

철기초완전호이슬러열전재료의 물리적특성

정주영, 홍수정, 박수일

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전력문제해결에 국가적인 힘을 집중하여야 하겠습니다.》

열전변환에 기초한 전기에너지생산은 폐열에서부터의 직접발전을 실현할수 있는 것으로 하여 오늘날 에너지문제를 해결하는데서 중요한 의의를 가진다. 그러나 지금까지의 열전재료들은 대부분 Te, Bi, Sb, Pb 등 희유금속들을 포함하고있으며 특히 저온 열전재료분야에서는 Bi_2Te_3 열전재료외에 상업화되어있는 재료가 현재까지 개발되지 못하였다.

최근에 완전호이슬러구조를 가지는 반도체재료들이 열전재료로서의 우수한 특성을 가지는것으로 하여 연구가 활발히 진행되고있다. 그가운데서 Fe_2XY 완전호이슬러열전재료는 저온대역에서 높은 열전특성을 가지면서도 저원가의 원소들에 기초하고있는것으로 하여 열전재료응용분야에서 연구[1, 2]들이 진행되고있다.

Fe_2XY 완전호이슬러열전재료 가운데서 Fe_2VAl 재료의 물리적특성과 열전특성에 대한 연구[3]는 이미 진행되었지만 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료의 물리적특성들에 대한 체계적인 연구는 진행되지 못하였다.

본문에서는 저원가의 철기초완전호이슬러열전재료 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$)의 물리적특성들을 밀도범함수이론에 기초하여 연구하였다.

1. 밀도범함수이론에 기초한 계산방법

완전호이슬러구조의 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 열전재료는 $\text{L}2_1$ (공간군 No.225; Fm-3m)구조를 가지고있다.

단위세포에서 Fe원자는 (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2), X원자는 (1/4, 1/4, 1/4), Y원자는 (3/4, 3/4, 3/4) 위치에 있으므로 Fe원자는 4개의 X, Y원자와 각각 이웃하고있고 X, Y원자들은 8개의 Fe원자에 의하여 둘러싸여있다.

전에너지 및 전자구조계산은 제1원리계산프로그램 VASP를 리용하여 진행하였다. 원자당 작용하는 최대힘은 0.1eV/nm, 원자들의 최대변위는 $5.0 \cdot 10^{-5} \text{nm}$, 원자당 에너지 변화는 $5 \cdot 10^{-7} \text{eV}$ 에서 안정해질 때까지 최적화를 진행하였다.

교환상관포텐셜은 PBE(Perdew Burke Ernzerho)-일반화된 구배근사(GGA)방법을 리용하여 근사화하였다.

구조완화계산에서 최량화는 BFGS(Broyden Fletcher Goldfarb Shanno)방법으로 진행되었으며 평면파절단에너지는 360eV, 브릴루앵구역의 k점표본화는 $8 \times 8 \times 8$ 몬크호스트-팩크(Monkhorst-Pack)방법을 리용하였다.

끝으로 데바이이론에 기초하여 재료들의 열전특성을 연구하였다.

2. 계산결과 및 해석

먼저 완전호이슬러구조의 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료에 대한 구조최적화와 상안정성을 연구하였다.

표 1에 매 재료에서 계산된 살창상수와 밀도, 형성엔탈피값을 주었다.

표 1. 매 재료에서 계산된 살창상수와 밀도, 형성엔탈피값

재료	a/nm			$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	원자당 $\Delta H/\text{eV}$
	계산	실험	선행연구		
Fe_2TiSi	0.565 8	0.572[3]	0.568 5[4]	6.878	-0.64
Fe_2TiSn	0.603 2	0.607 4[3]	0.603 2[4]	8.144	-1.15
Fe_2ZrSi	0.589 9			7.471	-0.90
Fe_2ZrSn	0.622 7			8.844	-0.60

표 1로부터 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료들이 구조적으로 안정하며 Fe_2TiSn 화합물은 이 재료들가운데서 열역학적으로 가장 안정하다는 것을 알 수 있다.

다음으로 매 재료에서의 뒹성결수들을 계산하고 재료들의 력학적안정성과 연성 및 취성특성에 대하여 밝혔다.(표 2)

표 2. 매 재료의 뒹성결수(C_{ij}), 체적뒹성결수(B), 자름응력(G), 양그를(E), B/G 와 뒹땡비(ν)

재료	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	B/G	ν
Fe_2TiSi	457.455	119.42	152.16	232.1	158.7	387.7	1.463	0.221
Fe_2TiSn	339.724	114.63	118.39	189.7	116	289.1	1.635	0.251
Fe_2ZrSi	393.502	114.37	102.74	207.4	116.2	293.7	1.786	0.264
Fe_2ZrSn	321.832	103.32	103.38	176.2	105.7	264.2	1.667	0.250

계산결과로부터 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료들이 다른 열전재료들에 비하여 좋은 기계적성질을 가진다는 것을 알 수 있다.

매 재료의 전자상태밀도는 그림과 같다.

Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료의 전자띠구조와 그림의 전자상태밀도로부터 재료들이 페르미준위(E_f) 근방에서 좁은 금지띠구조(Fe_2TiSi 0.472eV, Fe_2TiSn 0.144eV, Fe_2ZrSi 0.438eV, Fe_2ZrSn 0.164eV)를 가진다는 것을 알 수 있다. 이 재료들의 페르미준위가 가까이에서 전자상태밀도의 주요몹은 Fe의 d궤도에 의한것이다. 금지띠에서 전자밀도가 낮고 금지띠 근방에서 $\partial N(E)/\partial E$ 가 큰것은 좋은 열전재료로서의 특성을 가지도록 한다.

Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료에서의 세로파속도(v_l), 가로파속도(v_t), 평균전파속도(v_m), 데바이온도(T_D), 최소열전도도($\kappa_{\text{최소}}$) 계산값은 표 3과 같다.

표 3으로부터 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료의 열전도특성은 Be-Ti계재료의 열전도특성만큼 개선시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 큰 체베크결수와 전자나르개밀도, 열적성질과 기계적성질이 좋은 Fe_2XY ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn}$) 재료들이 Be-Ti계재료를 대신할 수 있는 모합금재료로 될 수 있다는 결론을 얻게 되었다.

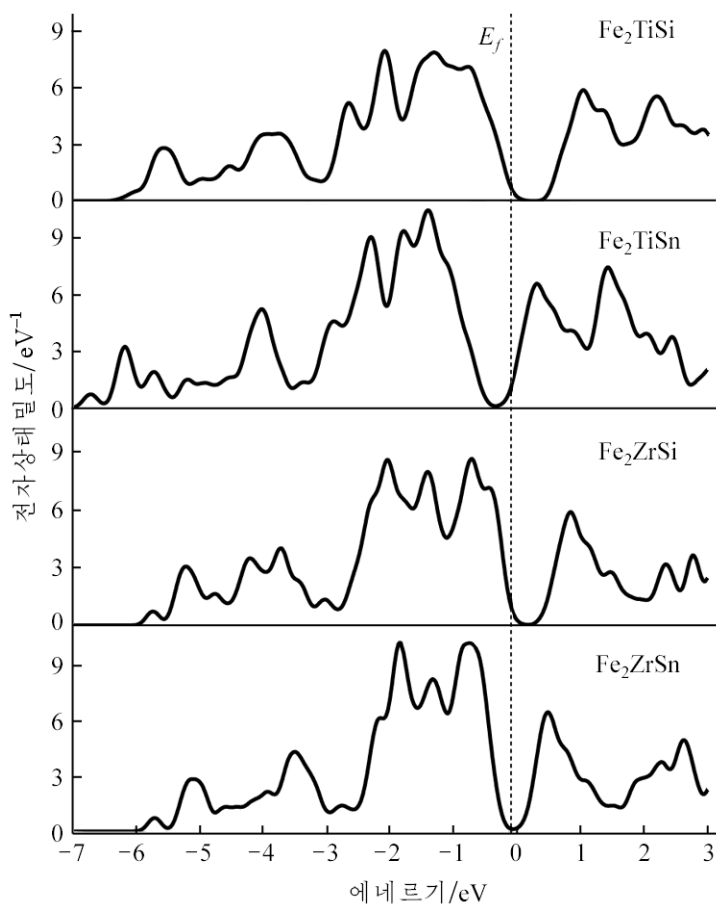


그림. 매 재료의 전자상태밀도

표 3. 매 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_2TiSi	8 031.4	4 803.2	5 315.2	704.4	1.46
Fe_2TiSn	6 397.2	3 713.2	4 120.4	512.12	0.99
Fe_2ZrSi	6 963.6	3 943.1	4 384.9	557.35	1.10
Fe_2ZrSn	5 987.6	3 456.9	3 837.9	462.13	0.87

맺 는 말

저원가의 철기초완전호이슬러열전재료의 력학적 및 열특성, 전자구조적특성들이 밀도범함수이론에 기초하여 연구되었다. $\text{Fe}_2\text{XY}(\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y} = \text{Si}, \text{Sn})$ 재료들은 좋은 열전특성을 가지며 기계적성질과 열적성질에서도 우수한 특성을 가지는 열전재료라는것을 새롭게 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] T. M. Tritt; Annu. Rev. Mater. Res., 41, 433, 2011.
- [2] D. I. Bilc et al.; Phys. Rev. Lett., 114, 136601, 2015.
- [3] Y. Nishino et al.; Phys. Rev., B74, 115115, 2006.
- [4] I. Galanakis et al.; Phys. Rev., B66, 174429, 2002.

주제 109(2020)년 12월 5일 원고접수

Physical Properties of Fe-Based Full-Heusler Thermoelectric Materials

Jong Ju Yong, Hong Su Jong and Pak Su Il

In this paper, the structural, phasic and mechanical stabilities as well as elastic, electronic and thermal properties of Fe-based full-Heusler thermoelectric materials, Fe_2XY ($\text{X}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}=\text{Si}, \text{Sn}$), have been successfully studied by using the first principles calculations based on density functional theory (DFT). The results show that Fe_2XY ($\text{X}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}=\text{Si}, \text{Sn}$) has not only a good thermoelectric properties but also mechanical and thermal properties, and these materials may be promising candidates for a next generation thermoelectric materials.

Keywords: full-Heusler structure, thermoelectric material, first principle calculation