

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

김미정 · 최현모 · 어순철 · 김일호<sup>†</sup>

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·지상소재 및 부품개발 연구센터

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

Mi-Jung Kim, Hyun-Mo Choi, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim<sup>†</sup>

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

(2006년 3월 16일 접수, 2006년 6월 15일 최종수정본 접수)

**Abstract** Skutterudite  $\text{CoSb}_3$  doped with nickel was prepared by encapsulated induction melting, and its doping effects on thermoelectric properties were investigated. Single phase  $\delta\text{-CoSb}_3$  was successfully obtained by encapsulated induction melting and subsequent heat treatment at 773 K for 24 h. Nickel atoms acted as electron donors by substituting cobalt atoms. Thermoelectric properties were remarkably improved by appropriate heat treatment and doping, and they were closely related to phase transitions and dopant activation. The maximum ZT (dimensionless figure of merit) was achieved as 0.2 at 600 K for the  $\text{Co}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{Sb}_3$  specimen.

**Key words** thermoelectric, skutterudite, doping, induction melting.

## 1. 서 론

열전재료는 열에너지와 전기에너지를 상호 변환시킬 수 있는 재료로서, PGEC(phonon-glass and electron-crystal) 개념을 도입하여 에너지 변환효율과 직결된 성능지수 (figure of merit)의 향상을 도모하고 있다.<sup>1)</sup> 즉, 열전도는 잘 안되면서 동시에 전기전도가 잘 되는 재료가 우수한 열전재료로 평가된다. PGEC 개념이 적용 가능한 재료로 skutterudite 화합물이 대두되었으며, 이중  $\text{CoSb}_3$  계열 skutterudite가 기존의 Si-Ge 계열,  $\text{FeSi}_2$  계열 중·고온용 열전재료보다 우수한 특성이 기대되는 열전 신소재로 각광 받고 있다.<sup>2)</sup>

Co-Sb 2원계 물질에는  $\beta\text{-CoSb}_3$ ,  $\gamma\text{-CoSb}_3$ ,  $\delta\text{-CoSb}_3$ 의 3가지 상이 존재한다.<sup>3)</sup>  $\beta\text{-CoSb}_3$ 는 기본형이 NiAs (P6<sub>3</sub>/mmc)의 육방정 구조인 금속상이고,  $\gamma\text{-CoSb}_3$ 는 기본형이  $\text{FeS}_2$  (Pnmm)의 사방정 구조인 반도체상이다.  $\delta\text{-CoSb}_3$ 는 기본형이  $\text{CoAs}_3$  (Im3)의 입방정 구조인 반도체상으로서 도핑(doping)과 충전(filling)에 의한 열전특성의 향상이 기대되는 skutterudite이다.  $\text{CoSb}_3$ 의 단위격자 조성은  $\square_2\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ 로서 단위격자 내에 8개의  $\text{CoSb}_3$  분자가 존재하며, 격자 내에 2개의 공극(void,  $\square$ )이 존재한다.  $\text{CoSb}_3$ 는 1149 K에서 도핑반응( $\gamma+L \rightarrow \delta$ )이 일어나며, 896 K에

서 공정반응( $L \rightarrow \delta+\text{Sb}$ )이 일어난다.<sup>4)</sup> 도핑되지 않은 전성  $\text{CoSb}_3$ 의 밴드갭 에너지는 약 0.5 eV이며 p-type 전도성을 나타낸다.<sup>5)</sup> 그러나 Co내의 극미량의 Ni 불순물 및 공정 중에 발생하는 화학량론 조성의 미세한 변화에 의해 상온에서 n-type 전도성을 나타낸다는 보고가 있다.<sup>2,6)</sup> 도핑도에 의한 Co 또는 Sb의 치환(고용)은 전자구조와 전기적 특성, 특히 전하 운반자의 유효전량에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 또한 도핑은 불순물에 의한 격자 산란(phonon scattering)을 증가시켜 열전도도에 영향을 미칠 수 있다.<sup>7)</sup> 격자산란인자에는 결정립 산란, 절결함 산란, 포논-포논 산란, 전자-포논 산란 등이 있으며,<sup>8)</sup> 도핑에 의해 발생한 전하 운반자와 격자와의 산란(전자-포논 산란)에 의해 격자 열전도도가 감소할 수 있다. 따라서 열전재료에서의 도핑은 전하 운반자 농도의 최적화와 더불어 격자 열전도도의 감소를 동시에 기대할 수 있으며, 이로 인해 열전 특성이 크게 향상될 수 있다. 그러나  $\text{CoSb}_3$ 의 열전특성에 미치는 도핑효과에 대한 체계적인 연구결과는 많지 않다. Ni은 Co와 치환하여 잉여의 전자를 공급하는 도너(donor)로 작용할 수 있으며, n-type  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  skutterudite를 형성할 수 있다.<sup>9,10)</sup> N-type  $\text{CoSb}_3$ 의 열전특성에 관한 연구결과는 몇몇 보고되고 있지만,<sup>5,11-14)</sup> 전하이동특성과 열전특성에 미치는 불순물의 영향도 아직 중요한 해결과제로 남아있다. 단일 공정을 통해 단상의  $\delta\text{-CoSb}_3$ 를 제조하는 것은 매우 어렵다. 이

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

는 복잡하고 진행이 느린 상변화(포정반응) 때문에 상을 제어하기 어렵고, 고온공정에서 Sb가 휘발하여 화학량론 조성에 변화가 생길 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 제조공정 중 Sb의 휘발을 방지하기 위하여 밀폐유도용해(EIM: encapsulated induction melting)에 의해 Ni을 도핑한  $\text{CoSb}_3$  화합물을 제조하고, 이에 대한 열전특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

성분 원소의 휘발을 방지하고, 물질의 균질한 합성을 위해 사용되고 있는 밀폐유도용해 방법으로 Ni을 도핑한  $\text{CoSb}_3$  화합물을 제조하였다( $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ :  $x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$  및  $0.2$ ). 원소 상태의 Co(순도 99.95%, CERAC), Sb(순도 99.999%, CERAC)와 Ni(순도 99.995%, CERAC)을 석영관에 장입하여 진공상태에서 밀봉한 후, 7 kW/40 kHz의 고주파 전력으로 유도용해하였다. 일반적인 진공유도용해(VIM: vacuum induction melting) 방법은 진공 또는 불활성 분위기 챔버 내에서 고주파 유도용해가 이루어지기 때문에, 용해 도중 휘발성이 상대적으로 강한 원소의 증발로 화학량론 조성을 조절하기 곤란하다. 또한 성분원소의 분압(증기압) 조절이 쉽지 않기 때문에, 본 연구에서는 시료 자체를 석영관에 진공 밀폐시킨 후 고주파 유도 전력을 열원으로 이용하여 성분원소 자체대류에 의한 조성의 균질화와 휘발방지를 도모하였다. 밀폐유도용해로 제조된 잉곳의 크기는  $10\phi(\text{직경}) \times 30 \text{ mm}(\text{길이})$ 이었다. 용해한 시편을 773 K에서 24시간 진공열처리를 하여  $\delta\text{-CoSb}_3$ 로의 상변화(균질화) 및 도펀트의 활성화를 유도하였다.

열처리 전과 후 시편의 상변화를 고분해능 X-선 회절기(HRXRD, Rigaku DMAX 2500VPC)로 분석하였다. 이때 Cu  $K\alpha$ (40 kV, 200 mA) 방사선을 이용하였고, 주사속도  $1^\circ/\text{min}$ , 주사간격  $0.02^\circ$  및 표준 슬릿조건( $\text{DS}=1^\circ$ ,  $\text{SS}=1^\circ$ ,  $\text{RS}=0.15 \text{ mm}$ )으로 측정하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)과 에너지분산 분광기(EDS)를 이용하여 밀폐유도용해로 제조된 시편의 미세조직과 성분분석을 하였다. 300 K에서 700 K까지의 온도범위에서 열전특성의 대표적 파라미터인 Seebeck 계수( $\alpha$ ), 전기비저항( $\rho$ ) 및 열전도도( $\lambda$ )를 측정하여, Ni의 도핑효과 및 열전특성의 온도 의존성을 조사하였다. Seebeck 계수는 시료 양단의 임의의 온도차 변화에 따른 열기전력의 변화 기울기를 측정하는 온도 미분법을 사용하여 측정하였고, 전기비저항은 DC 4 점 단자법을 사용하여 측정하였다. Seebeck 계수와 전기비저항을 순차적으로 측정가능한 Ulvac-Riko ZEM2-M8 장비를 이용하였고, 측정시편의 크기는  $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ 이었으며, 시편 온도의 안정화를 위해 순도 99.999%의 헬륨 가스 분위기에서 측정하였다. 레이저 플래쉬(laser flash)

방법(Ulvac-Riko TC7000)으로 측정된 열확산도와 비열 및 밀도와의 관계식으로부터 열전도도를 구하였다. 이때 시편의 크기는  $10\phi \times 1 \text{ mm}$ 이었다. 열전재료의 성능을 종합적으로 평가하는 무차원 열전성능지수( $ZT = \alpha^2 T \rho^{-1} \lambda^{-1}$ )를 구하였고, 여기서  $Z$ 는 열전성능지수,  $T$ 는 절대온도를 의미한다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리 전후  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 에 대하여 XRD로 상 분석한 결과이다. 열처리 전 시편에서는  $\delta\text{-CoSb}_3$ 상 이외에  $\beta\text{-CoSb}$ ,  $\gamma\text{-CoSb}_2$  및 Sb원소가 혼재하였다. 이는 밀폐유도용해 공정만으로는 Co와 Sb원소가 충분히 반응하여 완전한 합금화가 진행되지 못하였다는 것을 의미한다. Fig. 1(b)-(d)와 같이 실험한 모든 조성의 시편이, 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 유사하다.<sup>14)</sup> 그러나 Fig. 1(d)와 같이  $x=0.2$ 인 경우, 미량의  $\text{NiSb}_2$  및 Sb에 대한 회절피크가 검출되었으며, 도펀트로 첨가한 Ni의 회절피크가 관찰되지 않은 것으로 미루어  $x=0.1$ 까지의 Ni이 모두 Co 격자내로 고용된 것으로 판단된다. Katsuyama 등<sup>9)</sup>이 열간압축성형으로 제조한  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 의 상분석 결과에 따르면, Co에 대한 Ni의 고용한계는  $x=0.1$  정도이며,  $x>0.1$ 로 도핑하면 제2상인  $\text{NiSb}$ 상이 석출되어 열전특성을 저해한다는 보고가 있다. 실제로  $\text{NiSb}_2$ 상이 석출한 후 923 K에서 열간압축 성형동안  $\text{NiSb}_2 \rightarrow \text{NiSb} + \text{Sb}$ 로 상분해되어 Sb는 증발하여 사라지고  $\text{NiSb}$ 상이 존재한다고 주장하였다. 그러나 본 연구의 경우 밀폐유도용해한  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_3$  시편에서  $\text{NiSb}$ 가 아닌  $\text{NiSb}_2$ 가

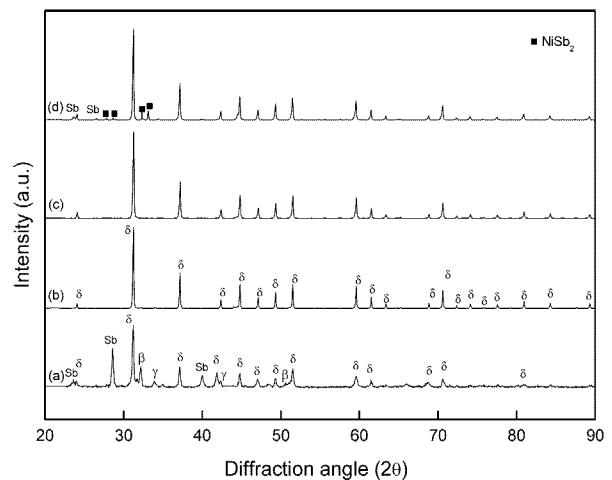


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  heat-treated at 773 K for 24 h; (a)  $x=0$ (before heat treatment), (b)  $x=0$ , (c)  $x=0.07$  and (d)  $x=0.2$ .

검출되었다. 이는 용해후 후속 열처리 온도가 773 K로 높지 않기 때문에  $\text{NiSb}_2$ 가 분해되지 않고 남아 있는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 열처리 전후의 미세조직의 변화를 관찰한 것이다. EDS로 원소분석을 한 결과와 XRD로 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, 약간의 기공이 발생되었다. Ni 도핑량(x)에 따라  $x=0.1$ 까지는 미세조직의 특별한 변화가 없었으나,  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_3$  시편의 경우  $\text{NiSb}_2$ 상 및 Sb가 관찰되었다. 이는  $x=0.2$ 인 경우 Co에 대한 Ni의 고용한계를 넘어 제2상으로 석출된 결과로서 Fig. 1의 XRD 결과와 일치한다.

Fig. 3은 온도와 Ni 도핑량에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 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 가

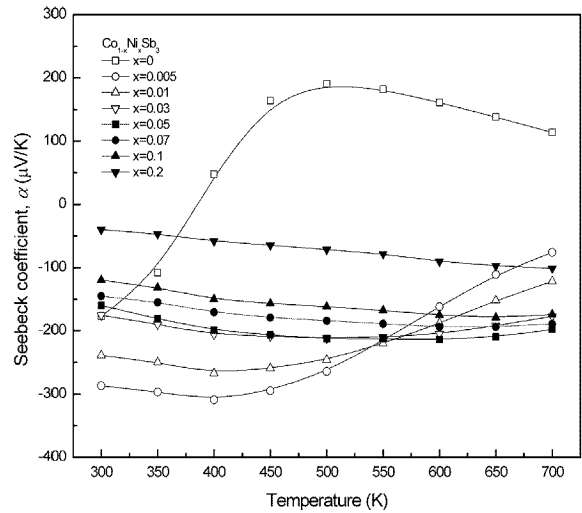


Fig. 3. Variation of Seebeck coefficient of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  with temperature and doping.

지 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 비화학량론 조성에 의한 경우로 해석되고 있다.<sup>2)</sup> 본 연구에 사용한 Co의 순도 99.95%로서 Ni이 66 ppm 밖에 함유되지 않은 것이기 때문에 전자의 이

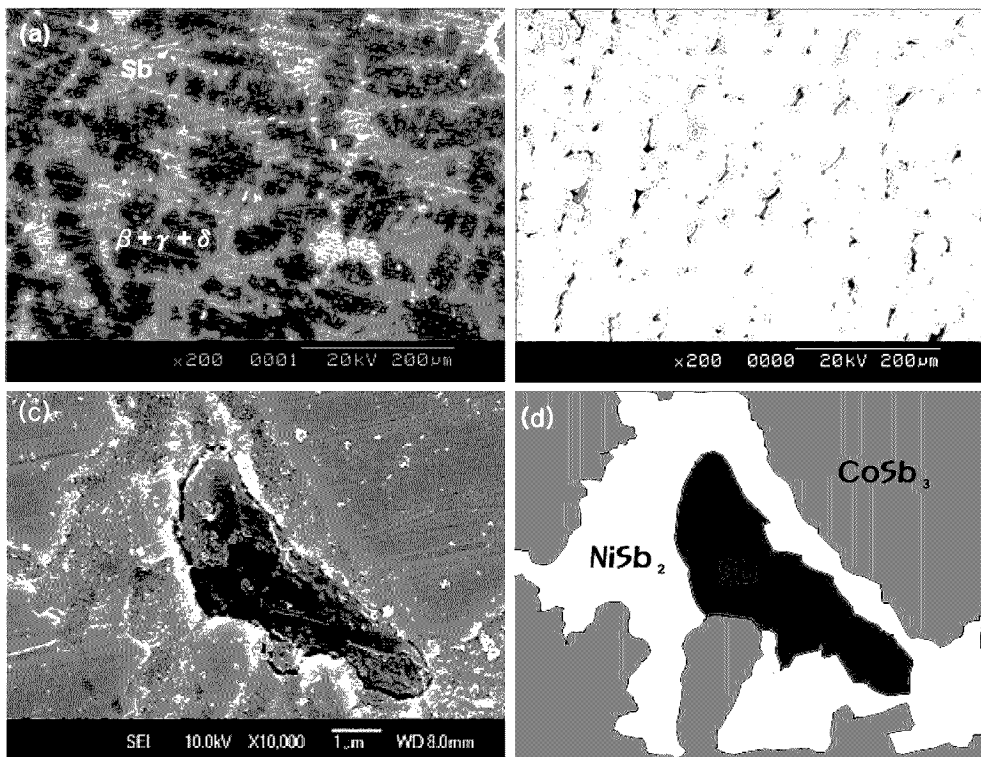


Fig. 2. SEM images of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  heat-treated at 773 K for 24 h; (a)  $x=0$ (before heat treatment), (b)  $x=0.07$ , (c)  $x=0.2$  and (d) schematic view of the (c).

는 아니라 판단된다. 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 전이하는 이유는 진성 전도(intrinsic conduction)에 의한 정공의 생성 때문이다. 그러나 소량의 Ni첨가에 의해 측정 온도 범위에서 모두 n-type 전도성을 나타내었다. 이는 Ni원자가 Co원자와 성공적으로 치환되어 도너로 작용한 결과이다. Ni와 Co의 전자배열은 각각  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ 와  $[\text{Ar}]3d^74s^2$ 이다. 만약 하나의 Ni원자가 하나의 Co원자와 치환되면 3d 궤도에서 한 개의 잉여전자를 발생시켜 전하 운반자로 활동할 수 있다. x가 증가할수록 상온에서의 Seebeck 계수의 절대값이 감소하였다.  $x=0.005 \sim 0.01$ 인 경우 상온에서의 Seebeck 계수는 절대값으로 매우 큰 값을 보였으나 450 K 이상에서 급격한 감소를 보였다. 그러나  $x=0.03 \sim 0.2$ 인 경우 온도 변화에 따른 Seebeck 계수의 변화는 크지 않았다.

Fig. 4는 온도와 Ni 도핑량에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. Seebeck 계수의 경우와 반대로 Ni 도핑량이 증가할수록 전기비저항이 매우 감소하였다. 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 의 전기비저항은 온도가 상승함에 따라 감소하지만 Ni을 도핑한  $\text{CoSb}_3$ 는 온도에 대하여 거의 독립적이었다. 이는 Ni이 도핑된  $\text{CoSb}_3$ 가 축퇴 반도체임을 의미한다. Katsuyama 등<sup>9)</sup>과 Matsubara 등<sup>15)</sup>이 열간 압축성형으로 Ni을 도핑한  $\text{CoSb}_3$ , 즉,  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 에서  $x=0.06$  이상인 경우 전기비저항이 측정 온도에 거의 무관한 상수를 보인 결과와 일치한다.

Fig. 5는 Ni을 도핑한  $\text{CoSb}_3$ 의 온도에 따른 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 의 열전도도는 상온에서 111 mW/cmK이었고, 700 K에서

75 mW/cmK로 감소하였다. 전반적으로 Ni 도핑에 의해 열전도도가 감소하였으며, 도핑량이 증가할수록 상온 열전도도가 감소하였다. Ni 도핑에 의해 열전도도가 감소하는 이유는 도너전자와 격자(포논)와의 산란으로 인한 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)의 감소 때문이다.<sup>9,10)</sup> 그러나  $x=0.2$ 인 시편의 경우 상온에서 78 mW/cmK의 높은 값을 보였으며, 600 K 이상에서는 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 보다 열전도도가 크게 나타났다. 이는 과도한 도핑으로 인하여 전자 열전도도(electronic thermal conductivity)의 증가에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 6은  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 의 부차원 열전성능지수(ZT)의 온

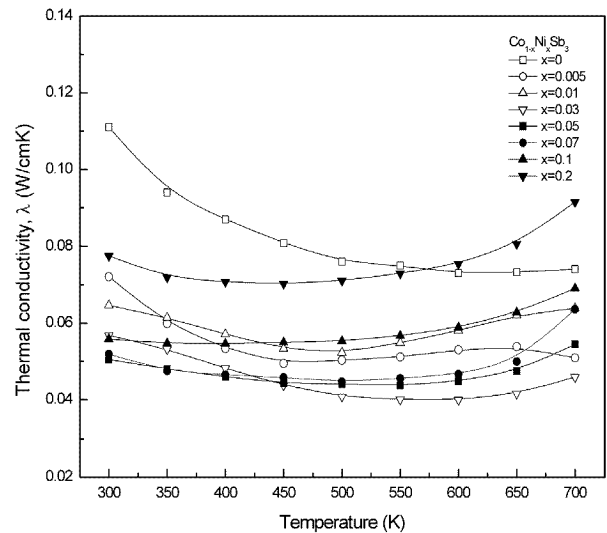


Fig. 5. Variation of thermal conductivity of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  with temperature and doping.

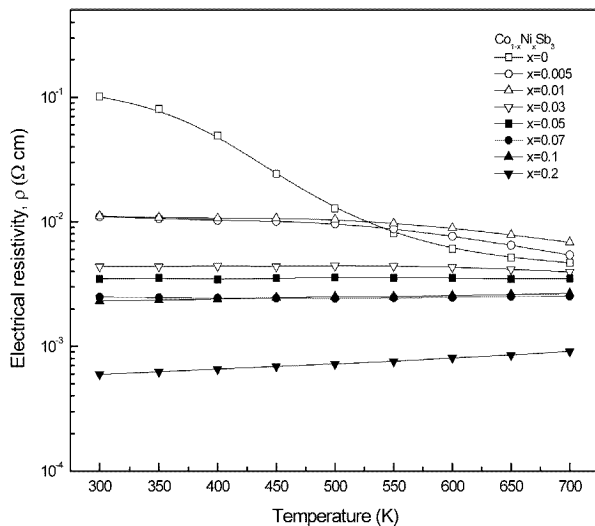


Fig. 4. Variation of electrical resistivity of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  with temperature and doping.

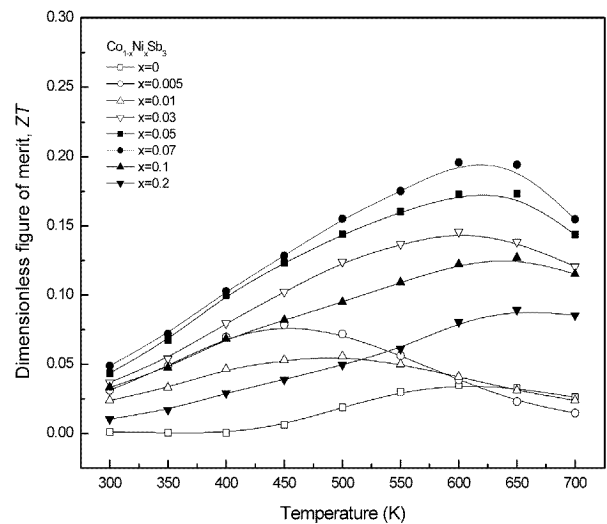


Fig. 6. Variation of dimensionless figure of merit of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  with temperature and doping.

도 의존성을 나타낸 것이다. 도핑하지 않은  $\text{CoSb}_3$ 의 ZT는 600 K에서 최대 0.035로 매우 낮은 값을 나타내었다. 그러나 Ni 도핑량이 증가할수록 전 온도영역에서 ZT가 상승하여  $x=0.07$ 인  $\text{Co}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{Sb}_3$  시편의 경우 600~650 K에서 최대 0.20으로 급증하였다.  $x=0.1$  이상으로 도핑하면 오히려 ZT가 감소하였으며, 이는 Seebeck 계수의 감소 및 열전도도의 상승 때문이다. 따라서 밀폐유도용해 방법으로 제조한  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  skutterudite의 경우 Ni의 최적 도핑량은  $x=0.07$  정도로 판단된다.

#### 4. 결 론

밀폐유도용해로 Ni을 도핑한  $\text{CoSb}_3$  skutterudite를 제조하여 열전특성을 평가하였다. 773 K에서 24시간의 후속 진공열처리에 의해 단상의  $\delta\text{-CoSb}_3$ 를 성공적으로 합성하였다. Ni이자가 Co원자와 치환(공용)되어 들어오므로서 작용하여, Ni이 도핑된  $\text{CoSb}_3$ 는 n-type 전도특성을 나타내었다. 또한 Ni의 도핑에 의해 전기미지항과 열전도도가 현저히 감소하여 부차적인 열전성능지수가 크게 상승하였다. 밀폐유도용해로 제조한  $\text{CoSb}_3$ 에 대한 Ni의 최적 도핑량은  $x=0.07$  정도로 판단되며,  $x=0.1$  이상으로 첨가할 경우 Seebeck 계수의 감소 및 열전도도의 증가로 부차적인 열전성능지수가 오히려 감소하였다. 향후 skutterudite 격자내에 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. G. A. Slack and V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1665 (1994).
2. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.*, **78**, 1013 (1995).
3. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., American Society for Metals, 1233 (1990).
4. P. Feschotte and D. Lorin, *J. Less-Common Metals*, **155**, 255 (1989).
5. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, *Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics*, 58 (1994).
6. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, *J. Alloys & Comp.*, **375**, 193 (2001).
7. K. T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, *J. Alloys & Comp.*, **361**, 19 (2003).
8. J. Yang, D. T. Morelli, G. P. Meisner, W. Chen, J. S. Dyck and C. Uher, *Phys. Rev.*, **B65**, 94115 (2002).
9. S. Katsuyama, M. Watanabe, M. Kuroki, T. Maehata and M. Ito, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2758 (2003).
10. H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara and H. Tashiro, *J. Appl. Phys.*, **86**, 3780 (1999).
11. T. Caillat, A. Borshchevski and J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4442 (1996).
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, 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).
15. K. Matsubara, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Anno, H. Shimuzu and T. Koyanagi, *Proc. 15th Intl. Conf. Thermoelectrics*, 96 (1996).