



등록특허 10-2492202



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월27일

(11) 등록번호 10-2492202

(24) 등록일자 2023년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 12/00 (2006.01) C22C 1/00 (2023.01)
C22C 29/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22C 12/00 (2013.01)
C22C 1/007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0103603

(22) 출원일자 2022년08월18일

심사청구일자 2022년08월18일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020210045237 A*

연성법. 새로운 n-형 진틀 상 화합물 합성을 위한
실험적 그리고 이론적 연구. 충북대학교 이학석사
학위논문. 2021.2, 페이지 1-81. 1부.*

KR101872424 B1

KR101808688 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충북대학교 산학협력단

충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
학교)

(72) 발명자

유태수

충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동, 충북
대학교)

홍영진

충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동, 충북
대학교)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 구본승

(54) 발명의 명칭 유로퓸이 도입된 진틀화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 칼슘에 이터븀과 유로퓸 도입을 시도하여 열전물질로 사용 가능한 진틀화합물을 합성하고자 하며, 아
크-용융법을 최적화하여 사성분 또는 오성분의 새로운 진틀화합물을 성공적으로 합성하였다.

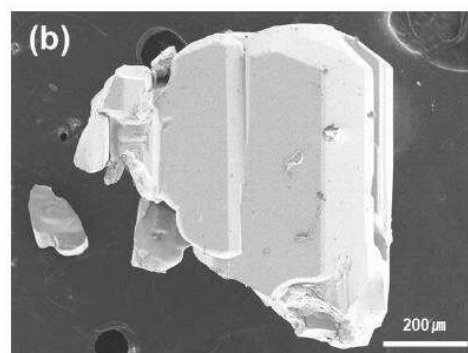
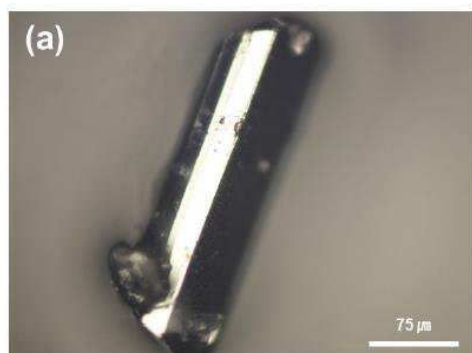
따라서 본 발명의 목적은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공하는 데 있다.

[화학식]

$\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($0 \leq x \leq 1.12$; $0.11 \leq y \leq 0.63$)

(여기서, 상기 Ca는 칼슘(calcium)이며; 상기 Yb는 이터븀(ytterbium)이며; 상기 Eu는 유로퓸(Europium)이며;
상기 Al은 알루미늄(aluminium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22C 29/00 (2013.01)

(72) 발명자

연성범

충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동, 충북대학교)

이규형

서울특별시 서초구 동작대로 108 (방배동, 디오슈페리움2)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------------------|
| 과제고유번호 | 1711165639 |
| 과제번호 | 2021R1A2C1003661 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 개인기초연구(과기정통부) |
| 연구과제명 | 중·고온 열전발전기용 진틀계, 금속계, 산화물계 열전소재의 개발 |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 충북대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2021.03.01 ~ 2024.02.28 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|--|
| 과제고유번호 | 1711173136 |
| 과제번호 | 2022M3H4A1A04076667 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 나노소재기술개발 |
| 연구과제명 | 전자주입 효과 양이온 삽입에 의한 격자-하전 동시제어 기반 전이금속-Sb/Bi 계 열전 |
| 신물질 개발 | |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2022.04.21 ~ 2026.12.31 |
| 공지예외적용 : 있음 | |

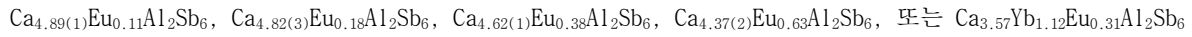
명세서

청구범위

청구항 1

다음의 화학식으로 표시되는 진틀화합물.

[화학식]



(여기서, 상기 Ca는 칼슘(calcium)이며; 상기 Yb는 이터븀(ytterbium)이며; 상기 Eu는 유로퓸(Europium)이며; 상기 Al은 알루미늄(aluminium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, 또는 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 는 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ -타입상 결정구조를 가지는 것을 특징으로 하는 진틀화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, 또는 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 결정상의 단위셀은 혼합점유 위치를 포함하는 독립적인 총 7개의 원자 위치를 가지는 것을 특징으로 하는 진틀화합물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

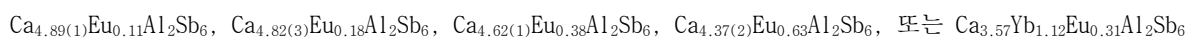
상기 혼합점유 위치는 Ca^{2+} 및 Eu^{2+} 이 혼합하여 점유하는 위치, Ca^{2+} 및 Yb^{2+} 이 혼합하여 점유하는 위치, 또는 Ca^{2+} , Eu^{2+} 및 Yb^{2+} 이 혼합하여 점유하는 위치인 것을 특징으로 하는 진틀화합물.

청구항 6

칼슘(Ca), 이터븀(Yb), 유로퓸(Eu), 알루미늄(Al), 및 안티몬(Sb)을 화학양론에 맞게 혼합하여 반응혼합물을 제조하는 제 1 단계; 및

상기 반응혼합물을 아크-용융방법으로 하기의 화학식의 진틀화합물을 합성하는 제 2 단계:

[화학식]



를 포함하는 아크-용융법을 이용한 진틀화합물의 제조방법.

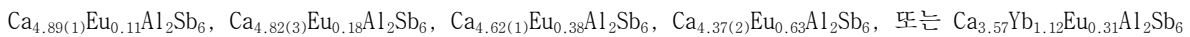
청구항 7

칼슘(Ca), 이터븀(Yb), 유로퓸(Eu), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb) 및 납(Pb)을 포함하는 반응혼합물을 제조하되 상기 납이 최상부와 최하부에 위치하도록 알루미늄 도가니에 충전하는 제 1 단계;

상기 반응혼합물이 충전된 알루미늄 도가니를 용융 실리카 튜브의 내부에 장착한 후 밀봉하는 제 2 단계;

상기 밀봉된 용융실리카 튜브를 180 내지 200℃/h의 상온속도로 940 내지 970℃까지 가열하고 100 내지 140시간 동안 유지시켜 하기의 화학식으로 표시되는 진틀화합물을 합성하는 제 3 단계; 및

[화학식]



상기 용융실리카 튜브를 냉각시켜 상기 진틀화합물이 포함된 반응물을 수득한 후 원심분리하여 용융 상태의 납(Pb)을 제거하는 제 4 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 진틀화합물의 제조방법.

청구항 8

제 1 항의 진틀화합물을 포함하는 열전재료용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유로퓸이 도입된 진틀화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 고갈 문제가 대두되는 사회에서 에너지를 친환경적으로 생산하고 효율적으로 관리하는 것은 중요한 과제로 남아있다. 심각한 문제는 다양한 원천으로부터 생산한 에너지의 대부분은 사용할 수 없는 폐열을 형태로 낭비되어 지고 있다는 점이다. 따라서 폐열을 전기로 변환할 수 있는 열전소재는 에너지 재활용을 통해 에너지 고갈 문제를 해결할 수 있는 핵심적인 대안으로 여겨진다.

[0003] 다양한 열전물질 중 진틀계열 화합물은 열전물질로 활용하기에 알맞은 특성을 갖고 있어, 해당 물질에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 진틀화합물(Zintl phase compound)은 반도체 특성 및 복잡한 결정 구조를 가져 열전성능을 가지므로 열전재료로서 사용될 수 있다.

[0004] 예를 들어 진틀화합물 $\text{A}_5\text{M}_2\text{Pn}_6$ (A=Ca, Sr, Eu, Yb; M=Al, Ga, In; Pn=As, Sb, Bi) 시스템은 열전재료로서 응용하기 위한 광범위한 연구가 진행되고 있는 실정이며 구조를 보다 복잡하게 하는 새로운 합성방법을 개발하거나 새로운 도펀트를 도입하여 그 구성 및 구조를 복잡하게 하는 방법으로 열전성능을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 일 예로서 본 발명자는 사성분계 진틀화합물 $\text{Ca}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($1.0 \leq x \leq 5.0$) 시스템에 있어서 Yb가 특정 범위의 조성으로 포함되어 합성되는 경우 $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{Bi}_6$ -타입의 결정학적 특성을 가지는 진틀화합물이 합성되며 합성된 진틀화합물에 대하여 후열처리(post-heat-treatment)를 더 하게 되면 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$ -타입 결정구조로 상전이(phase-transition)를 일으키는 것을 확인하였다. 상기 진틀화합물 $\text{Ca}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($1.0 \leq x \leq 5.0$) 시스템의 상전이는 전자 이동특성이 금속성에서 반도체성으로 변화된다는 것을 의미한다. 또한 본 발명자들은 사성분계 진틀화합물 $\text{Ca}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($1.0 \leq x \leq 5.0$) 시스템에 음이온성 p-타입 도펀트인 저마늄(Ge)을 도입하여 오성분계 진틀화합물을 합성하면 화합물의 제백계수(Seebeck coefficients)가 향상된다는 것을 확인하였다.

- [0006] 그러나 다른 종류의 도펀트인 n-타입 도펀트의 경우 기존에 보고된 삼성분 진틀화합물인 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 n-타입 도펀트를 첨가하여 진틀화합물을 합성하게 되면 결정구조를 이루는 안티모니(Antimony, Sb)와 안티모니 사이의 결합이 불안정해지므로 합성이 불가능한 것으로 확인된바 있다.
- [0007] 한편, $\text{Ca}_{5-x}\text{Yb}_x\text{RE}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ (RE = Pr, Nd, 또는 Sm; $1.26 \leq x \leq 3.03$; $0.15 \leq y \leq 0.45$)은 진틀상 화합물에서 보고되기 힘든 n-형 열전 특성이 확인되었으나 낮은 제백 계수로 인해 낮은 열전효율을 보였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 칼슘에 이터븀과 유로퓸 도입을 시도하여 열전물질로 사용 가능한 진틀화합물을 합성하고자 하며, 아크-용융법을 최적화하여 사성분 또는 오성분의 새로운 진틀화합물을 성공적으로 합성하였다.
- [0009] 따라서 본 발명의 목적은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공하는 데 있다.
- [0010] [화학식]
- [0011] $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($0 \leq x \leq 1.12$; $0.11 \leq y \leq 0.63$)
- [0012] (여기서, 상기 Ca는 칼슘(calcium)이며; 상기 Yb는 이터븀(ytterbium)이며; 상기 Eu는 유로퓸(Europium)이며; 상기 Al은 알루미늄(aluminium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)
- [0013] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공한다.
- [0015] [화학식]
- [0016] $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($0 \leq x \leq 1.12$; $0.11 \leq y \leq 0.63$)
- [0017] (여기서, 상기 Ca는 칼슘(calcium)이며; 상기 Yb는 이터븀(ytterbium)이며; 상기 Eu는 유로퓸(Europium)이며; 상기 Al은 알루미늄(aluminium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 종래의 삼성분계 화합물인 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 희토류 금속인 이터븀(Ytterbium, Yb) 및/또는 유로퓸(Europium, Eu)을 도입하고 최적화된 아크-용융법을 이용하여 새로운 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 성공적으로 합성하였다. 본 발명의 진틀화합물에서 유로퓸의 도입은 전하농도에 약하게 영향을 줄 뿐만 아니라 전자이동도까지도 영향을 끼친다. 결론적으로, 전자의 흐름을 최적화시켜 최종적인 전자수송행동이 향상될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 진틀화합물에서 Eu^{2+} 의 도입으로 인해 기존보다 음이온 사이의 극성이 감소하면서 전자이동도가 증가하여 기존의 물질보다 전기전도도가 상승될 수 있다. 뿐만 아니라 양이온에 원소를 도입하여 열을 전달하는 포논의 흐름을 막아 더 낮은 열전도도를 확인하였다. 결국 Eu를 도입한 화합물에서 도입하지 않았을 때보다 향상된 열전성능지수를 보였다.
- [0020] 해당 화합물들은 진틀계열 열전물질로써, 특히 중·고온 영역에서 높은 효율을 나타내었다. 따라서 고온과 폐열이 발생하는 자동차 연료부에서 폐열을 전기로 바꿔 보조 전력으로써 사용될 수 있고, 폐열발전기, 리모트 파워 발전과 같은 산업 현장 등에 활용될 수 있는 친환경 에너지 소재임을 확인하였다. 뿐만 아니라 우주탐사선의 전력원으로 열전발전기 제작에 응용될 수 있어 앞으로 열전소재의 연구규모의 확장에 도움될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 진틀화합물 단결정의 (a) 광학 현미경 사진 및 (b) SEM 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($x = 0, 1.12; 0.11(1) \leq y \leq 0.63(2)$) 시스템에서 5가지 화합물의 PXRD 패턴이고, simulated PXRD 패턴은 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 SXRD 결과로부터 생성된다.
- 도 3은 $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($x = 0, 1.12; 0.11(1) \leq y \leq 0.63(2)$) 시스템에서 $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 결정 구조를 표현한 도면으로, (a) 단위 셀을 포함하는 전체 결정 구조, (b) c축 방향을 따라 전파되는 1차원 $^{1\infty}[\text{Al}_2(\text{Sb}_4\text{Sb}_{4/2})]$, (c) 두 개의 이웃한 $[\text{AlSb}_4]$ 사면체에 의해 형성된 $[\text{Al}_2\text{Sb}_8]$ 구조 모이어티, $[\text{AlSb}_4]$ 사면체와 브리징 Sb1-Sb1 결합은 각각 주황색 다면체와 보라색 덩벨 형상으로 강조 표시된다. 여기서, M1, M3 사이트(Ca^{2+} 사이트)는 밝은 회색으로 표시되고; M2 사이트($\text{Ca}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$ 혼합 사이트)는 짙은 회색으로 표시되고; Al은 오렌지색으로 표시되고; Sb는 보라색으로 표시된다.
- 도 4는 $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 세 가지 유형의 양이온 사이트를 보여준다 (a) M1-사이트, (b) M2-사이트, (c) M3-사이트이다. 여기서 M1, M3-사이트(Ca^{2+} 사이트)는 밝은 회색으로 표시되고; M2 사이트($\text{Ca}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$ 혼합 사이트)는 짙은 회색으로 표시되고; Sb는 보라색으로 표시된다.
- 도 5의 (a) 및 (b) 각각은 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 DOS 곡선 및 밴드 구조이고, (C) 및 (d) 각각은 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 DOS 곡선 및 밴드 구조이다. 여기서, TDOS은 검정색 윤곽선으로 표시되고; Ca PDOS는 밝은 회색 영역으로 표시되고; Eu PDOS는 청록색 영역으로 표시되고; Al은 오렌지색 영역으로 표시되고; Sb는 보라색 영역으로 표시된다.
- 도 6의 (a)는 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 전자 밀도 맵이고, (b)는 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 전자 밀도 맵이다. 두 개의 다이어그램은 $y = 0.5$ 인 ab 평면을 표시하고, 색 구성표의 범위는 파란색에서 빨간색(0-0.8)이다.
- 도 7의 (a)는 본 발명의 진틀화합물의 온도에 따른 전기전도도(σ), (b)는 제백계수(S)를 보여준다.
- 도 8의 (a)는 본 발명의 진틀화합물의 온도에 따른 총 열전도율(κ_{tot}), (b)는 열전성능지수(ZT)를 보여준다.
- 도 9는 $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대한 온도 의존적 자화 및 역자화율을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공한다.
- [0023] [화학식]
- [0024] $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($0 \leq x \leq 1.12; 0.11 \leq y \leq 0.63$)
- [0025] (여기서, 상기 Ca는 칼슘(calcium)이며; 상기 Yb는 이터븀(ytterbium)이며; 상기 Eu는 유로퓸(Europium)이며; 상기 Al은 알루미늄(aluminium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)
- [0026] 본 발명의 진틀화합물은 칼슘에 이터븀 및/또는 유로퓸이 도입된 것을 특징으로 한다. 본 발명의 진틀화합물은 상기 x 및 y값의 범위에 해당하는 화학식을 가지며 바람직하게는 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, 또는 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 일 수 있다. 여기서, 괄호()안의 숫자는 표준 편차값을 나타낸다. 예를 들면, $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 는 $\text{Ca}_{4.88}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 내지 $\text{Ca}_{4.90}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 일 수 있다. $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 는 $\text{Ca}_{4.79}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 내지 $\text{Ca}_{4.85}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 일 수 있다. $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 는 $\text{Ca}_{4.61}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 내지 $\text{Ca}_{4.63}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 일 수 있다. $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 는 $\text{Ca}_{4.35}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 내지 $\text{Ca}_{4.39}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 일 수 있다.
- [0027] 상기 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, 또는 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 는 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ -타입상 결정구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, 또는 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 결정상의 단위셀은 혼합점유 위치를 포함하는 독립적인 총 7개의 원자 위치를 가지는 것을 특징으로 한다.

- [0029] 여기서, 상기 혼합점유 위치는 Ca^{2+} 및 Eu^{2+} 이 혼합하여 점유하는 위치, Ca^{2+} 및 Yb^{2+} 이 혼합하여 점유하는 위치, 또는 Ca^{2+} , Eu^{2+} 및 Yb^{2+} 이 혼합하여 점유하는 위치인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 진틀화합물에서 유로퓸의 도입은 전하농도에 약하게 영향을 줄 뿐만 아니라 전자이동도까지도 영향을 끼친다. 결론적으로, 전자의 흐름을 최적화시켜 최종적인 전자수송행동이 향상될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 진틀화합물에서 Eu^{2+} 의 도입으로 인해 기존보다 음이온 사이의 극성이 감소하면서 전자이동도가 증가하여 기존의 물질보다 전기전도도가 상승될 수 있다. 뿐만 아니라 양이온에 원소를 도입하여 열을 전달하는 포논의 흐름을 막아 더 낮은 열전도도를 확인하였다. 결국 Eu를 도입한 화합물에서 도입하지 않았을 때보다 향상된 열전 성능지수를 보였다. 해당 화합물들은 진틀계열 열전물질로써, 특히 중·고온 영역에서 높은 효율을 나타내었다. 따라서 고온과 폐열이 발생하는 자동차 연료부분에서 폐열을 전기로 바꿔 보조 전력으로써 사용될 수 있고, 폐열발전기, 리모트 파워 발전과 같은 산업 현장 등에 활용될 수 있는 친환경 에너지 소재임을 확인하였다. 뿐만 아니라 우주탐사선의 전력원으로 열전발전기 제작에 응용될 수 있어 앞으로 열전소재의 연구규모의 확장에 도움이 될 것으로 기대된다.
- [0032] 본 발명의 진틀화합물의 제조방법은, 아크-용융법을 이용한 방법으로, 칼슘(Ca), 이터븀(Yb), 유로퓸(Eu), 알루미늄(Al), 및 안티몬(Sb)을 화학양론에 맞게 혼합하여 반응혼합물을 제조하는 제 1 단계; 및
- [0033] 상기 반응혼합물을 아크-용융방법으로 하기의 화학식의 진틀화합물을 합성하는 제 2 단계를 포함할 수 있다.
- [0034] [화학식]
- [0035] $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($0 \leq x \leq 1.12$; $0.11 \leq y \leq 0.63$)
- [0037] 본 발명의 진틀화합물의 제조방법은, 용융 금속 플럭스 법을 이용한 방법으로, 칼슘(Ca), 이터븀(Yb), 유로퓸(Eu), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb) 및 납(Pb)을 포함하는 반응혼합물을 제조하되 상기 납이 최상부와 최하부에 위치하도록 알루미늄 도가니에 충전하는 제 1 단계;
- [0038] 상기 반응혼합물이 충전된 알루미늄 도가니를 용융 실리카 튜브의 내부에 장착한 후 밀봉하는 제 2 단계;
- [0039] 상기 밀봉된 용융실리카 튜브를 180 내지 200℃/h의 상온속도로 940 내지 970℃까지 가열하고 100 내지 140시간 동안 유지시켜 하기의 화학식으로 표시되는 진틀화합물을 합성하는 제 3 단계; 및
- [0040] [화학식]
- [0041] $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($0 \leq x \leq 1.12$; $0.11 \leq y \leq 0.63$)
- [0042] 상기 용융실리카 튜브를 냉각시켜 상기 진틀화합물이 포함된 반응물을 수득한 후 원심분리하여 용융 상태의 납(Pb)을 제거하는 제 4 단계를 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명은 다음의 화학식으로 표시되는 진틀화합물을 포함하는 열전재료용 조성물을 제공한다.
- [0045] [화학식]
- [0046] $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($0 \leq x \leq 1.12$; $0.11 \leq y \leq 0.63$)
- [0047] (여기서, 상기 Ca는 칼슘(calcium)이며; 상기 Yb는 이터븀(ytterbium)이며; 상기 Eu는 유로퓸(Europium)이며; 상기 Al은 알루미늄(aluminium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)
- [0048] 바람직하게는 본 발명은 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, 또는 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 를 포함하는 열전재료용 조성물을 제공한다.
- [0050] 이하, 본 발명은 실시예에 의해서 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.
- [0052] **실시예**
- [0053] 모든 샘플 준비는 산소와 물의 함량이 0.1ppm이하이며 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스 또는 진공상태의 아크-용융노에서 수행되었다. 반응원소인 칼슘(Ca, shot, 99.5%), 이터븀(Yb, ingot, 99.9%), 유로퓸(Eu, ingot, 99.9%), 알루미늄(Al, shot, 99.9%), 및 안티몬(Sb, shot, 99.999%)은 Alfa Aesar에서 구입하였다. 원소 잉

곳(ingot)의 표면은 글러브 박스에서 스칼펠(scalpel) 또는 금속 브러시를 이용하여 깨끗하게 하였다. 아크-용융방법을 이용하여 $\text{Ca:Yb:Eu:Al:Sb} = (5-x-y):x:y:2:6$ ($x = 0, 1.2$; $y = 0.11, 0.18, 0.31, 0.38, 0.63$)의 반응물 비율로 혼합하여 본 발명의 진틀화합물을 합성하였다. 합성된 모든 화합물은 1023K에서 일주간 후열처리(annealing)를 수행하여 SXRD 분석을 위한 결정도를 개선하고, 상전이가 있는지 확인하였다.

[0054] 한편, 비교를 위해, 동일한 방법을 이용하여 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 삼성분계 화합물을 합성하였다.

[0055] 또한, 단결정을 성장시키기 위해 과량의 Pb 금속과 반응물을 사용하여 용융 금속 플럭스법을 수행하였다. 반응물과 Pb 금속을 $\text{Ca:Yb:Eu:Al:Sb:Pb} = 3.3:1.5:0.2:2:6:30$ 의 비율로 알루미늄 도가니에 함께 넣었다. 과량의 Pb를 알루미늄 도가니에 로딩하면서 반응 혼합물의 상부와 하부에 놓고, 알루미늄 도가니를 진공하에 화염 밀봉한 용융 실리카 튜브 내부에 로딩하였다. 반응 용기를 먼저 190°C/h 의 속도로 960°C 까지 가열하고, 120시간 동안 유지한 다음, 박스 퍼니스에서 2.85°C/h 의 속도로 550°C 까지 냉각시켰다. 이 온도에서 반응 용기를 퍼니스에서 꺼내고 빠르게 원심 분리하여 용융 상태의 Pb 금속을 합성된 화합물에서 분리했다. 그 결과, 도 1을 참고하면, 잘 성장한 막대 모양의 단결정을 성공적으로 수득하였다.

[0056] 실험예

[0057] 1) X-선 회절 분석

[0058] 실시예에 따라 합성된 5종 화합물의 결정구조 및 상순도(phase purity)는 분말 X-선 회절(powder X-Ray diffraction, PXRD) 및 단결정 X-선 회절(single crystal x-ray diffraction, SXRD) 분석을 통하여 분석하였다.

[0059] PXRD 패턴은 영역 검출기 및 단색 $\text{Cu K}\alpha 1$ 방사선($\lambda=1.54059 \text{ \AA}$)이 구비된 Bruker D8 회절계를 이용하여 수집하였다. 수집 단계 크기는 $15^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ 범위에서 0.05° 로 설정되었으며 총 노출 시간은 샘플 당 1시간으로 하였다. 화합물의 상순도는 PXRD 패턴과 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 SXRD 정제를 기반한 시뮬레이션 패턴을 비교하여 결정하였다. 그 결과는 도 2와 같다.

[0060] $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 SXRD 데이터는 $\text{Mo K}\alpha 1$ 방사선($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)이 설치된 Bruker SMART BREEZE CCD-기반 회절계를 이용하여 상온에서 수집되었다. 각각의 합성물 배치(batch)에서 금속 광택이 나는 단결정을 몇 개 선택한 후 초기 품질 검사를 수행하였다. 그 후 최상의 단결정에 대하여 Bruker's APEX2 프로그램을 이용하여 전체 데이터를 수집하였다. $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{3.57(2)}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 네 종류의 화합물 및 비교예인 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 삼성분계 화합물의 SXRD 데이터는 상온에서 포항가속기 연구소의 실리콘(111) 이중결정 모노크로메이터(DCM)가 구비된 BL2D SMC의 Rayonix MX225HS 검출기의 싱크로트론 방사선($\lambda=0.63000$ 및 65000 \AA)을 이용하여 수집하였다. 데이터 수집은 PAL BL2D-SMDC 프로그램을 이용하였으며, 데이터의 정리(reduction) 및 통합(integration)은 HKL3000sm(Ver. 716.7) 프로그램을 이용하였다. 유닛셀 파라미터 정제(unit cell parameter refinement)는 SAINT 프로그램을 이용하였다. 등가물에 기반한 반경험적 흡수보정(semi-empirical absorption correction)은 SADABS 프로그램을 이용하였다.

[0061] 분석결과 표제화합물에 대한 전체 반사 데이터 세트는 사방정계 공간그룹 $\text{P}6_{3\text{mm}}$ 을 나타내었고, 전체 동형 결정구조는 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ 타입의 상이 채택되었다. 상세한 결정구조는 직접 방법을 통하여 분석되었고 F2에 대한 전체 행렬 최소제곱법(full-matrix least-squares method)에 의해 수렴되도록 개선되었다. 개선 파라미터는 스케일 인자(scale factor), 이방성 변위매개 파라미터 (ADP)가 있는 원자 위치, 소멸 계수(extinction coefficients) 및 Ca/Eu 또는 Ca/Yb/Eu 혼합 위치의 점유 계수를 포함한다. 개선된 원자 위치는 STRUCTURE TIDY 프로그램을 이용하여 표준화하였다. 하기 표 1 내지 3은 중요한 결정학적 데이터, ADP를 포함한 원자 위치 및 선택된 원자간 거리를 보여준다.

[0062] 본 발명의 SXRD 데이터는 The Cambridge Crystallographic Data Centre(www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)에서 확인할 수 있으며 예탁번호는 하기와 같다. $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$:CCDC-2173216, $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$:CCDC-2173272, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$:CCDC-2173273, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$:CCDC-2173274, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$:CCDC-2173275, 및 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$:CCDC-2173276.

[0064] 표 1은 $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($x = 0, 1.12$; $0 \leq y \leq 0.63(2)$)시스템에 대한 SXRD 데이터 및 구조개선 결과를 보여준다.

[0065] [표 1]

| Empirical formula | Ca ₂ Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.89(1)} Eu _{0.11} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.82(3)} Eu _{0.18} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.62(1)} Eu _{0.38} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.37(2)} Eu _{0.63} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{3.57} Yb _{1.12} Eu _{0.31} Al ₂ Sb ₆ |
|---|---|--|--|--|--|--|
| Crystal system | <i>orthorhombic</i> | | | | | |
| Space group | <i>Pbam</i> (No. 55) | | | | | |
| Unit cell dimensions (Å) | <i>a</i> = 12.073(2) | <i>a</i> = 12.080(2) | <i>a</i> = 12.101(2) | <i>a</i> = 12.099(2) | <i>a</i> = 12.115(2) | <i>a</i> = 12.075(2) |
| | <i>b</i> = 14.053(3) | <i>b</i> = 14.053(3) | <i>b</i> = 14.069(3) | <i>b</i> = 14.045(3) | <i>b</i> = 14.043(3) | <i>b</i> = 14.034(3) |
| | <i>c</i> = 4.4590(9) | <i>c</i> = 4.4640(9) | <i>c</i> = 4.4668(9) | <i>c</i> = 4.4710(9) | <i>c</i> = 4.4780(9) | <i>c</i> = 4.4650(9) |
| Volume (Å ³) | 756.5(3) | 757.8(3) | 760.5(3) | 759.8(3) | 761.8(3) | 756.6(3) |
| <i>d</i> _{calcd} (g/cm ³) | 4.323 | 4.373 | 4.384 | 4.488 | 4.601 | 5.128 |
| Data/restraints/parameters | 978/0/41 | 871/0/42 | 690/0/42 | 684/0/42 | 693/0/42 | 688/1/46 |
| <i>R</i> indices ^a (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0.0300 | <i>R</i> ₁ = 0.0264 | <i>R</i> ₁ = 0.0243 | <i>R</i> ₁ = 0.0262 | <i>R</i> ₁ = 0.0414 | <i>R</i> ₁ = 0.0296 |
| | <i>wR</i> ₂ = 0.0879 | <i>wR</i> ₂ = 0.0719 | <i>wR</i> ₂ = 0.0467 | <i>wR</i> ₂ = 0.0643 | <i>wR</i> ₂ = 0.0863 | <i>wR</i> ₂ = 0.0915 |
| <i>R</i> indices ^a (all data) | <i>R</i> ₁ = 0.0318 | <i>R</i> ₁ = 0.0285 | <i>R</i> ₁ = 0.0260 | <i>R</i> ₁ = 0.0267 | <i>R</i> ₁ = 0.0639 | <i>R</i> ₁ = 0.0316 |
| | <i>wR</i> ₂ = 0.0888 | <i>wR</i> ₂ = 0.0729 | <i>wR</i> ₂ = 0.0473 | <i>wR</i> ₂ = 0.0647 | <i>wR</i> ₂ = 0.0914 | <i>wR</i> ₂ = 0.0924 |
| Goodness of fit on <i>F</i> ² | 1.052 | 1.026 | 1.280 | 1.090 | 0.943 | 1.088 |
| Largest diff. peak/hole (e/Å ³) | 1.826/-2.159 | 1.739/-1.218 | 0.959/-1.407 | 1.063/-1.418 | 2.377/-2.371 | 2.066/-1.592 |
| ^a <i>R</i> ₁ = Σ <i>F</i> _o - <i>F</i> _c /Σ <i>F</i> _o ; <i>wR</i> ₂ = {Σ[<i>w</i> (<i>F</i> _o ² - <i>F</i> _c ²)/Σ[<i>w</i> (<i>F</i> _o ²)]} ^{1/2} , where <i>w</i> = 1/[σ ² <i>F</i> _o ² +(<i>A</i> - <i>P</i>) ² + <i>B</i> - <i>P</i>], in which <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3 and <i>A</i> and <i>B</i> are weight coefficients. | | | | | | |

[0066]

[0068] 표 2는 Ca_{5-x-y}Yb_xEu_yAl₂Sb₆ (x = 0, 1.12; 0 ≤ y ≤ 0.63(2)) 시스템의 SXRD 개선을 통해 확인한 원자 좌표 및 등가 등방성 원자 변위 매개 변수(*U*_{eq}^a)를 보여준다.

[0070] [표 2]

| Atom | Wyckoff site | Occupation | x | y | z | $U_{eq}^a(\text{\AA}^2)$ |
|--|--------------|--------------|-----------|-----------|-----|--------------------------|
| Ca ₅ Al ₂ Sb ₆ | | | | | | |
| Ca1 | 4g | 1 | 0.0923(1) | 0.2480(1) | 0 | 0.0094(3) |
| Ca2 | 4g | 1 | 0.3251(1) | 0.0127(1) | 0 | 0.0088(3) |
| Ca3 | 2a | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.0101(4) |
| Al | 4h | 1 | 0.3308(2) | 0.2121(2) | 1/2 | 0.0099(4) |
| Sb1 | 4h | 1 | 0.0235(1) | 0.4005(1) | 1/2 | 0.0100(2) |
| Sb2 | 4h | 1 | 0.1567(1) | 0.0945(1) | 1/2 | 0.0091(2) |
| Sb3 | 4h | 1 | 0.3397(1) | 0.3204(1) | 1/2 | 0.0083(3) |
| Ca _{4.89(1)} Eu _{0.11} Al ₂ Sb ₆ | | | | | | |
| M1 ^b | 4g | 1 | 0.0922(1) | 0.2481(1) | 0 | 0.0133(3) |
| M2 ^c | 4g | 0.94(1)/0.06 | 0.3254(1) | 0.0132(1) | 0 | 0.0160(4) |
| M3 ^d | 2a | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.0128(3) |
| Al | 4h | 1 | 0.3307(2) | 0.2117(2) | 1/2 | 0.0134(4) |
| Sb1 | 4h | 1 | 0.0233(1) | 0.4006(1) | 1/2 | 0.0132(3) |
| Sb2 | 4h | 1 | 0.1564(1) | 0.0946(1) | 1/2 | 0.0123(2) |
| Sb3 | 4h | 1 | 0.3396(1) | 0.3202(1) | 1/2 | 0.0117(3) |
| Ca _{4.82(3)} Eu _{0.18} Al ₂ Sb ₆ | | | | | | |
| M1 ^b | 4g | 1 | 0.0920(2) | 0.2480(2) | 0 | 0.0111(4) |
| M2 ^c | 4g | 0.91(2)/0.09 | 0.3255(2) | 0.0139(2) | 0 | 0.0139(6) |
| M3 ^d | 2a | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.0115(5) |
| Al | 4h | 1 | 0.3298(2) | 0.2121(3) | 1/2 | 0.0112(5) |
| Sb1 | 4h | 1 | 0.0231(1) | 0.4005(1) | 1/2 | 0.0111(2) |
| Sb2 | 4h | 1 | 0.1560(1) | 0.0947(1) | 1/2 | 0.0114(2) |
| Sb3 | 4h | 1 | 0.3396(1) | 0.3202(1) | 1/2 | 0.0098(2) |
| Ca _{4.62(1)} Eu _{0.38} Al ₂ Sb ₆ | | | | | | |
| M1 ^b | 4g | 1 | 0.0917(2) | 0.2483(1) | 0 | 0.0049(3) |
| M2 ^c | 4g | 0.81(1)/0.19 | 0.3261(1) | 0.0152(1) | 0 | 0.0090(3) |
| M3 ^d | 2a | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.0047(3) |
| Al | 4h | 1 | 0.3299(2) | 0.2119(2) | 1/2 | 0.0065(4) |
| Sb1 | 4h | 1 | 0.0227(1) | 0.4004(1) | 1/2 | 0.0065(3) |
| Sb2 | 4h | 1 | 0.1553(1) | 0.0952(1) | 1/2 | 0.0060(2) |
| Sb3 | 4h | 1 | 0.3292(1) | 0.3201(1) | 1/2 | 0.0051(2) |
| Ca _{4.37(2)} Eu _{0.63} Al ₂ Sb ₆ | | | | | | |

[0071]

| | | | | | | |
|--|----|----------------|-----------|-----------|-----|------------|
| M1 ^b | 4g | 1 | 0.0911(2) | 0.2485(2) | 0 | 0.0172(7) |
| M2 ^c | 4g | 0.69(1)/0.31 | 0.3265(2) | 0.0163(2) | 0 | 0.0235(7) |
| M3 ^d | 2a | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.0186(9) |
| Al | 4h | 1 | 0.3389(4) | 0.2121(3) | 1/2 | 0.0223(10) |
| Sb1 | 4h | 1 | 0.0220(2) | 0.4002(1) | 1/2 | 0.0206(3) |
| Sb2 | 4h | 1 | 0.1545(2) | 0.0957(1) | 1/2 | 0.0202(3) |
| Sb3 | 4h | 1 | 0.3388(2) | 0.3201(1) | 1/2 | 0.0188(3) |
| Ca_{3.57}Yb_{1.12}Eu_{0.31}Al₂Sb₆ | | | | | | |
| M1 ^b | 4g | 0.73(1)/0.27 | 0.0918(2) | 0.2481(2) | 0 | 0.0134(5) |
| M2 ^c | 4g | 0.65/0.20/0.15 | 0.3262(2) | 0.0143(2) | 0 | 0.0163(4) |
| M3 ^d | 2a | 0.82(1)/0.18 | 0 | 0 | 0 | 0.0139(7) |
| Al | 4h | 1 | 0.3304(2) | 0.2119(2) | 1/2 | 0.0122(7) |
| Sb1 | 4h | 1 | 0.0234(1) | 0.4003(1) | 1/2 | 0.0131(3) |
| Sb2 | 4h | 1 | 0.1559(1) | 0.0948(1) | 1/2 | 0.0124(3) |
| Sb3 | 4h | 1 | 0.3390(1) | 0.3207(1) | 1/2 | 0.0118(3) |

^aU_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

^bM1, ^dM3 = Ca²⁺ for quaternary compounds; Ca²⁺/Yb²⁺ mixed-sites for a quinary compound

^cM2 = Ca²⁺/Eu²⁺ mixed-site for quaternary compounds; Ca²⁺/Yb²⁺/Eu²⁺ mixed-site for a quinary compound

[0072]

[0074]

표 3은 Ca_{5-x-y}Yb_xEu_yAl₂Sb₆ (x = 0, 1.12; 0 ≤ y ≤ 0.63(2)) 시스템의 결합거리를 보여준다.

[0075]

[표 3]

| Atomic pair | Bond distance (Å) | | | | | |
|----------------------------|---|--|--|--|--|--|
| | Ca ₅ Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.89(1)} Eu _{0.11} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.82(3)} Eu _{0.18} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.62(3)} Eu _{0.38} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.37(2)} Eu _{0.63} Al ₂ Sb ₆ | Ca _{4.37} Yb _{1.12} Eu _{0.63} Al ₂ Sb ₆ |
| Al-Sb1 | 2.813(2) | 2.810(2) | 2.824(3) | 2.816(2) | 2.822(4) | 2.812(3) |
| Al-Sb2 | 2.674(3) | 2.672(2) | 2.674(4) | 2.674(2) | 2.672(5) | 2.673(3) |
| Al-Sb3 (× 2) | 2.702(2) | 2.706(2) | 2.705(2) | 2.706(2) | 2.707(3) | 2.706(2) |
| Sb1-Sb1 | 2.853(2) | 2.849(2) | 2.856(2) | 2.852(2) | 2.853(3) | 2.855(2) |
| M1 ^a -Sb1 (× 2) | 3.202(2) | 3.205(2) | 3.203(2) | 3.203(2) | 3.202(2) | 3.199(2) |
| M1 ^a -Sb2 (× 2) | 3.198(2) | 3.199(2) | 3.200(2) | 3.196(2) | 3.195(2) | 3.196(2) |
| M2 ^b -Sb1 (× 2) | 3.493(2) | 3.487(2) | 3.486(2) | 3.473(2) | 3.464(2) | 3.477(1) |
| M2 ^b -Sb3 | 3.354(2) | 3.365(2) | 3.378(2) | 3.392(2) | 3.407(2) | 3.371(2) |
| M3 ^c -Sb2 (× 4) | 3.211(1) | 3.213(1) | 3.214(1) | 3.212(1) | 3.213(2) | 3.209(1) |
| M3 ^c -Sb3 (× 2) | 3.181(1) | 3.183(1) | 3.188(2) | 3.189(1) | 3.193(2) | 3.181(2) |

^aM1, ^dM3 = Ca²⁺ for quaternary compounds; Ca²⁺/Yb²⁺ mixed-sites for a quinary compound

^bM2 = Ca²⁺/Eu²⁺ mixed-site for quaternary compounds; Ca²⁺/Yb²⁺/Eu²⁺ mixed-site for a quinary compound

[0076]

[0078]

2) 전자구조의 계산

[0079]

화합물의 전체 전자구조에서 Ca에 대한 Eu 도핑의 영향을 확인하기 위하여, 원자구 근사치(atomic sphere approximation, ASA)를 이용한 TB-LMTO 방법에 의해 Ca_{4.5}Eu_{0.5}Al₂Sb₆의 이상적인 조성을 가진 가상 모델을 사용하여 일련의 DFT 계산을 수행하였다. 구조 모델에 이러한 특정 조성을 적용하기 위해, 대칭은 개선된 공간그룹 Pbam에서 하위 공간그룹 Pm으로 조정되었다. 격자 파라미터 및 원자 좌표를 포함한 구조적 정보는 유사한 구성을 가지는 Ca_{4.37(2)}Eu_{0.63}Al₂Sb₆의 SXRD 개선(refinement)결과로부터 추출하여 사용하였다.

[0080]

비교를 위해 삼원계 화합물 Ca₅Al₂Sb₆의 전자 구조도 평가했다. 모든 상대적인 효과는 스핀-궤도 커플링(spin-orbit coupling)을 제외한 스칼라 상대론적 근사를 사용하여 고려되었다. 각각의 Wigner-Seitz (WS) 구내에서 포텐셜의 대칭은 구형으로 간주되었으며 겹치는 부분을 고려하기 위해 결합된 보정이 사용되었다. 각 원자구에 대한 WS 반경은 겹치는 포텐셜이 최대 전위에 대한 최상의 근사치가 되도록 계산되었으며 이는 자동 절차에 의해 결정되었다.

[0081]

사용된 WS 반경은 다음과 같다.

[0082]

Ca₅Al₂Sb₆의 경우, Ca = 3.98-4.20 Å, Al = 2.99 Å, Sb = 3.23-3.34 Å

- [0083] $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 경우, $\text{Ca} = 3.98\text{--}4.28 \text{ \AA}$, $\text{Eu} = 4.28 \text{ \AA}$, $\text{Al} = 2.92 \text{ \AA}$, $\text{Sb} = 3.25\text{--}3.34 \text{ \AA}$
- [0084] 각 원소에 대한 기본적인 오비탈 세트는 다음과 같다.
- [0085] Ca의 4s, 4p, 3d; Eu의 6s, 6p, 5d; Al의 3s, 3p, 3d; Sb의 5s, 5p, 5d, 4f
- [0086] Ca의 4p, Eu의 6p, Al의 3d, Sb의 5d 및 4f 오비탈은 Lowdin 다운폴딩기술을 이용하여 처리하였다. Eu 4f 파동함수는 7개의 전자가 차지하는 핵심함수로 취급하였다. k-공간 통합은 사면체 방법으로 수행되었으며 일관된 전하밀도는 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대해 각각 Brillouin 구역에서 576 및 832개의 비환원 kpoint를 사용하여 얻었다.
- [0088] 3) EDS 및 SEM 분석
- [0089] 상세 이미지 및 원소 분석은 30kV의 가속 전압을 이용하여 에너지 분산 X-선 분광법(EDS)이 장착된 ULTRA Plus 방출 주사 전자 현미경(SEM) 시스템을 이용하여 수행되었다. 그 결과는 도 1의 (b)와 같다. 잘 성장한 단결정을 Ar 분위기에서 양면 전도성 탄소 테이프로 알루미늄 펙의 둘레에 배치하였다.
- [0090] EDS 분석은 $\text{Ca}_{3.85}\text{Yb}_{1.01}\text{Eu}_{0.15}\text{Al}_{2.25}\text{Sb}_{5.74}$ 의 비교 결과를 $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 SXRD 정제 결과에 제공했다.
- [0092] 4) 전자전달특성 분석
- [0093] 초기에 아크-용융된 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 과 비교예 화합물 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 을 볼이 있는 스테인리스 스틸 용기에 Ar이 채워진 글로브박스 안에 넣고 SPEX 8000을 이용하여 1시간 동안 볼 밀링하였다. 그런 다음 분쇄된 샘플을 700K에서 3시간 동안 72MPa의 Ar 분위기에서 고밀도 흑연 다이를 사용하여 열간 압축했다. 얻어진 원반 모양의 샘플을 전자전달특성 측정을 위해 막대 모양($3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 10\text{mm}$)으로 절단하고 연마하였다.
- [0094] 기하학적 방법에 따르면 이러한 샘플의 밀도는 95% 이상으로 추정되었다. 이들 막대형 샘플의 긴 방향은 전기 전달특성을 측정하는 방향과 일치하였고, 측정은 면의 횡단 방향을 통해 수행되었다. 전기 저항률 (ρ)와 제백 계수(S)는 ULVAC-RIKO ZEM-3 기기시스템을 사용하여 304 내지 654K의 He 분위기에서 동시 측정되었다.
- [0096] 5) 홀 효과(Hall effect) 측정
- [0097] 홀 효과의 측정은 Van der Pauw의 방법을 사용하였다. $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 화합물과, 비교예 화합물인 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 을 사각형 모양($6.5\text{mm} \times 6.0\text{mm} \times 0.5\text{mm}$)으로 제조하고 홀 효과 모듈(Hall Effect Module, HEM)에 배치한 후 홀 전압(Hall voltage, V_H)을 측정하였다. 홀 전압(V_H)은 $V_H = IB/qnd$ 로 표현되며 여기서 I는 샘플을 통과하는 전류를 의미하고; B는 자기장 세기를 의미하고; q는 캐리어 전하를 의미하고; n은 이동 전하 캐리어 수를 의미하고; d는 샘플의 두께를 의미한다. 멀티 미터는 최고 정밀도로 전압을 판독하도록 설정되어 있으며 테슬라 미터에 연결된 자석은 자기장 강도를 측정하기 위해 샘플 주위에 배치되었다. 본 발명의 홀 효과 측정에서는 298과 673K 사이의 온도 범위에서 자기장의 세기를 각각 20 및 50mT로 유지하였으며 홀 전압은 HEM에서 10mA의 스텝 크기로 -100에서 +100mA까지 변화시켜 측정하였다. 홀 계수(Hall coefficient, R_H)는 $V_H/RH = dV_H/TB$ 을 이용하여 계산되었다. 홀 캐리어 농도(Hall carrier concentration, n) 및 이동도(mobility, μ)는 $n = 1/R_H \cdot e$ 및 $\mu = |R_H| \cdot \sigma$ 을 이용하여 계산하였다. 여기서 e는 전자 전하이고, σ 은 전기 전도를 의미한다.
- [0099] 6) 열전도도 분석
- [0100] 열확산율(thermal diffusivity, D)은 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 샘플에 대하여 298 내지 673K의 Ar 가스 분위기에서 Netzsch LFA 467 HT Hyper Flash 기기를 이용하여 플래시 확산 방법을 사용하여 측정하였다. 플래시 확산법에서는 디스크의 전면에 짧은 에너지 광 펄스를 조사하고 그에 따른 후면의 온도 변화를 IR 검출기로 기록 및 분석하였다. 열전도율(κ)은 방정식 $\kappa = DC_p \rho$ (D: 열 확산도, C_p : 열용량, ρ : 밀도)를 사용하여 계산되었다. 본 실험예에서는 Dulong-Petit값($3R/\text{원자}$, R=기체 상수)이 C_p 에 사용되었다. 총 열전도율(κ_{tot})은 격자열전도율(κ_{latt})과 전자열전도율(κ_{elec})의 조합으로 구성된다. 상기 전자열전도율(κ_{elec})은 Wiedemann-Franz 법칙($\kappa_{\text{elec}} = L \sigma T$, L: 온도에 따른 Lorenz 수)으로 계산되며 L값은 온도에 따른 제백계수의 단일 포물선 밴드 모델을 사용하여 계산되었다. 따라서 격자열전도율(κ_{latt})은 $\kappa_{\text{latt}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_{\text{elec}}$ 의 관계식에서 계산

된다.

[0102] 7) 자기장 특성 분석

[0103] 사원계 화합물 $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 자기 특성은 다결정질 샘플(약 30mg)을 사용하여 Quantum Design MPMS3 기기에 의해 측정되었다. 직류(direct current, dc) 자화를 얻기 위해 15 내지 300K 온도에서 10kOe의 자기장이 인가된 ZFC(zero-field-cooled) 및 field-cooled(FC) 조건에서 샘플을 가열 및 냉각하면서 일련의 측정을 수행했다.

[0105] 8) 열중량 분석

[0106] $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 열분석은 TA Instruments SDT2960 열분석기를 이용한 TGA를 통하여 수행되었다. 약 20mg의 샘플을 알루미늄 도가니에 넣은 후 지속적인 N_2 분위기에서 10K/min의 속도로 온도를 1123K까지 상승시켜 가열하였다. 그 후 상온까지 자연 냉각하였다.

[0108] 실험결과

[0109] 1) 결정구조분석

[0110] $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($x = 0, 1.12$; $0 \leq y \leq 0.63(2)$) 시스템에 속하는 5개의 Eu 도핑된 사성분 또는 오성분 화합물이 아크-용융 후 일주일 간 1023K에서 어닐링 공정에 의해 성공적으로 합성되었다. 이러한 화합물은 Eu-도핑으로 인해 삼원계 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 사원계 $\text{Ca}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 모 화합물의 유도체로 간주될 수 있다. 도 2를 참고하면 이들 화합물의 상 순도는 초기에 PXRD 분석에 의해 확인되었고, 상세한 결정 구조는 SXRD 분석에 의해 특성화되어 앞선 표 1 내지 3에 기재하였다. 모든 화합물은 사방정계 공간 그룹 Pbam ($Z = 2$, Pearson 코드 oP26)과 총 7개의 독립적인 원자 위치를 갖는 동형 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ 타입의 구조를 가졌다. 여기서, 7개의 독립적인 원자 위치는 도 3의 (a)를 참고하면, 3개의 양이온 사이트(Ca , Ca/Eu , Ca/Yb 또는 $\text{Ca}/\text{Yb}/\text{Eu}$ 혼합 사이트), 1개의 Al 사이트, 3개의 Sb 사이트이다.

[0111] 흥미롭게도 1) 2가 Eu-dopant가 삼원계 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 또는 사원계 $\text{Ca}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 시스템에 적용된 모 화합물의 유형, 또는 2) 0.11에서 0.63까지 다양한 Eu-dopant의 양에 관계없이 합성된 생성물은 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Bi}_6$ 타입 상이 아닌 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ 타입 상에서만 결정화되었다. 특히, $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 오성분 역시 추가적인 어닐링 공정 없이 아크-용융에 의해 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ 타입 상을 채택하였다. 이 두 가지 동형 결정 구조는 도 3(b)와 (c)를 참고하면, 사면체 $[\text{AlSb}_4]$ 빌딩 블록에 의해 형성된 1차원(1-D) 무한 음이온 프레임워크인 $^{1-}_{\infty}[\text{Al}_2(\text{Sb}_4\text{Sb}_{4/2})]$ 와 같은 몇 가지 공통적인 구조적 유사성을 공유한다.

[0112] 다른 한편으로, 이 두 가지 구조 유형은 또한 구조적인 차이를 가지고 있는데, Sb1-Sb1 결합 거리(예: $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Bi}_6$ 타입 상의 상대적으로 더 긴 브리징 Sb1-Sb1 거리), 및 결과적으로 나타나는 양이온의 독특한 공간 배열, 및 단위 셀의 1-D 음이온 프레임워크와 같은 차이를 가지고 있다. 이러한 기하학적 차이는 결국 $\text{Ca}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 시스템에서 가장 갈습이 풍부한 화합물 또는 $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{RE}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 시스템에서 일부 Yb가 풍부한 화합물에 대해 열역학적으로 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ 타입 상을 더 유리한 구조 유형으로 만든다. 따라서 $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 시스템에서 초기에 선호하는 구조 유형을 선택하기 위한 결정 요인은 단순한 RE 도펀트의 양이온 크기(예: $r(\text{Eu}^{2+}) = 1.17 \text{ \AA}$ 대 $r(\text{Sm}^{3+}) = 0.96 \text{ \AA}$)가 아니라 양이온의 산화 상태(2가 양이온 vs. 3가 양이온)에 의해 영향을 받는 총 VEC여야 한다고 볼 수 있다.

[0113] 한편, 이온 크기 인자는 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ 유형 구조에서 사용 가능한 3개의 양이온 사이트보다 양이온의 사이트 선호도에 여전히 영향을 미친다. 도 4(a) 내지 (c)에서 볼 수 있듯이 M1 및 M3 사이트는 모두 6개의 Sb 원자로 둘러싸여 약간 왜곡된 팔면체 환경을 형성하는 반면 M2 사이트는 7개의 Sb 원자로 둘러싸여 있어 2개의 모서리가 있는 모노 캡 피라미드 환경(mono-capped pyramidal environment)을 제공한다. 이 세 사이트 중에서 가장 큰 Eu^{2+} ($r(\text{Eu}^{2+}) = 1.17 \text{ \AA}$), $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$, $r(\text{Yb}^{2+}) = 1.02 \text{ \AA}$)는 도 4와 같이 가장 큰 사이트 부피를 제공하는 M2 사이트만 선호하는 반면 가장 작은 Ca^{2+} 는 가장 대칭적인 M3 사이트를 차지한다. 따라서 M2 사이트는 사원계

화합물에서 6%에서 19%까지 다양한 Eu^{2+} 및 Ca^{2+} 의 혼합 점유를 포함한다. 더욱이, $\text{Ca}_{3.57}\text{Yb}_{1.12}\text{Eu}_{0.31}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에서 가장 대칭적인 M3-사이트도 가장 선호되며, M^{1-} 자리는 Ca^{2+} 에 의해 다음으로 선호되는 사이트이다. 반면에 Yb^{2+} 가 약간 크면 Ca^{2+} 와 반대되는 사이트 선호도를 보이는 경향이 있지만, M2-사이트에 대한 Eu^{2+} 의 특정 사이트 선호도 인해 M1과 M2 사이트에서 Yb^{2+} 의 혼합 점유가 약간 벗어난다. 이러한 종류의 크기 결정 양이온 사이트 선호도는, 상대적으로 더 작은 RE^{3+} 양이온이 가장 대칭적인 팔면체 M3 사이트를 차지하는 RE를 포함하는 $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{RE}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 시스템과도 잘 일치한다. 따라서 포괄적인 구조 조사를 기반으로 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Bi}_6$ 타입과 $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ 타입 사이의 선호하는 구조 유형은 Sb1-Sb1 결합 거리에 영향을 미치는 VEC에 의해 결정되어야 하며, 양이온 사이트 선호도는 양이온 크기와 제공된 양이온 사이트 부피의 일치를 기반으로 하는 크기 인자 기준에 의해 엄격하게 결정되어야 한다는 결론을 내릴 수 있다.

[0115] 2) 전자구조 및 전자 밀도 분석

[0116] Eu 도핑된 화합물의 전체 전자 구조를 이해하기 위해, TB-LMTO 방법에 의해 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 이상적인 조성을 갖는 가상의 사원계 구조 모델에 대한 일련의 DFT 계산을 TB-LMTO-ASA 방법을 이용하여 수행하였다.

[0117] 이 특정 조성을 적용하기 위해, 이 구조 모델의 대칭성을 실험적으로 개선된 Pbam(No. 55)에서 하위 그룹 Pm(No. 6)으로 낮추었다. 비교를 위해 삼원계 화합물 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 전자 구조도 계산하여 평가하였다. 전체 및 부분 DOS(TDOS 및 PDOS) 곡선과 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대한 특수 대칭점을 따라 해당 밴드 구조가 도 5(a) 내지 (d)에서 비교된다. 이 두 화합물에서 각 원소의 전체 밴드 분포는 DOS 곡선에서 관찰된 것과 거의 동일하다(도 5(a) 및 (c)): 1) 약 -11.3 eV 및 -8.5 eV 사이의 에너지 범위에서 Al과 Sb의 대부분 s-orbital 상태, 2) 약 -7 eV 및 0 eV(페르미 준위, EF) 사이의 에너지 범위에서 Ca 및 Eu의 일부 기여와 함께 Al 및 Sb의 p-orbital 상태에서 지배적인 밴드 혼합, 3) EF 위의 Al 및 Sb의 일부 반결합 상태와 함께 양이온으로부터의 강한 밴드 기여.

[0118] 그러나 이 두 TDOS 곡선 사이의 한 가지 눈에 띄는 차이점은 Eu-dopant가 사원계 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 추가될 때 이 모델의 EF에서 DOS 수준(도 5(b))이 삼원계 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ (도 5(a))에 비해 약간 낮아진다는 것이다. 또한 두 DOS 곡선의 이러한 미묘한 차이는 밴드 구조에도 반영된다. 가전자대 영역과 전도대 영역의 여러 밴드가 EF를 교차하는 삼원계의 경우와 달리(도 5(b)), 사원계의 경우 Eu-도펀트로부터의 일부 추가 밴드가 가전자대 영역과 전도대 영역에서도 관찰된다. 또한, 가전자대와 전도대 영역의 일부 대역은 EF에 약간 닿아 예를 들어 Z 지점에서 서로 만난다. $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대한 스핀 편극(spin-polarized) 계산은 두 개의 서로 다른 스핀 상태가 전체 DOS 곡선에서 Eu 도펀트로 인해 다른 밴드 분포를 생성하는지 여부를 확인하기 위해 수행되었다. 그러나 이 두 가지 다른 스핀 상태는 거의 동일한 DOS 곡선을 생성했다.

[0119] 마지막으로 사원계 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대한 전자 밀도 맵(electron density map)도 계산하였고, $y = 0.5$ 평면을 갖는 ab-평면 방향을 따른 2차원 밀도 맵을 도 6의 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 밀도 맵과 비교하였다. 결정 구조 분석 시, 상대적으로 전기 음성도가 낮은 Eu 도펀트($\text{Ca} = 1.04$, $\text{Eu} = 1.01$)가 $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 시스템에 추가됨에 따라, 음이온 프레임워크 내에서 Al과 Sb 사이의 극성은 더 작아질 것이고 이는 결국 전하 캐리어의 이동성을 증가시킬 것이라고 예상했다. 매우 흥미롭게도 도 6(b)에 표시된 $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대한 분석에 따르면 그림 6(a)에 표시된 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 비해 Al 주변의 전자 밀도가 높아진 반면 Sb 주변의 전자 밀도는 낮아졌다. 따라서, 이를 통해 사원계 화합물에 Eu-dopant를 첨가함에 따라 Al과 Sb 사이의 극성이 작아지고, 궁극적으로 캐리어 이동도가 향상될 수 있음을 입증하였다. 또한, 이 결과는 사원계 Eu 도핑된 화합물의 향상된 전기 전도도를 설명할 수 있다.

[0121] 3) 열전특성 측정

[0122] TE(Thermoelectric) 특성에 대한 Eu 도핑의 영향을 이해하기 위해 3종류의 사원계 화합물인 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 비교예 화합물 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대해 전기 전도도 σ , Seebeck 계수 S, 캐리어 농도 n 및 캐리어 이동도 μ 와 같은 일련의 전자 수송 특성을 측정했다. 총 열전도율 κ_{tot} 는 두 화합물

$\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대해 측정되었다.

[0123] 먼저, 온도 변화에 따른 전기 전도도 σ 는 도 7(a)에 표시된다. Eu 도핑이 있는 세 가지 사원계 화합물은 모두 Eu 도펀트가 없는 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 비해 다소 향상된 σ 값을 나타낸다. Eu 첨가로 인한 이러한 유형의 σ 향상은, $\text{Yb}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CdSb}_x$ ($x = 0.3, 0.8, 1$ 및 1.1)와 같은 일부 다른 Eu 도핑된 진틀 상(Zintl phase)의 σ 감소와 모순된다. 특히, 두 화합물에서 Ca에 대한 Eu 치환이 5% 미만인 경우, Eu 함량이 증가함에 따라 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에서 466K에서 각각 26S/cm 및 59S/cm까지 σ 도 증가하는 반도체 거동을 보인다. 그러나 이러한 최대점을 넘어서면 온도가 더 올라갈수록 σ 가 약간 감소하며, 이러한 현상은 두 화합물의 양극성 특성으로 인해 금속성이 약함을 의미한다.

[0124] Eu의 전기 음성도가 Ca의 전기 음성도보다 낮다는 사실을 감안할 때(Allred Rochow 척도에서 $\text{Eu} = 1.01$, $\text{Ca} = 1.04$), $\text{Ca}_{5-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 계에서 Eu가 Ca에 더 많이 대체됨에 따라 양이온 원소에서 음이온성 $^{1\infty}[\text{Al}_2(\text{Sb}_4\text{Sb}_{4/2})]$ 프레임워크의 전자 이동이 더 쉬워진다. 결국 하기 표 4에 제시된 바와 같이, $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 101.50×10^{20} carriers/cm³에서 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 77.04×10^{20} carriers/cm³로 정공 캐리어(hole carrier) 농도가 감소한다. 그러나 이러한 주요 캐리어 농도의 감소에도 불구하고, 충분히 개선된 이동도($20.26 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)의 영향이 감소된 캐리어 농도의 영향보다 강하기 때문에 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대해 전반적으로 향상된 σ 를 관찰할 수 있다. 한편, Eu 치환으로 인해 Al과 Sb 사이의 극성이 약해진 것을 기반으로 한 앞선 전자 밀도 분석에서 이러한 유형의 이동도 개선을 확인했다. 음이온 프레임워크 내 결합의 강한 극성은 전하 캐리어의 이동성을 방해할 수 있는 것으로 알려져 있다. 반면 $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에서 Ca에 대한 Eu-치환이 8% 이상 발생하므로, σ 는 위에서 언급한 두 화합물보다 훨씬 더 작아진다(303K에서 22 S/cm). 온도가 증가함에 따라 감소하는 패턴을 보여주며 이는 전형적인 금속 거동을 명확하게 나타낸다. 이 화합물의 다른 σ 거동은 증가된 Eu 양으로 이해할 수 있다. 표 4를 참고하면, Eu 도핑이 5% 미만인 두 화합물과 달리, 캐리어 농도(88.76×10^{20} carriers/cm³)의 현저한 감소는 $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에서 미미한 이동도($13.50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 향상을 쉽게 압도한다.

[0125] [표 4]

| Compound | Carrier concentration $n (\times 10^{20} \text{ carriers/cm}^3)$ | Mobility $\eta (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ |
|---|--|---|
| $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ | 101.50 | 11.25 |
| $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ | 77.04 | 20.26 |
| $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ | 88.76 | 13.50 |

[0126]

[0128] 이러한 화합물의 온도 의존성 Seebeck 계수(S)도 303과 654K 사이에서 측정되었으며 그 결과는 도 7(b)와 같다. 일반적으로 S는 캐리어 농도에 반비례한다. 따라서 Eu 도핑이 5% 미만인 두 화합물의 S 값 순서는 σ 의 순서와 반대이다. $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 가장 큰 S 값은 607K에서 $230 \mu\text{V/K}$ 인 반면 $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 경우 654K에서 $171 \mu\text{V/K}$ 에 불과하다. 이는 화합물이 전자 결핍 p-타입 특성을 가지며 따라서 정공이 지배적인 전하 캐리어임을 나타낸다. 이 두 화합물은 온도가 증가함에 따라 S 값의 점진적인 증가를 보여준다. 흥미롭게도 $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 전체 S 값은 도 7(b)와 같이 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.82(3)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 사이에 있고, 가장 높은 S는 560K에서 $187 \mu\text{V/K}$ 에 불과하다. 따라서 이러한 종류의 중간 S 값은 감소된 캐리어 농도와 $\text{Ca}_{4.62(1)}\text{Eu}_{0.38}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 향상된 이동성 간의 복잡한 상관 관계를 명확하게 나타낸다.

[0129] 온도 의존적 총 열전도율 κ_{tot} 는 두 화합물 $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 대해서만 298 내지 673K에서 측정되었으며, 그 결과를 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 와 비교하였다. 전반적으로 두 화합물의 κ_{tot} 값은 저온 범위에서 더 높지만, 온도가 증가함에 따라 이러한 값은 점차 감소하여 $\text{Ca}_{4.98(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 경우 673K에서 각각 0.73 및 0.75 W/m²*K의 가장 낮은 값에 도달하였다. 일반적으로 κ_{tot} 는 전자기여전도율 κ_{elec} 및 격자 기여전도율 κ_{latt} 으로 구성된다. κ_{elec} 는 Wiedemann-Franz 법칙($\kappa_{\text{elec}} = L \sigma T$, L = Lorenz 수, σ 는 전기전도도, T 는 절대온도)을 이용하여 구할 수 있고, κ_{latt} 는 κ_{tot} 에서 κ_{elec} 을 빼서 얻을 수 있다. κ_{tot} 에 대한 κ_{elec} 의 기

여는 상대적으로 작지만, 약 580K 이상의 $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 과 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 사이의 반전된 κ_{tot} 값은 도 7(a)에 표시된 것처럼 $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 높은 전체 σ 값에 의해 영향을 받는 κ_{elec} 에 기인한다. 마지막으로, $\text{Ca}_{4.89(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 및 $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 TE 성능 지수 ZT(TE figure-of-merit ZT values) 값이 계산되어 도 8(b)에 표시된다. 이 두 개의 Eu 도핑된 화합물의 ZT 값은 기준 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 에 비해 개선되었으며, 온도가 증가함에 따라 전반적인 증가 패턴을 보여주었다. 흥미롭게도, 이 두 화합물의 ZT 값은 약 560K까지 서로 매우 유사하지만 이 지점을 넘어서면 $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 ZT가 $\text{Ca}_{4.98(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 ZT보다 약간 높아지고, 654K에서 최대 값에 도달한다. 이 약간의 차이는 도 7(b)에 표시된 바와 같이, $\text{Ca}_{4.98(1)}\text{Eu}_{0.11}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 S가 약 560 K 부근에서 약간 감소한 것과는 대조적으로, $\text{Ca}_{4.82(1)}\text{Eu}_{0.18}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 S가 약 560 K 이상에서 지속적으로 증가했기 때문이다.

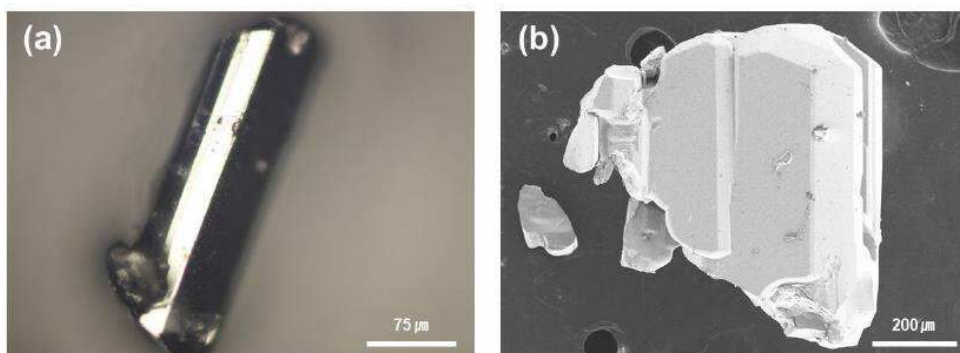
[0131] 4) 자기장 특성 분석

[0132] 자기 특성에 대한 Eu 도핑의 영향을 확인하기 위해 $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 다결정질 샘플에 대해 온도 의존적 DC 자화를 15K에서 300K 사이에서 측정했다. 도 9를 참고하면, 측정은 ZFC 및 FC 조건에서 10kOe의 인가된 dc 자기장으로 수행되었다. 이 화합물의 온도 의존적 역자화율은 도 9의 삽입된 도면에 표시되어 있다. $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 은 15K까지 눈에 띄는 자기 정렬 없이, 약 150K 이상의 상자성 영역에서 전형적인 Curie-Weiss 거동을 보였다. Eu 원자당 7.11 μB 의 값은 자유 Eu^{2+} 이온에 대해 이론적으로 예상되는 유효 자기 모멘트인 7.94 μB 보다 다소 낮다. 이러한 종류의 자기 모멘트 감소는 다량의 Eu 포함 화합물에 존재하는 미량의 Eu_2O_3 불순물에 기인한다. 상자성 퀴리(paramagnetic Curie) 온도는 상자성 영역에서 150K 이상의 역 자기 민감도 곡선(inverse magnetic susceptibility curves)의 선형 피팅의 외삽(extrapolation)에 의해 평가되었으며, 결과는 $\Theta_p = -5.07\text{K}$ 를 나타낸다. 따라서, $\text{Ca}_{4.37(2)}\text{Eu}_{0.63}\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 의 Eu 원자는 15K보다 낮은 온도에서 반강자성(antiferromagnetic, AFM) 정렬을 나타낼 수 있다고 예측할 수 있다.

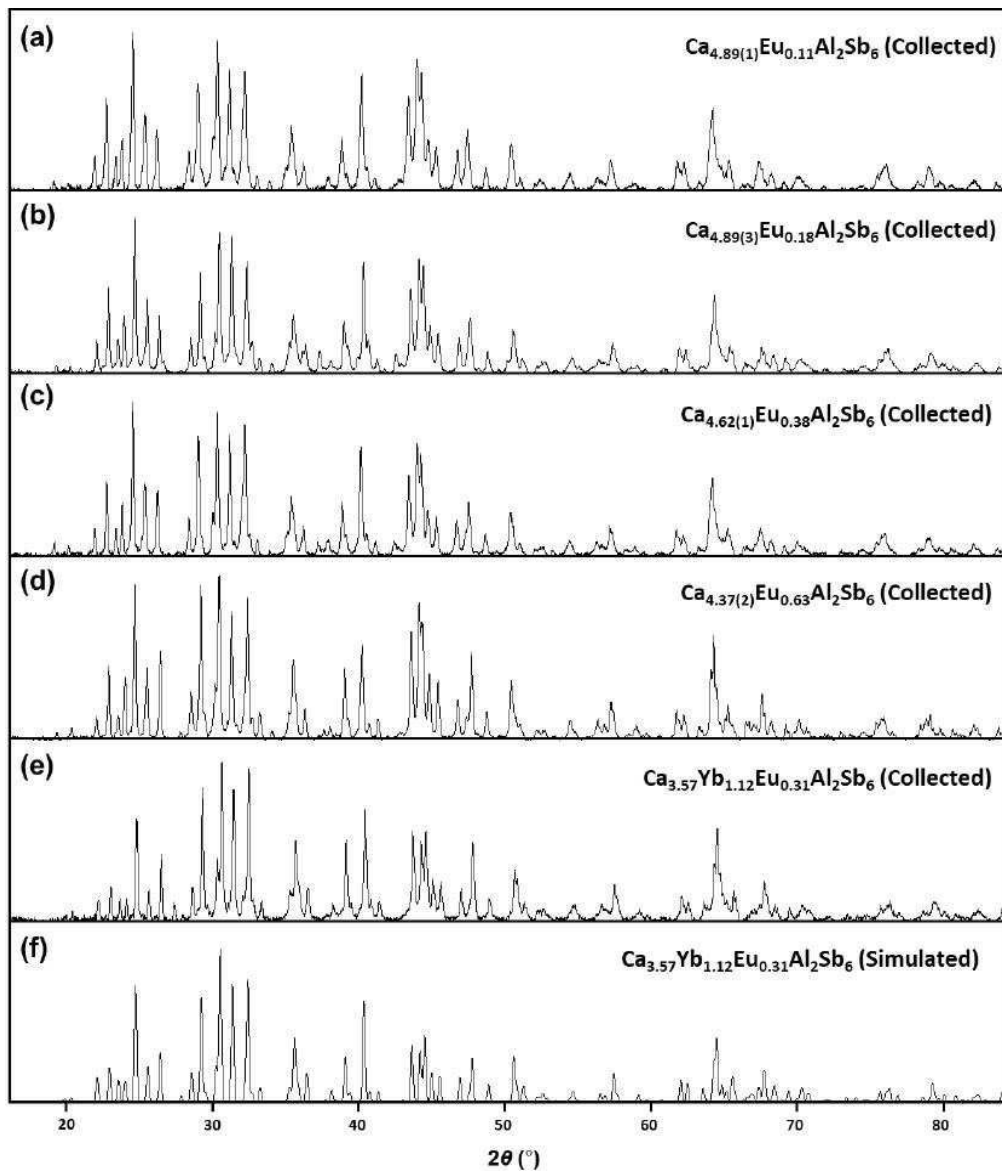
[0135] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

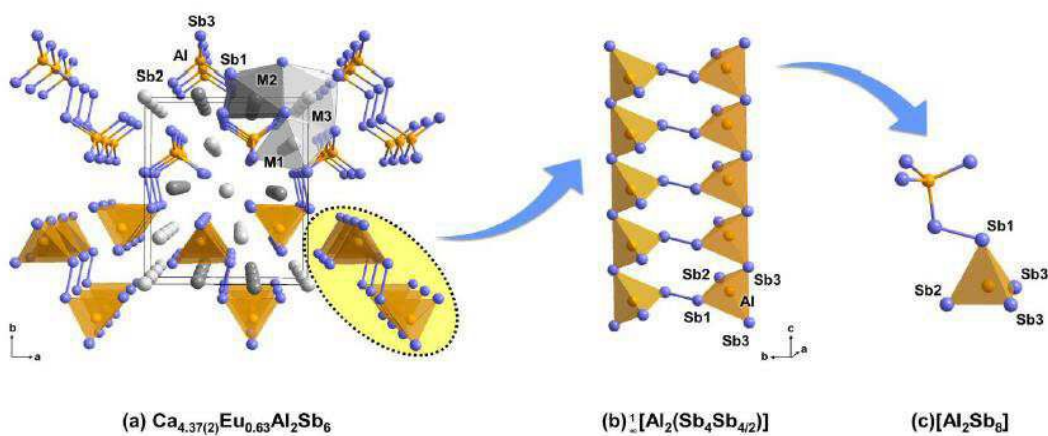
도면1



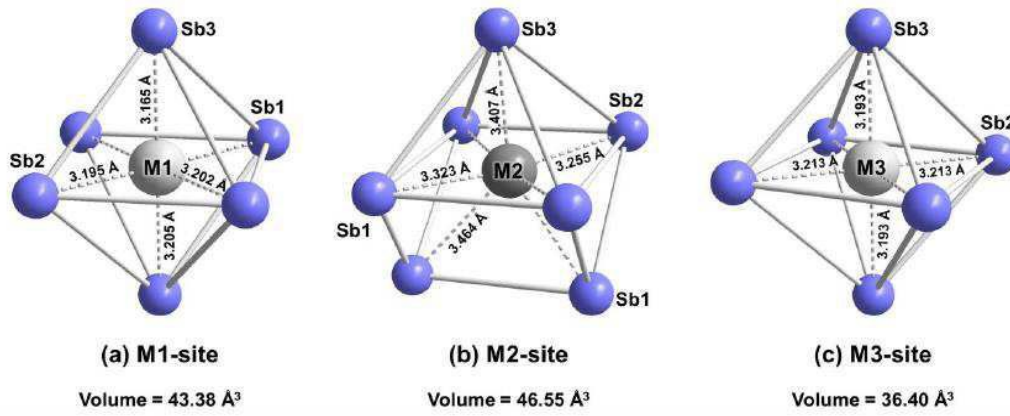
도면2



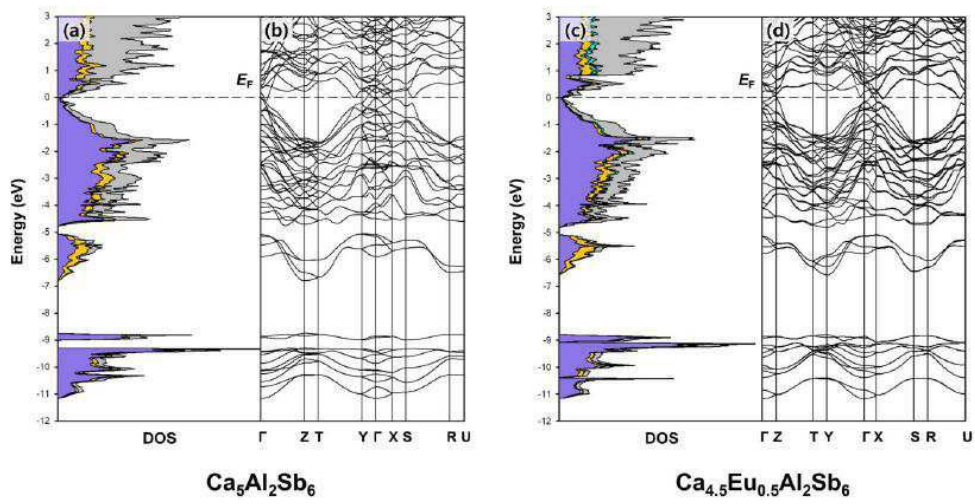
도면3



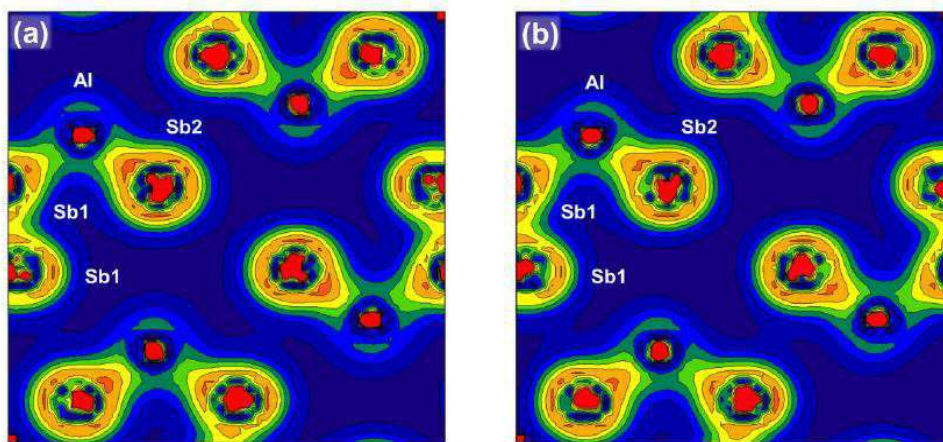
도면4



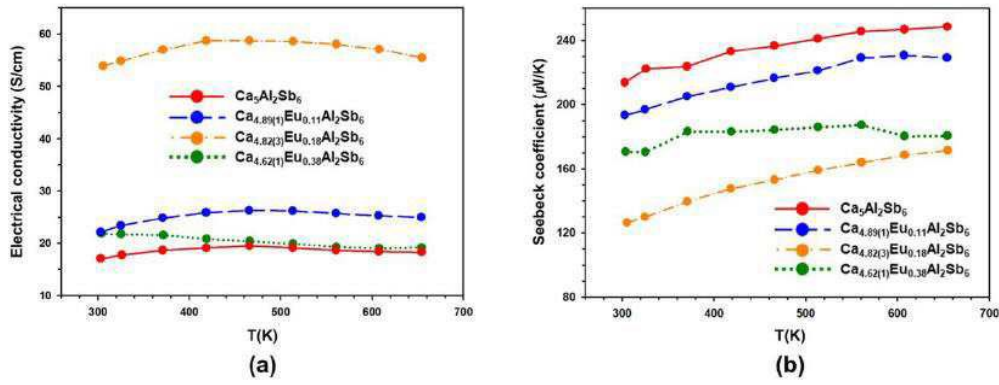
도면5



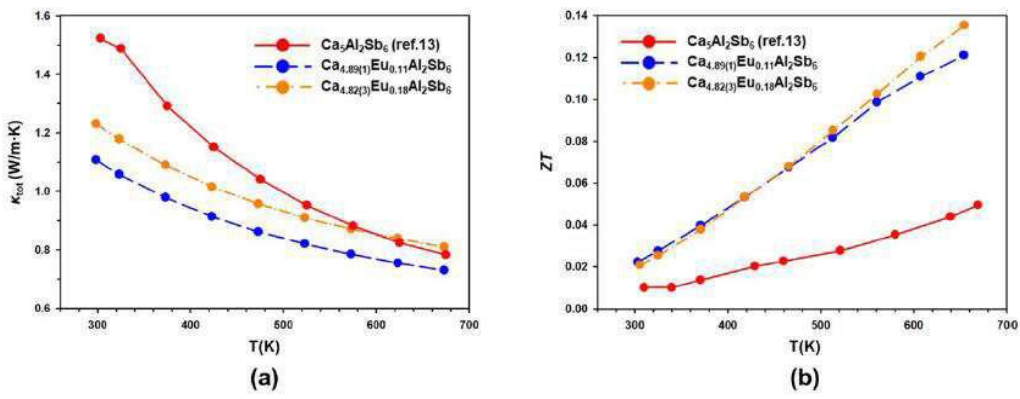
도면6



도면7



도면8



도면9

