

## Sn<sub>z</sub>Co<sub>3.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Sb<sub>12</sub>의 열전특성

정재용, 권영송, 이정일, 어순철, 김일호

충주대학교 신소재공학과 / 친환경 에너지 부품소재센터

### Thermoelectric Properties of Sn<sub>z</sub>Co<sub>3.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Sb<sub>12</sub>

Jae-Yong Jung, Young-Song Kwon, Jung-Il Lee, Soon-Chul Ur, Il-Ho Kim

Dept. of Materials Sci. & Eng. / RIC-ReSEM, Chungju National University

**Abstract** : Sn-filled and Ni-doped CoSb<sub>3</sub> skutterudites were prepared by encapsulated induction melting, and their filling and doping effects on thermoelectric properties were investigated. Single phase δ-CoSb<sub>3</sub> was successfully obtained by encapsulated induction melting and subsequent heat treatment at 823K for 5 days. Nickel atoms acted as electron donors by substituting cobalt atoms. Thermoelectric properties were remarkably improved by Sn fillign and Ni doping.

**Key Words** : thermoelectric, skutterudite, filling, doping, induction melting

#### 1. 서 론

열전재료는 열에너지와 전기에너지를 상호 변환시킬 수 있는 재료로서, PGEC(phonon-glass and electron-crystal) 개념을 도입하여 에너지 변환효율과 직결된 성능지수 (figure of merit)의 향상을 도모하고 있다.<sup>1)</sup> 즉, 열전도는 잘 안되면서 동시에 전기전도가 잘 되는 재료가 우수한 열전재료로 평가된다. PGEC 개념이 적용 가능한 재료로 skutterudite 화합물이 대두되었으며, 이중 CoSb<sub>3</sub>계 skutterudite가 기존의 Si-Ge계, FeSi<sub>2</sub>계 중·고온용 열전재료 보다 우수한 특성이 기대되는 열전 신소재로 각광 받고 있다.<sup>2)</sup> Co-Sb 2원계 물질에는 β-CoSb, γ-CoSb<sub>2</sub>, δ-CoSb<sub>3</sub>의 3가지 상이 존재한다.<sup>3)</sup> β-CoSb는 기본형이 NiAs (P6<sub>3</sub>/mmc)의 육방정 구조인 금속상이고, γ-CoSb<sub>2</sub>는 기본형이 FeS<sub>2</sub> (Pnm)의 사방정 구조인 반도체상이다. δ-CoSb<sub>3</sub>는 기본형이 CoAs<sub>3</sub> (Im3)의 입방정 구조인 반도체상으로서 도핑(doping)과 충전(filling)에 의한 열전특성의 향상이 기대되는 skutterudite이다. CoSb<sub>3</sub>의 단위격자 조성은 □<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>Sb<sub>24</sub>로서 단위격자 내에 8개의 CoSb<sub>3</sub> 분자가 존재하며, 격자 내에 2개의 공극(void, □)이 존재한다.

본 연구에서는, 공극에 Sn을 충전시키고, Co와 Ni를 치환한 Sn<sub>z</sub>Co<sub>3.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Sb<sub>12</sub>를 합성하여 열전특성에 미치는 Sn의 충전효과와 Ni의 도핑효과에 대하여 조사하였다. Sn은 다른 충전재와 마찬가지로 원자량(118.71)이 크고, 혼합 원자가(2<sup>+</sup> 및 4<sup>+</sup>)를 가지고 있으며, 원자반경(1.72 Å)이 CoSb<sub>3</sub>의 공극반경(1.892 Å)<sup>3)</sup>보다 작기 때문에 공극에 충전되어 격자 산란인자로 작용해 요동 효과로 인한 열전도도의 감소가 기대되어 본 연구에서 충전재로 선택하였다.

#### 2. 실험

성분 원소의 휘발을 방지하고, 물질의 균질한 합성을 위해 사용되고 있는 밀폐유도용해(EIM: encapsulated induction melting) 방법으로 Sn을 충전하고 Ni를 도핑한

CoSb<sub>3</sub> 화합물을 제조하였다(Sn<sub>z</sub>Co<sub>3.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Sb<sub>12</sub>: z=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). 원소 상태의 Co(순도 99.95%, CERAC), Sb (순도 99.999%, CERAC), Ni(순도 99.995%, CERAC) 및 Sn(순도 99.999%, CERAC)을 석영관에 장입하여 진공상태에서 밀봉한 후, 7kW/40kHz의 고주파 전력으로 유도용해 하였다. 밀폐유도용해로 제조된 잉곳의 크기는 10Φ(직경)×30mm(길이)이었다. 용해한 시편을 823K에서 5일 동안 진공열처리를 하여 δ 상으로의 상변화(균질화) 및 도펀트의 활성화를 유도하였다.

열처리 전과 후 시편의 상변화를 고분해능 X-선 회절기로 분석하였다. 이때 Cu K<sub>α</sub>(40kV, 200mA) 방사선을 이용하였고, 주사속도 1°/min, 주사각격 0.02° 및 표준 슬릿조건(DS=1°, SS=1°, RS=0.15mm)으로 측정하였다. 전자이동특성을 분석하기 위하여 Van der Pauw 방법으로 Hall 계수를 측정하였다. 300K에서 일정한 자기장(1T)과 전류(50mA)로 측정하였으며, Hall 계수, Hall 이동도 및 캐리어 농도를 분석하였다. 300K에서 700K까지의 온도범위에서 열전특성의 대표적 파라미터인 Seebeck 계수(α), 전기비저항(ρ) 및 열전도도(λ)를 측정하여, Seebeck 계수와 전기비저항을 순차적으로 측정가능한 Ulvac-Riko ZEM2-M8 장비를 이용하였고, 측정시편의 크기는 3×3×10mm<sup>3</sup> 이었으며, 시편 온도의 안정화를 위해 순도 99.999%의 헬륨 가스 분위기에서 측정하였다. 레이저 플래쉬 방법(Ulvac-Riko TC7000)으로 측정된 열확산도와 비열 및 밀도와와의 관계식으로부터 열전도도를 구하였다. 이때 시편의 크기는 10Φ×1mm이었다. 열전재료의 성능을 종합적으로 평가하는 무차원 열전성능지수(ZT=α<sup>2</sup>Tρ<sup>-1</sup>λ<sup>-1</sup>)를 구하였고, 여기서 Z는 열전성능지수, T는 절대온도를 의미한다.

#### 3. 결과 및 검토

그림 1은 밀폐유도용해에 의해 합성된 Sn<sub>z</sub>Co<sub>3.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Sb<sub>12</sub>의 XRD 상분석한 결과이다. JCPDS No. 19-0336 표준 데

이터와 잘 일치하며, 충전 원자 Sn은 (0,0,0)의 공극 자리에 위치하고, 반면 Co 위치는 (0.25, 0.25, 0.25) 그리고 Sb 위치는 (0, 0.334, 0.157)로 분석되었다.  $\text{CoSb}_3$ 계 충전 skutterudite의 충전 분율 한계는 충전 skutterudite의 열역학적 안정성과 밀접한 관련이 있으며, 만약, 충전 분율 한계를 초과하면 단위격자가 팽창하고 충전재와 주재료가 반응하게 되어 불안정한 충전 skutterudite가 될 가능성이 있고, 제2상이 형성될 가능성이 있다. 본 연구에서는 제2상이 발견되지 않았다. 이로부터 Sn은 공극 자리에 위치해 있고,  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$  ( $0 \leq z \leq 0.5$ ) skutterudite 화합물은 열역학적으로 안정하다는 것을 재확인하였다.

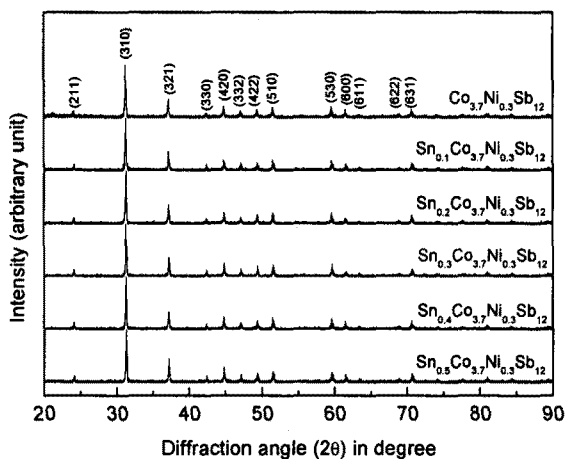


그림 1.  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$  skutterudite에 대한 XRD 상분석.

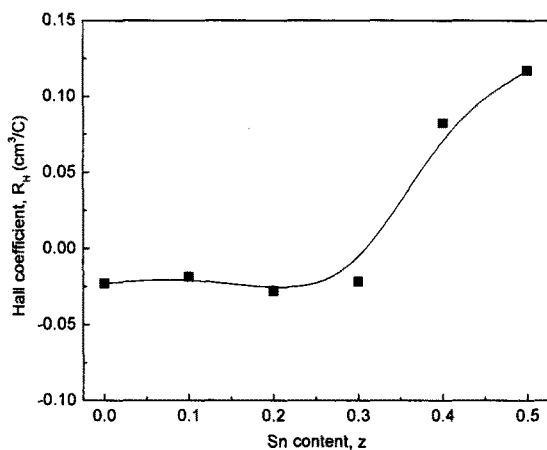


그림 2.  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$ 의 Hall 계수.

그림 2는 300K에서  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$ 의 Hall 계수를 측정한 결과이다.  $z \leq 0.3$ 인 경우 음의 Hall 계수를,  $z \geq 0.4$ 인 경우 양의 Hall 계수를 나타내었다. 운반자 농도는 충전재 함유량의 증가와 함께 점차 감소하였다. 이는 Ni이 전자를 발생시키는 도너로 작용하지만, Sn 충전재는 정공을 생성하기 때문이다.

그림 3은  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$  skutterudite의 온도와 Sn 충전 함량에 대한 무차원 열전성능지수(ZT)를 나타낸 것이다.

ZT는 온도 증가와 함께 증가하였고, 이것은 주로 Seebeck 계수의 증가와 낮은 열전도도가 유지되었기 때문이다.  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$ 의 ZT 값은 진성  $\text{CoSb}_3$ 와 비교하여 상당히 증가하였다. 가장 높은 ZT 값은  $\text{Sn}_{0.1}\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$  시편에 의해 구현되었고, 이것은 Sn 충전과 Ni 도핑에 의해 향상된 것이다.

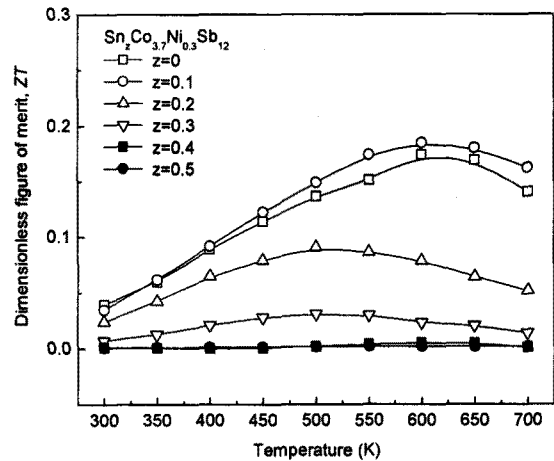


그림 3.  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$ 의 무차원 열전성능지수.

#### 4. 결론

밀폐유도용해로  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$  skutterudite를 제조하여 열전특성을 평가하였다. 823K에서 5일 동안의 후속 진공 열처리에 의해 단상의  $\delta$ -상을 성공적으로 합성하였고,  $\text{Sn}_z\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{12}$  ( $0 \leq z \leq 0.5$ ) skutterudite 화합물은 열역학적으로 안정하였다. Ni원자가 Co원자와 치환(고용)되어 도너로서 작용하고, Sn은 공극에 충전되어 정공을 생성하기 때문에, 충전량이  $z \geq 0.4$ 인 경우 전도성이 n형에서 p형으로 천이되었다. Sn 충전과 Ni 도핑에 의해 무차원 열전성능지수가 향상되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역혁신센터사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] G. A. Slack and V. G. Tsoukala, J. Appl. Phys. Vol. 76, p. 1665, 1994.
- [2] J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, J. Appl. Phys. Vol. 78, p. 1013, 1995.
- [3] T. Caillat, A. Borshchevsky and J.-P. Fleurial, J. Appl. Phys. Vol. 80, p. 4442, 1996.