[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 13, No. 8 (2003)

Homologous 산화물 $Zn_kIn_2O_{3+k}$(k = 1~9)의 열전 특성

남윤선 · 최정규 · 홍정오† · 이영호 · 이명현 · 서원선
요업(세라믹)기술원 신뢰성 · 평가분석센터

Thermoelectric Properties of $Zn_kIn_2O_{3+k}$(k = 1~9) Homologous Oxides

Yun-Sun Nam, Joung-Kyu Choi, Jeong-Oh Hong†, Young-Ho Lee, Myung-Hyun Lee and Won-Seon Seo
Reliability Assessment & Materials Evaluation Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

(2003년 7월 14일 받음, 2003년 8월 13일 최종수정본 받음)

Abstract In order to investigate the thermoelectric properties of $Zn_kIn_2O_{3+k}$ homologous compounds, the samples of $Zn_kIn_2O_{3+k}$ (k = integer between 1 and 9) were prepared by calcining the mixed powders of ZnO and In_2O_3 followed by sintering at 1823 K for 2 hours in air, and their electrical conductivities and Seebeck coefficients were measured as a function of temperature in the range of 500 K to 1150 K. X-ray diffraction analysis of the sintered samples clarified that single-phase specimens were obtained for $Zn_kIn_2O_{3+k}$ with k = 3, 4, 5, 7, 8, 9. Electrical conductivity of the $Zn_kIn_2O_{3+k}$ decreased with increasing temperature, and decreased with increasing k for $k \geq 3$. The Seebeck coefficient was negative at all the temperatures for all compositions, confirming that $Zn_kIn_2O_{3+k}$ is an n-type semiconductor. Absolute values of the Seebeck coefficient increased linearly with increasing temperature and increased with increasing k for $k \geq 3$. The temperature dependence of the Seebeck coefficient indicated that $Zn_kIn_2O_{3+k}$ could be treated as an extrinsic degenerate semiconductor. Figure-of-merits of $Zn_kIn_2O_{3+k}$ were evaluated from the measured electrical conductivity and Seebeck coefficient, and the reported thermal conductivity. $Zn_7In_2O_{10}$ has the largest figure-of-merit over all the temperatures, and its highest value was 1.5×10^{-4} K^{-1} at 1145 K.

Key words $Zn_kIn_2O_{3+k}$ homologous oxide, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermoelectric material

1. 서 론

열전발전(thermoelectric generation)은 전도체에 온도차를 주면 기전력이 발생하는 Seebeck 효과를 이용하여 열을 전기로 변환하는 에너지 변환 기술을 말한다. 열전 발전은 산업현장, 발전소, 쓰레기 소각로 등에서 배출되는 폐열을 회수하여 전력화 할 수 있는 최적의 수단으로 인식되고 있다. 열전발전 장치의 열/전기변환 효율은 열전 모듈을 구성하는 열전재료의 성능지수(figure-of-merit, $Z = \alpha^2\sigma/\lambda$)와 평균작동온도로 결정된다. 열전재료가 우수한 성능을 가지려면, 1) Seebeck 계수(α)가 커서 주어진 온도차에 의해 발생하는 기전력이 커야 하며, 2) 전기전도도(σ)가 커서 큰 전류를 얻을 수 있어야 하고, 3) 열전도도(λ)가 낮아 주어진 온도차가 쉽게 사라지지 않아야 한다. 한편 모듈에 주어지는 온도차가 높으면 높을수록 더 큰 기전력을 얻을 수 있으므로, 열전발전용 소재에는 고온에서의 내구신뢰성이 더불어 요구된다. 최근 내열성이 좋은 산화물계에서 우수한 열전성능을 갖는 소재들이 발견되면서, 고온 폐열 활용을 위한 열전발전 모듈의 소재로 주목을 끌고 있는데, 그 중 하나가 n형 전도체인 $Zn_kIn_2O_{k+3}$다.

$Zn_kIn_2O_{k+3}$(k: 정수, 이하에서 약어로 IZO라 표시함)는 층상 구조의 homologous 화합물로, 열전재료로의 사용 가능성은 Ohta등에[1] 의해 1996년 처음으로 제기되었다. 그들은 k = 5, 7, 9 조성의 소결체를 제작하여, 성능지수를 계산하는데 필요한 전기전도도, Seebeck 계수, 열전도도를 200~800°C 범위에서 온도의 함수로 측정하였다. 그 결과로 k = 9 조성이 모든 온도에서 가장 우수한 열전성능(800°C에서 7×10^{-5} K^{-1})을 보인다고 보고하였다.

한편, IZO는 높은 전기전도도 및 광투과율 때문에 $(In,Sn)_2O_3$를 대체할 저가의 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide) 재료로 주로 연구되어 왔다. Moriga등은[2] In_2O_3-ZnO계의 상평형을 연구하여 9종류의 $Zn_kIn_2O_{k+3}$ homologous 평형상이(k = 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 13, 15) 존재하는 것과 상온에서 k = 3 조성 즉 $Zn_3In_2O_6$이 가장 높은 전기전도도(270 Scm^{-1})를 보임을 보고하였다. IZO 박막의 특성에 대해 Minami등은[3] $Zn_kIn_2O_{k+3}$ 소결체를 타깃으로 하여 제조한 $Zn_2In_2O_5$막의 전기전도도가 상온에서 2900 Scm^{-1}에 달함을 보고하였고, Naghavi등은[4,5] Zn와 In의 혼합비를 바꾸어가며 PLD(pulsed laser deposition)법으로 IZO 박막을 제조하여 그 물리적 특성을 측정한 결과로, IZO 박막들은 조

†E-Mail : johong@kicet.re.kr

성에 관계없이 가시광선 영역에서 평균적으로 80~85%의 광투과율 보인다는 것과 전기전도도는 k = 2 조성 즉 $Zn_2In_2O_5$에서 최대를 나타내며 상온에서 1500 Scm^{-1}에 이름을 보고하였다. 이외에도 IZO 박막에 대하여 제조 방법 및 물성에 대해 몇몇 보고가 있었다.[6-8]

Ohta등이 열전 물성을 측정한 k = 5, 7, 9 조성 외에도 여러 조성의 IZO 평형상이 존재하는데, 문헌에 보고된 IZO 박막의 전기적 특성을 참고할 때 이들의 열전성능이 Ohta등이 연구대상으로 삼은 조성(k = 5, 7, 9)보다 더 좋을 가능성을 배제할 수 없다. 그러나, 열전 성능을 평가하기 위해 필요한 전기전도도, Seebeck 계수등의 데이터가 Ohta등의 데이터 외에는 거의 알려져 있지 않으므로, 열전 재료로서 IZO를 정량적으로 평가하기 위해 조성, 온도 등 열역학 변수의 함수로 IZO의 열전 물성이 체계적으로 측정되어야 한다.

이에 본 논문에서는 IZO의 전기적 특성을 체계적으로 정리해 보고자, k = 1~9 범위의 $Zn_kIn_2O_{3+k}$ 소결체를 제조하고, 이의 전기적 성질 즉 전기전도도와 Seebeck 계수를 공기 중, 500~1150 K의 범위에서 온도의 함수로 측정하였다. 이 결과를 토대로 IZO 소결체의 조성, 즉 ZnO의 함량 k와 전기적 특성 사이의 관계, 나아가 열전물성(thermoelectric property) 사이의 관계를 규명해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제조

IZO의 분말은 ZnO(4 N, Kojundo Chem.), In_2O_3(4 N, Kojundo Chem.)를 출발원료로 사용하여 고상반응법으로 제조하였다. $Zn_kIn_2O_{3+k}$의 조성식에서 k가 1에서 9 사이의 정수가 되도록 원료 분말을 각각 혼합한 후, 에탄올과 YSZ(yttria stabilized zirconia)볼을 사용하여 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 hot plate에서 교반시키며 건조시킨 후 1100°C, 공기 중에서 6시간 하소하였다. 하소된 분말을 볼밀로 습식 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 분말을 공업용 고무에 넣고 펌프로 공기를 빼가면서 1차 성형한 후, 이를 냉간정수압 성형기로 1200 bar의 압력에서 2차 성형하였다. 소결은 1550°C, 공기 중에서 2시간동안 하였다. 이 때 성형체 표면으로부터의 Zn나 In의 휘발을 억제하기 위해 성형체를 동일 조성의 하소 분말로 감쌌다. 소결체의 일부분을 취해 가루로 빻아 X-선 분말회절법으로 상을 분석하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다.

2.2. 전기적 물성 측정

전기전도도와 Seebeck 계수를 측정하고자 저속 다이아몬드 절단기로 2.5 mm(가로)×2.5 mm (세로)×15 mm(길이) 크기의 직육면체 시편을 소결체 내부에서 잘라내었다. 잘라낸 시편을 먼저 최고 측정 온도인 900°C에서 30시간 정도 열처리한 후, 승온하면서 전기전도도와 Seebeck 계수를 250~900°C의 온도 범위에서 50°C 간격으로 공기 중에서 측정하였다.

전기전도도는 직류 4단자법으로 측정하였다. 시편을 길이 방향으로 3등분하는 각 점의 모서리에 V자 모양의 홈집을 내고, 내부전극(전압단자)으로 쓸 직경 0.25 mm의 백금선을 감고 단단히 꼬아 시편에 부착시켰다. 시편의 단면적(A)과 내부 전극간 거리(L)를 측정하여 형상인자(S ≡ L/A)를 구한 다음, 시편을 R-형 열전대가 용접, 부착된 백금판 사이에 끼워 넣고 스프링으로 압착하였다. 정전류계(Advantest R6142 DC Voltage/Current Generator)로 −50 mA~50 mA의 범위에서 25 mA 간격으로 열전대의 Pt선을 통해 전류를 흘리면서 내부 전극 사이의 전압 강하를 디지털 멀티메타(Keithley 2700)로 읽었다. 이렇게 측정된 5개의 전류와 전압 강하 데이터를 선형 회귀하여 구한 저항과 형상 인자로부터 전기전도도를 계산하였다.

Seebeck 계수는 정상상태법(steady state technique)으로 측정하였다. 시편 한쪽을 지지하고 있는 quartz관에 찬 공기를 흘려 시편에 온도차(ΔT)를 주고, 양쪽 시편 온도가 안정상태에 도달한 후 열전대의 Pt선을 통해 시편 양단의 전압차(ΔV)를 읽었다. 공기 유량을 조절하여 ΔT를 변화시켜가며 위의 과정을 반복하였다. ΔT, ΔV 데이터를 선형 회귀하여 얻은 기울기를 Cusack과 Kendall[6]이 구한 Pt선의 Seebeck 계수로 보정하여 시편의 Seebeck 계수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 XRD 결과 및 밀도

소결체의 X-선 회절 패턴을 k가 홀수인 조성, 짝수인 조성으로 분리하여 각각 Fig. 1(a)와 1(b)에 나타내었다. 전기적 물성을 측정한 샘플의 X-선 회절 패턴도 소결체의 것과 같았는데, 이로부터 측정 중에 소결체의 상이 변하지 않았음을 확인하였다. 육방정인 $Zn_kIn_2O_{3+k}$의 결정은 In_2O_3 bixbyite 구조의 InO_6 octahedra층 (InO_2^-) 사이에 wurtzite 구조를 하고 있는 (k + 1)층의 $In_{1/(k+1)}Zn_{k/(k+1)}O^{1/(k+1)+}$가 끼어 있는 구조를 갖는다.[8,10] k가 홀수인 경우 공간군은 $R\bar{3}m$으로, 단위격자 당 분자식 수, z는 3이며, k가 짝수인 경우 공간군은 $P6_3/mmc$, z는 2인 것으로 알려져 있다.[2] IZO에 대한 결정학적 정보와 Moriga등이 보고한 격자상수로부터 X-선 회절 peak의 위치를 계산하여 실제 측정한 X-선 패턴을 인덱싱하는데 사용하였다. 계산된 X-선 회절 peak 위치를 Fig. 1에 선으로 나타내었다. 저각도에서 일련의 (*00l*) peak들이 관찰되는데, 이는 짧은 *a*-축(3.2-3.4 Å)과 긴 *c*-축(42.5 Å for k = 3, 33.5 Å for k = 4)을 갖는 IZO 단위격자의 특성이 반영된 결과다.

측정된 회절 패턴과 계산된 것의 비교로부터, 본 연구의 합성 방법으로 k = 3, 4, 5, 7, 8, 9 조성은 단일상이 얻어짐을 알 수 있었다. k = 1, 2, 6 조성은 단일상이 형성되지 않았다. k = 1, 2의 X-선 패턴은 k = 3 조성과

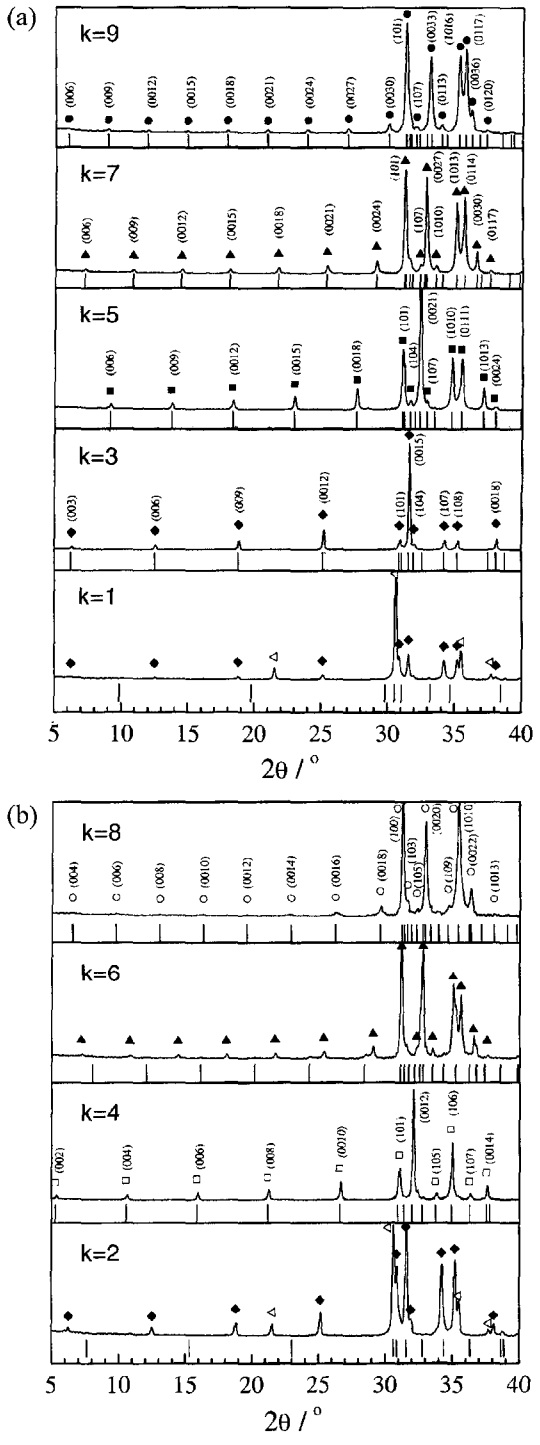

Fig. 1. X-ray diffractograms of $Zn_kIn_2O_{k+3}$ sintered specimen for (a) k = odd and (b) k = even, respectively. The expected peak positions were represented with lines on each diffractograms. (◁) In_2O_3, (◆) $Zn_3In_2O_6$, (□) $Zn_4In_2O_7$, (■) $Zn_5In_2O_8$, (▲) $Zn_7In_2O_{10}$, (○) $Zn_8In_2O_{11}$, (●) $Zn_9In_2O_{12}$.

In_2O_3(bixbyite)의 혼합물로 해석되는데, k = 3의 (0015) peak과 In_2O_3의 (222) peak ($2\theta \fallingdotseq 30°$)의 상대적인 강도 비교로부터, k 즉 ZnO의 함량이 증가함에 따라 k = 3 조성의 부피 분율이 높아짐이 관찰된다. k = 6 조성의 소결체는 저각도의 (*00l*) peak들로부터 판단컨대 k = 7과 k = 6 격자의 혼합물로 생각된다.

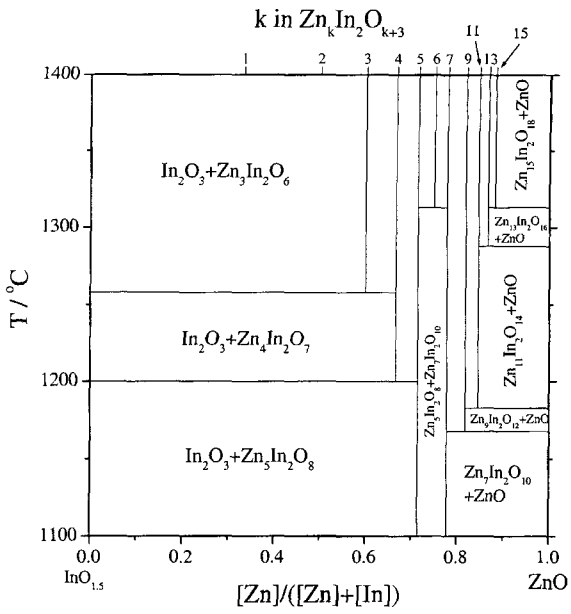

Fig. 2. Phase diagram for the ZnO-In_2O_3 system over the temperature range of 1100~1400°C reported by T. Moriga *et al.*[2]

Moriga등은[2] 1100-1400°C 범위에서의 ZnO-In_2O_3계의 상평형도를 제시하였는데 참고로 이를 Fig. 2에 나타내었다. 상평형도로부터 1) IZO에서 k = 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 13, 15 등 9종이 평형상으로 존재하며, 2) 1100°C 이하에서는 k = 5, 7만 평형상으로 존재한다는 것 등을 알 수 있다. Moriga등 외에 Nakamura등이[11] 1350°C에서의 상평형에 대해 보고한 바 있다. 이들은 1350°C에서 k = 3~11, 13, 15가 단일상으로 존재하며, k = 8 이상의 짝수 조성은 평형상을 얻기까지 매우 긴 열처리 시간이 필요하다고 보고하였다.

Fig. 2을 참고하면, 본 실험에서 단일상으로 얻어진 것들은 k = 5, 7을 제외하고는 모두 준평형(metastable)상태의 것임을 알 수 있다. 본 연구에서 k = 8 조성의 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 k = 8 조성의 평형상 존재 유무에 대해 Nakamura등의 결과가 옳음을 뒷받침하는 것이라 하겠다. Nakamura등은 1350°C에서 k = 8의 평형상을 얻기 위해 9일 이상 혼합 분말을 열처리한 반면 Moriga등은 3~4일을 열처리하여 평형상을 분석하였다. 따라서 Moriga등은 열처리 시간이 충분치 않아 k = 8의 평형상을 얻을 수 없었던 것으로 생각되며, 이에 따라 Fig. 2의 상평형도는 수정되어야 할 것이다. k = 6 조성의 단일상을 얻을 수 없었던 이유를 생각해보면 다음과 같다. 이 조성은 평형상 형성이 어렵지 않으며, 상안정 온도가 1313 ±13°C로 비교적 높다. 따라서 1550°C의 소결 온도에서 일단 k = 6의 단일상이 형성되지만, 냉각 중 양이온의 움직임이 보장되는 1300°C 부근의 고온에서 쉽게 k = 7 혹은 k = 5로 분리된 것으로 생각된다. k = 6의 X-선 회절 패턴에서 관찰된 k = 6에 해당하는 peak은 상전이를 하지 못하고 잔류한 입자들에 의한 것이라 생각할 수 있다.

Table 1에 소결체의 밀도를 Moriga등이 제시한 격자

Table 1. Density of the sintered sample, reported lattice parameter[2] and relative density

k	d/gcm^{-3}	*a*/Å	c/z/Å	Rel. d/%
1	6.60±0.01	3.402	8.98	
2	6.33±0.01	3.370	11.58	
3	6.16±0.01	3.353	14.17	98.1
4	6.08±0.01	3.338	16.76	98.2
5	6.03±0.01	3.326	19.37	98.4
6	5.98±0.02	3.316	21.98	
7	5.94±0.01	3.311	24.56	98.4
8	5.86±0.02	3.305	27.16	97.6
9	5.86±0.03	3.300	29.75	98.0

상수와 함께 나타내었다. 단일상이 얻어진 소결체에 대해서는 상대밀도를 계산하여 Table 1의 마지막 열에 나타내었다. 소결체의 밀도는 k가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 단일상이 얻어진 소결체들은 약 98% 정도의 상대밀도를 가졌다.

3.2. 전기적 특성

Fig. 3(a)에 IZO의 온도에 따른 전기전도도 변화를 나타내었다. 모든 조성에서 IZO는 온도가 높아질수록 전기전도도가 감소하였다. 조성, k와 전기전도도의 관계를 잘 보이고자 550 K, 850 K에서 측정된 전기전도도를 k를 횡축으로 하여 Fig. 3(b)에 나타내었다. 전기전도도는 k = 2에서 최대를 보였으며, k≥3에서 k가 커짐에 따라 감소하는 경향을 보였는데, 이는 Naghavi등이[4,5] IZO 박막에서 관찰한 것과 일치하였다.

앞에서 k = 1, 2 조성의 소결체는 In_2O_3와 $Zn_3In_2O_6$의 이상혼합물(two-phase mixture)이라 하였는데, Fig. 3(b)를 보면 이들의 전기전도도가 $Zn_3In_2O_6$ 보다 컸다. 혼합법칙(rule of mixture)에 따르면 이는 $Zn_3In_2O_6$와 공존하는 이차상의 전기전도도가 $Zn_3In_2O_6$ 보다 클 때 가능하다. 그러나 치밀한 In_2O_3 소결체를 만들어 전기전도도를 측정해 본 결과, 그 값은 532 K에서 8.1 Scm^{-1}, 1144 K에서 4.4 Scm^{-1}로, $Zn_3In_2O_6$(500~700 Scm^{-1}) 보다 훨씬 작았다. 이차상으로 pure한 In_2O_3 대신, 미량의 ZnO가 고용된 In_2O_3일 가능성을 생각해 볼 수 있다. In_2O_3는 n-형 전도체로 알려져 있는데, 본 실험에서도 전기전도도와 동시에 측정된 In_2O_3의 Seebeck 계수가 음의 값을 가지는 것으로부터 이를 확인하였다. 따라서 ZnO가 In_2O_3에 고용될 때, +2가인 Zn이온이 +3가인 In이온을 치환하는 acceptor로서 작용하므로, 전자의 농도를 감소시켜 오히려 In_2O_3의 전기전도도를 감소시킬 것으로 예상된다. 그러므로 ZnO가 고용된 In_2O_3의 전기전도도도 $Zn_3In_2O_6$ 보다 크지 않다고 판단된다. 이러한 점에서 k = 1, 2 조성의 이상혼합물이 혼합법칙을 따르지 않고 $Zn_3In_2O_6$ 보다 큰 전기전도도를 보이는 것은 특이한 결과로, 이 후 여기에 대한 보다 자세한 연구가 필요하다 하겠다.

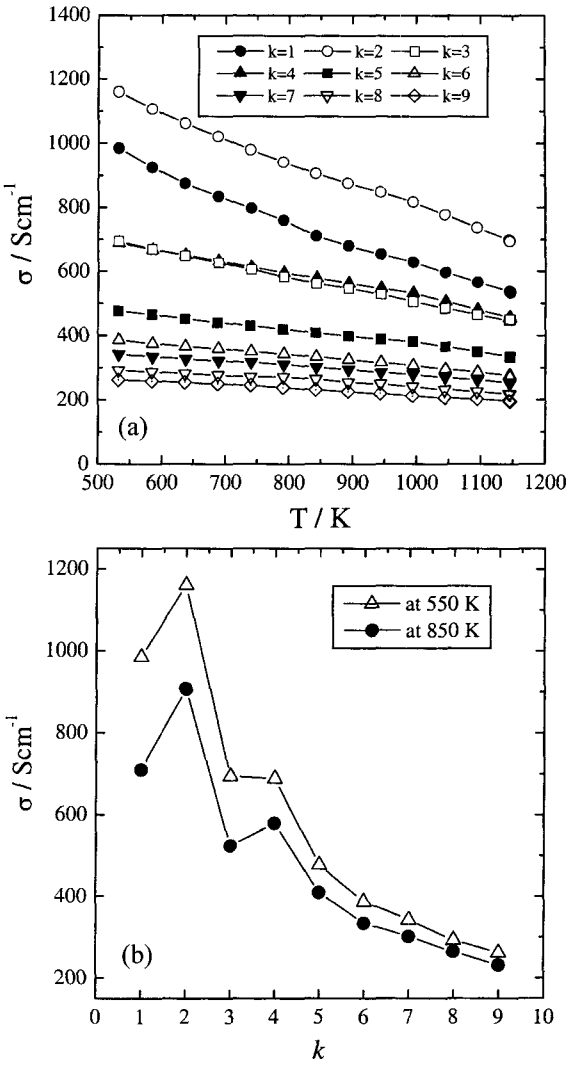

Fig. 3. Electrical conductivity of $Zn_kIn_2O_{k+3}$ against (a) temperature and (b) k, ZnO content at 550 K and 850 K.

Fig. 4(a)에 온도에 따른 IZO의 Seebeck 계수 변화를 나타내었다. Seebeck 계수는 모든 조성과 온도에서 음의 부호를 가졌는데, 이것은 전하나르게가 전자임을 가리킨다. Seebeck 계수의 절대값은 온도에 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 즉 $|\alpha| \propto T$ 였다. 조성에 따른 Seebeck 계수의 변화를 잘 보이고자 550 K, 850 K에서의 Seebeck 계수를 Fig. 4(b)에 나타내었다. Seebeck 계수는 전기전도도와 반대로 k = 2에서 절대값이 최소를 보였고, k = 3 이상에서 k가 커질수록 절대값이 커지는 경향을 보였다.

Naghavi등은[4] 상온에서 IZO 박막의 Hall 계수와 전기전도도를 측정하여 전자의 농도 및 이동도를 계산하고, 그 크기로부터 IZO는 전기적으로 전형적인 축퇴 반도체(degenerate semiconductor)의 특성을 보인다고 보고하였다. 축퇴 반도체에서 Seebeck 계수는 전하나르게 농도가 불순물에 의해 고정된 외인성인 경우, 온도에 비례하며, 내인성인 경우 온도의 역수에 비례한다고 알려져 있다.[12] 따라서 Seebeck 계수가 온도에 비례하여 증가하는 실험결과(Fig. 4(a))는 IZO를 외인성 축퇴 반도체(extrinsic

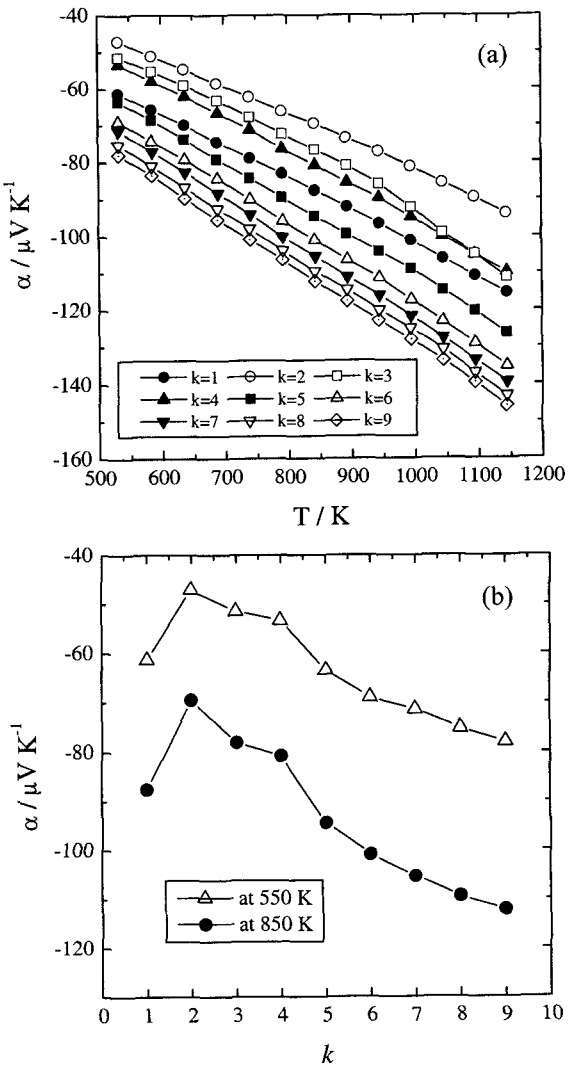

Fig. 4. Seebeck coefficient of $Zn_kIn_2O_{k+3}$ against (a) temperature and (b) k, ZnO content at 550 K and 850 K.

degenerate semiconductor)로 취급할 수 있음을 의미한다.

일반적으로 n형 반도체의 Seebeck 계수, α는 전자의 농도, n으로 다음과 같이 표현된다.

$$\alpha = -\frac{k_B}{e}\left(\ln\frac{N_c}{n} + A\right) \quad (1)$$

여기서 k_B, e는 각각 Boltzmann 상수, 전자의 전하량을, N_c는 상태밀도를 나타낸다. A는 transport coefficient라 불리는 것으로 전기전도기구와 전하나르게의 산란기구에 따라 결정되는 상수다. 식 (1)를 통해 Fig. 4(b)에서 k가 증가함에 따라 Seebeck 계수의 절대값이 커지는 것은 k가 증가함에 따라 전자의 농도가 감소하기 때문이라 할 수 있다. 실제 Moriga등은 상온에서 IZO 소결체의 Hall 계수를 측정하여 IZO의 전자 농도가 k가 증가함에 따라 감소함을 보고한 바 있다.[2] 또한 Moriga등의 결과에 따르면, 전자의 이동도도 k가 증가할수록 감소한다. 따라서 k가 증가할수록 전자의 농도 및 이동도가 모두 감소하므로, 이들의 곱에 비례하는 전기전도도도 k가 증가함에 따라 감소할 것으로 예상할 수 있는데, 이는 Fig. 3(b)에 나타낸 k = 3 이상에서의 전기전도도의 조성의존성을 잘 설명해준다.

IZO에서의 전기전도기구에 대해 현재까지 알려진 것이 거의 없다. IZO의 결정 구조와 연관하여 다음과 같은 전기전도 모델을 생각해 보았다. IZO는 InO_6 octahedra층(InO_2^-)과 wurzite구조를 갖는 (k + 1)층의 $(InZn_k)_{1/k+1}O$가 번갈아가며 쌓여있는 구조를 하고 있다. 전기전도는 InO_6층과 $(InZn_k)O_{k+1}$층 중 어느 하나에 의해 주도될 것으로 생각되는데, In_2O_3의 전기전도도가 $Zn_kIn_2O_{k+2}$ 보다 훨씬 작은 것을 고려할 때 전기전도는 $(InZn_k)O_{k+1}$층을 통해 일어나는 것으로 판단된다. $(InZn_k)O_{k+1}$층은 ZnO에 donor인 In이 도핑된 것으로 간주할 수 있으므로, 전자 농도는 $(InZn_k)O_{k+1}$층의 In 농도에 의해 고정된다고 할 수 있다. 이 모델은 Seebeck 계수의 온도 의존성이 외인성 축퇴 반도체의 특성을 보인다는 실험 결과를 잘 반영한다.

Moriga등이 구한 결정상수의 조성의존성을 사용해 $(InZn_k)O_{k+1}$층의 In 농도, c_{In}을 k로 표시하면 다음과 같다.

$$c_{In}/cm^{-3} = \frac{1}{a^2\sin 60^\circ \times c/z} = \frac{1.3\times10^{22}}{k + 2.46} \quad (2)$$

여기서 격자상수, a(= 3.30 Å)는 k = 3~9 사이에서 거의 변화가 없어 상수로 취급하였으며, 단위격자당 분자식 수, z로 보정한 c축 격자상수, c/z와 k 사이의 관계로 c/z = 2.60k + 6.39 Å를 사용하였다. $(InZn_k)O_{k+1}$층의 In 중 일부가 donor로서 작용한다고 가정하였을 때, 전자의 농도, n은 다음과 같은 유사화학반응 평형을 이용해 c_{In}과 관계 지을 수 있다.

$$In_{Zn}^{\times} = In_{Zn}^{\bullet} + e'; \quad K_a = \frac{[In_{Zn}^{\bullet}]n}{[In_{Zn}^{\times}]} = \frac{n^2}{c_{In} - n} \quad (3)$$

여기서 K_a는 위 반응의 평형 상수를 나타내며, 전기적 중성 조건인 $n = [In_{Zn}^{\bullet}]$를 사용하였다. Naghavi등의 Hall 측정 결과를 보면, IZO에서 전자 농도는 10^{20} cm^{-3}order로 c_{In}에 비해 매우 작다. 즉 $n << c_{In}$이므로 식 (3)에서 전자 농도는 다음과 같이 간단히 표현된다.

$$n \approx K_a^{1/2} c_{In}^{1/2} \quad (4)$$

식 (2)와 (4)를 식 (1)에 대입하여 정리하면, Seebeck 계수를 k의 함수로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-\frac{e\alpha}{k_B} = \frac{1}{2}\ln(k + 2.46) + \ln N_C + \text{const} \quad (5)$$

따라서 $-e\alpha/k$를 ln(k + 2.46)에 대하여 plot하였을 때, 상태밀도 N_c가 k에 무관하다고 가정한다면, 직선적인 관계가 얻어지며, 그 기울기는 0.5가 될 것이다. 550 K, 850 K에서 실제 측정한 k = 3 이상의 조성의 Seebeck 계수로부터 계산된 $-e\alpha/k_B$를 ln(k + 2.46)에 대하여 plot해 보면 Fig. 5과 같다. 예상대로 직선적인 관계에서 벗어나지 않았으며, 선형회귀하여 구한 기울기는 550 K에서 0.45±0.03,

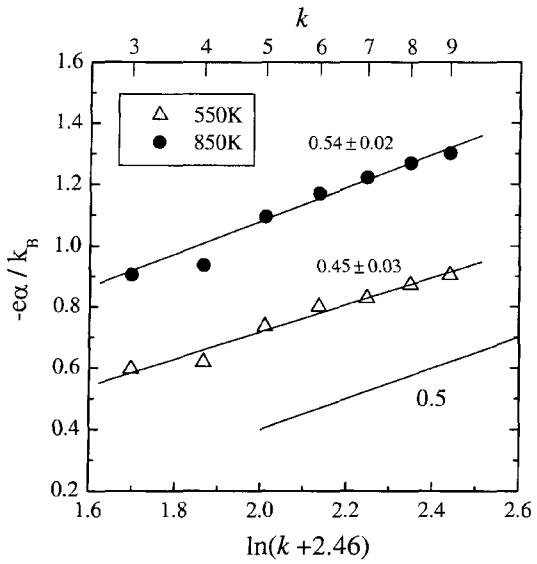

Fig. 5. Reduced Seebeck coefficient, $-e\alpha/k_B$ against ln(k + 2.46).

850 K에서 0.54±0.02로 이상적인 값인 0.5에 아주 가까웠다. 이상의 고찰은 위의 전기전도 모델이 IZO의 전기적 특성을 일관성 있게 잘 설명해 주는 것임을 보여준다.

3.3. IZO의 열전 특성 평가

열전변환재료로서 전도체를 평가할 때 사용되는 파라미터 중 하나가 출력인자(power factor, PF)다. 출력인자는 전기전도도(σ)와 Seebeck 계수(α)로 다음과 같이 정의된다.

$$PF \equiv \sigma\alpha^2 \tag{6}$$

PF를 전도체의 열전도도(thermal conductivity)로 나눈 것이 열전변환재료의 열/전기 변환효율을 가늠케 하는 성능지수(figure-of-merit)다. Fig. 6에 각 소결체의 출력인자를 온도의 함수로 나타내었다. 모든 조성에서 출력인자는 온도가 높아질수록 증가하였는데, k = 1 조성이 가장 좋은 출력인자를 보였으며, 단일상의 IZO 중에서는 k = 4가 가장 높은 출력인자를 보였다. 이들의 출력인자의 최대값은 1145 K에서 각각 7.2×10^{-4} $WK^{-2}m^{-1}$, 5.5×10^{-4} $WK^{-2}m^{-1}$였다. 출력인자가 온도에 대해 양의 의존성을 보이는 것은 온도에 따른 전기전도도 변화량이 작은 반면, Seebeck 계수의 절대값은 온도에 대해 강한 양의 의존성을 보이기 때문이라 할 수 있다.

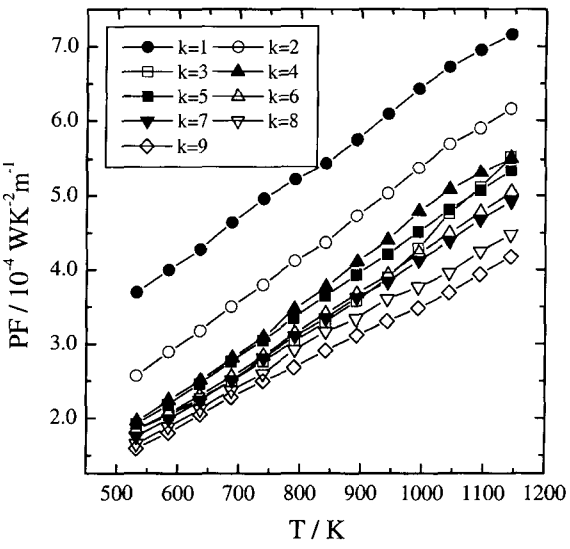

Fig. 6. Power factor, PF of $Zn_kIn_2O_{k+3}$ against temperature.

Ohta등은[1] k = 5, 7, 9 조성에 대해 전기전도도, Seebeck 계수, 열전도도를 500~1100 K 범위의 온도에서 측정하였다. IZO의 성능지수를 알아보고자 Ohta등의 열전도도 측정 결과를 사용하여 k = 3~9 조성의 열전도도를 추산하였다. 이를 위해 각 온도에서 읽은 k = 5, 7, 9의 열전도도 데이터를 조성에 대한 2차 함수로 fitting하여 얻은 식을 이용해 해당 온도에서 각 조성의 열전도도를 계산하였다. 이때 k = 1, 2는 소결체가 k = 3과 In_2O_3의 이상혼합물(two-phase mixture)로 열전도기구등이 IZO 단일상과 다를 것으로 생각되어 계산에서 제외하였다. 추산된 열전도도를 Ohta등이 실제 측정한 값과 함께 Fig. 7에 나타내었다. 열전도도는 온도에 대해 매우 미약한 의존성을 보였으며, k가 증가할수록 감소하였는데 그 값은 k = 3의 경우 5.3~5.8 $WK^{-1}m^{-1}$, k = 9는 2.9~3.3 $WK^{-1}m^{-1}$로 추산되었다.

출력인자와 추산된 열전도도로부터 구한 성능지수를 Fig. 8에 나타내었다. 성능지수는 출력인자와 같이 온도가 높아질수록 증가하였다. 성능지수의 조성에 대한 의존성을 잘 보여주기 위해 Fig. 8의 inset에 k를 횡축으로 T = 1145 K에서의 성능지수를 나타내었다. 1145 K에서 IZO의 성능지수는 $1.0\sim1.5\times10^{-4}$ K^{-1} 정도로, k가 증가할수록 더 좋은 성능지수를 보였다. IZO의 성능지수

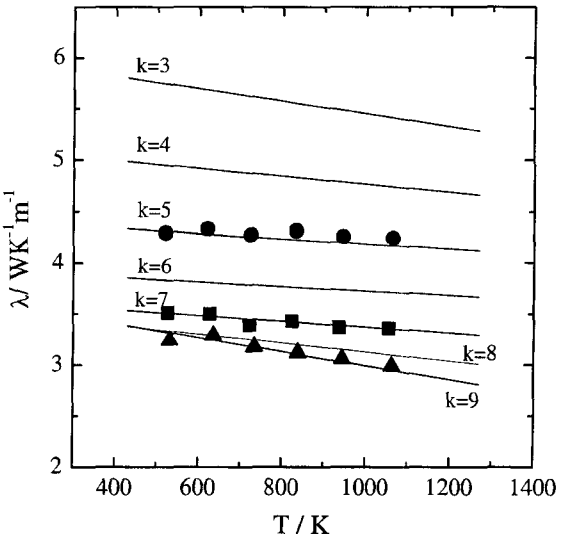

Fig. 7. Thermal conductivity of $Zn_kIn_2O_{k+3}$ ($k\geq3$) against temperature, estimated using thermal conductivity reported by Ohta *et al.*[1] The original literature data were represented with symbols; (●) k = 5, (■) k = 7, (▲) k = 9.

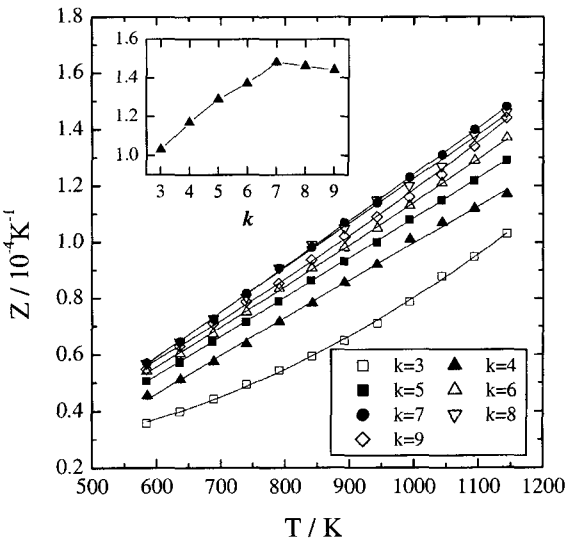

Fig. 8. Thermoelectric figure-of-merit, Z of $Zn_kIn_2O_{k+3}$ (k = 3~9) against temperature. The inset shows the composition dependence of Z at 1145 K.

는 k = 7, 8 정도에서 최대값을 갖는 것으로 보이나, 계산에 사용된 열전도도가 추산된 것임을 고려할 때 k = 7, 8, 9의 성능지수는 거의 같은 것으로 판단된다. Fig. 2에 나타낸 상평형도를 참고하면 1100°C 이하에서 평형상으로 존재하는 것은 k = 5, 7 조성이다. 따라서 성능지수와 상 안정성을 동시에 고려한다면 k = 7 조성이 가장 우수한 열전재료라 할 수 있다.

IZO의 성능지수는 지금까지 우수하다고 알려진 $(Ba_{0.4}Sr_{0.6})PbO_3$ (2.0×10^{-4} K^{-1}, 673 K) $Ca(Mn_{0.9}In_{0.1})O_3$ (1.4×10^{-4} K^{-1}, 1173 K) $(Zn_{0.98}Al_{0.02})O$ (2.4×10^{-4} K^{-1}, 1273 K)등의 n-형 산화물 열전재료[13]와 비교하면 비슷한 정도라 할 수 있다. 그러나, n형-SiGe과 같은 고온용 금속합금계 열전재료에 비해 성능지수가 7배 정도 작으며, 무차원 성능지수, ZT가 0.17 정도에 불과해 실용화 기준인 ZT = 1에 훨씬 못 미친다. IZO의 성능지수를 향상시킬 수 있는 방법으로 원소치환을 생각할 수 있다. Masuda등은[14] Y와 Fe, Co와 Mg를 각각 In과 Zn를 치환할 원소로 선택, 치환량과 IZO의 열전 특성 사이의 관계를 조사하여, Y, Co, Mg등을 사용한 경우 출력인자를 높임과 동시에 열전도도를 낮출 수 있음을 보고하였다. 이외에 Naghavi 등은[15] In 자리에 Sn을 치환하여 전기전도도를 1.5~2배 증가시킬 수 있음을 보고하였다. 이러한 결과들은 원소치환으로 IZO의 열전성능을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여준 것으로 앞으로 이에 대한 연구가 필요하다.

4. 결 론

Homologous 화합물인 $Zn_kIn_2O_{k+3}$(k = 1~9 사이의 정수)의 분말을 고상반응법으로 제조하고 1550°C, 공기 중에서 2시간 열처리하여 소결체를 만들었다. 이러한 방법으로 k = 3, 4, 5, 7, 8, 9 조성은 단일상의 소결체가 얻어졌다. $Zn_kIn_2O_{3+k}$의 전기전도도는 온도가 높아질수록 감소하였으며, k = 3 이상의 조성에서 k가 커질수록 감소하였다. Seebeck 계수는 모든 온도, 모든 조성에서 음의 값을 보였는데, 이로부터 $Zn_kIn_2O_{3+k}$는 n-형 산화물임을 확인하였다. Seebeck 계수의 절대값은 온도가 높아질수록 온도에 비례하여 커졌으며, k = 3 이상의 조성에서 k가 커질수록 커졌다. Seebeck 계수의 온도의존성으로부터 $Zn_kIn_2O_{3+k}$는 외인성 축퇴 반도체임을 알 수 있었다. 전기적 물성의 조성 의존성은 전자의 농도가 $(InZn_k)O_{k+1}$층의 In 농도에 의해 결정된다는 모델로 잘 설명되었다. 측정된 전기전도도와 Seebeck 계수, 그리고 문헌에 보고된 열전도도를 사용하여 $Zn_kIn_2O_{3+k}$의 성능지수를 계산한 결과, k = 7 조성이 가장 높은 성능지수를 나타냈는데, 최대값은 1145 K에서 1.5×10^{-4} K^{-1}였다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부·에너지관리공단이 지원한 에너지절약기술개발사업(과제번호: 2001-E-FM08-P-03)의 연구결과로, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Ohta, W.-S. Seo and K. Koumoto, J. Am. Ceram. Soc., **79**(8), 2193 (1996).
2. T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, J. L. Schindler and C. R. Kannewurf, J. Am. Ceram Soc., **81**(5), 1310 (1998).
3. T. Minami, T. Kakumu and S. Tanaka, J. Vac. Sci. Technol., **A14**(3), 1704 (1996).
4. N. Naghavi, C. Marcel. L Dupont, A. Rougier, J.-B. Leriche and C. Guéry, J. Mater. Chem., **10**, 2315 (2000).
5. N. Naghavi, L. Dupont, C. Marcel, C. Maugy, B. Laik, A. Rougier, C. Guéry and J. M. Tarascon, Electrochimica Acta, **46**, 2007 (2001).
6. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **34**(8A), L971 (1995).
7. J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck Jr. and D. H. Rapkine, Appl. Phys. Lett., **67**(15), 2246 (1994)
8. L. Dupont, C. Maugy, N. Naghavi, C. Guéry and J.-T. Tarascon, J. Solid State Chem., **158**, 119 (2001).
9. N. Cusack and P. Kendall, Proc. Phys. Soc., **72**, 898 (1958).
10. C. Li, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, J. Electron Microsc., **46**, 119 (1997).
11. N. Nakamura, M. Kimizuka and T. Mohri, J. Solid State Chem., **86**, 16 (1990).
12. H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refreigeration*, pp. 1-5, Plenum Press (1964).
13. N. Murayama and K. Koumoto, Ceramics, **33**(3), 161 (1998) (in Japanese).
14. Y. Masuda, M. Ohta, W.-S. Seo, W. Pitschke and K. Koumoto, J Solid State Chem., **150**, 221 (2000).
15. N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, C. Guéry, C. Maugy and J. M. Tarascon, Thin Solid Films, **419**, 160 (2002).