

Fe₂TiSn 열전재료에서의 치환효과에 대한 이론적연구

림청엽, 정주영

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《모든 과학자, 기술자들이 과학기술발전의 추세에 맞게 첨단과학과 기초과학발전에 힘을 넣어 나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우도록 하여야 합니다.》(《김정일선집》 중보판 제20권 62페이지)

완전호이슬러구조의 열전재료는 방안온도에서 리용되는 전통적인 열전재료에 비해 원가가 상대적으로 낮은 재료에 기초하고있으며 좋은 열전특성과 기계적특성으로 하여 새로운 열전재료로 인정되고있다.[1] 특히 이 화합물들가운데서 Fe₂TiSn열전재료는 독성이 없고 원가가 낮은 열전재료이다.

Fe₂TiSn에 대한 실험연구 및 이론연구들은 이 재료의 특성이 방안온도에서 최근 연구가 활성화되고있는 Fe₂VAl재료의 특성보다도 비교될수 있으며 나르개농도가 $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 에서 $160 \sim 300 \mu\text{V/K}$ 인 높은 제베크계수를 가진다는것을 밝혔다.[2]

Fe₂TiSn재료의 전자구조와 자기적성질들은 이론적으로 많이 연구되었으며 물리적특성량과 열전특성에 대한 연구[3-5]도 진행되였다. 그러나 지금까지 Fe₂TiSn재료에서의 원소치환에 의한 열전특성[2]을 개선하기 위한 연구들은 매우 적게 진행되였다.

우리는 Fe₂TiSn열전재료에 13, 14, 15족원소들이 치환될 때 상안정성과 력학적안정성, 전자구조와 열적특성들에 대한 연구를 제1원리에 기초하여 진행하였다.

1. 계 산 방 법

완전호이슬러구조의 Fe₂TiSn열전재료는 L2₁(공간군 No. 225; Fm-3m)구조를 가진 A₂BC형식의 화합물로서 Fe원소는 (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2), Ti원소는 (1/4, 1/4, 1/4), Sn원소는 (3/4, 3/4, 3/4)위치에 놓여있으며 개개의 Fe원소는 4개의 Ti와 Sn원소를 이웃하고있으며 Ti와 Sn원소들은 Fe원소 8개에 의하여 둘러싸여있다.

비화학량론화합물 Fe₂TiSn-M(M=Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, As, Sb, Bi)에 대한 연구는 16개의 원자를 가지는 Fe₈Ti₄Sn₄구조의 단위결정세포에서 진행되었으며 M원자와 Sn원자의 치환효과에 대한 연구도 진행되였다.

치환재료들에서의 치환위치선택성과 상안정성은 생성엔탈피와 튼성으로부터 예측되었으며 모든 치환재료들에서의 전기적 및 열적특성들이 연구되였다. 여기서는 VASP계산프로그램에 기초하여 PBE교환상관포텐셜(exchange correlation potential)을 가지는 일반화된 구배근사(GGA)방법을 적용한 밀도범함수리론을 리용하였다.

2. 계산결과와 해석

원소치환위치선택성과 상안정성 Fe₂TiSn재료에서 M(Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, As, Sb, Bi)원소의 치환위치선택성을 연구하기 위하여 Fe₇MTi₄X₄, Fe₈Ti₃MX₄와 Fe₈Ti₄X₃M재료들의 형성

엔탈피계산이 진행되었다.

결과들은 모든 대입원자들의 Sn위치에서 강한 선택성을 보여주었으며 Fe₂TiX_{0.75}M_{0.25}의 형성엔탈피값들은 부의 값을 가지기때문에 이 구조에서 상의 열역학적안정성을 확인해준다.(표 1)

Fe₂TiSn재료의 실험적 및 이론적살창상수는 각각 0.607 4, 0.603 2nm이다. 표 1에서 보여준바와 같이 살창상수의 실험값에서는 약간의 차이가 있으나 이론값[2]과 비교할 때 같은 값을 가진다는것을 알수 있으며 설정된 계산특성량들이 옳다는것을 알수 있다. 또한 틱성결수들을 계산하고 틱성으로부터 재료들의 력학적안정성과 연성 및 취성평가를 진행한다.

표 1. Fe₂TiSn-M재료의 계산된 살창상수(a), 밀도(ρ), 형성엔탈피(ΔH), 틱성결수(C_{11} , C_{12} , C_{44}), 안정성, 양그를(E), 체적틱성결수 대 자름틱성결수의 비(B/G)와 뽀송비(ν)

재료	a/nm	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	ΔH	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	안정성	E/GPa	B/G	ν
Fe ₂ TiSn	0.603 2	8.14	-0.645	345.1	119.5	118.1	예	289.1	1.64	0.251
Fe ₂ TiSn _{0.75} Ga _{0.25}	0.597 4	8.29	-0.665	318.4	48.9	144.5	예	315.1	0.99	0.121
Fe ₂ TiSn _{0.75} In _{0.25}	0.603 7	8.36	-0.667	-34.5	363.1	329.7	아니	—	—	—
Fe ₂ TiSn _{0.75} Tl _{0.25}	0.604 5	9.00	-0.513	-465.8	102.7	-294.7	아니	—	—	—
Fe ₂ TiSn _{0.75} Si _{0.25}	0.594 1	8.10	-0.756	370.7	128.6	128.1	예	313.2	1.67	0.250
Fe ₂ TiSn _{0.75} Ge _{0.25}	0.596 1	8.36	-0.710	354.6	121.6	120.3	예	297.2	1.68	0.251
Fe ₂ TiSn _{0.75} Pb _{0.25}	0.604 9	9.01	-0.594	327.9	117.6	106.8	예	267.9	1.77	0.262
Fe ₂ TiSn _{0.75} As _{0.25}	0.596 0	8.38	-0.661	223.3	167.0	110.5	예	172.7	2.89	0.344
Fe ₂ TiSn _{0.75} Sb _{0.25}	0.602 2	8.48	-0.641	261.6	159.2	97.0	예	199.3	2.58	0.328
Fe ₂ TiSn _{0.75} Bi _{0.25}	0.604 9	9.02	-0.562	151.3	216.5	102.2	아니	—	—	—

표 1에서 보는바와 같이 In, Tl, Bi원소들의 치환은 력학적안정성조건을 만족하지 않는것으로 하여 존재할수 없으며 Fe₂TiSn_{0.75}Ga_{0.25}재료는 취성이 너무 강한것으로 하여 리용할수 없는 재료로 예측되었다. Fe₂TiSn_{0.75}As_{0.25}, Fe₂TiSn_{0.75}Sb_{0.25}재료들은 모체재료에 비해 더 좋은 력학적성질을 가지고있으며 Si, Ge, Pb치환은 모체재료와 거의 같은 력학적성질을 가진다는것을 알수 있다.

전기적 및 열적특성 페르미준위근방의 전자상태밀도는 재료의 열전특성을 비교할수 있게 한다. 전자띠구조계산, 전자상태밀도(DOS)계산은 이 재료들이 페르미준위근방에서 좁은 금지띠너비를 가지는 재료라는것을 보여준다. 금지띠근방에서의 상태밀도곡선의 급격한 증가는 이러한 재료들이 좋은 열전재료로서의 특성을 가진다는것을 예측할수 있게 한다. 한편 전자상태밀도계산결과를 놓고볼 때 페르미준위근방에서 13, 14족원소의 치환 재료에서는 상태밀도가 증가하지만 15족원소의 치환재료에서의 증분값은 반대로 감소한다는것을 알수 있다. 이것은 13, 14족원소치환재료는 p형열전재료로서의 특성을 가지고있고 15족원소의 치환재료는 n형재료로서의 특성을 가진다는것을 알수 있다. Si, Ge, Pb치환 재료의 전자상태밀도곡선은 Fe₂TiSn과 근사한 결과를 보여주었다.

Fe₂TiSn_{0.75}Ga_{0.25}, Fe₂TiSn_{0.75}Si_{0.25}, Fe₂TiSn_{0.75}Ge_{0.25}, Fe₂TiSn_{0.75}Pb_{0.25}, Fe₂TiSn_{0.75}As_{0.25}, Fe₂TiSn_{0.75}Sb_{0.25}재료에서의 세로파속도(v_l), 가로파속도(v_t), 평균전파속도(v_m), 데바이온도(T_D), 최소열전도도($\kappa_{\text{최소}}$)계산값을 표 2에 주었다.

표 2. $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Pb}, \text{As}, \text{Sb}$) 재료에서의 $v_l, v_t, v_m, T_D, \kappa_{\text{최소}}$ 계산값

재료	$v_l/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_t/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_m/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	T_D/K	$\kappa_{\text{최소}}/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Fe_2TiSn	6 397.2	3 713.2	4 120.4	512.12	0.99
$\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}$	6 273.1	4 117.9	4 510.5	566.2	1.11
$\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$	6 816.3	3 932.3	4 365.9	551.1	1.09
$\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	6 539.5	3 768.7	4 184.6	526.4	1.03
$\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}$	6 044.4	3 431.8	3 815.5	472.9	0.90
$\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{As}_{0.25}$	5 690.0	2 768.2	3 110.1	391.28	0.77
$\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	5 880.9	2 974.5	3 334.5	415.19	0.81

표 2의 $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Pb}, \text{As}, \text{Sb}$) 재료의 최소열전도도계산결과로부터 Pb, As, Sb원소의 치환은 모체재료의 열전도도를 낮출수 있다는것을 보여준다.

맺 는 말

상안정성과 력학적안정성, 전자구조와 열적특성에 대한 제1원리연구결과에 기초하여 Fe_2TiSn 열전재료에 13, 14, 15족원소들이 치환될 때 Fe_2TiSn 에 대한 Pb원소의 치환은 모체재료의 력학적 및 전자구조성질을 크게 변화시키지 않으면서도 열전특성을 개선할수 있으며 As 및 Sb원소의 치환재료도 역시 모체재료에 비하여 좋은 열전특성을 가지는 n형 열전재료라는것을 알수 있다.

참 고 문 헌

- [1] D. I. Bilc et al.; Phys. Rev. Lett., **114**, 136601, 2015.
- [2] Y. Shin et al.; Appl. Phys. Express, **6**, 025504, 2013.
- [3] C. S. Lue et al.; J. Appl. Phys., **96**, 2681, 2004.
- [4] J. Y. Jong et al.; J. Electron. Mater., **45**, 5104, 2016.
- [5] J. Y. Jong et al.; J. Alloys Compd., **693**, 462, 2017.

주체109(2020)년 6월 5일 원고접수

Theoretical Study on the Effects of Substitution in Thermoelectric Material Fe_2TiSn

Rim Chong Yop, Jong Ju Yong

Substitution effects of group 13, 14, 15 elements in thermoelectric material Fe_2TiSn were studied by using the first principles. The results showed that $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{As}_{0.25}$, $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ could be good candidates for n-type thermoelectric materials and thermal properties indicated that compounds substituted with Pb, As and Sb had good affects in thermoelectric characteristic.

Keywords: full-Heusler material, thermoelectric material, substitution, first principles