

## Type-I Ge clathrate 2상 합금의 열전특성

오민욱, 박수동, 김봉서, 위당문\*, 송재성, 이희웅  
한국전기연구원, \*한국과학기술원

### Thermoelectric Properties of Two-Phases Alloys of Type-I Ge clathrates

Min-Wook Oh, Su-Dong Park, Bong-Seo Kim, Dang-Moon Wee\*, Jae-Seong Song, Hee-Woong Lee  
Korea Electrotechnology Research Institute, \*Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Abstract :** Thermoelectric properties and microstructures of  $Sr_{8-x}Ba_xGa_{16}Ge_{30}$  alloys fabricated by the arc-melting method were investigated. The alloys with the nominal composition of  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  and  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  were the single-phase alloys, while those of  $Sr_4Ba_4Ga_{16}Ge_{30}$  and  $Sr_2Ba_6Ga_{16}Ge_{30}$  were two-phases alloys. Electrical resistivity and the Seebeck coefficient for both two-phases alloys were higher in magnitude than those of the single-phase alloys between room temperature and 873K. The thermal conductivities for both two-phase alloys were reduced with respect to those of the single-phase alloys in the whole temperature range. The maximum values of ZT for  $Sr_4Ba_4Ga_{16}Ge_{30}$  and  $Sr_2Ba_6Ga_{16}Ge_{30}$  were achieved with the values of 0.69 at 753K and 0.51 at 754K, respectively, while those of  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  and  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  were 0.86 at 758K and 0.76 at 943K, respectively.

**Key Words :** Clathrates, Thermoelectric properties,  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ ,  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$

### 1. 서 론

Clathrate 화합물의 결정구조는 4족 원소 단독 또는 4족 및 3족 원소로 이루어져 있는 cage구조와 cage 안에 위치하는 guest 원자들로 이루어진다[1]. Cage를 구성하는 원소는 Ge, Si, Sn 등이 있으며, 3족 원소인 Al, Ga 등이 4족 원소를 치환하며, guest 원자들은 Sr, Ba, Eu 등의 원소들이다. Cage를 이루는 원자의 숫자 및 guest 원자의 숫자, cage의 형상에 따라 type-I~IX clathrate 화합물들로 구분된다. Type-I clathrate의 경우 8개의 guest 원자가 존재하며, cage는 46개의 원자로 구성된다.

Type-I clathrate 화합물은 우수한 열전특성으로 인해 많은 연구가 진행되었다[2-7]. 재료의 열전특성은 특성치인  $ZT = \alpha^2 / \rho \kappa$  ( $\alpha$ : Seebeck 계수,  $\rho$ : 전기비저항,  $\kappa$ : 열전도도, T: 사용온도)가 클수록 우수하다[8]. Type-I clathrate는 Slack 등이 주장한 Phonon-Glass, Electron-Crystal (PGEC) 개념에 부합하는 재료로 알려지고 있다[9]. PGEC 개념에 일치하게 type-I clathrate 화합물의 열전특성은 cage구조를 통해 전기적수송이 이루어지고, guest 원자들의 진동에 의해서 열전도가 크게 영향을 받는 특징이 있어 전기적특성과 열전특성을 독립적으로 조절할 수 있을 것으로 기대되고 있다[3,5-7].

본 연구에서는  $(Sr,Ba)_8Ga_{16}Ge_{30}$  조성을 갖는 합금의 열전특성을 연구하고자 하였다. 연구 결과  $Sr_{8-x}Ba_xGa_{16}Ge_{30}$  조성에서  $x=0$  및  $x=8$  조성에서만 단상 합금이 제조되고 그 외에는 2상 합금이 제조되어 2상합금의 열전특성 및 미세구조에 관하여 연구하였다.

### 2. 실험

$Sr_{8-x}Ba_xGa_{16}Ge_{30}$  ( $x=0, 4, 6, 8$ : 이하에서 각각 8Sr, 4Sr4Ba, 2Sr6Ba, 8Ba으로 칭함)의 조성을 갖는 합금을 고

순도의 Sr, Ba, Ga, Ge을 원료로 하고 진공아크용해로를 이용하여 Ar 분위기에서 용해하여, 지름 6 mm, 길이 50 mm의 봉상시편을 제조하였다. Quartz 관에 제조된 시편을 진공 봉입하고 700°C에서 72시간동안 균질화 열처리를 하였다. 열처리된 시편은 SEM 및 EDS법을 이용하여 미세구조 및 조성을 분석하고, XRD 분석을 통하여 상분석을 하였다. 균질화 처리된 시편에서  $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$  크기의 시편을 채취하여 전기비저항 및 Seebeck 계수를 측정하였으며, 지름 10 mm, 두께 1 mm의 원판형 시편을 채취하여 열전도도를 측정하였다. 일본 ULVAC사의 ZEM-2를 이용하여 상온에서 923K까지의 전기비저항 및 Seebeck 계수를 측정하였다. 전기비저항 측정에는 Four probes 법을 이용하였고, Seebeck 계수 측정을 위하여 시편 양단에 3~4K의 온도차를 유지시켰다. 열전도도는 일본 ULVAC-Riko사의 TC-7000을 이용하여 laser flash법으로 상온~923K 구간에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 균질화 열처리된 시편의 XRD 분석 결과이다. 그림 1 (a)에서 모든 시편이 type-I clathrate 화합물로 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 그림 1 (b)에 나타난 50~53° 영역의 회절형상을 보면 뚜렷한 차이점이 관찰된다. 4Sr4Ba 시편의 경우 회절픽이 두 개로 분리되는 반면 2Sr6Ba의 경우는 52.3° 부근의 회절픽 한 개만이 나타난다. 한편 8Sr 및 8Ba 시편은 단상의 화합물이다. Ba의 이온상태 원자반경이 Sr에 비하여 크므로 52.3° 부근의 픽은  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  clathrate 화합물의 것이며, 52.5° 부근의 픽은  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  clathrate 화합물의 것이다. 그러므로 4Sr4Ba 시편은  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  및  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  상으로 이루어진 2상 합금임을 알 수 있다. 2Sr6Ba 시편의 상분석 결과는 SEM 결과에서 명확히 기술하였다.

그림 2는 균질화 열처리된 4Sr4Ba과 2Sr6Ba 시편의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. EDS 분석결과 밝은 색으로 나타난 상이  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  상이며, 어두운 색의 상이  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  상이었다. 4Sr4Ba 및 2Sr6Ba 시편 모두가 2상으로 이루어진 합금임을 알 수 있다.  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  상의 부피분율은 2Sr6Ba 시편에 더 많은 것을 알 수 있다.

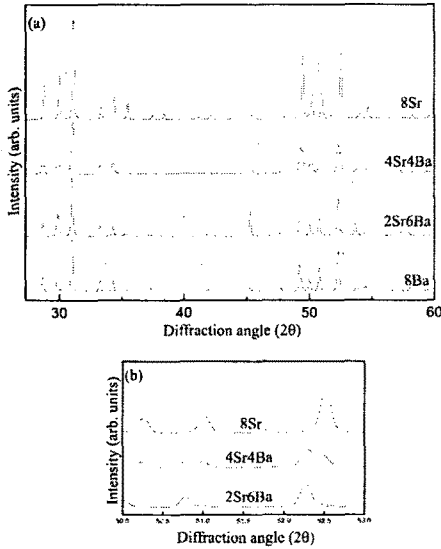


그림 1. (a) 균질화 열처리 된 시편의 XRD 분석 형상. (b) 고각(50~53°) 부근의 XRD 형상.

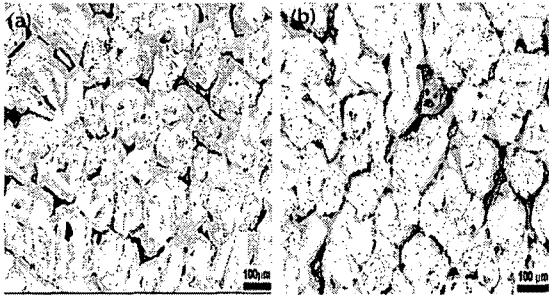


그림 2. (a) 4Sr4Ba 및 (b) 2Sr6Ba 시편의 SEM 사진.

8Sr 및 8Ba 시편의 전기비저항은 상온에서 각각 1.35 mΩcm 및 1.40 mΩcm 이었다. 한편 4Sr4Ba 및 2Sr6Ba 시편의 전기비저항은 상온에서 각각 3.11 mΩcm 및 4.56 mΩcm으로 단상 합금에 비해 증가하였고, 전 온도영역에서 단상합금에 비하여 그 값이 컸다. 2상 합금의 상온에서 873K까지의 Seebeck 계수는 8Sr 및 8Ba 단상 합금보다 큰 값을 보였다. 한편 2상 합금의 열전도도는 전 온도영역에서 단상 합금들에 비해 작은 값을 보였다. 이는 상 경계에서 발생하는 포논들의 산란에 기인한 것으로 생각된다. 최대 ZT 값은 4Sr4Ba 및 2Sr6Ba에서 각각 0.69 (753K) 및 0.51(754K)로서 단상 합금인 8Sr의 0.86(758K) 및 8Ba의 0.76(943K) 보다 낮았다. 2상 합금에서 ZT값의

저하는 전기비저항의 증가에 기인한 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $Sr_{8-x}Ba_xGa_{16}Ge_{30}$  조성의 type-I clathrate 화합물을 진공아크용해를 통해 제조하고 미세구조 및 열전특성을 조사하였다.  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  및  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  합금은 단상의 type-I clathrate 화합물인 반면  $Sr_4Ba_4Ga_{16}Ge_{30}$  및  $Sr_2Ba_6Ga_{16}Ge_{30}$  합금은  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  및  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  상으로 이루어진 2상 합금이었다. 2상 합금의 전기비저항 및 Seebeck 계수는 단상 합금에 비해 대부분의 온도영역에서 그 크기가 증가하였다. 반면 2상 합금의 열전도도는 단상 합금에 비하여 전 온도 영역에서 감소하였다. 최대 ZT 값은 단상에 비하여 감소하였는데, 이는 2상 합금의 전기비저항이 단상에 비하여 크기 때문이다.

#### 참고 문헌

- [1] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics", Springer, p. 191, 2001.
- [2] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schujman, Appl. Phys. Lett. Vol. 73, p. 178, 1998.
- [3] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf and G. A. Slack, Phys. Rev. Lett. Vol. 82, p. 779, 1999.
- [4] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin and D. M. Rowe, J. Appl. Phys. Vol. 87, p. 7871, 2000.
- [5] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson and D. Mandrus, Phys. Rev. B Vol. 63, p. 245113, 2001.
- [6] S. Paschen, W. Carrillo-Cabrera, A. Bentien, V.H. Tran, M. Baenitz, Y. Grin and F. Steglich, Phys. Rev. B Vol. 64, p. 214404, 2001.
- [7] J. D. Bryan, N. P. Blake, H. Metiu, B. B. Iversen, R. D. Poulsen and A. Bentien, J. Appl. Phys. Vol. 92, p. 7281, 2002.
- [8] H. J. Goldsmid, "CRC Handbook of Thermoelectrics" ed. D. M. Rowe, CRC, p. 19, 1995.
- [9] G. A. Slack, "CRC Handbook of Thermoelectrics" ed. D. M. Rowe, CRC, p. 407, 1995.