

Sn_zCo₃FeSb₁₂의 열전특성

이재기, 윤석연, 정재용, 이정일, 어순철, 김일호
충주대학교 신소재공학과 / 친환경 에너지 부품소재센터

Thermoelectric Properties of Sn_zCo₃FeSb₁₂

Jae-Ki Lee, Seok-Yeon Yoon, Jae-Yong Jung, Jung-Il Lee, Soon-Chul Ur, Il-Ho Kim
Dept. of Materials Sci. & Eng. / RIC-ReSEM, Chungju National University

Abstract : Sn-filled and Fe-doped CoSb₃ skutterudites were synthesized by encapsulated induction melting. Single 6-phase was successfully obtained by subsequent annealing and confirmed by X-ray diffraction analysis. Temperature dependences of Seebeck coefficient, electrical resistivity and thermal conductivity were examined from 300 K to 700 K. The positive Seebeck coefficient confirmed the p-type conduction. Electrical resistivity increased with increasing temperature, which shows that the Sn_zCo₃FeSb₁₂ skutterudite is highly degenerate. Thermal conductivity was reduced by Sn-filling because the filler atoms acted as phonon scattering centers in the skutterudite lattice. Thermoelectric figure of merit was enhanced by Sn filling and its optimum filling content was considered to be z=0.3 in the Sn_zCo₃FeSb₁₂ system.

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

1. 서 론

열전재료의 효율은 성능지수로 불리는 무차원 변수로 평가되며, 무차원 열전성능지수 $ZT = \alpha^2 T \rho^{-1} \lambda^{-1}$ 으로 정의된다. 따라서 ZT는 재료의 Seebeck 계수(α), 절대 온도(T), 전기비저항(ρ) 및 열전도도(λ)의 인자에 의해 영향을 받으며 우수한 열전재료는 큰 ZT값, 즉 Seebeck 계수가 크고, 전기비저항이 작으며, 열전도도가 작아야 한다. 높은 ZT값을 나타내기 위해서는 큰 단위격자, 복잡한 결정구조, 무거운 원자질량, 강한 공유결합, 큰 유효질량, 높은 이동도 ($\sim 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$), 좁은 에너지 밴드갭($\sim 10 \text{meV}$), 그리고 구성 원자들간의 작은 전기음성도 차이를 가지고 있어야 한다.¹⁾ 최근 열적 특성은 비정질과 같고 전기적 특성은 단결정과 같은 특성을 보이는, 소위 PGEC(phonon-glass and electron-crystal) 개념²⁾을 도입하여, ZT를 향상시키기 위한 연구결과가 발표되어 이에 대한 후속 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁾

Skutterudite 구조는 높은 ZT값을 갖기 위한 조건을 충족시키며, 2원계 skutterudite는 단위격자 안에 2개의 공극(void)과 함께 입방정의 결정구조(Im³ 공간군)를 갖는다. 질량이 큰 제3의 원자로 공극을 충전할 경우, 충전원자가 격자(포논) 산란인자로 작용하여 전자 이동특성과 격자 열전도도에 영향을 미쳐 열전특성의 향상에 기여한다. 이 효과를 소위 요동 효과(rattling effect)라 한다.⁴⁾ 공극이 충전된 filled skutterudite는 RT₄X₁₂의 화학식을 가지고 있고, 여기서 R은 충전 원자(La, Ce, Eu, Ca, Sr, Ba 등), T는 천이금속 원자(Co, Rh, Ir), X는 니코젠 원자(P, As, Sb)를 나타낸다. R, T 그리고 X원자는 결정학적으로 각각 2a 위치(0, 0, 0), 8c 위치(¼, ¼, ¼) 및 24g 위치(0, y, z)를 점유한다. CoSb₃는 가장 유망한 skutterudite 열전재료이지만 높은 열전도도로 인하여 낮은 성능지수를 갖는다. PGEC의 개념과 요동 효과를 고려하여 Ba, Ca, Ce, Eu, La, Yb 등으

로 공극을 충전하여 열전도도를 감소시켜 열전특성을 향상시키려는 다양한 시도가 있었다. 본 연구에서는, 공극에 Sn을 충전시키고, Co와 Fe를 치환한 Sn_zCo₃FeSb₁₂를 합성하여 열전특성에 미치는 Sn의 충전효과와 Fe의 도핑효과에 대하여 조사하였다.

2. 실험

Sn이 충전되고 Fe가 도핑된 CoSb₃(Sn_zCo₃FeSb₁₂; z=0, 0.1, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5)를 EIM(encapsulated induction melting)에 의하여 합성하였다. Co(순도 99.95%, CERAC), Sb(순도 99.999%, CERAC), Fe(순도 99.95%, CERAC) 및 Sn(순도 99.99%, CERAC)을 내경 10φ 석영관 안에 장입한 후 진공 밀폐하였고, 고주파 유도로를 이용하여 7kW/40kHz의 전력으로 1시간 동안 용해하였다. 상의 균질화 및 skutterudite 구조 안의 공극에 Sn을 충전시키기 위해, 진공 밀폐된 석영관 안에서 잉곳을 823K에서 5일 동안 열처리하였다.

용해합성 및 열처리후 상변화를 조사하기 위하여 Cu K 방사선(40kV, 200mA)의 고분해능 X-선 회절기(HR-XRD: Rigaku DMAX2500VPC)를 이용하였다. 이때 θ -2 θ 방식(20°-90°), 주사간격 0.004°, 주사속도 1°/min, 발산슬릿(DS) 1°, 산란슬릿(SS) 1°, 수광슬릿(RS) 0.15mm의 조건으로 회절 분석하였다. 전자기동특성을 분석하기 위하여 Van der Pauw 방법으로 Hall 계수를 측정하였다. 300K에서 일정한 자기장(1T)과 전류(50mA)로 측정하였으며, Hall 계수, 캐리어 농도 및 이동도를 분석하였다. Seebeck 계수, 전기비저항 그리고 열전도도를 300K에서 700K의 범위에서 측정하였고, 이로부터 무차원 열전성능지수를 평가하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 밀폐유도용해에 의해 합성된 Sn_zCo₃FeSb₁₂의 XRD 상분석한 결과이다. 계산된 6-상의 면간거리 "d" 값은 JCPDS No. 19-0336 표준 데이터와 잘 일치한다. 충전

된 CoSb_3 skutterudite의 충전 분율 한계는 충전된 skutterudite의 열역학적 안정성과 밀접한 관련이 있다. 만약, 충전 분율 한계를 초과하면 단위격자가 팽창하고 충전재와 주재료가 반응하게 되어 불안정한 충전된 skutterudite가 될 가능성이 있고, 제2상이 형성될 가능성이 있다. 이러한 제2상은 충전된 skutterudite보다 열역학적으로 더욱 안정하다. 본 연구에서는 제2상이 발견되지 않았다. 이로부터 Sn은 공극 자리에 위치해 있고 $\text{Sn}_z\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ 화합물은 $z=0.5$ 까지 열역학적으로 안정하다는 것을 확인하였다.

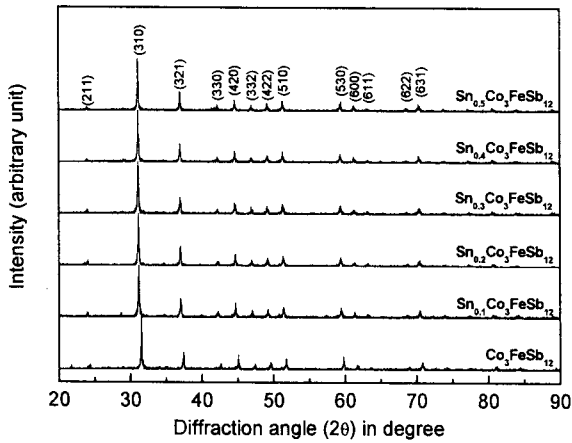


그림 1. $\text{Sn}_z\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ 의 XRD 상분석.

그림 2는 300K에서 $\text{Sn}_z\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ 의 Hall 계수를 나타낸 것이다. 모든 시편은 양의 Hall 계수값을 나타내며, p-type 전도성을 의미한다. 정공의 농도와 이동도는 Sn의 충전량의 변화에 둔감하였다.

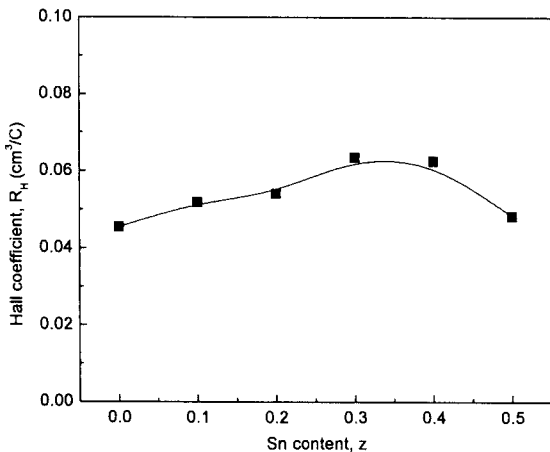


그림 2. $\text{Sn}_z\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ 의 Hall 계수.

그림 3은 무차원 열전성능지수(ZT)의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 가장 높은 ZT값은 $z=0.3$ 인 시편 즉 $\text{Sn}_{0.3}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ 에서 나타났다. 그러나 ZT값은 다른 충전된 skutterudite에 관해 보고된 것 보다 다소 낮았다. 그것은

아마도 낮은 Seebeck 계수와 높은 운반자 농도 때문일 것이다. 그러므로 열전 특성의 향상을 위해 최적화된 운반자 농도 요구된다. 그것은 충전재로서 Sn 원자의 첨가로 향상되었고, 양의 Seebeck 계수가 유지되었으며, 또한 전기비저항이 감소하는 결과로부터 분명해진다.

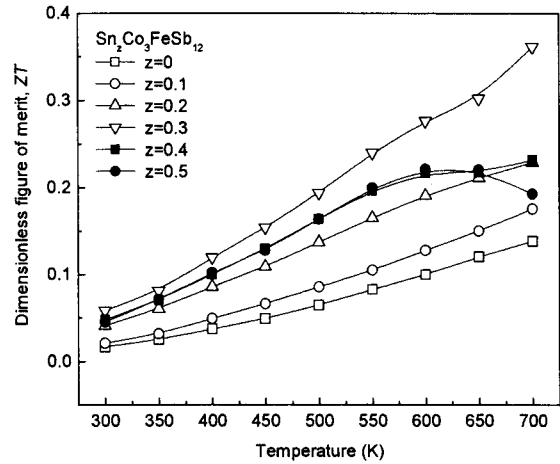


그림 3. $\text{Sn}_z\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ 의 무차원 열전성능지수.

4. 결론

$\text{Sn}_z\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ skutterudite를 밀폐유도용해와 후속 진공 열처리에 의하여 성공적으로 합성하였다. Sn의 충전량(z)이 0.5까지도 CoSb_3 격자의 공극에 충전되어, 제2상의 석출은 없었다. Seebeck 계수와 Hall 계수의 측정으로부터 Sn이 충전된 시편은 p-type 전도성으로 확인되었다. 전기비저항의 온도 의존성 조사로부터 Sn이 충전되고, Fe가 도핑된 CoSb_3 는 축퇴 반도체임을 알 수 있었다. 열전도도는 Sn 충전에 의하여 현저히 감소하였으며, 이로 인해 열전성능지수가 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역혁신센터사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] H. J. Goldsmid, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D.M. Rowe, CRC Press, p. 19, 1995.
- [2] G. A. Slack, *ibid.* in ref. 1, p. 407.
- [3] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn, *Nature* Vol. 413, p. 597, 2001.
- [4] G. A. Slack and V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.* Vol. 76, p. 1665. 1994.