

아크용해법으로 제조된 Skutterudite CoSb_3 의 열전특성

유신욱 · 박종범 · 조경원 · 장경욱* · 어순철 · 이정일 · 김일호[†]

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

*한서대학교 신소재공학과

Thermoelectric Properties of Skutterudite CoSb_3 Prepared by Arc Melting

S.-W. You, J.-B. Park, K.-W. Cho, K.-W. Jang*, S.-C. Ur, J.-I. Lee, and I.-H. Kim[†]

Dept. of Materials Science and Engineering/NT Lab., Chungju National University

*Dept. of Advanced Materials Engineering, Hanseo University

(2004년 10월 21일 받음, 2004년 12월 31일 최종수정본 받음)

Abstract The arc melting was employed to prepare undoped CoSb_3 compounds and their thermoelectric properties were investigated. Specimen annealed at 400°C for 24 hrs showed sound microstructure. However, considerable voids and cracks were found after annealing at above 500°C . It seems to be attributed to the phase dissociation and thermal expansion due to phase transitions during annealing and cooling. Single phase δ - CoSb_3 was successfully obtained by annealing at 400°C for 24 hrs. In the case of increasing annealing temperature, phase decompositions occurred. Undoped CoSb_3 showed p-type conduction and intrinsic semiconducting behavior at all temperatures examined. Thermoelectric properties were remarkably improved by annealing and they were closely related to phase transitions.

Key words skutterudite, CoSb_3 , thermoelectric, arc melting.

1. 서 론

최근 열-전기 에너지 변환특성을 가지고 있는 차세대 재료로서 skutterudite 화합물에 대한 연구가 진행되고 있다. Skutterudite 화합물은 격자 열전도도의 감소에 의한 열전에너지 변환특성의 향상이 기대되는 재료로 잠재력이 풍부하다. 2원계 skutterudite는 Im_3 입방구조를 가지고 있으며 단위격자 안에 8개의 TX_3 군(T: 천이금속원소, X: 니코젠원소)을 형성하며, 9가지의 2원계 skutterudite의 조성변화, 고용체 형성, 도핑, 충전 등의 방법으로 다양한 형태의 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ Skutterudite는 구성 원자간 배위수가 낮은 공유결합 구조를 형성하여, 공극(void) 안에 원자들을 포함시킬 수 있다.⁶⁾ ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) 결정학적 위치에서 T원자의 입방정 배열로 구성되며 각각은 X원자의 8면체로 둘러싸여 있다. 이 8면체가 4개의 4각형 평면 고리를 형성하고, 이 평면 고리로부터 단위격자의 (000)과 ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) 위치에 X원자의 12면체 공극이 형성된다.⁷⁾

우수한 열전 성능지수를 위한 기본 조건으로 복잡한 결정구조, 무거운 원자량 및 유효질량, 강한 공유결합성,

높은 운반자 이동도, 구성 원자간의 작은 전기음성도 차이, 복잡한 에너지 밴드 구조 등이 요구된다. Skutterudite는 위의 모든 조건을 만족시키는 재료이기 때문에 차세대 열전소재로서 각광받고 있다.^{6,8)}

CoSb_3 는 2원계 skutterudite 재료 중 열전특성이 가장 우수한 재료로 기대되어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁹⁾ CoSb_3 의 격자 상수는 9.0385\AA 이고,¹⁰⁾ 공극 반경은 1.892\AA 이며,¹¹⁾ 포정 분해 온도는 876°C 이다.¹²⁾ CoSb_3 는 반도체 특성을 보이며, 밴드갭 에너지가 약 0.5 eV이다. 도핑되지 않은 진성 CoSb_3 는 p형 반도체이고, CoSb_3 의 n형 도펀트로 Ni, Pd, Pt, Te 등이 사용된다.¹¹⁾ CoSb_3 는 일반적으로 결정성장, 고주파 유도용해, 분말 야금법, 용융/소결 혼합법 등으로 제조되고 있다. 본 연구에서는 CoSb_3 를 제조하기 위해 아크용해법이 시도되었으며, 열전특성의 온도 의존성과 어닐링 효과를 조사하고 상변태와의 상관관계를 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 아크용해(arc melting) 방법을 이용하여 CoSb_3 화합물을 합성하였다. 원소 상태의 Co와 Sb를 Ar 분위기에서 100 kW급 전자빔 발생장치를 이용하여 300A

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

의 전류로 60초 동안 아크용해하였고, 조성의 균질화와 편석을 방지하기 위해서 5회에 걸쳐 재용해를 실시하였다. Ar 가스와 챔버 내의 산소를 제거하기 위해 Ti getter를 사용하였다. 용해시 챔버내의 진공도를 1.0×10^{-5} mbar 이하로 배기한 후, 고순도 Ar 가스를 주입하여 진공도를 2.0×10^{-4} mbar로 조정하였다. 전자빔의 편향 방식(deflection mode)은 타원 방식이었다.

아크용해법을 이용하여 제조된 CoSb_3 를 300~800°C까지 24시간 진공 어닐링하였다. 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 에너지 분산 분광기(EDS)를 이용하여 조성을 분석하였다. 용해와 어닐링 공정중 발생하는 상변화를 조사하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 상분석을 하였다. 또한 CoSb_3 의 열전특성(Seebeck 계수, 전기 전도도, 열전능 인자)을 측정하였으며, 온도 의존성 및 어닐링 효과에 관해서도 분석하였다. 열전특성을 측정하기 위한 시편의 크기는 $3 \times 3 \times 8 \text{ mm}^3$ 이었고, 정방향 방향으로의 특성을 측정하였다. 시편의 양단에 5°C 정도의 온도차를 부여하여 이때 발생된 열기전력(thermal electric motive force)을 측정하는 일정 온도 기울기법으로 Seebeck 계수를 측정하였고, 통상적인 DC 4-탐침법(4-probe method)으로 전기 전도도를 측정하였다. 측정된 Seebeck 계수와 전기 전도도로부터 열전능 인자(thermoelectric power factor)를 구하여 소재의 열전 특성을 종합 평가하였다. 이때 시편의 온도 안정화 및 정상상태의 열전달을 위하여 진공중에서 측정을 하였다. 또한 어닐링 조건에 따른 상변태에 의한 열전특성의 온도 의존성을 알아보기고자 시편의 온도를 300~600K까지 변화시켜 열전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 아크용해된 CoSb_3 에 대한 진공 어닐링 조건에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 아크용해후 어닐링하지 않은 응고상태의 시편은 기공과 균열이 없는 건전한 미세조직을 얻을 수 있었고, 400°C에서 24시간 어닐링하여도 건전한 미세조직을 유지하였다. 그러나 어닐링 온도를 500°C 이상으로 상승하면 상당한 기공과 균열이 발견되었다. 이것은 어닐링과 냉각에 따른 상변화(격자변화), 열팽창/수축, 상분해 및 Sb의 증발 등에 기인한 것으로 사료된다. Co-Sb계 화합물은 $\beta\text{-CoSb}$ (hexagonal, $a=3.8800\text{\AA}$, $c=5.1850\text{\AA}$), $\gamma\text{-CoSb}_2$ (orthorhombic, $a=5.5960\text{\AA}$, $b=6.3730\text{\AA}$, $c=3.3700\text{\AA}$), $\gamma\text{-CoSb}_2$ (monoclinic, $a=6.5081\text{\AA}$, $b=6.3883\text{\AA}$, $c=6.5434\text{\AA}$) 및 $\delta\text{-CoSb}_3$ (cubic, $a=9.0385\text{\AA}$)가 존재하며, 이들의 결정구조와 격자상수가 크게 차이가 나므로, 용해/응고 시편과 같이 기계적 강도가 상대적으로 낮을 경우 격자 변태에 의한 균열(팽창/수축)이 발생할 수 있다. 실제로 500°C 이상에서 어닐링한 후 상온으로 냉각시키면 시편이 파괴되는 현상이 관찰되었다. 또한 CoSb_3 상이 고온에 노출되면 상분해가 되어 유리된 Sb가 증발되는 것을 알 수 있었고, 이로 인해 많은 기공이 관찰되었다.

Fig. 2는 어닐링 조건에 따른 상변화를 XRD로 분석한 결과이다. 어닐링하지 않은 시편의 경우, $\delta\text{-CoSb}_3$ 뿐만 아니라 $\beta\text{-CoSb}$, $\gamma\text{-CoSb}_2$ 및 Sb이 공존하였다. 이것은 Co와 Sb 원소가 용해/응고시 복잡한 상전이로 인해 완전한 합금화가 되지 않았음을 의미한다. Fig. 2(b)와 같이 300°C에서 24시간 어닐링하면 β , γ 및 Sb의 회절강

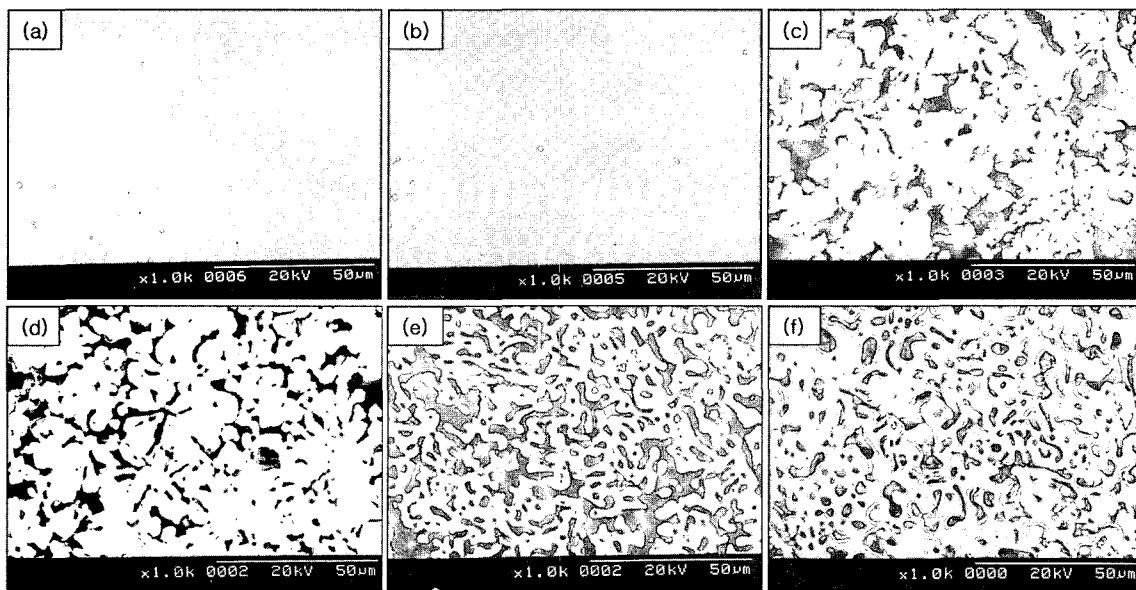


Fig. 1. SEM images of the arc melted and vacuum annealed CoSb_3 : (a) as-solidified, (b) annealed at 400°C/24hrs, (c) 500°C/24hrs, (d) 600°C/24hrs, (e) 700°C/24hrs and (f) 800°C/24hrs.

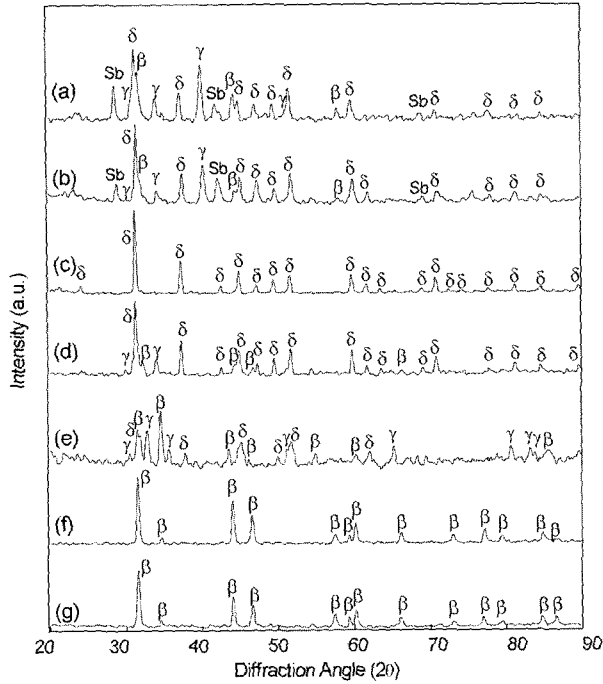
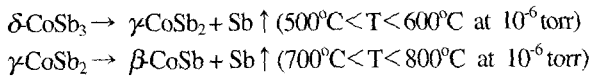


Fig. 2. XRD patterns of the arc melted and vacuum annealed CoSb₃: (a) as-solidified, (b) annealed at 300°C/24hrs, (c) 400°C/24hrs, (d) 500°C/24hrs, (e) 600°C/24hrs, (f) 700°C/24hrs and (g) 800°C/24hrs (β : hexagonal CoSb, γ : orthorhombic CoSb₂, δ : cubic CoSb₃, Sb: rhombohedral antimony).

도가 감소하고 상대적으로 δ 상의 회절강도가 증가하였지만, 아직 δ -CoSb₃로의 완전한 상변화가 진행되지 않았다. 그러나 Fig. 2(c)와 같이 400°C에서 24시간 어닐링에 의해 δ -CoSb₃ 단상이 성공적으로 합성되었다. 어닐링 온도를 500°C 이상으로 상승하면, 다시 δ 상이 β 상과 γ 상으로 분해되는 것을 알 수 있다. 또한 어닐링 온도를 700°C 이상으로 상승하면 δ 상과 γ 상은 완전히 분해되어 β 상만 존재하는 것을 확인하였다. 이에 대한 상분해 과정을 정리하면 다음의 반응과 같다.



여기서 \uparrow 표시는 증발을 의미한다. Fig. 2(d)-(g)와 같이 500°C 이상에서 어닐링한 시편에서 δ 상과 γ 상으로부터 분해된 Sb의 회절피크가 관찰되지 않았다. 이는 Sb의 용점이 630.8°C이고 비교적 증기압이 높기 때문에, 상분해 후 생성된 Sb는 용융·증발되어 XRD 분석시에 이에 대한 회절피크가 나타나지 않았다.

γ -CoSb₂와 β -CoSb는 금속상이고, Sb는 반금속(semi-metallic)상이며, δ -CoSb₃는 반도체상이기 때문에 구성상의 종류에 따라 열전특성이 변하게 된다. 어닐링 전후 상

변화에 따른 열전특성의 변화와 이에 대한 온도 의존성을 조사하기 위하여 상온부터 600 K까지 Seebeck 계수, 전기 전도도 및 열전능 인자를 측정하였다. Fig. 3은 Seebeck 계수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 어닐링 전 응고상태의 시편의 경우 모든 측정온도 구간에서 수십 $\mu\text{N/K}$ 의 매우 낮은 값을 나타내었고, 300°C에서 24시간 어닐링하여도 550~600 K 부근에서 90 $\mu\text{N/K}$ 정도로 약간 증가할 뿐 300°C에서 어닐링에 의한 Seebeck 계수의 큰 변화는 나타나지 않았다. 이는 원하지 않은 금속상 또는 반금속상인 β -CoSb, γ -CoSb₂ 및 Sb가 존재하기 때문이다. 그러나 어닐링 온도를 400°C로 상승할 경우 Fig. 2(c)의 XRD 분석결과와 같이 모두 δ -CoSb₃상으로 변태하여, 측정온도가 상승할수록 Seebeck 계수가 급격히 증가하였으며, 최고 229 $\mu\text{N/K}$ 의 값을 보였다.

Fig. 4는 온도 변화에 따른 전기 전도도의 변화를 나타낸 것이다. 어닐링하지 않은 시편의 경우 상온에서 488 Ωcm^{-1} 의 높은 값을 보였고, 온도를 상승함에 따라 전기 전도도가 감소하는 금속성질이 강하게 나타났다. 또한 어닐링한 시편에 비해 측정온도 구간에서 높은 전기 전도도를 유지하였다. 그러나 어닐링한 시편의 경우 전기 전도도가 감소하였고, 특히 400°C에서 어닐링할 경우 상온에서 209 Ωcm^{-1} 의 낮은 값을 보였으며, 온도가 상승함에 따라 약간 감소하나 그 이후 계속 증가하는 진성 반도체 성질이 나타났다. 이는 Fig. 3의 Seebeck 계수의 온도 의존성과 마찬가지로 400°C의 어닐링에 의해 원하는 열전 반도체상인 δ -CoSb₃로 완전히 변태함에 따른 결과이다. 한편, 모든 시편에 대해 시편의 온도가 상승할수록 전기 전도도가 250~300 Ωcm^{-1} 로 포화되는 경향을 보였고, 이는 온도상승에 따른 운반자의 격자 산란이 우세하게 작용하기 때문으로 판단된다.

상온에서부터 600 K까지 측정한 Seebeck 계수와 전기 전도도로부터 열전능 인자를 분석하여 Fig. 5에 나타내

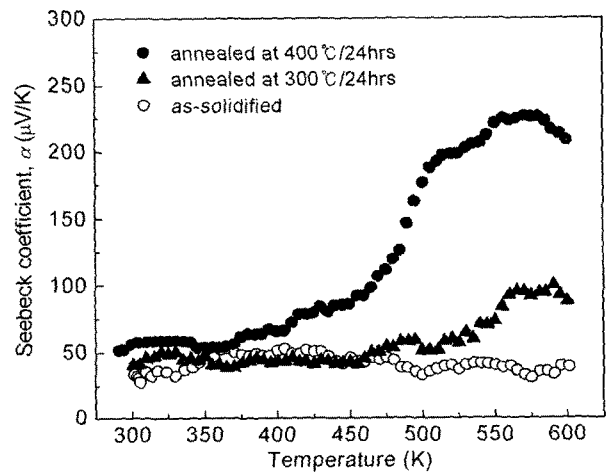


Fig. 3. Variation of Seebeck coefficient with temperature.

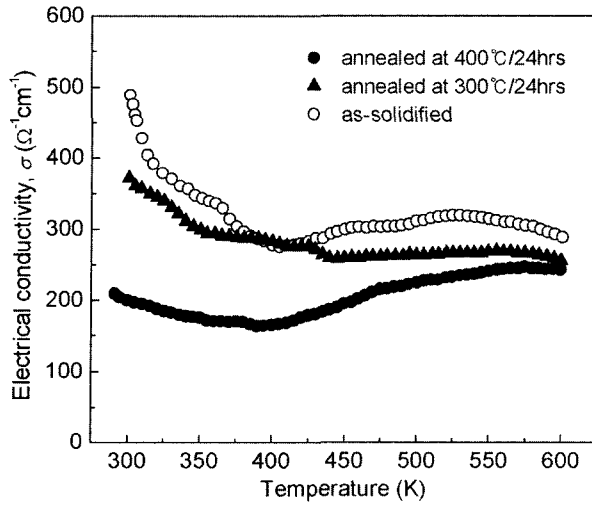


Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity.

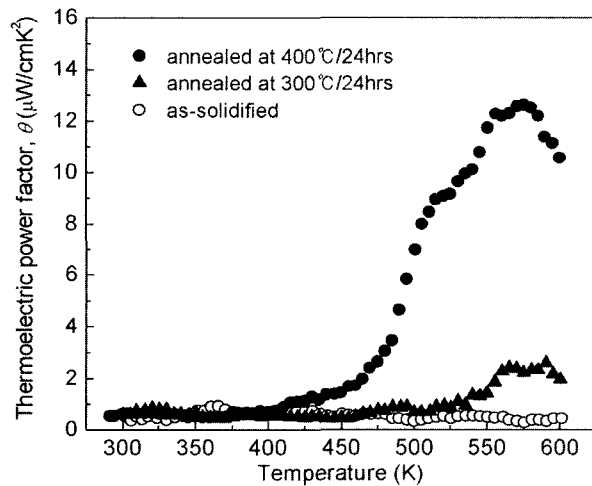


Fig. 5. Variation of thermoelectric power factor with temperature.

었다. 모든 시편에 대하여 상온부터 450 K까지는 약 $1 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 의 매우 낮은 값을 보였고, 400°C에서 어닐링한 시편의 경우 450 K 이상의 온도에서 급격하게 증가하여 575 K에서 최대 $13 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 의 열전능 인자를 나타내었다. 본 연구에서 아크용해법으로 제조한 CoSb_3 는 모두 p형 전도성을 나타내었고, 적절한 도펀트의 첨가 및 첨가량의 조절에 의한 열전특성의 최적화가 필요하며, 이에 대한 연구가 향후 과제로 남아있다.

4. 결 론

Skutterudite CoSb_3 를 제조하기 위하여 아크용해법이

시도되었고, 열전특성에 미치는 어닐링 효과와 온도 의존성을 조사하였다. 어닐링하지 않은 용고된 상태의 시편은 $\delta\text{-CoSb}_3$ 이외에 $\beta\text{-CoSb}$, $\gamma\text{-CoSb}_2$ 및 Sb원소가 혼합된 상으로 구성되어 급속적인 열전특성을 보였다. 그러나 400°C에서 24시간 진공 어닐링에 의해 기공과 균열이 없는 건전한 미세조직을 갖는 $\delta\text{-CoSb}_3$ 로의 상변태가 진행되어 우수한 열전특성을 나타내었다. 500°C 이상의 온도에서 어닐링할 경우 상분해와 Sb의 증발 및 열팽창/수축 등으로 인한 미세 기공과 균열이 관찰되었으며, 어닐링후 냉각과정에서 시편이 모두 파괴되었다. 도핑하지 않은 CoSb_3 가 모두 p형 전도특성을 보이는 진성 반도체 성질을 나타내었으며, 향후 도핑에 의한 열전특성의 최적화가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지역대학우수과학자 지원사업(과제번호 R05-2004-000-12781-0)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.* **80**(8), 4442 (1996).
2. I.-H. Kim, G.-S. Choi, M.-G. Han, J.-S. Kim, J.-I. Lee, S.-C. Ur, T.-W. Hong, Y.-G. Lee and S.-L. Ryu, *Mater. Sci. Forum* **449**, 917 (2004).
3. H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara and H. Tashiro, *J. Appl. Phys.* **86**(7), 3780 (1999).
4. G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang and C. Uhre, *Phys. Rev. Lett.* **80**(16), 3551 (1998).
5. H. Kitagawa, M. Hasaka, T. Morimura, H. Nakashima and S. Kondo, *Mater. Res. Bull.* **35**, 185 (2000).
6. J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevskith, *Proc. 13th Intl. Conf. Thermo electrics*, 40 (1994).
7. C. Uher, S. Hu and J. Yang: *Proc. 17th Intl. Conf. Thermoelectrics*, 306 (1998).
8. G. S. Nolas, H. B. Lyon, J. L. Cohn, T. M. Tritt and G. A. Slack: *Proc. 16th Intl. Conf. Thermoelectrics*, 321 (1997).
9. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.* **78**(2), 1013 (1995).
10. G. S. Nolas, G. A. Slack, T. M. Tritt and D. T. Morelli, *Proc. 14th Intl. Conf. Thermoelectrics*, 236 (1995).
11. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, *Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics*, 58 (1994).
12. P. Feschotte and D. Lorin, *J. Less-Common Metals* **155**, 255 (1989).