

## 기계적 합금화에 의해 제조된 Skutterudite $\text{CoSb}_3$ 의 열전특성

최문관 · 조경원 · 어순철<sup>†</sup> · 김일호  
충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

## Thermoelectric Properties of Skutterudite $\text{CoSb}_3$ Fabricated by Mechanical Alloying Process

Moon-Kwan Choi, Kyoung-Won Cho, Soon-Chul Ur<sup>†</sup> and Il-Ho Kim

Department of Materials Science & Engineering/Nano Technology Lab.,  
Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2004년 10월 14일 받음, 2004년 11월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** Skutterudite  $\text{CoSb}_3$  powders were produced by mechanical alloying (MA) of elemental powders using a nominal stoichiometric composition. Annealing of MA powders under specific condition led to a complete phase transformation to a semiconducting  $\delta\text{-CoSb}_3$ . Single phase  $\text{CoSb}_3$  was successfully produced by vacuum hot pressing using MA powders without subsequent annealing. Phase transformations during mechanical alloying and hot pressing were systematically investigated using XRD and SEM. Thermoelectric properties as a function of temperature were evaluated for the hot pressed specimens and compared with results of analogous studies.

**Key words** mechanical alloying, thermoelectric, hot pressing, skutterudite,  $\text{CoSb}_3$

### 1. 서 론

최근, 우수한 열전 특성을 갖는 신물질 조사 결과, skutterudite 결정구조를 갖는 물질이 열전특성 향상에 획기적으로 기여할 수 있다는 가능성이 제시되어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup> Skutterudite 구조는 결정학적으로 입방형  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ 의 공간군에 속하는 단위격자를 갖는다. 단위격자 안에는 8개의  $\text{TX}_3$  group에 32개의 원자를 포함하고 있고 비교적 단위격자가 커서 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성 향상이 가능한 격자구조이다. 여기서 T는 천이원소로서 Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os와 같은 원소가 점유하고, X는 니코젠(pnicogen) 원소로서 P, As, Sb 원소가 점유한다.<sup>1-4)</sup> 또한 T와 X자리에 어느 원소가 점유하느냐에 따라 밴드갭 에너지가 달라지며, 이는 열전소재의 특정 사용 온도에서의 요구를 충족시키기 위한 조성 및 도핑 농도의 최적화가 가능하다는 것을 의미한다. 우수한 열전특성을 갖기 위한 기본 조건으로는 복잡한 결정구조 및 거대한 단위격자, 무거운 원자량 및 유효 질량, 강한 공유결합성, 높은 운반자 이동도, 구성 원자간의 작은 전기 음성도 차이, 복잡한 에너지 밴드구조 등이 제시되고 있으며, 연구 결과 skutterudite 결정

구조를 갖는 화합물이 가장 잠재력이 큰 물질로 조사되었다.<sup>1-3)</sup>  $\text{CoSb}_3$ 는 skutterudite 구조군에 속하며, 열전성능지수(ZT)의 향상 가능성이 큰 열전재료로 기대되고 있다.<sup>4)</sup> 여기에서 열전성능지수(dimensionless figure of merit)란  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda = \theta T / \lambda$ 로 정의되며,  $\alpha$ 는 Seebeck 계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\lambda$ 는 열전도도,  $\theta$ 는 열전성능인자(thermoelectric power factor) 그리고 T는 절대 온도이다.

$\text{CoSb}_3$ 의 격자상수는  $9.0385\text{\AA}$ ,<sup>1)</sup> 공극 반경은  $1.892\text{\AA}$ ,<sup>5)</sup> 포징반응 온도는  $876^\circ\text{C}$ <sup>6,7)</sup>이며, 밴드갭 에너지는  $\sim 0.5\text{ eV}$ 로<sup>5,7)</sup> 반도체 특성 범위에 있는 것으로 알려져 있다. 상온에서 도핑되지 않은  $\text{CoSb}_3$ 는 p형 반도체 성질을 나타내고 dopant로서 Ni, Pd, Pt, Te를 첨가하면 n형 반도체 성질을 나타낸다.<sup>1,3,5)</sup> 그러나, 일부 보고서에 의하면 2성분계  $\text{CoSb}_3$ 는 상온에서 n형에서 p형으로 성질이 변한다고 나타내고 있고, 이는 소재원료의 순도, 고온에서의 Sb 원소 증발 등에 기인한 운반자의 농도의 변화와 불순물이나 미세한 상변화에 의한 것으로 추정되고 있다.<sup>4,7)</sup>  $\text{CoSb}_3$ 를 제조하기 위한 방법으로는 결정성장법, 용해법, 분말야금, 방전소결법, 복합제조법 등이 있다.<sup>3-5,7,8)</sup> 그러나 다결정  $\delta\text{-CoSb}_3$ 의 합성에는 복잡한 공정이 수반되어야 하고, 특히 이들 공정에서  $\gamma\text{-CoSb}_2$ 상 출현 및 고온에서의 Sb의 증발이 문제가 되고 있으며,<sup>4,5,8)</sup> 또한 포

<sup>†</sup>E-Mail : scur@chungju.ac.kr

정반응 특성상 CoSb<sub>3</sub>의 느린 상변태 거동으로 인하여 단상제조에 어려움이 있다고 알려져 있다.<sup>6,8)</sup> 이에 대한 개선 방안으로 고상 반응 합성(solid state reaction)이 제시된 바 있으며, 본 연구에서는 고상 상변태를 이용한 기계적 합금화 공정을 고려하였다.<sup>6,9)</sup> 기계적 합금화 공정은 냉간 입습과 파쇄의 반복적인 과정으로 극미세 조직과 적용상의 균질화를 얻을 수 있는 고상 상변태 가공 기술의 하나로서,<sup>9)</sup> 과포화 고용체, 준안정 금속간 화합물, 비정질 재료 등의 비평형상의 제조가 가능하다고 알려져 있다. 특히 기계적 합금화 방법으로 제조된 극미세 결정립 열전재료는 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 감소시켜 열-전기 변환 효율을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다.<sup>10)</sup> 본 연구에서는 짧은 확산거리를 제공하여 상변화와 균질화를 촉진시킬 수 있게 하는 극미세 구조의 CoSb<sub>3</sub> 열전소재를 제조하기 위해 Co와 Sb원소 분말을 사용하여 기계적 합금화(MA)방법과 진공 열간 압축(vacuum hot pressing; VHP)법에 의한 성형을 실시하였다. 밀링 시간, 진공 열간 성형공정 변수가 CoSb<sub>3</sub>의 상합성에 미치는 영향을 조사하였으며, 물리적 성질 및 열전 특성을 측정하고 최근의 연구 결과와 비교·분석하였다.

## 2. 실험 방법

순도 99.9%, 325 mesh 이하의 Co와 Sb 분말을 사용하여 CoSb<sub>3</sub> 화학양론비 조성의 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말의 기계적 합금화는 Union type의 고에너지 어트리터터를 사용하여 Ar 분위기 하에서 최대 회전속도 400 rpm으로 100시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 50 g으로 하였고, 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다.

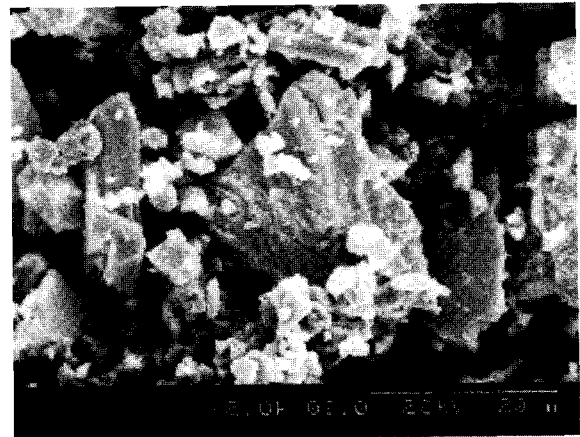
기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소 분말간의 연성 충돌에 의한 점착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다. 기계적 합금화가 끝난 분말은 325 mesh 이하로 분급한 후, 내경 31.75 mm의 고강도 흑연 die에 장입하여, 600°C에서 60 MPa의 압력으로 2시간 동안 진공 분위기 하에서 열간 압축성형을 실시하였다.

기계적 합금화 과정, 열간 성형 및 항온열처리 과정에서의 합금화 또는 상변태 과정을 조사하기 위하여, 밀링상태의 분말과 열간 압축성형 시편에 대하여 X선 회절시험(XRD)을 실시하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산 원소 분석기(EDS)를 사용하여 미세조직과 상분석을 실시하였으며, 헬륨 피크노미터(helium pycnometer)를 이용한 밀도 측정과 비커스 미세경도시험을 병행하여 기계적 성질 변화와 상변태와의 상관관계를 조사하였다.

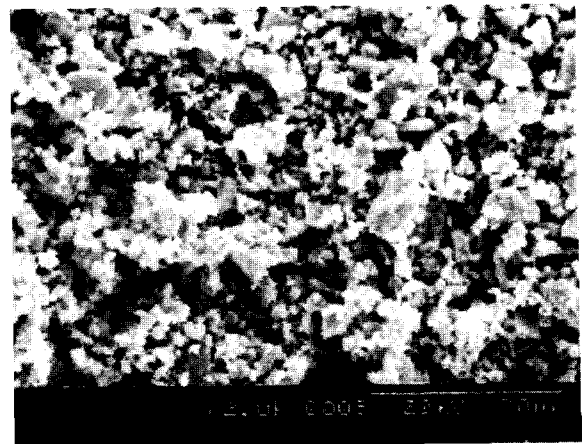
열간성형 시편들에 대한 열전특성을 상온~327°C(600 K)의 온도 범위에 대해 측정하였다. 전기전도도( $\sigma$ )는 4단자법(4-point probe)으로 측정하였으며, Seebeck 계수( $\alpha$ )는 시편 양단에 부여된 온도차에 의해 발생하는 열기전력을 측정하는 방식의 일정 온도 구배 방법을 이용하였다. 열전 성능 인자(thermoelectric power factor;  $\theta = \alpha^2 \sigma$ )는 측정된 Seebeck 계수와 전기전도도를 토대로 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

기계적 합금화가 진행된 분말의 입도는 직경 10  $\mu$ m 이하로 관찰되었으며, 기계적 합금화 전후의 분말의 형상 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 불규칙 형태의 굵은 입자는 Sb이며, 구형의 작은 미립자는 Co이다. 화학양론비 조성의 혼합 분말에 대한 밀링 시간에 따르는 X선 회절 시험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 기계적 합금화 과정에서 전형적으로 보이는 합금화



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of MA powders; (a) as-mixed, (b) mechanically alloyed for 100 hrs.

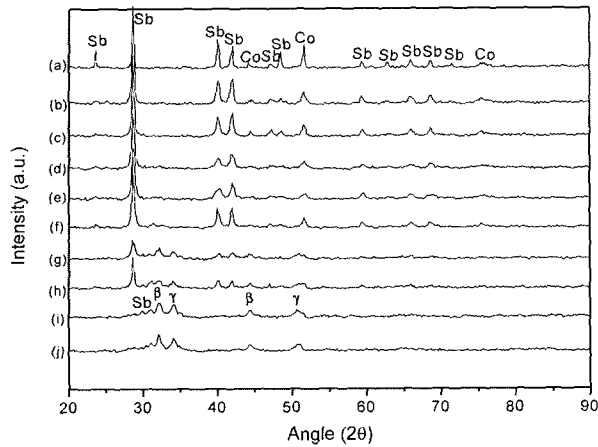


Fig. 2. XRD patterns of the  $\text{CoSb}_3$  powders fabricated by mechanical alloying process; (a) as-mixed, (b) 2 hrs, (c) 4 hrs, (d) 8 hrs, (e) 16 hrs, (f) 24 hrs, (g) 48 hrs, (h) 72 hrs, (i) 100 hrs, and (j) 120 hrs.

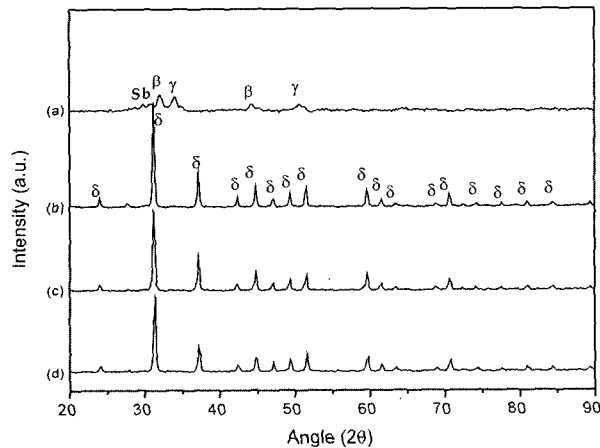
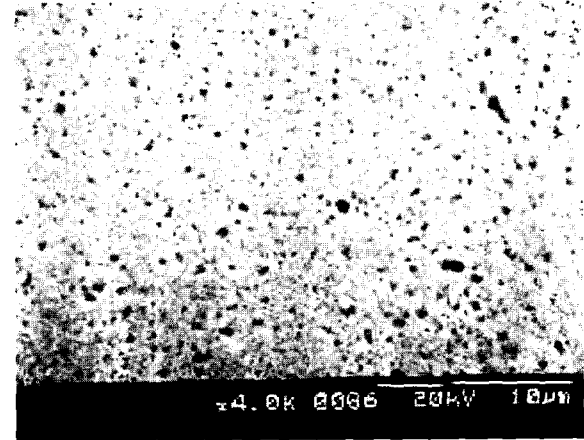


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{CoSb}_3$  processed by vacuum hot pressing for 2 hours; (a) as-MAed, (b) VHPed at  $600^\circ\text{C}$ , (c) VHPed at  $550^\circ\text{C}$ , and (d) VHPed at  $500^\circ\text{C}$ .

발전 단계, 즉 원소 피크가 사라짐과 더불어 새로운 합금상의 초격자 피크의 출현 과정이 잘 나타나고 있다. 48 시간 밀링 이후부터 Sb, Co 피크가 점차적으로 감소하면서  $\gamma\text{-CoSb}_2$ ,  $\beta\text{-CoSb}$  합금상의 생성이 시작된 것을 알 수 있으며, 밀링 시간의 증가에 따라 합금화 반응이 계속 진행되어 120시간 이후에서는 준 안정상인  $\gamma\text{-CoSb}_2$ ,  $\beta\text{-CoSb}$ 의 혼합상을 이루는 것을 알 수 있다. 그러나 본 기계적 합금화 공정 만으로는 단상의  $\delta\text{-CoSb}_3$  분말을 합성할 수는 없었다. 밀링 과정 중 비정질상의 생성은 관찰되지 않았으며, 반복적인 냉간가공 에너지의 축적에 기인한 피크 폭의 확장이 관찰되었다.

화학양론비 조성의 기계적 합금화 분말을 60 MPa의 압력으로  $500\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열간 압축 성형하였으며, 소결 후의 X-선 회절 시험결과를 Fig. 3에 나



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of microstructure with the crack formed around Hv indents in the specimen VHPed at  $600^\circ\text{C}$ .

타내었다.  $500\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 열간 압축 성형한 시편들은 모두 단상의  $\delta\text{-CoSb}_3$ 상으로 변화되는 것을 알 수 있었다.  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ 에서 열간 압축한 시편의 소결밀도는 각각 이론밀도의 90.6%, 93.4%, 95.6%로 측정되었으며, 균열이 거의 없는 건전한 미세조직을 얻을 수 있었다. 그러나 약간의 기공의 생성은 배제할 수 없었다. Fig. 4는  $600^\circ\text{C}$ 에서 열간 압축한 시편의 미세조직과 경도시험후 압흔자 주변의 균열상태를 관찰한 사진이다.

시편 중에서 가장 치밀한 조직을 나타내는,  $600^\circ\text{C}$ 에서 열간 압축 성형한 시편(VHP600)을 선택하여 열전 물성을 측정하였고, 미세 경도와 밀도관계를 Table 1에 나타내었다. 상온에서의 열전 특성은 VHP600과 단결정  $\text{CoSb}_3$ ,<sup>3)</sup> 열간 압축 성형한  $\text{CoSb}_3$ ,<sup>4)</sup>를 비교하여 나타내었다.  $600^\circ\text{C}$ 에서 진공 열간 압축 성형한 시편의 Seebeck 계수는 상온에서 n형의 반도체 성질을 보이고 있는데, 참고로 활용한 기준자료는 p형의 성질을 나타내고 있다. 기준자료에 의하면 상온에서 도핑되지 않은  $\text{CoSb}_3$ 는 p형

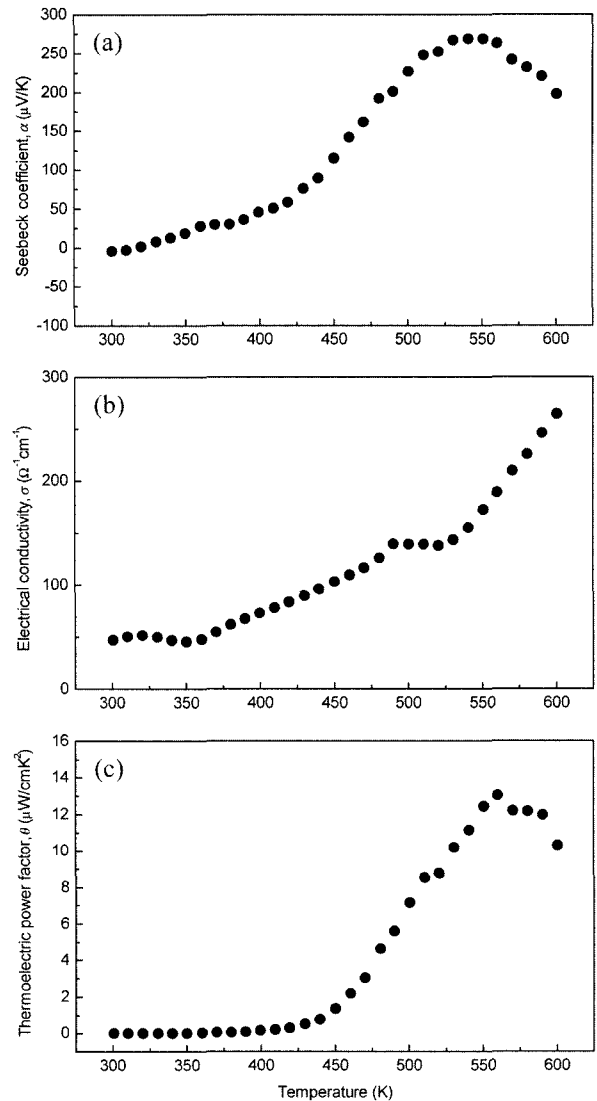
**Table 1.** Thermoelectric and physical properties of MA/VHPed specimen at room temperature

Sample	$\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	$\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	dr (%)	Hv	Phases
Ref. [3]	220	527.9	-	-	$\delta$ -CoSb <sub>3</sub>
Ref. [4]	-420	17.2	92-95	-	$\delta$ -CoSb <sub>3</sub>
VHP600	-8.1	36.1	95.6	660	$\delta$ -CoSb <sub>3</sub>

$\alpha$ ; Seebeck coefficient  
 $\sigma$ ; electrical conductivity  
 d; relative density  
 Hv; Vickers hardness

의 성질을 가지고 있는데,<sup>1,3,7)</sup> 진공 열간 압축 성형시편은 냉간 압축 성형시편과는 달리 p형에서 n형으로 전도 특성이 바뀌며, 이는 상대적으로 높은 공정온도에 의한 Sb의 증발로 전도성이 변화한 것으로 추정하고 있다.<sup>4)</sup> 본 실험의 경우에도 n형에서 p형으로 전도특성 변화가 나타났으며, 이는 다수 캐리어의 종류가 전자에서 정공으로 변화한 것을 의미하며, 이러한 현상에 대한 해석은 아직까지 정확하게 밝혀진 바 없으나 Sb/Co비의 변화 때문으로 추정된다.<sup>7)</sup> 또한 XRD 분석 한계로는 Sb의 증발을 검출할 수 없었지만 열간 압축 성형시 Sb의 증발이 가능할 것으로 판단되며, 이에 따른 전도성의 변화가 발생한 것으로 생각된다. 전기전도도는 열간 압축한 CoSb<sub>3</sub>의 경우와 유사한 값을 보이고 있으나, 단결정의 경우 보다는 낮은 값을 보였고,<sup>3)</sup> 이는 단결정 시편보다 기계적 합금화 및 열간 압축 성형에 의해 제조된 시편의 결정립이 미세하고 결정립계에서의 산란에 의해 운반자의 이동도가 크게 감소하기 때문이다.

열전 물성의 온도 의존성을 조사하기 위해 상온에서부터 327°C(600 K)까지 Seebeck 계수와 전기전도도를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Seebeck 계수는 측정온도 범위에서 온도가 증가함에 따라 증가하여 550 K에서 최대 270 $\mu\text{V}/\text{K}$ 를 보인 후 감소하였다.<sup>4,7)</sup> 이는 J. W. Sharp 등<sup>4)</sup>이 열간 압축 성형한 CoSb<sub>3</sub>에 대한 보고와 유사하며, 밴드갭을 가로지르는 진성 운반자의 활성화 때문으로 설명되고 있다.<sup>4)</sup> 온도 변화에 따른 전기전도도를 측정한 결과, 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 증가하는 전형적인 반도체 특성을 보이고 있다. Seebeck 계수와 전기전도도로부터 구한 열전 성능 인자는 Fig. 5(c)와 같이 온도 상승에 따라 450 K 부근에서 급격히 증가하여 550 K에서 13  $\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 의 최대값을 나타내었다. 본 실험에서 기계적 합금화 및 열간 압축 성형된 CoSb<sub>3</sub>의 ZT는 600 K에서 약 0.16으로 산정되었다. 이 계산을 위한 열전도도(5 W/mK)는 기준자료의 온도에 따른 열전도도 특성을 인용하였다.<sup>4)</sup> 본 소재의 열전특성은 향후 적절한 dopant 또는 충전제(filler)를 첨가한다면 더욱 개선되리라 예측된다. 본 실험결과 기계적 합금화 및 진공 열간 압축 성형방법은 skutterudite CoSb<sub>3</sub>의 제조에 있어 잠재력이 풍부한 효율적인 공정이라 판단된다.



**Fig. 5.** Thermoelectric properties as a function of temperature in the specimen VHPed at 600°C; (a) Seebeck coefficient, (b) Electrical conductivity, and (c) Thermoelectric power factor.

#### 4. 결 론

화학양론비 조성의 분말을 기계적 합금화에 의해 단상의 열전반도체 CoSb<sub>3</sub>를 합성하였고, 진공 열간 압축 성형방법으로 미세균열이 거의 없는 건전한 소결체를 제조하였다. 500~600°C에서 진공 열간 압축 성형한 시편들은 모두 단상의  $\delta$ -CoSb<sub>3</sub>상으로 변태되는 것을 확인할 수 있었다. 600°C에서 열간 압축 성형한 시편의 Seebeck 계수는 상온에서 음(-)의 값을 나타내고 있으나, 온도가 상승함에 따라 다른 p형으로 전도성이 전환되었으며, 이는 열간 압축 성형시 Sb의 증발에 의한 정공 농도의 증가 때문으로 추정되었다. 전반적으로 Seebeck 계수는 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 전기전도도는 측정 온

도 구간에서 증가하는 반도체 특성을 보였다. 진공 열간 압축 성형법으로 제조한  $\text{CoSb}_3$ 의 성능지수(ZT)는 600 K에서 0.16으로 산정되었다. 기계적 합금화 및 진공 열간 압축 성형방법은 skutterudite  $\text{CoSb}_3$ 의 제조에 있어 잠재력이 있는 효율적인 공정이라 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 지원에 의해 수행된 연구결과입니다.

### 참 고 문 헌

1. G. S. Nolas, D. T. Morelli and T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 89 (1999).
2. G. S. Nolas, H. B. Lyon, J. L. Cohn, T. M. Tritt and G. A. Slack, 16th Intl. Conf. on Thermoelectrics, Dresden, Germany, 1997, IEEE, pp. 321-325.
3. T. Caillat, A. Borschhevsky and J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.*, **80**(8), 4442 (1996).
4. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.*, **78**(2), 1013 (1995).
5. T. Caillat, A. Borschhevsky and J.-P. Fleurial, 13th Intl. Conf. Thermoelectrics, Kansas City, Missouri, USA, American Institute of Physics, (1994), pp. 58-61.
6. J. Yang, Y. C. Chen, J. Peng, X. Song, W. Zhu, J. Su and R. Chen, *J. of Alloying and Compound*, **375**, 229 (2004).
7. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, *J. of Alloying and Compound*, **315**, 193 (2001).
8. J. X. Jang, Q. M. Lu, K. G. Liu, L. Zhang and M. L. Zou, *Materials Letters*, **58**, 1981 (2004).
9. S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim, *J. of Alloys and Compounds*, **361**(1), 84 (2003).
10. D. M. Rowe and V. S. Schukla, *J. Appl. Phys.*, **52**(12), 7421 (1981).