

## 페로브스카이트 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 재료의 열전 특성에 미치는 열처리 효과

양수철\*

동아대학교 화학공학과

(2017년 6월 18일 접수 : 2017년 8월 23일 수정 : 2017년 8월 24일 채택)

## Thermal Treatment Effect on Thermoelectric Characteristics of Perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Su-Chul Yang\*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received June 18, 2017 : Revised August 23, 2017 : Accepted August 24, 2017)

### 초 록

본 연구에서는 밀도범함수법 (DFT; Density Functional Theory) 기반의 제일원리 계산을 통해 페로브스카이트  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (LCMO) 재료의 열전 특성에 미치는 열처리 효과를 조사하고 실험을 통해 확인해 보았다. 시뮬레이션을 통해 얻어진 열전 파워팩터 (PF; Power Factor) 값은 열처리 온도가 올라감에 따라 증가하는 현상을 보였으며, 1100 K에서 높은 PF 값 ( $S^2\sigma = 566 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ )을 나타내었다. 해당 PF 열전 특성 값은 전기전도도 (Electrical Conductivity) 값의 향상보다는 지백계수 (Seebeck Coefficient)의 향상에 더욱 우세한 영향을 받은 것으로 확인되었으며, 실험을 통해 각각의 열전 특성들에 미치는 영향성을 확인하였다. 수열합성법을 통해 합성된  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  재료를 가지고 600K ~ 1100K의 온도 조건에서 열처리 공정을 진행했으며, 이후 XRD (X-ray Diffraction) 분석과 SEM (Scanning Electron Microscope) 분석을 통해 재료의 특성을 분석하였다. 결과적으로 사방정계 구조를 가지는 페로브스카이트 LCMO 재료는 900K 이상에서 16~19 nm의 작은 결정 크기를 가지고 있음을 확인했으며, 이를 통해 열처리 온도의 증가가 열전 주요 특성인 전기전도도와 지백계수 값을 각각 향상시킬 수 있음을 밝혔다.

**Abstract :** In this study, thermoelectric characteristics of perovskite  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (LCMO) nanomaterials were investigated by theoretical simulation and experimental analysis. Thermoelectric power factors calculated by DFT simulation were gradually enhanced as increase in annealing temperature. Maximum power factor was obtained with high magnitude of  $S^2\sigma = 566 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$  at 1100 K through a dominant improvement of Seebeck coefficient compared with electrical conductivity. Experimentally, the LCMO nanomaterials were hydrothermally synthesized and then treated by post thermal annealing with temperature variation. X-ray diffraction and SEM analysis illustrated that LCMO exhibited orthorhombic perovskite structures with small grain size of 16~19 nm over 873 K. The results directly confirmed that improvement of crystallinity and decrease of mean grain size given by post thermal annealing lead to enhancements of electrical conductivity and Seebeck coefficient, respectively.

**Keywords :** Perovskite, Thermoelectric, DFT Simulation

\*E-mail: scyang@dau.ac.kr

## 1. 서 론

열전 소재는 온도 구배로부터 전기를 발생하는 지백 효과 (Seebeck Effect)를 나타냄으로서 지속 가능한 에너지 원으로서 꾸준히 개발되고 있으며, 열 센서나 적외선 탐지기 또는 전기 발생기와 같은 넓은 산업 범위에서 다양하게 응용되고 있다. 열전 성능지수 (ZT)는 아래와 같이 물질의 특성에 의해서 결정되며, 각각의 파라미터들을 최적화하는 것이 매우 중요하다.<sup>1</sup>

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{PF}{\kappa} T$$

여기에서,  $S$ 는 지백계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\kappa$ 는 열 전도도,  $T$ 는 온도, 그리고  $S^2 \sigma$ 는 파워팩터를 나타낸다. 해당 열전 파라미터들은 서로 상보적인 관계를 가지고 있어 열전 성능지수가 뛰어난 소재 개발에 방해하는 요인으로 작용되어 왔다.

2000년 이전까지 주로 연구된 열전 소재 재료는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SiGe}$  계열로 열전 성능지수가 1 정도에 불과하고, 해당 재료들이 가지고 있는 인체 유해성 및 희소성은 열전소재를 상업화 하는데 있어서 큰 문제를 야기하였다.<sup>2-6</sup> 게다가 전기전도성과 지백계수는 심각한 감결합 관계를 가지고 있어, 열전 성능지수를 향상시키기가 매우 어려웠다.<sup>1</sup> 하지만, 2000년 이후로 나노 물질에 대한 연구들이 활발해지면서 양자 제한 효과 (Quantum Confinement Effect)를 이용하여 높은 열전 성능지수를 얻을 수 있는 것이 밝혀졌으며, 이를 통해 열전 현상에 대한 연구가 더욱 활발해지기 시작하였다.<sup>7,8</sup> 2010년 이후로  $\text{ABO}_3$  화학구조를 가지는 페로브스카이트 물질의 열전 특성에 관한 연구가 진행되었으며, 열전 소재의 조성에 따라 전기적인 특성들이 쉽게 조절되는 것을 확인함으로써 열전 소재로서의 응용 가능성을 보여주었다.<sup>7,9</sup> 현재까지 연구된 페로브스카이트 구조의 열전 소재 중 하나인  $\text{LaMnO}_3$  벌크 세라믹 소재는 A 사이트에 La 대체 이온 도핑 조건을 최적화시켜 높은 열전 성능지수를 보여주었다.<sup>3,10,11</sup> 하지만, 상업화 경쟁력을 갖춘 페로브스카이트 열전소재 개발을 위해서는 나노 스케일에서의 열전특성에 관한 연구를 통해 지백계수의 향상이 요구되어진다.<sup>7,12</sup>

본 연구에서는  $\text{LaMnO}_3$  조성의 A 사이트에 Ca가 도핑되어있는  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (LCMO)의 열전 특성 값 (전기전도도, 지백계수, 파워팩터)들이 각각 열처리 온도와 어떤 연관성을 가지고 있는지를 밀도범함수법 (DFT; Density Functional Theory) 기반의 제일원리 계산을 통해 확인하였다. 또한 실험을 통해

열처리 된 LCMO 나노입자의 결정성 분석과 표면 분석을 통해 각각의 열전 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시뮬레이션

열전 특성 값 (전기전도도, 지백계수, 파워팩터)들은 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)을 이용한 밀도범함수법 (DFT; Density Functional Theory)을 통해 계산하였다.<sup>13</sup>  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (LCMO)의 결정구조는 사방정계의 페로브스카이트로 결정했으며, 격자 상수는  $a = 5.476\text{\AA}$ ,  $b = 7.524\text{\AA}$  and  $c = 10.893\text{\AA}$  격자 부피는  $V = 448.88\text{\AA}^3$ 로 정하였다. 에너지 컷오프는 에너지 수렴을 목적으로 평면파 확장 방향으로 350eV를 주었다.<sup>14,15</sup> 감마 중심들은  $3 \times 2 \times 2$  k-포인트 메시 (k-스페이스는  $0.5/\text{\AA}$ ) 그리고 전자 반복 수렴은  $10^{-5}$  eV 그리고 상호 스페이스 투영 오퍼레이터를 사용하였다.<sup>16</sup> 전자 스핀과 자기 극성은 고려하지 않았다. 300 K 에서 1100 K 사이의 온도에서 9개 포인트를 지정하여 화학퍼텐셜에 따른 전기전도성, 지백계수, 파워팩터를 분석하였다.

### 2.2 합성 및 열처리

LCMO를 합성하는데 있어서  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.9\%$ , SIGMA-ALDRICH),  $\text{CaCO}_3$  (99.0%, Alfa Aesar),  $\text{HNO}_3$  (0.1N, Alfa Aesar),  $\text{KMnO}_4$  ( $\geq 99.9\%$ , SIGMA-ALDRICH),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ , SIGMA-ALDRICH)를 원료 물질로 사용하였다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$ 를  $\text{HNO}_3$  용액에 넣고 800 rpm 에서 10분간 스테어링을 진행하였다.  $\text{KMnO}_4$ 와  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 상기 용액에 넣고 800 rpm 에서 30 분간 스테어링을 진행하였다. 해당 복합 용액의 pH를 KOH (0.5 N, SIGMA-ALDRICH)를 이용하여 14로 조절한 후 테프론 코팅된 용기에 넣고 200°C 조건에서 2시간 수열 합성을 진행하였다. 수열 합성된 LCMO파우더는 증류수와 HPLC 에탄올을 이용하여 클리닝 후 80°C 조건에서 24 시간 건조하였다.<sup>17</sup> 열처리는 박스형 전기로에서 온도 범위를 조절 (600 K ~ 1100K)하여 진행하였다.

### 2.3 결정성 및 표면 분석

열처리된 LCMO의 결정구조 확인과 표면 분석은 각각 X-ray diffraction (XRD, Rigaku MiniFlex600 with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation)과 Scanning Electron Microscopy (SEM, JSM-6700F) 기기를 이용하여 수행하였다. 열처리된 LCMO의 결정 크기는 반치전폭 (FWHM; half maximum) 법을 이용하여 계산하였다.

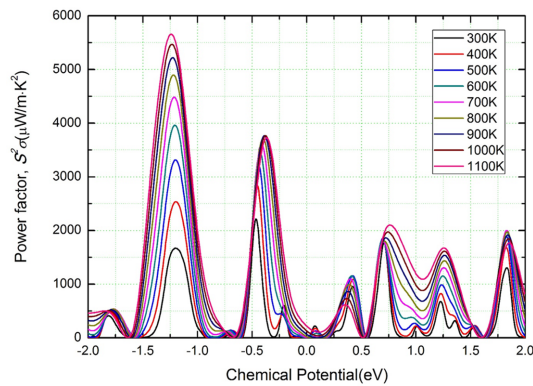


Fig. 1. Thermoelectric power factors of LCMO with respect to chemical potential.

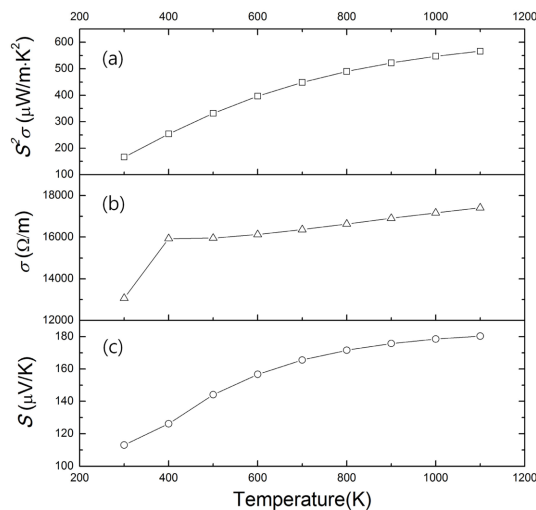


Fig. 2. Temperature dependent thermoelectric characteristics; (a) power factor, (b) electrical conductivity, (c) Seebeck coefficient.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 화학퍼텐셜 변화에 따른 페로브스카이트 LCMO의 열전 파워팩터 값을 나타내는 것으로, 낮은 상태의 화학퍼텐셜에서 높은 열전 특성을 보이며 이를 통해 700 K 이상의 조건에서 p 형 반도체 특성이 우세하게 나타남을 알 수 있다.<sup>18</sup> 특히 -1.5 eV ~ -1 eV 사이의 화학퍼텐셜 조건에서 온도 별로 나타내는 열전 특성을 확인해 보면, 온도가 높아질수록 파워팩터의 증가 폭은 줄어들고 낮은 화학퍼텐셜 방향으로 피크가 이동 되는 것을 알 수 있다. 해당 파워팩

터 특성은 전기전도도와 지백계수 값으로 결정되어지며, Fig. 2에서 나와 있는 온도에 따른 열전 특성 값들의 비교를 통해 상호 영향성을 확인하였다.

Fig. 2는 온도에 따른 파워팩터  $S^2\sigma$ , 전기전도도  $\sigma$ , 지백계수  $S$ 의 열전 특성을 나타낸 것으로, 온도가 증가함에 따라 세가지 열전 특성들이 모두 향상됨을 알 수 있다. 온도 증가에 따른 전기전도도 값의 변화는 일반적인 반도체 특성을 보이며, 400 K에서 전기전도도 값이 급격하게 증가했지만 이후로 낮은 기울기로 전기전도도가 증가하는 현상이 나타났다. 온도에 따른 지백계수 값의 변화는 물질의 크기에 매우 의존하는 특성으로써, LCMO 조성에 주입되는 열 에너지가 증가함에 따라 점점 더 작은 크기의 결정이 형성되어 지백계수 값이 향상되는 것으로 판단된다. 최고의 파워팩터 값은  $S^2\sigma = 566 \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$  로 1100 K의 온도에서 얻어지는 전기전도도  $\sigma = 17412 \text{ S/m}$ 와 지백계수  $S = 180 \mu\text{V/K}$ 에 의해 결정되었다. 특히 열처리가 되지 않은 300 K 조건에서의 LCMO를 기준으로, 1100 K에서의 LCMO는 전기전도도의 증가 폭 ( $\Delta\sigma = +133\%$ )에 비해 지백계수 증가 폭의 증가 폭 ( $\Delta S = +254\%$ )이 약 2배 정도 높은 것을 확인되며, 이는 전기전도도의 향상에 비해 지백계수의 향상이 고온에서의 파워팩터 값에 주요한 영향을 미치는 것을 직접적으로 보여준다.

Fig. 3은 열처리 된 LCMO의 결정성을 분석한 XRD 결과로서, 900 K 이상의 온도 조건에서는 결정성을 형성하는데 충분한 에너지를 얻음으로써 페로브스카이트 구조가 형성되는 것을 보여준다. 하지만  $2\theta = 30^\circ \sim 34^\circ$ 영역에서 나타나는 이차적인 피크로부터 완벽한 페로브스카이트 구조는 형성하지 못했음을 알 수 있으며, (200) 피크를 노말라이징한 XRD 결과인 Fig. 3(g)로 부터 온도가 증가함에 따라 이차적인 피크는 점점 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 또한 온도가 높아짐에 따라 스트레스와 완화 메커니즘에 의해 (200) 피크가 약  $0.2^\circ$  오른쪽으로 시프트 되는 것을 확인하였다.<sup>19</sup> 해당 온도 증가에 따른 결정성의 향상은 Fig. 2(b)에서 보여지는 전기전도도 특성의 향상에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 600 K ~ 1100 K에서 열처리된 LCMO 샘플의 SEM 분석 결과로 LCMO의 표면 이미지를 통해 형상 및 결정 크기를 확인하였다. 800 K 까지의 온도 조건에서는 불규칙적인 형상을 가지지만, 900 K 이상의 온도 조건에서는 구형의 모양을 가지면서 16~19 nm의 결정 크기를 가지는 것을 알 수 있다. 나노 물질의 저차원 결정 크기 영향을 통해 향상된 지백계수 값을 확보하는 연구들이 많이 보고되었으며, 페로브스카이트 LCMO의 경우 900K 이상의 온도조건에서 20 nm 이하의 작은 결정 크기를 형성함으로써

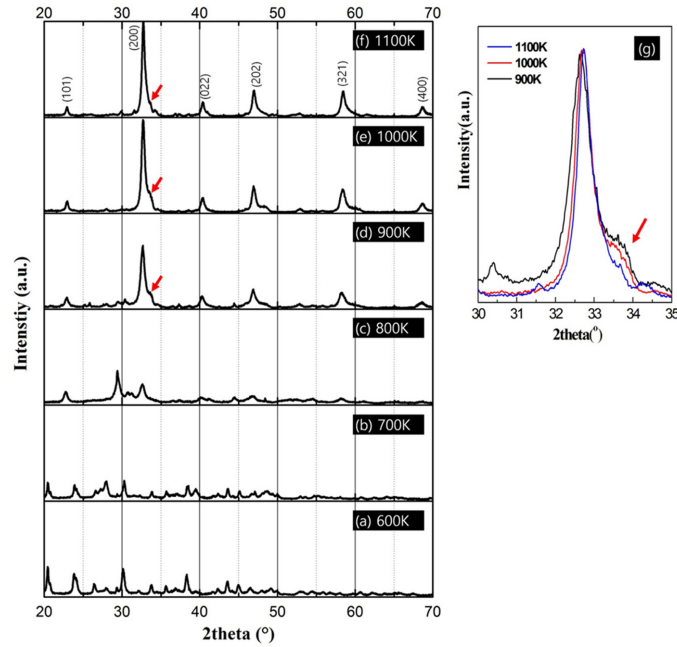


Fig. 3. X-ray diffractions of LCMO ceramics annealed under temperature conditions of 600 K ~ 1100 K. (a) 600K, (b) 700K, (c) 800K, (d) 900K, (e) 1000K, (f) 1100K.

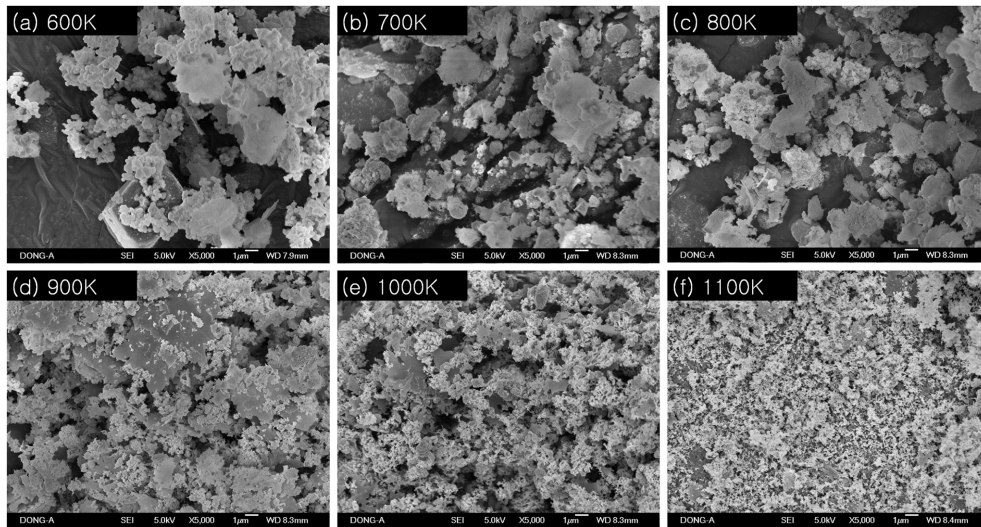


Fig. 4. SEM images of LCMO ceramics annealed under temperature conditions of 600 K ~ 1100 K. (a) 600K, (b) 700K, (c) 800K, (d) 900K, (e) 1000K, (f) 1100K.

높은 지백계수를 나타내는 것으로 판단된다.<sup>7,12</sup>

본 논문에서는 페로브스카이트 LCMO의 열전특성 시뮬레이션 결과와 실험 결과를 복합적으로 비교 분석함으로써, 온도 변화에 따라 매우 넓은 범위의 열전

특성 값을 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 게다가 금속기반 열전소재의 전기전도성과 지백계수 사이에서 나타나는 심각한 감결합 현상을 페로브스카이트 소재에서는 극복할 수 있는 가능성을 확인하였다. 특히

온도에 따른 페로브스카이트의 결정 구조와 물질 크기 변화는 최적의 열전 특성 값을 확보하는데 있어서 매우 중요한 파라미터로써, 향후 다른 조성의 페로브스카이트 소재를 설계할 때 고려해야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 밀도범함수법 기반의 제일원리 계산을 통해 페로브스카이트  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  재료의 열처리 온도에 따른 열전 특성을 분석하고 실험적으로 검증하였다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 열전 파워팩터 특성은 지속적으로 증가했으며, 1100 K에서 전기 전도도와 지백계수의 복합적인 향상을 통해 제일 높은 파워팩터 특성 값 ( $S^2\sigma = 566 \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ )을 나타내었다. 실험적으로 합성한 LCMO 샘플의 결정성 분석을 통해 열처리 온도가 높아질 수록 완벽한 페로브스카이트 구조가 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 900 K 이상의 온도 조건에서는 16 nm ~ 19 nm의 매우 작은 결정 크기를 가지고 있음을 밝혀졌다. 해당 실험 결과를 통해 본 연구에서 시뮬레이션 한 결과가 실험적으로도 같은 경향성을 나타냄을 확인 할 수 있었으며, 열전 소재로서 페로브스카이트 나노 물질의 가능성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. W. S. Liu, X. Yan, G. Chen, and Z. F. Ren, *Nano Energy*, **1**, 42-56 (2012).
2. J. F. Li, W. S. Liu, L. D. Zhao, and M. Zhou, *Npg Asia Materials*, **2**, 152-158 (2010).
3. M. Culebras, R. Toran, C. M. Gomez, and A. Cantarero, *Nanoscale Research Letters*, **9**, 415 (2014).
4. X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, and X. B. Zhang, *Applied Physics Letters*, **86**, 062111 (2005).
5. J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, *Science*, **321**, 554-557 (2008).
6. A. J. Minnich, H. Lee, X. W. Wang, G. Joshi, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, and D. Vashaev, *Physical Review B*, **80**, 155327 (2009).
7. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, *Advanced Materials*, **19**, 1043-1053 (2007).
8. T. E. Humphrey and H. Linke, *Physical Review Letters*, **94**, 096601 (2005).
9. S. Hebert, D. Berthebaud, R. Daou, Y. Breard, D. Pelloquin, E. Guilmeau, F. Gascoin, O. Lebedev, and A. Maignan, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **28**, 013001 (2016).
10. P. Jha, T. D. Sands, P. Jackson, C. Bomberger, T. Favaloro, S. Hodson, J. Zide, X. F. Xu, and A. Shakouri, *Journal of Applied Physics*, **113**, 193702 (2013).
11. D. Varshney, I. Mansuri, and A. Yogi, *Low Temperature Physics*, **36**, 629-634 (2010).
12. M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. C. Muller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, and M. Muhammed, *Advanced Functional Materials*, **14**, 1189-1196 (2004).
13. R. Z. Zhang, X. Y. Hua, P. Guo, and C. L. Wang, *Physica B-Condensed Matter*, **407**, 1114-1118 (2012).
14. P. D. Borges, D. E. S. Silva, N. S. Castro, C. R. Ferreira, F. G. Pinto, J. Tronto, and L. Scolfaro, *Journal of Solid State Chemistry*, **231**, 123-131 (2015).
15. M. W. Oh, D. M. Wee, S. D. Park, B. S. Kim, and H. W. Lee, *Physical Review B*, **77**, 165119 (2008).
16. G. Yang, J. H. Wu, J. Zhang, and D. W. Ma, *Journal of Alloys and Compounds*, **678**, 12-17 (2016).
17. T. Zhang, C. G. Jin, T. Qian, X. L. Lu, J. M. Bai, and X. G. Li, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2787-2789 (2004).
18. D. F. Zou, S. H. Xie, Y. Y. Liu, J. G. Lin, and J. Y. Li, *Journal of Applied Physics*, **113**, 193705 (2013).
19. R. Tripathi, A. Dogra, A. K. Srivastava, V. P. S. Awana, R. K. Kotnala, G. L. Bhalla, and H. Kishan, *Journal of Physics D-Applied Physics*, **42**, 025003 (2009).