

N형 FeSi₂의 열전특성에 미치는 입자크기 및 성형압력의 영향

배철훈*

¹인천대학교 생명공학부

The Effect of Particle Size and Compaction Pressure on the Thermoelectric Properties of n-type FeSi₂

Chul-Hoon Pai*

¹Division of Bio-Engineering, Incheon National University

요약 n형 FeSi₂의 열전특성에 미치는 입자크기 및 성형압력의 영향에 대해 조사하였다. 입자크기가 다른 출발 분말을 각각 가압성형(성형압력; 70~220 kg/cm²) 하였고, 제작한 성형체를 Ar 분위기 1473 K에서 7시간 소결한 후, 반도체상인 β상을 얻기 위해 1103 K에서 100시간 소둔처리 하였다. XRD, SEM 및 EDS를 이용해서 시편들의 미세구조 및 상분석을 행하였다. 동일 시료를 가지고 Ar 분위기 상온~1023 K에서 도전율과 Seebeck 계수를 동시에 측정하였다. 입자크기가 작을수록 소결밀도와 잔존 ε-FeSi 금속전도상 증가에 의해 도전율이 상승하였으며, Seebeck 계수는 700~800 K에서 최고값을 나타내었고, 입자크기가 작을수록 잔존 ε-FeSi 금속전도상 증가에 의해 감소하였다. 반면에 성형압력의 변화는 도전율 및 Seebeck 계수에 그다지 큰 영향을 미치지 않았다. 결과적으로 power factor는 성형압력 보다 입자크기에 큰 영향을 받았다.

Abstract The effect of particle size and compaction pressure on the thermoelectric properties of n-type FeSi₂ was investigated. The starting powders with various particle size were pressed into a compact (compaction pressure; 70~220 kg/cm²). The compact specimens were sintered at 1473 K for 7 h and annealed at 1103 K for 100 h under Ar atmosphere to transform to the semiconducting β-phase. The microstructure and phases of the specimens were observed by SEM, XRD and EDS. The electrical conductivity and Seebeck coefficient were measured simultaneously for the same specimen at r.t.~1023 K in Ar atmosphere. The electrical conductivity increased with decreasing particle size and hence the increases of relative density of the sintered body and the amount of residual metallic phase ε-FeSi due to a increase of the electrical conductivity. The Seebeck coefficient exhibited the maximum value at about 700~800 K and decreased with decreasing particle size. This must be due to a increase of residual metallic phase ε-FeSi. On the other hand, the change of compaction pressure appeared to have little effect on the thermoelectric properties. Consequently, the power factor would be affected more by particle size than compaction pressure.

Keywords : Co-doped FeSi₂, Compaction pressure, Electrical conductivity, Particle size, Seebeck coefficient

1. 서론

지구온난화 등의 환경문제 해결을 위해 대체에너지 개발 및 폐에너지의 유효활용 관련 연구가 큰 관심사가 되고 있다. 특히 폐에너지의 효과적 이용법 중에서 전기 에너지로 변환시키는 열전변환은 선진국에서는 핵융합

로 등에 응용하고 있으며, 비교적 변환효율은 작지만 태양에너지를 사용할 수 없는 영역에서의 전기에너지원으로 활용되고 있다.

열전변환효율은 시스템의 고온부와 저온부의 온도차가 클수록, 열전재료의 성능지수 Z ($Z = \sigma \alpha^2 / \kappa$)가 증가할수록 높아진다[1,2]. 여기서 σ 는 도전율, α 는 Seebeck 계

본 논문은 인천대학교 2013년도 교내학술연구지원사업에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Chul-Hoon Pai(Incheon National Univ.)

Tel: +82-32-835-8277 email: paichlab@inu.ac.kr

Received April 9, 2015

Revised (1st July 12, 2015, 2nd July 14, 2015 3rd July 15, 2015)

Accepted July 16, 2015

Published July 31, 2015

수, κ 는 열전도율을 나타낸다. Wiedemann-Franz-Lorenz 법칙에 의하면 금속의 경우 열전도율과 도전율의 비가 일정하므로 높은 성능지수를 얻는 것은 불가능하다. 반면 반도체의 경우 도전율에 비해 열전도율이 상대적으로 높아지게 되므로 중원소 화합물, 격자의 고용효과 및 비정질화에 의한 무질서도를 부여할 필요가 있다. 이론적으로 보면 이 세 가지 변수는 캐리어농도에 따른 함수이므로 성능지수의 최대값은 반도체성 물질에서 나타나게 된다. 따라서 재료공학적인 측면에서는 Seebeck 계수와 도전율이 큰 재료를 선택하여 미세구조 및 결정구조제어에 의해 열전도율을 낮추고자하는 방법이 이용되고 있다. 일반적으로 열전재료들은 성능지수의 최대값이 지시하는 온도에 따라 저온용(실온~370 K), 중온용(470~870 K), 고온용(970 K 이상)의 3가지로 분류할 수 있다.

본 연구에서의 Fe-Si계 반도체는 중고온용 열전발전 재료로서 원료가 풍부하여 저가이고, 제조공정이 비교적 단순하고, 또한 도전율과 열전능이 비교적 우수한 재료이며, 산화분위기에서는 표면에 치밀한 산화층이 형성되어 그 이상의 산화가 진행되지 않기 때문에 1000 K 정도의 고온까지 안정하게 사용할 수 있다[3-6]. 한편 Fe-Si계 재료는 1485 K의 용융점 이하에서는 금속전도성인 ϵ -FeSi상과 α -Fe₂Si₅상이 존재하고, 1243 K 이하에서는 포석반응에 의해 반도체성의 β -FeSi₂가 안정하게 된다. 따라서 β -FeSi₂상을 얻기 위해서는 장시간 열처리가 필요하다[7,8].

Matsubara 등은 이온클러스터빔법으로 제작한 Fe-Si-O계 박막이 mV 수준의 대단히 큰 Seebeck 계수를 지니는 것을 보고하였다[9]. 그러나 박막재료로서는 큰 전류를 흘릴 수가 없어서 발전을 목적으로 하기에는 비실용적이다. 따라서 본 연구진은 벌크상 열전소자제작을 목표로 Mn 첨가 p형 FeSi₂를 출발물질로 해서 Mn 첨가량과 입자크기 및 SiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄ 등의 추가 첨가가 열전변환물성에 미치는 영향에 대해 조사 발표한 바 있다[10,11]. 또한 일반적으로 열전모듈은 p형과 n형 소자를 직/병렬로 연결해서 사용하기 때문에, 본 연구에서는 Co 첨가 n형 FeSi₂를 출발물질로 해서 입자크기와 성형압력이 열전변환물성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료제조 및 분석

Fe-Si계 열전반도체 제조를 위한 출발물질로 Fe(고순도화학, 순도 99% 이상, -200 mesh), Si(고순도화학, 순도 99%, -200 mesh), Co(고순도화학, 순도 99% 이상, -200 mesh) 분말을 Fe_{0.99}Co_{0.01}Si₂ ~ Fe_{0.91}Co_{0.09}Si₂ 조성이 되도록 칭량한 후 불밀로 혼합하였다. 일반적으로 ingot 제조 시 Fe와 Si의 비중차에 의한 조성의 불균일성을 최소화하기 위해 용융과정에서 혼합을 하거나 용융 후 급랭하게 되는데, 고주파 진공유도로를 이용할 경우, 용융 시 고주파에 의해 혼합이 일어나며, 냉각 시 급랭효과를 볼 수 있어 비중차가 큰 시료들의 ingot 제작에 유용하다. 따라서 본 연구에서는 고주파 진공유도로에서 용융처리 하였고, 제조한 ingot들을 조분쇄한 후, 불밀로 미분쇄하고, 체가름으로 평균입도를 조절하였다. 체가름한 분말의 입자크기 분포도를 Fig. 1에 나타내었으며, 평균입도는 각각 0.9, 2.9, 25.1 μ m 정도임을 확인할 수 있었다.

입도 조절한 각 조성분말들을 30×7×3~5 mm의 막대형으로 일축가압 성형하였고, 이때 성형압력의 영향을 조사하기 위해서 성형압력을 70~220 kg/cm²으로 변화시켰다. 성형체를 Ar 분위기 1473 K에서 7시간 소결한 후, 1103 K에서 100시간 소둔 처리하였다. Fig. 2에 실험과정을 나타내었다.

X선 회절분석으로 상분석을, 주사현미경으로 미세조직관찰을, EDS를 이용해서 성분분석을 행하였다. Table 1에 제작한 각종 시료의 상대밀도를 나타내었다.

2.2 전기적 물성 측정

소둔 처리한 시편에 4개의 홈을 만들고, 2개의 Pt-Pt-13%Rh 열전대를 각각 시편의 양끝에 만든 구멍에 넣고 백금선으로 고정시켰다. Ar 분위기, 상온~1023 K 범위에서 동일 시편에 대하여 도전율과 Seebeck 계수를 측정하였다.

전기전도도는 직류 4단자법으로 측정하였고, 오믹성 확인을 위해 전류방향을 정방향과 역방향으로 변환시켜 얻은 기전력의 평균치로부터 도전율을 산출하였다.

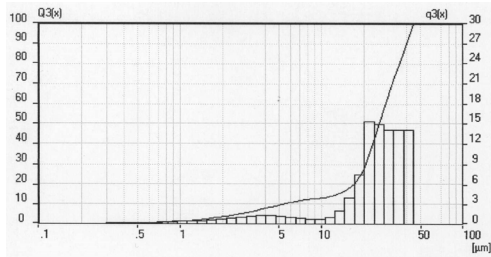
열기전력을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치된 알루미늄 보호관 속에 냉각 공기를 흘려 시편 내에 온도 구배를 발생시켰고, 공기량을 변화시켜 양 끝 사이의 온도차를 2~10 K가 되도록 조절하였다. 온도차와 열기전력의 관계가 모든 경우에서도 직선적임을 확인한 후, 직선의 기울기로부터 Seebeck 계수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

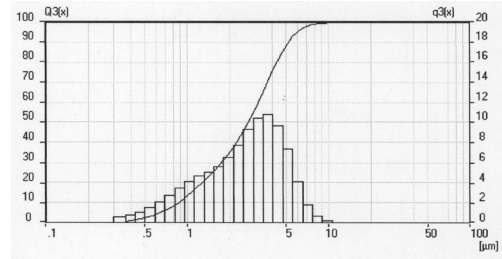
3.1 상전이 및 미세구조 변화

Table 1로부터 Co의 첨가량 변화에 따라 시료 N1(Fe_{0.97}Co_{0.03}Si₂)을 제외하고 소결밀도의 변화는 그다지 크지 않았으며, Fe_{0.97}Co_{0.03}Si₂로 동일한 조성의 경우에서 살펴보면, 평균입경이 0.9, 2.9, 25.1 μm로 증가함에 따라 소결밀도는 4.581, 4.559, 3.621 g/cm³로 점차 감소하였으며, 성형압력을 70, 140, 220 kg/cm²로 증가시키기에 따라 소결밀도가 4.538, 4.559, 4.652 g/cm³로 점차 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 또한 Fig. 3의 (a)~(c)로부터 소결체는 짙은 회색부분, 옅은 회색부분 및 흑색부분(기공)으로 구성되어 있는 것을 알 수 있으며, 소결체의 XRD 분석결과(Fig. 4)로부터, 모든 시편에 있어서 반도체성상인 β-FeSi₂상의 피크는 나타나지 않고 금속상인 ε-FeSi상과 α-Fe₂Si₅상으로 구성되어 있음을 알 수 있으며, Co를 첨가한 경우 무첨가 시편에 비해 ε-FeSi상의 피크가 상대적으로 높은 것을 알 수 있다.

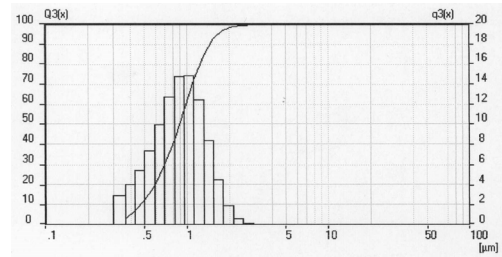
이 들 소결체를 Ar 분위기 1103 K에서 100시간 소둔 처리한 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5로부터 모든 시편에 있어서 반도체성상인 β-FeSi₂상의 피크가 주를 이루며, ε-FeSi상의 피크가 약간 잔존함을 알 수 있다.



(a) N6 (average particle size 25.1 μm)



(b) N2 (average particle size 2.9 μm)



(c) N7 (average particle size 0.9 μm)

Fig. 1. Particle size distribution

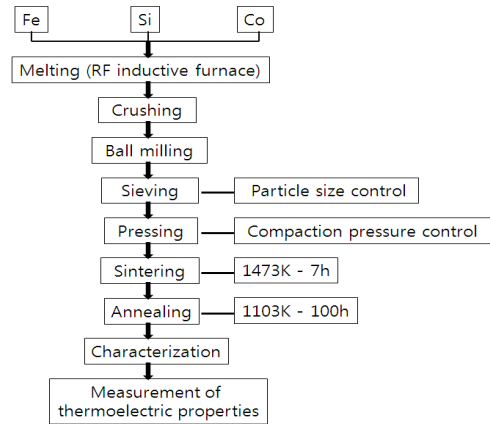


Fig. 2. Experimental procedure

Table 1. Preparation conditions and characteristics of specimens

Sample name	Composition	Average particle size(μm)	Compaction pressure(kg/cm ²)	Sintering condition		Annealing condition		Density (g/cm ³)						
				T(K)	Time(h)	T(K)	Time(h)							
S	FeSi ₂	2.9	140	1473	7	1103	100	4.103						
N1	Fe _{0.99} Co _{0.01} Si ₂							4.415						
N2	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂							4.559						
N3	Fe _{0.95} Co _{0.05} Si ₂							4.525						
N4	Fe _{0.93} Co _{0.07} Si ₂							4.586						
N5	Fe _{0.91} Co _{0.09} Si ₂							4.559						
N6	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂							25.1	70	1473	7	1103	100	3.621
N7	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂							0.9						4.581
N8	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂							2.9						4.538
N9	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂		220					4.652						

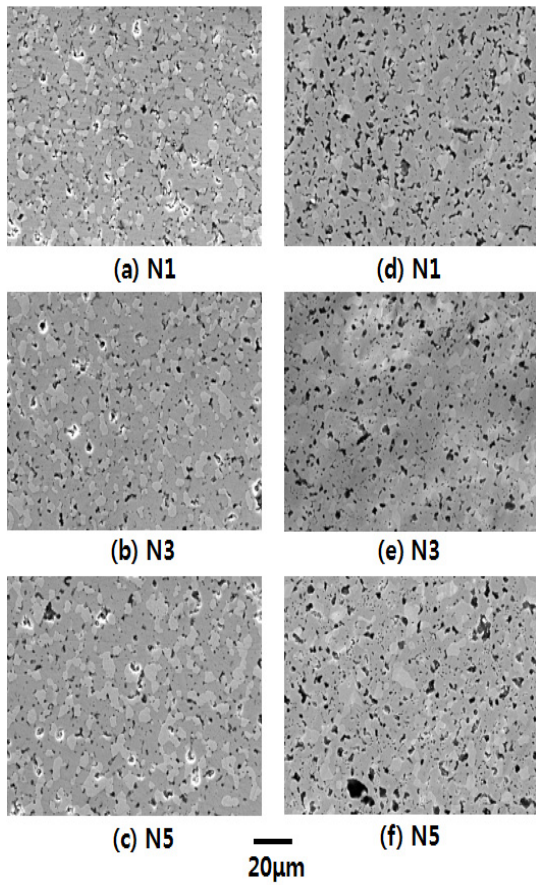


Fig. 3. SEM photographs for the specimens
 (a) N1(sintered) (b) N3(sintered) (c) N5(sintered)
 (d) N1(annealed) (e) N3(annealed) (f) N5(annealed)

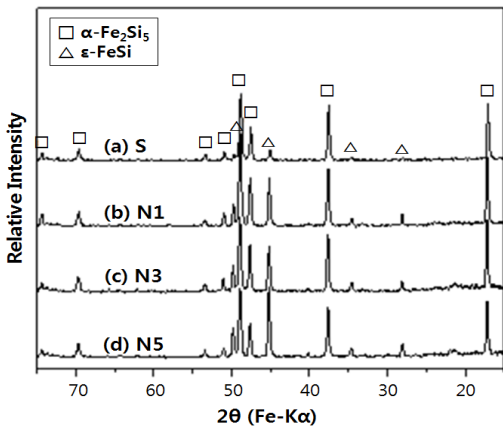


Fig. 4. XRD patterns for the sintered specimens

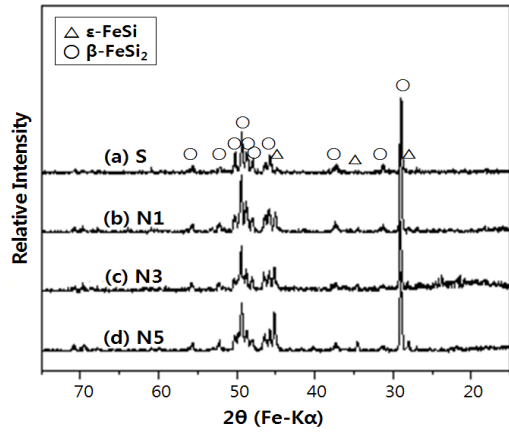


Fig. 5. XRD patterns for the annealed specimens

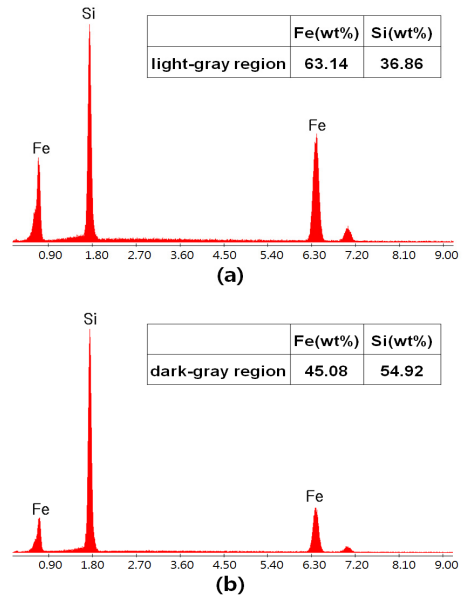


Fig. 6. EDS patterns
 (a) grain region (b) base region

또한 무첨가 시편과 비교시 Co 첨가량이 많을수록 잔존 ε-FeSi상의 피크가 다소 높음을 볼 수 있다. 즉 Co 첨가량이 증가할수록 반도체상인 β-FeSi₂상으로의 전이가 불완전함을 나타내었다. 이는 Fig. 3의 (d)~(f) 소둔처리한 시편의 미세구조로부터 확인할 수 있다. 즉, 시편 N1 → N3 → N5로 갈수록 옅은 회색부분의 양이 많은 것을 볼 수 있다. 시편 N3을 EDS로 면분석한 결과(Fig. 6), 짙은 회색부분은 β-FeSi₂상을, 옅은 회색부분은 ε-FeSi상을 나타냄을 알 수 있었다.

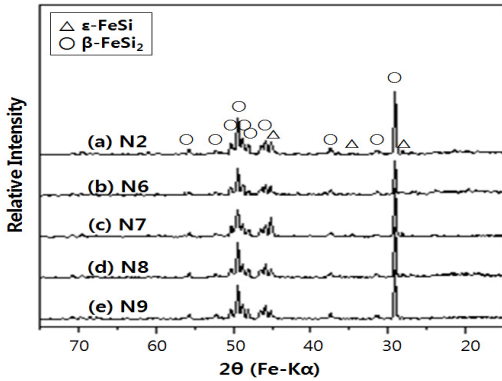


Fig. 7. XRD patterns for the annealed specimens

Fig. 7의 XRD 분석결과로부터, β-FeSi₂상으로의 상전이는 출발원료의 입경이 작을수록(N6 → N2 → N7) β-FeSi₂상으로의 상전이가 방해받았으며, 반면에 성형압력 변화(N8 → N2 → N9)는 β-FeSi₂상으로의 상전이에 그다지 큰 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있었다.

3.2 열전물성 변화

완전한 β-FeSi₂상을 얻기 위해서는 보다 장시간의 열처리가 필요하지만, 소둔처리 시간을 100시간으로 고정시키고 열전물성에 대해 조사하였다.

각 시편의 도전율의 변화를 Fig. 8과 9에 나타내었다. 전반적으로 온도가 증가할수록 도전율이 상승하는 전형적인 반도체적 경향을 보였으며, 약 750 K 이상에서 진성반도체 영역을 나타내었고, 활성화 에너지는 0.44 eV로 Birkholtz [12] 등이 보고한 Al을 첨가한 p형 FeSi₂의 0.45 eV와 거의 같은 값을 나타내었다.

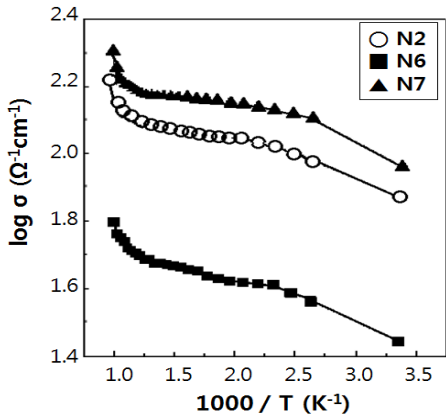


Fig. 8. Temperature dependence of the electrical conductivity

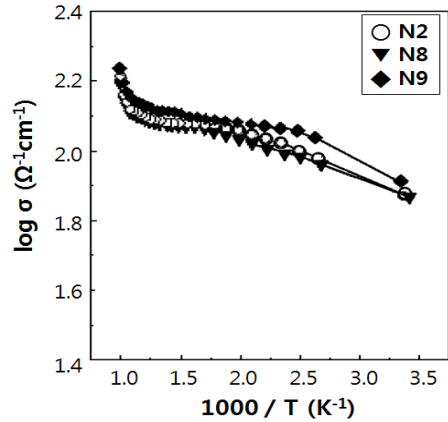


Fig. 9. Temperature dependence of the electrical conductivity

Fig. 8로부터, 출발원료의 입도가 작을수록(N6 → N2 → N7) 도전율이 상승함을 볼 수 있는데, 이는 소결체의 상대밀도 증가와 금속전도성인 ε-FeSi상의 증가에 따른 영향이라고 사료된다. 즉, 시료 N6 경우 SEM 관찰결과(Fig. 10)에서 볼 수 있듯이 기공률이 매우 크고 밀도가 낮아서 도전율이 낮은 것으로 사료되며, 시료 N7은 작은 기공이 존재하지만 시료 N2보다 상대적으로 ε-FeSi상이 많이 존재하여 도전율이 높은 것으로 판단된다.

반면에 Fig. 9로부터, 성형압력의 변화는 도전율 변화에 그다지 큰 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있다. 성형압력이 증가할수록(N8 → N2 → N9) 도전율이 조금씩 상승하였는데, 이는 시료 N9의 경우 성형압력 증가에 의해 소결밀도가 커지고 따라서 입자와 입자간의 연결상태가 향상되어 도전율이 상승되었을 것으로 사료된다.

Seebeck 계수의 변화를 Fig. 11과 12에 나타내었다. 모든 시편에서 음의 값, 즉 n형을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, Seebeck 계수의 온도의존성에 대해 살펴보면, 약 700~800 K까지는 온도 증가와 함께 Seebeck 계수의 절대값이 증가하고, 그 후 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이 경향을 밴드모델로 설명하면, Fig. 8과 9의 도전율의 온도의존성에서, 진성영역에서는 전자와 정공에 의한 전도에 의해 도전율이 급격히 증가하지만, Fig. 11과 12의 Seebeck 계수의 경우 동일영역에서 bipolar 효과에 의해 점차 감소한다고 볼 수 있다.

Fig. 11로부터 출발원료의 입경이 클수록(N7 → N2 → N6) Seebeck 계수 절대값이 증가하여 도전율과 반대되는 경향을 나타내었는데, 이는 잔존하는 금속전도성상인 ε-FeSi상의 영향으로 판단된다. SEM 관찰결과(Fig.

10의 (a)~(c)에서 시료 N6의 경우 ϵ -FeSi상(열은 회색 부분)이 시료 N2 및 N7에 비해 상대적으로 적음을 알 수 있었다. 즉 일반적으로 캐리어 농도가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 감소하므로, 잔존 ϵ -FeSi 금속전도상이 가장 적은 시료 N6의 Seebeck 계수의 절대값이 가장 크게 나타났다고 판단된다.

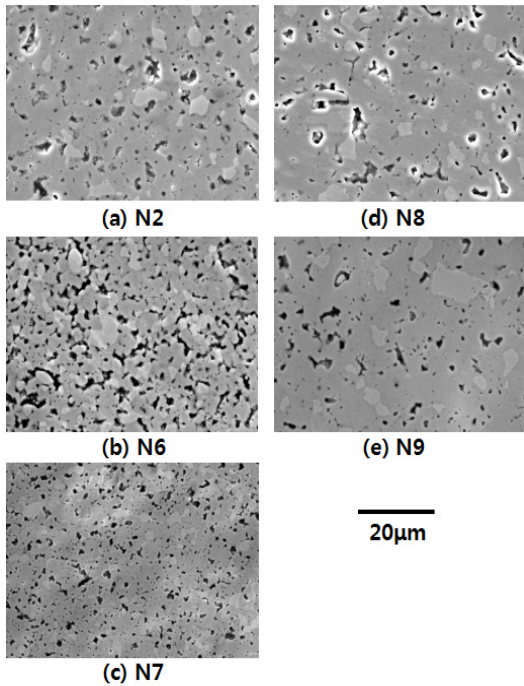


Fig. 10. SEM photographs for the specimens

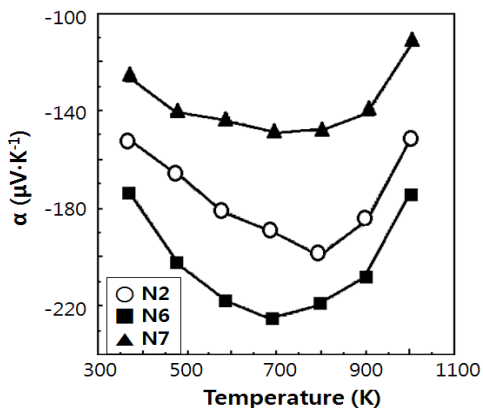


Fig. 11. Temperature dependence of the Seebeck coefficient

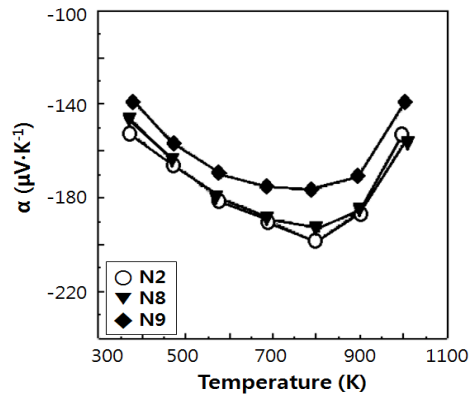


Fig. 12. Temperature dependence of the Seebeck coefficient

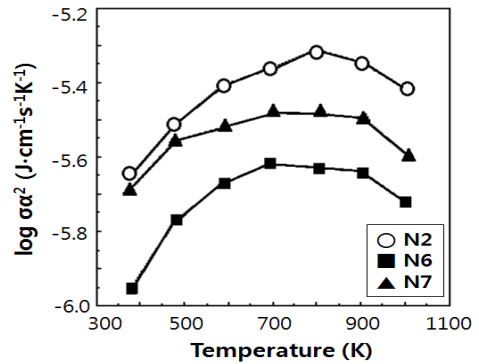


Fig. 13. Temperature dependence of the power factor

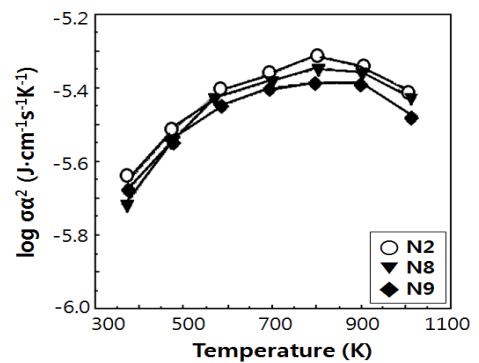


Fig. 14. Temperature dependence of the power factor

반면에 Fig. 12로부터, Seebeck 계수에 미치는 성형 압력의 영향은 앞서 설명한 도전율과 마찬가지로 그다지 크지 않았다.

도전율과 Seebeck 계수로부터 계산한 power factor(σ

a^2)의 온도의존성을 Fig. 13과 14에 나타내었다. 전반적으로 유사한 온도의존성을 나타내었으며, 출발원료의 입경변화에 따른 영향은 비교적 크게 반영되었지만(Fig. 13), 성형압력에 따른 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있다(Fig. 14). 산출한 power factor 값은 기발표한 Mn 첨가 p형 FeSi₂와 유사하게[11], 10⁻⁵대로 다소 작은 값을 나타내었지만, 캐리어 농도와 출발원료분말의 입도를 정밀하게 제어하고, 금속전도상인 ε-FeSi상을 효율적으로 제거하면 보다 우수한 열전변환물성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

Co 첨가 n형 FeSi₂의 열전특성에 미치는 출발원료의 입자크기 및 성형압력의 영향에 대해 조사한 결과는 다음과 같다.

- (1) 전형적인 반도체적 경향을 보였으며, 약 750 K 이상에서 진성반도체 영역을 나타내었고, 계산 결과 활성화 에너지는 0.44 eV이었다.
- (2) 출발원료의 입경이 작을수록 소결밀도의 증가와 함께 금속전도성인 ε-FeSi상의 잔존량 증가로 도전율이 상승하였으며, 성형압력의 변화는 도전율에 그다지 큰 영향을 미치지 않았다.
- (3) Seebeck 계수는 음의 값, 즉 n형을 나타내었고, 출발원료의 입경이 클수록 ε-FeSi상의 잔존량이 감소하여 Seebeck 계수 절대값이 증가하였다.
- (4) 도전율과 Seebeck 계수로부터 계산한 power factor(σa^2)는 10⁻⁵대 값을 나타냈으며, 출발원료의 입경변화에 따른 영향은 비교적 크게 반영되었지만, 성형압력에 따른 영향은 그다지 크지 않았다.

References

[1] D. M. Rowe and C. M. Bhandari, "Modern Thermoelectrics", pp.35-48, Holt, Rinehart and Winston Ltd., London, 1983.

[2] I. B. Cadoff and E. Miller, "Thermoelectric Materials and Devices", pp.173-183, Chapman and Hall Ltd., London, 1960.

[3] T. Kojima, M. Okamoto, and I. Nishida, "Semiconducting and Thermoelectric Properties of Sintered Iron

Disilicide", *Proceedings of the 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, pp.56-61, 1984.

[4] Y. Isoda, T. Ohkoshi, I. Nishida, and H. Kaibe, "Si-composition and Thermoelectric Property of Mn and Co doped FeSi₂", *J. Mat. Sci. Soc. Jpn.* 25, pp.311-319, 1989.

[5] S. Tokita, T. Amano, M. Okabayashi, and I. Nishida, "Thermoelectric Properties of Mn- and Al-doped FeSi₂", *Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, pp.197-200, 1993.

[6] C. H. Pai, T. H. Song and H. L. Lee, "Effect of Powder Oxidation on Thermoelectric Properties of Fe-Si Alloys", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 109, pp.386-390, 2001.
DOI: http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.109.1269_386

[7] T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino and H. Fuji, "Studies on the Formation of FeSi₂ from the FeSi-Fe₂Si₅ Eutectic", *J. Less-Com. Met.* 61, pp.301-308, 1978.

[8] T. Kojima, K. Masumoto and I. Nishida, "Formation of FeSi₂ from Sintered FeSi-Fe₂Si₅ Eutectic Alloy", *J. Jpn. Inst. Met.* 48, pp.843-847, 1984.

[9] K. Matsubara and T. Koyanagi, "Amorphous FeSi₂ Films as a new Thermoelectric Material Prepared by Ionized-Cluster Beam(ICB) Technique", *Proceedings of the 6th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, pp.1-6, 1986.

[10] C. H. Pai, "Thermoelectric Properties of Mn-doped FeSi₂", *J. Kor. Inst. Met & Mater.* 46, pp.315-320, 2008.

[11] C. H. Pai, "The Effect of Particle Size and Additives on the Thermoelectric Properties of p-type FeSi₂", *J. Kor. Academia-Inst. Cooperation Soc.*, 14, pp.1883-1889, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.4.1883>

[12] U. Birkholtz and J. Schelm, "Mechanism of Electrical Conduction in β-FeSi₂", *Phys. Stat. Sol.*, 27, pp.413-425, 1968.

배철훈(Chul-Hoon Pai)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 대학원 세라믹공학과 (공학석사)
- 1990년 3월 : 東京大學校 대학원 응용화학과 (공학박사)
- 1990년 4월 ~ 1992년 2월 : 東京大學校 공학부 문부교관
- 1992년 3월 ~ 1994년 9월 : 한국생산기술연구원 조교수
- 1994년 9월 ~ 현재 : 인천대학교 교수

<관심분야>
전자재료, 에너지변환