

## 기계적 합금화법으로 제조된 나노 미세 구조 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 의 열전 특성 및 전자 이동 특성

김일호 · 권준철 · 어순철<sup>†</sup>

충주대학교 신소재공학과/신환경 에너지 변환 · 지장 소재 및 부품개발 연구센터

### Thermoelectric and Electronic Transport Properties of Nano-structured $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ Prepared by Mechanical Alloying Process

Il-Ho Kim, Joon-Chul Kwon and Soon-Chul Ur<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable ECo-Devices and Materials (ReSEM), Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2006년 5월 23일 받음, 2006년 10월 18일 최종수정본 받음)

**Abstract** A new class of compounds in the form of skutterudite structure, Fe doped  $CoSb_3$ , with a nominal composition of  $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2.5$ ), were synthesized by mechanical alloying of elemental powders followed by vacuum hot pressing. Nanostructured, single-phase skutterudites were successfully produced by vacuum hot pressing using as-milled powders without subsequent heat-treatments for the compositions of  $x \leq 1.5$ . However, second phase was found to form in case of  $x \geq 2$ , suggesting the solubility limit of Fe with Co in this system. Thermoelectric properties including thermal conductivity from 300 to 600 K were measured and discussed. Lattice thermal conductivity was greatly reduced by introducing a dopant up to  $x=1.5$  as well as by increasing phonon scattering in nanostructured skutterudite, leading to enhancement in the thermoelectric figure of merit. The maximum figure of merit was found to be 0.32 at 600 K in the composition of  $Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ .

**Key words** Skutterudite, Thermoelectric, Mechanical Alloying, Doping, Transport Properties.

## 1. 서 론

열-전기 에너지 변환소재는 최근 대체 에너지의 개발 및 절약에 대한 세계적인 추세와 맞물려 집중적인 관심의 대상이 되고 있다. 특히 고효율 열전소재  $CoAs_3$ ,  $CoSb_3$  등의 합금계를 기본으로 하는 skutterudite 결정구조의 화합물은 열전효율이 획기적으로 개선될 가능성이 제시되어 이에 대한 연구가 가속화되고 있다.<sup>1,2)</sup> 우수한 열전특성을 갖기 위한 기본 조건으로는 복잡한 결정구조 및 거대한 단위격자, 무거운 원자량 및 유효 질량, 강한 공유결합성, 높은 운반자 이동도, 구성 원자간의 작은 전기 음성도 차이, 복잡한 에너지 밴드구조 등이 제시되고 있으며, 연구 결과 skutterudite 결정구조를 갖는 화합물이 가장 잠재력이 큰 물질로 조사되었다.<sup>1,2)</sup> Skutterudite 구조는 결정학적으로 입방형  $Im\bar{3}$ 의 공간군에 속하는 단위 격자를 갖으며, 단위격자 안에는 8개의  $TX_3$  group에 32개의 원자를 포함하고 있고 비교적 단위격자가 커서 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성 향상이 가능한 격

사구조로 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 여기서 T는 천이원소로서 Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os와 같은 원소가 점유하고, X는 니코젠 (pnictogen) 원소로서 P, As, Sb 원소가 점유한다.<sup>3)</sup>  $CoSb_3$ 는 skutterudite 구조군에 속하며, 열전성능지수(ZT)의 향상 가능성이 큰 열전체로 기대되고 있다.<sup>1,4)</sup> 여기에서 열전성능지수란  $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$ 로 정의되며,  $\alpha$ 는 Seebeck 계수,  $\rho$ 는 전기저항,  $\kappa$ 는 열전도도, 그리고 T는 절대 온도이다. 이원계  $CoSb_3$ 는 상온에서 p형 반도체 성질을 나타내지만 제조 공정에 따라 일부는 상온에서 n형을 보 이다 온도 상승에 따라 p형으로 변환되는 보고도 있는데, 이는 전하운반자의 농도변화에 기인한 것으로 추측하고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 2원계 skutterudite만으로는 상대적으로 높은 격자 열전도도에 기인한 저효율의 열전특성을 나타내고 있어,<sup>2,5)</sup> 이를 획기적으로 개선하기 위한 방안으로 skutterudite 공간격자내에 존재하는 2곳의 공극(void)에 Ce, La, Sn 등의 filler 원소를 첨가하여 rattling 효과를 유발하여 격자 열전도도를 획기적으로 감소시키는 방안과<sup>2,3)</sup> Fe, Ni, Ir, Cr의 도핑 원소를 첨가하여 정공운반자의 농도를 조절하고 격자 산란을 유도하여 열전성능지수를 개선하는 방안이 제시된 바 있다.<sup>2,5,6)</sup>

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

CoSb<sub>3</sub>를 제조하기 위한 방법으로는 건정성상법, 용해법, 분말야금, 방전소결법, 복합제조법 등이 있다.<sup>35)</sup> 그러나 다결정  $\delta$ -CoSb<sub>3</sub>의 합성에는 복잡한 공정이 수반되어야 하고 불필요한  $\gamma$ -CoSb<sub>2</sub>의 생성, 상분해 또는 Sb의 승화에 의한 어려움이 있다.<sup>35)</sup> 또한 보정반응 특성상 CoSb<sub>3</sub>의 느린 상변태 가동으로 인하여 단상제조에 어려움이 있다고 알려져 있다.<sup>36)</sup> 이에 대한 개선 방안으로 고상 반응에 의한 합성 방안이 제시된 바 있으며, 본 연구에서는 고상 상변태를 이용한 기계적 합금화 공정(Mechanical Alloying; MA)을 고려하였다.<sup>67)</sup> 기계적 합금화는 반복적인 냉간 집합과 파쇄로 이루어진 일련의 과정을 통해 균일화된 극미세구조의 합금을 만드는 고상 반응 합성공정의 하나이며,<sup>67)</sup> 기계적 합금화 방법으로 제조된 극미세 건정형 열전소재는 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 감소시켜 열-전기 변환 효율을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다.<sup>68)</sup> 본 연구에서는 이원계 skutterudite CoSb<sub>3</sub>합금의 열전효율을 향상시키기 위한 방안으로 Co와의 치환형 Fe의 도핑을 고려하였으며, 도핑효과를 폭넓게 분석하기 위해 다양한 규정 조성의 Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 2.5)를 사용하였다. 본 연구에서는 극미세 구조의 skutterudite 열전소재를 제조하기 위해 Fe, Co, Sb 원소 분말을 사용한 기계적 합금화(MA)방법과 진공 열간 압축(vacuum hot pressing; VHP)법에 의한 성형을 실시하였다. Fe의 첨가량 뿐 아니라, 밀링 및 성형 공정변수가  $\delta$ 상합성에 미치는 영향을 조사하였으며, 도핑에 따르는 열전 특성을 측정하여 유사연구와 비교·분석하였다. 또한 열전소재의 특성은 전하 운반자의 종류, 농도, 이동도 등의 변수에 의해 직접적인 영향을 받으므로 각 시편에 대한 홀계수(Hall coefficient), 홀이동도(Hall mobility), 농도 등의 운반자 이동특성(transport properties)을 조사하였다.

## 2. 실험방법

순도 99.9%, 325 mesh 이하의 Fe, Co, Sb 분말을 사용하여 Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub>(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5)의 화학양론비 조성이 되도록 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말은 Szegvari type의 고에너지 어브러터틀 이용하여 Ar 분위기 하에서 최대 회전속도 500 rpm으로 기계적 합금화 공정을 100시간 동안 실시하였다. 일회 분말 상입량은 100 g으로 하였고, 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다. 기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소 분말간의 연성충동에 의한 접착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다. 기계적 합금화가 끝난 분말은 325 mesh 이하로 분급한 후, 내경 10 mm의 고상도축인 다이에 상입하여, 823 K에서 60 MPa의 압력으로 2시간 동안 진공

열간 압축 성형을 실시하였다.

X-선 회절시현(XRD; Cu K $\alpha$  radiation, Rigaku RINT-2000)을 통하여 기계적 합금화 과정, 향온열처리 과정, 열간 성형 공정에서의 상변화 과정과 Fe 도핑에 따르는 상변화 과정을 조사하였다. SEM(Hitachi S-2400)과 TEM(FEI Tecnai F30 S-Twin model at 300 kV)을 이용하여 미세조직 관찰을 수행하였고, 헬륨 피크노미터(helium pycnometer)를 이용하여 성형시편의 밀도를 측정하였다. 열간성형 시편들에 대한 열전특성을 상온-600 K의 온도 범위에 대해 측정하였다. 전기미지향( $\rho$ )은 4단자법(4-point probe)으로 측정하였으며, Seebeck 계수( $\alpha$ )는 열전특성분석장치(Ulvac-Riko ZEM2-M8)를 이용하여 일정온도구배법을 적용하여 측정하였다. Laser flash method (ULVAC TC-7000)에 의해 열전도도( $\lambda$ )를 측정하였고, 측정된 각각의  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$ 로부터 열전능률지수(ZT= $\alpha^2 T/\rho\lambda$ )를 계산하여 온도에 따른 열전 특성을 분석하였다. Seebeck계수와 전기미지향의 측정을 위하여 시편은 3×3×10 mm<sup>3</sup>의 크기이고, 열전도도 측정을 위하여는 직경 10 mm×길이 1 mm 크기로 절단하여 사용하였다. 또한 본 시편의 전사의 이동 특성을 평가하기 위하여, Hall 계수(RH), 운반자 농도(p), 운반자 이동도( $\mu$ ) 등을 Van der Pauw 방법을 이용하여 1.64T, 10 mA의 조건 하에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성 및 상분석

가 혼합분말에서의 기계적 합금화 밀링 시간에 따르는 합금화 과정 및 후속 어닐링 공정에서의 상합성 과정은 선행연구와<sup>69)</sup> 유사하게 48시간 밀링 이후부터 원소피크가 점차적으로 감소하면서  $\gamma$ (Fe,Co)Sb<sub>3</sub>,  $\beta$ -CoSb 합금상의 생성이 시작되어 밀링 시간의 증가에 따라 합금화 반응이 계속 진행되어 100시간 이후에서는  $\delta$ -CoSb<sub>3</sub>상과 준안정상인  $\gamma$ (Fe,Co)Sb<sub>3</sub>,  $\beta$ -CoSb들의 혼합상을 이루는 것을 알 수 있었다. 그러나 본 기계적 합금화 공정만으로는 단상의  $\delta$ 상 분말을 합성할 수는 없었다. 기계적 합금화가 진행된 분말의 입도는 직경 10  $\mu$ m 이하로 미정형 구형 형상을 갖는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 준안정상의 기계적 합금화 분말은 별도의 후 열처리 또는 진공 열간 압축 공정에 의해 단상으로의 합금화를 이룰 수 있는 데,<sup>70)</sup> 본 연구에서도  $\delta$ 상변태와 치밀조직의 성형을 동시에 이룰 수 있도록 기계적 합금화 분말을 별도의 후열처리 과정을 거치지 않고 직접 열간 성형을 실시하였다. Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub>에서 x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 가 되는 화학양론비 조성의 각각의 기계적 합금화 분말을 60 MPa의 압력으로 823 K에서 2시간 동안 진공 열간 압축 성형하였으며, 소결 후의 X선 회절 시현결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 성형시편은 CoSb<sub>3</sub>의 이론밀

도에 98% 이상에 달하였으며, SEM을 이용한 미세조직 관찰 결과 크랙이 거의 없는 건전한 조직임을 알 수 있었다. 다만, 분말야금 공정 특성상 일부 공극(void)의 존재는 피할 수 없었다. TEM 관찰결과 미세조직은 Fig. 2에 나타난바와 같이 평균입경 40 nm 정도의 나노 미세 구조를 갖는 것으로 판명되었다. 이 같은 나노급의 미세 구조는 격자 열전도도를 감소시켜 열-전기 변환 효율을 향상시킬 수 있다.<sup>8)</sup> Fig. 1에서  $x \leq 1.5$ 의 모든 조성의 경우 단상의  $\delta(Fe_xCo)Sb_3$ 가 합성되었으며,  $x \geq 2.0$ 에서는 주상으로서  $\delta(Fe_xCo)Sb_3$  이외에 2상으로서 marcasite 구조의  $\gamma-FeSb_2$ 의 출현이 관찰되었다. 유사연구에서는  $(Fe_yCo_{1-y})Sb_3$  합금계에서 Co에 대한 Fe의 고용한도가  $y=0.25$  근방으로 발표되었으나,<sup>10)</sup> 본 연구에서는  $y=0.375(x=1.5)$  근방에서 Co에 대한 Fe의 고용한도가 존재하는 것을 알 수 있는데, 이는 기계적 합금화 공정 특성상 다소의 과포화 고용이 일어난 때문으로 추정되었다.<sup>7,9)</sup>

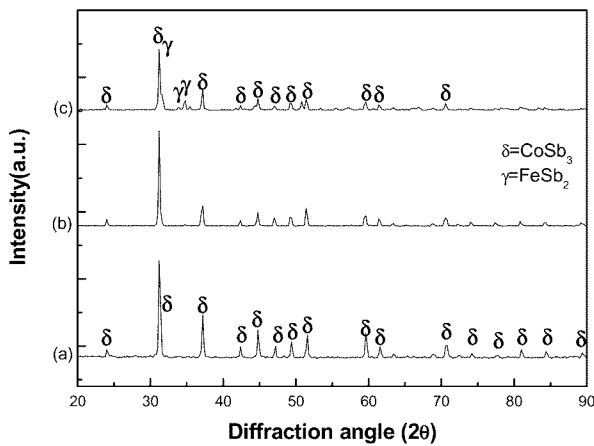


Fig. 1. XRD patterns of  $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  processed by vacuum hot pressing at 823 K for 2 hrs ; (a)  $x=0$ , (b)  $x=1.5$  and (c)  $x=2$ .

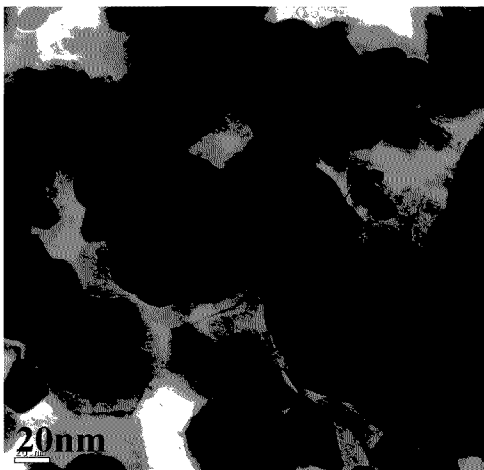


Fig. 2. TEM micrograph of hot pressed MA  $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  ( $x=0$ ), showing average grain size of 40 nm.

### 3.2. 열전 특성 및 운반자 이동 특성

열전 특성과 Fe 도핑 효과에 대한 온도 의존성을 조사하기 위해 상온에서부터 600 K까지 Seebeck 계수, 전기전도도, 열전도도를 측정하였다. Fig. 3에 Seebeck 계수의 온도 의존성을 나타내었으며, 이원계 조성( $x=0$ )의 경우를 제외한 모든 시편의 Seebeck 계수는 측정 온도 범위에서 양의 값을 나타내고 있어 p-형의 전도성을 갖는 것을 알 수 있으나, 이원계 조성( $x=0$ )의 경우에는 상온에서 n-형의 전도성을 보이다 온도의 증가와 함께 p-형의 전도성으로 회기하는 현상을 보이고 있다. 도핑하지 않은  $CoSb_3$ 는 대부분의 경우 진성 p-형의 전도성을 보이나, 일부의 경우 낮은 온도에서 n-형의 전도성을 보이다 온도가 상승함에 따라 p-형의 변환되는 보고도 있는데,<sup>1,2,4)</sup> 이는 특정 열간공정 중 상분해 또는 Sb의 승화가 발생하여 전하운반자의 농도 변화가 발생하고 이에 따라 전도성이 변화하는 것으로 추정하고 있다.<sup>3)</sup> Seebeck 계수는 유사연구의 경우와 마찬가지로 온도의 증가에 따라 전반적으로 증가하는 현상을 보여주고 있다.<sup>3,4)</sup> Fe 첨가량이 증가하면 Co에 대한 Fe의 치환에 따르는 정공의 농도의 증가가 예측되고 이에 따라 Seebeck계수는 감소되어야 하는데,<sup>11)</sup> 예상과 달리  $x \leq 1.5$ 까지는 다소 증가하는 현상이 나타나고,  $x \geq 2.0$ 에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. Table 1에서도 Fe함량의 증가에 따라 정공의 농도가 증가하는 현상을 확인할 수 있으나,  $x \leq 1.5$ 에서의 정공의 농도 증가폭은 실험 오차 범위 내에서의 증가량으로 볼 수 있으므로 전체적으로 큰 영향은 없는 것으로 추정된다. Seebeck계수는  $x=0$  조성의 경우 550 K에서 최대치를 나타내고 있다. Fe 도핑 시편의 경우에는 실험구간에서는 최대치를 보이지 않고 있어, 이원계의 경우에 비해 소자 적용 온도의 향상이 기대된다. 또한  $x=0.5, 1, 1.5$ 의 경우에는 상호 유사한 Seebeck 계수

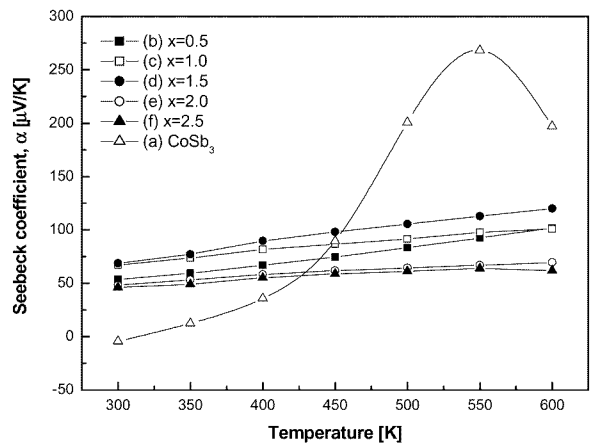


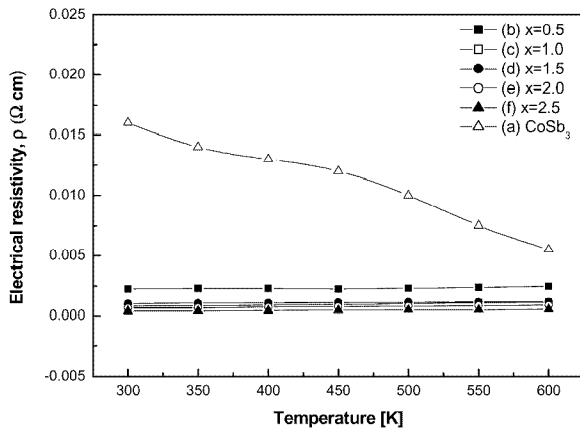
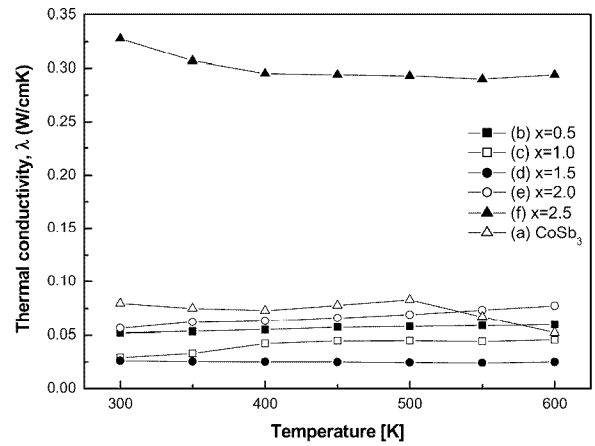
Fig. 3. Seebeck coefficients as a function of temperature in  $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  processed by VHP at 823 K for 2 hrs; (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1$ , (d)  $x=1.5$ , (e)  $x=2$  and (f)  $x=2.5$ .

**Table 1.** Thermoelectric and transport properties at room temperature.

	Hall Coefficient (cm <sup>3</sup> /C)	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vsec)	Carrier Concentration (/cm <sup>3</sup> )
Fe <sub>0.0</sub> Co <sub>4.0</sub> Sb <sub>12</sub>	-0.3161	19.60	2.02×10 <sup>19</sup>
Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>3.5</sub> Sb <sub>12</sub>	0.12685	186.54	3.12×10 <sup>19</sup>
Fe <sub>1.0</sub> Co <sub>3.0</sub> Sb <sub>12</sub>	0.19075	298.05	3.28×10 <sup>19</sup>
Fe <sub>1.5</sub> Co <sub>2.5</sub> Sb <sub>12</sub>	0.15334	212.97	4.08×10 <sup>19</sup>
Fe <sub>2.0</sub> Co <sub>3.0</sub> Sb <sub>12</sub>	0.1232	189.64	5.07×10 <sup>19</sup>
Fe <sub>2.5</sub> Co <sub>4.0</sub> Sb <sub>12</sub>	0.0781	106.50	8.00×10 <sup>19</sup>

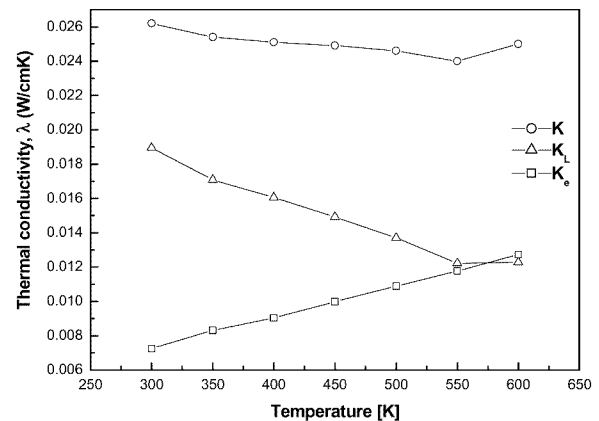
의 변화를 보이고 있으나  $x=2, 2.5$ 의 경우에는 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 FeSb<sub>2</sub>의 영향에 의한 것으로 판단된다.<sup>10)</sup> 전기 비저항은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 도핑하지 않은 시편에서는 금속전도성을 보이고 있는 반면, Fe 도핑 시편에서는 반도체성을 보이고 있다. 특기할 사항으로 Fe가 도핑된 시편에서의 전기 비저항은 도핑되지 않은 경우에 비해 한 차수(order)이상의 급격한 감소를 나타내고 있는데, 이는 Co에 대한 Fe의 치환에 따르는 정공농도의 증가에 기인한 것으로 판단된다.<sup>11)</sup> 그러나 여기에서 Fe첨가량에 따르는 전기 비저항의 특이한 변화 경향은 발견되지 않았다.

MA Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub>의 온도 의존성에 의한 열전도도를 Fig. 5에 나타내었다. 열전도도는  $x=0$  조성의 경우에 비해 Fe가 첨가된 경우 전반적으로 열전도가 크게 감소하는 경향을 보였는데, 이는 Fe의 치환이 격자 변형을 일으키고 나아가 격자 산란을 유도하여 격자 열전도도를 낮춘 것으로 판단된다.<sup>3,11)</sup> 또한 특히  $x=1.5$  조성의 경우 가장 낮은 열전도도를 보이고 있으며,  $x=2$  이상의 조성, 즉 FeSb<sub>2</sub>가 생성되기 시작하는 조성에서는 열전도도가 다시 상승하는 것으로 나타났다. 열전도도는 격자열전도도( $\kappa_L$ )

**Fig. 4.** Electrical resistivity as a function of temperature in Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub> processed by VHP at 823 K for 2 hrs; (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1$ , (d)  $x=1.5$ , (e)  $x=2$  and (f)  $x=2.5$ .**Fig. 5.** Thermal conductivity as a function of temperature in Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub> processed by VHP at 823 K for 2 hrs; (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1$ , (d)  $x=1.5$ , (e)  $x=2$  and (f)  $x=2.5$ .

와 전자에 의한 열전도도( $\kappa_e$ )의 두 요소로 이루어져 있으며, Wiedemann-Frantz 법칙( $\kappa_e=LT/\rho$ )을 이용하여 간단히 계산하여 분리할 수 있다. 여기에서 L은 Lorenz 계수( $2.44 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$ )이다. 각 조성 중 열전성능이 가장 우수한 Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>2.5</sub>Sb<sub>12</sub>의 조성을 택하여 각 요소를 계산 분리하여 Fig. 6에 제시하였다. 격자 열전도도는 전 시험 온도구간에 걸쳐 열전도도에 지배적으로 작용하고 있으며(상온에서 약 70%), 그 기여도는 온도증가에 따라 차츰 감소하고 있음을 알 수 있는데, 이는 온도증가에 따라 포논산란이 증가하여 격자 열전도가 감소된 때문으로 해석할 수 있다. 같은 맥락으로 전자에 의한 열전도도 기여도는 온도증가와 함께 점진적으로 증가하는 현상을 나타내고 있다.

Fe 도핑에 의해 hole의 농도가 변화될 수 있고 이에 따라 열전특성의 변화가 예상되므로 각 시료 군에 대하여 상온에서의 열전특성치와 운반자 이동특성(transport properties)을 측정하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

**Fig. 6.** Thermal conductivity variations as a function of temperature in VHPed Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>2.5</sub>Sb<sub>12</sub>.

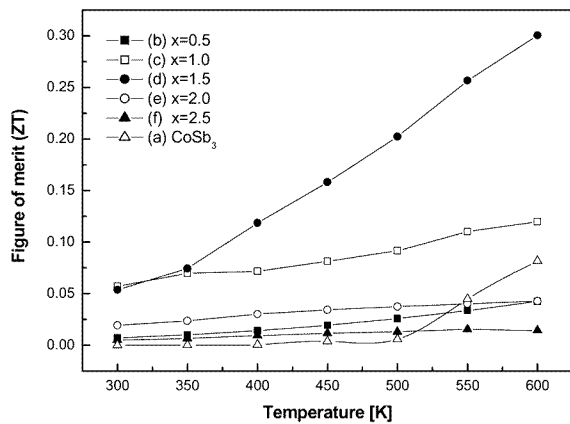


Fig. 7. The dimensionless figure of merit (ZT) temperature as a function of temperature in  $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  processed by VHP at 823 K for 2 hrs; (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1$ , (d)  $x=1.5$ , (e)  $x=2$  and (f)  $x=2.5$ .

Table 1에서 Seebeck계수의 경우와 마찬가지로, 이원계 ( $x=0$ )를 제외하고는 양의 값을 갖는 홀계수 (Hall coefficient)를 보여주고 있으며, 이는 주운반자가 정공인 p-형임을 나타내고 있다. Fe의 첨가에 따라 홀이동도(Hall mobility)가 전반적으로 감소하는 현상을 나타내고 있는데, 이는 격자내에서의 불순물 원소의 자체 산란에 의한 전형적인 현상으로 해석된다. 정공의 농도는 Fe의 함량 증가에 따라 증가하고 있는데, 이는 언급한 바와 같이 Co에 대한 Fe의 치환 또는  $\text{FeSb}_2$ 의 형성에 따라 정공의 농도가 증가하는 때문으로 사료된다.

측정된 각각의  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$ 로부터 열전성능지수( $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$ )를 계산하여 온도에 따른 열전 특성을 Fig. 7에 제시하였다.  $x \leq 1.5$ 까지는 Fe의 첨가에 따라 열전특성이 향상되고 있으며 이는 도핑효과와 함께 격자열전도도가 감소하는 때문으로 판단된다.<sup>10,11)</sup>  $\text{FeSb}_2$ 가 존재하는  $x \geq 2.0$ 의 조성에서는 열전특성이 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 온도 전반에 걸쳐  $x=1.5(\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12})$ 가 열전 성능 지수가 가장 높은 최적의 조성으로 평가되었으며 600 K에서 약 0.32의 ZT 값을 얻었다. 또한 기계적 합금화에 얻어진 이원계  $\text{CoSb}_3$ 의 나노미세구조는 포논산란의 증가가 유발되고 이에 의해 격자 열전도가 감소하여 열전특성이 향상되는 현상을 보이고 있어,<sup>12)</sup> 기계적 합금화와 진공 열간 압축 성형에 의한 제조법은 고효율 skutterudite계 열전 소재의 제조에 있어 잠재력이 매우 풍부한 공정이라 판단된다.

#### 4. 결 론

기계적 합금화에 의해  $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}(0 \leq x \leq 2.5)$ 조성의 분말을 성공적으로 합성하였고, 진공 열간 압축 성형방법으로 미세균열이 거의 없는 건전한 소결체를 제조하였다.

$x \leq 1.5$  조성의 경우 단상의  $\delta(\text{Fe,Co})\text{Sb}_3$ 가 합성되었으며,  $x \geq 2.0$ 에서는 주상으로서  $\delta(\text{Fe,Co})\text{Sb}_3$  이외에 2상으로서  $\text{FeSb}_2$ 의 출현이 관찰되었다. 이원계 조성( $x=0$ )의 경우를 제외한 모든 시편의 Seebeck 계수와 Hall 계수는 모든 측정 온도 범위에서 양의 값을 나타내고 있어 p-형의 전도성을 갖는 것을 알 수 있었다. Seebeck계수는  $x \leq 1.5$ 까지는 다소 증가하는 현상이 나타나고,  $x \geq 2.0$ 에서는 감소하는 경향을 보였다. 전기비저항은 Fe의 치환에 의한 정공의 증가에 따라  $\text{CoSb}_3$ 에 비해 한 차수(order)이상의 급격한 감소를 보이고 있다. 전반적으로 Fe 치환에 따라 열전도도가 크게 감소하는 경향을 보였으며, 이는 Fe의 치환이 격자 변형을 일으키고 나아가 격자 산란을 유도하여 격자 열전도도를 낮춘 것으로 판단되었다. 특히  $x=1.5$  조성의 경우 측정 온도 전반에 걸쳐 가장 낮은 열전도도와 가장 높은 열전성능지수를 보여주고 있으며 600 K에서  $ZT=0.32$ 를 나타내었다. 또한 나노미세구조는 포논산란의 증가가 유발되고 이에 의해 격자 열전도가 감소하여 열전특성이 향상되므로, 기계적 합금화와 진공 열간 압축 성형에 의한 제조법은 고효율 skutterudite계 열전 소재의 제조에 있어 잠재력이 매우 풍부한 공정이라 판단된다.

#### 감사의 글

이 연구는 산업지원부의 지역혁신센터사업(RIC)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. G. S. Nolas, D. T. Morelli and T. M. Tritt. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 89 (1999).
2. T. Caillat, A. Borschchevsky and J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.*, **80**(8), 4442 (1996).
3. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.* **78**(2), 1013 (1995).
4. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, *J. Alloys and Comp.*, **315**, 193 (2001).
5. J. X. Jang, Q. M. Lu, K. G. Liu, L. Zhang and M. L. Zou, *Mater. Letters*, **58**, 1981 (2004).
6. J. Yang, Y. C. Chen, J. Peng, X. Song, W. Zhu, J. Su and R. Chen, *J. Alloys and Comp.*, **375**, 229 (2004).
7. C. C. Koch, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **121** (1989).
8. D. M. Rowe and V. S. Schukla, *J. Appl. Phys.*, **52**(12), 7421 (1981).
9. S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim, *J. Alloys and Comp.*, **361**, 84 (2003).
10. S. Katsuyama, Y. Shichijo, M. Ito, K. Majima and H. Nagai, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6708 (1998).
11. J. Nagao, M. Ferhat, H. Anno, K. Matsubara, E. Hatta and K. Mukasa, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(23), 3436 (2000).
12. S.-C. Ur, J.-C. Kwon, M.-K. Choi, S.-Y. Kweon, T.-W. Hong, I.-H. Kim and Y.-G. Lee, *Mater. Sci. Forum*, **534**, 1425 (2006).