

P-형 Skutterudite 소재의 고온 열전물성 제어를 위한 공정 개발

류봉거, 노창완, 최순목 

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

Process Development for Enhancement of High Temperature Thermoelectric Properties in a *p*-Type Skutterudite

Peng Ju Liu, Chang Wan Nou, and Soon-Mok Choi

School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan 31253, Korea

(Received August 10, 2020; Revised August 18, 2020; Accepted August 24, 2020)

Abstract: Power factor improvement at high temperatures has been a major research topic for the development of skutterudite thermoelectric materials. Here, we attempted to optimize the process parameters for manufacturing skutterudite materials, especially for *p*-type systems. We focused on the effect of aging time variation to maximize the high-temperature performance of the Ce-filled $\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ skutterudite system. The optimized aging time was concluded to be a key parameter for the formation of single-phase nanostructures in this *p*-type skutterudite system. The optimized condition was effective in reducing the bipolar effect at high temperature ranges by increasing the carrier concentration in the *p*-type system. To confirm the conclusions, the electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor were measured. The results matched well with the microstructure and with those of an XRD analysis performed for the system.

Keywords: Thermoelectric, Skutterudite, Aging, *p*-type, Nano structure

1. 서론

Skutterudite의 격자구조는 BCC (체심입방) 단위격자 내에 2개의 공공이 위치해 있으며, 이 두 개의 공공에 충전 원자(filling atom)를 채우면 격자 내에서 독립적으로 진동하는 rattling 효과를 일으켜 phonon 산란효과에 의해 열전도도를 감소시킬 수 있다 [1-3]. Rattler가 첨가된 *p*-형 skutterudite 소재는 일반적으로 $\text{R}_x\text{Fe}_3\text{Co}_1\text{Sb}_{12}$ 조성을 가지고 있으며, R_xCoSb_3 격자구조의 Co 자리에 75% 이상이 Fe로 치환된 결정 구조를 가지고 있다 [4]. 이는 고온에서 산화가 잘되는

Fe의 특성상 skutterudite 소재의 고온 안정성에 문제를 일으킬 수 있다. 한편 첨가된 Fe 이온은 이 구조에서 acceptor로서 작동하여 전자 공공(electronic hole)을 다량으로 형성한다. 소재의 전기적 중성 조건을 만족시키기 위해 전하보상을 위해 추가적인 donor 이온이나 rattler 이온을 다량($x>0.9$)으로 첨가해 주어야 한다. 이는 rattler 첨가량이 많지 않은 n형에 비해서 rattler 이온에 의한 구조 안정성 문제를 유발할 수도 있다. 이러한 이유들로 인해 n-형 skutterudite 소재의 물성에 비해 *p*-형 skutterudite 소재의 물성은 상대적으로 우수한 값이 보고되지 않고 있다 [5]. 최근에는 *p*-형 skutterudite에서 double filler 혹은 triple filler와 같은 다중 충전에 대한 연구가 진행되며 결정 입계 조절, 결함구조 형성의 방법을 적용하여 n-형보다 낮은 열전 성능 지수를 극복하는 연구가 진행되었다 [6,7].

✉ Soon-Mok Choi; smchoi@koreatech.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

설계된 조성의 skutterudite 소재의 나노구조를 제어하는 기술로서 급속 냉각 방법(rapid solidification process, RSP) 및 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering, SPS)을 통한 공정기술과 나노소재기술 개발 연구가 진행 중이다 [8-11]. 열전소재의 특성은 성능지수(figure of merit, $ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T$)로서 평가할 수 있다. 높은 성능지수를 위해서는 큰 제백계수(seebeck coefficients)와 높은 전기전도도, 그리고 낮은 열전도도가 필요하다. 제백계수와 전기전도도는 캐리어 농도에 의존하며, 열전도도는 전자에 의한 열전도도와 격자 진동에 의한 열전도도로 나뉜다 [12,13]. RSP 기술로 제조된 나노구조 입자들을 SPS 공정을 통해 입성장(grain growth) 없이 치밀화하는 연구는 열전 소재의 열전도도를 낮추어 물성을 향상시킬 수 있는 대표 기술이다.

이번 연구에서는 RSP 공정과 SPS 공정 최적화를 통해 $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$ 조성의 나노구조 형성을 통하여 전기전도도와 출력인자(power factor)를 향상시키고자 하였다. 우선 skutterudite 단일 상을 합성하기 위한 공정최적화를 실시하였으며 RSP 후에 진행되는 소결 공정 시에 SPS 공정을 도입하여 나노입자의 성장을 최소화하기 위한 방법을 모색하였다. 기존의 연구에 따르면 단일 상을 형성하지 못하고 carrier 농도가 최적화되지 못한 시편의 경우, 고온에서 intrinsic carrier가 증가하는 bipolar 효과 때문에 열전물성이 저하되는 현상이 보고되었다 [14]. 이번 연구에서는 RSP 공정 전에 1,100°C에서 aging 공정을 추가하여 상 합성 공정을 최적화하고자 하였다. 결과적으로 RSP 공정과 SPS 공정을 통해 나노구조를 형성하였으며 aging 공정을 통해 2차상을 억제하여 $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$ 조성의 전기전도도와 출력인자를 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

Ce가 충전된 p형 skutterudite의 실험 원료는 Ce (99.999%, pellet), Fe (99.95%, pellet), Co (99.99%, pellet) 그리고 Sb (99.999%, shot)를 사용하였다. 본 연구에서는 skutterudite 상 합성을 위한 열처리 이후에 4가지 서로 다른 추가 열처리 실험을 진행하여 상 분석 및 미세구조분석 열전특성 분석을 실시하였으며, 이를 위하여 $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$ 조성으로 10 g씩 칭량하여 총 4개의 원료 샘플들을 준비하였다. 모든 원료 샘플들

은 내부가 탄소로 코팅된 quartz에 투입되어 실링설비에 의해 진공 분위기($<6.0 \times 10^{-2}$ torr)에서 밀봉되었다. 4개의 원료분말 모두 상 합성을 위해 box furnace에서 동일한 고온 열처리를 진행하였고 그 조건은 1,373 K에서 16시간 유지 후 자연 냉각시켰다. 그 후 열처리가 완료된 시편들을 4가지 조건(0 h aging, 24 h aging, 48 h aging과 120 h aging)으로 나누어 873 K에서 추가 aging을 진행하였다.

Aging이 완료된 시편(ingot)은 급속 냉각 장치를 사용하여 입자를 나노화하였다. 나노화 공정은 RSP 설비로 진행하였다. Base pressure는 8.0×10^{-5} torr, working pressure는 4.0×10^2 torr이었으며 Ar 분위기 하에서 7.6 kW의 출력으로 25초 동안 시편을 용융했다. 그 후 시편을 3,500 RPM으로 회전하는 구리 휠(wheel)에 분사하여 급랭하였다. 급랭된 리본 형태의 시편은 마노 유발(agate mortar)을 이용해 파쇄하여 분말을 얻어냈다. 얻은 분말을 10 mm 직경의 흑연 몰드에 4 g씩 칭량하여 투입 후 SPS를 이용하여 소결을 실시했다. SPS는 working pressure 7.5×10^{-2} torr 진공 하에서 45 MPa의 압력으로 833 K까지 가열하여 5분 동안 소결하였다. Aging 후 급랭한 시편들과 SPS로 소결한 시편들 모두 비교분석을 위해 XRD와 SEM 촬영을 실시하였다. 또한 SPS로 소결된 시편들은 wafering 설비에 의해 가공되었으며 그 후 전기전도도, 제백계수, 열전도도 측정을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

모든 시편은 소재의 열전도도 억제에 유리하도록 나노크기의 미세구조를 형성하기 위하여 RSP와 SPS 공정으로 제조하였다. 그림 1은 상 합성을 위한 열처리 이후에 24 h, 48 h, 그리고 120 h aging한 시편들과 aging 안 한 시편(0 h)의 SPS 전/후 XRD 상 분석 결과이다. 그림 1에서 RSP후 SPS전 2차상이 존재함을 확인하였고, 2차상은 $FeSb_2$ 와 Sb인 것으로 확인되었다. 이들 2차상은 이어지는 SPS 공정을 통해서 대부분 사라졌다. SPS 이후 XRD 평가 결과들을 ICDD 표준 회절 패턴(98-099-7732)과 비교해 봤을 때, 35도에 2차상이 미량 존재하지만 skutterudite 단일상이 합성이 되었음을 확인하였다. SPS 치밀화 이후 aging 시간별 XRD 분석 결과를 비교해 보면, 24 h aging 결과가 가장 2차상이 없는 $CoSb_3$ 단일상에 가까움을 확인하였다. Aging 안 한 경우에 $FeSb_2$ 와 반응하지 않

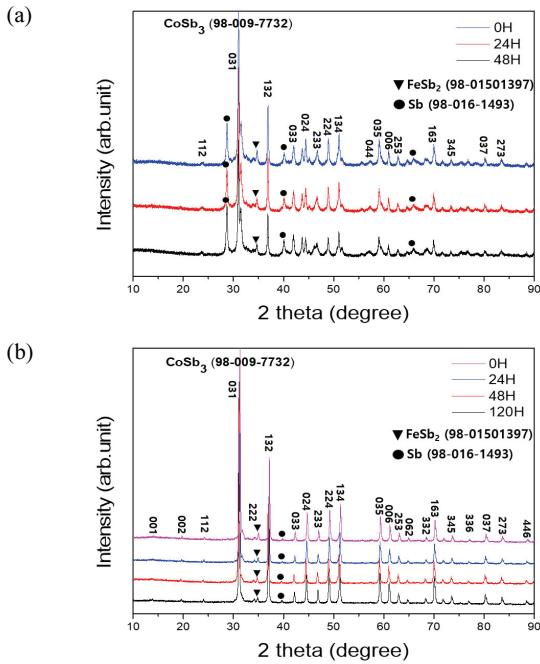


Fig. 1. XRD results of $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$ skutterudite specimens (a) after RSP and (b) after SPS. Every specimens has different aging process (1,373 K 0 h, 24 h, 48 h, and 120 h).

은 Sb를 검출하였다. 48 h 이상 aging한 경우에 오히려 상분해에 의해 $FeSb_2$ 와 Sb를 검출하였다. 2차상들의 영향으로 $Co(Fe)Sb_3$ skutterudite 모재의 carrier 농도가 감소하였을 것으로 생각되었다. 그 이유는 Fe가 Co 자리에 첨가되면 carrier 농도가 증가하는데 이 반응이 2차상 생성에 의해 억제되었다. 결과적으로 2차상이 적은 24h aging 시편의 전기전도도가 우수할 것으로 예상되었다.

그림 2와 3은 상 합성용 열처리 이후에 24 h, 48 h, 그리고 120 h aging 한 시편들과 aging 안 한 시편(0 h)의 SPS 전/후 SEM 미세구조분석 결과이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 RSP 후에는 결정립 크기가 100~200 nm 크기로 형성된 것을 확인할 수 있었다. Aging 시간 별로 많은 차이가 보이지는 않았으며 120 h aging 시편과 aging을 안 한 시편의 경우(0 h) 다른 시편들에 비해서 평균입자의 크기가 큰 것으로 판단되었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 SPS 후의 미세구조 SEM 사진에서는 aging 안 한 시편(0 h)의 결정립 크기가 200~800 nm 크기로 크게 성장한 것을 확인할 수 있었고 aging 시간별로 입자들의 크기는 차이가 크기 때문에 전기전도도에 영향을 미칠 것을 예상되었다. 48 h와 120 h

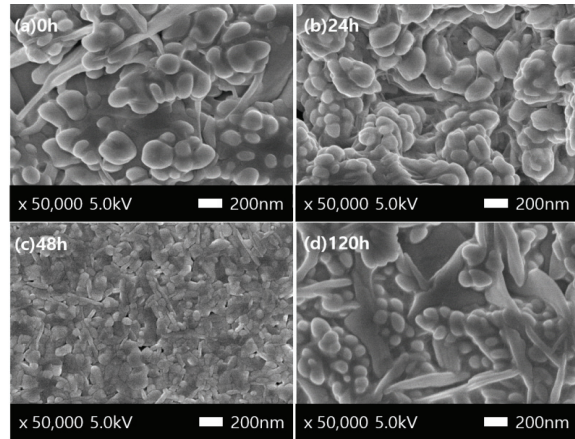


Fig. 2. Surface FESEM photographs of $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$ skutterudite specimens after RSP with different aging time [(a) 0 h, (b) 24 h, (c) 48 h, and (d) 120 h].

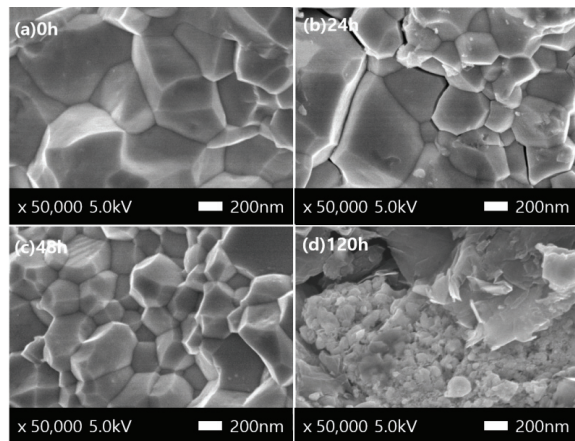


Fig. 3. SEM image of $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$ skutterudite specimens after SPS with different aging time [(a) 0 h, (b) 24 h, (c) 48 h, and (d) 120 h].

aging한 시편들의 결정립 크기가 200 nm보다 작은 미세입자들이 많이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 입경이 작은 미세입자가 많으면 전기전도도에 불리하기 때문에 48 h와 120 h aging한 시편의 전기전도도가 낮을 것으로 예상된다. 24 h aging한 시편의 결정립 크기는 100~300 nm 크기로 aging을 안 한(0 h) 시편의 경우보다 작았으며 본 연구에서 목표하였던 나노 사이즈의 결정립을 얻을 수 있었다. 상 분석의 결과 미세구조의 분석을 통해서 24 h aging 시편의 전기전도도가 우수할 것으로 예상되었다. 그림 3(d)에서 알 수 있듯이 120 h aging을 진행한 시편의 경우에서 많

이 관찰되는 미세 입자들은 2차상으로 여겨진다. XRD 상 분석 결과와 연결하여 고찰하면 2차상이 많은 시편들의 경우에 2차상들에 의한 입자 성장이 억제효과로 인해 입자 크기가 작을 수 있다.

XRD 상 분석 결과로서 2차상이 많았던 48 h, 120 h aging한 시편들의 경우 입자 성장이 억제되어 SPS 후 입자 크기가 0 h, 24 h aging한 시편들에 비해서 작음을 그림 3에서 확인할 수 있었다. 이러한 작은 입자 크기는 carrier의 mobility를 감소시켜 전기전도도에 불리할 수 있다. 또한 2차상이 형성되면 Co 자리에 치환되는 Fe 이온의 수가 감소하여 모재의 carrier 농도가 감소한다.

이런 결과 때문에 전기전도도가 감소한 것을 그림 4(a)에서 확인할 수 있다. 그림 4(a)는 0 h, 24 h, 48 h, 120 h aging한 시편들의 전기전도도 측정 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 2차상이 많았던 48 h, 120 h aging한 시편들의 경우 carrier mobility와 농도가 감소하여 전기전도도가 낮음을 알 수 있다. 전기전도도는 24 h aging한 시편이 가장 높았는데 그 이유는 2차상이 가장 적었기 때문으로 생각된다.

한편 carrier 농도가 작으면 고온에서 제벡계수가 감소하는 bipolar 효과가 나타날 수 있다 [15]. 이는 온도가 높아질수록 외부첨가제에 의한 doping 효과는 줄어들고 intrinsic carrier들이 활성화되는 현상이 보다 저온에서 나타나기 때문이다. 이 bipolar 효과가 나타나면 당연한 결과로서 열전반도체의 고온 물성이 저하되고 고온 안정성이 낮아진다. 이 효과를 그림 4(b)에서 확인할 수 있었다. 그림 4(b)는 0 h, 24 h, 48 h, 120 h aging한 시편들의 제벡계수 측정 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 bipolar 효과로 인해 0 h, 48 h, 120 h aging한 시편들의 경우 590 K 이상의 고온에서 제벡계수가 감소함을 알 수 있다. 반면에 24 h aging한 시편의 경우 다른 시편들과는 다르게 제벡계수가 고온에서도 감소하지 않고 오히려 증가한 것을 확인할 수 있었는데 그 이유 역시 고온에서 bipolar 효과가 나타났지 않기 때문으로 생각된다. 고온에서 제벡계수가 감소함으로써 모재의 물성이 열화되어 power factor 값이 감소하였다. 이 결과를 그림 4(c)에서 확인할 수 있었다. 그림 4(c)는 0 h, 24 h, 48 h, 120 h aging한 시편들의 power factor 측정 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 물성이 열화된 0 h, 48 h, 120 h aging한 시편들의 경우 700 K 고온에서 power factor 값이 600 K에서의 측정값보다 낮음을 확인할 수 있었다. 반면에 24 h aging한 시편의 power factor가 고

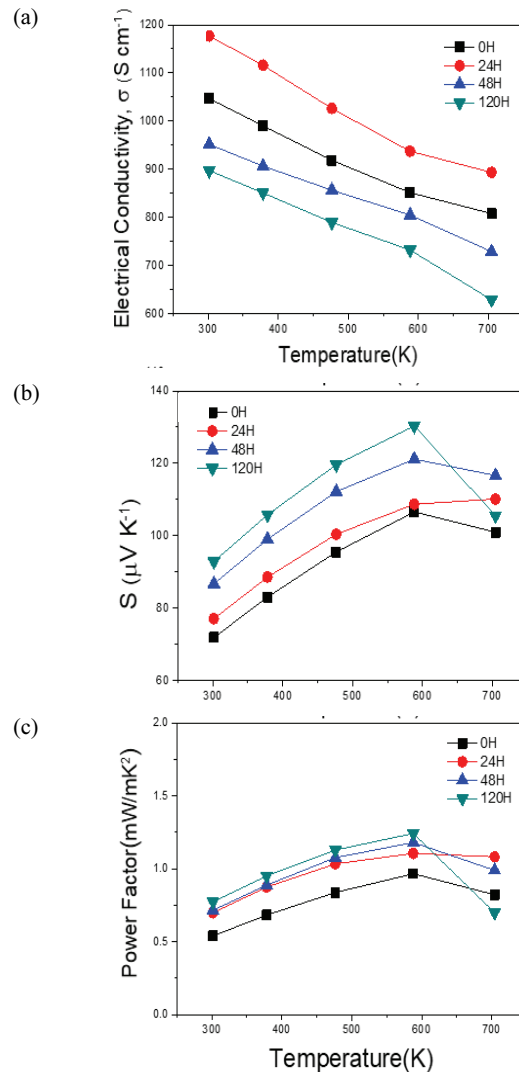


Fig. 4. Thermoelectric performance of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ skutterudite with different aging time (0 h, 24 h, 48 h, and 120 h).

온으로 올라갈수록 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 그 이유는 2차상이 가장 적었고 그로 인해 고온에서 bipolar 효과에 의한 물성 열화 되지 않았기 때문으로 생각된다.

4. 결론

$\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ skutterudite 열전소재의 공정 최적화 연구를 위하여 진공 열처리 합성, aging, RSP, SPS 공정 조건 변화 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 상 합성 열처리 후에 1,100°C aging을 통하여 2차상 생성을 제어할 수 있었다. 그 결과 aging을 한 경우에 aging을 안 한 시편들에 비해서 전기전도도가 상승하였고 power factor 값도 상승하였다. 전기전도도가 상승한 이유는 carrier 농도가 증가하였기 때문으로 생각된다.
- 2) RSP 공정을 통하여 나노 스케일의 미세구조가 형성됨을 확인할 수 있었다. 나노구조는 열전도도 감소에 유리할 것으로 생각된다.
- 3) 본 연구에서 발견된 FeSb₂, Sb 등의 2차상은 SPS 공정을 통해 추가로 제어할 수 있었다.
- 4) FeSb₂, Sb 등의 2차상이 다량으로 검출된 시편들의 경우 skutterudite 열전소재의 고온 특성이 열화되는 것을 확인하였다. 이는 *p*-형 반도체의 carrier 농도 감소에 따라 고온에서 intrinsic carrier가 증가하여 열전물성이 저하되는 bipolar 효과 때문으로 생각된다.
- 5) 2차상이 가장 적었던 24 h aging 시편이 XRD 상 분석 결과, 미세구조, 열전특성 등이 가장 우수했으며 특히 703 K 이상의 고온 특성이 다른 시편들에 비해서 우수하였다.

ORCID

Soon-Mok Choi

<https://orcid.org/0000-0002-7014-6481>

감사의 글

이 논문은 2019년도 한국기술교육대학교 교수 교육연구진흥과제 지원과 한국기술교육대학교 산학협력단 공동기기분석실의 지원으로 연구되었습니다. This research was supported by the Basic Science Research Program (NRF-2017R1D1A1A09000570) and the Industrial Core Technology Development Program (10083640).

REFERENCES

- [1] G. S. Nolas, G. A. Slack, and S. B. Schujman, *Semicond. Semimetals*, **69**, 255 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(01\)80152-6](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(01)80152-6)]
- [2] G. S. Nolas, D. T. Morelli, and T. M. Tritt, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 89 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.89>]
- [3] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, Boca Raton, USA, 1995) p. 22.
- [4] G. Tan, W. Liu, S. Wang, Y. Yan, H. Li, X. Tang, and C. Uher, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 12657 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA13024J>]
- [5] G. Son, K. H. Lee, and S. M. Choi, *J. Electron. Mater.*, **46**, 2839 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4991-6>]
- [6] J. Yang, W. Zhang, S. Q. Bai, Z. Mei, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 192111 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2737422>]
- [7] W. H. Nam, W. H. Shin, J. Y. Cho, and W. S. Seo, *Ceramist*, **22**, 133 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2019.22.2.04>]
- [8] K. H. Lee, J. Y. Kim, and S. M. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **52**, 1 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2015.52.1.1>]
- [9] K. H. Lee, S. H. Bae, and S. M. Choi, *Materials*, **13**, 87 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13010087>]
- [10] G. S. Son and S. M. Choi, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 671 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.11.671>]
- [11] G. Son, K. H. Lee, H. W. Park, A. Caron, I. H. Kim, S. Lee, and S. M. Choi, *J. Alloys Compd.*, **729**, 1209 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.207>]
- [12] J. K. Lee, J. W. Kim, and J. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 353 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2016.1064>]
- [13] W. H. Nam, W. H. Shin, J. Y. Cho, and W. S. Seo, *Ceramist*, **22**, 133 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2019.22.2.04>]
- [14] M. D. Yoo, Ph. D. Thesis, p. 73-78, Seoul National University, Seoul (2016).
- [15] C. H. Pai, *J. Korean Acad.-Ind. Coop. Soc.*, **14**, 1883 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.4.1883>]