

(La_{0.7-x}Ce_x)Sr_{0.3}MnO₃ 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

인태연¹, 임정은², 박병준², 이삼행^{2,3}, 이명규^{2,3}, 박주석³, 이성갑^{1,2} 

¹ 경상국립대학교 나노신소재공학부 세라믹공학전공

² 경상국립대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구소

³ 한국세라믹기술원 기업지원본부

Structural and Electrical Properties of (La_{0.7-x}Ce_x)Sr_{0.3}MnO₃ Ceramics

Tae-Yeon In¹, Jeong-Eun Lim², Byeong-Jun Park², Sam-Haeng Yi^{2,3}, Myung-Gyu Lee^{2,3},
Joo-Seok Park³, and Sung-Gap Lee^{1,2}

¹ Major in Ceramic Engineering, School of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

² Research Institute for Green Convergence Technology, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

³ Business Support Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received January 5, 2023; Revised January 26, 2023; Accepted January 27, 2023)

Abstract: La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO₃ specimens were fabricated by a solid state reaction method and structural and electrical properties with variation of Ce⁴⁺ contents were measured. All specimens exhibited a polycrystalline rhombohedral crystal structure, and the (110) peaks were shifted to low angle side with increasing the amount of Ce⁴⁺ contents. As Ce⁴⁺ ions with different ion radii and charges are substituted with La³⁺ ions, electrical properties are thought to be affected by changes in the double exchange interaction between Mn³⁺-Mn⁴⁺ ions due to distortion of the unit lattice, a decrease in oxygen vacancy concentration, and an increase in lattice defects. Resistivity gradually decrease as the amount of Ce⁴⁺ added increased, and negative temperature coefficient of resistance (NTCR) properties were shown in all specimens. In the La_{0.5}Ce_{0.2}Sr_{0.3}MnO₃ specimens, electrical resistivity, TCR and B-value were 31.8 Ω-cm, 0.55%/°C and 605 K, respectively.

Keywords: (La,Ce)SrMnO₃, Ceramics, Resistivity, TCR, B-value

1. 서론

망간 기반의 페로브스카이트 구조를 갖는 La_xD_{1-x}MnO₃ (D = 2가 이온, Ba, Ca, Sr 등) 세라믹스는 +2가 이온의 불순물을 첨가함에 따라 전기적 중성조건을 만족하기 위해

일부 Mn³⁺ 이온이 Mn⁴⁺로 변환된다. 이러한 Mn³⁺와 Mn⁴⁺ 이온 간의 최외각 전자궤도의 자기적 결합에 의한 이중교환 상호작용(double exchange interaction)에 의해 초거대 자기저항 효과가 발생한다 [1,2]. 또한 치환되는 불순물의 종류와 양에 따라 산소를 매개로 한 Mn 이온 간의 전자 전송으로 인해 높은 전기전도 특성을 나타내며 [3], 특히 이온반경의 차이에 의한 Jahn-Teller 왜곡에 의한 격자 변형에 의해 Mn-O 결합 거리와 Mn-O-Mn 결합 각도에 대해 민감한 의존성을 나타낸다. 이상과 같이 LaMnO₃ 물질에 첨가한 불순물의 원자가와 이온반경의 차이 등에 의해

✉ Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다양한 구조적, 자기적, 전기적 특성을 규명하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다 [4,5]. $\text{La}_x\text{D}_{1-x}\text{MnO}_3$ 세라믹스는 전자, 격자 그리고 스핀 간의 복잡한 상호작용에 의해 다양한 자기적, 전기적 특성을 나타내며, 이를 이용하여 전자 기센서, 고체산화물 연료전지, 슈퍼커패시터, 자기 메모리 소자, spintronic 소자 및 서미스터 소자로의 응용을 위한 활발한 연구가 진행되고 있다 [6,7]. 특히 orthorhombic 결정구조를 갖는 절연성 LaMnO_3 에 Sr^{2+} 이온을 치환한 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 세라믹의 경우 370 K의 큐리온도를 가지며, 상온에서 반금속(semi-metallic) 특성에 기인한 높은 전기전도도 및 초거대 자기저항 (colossal magnetoresistance) 효과를 나타낸다 [8]. 본 연구에서는 우수한 전기적, 자기적 특성을 갖는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 물질에 CeO_2 를 첨가함으로써, La^{3+} 이온(1.36 Å)보다 이온반경이 작은 Ce^{4+} 이온(1.14 Å)을 도핑함으로써, Sr^{2+} 이온(1.44 Å) 첨가에 의한 단위 격자 내 전하보상과 이온반경의 차이에 의한 격자 왜곡을 다소 완화시킴으로써 Jahn-Teller 왜곡에 따른 Mn-O 결합 거리와 Mn-O-Mn 결합 각도의 변화에 따른 구조적, 전기적 특성의 변화를 관찰하여 서미스터 소자로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

$\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCSMO) ($x=0.0\sim 0.2$) 시편을 고상반응법으로 제조하였다. La_2O_3 , CeO_2 , SrCO_3 , Mn_2O_3 시료를 조성식에 따라 칭량한 후, 지르코니아 불을 이용하여 에틸 알코올을 분산매로 하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였

다. 혼합 분쇄된 분말을 850°C에서 2시간 동안 하소하였으며, PVA 바인더를 3 wt% 첨가한 후, 1,050°C에서 3시간 동안 소결하였다. 시편의 구조적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절 분석(XRD, D8, Bruker)과 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, XL30S, Philips)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 시편 양면에 스크린 프린팅법으로 Ag 전극을 형성시킨 후, LCR 메타(PM-6036, Fluke)와 electrometer (Keithley 6517A)를 이용하여 온도 변화에 따른 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LCSMO 시편의 Ce 첨가량에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성 rhombohedral 결정구조를 나타내었다 [9]. 일반적으로 ABO_3 페로브스카이트 결정의 격자구조 안정성을 나타내는 tolerance factor (t) [$t = (<r_A + r_O> / \sqrt{2}(r_{Mn} + r_O))$; r_A , r_O 그리고 r_{Mn} 은 각각 A-자리 이온의 평균 반경, 산소 이온의 반경 그리고 Mn 이온의 반경]는 이온의 크기에 따라 cubic ($t \approx 1$), rhombohedral ($0.96 < t < 1$) 그리고 orthorhombic ($t < 0.96$) 결정구조를 나타낸다 [11]. 본 연구의 LCSMO 물질의 경우, A-자리에 위치한 La^{3+} (=0.136 nm) 이온에 대해 이온반경이 작은 Ce^{4+} (=0.114 nm) 이온을 부분적으로 치환함에 따라 단위 격자의 국부적 왜곡에 의해 orthorhombic 결정구조를 나타내는 것으로 사료된다. 그림 1(b)는 $2\theta=31\sim 35^\circ$ 에서 (110) 회절 피크의 Ce 첨가량에 따른 변화를 나타낸 것이다. Ce 첨

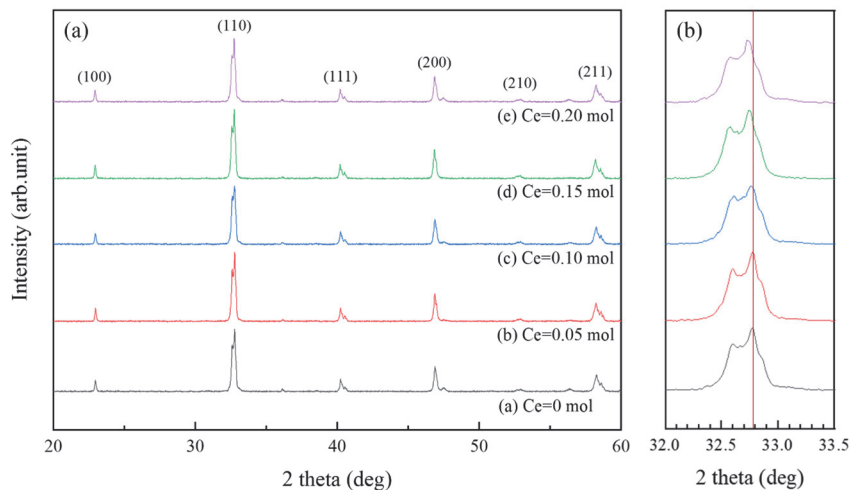


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of LCSMO specimens with variation of Ce contents and (b) variation of (110) peak positions at $2\theta=31\sim 35^\circ$.

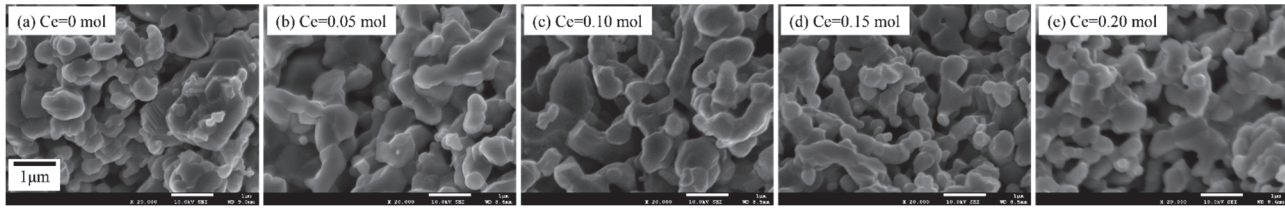


Fig. 2. Microstructures of LCSMO specimens with variation of Ce contents.

가량이 증가함에 따라 (110) 회절 피크는 저각도 측으로 이동하였으며, 이는 이온반경이 작은 Ce 이온이 La 이온과 치환함에 따른 부분적 단위 격자의 수축에 의해 인접 격자와의 결정 면 간격(d)이 증가하였기 때문으로 판단된다.

그림 2는 Ce 첨가량에 따른 LCSMO 시편의 미세구조를 나타낸 것이며, 모든 시편에서 많은 기공이 관찰되었다. Ce가 첨가되지 않은 시편의 경우 크고, 작은 결정립이 혼재된 미세구조를 나타내었으며, Ce가 첨가된 시편의 경우 1 μm 이하의 크기를 갖는 granule 형태의 미세구조를 나타내었다.

그림 3은 Ce 첨가량에 따른 LCSMO 시편의 상온 비저항을 나타낸 것이며, Ce 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 LSMO의 전기전도특성은 La^{3+} 자리에 Sr^{2+} 가 치환됨에 따라 전기적 중성상태를 유지하기 위해 산소 공극자의 형성과 일부 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온으로 변화된다. 이때 Mn^{3+} - Mn^{4+} 이온 간의 이중 교환 상호작용(double exchange interaction)에 의해 전기전도 현상이 발생한다. 따라서 LSMO 물질의 불순물 첨가에 따른 전기적 특성은 이온반경과 단위 격자 내 전하보상의 관점에서 해석되며, 격자-전자-스핀의 상호작용에 의해 전기적 특성이 결정된다 [10]. La^{3+} 이온 자리에 이온반경이 작은 Ce^{4+} 이온이 치환되면 산소 8면체 MnO_6 의 Jahn-Teller 왜곡에 의해 Mn^{3+} - Mn^{4+} 이온 간의 이중 교환 상호작용의 약화에 의해 비저항이 증가한다 [2]. 그러나 원자가가 높은 Ce^{4+} 이온이 La^{3+} 자리에 치환됨에 따라 Sr^{2+} 이온의 의해 형성된 일부 산소 공극자의 형성이 억제됨에 따라 산소이온을 매개로 한 Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} 이온 간의 호핑전도(hopping conduction)가 증가한다 [11]. 이와 같이 LSMO 물질의 불순물 첨가효과를 치환되는 원소의 크기와 원자가 그리고 시편 제작 방법 및 조건에 따라 영향을 받는다. 본 연구에서는 Ce^{4+} 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 완만하게 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 Jahn-Teller 왜곡에 의한 격자 변형 효과보다는 산소 공극자의 억제에 의한 비저항 감소 효과가 더 큰 것으로 사료되며, 향후 불순물 치환에 따른 산소공극자의 정량적 분석을 통한 전도기구에 대한 추가적

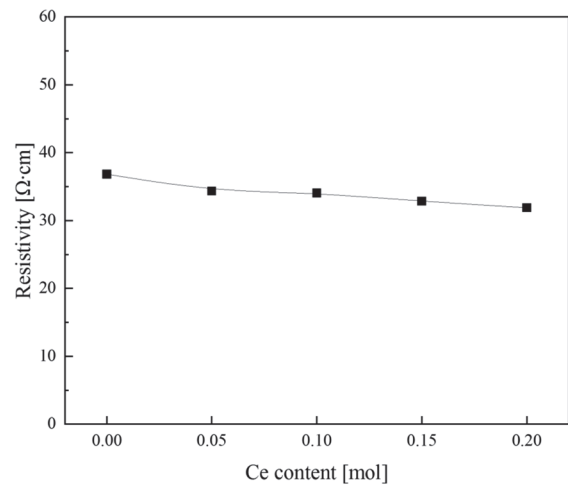


Fig. 3. Resistivity of LCSMO specimens with variation of Ce contents.

연구가 필요한 것으로 판단된다.

그림 4는 Ce 첨가량과 온도 변화에 따른 LCSMO 시편의 전기저항을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 측정 온도가 증가함에 따라 전기저항이 선형적으로 감소하는 특성을 나타내었다. 미세구조에서 관찰한 바와 같이 LCSMO 시편의 경우 많은 기공과 결정입계의 분포 그리고 불순물 첨가에 따른 전기적 중성조건을 만족하기 위해 형성된 하전된 산소 공극자 등이 분포한다. 전하가 포획된 기공, 결정입계, 공극자 및 격자 결함 등이 분포하는 다결정성 시편에 외부에서 전기적, 열적 자극 인가에 의해 전하가 여기됨에 따라 전기저항이 감소하는 것으로 사료된다 [12]. 저항의 온도 계수(temperature coefficient of resistance, TCR (α) = $(1/R_T)(dR_T/dT)$; R_T 은 T (°C)에서의 저항값)는 Ce 첨가량 0.05 mol% 첨가한 경우 0.38%/°C의 최솟값을 나타내었으며, 0.10 mol% 이상 첨가한 경우 0.54~0.55%/°C의 포화되는 특성을 나타내었다. 이는 그림 3에서 고찰한 바와 같이, 이온반경과 전하량이 다른 Ce^{4+} 이온이 La^{3+} 이온과 치환함에 따라 단위 격자의 왜곡에 의한 Mn^{3+} - Mn^{4+} 이온 간의 이중교환 상호작용의 약화, 산소공극자 농도의 감

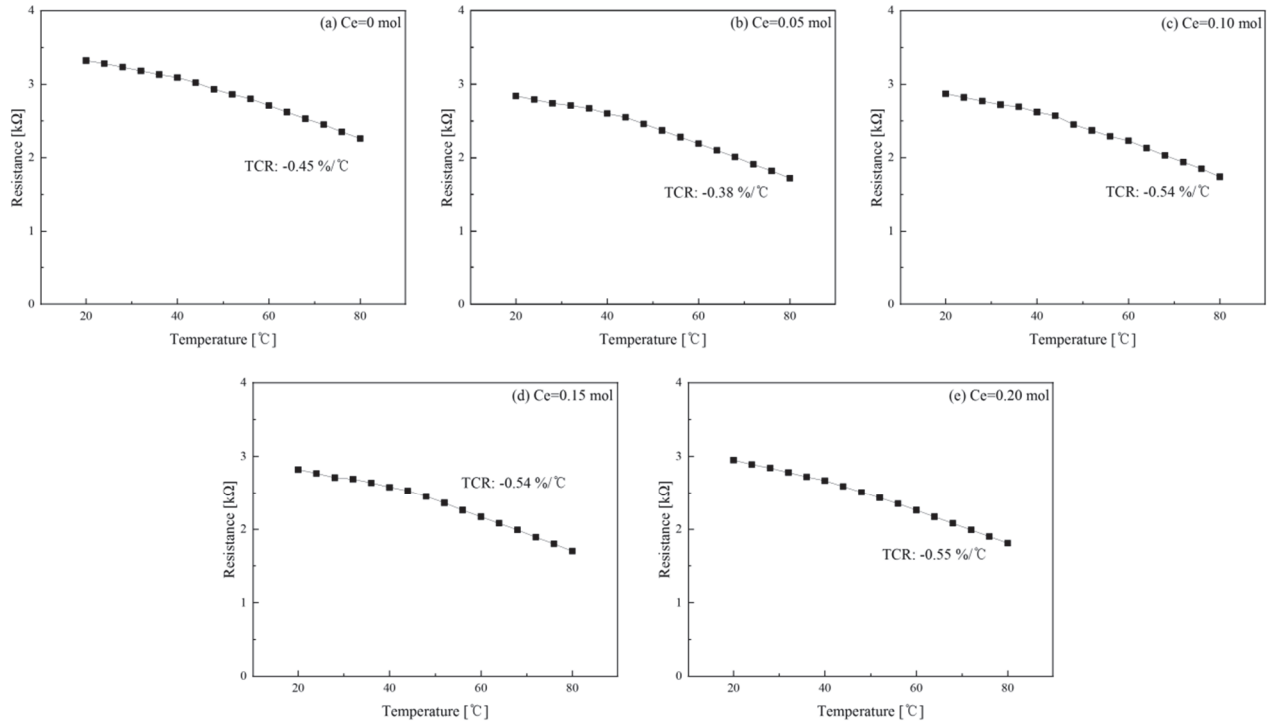


Fig. 4. Resistance-temperature of LCSMO specimens with variation of Ce contents.

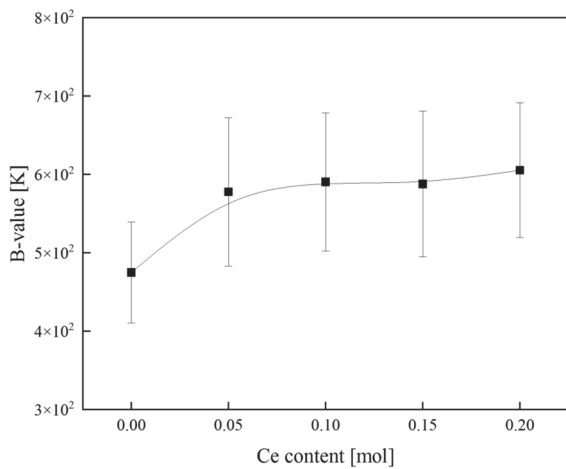


Fig. 5. $B_{25/65}$ -value of LCSMO specimens with variation of Ce contents.

소 그리고 하전된 상태의 공격자 및 격자결함의 증가 등이 온도에 따른 전기저항의 변화에 대해 상호 영향을 미치기 때문으로 사료된다.

그림 5는 Ce 첨가량에 따른 LCSMO 시편의 B-정수를 나타낸 것이며, B-정수는 온도에 따른 저항 변화의 민감성을 나타내는 물질의 고유특성이며, 다음의 식을 이용하여

계산하였다 [13]. $B_{25/65} = (\ln R_1 - \ln R_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$, R_1 과 R_2 는 각각 T_1 (25°C)와 T_2 (65°C)에서의 저항 값이며, 각 조성에 대해 3개의 시편을 선택하였으며, 한 시편당 5회씩 측정하였다. Ce가 첨가된 경우 B-정수는 474 K에서 605 K으로 증가하였으며, Ce 첨가량에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. 이는 그림 3의 비저항 특성에서 고찰한 바와 같이, Ce가 첨가된 경우 산소공격자 형성의 억제에 따른 미세적 조성의 균일성이 향상되었기 때문으로 사료되며, 이온반경이 다른 Ce 첨가량이 증가할수록 단위 격자 변형의 증대에 의해 Ce 첨가량에 의한 효과는 서로 상쇄되었기 때문으로 사료된다.

페로브스카이트 구조를 갖는 망간 산화물은 불순물의 치환에 의한 Jahn-Teller 격자 왜곡이 발생하며, Mn-O 결합 거리와 Mn-O-Mn 결합 각도의 변화에 따른 전기 저항의 온도 의존성은 다음의 식과 같이 표현된다 [14]. $R = C_0 T^\alpha \exp(T_0/T)^p$, 여기서, R 은 저항, C_0 는 상수, T 는 온도, 그리고 T_0 는 특성온도이다. 가장 인접한 이온 간의 호핑(nearest neighbor hopping, NNH) 전도의 경우, $\alpha = \rho = 1$ 이며, 가변 범위의 호핑(variable range hopping, VRH) 전도의 경우, $\alpha = 4\rho$ 이다. 그림 6은 Ce 첨가량에 따른 LCSMO 시편의 $\ln(R \cdot T^{-1})$ vs $1/T^{1/4}$ 곡선을 나타낸 것이다. 저온과 고온의 측정온도 범위에서 양호한

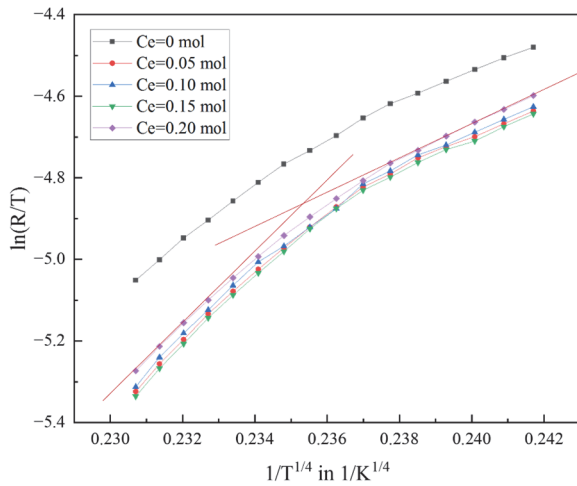


Fig. 6. (a) $\ln(R \cdot T^{-1})$ vs $1/T^{1/4}$ curves and (b) activation energy of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimens.

선형성을 나타내었으며, 이는 모든 시편에서 열적으로 여기된 전하가 인접 자리로의 VRH 전도를 의미한다 [15]. 그러나 저온과 고온 영역에서의 선형성의 기울기가 다른 것은 다결정성 벌크 시편이 갖는 결정립과 결정입계, 기공 그리고 미세적 조성의 불균성 등에 기인한 공간전하의 여기에 의한 농도 변화에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 Ce^{4+} 첨가량에 따른 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCSMO) 시편의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다. 모든 시편에서 다결정성 rhombohedral 결정구조를 나타내었으며, Ce^{4+} 첨가량이 증가함에 따라 (110) 회절 피크는 저각도 측으로 이동하였다. 이온반경과 전하량이 다른 Ce^{4+} 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 완만하게 감소하는 경향을 나타내었으며, 단위 격자의 왜곡과 산소공격자 농도 그리고 격자결함 등이 시편의 전기적 특성에 상호 영향을 미치기 때문으로 판단된다. LCSMO 시편 전기전도 현상은 다결정의 벌크 시편이 갖는 미세구조적 특성에 기인하여 VRH 전도기구를 나타내었으며, 특히 실온 부근에서 온도 변화에 대한 전기저항의 양호한 선형성은 서미스터 재료로의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Sung-Gap Lee

<https://orcid.org/0000-0002-3216-0311>

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2020R1A6A1A03038697). This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2021R111A3052426), and the Technology Innovation Program (20020478, Development of commercial reference materials for chemical composition of nano-grade aluminum oxide for rechargeable battery separator coating) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea).

REFERENCES

- [1] Q. Song, G. Wang, G. Yan, Q. Mao, W. Wang, and Z. Peng, *J. Rare Earths*, **26**, 821 (2008). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60014-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60014-4)]
- [2] M. C. Kao, H. Z. Chen, S. L. Young, C. Y. Shen, and L. Horng, *J. Alloys Compd.*, **440**, 18 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.030>]
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science*, **264**, 413 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.264.5157.413>]
- [4] D. Varshney, I. Mansuri, N. Kaurav, W. Q. Lung, and Y. K. Kuo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 3276 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.05.028>]
- [5] H. Zhang, T. Liu, L. Zhao, H. Jiang, and A. Chang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 14195 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7276-9>]
- [6] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2331>]
- [7] W. Huang, Y. Lin, Y. Yin, L. Feng, D. Zhang, W. Zhao, Q. Li, and X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10422 (2016). [DOI: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b02150>]
- [8] S. Kumari, N. Mottaghi, C. Y. Huang, R. Trappen, G. Bhandari, S. Yousefi, G. Cabrera, M. S. Seehra, and M. B. Holcomb, *Sci. Rep.*, **10**, 3659 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60343-5>]
- [9] A. Elghoul, A. Krichene, N. C. Boudjada, and W. Boujelben, *Ceram. Int.*, **44**, 12723 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.075>]
- [10] L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng, and C. S. Ting, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1710 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1710>]
- [11] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B*, **58**, 2426 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2426>]

- [12] D. Shi, S. Chen, D. Liu, L. Xu, H. Xiao, and C. Yang, *Curr. Appl. Phys.*, **15**, 864 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.03.024>]
- [13] E. D. Macklen, *Thermistors* (Electrochemical Publications Ltd., Scotland, 1979) p. 33.
- [14] R. Schmidt, A. Basu, A. W. Brinkman, Z. Klusek, and P. K. Datta, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 073501 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1866643>]
- [15] A. Elghoul, A. Krichene, and W. Boujelben, *J. Phys. Chem. Solids*, **98**, 263 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.07.021>]