

## Growth and characterization of $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ nanorod

Young Jung Kim<sup>†</sup>

Dept. of Advanced Materials Engineering, SunMoon University, Asan 31460, Korea

(Received February 19, 2016)

(Revised April 4, 2016)

(Accepted April 8, 2016)

**Abstract** The lanthanum oxide nano-rods were grown on the surface of 3 mol% Ytria Partially Stabilized Zirconia ceramic composite which containing Lanthanum-Strontium Manganate,  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$  for the purpose of endorsing the antistatic property. The diameter and the aspect ratio of the nano-rods were greatly changed according to the growing condition. With the optical microscope observation, the nano-rods shining brightly. It was confirmed that the major components of nano-rods is La, and Sr, Mn, Si are minor components by SEM and TEM analyses.

**Key words** Lanthanum oxide nanorods growth

## $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ 나노로드 성장 및 특성 분석

김영정<sup>†</sup>

선문대학교 공과대학 신소재공학과, 아산, 31460

(2016년 2월 19일 접수)

(2016년 4월 4일 심사완료)

(2016년 4월 8일 게재확정)

**요약** 기계적 강도가 우수한 부분안정화 지르코니아(3 mol% Ytria Partially Stabilized Zirconia) 세라믹스의 정전기 방지를 목적으로 LSM 복합 세라믹을 제조하는 과정에서 소결체 표면에서 란타넘산화물을 주조성으로 하는 나노로드의 성장을 확인하였다. 성장조건에 따라 나노로드의 직경 및 종횡비가 크게 변화하였으며, 광학현미경으로 관찰한 결과 입사광의 집속현상으로 밝게 빛나는 나노로드를 확인하였다. SEM 및 TEM으로 관찰한 결과, La를 주성분으로 하며 Sr, Mn 그리고 Si 등이 미량 첨가된 산화물임을 확인하였고, 이들의 외형으로부터 결정상이 잘 발달된 것을 확인하였다.

### 1. 서론

란타넘산화물( $\text{La}_2\text{O}_3$ )은 유전율 27을 갖는 유전체로 4.3 eV의 높은 밴드갭을 가지며, 또한 1.88의 높은 굴절율을 나타내는 육방정계의 결정구조를 갖는다[1-3]. 란타넘옥사이드는 압전재료, 초전도재료, 그리고 열전재료용 기초 소재로서 많은 관심을 받고 있고 있으나, 란타넘산화물은 조해성을 가지고 있어 단독으로 사용되기 보다는 유전체의 유전특성 향상과 광학 유리의 굴절을 조절을 위한 첨가물로 사용되고 있다[4].

란타넘산화물( $\text{La}_2\text{O}_3$ )은 Sr 및 Mn과 함께 Lanthanum-Strontium Manganate,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  화합물을 만들며, 이들은 높은 전기전도 특성을 갖는다. 이러한 이유로 이들

은 이트리아 안정화 지르코니아(8 mol% Ytria Stabilized Zirconia)를 전해질로 하는 통상적인 고체산화물연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)에서 고온의 산화조건 중에서 전기전도를 필요로 하는 경우에 사용되고 있다. LSM(Lanthanum-Strontium Manganate,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ )은 전도성 산화물로 이트리아 안정화 지르코니아와 비교적 높은 연료전지 작동온도까지 지나친 고용체 형성 반응을 하지 않는 것으로 알려져 있고, 이로 인해 고체 산화물연료전지의 전극재료로 사용되고 있다[5-7].

지금까지 발표된 란타넘산화물 나노로드 관련 연구는 제한적이어서 J. Sheng 등[8]이 발표한 열수성장법(Surfactant Assisted Hydrothermal Synthesis)에 의한 나노로드 성장, 그리고 V. Murugan 등[9]이 마이크로웨이브 수열합성법에 의한 란타넘 산화물 휘스커 제조가 있다.

본 연구는 기계적 강도가 우수한 이트리아 부분안정화 지르코니아(3 mol% Ytria Partially Stabilized Zirconia)

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: kimgoogl@gmail.com

세라믹스의 정전기 방지를 목적으로 LSM간 복합 세라믹을 제조하는 과정에서 소결체의 표면에서 성장된 란타늄산화물을 주조성으로 하는 나노 로드들에 대한 것이다. 고상반응을 통해 란타늄산화물 나노 로드들이 성장되는 것을 광학현미경, SEM 및 TEM을 이용하여 확인하였고, 광학현미경을 이용하여 성장된 나노 로드들의 집광현상 및 나노로드의 결정형상 등을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

3 mol% 이트리아 부분안정화 지르코니아(TZ-3Y, Tosoh Co.)의 정전기 제거를 목적으로 전도성을 부여하기 위해  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  분말을 첨가하여 소결하는 과정에서 나노로드의 성장을 확인하였다.

### 2.1. 나노로드 성장

3 mol% 이트리아 부분안정화 지르코니아 분말(TZ-3Y, Tosoh Co.)과  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  분말(Semi Chemical)을 15 wt%의 비율로 통상적인 볼밀링 방법을 통해 12시간 혼합 및 분쇄 후 조립하여 혼합분말을 제조하였다.

체 조립하여 만들어진 과립을 원형 몰드를 이용 단위 면적당  $100 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 직경 8 mm가 되도록 성형하였고, 이들을 대기 분위기에서  $1430^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소결하였다.

소결된 시편의 표면을 최종  $0.05 \mu\text{m}$  다이아몬드 연마제를 이용하여 경면을 준비하였고 충분히 세척하여 오염 물질을 제거하였다. 경면이 연마된 시편을 다시 대기 중에서  $1350^\circ\text{C}$  최대 8시간까지 시간을 바꾸며 열처리하여 소결체 표면에서 나노로드를 성장시켰다.

### 2.2. 나노로드 관찰 및 분석

나노로드 성장된 시편 표면을 LED 백색광원을 사용

하는 광학현미경을 이용 관찰하였다. 또한 동일 부위에 대해 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM 6400, JEOL 6700F)을 이용 나노로드를 관찰 분석하였다. 조립된 분말을 성형 소결하여 외경 3 mm 내경 0.7 mm를 갖는 TEM 관찰용 시편을 제조하였다. 제조된 시편 두께를 0.2 mm로 연마하였고 내경을 아울러 연마한 후 나노로드 성장조건에서 열처리 하여 내경 원주 상에 나노로드를 성장시켰다. 이들 시편에 대해 투과전자현미경(TEM, FEI Tecnai G2-20, 200 KV)을 이용 관찰 및 EDS 성분 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 나노로드 최적 성장 조건

$1300^\circ\text{C}$ 부터  $1430^\circ\text{C}$  구간까지 나노로드의 성장이 양호하였으며,  $1350^\circ\text{C}$  온도 구간에서 높은 형상비를 갖는 광학 현미경 관찰이 가능한 나노로드가 성장하는 것을 확인하였다. 본 연구는 성장된 나노로드의 광학특성에 관점을 두고 진행되어 광학현미경 관찰이 양호한 실험조건을 선택하여 진행하였다. 통상적인 란타늄산화물의 경우 공기 중에 노출되는 경우 수분을 흡수하는 조해성을 가지고 있으나, 성장된 나노로드의 경우 장시간 보관하여도 형상의 변화가 일어나지 아니하는 안정한 특성을 확인하였다.

3 mol% 이트리아 부분안정화 지르코니아 분말에 혼합되는 LSM의 첨가량의 변화에 따라 성장된 나노로드의 밀도 변화가 관찰되었으나, 나노로드의 성장이 시편표면 전체에서 균질하게 이루어지지 않아 정량적인 비교는 불가하였다. LSM 분말 첨가량을 늘림에 따라 나노로드의 성장밀도가 증가되어 실험에서는 첨가량을 15 wt%로 고정하여 진행하였다.

직경 8 mm의 시편 내에서도 나노로드의 성장이 균질하지 아니하였다. 나노로드 성장은 Fig. 1에 나타낸 바

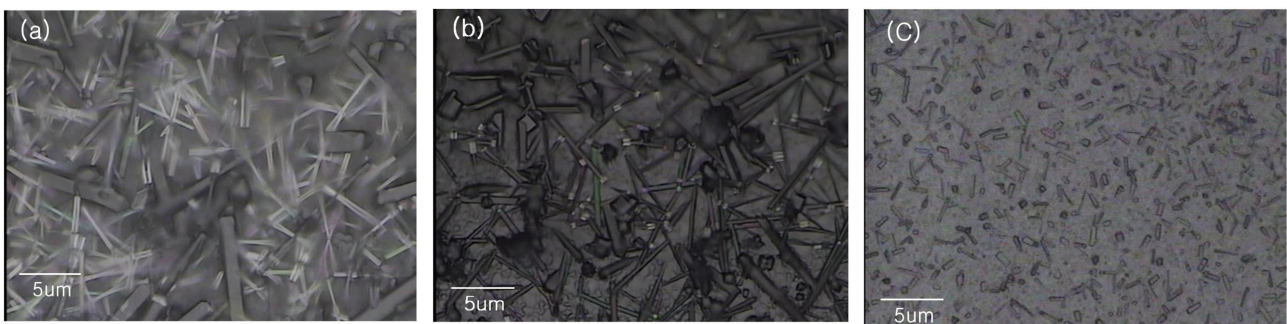


Fig. 1. Micrographs of  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods with various shape. (a) Shining brightly in whole lods, (b) shining brightly in the end of lods, and (c) low aspect ratio lods which do not show any bright spot.

와 같이 확연히 구분되는 양상을 보였다. 즉 400 nm 이하의 비교적 작은 직경과 높은 형상비의 나노 로드(Fig. 1(a)), 1  $\mu\text{m}$  이하의 직경을 갖는 나노 로드(Fig. 1(b)) 그리고 1  $\mu\text{m}$  이상의 직경과 낮은 형상비로 성장된 나노 로드(Fig. 1(c))를 갖는 그룹으로 나누어 볼 수 있다.

재현성이 좋지 않은 원인으로 소결 중 로내 불순물 등과 관련 있을 것으로 추정하며, 특히 로 내부 오염물로 잔존할 수 있는 저융점 산화물이 영향을 주는 것으로 추정하고, 이에 대한 검증 실험을 진행하였으나 통상적인 분석 방법으로 검출이 불가하였다. VLS(Vapor-Liquid-Solid growth)에 의한 성장[10]으로 추정되어 나노 로드 성장 선단 부위에 대해 조성분석을 하였으나 유의미한 결과를 얻을 수 없었다. 일부 나노 로드의 성장 끝단 형상으로부터 VLS 성장 기구로 성장하였음을 판단할 수 있다.

### 3.2. 나노 로드 광학현미경 관찰

직경이 수백 nm 이하인 나노 로드에서는 녹색, 자주색, 노란색 그리고 백색의 발광이 Fig. 1(a) 또는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 나노 로드 전체에서 발생하는 것을 확인하였다. 그러나 직경이 굵어져 500  $\pm$  100 nm 이상인 경우, 발광은 나노 로드의 끝단에서 또는 드물게는 나노 로드의 중간 마디에서 백색 발광이 발생하는 것을 확인하였다. 또한 매우 낮은 빈도로 노란색, 자주색의 발광 나노 로드도 관찰되었다. 발광에 대한 원인으로 나노 로드의 직경이 가시광선 특정 파장과 일치하는 경우, 이에 해당하는 색을 발현할 가능성과 란타넘산화물 내에 투입된 불순물의 작용에 의한 포토루미네스스(PL, photoluminescence) 현상 중 하나로 판단하고 있다. 그러나 가시광선 파장과 직경간의 관계는 광학현미경과 전자현미경 관찰결과를 비교하는 것이 불가하였으며, PL 실험의 경우 나노 로드의 양이 적어 유의미한 결과를 얻을 수 없었다. Fig. 1(a)에서 백색의 밝은 평행한 두 줄(또는 한 줄)은 하나

의 나노 로드로부터 굴절되어 나타난 현상으로 나노 로드의 성장이 시편 표면에서 공간으로 이루어지는 경우 나타난다. 그러나 Fig. 1(b)의 경우 나노 로드 표면에서 누워 성장하여 Fig. 1(a)와 같은 광학적 거동을 하지 아니하고, 다만 끝단에서 굴절에 의한 밝은 빛을 띠고 있다. 가시광선 파장 영역 또는 그 이상 굵기를 갖는 나노 로드에서 나타나는 밝게 빛나는 현상은 란타넘산화물 나노 로드의 높은 굴절율로부터 기인하는 것으로 추정된다. 나노 로드 800 nm 이상 굵은 경우 직경대 길이 형상비가 3 이하로 낮았고 또한 성장은 표면을 따라 이루어진 경우 밝게 빛나는 현상은 관찰되지 아니하였다.

나노 로드 끝단 또는 공간으로 성장한 란타넘산화물 나노로드의 밝은 빛을 내는 현상은 란타넘산화물의 높은 굴절율에 의한 광학적인 현상으로 추정된다. 성장된 나노로드가 주변과 접촉 없이 노출된 경우 나노 로드 입사된 빛이 나노 로드의 결정면에서 반사되고 특정 면에서 재 방출되어 해당부위에서 밝은 빛을 내는 현상을 나타내는 것으로 추정된다. 즉 나노 로드의 결정성장 면과 란타넘산화물의 높은 굴절율로부터 기인한 현상으로 추정된다. 나노 로드 성장에 대한 재현성을 확보하여 충분한 양의 나노 로드를 확보하는 경우 밝게 빛나는 현상 및 색 발현에 대한 명확한 설명이 가능할 것으로 판단한다.

### 3.3. 주사 및 투과 전자 현미경 관찰

Fig. 3에 밝게 빛나는 나노 로드 부위에 대한 광학 현미경 사진과 SEM 사진을 나타내었다. 광학현미경에서는 발광 및 비발광 나노 로드를 확연히 구분할 수 있으나, 전자현미경을 이용한 관찰에서는 외관상 차이점을 발견할 수 없다. 주변과 접촉하지 아니하고 성장한 나노로드의 경우 높은 굴절율로 인해 마치 발광하는 것과 같이 보이는 것으로 생각된다.

Fig. 4에 다양한 형상의 나노 로드 성장 끝단 주사전

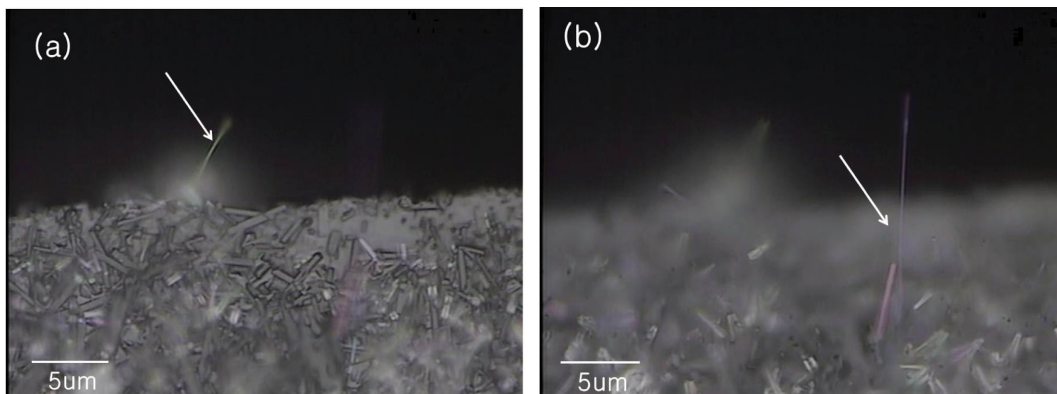


Fig. 2. Optical micrograph of yellow (a) and (b) purple color  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods under white light source.

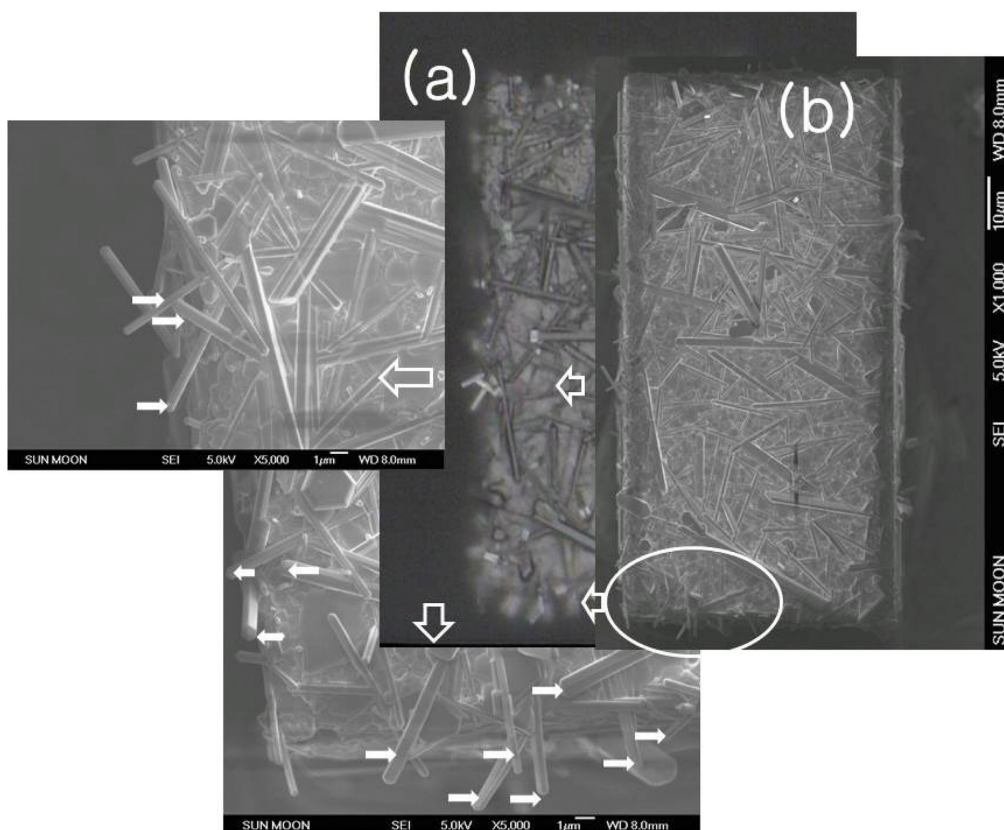


Fig. 3. Optical micrograph of (a) scanning electron micrograph of (b), and enlarged micrograph of shiny  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods. Solid arrows indicate the shiny  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods.

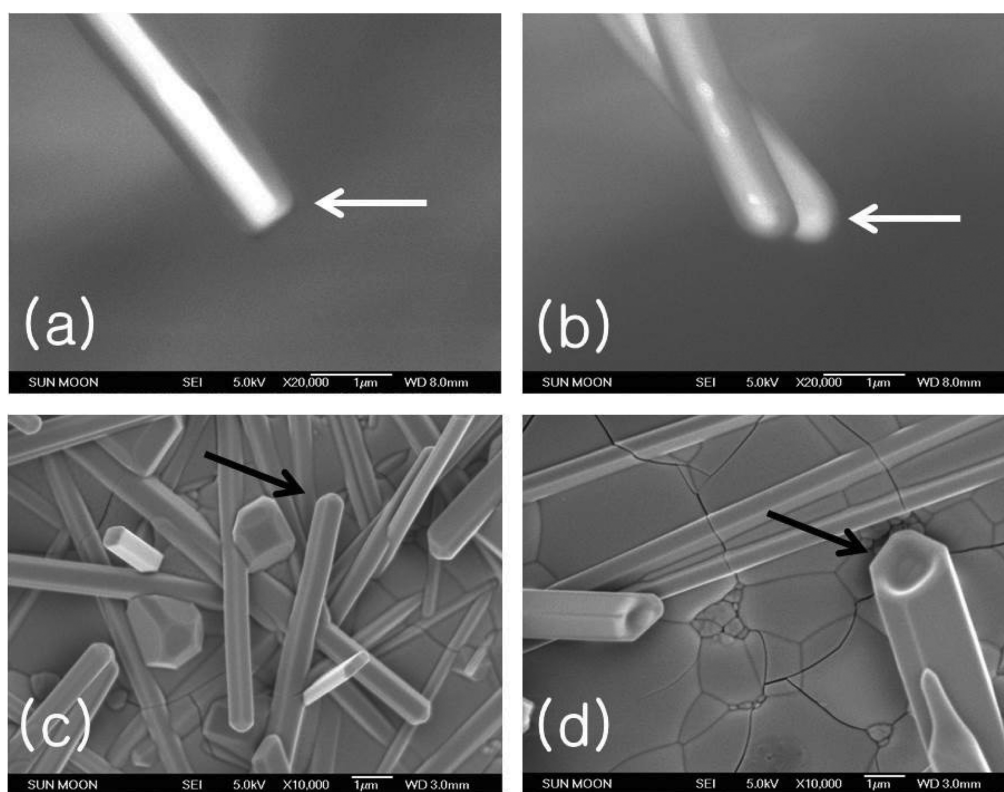


Fig. 4. SEM micrographs of various growth front end of nanorods. (a) flat shape, (b) and (c) convex shape, and (d) concave shape.

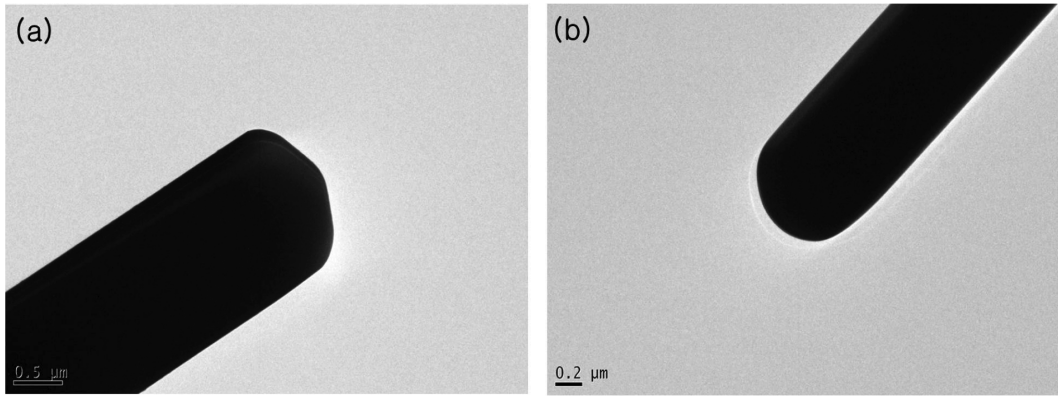


Fig. 5. TEM micrographs with (a) faceted and (b) round Front end of nanorods.

자현미경 사진을 나타내었다. 평탄한 형상(Fig. 4(a)), 볼록한 형상과(Fig. 4(b), (c)) 그리고 오목한 형상(Fig. 4(d)) 등 다양한 성장 끝단을 확인할 수 있다. 이는 나노로드 결정 성장 방식 차이에서 기인하는 것으로 사료되며, 이에 대한 추가 연구가 진행 중이다. 이러한 끝단 형상과 나노로드가 밝게 빛나는 현상과는 무관한 것으로 다수의 광학 관찰 사진과 SEM 관찰 사진과의 비교에서 확인하였다.

이러한 성장 양상의 차이를 나타내는 실험인자를 확인하기 위해 다수의 실험을 반복 진행하였으나, 성장 재현성 불량으로 유의할만한 실험결과를 얻지 못하였다.

나노로드의 직경이 전자빔이 투과하기에는 너무 두꺼워 STEM 모드로 형상만을 관찰할 수 있었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 수백 nm 직경의 나노로드의 경우 Fig. 4. SEM 관찰결과와 동일하며 성장 끝단이 볼록한 경우 결정면으로 발달하여 Fig. 5(a)와 같은 형상 그리고 둥그스런 둥 형상으로 등방성으로 발달한(Fig. 5(b))

구조를 갖는 것을 확인하였다. 형상이 불균질한 것이 성장 재현성이 부족한 것과 연관이 있는 것으로 판단하고 있다. 성장 조절 인자를 명확히 규명하는 경우 재현성이 증진될 것이며 이에 따라 성장된 나노로드의 외관이 일관성을 갖게 될 것으로 예측된다.

#### 3.4. 주사 및 투과 전자현미경을 이용한 성분 분석

SEM에 부착되어 있는 EDS 분석기를 통해 나노로드가 란타넘 산화물을 주성분으로 하며 Sr, Mn, Zr 등의 미량원소를 포함하는 것을 확인하였다. 분석결과를 Table

Table 1  
SEM-EDS analysis results of  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods

Atomic %	La	Zr	Si	Sr, Mn	O
Sample 1	23.8	0	13.9	7.5	54.8
Sample 2	28.2	5.8	0	1.3	63

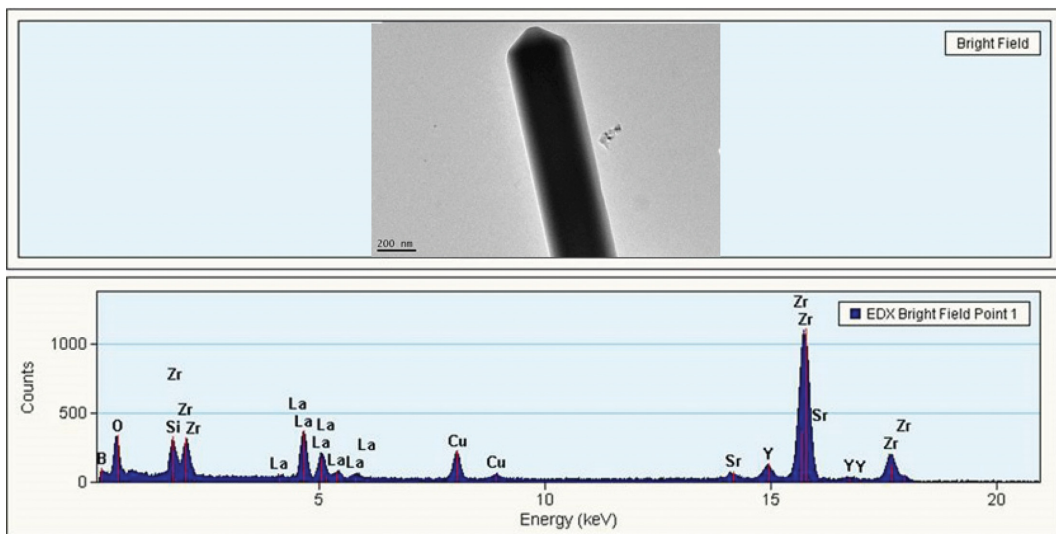


Fig. 6. TEM EDS analysis on the front end of  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods.

에 나타내었다. 나노 로드들의 성장이 불규칙하여 프로브와의 측정하려는 나노 로드들의 위치에 따른 변수 등으로 인해 분석 결과 성분의 큰 편차를 보이고 있으나 La를 주성분으로 하며 Zr 및 Sr을 함유하는 조성임을 확인하였다.

투과전자현미경에 부착된 EDS를 이용 동일한 분석 실험을 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. SEM EDS의 분석결과와 일치하여 La를 주성분으로 하며 Sr, Mn 그리고 Si 등이 미량 첨가된 산화물임을 확인할 수 있으나 투과전자현미경 샘플 홀더와 TEM 샘플의 구조적인 한계로 높은 신뢰도의 정량 분석 결과를 얻을 수 없었다. 즉 0.2 mm 두께, 외경 3 mm 시편 중심에 0.7 mm의 구멍이 관통된 링 형태의 시편을 가공하여 나노 로드 성장 시킨 후 TEM을 관찰하였다. 성장된 나노 로드들의 성장 방향이 불규칙하여 TEM 샘플 홀더 내에서 전자빔의 방향에 수직으로 배향시키는데 한계가 있어 분석 정밀도에 한계가 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

란타넘산화물( $\text{La}_2\text{O}_3$ )을 주성분으로 하는 나노 로드들이 3 mol% 이트리아 부분안정화 지르코니아 분말과  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  분말의 혼합 소결체 제조과정 중 소결체의 표면에서 성장하는 것을 관찰하였다. 소결체를 1350°C에서 8시간 유지시켜 직경 1  $\mu\text{m}$  이하의 굵기 및 다양한 형상비를 갖는 란타넘산화물 나노 로드들을 성장시켰다. 전자현미경을 이용한 성분 분석 결과 출발물질에 함유되어 있던 Sr, Zr 등이 불순물로 함유된 것을 확인하였다. 란타넘산화물 나노 로드들을 광학현미경으로 관찰하는 경우 백색 발광이 관찰되었다. 이는 소재 자체의 높은 굴절율로 인한 현상으로 이해되며 드물게 녹색, 자색, 그리고 노란색을 갖는 나노 로드들이 관찰되었다. SEM을 통한 외관 관찰 및 TEM을 통한 관찰 결과 성장 결정성이 잘 발달된 것을 확인할 수 있었으며, 나노 로드 성장 끝단의 표면 형상이 오목, 볼록 그리고 평탄한 면 등 다양

한 형상인 것을 확인하였다. 백색 발광에 대한 이해가 이루어지는 경우 란타넘산화물 자체의 높은 굴절 특성으로 인해 다양한 광학적 응용이 가능할 것으로 사료된다.

#### References

- [ 1 ] S.S. Kale, K.R. Jafhav, P.S. Patil, T.P. Gujar and C.D. Lokhande, "Characterization of spray-deposited lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) thin films", *Mater. Lett.* 59 (2005) 3007.
- [ 2 ] Y.H. Wu, M.Y. Yang, A. Chin, W.J. Chen and C.M. Kwei, "Electrical characteristics of high quality  $\text{La}_2\text{O}_3$  gate dielectric with equivalent oxide thickness of 5 Å", *IEEE Electron Device Lett.* 21 (2008) 341.
- [ 3 ] W.C. Koehler and E.O. Wollan, "Neutron-diffraction study of the structure of the A-form of the rare earth sesquioxides", *Acta Cryst.* 6 (1953) 741.
- [ 4 ] G. He, Z. Sun and Y. Zhao, "ch6. Hygroscopic Tolerance and Permittivity Enhancement of Lanthanum Oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) for High- $k$  Gate Insulators", in *High-K Gate Dielectric for CMOS Technology*, G. He and Z. Sun Ed. (Wiley-VCH, 2012) p. 185.
- [ 5 ] G. Stochniol, E. Syskakis and A. Naoumidis, "Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 929.
- [ 6 ] G.C. Kostoglou, G. Tsiniarakis and C. Ftikos, "Chemical reaction of perovskite oxide SOFC cathodes and Yttria-stabilized zirconia", *Solid State Ionics* 135 (2000) 529.
- [ 7 ] M. Backhaus-Ricoult, "Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes", *Solid State Ionics* 01 177 (2006) 2195.
- [ 8 ] J. Sheng, S. Zhang, S. Lv and W. Sun, "Surfactant-assisted synthesis and characterization of lanthanum oxide nanostructures", *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9565.
- [ 9 ] A.V. Murugan, A.K. Viswanath, B.A. Kakade, V. Ravi and V. Saaminathan, " $\text{Eu}^{3+}$  doped lanthanum oxide nanowhiskers: microwave hydrothermal synthesis, characterization and photoluminescence properties", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 3974.
- [ 10 ] R.S. Wagner, "VLS mechanism of crystal growth", in *Whisker Technology*, A.P. Levitt, Ed. (Wiley, New York, 1970) p. 47.