Spark Plasma Sintering 법으로 제조한 CoSb_3 Skutterudite계 열전소재의 n형 첨가제 효과

이재기*** · 최순목†* · 이홍림** · 서원선*

*한국세라믹기술원(KICET) 에너지소재센터, **연세대학교 신소재공학과

Effect of n-type Dopants on CoSb_3 Skutterudite Thermoelectrics Sintered by Spark Plasma Sintering

Jae-Ki Lee***, Soon-Mok Choi†*, Hong-Lim Lee** and Won-Seon Seo*

*Energy Material Center, Green Ceramic Div., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Seoul 233-5, Korea

**Department of Materials Science Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul 120-749, Korea

(2010년 5월 11일 접수 : 2010년 6월 8일 최종수정 : 2010년 6월 10일 채택)

Abstract CoSb_3 Skutterudites materials have high potential for thermoelectric application at mid-temperature range because of their superior thermoelectric properties via control of charge carrier density and substitution of foreign atoms. Improvement of thermoelectric properties is expected for the ternary solid solution developed by substitution of foreign atoms having different valences into the CoSb_3 matrix. In this study, ternary solid solutions with a stoichiometry of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ $x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$, $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$, $y = 0.1, 0.2, 0.3$ were prepared by the Spark Plasma Sintering (SPS) system. Before the SPS synthesis, the ingots were synthesized by vacuum induction melting and followed by annealing. For phase analysis X-ray powder diffraction patterns were checked. All the samples were confirmed as single phase; however, with samples that were more doped than the solubility limit some secondary phases were detected. All the samples doped with Ni and Te atoms showed a negative Seebeck coefficient and their electrical conductivities increased with the doping amount up to the solubility limit. For the samples prepared by SPS the maximum value for dimensionless figure of merit reached 0.26, 0.42 for $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_3$, $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ at 690 K, respectively. These results show that the SPS method is effective in this system and Ni/Te dopants are also effective for increasing thermoelectric properties of this system.

Key words thermoelectric, skutterudite, SPS, doping.

1. 서 론

친환경 에너지소재 기술 중 주목할만한 기술로서 열전 변환을 통한 효율향상 기술이 있다. 열전기술은 내열기관을 사용하지 않고 열과 전기의 직접적이며 가역적인 변환이 가능한 장점이 있다. 우수한 열전재료 후보군을 선정함에 있어 PGEC (Phonon Glass Electron Crystal)의 개념이 주로 적용 되고 있다.¹⁾ 즉, 열의 흐름은 비정질과 같이 낮고 전하의 흐름은 결정과 같은 재료가 우수한 열전재료 후보군 이다. 열전특성의 평가는 무차원 열전성능지수(Dimensionless figure of merit, ZT)를 통해 이뤄지며

$$ZT = S^2 \sigma T \kappa^{-1} \quad (1)$$

로서 표현된다. 여기서 ‘S’는 제백계수($\mu\text{V/K}$), ‘ σ ’는 전기전도도(S/cm), ‘ κ ’는 열전도도(W/mK), ‘T’는 절대온도(K)이다. 위에 언급한 것과 같이 우수한 열전재료는 $S^2 \sigma$, 즉 출력인자(Power Factor)가 높으며 동시에 낮은 열전도도를 갖는 재료이다. 그러나 열과 전기의 독립적인 제어는 매우 어려운 일이며, 포논과 전하의 유동을 생각할 때 완벽하게 분리 될 수 없다.²⁻³⁾ 하지만 최근 앞서 언급한 PGEC 개념을 도입하여 포논과 전하를 각각 다른 시각에서 제어하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁵⁾

PGEC 개념을 도입한 열전 소재 중 대표적인 소재로서 Skutterudite계 소재가 있다. Skutterudite는 최초로 노르웨이 Skutterud 지방에서 발견된 광석으로서 자연상태에는 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$ 의 형태로 존재하며 원형은 CoAs_3

†Corresponding author
E-Mail : smchoi@kicet.re.kr (S. -M. Choi)

이다. Skutterudite 화합물은 전하 이동도가 크고 전 온도영역에서 높은 제백계수를 갖지만 상온에서 열전도도가 높은 편이므로 상온 냉각소자로의 응용은 곤란하다. 하지만 온도가 증가하면서 열전도도가 감소하는 경향을 보이며 600 K 이상의 중·고온영역에서 최대의 무차원 열전 성능지수(ZT)를 나타내므로 고온의 산업 배폐열이나 자동차 폐열을 활용하여 직접적인 발전에 응용 할 수 있다. 2원계 Skutterudite 화합물의 결정구조는 두 개의 void를 포함하는 32개의 원자들로 구성되어 있으며 Im3 공간군으로서 입방정 격자에 6개의 4각형에 가까운 Sb원자고리를 포함한다. 결정구조에 포함되어있는 두 개의 void는 이종원자로 채워져 다른 원자들과는 독립적으로 진동한다. 이것은 포논을 3차원 공간으로 산란시키기에 적합하며 포논 산란센터의 역할을 한다.^{6,7)} 유닛셀(unit cell)내부에 존재하는 두 개의 void 반경과 비슷한 원자반경을 갖은 이중 원자가 침입 할 경우 이와 같은 메커니즘으로 열확산도 감소에 결정적 역할을 하여 전하와 포논의 독립적인 제어 가 가능하다. 이와 같이 CoSb₃ Skutterudite 화합물의 독특한 결정구조와 도핑효과를 동시에 이용하여 포논과 전하를 동시제어 하려는 연구가 활발히 진행 중 이다.^{4,5)}

진성 CoSb₃에 원자가가 다른 원자를 치환하여 3원계 혹은 4원계 고용체를 형성 할 경우 전하 농도 증가에 따른 전기전도도 향상과 더불어 전하운반자의 유효질량(carrier effective mass)의 증가에 의한 제백계수 증가도 함께 기대 할 수 있다. 물론 전하의 전도에 의한 열전도도의 증가분도 고려해야 하지만 포논에 의한 격자 열전도가 주된 열전도기구 이므로 본 연구에서 고려하지 않았다.

본 연구에서는 Co자리에 미량의 Ni을, Sb자리에 Te을 각각 화학양론적비로 첨가하여 3원계 CoSb₃ Skutterudite 화합물을 형성 하였으며 스파크 플라즈마 소결장치(Spark Plasma Sintering-SPS)로 단위 소자를 제작하여 열전특성의 온도 의존성에 대하여 고찰 함으로서 중·고온 영역의 n형 열전소재로서 CoSb₃계 Skutterudite 화합물의 최적 도핑레벨을 확인하였다. SPS는 챔버 내부 발열체에 의해 장시간 승온과정을 거쳐 일축압력으로 소결체를 제조하는 열간압축성형방식(Hot Press)과 달리 DC pulse를 이용한 통전가압식 으로서 소성 시작과 함께 압분체에 방전현상이 발생하고 입자간 줄열(Joule heating)이 발생하여 열확산, 전계확산 등으로 소성이 진행된다. 본 연구에서는 소결체의 입성장과 변질을 막기 위하여 용융합성된 3원계 CoSb₃ Skutterudite 화합물 분말을 단시간 소성이 가능한 SPS를 사용하여 소결체를 제작 하였다.

2. 실험 방법

출발원료로서 원소상태의 순도99.95%의 Co(미국 Alfa

Aesar 사)와 99.999%의 Sb(일본 고순도화학 사), 99.99% Ni(일본 고순도화학 사), 그리고 99.999%의 Te(일본 고순도화학 사)을 사용하였다. Co와 Sb의 몰분율을 1:3으로 유지하기 위하여 Co_{1-x}Ni_xSb, CoSb_{3-y}Te_y를 기본으로 하여 x = 0, 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, y = 0, 0.1, 0.2, 0.3로 칭량하였고 석영관에 장입하여 진공상태로 실링 하였다. 원소상태의 Co는 약 1400°C 이상의 고용점을 갖지만 강자성체인점에 착안하여 51kHz의 고주파 전력에 21%의 출력을 사용하여 용융합성을 시도 하였다. 맴돌이 전류에 의해 가열된 펠렛(pellet)타입의 Co가 용융되면서 CoSb₃의 고용점에서 Sb원소를 포집하여 용융액 형태로 되었으며 전자력에 의한 교반이 이루어졌다. 제조된 잉곳형태의 시편은 석영관에 다시 장입, 진공상태에서 재 실링하여 773K에서 5일간의 후속열처리 과정을 거쳐 단일상으로의 상 변화와 도펀트의 활성화를 도모 하였다. 열처리가 끝난 잉곳형태의 시편은 분말형태로 분쇄하여 SPS를 사용, 873K에서 50MPa의 압력으로 디스크형태의 단위소자를 제작하였다.

X선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, Rigaku PC dmax-2500)의 Cu K α 방사선을 사용 하였으며 이때 회절각(2 θ)은 10~80°으로 하였고 주사간격은 0.02°, 주사속도는 3°/min으로 하여 시편의 상변화에 대하여 분석하였다. 열전특성의 온도 의존성에 대한 평가를 위하여 소결체를 바 형태(bar-type)의 시편으로 가공하여 출력인자(PF)로 대표되는 제백계수(S)와 전기전도도(σ)를 측정하였다. (Ozawa Sience, RZ2001i) 제백계수의 측정은 ΔT 를 2~10°C 미만으로 하여 일정온도구간에서 다섯차례 각기 다른 ΔT 를 부여하여 hot-zone과 cold-zone의 온도가 안정화 단계에 이르렀을 때 발생하는 직류전압 평균값의 기울기를 계산하였다. 동시에 모든 온도영역에서 전기전도도의 측정은 DC 4점 단자법을 사용하여 측정 하였으며 시편의 크기는 3 × 3 × 10 mm 으로 하였다. 한편 시편의 열전도도를 구하기 위하여 디스크 형태시편의 두께를 1 mm로 가공하여 레이저 플래쉬법으로 열확산계수(α)를 측정(Ulvac Riko, TC-7000)하였고 소자의 크기와 질량으로 계산된 시편의 밀도(ρ)와 CoSb₃의 참조 비열을(Specific heat, C_p) 사용하여 열전도도를 계산 하였다.⁸⁾

$$\kappa = \alpha * C_p * \rho \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 Skutterudite 화합물의 밀도와 상분석

Table 1은 소결체의 크기와 질량에 의해 계산된 밀도이다. SPS에 의해 제조된 모든 소결체는 이론밀도의 약 97% 이상의 높은 상대밀도를 갖으며 이는 전기전도도 향

Table 1. Composition & apparent Density of Spark Plasma Sintered Skutterudite compounds.

$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$	Density (g/cm^3)	Relatively density (%)	$\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$	Density (g/cm^3)	Relatively density (%)
X = 0	7.488	98.017	y = 0	7.552	98.85
X = 0.01	7.448	97.495	y = 0.1	7.581	99.23
X = 0.1	7.463	97.683	y = 0.2	7.602	99.51
X = 0.2	7.568	99.064	y = 0.3	7.482	97.93

Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns for intrinsic and Ni/Te doped CoSb_3 compounds.

상에 기여 하였고 열전도도 변화에 지대한 영향을 주지 않았다. Fig. 1은 용융합성과 후속열처리가 끝난 3원계 CoSb_3 Skutterudite 화합물 분말의 상분석 결과이다. Ni도핑의 경우 $x = 0.1$ 까지, Te도핑의 경우 $y = 0.2$ 까지 완벽한 단일상을 이루었으며 이차상을 확인 할 수 없었다. $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_3$ 의 경우 단일상으로서의 합성에 성공하였으나 일부 미량의 이차상이 나타났다. 이차상 분석결과 NiSb_2 상이 일부 존재하였고, 이는 같은 조성의 Hot Press의해 소결된 시편의 결과와 일치하며 Ni의 고용한계가 $x < 0.2$ 임을 알 수 있다.⁹⁾ $\text{CoSb}_{3-y}\text{Te}_y$ 역시 모든 조성에 걸쳐 단일상을 확인 하였으나 $y = 0.3$ 일 때 일부 $\gamma\text{-CoSb}_2$ 상이

Fig. 2. Temperature dependence of electrical conductivities for Spark Plasma Sintered Skutterudite compounds.

확인되었고 이는 Te의 고용한계가 7.5% 미만 으로서 몰 분율로서 Te가 0.3 미만이라는 보고와 일치하는 결과 이다.¹⁰⁾ 후속열처리를 통해 도펀트 활성화를 도모하였음에도 불구하고 $\gamma\text{-CoSb}_2$ 상이 확인 되었다는 점에서 용융합성의 온도제어에 대한 후속적 고찰이 필요하다.

3.2 Ni/Te도핑효과에 따른 열전특성향상

Fig. 2는 진성 CoSb_3 매질에 Ni과 Te의 도핑에 의한 전기적 특성변화의 온도의존성을 나타낸 것이다. Ni 도핑의 경우 도핑량이 증가함에 따라 전하운반자의 농도 증가에 기인하여 전기전도도가 향상 되었다. 최적 전하 운반자농도는 제백계수의 전하운반자농도 의존성까지 고려할 때 열전소자의 최대출력인자가 발현되는 영역인 ($10^{25}/\text{m}^3$) 정도로 보고되며 이에 대한 전하운반자의 농도 및 이동도에 대한 후속연구가 진행 중이다.¹¹⁾ XRD 상분석 결과 고용한계로 보여지는 조성 이전에서 Ni과 Te 원자는 진성 CoSb_3 화합물에 적절히 도핑되어 도너레벨(donor level)을 형성하였고, 전기전도도 향상에 기여하였다. 이는 본 연구에서 선택한 첨가제들이 Co와 Sb자리에 성공적으로 치환되어 3원계 치환형 고용체가 형성 되었음을 알 수 있다. 그 결과 온도상승에 의해 일정하거나 미량 감소하는 축퇴반도체 특성을 나타내었다.¹²⁻¹³⁾ 모든 시편은 소결 시간이 수 분 정도로 매우 짧은 SPS를 사용하여 제조

Fig. 3. Temperature dependence of Seebeck coefficients for Spark Plasma Sintered Skutterudite compounds.

하였기 때문에 매우 작은 grain들로 인하여 기타 열간압 축소결이나 상압소결법에 비해 전기전도도 측면에서 약간 불리한 상황이다.¹⁴⁻¹⁵⁾ Te 도핑의 경우 Ni 도핑 보다 과잉전자를 많이 만들어 도너(donor)로서 작용이 활발하여 도핑된 모든 조성에서 $10^3(\text{S/cm})$ 이상의 높은 전기전도도를 얻을 수 있었다. 도핑 농도에 의해 페르미 준위의 위치가 변하게 되며 또한 도핑농도도 온도에 의존하기 때문에 온도 변화에 따른 도핑농도 제어에 관한 상세한 연구는 추가 진행 중 이다.

Fig. 3은 Ni과 Te의 도핑량에 따른 제백계수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 진성 CoSb_3 의 경우 상온에서 약 500K까지 음의 제백계수값을 갖지만 그 이상의 온도에서 carrier type이 electron에서 hole로 바뀌었다. 진성 CoSb_3 의 경우 중온 이상의 영역에서 진성전도(intrinsic conduction)가 발생하며 전자의 이동도보다 정공의 이동도가 큰 값을 나타내기 때문에 p형 전도성을 나타낸다는 보고와 500K이상에서 Sb의 휘발에 의한 비화학량론이 도너로 작용할 수 있다는 보고가 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 또한 온도의 증가에 따라 제백계수의 절대값은 증가하였고 반대로 도핑량이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 전하운반자의 농도증가에 기인하며, 전기전도도의 경향과 일치한다.

Fig. 4는 수식 (2)에 의해 계산된 열전도도의 온도의존성을 나타낸 것이다. 본 연구에서 진행한 합성된 모든 소결체의 상대밀도는 약 97% 이상으로서 비교적 높고 균일한 값을 얻었다. 진성 CoSb_3 의 경우 상온 열전도도 값은 약 10 W/mK 로 알려져 있으나¹⁹⁾ 본 연구에서는 310K에서 8.65 W/mK 로서 비교적 낮은 값을 보였고 온도가 증가하면서 약 700 K에서 4.6 W/mK 까지 감소하였다. 이는 도핑에 의한 포논의 불순물산란(impurity phonon scattering)과 결정구조 내 존재하는 void 충진을 통해 열

Fig. 4. a) Thermal conductivity and b) Power factor of Spark Plasma Sintered Skutterudite compounds for temperature range 300~700K.

Fig. 5. Comparison of figure of merit of Spark Plasma Sintered Skutterudite compounds.

전도도가 감소 하였을 수 있으며 본 연구에서 사용한 SPS공정의 특성 때문에 입자 크기가 감소하고 입계 수가 증가하여 열전도도가 감소 하였을 수 있다.²⁰⁾

Ni과 Te이 도핑된 3원계 화합물의 경우 도핑량 증가에 따라 늘어난 전하 운반자의 농도는 포논의 불순물산란을 동반하였고 이는 격자의 열전도도감소에 영향을 미쳐 열전도도가 감소 하였으나 도핑량이 최대일때 열전도도가 오히려 높은 값을 나타냈다. CoSb_3 화합물은 포논의 격자에 의한 산란이 열확산도 감소에 기여도가 매우 높으나 과잉 도핑 되었을 경우 전체 열전도도 중 전하전도에 의한 기여가 증가한 이유로 생각 된다. Fig. 5는 출력인자와 열전도도로부터 작동온도와의 곱으로 평가된 Ni과 Te이 도핑된 모든 시편의 무차원 열전성능지수이다. 우수한 열전재료로서 응용온도 대역에서 높은 성

능지수를 가져야 하며 본 연구에서는 진성 CoSb_3 에 비하여 Ni/Te도펀트의 활성화와 SPS에 의해 감소한 열전도도에 기인하여 약 690K에서 각각 0.26과 0.42 로서 향상된 최대 ZT값을 확인 하였다.

4. 결 론

진공유도용해를 사용하여 Ni과 Te이 도핑된 CoSb_3 화합물의 용융합성에 성공하였다. 후속열처리를 통해 도펀트 활성화를 도모하였고 SPS를 사용하여 합성된 시료의 소결체를 제작하였다. 도핑량이 증가 할수록 전하운반자 농도 증가에 기인하여 전기전도도가 증가하는 특성을 보였고 온도증가에 따라 조금씩 감소하는 전형적인 축퇴 반도체 거동을 나타냈다. 전기전도도에 비교적 불리한 SPS를 사용하여 소결체를 제조하였음에도 불구하고 도핑에 의해 10^3 S/cm 이상의 높은 전기전도도를 얻었다. 또한 진성 CoSb_3 를 제외한 모든 시편은 음의 제백계수를 나타냈다. 한편 열전도도는 도핑량에 의존하여 감소하였고 Ni과 Te의 도핑량이 최대 이전 조성에서 가장 낮은 값을 나타내어 성능지수 향상에 기여 하였다. 이는 CoSb_3 매질에 Ni과 Te의 도핑 효과로서 포논의 불순물 산란에 의해 격자 열전도도 감소시킨 것으로 해석되고 더불어 SPS라는 단시간 소결법을 사용하였기 때문에 소결과정 중 재료의 입성장을 최소화 하여 입계가 늘어나 열확산도 감소에 지대한 영향을 준 결과이다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. G. A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, p.407, ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, (1995).
2. B. C Sales, D. Mandrus, B. C Chakoumakos, V. Keppens and J. R. Thompson, Phys. Rev. B, **56**, 15081 (1997).
3. T. Caillat, A. Borshchevsky and J. P. Fleurial, J. Appl. Phys., **80**, 4442 (1996).

4. G. J. Snyder and E. S. Toberer, Nat. Mater., **8**, 105 (2008).
5. J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka and G. J. Snyder, Science, **321**, 554 (2008).
6. G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt and A. C. Ehrlich, J. Appl. Phys., **79**, 4002 (1996).
7. G. S. Nolas, J. L. Cohn and G. A. Slack, Phys. Rev. B, **58**, 164 (1998).
8. D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano, p.26-1, ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, (2006).
9. I. H. Kim and S. C. Ur, Met. Mater. Int., **13**, 53 (2007).
10. K. T. Wojciechowski, Mater. Res. Bull., **37**, 2023 (2002).
11. D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano, p.1-1, ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, (2006).
12. M. J. Kim, W. S. Shim, S. C. Ur and I. H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **16**(7), 412 (2006) (in Korean).
13. W. S. Liu, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang and L. D. Zhao, J. Appl. Phys., **102**, 103717 (1998).
14. S. W. Wang, L. D. Chen, Y. S. Kang, M. Niino and T. Hirai, Mater. Res. Bull., **35**, 619 (2000).
15. M. Omori, Mater. Sci. Eng. A, **287**, 183 (2000).
16. H. Anno, K. Hatada, H. Shimizu, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara, H. Tashino and K. Motoya, J. Appl. Phys., **83**, 5270 (1998).
17. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, J. Appl. Phys., **78**, 1013 (1995).
18. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, J. Alloys. Comp., **315**, 193 (2001).
19. V. D. Ros, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Bellouard and J. Hejmanek, in Proceedings of the Third European Conference on Thermoelectrics (Ecole Nationale Sup'erieure des Mines de Nancy, France, September 2005) p.108.
20. J. W. Sharp, S. J. Poon and H. J. Goldsmid, in Proceedings of the 19th International Conference on Thermoelectrics, ed. D. M. Rowe (Babrow Press, Cardiff, UK, 2000) p.1.