(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0094493
(43) 공개일자 2022년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 37/00 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 37/001 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0185747
(22) 출원일자 2020년12월29일
심사청구일자 2020년12월29일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
김태헌
울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 자연과학대학 물리학과 8호관 317호
안창원
울산광역시 중구 반구정6길 36
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

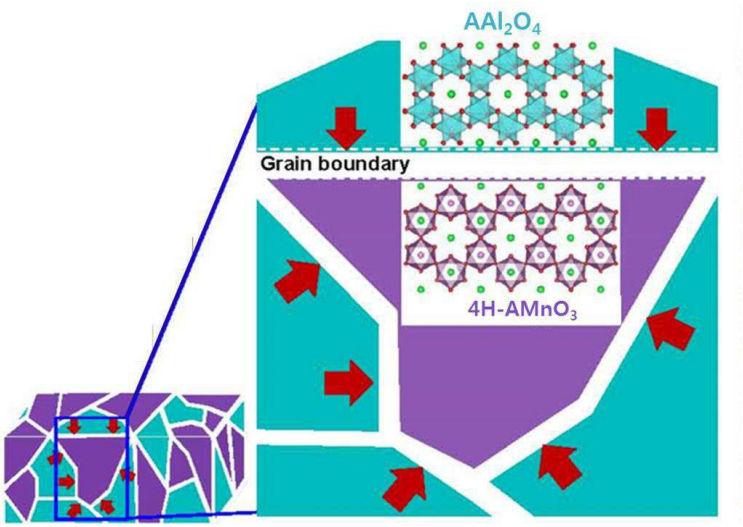
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **6H-육방정계 망간 산화물 및 이를 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 6H-육방정계 망간 산화물 및 이를 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 기판상에 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C04B 2235/3205 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)
C04B 2235/3222 (2013.01)
C04B 2235/3262 (2013.01)
C04B 2235/3268 (2013.01)
C04B 2235/656 (2013.01)
C04B 2235/658 (2013.01)
C04B 2235/767 (2013.01)
C04B 2237/60 (2013.01)
(72) 발명자
시라즈 무하마드
울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 자연과학대학 물리학과 8호관 318호

이호정
경기도 수원시 영통구 신원로 214-3 (매탄동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711118535
과제번호 2020R1F1A1057220
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 음이온 치환을 통한 새로운 전이금속 산화물의 구현
기 여 율 50/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2020.06.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345315647
과제번호 2019R1A6A1A11053838
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구소지원사업(후속연구)
연구과제명 그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자 연구
기 여 율 25/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711114395
과제번호 2018R1A2B6009210
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 무연 압전 세라믹스의 압전 도메인 엔지니어링
기 여 율 25/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 기판상에 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법.

청구항 2

육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물, 및 4H-육방정계 결정구조와 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 접촉시키는 단계; 및

상기 알루미늄 산화물 및 제1 망간 산화물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 열처리는 대기압에서 수행되는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는, 상기 제1 망간 산화물의 적어도 일부를 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 제2 망간 산화물로 상전이 시키는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제2 망간산화물은 상기 알루미늄 산화물과 접하는 위치 중 적어도 일부에 형성되는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법.

청구항 6

육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 4H-육방정계 결정구결조와 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 포함하는 성형체를 형성하는 단계; 및

상기 세라믹 성형체를 소결시키는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 소결은 상기 제1 망간 산화물의 적어도 일부를 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 제2 망간 산화물로 상전이 시키는, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 망간산화물은 상기 알루미늄 산화물과 접하는 위치 중 적어도 일부에 형성되는, H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 세라믹 복합체의 제조방법은

알루미나(Al_2O_3) 분말, 이산화망간(MnO_2) 분말 및 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나를 포함하는 산화물 분말을 혼합 및 분쇄하는 단계; 및

상기 혼합 및 분쇄된 분말을 하소 처리하는 단계;를 더 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 하소 처리는 700℃ 내지 900℃의 온도에서 열처리하는 것인, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 소결은 대기압에서 수행되는, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 소결은 1000℃ 내지 1800℃의 온도에서 수행되는, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 13

제6항의 방법으로 제조되며, $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는, 세라믹 복합체.

청구항 14

제1항 또는 제2항의 제조방법으로 제조되는, 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는, 전자 세라믹 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 6H-육방정계 망간 산화물 및 이를 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 복합 산화물의 구조적 상전이를 이해하는 것은 근본적인 과학적 발전과 유망한 장치 응용으로 인해 비정상적인 물리적 현상을 실현하는 데 매우 중요하다. 이에 다양한 매력적인 물리적 특성을 가진 복합 산화물은 관련 연부 분야에서 벌크 및 박막 형태 모두에 대해 광범위하게 연구되어 왔다. 복합 산화물은 이러한 물리적 특성이 나타날 때 대부분 구조적 상전이를 겪는 것으로 알려져 있으며, 이에 복합 산화물의 중요한 물리적 특성의 기본 메커니즘을 이해하기 위해, 관련된 상전이에 대한 수많은 연구가 수행되어 왔다.

[0004] 복합 산화물 중, 삼원계 망간 산화물은 강유전성, 강자성, 자전기적 특성, 전기 열량 효과를 갖는 등 다양한 흥미로운 물리적 특성을 가져 응용이 유망한 복합 산화물이다. 이러한 매력적인 특성은 삼원계 망간 산화물의 결정학적 구조와 밀접하게 관련되어 있다. 삼원계 망간 산화물로서, $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)의 결정학적 구조는 구조 대칭성 및 적층순서로 구별되는 입방정계 페로브스카이트($Pm\text{-}3m$), 4H-육방정계($P6_3/mmc$) 및 6H-육방정계($P6_3/mmc$)의 3개의 다형체(polymorph)로 존재한다.

[0005] $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)의 다형체 중 이론적 및 실험적 연구의 대부분은 저압조건에서 형성될 수 있는 입방정계 및 4H-육방정계에 집중되어 왔으며, 6H-육방정계의 경우 6 GPa 이상의 고압 또는 800℃ 내지 1300℃의 고온의 환경이 요구되는 것으로 알려져 있으며, 이에 이를 형성하는 방법으로 종래의 경우, Phys. Rev. B 90, 214101 (2014)에서와 같이, 고압장치인 다이아몬드 앤빌 셀(diamond-anvil-cell, DAC)을 사용하여 약 6 GPa의 압력을 가하여 형성될 수 있다고 공지된 바 있으며 보다 개선된 조건에서 형성하는 방법에 대한 연구가 아직까지 부족한 실정이다.

[0007] 본 출원인은 6H-육방정계의 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)를 제조하는 방법으로서, 외부압력을 가하지 않는 대기압조건에서 격자상수 불일치(lattice mismatch)를 이용하여 6H-육방정계의 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca, 및 Ba 중 어느 하나)를 안정화시킬 수 있는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) M. B. Nielsen, D. Ceresoli, P. Parisiades, V. B. Prakapenka, T. Yu, Y Wang, and M. Bremholm, Phys. Rev. B 90, 214101 (2014).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 일 측면에서의 목적은

[0011] 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0013] 다른 일 측면에서의 목적은

[0014] 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0016] 또 다른 일 측면에서의 목적은

[0017] 상기 제조방법으로 제조되는 세라믹 복합체를 제공하는 데 있다.

[0019] 또 다른 일 측면에서의 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 전자 세라믹 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0022] 일 측면에서는,

[0023] 육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 기판상에 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법이 제공된다.

[0025] 다른 일 측면에서는,

[0026] 육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 4H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 접촉시키는 단계; 및

[0027] 상기 알루미늄 산화물 및 제1 망간 산화물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법이 제공된다.

[0029] 상기 열처리는 대기압에서 수행될 수 있다.

[0031] 상기 열처리하는 단계는, 상기 제1 망간 산화물의 적어도 일부를 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 제2 망간 산화물로 상전이 시킬 수 있다.

[0033] 상기 제2 망간산화물은 상기 알루미늄 산화물과 접하는 위치 중 적어도 일부에 형성시킬 수 있다.

[0035] 또 다른 일 측면에서는,

[0036] 육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 4H-육방정계 결정구조와 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 포함하는 성형체를 형성하는 단계; 및

[0037] 상기 세라믹 성형체를 소결시키는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제

조방법이 제공된다.

[0039] 상기 세라믹 복합체의 제조방법은

[0040] 알루미나(Al_2O_3) 분말, 이산화망간(MnO_2) 분말 및 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나를 포함하는 산화물 분말을 혼합 및 분쇄하는 단계; 및

[0041] 상기 혼합 및 분쇄된 분말을 하소 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0043] 이때 상기 하소 처리는 700℃ 내지 900℃의 온도에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0045] 상기 소결은 상기 제1 망간 산화물의 적어도 일부를 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 제2 망간 산화물로 상전이 시킬 수 있다.

[0047] 상기 소결은 대기압에서 수행될 수 있고, 1000℃ 내지 1500℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0049] 상기 제2 망간산화물은 상기 알루미늄 산화물과 접하는 위치 중 적어도 일부에 형성될 수 있다.

[0051] 또 다른 일 측면에서는,

[0052] 상기 방법으로 제조되며, Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나를 포함하는 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는, 세라믹 복합체가 제공된다.

[0054] 또 다른 일 측면에서는,

[0055] 상기 제조방법으로 제조되는 제조방법으로 제조되는, 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는, 전자 세라믹 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0057] 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법은 종래의 경우 6Ga 이상의 고압이 가해지는 조건에서 제조되었던 6H-육방정계 망간 산화물을 외부압이 가해지지 않는 대기압 조건에서 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0058] 이에, 제조가 어려워 물질에 대한 기초 연구 및 소자로의 응용이 어려웠던 6H-육방정계 망간 산화물을 보다 용이하게 제조하고, 대량으로 제조할 수 있어 이의 물질에 대한 기초 연구 및 전자 세라믹 소자를 비롯한 다양한 전자 소자로의 응용 가능성을 보다 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법에서 사용되는 상기 알루미늄 산화물 및 상기 6H-육방정계 망간 산화물의 결정구조를 나타낸 도면이고,

도 2는 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물의 서로 다른 3개의 다형체(polymorph)를 나타낸 도면이고,

도 3은 $SrMnO_3$의 상태도(phase diagram)를 나타낸 도면이고,

도 4는 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법에서 알루미늄 산화물에 의해 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간 산화물이 가압되어 제2 망간 산화물로 상전이되는 것을 나타낸 모식도이고,

도 5는 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법의 실시 예를 나타내는 공정 모식도이고,

도 6은 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체의 XRD 결과 그래프이고,

도 7은 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체의 리트벨트 정제(Rietveld refinement)된 XRD 결과 그래프이고,

도 8은 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대해 Al 2p에 대한 XPS 분석 후 Al 2p의 피크의 최대 값을 측정하여 비교한 그래프이고,

도 9는 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대해 O 1s에 대한 XPS 분석 결과 그래프이고,

도 10은 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대해 Mn 2p에 대한 XPS 분석 결과 그래프이고,

도 11은 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대해 FE-SEM의 후방산란 분석 및 에너지 분산 분광(EDS)의 원소 맵핑 분석을 나타낸 사진이고,

도 12는 실시 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대해 FE-SEM의 후방산란 분석 및 에너지 분산 분광(EDS)의 원소 맵핑 분석을 나타낸 사진이고,

도 13은 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대해 FE-SEM의 후방산란 분석 및 특정 영역에 대한 에너지 분산 분광(EDS)의 원소 분석 결과를 나타낸 사진 및 그래프이고,

도 14는 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대해 FE-SEM의 후방산란 분석 및 전체 영역에 대한 에너지 분산 분광(EDS)의 원소 분석 결과를 나타낸 사진 및 그래프이고,

도 15는 4H-$SrMnO_3$의 라만 활성 모드에 대한 모식도이고,

도 16은 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에 대한 라만 분광 분석 결과 그래프이고,

도 17 내지 도 20은 비교 예에 따라 제조된 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹에 대하여 FE-SEM, EDS, XRD, XPS 및 Raman 분석을 수행한 결과 그래프이고,

도 21은 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법의 실시 예를 나타내는 공정 모식도 및 각 공정에서의 물질의 변화를 모식적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있다. 또한, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0063] 일 측면에서는,

[0064] 육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 기판상에 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법이 제공된다.

[0066] 이하, 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0068] 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법은 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물에 포함되어 있는 양이온 중 Mn을 Al으로 달리한, AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물을 이용하여, 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물을 대기압 조건에서 제조하는 방법일 수 있다.

[0070] 도 1은 상기 알루미늄 산화물 및 망간 산화물의 결정구조를 나타낸 도면이고, 도 2는 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물의 서로 다른 3개의 다형체(polymorph)를 나타낸 도면이다.

[0071] 도 2에 나타낸 바와 같이, $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물은 구조 대칭성 및 적층순서로 구별되는 3C-입방정계 페로브스카이트($Pm\text{-}3m$), 4H-육방정계($P6_3/mmc$) 및 6H-육방정계($P6_3/mmc$)의 3개의 다형체를 가질 수 있다.

[0072] 상기 망간 산화물의 3개의 다형체 중 4H-육방정계($P6_3/mmc$) 망간 산화물은 상온 및 상압에서 안정한 반면, 6H-육방정계($P6_3/mmc$) 망간 산화물은 고압 조건에서 안정한 것으로 알려져 있다.

[0073] 일례로, $SrMnO_3$는의 경우, $SrMnO_3$의 상태도(phase diagram)를 나타낸 도 3을 참조하면, 다형체들 중 대기압 조건에서는 4H-$SrMnO_3$구조가 안정하며, 6H-$SrMnO_3$를 형성하기 위해서는 약 6 Gpa 이상의 고압 조건이 요구됨을 알 수 있다.

[0075] 도 1을 참조하면, 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법은 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물과 1종의 양이온이 다른 즉, Mn이 아닌 Al을 함유하는, $AAlO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물을 이용하여, 상기 알루미늄 산화물 상에 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물을 형성함으로써, 대기압 조건에서 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 망간 산화물을 안정적으로 형성할 수 있는 방법을 제공한다.

[0076] 상기 알루미늄 산화물 상에 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)를 형성할 경우, 상기 알루미늄 산화물과의 격자 불일치(lattice mismatch)에 의해 4H-육방정계 구조의 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)가 안정화되지 못하고 6H-육방정계 구조의 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)가 형성될 수 있다.

[0078] 상기 알루미늄 산화물 기판은 상기 알루미늄 산화물 박막일 수 있고, 또는 알루미늄 산화물 결정립일 수 있다.

[0079] 이에, 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법은 상기 알루미늄 산화물 박막상에 6H-$SrMnO_3$를 형성하는 방법일 수 있고, 또는 상기 알루미늄 산화물 결정립과 접하는 면상에 6H-$SrMnO_3$를 형성하는 방법일 수 있다.

[0081] 다른 일 측면에서는,

[0082] 육방정계 결정구조를 가지며 $AAlO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 4H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 접촉시키는 단계; 및

[0083] 상기 알루미늄 산화물 및 제1 망간 산화물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법이 제공된다.

[0085] 이하, 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0087] 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법은 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간 산화물을 상전이시켜, 6H-육방정계 결정구조의 제2 망간 산화물을 제조하는 방법일 수 있다.

[0089] 도 4는 상기 알루미늄 산화물에 의해 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간 산화물이 가압되어 제2 망간 산화물로 상전이되는 것을 나타낸 모식도이다.

[0091] 도 4를 참조하면, 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법은 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물에 포함되어 있는 양이온 중 Mn을 Al으로 달리한, AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물을 이용하여, 상기 4H-육방정계 결정구조의 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 상기 알루미늄 산화물과 접촉한 상태에서 열처리함으로써, 상기 제1 망간 산화물 중 적어도 일부를 6H-육방정계 결정구조를 갖는 제2 망간 산화물로 상전이 시키는 방법일 수 있다.

[0093] 보다 구체적으로는 상기 알루미늄 산화물과 접촉되어 있는 상기 4H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 제1 망간산화물 중 적어도 일부에 상기 열처리 시 상기 알루미늄 산화물과의 격자 불일치(lattice mismatch)에 의해 부정합 스트레인(misfit strain)이 발생해, 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 제2 망간산화물로 상전이될 수 있다.

[0095] 이때 상기 기판은 박막 형태를 의미할 수 있고, 또는 결정립을 의미할 수 있다.

[0096] 이에, 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물의 제조방법은 도 4에 나타낸 바와 같이, 상기 알루미늄 산화물 결정립과 접하는 면상에 6H-$SrMnO_3$를 형성하는 방법일 수 있고 또는 상기 알루미늄 산화물 박막 상에 6H-$SrMnO_3$를 형성하는 방법일 수 있다.

[0097] 일례로, 상기 알루미늄 산화물 결정립(grain) 및 상기 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간산화물 결정립(grain)을 접촉시킨 후 열처리함으로써, 두 결정립 사이의 격자 불일치(lattice mismatch)에 의해 부정합 스트레인(misfit strain)이 발생될 수 있고, 상기 스트레인에 의해 상기 알루미늄 산화물 결정립과 인접한 상기 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간산화물 결정립이 가압되어, 고압 안정상이 6H-육방정계 구조의 제2 망간산화물로 상전이될 수 있다.

[0099] 상기 제1 망간 산화물에서 제2 망간 산화물로의 상전이를 위해, 상기 알루미늄 산화물을 상기 제1 망간산화물의 일면에 접촉시킬 수 있고, 또는 상기 제1 망간산화물을 둘러싸도록 접촉시킬 수 있다.

[0101] 또한, 상기 열처리는 대기압에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 1000℃ 내지 1800℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0102] 만약, 상기 열처리를 1000℃ 미만에서 수행할 경우, 소결체에 치밀화가 제대로 이루어지지 않고, 상기 제1 망간산화물 및 알루미늄 산화물 사이에 스트레인이 발생되지 않아 6H-육방정계 구조의 제2 망간산화물이 형성되지

않을 수 있고, 상기 열처리를 1800℃를 초과하는 온도로 수행할 경우, 고온 안정상인 3C-$AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)으로 상전이하여, 6H-육방정계 구조의 제2 망간산화물이 형성되지 않을 수 있다.

[0104] 또 다른 일 측면에서는,

[0105] 육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 4H-육방정계 결정구조를 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 포함하는 성형체를 형성하는 단계; 및

[0106] 상기 세라믹 성형체를 소결시키는 단계;를 포함하는, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법이 제공된다.

[0108] 이하, 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법을 도면을 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0110] 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법은, $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 망간 산화물에 포함되어 있는 양이온 중 Mn을 Al으로 달리한, AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 상기 4H-육방정계 결정구조의 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 포함하는 성형체를 소결시킴으로써, 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체를 제조하는 방법일 수 있다.

[0111]

[0112] 도 5는 상기 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법의 실시 예를 나타낸 공정모식도이고, 도 21은 다른 일 측면에 따른 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체의 제조방법의 실시 예를 나타내는 공정 모식도 및 각 공정에서의 물질의 변화를 모식적으로 나타낸 도면이다.

[0114] 상기 세라믹 복합체는 원료분말을 혼합, 성형 및 소결하는 고상합성법으로 제조될 수 있다.

[0115] 보다 상세하게, 상기 세라믹 복합체의 제조방법은

[0116] 알루미나(Al_2O_3) 분말, 이산화망간(MnO_2) 분말 및 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나를 포함하는 산화물 분말을 혼합 및 분쇄하는 단계; 및 상기 혼합 및 분쇄된 분말을 하소 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있고, 상기 단계 수행한 후 상기 하소 처리된 분말을 성형하는 단계; 및 상기 성형체를 소결하는 단계;를 수행할 수 있다.

[0118] 이때, 상기 혼합 및 분쇄는 도 4에 도시한 바와 같이, 볼밀 및 그라인딩(grinding)의 방법으로 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 고상합성시 사용되는 다양한 기계적 혼합 및 분쇄 방법이 사용될 수 있다.

[0120] 상기 하소 처리는 상기 혼합 및 분쇄된 분말의 화학적 반응을 통해 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 4H-육방정계 결정구조의 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 형성하는 단계일 수 있다.

[0122] 이를 위해 상기 하소는 700℃ 내지 900℃의 온도에서 열처리하는 방법으로 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 온도에서 20시간 내지 30시간할 수 있다.

[0123] 만약, 상기 하소를 700℃ 미만의 온도에서 수행할 경우, 혼합 분말의 화학적 반응이 일어나지 못해 상기 알루미

늄 산화물 및 제1 망간 산화물이 형성되지 않을 수 있고, 상기 하소를 900℃를 초과하는 온도에서 수행할 경우, 고온을 유지하는 데 사용되는, 반응에 불필요한 에너지가 낭비될 수 있다.

[0125] 다음, 상기 하소 처리된 분말을 성형하는 단계를 수행할 수 있다.

[0126] 상기 성형은 종래의 고상합성법에서 성형체를 만드는 다양한 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 하소 처리된 분말을 펠렛(pellet)형태의 성형틀에 넣고 일축으로 가압하여 펠렛(pellet) 형태의 성형체를 형성하는 가압성형방법이 사용될 수 있다.

[0127] 상기 성형을 통해 육방정계 결정구조를 가지며 AAl_2O_4(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 알루미늄 산화물 및 4H-육방정계 결정구조를 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 제1 망간 산화물을 포함하는 성형체를 형성할 수 있다.

[0129] 다음, 상기 성형체를 소결하는 단계를 수행할 수 있다.

[0130] 상기 소결키는 단계는 상기 성형체를 치밀화시켜 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는 세라믹 복합체를 형성하는 단계이다.

[0131] 상기 소결하는 과정에서 상기 성형체에 포함된 상기 알루미늄 산화물 및 상기 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간 산화물이 보다 치밀하게 접촉되면서 격자불일치(lattice mismatch)에 의해 부정합 스트레인(misfit strain)이 발생될 수 있으며 이 과정에서 상기 알루미늄 산화물에 의해 상기 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간산화물이 가압될 수 있다.

[0132] 상기 가압에 의해 상기 4H-육방정계 결정구조의 제1 망간산화물 중 적어도 일부, 바람직하게는 상기 알루미늄 산화물과 접하는 상기 제1 망간산화물 중 적어도 일부가 상기 제1 망간산화물과 결정구조가 달라진 것을 제외하고 성분 및 공간군이 모두 동일한 6H-육방정계 결정구조의 제2 망간산화물로 상전이될 수 있다.

[0134] 상기 소결은 대기압에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 1000℃ 내지 1800℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0135] 만약, 상기 열처리를 1000℃ 미만에서 수행할 경우, 소결체에 치밀화가 제대로 이루어지지 않고, 상기 제1 망간 산화물 및 알루미늄 산화물 사이에 스트레인이 발생되지 않아 6H-육방정계 구조의 제2 망간산화물이 형성되지 않을 수 있고, 상기 열처리를 1800℃를 초과하는 온도로 수행할 경우, 고온 안정상인 3C-$AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)으로 상전이하여, 6H-육방정계 구조의 제2 망간산화물이 형성되지 않을 수 있다.

[0137] 다른 일 측면에서는,

[0138] 상기 방법으로 제조되며, $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는, 세라믹 복합체가 제공된다.

[0140] 또 다른 일 측면에서는,

[0141] 상기 제조방법으로 제조되는, 6H-육방정계 결정구조 및 $P6_3/mmc$ 공간군을 가지며 $AMnO_3$(A는 Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나)로 표시되는 6H-육방정계 망간 산화물을 포함하는, 전자 세라믹 소자가 제공된다.

[0143] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0144] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0146] <실시 예 1>

[0147] 아래의 방법의 고상합성법을 수행하여 $SrMnO_3$ 및 $SrAl_2O_4$을 포함하는 세라믹 복합체를 제조하였다.

[0148] 단계 1: $SrCO_3$(99.9%) 분말 및 MnO_2(99.9%) 분말을 1:1의 몰비로 혼합하고, 여기에 Al_2O_3(99.9%) 분말을 1몰% 첨가하였다. 상기 분말을 혼합하고 에탄올 및 이트리아 안정화 지르코니아 볼을 사용하는 볼밀 장치에서 140rpm로 24시간동안 볼밀링하였다. 상기 볼밀링을 수행한 분말을 100℃에서 약 24시간 동안 건조한 후, 건조된 분말을 15분동안 분쇄하였다.

[0149] 단계 2: 이후, 분쇄된 분말의 화학적 반응을 위해 석영 도가니에 옮긴 후 약 800℃(승온 및 냉각속도 약 5℃/min) 및 대기 상태에서 하소시켰다.

[0150] 단계 3: 상기 하소된 분말을 추가로 분쇄한 후 볼밀링 장치를 이용하여 140rpm으로 약 24시간 동안 추가 볼밀링을 수행하였다. 이후 상기 분말을 100℃에서 약 24시간 동안 건조시킨 후 바인더로서 폴리비닐 알코올$(C_2H_4O)n$을 분말 중량 대비 4 중량%로 첨가하고 가압 성형장치를 이용하여 50 MPa로 가압하여 7mm의 직경을 갖는 펠렛 형태로 성형하였다.

[0151] 단계 4: 상기 펠렛을 캡이 달린 용기 내에 넣고, 상기 용기를 소결로에 투입하여 1350℃에서 24시간 동안 소결시켰다.

[0153] <실시 예 2>

[0154] 상기 실시 예 1에서 Al_2O_3(99.9%)을 2몰%로 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, 세라믹 복합체를 제조하였다.

[0156] <실시 예 3>

[0157] 상기 실시 예 1에서 Al_2O_3(99.9%)을 5몰%로 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, $SrMnO_3$ 및 $SrAl_2O_4$을 포함하는 세라믹 복합체를 제조하였다.

[0159] <실시 예 4>

[0160] 상기 실시 예 1에서 Al_2O_3(99.9%)을 10몰%로 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, $SrMnO_3$ 및 $SrAl_2O_4$을 포함하는 세라믹 복합체를 제조하였다.

[0162] <실시 예 5>

[0163] 상기 실시 예 1에서 Al_2O_3(99.9%)을 20몰%로 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, $SrMnO_3$ 및 $SrAl_2O_4$을 포함하는 세라믹 복합체를 제조하였다.

[0165] <비교 예 1>

[0166] 상기 실시 예 1에서 Al_2O_3(99.9%)을 첨가하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, $SrMnO_3$ 세라믹을 제조하였다.

[0168] <비교 예 2>

[0169] 상기 실시 예 1에서, $SrCO_3$(99.9%) 분말 및 MnO_2(99.9%) 분말을 0.99:1의 몰비로 혼합하고, 여기에 Al_2O_3(99.9%)

분말을 첨가하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 아래의 식에서 y=0.01로 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$(y=0.01)세라믹을 제조하였다.

[0170] $$ySrCO_3 + MnO_2 \rightarrow ySrMnO_3$$

[0172] <비교 예 3>

[0173] 상기 실시 예 1에서, $SrCO_3$(99.9%) 분말 및 MnO_2(99.9%) 분말을 0.98:1의 몰비로 혼합하고, 여기에 Al_2O_3(99.9%) 분말을 첨가하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹(y=0.02)을 제조하였다.

[0175] <비교 예 4>

[0176] 상기 실시 예 1에서, $SrCO_3$(99.9%) 분말 및 MnO_2(99.9%) 분말을 0.95:1의 몰비로 혼합하고, 여기에 Al_2O_3(99.9%) 분말을 첨가하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹(y=0.05)을 제조하였다.

[0178] <비교 예 5>

[0179] 상기 실시 예 1에서, $SrCO_3$(99.9%) 분말 및 MnO_2(99.9%) 분말을 0.9:1의 몰비로 혼합하고, 여기에 Al_2O_3(99.9%) 분말을 첨가하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라(y=0.1)믹을 제조하였다.

[0181] <비교 예 6>

[0182] 상기 실시 예 1에서, $SrCO_3$(99.9%) 분말 및 MnO_2(99.9%) 분말을 0.8:1의 몰비로 혼합하고, 여기에 Al_2O_3(99.9%) 분말을 첨가하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹(y=0.2)을 제조하였다.

[0184] <실험 예 1> XRD(X-ray diffraction) 분석

[0185] 실시 예에 따라 제조된 세라믹 복합체의 결정구조를 분석하기 위해 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1에서 제조한 세라믹 복합체를 XRD 회절분석기(Cu K α_1, X'pert PRO MRD, Philips)를 이용하여 상온에서 XRD 회절 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0186] 도 6(a)는 2Θ를 10° 내지 80° 의 범위에서 스캔한 전체 그래프이고, 도 6(b) 내지 도 6(e)는 27° 내지 30° , 32° 내지 24° , 39° 내지 42° 및 46° 내지 50° 의 회절 피크 각각을 확대하여 나타낸 도면이다.

[0187] 도 6에 도시된 바와 같이, 알루미나(Al_2O_3)를 첨가하지 않은 비교 예 1(pure $SrMnO_3$)의 경우, 4H-$SrMnO_3$의 XRD 회절 피크와 동일한 피크를 나타내는 것을 알 수 있다. 반면, 실시 예 1 내지 5의 세라믹 복합체의 경우, 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 많을수록 6H-$SrMnO_3$의 회절 피크의 강도가 세짐을 확인할 수 있다.

[0188] 보다 구체적으로는, 도 6(c) 내지 도 6(e)를 통해, 실시 예 1의 세라믹 복합체의 XRD 회절 분석 결과에는 6H-$SrMnO_3$의 회절 피크인 32.74° , 39.88° 및 46.82° 와 함께, 4H-$SrMnO_3$의 회절 피크인 32.80° , 39.61° 및 48.84° 가 나타남을 알 수 있다, 또한, 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 증가할수록, 즉 실시 예 2 내지 5로 갈수록 6H-$SrMnO_3$의 회절 피크인 46.82° 의 강도가 보다 향상되는 것을 알 수 있다.

[0190] 또한, 6H-$SrMnO_3$의 격자 상수를 계산하기 위해, 비교 예 1(pure $SrMnO_3$), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)에 대해 FullProf Suit를 통해 리트벨트 정제(Rietveld refinement)한 XRD 그래프 도 7에 나타내고, 이로부터 계산된 격자 상수를 하기 표 1에 나타내었다.

[0191] 도 7에서, Y_{osb}는 상기 도 6의 측정 결과이고, Y_{cal}은 상기 FullProf Suit를 통한 계산 결과이다.

표 1

[0192]

	화학식	공간군	격자상수		
			a	b	c
비교 예 1	4H-$SrMnO_3$	$P6_3/mmc$	5.45	5.45	9.08
실시 예 4	4H-$SrMnO_3$	$P6_3/mmc$	5.46	5.46	9.11
	6H-$SrMnO_3$	$P6_3/mmc$	5.42	5.42	13.63
	$SrAl_2O_4$	$P6_322$	5.16	5.16	8.65
실시 예 5	4H-$SrMnO_3$	$P6_3/mmc$	5.46	5.46	9.11
	6H-$SrMnO_3$	$P6_3/mmc$	5.43	5.43	13.64
	$SrAl_2O_4$	$P6_322$	5.16	5.16	8.67

[0194] 상기 계산된 값으로부터 비교 예 1의 경우 4H-$SrMnO_3$으로 이루어진 세라믹이 형성된 qksuas 실시 예 4 및 5의 세라믹 복합체의 경우, 4H-$SrMnO_3$ 및 $SrAl_2O_4$과 함께 6H-$SrMnO_3$가 포함되어 있음을 알 수 있다.

[0196] 상기 XRD 결과로부터, $SrMnO_3$ 세라믹 형성시, 알루미나(Al_2O_3)를 첨가할 경우, 4H-$SrMnO_3$ 및 $SrAl_2O_4$과 함께 6H-$SrMnO_3$를 포함하는 세라믹 복합체가 형성됨을 알 수 있다.

[0198] <실험 예 2> XPS(X-ray photoelectron microscopy) 분석

[0199] 실시 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에서의 Al, O 및 Mn의 결합 상태를 확인하기 위해 비교 예 1(pure $SrMnO_3$), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)에서 제조한 세라믹 복합체에 대해 XPS 분석을 수행하였다.

[0200] 먼저, 알루미늄(Al) 함유 여부를 확인하기 위해 비교 예 1, 실시 예 4 및 실시 예 5에서 제조한 세라믹 복합체에 대해 XPS 장치를 이용하여 Al 2p 분석을 수행하였으며, 그 결과를 통해 Al 2p의 피크의 최대 값을 측정하여 비교한 결과를 도 8에 나타내었다.

[0201] 이때 배경 제거는 Shirley 방법을 사용하여 635 ~ 660 eV 범위의 XPS 곡선으로 수행되었으며, Lorentzian 함수를 통해 피크 디콘볼루션이 수행하였다.

[0202] 도 8에 나타난 바와 같이, 비교 예 1, 실시 예 4 및 5로 갈수록, 즉, 세라믹 복합체 제조 시 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 증가할수록 Al 2p 피크의 최대 강도가 증가하는 것을 통해 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 증가함에 따라 상기 세라믹 복합체 내 함유되어 있는 알루미늄(Al)원자의 양이 증가함을 알 수 있다.

[0204] 또한, 산소(O) 및 망간(Mn) 함유를 확인하기 위해, 비교 예 1, 실시 예 4 및 5에서 제조한 세라믹 복합체에 대해 XPS 장치를 이용하여 O 1s 및 Mn 2p 분석을 수행하였으며, 그 결과를 통해 각각 도 9 및 10에 나타내었다.

[0205] 도 9는 O 1s에 대한 XPS 분석 결과로서, 여기서 528.87 eV의 피크는 페로브스카이트 격자 위치에 위치한 산소에

의한 신호이고, 531.03 eV의 피크는 산소 결함(oxygen vacancy)에 의한 신호이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 비교 예 1, 실시 예 4 및 5로 갈수록, 즉, 세라믹 복합체 제조 시 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 증가할수록 산소 결함 피크의 면적이 증가하는 것을 알 수 있으며, 상기 산소 결함은 알루미늄 첨가에 의한 생성된 것으로 볼 수 있다.

[0207] 도 10은 Mn 2p에 대한 XPS 분석 결과로서, 다른 결합 에너지 피크를 갖는 망간의 산화상태 즉, Mn^{3+} 및 Mn^{4+}에 대해는 각각 다른 색으로 표시하였다.

[0208] 도 10에 나타난 바와 같이, 비교 예 1, 실시 예 4 및 5로 갈수록, 즉, 세라믹 복합체 제조 시 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 증가할수록 Mn^{3+}의 피크 면적이 커지는 것을 알 수 있다. 이를 통해 상기 산소 결함은 세라믹 복합체에 알루미늄을 첨가되면서 전체적인 전하 균형을 맞추기 위해 생성된 것으로 볼 수 있다.

[0210] <실험 예 3> FE-SEM(field emission-scanning electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석

[0211] 실시 예에 따라 제조된 세라믹 복합체에서의 함유 원소를 확인하기 위해 비교 예 1(pure $SrMnO_3$), 실시 예 1(Al_2O_3 1몰%), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)에서 제조한 세라믹 복합체에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-7600, JEOL, Japan)의 후방산란 분석 및 에너지 분산 분광(EDS) 분석을 통해 함유 원소 및 이의 분포를 관찰하였으며, 그 결과를 도 11 내지 도 14에 나타내었다.

[0212] 도 11은 비교 예 1(pure $SrMnO_3$)에 대해 FE-SEM으로 관찰한 후방산란 표면 이미지(back-scattered surface image)이고, EDS로 스트론튬(Sr), 망간(Mn) 및 산소(O)에 대해 원소에 대해 맵핑한 결과를 나타내고, 도 12는 실시 예 1(Al_2O_3 1몰%), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)에 대해 FE-SEM으로 관찰한 후방산란 표면 이미지(back-scattered surface image)이고, EDS로 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)에 대해 원소에 대해 맵핑한 결과를 나타낸다.

[0213] 도 11 및 도 12에 나타난 바와 같이, 비교 예 1(pure $SrMnO_3$)의 경우, 전체 표면에 망간(Mn)이 고르게 분포된 반면, 실시 예 1(Al_2O_3 1몰%), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)의 경우 후방산란 표면 이미지 및 망간 맵핑 이미지를 통해 망간(Mn)이 불균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 즉, 후방산란 표면 이미지 및 망간(Mn) 맵핑 이미지에서 보다 어둡게 나타난 영역에서 망간(Mn)이 보다 낮은 농도로 분포함을 알 수 있다. 또한, 상기 알루미늄(Al) 맵핑 이미지를 통해 낮은 농도의 망간(Mn)이 존재하는 어두운 영역에 알루미늄(Al)이 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

[0215] 또한, 도 13은 비교 예 1(pure $SrMnO_3$), 실시 예 1(Al_2O_3 1몰%), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)의 후방산란 표면 이미지(back-scattered surface image)의 일부 영역(표시 영역)에 대해 EDS로 원소 분석한 결과를 나타내고, 도 14는 비교 예 1(pure $SrMnO_3$), 실시 예 1(Al_2O_3 1몰%), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)의 후방산란 표면 이미지(back-scattered surface image)의 전체 영역에 대해 EDS로 원소 분석한 결과를 나타낸다.

[0216] 도 13 및 도 14를 통해 비교 예 1(pure $SrMnO_3$)의 경우 전체 영역에서 알루미늄(Al)이 나타나지 않았으며, 실시 예 1(Al_2O_3 1몰%), 실시 예 4(Al_2O_3 10몰%) 및 실시 예 5(Al_2O_3 20몰%)에서, 세라믹 복합체 제조 시 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 많을수록 제조된 세라믹 복합체 내의 알루미늄 함량이 증가한 것을 알 수 있다.

[0218] <실험 예 4> Raman spectroscopy 분석

[0219] 실시 예에 따라 제조된 세라믹 복합체 내의 4H-$SrMnO_3$ 및 6H-$SrMnO_3$의 존재 여부를 확인하기 위해 비교 예

1(pure $SrMnO_3$), 실시 예 1 내지 실시 예 5에서 제조한 세라믹 복합체에 대해, 473nm의 파장 및 5㎛의 빔크기를 갖는 아르곤 이온(Ar^+)레이저를 사용하며, 1800 lines/mm 회절격자가 장착된 약 50cm 초점 거리 분광계(Dongwoo Optron, MonoRa501i)를 사용하여 샘플에서 산란된 빛을 분석하고 열전 냉각 CCD 검출기 (ANDOR iDus, DU420A)로 감지하는 라만 분광 분석기를 이용하여 사온 라만 분광 분석(room temperature Raman spectroscopy)을 수행하였다. 이때, 4H-$SrMnO_3$의 라만 활성 모드에 대해 도 15에 모식적으로 나타내었으며, 상기 분석 그 결과를 도 16에 나타내었다.

[0220] 비교 예 1(pure $SrMnO_3$)의 경우 4H-$SrMnO_3$ 라만 데이터와 유사함을 알 수 있다. 반면 실시 예 1 내지 실시 예 5의 경우 4개의 추가 진동 모드가 관찰되었으며, 세라믹 복합체 제조 시 알루미나(Al_2O_3)의 첨가량이 많을수록 상기 추가 진동 모드의 세기가 강해졌다. 상기 추가 진동 모드 중 $SrAl_2O_4$에 의한 진동 모드가 460cm^{-1}에서 확인되었다.

[0221] 다른 3개의 추가 진동 모드의 기원을 확인하기 위해, 6H-$BaTiO_3$ 데이터 및 아래의 계산방법을 통해 예측한 6H-$SrMnO_3$에 의한 진동 모드를 계산하였다.

[0223] 라만 분석 결과로부터 얻은 380cm^{-1}, 596cm^{-1} 및 778cm^{-1}에서 식별된 활성 모드는 6H-$BaTiO_3$의 411cm^{-1}(E_{1g}:Mn displacement), 636cm^{-1}(A_{1g}:octahedral stretching), 및 806cm^{-1}(A_{1g}: octahedral breathing)에서의 라만 진동 모드와 비교할 수 있다.

[0224] 보다 구체적으로는, E_{1g} 및 A_{1g} 모드의 주파수는 아래의 식으로 표현된다.

[0225] <식 1>

[0226] $$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

[0227] $$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{v}$$

[0228] $$\frac{f_{Ti}}{f_{Mn}} = \sqrt{\frac{m_{Mn}}{m_{Ti}}}$$

[0229] $$\frac{k_{Ti}}{k_{Mn}} = \frac{f_{Ti}}{f_{Mn}} = \sqrt{\frac{m_{Mn}}{m_{Ti}}}$$

[0230] (f: 주파수, m: ABO_3구조의 B위치의 양이온의 원자 질량(즉, $SrMnO_3$의 Mn, $BaTiO_3$의 Ti), λ: 파장, v:파동 속도, k: 힘 상수)

[0231] 두 진동의 파수의 비율은 상기 방정식을 사용하여 Mn[54.94 (u)]와 Ti [47.87 (u)]의 원자 질량을 대입하여 추정할 수 있고, 6H-$BaTiO_3$의 411cm^{-1}(E_{1g}:Mn displacement, 636cm^{-1}(A_{1g}:octahedral stretching), 및 806cm^{-1}(A_{1g}: octahedral breathing)모드 각각에 대한 6H-$BaTiO_3$에서 측정된 진동 모드의 파수 380cm^{-1}, 596cm^{-1} 및 778cm^{-1}의 비율은 각각 1.08, 1.06, 1.03로, 원자 질량의 비율에서 계산된 값은 실험 데이터의 파수에서 추정된 값과 매우 유사하다. 이에, 380cm^{-1}, 596cm^{-1} 및 778cm^{-1} 주변의 진동 피크는 6H-$SrMnO_3$의 E_{1g}(Mn displacement), A_{1g}(octahedral stretching) 및 A_{1g}(octahedral breathing) 모드에 의한 것으로 예상해볼 수 있다. 즉, 상기 3개의 추가 진동 모드는 6H-$SrMnO_3$에 의한 진동 모드인 것으로 예상해볼 수 있다.

[0233] <실험 예 5> Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹 분석

[0234] 실시 예 1 내지 실시 예 5의 세라믹 복합체를 비교 예 2 내지 6의 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹과 비교하기 위하여 비교 예 2 내지 6의 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹에 대하여 FE-SEM, EDS, XRD, XPS 및 Raman 분석을 수행하였으며, 그 결과를 각각 도 17 내지 도 20에 나타내었다.

[0235] 도 17 내지 도 20에서 나타난 바와 같이, 비교 예 2 내지 6의 Sr가 결핍된 $SrMnO_3$ 세라믹에서는 6H-$SrMnO_3$에 의한 피크가 나타나지 않았다. 상기 결과를 통해, 6H-$SrMnO_3$의 형성이 Sr의 결핍에 의한 영향으로 발생되지 않는 것으로 볼 수 있다.

[0236] 또한, 상기 실험적 결과를 확인하기 위하여, 밀도 범함수 이론(Density functional theory, DFT) 계산을 사용하여 4H-$SrMnO_3$ 및 6H-$SrMnO_3$ 다형체와 각각의 Sr 결핍 상태의 에너지를 비교하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내고 각각의 산소 결함 상태의 에너지를 비교하여 하기 표 3에 나타내었다. 이때, 동일한 수의 원자 및 균일 결함을 갖도록 하기 위해, 3×2×1 및 2×2×1 슈퍼셀을 고려하였다.

[0238] 밀도 범함수 이론 (DFT) 계산을 위해 VASP(Vienna Ab Initio Simulation Package)4를 사용하였다. PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 매개 변수화 내의 GGA (Generalized Gradient Approximation)가 전자-전자 교환 상관 관계에 사용되고 PAW(projector augmented wave) 방법이 이온-전자 상호 작용에 사용되었다. 또한, 540 eV의 컷오프 에너지가 전자 고유 함수의 평면파 확장을 위해 고려되었다. Brillouin 영역은 단위 셀의 경우 15×15×9 및 15×15×7의 Monkhorst Pack k-point mesh로 샘플링되었으며 슈퍼 셀의 경우 4H-$SrMnO_3$ 및 6H-$SrMnO_3$에 대해 각각 2×4×4 및 5×5×3으로 축소되었다. 구조 완전 이완(structure full relaxation)에 사용되는 힘 및 총 에너지 기준은 각각 0.001eV/Å 및 10^{-8}eV이다.

표 2

[0240]

Strontium (Sr) Deficiency (%)	4H-$SrMnO_3$ Energy (eV)/atom	6H-$SrMnO_3$ Energy (eV)/ atom
0	-7.2251	-7.2003
0.46	-7.2206	-7.1983
0.866	-7.2233	-7.1963
12.48	-7.2221	-7.1918
16.66	-7.2127	-7.1983

표 3

[0241]

Oxygen (O) Vacancies (%)	4H $SrMnO_3$ Energy (eV)/atom	6H $SrMnO_3$ Energy (eV)/atom
0	-7.2257	-7.2012
1.39	-7.2203	-7.1994
2.78	-7.2164	-7.1673
4.16	-7.2131	-7.1917
5.55	-7.2068	-7.1862
11.11	-7.1770	-7.1557

[0243] 상기 결과를 통해 4H-$SrMnO_3$ 다형체는 6H-$SrMnO_3$보다 에너지적으로 더 유리하다는 것을 알 수 있다. 또한, 농도와 무관하게 Sr 결핍과 산소 결함은 상기 에너지 차이에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 4H-$SrMnO_3$ 및 6H-$SrMnO_3$ 사이의 에너지 차이는 무시할 정도이므로, 4H-$SrMnO_3$에서 6H-$SrMnO_3$로의 상전이에 Sr 결핍 및 산소 결

함은 역할을 하지 않는 것으로 볼 수 있다.

[0245] 상기 분석을 통해, 실시 예 1 내지 5에서 6H-$SrMnO_3$가 형성된 것은 Sr 결핍 및 산소 결함에 의한 영향이 아니며, 알루미늄(Al) 첨가에 의한 영향인 것으로 볼 수 있다.

[0247] <실험 예 6> 격자 불일치에 의한 응력 분석

[0248] 4H-$SrMnO_3$에서 6H-$SrMnO_3$로 상전이가 상기 $SrAl_2O_4$와의 격자 불일치에 의한 영향인지 확인하기 위하여 이하의 식으로, 격자 불일치로 4H-$SrMnO_3$에서 6H-$SrMnO_3$로 상전이 시 요구되는 응력을 아래의 식 2 내지 4를 통해 계산하였다.

[0249] <식 2>

[0250] $$\sigma = E\epsilon$$

[0251] σ: 응력(Stress) = 6 GPa, E: 영률(Young's modulus) = 115.6 GPa, ϵ : 스트레인(Strain)

[0252] <식 3>

[0253] $$\sigma = E\epsilon = E \times \frac{a_{SMO} - a_{SAO}}{a_{SMO}}$$

[0254] a_{SMO}: $SrMnO_3$의 격자상수 = 5.454 Å, a_{SAO}: $SrAl_2O_4$의 격자 상수

[0255] <식 4>

[0256] $$\sigma = E\epsilon = 6.1\ Gpa$$

[0257]

[0258] 상기 결과를 통해, 알루미늄 첨가에 의해 4H-$SrMnO_3$ 결정립(5.454 Å) 및 $SrAl_2O_4$(5.17 Å)의 결정립 사이의 결정립계(grainboundary)에서 격자 불일치(lattice mismatch)에 의해 약 6 GPa의 응력이 발생하는 것을 알 수 있다.

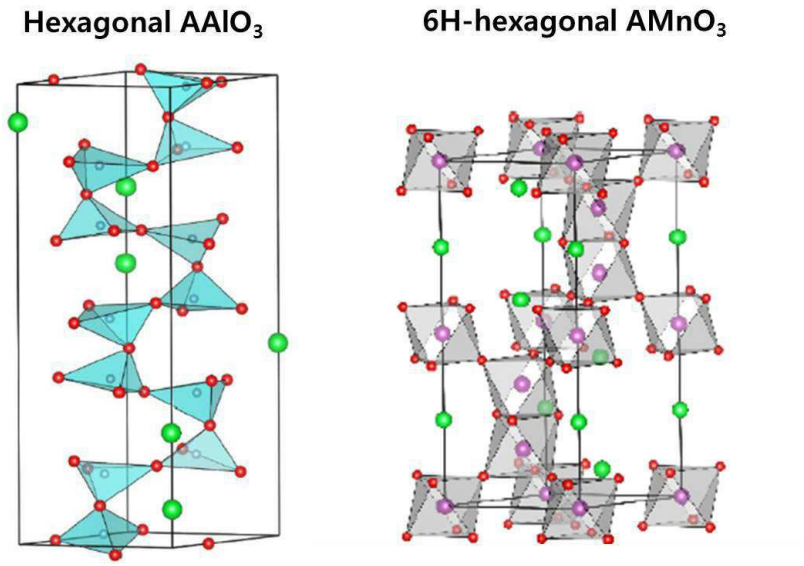
[0259] 즉, 외부압 인가 없이 격자 불일치(lattice mismatch)에 의해 4H-$SrMnO_3$ 결정립에 약 6 GPa의 응력이 가해짐에 따라 6H-$SrMnO_3$가 형성된 것으로 볼 수 있다.

[0260] 한편, 4H-$SrMnO_3$ 및 6H-$SrMnO_3$에 대한 결함 존재의 형성 에너지가 동일한 결과를 통해, 6H-$SrMnO_3$로 상전이는 결함에 의한 것이 아님을 확인하였다.

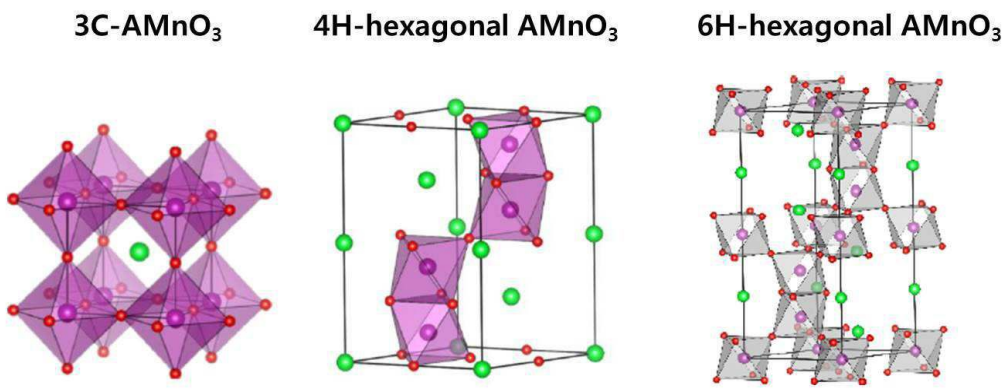
[0261] 이에 결론적으로, 4H-$SrMnO_3$ 결정립 및 $SrAl_2O_4$의 결정립 사이의 계면 변형에 의해 6H-$SrMnO_3$가 형성됨을 알 수 있다.

도면

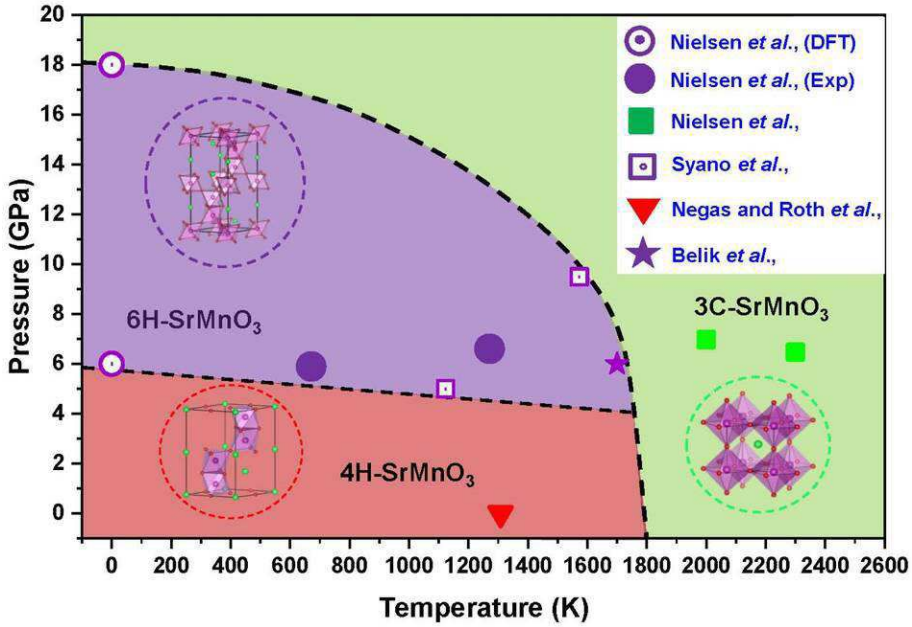
도면1


Hexagonal $AAlO_3$
6H-hexagonal $AMnO_3$

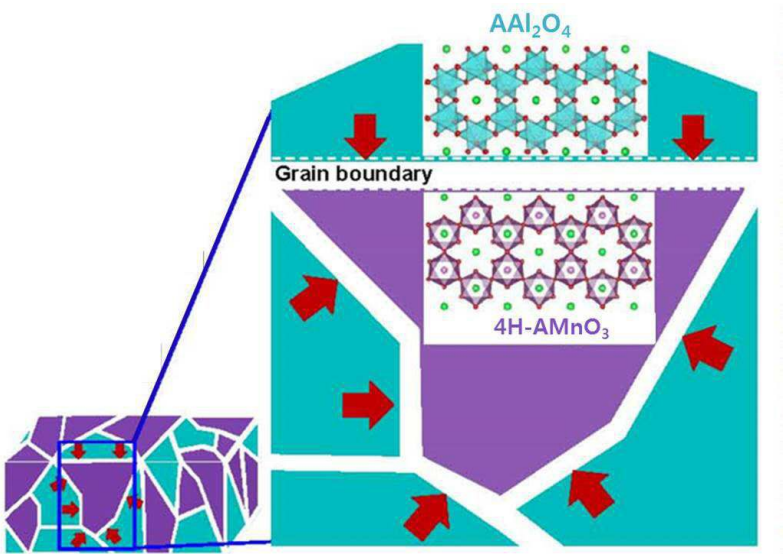
도면2


3C-$AMnO_3$
4H-hexagonal $AMnO_3$
6H-hexagonal $AMnO_3$

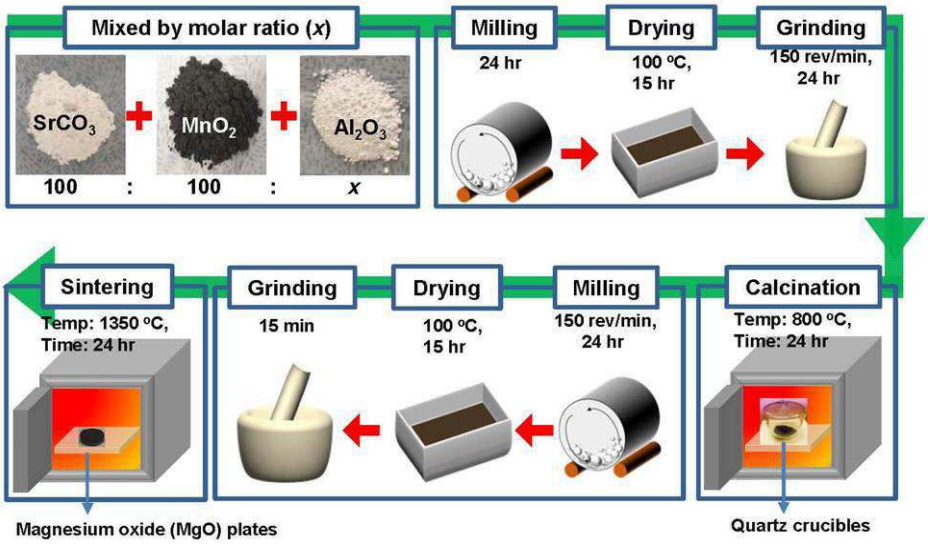
도면3


Nielsen et al., (DFT)
Nielsen et al., (Exp)
Nielsen et al.,
Syano et al.,
Negas and Roth et al.,
Belik et al.,
6H-SrMnO3
4H-SrMnO3
3C-SrMnO3
Pressure (GPa)
Temperature (K)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400
2600

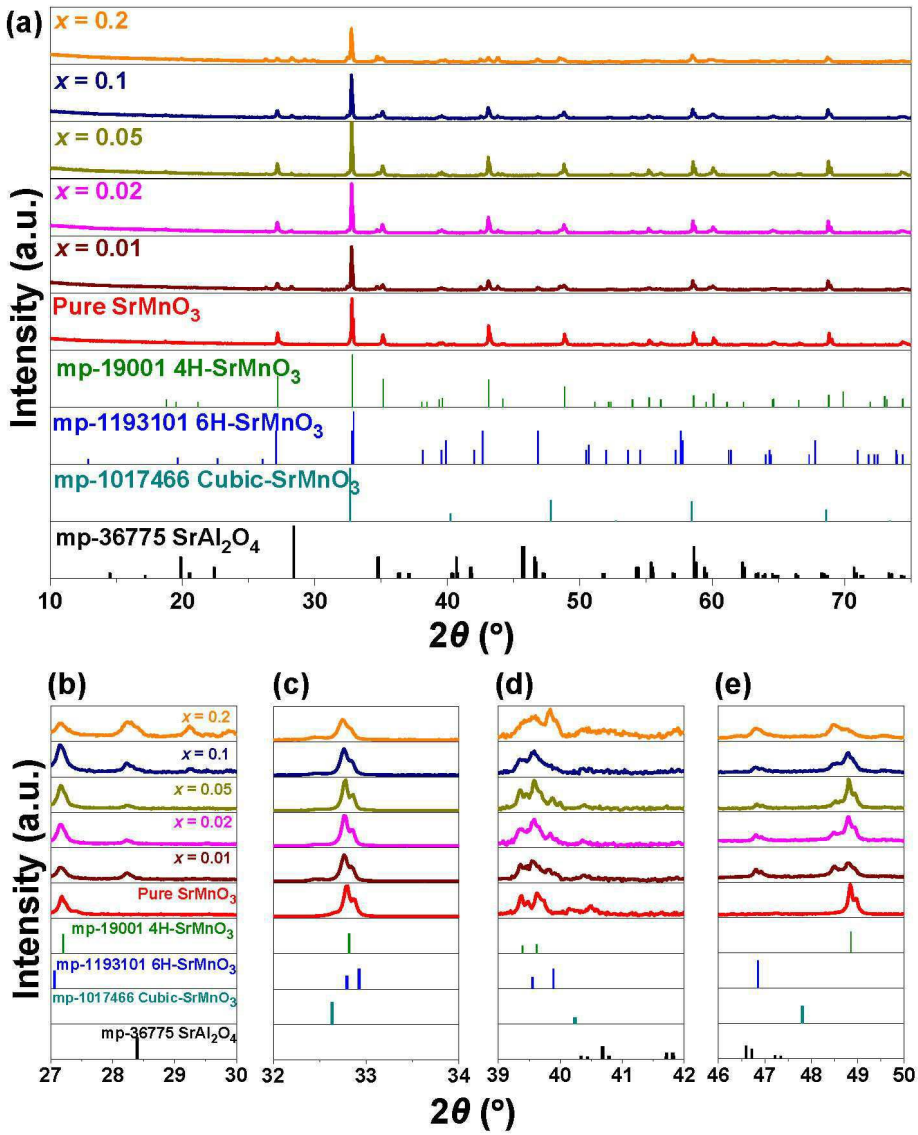
도면4


AAl2O4
Grain boundary
4H-AMnO3

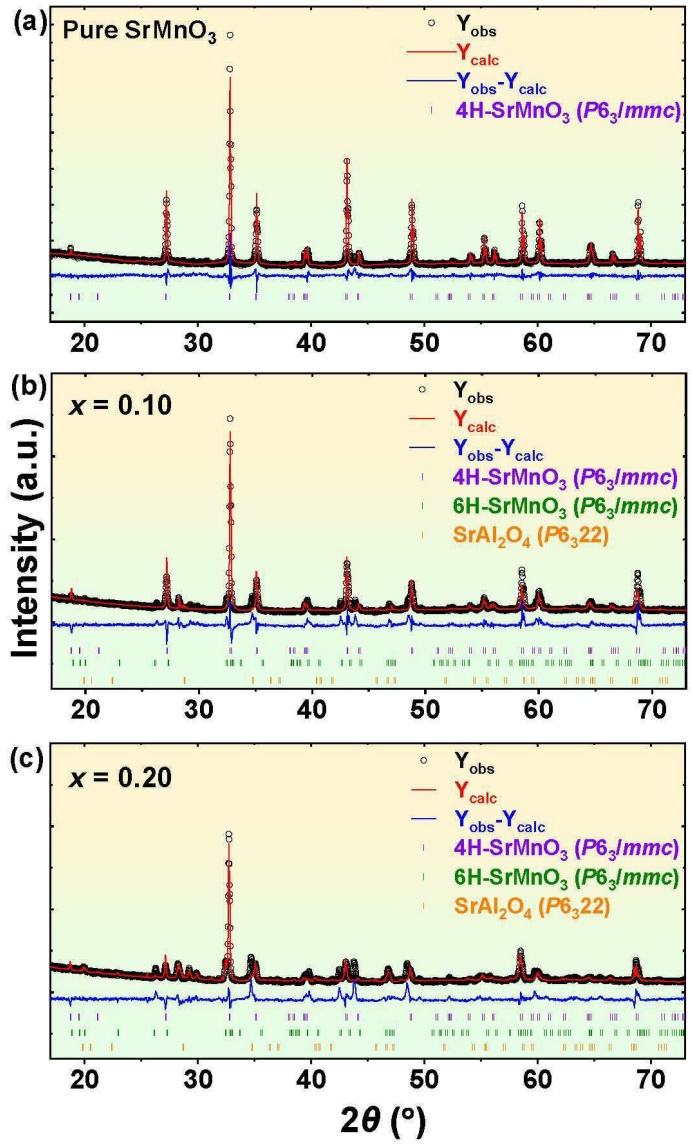
도면5


Mixed by molar ratio (x)
SrCO3
MnO2
Al2O3
100 : 100 : x
Milling
24 hr
Drying
100 °C, 15 hr
Grinding
150 rev/min, 24 hr
Calcination
Temp: 800 °C, Time: 24 hr
Quartz crucibles
Milling
150 rev/min, 24 hr
Drying
100 °C, 15 hr
Grinding
15 min
Sintering
Temp: 1350 °C, Time: 24 hr
Magnesium oxide (MgO) plates

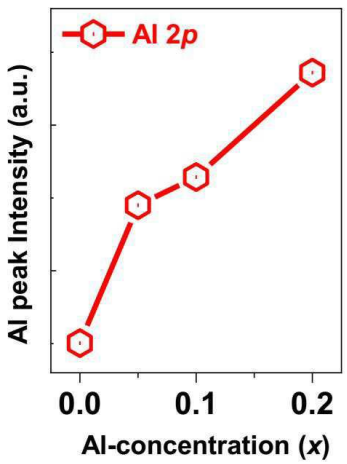
도면6


(a)
x = 0.2
x = 0.1
x = 0.05
x = 0.02
x = 0.01
Pure SrMnO3
mp-19001 4H-SrMnO3
mp-1193101 6H-SrMnO3
mp-1017466 Cubic-SrMnO3
mp-36775 SrAl2O4
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70
2θ (°)
(b)
(c)
(d)
(e)
27 28 29 30
32 33 34
39 40 41 42
46 47 48 49 50

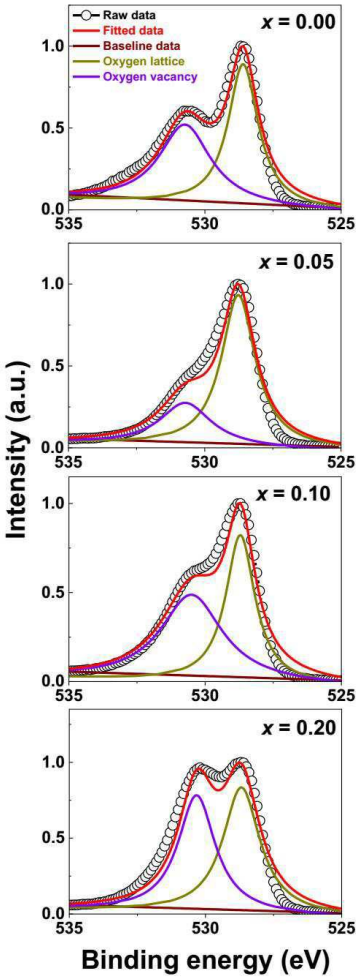
도면7


(a)
Pure SrMnO3
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
4H-SrMnO3 (P63/mmc)
(b)
x = 0.10
6H-SrMnO3 (P63/mmc)
SrAl2O4 (P6322)
(c)
x = 0.20
Intensity (a.u.)
2θ (°)

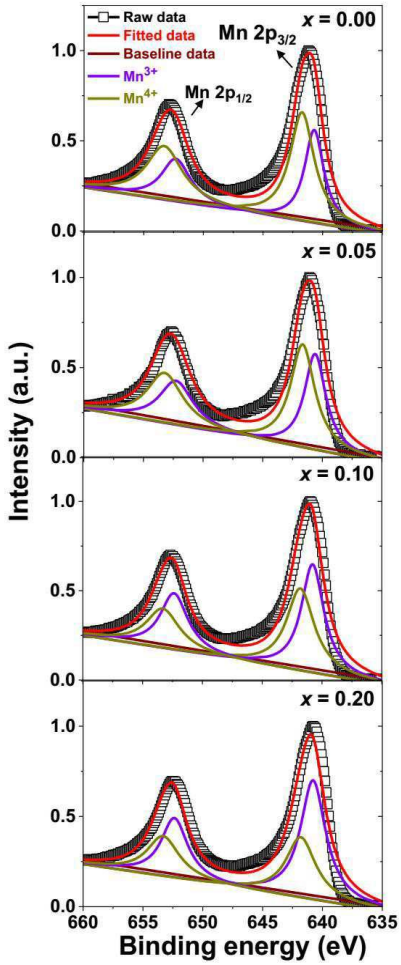
도면8


Al 2p
Al peak Intensity (a.u.)
Al-concentration (x)

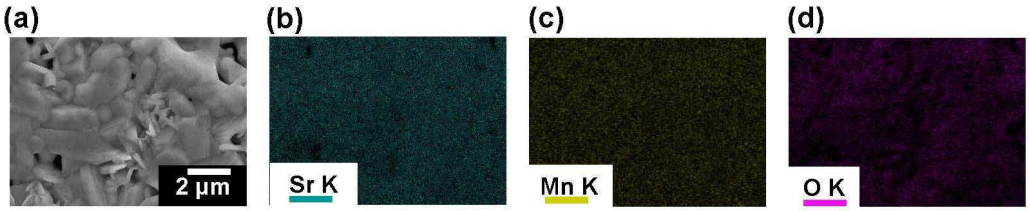
도면9


Raw data
Fitted data
Baseline data
Oxygen lattice
Oxygen vacancy
x = 0.00
x = 0.05
x = 0.10
x = 0.20
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
1.0
0.5
0.0
535
530
525

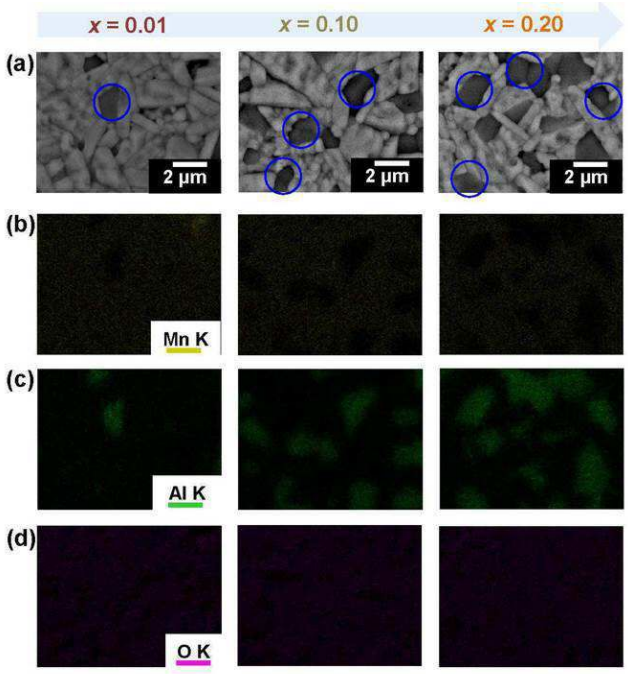
도면10


Raw data
Fitted data
Baseline data
Mn3+
Mn4+
Mn 2p3/2
Mn 2p1/2
x = 0.00
x = 0.05
x = 0.10
x = 0.20
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
660
655
650
645
640
635
0.0
0.5
1.0

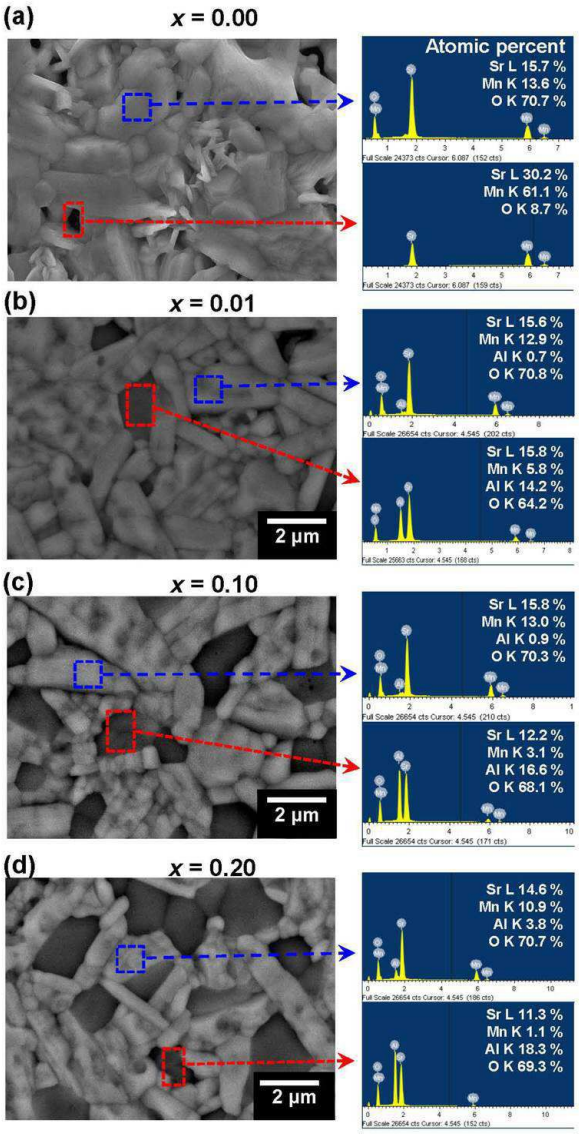
도면11


(a)
(b)
(c)
(d)
2 μm
Sr K
Mn K
O K

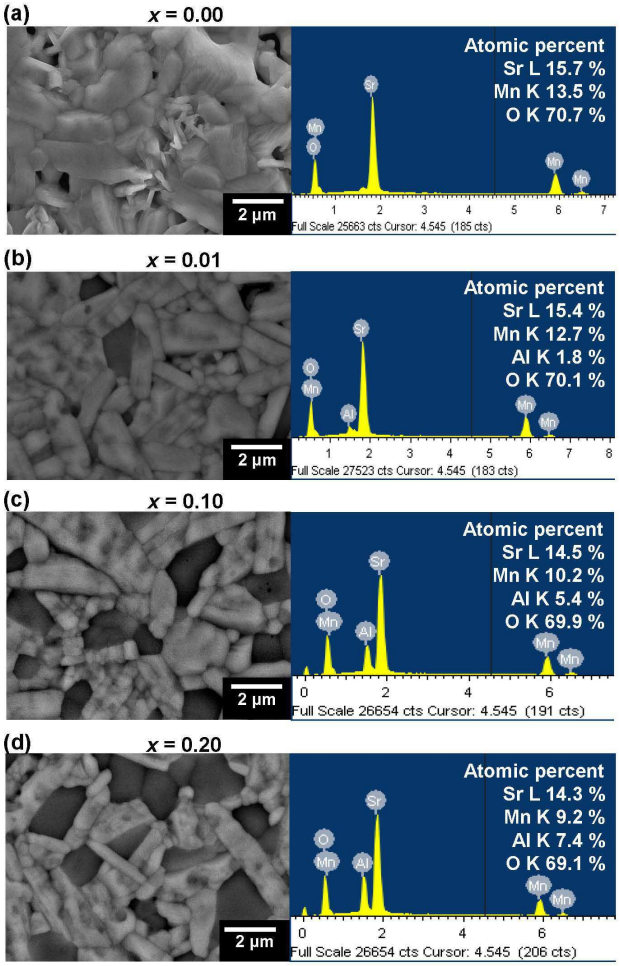
도면12



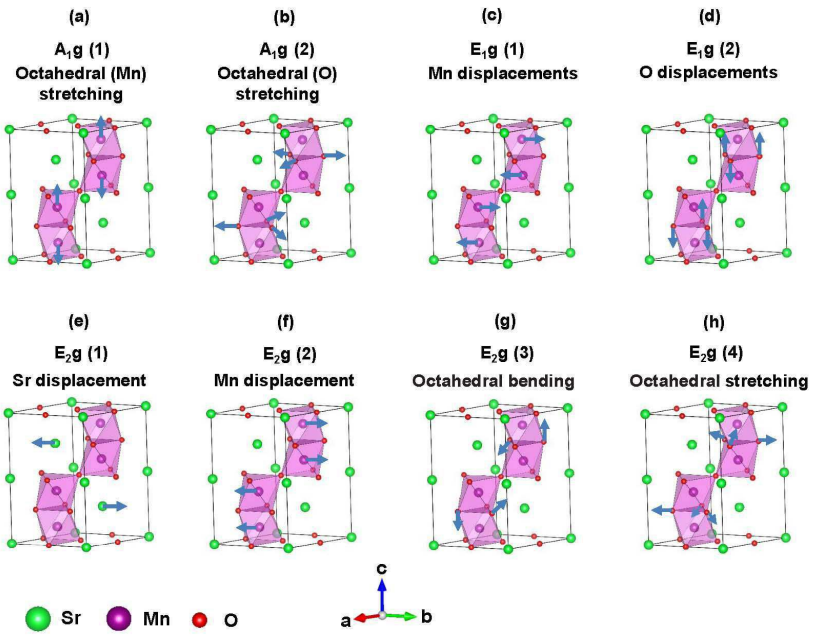
도면13


(a)
x = 0.00
Atomic percent
Sr L 15.7 %
Mn K 13.6 %
O K 70.7 %
Sr L 30.2 %
Mn K 61.1 %
O K 8.7 %
(b)
x = 0.01
Sr L 15.6 %
Mn K 12.9 %
Al K 0.7 %
O K 70.8 %
Sr L 15.8 %
Mn K 5.8 %
Al K 14.2 %
O K 64.2 %
2 μm
(c)
x = 0.10
Sr L 15.8 %
Mn K 13.0 %
Al K 0.9 %
O K 70.3 %
Sr L 12.2 %
Mn K 3.1 %
Al K 16.6 %
O K 68.1 %
2 μm
(d)
x = 0.20
Sr L 14.6 %
Mn K 10.9 %
Al K 3.8 %
O K 70.7 %
Sr L 11.3 %
Mn K 1.1 %
Al K 18.3 %
O K 69.3 %
2 μm

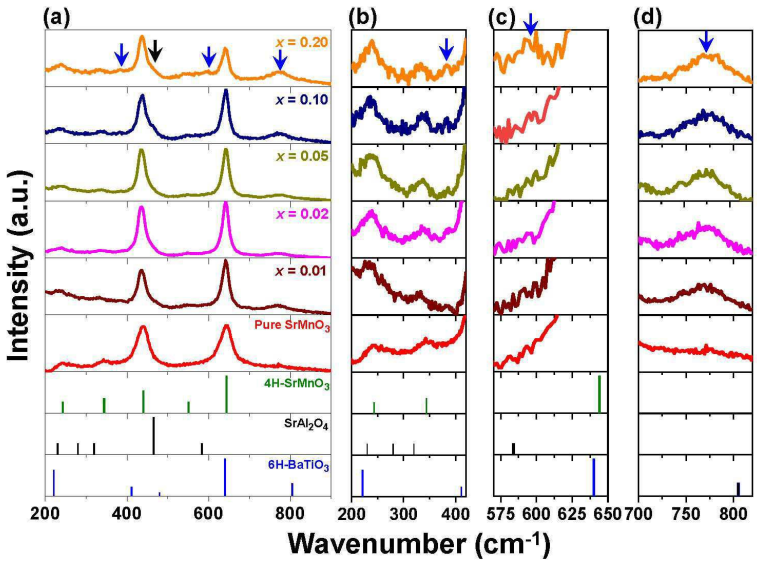
도면14


(a) x = 0.00
Atomic percent
Sr L 15.7 %
Mn K 13.5 %
O K 70.7 %
2 μm
Full Scale 25683 cts Cursor: 4.545 (185 cts)
(b) x = 0.01
Atomic percent
Sr L 15.4 %
Mn K 12.7 %
Al K 1.8 %
O K 70.1 %
2 μm
Full Scale 27523 cts Cursor: 4.545 (183 cts)
(c) x = 0.10
Atomic percent
Sr L 14.5 %
Mn K 10.2 %
Al K 5.4 %
O K 69.9 %
2 μm
Full Scale 26654 cts Cursor: 4.545 (191 cts)
(d) x = 0.20
Atomic percent
Sr L 14.3 %
Mn K 9.2 %
Al K 7.4 %
O K 69.1 %
2 μm
Full Scale 26654 cts Cursor: 4.545 (206 cts)

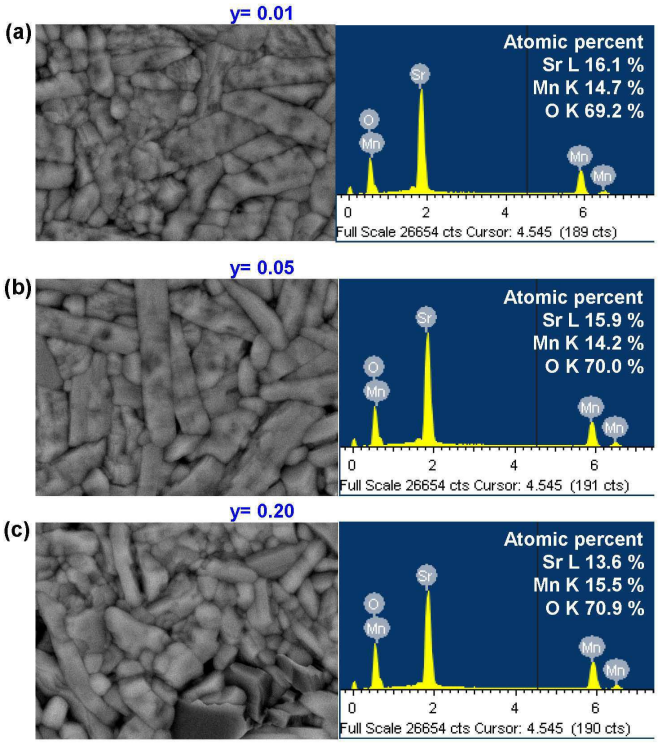
도면15


(a)
A1g (1)
Octahedral (Mn) stretching
(b)
A1g (2)
Octahedral (O) stretching
(c)
E1g (1)
Mn displacements
(d)
E1g (2)
O displacements
(e)
E2g (1)
Sr displacement
(f)
E2g (2)
Mn displacement
(g)
E2g (3)
Octahedral bending
(h)
E2g (4)
Octahedral stretching
Sr
Mn
O
c
a
b

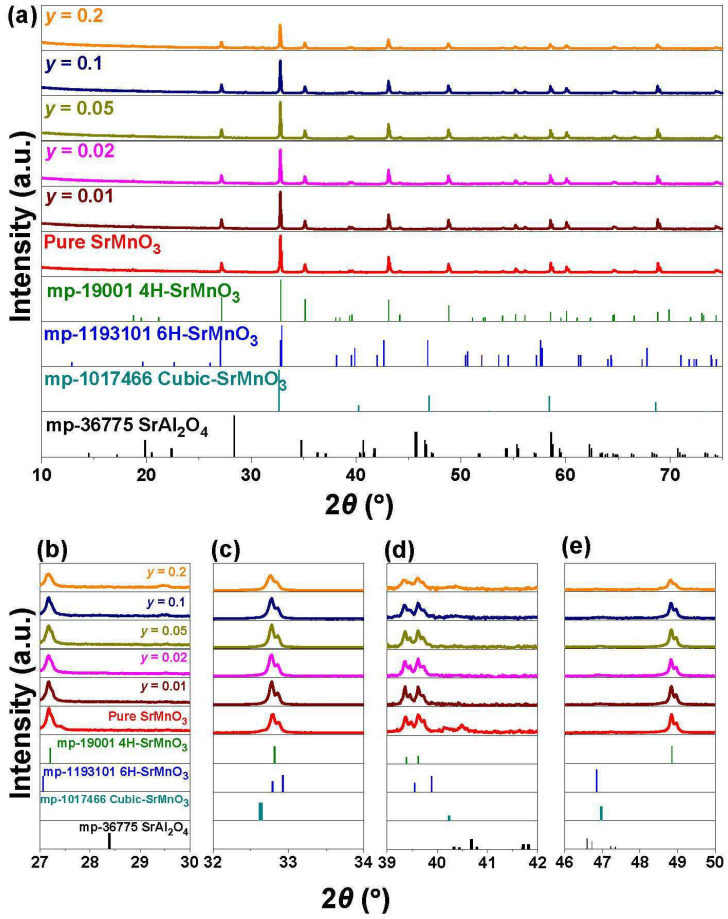
도면16


(a)
(b)
(c)
(d)
x = 0.20
x = 0.10
x = 0.05
x = 0.02
x = 0.01
Pure SrMnO3
4H-SrMnO3
SrAl2O4
6H-BaTiO3
Intensity (a.u.)
200 400 600 800
200 300 400
575 600 625 650
700 750 800
Wavenumber (cm-1)

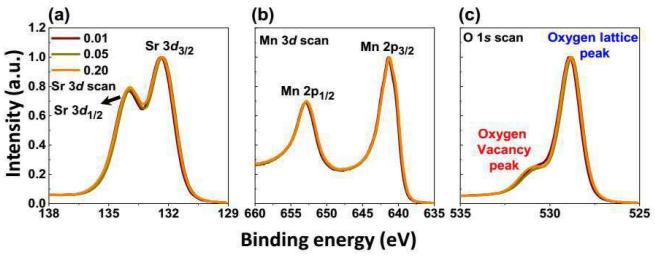
도면17


y= 0.01
(a)
Atomic percent
Sr L 16.1 %
Mn K 14.7 %
O K 69.2 %
Full Scale 26654 cts Cursor: 4.545 (189 cts)
y= 0.05
(b)
Atomic percent
Sr L 15.9 %
Mn K 14.2 %
O K 70.0 %
Full Scale 26654 cts Cursor: 4.545 (191 cts)
y= 0.20
(c)
Atomic percent
Sr L 13.6 %
Mn K 15.5 %
O K 70.9 %
Full Scale 26654 cts Cursor: 4.545 (190 cts)

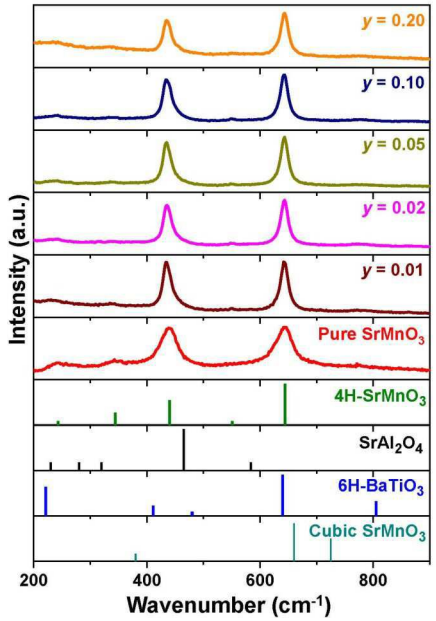
도면18


(a)
y = 0.2
y = 0.1
y = 0.05
y = 0.02
y = 0.01
Pure SrMnO3
mp-19001 4H-SrMnO3
mp-1193101 6H-SrMnO3
mp-1017466 Cubic-SrMnO3
mp-36775 SrAl2O4
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(b)
(c)
(d)
(e)

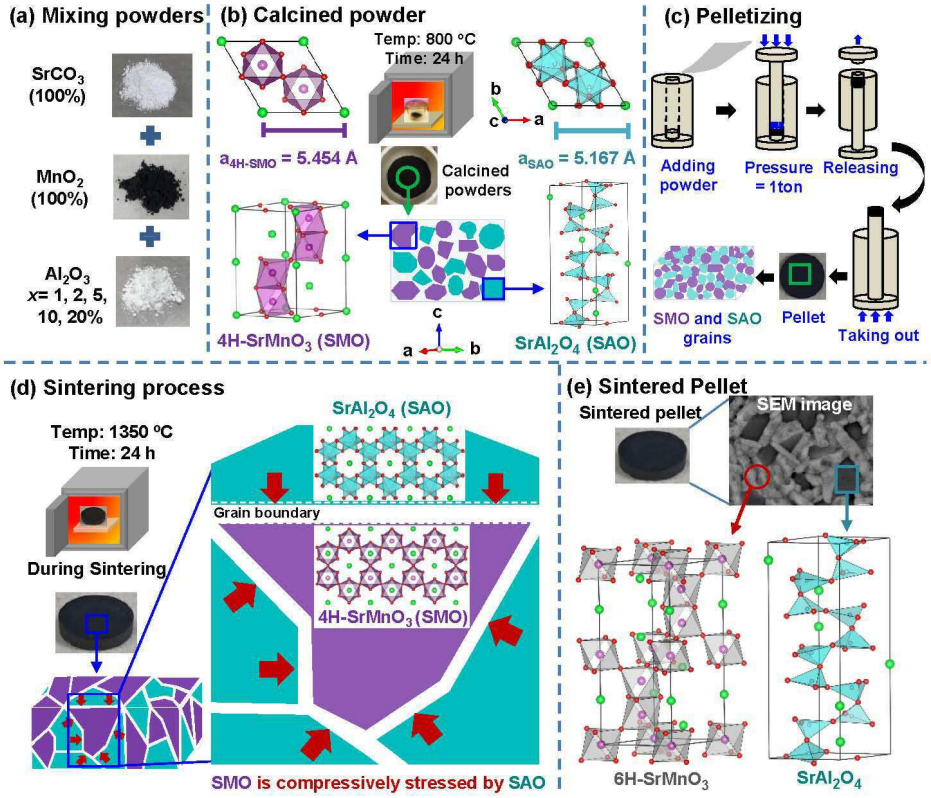
도면19


(a)
(b)
(c)
0.01
0.05
0.20
Sr 3d scan
Sr 3d3/2
Sr 3d1/2
Mn 3d scan
Mn 2p3/2
Mn 2p1/2
O 1s scan
Oxygen lattice peak
Oxygen Vacancy peak
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

도면20


y = 0.20
y = 0.10
y = 0.05
y = 0.02
y = 0.01
Pure SrMnO3
4H-SrMnO3
SrAl2O4
6H-BaTiO3
Cubic SrMnO3
Intensity (a.u.)
200
400
600
800
Wavenumber (cm-1)

도면21


(a) Mixing powders
SrCO3 (100%)
MnO2 (100%)
Al2O3 x= 1, 2, 5, 10, 20%
(b) Calcined powder
Temp: 800 °C
Time: 24 h
a4H-SMO = 5.454 A
aSAO = 5.167 A
Calcined powders
4H-SrMnO3 (SMO)
SrAl2O4 (SAO)
(c) Pelletizing
Adding powder
Pressure = 1ton
Releasing
SMO and SAO grains
Pellet
Taking out
(d) Sintering process
Temp: 1350 °C
Time: 24 h
During Sintering
SrAl2O4 (SAO)
Grain boundary
4H-SrMnO3 (SMO)
SMO is compressively stressed by SAO
(e) Sintered Pellet
Sintered pellet
SEM image
6H-SrMnO3
SrAl2O4