

## 밀폐유도용해로 제조된 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 열전특성

박관호 · 고동욱 · 어순철 · 김일호<sup>†</sup>

충주대학교 신소재공학과/신환경 에너지 변환·지상소재 및 부품개발 연구센터

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

Kwan-Ho Park, Dong-Wook Koh, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim<sup>†</sup>

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

(2006년 5월 4일 접수, 2006년 6월 8일 최종수정본 접수)

**Abstract**  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$  skutterudites were synthesized by encapsulated induction melting and their thermoelectric properties were investigated. Single phase  $\delta\text{-CoSb}_3$  was successfully obtained by the subsequent heat treatment at 773 K for 24 hours in vacuum. However,  $\delta\text{-CoSb}_3$  was decomposed to  $\text{FeSb}_2$  and Sb when  $x < 0.3$ , which means that the solubility limit of Fe to Co is  $x < 0.3$ . The positive signs of Seebeck coefficients for all Fe-doped specimens revealed that Fe atoms acted as p-type dopants by substituting Co atoms. Thermoelectric properties were remarkably enhanced by Fe doping and optimum composition was found to be  $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sb}_3$  in this study.

**Key words** skutterudite, thermoelectric, induction melting,  $\text{CoSb}_3$

### 1. 서 론

최근 열전 신소재로서 유망한 skutterudite 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1,5)</sup> 2원계 skutterudite는 단위격자 내에 8TX<sub>3</sub>구조를 갖고 있으며, 여기서 T는 Co, Rh, Ir의 친이원소가, X는 P, As, Sb의 니코젠(pnicogen)원소가 점유한다. 이중  $\text{CoSb}_3$ 는 Seebeck 계수와 전기전도도가 크기 때문에 열전재료로서 연구가 많이 되고 있다. 그러나 열전도도가 크기 때문에 열전재료로서 응용하기에는 아직 효율성이 낮은 상태이다.<sup>1)</sup> 따라서 고용체(도핑) 형성 및 공극 충전(void filling) 등에 의해 열전도도를 감소시키려는 노력이 진행중이다. 한편 도펀트로 첨가한 불순물은 skutterudite 격자에 잉여의 전자 또는 전공을 발생시켜 Seebeck 계수와 전기미지향의 이동특성에 영향을 미친다.  $\text{CoSb}_3$ 의 열전특성에 미치는 도핑의 영향에 관한 연구결과가 몇몇 보고된 바 있다.<sup>3,6)</sup>

도핑하지 않은 전성  $\text{CoSb}_3$ 는 p-type 전도성을 갖지만, 운전자 농도, 미화학양론 조성, 잔류 불순물(순도), 상면화 등에 의해 상온에서 n-type 전도성을 나타내기도 한다.<sup>7)</sup> 도펀트가  $\text{CoSb}_3$  격자 내에서 Co 또는 Sb와 치환함에 의해 전자배열 및 전기적 특성에 영향을 미칠 뿐 아니라, 포논(phonon) 산란인자로 작용하여 격자 열전도

도의 감소에도 기여할 수 있다.<sup>6)</sup> Fe는 Co와 치환하여  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$  고용체를 형성할 수 있고, 잉여의 정공은 생성하여 p-type 전도성을 나타내면서 열전특성의 향상이 기대되는 도펀트이다. 본 연구에서는 밀폐유도용해로 Fe가 도핑된  $\text{CoSb}_3$ 를 합성하여, 열전특성에 미치는 도핑의 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

성분 원소의 휘발을 방지하고 균질한 합성을 위해 널리 사용되는 밀폐유도용해(EIM: encapsulated induction melting)를 사용하여 Fe가 도핑된  $\text{CoSb}_3$  skutterudite ( $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ ;  $x=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  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 $\phi$  석영관에 상입 후 진공상태에서 밀봉하였고, 이를 7kW의 전력과 40 kHz의 주파수로 1시간 유도용해하였다. 상의 균질화와 상면화 및 도펀트의 활성화를 유도하기 위해 773 K에서 24시간 동안 진공 열처리하였다.

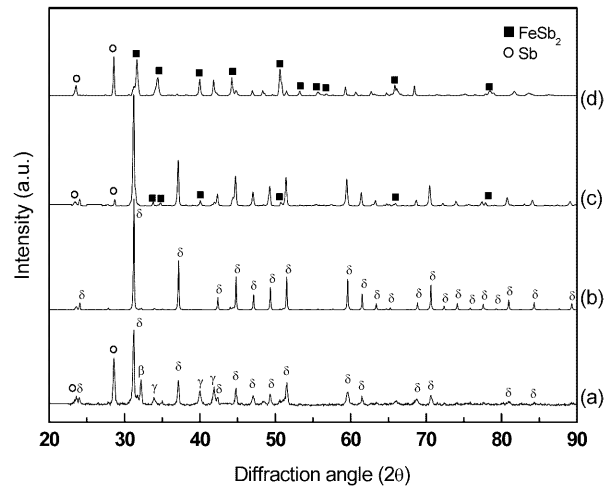
고분해능 X-선 회절기(HR-XRD: Rigaku DMAX2500 VPC)를 사용하여 상면화를 조사하였고, 이때 Cu K $\alpha$  (40 kV, 200 mA) 타겟을 사용하였다. 전계방사형 주사현미경(FESEM: Jeol JSM-6700)과 에너지 분산 분광기

<sup>†</sup>E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

(EDS, Kevex 3866-0718)를 이용하여 미세조직과 성분을 분석하였다. 300K-700 K 온도 범위에서 Seebeck 계수와 전기비저항 그리고 열전도도를 측정하여 열전 성능지수를 구하였고, 열전 특성에 미치는 도핑효과와 온도 의존성을 조사하였다. 열처리된 잉곳을  $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ 의 크기로 절단하여 Seebeck 계수와 전기비저항을 측정하였고,  $10\phi \times 1 \text{ mm}$ 의 원판으로 절단하여 열전도도를 측정하였다. Seebeck 계수와 전기비저항은 각각 온도 미분법과 DC 4단자법을 사용하여 측정하였다(Ulvac-Riko ZEM2-M8). 열전도도는 열확산도와 비열 그리고 밀도를 측정하여 레이저 플래쉬법으로 측정하였다(Ulvac-Riko TC7000).

### 3. 결과 및 고찰

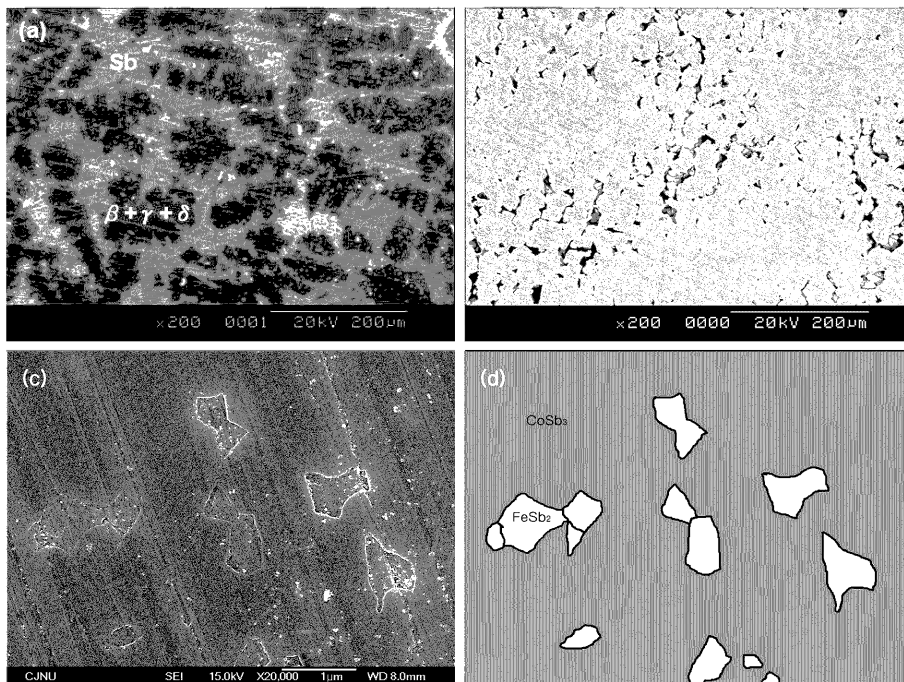
Fig. 1은 밀폐유도용해로 제조한  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 에 대하여 HRXRD로 상분석한 결과이다. 열처리전 용해상태의 시편(Fig. 1(a))에서는  $\delta$ - $\text{CoSb}_3$  상 이외에  $\beta$ - $\text{CoSb}$ ,  $\gamma$ - $\text{CoSb}_2$  및 Sb원소가 혼재하였다. 이는 밀폐유도용해 단일 공정만으로는 Co와 Sb원소가 충분히 반응하여 완전한 합금화가 진행되지 못하였으며, 또한 냉각하는 동안 상분해가 일어났다는 것을 의미한다. 그러나 Fig. 1(b)와 같이, 773 K에서 24시간 진공열처리를 통해 열전재료로서 원하는 상인  $\delta$ - $\text{CoSb}_3$ 로 변태하였다. 이와 같은 결과는 아크용해로 제조된  $\text{CoSb}_3$ 의 상변화에 관한 연구결과와 유사하며<sup>5)</sup> 밀폐유도용해로 제조된 2원계  $\text{CoSb}_3$ 의 상변화 결과와 일치한다.<sup>8)</sup> 그러나 Fig. 1(c) 및 (d)와 같이



**Fig. 1.** Phase identifications for the EIMed and annealed  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ ; (a)  $x=0$  before annealing, (b)  $x=0$ , (c)  $x=0.3$  and (d)  $x=0.4$ .

$x \geq 0.3$ 인 경우,  $\text{FeSb}_2$  및 Sb에 대한 회절피크가 검출되었으며, 이는 Co에 대한 Fe의 고용한계가 0.3보다 작다는 것을 의미한다. Katsuyama 등<sup>9)</sup>이 열간압축성형으로 제조한  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 상분석 결과에 따르면, Co에 대한 Fe의 고용한계는  $x=0.25$  정도이며, 그 이상으로 도핑하면 제2상인  $\text{FeSb}_2$ 상이 석출되어 열전특성을 저해한다는 보고가 있다.

Fig. 2는 밀폐유도용해로 제조한  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 의 미세조직을 관찰한 것이다. EDS로 원소분석을 한 결과와



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

HRXRD로 상분석한 결과를 토대로 Fig. 2(a)의 밝은 부분은 Sb이며, 어두운 부분은  $\beta\text{-CoSb}$ ,  $\gamma\text{-CoSb}_2$  및  $\delta\text{-CoSb}_3$ 의 혼합상으로 분석되었다. 그러나 Fig. 2(b)와 같이 열처리에 의해 모두  $\delta\text{-CoSb}_3$ 상으로 변태하였으며 기공이 발생되었다. Fe 도핑량(x)에 따라  $x=0.3$ 까지는 미세조직의 특별한 변화가 없었으나,  $x \geq 0.4$ 인 시편의 경우  $\text{FeSb}_2$ 상 및 Sb가 관찰되었다. 이는 Co에 대한 Fe의 고용한계를 넘어 제2상으로 석출된 결과로서 Fig. 1의 HRXRD 상분석 결과와 일치한다.

Fig. 3은 Fe 도핑량에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 진성  $\text{CoSb}_3$ 는 p-type 전도성을 나타내며, 이는 전자 이동도보다 정공 이동도가 더 크기 때문이다. 즉, 전자의 유효질량보다 정공의 유효질량이 더 작기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 의 Seebeck 계수가 상온에서  $-177 \mu\text{V/K}$ 로 n-type 전도성을 나타내었고, 400 K 근처에서 양(+)의 값으로 천이하였다. 진성  $\text{CoSb}_3$ 가 상온에서 n-type 전도성을 나타내는 이유는 다음의 두 가지 경우로 해석된다. 첫째, 순도가 낮은 Co의 불순물중 가장 많은 불순물이 Ni로서, Ni이 도너로 작용 할 수 있는 경우와, 둘째, 고온 공정에서 Sb이 일부 휘발하여 Sb이 결핍된 비화학양론 조성에 의한 경우로 해석되고 있다.<sup>1)</sup> 본 연구에 사용한 Co의 순도는 99.95%로서 Ni이 66 ppm 밖에 함유되지 않은 것이기 때문에 전자의 이유는 아니라 판단된다. Katsuyama 등<sup>7)</sup>의 연구결과에 의하면 Ni의 함량이 450 ppm 이상일 경우 저온에서  $\text{CoSb}_3$ 의 Seebeck 계수가 p-type에서 n-type으로 천이된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 진성  $\text{CoSb}_3$ 의 Seebeck 계수가 상온에서 n-type 전도성을 나타내는 이유는 773 K에서의 열처리시 일부 Sb의 휘발로 인한 것으로 해석된다. 한편 400 K 이상에서 p-type 전도성으로 천이하는 이유는 진성 전도(intrinsic conduction)에 의한 정공의 생성 때문이다. 따라서 Fe가

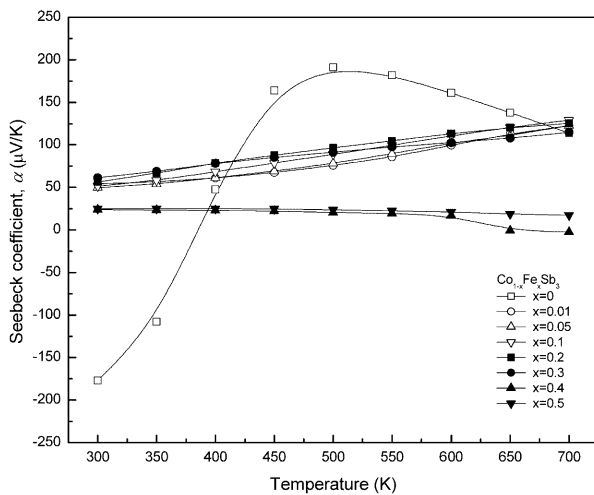


Fig. 3. Variation of Seebeck coefficient of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ .

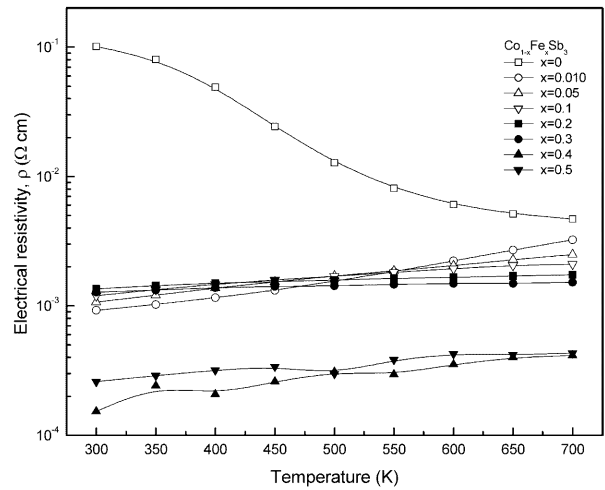


Fig. 4. Variation of electrical resistivity of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ .

도핑된  $\text{CoSb}_3$ 의 경우 측정온도 범위에서 모두 p-type 전도성을 나타내었다. 이는 Fe원자가 Co원자와 성공적으로 치환되어 전자 억셉터로 작용한 결과이다. Fe와 Co의 전자배열은 각각  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ 와  $[\text{Ar}]3d^74s^2$ 이다. 만약 하나의 Fe원자가 하나의 Co원자와 치환되면 3d 궤도에서 한 개의 잉여전공을 발생시켜 전하 운반자로 활동할 수 있다.  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 에서 x가 증가할수록 상온에서의 Seebeck 계수의 절대값이 감소하였다.  $x=0.01\sim 0.3$ 인 경우 온도가 상승할수록 Seebeck 계수가 증가하였으나,  $x \geq 0.4$ 인 시편의 경우 온도 변화에 따른 Seebeck 계수의 변화는 크지 않았다. 이는 금속상( $\text{FeSb}_2$ )과 반금속상(Sb)의 존재 때문이다.

Fig. 4는 Fe 도핑량에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 의 상온 전기비저항은 Seebeck 계수의 경우와 반대로 Fe 도핑량이 증가할수록 전기비저항이 매우 감소하였다. 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 의 상온 전기비저항은 매우 높았지만 온도가 상승함에 따라 감소하였다. 반면 Fe를 도핑한  $\text{CoSb}_3$ 는  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 전기비저항을 보였으며 온도에 대하여 거의 독립적이었고 Fe 도핑량이 증가할수록 온도 의존성이 감소하였다. 이는 Fe가 도핑된  $\text{CoSb}_3$ 는 축퇴 반도체임을 의미한다. Katsuyama 등<sup>9)</sup>이 열간압축성형으로 Fe를 도핑한  $\text{CoSb}_3$ , 즉,  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ 에서 x가 증가할수록 전기비저항이 측정온도에 거의 무관한 상수를 보인 결과와 일치한다. Fig. 4에서  $x \geq 0.4$ 인 시편의 경우 금속상 제2상의 석출로 인해 전기비저항이 더욱 감소한 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fe를 도핑한  $\text{CoSb}_3$ 의 온도에 따른 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 의 열전도도는 상온에서  $0.11 \text{ W/cmK}$ 이었고, 700 K에서  $0.08 \text{ W/cmK}$ 로 감소하였다. 전반적으로 Fe 도핑에 의해 열전도도가 감소하였으며, 도핑량이 증가할수록 상온 열전도도

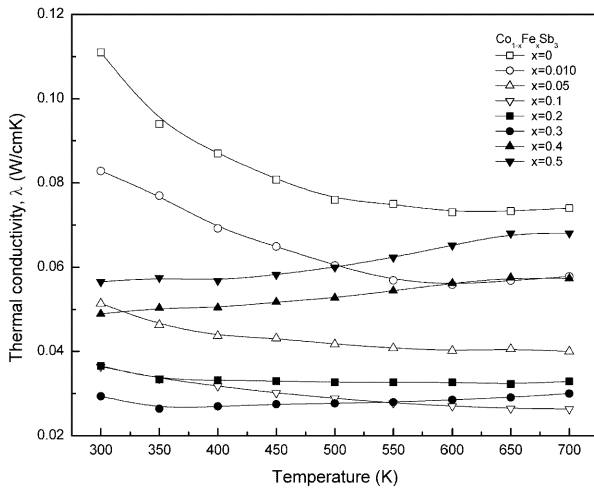


Fig. 5. Variation of thermal conductivity of  $Co_{1-x}Fe_xSb_3$ .

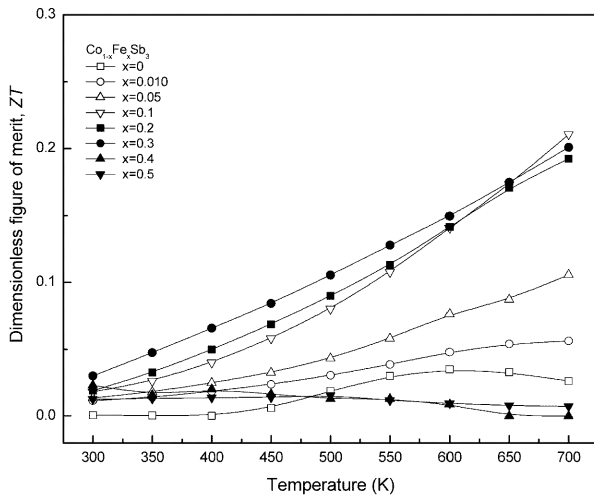


Fig. 6. Dimensionless figure of merit (ZT) of  $Co_{1-x}Fe_xSb_3$ .

가 감소하였다.  $Co_{0.7}Fe_{0.3}Sb_3$  시편의 경우 측정온도 범위에서 약 0.03 W/cmK로 매우 낮은 값을 보였다. Fe 도핑에 의해 열전도도가 감소하는 이유는 전하 운반자(정공)와 격자(포논)와의 산란으로 인한 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)의 감소 때문이다.<sup>9)</sup> 그러나  $x \geq 0.4$  인 시편의 경우 열전도도가 증가하였으며, 이는 과도한 도핑으로 인하여 전자 열전도도(electronic thermal conductivity)의 증가에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 6은  $Co_{1-x}Fe_xSb_3$ 의 무차원 열전성능지수(ZT)의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 도핑하지 않은  $CoSb_3$ 의 ZT는 600 K에서 최대 0.035로 매우 낮은 값을 나타내었다. 그러나 Fe 도핑량이 증가할수록 전 온도영역에서 ZT가 상승하여  $Co_{0.7}Fe_{0.3}Sb_3$  시편의 경우 700 K에서 최대 0.20으로 급증하였다.  $x=0.4$  이상으로 도핑하면 오히려 ZT가 감소하였으며, 이는 금속성 제2상의 존재로 인한 Seebeck

계수의 감소 및 열전도도의 상승 때문이다. 따라서 밀폐 유도용해 방법으로 제조한  $Co_{1-x}Fe_xSb_3$  skutterudite의 경우 Fe의 최적 도핑량은  $x=0.2 \sim 0.3$  정도로 판단된다. 이는 Co에 대한 Fe의 고용한계와 깊은 관련이 있다.

#### 4. 결 론

밀폐유도용해 방법으로 제조된 Fe를 도핑한 skutterudite  $CoSb_3$ 의 열전특성을 연구하였다. 밀폐유도용해와 773 K에서 24시간의 후속 열처리에 의해  $\delta-CoSb_3$ 를 성공적으로 합성하였다. Fe원자가 Co원자와 치환(고용)되어 억셉터로서 작용하여, Fe가 도핑된  $CoSb_3$ 는 p-type 전도 특성을 나타내었다. 또한 Fe의 도핑에 의해 전기비저항과 열전도도가 현저히 감소하여 무차원 열전성능지수가 크게 상승하였다. 밀폐유도용해로 제조한  $CoSb_3$ 에 대한 Fe의 최적 도핑량은  $x=0.2 \sim 0.3$  정도로 판단되며,  $x=0.4$  이상으로 첨가할 경우  $FeSb_2$  및 Sb의 석출로 Seebeck 계수의 감소 및 열전도도의 증가로 인해 무차원 열전성능지수가 오히려 감소하였다. 향후  $CoSb_3$  skutterudite 격자 내에 존재하는 공극의 충전에 의한 열전특성의 향상에 대한 연구가 지속적으로 진행될 예정이다.

#### 감사의 글

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

#### 참 고 문 헌

1. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. H. Martin and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.*, **78**, 1013 (1995).
2. K. Matsubara, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Anno, H. Shimizu and T. Koyanagi, *Proc. 15th Intl. Conf. Thermoelectrics (Pasadena, CA, USA, March 1996)* p.96.
3. H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakaibara and H. Tashiro, *J. Appl. Phys.*, **86**, 3780 (1999).
4. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4442 (1996).
5. 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).
6. S. Katsuyama, M. Watanabe, M. Kuroki, T. Maehata and M. Ito, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2758 (2003).
7. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, *J. Alloys & Comp.*, **375**, 193 (2001).
8. S.-W. You, J.-Y. Jung, S.-C. Ur and I.-H. Kim, *Kor. J. Mater. Res.* **16** (2006, in press)
9. S. Katsuyama, Y. Shichijo, M. Ito, K. Majima and H. Nagai, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6708 (1998).