

온도센서로의 응용을 위한 $(\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3})\text{FeO}_3$ 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

강세호¹, 이명규^{2,3}, 이삼행^{2,3}, 박주석³, 이성갑^{1,2} 

¹ 경상국립대학교 나노신소재공학부 세라믹공학전공

² 경상국립대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구원

³ 한국세라믹기술원 기업지원본부

Structural and Electrical Properties of $(\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3})\text{FeO}_3$ Ceramics for Application of Temperature Sensors

Se-Ho Kang¹, Myung-Gyu Lee^{2,3}, Sam-Haeng Lee^{2,3}, Joo-Seok Park³, and Sung-Gap Lee^{1,2}

¹ Department of 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 July 25, 2025; Revised August 19, 2025; Accepted August 20, 2025)

Abstract: $(\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3})\text{FeO}_3$ ceramics exhibiting excellent magnetoresistance were synthesized via the conventional solid-state reaction method. The structural and electrical properties were investigated as a function of Bi^{3+} content to evaluate their potential application as temperature sensors. And the sintering temperature and time were 1,200°C and 4 h, respectively. The structural and electrical properties were investigated as a function of Bi content. With increasing Bi substitution, a slight enhancement in both average grain size and relative sintered density was observed. In particular, the specimen with $x = 0.3$ exhibited an average grain size of approximately 0.82 μm . All samples demonstrated negative temperature coefficient of resistance (NTCR) behavior, and the electrical resistivity decreased with increasing Bi content. The resistivity of the $(\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})\text{FeO}_3$ composition was 4.68 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ at 25°C. Additionally, the temperature coefficient of resistance (TCR) and the $B_{25/75}$ -value, which quantify the sensitivity of resistivity to temperature variations, were found to increase with Bi content. $(\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})\text{FeO}_3$ sample exhibited a TCR of 0.43%/°C and a $B_{25/75}$ -value of 1,096 K at room temperature. The electrical conduction mechanism of the $(\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3})\text{FeO}_3$ system was well described by the small polaron hopping model, wherein thermally activated charge carriers hop between localized Fe–O–Fe sites via electron–phonon interactions.

Keywords: (La,Sr)FeO₃, Hopping conduction, Resistivity, Temperature sensors

✉ Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2025 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.

1. 서론

ABO₃ 페로브스카이트 구조를 갖는 LaFeO₃는 사방정계 (orthorhombic, Pnma) 결정구조를 가지며, B-자리에 안정한 반충전 3d 궤도를 갖는 Fe³⁺ 이온이 분포함에 의해 높은 비저항을 갖는 절연체 특성을 나타낸다. A-자리의 La³⁺ (136 pm) 일부를 이온반경이 큰 Sr²⁺ (144 pm)로 치환시킨 (La,Sr)FeO₃의 경우, 격자상수의 증가 및 격자 왜곡에 의해 준입방정계로 결정구조가 변화하며 [1], 이때 단위격자의 전기적 중성 상태를 유지하기 위해 Fe³⁺의 일부가 Fe⁴⁺로 산화되거나, 산소 공결자가 형성됨에 따라 전하 캐리어 농도의 증가 및 이동이 촉진되어 전도도 향상에 의한 금속성의 전기전도 특성을 나타낸다 [2]. 이와 같이 LaFeO₃는 치환된 불순물의 종류와 조성비 그리고 제조 조건에 따라 전기전도도와 자기저항 등 전자기적 특성의 제어가 가능한 특징을 가지며, 이온성 전도와 전자성 전도가 혼합된 전도기구를 갖는 (La,Sr)FeO₃를 이용하여 고체 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 전극재료, 스핀트로닉스, 산소 분리막, 화학 센서 및 광 촉매 소재 등으로의 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [3,4].

최근에는 (La,Sr)FeO₃의 A-자리에 Pr, Nd, Sm 등의 희토류 원소를 치환시킴에 따른 고온에서의 전기화학적 안정성과 성능 향상을 위한 연구 [5]와 전기방사법을 이용한 (La,Sr)FeO₃ 나노 섬유의 제작과 고성능 초축전지 전극 소재로의 응용 연구 [6] 등 에너지 변환 및 저장장치, 환경정화 기술 등 다양한 분야로의 응용을 위한 활발한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 높은 전기전도 특성을 나타내는 (La_{0.7}Sr_{0.3})FeO₃의 A-자리에 위치한 La³⁺을 Bi³⁺로 치환시킨 (La_{0.7-x}Bi_xSr_{0.3})FeO₃를 고상 반응법으로 제작하였으며, 이온반경이 다른 Bi³⁺의 첨가량에 따른 페로브스카이트 구조의 산소 8면체 격자 왜곡 및 Fe-O 결합 거리와 각도 변화가 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰하여 온도센서로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

La₂O₃, SrCO₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃ 시료를 (La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO₃ (x=0~0.3) 조성식에 따라 칭량한 후, 지르코니아 불과 에틸알콜을 이용하여 24시간 동안 습식 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 850°C에서 2시간 동안 하소하였으며, 3 wt%의 PVA (polyvinyl alcohol) 바인더를 첨가한 후 유압프레스를 이용하여 2,000 psi 압력으로 1차 성형을, 냉간 정수압 프레스(cold isostatic press, CIP)를 이용하여

150 MPa 압력으로 2차 성형을 하였다. 이때 시편의 크기는 직경 12 mm, 두께 1.2 mm이었으며, 성형된 시편을 5°C/min의 승온속도로 1,200°C에서 4시간 동안 소결한 후, 자연냉각시켰다.

시편의 소결 및 결정성을 관찰하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD, D8, Bruker)를 이용하여 XRD 분석(Cu-Kα)을 하였으며, 이때 가속전압 및 전류는 각각 40 kV, 100 mA, 주사속도 0.5°/min, 스텝사이즈는 0.05°이었다. 기공 및 결정립 등의 미세구조는 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, XL30S, Philips)을 이용하여 관찰하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해 시편의 양면에 스크린 프린팅법으로 Ag 페이스트를 코팅한 후 550°C에서 열처리를 하여 전극을 형성한 후, LCR 미터(PM-6036, Fluke)와 전위계(Keithley 6517A)를 이용하여 Bi의 조성비와 항온항습 챔버(JEIO Tech. TH3-KE)를 이용하여 상온에서 80°C까지 온도 변화에 따른 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO₃ 시편의 Bi 조성비에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 균일한 단일상의 X-선 회절 모양을 나타내었으며 [7], 그림 1(b)에 나타낸 바와같이 Bi의 조성비가 증가함에 따라 2θ=32° 부근의 (020) 주피크가 높은 각도로 이동하는 경향을 나타내었다. 이는 페로브스카이트 구조의 A-자리에 위치한 La³⁺의 일부를 이온반경이 작은 Bi³⁺ (117 pm)로 치환함에 따라 FeO₆ 산소 8면체의 대칭성 약화에 의한 격자왜곡의 증대와 격자상수의 감소에 기인한 것으로 사료된다 [8].

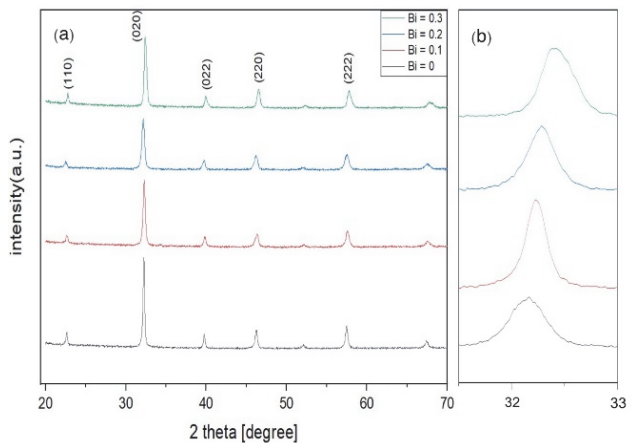


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO₃ specimens.

그림 2는 $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ 시편의 Bi 조성비에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 비교적 작고 균일한 크기를 갖는 미세 결정립과 기공이 관찰되었으며, La^{3+} 의 일부가 Sr^{2+} 로 치환됨에 따라 전기적 중성상태를 유지하기 위해 산소 공극자의 발생과 페로브스카이트 단위 격자의 왜곡에 의해 결정립 성장이 억제되었기 때문으로 사료된다 [9]. Bi의 조성비가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 약간 증가하는 경향을 나타내었으며, $x=0.3$ 의 시편의 경우 약 $0.82 \mu m$ 의 평균 결정립 크기를 나타내었다. $x=0.2$ 이상의 경우 몇 개의 결정립이 서로 응집된 미세구조를 나타내었으며, 이는 용점이 낮은 Bi_2O_3 ($m.p.=825^\circ C$)의 첨가량이 증가함에 따라 시편 소결시 액상의 형성에 기인한 것으로 사료된다 [10]. 고품질의 안정적인 특성을 갖는 온도센서로의 응용을 위해서는 치밀도 향상을 위한 추가적 연구가 필요한 것으로 생각된다.

그림 3은 $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ 시편의 Bi 조성비에 따른 소결밀도를 나타낸 것이며, Bi의 조성비가 증가할수록 소결밀도는 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 2의 미세구조에서 관찰한 바와 같이 시편 소결시 액상의 형성에 의한 상대적으로 높은 밀도를 갖는 결정립의 크기가 증가하였기 때문으로 사료된다. $(La_{0.7}Sr_{0.3})FeO_3$ 시편의 이론밀도는 약 $6.31 g/cm^3$ 이며 [11], 모든 시편에서 약 90% 이상의 상대밀도 특성을 나타내었다.

그림 4는 $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ 시편의 Bi 조성비와 온도에 따른 비저항을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 반도체적 특성을 나타내었으며, Bi 조성비가 증가함에 따라 비저항의 감소 및 온도에 따른 비저항의 감소율이 증가하는 특성을 나타내었다. 일반적으로 페로브스카이트 구조의 $LaFeO_3$ 는 FeO_6 산소 8면체 단위 격자구조에서 산소 이온을 매개로 한 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 간 전자의 호핑전도에 의해 전도현상이 발생하며 [12], 불순물의 첨가 및 미세구조 특성에 따라 전자기적 특성이 크게 영향을 받는다. 이온반경이 작은 Bi^{3+} 조성비가 증가함에 따라 비저항의 감소 특성은 단위격자의 왜곡에도 불구하고, 미세구조 특성에서 관찰한 바와 같이 액상의 형성으로 인한 평균 결정립 크기 및 시편의 치밀도가 증가하였기 때문으로 사료되며, 온도 증가에 따른 비저항의 감소는 격자 왜곡 및 결정입계 등에 포획되었던 전하 캐리어의 열적 활성화 증가에 기인한 것으로 사료된다 [13]. $(La_{0.4}Bi_{0.3}Sr_{0.3})FeO_3$ 시편의 $25^\circ C$ 에서 비저항은 $4.68 m\Omega\cdot cm$ 이었다.

그림 5는 $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ 시편의 Bi 조성비에 따른 (a) TCR과 (b) $B_{25/75}$ -정수를 나타낸 것이며, TCR과 $B_{25/75}$ -정수는 각각 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다. 여기서, R_1 과 R_2 는 각각 절대온도 T_1 , T_2 에서의 저항값이다.

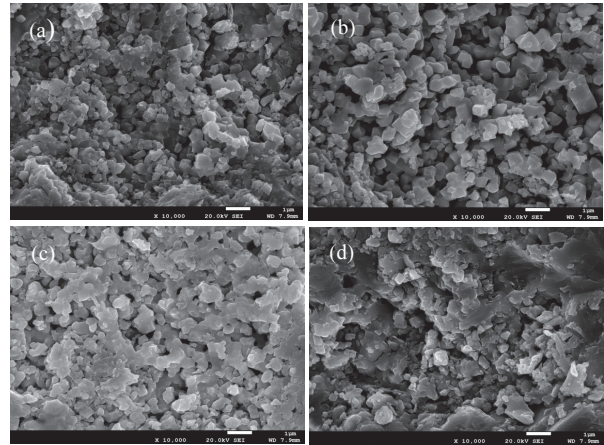


Fig. 2. Microstructure of $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ specimens, (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, and (d) $x = 0.3$.

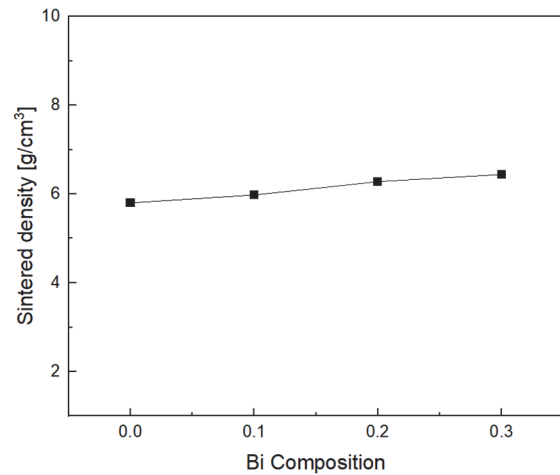


Fig. 3. Density of sintered $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ specimens.

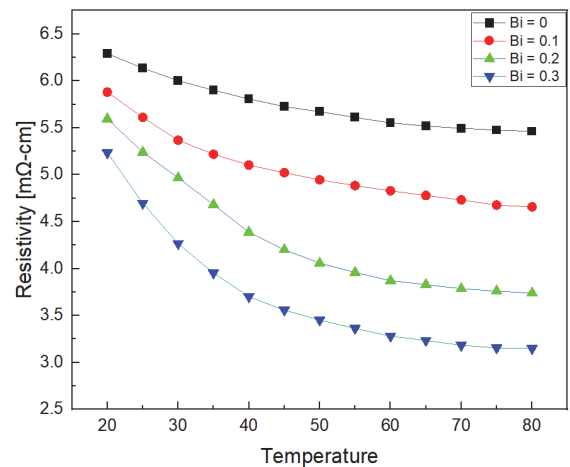


Fig. 4. Resistivity of $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ specimens with variation of temperature.

$$TCR = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} [\%/^{\circ}C]$$

$$B = \frac{\ln(R_1/R_2)}{(1/T_1)-(1/T_2)} [K]$$

Bi 조성비가 증가함에 따라 온도 변화에 따른 저항변화의 민감성을 나타내는 저항 온도계수(temperature coefficient of resistance, TCR)와 두 온도구간 사이에서 저항 변화 곡선의 기울기로서 저항변화의 감도를 나타내는 $B_{25/75}$ -정수 특성이 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 4의 비저항 특성에서 고찰한 바와 같이, $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ 시편의 전기전도 특성은 다결정성 결정입과 결정입계 그리고 치밀도 등 미세구조 특성에 큰 영향을 받으며, Bi의 조성비가 증가할수록 단결정성의 결정립 크기 및 소결밀도의 증가로 인해 온도 변화에 따른 전기저항이 민감하게 영향을 받는 것으로 사료된다. 상온에서 $(La_{0.4}Bi_{0.3}Sr_{0.3})FeO_3$

(1) 시편의 TCR과 $B_{25/75}$ -정수는 각각 $0.43\%/^{\circ}C$, $1,096 K$ 이었다.

(2) 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 반도체적 특성을 나타내는 $(La,Sr)FeO_3$ 계 물질의 전도현상은 전하 캐리어가 결정격자의 변형과의 상호작용에 의해 국부 준위에 분포하며, 열 에너지에 의해 활성화된 전하 캐리어가 산소 8면체 구조를 갖는 Fe-O-Fe의 인접 사이트로 이동하는 전자-포논(electron-phonon)의 상호작용에 의한 small polaron 호핑 전도기구 특성을 나타낸다 [14]. 식 (3)은 small polaron 호핑 모델에 따른 전기 비저항을 나타낸 것이며 [15], 여기서 ρ_a 는 비저항 계수, k_B 는 볼츠만 상수, 그리고 E_a 는 polaron의 활성화에너지이다.

$$\rho(T) = \rho_a T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

온도에 따른 페로브스카이트 단위 격자의 왜곡이 small polaron 호핑전도에 미치는 영향을 고찰하기 위해 그림 6에 $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ 시편의 Bi 조성비에 따른 $\ln(R/T)$ vs $1/T$ 특성을 나타내었다. $x=0.2$ 이상인 시편의 경우 약 $40\sim 45^{\circ}C$ 의 온도범위에서 곡선의 기울기가 변화하는 특성을 나타내었으며, Bi 조성비가 증가함에 따라 저온측의 기울기가 증가하는 경향을 나타내었다. 식 (3)에서 알 수 있듯이 그림 6의 기울기는 활성화에너지를 의미하며, $x=0.2$ 이상의 경우 이온반경이 작은 Bi의 첨가량이 증가함에 따라 단위격자의 왜곡에 의한 전하 캐리어의 포획 준위와 미시적 조성의 불균일성 등의 증가에 기인하여 저온측에서 높은 활성화에너지를 나타낸 것으로 판단된다 [16].

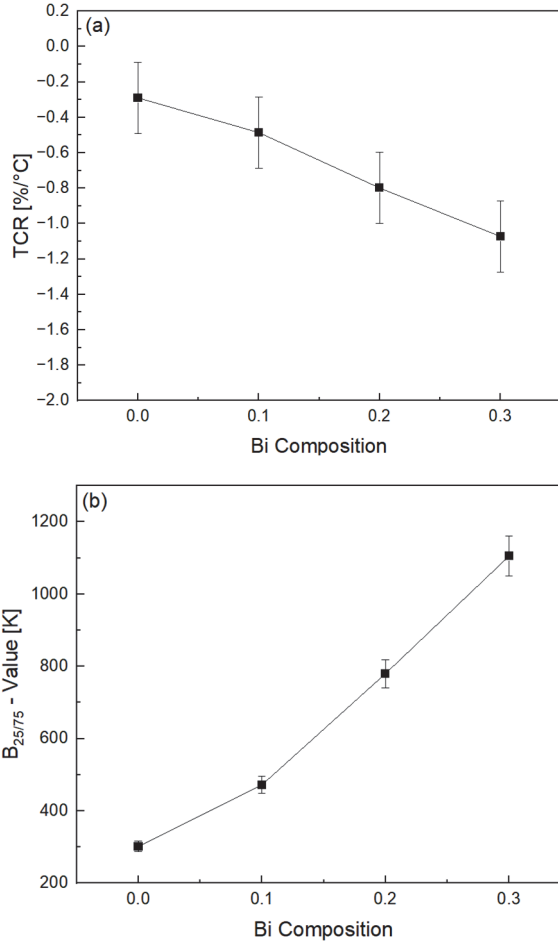


Fig. 5. (a) TCR and (b) $B_{25/75}$ -value of $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ specimens.

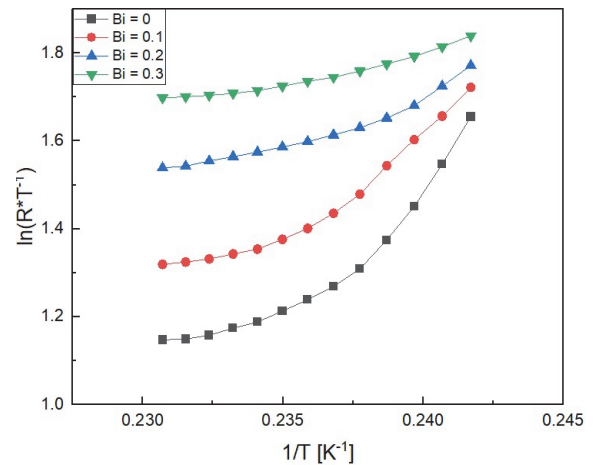


Fig. 6. $\ln(R/T)$ vs $1/T$ curve of $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ specimens.

4. 결론

본 연구에서는 고상 반응법으로 $(La_{1-x}Bi_xSr_{0.3})FeO_3$ 시편을 제작하였으며, Bi 조성비에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하여 온도센서로의 응용 가능성을 고찰하였다. Bi의 조성비가 증가함에 따라 $2\theta=32^\circ$ 부근의 (020) 주피크가 높은 각도로 이동하였으며, 평균 결정립의 크기와 소결밀도는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 반도체적 특성을 나타내었으며, Bi 조성비가 증가함에 따라 비저항의 감소 및 온도에 따른 비저항의 감소율이 증가하는 특성을 나타내었다.

이는 페로브스카이트 $(La,Sr)FeO_3$ 의 A-자리에 이온반경이 다른 불순물을 첨가함에 따라 단위 격자의 왜곡에 의한 small polaron 호핑전도 특성을 제어할 수 있는 것으로 판단된다. 온도변화에 따른 저항변화의 민감성을 나타내는 TCR과 $B_{25/75}$ -정수는 각각 0.43%/°C, 1,096 K의 우수한 특성을 나타내었으며, 이는 실용소자로의 응용이 가능한 것으로 사료된다.

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 (RS-2020-NR049575). This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2021R111A3052426).

REFERENCES

- [1] M. Marezio and P. D. Dernier, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 23 (1971).
doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90155-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90155-3)
- [2] T. Lakshmana Rao, M. K. Pradhan, U. K. Goutam, V. Siruguri, V. R. Reddy, and S. Dash, *J. Appl. Phys.*, **126**, 064104 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5097981>
- [3] W. Biao, Q. Xu, G. Wanbing, L. Zhijun, W. Fang, and Z. Qiuju, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 18744 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.366>
- [4] A. A. Alharbi, A. Sackmann, U. Weimar, and N. Bârsan, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 7317 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01052>
- [5] J. Ma, J.-Q. Yan, S. O. Diallo, R. Stevens, A. Llobet, F. Trouw, D. L. Abernathy, M. B. Stone, and R. J. McQueeney, *Phys. Rev. B*, **84**, 224115 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.224115>
- [6] Y. A. Lee, Y. C. Park, O. Kwon, S. J. Kim, S. Chung, and M. W. Moon, *Environ. Pollut.*, **308**, 119668 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119668>
- [7] H. Laysandra and D. Triyono, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **188**, 012002 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/188/1/012002>
- [8] X. G. Cao and S. P. Jiang, *J. Mat. Chem. A*, **2**, 20739 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1039/c4ta04616a>
- [9] M. A. Gabal, F. Al-Solami, Y. M. Al Angari, A. Awad, A. A. Al-Juaid, and A. Saeed, *J. Mat. Sci.: Mater Electron*, **31**, 3146 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02861-6>
- [10] Z. Shi, F. Gao, J. Zhu, J. Xu, Y. Zhang, T. Gao, and M. Qin, *J. Materiomics*, **5**, 711 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.007>
- [11] Y. Jia, R. V. Chopdekar, E. Arenholz, A. T. Young, M. A. Marcus, A. Mehta, and Y. Takamura, *Phys. Rev. B*, **92**, 094407 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.094407>
- [12] W. Khan, A. H. Naqvi, M. Gupta, S. Husain and R. Kumar, *J. Chem. Phys.*, **135**, 054501 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3615720>
- [13] D. R. Patil and B. K. Chougule, *J. Alloys Compd.*, **470**, 531 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.006>
- [14] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5144 (1995).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.5144>
- [15] S. Ben Abdelkhalik, N. Kallel, S. Kallel, T. Guizouam, O. Peña, and M. Oumezzine, *J. Supercond. Novel Magn.*, **26**, 3171 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10948-013-2291-4>
- [16] W. H. Jung, *Phys. B: Condens. Matter*, **299**, 120 (2001).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00590-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00590-1)