

고주파 진공유도로로 제작한 Fe-Si계 합금의 열전변환특성

박형진 · 배철훈
인천대학교 공과대학 재료공학과
(2000년 1월 12일 접수)

The Thermoelectric Properties of Fe-Si Alloys Prepared by RF Induction Furnace

Hyung-Jin Park and Chul-Hoon Pai

Department of Material Science and Engineering, University of Incheon, Incheon, 402-749, Korea
(Received January 12, 2000)

초 록

고주파 진공유도로로 제작한 Fe-Si계 반도체의 열전변환물성에 관해 연구하였으며, 열전변환물성 비교를 위해 상용 FeSi₂를 이용하였다. 소결 및 열처리조건에 관한 실험의 경우 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도가 증가하였고, 금속상(ϵ -FeSi, α -Fe₂Si₅)으로부터 반도체상(β -FeSi₂)으로의 전이가 효과적으로 일어났다. 100시간 열처리하여도 ϵ -FeSi상은 잔존하였다. 합성 FeSi_{1.95}~FeSi_{2.05} 시료의 경우, 화학양론비적 조성인 FeSi₂에 근접할수록 열전물성이 우수하였다. 모든 시료에서 도전율은 온도가 증가함에 따라 증가하는 전형적인 반도체적 경향을 보였으며 약 700 K이상에서 intrinsic 전도를 나타내었고 활성화에너지는 0.46 eV이었다. 무침기임에도 불구하고 모든 시료의 Seebeck 계수는 Si 공극 생성에 의해 p-type 경향을 나타내었으며, 약 475 K을 전후로 최대값을 갖은 후 온도가 증가할수록 감소하였다. Power factor는 도전율보다 Seebeck 계수에 의존하였다.

ABSTRACT

Thermoelectric conversion properties of commercial FeSi₂ and Fe-Si alloy ingots prepared by RF inductive furnace were investigated. As sintering temperature increased, density of the specimen increased and the phase transformation from metallic phases (ϵ -FeSi, α -Fe₂Si₅) to semiconducting phase (β -FeSi₂) occurred more effectively. The ϵ -FeSi phase was detected even after 100hrs of annealing treatment. For the FeSi_{1.95}~FeSi_{2.05} specimens prepared by RF inductive furnace, the thermoelectric property improved as the composition of the specimen approached to stoichiometric composition FeSi₂. Electrical conductivity of the specimen increased with increasing temperatures showing typical semiconducting behavior. From the electrical conductivity measurements, activation energy in the intrinsic region (above about 700 K) was calculated to be approximately 0.46 eV. In spite of non-doping, the Seebeck coefficient for every specimen exhibited p-type conduction due to Si deficiency. Its maximum value was located at about 475 K, and then decreased abruptly with increasing temperatures. The power factor was governed by the Seebeck coefficient of the specimen more significantly than by electrical conductivity.

Key words : Fe-Si alloy, Electrical conductivity, Seebeck coefficient, Power factor, RF inductive furnace

1. 서 론

열전 에너지변환이란 열에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 방법으로 단순한 단일소자를 이용하여 무공해, 무소음으로 열과 전기를 상호 변환시킬 수 있다. 열전재료는 크게 Seebeck 효과에 의한 열전발전과 Peltier 효과에 근거한 열전냉각의 두 가지 면에서 응용되고 있다. 열전냉각은 각종 계측기 및 정밀기기의 항온 및 냉각제어에, 그리고 열전발전은 각종 폐열의 유효이용 또는 우주 및 벽지용 전원으로 응용되고 있다.

열전변환효율은 시스템의 고온부와 저온부의 온도차가 클수록, 열전재료의 성능지수 $Z(Z=\alpha^2/\kappa)$ 가 증가할수록 높아

진다. 여기서 σ 는 도전율, α 는 Seebeck 계수, κ 는 열전도율을 나타낸다. Wiedemann-Franz-Lorenz 법칙에 의하면 금속의 경우 열전도율과 도전율의 비가 일정하므로 높은 성능지수를 얻는 것은 불가능하다.¹⁾ 반면 반도체의 경우 도전율에 비해 열전도율이 상대적으로 높아지게 되므로 중원소 화합물, 격자의 고음효과 및 비정질화에 의한 무질서도를 부여할 필요가 있다. 이론적으로 보면 이 세가지 변수는 캐리어농도에 따른 함수이므로 성능지수의 최대값은 반도체 물질에서 나타나게 된다. 따라서 재료공학적 측면에서는 Seebeck 계수와 도전율이 큰 재료를 선택하여 미세구조 및 결정구조제어에 의해 열전도율을 낮추고자하는 방법이 이용되고 있다.

성능지수는 근본적으로 재료에 따라서 다르지만, 열전도율과 도전율이 온도에 대한 함수인 만큼 온도에 따라서도 그 값이 변화하여, 각 재료의 성능지수가 최고가 되는 온도들은 매우 다양하다. 최근에 연구대상이 되었던 반도체 세라믹스인 SiC²⁾의 n-type 경우 1000°C 이상의 고온에서 효율이 우수한 반면에, 열전냉각재료로서 실용화되어 있는 Bi-Te계 재료³⁾의 경우 상온에서 10⁻³대의 성능지수를 가지며 각종 냉각시스템 등에 이용되고 있다.

본 연구의 Fe-Si계 반도체³⁾는 중고온용 열전발전재료로서 원료가 풍부하여 저가이고, 비교적 단순한 세라믹 공정으로 제조될 수 있으며, 800°C까지의 고온에서 내산화성 및 내구성이 우수하며, 다른 반도체 재료와 달리 열전물성에 미치는 불순물의 영향도 비교적 작다. 그러나 반도체인 β -FeSi₂상을 얻기 위해 장시간 열처리가 필요하다는 단점도 있다.

Fe-Si계 재료는 1212°C의 용융점 이하의 고온에서는 금속성의 ϵ -FeSi상과 α -Fe₂Si₃상이 존재하고, 포석반응에 의해 970°C 이하에서 반도체성의 β -FeSi₂가 안정하게 된다. 가장 보편적으로 β 상을 제조하는 공정은 금속의 용융에 의해 ingot을 제조, 분쇄하여 얻은 분말을 성형, 소결 및 열처리하는 것으로, 소결온도보다 낮은 830°C 정도에서 최종 열처리하여 소결온도에서 안정한 α 상과 ϵ 상을 반도체성 β 상으로 전이시킨다.^{4,5)} 일반적으로 ingot 제조시 Fe와 Si의 비중차에 의한 조성의 불균일성을 최소화하기 위해 용융과정에서 혼합을 하거나 용융후 급냉하게 되는데, 고주파 진공유도로를 이용할 경우, 용융시 고주파에 의해 혼합되는 현상이 일어나며, 냉각시에는 급냉의 효과를 볼 수 있어 비중차가 큰 시료들의 ingot 제작에 유용하다.

따라서 본 연구에서는 고주파 진공유도로로 Fe-Si 합금을 제조하였고 그 열전변환물성을 상용 FeSi₂와 비교하였으며, 입도의 영향에 대해서도 조사하였다. 그리고 상용 FeSi₂로 소결 및 열처리조건에 관한 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. Fe-Si계 합금의 제조

Fe-Si계 열전반도체를 제작하기 위한 출발물질로서 Fe(고순도화학연구소, >99%, -200 mesh), Si(고순도화학연구소, 99%, -200 mesh) 분말을 FeSi₂의 단상범위인 FeSi_{2+x}(-0.05 ≤ x ≤ 0.05) 조성이 되도록 칭량 혼합한 후 고주파 진공유도로에서 용융하였다. 제조된 ingot을 조분쇄한 후, 알루미늄아 유발 및 볼밀을 이용하여 분쇄 후, 2~10 μm 및 20~40 μm로 입도 조절한 후 30×7×3~5 mm의 막대형으로 일축가압 성형하였다. 소결 및 열처리 조건 설정 및 비교 실험을 위하여 상용 FeSi₂(Cerac, 99.9%, -20 mesh)를 사용하였다. Table 1에 출발시료 및 시편 제조 조건을 나타내었다. Ar분위기 1170~1200°C에서 7시간 소결한 후, 830°C에서 36~100시간 열처리하였다. X선 회절분석(XRD, Rigaku DMAX2000)으로 상분석을, 주사현미경(SEM, Phillips Tecnai20) 및 Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDS, Phillips Tecnai20)를 이용해서 미세조직관찰과 성분분석을 행하였다.

2.2. 열전물성 측정

다이아몬드 cutter로 직육면체형 소결체에 4개의 홈을 만들고, 2쌍의 Pt-Pt13%Rh 열전대의 끝 부분을 각각 시편의 양끝에 만든 구멍에 넣고, 은선으로 고정시켰다. Ar분위기, 상온~700°C에서 동일시편에 대하여 도전율과 Seebeck 계수를 측정하였다.

도전율은 직류 4단자법으로 측정하였다. 두 쌍의 열전대 중 바깥쪽의 백금선을 통하여 일정한 전류를 공급하고, 안쪽의 백금선을 사용하여 기전력을 측정하였다. Ohmic성의 확인을 위하여, 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변화시켜 얻은 기전력의 평균치로부터 도전율을 산출하였다.

열기전력을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치

Table 1. Preparation Conditions and Characteristics of Specimens

Sample name	Used material	Composition	Sintering condition		Annealing condition		Particle size(μm)	Density (g/cm ³)	
			T(°C)	Time(h)	T(°C)	Time(h)			
C1	Commercial FeSi ₂	FeSi ₂	1170	7	830	36	2~10	3.805	
C2		FeSi ₂	1185					4.079	
C3		FeSi ₂	1200					4.448	
C4		FeSi ₂	1200					100	4.448
S1	Ingot prepared in this work	FeSi _{1.95}	1200	7	830	100	2~10	4.337	
S2		FeSi _{1.97}						4.383	
S3		FeSi _{2.0}						4.103	
S3-1		FeSi _{2.0}						20~40	3.257
S4		FeSi _{2.03}						2~10	4.406
S5		FeSi _{2.05}						2~10	4.116

한 알루미늄 보호관 속에 냉각 공기를 흘려 시편내에 온도 구배를 발생시켰다. 양 끝 사이의 온도차는 공기량을 변화시켜 2~10 K가 되도록 조절하였다. 온도차와 열기전력의 관계가 모든 경우에서도 직선적임을 확인한 후, 직선의 기울기로부터 Seebeck 계수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상용 FeSi₂ 분말의 소결 및 열처리효과

상용 FeSi₂의 소결온도가 1170, 1185, 1200°C로 높아짐에 따라 소결밀도는 3.805, 4.079, 4.448 g/cm³로 증가하였고, Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 모든 시편에 있어서 반도체상

인 β-FeSi₂의 피크는 나타나지 않고 금속상인 ε-FeSi와 α-Fe₂Si₅로 구성되어 있으며, 소결온도가 증가함에 따라 피크의 상대강도는 증가하였다. 이 소결체들을 Ar분위기 830°C에서 36시간 열처리한 시편의 X선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림으로부터 높은 온도에서 소결한 시편, 즉 소결밀도가 큰 시편일수록 ε-FeSi상 피크가 작음을 알 수 있다. 또 100시간 동안 열처리를 행한 결과 ε-FeSi상 피크가 더욱 감소함을 볼 수 있다.

100시간 열처리한 시편의 미세구조관찰 및 조성분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SEM 사진으로부터 시편은 다량의 흑색부분(B), 소량의 회색부분(G) 및 기공으로 형성되어 있음을 알 수 있었고, EDS를 사용해서 B부분과 G부분의 조성을 분석한 결과, B부분은 Fe/Si무게비가 47.06/52.94로

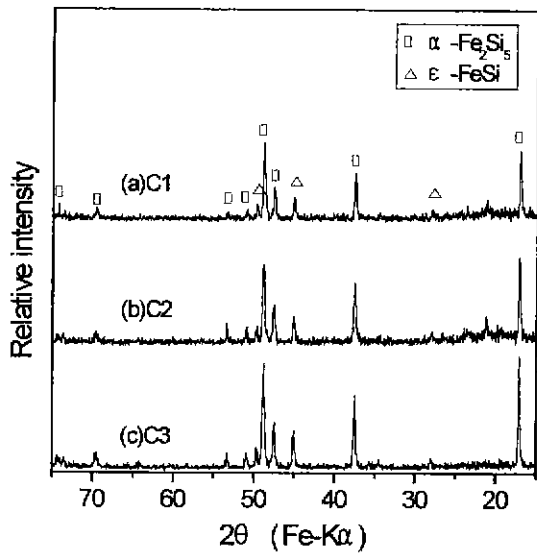


Fig. 1. XRD patterns for the specimens sintered at 1170~1200°C for 7 h.

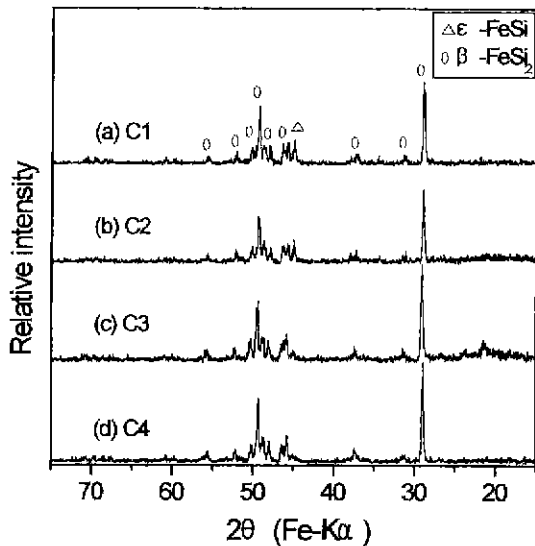
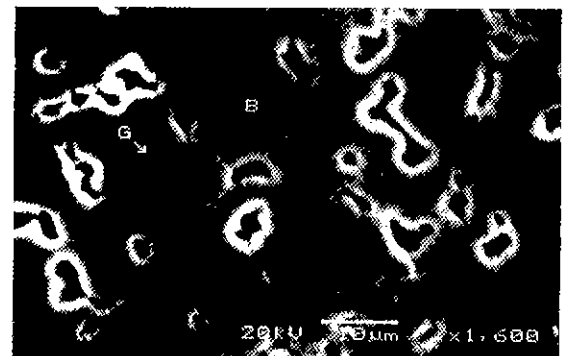
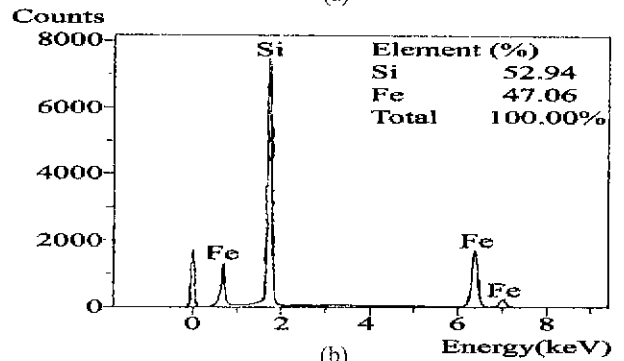


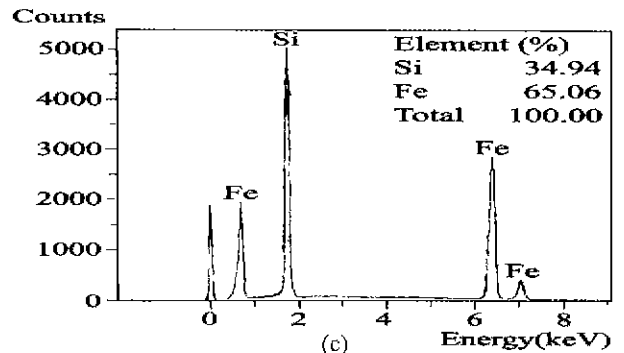
Fig. 2. XRD patterns for the specimens annealed at 830°C for 36 h and 100 h.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM(a) and EDS((b) region B,(c) region G) for a specimen sintered at 1200°C for 7 h, then annealed at 830°C for 100 h.

β -FeSi₂상을, G부분은 65.06/34.94로 ϵ -FeSi상을 나타냄을 알 수 있었다.

완전한 β -FeSi₂상을 얻기 위해서는 보다 장시간의 열처리가 필요하지만 본 연구에서는 열처리 시간을 100시간으로 고정시키고 열전반도체 특성에 대해 조사하였다.

3.2. 상용 FeSi₂ 분말의 열전변환물성

상용 FeSi₂ 분말의 소결 및 열처리 조건에 따른 도전율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시편에서 온도가 증가할수록 도전율이 증가하는 전형적인 반도체적 경향을 보였다. 약 700 K이상에서 intrinsic 전도를 나타내었고, 계산 결과 활성화에너지는 0.46 eV로 Birkholtz⁶⁾등이 보고한 AI을 첨가한 p-type FeSi₂의 0.45 eV와 거의 같은 값을 나타내었다. 또 시편 C1에서 C3로 소결밀도가 증가할수록 입자간의 연결성 향상에 의해 도전율은 전 온도범위에서 약간씩 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 5의 Seebeck 계수의 변화를 살펴보면, Mn 또는 Al 등의 p-type 불순물을 첨가하지 않았는데도 모든 시편이 양의 값, 즉 p-type을 나타내었다. 이는 소결 및 열처리 공정 중에 혼입된 산소의 영향, 즉 산소의 경우 Fe보다 Si와의 친화력이 커서 SiO₂를 형성하게 되고, 결국 FeSi₂중에 Si 결핍 영역이 생성되었기 때문으로 보인다.⁷⁾ 소결온도에 따른 Seebeck 계수의 변화는 작았지만 100시간 열처리한 시편에서 가장 큰 값을 나타내었는데, 이는 앞서의 상분석 결과에서 나타났듯이 100시간 열처리한 시편의 경우 금속상인 ϵ -FeSi가 가장 적었기 때문으로 볼 수 있다. Seebeck 계수의 온도의존성에 대해 살펴보면, 소결온도 및 열처리시간과 무관하게 전 시편에서 약 475 K까지는 증가한 후 급격히 감소하다가 약 800 K부터 완만히 감소하는 경향을 볼

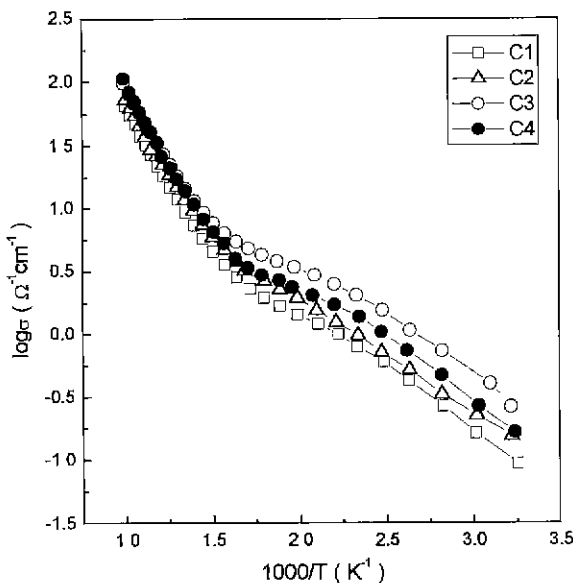


Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity.

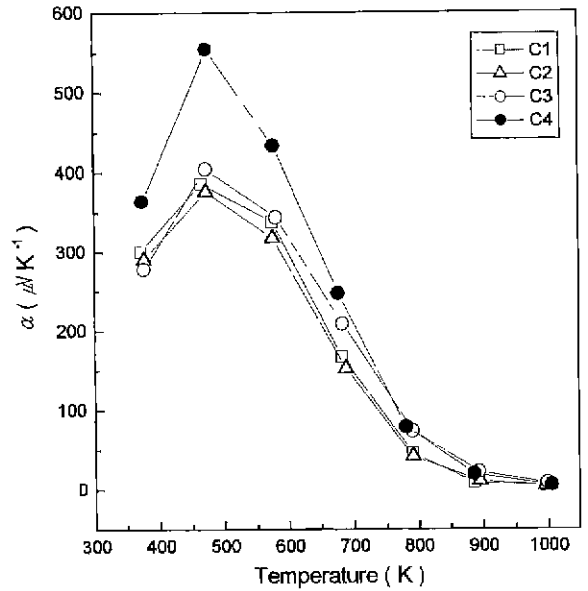


Fig. 5. Temperature dependence of the Seebeck coefficient.

수 있다. 이 경향은 Birkholtz 등이 보고한 AI을 첨가한 p-type FeSi₂와 비교시 Seebeck 계수가 증감하는 온도에서 약간 차이를 보이지만 전반적으로 유사하였다. 즉 밴드모델로 설명이 가능할 것으로 사료된다. Fig. 4의 도전율의 온도의존성에서 intrinsic 영역에서는 전자와 정공에 의한 전도에 의해 도전율이 지수함수적으로 증가하지만, Fig. 5의 Seebeck 계수의 경우 동일영역에서 bipolar 효과⁸⁾에 의해 점차 감소한다고 볼 수 있다. 마지막으로 Seebeck 계수가 급감하는 영역의 경우는 Si 결핍으로 생성된 accept level에 의한 exhaustion 영역으로 Fermi 에너지와 함께 변화되는 것으로 예상은 되지만, Hall 계수의 정밀한 측정에 의한 캐리어 밀도 등의 여러 인자들을 고려해야만 할 것으로 사료된다.

도전율과 Seebeck 계수값으로부터 계산한 power factor의 온도의존성을 Fig. 6에 나타내었다. 시편의 소결온도가 증가함에 따라 power factor 값이 증가하는 경향을 나타내었으며, 100시간 열처리한 경우에 가장 큰 값을 갖으며, 도전율 보다는 Seebeck 계수에 의존하는 것을 알 수 있다.

3.3. 고주파 진공유도로로 제조한 FeSi₂의 열전변환물성

고주파 진공유도로로 제조한 FeSi₂를 1200°C에서 7시간 소결한 후, 830°C에서 100시간 열처리한 시편의 XRD분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 상용 FeSi₂와 비교시 합성 FeSi₂의 경우(시편 S1~S5) 전반적으로 금속상인 ϵ -FeSi 피크가 감소하였고, 화학양론적 조성에 근접할수록 금속상이 감소하는 경향을 나타내었다. S3과 동일 조성으로 입자크기를 10배 이상으로 조절한 시편(S3-1)의 경우는 소결밀도가 3.257 g/cm³으로 다른 시편에 비해 매우 낮았으며, 열처리 후 금속상인 ϵ -FeSi 피크가 상대적으로 큰 것을 볼 수 있었다. 이는 앞의 결과와 마찬가지로 소결밀도가 높을수록 β 상

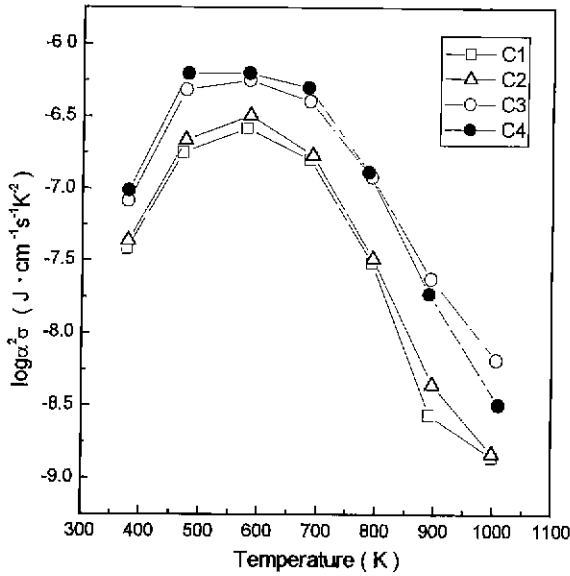


Fig. 6. Temperature dependence of the power factor.

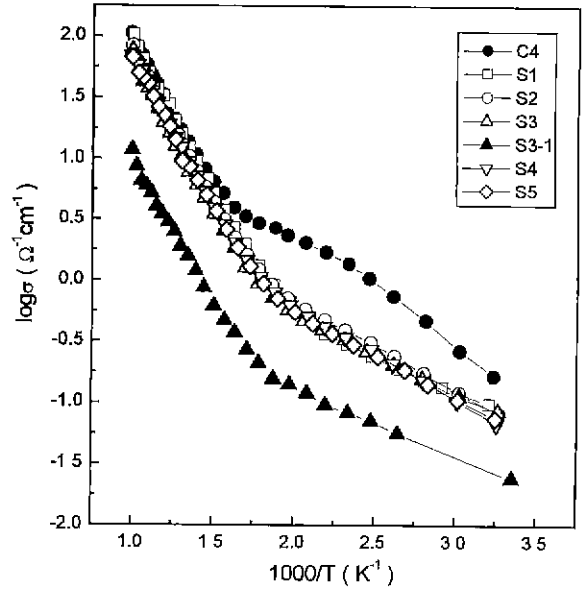


Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity.

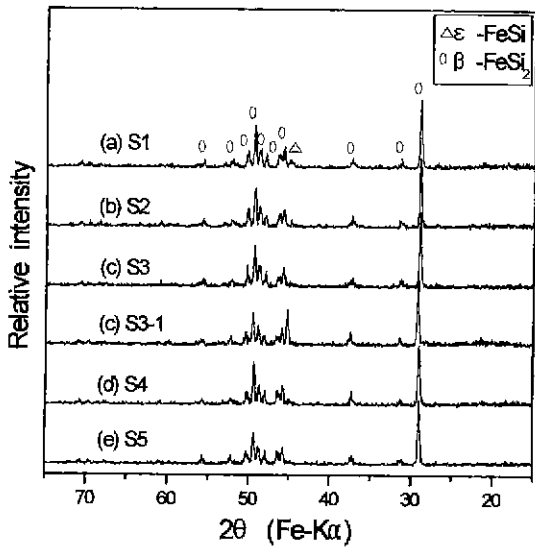


Fig. 7. XRD patterns for the specimens annealed at 830°C for 100 h.

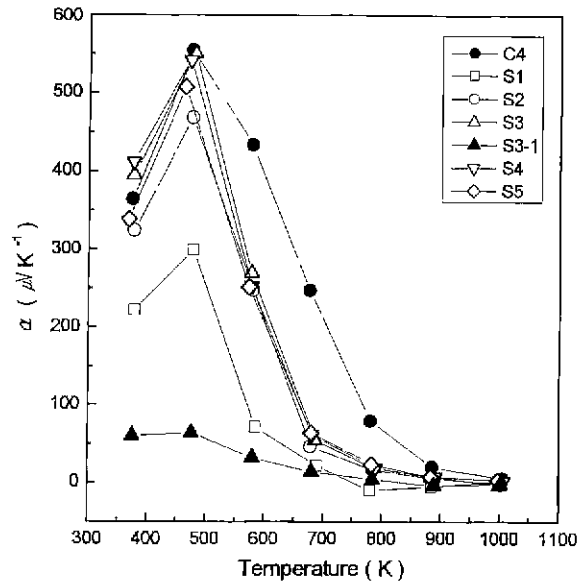


Fig. 9. Temperature dependence of the Seebeck coefficient.

으로의 전이가 효과적이라는 것을 뒷받침 해준다. Fig. 8에 도전율의 온도의존성을 나타내었다. Si의 양을 변화시켰음에도 불구하고 시편 S1~S5는 전 온도범위에서 모두 유사한 값을 나타내었다. 상용 FeSi₂의 경우(Fig. 4)와 비교시, 유사한 경향을 나타냈으나 S1~S5시편의 ε-FeSi상 감소에 의해 상용 FeSi₂의 도전율이 약간 큰 값을 나타내었고, 또 함유 불순물 차이에 의해 extrinsic 영역에서 도전율의 차이를 나타내었다. S3-1의 경우는 소결밀도 감소로 인해 도전율이 감소하였다.

Fig. 9에 Seebeck계수의 온도의존성을 나타내었다. 상용 FeSi₂와 마찬가지로 모든 시편에서 Si 공극 형성에 의해 양

의 값을 갖는 p-type을 나타냈으며, 소결밀도가 다른 시편에 비해 매우 낮은 S3-1시편의 경우를 제외하고는 그 온도의존성이 유사하였다. 합성 FeSi₂의 power factor를 Fig. 10에 나타내었다. 화학양론적 조성인 FeSi₂에 근접할수록 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

고주파 진공유도로 제조한 무첨가 Fe-Si계 열전재료 및 상용 FeSi₂의 열전 변환특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

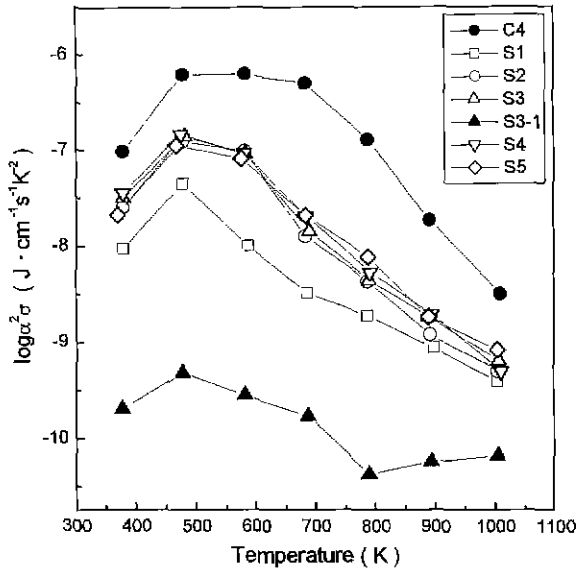


Fig. 10. Temperature dependence for the power factor.

1. 소결온도가 높을수록 소결밀도 증가에 의해 금속상(ϵ -FeSi, α -Fe₂Si₅)에서 반도체상 β -FeSi₂으로의 전이가 쉽게 일어났으며, 830°C에서 100시간 열처리를 실시해도 소량의 ϵ 상이 잔존하였다.

2. 도전율은 전형적인 반도체적 경향을 나타내었으며, 약 700 K 이상에서 intrinsic 영역을 나타내었고 활성화에너지는 0.46 eV이었다. 소결온도는 도전율에 직접적인 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 그보다 잔존하는 ϵ -FeSi의 영향이 큰 것으로 나타났다. 또 입도 증가에 의한 소결밀도 저하는 도전을 감소에 큰 영향을 미쳤다.

3. Seebeck 계수는 소결 및 열처리 공정중에 혼입된 산소의 영향으로 무첨가임에도 불구하고 양의 값으로 p-type을 나타내었으며, 약 475 K를 전후하여 최대값을 갖은 후 온

도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

4. 모든 시편에서 power factor는 약 475 K 부근에서 최대값을 나타내었고, 전반적으로 도전율보다는 Seebeck 계수에 의존하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 학술진흥연구사업 에너지절약부분의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. M. Rowe et. al., *Modern Thermoelectrics*, Holt, Rinehart and Winston Ltd. (1983).
2. C. H. Pai, "A Study on Microstructure Control and High-Temperature Thermoelectric Properties of SiC Ceramics," Ph.D Thesis, Univ. of Tokyo (1990).
3. D. M. Rowe et. al., *CRC Handbook of Thermoelectric*, CRC press (1995).
4. T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino and H. Fuji. "Studies on the Formation of FeSi₂ from the FeSi-Fe₂Si₅ Eutectic," *J. of the Less-Com. Met.*, **61**, 301-308 (1978).
5. T. Kojima, K. Masumoto and I. Nishida, "Formation of FeSi₂ from Sintered FeSi-Fe₂Si₅ Eutectic Alloy," *J. Jpn. Inst. Met.*, **48**(8), 843-847 (1984).
6. U. Birkholz and J. Schelm, "Mechanism of Electrical Conduction in β -FeSi₂," *Phys. Stat. Sol.*, **27**, 413-425 (1968).
7. T. MiKi, Y. Matsui, K. Matsubara, K. Kishimoto, K. Nagao and I. Fujii. "Point Defects in Plasma-Processed β -iron Disilicide Ceramics," *Proc., 12th ICTEC*, pp. 29-33 (1993).
8. H. J. Goldsmid et. al., "Thermoelectric Refrigeration," Plenum Press (1964).