


Sb가 결핍된 N형 Skutterudite $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 의 열전 특성

탁장렬, Nguyen Van Du, 정민석, 이나영, 남우현, 서원선, 조종영 

한국세라믹기술원 에너지환경본부

Thermoelectric Properties of Sb Deficiency N-Type Skutterudite $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

Jang-Yeul Tak, Nguyen Van Du, Min Seok Jeong, NaYoung Lee, Woo Hyun Nam, Won-Seon Seo, and Jung Young Cho
 Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received January 9, 2019; Revised January 13, 2019; Accepted January 13, 2019)

Abstract: In this study, we investigate the effect of an Sb-deficiency on the thermoelectric properties of double-filled n-type skutterudite ($\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$). Samples were prepared by encapsulated induction melting, consecutive long-time annealing, and finally spark plasma sintering processes. The Sb-deficient sample contained a CoSb_2 secondary phase. Both the double-filled n-type skutterudite pristine and Sb-deficient samples showed metallic behavior in electrical conductivity with increasing temperature. The carrier concentration of the Sb-deficient sample decreased compared with that of the pristine sample. Due to a decrease in carrier concentration, the Sb deficient sample showed decreased electrical conductivity and an increased Seebeck coefficient compared with the conductivity and coefficient of the pristine sample. Furthermore, the Sb deficient sample showed an increase in the power factor ($\sigma \cdot S^2$); the power factor maximum shifted to the lower temperature side than ones of the pristine sample. As a result, the Sb-deficient sample represents an improved average figure of merit (ZT) and a ZT_{max} temperature lower than that of the pristine sample. Therefore, we propose that Sb-deficient double-filled n-type skutterudite thermoelectric material ($\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$) be used in the 573~673 K temperature range.

Keywords: Skutterudite, Sb deficiency, Thermoelectric properties

1. 서론

최근 석유자원의 고갈에 대한 우려로 인해, 대체 에너지 및 신재생에너지 발굴에 전 세계적인 이목이 집중되고 있는 가운데, 폐열을 활용한 발전의 기술 개발이 중요시되고 있다. 그중 고체 상태에서 열을 전기로 직접 변환하는 열전 발전이 주목받고 있다. 열전 발전

의 효율은 재료의 성능에 따라, 그 효율이 지배적이며, 재료의 열전 성능은 무차원 성능지수, $ZT(\sigma \cdot \alpha^2 T/\kappa)$ 로 표현한다. 이러한 열전 재료들은 각 온도대별로 성능지수 ZT 가 상이하여 작동하는 온도대역에 따라 다양하게 분포되어 있다. 저온 영역부터 상온에서 약 423 K에 이르기까지는 Bi_2Te_3 계, 중-고온 영역대 800 K에는 skutterudite, PbTe 등이 있으며, 고온 영역대는 oxide 계와 silicide 등이 있다. 이러한 다양한 온도 영역대의 열전재료 중, 풍부한 산업폐열을 활용할 수 있는 423 K부터 800 K 영역대에 쓰이는 열전재료는 현재까지도 많은 그룹에서 연구를 진행하고 있으나, 이렇다 할 좋은 성능지수(ZT)를 발표한 그룹은 없었다 [1]. 이 중 중-고온

✉ Jung Young Cho; jycho93@kicet.re.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

영역대에서 우수한 기계적 성질과 같은 물질계 내에서 n형과 p형 모두 가지고 있는 skutterudite는 입방구조를 가지고 있으며, 단위격자 안에 8개의 TX₃군(T = Co, Rh, Ir, X = P, As, Sb)을 형성하여 모두 9가지의 2원계 skutterudite가 존재한다. Skutterudite는 단위격자 내에 존재하는 2개의 공극(void)에 다양한 이종원소들을 도입함으로써 공극 내의 이종원소의 비조화 rattling에 의한 포논(phonon) 산란을 보다 효과적으로 유도하여 격자 열전도도 감소시켜 열전특성을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다. 이러한 우수한 열전특성을 가지는 skutterudite는 800 K 이상에서 매우 높은 열전 성능지수 $ZT \geq 1.6$ 이 보고되었다 [2,3]. 많은 그룹들이 포논(phonon) 산란에 의한 격자 열전도도 감소를 중점적으로 연구를 수행하여 왔지만 n형 CoSb₃에서 rattler 도입을 통한 열전성능지수(ZT)를 향상시키는 데는 한계가 있다.

본 연구에서는 기존의 격자 열전도도 감소를 이용한 방법이 아닌 Sb가 결핍된 조성을 만들어서, 캐리어 농도의 조절을 통하여 파워 팩터($\sigma \cdot \alpha^2$)를 향상시킬 것이며, 또한, 보편적인 n형 CoSb₃계의 최적 작동온도는 800 K 이상인데 이것은 ZT_{max} 의 값이 800 K 부근에서 가장 높기 때문이다. 본 보고서에는 ZT_{max} 낮추어 우수한 성능의 재료를 573~673 K 온도 대역에서 사용 가능한 재료를 만드는 데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

밀폐유도용해(encapsulated induction melting)법을 적용하여 Sb 결핍된 n형 Co₄Sb₁₂ 화합물(In_{0.05}Yb_{0.15}Co₄Sb_{12-x}, x = 0, 0.1)의 잉곳을 제조하였다. 원소 상태의 Co, Sb, In, Yb를 카본 코팅된 석영관에 투입 후 약 10⁻³ Torr의 진공도를 유지하여 밀봉한 후, 7 kw/40 kHz의 고주파 전력으로 20분간 유도용해를 하였다. 합성된 잉곳(ingot) 973 K에서 진공상태로 열처리를 120 시간 실시하였다. 열처리된 잉곳을 분쇄하여 분말화하고, 방전 플라즈마 소결장비(spark plasma sinter)를 이용하여 소결을 진행하였다. 진공 분위기에서 963 K의 온도로 10분간 50 MPa의 일축 가압 소결을 진행하였으며, 소결된 모든 샘플의 상대밀도는 99% 이상을 나타내었다. 각 샘플의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석기(XRD: x-ray diffractometer, Rigaku D/MAX-2500/PC)를 이용하여 상 분석을 진행하였다. 각 샘플의 전자 전송 특성을 이해하기 위해 캐리어 농도와 이동도는

홀 효과 측정 장비(Toyo Corporation, ResiTest 8400)를 이용하여 0.57 T의 자기장 하, 상온에서 측정하였다. 열전 특성은 열전 특성 측정 장비(ULVAC-RIKO, ZEM-3 M8)를 이용하여 300 K에서 823 K 범위에서 측정하였다. 레이저 플래시 방법(DLF-1300 TA Instruments)으로 측정된 열확산도(D)와 비열(C_p) 및 밀도(d)와의 관계식으로부터 열전도도($\kappa = d \cdot C_p \cdot D$)를 구했으며, 이러한 측정으로 얻어진 계수들을 이용하여 무차원 열전 성능지수 ZT 를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 In_{0.05}Yb_{0.15}Co₄Sb_{12-x} (x = 0, 0.1)의 결정구조를 알아보기 위해 XRD로 분석한 결과이다. Sb가 결핍되지 않은 Pristine 조성은 CoSb₃ (PDF# 65-3144)와 같은 구조인 입방정계, space group #195와 같은 단일 상을 나타내었고, 각각 샘플의 격자상수는 x = 0인 pristine 샘플은 9.06 Å, x = 0.1인 샘플은 8.97 Å로 감소하였다. 또한, Sb가 0.1 mol% 결핍된 조성에서는 CoSb₂의 이차상이 발견되었다. 이와 같은 결과는, 밀폐 유도용해 과정에서 충분히 반응하지 못하였거나, 냉각 중 포정반응에 의해 CoSb₃가 분해되어 나타날 수 있다고 보고된 바 있으나 [4], 본 연구에서는 Sb가 0.1 mol% 결핍되어 만들어졌기 때문에 이러한 2차상의 생성이 나타날 수 있다고 여겨진다.

그림 2(a)는 소결체의 온도에 따른 전기 전도도의 변화를 나타낸다. x = 0인 pristine 샘플은 x = 0.1인 샘플보다 약 2배 높은 전기전도도를 나타내었으며, 두 샘플 모두 온도가 상승하면서 전기전도도가 감소하는 금속성 전기전도도 경향을 보여준다. Sb가 결핍된 샘플이 그렇지 않은 샘플보다 전기전도도가 낮게 나타내

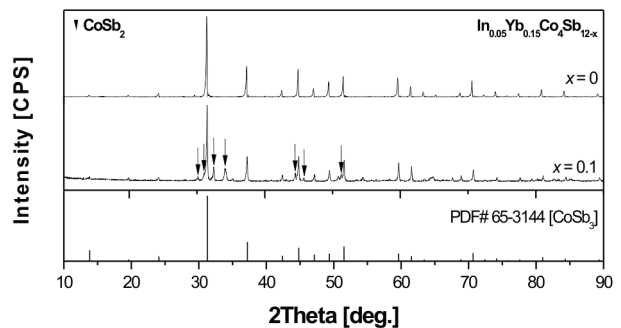


Fig. 1. XRD patterns of In_{0.05}Yb_{0.15}Co₄Sb_{12-x} (x = 0, 0.1).

는 이유는 XRD 측정 결과에서 보인 CoSb_2 의 이차상에서 그 이유를 알 수 있는데, CoSb_2 의 특성은 p형 컨덕터의 경향을 가지며, P형 CoSb_2 의 minority carrier의 영향으로 pristine 샘플보다 Sb가 결핍된 샘플은 전기전도도가 감소하였음을 알 수 있었다. 표 1에 두 샘플의 charge carrier transport를 정리하였다 [5]. 그림 2(b)는 소결체의 온도에 따른 제벡 계수의 변화를 나타내는데, $x=0.1$ 인 샘플은 $x=0$ 인 Pristine 샘플보다 전체적인 온도대역에서 높은 제벡 계수를 나타냈다. 한편, 제벡 계수는 Pisarenko 관계식에 의해서 캐리어 농도와는 반비례하는데, 이를 식 (1)에 나타내었다.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B T}{2qh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수, q 는 전하량, h 는 플랑크 상수, m_d^* 는 상태 밀도 유효 질량, 그리고 n 은 캐리어 농도를 나타낸다. 식 (1)을 통하여 구해진 상태 밀도 유효 질량을 구해본 결과 $x=0.1$ 인 샘플은 $x=0$ 인 pristine 샘플보다 낮은 상태 밀도 유효질량을 가졌다. 이러한 이유를 모빌리티를 통하여 유추할 수 있는데, 먼저 상태 밀도 유효질량은 수직 가지 속성이기 때문에 컨덕팅 상태 밀도 유효질량과는 정확히 비례하지는 않다. 하지만, 상태 밀도 유효질량이 커질 경우 컨덕팅 상태 밀도 유효질량도 함께 커지고, 그 경향은 같다. 이러한 가정에 따라 $\mu = (e/m_d)\tau$ 식에 대입하여 보면, 모빌리티가 커지면 상태 밀도 유효질량이 작아지게 된다. 또한, $x=0.1$ 인 샘플에서는 $x=0$ Pristine 샘플에서는 관찰되지 않았던 양극성 효과가 600 K 부근부터 나타났으며, 이러한 현상은 Sb 결핍으로 인하여 캐리어 농도가 낮아졌기 때문이며, 밴드갭의 변화도 그 이유가 있다. 밴드갭은 식 (2)를 통하여 유추해볼 수 있는데 pristine 샘플은 0.43 eV, $x=0.1$ 샘플은 0.49 eV로 밴드갭이 증가하였다. 이러한 결과로 Sb가 결핍된 샘플의 제벡 계수는 온도가 증가하면서 진성 반도체 거동이 보인다 [6].

$$E_g = 2e \cdot |S_{\max}| \cdot T_{\max} \quad (2)$$

그림 3은 온도에 따른 제벡 계수의 제곱과 전기전도도의 곱으로 정의되는 파워 팩터를 나타내었다. 앞에서 언급되었던, Sb의 결핍으로 인해 전기전도도는 낮아졌

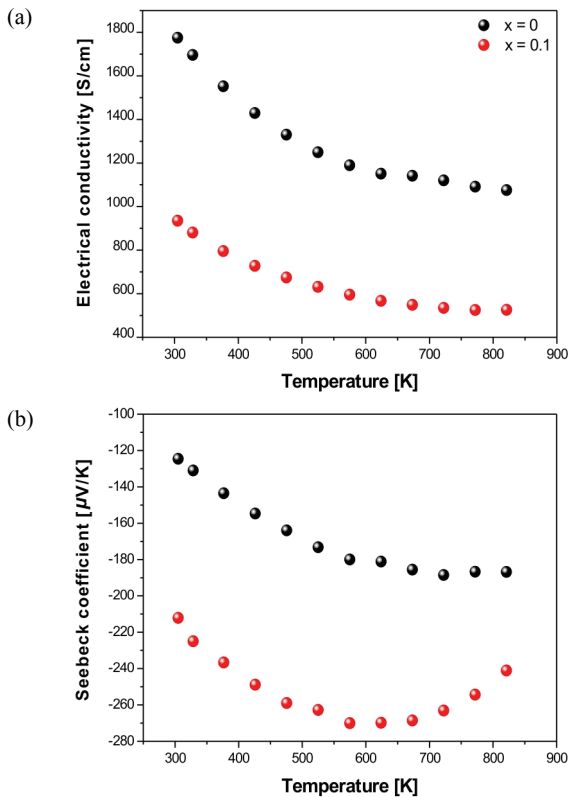


Fig. 2. Temperature dependent (a) electrical conductivities and (b) seebeck coefficients of $\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$ ($x=0, 0.1$).

Table 1. Hall measurement result of $\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{CoSb}_{3-x}$ ($x=0, 0.1$) at RT.

$\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{CoSb}_{3-x}$	$x=0$	$x=0.1$
n (cm^{-3})	4.4×10^{20}	1.24×10^{20}
μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	24.8	47
m_d^* (m_e)	3.58	2.62

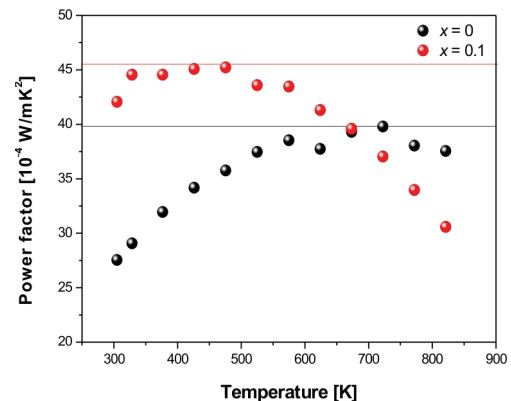


Fig. 3. Temperature dependent power factor of $\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$ ($x=0, 0.1$).

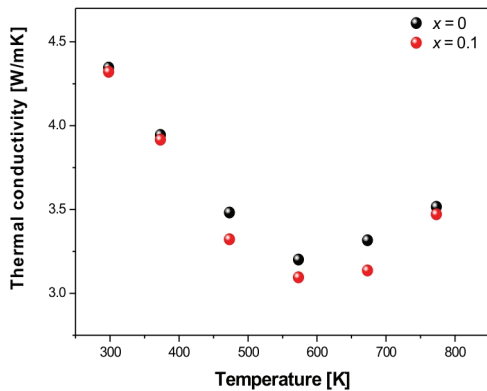


Fig. 4. Temperature dependent thermal conductivity of $\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$ ($x=0, 0.1$).

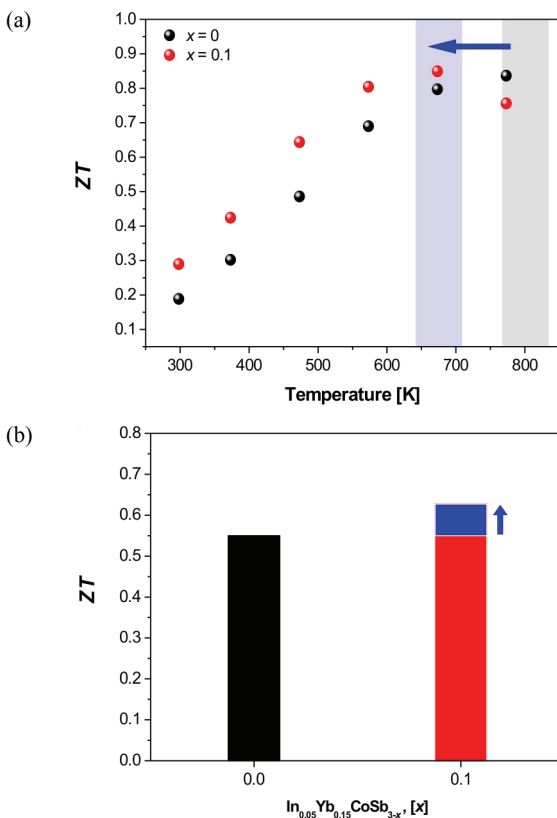


Fig. 5. (a) Temperature dependent figure of merit (ZT) of $\text{In}_{0.05}\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$ ($x=0, 0.1$) and (b) average ZT at whole measurement temperature.

지만, 제벡 계수의 증가로 인하여, 파워 팩터 또한 다른 경향을 보였다. Sb의 결핍으로 인해 파워 팩터의 최댓값이 향상되었으며, 제벡계수의 양극성 효과가 나타나는 영향으로 인하여, 최대 파워 팩터 온도가 700 K에서 500 K로 낮아졌다. 또한 전체적인 측정 온도대역에서 파워 팩터의 평균값은 $x=0$ 인 pristine 샘플은

$35.58 \cdot 10^{-4} \text{ W/mK}^2$, $x=0.1$ 샘플은 $40.92 \cdot 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ 로 약 13% 향상되었다. 이러한 결과는 Sb 결핍을 유도함으로써 캐리어 농도의 최적화가 가능함을 보였다.

그림 4는 온도에 따른 열전도도이다. 열전도도는 격자에 의한 열전도도와 전자에 의한 열전도도의 합으로 나타낼 수 있는데, 앞서 그림 2(a)에서 언급되었던, Sb 결핍에 의한 캐리어 농도의 감소로 전기전도도의 감소하여 $x=0.1$ 조성의 열전도도가 전체적인 온도대역에서 소폭 감소한 결과가 나타났다.

그림 5(a)는 온도에 따른 열전 성능 지수(ZT)이다. Sb 결핍된 샘플은 300 K에서 700 K까지 Pristine 샘플보다 높은 ZT 를 나타내었고 700 K 이후 온도 대역에서는 떨어지는 결과를 나타내었다. 기존 n형 CoSb_3 의 ZT 최대 온도는 800 K 부근에서 관찰되고 있었으며, 우리는 Sb 결핍된 조성으로 더 높은 ZT 를 더 낮은 온도대역에서 달성하였다. 또한, 전체적인 측정 온도 대역에서 ZT_{ave} 는 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이 0.07 증가하였다.

4. 결론

본 연구에서는 n형 skutterudite에서 Sb 결핍 조성을 합성하여 열전 특성을 알아보았다. N형 CoSb_3 의 Sb 결핍은 2차상이 발생하였으며, 이러한 이유로 캐리어 농도는 pristine 샘플에 비하여 현저히 감소하였다. 캐리어 농도의 감소로 진성 반도체의 영향이 더 낮은 온도 대역부터 나타났으며, 이러한 결과로 파워 팩터의 최댓값은 증가하고, 파워 팩터 최댓값의 온도 또한 낮아졌다. 열전도도는 소폭 감소하였으며, 이로 인한 열전 성능 지수(ZT)가 평균적으로 증가하였다. 마지막으로, Sb 결핍 조성을 합성함으로써, 지금까지 보고되지 않았던 열전 재료들의 작동 온도 573~673 K 온도대역에서 사용 가능한 재료를 합성하는 데 성공하였다.

ORCID

Jung Young Cho

<https://orcid.org/0000-0002-2039-9456>

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 세라믹전략기술 개발사업(KPP19001) 및 산업통상자원부 산업소재핵심기술 개발사업(10083640)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] C. Han, Z. Li, and S. Dou, *Chin. Sci. Bull.*, **59**, 2073 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0237-2>]
- [2] G. A. Slack, *Proc. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling* (CRC Press, Boca Raton, 1995) p. 407. [DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420049718.ch34>]
- [3] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7837 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja111199y>]
- [4] I. H. Kim, S. W. You, J. B. Park, J. I. Lee, S. C. Ur, K. W. Jang, G. S. Choi, J. S. Kim, and H. J. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **15**, 667 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.3740/mrsk.2005.15.10.667>]
- [5] Y. Goto, S. Miyao, Y. Kamihara, and M. Matobab, *AIP Adv.*, **5**, 067147 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4923087>]
- [6] H. J. Goldsmid and J. W. Sharp, *J. Elec. Materi.*, **28**, 869 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-999-0211-y>]