

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

김미정 · 어순철 · 김일호[†]

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·지상소재 및 부품개발 연구센터

Thermoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ Prepared by Hot Pressing

Mi-Jung Kim, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim[†]

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

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 6월 16일 최종수정본 접수)

Abstract Ni-doped CoSb_3 was prepared by the hot pressing, and its doping effects on the thermoelectric properties were investigated. Single phase $\delta\text{-CoSb}_3$ was successfully obtained by encapsulated induction melting and the subsequent heat treatment at 773 K for 24 hrs, followed by the hot pressing under 60 MPa at 773 K for 2 hrs. Nickel atoms acted as electron donors by substituting cobalt atoms. Thermoelectric properties were remarkably improved by the Ni doping.

Key words thermoelectric, skutterudite, doping, hot pressing.

1. 서 론

열전 신소재를 개발함에 있어 PGEC(phonon-glass and electron-crystal) 개념이 도입되고 있다.¹⁾ 즉, 열전인 특성은 유리(비정질)와 같고, 전기적인 특성은 결정과 같은 특성을 갖는 재료가 열전재료로서 우수한 특성을 보인다. 재료과학과 고체물리학의 발달로 인해 PGEC 개념이 적용 가능한 재료로서 skutterudite가 대두되었으며, 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.²⁻⁴⁾ CoSb_3 는 skutterudite 구조에 속하며, 우수한 열전특성이 기대되는 신소재로 각광 받고 있다. CoSb_3 는 도핑과 운전자 농도의 최적화에 의해 빈도채상이 될 수 있으며, 밴드갭 에너지는 약 0.5 eV이다.⁵⁾ 도핑되지 않은 전성 CoSb_3 는 p-type 전도특성을 나타내지만, 전성 CoSb_3 가 불순물, 상변화, 미화학량론적 조성 등에 의해 상온에서 n-type 전도특성을 나타낸다는 보고가 있다.^{3,6)}

도핑도에 의한 Co 또는 Sb의 치환(고용)은 전자구조와 전기적 특성, 특히 전하 운반자의 유효질량에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 또한 도핑은 불순물에 의한 격자 산란(phonon scattering)을 증가시켜 열전도도에 영향을 미칠 수 있다.⁷⁾ 열전재료의 선택과 최적화를 위하여 전자특성과 열전특성 사이의 관련성을 파악하는 것이 매우 중요하다. 그러나 CoSb_3 의 열전특성에 미치는 도핑효과에 대한 체계적인 연구결과는 많지 않다. n-type CoSb_3 의 열전특성에 관한 연구결과는 몇몇 보고되고 있지만,⁸⁻¹⁰⁾

전자이동특성과 열전특성에 미치는 불순물의 영향도 아직 중요한 해결과제로 남아있다. 단일 공정을 통해 단상의 $\delta\text{-CoSb}_3$ 를 제조하는 것은 매우 어렵다. 이는 복잡하고 진행이 느린 상변화(코칭민용) 때문에 상을 제어하기 어렵기 때문이다. CoSb_3 는 고온에서 Sb원자의 휘발과 상분리로 인해 열적·화학적 안정성이 낮다. 더욱이 상변화 과정에서 체적의 변화로 인해 거시적·미시적 균열 및 기공이 발생한다. 본 연구에서는 열간압축성형(HP: hot pressing)으로 Ni을 도핑한 CoSb_3 화합물을 제조하였고, 열전특성에 미치는 도핑효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

성분원소의 휘발을 방지하고 재료의 균질한 합성을 위해 많이 사용되고 있는 밀폐유도용해 방법으로 Ni을 도핑한 CoSb_3 모합금을 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 시영관에 상입하여 진공상태에서 밀봉한 후, 7 kW/40 kHz의 고주파 전력으로 유도용해하였다. 잉곳의 크기는 $\phi 10$ (직경)×30 mm(길이)이었다. 밀폐유도용해한 시편을 773 K에서 24시간 진공 열처리를 하여 상변화(간질화) 및 도핑도의 활성화를 유도하였다. 이 잉곳을 아르곤 분위기의 클리브 박스에서 파쇄하여 -325 mesh의 분말을 제조하였다. 이 분말을 내경 10 ϕ 의 원통형 Inconel 초합금 다이(die)에 넣고, 60 MPa의 압력을 주어 773 K에서 2시간 아르곤 분위기

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

에서 열간압축을 시행하였다.

열간압축성형한 시편을 $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 200 mA) 방사선을 이용한 고분해능 X-선 회절기(HR.XRD, Rigaku DMAX2500VPC)와 전계방사형 주사전자현미경(FESEM: Jeol JSM-6700) 및 에너지분산 분광기(EDS: Kevex 3866-0718)를 이용하여 상변화를 관찰하였다. 300 K에서 700 K까지의 온도범위에서 열전특성의 대표적 파라미터인 Seebeck 계수(α), 전기비저항(ρ) 및 열전도도(λ)를 측정하여 부차원 열전성능지수(ZT)를 평가하였고, 도핑효과 및 열전특성의 온도 의존성을 조사하였다. 열간압축성형한 성형체를 $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ 의 크기로 절단하여 Seebeck 계수와 전기비저항을 측정하였고, $\phi 10 \times 1 \text{ mm}$ 의 크기로 절단하여 열전도도를 측정하였다. 온도 미분법과 DC 4점 단자법(Ulvac-Riko ZEM2-M8)을 사용하여 Seebeck 계수와 전기비저항을 측정하였다. 레이저 플래쉬 방법(Ulvac-Riko TC7000)으로 측정된 열확산도와 비열 및 밀도와의 관계식으로부터 열전도도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

선행 연구에서 밀폐유도용해한 CoSb_3 잉곳에 대하여 X-선 회절분석을 한 결과 열처리 전에는 $\delta\text{-CoSb}_3$ 상 이외에 $\beta\text{-CoSb}$, $\gamma\text{-CoSb}_2$ 및 Sb 원소가 혼재하였지만, 773 K에서 24시간 진공열처리를 통해 단결정의 $\delta\text{-CoSb}_3$ 상으로 변태하였다.¹¹⁾ 열처리한 잉곳을 파쇄한 $\delta\text{-CoSb}_3$ 분말을 열간압축성형하였다. Fig. 1은 열간압축성형한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 에 대하여 HR.XRD로 상분석한 결과이다. $x=0$ 과 $x=0.1$ 에서 완전한 $\delta\text{-CoSb}_3$ 상을 얻을 수 있었으나, Fig. 1(c)에서와 같이 $x=0.2$ 일 때 NiSb_2 와 Sb로 분해되었다. 이는 도펀트로 첨가한 Ni이 Co와 완전히 치환되지 못한 결과이다. Katsuyama 등¹²⁾이 열간압축성형으로 제조한

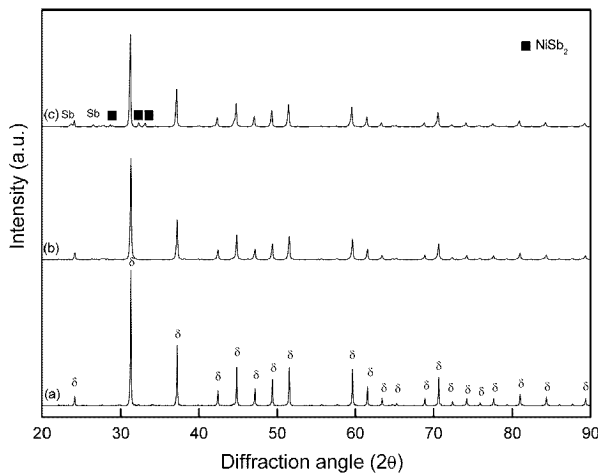


Fig. 1. Phase identifications for hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$; (a) $x=0$, (b) $x=0.1$ and (c) $x=0.2$.

$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 의 상분석 결과에 따르면, Co를 치환할 수 있는 Ni의 양은 $x=0.1$ 정도이며, $x > 0.1$ 로 도핑하면 제2상인 NiSb_2 상이 석출되어 열전특성을 저해한다는 보고가 있다. 실제로는 NiSb_2 상이 석출한 후 923 K에서 열간압축 성형동안 $\text{NiSb}_2 \rightarrow \text{NiSb} + \text{Sb}$ 로 상분해되어, Sb는 증발하여 사라지고 NiSb 상이 존재한다고 주장하였다. 그러나 본 연구의 경우 열간압축성형한 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_3$ 시편에서 NiSb 가 아닌 NiSb_2 가 검출되었다. 이는 후속 열처리 및 열간압축성형 온도가 773 K로 높지 않기 때문에 NiSb_2 가 분해되지 않고 남아 있는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 열간압축성형한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 의 미세조직을 관찰한 것이다. 열간압축을 통해 얻어진 시편은 매우 치밀하며, 기공과 균열이 거의 없었다. 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 NiSb_2 상 및 Sb가 관찰되었다. 이는 $x=0.2$ 인 경우 Co에 대한 Ni의 고용한계를 넘어 제2상으로 석출된 결과로서 Fig. 1의 HR.XRD 결과와 일치한다.

Fig. 3은 온도와 Ni 도핑량에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 진성 CoSb_3 의 Seebeck 계수는 양의 값을 보이는 p-type 전도성을 나타내며, 이는 전자 이동도보다 정공 이동도가 더 크기 때문이다. 즉, 전자의 유효질량보다 정공의 유효질량이 더 작기 때문이다. 그러나 Ni을 도핑한 CoSb_3 는 모든 온도영역에서 n-type 전도성을 나타내었다. 이는 Ni원자가 Co원자와 성공격으로 치환되어 도너로 작용한 결과이다. Ni과 Co의 전자 배열은 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. $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 에서 x 가 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. 이는 온도가 상승함에 따라 진성 전도(intrinsic conduction)의 발생에 따른 정공의 증가때문으로 해석된다.

Fig. 4는 온도와 Ni 도핑량에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. Seebeck 계수의 경우와 마찬가지로 Ni 도핑량이 증가할수록 전기비저항이 매우 감소하였다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 전기비저항은 온도가 상승함에 따라 감소하지만, Ni을 도핑한 CoSb_3 는 온도에 대하여 거의 독립적이었다. Katsuyama 등¹²⁾과 Matsubara 등¹³⁾ 제조한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 에서 $x=0.06$ 이상인 경우 전기비저항이 측정 온도에 거의 무관한 상수를 보인 결과와 일치한다. 이는 Ni을 도핑한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ 가 측정된 반도체임을 의미한다.

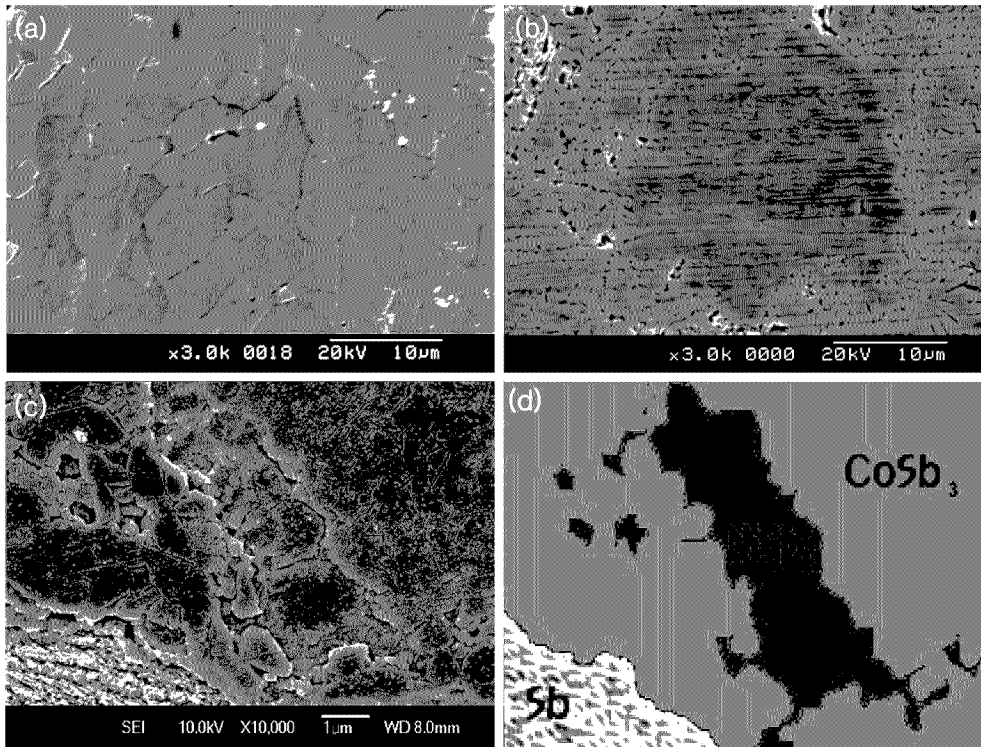


Fig. 2. Microstructures of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$; (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$ and (d) schematic view of the (c).

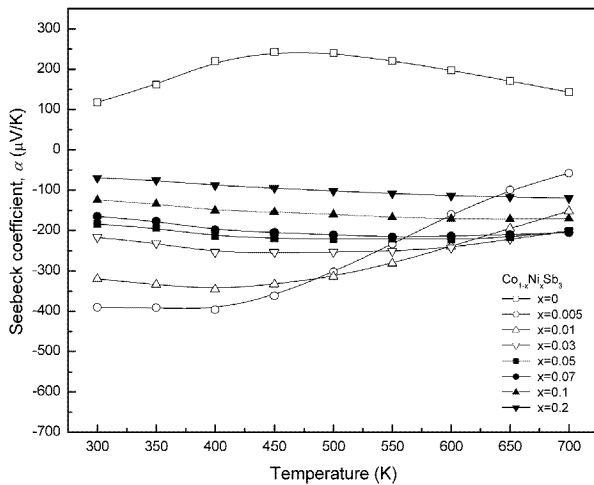


Fig. 3. Seebeck coefficient of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$.

Fig. 5는 Ni을 도핑한 CoSb_3 의 온도에 따른 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 열전도도는 상온에서 0.11 W/cmK이었고, 700 K에서 0.07 W/cmK로 감소되었으며, 도핑에 의해 열전도도는 감소하는 경향을 보였다. Ni 도핑에 의해 열전도도가 감소하는 이유는 도너전자와 격자(포논)와의 산란으로 인한 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)의 감소 때문이다. 그러나 $x=0.2$ 인 시편의 경우 상온에서 0.06 W/cmK로 $x=0.1$ 인 시편에 비해 높은 값을 보였으며, 이는 과도한 도핑으

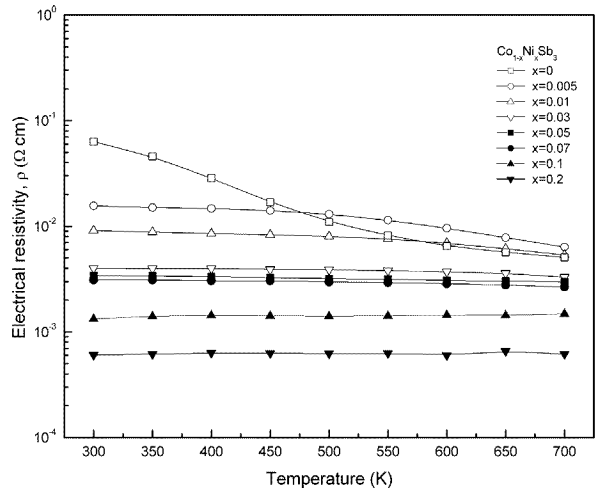


Fig. 4. Electrical resistivity of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$.

로 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 온도 의존성을 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CoSb_3 의 ZT는 600 K에서 최대 0.05로 매우 낮은 값을 나타내었다. 그러나 Ni 도핑량이 증가할수록 ZT가 상승하여 $x=0.1$ 인 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_3$ 시편의 경우 600~650 K에서 최대 0.35로 급증하였다. $x=0.2$ 로 도핑하면 오히려 ZT가 감소하였으며, 이는 Seebeck 계수의 감소 및 열전도도의 상승 때

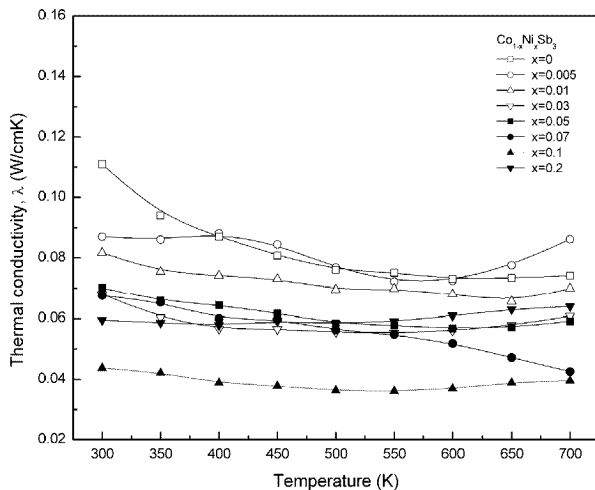


Fig. 5. Thermal conductivity of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$.

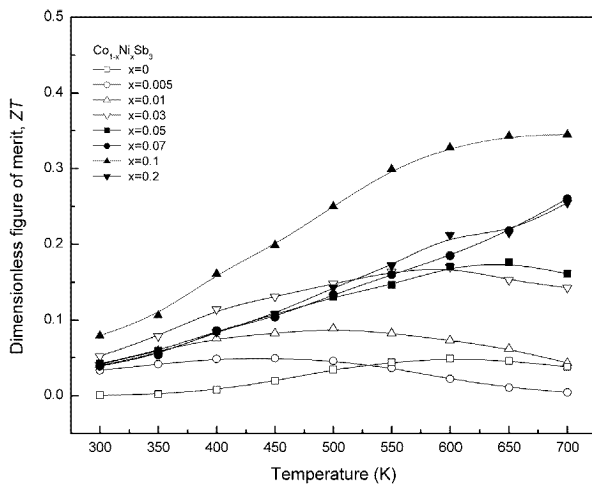


Fig. 6. Dimensionless figure of merit (ZT) of hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$.

문이다. 따라서 밀폐유도용해 방법으로 제조한 분말을 열간압축성형한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ skutterudite의 경우 Ni의 최적 도핑량은 $x=0.1$ 정도로 판단된다.

4. 결 론

열간압축성형으로 제조한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ skutterudite를 제조하여 열전특성을 평가하였다. 773 K에서 24시간의 진공열처리에 의해 단상의 $\delta\text{-CoSb}_3$ 를 성공적으로 합성하였다. 그러나 $x>0.1$ 일 때 $\delta\text{-CoSb}_3$ 는 NiSb_2 와 Sb 로 분

해되었다. 이는 Co를 치환할 수 있는 Ni의 양이 $x=0.1$ 이하임을 의미한다. Ni을 도핑한 모든 시편이 n-type 전도성을 나타내었으며, 이는 Co를 치환한 Ni이 도너로서 역할을 하였기 때문이다. 또한 Ni의 도핑에 의해 전기 비저항과 열전도도가 현저히 감소하여 무차원 열전성능 지수가 크게 상승하였다. 열간압축성형을 통해 제조된 Ni을 도핑한 CoSb_3 에서의 최적의 조성은 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_3$ 로 판단되며, 이는 Co에 대한 Ni의 치환량과 깊은 관련이 있다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- G.A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D.M. Rowe, Boca Raton, FL, CRC Press, p.407 (1995).
- 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).
- J.W. Sharp, E.C. Jones, R.K. Williams, P.M. Martin and B.C. Sales, J. Appl. Phys., **78**, 1013 (1995).
- T. Caillat, A. Borshechsky and J.-P. Fleurial, J. Appl. Phys., **80**, 4442 (1996).
- T. Caillat, A. Borshechsky and J.-P. Fleurial, Proc. 13th Intl. Conf. Thermoelectrics, 58 (1994).
- Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, J. Alloys & Comp., **315**, 193 (2001).
- K.T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, J. Alloys & Comp., **361**, 19 (2003).
- P. Feschotte and D. Lorin, J. Less-Common Metals., **155**, 255 (1989).
- H. Tashiro, Y. Notohara, T. sakaibara, H. Anno and K. Matsubara, Proc. 16th Intl. Conf. Thermoelectrics, 326 (1997).
- Y. Nakamoto, K. Tanaka and T. Koyanagi, Proc. 17th Intl. Conf. Thermoelectrics, 302 (1998).
- I.-H. Kim, M.-J. Kim, H.-M. Choi, S.-W. You, K.-W. Jang, J.-I. Lee and S.-C. Ur, Mater. Sci. Forum (2006, in review).
- S. Katsuyama, M. Watanabe, M. Kuroki, T. Maehata and M. Ito, J. Appl. Phys., **93**, 2758 (2003).
- K. Matsubara, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Anno, H. Shimuzu and T. Koyanagi, Proc. 15th Intl. Conf. Thermoelectrics, 96 (1996).