[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 16, No. 5 (2006)

밀폐유도용해로 제조된 2원계 Skutterudite $CoSb_3$의 열전특성

유신욱 · 정재용* · 어순철* · 김일호*†
충주대학교 친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터
*충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터

Thermoelectric Properties of Binary Skutterudite $CoSb_3$ Prepared by Encapsulated Induction Melting

Sin-Wook You, Jae-Yong Jung,* Soon-Chul Ur* and Il-Ho Kim*†
Research Center for Sustainable ECo-Devices and Materials(ReSEM), Chungju National University
*Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University

(2006년 3월 8일 받음, 2006년 4월 27일 최종수정본 받음)

Abstract Binary skutterudite $CoSb_3$ compounds were prepared by the encapsulated induction melting (EIM) process, and their thermoelectric, microstructural and mechanical properties were examined. Single-phase δ-$CoSb_3$ was successfully produced by the EIM and subsequent heat treatment at 773 K-873 K for 24 hours in vacuum. Seebeck coefficient increased with increasing heat treatment temperature up to 673 K, showing the positive signs in the range of measuring temperature. However, the samples heat-treated at 773 K-873 K showed negative Seebeck coefficient from room temperature to 400 K, while it showed positive signs above 400 K. Electrical resistivity decreased with increasing temperature, showing typical semiconducting conductivity. Thermal conductivity decreased drastically with increasing heat-treatment temperature. This is closely related with the phase transition to δ-$CoSb_3$.

Key words $CoSb_3$, thermoelectric, skutterudite, encapsulated induction melting.

1. 서 론

Skutterudite는 Norway의 Skutterud에서 나오는 천연광물로서 $(Fe,Co,Ni)As_3$의 기본 화학식을 갖는다. Skutterudite 구조는 결정학적으로 $Im3(T_h^5)$의 공간군(space group)에 속하고 기본형(prototype)이 $CoAs_3$으로서, 단위 격자 안에 8개의 TX_3 group에 32개의 원자를 포함하고 있어 비교적 단위 격자의 크기가 커서 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성 향상이 가능한 결정구조이다.[1,2] 여기서 T는 천이원소로서 Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os 원소가 점유하고, X는 니코젠(pnicogen) 원소로서 P, As, Sb 원소가 점유한다. 또한 T와 X 자리에 어느 원소가 점유하느냐에 따라 융점, 조성, 밴드갭 에너지 등이 달라지며, 이는 열전소재의 특정 사용온도에서의 요구를 충족시키기 위한, 조성 및 도핑농도의 최적화가 가능하다는 것을 의미한다. 성분 원소의 조합에 따라 수많은 skutterudite 재료가 가능하며, 기본적인 재료의 조성과 특성 및 제조방법에 대한 연구가 세계적으로 아직 초기 시작단계이다. 2원계 skutterudite는 모두 9가지가 존재하며, 그 중 가장 유망한 열전재료로 기대되는 것이 $CoSb_3$ 화합물이다.[3-6] 도핑되지 않은 진성 $CoSb_3$는 p-type 특성을 나타내며,[7] 2원계 $CoSb_3$가 불순물, 상변화, 비화학량론적 조성 등에 의해 상온에서 n-type 특성을 나타낸다는 보고가 있다.[8,9]

열전 성능지수를 향상시키기 위한 한가지 방법으로서 Seebeck 계수와 전기전도도는 거의 변화시키지 않고 열전도도만 감소시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 개념의 재료 특성을 소위, PGEC(phonon-glass and electron-crystal)[10]라 하며, 문자 그대로 열적인 특성은 유리(비정질)와 같고 전기적인 특성은 결정과 같은 특성을 갖는 재료가 열전소재로서 우수한 특성을 보인다는 것이다. 이를 위해 조성과 도핑농도의 최적화에 의해 소재의 전기적 특성의 감소를 최소화하면서 격자 열전도도를 감소시키려는 연구가 진행중이다. 본 연구에서는 2원계 skutterudite $CoSb_3$를 제조하기 위한 기초단계로서, 합성공정 중 성분원소의 휘발에 의한 조성변화를 최소화하기 위해 밀폐유도용해법을 적용하였다. 또한 후속 열처리를 통해 상변화 및 상전화를 유도하였으며, 이에 따른 열전특성의 변화를 조사하였다.

†E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

2. 실험 방법

화학량론 조성의 $CoSb_3$가 되도록 숏(shot) 형태의 Co(CERAC, 순도 99.95%)와 Sb(CERAC, 순도 99.999%)를 준비하고, 이를 내경 10φ의 석영관에 장입한 후 10^{-6} torr의 진공하에서 밀폐하였다. 용해 후 시편의 크기(10φ ×25 mm)를 생각하여 1회 장입량은 18 g으로 하였고, 비중차에 의한 편석을 억제하고자 Co를 상부에 Sb를 하부에 장입하였다. 밀폐유도용해(EIM: encapsulated induction melting)로를 이용하여 7 kW의 전력과 40 kHz의 주파수로 1시간 용해하였다. 한편 제조된 시편을 상의 균질화 및 상변화를 유도하기 위하여 진공 열처리를 하였다. 10^{-6} torr까지 진공 배기 한 후 573-973 K 범위에서 24 시간 동안 항온 열처리하였다. 항온 열처리 과정에서의 합금화 또는 상변태 과정을 조사하기 위하여, X-선 회절시험(XRD, RIGAKU RINT 2000)을 실시하였다. X-선의 타겟은 Cu Kα(40 kV, 30 mA)를 사용하였고, 회절각(2θ) 20-90°, 주사속도 3°/min, 주사간격 0.05°의 조건으로 회절분석을 하였다. 주사전자현미경(SEM, HITACHI S2400)과 에너지분산 분광기(EDS, KEVEX 3866-0718)를 사용하여 합성된 $CoSb_3$의 미세조직과 성분분석을 실시하였다.

시편의 구성상의 종류에 따른 기계적 특성과 도핑에 의한 고용강화 특성을 조사하기 위하여 비커스 미세경도시험을 200 gf의 하중으로 10번 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 측정값을 평균하여 경도를 산출하여 기계적 성질 변화와 상변태와의 상관관계를 조사하였다. 또한 피크노미터(Pycnometer ACCUPYC 1330)를 이용하여 헬륨 분위기에서 용해/열처리 시편의 밀도를 측정하였다. 밀폐유도용해에 의해 합성된 시편은 δ-$CoSb_3$, γ-$CoSb_2$, β-CoSb 및 Sb 상으로 이루어 질 수 있으며, δ-$CoSb_3$는 포정반응을 통하여 합성되기 때문에, 단상의 δ-$CoSb_3$를 제조하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 우선 상변태 온도를 검증하고자, 열시차 분석계(TGA, NETZSCH STA 409 PC)를 이용하여 DSC/TG 모드로 $CoSb_3$의 상변태 온도를 조사하였다. 시편을 Ar 분위기 하에서 1373 K까지 10 K/min의 속도로 승온시키면서 열분석을 하였다. 분석용 도가니는 알루미나 팬을 이용하였다.

열처리 조건를 달리한 시편에 대하여 300 K에서 700 K까지의 온도범위에서 열전특성의 대표적 파라미터인 Seebeck 계수(α), 전기비저항(ρ) 및 열전도도(λ)를 측정하였다. Seebeck 계수는 시료 양단의 임의의 온도차 변화에 따른 열기전력의 변화 기울기를 측정하는 온도 미분법을 사용하여 측정하였고, 전기비저항은 DC 4점 단자법을 사용하여 측정하였다. Seebeck 계수와 전기비저항을 순차적으로 측정가능한 ULVAC-RIKO ZEM2-M8 장비를 이용하였고, 측정시편의 크기는 3×3×10 mm^3이었으며, 시편 온도의 안정화를 위해 순도 99.999%의 헬륨 가스 분위기에서 측정하였다. 레이저 플래쉬(laser flash) 방법(ULVAC-RIKO TC7000)으로 측정된 열확산도와 비열 및 밀도와의 관계식으로부터 열전도도를 구하였다. 이때 시편의 크기는 10Φ×1 mm이었다. 열전재료의 성능을 종합적으로 평가하는 무차원 열전성능지수(ZT=$\alpha^2 T\rho^{-1}\lambda^{-1}$)를 구하였고, 여기서 Z는 열전성능지수, T는 절대온도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 밀폐유도용해 후 열처리 온도에 따른 상변화를 XRD로 조사한 것이다. 열처리전 시편은 δ-$CoSb_3$상 이외에 γ-$CoSb_2$, β-CoSb 및 Sb가 혼재하였다. 673 K에서 24시간 열처리함에 의해 대부분 δ상으로 변태되었으나, 소량의 Sb가 잔재된 것을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도를 773-873 K로 상승시키면 모두 δ상으로 변태된 것을 확인할 수 있었으며, 973 K까지 상승시키면 오히려 δ상이 β상과 γ상으로 분해됨을 알 수 있었다.

Fig. 2는 열처리 온도에 따른 밀폐유도용해 시편의 미세조직을 관찰한 것이다. 열처리전 시편과 573K에서 24시간 열처리한 시편의 경우 기공이 거의 없는 아주 건전한 미세조직을 보였다. 그러나 열처리 온도를 상승시킴에 따라 기공이 점점 많이 발생하였으며, 873 K 이상에서 열처리한 시편의 경우 심한 균열로 시편이 파괴되는 현상이 발생하였다. EDS로 원소분석을 한 결과와 XRD로 상분석한 결과를 토대로, Fig. 2(a)와 (b)에서 밝은 부분은 미합성된 또는 용해·냉각후 변태·분해된 Sb로 판단되었다. 어두운 부분은 δ-$CoSb_3$, γ-$CoSb_2$, 및 β-

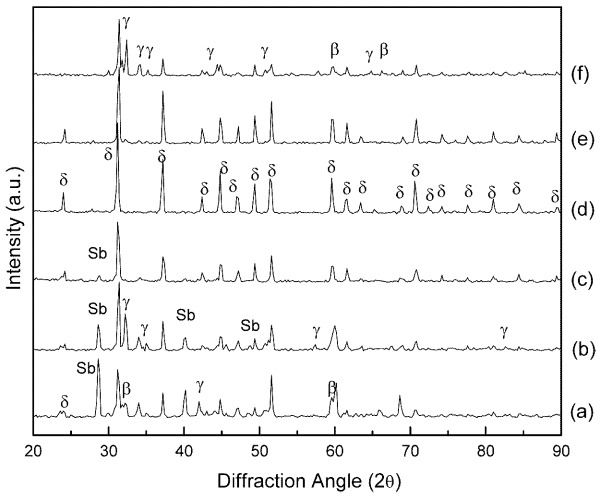

Fig. 1. XRD patterns of $CoSb_3$ prepared by EIM; (a) before heat treatment, (b) heat-treated at 573 K/24 h, (c) 673 K/24 h, (d) 773 K/24 h, (e) 873 K/24 h and (f) 973 K/24 h.

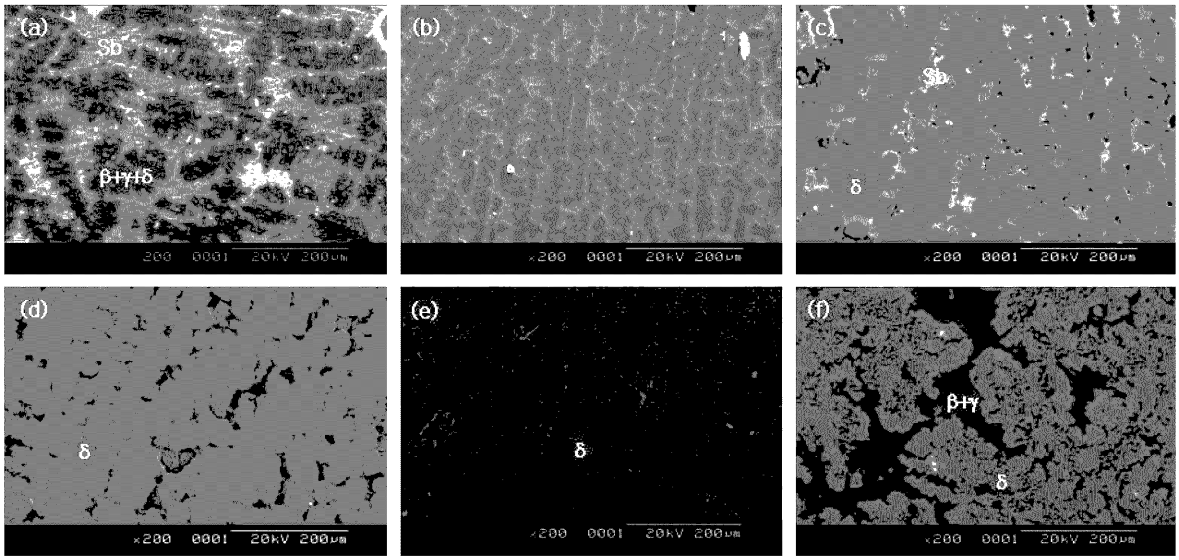

Fig. 2. Microstructures of $CoSb_3$ prepared by EIM; (a) before heat treatment, (b) heat-treated at 573 K/24 h, (c) 673 K/24 h, (d) 773 K/24 h, (e) 873 K/24 h and (f) 973 K/24 h.

CoSb상의 혼합상으로 분석되었다. Fig. 2(c)에서도 밝은 부분은 Sb로 나타났고, 어두운 부분은 δ-$CoSb_3$으로 분석되었다. Fig. 2(d)와 (e)에서 모두 δ-$CoSb_3$상이 확인되었지만, 열처리 온도가 상승함에 따라 기공과 균열이 증가하였다. Fig. 2(f)에서 δ-$CoSb_3$상이 γ-$CoSb_2$ 및 β-CoSb상으로 분해된 것을 확인할 수 있었다.

열처리 온도에 따른 미세경도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 773 K까지 열처리 온도가 상승함에 따라 미세경도가 점차 증가하였다. 이는 Sb가 β-CoSb 및 γ-$CoSb_2$와 반응하여 감소하고 δ-$CoSb_3$상으로 변태함에 따른 결과로 해석된다. 873 K에서 열처리한 시편의 상도 모두 δ-$CoSb_3$상으로 나타났지만, Fig. 3(e)와 같이 경도가 급격히 감소한 이유는 기공 및 균열의 증가로 인한 기계적 강도의 감소 때문으로 사료된다. Fig. 4는 열처리 온도에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다. 열처리전 시편과 573 K에서 열처리한 시편의 경우 약 6.1 g/cm^{3}의 낮은 밀도를 보였다. Fig. 2(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 미세조직은 기공이 없는 아주 건전한 조직을 보였으나, Sb상의 존재로 낮은 경도를 나타내었다. 그러나 열처리 온도를 673-773 K로 상승하면 약 6.5 g/cm^{3}로 상승하였으며, 이는 δ-$CoSb_3$로의 상변화에 기인한 결과이다. 한편 열처리 온도를 873 K 이상으로 상승하면 오히려 밀도가 약 6.2 g/cm^{3}로 감소하였으며, 이는 기공의 증가 및 상분해 때문으로 사료된다. 따라서 이상의 상분석, 미세조직 관찰, 경도 및 밀도 분석으로부터 밀폐유도용해에 의해 제조된 $CoSb_3$의 경우, 적정 열처리 온도는 773 K라

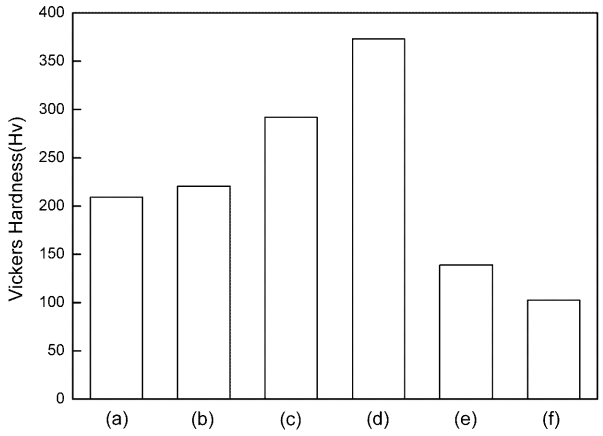

Fig. 3. Hardness variation of $CoSb_3$ prepared by EIM; (a) before heat treatment, (b) heat-treated at 573 K/24 h, (c) 673 K/24 h, (d) 773 K/24 h, (e) 873 K/24 h and (f) 973 K/24 h.

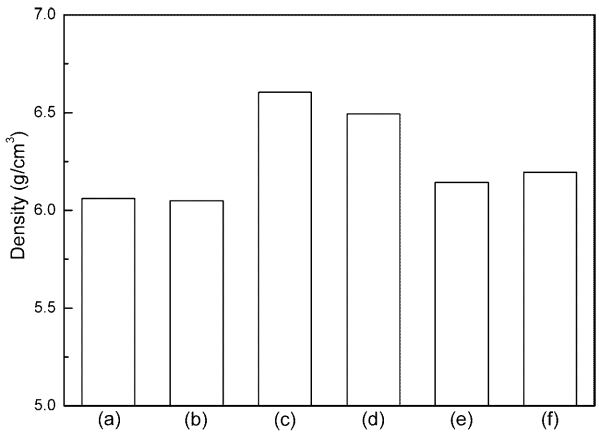

Fig. 4. Density variation of $CoSb_3$ prepared by EIM; (a) before heat treatment, (b) heat-treated at 573 K/24 h, (c) 673 K/24 h, (d) 773 K/24 h, (e) 873 K/24 h and (f) 973 K/24 h.

고 판단된다.

Fig. 5는 밀폐유도용해로 제조된 $CoSb_3$의 열분석 결과이다. 열처리전 시편의 경우 893.7 K에서 나타난 발열피크는 "L↔δ-$CoSb_3$+Sb"의 공정반응에 해당되고, 1137.4 K 및 1195.7 K에서 나타난 흡열피크는 각각 "γ-$CoSb_2$+L↔δ-$CoSb_3$" 및 "β-CoSb↔L=γ-$CoSb_2$"의 포정반응에 해당된다. Fig. 5(a)에서와 같이 열처리전 시편의 경우 상당량의 Sb가 잔류하였기 때문에 공정반응에 대한 피크가 관측되었지만, Fig. 5(b)와 (c)에서는 열처리에 의해 대부분 δ-$CoSb_3$로 상변태된 상태이기 때문에 공정반응에 대한 피크가 감지되지 않았다.

Fig. 6은 열처리한 $CoSb_3$ 시편의 측정온도에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타낸 것이다. 673K까지의 열처리 온도 상승에 의해 Seebeck 계수가 증가하였으며, 측정온도 구간에서 양(+)의 값을 갖는 p형 전도특성을 보였다. $CoSb_3$가 상온에서도 p형 전도특성을 나타낸다는 보고와 일치한다.[7] 그러나, 773 K 이상으로 열처리한 시편의 경우 상온에서 약 400 K까지 n형 전도특성을 나타내었고, 400 K 이상의 측정온도영역에서 p형 전도특성으로 천이되는 현상이 발생하였다. 상온영역에서 도핑하지 않은 $CoSb_3$가 n형 전도특성을 나타내는 주된 원인은, 첫째, 공정중 발생한 Sb의 결핍(휘발)과 둘째, 저순도 Co(Ni 함량이 450 ppm 이상)를 원료로 사용할 경우 주된 불순물인 Ni이 도너(donor)로 작용하여 과잉 전자를 생성하기 때문이다.[11] 그러나 본 연구에서는 고순도의 Co(Ni 함량이 66 ppm 이하)를 사용하였기 때문에 후자의 원인은 배제할 수 있으며, 따라서 열처리시 발생한 Sb의 휘발 때문으로 사료된다.[8] 773 K에서 열처리한 시편의 Seebeck 계수가 673 K에서 열처리한 시편의 Seebeck 계수보다 400 K 이상에서 월등히 큰 값을 나타내지만, 밀폐유도용해로 제조된 도핑하지 않은 $CoSb_3$를 p형 열전소재로서 응용하고자 할 경우 400 K 이하의 온도에서는 사용이 불가능하다. 따라서 773 K 이상의 온도에서 열처리한 시편과 같이 Seebeck 계수의 부호가 천이될 경우 열전소재로서 응용성이 없으며, 적절한 도펀트(dopant)의 첨가에 의해 p-type 또는 n-type으로의 전도특성에 대한 조절(최적화)이 요구된다. $CoSb_3$의 도핑에 대한 연구는 계속 진행중에 있다.[12,13]

Fig. 7은 열처리한 $CoSb_3$ 시편의 측정온도에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 873 K까지 상승하여 열처리한 시편의 경우, 열처리하지 않은 시편보다 전기비저항이 증가하였으며, 973 K에서 열처리한 시편의 전기비저항은 감소하였다. 이는 열처리에 의해 반도체상인

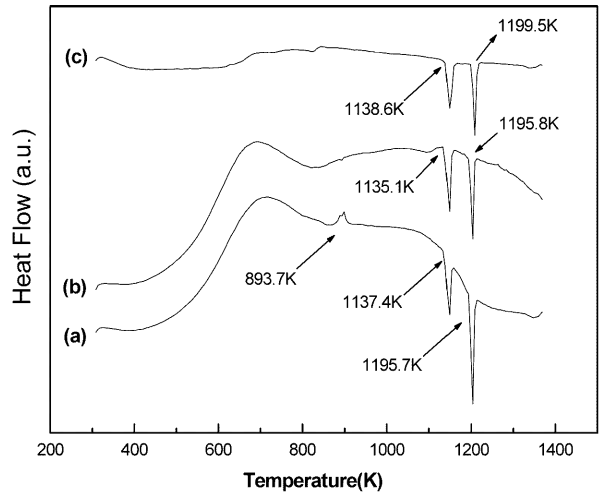

Fig. 5. DSC plots of $CoSb_3$ prepared by EIM; (a) before heat treatment, (b) heat-treated at 673 K/24 h and (c) 773 K/24 h.

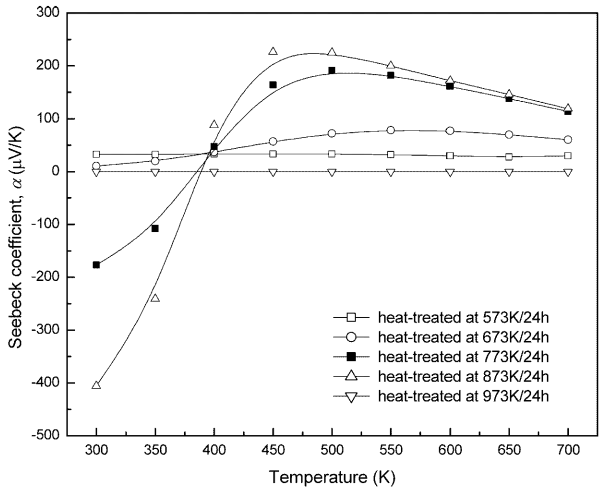

Fig. 6. Temperature dependence of Seebeck coefficient in $CoSb_3$ prepared by EIM with various heat treatment conditions.

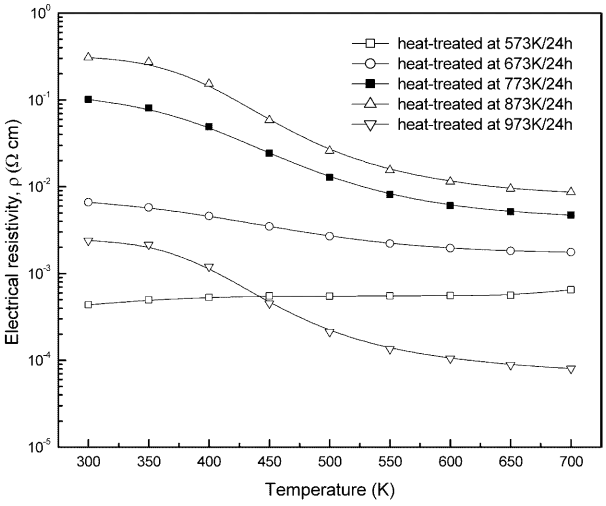

Fig. 7. Temperature dependence of electrical resistivity in $CoSb_3$ prepared by EIM with various heat treatment conditions.

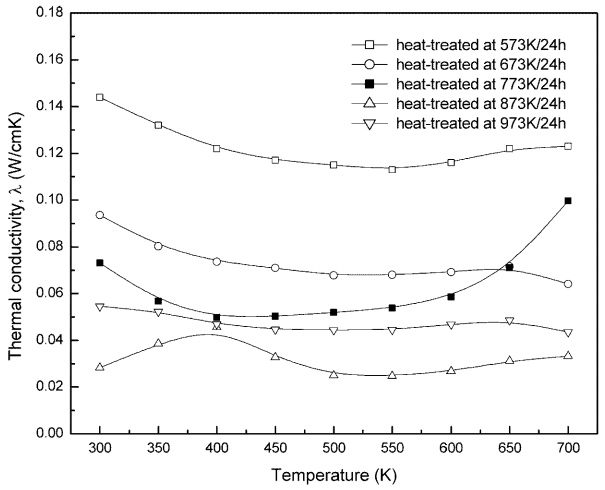

Fig. 8. Temperature dependence of thermal conductivity in $CoSb_3$ prepared by EIM with various heat treatment conditions.

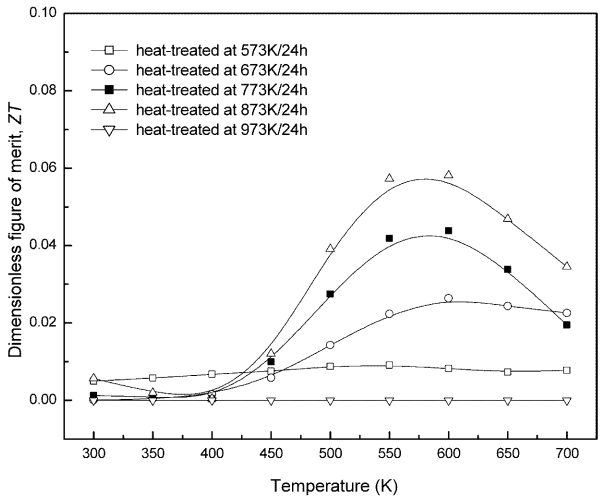

Fig. 9. Temperature dependence of dimensionless figure of merit in $CoSb_3$ prepared by EIM with various heat treatment conditions.

δ상으로 변태되었다가, 973 K에서의 열처리에 의해 β상(금속상)과 γ상(반도체상)으로 분해되었기 때문이다. 열처리하지 않은 시편의 경우 측정온도가 상승함에 따라 전기비저항이 약간 증가하는 금속성 전도특성을 보였다. 그러나 열처리한 시편의 경우 상온에서의 전기비저항이 급격히 증가하였으며, 측정온도가 상승함에 따라 전기비저항이 감소하는 반도체성 전도특성을 보였다.

Fig. 8은 열처리한 $CoSb_3$ 시편의 측정온도에 따른 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 상승함에 따라 열전도도가 현저히 낮아지는 것을 알 수 있으며, 이는 상분석 결과에서도 알 수 있듯이 열처리에 의해 금속 또는 반금속상이 반도체상인 δ-$CoSb_3$로 변태하였기 때문이다.

Fig. 9는 열처리한 $CoSb_3$ 시편의 측정온도에 따른 무차원 열전성능지수의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 600 K에서 최대의 성능지수를 나타내었고, δ-$CoSb_3$상으로 구성된 773-873 K에서 열처리한 시편의 경우 성능지수의 급격한 증가를 보였다. 873 K에서 열처리한 시편이 600 K의 측정온도에서 가장 높은 0.06의 성능지수를 보였으나, Seebeck 계수의 온도의존성(전도특성 천이현상) 그리고 조직학적 및 기계적 특성을 모두 고려할 때, 873 K 이상에서 열처리한 시편의 열전특성은 무의미하다고 판단되며, 종합적으로 평가할 때 밀폐유도용해로 제조된 $CoSb_3$의 경우 최적의 열처리 온도는 773 K 내외로 판단된다.

4. 결 론

밀폐유도용해로 2원계 skutterudite $CoSb_3$를 제조하여 열처리 조건에 따른 열전특성의 변화를 조사하였다. 열처리전 응고상태의 시편은 δ-$CoSb_3$상 이외에 γ-$CoSb_2$, β-CoSb 및 Sb가 혼재하였다. 그러나 773 K에서 24시간 진공열처리에 의해 모두 δ상으로 변태된 것을 확인할 수 있었다. δ-$CoSb_3$의 Seebeck 계수는 상온에서 400K까지 음(-)의 값을 갖는 n-type 전도특성을 나타내었고, 400K 이상의 측정온도 영역에서 p-type 전도특성으로 천이되는 현상이 발생하였다. 전기비저항의 경우 열처리 온도를 상승하면 상온에서의 전기비저항이 급격히 증가하였으며, 측정온도가 상승함에 따라 전기비저항이 감소하는 반도체성 전도특성을 보였다. 열처리 온도가 상승함에 따라 열전도도가 현저히 감소하였으며, 이는 상분석 결과에서도 알 수 있듯이 열처리에 의해 금속 또는 반금속상이 반도체상인 δ-$CoSb_3$로 변태하였기 때문이었다. 열처리에 의해 무차원 열전성능지수가 급격히 증가하였으며, 열전특성과 조직학적 및 기계적 특성을 종합적으로 고려할 때, 밀폐유도용해로 제조된 $CoSb_3$에 대한 최적의 열처리 온도는 773 K 내외로 판단된다. 추후 열전성능의 향상을 위해 도펀트 첨가에 대한 체계적인 연구가 요망된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지역대학우수과학자 지원사업(과제번호 D00427)과 산업자원부의 지역혁신센터 사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky, Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics, 40 (1994).
2. G. S. Nolas, D. T. Morelli and T. M. Tritt, Ann. Rev. Mater. Sci., **29**, 89 (1999).

3. D. T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevski, J. Vandersande, B. Chen and C. Uher, Phys. Rev., **B51**, 9622 (1995).
4. 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).
5. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, J. Appl. Phys., **80**, 4442 (1996).
6. H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara and H. Tashiro, J. Appl. Phys., **86**, 3780 (1999).
7. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics, **58** (1994).
8. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, J. Appl. Phys., **78**, 1013 (1995).
9. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, J. Alloys & Comp., **375**, 193 (2001).
10. G. A. Slack and V. G. Tsoukala, J. Appl. Phys., **76**, 1665 (1994).
11. S. Katsuyama, M. Watanabe, M. Kuroki, T. Maehata and M. Ito, J. Appl. Phys., **93**, 2758 (2003).
12. I.-H. Kim, M.-J. Kim, H.-M. Choi, S.-W. You, K.-W. Jang, J.-I. Lee and S.-C. Ur, Mater. Sci. Forum (2006, submitted).
13. J.-B. Park, S.-W. You, K.-W. Cho, K.-W. Jang, J.-I. Lee, S.-C. Ur and I.-H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **15**(2), 89 (2005).