

Al₄C₃ 첨가 α-SiC의 열전변환특성

박영석 · 배철훈[†]

인천대학교 신소재공학과

(2003년 7월 21일 접수; 2003년 9월 1일 승인)

Thermoelectric Properties of Al₄C₃-doped α-SiC

Young-Suk Park and Chul-Hoon Pai[†]

Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received July 21, 2003; Accepted September 1, 2003)

초 록

SiC 세라믹스의 열전변환물성에 미치는 Al₄C₃ 첨가효과에 대해 연구하였다. α-SiC 분말에 Al₄C₃를 첨가하여 Ar 분위기 2100~2200°C에서 3시간 소결하여 상대밀도 47~59%인 다공질 SiC 세라믹스를 제조하였다. X-선 회절분석 및 주사형 전자현미경으로 소결체의 상조성과 미세구조를 분석하였으며, Al₄C₃ 첨가에 의해 6H에서 4H로의 상전이 발생을 관찰할 수 있었다. 전기전도도와 Seebeck 계수를 Ar 분위기 550~950°C에서 측정하였다. 무첨가 시료의 경우 출발원료중에 함유된 p형 불순물(Al, Fe)에 의해 Seebeck 계수가 정(+)의 값을 나타내었으며, 소결온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였다. Al₄C₃ 첨가 시료의 전기전도도는 상전이 및 캐리어농도 증가에 의해 무첨가 시료보다 높았으며, 또 Seebeck 계수도 크게 나타났다. 시료의 밀도, 첨가량 및 소결조건이 열전변환물성에 크게 기여하였다.

ABSTRACT

The effect of Al₄C₃ additive on the thermoelectric properties of SiC ceramics were studied. Porous SiC ceramics with 47~59% relative density were fabricated by sintering the pressed α-SiC powder compacts with Al₄C₃ at 2100~2200°C for 3 h in Ar atmosphere. Crystalline phases of the sintered bodies were identified by powder X-Ray Diffraction (XRD) and their microstructures were observed with a Scanning Electron Microscope (SEM). In the case of Al₄C₃ addition, the phase transformation of 6H-SiC to 4H-SiC could be observed during sintering. The Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured at 550~950°C in Ar atmosphere. In the case of undoped specimens, the Seebeck coefficients were positive (p-type semiconducting) possibly due to a dominant effect of the acceptor impurities (Al, Fe) contained in the starting powder and electrical conductivity increased as increasing sintering temperature. Electrical conductivity of Al₄C₃ doped specimen is larger than that of undoped specimen under the same condition, which might be due to the reverse phase transformation and increasing of carrier density. And the Seebeck coefficient of Al₄C₃ doped specimen is also larger than that of undoped specimen. The density of specimen, the amount of addition and sintering atmosphere had significant effects on the thermoelectric property.

Key words : α-SiC, Al₄C₃-doped, Microstructure, Electrical conductivity, Seebeck coefficient, Power factor

1. 서 론

열전발전이란 열에너지를 전기에너지로 변환시키는 열전반도체를 응용한 것으로 선진국에서는 수십년전부터 연구개발하여 고속증식로, 우주항공, 해저탐사 등 각종 분야에 사용되어지고 있다. 또 열전발전은 열(폐)에너지를 이용하여 전기를 얻을 수 있는 유일한 방법으로, 이용 열원이 다양하고, 무소음이며 소형화가 가능하며, 출력을 용이하게 조절할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 열전변환

효율은 시스템의 고온부와 저온부의 온도차가 클수록, 열전재료의 성능지수 $Z(Z=\sigma\alpha^2/\kappa)$ 가 증가할수록 높아진다.^{1,2} 여기서 σ 는 전기전도도, α 는 Seebeck 계수, κ 는 열전도율을 나타낸다.

일반적으로 열전 재료들은 성능지수의 최대값이 지시하는 온도에 따라 저온용(r.t~100°C), 중온용(200~600°C) 고온용(700°C 이상)의 3가지로 분류할 수 있다.³⁾ Bi₂Te₃, PbTe 등과 이들의 고체고용체들의 화합물 반도체들이 냉각장치와 발전재료로 상업적으로 적용되고 있으나 위 재료들은 1000°C 이상의 고온에서 쉽게 산화되고 분해되거나 또는 용해되는 등 고온에서 적용시키기 부적합한 단점이 있다. 이에 반해 SiC 세라믹 반도체는 높은 내열성 및 내부식성을 갖고 있기 때문에 고온용 열전에너지 발

[†]Corresponding author : Chul-Hoon Pai
E-mail : paichlab@incheon.ac.kr
Tel : +82-32-770-8277 Fax : +82-32-762-1698

환재료로 효과적으로 이용이 가능하며, 또 원료로 이용되는 탄소와 실리콘이 자원적으로 풍부하므로 원료비가 낮아 경제적이다.

β -SiC 분말로부터 제조된 다공질 n형 SiC 세라믹스가 800~1000°C에서 높은 열전변환효율을 나타낸다는 것이 보고되었고,⁴⁾ 이 발표에 의하면 전기전도도값이 단결정과 비교해서 비슷하거나 오히려 높은 값을 나타내었으며 치밀한 세라믹보다 열전도율이 1/10에서 1/30 정도로 낮은 값을 나타내고 있다.

SiC 세라믹스는 120가지 이상의 결정상이 존재하며 고온형인 α -SiC인 경우는 대부분 육방정계 구조를 저온형 β -SiC는 경우는 입방정계 구조를 갖는다. 본 연구에서는 α -SiC로부터 제조한 p형 SiC의 열전물성에 대해 검토하였다. 첨가물로는 Al_4C_3 를 사용하였으며, 소결온도 및 첨가량 변화에 따른 열전변환물성에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

출발원료로서 상용 α -SiC 분말(Cerac사; 순도 99.9%, <1 μm)의 것을 사용하였고 p형 불순물로 Al_4C_3 (Cerac사; 순도 99.9%, -325 mesh)를 첨가하여, 알루미늄나불을 사용하여 에틸알콜(96%)을 매체로 불밀로 12시간 습식혼합하고, 건조한 후 상온에서 60 kgf/cm² 압력으로 일축가압 성형을 하였다. 초고온로(Thermal Technology Inc.)를 이용하여, 2100~2200°C Ar(>3 N)분위기에서 3시간(승온속도; 12°C/min)동안 소결하였다. 여러 조건에서 제작한 시료의 겉보기 밀도 및 기공률을 Table 1에 나타내었다.

출발원료 및 소결체의 상분석과 미세구조관찰을 위해 X-선 회절분석, 주사형 전자현미경(SEM) 및 투과형 전자

현미경(TEM)을 이용하였다.

열전변환물성을 측정하기 위해서 직육면체 소결시료에 다이아몬드 절단기로 4개의 홈을 만들고, 2개의 백금-백금·13%로듐 열전대의 끝 부분을 각각 시편의 양끝에 만든 구멍에 넣고, 홈을 감고 있는 백금선과 백금페이스트로 고정시켰다. Ar 분위기, 550~950°C에서 동일한 시편에 대하여 전기전도도와 Seebeck 계수를 측정하였다. 전기전도도는 직류4단자법으로 측정하였다. 두 열전대 중의 백금선을 통하여 일정한 전류를 공급하고, 안쪽의 백금선을 사용하여 기전력을 측정하였다. 오믹성의 확인을 위하여, 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변화시켜 얻은 기전력의 평균치로부터 전기전도도를 산출하였다. 열기전력을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치한 알루미늄나 보호관 속에 냉각 공기를 흘려 시편내에 온도구배를 발생시켰다. 양 끝 사이의 온도차는 공기량을 변화시켜 2~10 K가 되도록 조절하였다. 온도차(ΔT)와 열기전력(ΔV)의 관계가 모든 경우에서도 직선적이었으며, 직선의 기울기($\Delta V/\Delta T$)로부터 Seebeck 계수를 구하였다. Fig. 1에 측정에 사용된 장치의 모식도를 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무첨가 시료의 열전변환물성

SiC 출발원료분말의 TEM 관찰결과 구형과 whisker 형태가 혼재되어 있었으며(Fig. 2), XRD 분석결과 6H가 주상이고 4H, 15R, 2H, 3C 등의 상들이 혼재하고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 3).

소결온도가 2100, 2150, 2200°C로 높아짐에 따라 시료

Table 1. Density and Porosity for the Specimens Obtained under Various Processing Conditions

Sample name	Al ₄ C ₃ content (wt%)	Sintering condition		Density		Porosity (%)
		T (°C)	Time (h)	A.D (g/cm ³)	R.D (%)	
C1	0	2100	3	1.6150	50.31	23.32
C2	1			1.8751	58.42	17.64
C3	3			1.8373	57.24	18.95
C4	5			1.7117	53.33	20.82
C5	10			1.5195	47.34	25.61
C6	0	2150	3	1.6731	52.12	23.45
C7	1			1.9128	59.59	17.13
C8	3			1.8640	58.07	18.74
C9	5			1.7743	55.27	20.21
C10	10			1.5389	47.94	24.79
C11	0			2200		1.5678

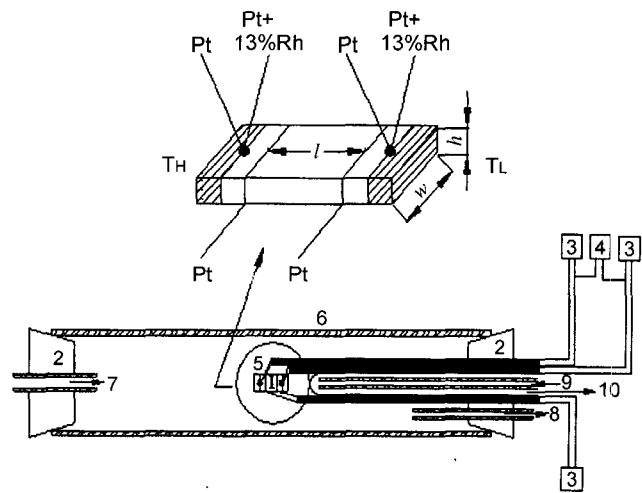


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for electrical conductivity and Seebeck coefficient measurement; 1. Specimen, 2. Silicon rubber, 3. Voltmeter, 4. DC current source, 5. Thermocouple, 6. Alumina tube, 7. Gas inlet, 8. Gas outlet, 9. Air inlet, and 10. Air outlet.



Fig. 2. Transmission electron micrograph of SiC starting powder.

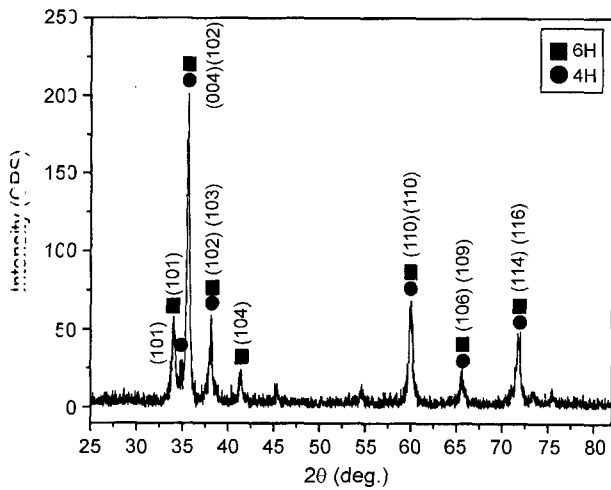


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of SiC starting powder.

의 소결밀도는 1.6150, 1.6731, 1.5678 g/cm³로 증가하다가 낮아졌는데, 이는 Fig. 4의 미세구조로부터 알 수 있듯이 시료의 형상이 소결온도가 증가할수록 입성장에 의해 기공율이 감소하다가 2200°C에서 소결한 시료의 경우에는 out-diffusion의 영향에 의해 거대기공이 발생해 기공율이 증가하여 밀도가 감소한 것으로 사료된다.

Fig. 5에 전기전도도의 온도의존성을 나타내었다. 모든 시료에서 온도 상승과 함께 전기전도도가 증가하는 전형적인 반도체적 성질을 나타내었고, 소결온도가 증가할수록 높은 전기전도도를 나타내었다. 2150°C에서 소결한 시

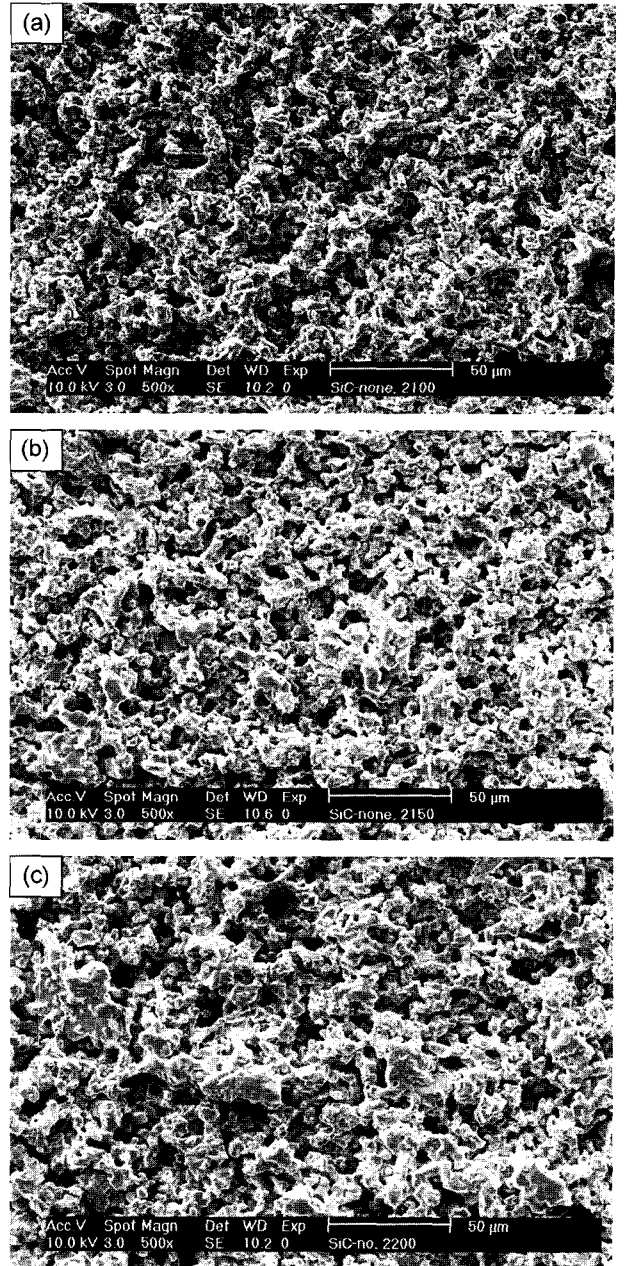


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the polished surfaces of the undoped specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at (a) 2100°C, (b) 2150°C, and (c) 2200°C (bar=50 μm).

료의 전기전도도가 가장 높았는데 이는 밀도가 가장 크고 기공율이 낮았기 때문으로 사료된다. Seebeck 계수(Fig. 6)는 무첨가임에도 불구하고 p형 반도체의 특성인 양의 값을 나타내었는데, 이는 출발원료에 함유된 Al, Fe 등의 억셉터형 불순물의 영향으로 사료된다. 또 소결온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수가 증가하였는데, 이는 온도구배에서 전자확산에 의해 기전력이 발생한다는 반도체 이론만으로는 설명할 수가 없고, 포논드래프트효과(입계, 적층결함면, 전위 등의 경계에서 산란되는 포논에 의한 캐리어

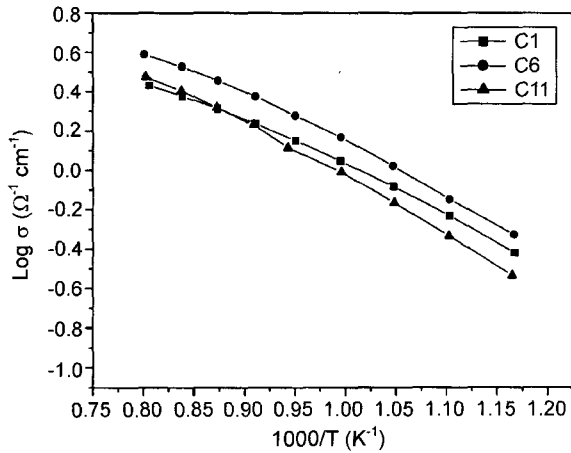


Fig. 5. Temperature dependences of electrical conductivity for the undoped specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at 2100°C (C1), 2150°C (C6), and 2200°C (C11).

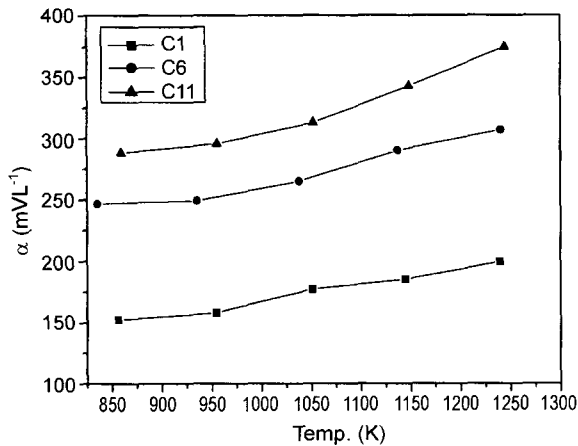


Fig. 6. Temperature dependences of the Seebeck coefficient for the undoped specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at 2100°C (C1), 2150°C (C6), and 2200°C (C11).

의 드랙현상)으로 설명될 수 있다.⁵⁾ 즉 소결온도의 상승에 따라 입성장과 함께 적층결함밀도가 감소하여 결과적으로 Seebeck 계수가 증가한 것으로 판단된다.

3.2. Al₄C₃ 첨가 시료의 열전변환물성

Fig. 7에 Al₄C₃ 첨가시료의 전기전도도의 온도의존성을 나타내었다. 각 시료에 대한 설명은 Table 1에 제시하였다. 무첨가 시료보다 첨가 시료의 전기전도도가 대부분 높게 나타났는데 이는 Al₄C₃ 중 Al이 Al⁺³의 형태로 SiC 매트릭스로 확산하여 이온반경이 비슷한 Si⁺⁴ 자리에 치환형 고용하고 전기적 중성을 위하여 주위에 정공을 형성시켜 캐리어밀도를 증가시킨 결과로 볼 수 있다. 그러나 Al₄C₃ 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 경향을 나타내며, 특히 10 wt% 첨가한 경우(2100°C에서 소결한 시료)에는 오히려 무첨가 시료보다 낮은 전기

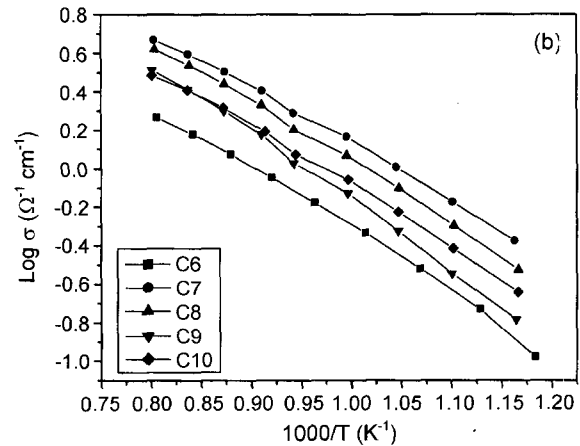
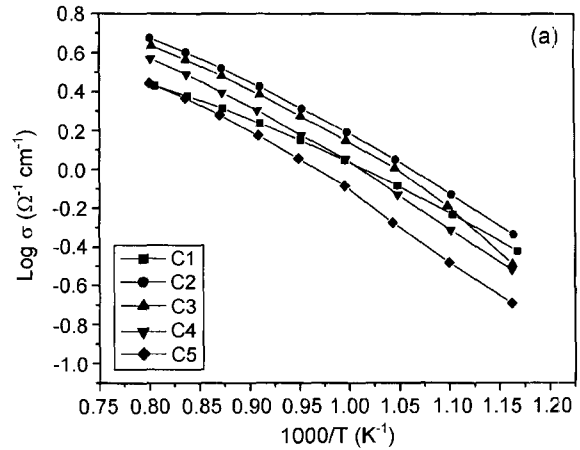


Fig. 7. Temperature dependences of electrical conductivity for the specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at 2100°C (a) and 2150°C (b). Sample descriptions were given in Table 1.

전도도를 나타내었다. 이는 도전기구에 미치는 미세구조의 영향 및 상조성 등에 기인하는 것으로 사료된다.

먼저 SiC의 도전기구에 대해 살펴보면, 본 연구에서의 SiC 소결체와 같은 다결정 반도체의 전기전도기구는 다결정 실리콘⁶⁻¹⁰⁾이나 산화아연^{11,12)}에 대해서 연구되었으며, 계면의 양측에 Schottky 장벽이 존재하는 에너지밴드 모델로 검토되고 있다. 즉, 입계에 전하가 축적되기 때문에 입계 양측에 공간전하층이 형성되고, 그 공간전하층에 의해 Schottky 장벽이 형성된다고 고찰하고 있다. 따라서, SiC 소결체에 흐르는 전류는 크게 나누어서 입계를 통해서 흐르는 전류와 입내를 가로질러 흐르는 전류를 생각할 수 있다. 소결과정에서 첨가물 Al₄C₃ 및 출발원료에 함유된 불순물들이 입내로 확산되고 과잉의 첨가물 및 불순물은 입계에 존재할 것으로 생각되므로, 입내에는 격자 결함¹³⁾ 및 고농도의 불순물이 존재하게 되어 밴드갭내에 고농도의 국제준위가 존재할 것으로 사료된다. 한편 입계에는 과잉 첨가물 및 불순물에 의한 국제준위를 생각할 수 있으며, 첨가물의 농도가 큰 경우에는 첨가물에 의한

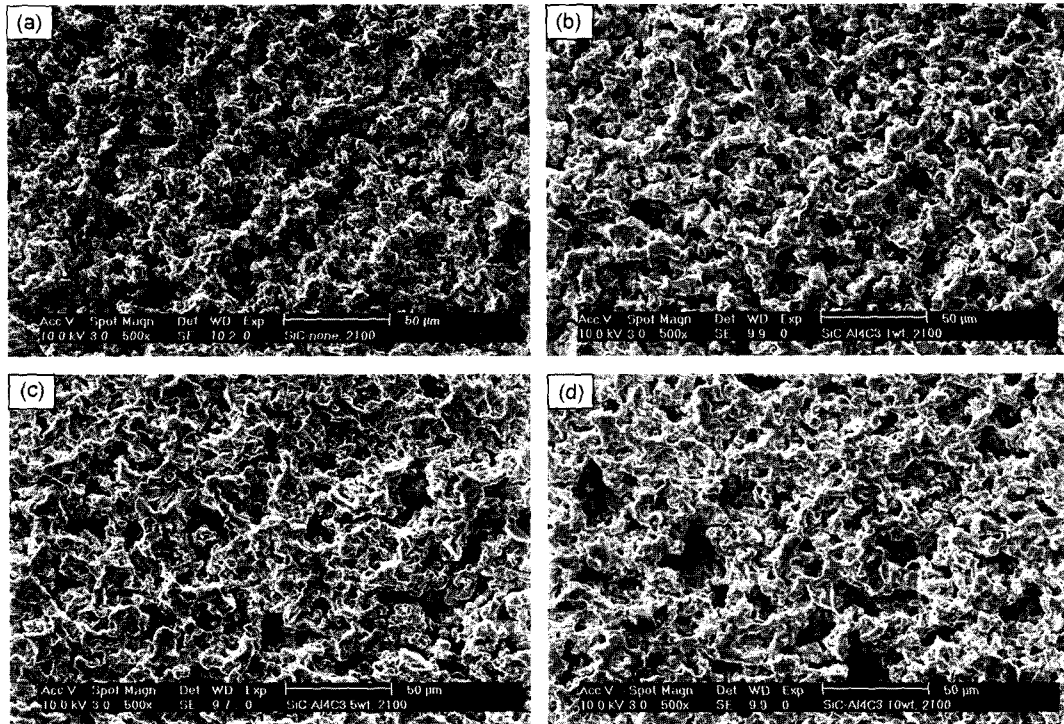


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the polished surfaces of the specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at 2100°C; (a) undoped, (b) 1 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 10 wt% Al₄C₃-doped (bar=50 μm).

에너지레벨은 국재화하지 않고 불순물밴드를 형성하게 되어 입계층에는 정(+)의 전하가 축적되고, 입계층의 양측은 공간-전하층이 형성될 것으로 사료된다. 따라서 3 wt% 이상의 과량 첨가물은 전기전도도를 저하시키는 결과를 초래한다고 판단된다.

또한 Table 1에서 알 수 있듯이 무첨가 시료에 비해 Al₄C₃ 첨가 시료의 밀도가 높게 나타났으며 1 wt%에서 최대치에 도달했고 첨가량이 늘어날수록 밀도가 낮아져 10 wt% 첨가 시료는 무첨가 시료보다도 밀도가 낮았는데, 이는 불순물 함량이 일정량 이상이 되면 out-diffusion의 영향이 커져서 밀도가 낮아진 것으로 사료된다. Fig. 8의 SEM 사진으로부터 첨가량이 증가할수록 입경의 크기가 커지는 것을 확인 할 수 있으며, 특히 10 wt% 첨가한 경우에는 거대기공이 관찰되었다. 즉, 첨가량이 증가할수록 입성장이 일어나 기공율이 증가하고 역으로 밀도가 감소한 것도 전기전도도 감소의 원인이라 할 수 있다.

마지막으로 상조성의 영향을 고려할 수 있다. SiC의 경우 질소는 입방정인 β-SiC를, B와 Al은 육방정인 α-SiC를 안정시키며,¹⁴⁻¹⁶⁾ 특히 Al은 고온에서 β-SiC에서 α-SiC로의 역상전이(2θ: 34.75°)의 피크강도가 증가한 것을 알 수 있다. 즉 미세하지만 6H-SiC에서 4H-SiC로의 역상전이라도 전기전도도 증

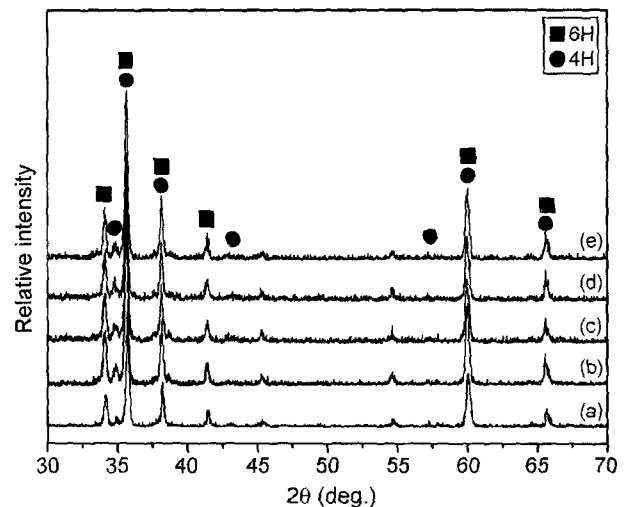


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the polished surfaces of the specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at 2100°C; (a) undoped, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%, and (e) 10 wt% Al₄C₃-doped.

가(4H-SiC의 정공이동도가 6H-SiC보다 큼)¹⁹⁾에 기여하였을 것으로 판단된다.

Fig. 10에 Seebeck 계수의 온도의존성을 나타내었다. 모든 Al₄C₃ 첨가 시료에서 p형 반도체의 특성인 양의 값을 나타내었고, 전반적으로 무첨가 시료보다 높게 나타났는데 이는 앞서 무첨가 시료의 Seebeck 계수 부분에서 설

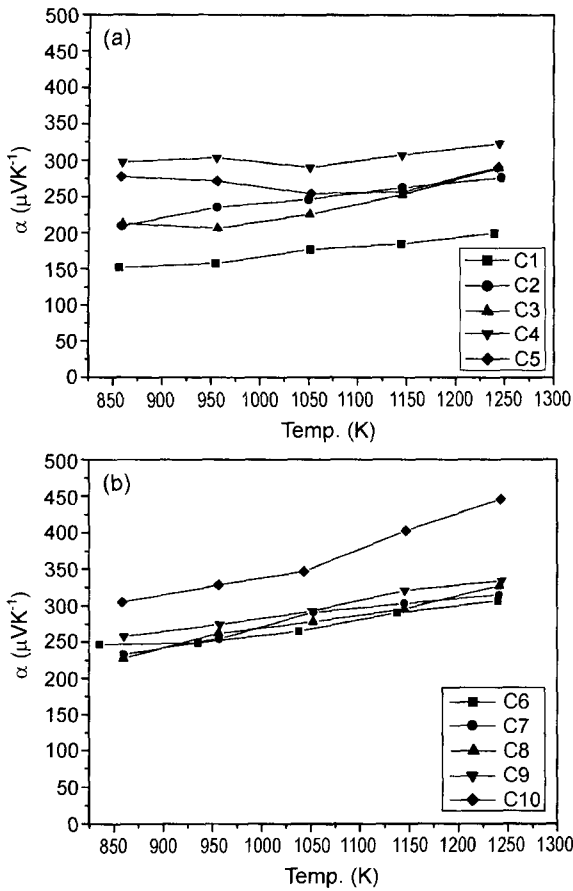


Fig. 10. Temperature dependences of the Seebeck coefficient for the specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at 2100°C (a) and 2150°C (b).

명한 바와 같이, Al_4C_3 첨가에 의한 미세구조변화 특히 입성장에 기인하는 것으로 사료된다.

전기전도도와 Seebeck 계수로부터 계산한 power factor 값($\sigma\alpha^2$)을 Fig. 11에 나타내었다. 거의 모든 Al_4C_3 첨가 시료의 power factor 값이 전기전도도 향상으로 인해 무첨가 시료보다 높았고, 1 wt% Al_4C_3 첨가해서 2150°C에서 소결한 경우가 $5.7 \times 10^{-7} (\text{J}/\text{cm} \cdot \text{S} \cdot \text{K}^2)$ 로 가장 우수한 물성을 나타내었다.

4. 결 론

Al_4C_3 첨가 α -SiC 열전반도체의 열전특성에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무첨가 SiC의 경우 출발원료에 함유되어 있는 역셉터형 불순물로 인해 온도 상승과 함께 전기전도도가 증가하는 전형적인 반도체적 성질을 나타내었다. 소결온도가 증가할수록 입성장과 함께 기공율이 감소하여 높은 전기전도도를 나타내었으나, 2200°C에서 소결한 경우에는 out-diffusion의 영향에 의해 거대기공이 발생해 기공율이

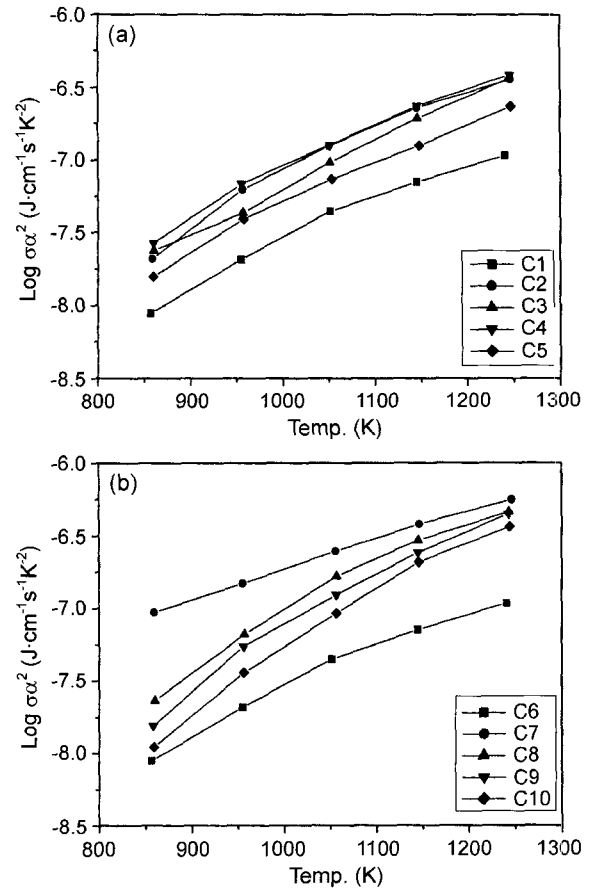


Fig. 11. Temperature dependences of the power factor ($\sigma\alpha^2$) for the specimens sintered in Ar atmosphere for 3 h at 2100°C (a) and 2150°C (b).

증가하여 밀도가 감소한 결과 전기전도도의 저하를 초래하였다. 또한, 소결온도의 상승에 따라 입성장과 함께 적층결함밀도의 감소에 의해 Seebeck 계수가 증가하였다.

2. Al_4C_3 첨가시료의 경우 Al의 고용 및 역상전이에 의해 무첨가 시료보다 높은 전기전도도를 나타내었다. 첨가량이 증가할수록 밀도 감소 및 입계층에 형성된 것으로 사료되는 과잉 첨가물 및 불순물에 의한 국제준위에 의해 전기전도도가 감소하여서, 1 wt% Al_4C_3 첨가 시료의 전기전도도가 가장 높게 나타났다.

3. 전기전도도와 Seebeck 계수로부터 계산한 power factor 값($\sigma\alpha^2$)은 전반적으로 Al_4C_3 첨가 시료의 power factor 값이 전기전도도 향상으로 인해 무첨가 시료보다 높았다. 1 wt% Al_4C_3 첨가해서 2150°C에서 소결한 SiC에서 $5.7 \times 10^{-7} (\text{J}/\text{cm} \cdot \text{S} \cdot \text{K}^2)$ 로 가장 우수한 물성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 인천대학교 2002년도 공모과제 연구지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. M. Rowe and C. M. Bhandari, "Modern Thermoelectrics," Holt, Rinehart and Winston Ltd., London, 35-48 (1983).
2. I. B. Cadoff and E. Miller, "Thermoelectric Materials and Devices," Chapman and Hall Ltd., London, 173-83 (1960).
3. K. Uemura and I. Nishida, "Thermoelectric Semiconductors and their Applications," Nikkan Kogyo Shinbun, 1-11 (1988).
4. K. Koumoto, C. H. Pai, S. Takeda, and H. Yanagida, "Microstructure-controlled Porous SiC Ceramics for High-temperature Thermoelectric Energy Conversion," *Proceedings of the 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (Nancy)*, 107-12 (1989).
5. Y. Suga (Ed.), "Thermoelectric Semiconductors," Maki Shyoten, Tokyo, 295-355 (1966).
6. J. Y. W. Seto, "The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films," *J. Appl. Phys.*, **46** [12] 5247-54 (1975).
7. C. H. Seager and T. G. Castner, "Zero-bias Resistance of Grain Boundaries in Neutron-transmutation-doped Polycrystalline," *J. Appl. Phys.*, **49** [7] 3879-89 (1978).
8. M. L. Targ, "Carrier Transport in Oxygen-rich Polycrystalline Silicon Films," *J. Appl. Phys.*, **49** [7] 4069-76 (1978).
9. G. Baccarani, B. Ricco, and G. Spadini, "Transport Properties of Polycrystalline Silicon Films," *J. Appl. Phys.*, **49** [11] 5565-70 (1978).
10. J. Y. M. Lee and I. C. Cheng, "Electrical Properties of Lightly Doped Polycrystalline Silicon," *J. Appl. Phys.*, **53** [1] 490-95 (1980).
11. P. R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **48** [10] 4372-84 (1977).
12. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **49** [5] 2964-72 (1978).
13. W. S. Seo, C. H. Pai, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Effects of additives on the Stacking Fault Annihilation in β-SiC Powder Compacts," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [12] 1179-84 (1991).
14. T. Kawamura, "Silicon Carbide Crystals Grown in Nitrogen Atmosphere," *Miner. J.*, **4** 333-55 (1965).
15. W. F. Knippenberg and G. Verspui, "The Influence of Impurities on the Growth of Silicon Carbide by Recrystallization," *Mater. Res. Bull.*, **4** 45-56 (1969).
16. M. Mitomo, Y. Inomata, and M. Kumanomido, "The Effect of Doped Aluminium on Thermal Stability of 4H- and 6H-SiC," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **78** [7] 224-28 (1970).
17. N. W. Jepps and T. F. Page, "The 6H-3C Reverse Transformation in Silicon Carbide Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** c-177-78 (1981).
18. C. H. Pai, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Effects of Sintering additives on the Thermoelectric Properties of SiC Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97** [10] 1170-75 (1989).
19. V. Munch, "Silicon Carbide," *Landolt-Bornstein*, **17** [a] 132-42 (1982).