

밀폐유도용해로 제조한 $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ 의 열전특성

김미정 · 심우섭 · 어순철 · 김일호[†]

충주대학교 신소재공학부와/친환경 에너지 변환·지상소재 및 부품개발 연구센터

Thermoelectric Properties of $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ Prepared by Encapsulated Induction Melting

Mi-Jung Kim, Woo-Seop Shim, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University,
123 Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2006년 5월 22일 접수, 2006년 7월 3일 최종수정본 접수)

Abstract Te-doped CoSb_3 was prepared by the encapsulated induction melting, and its doping effects on the thermoelectric properties were investigated. Single phase $\delta\text{-CoSb}_3$ was successfully obtained by the subsequent annealing at 773 K for 24 hrs. Tellurium atoms acted as electron donors by substituting antimony atoms. Thermoelectric properties were remarkably improved by the appropriate doping. Dimensionless figure of merit was obtained to be 0.83 at 700K for the $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ specimen.

Key words thermoelectric, skutterudite, doping, induction melting.

1. 서 론

PGEC(phonon-glass and electron-crystal) 개념¹⁾이 적용 가능한 CoSb_3 계 skutterudite는 우수한 열전특성이 기대되어 많은 연구가 진행되고 있다.²⁻⁴⁾ CoSb_3 는 도핑과 운전자 농도의 최적화에 의해 열전 빈도체상이 될 수 있다. 진성 CoSb_3 는 p-type 전도특성을 나타내지만, 2원계 CoSb_3 가 불순물, 상변화, 비화학량론적 조성 등에 의해 상온에서 n-type 전도특성을 나타낸다는 보고가 있다.^{3,5)} CoSb_3 는 운전자 이동도가 크고 Seebeck 계수가 큰에도 불구하고 열전재료로서 응용하기 곤란하다. 그 이유는 열전도도가 0.1 W/cmK 정도로 열전재료로서는 매우 높아 부차원 열전성능지수(dimensionless figure of merit, ZT)가 0.1 이하로 매우 작기 때문이다. 따라서 CoSb_3 의 열전도도를 감소시키려는 연구가 진행되고 있다.

Co 또는 Sb와 원자크가 다른 원자를 도핑을 하거나 3원계 또는 4원계 skutterudite 고용체를 형성하여 열전특성의 향상을 기대할 수 있다.⁶⁾ 도펀트에 의한 Co 또는 Sb의 치환(고용)은 전자구조와 전기적 특성, 특히 전자 운반자의 유효질량에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 또한 도핑은 불순물에 의한 격자산란(phonon scattering)을 증가시켜 격자 열전도도에 영향을 미칠 수 있다.⁷⁾ CoSb_3 의 열전특성에 미치는 도핑효과에 대한 체계적인 연구결

과는 많지 않다. n-type CoSb_3 의 열전특성에 관한 연구 결과는 몇몇 보고되고 있지만,^{8,9)} 전자기동특성과 열전특성에 미치는 불순물의 영향도 아직 중요한 해결과제로 남아있다. Te은 CoSb_3 의 Sb원자와 치환하여 잉여의 전자를 공급하는 도너(n-type 도펀트)로 작용하리라 예측된다. 본 연구에서는 밀폐유도용해로 Te을 도핑한 CoSb_3 화합물을 제조하였고, 열전특성에 미치는 도핑효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

밀폐유도용해(EIM: encapsulated induction melting)로 Te을 도핑한 CoSb_3 화합물 ($\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$; $y=0, 0.003, 0.005, 0.05, 0.1, 0.2$ 및 0.3)을 제조하였다. 원소 상태의 Co(순도 99.95%, CERAC), Sb(순도 99.999%, CERAC)와 Te(순도 99.99%, CERAC)을 석영관에 상입하여 진공상태에서 밀봉한 후, 7 kW/40 kHz의 고주파 전력으로 유도용해하였다. 밀폐유도용해로 제조된 잉곳의 크기는 10 mm(직경)×30 mm(길이)이었다. 용해한 시편을 773 K에서 24시간 진공열처리된 후 원하는 열전상인 $\delta\text{-CoSb}_3$ 로의 상변화(재결정) 및 도펀트의 활성화를 유도하였다. 시편의 상변화를 조사하기 위해 Cu K α (40 kV, 30 mA) 방사선을 이용한 X-선 회절기(XRD: X-Ray Diffractometer, Rigaku RINT 2000)와 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope, Hitachi S2400) 및 에너지분산 분광기(EDS: Energy Dispersive Spectrometer,

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

KeveX 3866-0718)를 이용하였다. 300 K에서 700 K까지의 온도범위에서 열전특성의 대표적 파라미터인 Seebeck 계수(α), 전기비저항(ρ) 및 열전도도(λ)를 측정하여, 열전성능지수($Z = \alpha^2 \rho^{-1} \lambda^{-1}$)를 평가하였다. 또한 Te 도핑에 따른 열전특성과 온도 의존성을 조사하였다. 밀폐유도용해한 잉곳을 $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ 의 크기로 절단하여 Seebeck 계수와 전기비저항을 측정하였고, 10 mm(직경) \times 1 mm(두께)의 크기로 절단하여 열전도도를 측정하였다. 온도 미분법과 DC 4점 단자법(Ulvac-Riko ZEM2-M8)을 사용하여 Seebeck 계수와 전기비저항을 측정하였다. 레이저 플래쉬 방법(Ulvac-Riko TC7000)으로 측정된 열확산도(D)와 비열(C_p) 및 밀도(d)와의 관계식으로부터 열전도도($\lambda = dC_p D$)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 밀폐유도용해와 후속 열처리를 한 $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ 에 대하여 XRD로 상분석한 결과이다. 열처리 전 용해상태의 시편에서는 $\delta\text{-CoSb}_3$ 상 이외에 $\beta\text{-CoSb}$, $\gamma\text{-CoSb}_2$ 및 Sb 원소가 혼재하였다. 그러나 773 K에서 24시간 진공열처리를 통해 단상의 $\delta\text{-CoSb}_3$ 로 변태하였다.¹⁰⁾ Te의 함량(y)을 증가시켜 $y=0.3$ 까지 도핑한 시편에서도(상 이외에 제2상이 검출되지 않았으며, 이는 모든 Te 원자가 Sb 원자와 치환되었고, Sb에 대한 Te의 고용한계가 $y > 0.3$ 임을 의미한다. 그러나 Wojciechowski⁶⁾는 열간압축성형한 $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ 에서 $y=0.3$ 일 때 제2상에 대한 X-선 회절 피크를 발견하였으며, Te의 용해도는 7.5%($y=0.3$)보다 낮다는 보고를 하였다.

Fig. 2는 밀폐유도용해한 $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ 의 미세조직의 변화를 관찰한 것이다. 열처리 전의 시편에서는 기공과 균열이 없는 건전한 미세조직을 얻었으나, 열처리에 의해

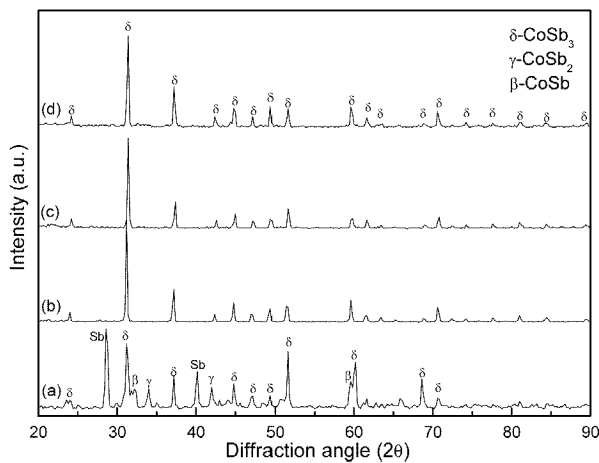


Fig. 1. Phase identifications for the EIMed and annealed $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$; (a) $y=0$ before annealing, (b) $y=0$, (c) $y=0.2$ and (d) $y=0.3$.

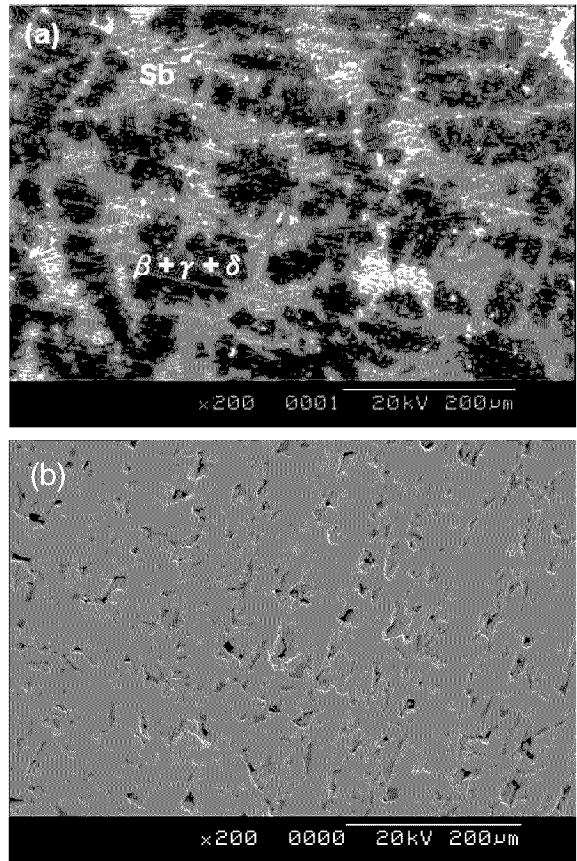


Fig. 2. Microstructures of the EIMed (a) CoSb_3 before annealing and (b) $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ after annealing.

모두 $\delta\text{-CoSb}_3$ 상으로 변태한 시편에서는 기공이 발생하였다. EDS로 원소분석을 한 결과와 XRD로 상분석한 결과를 토대로 Fig. 2(a)의 밝은 부분은 Sb이며, 어두운 부분은 $\beta\text{-CoSb}$, $\gamma\text{-CoSb}_2$ 및 $\delta\text{-CoSb}_3$ 의 혼합상으로 분석되었다. 그러나 $y=0.3$ 인 시편의 경우까지도 후속 열처리를 통하여 모두 $\delta\text{-CoSb}_3$ 의 균질한 시편을 얻을 수 있었다. 대표적으로 Fig. 2(b)는 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 시편에 대하여 열처리 후 미세조직을 나타낸 것이다.

Fig. 3은 측정온도와 Te 도핑량에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 경우 전자 이동도보다 정공 이동도가 더 크기 때문에 p-type 전도성을 보인다고 보고되고 있지만,³⁾ 본 연구에서는 도핑하지 않은 CoSb_3 의 Seebeck 계수가 상온에서 음(-)의 값을 갖는 n-type 전도성을 나타내었으며, 400 K 근처에서 양(+)의 값으로 천이하였다. 상온에서 n-type 전도특성을 보이는 이유는 전도대(conduction band)에 전자가 증가하기 때문으로 판단된다. 또한 화학량론 조성에서 Sb의 결핍이 도너(donor)로 작용할 수 있다.⁵⁾ 한편 400 K 이상에서 전도형태가 p-type으로 천이하는 이유는 온도가 상승할수록 진성전도(intrinsic conduction)가 증가하여

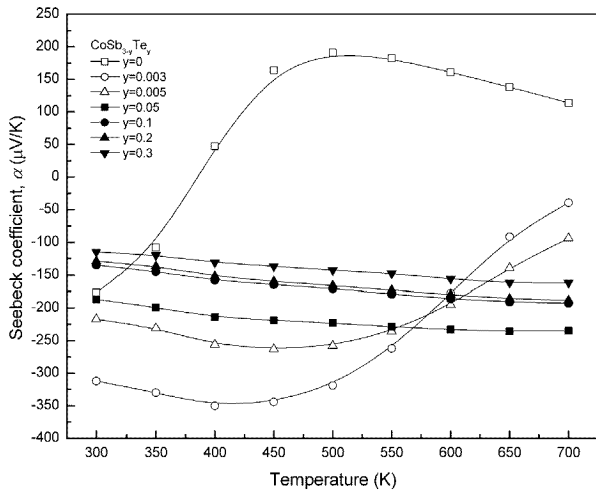


Fig. 3. Seebeck coefficient of the EIMed $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$.

정공의 생성이 증가하기 때문이다. 그러나 Te을 도핑한 CoSb_3 는 모든 측정범위 온도에서 n-type 전도성을 나타내었다. 이는 Te원자가 Sb원자와 성공적으로 치환되어 도너로 작용한 결과이다. Te과 Sb의 전자배열은 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2p^4$ 와 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2p^3$ 이다. 만약 하나의 Te원자가 하나의 Co원자와 치환되면 5p 궤도에서 한 개의 잉여전자를 발생시켜 전하 운반자로 활동할 수 있다. $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ 에서 $y=0.003\sim 0.05$ 일 경우 Seebeck 계수의 절대값은 도핑하지 않은 CoSb_3 와 비교하였을 때 높은 값을 나타내었다. 그러나 Te 도핑량이 증가할수록 Seebeck 계수의 절대값은 감소하였다. 이는 Te 도핑에 의한 전자농도의 증가로 해석되며, 전자이동특성(electronic transport properties)에 관한 후속 연구가 진행중이다.

Fig. 4는 측정온도와 Te 도핑량에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 전기비

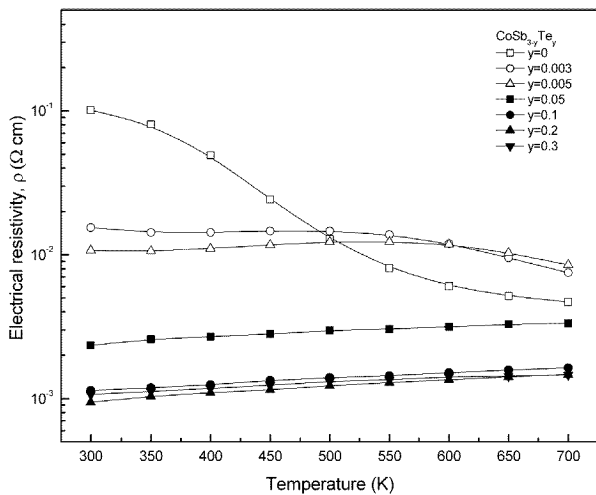


Fig. 4. Electrical resistivity of the EIMed $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$.

저항은 상온에서 $10^{-1}\Omega\text{cm}$ 로 매우 높은 값을 나타내었지만 온도가 상승함에 따라 감소하는 전형적인 비축퇴 반도체 거동을 보였다. Te을 도핑함에 의해 상온 전기비저항이 매우 감소하였으며, 도핑량이 증가할수록 전기비저항의 감소량이 증가하였다. 이는 Te이 Sb와 치환되어 도펀트로서 성공적으로 작용함을 의미한다. $y\geq 0.05$ 로 Te을 도핑한 CoSb_3 의 전기비저항은 온도와 거의 독립적이었으며, 축퇴 반도체 거동을 보였다. 도핑한 CoSb_3 skutterudite의 전기전도도가 전하 운반자 산란(charge carrier scattering)에 의해 온도에 독립적이라고 보고 한 Wojciechowski의 연구결과와 일치한다.^{6,7)}

Fig. 5는 Te을 도핑한 CoSb_3 의 온도에 따른 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 열전도도는 상온에서 0.11 W/cmK 이었고, 700 K에서 0.08 W/cmK 로 감소하였다. Te을 도핑함에 의해 열전도도가 현저히 감소하였다. 도펀트는 운반자의 생성으로 인해 전자 열전도도(electronic thermal conductivity)를 증가시키지만, 포논(phonon)의 산란인자로 작용하여 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 감소시키는 요인으로 작용할 수 있다. 총 열전도도에 미치는 전자 열전도도 및 격자 열전도도의 기여도(성분)는 Wiedemann-Franz 법칙으로 나눌 수가 있다. CoSb_3 계 skutterudite의 열전도도에 미치는 전자 열전도도의 성분은 비교적 작으며 주로 격자 열전도도의 성분이 지배적이다. 따라서 CoSb_3 계 skutterudite에 도핑을 하여도 운반자 농도증가에 의한 전자 열전도도의 증가량보다 도펀트와 격자의 산란(impurity-phonon scattering) 증가에 의한 격자 열전도도의 감소량이 우세하여, 도핑에 의해 CoSb_3 의 열전도도가 감소할 수 있다. 본 연구의 결과에서도 Te의 도핑에 의해 열전도도가 현저히 감소하였고, 이에 대한 상세한 결과는 운반자 농도 및 이동도의 전자이동특성 분석결과와 함께 추

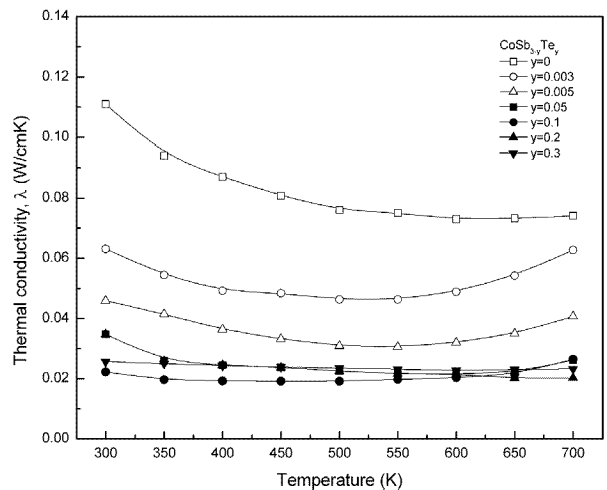


Fig. 5. Thermal conductivity of the EIMed $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$.

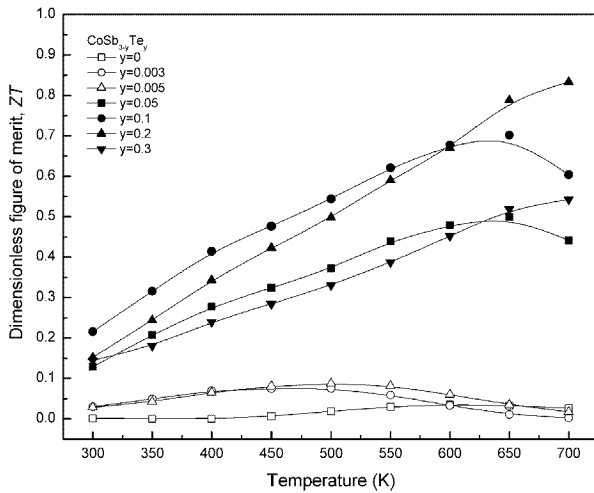


Fig. 6. Dimensionless figure of merit (ZT) of the EIMed $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$.

후 보고될 예정이다. Caillat 등은 CoSb_3 의 전자이동특성에 미치는 도핑의 영향을 조사한 바 있으며, 열전도도가 감소하는 이유를 격자(포논) 산란에 의한 것으로 해석하였다.²⁾ 본 연구에서 제조한 $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ 의 열전도도는 $y=0.2$ 인 시편의 경우 700 K에서 0.02 W/cmK으로 최소값을 나타내었다.

Fig. 3, 4 및 5에서 측정된 열전 파라미터로부터 부차원 성능지수(ZT)를 평가하여 Fig. 6에 나타내었다. ZT는 열전재료의 성능을 종합적으로 평가하는 기준이 되는 값으로, ZT가 클수록 우수한 열전재료를 의미한다. Te의 도핑에 의해 ZT가 매우 향상되었으며, $y=0.2$ 일 때 700 K의 고온에서 최대의 성능을 보였다. 그러나 $y=0.3$ 으로 더욱 도핑하면 오히려 ZT가 감소하였다. 이는 과도한 도핑으로 Seebeck 계수의 감소 및 열전도도의 상승 때문이다. $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 시편의 경우 700 K일 때 $ZT=0.83$ 으로 최대값을 나타내었으며, 이 값에 충진하지 않고 도핑한 (unfilled/doped) CoSb_3 에 대하여 보고된 값보다 큰 값이다. 따라서 CoSb_3 skutterudite에 있어서 Te은 효과적인 n-type 도펀트라고 판단된다.

4. 결 론

밀폐유도용해로 Te을 도핑한 CoSb_3 skutterudite를 제

조하여 열전특성을 평가하였다. 773 K에서 24시간의 고속 진공열처리에 의해 단상의 $\delta\text{-CoSb}_3$ 를 성공적으로 합성하였다. 제2상은 검출되지 않았으며, 이는 Sb 격자에 Te원자가 잘 치환되어 들어갔음을 의미한다. Te을 도핑한 시편의 Seebeck 계수는 음의 값을 보이는 n-type 전도특성을 보였으며, 이는 Te원자가 Sb원자와 치환되어 도너로서 작용하였기 때문이다. Te 도핑량이 증가할수록 전기비저항과 열전도도가 감소하여, 결국 열전성능지수가 Te 도핑으로 인해 매우 향상되었고, 본 연구에서 밀폐유도용해로 제조한 $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ skutterudite의 최적 조성은 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 로 나타났다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. G. A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D.M. Rowe, Boca Raton, FL, CRC Press, p.407 (1995).
2. T. Caillat, A. Borshchevsky and J.-P. Fleurial, J. Appl. Phys., **80**, 4442 (1996).
3. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, J. Appl. Phys., **78**, 1013 (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. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, J. Alloys & Comp., **375**, 193 (2001).
6. K. T. Wojciechowski, Mater. Res. Bull., **37**, 2023 (2002).
7. K. T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, J. Alloys & Comp., **361**, 19 (2003).
8. P. Feschotte and D. Lorin, J. Less-Common Metals, **155**, 255 (1989).
9. Y. Nakamoto, K. Tanaka and T. Koyanagi, Proc. 17th Intl. Conf. Thermoelectrics, 302 (1998).
10. S.-W. You, J.-Y. Jung, S.-C. Ur and I.-H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **16(5)**, 312 (2006).