

고온용 ZnO계 열전 재료의 방전플라즈마 소결 특성 및 미세구조

김경훈 · 홍영호 · 채재홍* · 심광보[†]
세라믹공정연구센터, 한양대학교 세라믹공학과
*요업기술원 연구기획팀
(2003년 4월 18일 접수; 2003년 5월 14일 승인)

Sintering Characteristics of ZnO Fabricated by Spark Plasma Sintering Process for High Temperature Thermoelectric Materials Application

Kyoung Hun Kim, Young Ho Hong, Jae Hong Chae,* and Kwang Bo Shim[†]

CPRC, Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Research Planning Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 158-801, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted May 14, 2003)

초 록

방전 플라즈마 소결법(SPS: Spark Plasma Sintering)을 이용하여 800~1000°C의 낮은 소결 온도에서 완전 치밀화를 이루는 M-doped ZnO를 (M=Al, Ni) 제조하여 그 소결 특성과 미세구조를 분석하였다. 전자현미경 분석 결과, NiO의 첨가는 ZnO 결정격자와의 고용체 형성을 촉진시키고 결정립 성장을 유발하였고, Al₂O₃는 순수한 ZnO 소결 시 나타나는 입계에서의 증발현상을 제어하고, 이차상 형성을 통하여 결정립 성장을 억제함을 확인할 수 있었다. NiO와 Al₂O₃를 동시에 첨가한 시편이 가장 우수한 미세구조가 형성됨을 확인하였고, SEM-EBSP(Electron Back-scattered Diffraction Pattern) 분석 결과 또한 우수한 결정립계 분포를 가지고 있음을 확인하였다. 이러한, 소결체의 우수한 미세구조적 특징은 carrier 농도 증가에 따른 전기 전도도와 증가 및 phonon scattering 효과에 의한 열전도도의 감소 효과를 유발하여 ZnO의 열전 특성을 향상시키리라 사료된다.

ABSTRACT

M-doped (M=Al, Ni) ZnO thermoelectric materials were fully densified at low temperatures of 800~1,000°C and their sintering characteristics and microstructural features were investigated. Electron microscopic analysis showed that the addition of NiO promoted the formation of solid solution and caused actively grain growth. The addition of Al₂O₃ prevented the evaporation of pure ZnO at grain boundaries and suppressed the grain growth by the formation of secondary phase. In case of the addition of Al₂O₃ together with NiO, the specimen showed an excellent microstructure and also the SEM-EBSP (Electron Back-scattered Diffraction Pattern) analysis confirmed that it shows a superior grain boundary distribution to the others specimens. These microstructural characteristics induced by the addition of Al₂O₃ together with NiO may increase the electrical conductivity by the increase in carrier concentration and decrease the thermal conductivity by the phonon scattering effect and, consequently, improve the thermoelectric property.

Key words : Spark plasma sintering, Thermoelectric material, Microstructure, Thermoelectric property

1. 서 론

물질 내에 온도 차이에 의해 나타나는 Seebeck 효과에 따라 열에너지를 전기 에너지로 변환할 수 있는 열전 재료에서 열-전기 에너지의 변환능은 열전 성능 지수(Z)로 나타내며, $Z=S^2\sigma/\kappa$ (S: Seebeck coefficient, σ : 전기 전도도, κ : 열 전도도)로 주어진다.¹⁾ 따라서, 우수한 열전 변환능을 나타내기 위해서는 Seebeck 계수와 전기전도도가

높고 열전도도가 낮은 재료가 요구되어지고, 실용화되기 위해서는 $Z > 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이어야 한다.²⁾ 일반적으로 500°C 이하의 온도 영역에서는 Bi-Te계, Pb-Te계, Si-Ge계 등의 금속계의 열전재료가 응용되고 있으나, 약 700°C 이상의 고온에서는 완전히 산화되어 그 특성을 잃게 된다.²⁻⁴⁾

최근에 700°C 이상의 고온에서 적용 가능하여 금속계 열전재료가 갖는 한계를 극복하고자 산화물계 열전 재료에 대한 요구가 증가되면서 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{2,5,6)}

산화물 반도체인 ZnO는 높은 Seebeck 계수와 고온에서 우수한 전기 전도도를 가지기 때문에 고온용 열전 재료로서 매우 유망한 재료이다. Tsubota 등은 ZnO에 미량의

[†]Corresponding author : Kwang Bo Shim
E-mail : kbsim@hanyang.ac.kr
Tel : +82-2-2290-0501 Fax : +82-2-2291-7395

Al₂O₃를 doping 함으로써 Zn²⁺ 이온을 Al³⁺에 의한 치환 시킴으로써 생겨난 잉여 전자로 전기 전도도를 향상 시킬 수 있었으며,²⁾ Katsuyama 등은 Zn과 같은 원자수를 가진 금속 산화물을 Al₂O₃와 동시에 첨가함으로써 열전도도를 급격히 감소시킬 수 있다고 보고하였다.⁷⁾ 이러한 첨가제를 포함하는 ZnO의 소결에 있어서는 ZnO 결정립 표면에 이차상을 형성하여 초기 결정립계의 이동을 억제하게 되어 고온에서 장시간의 소결 공정을 필요로 하게 된다.^{2,8)}

방전플라즈마 소결법(SPS, Spark Plasma Sintering)은 pulse 직류 전류를 소결하고자 하는 분말 compact에 통전 시킴으로써 이때 입자들 사이에 발생하는 고온의 방전 플라즈마 및 분말을 담고 있는 graphite 몰드에 흐르는 전류에 의한 Joule 열에 의하여 소결을 행하는 방법이다.⁹⁾ 이 SPS 공정법은 저온에서 2000°C 이상의 고온영역까지 빠른 시간 내에 온도 제어가 가능하고 방전 플라즈마의 발생에 따른 분말 입자간 neck 형성의 촉진, 결정립 표면정화 작용, 열확산 효과, 전계 확산 효과 등으로 기존의 소결법에 비해 저온에서 매우 짧은 시간 내에 완전 소결을 이룰 수 있어 산화물, 비산화물, 금속 및 복합체 등 매우 다양한 재료에 응용되어 지고 있다.^{9,10)}

최근 SPS 공정을 Al₂O₃ 및 ZnO 등 산화물 소결에 적용한 결과, 저온에서 짧은 시간 내에 소결이 가능하고 이에 따른 과도한 혹은 비정상 결정립 성장을 방지하여 균일한 미세구조를 형성하였으며, 불필요한 이차상의 형성을 억제하여 깨끗한 결정립계의 형성을 가능케 하여 전통적인 소결법에 비해 우수한 물성을 보이는 것으로 보고되고 있다.^{11,12)}

본 연구에서는 다양한 산화물의 소결에 적용되어 기존의 소결법으로 제조된 소결체에 비해 매우 우수한 물성을 나타내거나 새로운 특성을 보이는 SPS 공정을 고온용 열전 재료로서 유망한 M-doped ZnO계 산화물 (M=Al, Ni)에 적용하여, 기존 소결법보다 낮은 온도에서 짧은 시간 내에 소결을 행함으로써 깨끗한 결정립계를 갖는 고밀도의 소결체를 제조하고, 결정립 성장을 최소화하고 균일한 미세구조를 갖는 소결체를 제조함으로써 ZnO계 열전재료의 열전 특성의 향상을 피하고자 하였다.

2. 실험방법

출발 원료로서 ZnO(일본 고순도 화학, 99.99%), α-Al₂O₃(일본 고순도 화학, 99.99%) 및 NiO(일본 고순도 화학, 99.97%) 분말을 사용하였다. 사용된 조성은 (Zn_{1-x}Al_x)O 열전재료의 연구에 있어 X=0.02에서 가장 우수한 특성을 나타내었다는 연구보고²⁾를 근거로 Fig. 1에 나타난 것처럼 4종류의 조성을 정하였고, 이 조성으로 측량하여 분말을 분산매로 에탄올을 사용하여 24시간 습식 혼

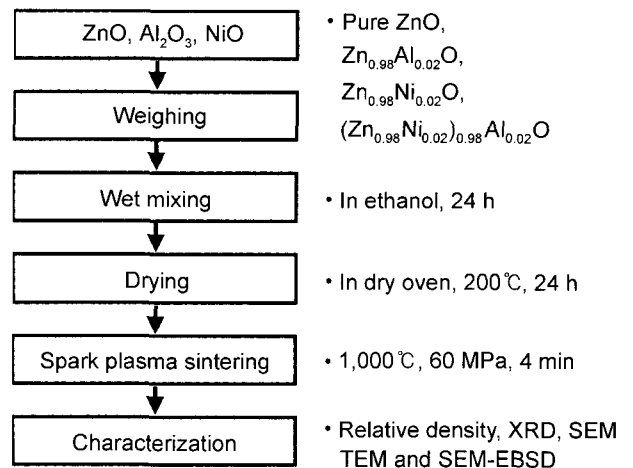


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

합하여 건조기에서 완전 건조하였다. 건조된 분말을 graphite mold(φ: 15 mm)에 충전시켜 방전플라즈마 소결장치(S-515S, Sumitomo Coal Mining Co., Japan)를 이용하여 소결하였다. 전형적인 소결 조건으로는 진공 분위기 하에서 60 MPa의 압력하에서 행하였으며, 승온속도는 100°C/min로 800~1000°C에서 4분 동안 소결 후 로냉을 하였다.

제조된 소결체의 소결밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였으며, 각 소결체의 상분석을 위해 X-선 회절기(D/max-C, Rigaku, Japan)를 이용하였고, 시편의 미세구조 분석을 위해서 SEM(S-5000, Hitachi, Japan), TEM(CM-20, Philips, Netherlands)를 통한 미세구조 분석을 행하였다. 또한 결정립계의 특성을 평가하기 위해서 SEM-EBSP(Inca Crystal, Oxford Instruments, UK)를 사용하여 시편의 표면과 수직 방향(ND; Normal Direction)과 ND에 수직인 임의의 방향(RD; Reference Direction)에서의 결정립 방위 분포를 구하였으며, 인접한 결정립 사이의 misorientation angle을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SPS 소결 중 온도에 따른 가압축인 Z축의 변위를 보여주는데 소결 과정 중 치밀화 거동을 직접적으로 보여주고 있다. 밀도 측정 결과 4가지 조성 모두 약 500°C 근처에서 소결 수축을 시작하여 pure 및 Ni-doped 한 경우는 약 800°C에서, 그리고 Al 만이 첨가된 경우는 약 1000°C에서 상대밀도 99%에 이르는 치밀화를 완성한다. 이러한 소결 거동은 전통적인 상압 소결법에서 1100~1400°C의 소결 온도에서 10시간 정도 유지할 때 고밀도의 소결체를 얻을 수 있는 것과 비교할 때 소결 특성이 획기적으로 향상되었음을 보여준다.¹⁰⁾ Al₂O₃가 첨가된 경우에는 2단계의 치밀화 거동을 보여주고 있는데, 이는 첨가된 Al₂O₃에 의해 ZnO 표면에 spinel 구조인 ZnAl₂O₄의

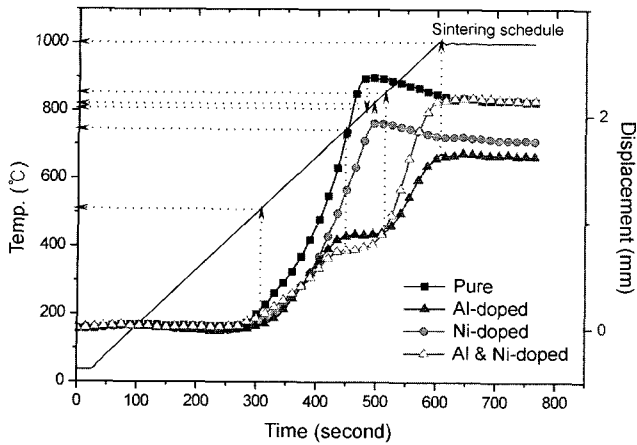


Fig. 2. Shrinkage behaviors of ZnO-based thermoelectric materials during the SPS process.

형성으로 소결 거동이 지연되기 때문으로 사료된다.⁸⁾ Jonghe 등은 상압 소결 시 800°C 근처에서 ZnAl₂O₄ 상이 형성된다고 보고¹⁴⁾하고 있고, 본 실험의 SPS 소결한 경우에도 약 750°C 부근에서 소결 수축이 지연되는 것을 보면 ZnAl₂O₄ 상의 형성을 뒷받침해 주는 결과라고 보여진다.

이러한 ZnAl₂O₄ spinel 상은 TEM 분석결과 확인되었는데, Fig. 3에서 보는 바와 같이 결정립계(Fig. 3(a)) 및 결정립계 삼중점(Fig. 3(b))에 형성되어 있음을 알 수 있다. 회절 패턴 분석 결과 형성된 이차상은 ZnAl₂O₄ spinel 상임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 ZnO 결정 격자 내에 Zn²⁺와 치환될 수 있는 Al³⁺의 양은 최대 1 mol%라고 보고되었는데,⁷⁾ 본 실험의 경우 Al 원소를 2 mol%의 첨가를 첨가함으로써 전기전도도를 증가시키고, 치환되지 못한 잉여의 Al₂O₃가 ZnO와의 반응으로 이차상을 형성함으로써 phonon scattering을 유발하여 열전도도를 저하

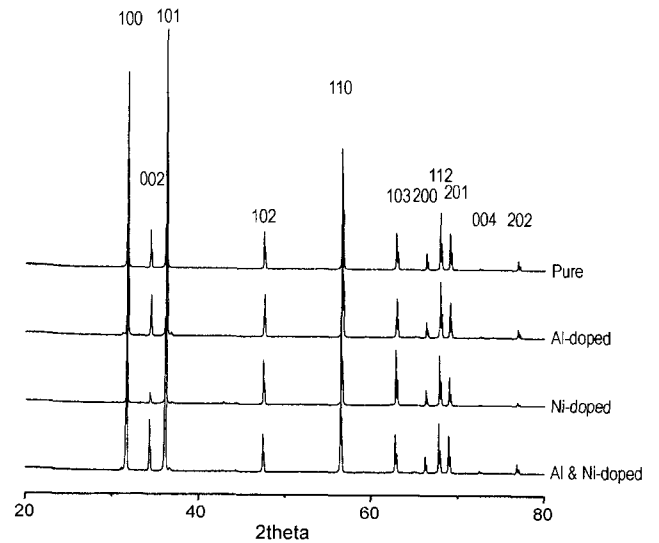


Fig. 4. X-ray diffraction of ZnO-based thermoelectric materials sintered by the SPS technique.

시키는 효과를 기대하였다.^{7,9)}

Fig. 4는 모든 조성의 소결체에 대한 XRD 분석 결과를 보여주는데 ZnO 단일상 이외 어떠한 이차상도 관찰되지 않고 있다.

Fig. 5는 모든 조성의 소결체 시편의 과단면을 관찰한 SEM 사진이다. 순수한 ZnO의 경우(Fig. 5(a)), 결정립의 표면에 다수의 증발 흔적들이 관찰되는데, 이것은 고온에서 ZnO의 높은 증기압과 진공 분위기하에서 가열에 따른 ZnO의 증발에 의한 것으로 사료된다.^{3,14)} 그러나 Al-doped ZnO의 경우 (Fig. 5(b))에는 표면이 깨끗하여 Al₂O₃의 첨가로 ZnO의 증발이 방지되는 결과를 확인하였다.³⁾ Ni-doped ZnO의 경우(Fig. 5(c))에는 순수한 ZnO의 경

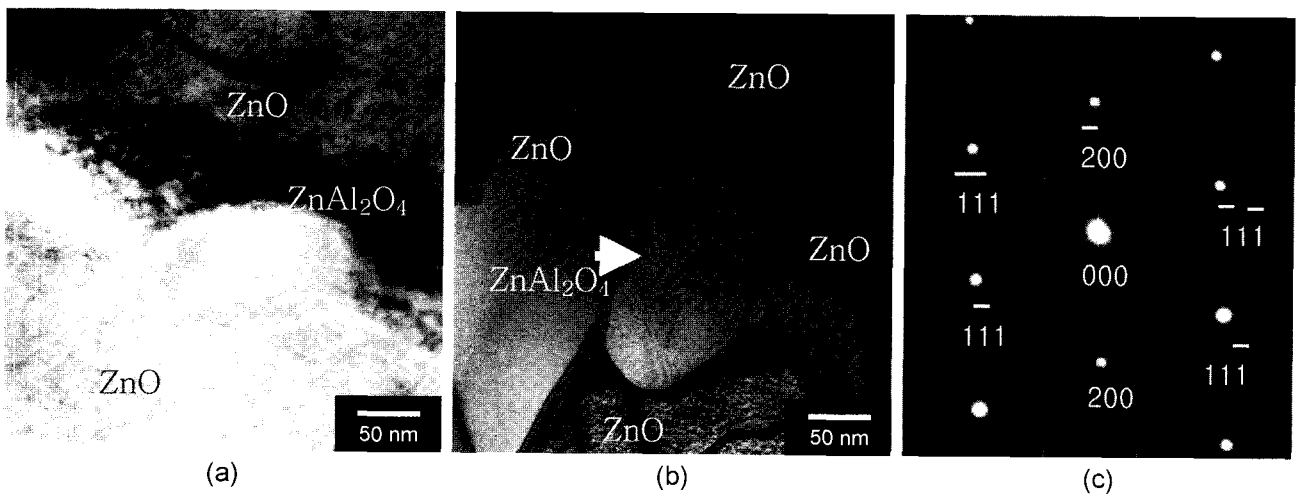


Fig. 3. TEM image of secondary phases in Al-doped ZnO specimen. (a) secondary phase at grain boundary, (b) secondary phase at grain boundary triple junction, and (c) Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern of (a) and (b) arrowed area; ZnAl₂O₄ (FCC) [011] zone-axis.

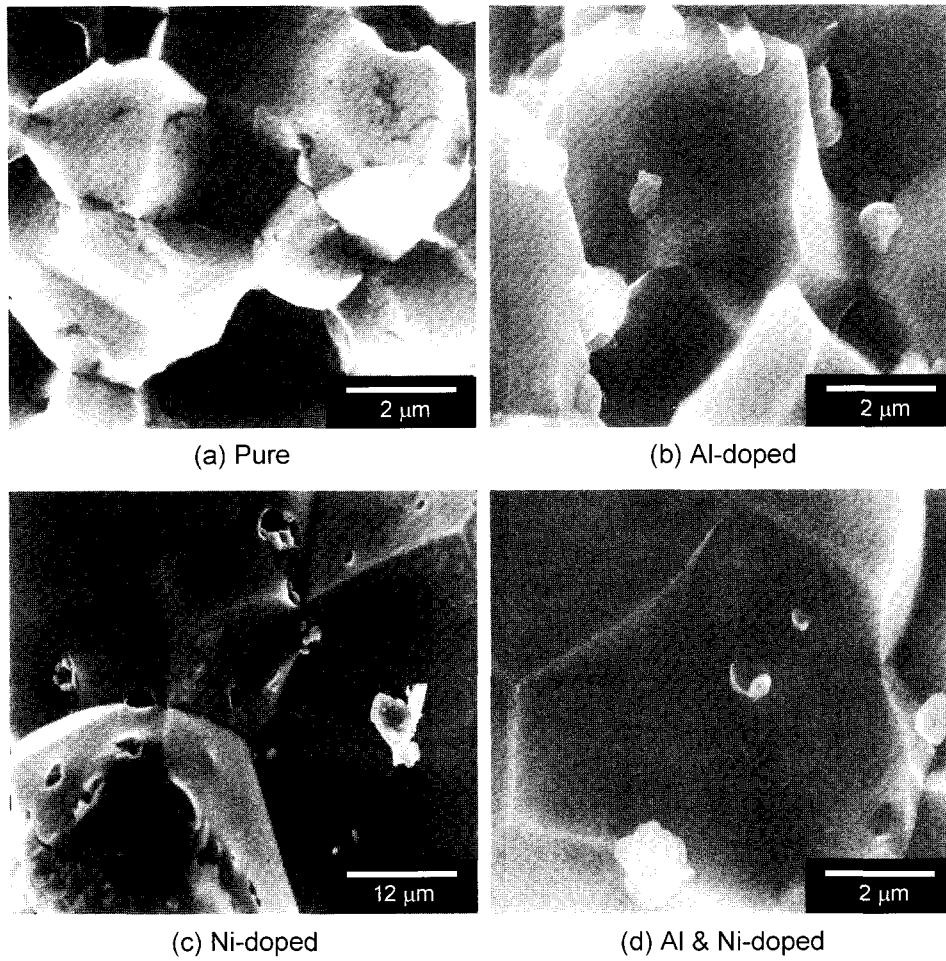


Fig. 5. SEM photographs of pure and M-doped ZnO sintered by SPS.

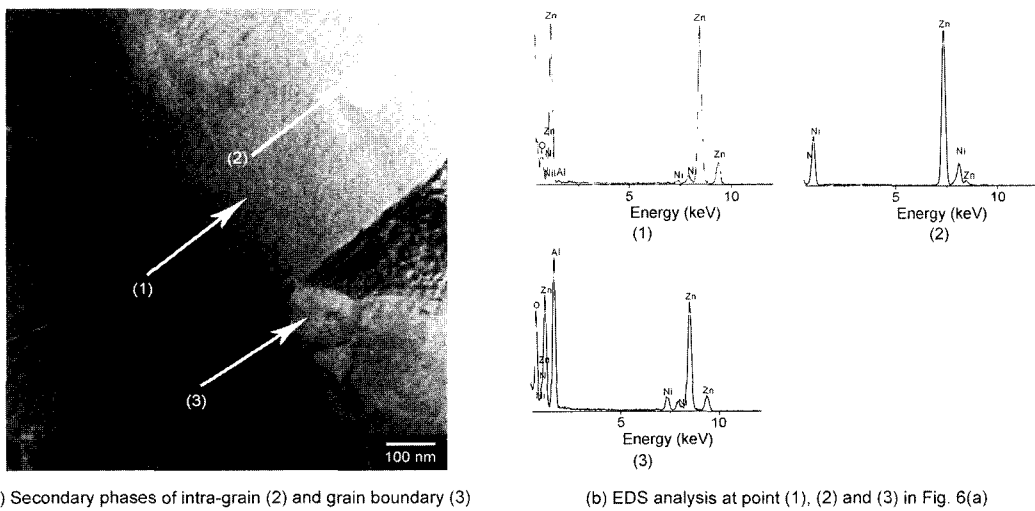


Fig. 6. TEM image of secondary phases in Al & Ni-doped ZnO specimen.

우처럼 결정립의 표면에서 증발된 흔적이 관측될 뿐만 아니라 다른 시편에 비해 결정립 성장이 과도하게 일어났음을 알 수 있다. 한편, Al_2O_3 와 NiO 가 동시에 첨가된 시

편(Fig. 5(d))은 표면에서의 증발 흔적도 없고, 과도한 결정립 성장 또한 관찰되지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서 Al_2O_3 와 NiO 를 동시에 첨가한 경우는 Al-doped ZnO

에 비해 전기 전도도의 감소 없이 열전도도의 감소를 가져오리라 예상되어 열전 변환능의 향상을 기대할 수 있다.

Fig. 6은 Al₂O₃와 NiO를 동시에 첨가한 시편의 TEM 사진이다. 이 경우에는 Fig. 5와 비교하여 이차상들이 결정립계 뿐만 아니라 결정립 내부에도 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(c)의 결과에서 보여주듯이 첨가된 NiO는 ZnO의 결정립 성장을 상당히 촉진하고 있는데 결정립 내부에 형성된 이차상은 첨가된 NiO에 의해 빨라진 ZnO의 결정립 성장에 따라 2차상이 결정립 내부로 포획된 결과로 사료된다. EDS 분석 결과에서 (1)의 경우 ZnO 결정립에서 Al과 Ni이 검출되는 것으로 보아 ZnO 결정 격자 내로 Al 및 Ni의 고용체를 이루고 있음을 확인할 수 있다. (2)의 경우에서와 같이 첨가된 NiO가 결정립 내부에 부분적으로 존재하고 있음을 확인할 수 있으며, (3)에서는 Ni 이온이 결정립계 및 결정립 내부에 이차상으로 형성된 ZnAl₂O₄의 격자 내부로도 확산되어 고용되었음을 알 수 있다. 이와 같이 NiO와 Al₂O₃를 동시에 첨가한 ZnO의 미세구조는 결정립 성장을 적절히 억제함과 동시에 고용을 촉진시킴으로서 전기 전도도를 높임과 동시에 결정립 내부 및 결정립계에 2차상을 형성함으로써 열전도도를 낮추는 효과를 나타낼 것이라 사료된다.

Fig. 7은 순수한 Al-doped, 그리고 Al과 Ni를 동시에 첨가한 시편을 SEM-EBSP법으로 측정한 결정 방위 분포를 보여주는데, 모두 비슷한 배향성을 보이고 있다. ND로는 거의 무질서한 배향을 보이며 RD에서는 ZnO 결정립의 (0001)면이 배향되어 있는 것을 알 수 있었으나 세 시편 모두 공통적으로 강한 배향성은 나타나지 않았다. ZnO의 각 결정립은 hexagonal 구조적 특성으로 인해 a와 c축간의 이방적인 전기적 특성을 보이지만 SPS로 소결된 다결

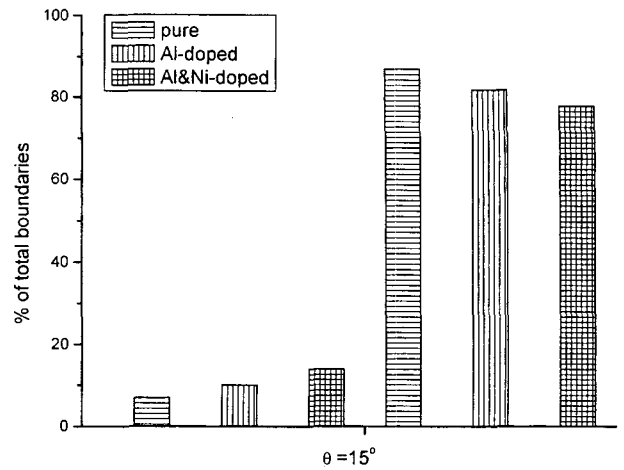


Fig. 8. Misorientation distributions of Pure, Al-doped, and Al & Ni-doped ZnO.

정 ZnO는 3가지 시편 모두에서 약한 배향성으로 인해 뚜렷한 이방적인 특성보다는 등방에 가까운 전기적 특성을 나타내리라 사료된다.¹⁵⁾

Fig. 8은 첨가제에 따른 각 시편 내 ZnO 결정립계에 대한 misorientation 분포를 나타내고 있다. 순수한 ZnO에 비해 첨가제가 첨가된 ZnO는 low angle 입계가 high angle 입계에 비해 상대적으로 많은 분포를 보이고 있으며, 특히 (Zn_{0.98}Ni_{0.02})_{0.98}Al_{0.02}O의 경우 이러한 경향이 더욱 우수하다. Dimos의 보고에 의하면 다결정 재료에서 결정립계의 misorientation angle은 전기 전도도에 많은 영향을 미치며,¹⁶⁾ Dingley는 특히 misorientation angle이 15° 미만인 low angle 입계에서 우수한 전기 전도성이 나타난다고 보고하고 있다.¹⁷⁾ 이는 low angle 입계가 high angle 입계

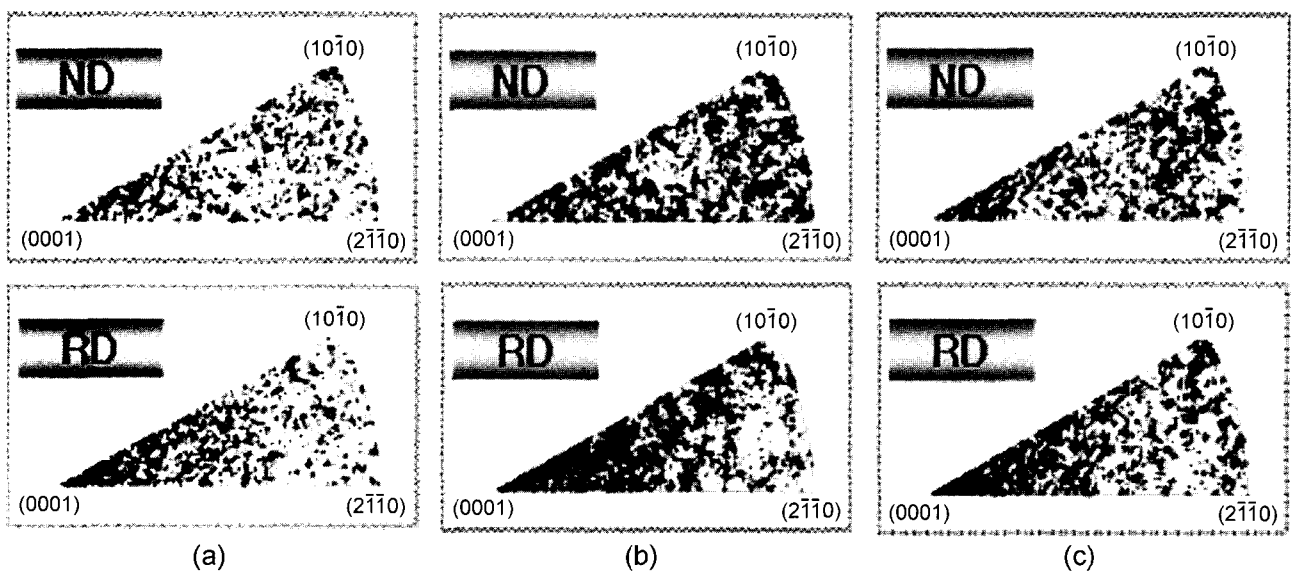


Fig. 7. Inverse pole figures of (a) pure, (b) Al-doped, and (c) Al & Ni-doped ZnO.

에 비해 계면에서의 높은 원자 밀도로 낮은 에너지 상태로 존재하기 때문이며 첨가제가 첨가된 경우 전기 전도 특성이 향상되며 또한 $(\text{Zn}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 의 경우 가장 우수한 전도성을 나타낼 것이라고 판단된다.

4. 결 론

방전플라즈마 소결법에 의해 800~1000°C의 낮은 소결 온도에서 단 4분 동안 유지함으로써 99%이상의 상대밀도를 가지는 고밀도의 ZnO 소결체를 제조할 수 있었다. 소결체의 미세구조 분석 결과, Al_2O_3 의 첨가는 ZnO의 증발을 방지하며, 이차상 형성을 통하여 결정립 성장을 억제함을 알 수 있었다. Al_2O_3 와 NiO의 동시 첨가를 통해 ZnO 내로 Al 및 Ni의 고용을 촉진시킴으로써 전기 전도도를 증가시키고 열전도도를 감소시킴으로써 우수한 열전 변환능이 기대된다. 또한 SEM-EBSP를 통한 결정립계의 통계적인 분석결과 $(\text{Zn}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 조성의 소결체에서 가장 우수한 전도성을 나타낼 것을 예상할 수 있었다.

REFERENCES

1. W. J. Macklin and P. T. Moseley, "On the Use of Oxides for Thermoelectric Refrigeration," *Mater. Sci. & Eng. B*, **7** [1-2] 111-17 (1990).
2. T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai, "Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO as a Promising Oxide Material for High-temperature Thermoelectric Conversion," *J. Mater. Chem.*, **7** [1] 85-90 (1997).
3. D. Kusano, Y. Hori, K. Izumi, T. Kajikawa, and K. Shida, "Microstructure and Thermoelectric Properties of ZnO and $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ Thermoelectric Material Sintered from Ultra Fine Oxide Powder," *J. Jpn. Inst. Metals*, **63** [11] 1429-34 (1999).
4. H. J. Kim, H. C. Kim, D. B. Hyun, and T. S. Oh, "Thermoelectric Properties of p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ Alloys Fabricated by the Hot Pressing Method," *Metals & Mater.*, **4** [1] 75-81 (1998).
5. M. Kazeoka, H. Hiramatsu, W. S. Seo, and K. Koumoto, "Improvement in Thermoelectric Properties of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ through Partial Substitution of Yttrium for Indium," *J. Mater. Res.*, **13** [3] 523-26 (1998).
6. R. D. Shannon, J. L. Gilson, and R. J. Bouchard, "Single Crystal Synthesis and Electrical Properties of CdSnO_3 , Cd_2SnO_4 , In_2TeO_6 and CdIn_2O_4 ," *J. Phys. Chem. Solids*, **38** [8] 877-81 (1977).
7. S. Katsuyama, Y. Tokagi, M. Ito, K. Majima, and H. Nagai, "Thermoelectric Properties of $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ Ceramics Prepared by the Polymerized Complex Method," *J. Appl. Phys.*, **92** [3] 1391-98 (2002).
8. Y. Tanaka, T. Ifuku, K. Tsuchida, and A. Kato, "Thermoelectric Properties of ZnO-based Materials," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** [2] 155-57 (1997).
9. M. Tokita, "Trends in Advanced SPS (Spark Plasma Sintering) Systems and Technology," *J. Soc. Powder & Tech. Jpn.*, **30** [11] 790-804 (1993).
10. M. Omori, "Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS)," *Mater. Sci. & Eng., A* **287** 183-88 (2000).
11. M. Tokita, "Development of Large-size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering," Proc. 5th int. Symp. on FGM, 71-6 (1998).
12. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, "Spark Plasma Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 1921-27 (2002).
13. W. S. Hong, and L. C. De Jonghe, "Reaction Sintering of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [12] 3217-24 (1995).
14. L. Gao, J. S. Hong, H. Miyamoto, and S. D. D. L. Torre, "Bending Strength and Microstructure of Al_2O_3 Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** [12] 2149-52 (2000).
15. A. Goyal, E. D. Specht, Z. L. Wang, and D. M. Kroeger, "Grain Boundary Studies of High-temperature Superconducting Materials Using Electron Backscatter Kikuchi Diffraction," *Ultramicroscopy*, **67** [1/4] 35-57 (1997).
16. D. Dimos, P. Chandhari, J. Mannhart, and F. K. Legoues, "Orientation Dependence of Grain-boundary Critical Currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Bicrystals," *Phys. Rev. Lett.*, **61** 219-22 (1988).
17. A. Goyal, E. D. Specht, Z. L. Wang, D. M. Kroeger, T. A. Mason, and D. J. Dingley, "Grain Boundary Misorientations and Percolative Current Paths in High- J_c Powder-in-Tube $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_x$," *Appl. Phys. Lett.*, **66** [21] 2903-06 (1995).