

# Skutterudite $\text{CoSb}_3$ 의 열전특성에 미치는 Sn의 충전효과

정재용 · 어순철 · 김일호<sup>†</sup>

충주대학교 신소재공학과/신환경 에너지 변환·지상소재 및 부품개발 연구센터

## Sn Filling Effects on the Thermoelectric Properties of $\text{CoSb}_3$ Skutterudites

Jae-Yong Jung, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University, 123 Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

(2006년 6월 9일 접수, 2006년 8월 7일 최종수정본 접수)

**Abstract** Sn-filled  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudites were synthesized by the encapsulated induction melting process. Single  $\delta$ -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 conductivity of the Sn-filled  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ . Electrical resistivity increased with increasing temperature, which shows that the Sn-filled  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite is a highly degenerate semiconductor. 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  $z < 0.5$  in the  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  system.

**Key words** thermoelectric, skutterudite,  $\text{CoSb}_3$ , void filling.

### 1. 서 론

열전재료의 효율은 성능지수로 불리는 무차원 변수로 평가되며, 무차원 열전성능지수  $ZT = \alpha^2 T \rho^{-1} \lambda^{-1}$ 으로 정의된다. 따라서  $ZT$ 는 재료의 Seebeck 계수( $\alpha$ ), 절대 온도( $T$ ), 전기비저항( $\rho$ ) 및 열전도도( $\lambda$ )의 인자에 의해 영향을 받으며 우수한 열전재료는 큰  $ZT$ 값, 즉 Seebeck 계수가 크고, 전기비저항이 작으며, 열전도도가 작아야 한다. 높은  $ZT$ 값을 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.<sup>1)</sup>  $ZT$ 의 최대값이 1이라는 개념이 이론적인 한계로 간주되었고, 그 개념은 지난 몇십년 동안 유지되어 왔다. 그러나 최근 열적 특성은 비정질과 같고 전기적 특성은 단결정과 같은 특성을 보이는, 소위 PGEC(phonon-glass and electron-crystal) 개념<sup>2)</sup>을 도입하여,  $ZT$ 가 1이 넘는 열전재료에 관한 연구결과가 발표되어 이에 대한 후속 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3)</sup>

Skutterudite 구조는 높은  $ZT$ 값을 갖기 위한 조건을 충

족시키며, 2원계 skutterudite는 단위격자 안에 2개의 공극(void)과 함께 입방정의 결정구조( $\text{Im}\bar{3}$  공간군)를 갖는다. 질량이 큰 제3의 원자로 공극을 충전된 경우, 충전원자가 격자(또는) 산란인자로 작용하여 전자 이동특성과 격자 열전도도에 영향을 미쳐 열전특성의 향상에 기여한다. 이 효과를 소위 요양 효과(rattling effect)라 한다.<sup>4)</sup> 공극이 충전된 filled skutterudite는  $\text{R}_2\text{T}_6\text{X}_{24}$ 의 화학식을 가지고 있고, 여기서 R은 충전 원자(La, Ce, Eu, Ca, Sr, Ba 등), T는 천이금속 원자(Co, Rh, Ir), X는 니코겐 원자(P, As, Sb)를 나타낸다. R, T 그리고 X원자는 결정학적으로 각각 2a 위치(0, 0, 0), 8c 위치( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) 및 24g 위치(0, y, z)를 점유한다.  $\text{CoSb}_3$ 는 가장 유망한 skutterudite 열전재료이지만 높은 열전도도로 인하여 낮은 성능지수를 갖는다. PGEC의 개념과 요양 효과를 고려하여  $\text{Ba}^{5)}$ ,  $\text{Ca}^{6)}$ ,  $\text{Ce}^{7)}$ ,  $\text{Eu}^{8)}$ ,  $\text{La}^{9)}$ ,  $\text{Yb}^{10)}$  등으로 공극을 충전하여 열전도도를 감소시켜 열전특성을 향상시키려는 다양한 시도가 있었다. 본 연구에서는, Sn이 충전된  $\text{CoSb}_3(\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24})$ 를 합성하여  $\text{CoSb}_3$ 의 열전특성에 미치는 Sn 충전효과에 대하여 조사하였다. Sn은 다른 충전재와 마찬가지로 원자량(118.71)이 크고, 혼합 원자가( $2^+$  및  $4^+$ )를 가지고 있으며, 원자반경(1.72Å)이  $\text{CoSb}_3$ 의 공극반경(1.892Å)<sup>11)</sup>보다 작기 때문에 공극에 충전되

<sup>†</sup>E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

어 격자 산란인자로 작용해 요동 효과로 인한 열전도도의 감소가 기대되어 본 연구에서 충전제로 선택하였다.

## 2. 실험 방법

Sn이 충전된  $\text{CoSb}_3$  skutterudite( $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ ;  $z=0, 0.25, 0.5, 1.0$  및  $1.5$ )를 EIM(encapsulated induction melting)<sup>12)</sup>에 의하여 합성하였다. Co(순도 99.95%, CERAC), Sb(순도 99.999%, CERAC) 및 Sn(순도 99.99%, CERAC)을 내경  $10\phi$  석영관 안에 장입한 후 진공 밀폐하였고, 고주파 유도로를 이용하여 7 kW/40 kHz의 전력으로 1시간 동안 용해하였다. 상의 균질화 및 skutterudite 구조안의 공극에 Sn을 충전시키기 위해, 진공 밀폐된 석영관 안에서 잉곳을 823 K에서 6일 동안 열처리하였다.

용해합성 및 열처리후 상변화를 조사하기 위하여 Cu  $K_\alpha$  방사선(40 kV, 200 mA)의 고분해능 X-선 회절기(HR-XRD: Rigaku DMAX2500VPC)를 이용하였다. 이때  $2\theta$  방식( $20^\circ$ - $90^\circ$ ), 주사각격 0.004°, 주사속도 1°/min, 발산슬릿(DS) 1°, 산란슬릿(SS) 1°, 수광슬릿(RS) 0.15 mm의 조건으로 회절 분석하였다. Seebeck 계수, 전기비저항 그리고 열전도도를 300 K에서 700 K의 범위에서 측정하였고, 이로부터 무차원 열전성능지수를 평가하였다. Seebeck계수와 전기비저항을 측정하기 위하여 열처리된 잉곳을  $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$  크기로 절단하였고, 열전도도를 측정하기 위하여  $10\phi \times 1 \text{ mm}$  크기로 절단하였다. Seebeck 계수와 전기비저항은 각각 온도 미분법과 DC 4단자법(Ulvac-Riko ZEM2-M8)으로 측정하였고, 열전도도는 레이저 플래시법(Ulvac-Riko TC7000)에 의하여 열확산도, 비열 그리고 밀도의 측정으로부터 평가되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 EIM으로 합성한  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 HRXRD 분석 결과이다. Sn의 충전량에 상관없이 모두  $\delta\text{-CoSb}_3$ 상만 존재하였으며, Sn 또는 제2상의 출현은 없었다. 이것은 JCPDS 자료 No. 19-0336에 의해 확인되었고, 문헌으로 보고된 자료와도 일치하였다.<sup>13)</sup>  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite에 대한 충전한계는 충전된 skutterudite의 열역학적 안정성과 밀접한 관계가 있으며, 밀도함수법을 바탕으로 하여 Shi 등에 의해 연구되었다.<sup>14)</sup> 만약 충전한계를 초과하면 단위 격자가 팽창하고 충전제와 주재료가 반응하게 되어 불안정하게 충전된 skutterudite가 될 가능성이 있고, 제2상이 형성될 가능성이 있다. 이러한 제2상은 충전된 skutterudite보다 열역학적으로 더욱 안정하다. 본 연구에서는 Fig. 1에서 보듯이  $z=1.5$ 까지 Sn이 충전되어도 제2상이 발견되지 않았다.

Fig. 2는  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 에 대한 Seebeck 계수의 온도 의

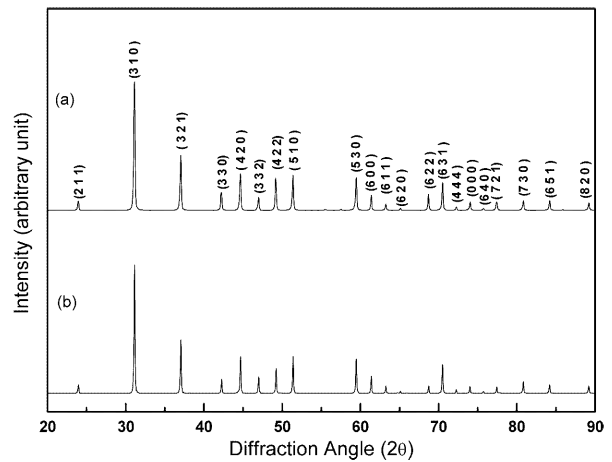


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  annealed at 823 K for 6 days: (a)  $z=0$  and (b)  $z=1.5$

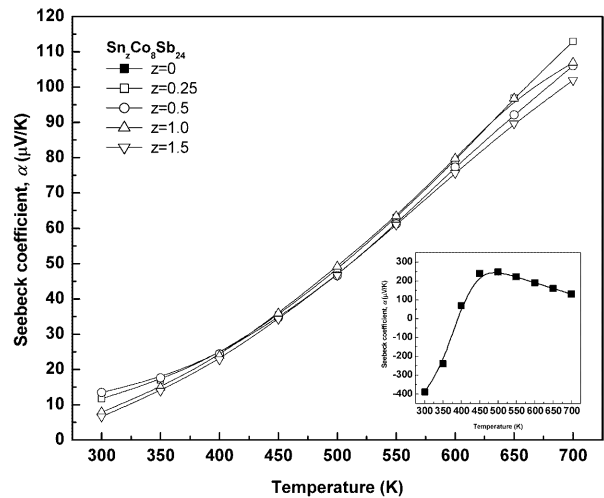


Fig. 2. Temperature dependence of Seebeck coefficient of  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ .

존성을 나타낸 것이다. 삽입된 그림은 충전되지 않은  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 에 대한 Seebeck 계수의 온도 의존성을 보여준다.  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 는 300 K에서 400 K의 온도 구간에서 n-type 전도성을 나타내었고 약 400 K에서 p-type 전도성으로 천이되었다. 전도성의 유형은 Co 또는 Sb의 결핍과 같은 화학양론적 요인과 시편의 불순물 및 합성된 상에 의존한다. 일반적으로 Co 결핍은 p-type 도펀트로 작용하고 Sb 결핍은 n-type 도펀트로 작용한다. 진성  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 는 p-type 전도성을 보이지만, 저온에서 350 K까지 n-type 전도성을 나타낸다는 보고가 있다.<sup>15)</sup> 본 연구에서 Sn이 충전된  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 Seebeck 계수를 측정된 결과 300 K에서 700 K까지 p-type 전도성을 나타내었다. 또한 온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수가 증가하였다. Sn의 충전량( $z$ )이 0.25에서 1.5까지 변화하여도 Seebeck 계수는 크

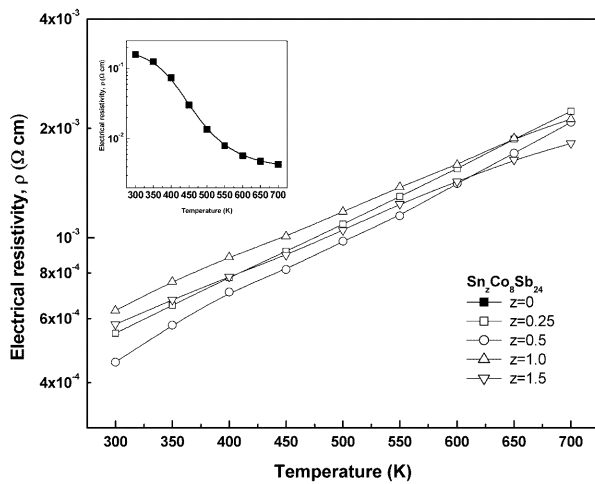


Fig. 3. Temperature dependence of electrical resistivity of  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ .

게 변하지 않았지만, Sn이 충전된  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 Seebeck 계수의 절대값은 충전하지 않은  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 Seebeck 계수보다 감소하였다. Ba, Ca, Ce, Eu, La 그리고 Nd과 같은 다른 충전재와 비교해 보면 Sn 충전재는 고온에서 Seebeck 계수에 미치는 효과가 적었다. 이것은 Sn의 충전으로 인해 운반자 농도가 증가하였기 때문으로 판단된다. Sn 충전재 함량에 따른 Hall 계수를 측정하여 운반자 농도를 분석한 결과, Sn 함량이 증가함에 따라 운반자(정공) 농도가 증가하였다.

Fig. 3은  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 에 대한 전기비저항의 온도 의존성을 보여준다.  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 전기비저항은 온도가 증가함에 따라 함께 감소하는 비축퇴 반도체 거동을 나타내었다. Sn이 충전된  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 전기비저항은  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 전기비저항에 비하여 상당히 감소하였고, 온도가 증가함에 따라 증가하는 금속성에 가까운 축퇴 반도체 거동을 보였다. 이로부터 Sn 충전 원자가  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 전기비저항의 감소와 온도 의존성에 영향을 미쳤다는 것을 알 수 있다. 전기비저항의 온도 의존성에 관한 연구로부터 충전된  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite는 대부분 축퇴 반도체로 입증되었다.<sup>16)</sup> 본 연구에서 조사된  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  ( $z=0.25\sim 1.5$ ) skutterudite도 축퇴 반도체로 확인되었다. 이것은 Sn 충전에 의하여 정공 농도가 증가하여 페르미 준위가 감소하였기 때문이다.

Fig. 4는  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 에 대한 열전도도의 온도 의존성을 보여준다. 충전되지 않은  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 열전도도는 300 K에서 0.11 W/cmK이었고, 700 K에서 0.07 W/cmK로 감소하였다. Sn으로  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite의 공극을 충전함에 의해 열전도도가 현저히 감소하였고,  $\text{Sn}_{0.25}\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 경우 700 K에서 약 0.02 W/cmK의 값을 보였다. 공극 충전의 가장 큰 목적은 PGEC 개념을 도입하여 격자 열전도도를 감소시키기 위한 것이다. Skutterudite의 가장 흥

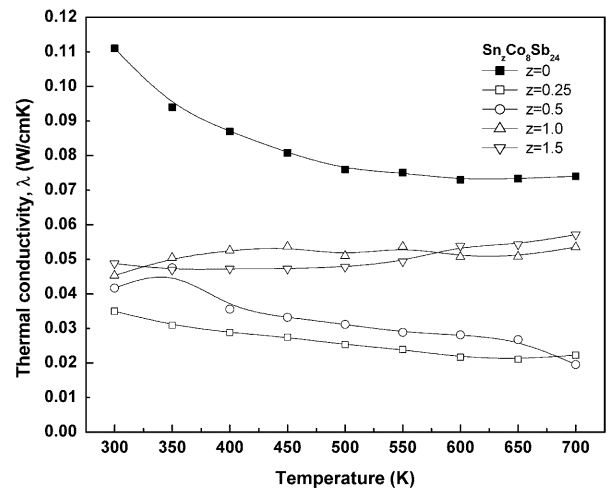


Fig. 4. Temperature dependence of thermal conductivity of  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ .

미로운 부분은 PGEC 개념을 만족시키는 2개의 큰 공극을 가지고 있다는 것이다. 격자(포논)산란(lattice 또는 phonon scattering)이 증가하면 포논의 평균자유행로(mean free path)가 감소하기 때문에, 고온에서 열전도도는 포논의 평균자유행로에 반비례한다.  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite 공극에 제3의 원자를 충전시켜 격자 열전도도를 감소시킬 수 있으며, 충전원자의 크기, 전하상태, 전기음성도 및 열역학적으로 안정한 화합물 등을 고려하여 충전한계가 결정된다. 공극 충전에 의한 열전도도는 충전량과 비례한다. 본 연구에서 Sn 충전량이 0.25로 가장 작을 때 열전도도가 가장 작았고, 충전되지 않은 시편에 비해 열전도도의 감소량이 가장 많았으며, 충전량이 증가할수록 열전도도의 감소량이 감소하였다. 충전량이 작을수록 충전 원자가 충분히 공극 내부에서 요동(rattling) 효과를 발휘할 수 있다. 따라서 충전 원자의 요동으로 인해 공극 내부에서 격자진동으로 열을 흡수하여 포논의 평균자유행로와 열전도도를 감소시킨다. 만약 공극이 완전히 충전된다면( $z=2.0$ ), 공극 내부에서 충전원소의 요동이 충분하지 못하므로 포논의 평균자유행로를 감소시키는 효과가 줄어들어 열전도도의 감소 효과가 감소한다.

Fig. 5는 무차원 열전성능지수(ZT)의 온도 의존성을 보여준다. 충전되지 않은  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 ZT는 매우 낮은 값을 보였고, 600 K에서 0.05로 최대값을 나타내다가 온도가 상승함에 따라 감소하였다. 그러나 Sn을 충전할 경우 온도가 상승함에 따라 700 K까지 ZT가 계속 증가하였으며,  $x=0.25\sim 0.5$ 인 시편의 경우 700 K에서 약 0.2의 ZT값을 보였다. 이 값은 다른 원자로 충전된  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite의 자료보다 낮은 값이며, 그 이유는 낮은 Seebeck 계수와 높은 운반자 농도 때문이다. 따라서  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 의 열전특성의 향상을 위해 도핑에 의한 운반자 농도의 최적화가 필요하다고 판단된다. Sn의 충전으로 ZT값의 상

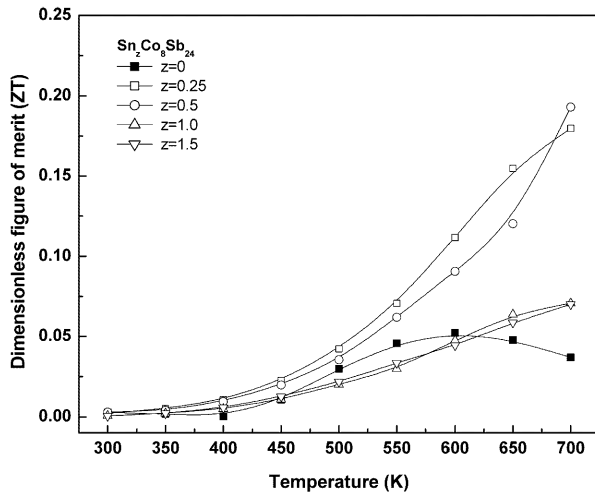


Fig. 5. Temperature dependence of ZT of  $\text{Sn}_2\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ .

승효과가 명백하며, 특히  $x=0.25\sim 0.5$ 인 경우 상승효과가 두드러졌다. 이는 Fig. 4에서와 같이 Sn의 충전에 의해 열전도도가 현저히 감소하였기 때문이다.

#### 4. 결 론

Sn이 충전된  $\text{Sn}_2\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite를 밀폐유도용해와 후속 진공 열처리에 의하여 성공적으로 합성하였다. Sn의 충전량( $z$ )이 1.5까지도  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  격자의 공극에 충전되어, 제2상의 석출은 없었다. Seebeck 계수와 Hall 계수의 측정으로부터 Sn이 충전된 시편은 p-type 전도성으로 확인되었다. 전기비저항의 온도 의존성 조사로부터 Sn이 충전된  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 는 축퇴 반도체임을 알 수 있었다. 열전도도는 Sn 충전에 의하여 현저히 감소하였으며, 이로 인해 열전성능지수가 향상되었다.  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudite에 대한 최적의 Sn 충전량은  $z \leq 0.5$ 라고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지역대학우수과학자 지

원사업(과제번호 D00427)과 산업자원부의 지역혁신센터 사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. J. Goldsmid, CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D. M. Rowe (CRC Press, 1995) p.19.
2. G. A. Slack, *ibid.* in ref. 1, p.407.
3. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn, *Nature*, **413**, 597 (2001).
4. G. A. Slack and V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1665 (1994).
5. J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang and T. Hirai, *J. Appl. Phys.*, **91**, 3698 (2002).
6. M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, P. Weisbecker and S.J. Clarke, *J. Sol. Stat. Chem.*, **177**, 2138 (2004).
7. D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. Chen, S. Hu and C. Uher, *Phys. Rev.*, **B 56**, 7376 (1997).
8. G. A. Lamberton, Jr., S. Bhattacharya, R. T. Littleton IV, M.A. Kaeser, R. H. Tedstrom, T. M. Tritt, J. Yang and G.S. Nolas, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 598 (2002).
9. G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack, *Phys. Rev.*, **B58**, 164 (1998).
10. N. R. Dilley, E. D. Bauer, M. B. Maple and B.C. Sales, *J. Appl. Phys.*, **88**, 1948 (2000).
11. G.S. Nolas, D.T. Morelli and T.M. Tritt, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 89 (1999).
12. S.-W. You, J.-Y. Jung, S.-C. Ur and I.-H. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **16**, 312 (2006).
13. H. Takizawa, K. Miura, M. Ito, T. Suzuki, and T. Endo, *J. Alloys & Comp.*, **282**, 79 (1999).
14. X. Shi, W. Zhang, L.D. Chen and J. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 185503 (2005).
15. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.*, **78**, 1013 (1995).
16. D. T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen, and C. Uher, *Phys. Rev.*, **B 51**, 9622 (1995).