

정제 구조토로 합성한 탄화규소의 열전특성

배철훈
인천대학교 생명공학부

Thermoelectric properties of SiC prepared by refined diatomite

Chul-Hoon Pai
Division of Bio-Engineering, Incheon National University

요약 SiC는 큰 밴드 갭 에너지를 갖고, 불순물 도핑에 의해 p형 및 n형 전도의 제어가 용이해서 고온용 전자부품 소재로 활용이 가능한 재료이다. 따라서 국내 부존 구조토의 고부가가치 활용을 위해 정제 구조토로부터 합성한 β -SiC 분말의 열전물성에 대해 조사하였다. 정제된 구조토 중의 SiO₂ 성분을 카본블랙으로 환원 탄화 반응시켜 β -SiC 분말을 합성하고, 잔존하는 불순물(Fe, Ca 등)을 제거하기 위해서 산처리 공정을 행하였다. 분말의 성형체를 질소 분위기 200 °C에서 1~5시간 소결시켜 n형 SiC 반도체를 제작하였다. 소결시간이 길어짐에 따라 캐리어 농도의 증가 및 입자간의 연결성 향상에 의해 도전율이 향상되었다. 합성 및 산처리한 β -SiC 분말에 내재하는 억셉터형 불순물(Al 등)로 인한 캐리어 보상효과가 도전을 향상에 저해하는 요인으로 나타났다. 소결시간이 증가함에 따라 입자 및 결정 성장과 함께 적층 결함 밀도의 감소에 의해 Seebeck 계수의 절대값이 증가하였다. 본 연구에서의 열전 변환 효율을 반영하는 power factor는 상용 고순도 β -SiC 분말로 제작한 다공질 SiC 반도체에 비해 다소 작게 나타났지만, 산처리 공정을 정밀하게 제어하면 열전물성은 보다 향상될 것으로 판단된다.

Abstract Silicon carbide is considered a potentially useful material for high-temperature electronic devices because of its large band gap energy and p-type or n-type conduction that can be controlled by impurity doping. Accordingly, the thermoelectric properties of β -SiC powder prepared by refined diatomite were investigated for high value-added applications of natural diatomite. β -SiC powder was synthesized by a carbothermal reduction of the SiO₂ in refined diatomite using carbon black. An acid-treatment process was then performed to eliminate the remaining impurities (Fe, Ca, etc.). n-Type semiconductors were fabricated by sintering the pressed powder at 2000°C for 1~5h in an N₂ atmosphere. The electrical conductivity increased with increasing sintering time, which might be due to an increase in carrier concentration and improvement in grain-to-grain connectivity. The carrier compensation effect caused by the remaining acceptor impurities (Al, etc.) in the obtained β -SiC had a deleterious influence on the electrical conductivity. The absolute value of the Seebeck coefficient increased with increasing sintering time, which might be due to a decrease in the stacking fault density accompanied by grain or crystallite growth. On the other hand, the power factor, which reflects the thermoelectric conversion efficiency of the present work, was slightly lower than that of the porous SiC semiconductors fabricated by conventional high-purity β -SiC powder, it can be stated that the thermoelectric properties could be improved further by precise control of an acid-treatment process.

Keywords : β -SiC, Carbothermal reduction, Diatomite, Electrical conductivity, Seebeck coefficient

본 논문은 인천대학교 2017년 교내학술연구지원사업에 의해 수행되었음.

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

email: paichlab@inu.ac.kr

Received December 11, 2019

Revised December 31, 2019

Accepted April 3, 2020

Published April 30, 2020

1. 서론

열전발전이란 열에너지를 전기에너지로 변환시키는 열전반도체를 응용한 것으로 p형과 n형 반도체를 직렬로 접속시켜서, 한쪽을 가열 또 다른 쪽을 냉각시키면 양자의 열기전력이 가산되어 나타나서, 부하에 연결함으로써 전류를 얻을 수 있으며, 실제 열전발전 응용시 p-n-p-n...의 직렬회로를 다수 조합하여서 대전력을 얻게 된다. 선진국에서는 수십년전부터 연구 개발하여 고속 증식로, 우주항공, 해저탐사 등 각종 분야에 사용되어지고 있다. 또 열전발전은 열(폐)에너지를 이용하여 전기를 얻을 수 있는 유일한 방법으로, 이용 열원이 다양하고, 무소음이며 소형화가 가능하며, 출력을 용이하게 조절할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 그러나 광범위하게 응용이 가능하면서도 열전에너지 변환효율 및 출력밀도가 다소 낮다는 점과 변환모듈이 기존의 다른 변환시스템과 비교 시 고가이어서 경제성이 떨어진다는 이유로 현재 실제 실용화된 부분이 한정되어 있다. 그렇지만 화석 또는 핵연료를 이용하여 열을 얻어 전기로 변환시키는 현재의 방식에서 벗어나 제철소의 고로, 래들, 전로 및 요업 등 각종 에너지 다소비 업종의 공업요로 등에서 발생하는 폐열을 열원으로 하는 경우에는 별도의 연료비를 책정할 필요가 없기 때문에 경제성이 있을 것으로 판단된다.

열전발전소자에 관한 최대출력 및 최대변환효율 등에서 가장 중요한 인자는 성능지수(Z)이며 Z가 클수록 출력 및 효율은 모두 크게 되며, 열전발전소자의 성능의 우수함을 나타낸다[1]. Z는 $\sigma\alpha^2/\kappa$ 이며, 여기서 σ , α 및 κ 는 열전소자가 저온 접합부 온도와 고온 접합부 온도의 영역에서 동작하고 있을 때의 도전율, 평균 열전능 및 열전도도이므로, Z도 이 온도영역에서의 평균값을 나타낸다. 따라서 열기관에서 공통적으로 발견되는 현상으로 열전발전소자의 최대변환효율을 향상시키기 위해서는 접합부 온도차를 크게 하여야 한다.

Wiedemann-Franz-Lorenz 법칙에 의하면 금속의 경우 열전도율과 도전율의 비가 일정하므로 높은 성능지수를 얻는 것은 불가능하다[2]. 반면 반도체의 경우 도전율에 비해 열전도율이 상대적으로 높아지게 되므로 증원소 화합물, 격자의 고용효과 및 비정질화에 의한 무질서도를 부여할 필요가 있다. 이론적으로 보면 이 세 가지 변수는 캐리어농도에 따른 함수이므로 성능지수의 최대값은 반도체 물질에서 나타나게 된다. 따라서 재료공학적 측면에서는 Seebeck계수와 도전율이 큰 재료를 선택하여 미세구조 및 결정구조제어에 의해 열전도율을 낮추고

자하는 방법이 이용되고 있다.

일반적으로 열전변환재료들은 성능지수의 최대값이 지시하는 온도에 따라, 저온용(실온~100℃), 중온용(200~600℃), 고온용(700℃ 이상) 등의 3가지로 분류할 수 있다[3,4]. Bi₂Te₃, PbTe 등과 이들의 고용체 화합물 반도체들이 열전냉각재료 및 발전재료로 상업적으로 적용되고 있으나 위 재료들은 1000℃ 이상의 고온에서 쉽게 산화되고 분해되며 또는 용해되는 등 고온에서 적용이 부적합한 단점이 있다.

이에 반해 본 연구에서의 SiC 세라믹 반도체는 높은 내열성 및 내부식성을 갖고 있기 때문에 고온용 열전에너지 변환재료로서 효과적인 이용이 가능하다. 상용 고순도 β-SiC 분말로 제조한 다공질 n형 SiC 반도체의 경우, 발표된 도전율 값이 단결정과 비교해서 비슷하거나 오히려 높은 값을 나타내었으며, 열전도율도 구조재료로 시판되고 있는 치밀한 SiC 세라믹스와 비교시 1/30~1/10 정도로 낮은 값을 나타내었다[5].

또한 자원 활용의 측면에서 볼 때, 국내자원산업의 세계시장에서의 경쟁력 확보를 위해서는 자원의 고순도화, 소재 및 소재 원료화에 의한 고부가가치화 등을 위한 기술의 확보가 시급하다고 할 수 있다. 이를 위해서는 기존의 분쇄, 분급, 선광 등의 단순 공정에 의한 생산기술에서 탈피하여, 대상 자원이 가지고 있는 물리·화학적 특성을 최대한 이용함과 동시에 환경 친화적인 정밀분리방법 및 정제기술, 정제된 원료의 입도 및 형상조절, 표면개질 등에 의한 기능성부여 등의 고부가가치형 원료 및 소재화 기술 등의 개발이 특히 요구된다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 국내산 규조토에 고부가가치를 부여하고 활용을 극대화하기 위하여 불순물 정제연구를 수행한 이전 결과를 토대로 합성한 β-SiC 분말을 출발원료로 해서[6], 소결체의 열전물성을 조사하고, 기 보고된 SiC 반도체의 물성과 비교 분석 및 고찰함으로써 천연자원의 고부가가치화 및 폐에너지의 유효활용의 가능성을 타진하고자 한다.

2. 실험

2.1 정제 규조토로부터 β-SiC 분말 합성

천연 규조토 청광을 헴머밀 분쇄 후 체가름을 실시하여 입도별로 분리하고 제트밀에서 7000 rpm의 조건하에서 분급하여 비교적 입자가 작고 비중이 가벼운 오버플로(over flow) 부산물을 건식자력선별(전자석 12000

Gauss)하여 철분을 정제한 분말에 환원제로 비정질 카본블랙(고순도화학, 순도 99% 이상)을 정제 규조토 중의 SiO₂ 성분에 대하여 3몰비 (C/SiO₂ = 3 molar ratio) 첨가 혼합한 후, 200 kg/cm²으로 펠릿상 성형체를 제작하였다. 성형체를 H₂ 분위기 1300℃에서 5시간 열처리 해서 β-SiC 분말을 합성하였으며(이하 합성분말, 합성분말 중에 내재하는 Fe, Ca 등의 불순물들을 제거하기 위해 HF와 HNO₃의 혼합산으로 산처리 하였다(이하 산처리 분말)[6].

2.2 n형 SiC 반도체 제작 및 열전물성 평가

합성 및 산처리 β-SiC 분말의 성형체를 N₂ 분위기 2000℃에서 1~5시간 소결처리해서 n형 반도체를 제작하였다. 제작한 각종 시편의 상대밀도와 기공률을 측정하였고(Table 1), SEM으로 미세조직을 관찰하였다.

열전변환물성을 측정하기 위해서 막대형 소결시료에 4개의 홈을 만들고, 2개의 Pt-Pt13%Rh 열전대의 끝 부분을 각각 시편의 양끝에 만든 구멍에 넣고, 홈을 감고 있는 백금선과 백금페이스트로 고정시켰다. Ar 분위기, 550~1050℃에서 동일한 시편에 대하여 도전율과 Seebeck 계수를 측정하였다.

도전율은 직류 4단자법으로 측정하였다. 오믹성의 확인을 위하여, 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변화시켜 얻은 기전력의 평균치로부터 도전율을 산출하였다.

열기전력을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치한 알루미늄이나 보호관 속에 냉각 공기를 흘려 시편 내에 온도구배를 발생시켰다. 양 끝 사이의 온도차는 2~10K가 되도록 조절하였다. 온도차(ΔT)와 열기전력(ΔV)의 관계가 모든 경우에서도 직선적이었으며, 직선의 기울기(ΔV/ΔT)로부터 Seebeck 계수를 구하였다. Fig. 1에 측정에 사용된 장치의 모식도를 나타내었다.

Table. 1 Characteristics of the specimens

Sample name	Sintering condition		Density		Porosity (%)
	Temp. (℃)	Time (h)	Apparent Density (g/cm ³)	Relative Density (%)	
S1	2000	1	1.546	48.16	24.44
S2		3	1.775	55.30	20.15
S3		5	1.854	57.76	19.17
N		3	1.968	61.31	16.98

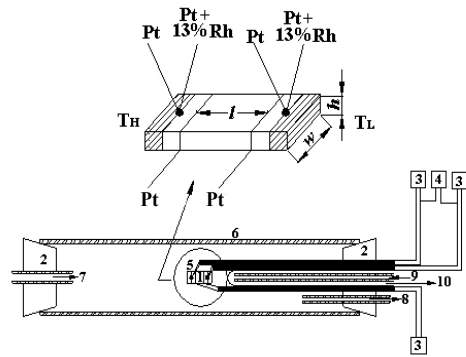


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for the electrical conductivity and Seebeck coefficient measurement ; 1. Specimen, 2. Silicon rubber, 3. Voltmeter, 4. DC current source, 5. Thermocouple, 6. Alumina tube, 7. Gas inlet, 8. Gas outlet, 9. Air inlet, and 10. Air outlet.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 도전율의 온도의존성을 나타내었다. 모든 시편에서 온도 상승과 함께 도전율이 증가하는 전형적인 반도체적 성질을 나타내었고, 소결처리 시간의 증가에 의해 도전율이 증가하였다. 이는 캐리어 농도와 미세구조의 영향에 의한 것으로 판단된다. 즉 N₂ 분위기에서의 유지 시간에 따른 질소 고용에 의한 캐리어 농도의 증가가 도전율에 큰 영향을 미친 것으로 생각할 수 있으며, 소결처리 시간이 1시간(시편 S1) → 3시간(시편 S2) → 5시간(시편 S3)으로 늘어남에 따라 도전율이 증가하는 것을 확

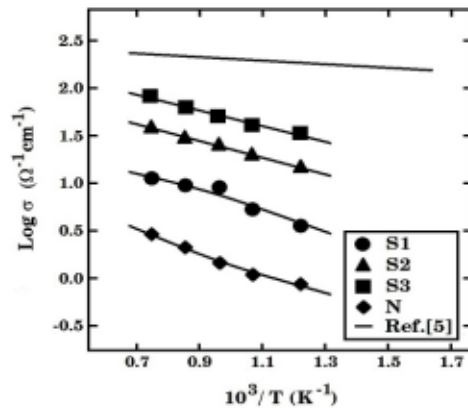


Fig. 2. Temperature dependence of electrical conductivity.

인할 수 있다. 이전 보고된 n형 SiC 반도체의 도전율 (Fig. 2에서 실선으로 나타난 N₂ 분위기, 2000°C에서 3시간 소결시킨 시편의 도전율의 온도의존성[5])과 비교하면, 소결조건이 동일한 시편 S2뿐만 아니라 소결처리 시간이 긴 시편 S3의 도전율도 작은 것을 알 수 있다. 이는 출발원료인 합성 및 산처리 β-SiC 분말에 내재하는 Al 등의 역셉터형 불순물(Table 2)로 인한 캐리어 보상효과에 기인하는 것으로 판단되며, 합성분말의 도전율 보다 상대적으로 역셉터형 불순물이 적은 산처리 분말의 도전율이 큰 것으로부터 확인할 수 있다. 또한 미세구조 즉 상대밀도 증가에 따른 기공률 감소(Table 1) 및 입자간 연결 상태의 차이도 도전율에 영향을 미친 것으로 생각된다. Fig. 3의 SEM 관찰결과로부터 소결처리 시간의 증가와 함께 입자간의 neck(neck) 형성이 향상되었음을 확인할 수 있다. 시편 N의 경우에는 출발원료가 산처리를 하지 않은 β-SiC 분말이기에 내재하는 저용점 불순물인 K₂O 및 Na₂O의 영향으로 입자간 연결 상태는 다른 시편과 비교시 보다 향상되었지만, 상대적으로 역셉터형 불순물이 과량 내재되어 있어서 캐리어 보상에 의해 도전율이 작게 나타났다고 판단된다.

다결정 반도체의 전기전도도측정에 관해서는 다결정 Si[7-9]에 대해서 많은 보고가 있는데, 주로 계면의 양측에 쇼트키(Schottky) 장벽이 존재하는 에너지밴드 모델로 검토되고 있다. 즉, 입계에 전하가 축적되기 때문에 입계 양측에 공간전하층이 형성되고, 그 공간전하층에 의해 쇼트키 장벽이 형성된다고 고찰하고 있다. 따라서 본 연구에서의 SiC 소결체에 흐르는 전류는 크게 나누어서 입계를 통해서 흐르는 전류와 입내를 가로질러 흐르는 전류를 생각할 수 있다. 산처리 과정에서 정비성 β-SiC외에 Si-과잉 및 C-과잉 등의 부정비성 β-SiC, 질소고용 Si, C 등이 입계에 존재할 것으로 생각되며, 이러한 상들이 입계에 국재준위를 형성하고, 한편 입내에는 격자결함 [10] 및 고농도의 질소 불순물이 존재하게 되어 밴드 갭

내에 고농도의 국재준위가 존재할 것으로 판단된다. 따라서 입계상의 불순물농도도 도전율에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 4에 Seebeck 계수의 온도의존성을 나타내었다. Seebeck 계수가 음의 값을 나타내는 것으로부터 n형을 확인 할 수 있으며, 소결처리 시간이 증가함에 따라 절대값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 온도구배에서 전자확산에 의해 기전력이 발생한다는 반도체 이론만으로는 설명할 수가 없고, 이전 보고에서 설명한 바와 같이, 포논드랙(phonon-drag) 효과(입계, 적층결함면, 전위 등의 경계에서 산란되는 포논에 의한 캐리어의 드랙 현상)으로 설명될 수 있다[11]. 즉 소결처리 시간이 증가함에 따라 입자 및 결정 성장과 함께 격자결함 밀도가 감소하여[10], 포논의 평균자유행정의 증가에 의해 Seebeck 계수가 증가한 것으로 판단된다. 이전 보고된 n형 SiC 반도체의 Seebeck 계수값(Fig. 4에서 실선으로 나타난 N₂ 분위기, 2000°C에서 3시간 소결시킨 시편의 Seebeck 계수의 온도의존성[5])과 비교하면, 소결처리 조건이 동일한 시편 S2의 Seebeck 계수값이 작은 것을 볼 수 있다. 이는 합성한 β-SiC 분말의 경우 산처리 공정을 거치면서 약 21.6%의 중량감소가 발생하는데 이 과정에서 입자의 미분화와 더불어 다량 생성된 격자결함의 영향으로 판단된다. 반면 산처리 공정을 거치지 않은 시편 N의 경우에는 내재하는 절연성 불순물과 캐리어 보상 효과에 의한 캐리어 농도의 감소에 의해 가장 큰 Seebeck 계수값을 나타냈다고 생각된다.

Table. 2 Chemical compositions of the impurity in the starting material SiC powder.

composition (%)	synthesized SiC	acid treated SiC
Al (Al ₂ O ₃)	4.394 (8.30)	4.127 (7.79)
Fe (Fe ₂ O ₃)	1.432 (2.05)	0.019 (0.03)
Ca (CaO)	0.127 (0.18)	0.005 (0.01)
Mg (MgO)	0.493 (0.82)	0.423 (0.70)
Ti (TiO ₂)	0.132 (0.22)	0.096 (0.15)
K (K ₂ O)	0.811 (0.98)	0.007 (0.01)
Na (Na ₂ O)	0.584 (0.78)	0.005 (0.01)

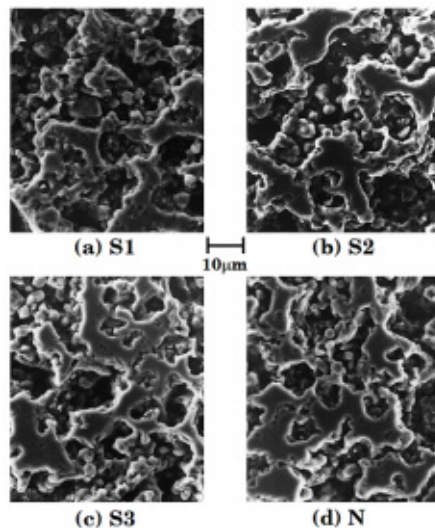


Fig. 3. SEM photographs of the sintered SiC

Seebeck 계수와 도전율로부터 계산한 power factor 값($\sigma\alpha^2$)을 Fig. 5에 나타내었다. 소결처리 시간의 증가와 함께 power factor의 증가를 확인할 수 있으며, 전반적으로 Seebeck 계수보다 도전율의 영향이 크게 반영됨을 알 수 있다. 본 연구에서 제작한 SiC 반도체의 Seebeck 계수와 도전율이 상용 고순도 β -SiC 분말로 제작한 시편과 비교해서 전반적으로 다소 낮게 나타났지만, 출발원료의 산처리 조건(HF/HNO₃ 배합비와 산처리 온도)을 보다 정밀하게 제어한다면 열전변환 물성이 개선될 수 있을 것으로 판단된다.

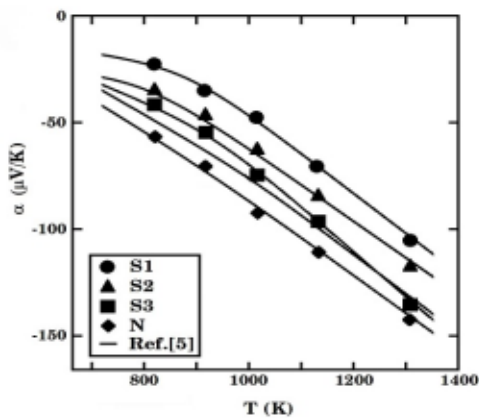


Fig. 4. Temperature dependence of the Seebeck coefficient.

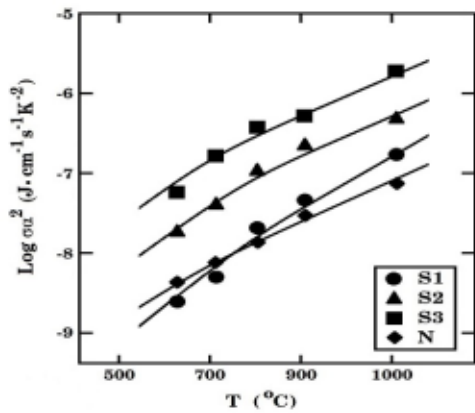


Fig. 5. Temperature dependence of the power factor.

4. 결론

본 연구에서는 국내산 규조토에 고부가가치를 부여하

고 활용을 극대화하기 위하여 불순물을 정제한 규조토로부터 합성한 β -SiC 분말로 제작한 SiC 소결체의 열전특성에 관해 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 모든 시편에서 전형적인 반도체적 성질을 나타내었고, N₂ 분위기에서의 소결처리 시간의 증가에 의해 캐리어 농도의 증가 및 입자간의 neck 형성 향상에 의해 도전율이 향상되었다.
- (2) 출발원료인 β -SiC 분말에 내재하는 Al 등의 엑셉터형 불순물로 인한 캐리어 보상효과가 도전을 향상에 저해하는 요인으로 나타났다.
- (3) 소결처리 시간이 증가함에 따라 입자성장과 함께 격자결합 밀도의 감소에 의해 Seebeck 계수의 절대값이 증가하였다.
- (4) 산처리 하지 않은 시편의 경우에는 내재하는 절연성 및 엑셉터형 불순물에 의해 가장 큰 Seebeck 계수값을 나타내었다.

References

- [1] K. Uemura and I. Nishida, *Thermoelectric Semiconductors and Their Applications*, p.210, Nikkankogyoshinbunsha, 1988, pp.33-37.
- [2] Y. Suga(Ed.), *Thermoelectric Semiconductors*, p.468, Makishyoten, 1966, pp.77-79.
- [3] I. B. Cadoff and E. Miller, *Thermoelectric Materials and Devices*, p.432, Chapman and Hall Ltd., 1960, pp.178-1
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.3057558>
- [4] K. Uemura and I. Nishida, *Thermoelectric Semiconductors and Their Applications*, p.210, Nikkankogyoshinbunsha, 1988, pp.1-7.
- [5] K. Koumoto, C. H. Pai, S. Takeda, and H. Yanagida, "Microstructure-controlled Porous SiC Ceramics for High-temperature Thermoelectric Energy Conversion", *Proc. of the 8th Inter. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, ECT, Nancy, France, pp.107-112, 1989.
- [6] C. H. Pai, "A Refining of Natural Diatomite and Synthesis of SiC Powder", *J. Kor. Academia-Industrial Co. Soc.* Vol.19, No.3, pp.312-319, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2017.18.3.312>
- [7] J. Y. W. Seto, "The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films", *J. Appl. Phys.*, 46[12], pp.5247-5254, 1975.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.321593>
- [8] C. H. Seager and T. G. Castner, "Zero-bias Resistance of Grain Boundaries in Neutron-transmutation-doped Polycrystalline", *J. Appl. Phys.*, 49[7], pp.3879-3889, 1978.

DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.325394>

- [9] G. Baccarani, B. Ricco, and G. Spadini, "Transport Properties of Polycrystalline Silicon Films", *J. Appl. Phys.*, **49**[11], pp.5565-5570, 1978.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.324477>
- [10] W. S. SEO, C. H. Pai, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Microstructure Development and Stacking Fault Annihilation in β -SiC Powder Compact", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**[6], pp.443-447, 1991.
DOI: <https://dx.doi.org/10.2109/jcersi.99.443>
- [11] J. E. Parrott, "Some Contributions to the Theory of Electrical Conductivity, Thermal Conductivity, and Thermoelectric Power in Semiconductors", *Proc. Phys. Soc.*, pp.590-607, 1957.

배 철 훈(Chul-Hoon Pai)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교대학원 세라믹공학과 (공학석사)
- 1990년 2월 : 동경대학교대학원 응용화학과 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 1994년 9월 : 생산 기술연구원 조교수
- 1994년 9월 ~ 현재 : 인천대학교 나노바이오공학과 교수

<관심분야>

전자세라믹재료, 에너지변환재료, 센서재료