[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 15, No. 10 (2005)

Skutterudite $CoSb_3$의 합성 및 열전특성

김일호† · 유신욱 · 박종범 · 이정일 · 어순철 · 장경욱* · 최국선** · 김준수** · 김현주***

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터
*한서대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터
**한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
***충주대학교 교양과정부/화학영역

Synthesis and Thermoelectric Properties of Skutterudite $CoSb_3$

I. H. Kim†, S. W. You, J. B. Park, J. I. Lee, S. C. Ur, K. W. Jang*,
G. S. Choi**, J. S. Kim** and H. J. Kim***

Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University
*Department of Advanced Materials Engineering/ReSEM, Hanseo University
**Minerals and Materials Processing Div., Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
***Division of Liberal Arts/Chemistry, Chungju National University

(2005년 9월 5일 받음, 2005년 10월 4일 최종수정본 받음)

Abstract Binary skutterudite $CoSb_3$ compounds were prepared by the arc melting and hot pressing processes and their thermoelectric properties were investigated in the range from 300 to 600 K. Annealing effect was correlated to phase transformation and homogenization. Thermoelectric properties of the arc-melted and hot-pressed $CoSb_3$ were discussed and compared. Undoped intrinsic $CoSb_3$ prepared by the arc melting showed p-type conduction, while it showed metallic behavior with increasing measuring temperature. However, hot pressed specimens showed n-type conduction, possibly due to Sb evaporation. Thermoelectric properties were remarkably improved by annealing in vacuum and they were closely related to phase transformation.

Key words Skutterudite, $CoSb_3$, thermoelectric, arc melting, hot pressing.

1. 서 론

우수한 열-전기 에너지 변환특성을 가지고 있는 열전 신소재로서 skutterudite에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 2원계 skutterudite는 입방구조를 가지고 있으며, 단위격자 안에 8개의 TX_3군 (T=Co, Rh, Ir, X=P, As, Sb)을 형성하여 모두 9가지의 2원계 skutterudite가 존재한다. Skutterudite는 구성원자간 배위수가 낮은 공유결합 구조를 형성하고, 단위격자 내에 존재하는 2개의 공극(void)에 원자들을 포함시켜 포논(phonon) 산란에 의한 격자 열전도도의 감소(rattling 효과)를 유도하여 열전특성의 향상이 기대되는 재료이다.[1] 우수한 열전 성능지수(figure of merit)를 가지기 위한 기본 조건으로, 거대한 단위격자, 복잡한 결정구조, 무거운 원자량 및 유효질량, 강한 공유 결합성, 높은 운반자 이동도, 매우 좁은 에너지 밴드갭 및 복잡한 에너지 밴드구조, 구성원자간 낮은 전기음성도 차이 등이 요구되며, skutterudite는 이 모든 조건을 만족시키기 때문에 차세대 열전소재로서 각광 받고 있다.[1,2]

Co-Sb계에는 β-CoSb, γ-$CoSb_2$ 및 δ-$CoSb_3$의 3가지 상이 존재한다.[3] β-CoSb는 기본형이 NiAs($P6_3/mmc$)로서 육방구조의 금속상이고, γ-$CoSb_2$는 기본형이 FeS_2(Pnnm)로서 사방구조의 금속상이다. 그러나 δ-$CoSb_3$는 기본형이 $CoAs_3$(Im3)로서 입방구조의 반도체상으로 열전재료로서 유망하다.[4] $CoSb_3$의 격자 상수는 9.0385Å이고,[5] 공극반경은 1.892Å이며,[6] 포정 분해 온도는 1149 K이다.[7] $CoSb_3$는 반도체 특성을 보이며, 밴드갭 에너지가 약 0.5 eV이다.[6] 도핑되지 않은 진성 $CoSb_3$는 p형 반도체이지만, 잔류 불순물, 상변화, 비화학양론적 조성 등에 의해 운반자 농도 및 종류가 변화하여 n형 반도체 특성을 나타낸다는 보고가 있다.[4,8]

$CoSb_3$는 일반적으로 결정성장, 고주파 유도용해, 아크용해, 냉간/열간 압축성형, 방전 소결 등에 의해 제조되고 있지만, 한 가지 방법에 의해 δ-$CoSb_3$ 단상을 만드는 공정은 매우 어렵다. 이는 복잡하고 진행이 느린 상변화(포정반응) 때문에 상을 제어하기 어렵기 때문이다.

†E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

고온에서 상분해가 일어나고 Sb 원소가 증발하기 때문에, $CoSb_3$는 열적 및 화학적 안정성도 낮다. 또한 제조 공정중 가열/냉각에 의해 상변화하는 동안 부피 변화에 따른 거시적 및 미시적 균열이 발생하기도 한다. 본 연구에서는 아크용해법(AM: arc melting)과 열간 압축성형법(HP: hot pressing)으로 도핑하지 않은 $CoSb_3$를 합성하여, 열처리 및 상변화에 따른 열전특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

휘발성이 큰 재료를 용해하는데 널리 이용되는 아크용해법으로 $CoSb_3$ 화합물을 합성하였다. 원소 상태의 Co와 Sb를 Ar 분위기에서 100 kW급 전자빔 발생장치를 이용하여 300 A의 전류로 60초 동안 아크용해하였고, 조성의 균질화와 편석을 방지하기 위해서 5회에 걸쳐 재용해를 실시하였다. Ar 가스와 챔버 내의 산소를 제거하기 위해 Ti 게터(getter)를 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. 한편, 아크용해된 잉곳을 -325 메쉬(mesh)의 분말로 파쇄하여 773 K에서 60 MPa의 압력으로 2시간 동안 진공중에서 열간 압축성형을 하였다. 이때, 내경 31.75 mm의 고강도 원통형 흑연 다이를 이용하였다. 열간 압축성형 시편을 673 K에서 24시간 동안 진공 열처리하였다.

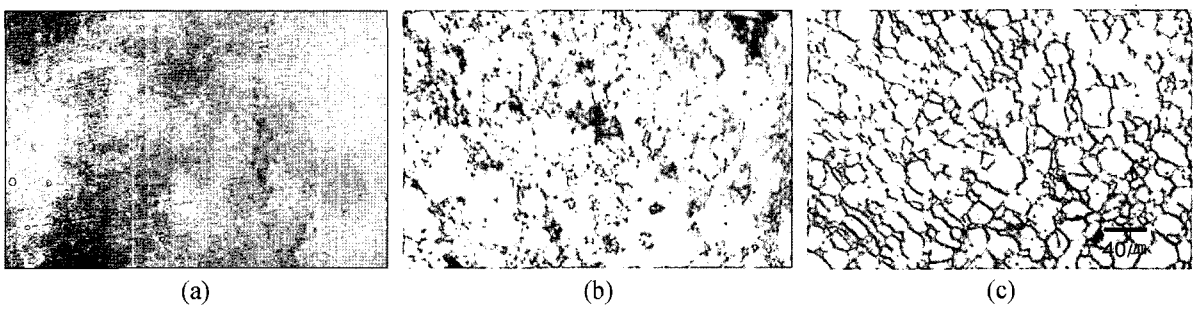
주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy)과 광학현미경(OM: optical microscopy)을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 공정중 발생하는 상변화를 조사하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD: x-ray diffractometer)를 이용하여 상분석을 하였다. 열간 압축성형된 시편의 상대밀도를 측정하기 위하여 헬륨 피크노미터(pycnometer)를 이용하였다. 200 gf의 하중으로 MicroVickers 경도기를 이용하여 미세경도를 측정함으로써 기계적 특성과 미세조직 및 존재상과의 연관성을 조사하였다. 또한 $CoSb_3$의 열전특성(Seebeck 계수, 전기 전도도, 열전능 인자)을 측정하였으며, 온도 의존성 및 열처리 효과에 관해서도 분석하였다. 열전특성을 측정하기 위한 시편의 크기는 3×3×8 mm^3이었고, 정방형 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, 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 진공 중에서 측정을 하였다. 또한 열처리 조건에 따른 상변태에 의한 열전특성의 온도 의존성을 알아보고자 시편의 온도를 300에서 600 K까지 변화시켜 열전특성을 측정하였다. Table 1은 본 연구에서 사용된 시편의 표기와 제조방법을 나타낸 것이다. AM은 아크용해된 시편을, HP는 열간 압축성형된 시편을, 그리고 HPA는 HP 시편을 열처리한 시편을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 아크용해 및 열간 압축성형된 $CoSb_3$의 미세조직을 나타낸 것이다. AM 시편은 기공과 균열이 거의 관찰되지 않는 미세조직을 나타낸다. HP 시편은 입자경계가 관찰되었고, 결정립의 모양과 크기가 불규칙하였다. 그러나 HPA 시편에서 보듯이 열처리에 의해 결정립의 모

Table 1. Specimen designations and fabrication conditions

Specimen	Fabrication conditions
AM	arc-melted in Ar atmosphere (arc current = 300 A for 60 sec)
HP	hot-pressed at 773 K for 2 hrs under 60 MPa in vacuum
HPA	hot-pressed at 773 K for 2 hrs under 60 MPa in vacuum and annealed at 673 K for 24 hrs in vacuum



(a) (b) (c)

Fig. 1. Microstructures of (a) AM, (b) HP and (c) HPA.

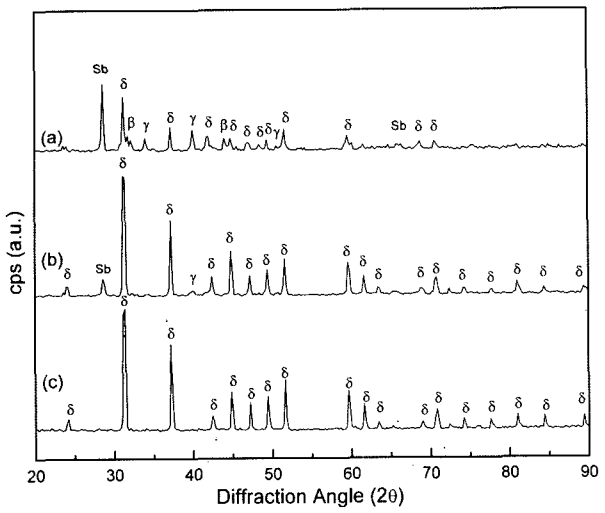


Fig. 2. XRD patterns of (a) AM, (b) HP and (c) HPA.

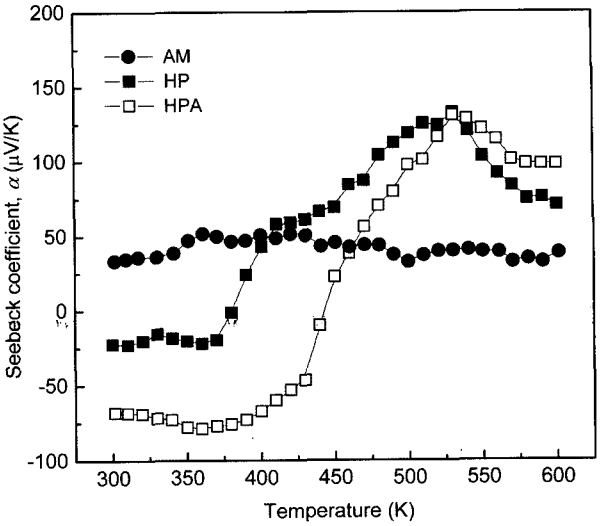


Fig. 4. Temperature dependence of Seebeck coefficient.

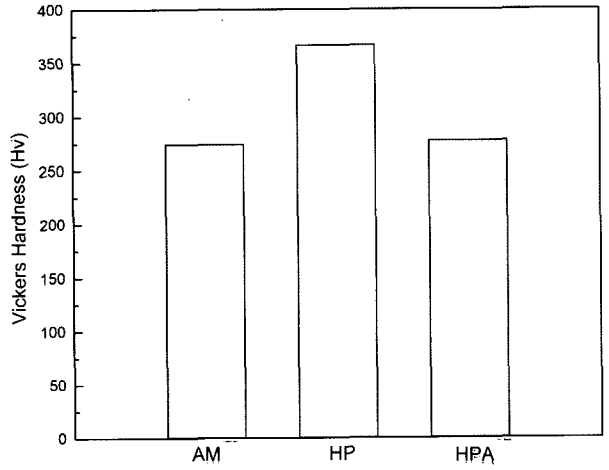


Fig. 3. Vickers hardness of AM, HP and HPA specimens.

양과 크기가 보다 균질하게 변화하였다. HP 시편의 상대밀도는 2원계 $CoSb_3$의 이론 밀도와 비교하여 97.8%를 나타내었다.

Fig. 2는 $CoSb_3$ 합성공정 중에 발생하는 상변화를 XRD로 분석한 결과이다. AM 시편을 δ-$CoSb_3$ 이외에 β-CoSb, γ-$CoSb_2$ 및 원소상태 Sb의 혼합상으로 되어 있었다. 이는 아크용해에 의해 Co와 Sb가 충분히 반응하지 못하였거나, 냉각중 포정반응에 의해 δ-$CoSb_3$가 분해된 것을 의미한다. 그러나 Fig. 2(b) 및 (c)에서 보듯이 AM 시편을 파쇄한 분말을 열간 압축성형할 경우 δ-$CoSb_3$로의 상변화가 상당히 진행되었으며, 후속 열처리(HPA 시편)에 의해 완전히 δ-$CoSb_3$로 상변태된 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 상온에서 측정한 미세경도 시험결과를 나타낸 것이다. AM 시편의 경우 275 Hv로서 2원계 $CoSb_3$의 경도보다 낮게 나타났는데, 이는 금속상(β-CoSb 및 γ-$CoSb_2$)과 반금속상(Sb)의 존재 및 용해후 서냉에 의한 결정립 조대화 때문이라 판단된다. HP 시편의 경도는 340 Hv로 증가하였으며, 이는 δ-$CoSb_3$로의 상변태 진행, 압축성형시 유도된 잔류응력 및 결정립 미세화에 기인한 것이다. 그러나 HPA 시편의 경우 열처리에 의한 결정립 성장 및 잔류응력의 감소로 경도가 280 Hv로 감소하였다.

Fig. 4는 온도에 따른 Seebeck 계수(열전능)의 변화를 나타낸 것이다. AM 시편의 경우 모든 측정온도에서 매우 낮은 값을 보였으며, 이는 Fig. 2의 XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 많은 양의 금속/반금속상이 존재하고 있기 때문이다. Seebeck 계수의 부호가 양(+)인 것으로부터 AM 시편은 p형 전도특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 HP 및 HPA 시편의 경우 상온에서 n형 전도특성을 보였으며, 이는 열간 압축성형과 열처리 동안 Sb가 증발함에 기인한 것이다. 도핑되지 않는 화학양론조성의 $CoSb_3$는 상온에서 p형 전도특성을 보이지만, Sb/Co 비율에 따라 n형 전도특성으로 변화될 수 있다. Sb가 과잉된 시편의 경우 Co 원자의 부족으로 가전자대에 정공을 형성하여 p형 전도특성을 나타내지만, 반대로 Sb가 결핍된 시편의 경우 전도대에 잉여의 전자를 생성하여 n형 전도특성을 나타낸다.[4,9,10,11] Sharp 등은 $CoSb_3$의 열간 압축성형중 발생한 미량의 Sb 손실(증발)로 상온에서 p형 전도특성에서 n형 전도특성으로 변화하였다고 보고하였다.[4] HP 및 HPA 시편에서 온도가 상승함에 따라 Seebeck 계수의 부호가 음(-)에서 양(+)으로 변화하였고, 이는 Kawaharada 등이 보고한 바와 같이 온도상승에 의해 다수 운반자가 전자에서 정공으로 변화하였기 때문이다.[8] 이에 대한 명확한 이유는 아직 밝혀지지 않았다. AM 시편에 비해 HP 및 HPA 시편의 Seebeck 계수가 현저히 상승(절대값으로)하였으며, 이는 δ-$CoSb_3$

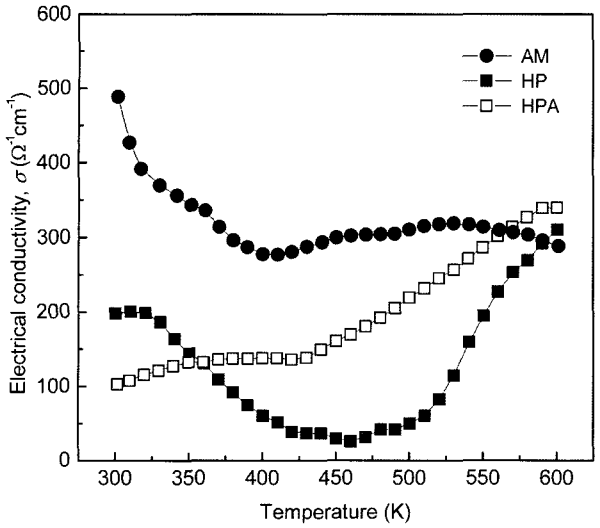


Fig. 5. Temperature dependence of electrical conductivity.

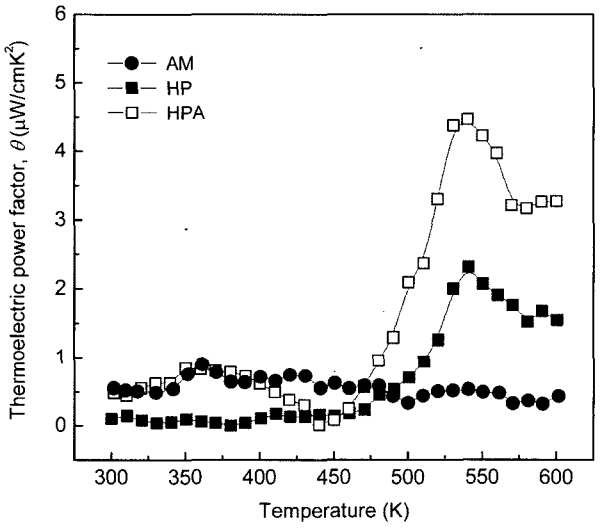


Fig. 6. Temperature dependence of thermoelectric power factor.

로의 상변태에 기인한 결과이다.

Fig. 5는 전기전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. AM 시편의 전기전도도가 가장 높은 값을 보였으며, 온도가 상승함에 따라 감소하는 금속 성질을 보였다. 이는 다량의 금속/반금속상이 존재하기 때문이다. HP 시편의 경우 온도에 따른 전기전도도의 변화양상은 금속과 반도체의 혼합 전도(mixed conduction) 특성을 보였다. HPA 시편의 경우 상온에서 낮은 전기전도도를 나타내었으나, 온도가 상승함에 따라 점차 증가하였다. 이는 HPA 시편을 구성하고 있는 상이 δ-$CoSb_3$로서 반도체상이기 때문이다.

Fig. 6은 온도변화에 따른 열전능 인자를 나타낸 것이다. 열간 압축성형과 열처리에 의해 열전능 인자가 현격히 향상되어, 540 K에서 최대 4.5 mW/cmK^{2}를 나타내었다. 향후 도핑 등에 의한 열전특성의 향상 및 최적화에 대한 연구가 지속적으로 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

아크용해와 열간 압축성형에 의해 도핑하지 않은 $CoSb_3$를 합성하여 열전특성을 조사하였다. 773 K에서 2시간의 진공 압축성형과 673 K에서 24시간의 후속 열처리에 의해 단상 $CoSb_3$를 성공적으로 합성하였다. 아크용해한 시편은 측정온도 범위에서 모두 p형 전도특성을 보였으며, 측정온도의 증가에 따라서 전기적 특성은 금속의 거동을 보였다. 그러나 열간 압축성형후 열처리한 시편은 상온에서 n형 전도특성을 보였고, 측정온도의 증가에 따라서 전기적 특성은 반도체의 거동을 보였다. 열전특성은 시편에 존재하는 구성상에 따라 크게 변화하였으며, 이는 금속상(β-CoSb 및 γ-$CoSb_2$), 반금속상(Sb) 및 반도체상(δ-$CoSb_3$)의 특성 차이에 기인한 것이다. 열간 압축성형과 후속 열처리에 의해 열전특성이 크게 향상되었으며, 이는 공정 중에 발생하는 δ-$CoSb_3$로의 상변화와 밀접한 관계가 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지역대학우수과학자 지원사업(과제번호 R05-2004-000-12781-0)과 산업자원부의 지역협력연구센터육성사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevski, Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics, 40 (1994).
2. G. S. Nolas, H. B. Lyon, J. L. Cohn, T. M. Tritt and G. A. Slack, Proc. 16th Intl. Conf. Thermoelectrics, 321 (1997).
3. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, "Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed.", American Society for Metals, 1232 (1990).
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. G. S. Nolas, G. A. Slack, T. M. Tritt and D. T. Morelli, Proc. 14th Intl. Conf. Thermoelectrics, 236 (1995).
6. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics, 58 (1994).
7. P. Feschotte and D. Lorin, J. Less-Common Metals, **155**, 255 (1989).
8. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, J. Alloys & Comp., **375**, 193 (2001).
9. J. X. Zhang, Q. M. Lu, K. G. Liu, L. Zhang and M. L. Zhou, Mater. Lett., **58**, 1981 (2004).
10. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, J. Appl. Phys., **80**(8), 4442 (1996).
11. D.-T. Morelli, G.-P. Meisner, B. X. Chen, S. Q. Hu and C. Uher, Phys. Rev., **B56**, 7346 (1997).