

열간압축성형으로 제조한 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 열전특성

박관호 · 어순철 · 김일호[†]

충주대학교 신소재공학과/신환경 에너지 변환·지상소재 및 부품개발 연구센터

Thermoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ Prepared by Hot Pressing

Kwan-Ho Park, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University

(2006년 6월 16일 접수, 2006년 7월 6일 최종수정본 접수)

Abstract The hot pressing was employed to prepare Fe-doped CoSb_3 skutterudites and their thermoelectric properties were investigated. Single phase $\delta\text{-CoSb}_3$ was successfully obtained by the hot pressing under 60 MPa at 773 K for 2 hrs. Iron atoms acted as electron acceptors by substituting cobalt atoms. Thermoelectric properties were remarkably improved by the appropriate doping. $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sb}_3$ was found as an optimum composition for the best thermoelectric property in this work.

Key words thermoelectric, skutterudite, doping, hot pressing.

1. 서 론

최근 열전 특성은 유리(미정질)와 같은 전기적 특성은 결정질과 같은 특성을 보이는 PGEC(phonon-glass and electron-crystal)¹⁾ 개념을 도입하여 열전신소재를 개발하려는 연구가 진행되고 있다. Skutterudite는 PGEC 개념을 만족시킬 수 있는 가능성이 있어 이에 대한 많은 연구결과가 보고되고 있다.^{2,3)} CoSb_3 는 skutterudite 구조의 재료 중에서 우수한 열전특성이 기대되며 도핑(doping)에 의해 반도체 상의 생성 및 운반자 농도의 조절이 가능하다. 도핑하지 않은 진성 CoSb_3 는 p-type 전도성을 나타내지만 운반자 농도, 상변화, 잔류 불순물 등으로 인해 상온에서 n-type의 전도성을 나타낸다는 보고가 있다.⁴⁾ 진성 CoSb_3 는 운반자 농도가 낮아 전기미지함이 크고, 또한 운반자 이동도가 높아 열전도도가 크기 때문에 열전 재료로서 응용 할 수 없다.

열전재료의 선택에 있어서 전기적 특성과 열전 특성 사이의 관계를 아는 것이 매우 중요하다. 그러나 CoSb_3 의 열전 특성에 미치는 도핑효과에 관한 연구는 많지 않다. 도펀트(dopant)에 의한 Co 또는 Sb의 치환(교용)은 전자 구조와 전기적 특성에 영향을 주고, 운반자의 유효질량에 상당한 변화를 줄 수 있다. 또한 도펀트가 격자 산란 중심으로 작용하여 격자 열전도도에 영향을 미칠 수 있다.⁵⁾ CoSb_3 에 대하여 몇가지 종류의 도펀트 첨가에 대한 연구결과가 보고 되었지만,^{6,7)} 열전 특성에 미치는 도

핑효과에 관한 연구는 아직까지 중요한 해결 과제이다. 열전재료로서 바람직한 $\delta\text{-CoSb}_3$ 상을 단일 제조공정으로 합성하는 것은 매우 어렵다. CoSb_3 는 복잡하고 반응이 느린 상변화(포징반응) 과정을 거치고 낮은 온도에서는 화학적으로 안정하지만 고온에선 Sb의 휘발이 우려되기 때문이다. 본 연구에서는 밀폐유도용해로 합성한 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 모합금 분말을 열간압축성형하여 열전특성에 미치는 도핑효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

성분 원소의 휘발을 방지하고 균질한 합성을 위해 널리 사용되는 밀폐유도용해(EIM: encapsulated induction melting)를 사용하여 Fe가 첨가된 skutterudite CoSb_3 ($\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$; x=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 및 0.5) 모합금을 제조하였다. 원소 상태의 Co(순도 99.95%, CERAC), Fe(순도 99.95%, CERAC)와 Sb(순도 99.999%, CERAC)를 내경 10 mm 석영관에 상입 후 진공상태에서 밀봉하였고, 이를 7kW의 전력과 40kHz의 주파수로 1시간 유도용해하였다. 상의 균질화와 상변화 및 도펀트의 활성화 등을 유도하기 위해 773 K에서 24시간 동안 진공 열처리하였다. Ar 분위기의 클러브 박스 안에서 분쇄한 후 -325 mesh의 분말로 분급하였다. 내경이 10mm인 원통형 초합금 균형안에 분말을 넣고 773 K의 온도에서 60 MPa의 압력으로 2시간 동안 열간압축을 실시하였다.

열간압축 시편의 상변화를 고분해능 X-선 회절기(HRHRD: Rigaku DMAX2500VPC)를 사용하여 조사하

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

였고, 이때 Cu K α (40 kV, 200 mA) 타겟을 사용하였다. 전계방사형 주사현미경(FESEM: Jeol JSM-6700)과 에너지 분산 분광기(EDS, Kevex 3866-0718)를 이용하여 미세조직과 성분을 분석하였다. 300-700 K 온도 범위에서 Seebeck 계수와 전기비저항 그리고 열전도도를 측정하여 열전 성능지수를 구하였고, 열전 특성에 미치는 도핑효과와 온도 의존성을 조사하였다. 열간압축 성형된 시편을 $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ 의 크기로 절단하여 Seebeck 계수와 전기비저항을 측정하였고, $\phi 10 \times 1 \text{ mm}$ 의 원판으로 절단하여 열전도도를 측정하였다. Seebeck 계수와 전기비저항은 각각 미분법과 DC 4단자법을 사용하여 측정하였다(Ulvac-Riko ZEM2-M8). 열전도도는 열확산도와 비열 그리고 밀도를 측정하여 레이저 플래쉬법(Ulvac-Riko TC7000)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열간압축성형한 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 XRD 상분석 결과이다. $x=0\sim 0.2$ 까지의 시편에서는 단일 상인 $\delta\text{-CoSb}_3$ 가 검출되었지만, $x=0.3$ 이상일 때는 FeSb_2 와 Sb 로 분해된 것을 알 수 있었다. 이는 CoSb_3 격자 내에서 Fe 가 Co 를 $x=0.3$ 미만으로 치환한다는 것을 의미한다. 이는 Katsuyama 등이 열간압축성형한 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 연구 결과와 유사한 결과이다.⁸⁾

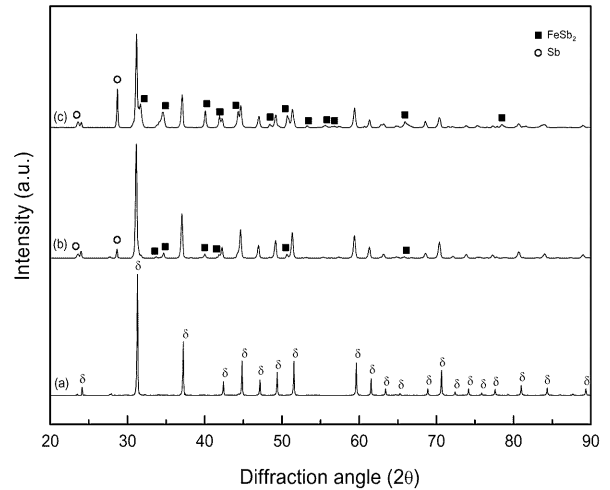


Fig. 1. Phase identifications for hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$; (a) $x=0$, (b) $x=0.3$ and (c) $x=0.4$.

Fig. 2는 열간압축성형된 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 미세조직을 나타낸 것으로, 기공과 균열이 거의 없는 매우 견고하고 조밀한 미세조직을 보이고 있다. x 가 0.3 이하인 조성에서는 균질한 시편을 얻었지만 $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Sb}_3$ 시편의 경우 다량의 제2상(FeSb_2 , 및 Sb)이 관찰되었다. 이것은 Fig. 1의 XRD 상분석과 일치하는 결과이다.

Fig. 3은 Fe 도핑량에 따른 Seebeck 계수의 온도의

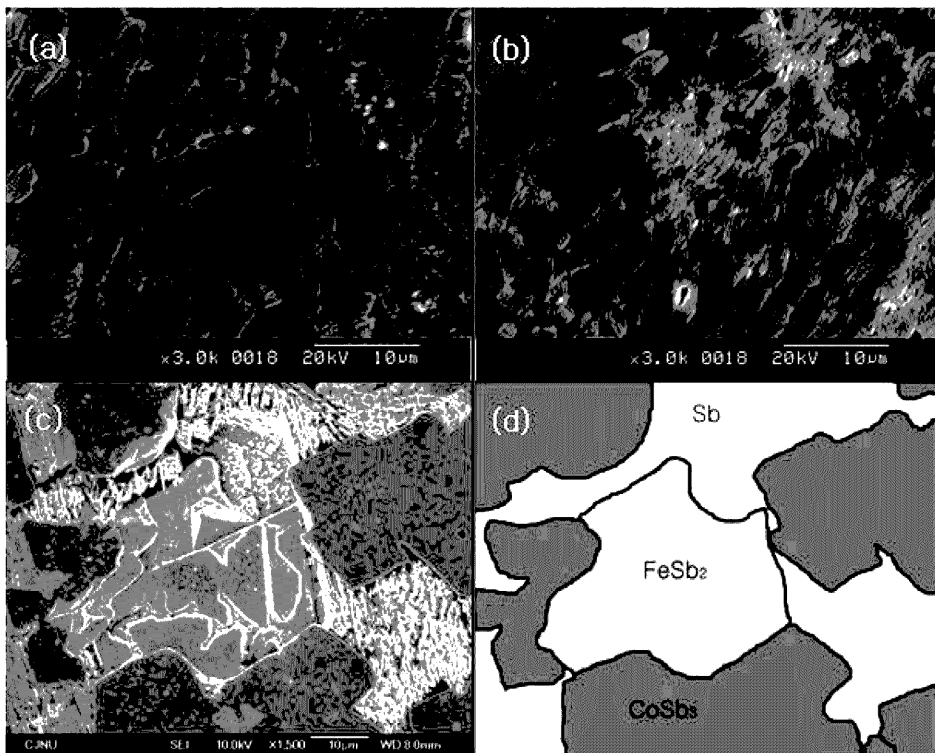


Fig. 2. Microstructures of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$; (a) $x=0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.4$ and (d) schematic view of the (c).

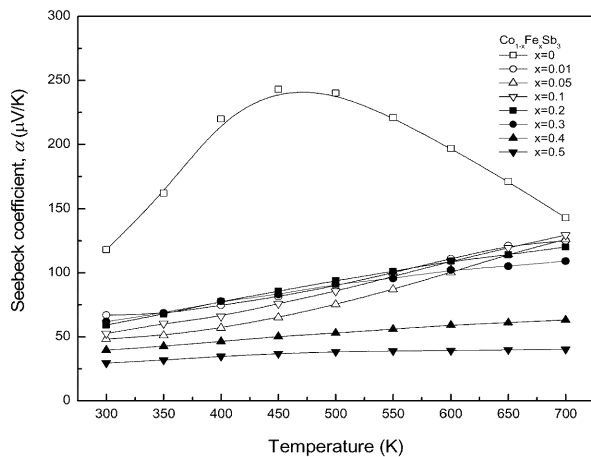


Fig. 3. Seebeck coefficient of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$.

존성을 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 는 양(+)의 Seebeck 계수 값을 보였으며, 이는 전자 이동도보다 정공 이동도가 훨씬 크기 때문에 p-type 전도성을 띠는 것을 의미한다. 즉 정공의 유효질량이 전자의 유효질량보다 훨씬 작기 때문이다. Fe를 도핑한 CoSb_3 는 측정된 모든 온도 영역에서 p-type 전도성을 나타내었으며, 이는 Fe원자가 Co원자와 치환하여 전자 억셉터로 작용하였기 때문이다. Fe와 Co의 전자배열은 각각, $[\text{Ar}]3d^64s^2$ 와 $[\text{Ar}]3d^74s^2$ 이다. 만약, Fe원자와 Co원자가 1:1로 치환되면, 잉여의 정공이 발생하여 전기전도에 기여할 수 있다. Fe의 도핑에 의해 Seebeck 계수가 상당히 감소되었으며 Fe의 도핑량이 증가할수록 더욱 감소하는 경향을 보였다. 온도가 상승할수록 Seebeck 계수가 증가하였으며, $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sb}_3$ 시편의 경우 700 K에서 $109 \mu\text{V}/\text{K}$ 를 나타내었다.

Fig. 4는 Fe 도핑량에 따른 전기비저항의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 상온 전기비저항은 $\text{high-}10^2 \Omega\text{cm}$ 로 매우 높았지만 온도가 올라감에 따

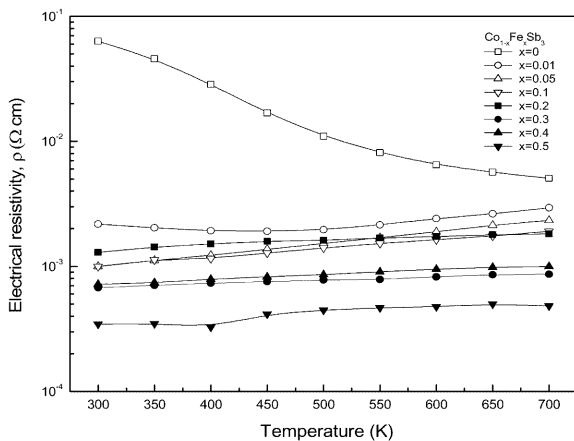


Fig. 4. Electrical resistivity of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$.

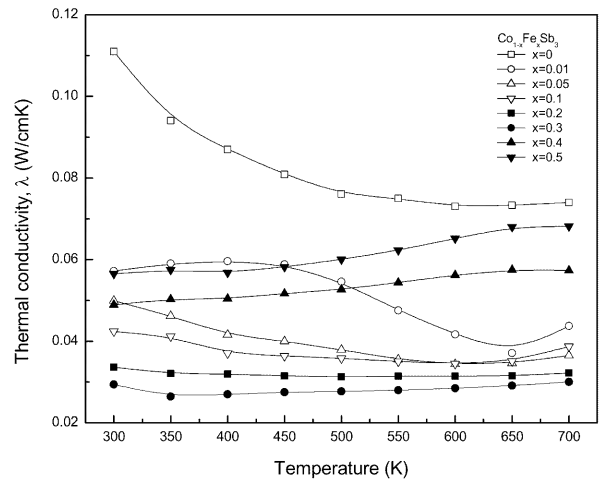


Fig. 5. Thermal conductivity of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$.

라 상당히 감소하는 반도체성 전기 전도특성을 보였다. 그러나 Fe가 도핑된 CoSb_3 의 전기비저항은 $\text{mid-}10^{-4} \Omega\text{cm}$ 에서 $\text{low-}10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 범위로 감소하였으며, Fe의 도핑량이 증가하면 전기 비저항의 온도 의존성이 작아진다는 결과와 일치한다.⁸⁾ 또한 773 K에서 24시간의 열처리에 의해 CoSb_3 skutterudite 구조에서 도펀트 원소(Fe)가 활성화되어 억셉터로 작용한다는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 Fe가 도핑된 CoSb_3 의 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 상온 열전도도는 $0.11 \text{ W}/\text{cmK}$ 이었고, 온도가 상승함에 따라 감소하여 700 K에서 $0.07 \text{ W}/\text{cmK}$ 로 감소하였다. Fe 도핑에 의해 열전도도가 급격히 감소하였으며 $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sb}_3$ 시편의 경우 측정 온도영역에서 열전도도가 현저히 감소하여 $0.025 \text{ W}/\text{cmK}$ 의 최소값을 보였다. Fe 도핑에 의해 열전도도가 감소하는 이유는 도펀트의 격자(포논)산란으로 인해 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)의 감소 때문으로 사료된다. 그러나 $x=0.3$ 시편보다 $x \geq 0.4$ 시편의 경우 높은 열전도도를 보이는 이유는, 금속성의 FeSb_2 와 반금속성의 Sb와 같은 제2상들의 양이 증가하여 전자 열전도도(electronic thermal conductivity)의 기여가 증가하기 때문이다. 도펀트가 열전도도에 미치는 격자 및 전자 열전도도의 영향에 대한 후속 연구가 진행중에 있다.

Fig. 6은 무차원 열전성능지수(ZT)의 온도 의존성을 나타낸 것이다. Fe 도핑에 의해 ZT가 상승되었으며, 온도가 상승할수록 ZT도 증가하였다. $x=0.3$ 까지 도핑한 시편의 경우 ZT가 증가하였지만, $x \geq 0.4$ 인 시편의 경우 오히려 ZT가 감소하였다. 이는 Seebeck 계수의 감소와 전기비저항의 증가 및 열전도도의 증가 때문이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 최대 ZT값은 600 K에서 0.05이었고, $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sb}_3$ 시편의 경우 700 K에서 0.32의 최대 ZT값을 보였으며, 700 K 이상에서 더욱 증가할 수 있으리라

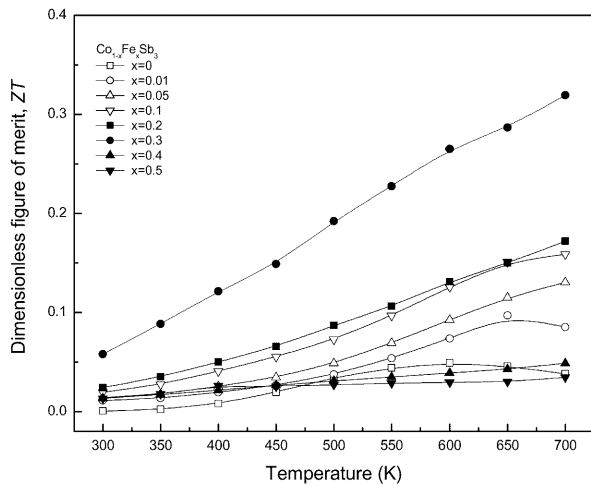


Fig. 6. Dimensionless figure of merit of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$.

예측된다.

4. 결 론

열간압축성형으로 제조된 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 열전특성을 조사하였다. 773 K에서 2시간 열간압축성형에 의해 단상의 $\delta\text{-CoSb}_3$ 를 성공적으로 합성하였다. 그러나 $x \geq 0.3$ 일 때 CoSb_3 내 고용된 Fe가 FeSb_2 와 Sb로 분해되었다. Fe 원자는 Co 원자와 치환(고용)되어 역셉터 도펀트로 작용하였으며 양의 Seebeck 계수 및 p-type 전도특성을 나타내었다. Fe 도핑량이 증가함에 따라 전기비저항과 열전도도가 감소하였으며, 무차원 열전성능지수의 평가로부터

본 연구에서 선택한 조성범위 내에서 열전특성이 가장 우수한 최적의 조성은 $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sb}_3$ 라고 판단된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. G. A. Slack and V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1665 (1994).
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. T. Caillat, A. Borshechsky and J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4442 (1996).
4. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, *J. Alloys & Comp.*, **375**, 193 (2001).
5. K.T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, *J. Alloys & Comp.*, **361**, 19 (2003).
6. I.-H. Kim, K.-H. Park, D.-W. Koh, S.-W. You and S.-C. Ur, *Sol. Sta. Phen.* (2006, submitted).
7. S. Katsuyama, M. Watanabe, M. Kuroki, T. Maehata and M. Ito, *J. Appl. Phys.*, **93**(5), 2758 (2003).
8. S. Katsuyama, Y. Shichijo, M. Ito, K. Majima and H. Nagai, *J. Appl. Phys.*, **84**(12), 6708 (1998).
9. K. Matsubara, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Anno, H. Shimuzu and T. Koyanagi, *Proc. 15th Intl. Conf. Thermoelectrics*, **96** (1996).