

## 고온에서의 $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ 세라믹스의 전기전도 및 열전특성

정우환†

호원대학교 전자공학과

### High-Temperature Electrical Transport and Thermoelectric Properties of $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ Ceramics

Woo-Hwan Jung†

Department of Electronics, Howon University, 727, Impi, Wolha-ri, Kunsan Chunbuk, 573-930 Korea

(2008년 1월 23일 접수 : 2008년 3월 27일 채택)

**ABSTRACT** In this study, the thermoelectric power and resistivity of the perovskite manganite  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  were investigated in the temperature range 300K-1200K. The electrical resistivity and thermoelectric power indicate a transport mechanism dominated by adiabatic small-polaron hopping. The power factor increases from  $2 \times 10^{-6} \text{ W/mK}^2$  to  $1 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$  as to the temperature increases from 400K to 1200K, which indicates that the compound is highly feasible as a thermoelectric material at high temperatures.

**Key words** polaron, power factor, thermoelectric power

#### 1. 서 론

현재 냉각 및 열 발전에 실용화 되고 있는 열전 변환 재료는, 거리가 고농도 carrier를 첨가한 소위 축퇴형 반도체로 알려져 있다. Carrier의 농도가  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  이상인 보통의 금속에서는 carrier 대한 에너지가 낮기 때문에 열기전력  $\alpha$ 의 절대치가 적으며 또한 열전도율  $k$ 에 대한 전자의 기여도가 격자의 기여도 보다 매우 크기 때문에 열전변환재료로 적당하지가 않다. 반면 carrier의 농도가  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  이하의 절연체에서는 역으로 전기저항률  $\rho$ 가 너무 크기 때문에 열전변환재료로서 적합하지가 않다고 알려져 있다.<sup>1-3)</sup> 따라서 우수한 열전변환특성을 가진 재료로서는 carrier의 농도가  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  정도의 축퇴형 반도체가 적극 추천되고 있다.<sup>4-6)</sup> 일반적으로 열전변환 효율은 성능지수  $Z (= \alpha^2/\rho k)$  또는 무 차원 성능지수  $ZT$ 에 의하여 평가 받고 있다. 단  $ZT \gg 1$ 인 경우 Carnot 효율이 얻어지고 있으나 현재 실용화 되고 있는 재료의 성능지수는  $\leq 1$  정도로 알려져 있다.<sup>4-6)</sup>

최대 열전변환효율은 저 저항, 고 열기전력의 반도체 영역에 있으며, 열전도율에 대한 격자의 기여가 가능한 적은 물질일 때 가능하게 된다. 따라서 적당한 열전변환 재료로서의 조건은 고 전기전도율 과 저 열전도율을 가진 재료가 적극 추천되고 있다. 그러나 band 전도특성

을 가지고 있는 금속적 물질에서는 이와 같은 고 전기전도율, 저 열전도율을 동시에 나타내는 것은 자기 모순이다. 일반적으로 고 전기전도율·저 열전도율을 만족하기 위하여서는 단위격자 중에 최소한 3종류의 결정학적으로 독립된 site를 가지는 것이 필요하다. 결정구조의 골격을 형성하는 2개의 site가 전기전도특성을 결정하는 band구조를 형성하고, 나머지 1개의 site는 열 수송에 기여하는 phonon을 산란 시켜 열전도율에 대한 격자의 기여를 큰 폭으로 감소시키는 역할을 하는 것으로 기대되고 있기 때문이다.<sup>7-8)</sup> 실제  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  및  $\text{CaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ 와 같은 3차계 합금금속의 격자의 열전도율은 2차계 합금금속  $\text{CaSb}_3$ 의 1/10정도로 알려져 있다고 보고 되고 있다.<sup>2-3)</sup> 그러나 실제 실용화 되고 있는 열전 변환재료는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  등과 함께 열전도율이 낮은 혼합계로 알려져 있으나<sup>2-3)</sup> 이러한 물질들은 Te의 독성 및 휘발성 등으로 실용화에 한계가 있다. 최근 skutterudites, 복합 chalcogenide, clathrates계 산화물이 가능성 있는 재료로 추천되어 지고 있다.<sup>9-10)</sup> 특히 고온에서 안전성, 우수한 산화방지 그리고 약한 독성 등으로 인하여 이러한 산화물들이 열전변환재료로 강력히 추천되어지고 있으며, 이외 산화물 중 층상 Co를 포함한 산화물, 즉  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca-Co-O}$ ,  $\text{Bi-Sr-Co-O}$ , 그리고  $\text{Tl-Sr-Co-O}$ 계 등이 대단히 높은 열기전력 특성으로 인하여 각광 받고 있다.<sup>4,5,10-11)</sup> 특히  $\text{LaCoO}_3$ 와 같은 페로브스카이트 산화물은 실온에서의 열기전력은  $590 \mu\text{V/K}$  정도이며  $\text{GdCoO}_3$  및  $\text{NdCoO}_3$  역시 실온에서 비슷한 값을 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>12)</sup>

†Corresponding author

E-Mail : phdjung@howon.ac.kr (W. H. Jung)

그러나 이러한 페로브스카이트 재료들은 높은 저항으로 인하여 실용화에 접근 하기가 힘들다. 층상천이금속산화물  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 는 금속적 전기전도를 나타냄에도 불구하고 실온에 있어서  $100 \mu\text{V/K}$  정도의 대단히 높은  $p$ 형의 열기전력을 나타내고 있으며 열전도율이 약  $1.5 \text{ W/mK}$  정도로 3차계 합금 금속과 동등한 값을 가지는 것으로 보고 되고 있다.<sup>5-6)</sup>

이와 같은 연구보고는 천이 금속산화물이 새로운 열전변환재료의 유망한 후보임을 강력하게 시사하는 것으로 이중 강력한 후보로 생각되어지는 후보 군이  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 로 표현되는 페로브스카이트 형  $3d$  전자계 천이금속 산화물이다.<sup>13)</sup> 여기서 O는 산소, A는 2+ 알칼리토류 원소 또는 3+의 희토류 원소 그리고 B는  $3d$  천이금속이며 B-O network가 계의 전기전도특성을 결정하는 band 구조를 형성한다. 특히  $n=1$ 인 구조를  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  구조라 부르며 이 구조는  $\text{BO}_2$ 면이 1층씩 독립된 구조를 가진다.  $n>1$ 의 경우  $\text{BO}_2$ 면이  $n$ 층 조합으로 이루어진 층상 페로브스카이트 구조를 가진다.  $n=\infty$  3차원적  $\text{BO}_2$  network를 가진 페로브스카이트 구조를  $\text{ABO}_3$ 라 부른다.<sup>14)</sup> Co계 산화물이 높은 열기전력계수를 나타내는 것은 결정내부의 crystal field 와 intra-atomic coupling 상호작용의 경쟁에 의한 대량의 전도 carrier의 감소 때문이다.<sup>14-15)</sup>

일반적으로  $3d$  페로브스카이트 산화물의 전기전도는 small polaron의 hopping으로 이루어지는 것으로 보고되고 있으며,<sup>16-18)</sup> 전도 carrier인 polaron은 전자와 phonon의 상호작용에 따라 생성되는 준 입자이기 때문에  $3d$  천이금속을 포함하는 페로브스카이트 산화물은 우수한 열전변환성능을 가지고 있을 확률이 크다.  $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$ 의 경우 열전도율은 전자 carrier 보다 phonon에 의하여 결정되어지는 것으로 알려져 있다.<sup>5-6)</sup> 이전에 언급한 Co계와 같이  $3d$  천이 금속을 포함한 유망한 열전변환재료가 Mn계 산화물이다.  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{MnO}_3$ 계가 대표적인 예이다.<sup>19)</sup>  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{MnO}_3$ 계의 모 물질인  $\text{CaMnO}_3$ 는 반자성 절연체인 Mn계 페로브스카이트 산화물의 알려져 있다. Ca-site에 3+의 La계열의 원소를 치환 함에 따라 금속-절연체 전이 및 거대 자기 저항 효과가 발생하는 것으로 보고 되고 있다.<sup>14-15)</sup>

일반적으로  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 로 알려지는 정공 첨가형 Mn계 페로브스카이트 산화물의 전기적 특성에 관한 연구는 다수의 연구자에 의하여 진행되어 왔다.<sup>14-18)</sup> 대다수의  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{MnO}_3$  (A : Ca, Sr)에 관한 연구는 저온( $300\text{K}>T$ )에서 발생하는 금속-절연체 전이 및 거대자기저항 효과에 맞추어져 있다. 본 연구에서는  $(\text{La}, \text{Ba})\text{MnO}_3$ 계 산화물의 고온 영역에서의 전기 전도 특성에 대하여 보고하고자 한다. Ba은 Ca및 Sr에 비하여 이온 반경이 매우 크므로 결정격자내부에 왜곡을 발생을 전자-격자 상호작용을 증가 시키며 이러한 전자-격자 상호작용의 증가는

small polaron을 형성시킨다.<sup>20-21)</sup> 전자-격자 상호작용은 열전변환재료에서 중요한 요소인 열전도율을 지배하기 때문에  $(\text{La}, \text{Ba})\text{MnO}_3$ 계는 열전변환소자로서 조사해볼 필요가 충분히 있다고 사료된다.

본 실험에서 사용한  $\text{LaBaMnO}_3$ 계는 고온에서 매우 안정하며 실온에서 매우 낮은 전기저항 그리고 비교적 큰 열기전력계수를 나타내기 때문에 고온에서의 전기전도 특성을 조사함으로써 열전변환재료로서의 가능성에 대하여 논의 하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  (이하 LBM)을 시험대상으로 선택하였다. LBM의 출발물질로는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  그리고  $\text{MnCO}_3$ 를 사용하여, 일반적인 고상 반응법으로 제작하였다. 혼합된 분말은 공기 중에서  $1373\text{K}$ , 24시간 하소하였으며, 하소 된 분말은 재분쇄 후  $1373\text{K}$ , 24시간 재 하소하였다. 최종적으로 분쇄된 분말은 성형 후 공기 중에서  $1723\text{K}$ , 24시간 소결하였다. 분말의 x-선 측정결과 LBM는 능방정 ( $R3C$ )구조를 나타내었으며, 실온에서의 격자상수는  $a_{\text{hex}}=5.539$  그리고  $c_{\text{hex}}=13.475\text{\AA}$ 이었다. 시편의 밀도는 이론밀도의 약 90%정도 였다. 이러한 x-선 분석 결과는 Cherepanov 등<sup>22)</sup>의 실험 결과와 잘 일치 하고 있었다.

열기전력측정 및 전기저항을 측정하기 위하여 시편은  $3\times 3\times 18 \text{ mm}^3$ 의 직사각형 bar를 제작 후  $300\text{K}$ 에서  $1200\text{K}$ 의 온도 영역에서 2개의 13%Ph/Pt -Pt 열전대를 이용하여 일반적인 방법을 이용하였다.<sup>23)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

Fig.1에는 LBM의 저항률 (a) 및 열기전력(b)의 온도의존성을 나타내었다. 저항률의 온도의존성은 일반적인 절연체적 거동을 나타내었으며 측정범위 내에서 저항률의 이상변동현상은 관측되지 않았다. 열기전력은 온도의 상승과 더불어 서서히 증가 하였으며 전체 온도범위에서 음의 신호를 나타내었다. 이러한 음의 신호는 외관적으로 전자에 의하여 LBM의 전도가 지배 받고 있는 것으로 보여지나, LBM과 같이 역셉트 첨가형 Mn계 페로브스카이트는 정공이 일반적인 전도carrier로 알려져 있다.<sup>20-21)</sup> 역셉트를 첨가한 LBM에서의 음의 열기전력발생은 열기전력에서의 온도의존 항, 즉 온도의 증가에 따라서 증가하는 온도 의존항 때문이며, 이 온도의존 항이 온도의 증가에 따라서 양에서 음으로 변화 했기 때문이다. 따라서 실제 저온영역에서는 LBM의 열기전력은 양으로 나타날 확률이 크다.

기존의 연구보고에 의하면 Mn-계 페로브스카이트 산화물의 전기전도기구는 열적 활성화된 small polaron

hopping기구와 variable range hopping에 의하여 이루어지고 있다고 보고 하고 있다.<sup>16-18, 24-27)</sup> 만약에 LBM의 전기전도가 열적으로 활성화된 small polaron의 hopping에 의하여 이루어진다면 직류 전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다. Small polaron의 hopping기구는 크게 단열(adiabatic)과 비단열(non-adiabatic)상태로 대별할 수 있으며 단열 hopping의 경우 직류전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>24-27)</sup>

$$\frac{\rho}{T} \propto \frac{k_B}{ne^2 a^2 v_0} \exp\left(\frac{W_p}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

반면 비단열 hopping의 경우 직류 전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\rho}{T^{1.5}} \propto \frac{k_B h}{ne^2 a \pi J^2} \left(\frac{2\pi}{W_p k_B}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{W_p}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

여기서  $n$ 은 polaron의 밀도,  $e$ 는 전하량,  $a$ 는 hopping 거리 ( $\approx$  polaron의 반경),  $k_B$ 는 Boltzmann 상수이다. 그리고  $v_0$ 는 광학적 phonon 주파수이며,  $W_p$ 는 polaron의 결합 에너지이다. 또한 식(2)에서  $h$ 는 Plank상수,  $J$ 는 전자 전달요소이다. 단열 polaron 전도의 경우 전도 carrier가 격자의 움직임보다 빠르기 때문에 격자의 이완(lattice relaxation)이 발생하기 이전에 site간의 수 차례의 전후 hopping이 발생하게 되며, 이때 전도 carrier의 운동에너지는 한 개의 rigid lattice의 band폭의 절반에 해당하게 된다. 따라서 polaron의 hopping에너지는  $W_H \approx W_p/2$ 로 표현할 수 있으며<sup>24-27)</sup> 저항률의 온도의존성은 단열 상태의 경우  $\ln(\rho/T)$ 와  $1000/T$  그리고 비단열 상태의 경우  $\ln(\rho/T^{1.5})$ 와  $1000/T$ 의 관계로 표시할 수 있다.

Fig. 2(a)과 (b)에는 단열 과 비단열 시 small polaron hopping시 저항률의 온도의존성을 나타내었다. Fig.2에 나타난 것처럼 전 온도영역에서 저항률의 온도의존성은 직선적으로 fitting되고 있으며 이 Arrhenius fitting으로부터 얻어진 선형상관계수 (linear correlation coefficient)  $R^2$ 는 단열 조건의 경우 0.9997 그리고 비단열의 경우 0.998이었다. 이는 저항률의 온도 의존성이 식(1)과 (2)에 잘 적용되고 있음을 의미하며 저항률의 온도의존성만으로 단열과 비단열 hopping 조건을 판단하기는 어려움이 있는 것으로 사료된다. Fig 2(a)의 직선으로부터 얻어진 small polaron의 hopping에너지  $W_H$ 는 0.105 eV였으며 Fig.2(b)의 직선으로부터 얻어진 hopping에너지는 0.134 eV였다. 저항률의 온도의존성이 단열, 비단열 small polaron hopping관계식에 매우 잘 적용되고 있다고 해도 명확한 전도기구를 규명하기 위하여는 식(1)과 (2)에 표현된 각종 물리적 변수를 조사하는 것이 바람직 하다고 사료된다.

LBM의 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 증명하는 좋은 방법은 격자정수의 크

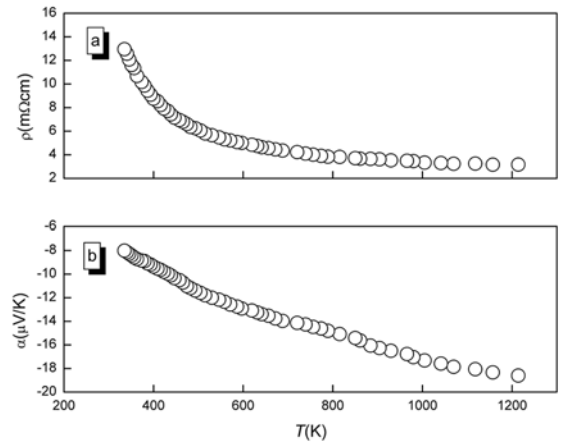


Fig. 1. Temperature dependence of (a) resistivity and (b) thermoelectric power for  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

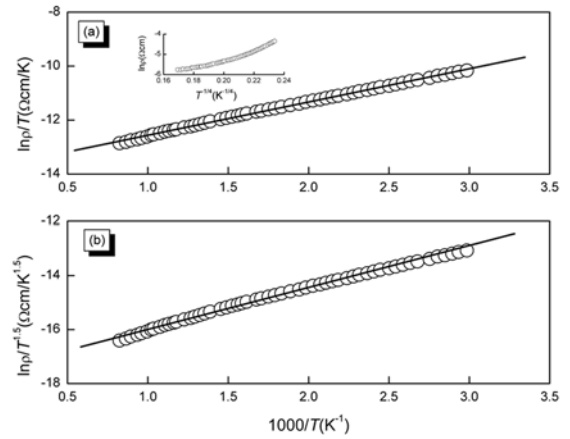


Fig. 2. Temperature dependence of resistivity within (a) adiabatic and (b) non-adiabatic small polaron models. The solid line represents the Arrhenius relation between the resistivity and temperature. The inset shows a plot of the resistivity  $\ln$  versus the temperature ( $T^{-1/4}$ ) to examine the variable range hopping model.

기와 small polaron의 hopping 거리를 비교하는 것이다. 식(1)에서 표현된 것과 같이 저항률의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor  $\rho_{ex} = k_B/ne^2 a^2 v_0$ 는  $1.02 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm/K}$ 였다. Mn계 페로브스카이트 산화물의  $v_0$ 는 정해져 있지 않으나,  $n = \infty$  인 Mn계 페로브스카이트 산화물의  $v_0$ 에 해당하는 Mn-O의 기본적 진동 mode가  $1.7 \times 10^{13} \text{ Hz}$ 로 보고되어 있기 때문에<sup>24)</sup> LBM의  $v_0$ 역시  $10^{13} \text{ Hz}$  정도로 사료된다. 이론적인 polaron의 농도  $n$ 은  $\text{La}^{3+}$ 의 위치에  $\text{Ba}^{2+}$ 의 치환에 의하여 생성된 정공의 농도로 가정하면 LBM 세라믹스의 이론적 (nominal) polaron의 농도는  $6.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 저항률의 온도의존성 식(1)으로부터 얻어진 pre-exponential factor,  $v_0$  그리고  $n$ 을 이용하여 LBM의 small polaron hopping 거리를 계산한

결과, small polaron의 hopping 거리  $a$ 는 1.6 Å 정도로 이는 LBM의  $\alpha_{\text{hex}}$ 의 축 거리 5.539 Å의 범위 내에 존재하게 된다. 더욱이  $c_{\text{hex}}$ 의 거리 13.475 Å보다는 매우 작은 값이다. 실제 small polaron의 hopping은 최단 근접 site간에서 발생하기 때문에 small polaron의 hopping 거리는 6 Å을 넘을 수가 없을 것으로 사료된다. 따라서 LBM의 전도 carrier의 hopping 거리가 평균 격자간의 거리보다 작기 때문에 LBM의 전기전도는 small polaron의 단일 hopping에 의하여 이루어진다고 할 수 있다.

Small polaron hopping기구에서 비단열 hopping이 발생하기 위하여서는 근접 hopping 사이트간의 전자전달요소  $J$  (electron transfer integral)에 대한 몇 가지 제한적요소를 만족하여야 한다. Holstein에 따르면 전기전도가 비 단열 small polaron의 hopping에 의하여 이루어 진다면 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.<sup>24-27)</sup>

$$J < 4W_H \quad (4)$$

$$J \ll \phi = (2k_B T W_H / \pi)^{1/4} (h v_0 / \pi)^{1/2}$$

전자전달요소  $J$ 의 값은 식(2)에서 구할 수 있다. 비단열 hopping의 저항률의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor  $\rho_{\text{ex}} = k_B h / n e^2 a^2 \pi^2 (2\pi / W_p k_B)^{-1/2}$ 는  $1.28 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm/K}^{1.5}$ 였으며 여기서 얻어진  $J$ 는 0.026 eV였다. 이 값은 식(4)의 첫번째 조건은 만족하는 것 이지만 두 번째 조건에는 만족하지 못한다. 두 번째 조건의 우측 항은 300K인 경우 0.024, 600K인 경우 0.029 그리고 1200K인 경우 0.035 eV로 나타났다. 따라서 여기서 얻어진  $J$ 는 Holstein이 제안 한 small polaron의 비단열 조건 즉 식(4)에 만족하고 있지 않음을 알 수 있다. 따라서 LBM의 전도는 단일 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 알 수 있다.

만약에 LBM의 전기전도가 Mott에 의하여 제안된 variable range hopping에 의하여 지배 받는다면 저항률의 온도의존성은  $\rho = \rho_0 (T_0/T)^{1/4}$ 로 표현 할 수 있으며<sup>24-27)</sup> 그 결과를 Fig2(a)의 삽입 그림에 나타내었다. 여기서  $\rho_0$ 와  $T_0$ 는 속박파동함수, Fermi면의 상태밀도, 광학적 phonon 주파수 그리고 Boltzmann상수로 표현할 수 있는 상수이다. 삽입 그림에 나타내었듯이 LMB의 전기전도는 저온영역 이외에는 직선에 fitting 되고 있지 않음을 알 수 있다.

Fig.3에는 LBM의 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 이전에 설명하였듯이 LBM의 전도가 small polaron에 의하여 이루어 진다면 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>28-31)</sup>

$$\alpha = \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{E_\alpha}{k_B T} \right) + \alpha_\infty \quad (5)$$

여기서  $E_\alpha$ 는 열기전력의 활성화에너지,  $\alpha_\infty$ 는  $T \rightarrow \infty$ 인 경우 열기전력의 외삽 결과이며, 결정의 엔트로피를 결

정하는 하나의 결정 요소이다. 절대치가 큰 열기전력을 얻기 위하여서는 식 (5)의 우변 첫째 항이 큰 것도 중요하지만 이것에 비하여  $\alpha_\infty$ 의 크기가 결정적 요인으로 작용한다. 즉 엔트로피가 큰 물질이  $\alpha_\infty$ 의 절대치가 크다. 일반적으로 광범위 band를 가지는 결정질 세라믹스의 열기전력의 온도의존성 역시 식(5)으로 표현할 수 있다. 간단히 설명하면 열기전력의 측정은 전하의 이동과 관계 있는 열의 흐름을 나타내는 것이므로, 일반적인 절연체에서의 열기전력의 측정으로 얻어지는 활성화에너지는 전도간극(energy gap)을 넘어가는 에너지이다. 따라서 광범위 band를 가지는 재료에서 관측되는 열기전력의 활성화 에너지는 직류전도에 필요한 에너지의 양과 동일하다. 그러나 small polaron의 hopping과 같이 narrow band 전도의 경우, 열기전력의 활성화에너지는 격자왜곡이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우에 생기는 에너지로 취급되기 때문에 직류전도에 필요한 활성화에너지에 비하여

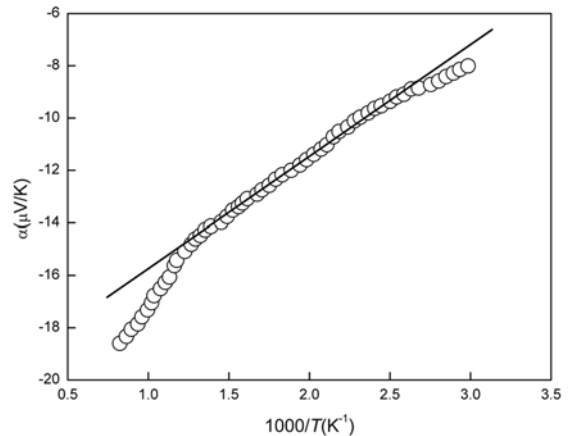


Fig. 3. Thermoelectric power as a function of temperature. The solid line represents the linear portions in Arrhenius plot.

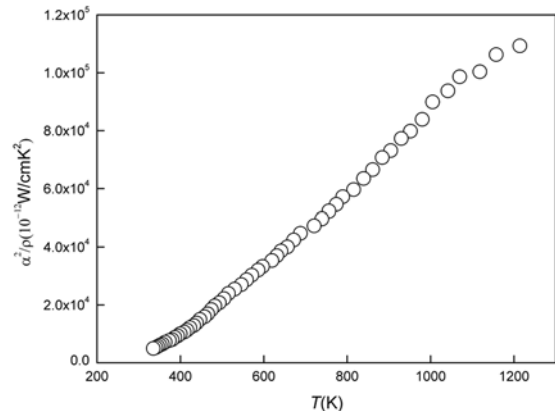


Fig. 4. Temperature dependence of power factor ( $\alpha^2/\rho$ ) for  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

매우 작다. Fig.3에서 볼 수 있듯이 800K 부근까지 직선관계가 이루어지고 있으며 이 직선으로부터 얻어진  $E_\alpha$ 는  $4.45 \times 10^{-3}$  eV로 직류전도에서 얻어진  $W_H$ 에 비하여 매우 작음을 알 수 있었으며, 또한  $\alpha_\infty$ 는  $-20.3 \mu\text{V/K}$ 로 나타났다. 이와 같은 현상으로 볼 때 LBM 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있다고 사료된다. Polaron 전도에서  $E_\alpha$ 의 물리적 의미는 전도 carrier에 대하여 격자왜곡이 있을 경우와 없을 경우 또는 polaron이 spin등과 상호작용이 있는 경우와 없는 경우의 에너지차를 말한다. 따라서  $E_\alpha$ 의 크기는 전도 carrier 간의 상호작용의 세기를 표현 한다고 할 수 있다.<sup>28-31)</sup>

서론에서 논한 것과 같이 열전변환특성은 열전도율과 power factor ( $\alpha^2/\rho$ )의 대소 관계에 의하여 결정되며, 무차원 성능지수 (ZT)의 값이 1보다 크면 클수록 높은 열전변환특성을 나타낸다. Fig.4에는 온도의 변화에 따른 power factor ( $\alpha^2/\rho$ )의 결과치를 나타내었다. 1000K에서  $\sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ W/cmK}^2$ 으로 열전변환재료로 추천되고 있는  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,<sup>5-6)</sup>  $(\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1})\text{MnO}_3$ <sup>19)</sup> 등에 비하여  $10^{-2}$ 배 정도 작으며, 반면 pyrochlore상  $\text{NdBiRu}_2\text{O}_7$  및  $\text{YbBiRu}_2\text{O}_7$  등과는 비슷한 값을 나타내고 있다.<sup>32)</sup> 이와 같은 power factor는 LBM이 우수한 열전변환재료로서 가능성을 시사 하는 것이다. 그러나 LBM이 우수한 열전변환재료로 사용가능하기 위하여서는 온도변화에 따라 매우 변화가 큰 power factor의 변화량 감소와 상대적으로 매우 작은 열기전력의 증가가 필요하다. Polaron이 전도 carrier로 있는 물질의 열전변환재료로서의 이점은 고온에 있어서 상 변화가 일어나지 않는 한, 저온에서 고온까지 안정한 전도기구가 유지되며, 온도상승과 더불어 저항률이 단순 감소한 것이다. 이것은 고온에서 열전변환기능을 이용하는 관점에서 볼 때 매우 유리한 조건이다. 그러나 LBM은 전도 carrier가 polaron임에도 불구하고 온도상승에 따른 저항률의 급속감소가 power factor의 급격한 변화를 가져 오는 것으로 사료 된다.

LBM의 경우 상대적으로 큰 열기전력을 얻기 위하여서는  $\text{Ba}^{2+}$ 의 치환에 따른 정공의 농도가 증가 시키면 된다. 정공의 첨가에 따라서  $W_H$  및  $\rho_{ex}$ 는 감소하게 되며 저항률은 현저히 감소할 것으로 사료된다. 그러나 Kozhevnikove등<sup>20)</sup>에 따르면 LBM과 같은 조성은 정공의 첨가에 따른 전자의 엔트로피 변화가 크게 기대 되지 않으며 다음과 같은 이유로 열기전력이 정공의 양 변화에 따라서 크게 변화 하지 않을 것으로 보고 하고 있다. 온도가 고온이며 에너지 분포가 무시될 경우, 열기전력은 온도에 의존하지 않는  $\alpha_\infty$ 로 접근하게 되며,  $\alpha_\infty$ 는 carrier 당 spin 배열 엔트로피로 설명되어진다. High spin  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S=3/2$ )의 정공이 high spin  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S=2$ )으로 이동할 경우, 열기전력  $\alpha_\infty$ 는 다음과 같이 표현 할 수 있다.<sup>28-31)</sup>

$$\alpha_\infty = \frac{e}{k_B} \ln\left(\frac{1 - c_p}{\beta c_p}\right) \quad (6)$$

여기서  $c_p$ 는 정공 농도의 비 그리고  $\beta$ 는 5/4으로 측정 요소이다. 식(6)에서 알 수 있듯이  $\alpha_\infty$ 는 정공의 첨가량에 강하게 의존하게 된다. 만약에 spin 만이  $\alpha_\infty$ 에 기여할 경우  $\alpha_\infty$ 는  $(e/k_B)\ln(1/\beta) = 86.17\ln(4/5) = 19\mu\text{V/K}$ 로 본 실험에서 얻어진  $\alpha_\infty = (20.3 \mu\text{V/K})$ 와 거의 일치 하고 있다. 이와 같은 결과는 LBM에서  $\alpha_\infty$ 는 정공의 농도에 거의 비례하지 않으며, 열기전력의 절대량 증가를 위하여 정공의 농도 ( $\text{Ba}^{2+}$  첨가량)를 증가 시키더라도 열기전력은 증가 하지 않는다는 것을 의미한다. 실제 Mn 계 세라믹스에서 정공의 첨가량이 증가 함에도 불구하고 열기전력양이 증가 하지 않는다고 다수의 연구자들이 보고 하고 있다.<sup>28-31)</sup> 정공의 첨가에도 불구하고 열기전력의 절대량이 증가 하지 않는 것은 Mn 계에서 발생하는 전하 불균형 때문이다.<sup>20,28-31)</sup> Mn 계 세라믹스에서 정공의 이동이 발생한다고 생각되는  $\text{Mn}^{3+}$ 와  $\text{Mn}^{4+}$ 의 양은  $1-x-2\xi$ 와  $x+\xi$ 로 표현할 수 있다. 여기서  $x$ 는 2+이온의 첨가량,  $x$ 는 전하 불균형 상수이다. 전하 불균형상수  $x$ 는 일반적으로 온도와 정공첨가량에 의존하기 때문에 정공의 양  $c_p = (x+\xi)/(1-\xi)$ 로 표현된다. 정공의 양  $c_p$ 과 2+이온의 첨가량  $x$ 가 일치하기 위하여서는 2+ 첨가량의 증가에 따라서  $\xi$ 가 점진적으로 감소하여야 한다. 그러나  $\xi$ 가 0으로 접근하기 위하여서는 전하정렬(charge ordering)이 발생하여야 하며  $x$ 가 0.5이상을 넘어야 한다. 또한 전하정렬 발생이후 Mn 계는 기존의 전도기구와 매우 다른 전도양상을 보이며 상 분리 등이 발생할 수 가 있다. 따라서 LBM계에서 단순 2+ 이온의 첨가에 따라서 열기전력의 증가를 기대 할 수 없다. 따라서 LBM에서 열기전력의 양을 증가 시키기 위하여서는 재료를 고압 산소 중에서 열처리 (La, Ba)의 공공을 증가 시키거나, 전자계의 엔트로피를 증가 시키기 위하여  $n=1$ 의 층상 페로브스카이트 구조를 제작 격자계의 배치 엔트로피를 복잡하게 함으로서 거대 열기전력을 얻을 수 있다고 사료된다.<sup>7-8)</sup> 그러나 우선적으로 LBM의 고온에서의 열전도율을 측정 분석하는 것이 필요하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  세라믹스의 열기전력 및 저항률의 온도의존성을 300K~1200K의 온도범위에서 측정하였다. 열기전력 및 저항률의 온도의존성으로부터  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ 의 전도기구는 단일 small polaron의 hopping이 전도를 지배하고 있는 것으로 나타났다. 열전변환재료로서의 가능성을 조사하기 위하여 power factor를

계산 한 결과 400K-1200K의 온도범위에서  $2 \times 10^{-6} \text{ W/mK}^2$   $\times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$  의 계산치를 나타내었으며 이는 열전변환재료로서 가능성을 시사 하는 것이다. 그러나 온도의 변화에 따른 power factor의 변화량 감소 및 상대적으로 매우 작은 열기전력의 증가 가 개선되어야 할 주요 사항이다.

### 감사의 글

본 연구는 2007년도 호원대학교 교내학술비연구지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. P.Migiakis, J. Androulakis and J. Giapintzakis, J. Appl. Phys., **12**, 7616 (2003).
2. K. Mastronardi, D. Young, C. C. Wang, P. Khalfan, R. J. Cava and A. P. Ramirez, Appl. Phys. Lett., **74**, 1415 (1999).
3. G. S. Molas, J. L. Cohn, G.A. Slack and S. B. Schujman, Appl. Phys., Lett., **73**, 178 (1998).
4. B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams, Science., **272**, 1325 (1996).
5. I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, Phys. Rev. B., **56**, R12685 (1997)
6. T. Kawata, Y. Iguchi, T. Itoh, K. Takahata, and I. Terasaki, Phys. Rev. B., **60**, 10584 (1999)
7. H. Nakatsugawa and E. Iguchi, J. Jap. Inst. Metals., **63** (11), 1393 (1999).
8. R. Ang, R. L. Zhang, B.C. Zhao, X. B. Zhu, W. H. Song, and Y. P. Sun, Solid. Stat. Comm., **137**, 492 (2006).
9. M. K. Choi, K. W. Cho, S. C. Ur and I. H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **14**(11), 802 (2004).
10. I. H. Kim, S. W. You, J. B. Park, J. I. Lee, S. C. Ur, K. W. Jamg, G. S. Choi, J. S. Kim and H. J. Kim, Kor. J. Mater. Res., **15**(10), 667 (2005).
11. R. Funahashi, I. Matsubara and S. Sodeoka, Appl. Phys. Lett., **76**, 2385 (2000)
12. S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno and H. Yamada, J.Mater.Chem., **9**, 1659 (1999)
13. J. S. Zhou, J. B. Goodenough, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B., **58**, R579 (1997).
14. C. D. Potter, M. Swiat, S. D. Bader, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, D. J. Miller, D. G. Hinks and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B., **57**, 72 (1998).
15. H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui, Phys. Rev. B., **57**, 1052 (1998).
16. B. C. Zhao, Y. P. Sun, W. J. Lu, J. Yang, X. B. Zhu and W. H. Song, Solid. State. Comm., **139**, 209 (2006).
17. G. H. Zheng, Y. Q. Ma, X. B. Zhu and Y. P. Sun, Solid. State. Comm., **142**, 217 (2007).
18. W. H. Jung, J.Phys. Condens. Matter., **18**, 6091 (2006).
19. M. Ohtaki, H. Koga, T. Tsutomu, K. Eguchi and H. Arai, J. Solid. State. Chem., **120**, 105 (1995).
20. V.L.Kozhevnikov, I. A. Lenoidov, E. B. Mitberg, M. V. Patrakeev, Y. M. Baikov, V. S. Zakhvalinskii and E. Lahederanta, J. Solid. State. Chem., **172**, 1 (2003).
21. N. G. Begnin, R. I. Zainullina, N. S. Chusheva, V. V. Ustinov and Ya. M. Mukovskii, J. Magn. Magn. Matter., **300**, e111 (2006).
22. V.A. Cherepanov, E.A. Filonova, V. I. Voronin, and I.F. Berger, J. Solid. State. Chem., **153**, 205 (2000).
23. M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi and H. Arai, J. Mater. Chem., **4**, 653 (1994).
24. M. Jaims M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz and D. B. Chrisey, Phys. Rev. B., **54**, 11914 (1996).
25. S. Pal, A. Banerjee, E. Rozenberg, and B. K. Chaudhuri, J. Appl. Phys., **89**, 4955 (2001).
26. G. Jakob, W. Westerburg, F. Martin and H. Adrian, Phys. Rev. B., **58**, 14966 (1998).
27. E.Quenneville, M. Meunier, A. Yelon and F. Morin, J. Appl. Phys., **90**(4), 1891 (2001).
28. M.F. Hundley and J. J. Neumeier, Phys. Rev B., **55**(17), 11511 (1997).
29. T. T. M. Palsta, A. P. Ramirez, S. W. Cheong, B. R. Zegarski and P. Schiffer, J. Zaanen, Phys. Rev. B., **56**, 5140 (1997).
30. J. M. D. Coey, M. Viret and S.Von Molnar, Adv. Phys., **48**, 167 (1999)
31. P. Mandal, Phys. Rev. B., **61**, 14675 (2000).
32. Y. Zhou, I. Matsubara, R. Funahashi and S. Sodeoka, Mat. Lett., **51**, 347 (2001).