

유도용해법으로 제조된 $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Sb}_3$ 의 열전특성

박종범 · 유신욱 · 조경원 · 장경욱* · 이정일 · 어순철 · 김일호[†]

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

*한서대학교 신소재공학과

Thermoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Sb}_3$ Prepared by Induction Melting

J.-B. Park, S.-W. You, K.-W. Cho, K.-W. Jang*, J.-I. Lee, S.-C. Ur and I.-H. Kim[†]

Dept. of Materials Science and Engineering/NT Lab., Chungju National University

*Dept. of Advanced Materials Engineering, Hanseo University

(2004년 10월 21일 받음, 2004년 12월 31일 최종수정본 받음)

Abstract The induction melting was employed to prepare Nb-doped CoSb_3 skutterudites and their thermoelectric properties were investigated. Single phase $\delta\text{-CoSb}_3$ was successfully obtained by induction melting and subsequent annealing at 400°C for 2 hrs in vacuum. The positive signs of Seebeck coefficients for all the specimens revealed that Nb atoms acted as p-type dopants by substituting Co atoms. Electrical conductivity decreased and then increased with increasing temperature, indicating mixed conduction behavior. Electrical conductivity increased by Nb doping, and it was saturated at high temperature. Maximum value of the thermoelectric power factor was shifted to higher temperature with increasing the amount of Nb doping, mainly originated from the high Seebeck coefficient around mixed conduction temperature and high electrical conductivity.

Key words skutterudite, CoSb_3 , thermoelectric, niobium doping.

1. 서 론

고체물리학과 재료과학의 발달로 인해 우수한 열전특성을 갖는 신소재를 개발함에 있어 체계적인 열전 신소재 탐색에 연구를 집중한 결과 skutterudite 결정구조를 갖는 화합물이 가장 적합한 후보 물질로 선택되었다. Skutterudite는 Norway의 Skutterud에서 나오는 천연광물로서 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$ 의 기본 화학식을 갖는다. Skutterudite 구조는 결정학적으로 $\text{Im}3(\text{T}_h^5)$ 의 공간군(space group)에 속하고 기본형(prototype)이 CoAs_3 으로서, 단위격자 안에 8개의 TX_3 group에 32개의 원자를 포함하고 있어 비교적 단위격자가 크기 때문에 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성의 향상이 가능한 결정구조이다. 여기서 T는 천이원소로서 Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os 원소가 점유하고, X는 니코젠(pnicogen) 원소로서 P, As, Sb 원소가 점유한다. 또한 T와 X 자리에 어느 원소가 점유하느냐에 따라 용점, 조성, 밴드갭 에너지 등이 달라지며, 이는 열전소재의 특정 사용온도에서의 요구를 충족시키기 위한, 조성 및 도핑농도의 최적화가 가능하다는 것을 의미한다. 2원계 skutterudite는 모두 9가

지가 존재하며, 그 중 가장 유망한 재료로 기대되는 것이 CoSb_3 화합물이다.¹⁾ CoSb_3 는 밴드갭이 약 ~ 0.5 eV인 반도체이고 도핑되지 않은 진성 CoSb_3 는 p-type 특성을 나타내며, n-type CoSb_3 를 만들기 위해 도펀트(dopant)로 Ni, Pd, Pt, Te 등이 사용된다.²⁾ 한편 2원계 CoSb_3 가 불순물, 상변화, 비화학량론적 조성 등에 의해 상온에서 n-type 특성을 나타낸다는 보고가 있다.^{1,3)}

Skutterudite의 열전특성을 향상시키기 위하여 부분적인 치환에 의한 도핑,^{1,4,5)} 격자내 공극(void)의 충전,^{6,7)} 3원계 상형성⁸⁾ 등의 다양한 시도가 진행되어 왔다. 공극 충전이 열전도도의 감소에 크게 기여하는 반면, 도펀트에 의한 Co 또는 Sb의 치환은 전자구조와 전기적 특성, 특히 운반자의 질량에 상당한 변화를 초래할 수 있다. 또한 도핑은 불순물(도펀트)에 의한 격자산란을 증가시켜 격자 열전도도에 영향을 미칠 수 있다.⁹⁾ 열전재료의 선택과 최적화를 위해서 전자특성과 열전특성 사이의 상관관계를 인지하는 것이 매우 중요하다. 그러나 CoSb_3 의 열전특성에 미치는 도핑효과에 대한 체계적인 연구결과가 많지 않고, Sb 과잉 조건에서 성장된 공칭조성 CoSb_3 단결정이 p-type 전도성을 나타내는 이유도 아직 의문이다.^{4,10)} N-type CoSb_3 의 열전특성에 관한 연구결과는 몇몇 보고되고 있지만,^{2,5,11-13)} 전자 이동특성과 열전특성에 미치는 불

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

순물의 영향도 아직 중요한 해결과제로 남아있다.

CoSb₃는 일반적으로 결정성장, 고주파 유도용해, 아크 용해, 냉간/열간 압축성형, 방전 소결 등에 의해 제조되고 있지만 한 가지 방법에 의해 열전특성을 보이는 δ -CoSb₃ 단상을 만드는 공정은 매우 어렵다. 이는 복잡하고 진행이 느린 상변화(포정반응) 때문에 상을 제어하기 어렵기 때문이다. 고온에서 상분해가 일어나고 Sb 원소가 증발하기 때문에, CoSb₃는 열적 및 화학적 안정성도 낮다. 또한 제조 공정중 가열/냉각에 의해 상변화하는 동안 부피 변화에 따른 거시적·미시적 균열이 발생하기도 한다. 본 연구에서는 유도용해법으로 Nb이 도핑된 CoSb₃를 제조하여 상변화에 따른 열전특성의 변화를 분석하였고, 도핑효과와 열전특성의 온도 의존성을 조사하였다.

2. 실험 방법

도핑이 되지 않은 CoSb₃와 Nb이 도핑된 CoSb₃ 화합물을 유도용해법(induction melting)에 의해 합성하였다. 원소상태의 Co, Sb 및 Nb을 원하는 조성으로 혼합하여 Ar 분위기에서 30 kW의 전력으로 용해하였다. 도펀트의 활성화뿐만 아니라 상의 균질화 및 상변화를 유도하기 위하여 진공 어닐링을 하였다. CoSb₃ 용해시편의 어닐링 조건이 상변태 및 열전특성에 미치는 선행 연구결과로부터 최적의 어닐링 조건인 400°C에서 2시간동안 항온 열처리 조건을 선택하였다.¹⁴⁾

용해와 어닐링 후 skutterudite CoSb₃의 합성 및 상변화를 조사하기 위하여 XRD(X-Ray Diffractometer)를 이용하여 회절분석을 하였다. X-선의 타겟은 Cu K α (40 kV, 30 mA)를 사용하였고, 회절각(2 θ) 20~90°, 주사속도 3°/min, 주사간격 0.05°의 조건으로 회절분석을 하였다. 구성상의 종류에 따른 기계적 특성과 도핑에 의한 고용강화특성을 조사하기 위하여 미세경도(MicroVickers) 시험을 실시하였다. 한 시편에 대하여 200 gf의 하중으로 10번 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 측정값을 평균하여 경도를 산출하였다.

Nb 도핑에 따른 열전특성의 변화를 알아보기 위하여 Seebeck 계수(열전능), 전기 전도도 및 열전능 인자(thermoelectric power factor)를 측정·분석하였다. Seebeck 계수는 시편의 양단에 부여한 온도차로부터 발생한 열기전력을 측정하는 일정온도 기울기법을 사용하여 측정하

였고, 전기 전도도는 4-탐침법을 이용하여 측정하였다. 측정된 Seebeck 계수와 전기 전도도로부터 열전능 인자를 구하였다. 측정용 시편의 크기는 3×3×8 mm³로 일정하게 하였고, 300~600 K까지 측정하여 열전특성에 미치는 온도 의존성도 조사하였다.

Table 1은 본 연구에서 사용한 시편의 제조조건과 표기법을 나타낸 것이다. CS와 CNS0는 도핑되지 않은 시편으로서 각각 진공 어닐링 전후의 시편을 나타내며, CNS1과 CNS2는 Nb이 도핑된 시편을 진공 어닐링한 것을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 어닐링전 응고상태의 잉곳은 β -CoSb, γ -CoSb₂, δ -CoSb₃ 및 Sb 원소의 혼합상으로 구성되어 있으며, 이는 Co와 Sb가 유도용해에 의해 완전히 반응하지 못하였거나, 두 원소간의 큰 용점차이와 복잡한 상전이 과정으로 인해 냉각 중 상분

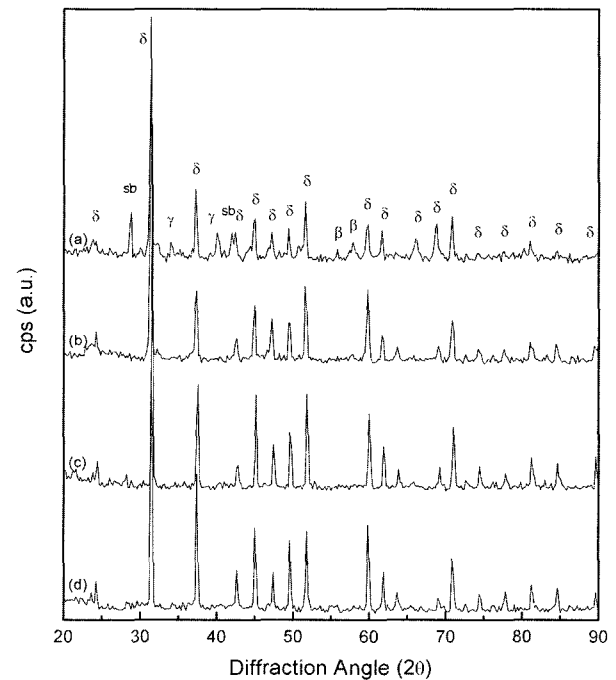


Fig. 1. XRD patterns of (a) CS, (b) CNS0, (c) CNS1 and (d) CNS2. (β : hexagonal CoSb, γ : orthorhombic CoSb₂, δ : cubic CoSb₃)

Table 1. Specimen designations and fabrication conditions.

Specimen	Fabrication conditions
CS	As-induction-melted in an Ar atmosphere, Composition: CoSb ₃
CNS0	Induction-melted and vacuum-annealed at 400°C for 2 hrs, Composition: CoSb ₃
CNS1	Induction-melted and vacuum-annealed at 400°C for 2 hrs, Composition: Co _{0.99} Nb _{0.01} Sb ₃
CNS2	Induction-melted and vacuum-annealed at 400°C for 2 hrs, Composition: Co _{0.98} Nb _{0.02} Sb ₃

해가 발생하였다는 것을 의미한다. 그러나 Fig. 1(b)와 같이 진공 어닐링에 의해 우수한 열전재료로 바람직한 $\delta\text{-CoSb}_3$ 단상을 성공적으로 얻을 수 있었으며, Nb을 도핑한 시편의 경우(CNS1과 CNS2)도 유도용해 후 적절한 후속 어닐링에 의해 $\delta\text{-CoSb}_3$ 단상으로 합성할 수 있었다. Fig. 1(b)-(d)에서 보는 것처럼 어닐링한 시편은 $\delta\text{-CoSb}_3$ 단상으로 구성되어 있으며, 이와 같은 결과는 아크용해(arc melting)된 CoSb_3 에 대한 연구결과와 유사하다.¹⁵⁾ 반응하지 않은 상과 분해된 상은 400°C에서 수 시간의 진공 어닐링에 의해 $\delta\text{-CoSb}_3$ 상으로 변태함을 알 수 있다.

도펀트로 첨가한 Nb의 양이 너무 작아 XRD에 의해 Nb의 치환(고용) 여부를 확인할 수 없기 때문에, Co 격자내에 Nb의 고용을 확인하기 위해 미세경도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 도핑을 하지 않은 시편(CNS0)의 경도는 2원계 다결정 CoSb_3 에 알맞은 값인 392 Hv 이었고, Nb의 첨가에 의해서 488 Hv(CNS1)과 521 Hv(CNS2)로 경도가 증가하였다. 이는 Nb 원자가 Co 위치에 치환되어 고용 강화된 것으로 판단된다. 고용효과 이외에도 결정립 크기, 잔류응력 등에 의해서도 시편의 경도가 변화하지만, 본 연구에서 모든 시편의 제조 공정이 동일하고 단지 Nb의 첨가량만 다르기 때문에, Fig. 2와 같은 결과는 Nb의 고용효과로 해석된다. 따라서 도펀트로 첨가한 Nb이 Co 격자내로 고용되어, 이로 인한 열전특성의 변화가 예상된다.

Fig. 3은 온도변화에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타낸 것이다. CNS0의 Seebeck 계수는 온도가 상승함에 따라 증가하여 450 K에서 최대 80 $\mu\text{N/K}$ 를 나타내었고 더욱 온도를 상승하면 감소하였다. CNS1과 CNS2의 경우 460 K 이하에서 CNS0와 비교해 낮은 Seebeck 계수를 나타내었다. 그러나 500 K에 CNS1의 경우 102 $\mu\text{N/K}$ 의 가장 높은 값을 나타내었고, CNS2의 경우 600 K까지 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 600 K 이상에서 측정할 경우 CNS2보다 높은 Seebeck 계수가 기대된다. 또한 Nb의 도핑에 의해 Seebeck 계수

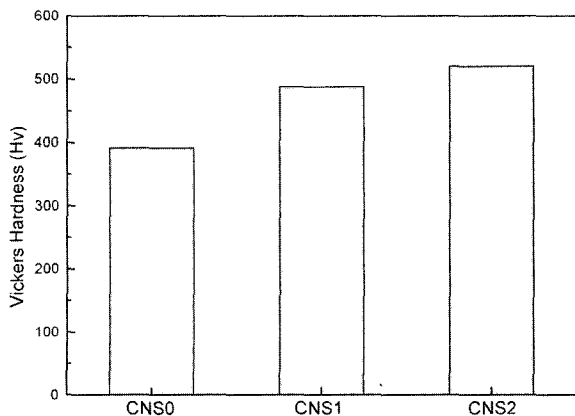


Fig. 2. Microhardness of CNS0, CNS1 and CNS2 specimens.

의 상승과 함께 최대값을 보이는 온도가 고온으로 이동함을 알 수 있었다. 모든 시편의 Seebeck 계수가 양(+)의 값을 나타내었으며, 이는 Nb 원자가 Co 원자와 치환하여 p-type 도펀트(억셉터)로 작용한 것을 의미한다. Nb 원자의 전자 배열은 $[\text{Kr}]4d^45s^1$ 이고, Co 원자의 전자 배열은 $[\text{Ar}]3d^74s^2$ 이므로, 만약 Nb 원자 하나가 Co 원자 하나와 치환한다면 최대 4개의 잉여 정공(hole)이 형성되어, 효과적인 억셉터로 작용한다.

Fig. 4는 전기 전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 전기 전도도는 온도가 증가함에 따라 감소한 후에 다시 증가 하였으며, 이는 CoSb_3 의 밴드갭이 매우 작기 때문에 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)에서의 혼합전도(mixed conduction)에 의한 것으로 판단된다. Nb 도핑량과 상관없이 모든 시편의 전기 전도도가

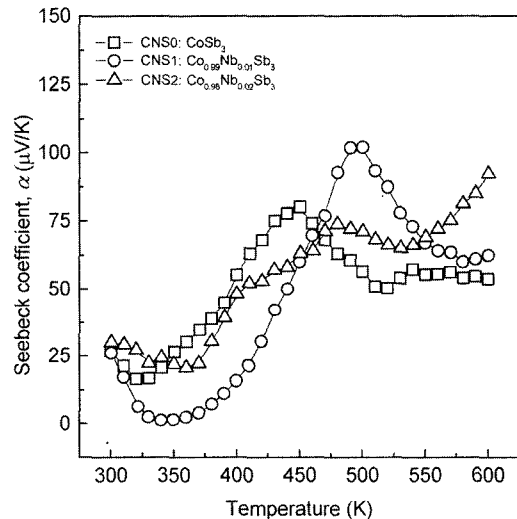


Fig. 3. Variation of Seebeck coefficient with temperature.

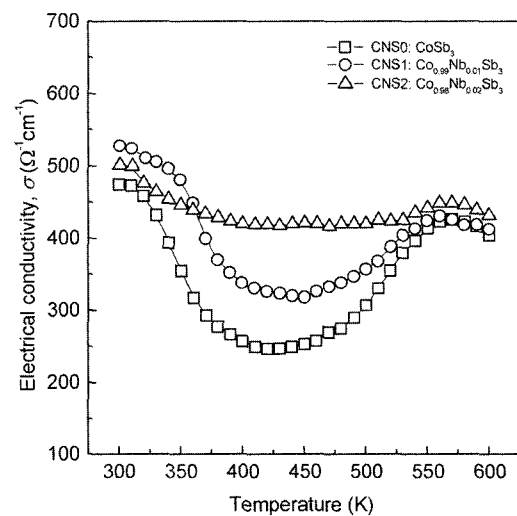


Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity.

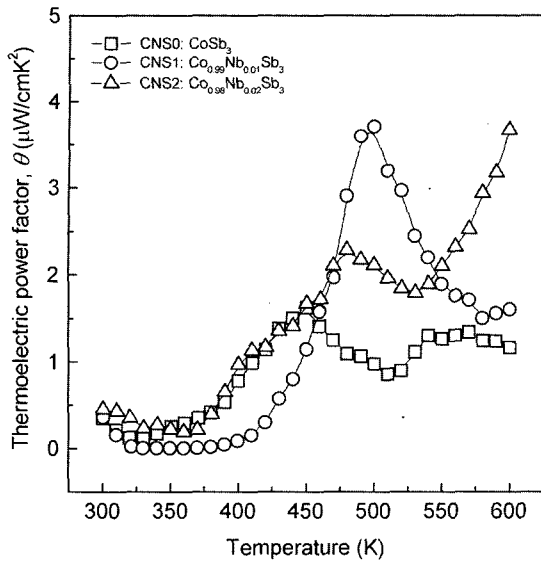


Fig. 5. Variation of thermoelectric power factor with temperature.

550 K 이상에서 포화되었다. 그러나 Nb 도핑량이 증가할수록 높은 영역에서 전기 전도도가 상승하였고, 온도 변화에 따른 전기 전도도의 변화가 둔감해 지는 것을 알 수 있었다. 이는 S. Katsuyama 등¹⁶⁾과 K. Matsubara 등¹⁷⁾이 보고한 Ni이 도핑된 CoSb₃ 즉, Co_{1-x}Ni_xSb₃에 대한 전기 전도도의 온도 의존성과 유사한 결과이다. 도핑량(x)이 증가할수록 전기 전도도의 온도 의존성이 감소하며, 일정량 이상으로 도핑되면 전기 전도도는 온도에 거의 무관한 상수가 된다. 이는 온도 상승에 따른 도펀트 활성화에 의한 전기 전도도 증가량과 격자 산란 및 불순물 산란 등에 의한 전기 전도도 감소량이 거의 비슷해지기 때문이다.

Fig. 5는 온도 변화에 따른 열전능 인자의 변화를 보여준다. Nb 도핑에 의해 고온에서의 열전능 인자가 크게 향상된 것을 알 수 있으며, 이는 혼합전도가 일어나기 직전의 Seebeck 계수가 크기 때문이다. 또한 열전능 인자의 최대값이 Nb 도핑량이 증가할수록 고온 쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 따라서 CoSb₃에 Nb을 도핑함에 의해 고온에서 열전 성능이 우수한 skutterudite의 특성 개선이 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

유도용해법으로 Nb이 도핑된 skutterudite CoSb₃ 화합물을 제조하여 이에 대한 열전특성을 조사하였다. 유도용해 후 400°C에서 2시간 진공 어닐링에 의해 δ-CoSb₃ 단상을 성공적으로 합성하였다. Nb 원자가 Co 원자를 치환함에 의해 억셉터로 작용하여, 모든 시편에 대해 Seebeck 계수가 양(+)의 값인 p-type 전도 특성을 나타

내었다. 전기 전도도의 온도 의존성은 반도체성과 금속성의 혼합 전도 특성을 나타내었고, Nb의 도핑량이 증가할수록 온도 의존성이 둔감해져, 고온에서 포화되는 경향을 나타내었다. 한편 Nb의 도핑량이 증가함에 따라 열전능 인자가 증가하였고, 최대 열전능 인자를 보이는 온도가 고온 쪽으로 이동하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지역대학우수과학자 지원사업(과제번호 R05-2004-000-12781-0)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.*, **78**, 1013 (1995).
2. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, *Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics*, **58** (1994).
3. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, *J. Alloys & Comp.*, **375**, 193 (2001).
4. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.*, **80**(8) 4442 (1996).
5. H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara and H. Tashiro, *J. Appl. Phys.*, **86**(7), 3780 (1999).
6. D.-T. Morelli, G.-P. Meisner, B.X. Chen, S.Q. Hu and C. Uher, *Phys. Rev.*, **B56**, 7376 (1997).
7. G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang and C. Uher, *Phys. Rev. Lett.*, **80**(16), 3551 (1998).
8. H. Kitagawa, M. Hasaka, T. Morimura, H. Nakashima and S. Kondo, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 185 (2000).
9. K. T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, *J. Alloys & Comp.*, **361**, 19 (2003).
10. D. T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevski, J. Vandersande, B. Chen and C. Uher, *Phys. Rev.*, **B51**, 9622 (1995).
11. P. Feschotte and D. Lorin, *J. Less-Common Metals*, **155**, 255 (1989).
12. H. Tashiro, Y. Notohara, T. sakaibara, H. Anno and K. Matsubara, *Proc. 16th Intl. Conf. Thermoelectrics*, **326** (1997).
13. Y. Nakamoto, K. Tanaka and T. Koyanagi, *Proc. 17th Intl. Conf. Thermoelectrics*, **302** (1998).
14. I. H. Kim, S. W. You, J. B. Park, M. K. Choi, K. W. Cho, S. C. Ur, G. S. Choi, B. G. Kim, W. B. Kim and J. S. Kim, *Proc. 23rd Intl. Conf. Thermoelectrics* (2004, in press).
15. 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).
16. S. Katsuyama, M. Watanabe, M. Kuroki, T. Maehata and M. Ito, *J. Appl. Phys.*, **93**(5) 2758 (2003).
17. K. Matsubara, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Anno, H. Shimizu and T. Koyanagi, *Proc. 15th Intl. Conf. Thermoelectrics*, **96** (1996).