

P-type Skutterudite 열전소재의 열전도도 제어 연구

손근식, 최순목^a

한국기술교육대학교 에너지신소재공학과

Research for Controlled Thermal Conductivity of *p*-Type Skutterudite Materials

Geon Sik Son and Soon Mok Choi^a

School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
 Cheonan 31253, Korea

(Received May 12, 2016; Revised June 14, 2016; Accepted June 15, 2016)

Abstract: Skutterudite materials show PGEC (phonon glass electron crystal) characteristics which is an optimal strategy for designing high performance thermoelectric materials. Now two methods are in parallel to control thermal conductivity of skutterudites, a rattler-atoms doping method and a process for nanostructured bulk materials. Amount of rattler atoms in *p*-type skutterudite are depends on a Fe/Co ratio of matrix, and the optimal Fe/Co ratio has been reported about from 3:1 to 3.5:0.5 in R(Fe,Co)₄Sb₁₂ structure. In this paper, our discussion for rattler doping research was concentrated on double-rattler systems and DD-doped systems in *p*-type skutterudites. A melt spinning process combined with high energy ball milling were suggested as a strategy for nanostructured bulk materials with PGEC (phonon glass electron crystal) characteristics in *p*-type skutterudites.

Keywords: Thermoelectric materials, PGEC, Nanostructured bulk materials, Rattler

1. 서론

가속화되는 화석 에너지 의존도는 에너지 고갈 문제를 초래해왔다. 전통적 내연기관의 에너지 효율은 석유 에너지의 약 30%만을 목적하는 일에 사용하고 있다 [1]. 70% 이상의 에너지는 폐열로 버려지고 있는데, 이 버려지는 열을 활용하기 위해서 열에너지와 전기 에너지의 가역적인 변환이 가능한 열전기술을 적용하면 발전과 냉각설비 등 여러 가지 산업에 응용이 가능하다 [2]. 열전소재의 효율은 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{(\kappa_e + \kappa_l)} T \quad (1)$$

이 식에서 S는 제벡계수, T는 절대온도이며 σ 는 전기 전도도이고, κ 는 열전도도를 나타낸다. 열전도도는 전자와 phonon에 의한 열전도도의 합으로 나타난다. Power factor ($S^2 \sigma$)는 도핑된 정도에 따른 캐리어 농도에 영향을 받으며 그 한계치가 정해져 있다. 따라서 높은 ZT 값을 얻기 위해서는 $\kappa_e + \kappa_l$ 가 낮은 값을 가져야 한다. 또한 높은 ZT 값을 얻기 위해서는 큰 격자단위와 복잡한 결정구조를 지녀야 한다. 또한 강한 공유 결합 및 캐리어의 높은 유효질량과 높은 캐리어 이동도 그리고 좁은 밴드갭이 필요하다 [3]. 이러한 조건을 가지고 있는 물질들 중에 대표적으로 skutterudite계 열전소재가 있다.

a. Corresponding author; smchoi@koreatech.ac.kr

본 논문에서는 skutterudite 열전 소재, 그 중에서도 특별히 *p*-type의 CoSb_3 의 ZT 값 향상을 위해 진행되었던 연구들에 대해서 고찰해보고자 한다.

2. 실험 방법

나노 그레인의 결정구조를 만드는 방법으로 볼 밀링과 melt-spinning 등의 방법이 사용된다. 그 중에서 그림 1(a)는 Yein Tech사의 melt-spinning의 모식도를 나타낸 것이다. Ar 가스 분위기에서 유도가열로 샘플을 녹인 뒤 3,000 RPM 이상의 고속으로 회전하는 Cu wheel에 분사한다. 샘플이 wheel과 접촉하여 급속 냉각을 하여 생성된 리본을 SEM으로 표면 이미지를 관찰하며 그림 1(c)와 같은 나노 사이즈(30~50 nm)의 그레인을 얻을 수 있다.

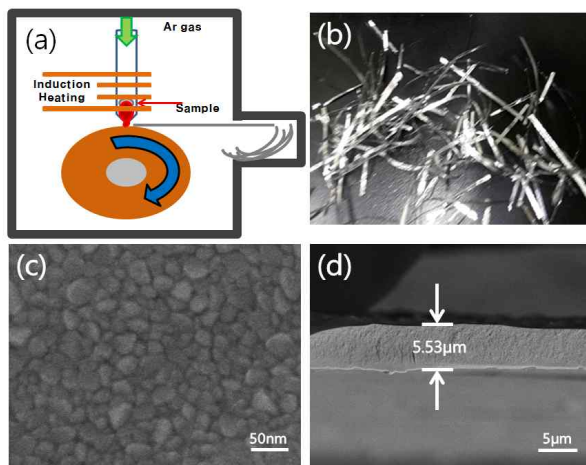


Fig. 1. (a) Schematic diagram of a melt-spinning equipment, (b) ribbons from melt-spinning process, (c) SEM image for a surface of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, and (d) a measured thickness of the ribbons from melt-spinning.

3. 결과 및 고찰

3.1 벌크형 skutterudite 열전소재 연구

서론에서 기술하였듯이 높은 ZT를 갖기 위해서는 높은 전기 전도도를 유지하면서 열전도도를 감소시켜야 한다. 열전도도는 전자에 의한 열전도도와 격자 진동에 의한 열전도도 2개의 메커니즘으로 이루어진다.

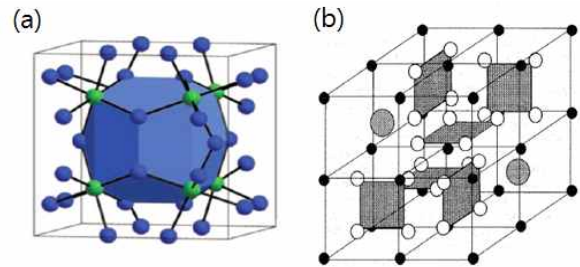


Fig. 2. Crystal structure of CoSb_3 (a) blue ball - Sb, green ball - Co [1], (b) white ball - Sb, black ball - Fe, gray ball - rare earth [14].

전자에 의한 열전도도를 감소시키게 되면 전기 전도도도 함께 감소되므로 전자에 의한 열전도도를 감소시키지 않으면서 격자 진동에 의한 열전도도(k_l)를 감소시켜야 높은 ZT 값을 얻을 수 있다. Slack 그룹은 열전재료의 성능(ZT) 값을 향상시키기 위해서는 PGEC (phonon glass electron crystal) 특성을 가진 재료를 개발해야 한다고 하였는데, PGEC 특성이란 특이한 재료의 특성으로서 전자의 이동을 위해서는 단결정과 같이 결합이 없는 재료로서 작용하여 전자의 전도도가 매우 높으나, phonon의 전도를 위해서는 glass와 같은 비정질 재료로서 작용하여 phonon의 전도도가 매우 낮은 두 가지 특성을 동시에 나타내는 특이한 재료의 개념이다. PGEC 특성을 나타내는 재료에서, 전자는 높은 이동도로 인하여 열과 전하를 자유로이 전달할 수 있으나, 격자 진동에 의한 phonon의 이동도는 매우 낮아 격자 열전도도를 감소시킬 수 있어 결과적으로 전체 열전도도를 감소시킬 수 있다 [4,5]. Skutterudite는 전형적인 PGEC 열전물질로 skutterudite를 대표하는 CoSb_3 는 32개의 원자로 이루어진 커다란 격자구조로 이루어져 있다. 이 격자구조 내부에 존재하는 2개의 공공에 rattler 금속들을 위치시키면, 공유 결합을 통한 전기 전도도는 감소시키지 않으면서 rattler 금속들의 rattling에 의하여 phonon-scattering을 발생시킬 수 있다. G. S. Nolas 그룹에선 La^{3+} 이온이 공공에 완전히 들어가 있는 것보단 부분적으로 불규칙적으로 분산되어 있는 것이 더 효과적이라고 하였다. 가장 효과적인 La^{3+} 이온 농도는 0.25~0.3이라고 하였다 [12].

최근에는 rattler에 의한 격자 열전도도 감소 효과와 더불어 결정 입자 크기의 나노화를 통하여 전기 전도도를 유지시키면서 격자 열전도도를 감소시키는 방법도 활발하게 연구되고 있다.

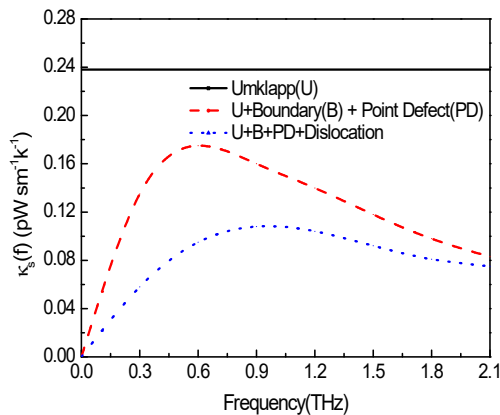


Fig. 3. Full-spectrum phonon scattering in bulk thermo electrics [6].

열전도도에 기여하는 phonon들은 넓은 영역의 다양한 주파수 범위를 가지고 있다. 주파수 관점에서 보면 전체 열전도도는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$K_{lat} = \int K_s(\omega) d\omega \quad (2)$$

여기서 K_s 는 스펙트럼 열전도도이며 단일 주파수 phonon에 의한 열전도도를 의미한다. 그러므로 전체 주파수의 열전도도는 단일 주파수의 스펙트럼 열전도도를 적분하여 얻을 수 있다. 여기서 일정 주파수의 phonon에 의한 스펙트럼 열전도도는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$K_s(\omega) = C_p(\omega) \times \nu^2(\omega) \times \tau(\omega) \quad (3)$$

여기서 $C_p(\omega)$ 는 일정 주파수 phonon의 스펙트럼 비열이며, $\nu(\omega)$ 스펙트럼 phonon의 속도, $\tau(\omega)$ 는 스펙트럼 phonon의 스퀘터링 간격(life time)이다. 한 phonon이 옆의 다른 phonon에 의해서 스퀘터링이 발생하여 전도에 방해를 받는 메커니즘(umklapp scattering)은 모든 재료에서 발생한다. 이 메커니즘에 의하여 스퀘터링이 발생하면 그 간격이 주파수 제공에 반비례하여 $\tau_U(\omega) \propto \omega^{-2}$ 감소한다. 즉, 주파수 제공에 비례하여 빈번하게 스퀘터링이 발생한다. 이때 재료가 단결정이 아니고 다결정인 경우에 grain boundary에서 스퀘터링이 발생하게 되고 grain boundary scattering에 대한 Debye 가정에 의하면 grain boundary에 의한 스퀘터링이 발생할 때, $C_p(\omega)$ 는 주파수 제공에 비례하여 증가한다.

결과적으로 umklapp 스퀘터링 메커니즘에 의해

phonon이 스퀘터링 될 때, 식 (3)으로 표현되는 스펙트럼 열전도도는 위의 두 효과가 상쇄되어 모든 주파수에 대하여 일정하게 된다. 반대로 grain boundary에 의해 스퀘터링이 발생하게 되면 $\tau_U(\omega)$ 가 주파수에 무관하게 상수이기 때문에 $C_p(\omega)$ 가 주파수 제공에 비례하므로 저주파 phonon에서 급격하게 스펙트럼 열전도도가 감소하게 된다 [6].

여기에 더하여 특정 주파수 phonon에 대하여 추가적인 스펙트럼 열전도도를 낮출 수 있는 방법들이 있다. 격자 내 점 결함(point defect)이 존재하면 점 결함에 의한 phonon 산란 메커니즘의 경우 $\tau_U(\omega) \propto \omega^{-4}$ 관계가 있으므로 주파수가 높아지면 스펙트럼 열전도도가 급격하게 감소하게 된다 [6]. 다시 말해, 고주파 영역의 phonon이 점 결함에 의해 강하게 산란되고, 저주파영역에 속하는 phonon은 결정구조 나노화에 의해 다량으로 발생하는 결정립계(grain boundary)에 의하여 산란이 된다. 그에 따라 격자 열전도도가 낮아져 높은 ZT 값을 얻을 수 있다 [7]. 최근에는 Bi₂Te₃구조에서 결정립에 전위(dislocation)를 위치시킴으로써 고주파수와 저주파수 사이에, 제어하기 힘들었던 중간 주파수 대역의 phonon을 산란시킬 수 있다는 연구 결과가 보고됨에 따라 나노화에 의한 열전도도 감소를 효과적으로 감소시킬 수 있을 것으로 예상된다 [6].

3.2 P-type skutterudite의 연구

Skutterudite의 격자구조는 BCC 형태의 8개의 격자가 모여 있는 큰 격자구조를 지니고 있다. 초기 skutterudite 중 CoSb₃는 높은 power factor를 가지고 있으나(10 Wm⁻¹ K⁻¹@R.T) 높은 격자 열전도도로 인해 ZT 값이 낮다 [8]. Cho그룹의 p-type CoSb₃ 연구에서 Fe와 Ni의 비율에 따라 첨가될 수 있는 filler의 비율이 다르다고 보고했다. Fe/Ni 비율이 3:1일 때에는 Co₄Sb₁₂보다 2개의 전자를 더 필요로 하게 된다. 이 전자를 filler에서 얻게 되어 전기적 중성을 이루며 상이 형성이 되는데, Fe와 Ni의 비율을 3.5:0.5로 바꾸게 되면 filler가 들어갈 수 있는 비율이 늘어나고, Fe의 비율이 증가함에 따라 페르미 준위 근처의 Fe 3d 밴드 근처 캐리어의 큰 유효질량과 큰 상태 밀도로 인하여 Fe 비율이 낮은 p-type skutterudite보다 높은 제백계수를 지니게 되어 높은 power factor값을 얻는다 [9].

그러나 고온에서 좁은 밴드갭으로 인한 양극 확산(bipolar diffusion)으로 인해 높은 열전도도로 ZT 값이 제한되어 있다 [9].

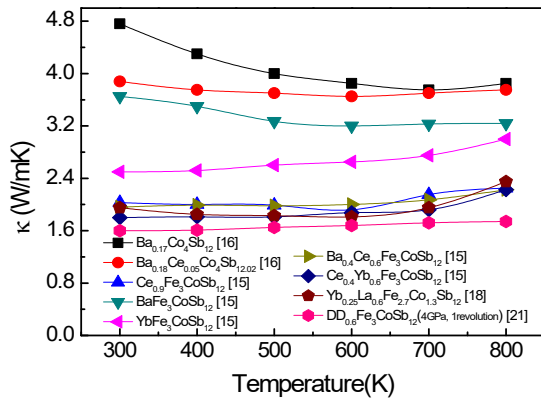


Fig. 4. Thermal conductivities for *p*-type skutterudites with various fillers.

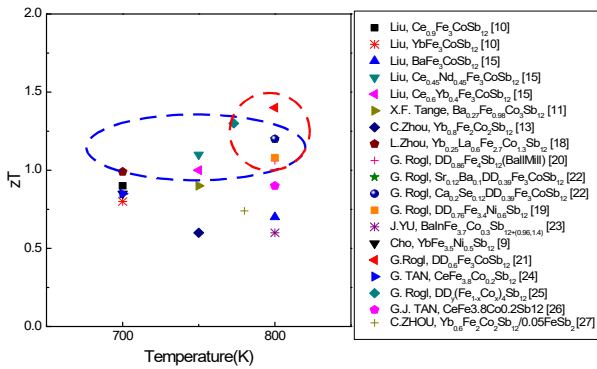


Fig. 5. The maximum ZT values from other reports (blue circle - double filler, red circle - DD filler).

그리고 열전재료에서 제백계수는 전기 전도도와 반비례 관계에 있기 때문에 일정 수준의 hole concentration을 지녀야 된다. 높은 ZT 값을 갖기 위한 최적의 Fe/Co 비율에 관해 Liu그룹은 Fe의 함량이 증가할수록 캐리어 농도는 증가하고, Co를 Fe로 치환하면서 정공의 유효질량을 크게 강화할 수 있다고 하였다. 하지만 그에 따라 열전도도 같이 증가하기 때문에 3:1 혹은 3.5:0.5가 최적의 비율이라고 보고하였다 [10].

P-type의 CoSb_3 의 열전도도를 낮추기 위해서 격자 구조 내부에 존재하는 공공에 filler 원자를 넣어 전자보다 파장이 비교적 짧은 phonon을 산란시켜 전기 전도도는 감소시키지 않고 격자 열전도도 감소를 통해 ZT 값을 높일 수 있다. Filler 원자에는 희토류 금속

(Ce, Yb, La, Ba...)이 사용된다. Ba filler는 Ce계보다 filling fraction이 높는데, filling fraction에 차이가 나는 이유는 Ba(+2)과 Ce(+3)의 원자가 차이에 기인한 것이다. 원자가 전자의 산화수가 낮은 filling 원자는 더 높은 캐리어 농도를 가지게 된다.

$\text{R}_y\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ (R=Ba,Ce)조성에서 열전도도를 감소시키는 Ba filling 농도는 0.4 이하, Ce filling 농도는 0.3 이하라고 보고하였다 [11]. Filler 원자가 한 종류가 포함이 된 경우 열전도도가 기존의 CoSb_3 보다 현저히 낮은 값을 가지게 되었다. (@R.T 1.9~3.5 W/mK) Filling 원자의 경우 Ce이 첨가된 경우가 Ba, Yb가 첨가된 경우보다 낮은 격자 열전도도를 갖는 결과를 가졌다 [10,13-15].

Double filler의 경우 single filler의 경우보다 더욱 효과적으로 격자 열전도도를 감소시킬 수 있다. filling 원자의 공명주파수와 비슷한 phonon만 선택적 산란이 된다. 그러므로 filling 원자가 2개 이상이 되면 서로 다른 filling 원자의 공명주파수에 의하여 점 결합에 의한 phonon산란 범위가 증가하게 된다 [17]. *M*-type의 CoSb_3 의 경우 Ba만 첨가된 경우와 Ba과 Ce이 동시에 첨가되었을 경우 비슷한 파워팩터를 지니고 있었지만, 더 낮은 격자 열전도도를 지니고 있었다 [15].

또한 R. Liu그룹은 double filler가 도핑된 skutterudite에 filler가 첨가되는 양이 같을 때, filler 원자의 질량 차이에 따른 격자 열전도도 차이에 대하여 연구하였다. 비슷한 원자 질량을 가지는 Ba과 Ce을 co-filling 하는 경우보다 큰 무게 차이를 지닌 Ce과 Yb에서 더 많은 격자 열전도도가 감소했다 [16]. 또한 Yb와 La 계열의 co-filling에서 Yb의 비율이 증가할수록 전기 전도도는 증가하고 제백계수는 감소했다. 그 이유는 La이 Yb보다 1개의 전자를 더 제공하고 있기 때문이다. 이에 따라 Yb와 La계열에서의 최적의 조성으로 $\text{Yb}_{0.25}\text{La}_{0.6}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$ 조성이 최적의 조성이라고 보고하였다 [18].

G. Rogl그룹은 Didymium 금속(4.7% Pr, 95.3% Nd)은 값이 저렴하고, 자연계에 존재하는 double filler 원자로 ZT 값을 높일 수 있는 방법으로 제시하였다. Didymium 금속이 첨가된 조성에서 $\text{DD}_{0.76}\text{Fe}_{3.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{12}$ 은 650 K에서 1이 넘는 ZT 값을 가져 서로 다른 2종의 filler 원자를 첨가하는 것보다 효과적이다 [19]. 그리고 didymium 금속은 Fe/Co 비율에 민감하여 같은 DD 조성에서 Fe/Co 비율이 4:0일 때보다 3:1일 때 더 낮은 격자 열전도도(k_l)를 보유하고 있어 높은 ZT를 위한 효과적인 방법이 된다 [20]. G. Rogl 그룹은

DD_{0.6}Fe₃CoSb₁₂ 조성의 시편에 추가 공정을 적용하여 ZT 값의 변화를 관찰하였다. 시편에 비틀림 시험을 적용하고 온도, 회전 수, 압력의 변화를 주었을 때(회전 수 : 1, 온도 : 575 K, 압력 4 GPa), 기존 ZT=1.1에서 최대 1.4까지 30% 증가하였다 [21]. 또한 DD 금속에 추가적으로 Ca, Sr, Ba, Yb 등의 filling 원자를 도핑한 multiple filled skutterudite는 DD가 첨가되지 않은 double filled skutterudite보다 40% 높은 ZT 값을 가질 수 있었다 [16,22]. (ZT= 1.4 @ 800 K)

4. 결론

P-type skutterudite은 Fe/Co 비율에 따라 filler atom의 첨가량을 조절할 수 있으며, Fe/Co비율이 3:1 혹은 3.5:0.5일 때 최적의 비율로 보고되고 있다.

ZT를 향상시키기 위해 낮은 격자 열전도도는 공정과 조성 두 가지 측면으로 감소시킬 수 있다. 조성의 측면에서는 filler atom을 첨가하는 방법이 있다. Single filler atom의 경우 Ce를 첨가하였을 때 가장 낮은 격자 열전도도를 지니게 되는 것으로 보고되었고, double filler의 경우 filler원자의 질량 차이가 클 때 더 많은 격자 열전도도를 감소시킬 수 있다. 또한, DD가 첨가될 때 효과적인 격자 열전도도가 감소될 수 있다고 보고되고 있다. 또한, 나노구조화를 통한 방법으로는 melt-spinning을 통한 방법과 high energy ball mill 두 가지 방법을 고려 가능하다. 위 2가지 방법을 통해 만들어진 나노구조는 입계에서 phonon의 산란을 만들어내 격자 열전도도를 감소시킬 수 있다.

감사의 글

This study was supported by the Civil-Military Technology Cooperation Program, Republic of Korea. This work was also supported by a research program funded by Koreatech.

REFERENCES

- [1] Z. G. Chen, *Chinese Materials Research Society*, **22**, 535 (2012).
- [2] K. H. Lee, J. Y. Kim, and S. M. Choi, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **52**, 1 (2014).
- [3] H. J. Goldsmid, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (ed., D. M. Rowe) (CRC Press, USA, 1995) p. 19.
- [4] G. S. Nolas, D. T. Morelli, and T. M. Tritt, *Annual Review of Materials Science*, **29**, 94 (1999).
- [5] G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermo-electrics* (eds. M. Rowe) (CRC Press, USA, 1995).
- [6] S. I. Kim and K. H. Lee, *Science*, **348**, 109 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa4166>]
- [7] H. J. Goldsmid and A. W. Penn, *Phys. Lett.*, **27A**, 523 (1968). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)90898-0](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(68)90898-0)]
- [8] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, *International Edition*, **48**, 8616 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200900598>]
- [9] J. Y. Cho, *Acta Materialia*, **60**, 2104 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.12.022>]
- [10] R. Liu, *J. Mater. Res.*, **26**, 1813 (2011).
- [11] X. F. Tang, *J. Mater. Res.*, **17**, 2953 (2002).
- [12] G. S. Nolas, *Phy. Rev. B*, **58**, 164 (1998).
- [13] C. Zhou, *Intermetallics*, **19**, 1390 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2011.04.015>]
- [14] J. P. Fleurial, *Proc. 15th International Conference on Thermoelectrics* (California, USA, 1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/ict.1996.553263>]
- [15] R. Liu, *Intermetallics*, **19**, 1747 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2011.06.010>]
- [16] S. Q. Bai, Y. Z. Pei, and L. D. Chen, *Acta Materialia*, **57**, 3135 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.03.018>]
- [17] J. Yang, W. Zhang, S. Q. Bai, Z. Mei, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 1 (2007).
- [18] L. Zhou, *Intermetallics*, **32**, 209 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.005>]
- [19] G. Rogl, *Intermetallics*, **18**, 57 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2009.06.005>]
- [20] G. Rogl, *Intermetallics*, **19**, 546 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.12.001>]
- [21] G. Rogl, *Acta Materialia*, **61**, 6778 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.052>]
- [22] G. Rogl, *Intermetallics*, **18**, 2435 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.08.041>]
- [23] J. Yu, *J. Electron. Mater.*, **41**, 1414 (2012).
- [24] G. Tan, *J. Alloy. Compd.*, **513**, 328 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.042>]
- [25] G. Rogl, *Acta Materialia*, **76**, 434 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.051>]
- [26] G. J. Tan, *J. Electron. Mater.*, **41**, 434 (2012).
- [27] C. Zhou, *J. Electron. Mater.*, **41**, 1030 (2012).