

## Sr 및 Ba를 포함하는 type-I Ge clathrate 화합물의 열전특성

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

### Thermoelectric Properties of Type-I Ge clathrates containing Sr and Ba

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

**Abstract** : Thermoelectric properties of  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  and  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  clathrates were investigated in the temperature range between 323K and 923K. Both clathrates were fabricated by the arc-melting method. Homogeneous single phases were observed in the annealed clathrates. Electrical resistivities for both clathrates were increased as the temperature increased up to 823K. The sign of the Seebeck coefficients for both clathrates was negative, which means that the major carriers were electrons. The maximum values of ZT for  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  and  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  were 0.86 at 773K and 0.76 at 923K, respectively.

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

### 1. 서론

최근 에너지자원 부족에 대한 관심이 커져감에 따라 열전재료에 대한 관심이 증대되고 있다[1-2]. 열전재료의 특성은 무차원 특성치(the dimensionless figure of merit),  $ZT = \alpha^2 / \rho \kappa$  ( $\alpha$ : Seebeck 계수,  $\rho$ : 전기비저항,  $\kappa$ : 열전도도, T: 사용온도)에 비례한다[3]. 현재 사용되고 있는 열전소자를 구성하는 열전재료의 특성치는  $ZT \sim 1$ 이고, 상온용은 Bi-Te 합금이, 800°C 이상의 고온용으로는 SiGe 합금 등이 사용되고 있다[1-2].

Clathrate 화합물은 Si, Ge, Sn 등의 4족 원소가 framework구조를 이루고, framework구조 안의 빈 공간에 Ba, Sr, Eu 등의 원소가 guest atom으로 위치하는 구조이다. Type-I clathrate는 그 결정구조가 공간군 Pm-3n (no.223)이며 단위격자 당 54개의 원자가 존재한다. 한편 Clathrate 화합물은 낮은 열전도도 및 우수한 전기적특성으로 인해 새로운 열전재료로 크게 주목받고 있다[4]. 그러나 많은 연구들은 상온 이하의 저온 영역에서 나타나는 열전도도의 이상거동에 관해 진행되었다[5-9].

본 연구에서는 Sr 및 Ba이 guest atom으로 포함되어 있는 type-I Ge clathrate 화합물의 열전특성을 연구하였다. 특히 상온에서 923K 사이의 고온 열전특성을 조사하고, 고온용 열전재료로서의 가능성을 탐색해 보았다.

### 2. 실험

고순도의 Sr, Ba, Ga, Ge을 이용하여  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  (이하 Sr-clathrate) 및  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (이하 Ba-clathrate)의 조성을 갖도록 칭량하고 진공아크용해로를 이용하여 Ar 분위기에서 용해하여, 지름 6 mm, 길이 50 mm의 봉상시편을 제조하였다. 제조한 시편은 quartz 관에 진공 봉입하고 Sr-clathrate는 700°C에서 Ba-clathrate는 770°C에서 각각 72 시간동안 균질화 열처리를 하였다. 열처리된 시편은 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하고, XRD 분석을 통하여

상분석을 하였다. 전기비저항 및 Seebeck 계수 측정을 위하여  $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$  크기의 시편을 채취하였으며, 열전도도 측정을 위하여 지름 10 mm, 두께 1 mm의 원판형 시편을 채취하였다. 전기비저항 및 Seebeck 계수는 일본 ULVAC사의 ZEM-2를 이용하여 상온에서 923K까지 측정하였다. Four probes 법을 이용하여 전기비저항을 측정하고 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 Sr 및 Ba-clathrate 화합물의 XRD 분석결과이다. 결정구조는 공간군 Pm-3n이었으며, type-I clathrate 상 이외의 상은 관찰되지 않았다. 한편 XRD 분석결과에서 Ba-clathrate 화합물의 격자상수가 더 큰 것을 알 수 있었는데 이는 Ba의 이온상태 원자반경이 Sr보다 크기 때문으로 생각된다. 한편 SEM을 통한 미세구조 관찰에서도 type-I clathrate 단상을 확인할 수 있었다. 그러나 Ba-clathrate 화합물의 경우 입계면에서 Ge이 관찰되었는데 그 양은 매우 작았으며, 그 결과 XRD 분석에서는 관찰되지 않았다. 입계사이즈는 Sr 및 Ba-clathrate 화합물 모두 약 100 $\mu\text{m}$  이었다.

온도변화에 따른 Sr 및 Ba-clathrate 화합물의 전기비저항의 변화를 그림 2에 도시하였다. 823K 이하의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 Sr 및 Ba-clathrate 화합물의 전기비저항이 증가하는 금속성 거동을 보인다. Sr 및 Ba-clathrate 화합물은 띠틈간격이 큰 반도체로 알려져 있으나 Ga 같은 첨가물로 인하여 highly degenerated 반도체가 되어 금속성 거동이 관찰된 것으로 생각된다. 한편 전기비저항의 크기는 600K 이하의 온도에서는 두 화합물 사이에 차이가 나타나지 않지만 그 이상의 온도에서는 Ba-clathrate 화합물의 전기비저항이 크다. 고온영역에서

#### 4. 결론

본 연구에서는 Sr 및 Ba-clathrate를 진공아크용해로를 이용하여 제조하고 균질화 열처리를 수행하였다. SEM 및 XRD를 통하여 균질한 단상의 합금이 제조된 것을 확인하였다. 전기비저항은 두 화합물 모두 금속성 거동을 보였다. 600K 이상의 온도에서는 Sr-clathrate 화합물이 Ba-clathrate 화합물에 비하여 낮은 전기비저항을 나타내었다. Seebeck 계수 측정 결과 Sr 및 Ba-clathrate 화합물 모두 전자가 다수수송전하 이었다. 전기비저항 및 Seebeck 계수 그리고 열전도도 측정결과로부터 구한 ZT는 Sr 및 Ba-clathrate 화합물에서 각각 최대치 0.86(773K) 및 0.76(923K) 이었다.

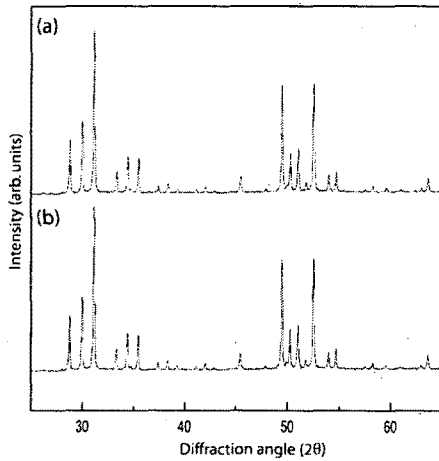


그림 1. (a) Sr-clathrate 및 (b) Ba-clathrate 화합물의 XRD 분석 형상

Sr-clathrate 화합물이 Ba-clathrate에 비하여 낮은 전기비저항을 보이는 것은 Sr-clathrate 화합물의 띠틈간격이 Ba-clathrate 화합물의 띠틈간격 보다 작기 때문으로 생각된다. 실제 Sr 및 Ba-clathrate 화합물의 띠틈간격을 측정할 보고는 없으나 전자구조 계산 결과에 의하면 Sr 및 Ba-clathrate 화합물의 띠틈간격은 각각 0.71 및 0.89 eV이다 [10]. 비록 전자구조 계산이 띠틈간격 크기를 과소평가하는 것으로 알려져 있으나 그 경향성은 인정할 수 있을 것이다. 띠틈간격이 작은 Sr-clathrate 화합물은 반도체에서 관찰되는 열적드롭에 의한 비저항의 감소효과가 Ba-clathrate에 비하여 더욱 용이하게 발생할 것이다.

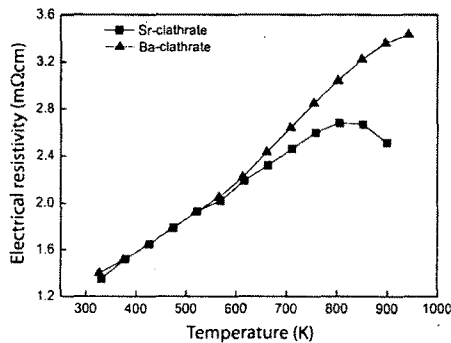


그림 2. Sr 및 Ba-clathrate 화합물의 Seebeck 계수의 온도의존성.

Sr 및 Ba-clathrate 화합물의 Seebeck 계수는 323K에서 각각 -117 및 -72  $\mu\text{V/K}$  로서 음수의 값을 나타내었고, 전 온도영역에서 음의 값을 나타내었다. 이것은 다수수송전하(major carriers)가 전자임을 의미한다.

323K에서의 열전도도는 Sr 및 Ba-clathrate 화합물에서 각각 1.02 및 1.35 W/mK 이었다. 상온 이하의 온도에서 측정된 열전도도 결과에서도 Sr-clathrate 화합물이 Ba-clathrate 보다 전 온도영역에서 낮은 열전도도를 보인다.

#### 참고 문헌

- [1] T. M. Tritt, Science Vol. 272, p. 1276, 1996.
- [2] B. C. Sales, Science Vol. 295, p. 1248, 2002.
- [3] H. J. Goldsmid, "CRC Handbook of Thermoelectrics" ed. D. M. Rowe, CRC, p. 19, 1995.
- [4] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schujman, Appl. Phys. Lett. Vol 73, p. 178, 1998.
- [5] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf and G. A. Slack, Phys. Rev. Lett. Vol. 82, p. 779, 1999.
- [6] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin and D. M. Rowe, J. Appl. Phys. Vol. 87, p. 7871, 2000.
- [7] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson and D. Mandrus, Phys. Rev. B Vol. 63, p. 245113, 2001.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] G. K. H. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha and D. Singh, Phys. Rev. B Vol. 68, p. 125212, 2003.