

Fe-Si계 합금의 열전변환특성

배철훈^{1,*} · 박형진²

¹인천대학교 공과대학 신소재공학과, ²인천대학교 기계전자기술혁신센터

The Thermoelectric Properties of Fe-Si Alloys

Chul-Hoon Pai^{1,*} and Hyung-Jin Park²

¹Department of Material Science and Engineering, University of Incheon

²University of Incheon Technology Innovation Center (ITIC)

Thermoelectric properties of Fe-Si alloys prepared by a RF inductive furnace were investigated. As sintering temperature of Fe-Si alloys increased, density of the specimen was increased and the phase transformation from metallic phase to semiconducting phase occurred more effectively. The ϵ -FeSi was detected in spite of 100 hrs annealing treatment. In the case of FeSi_{1.95}-FeSi_{2.05} specimens, thermoelectric property for nearly stoichiometric composition FeSi₂ was good. The Electrical conductivity of the specimen increased with temperature, exhibited the typical semiconducting tendency. The activation energy in the intrinsic region (above about 700K) was approximately 0.46 eV. In spite of non-doping, the Seebeck coefficient for all specimens exhibited p-type conduction due to Si deficiency.

Key words: Fe-Si alloy, Seebeck coefficient, electrical conductivity, power factor

1. 서 론

열전발전이란 열에너지를 전기에너지로 변환시키는 열전반도체를 응용한 것으로 선진국에서는 수십년 전부터 연구 개발하여 고속증식로, 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 있어서 소형 발전기로서의 응용도 가능하다. 열전변환효율은 시스템의 고온부와 저온부의 온도차가 클수록, 열전재료의 성능지수 $Z(Z = \alpha^2/\kappa)$ 가 증가할수록 높아진다. 여기서 σ 는 전기전도도, α 는 Seebeck 계수, κ 는 열전도율을 나타낸다.

일반적으로 열전재료들은 성능지수의 최대값이 지시하는 온도에 따라 저온용(실온~100°C), 중온용(200~600°C), 고온용(700°C 이상)의 3가지로 분류할 수 있다. Bi₂Te₃, PbTe 등과 이들의 고용체 화합물 반도체들이 냉각장치와 발전재료로 상업적으로 적용되고 있지만, 이 재료들은 1000°C 이상의 고온에

서 쉽게 산화되고 분해되거나 또는 용해되는 등 고온에서 적용시키기 부적합한 단점이 있다. 이에 반해 Fe-Si계 반도체는 중온용 열전발전재료로서 원료가 풍부하여 저가이고, 비교적 단순한 세라믹공정으로 제조할 수 있으며, 800°C까지의 고온에서도 내산화성 및 내구성이 우수하다^[1].

현재까지 최적의 성질을 갖는 열전재료는 zone level법, 열간가압소결법 등으로 제작하지만 이러한 방법은 대량 생산이 어렵기 때문에 상업적 응용에 문제가 있다^[2]. 따라서 본 연구에서는 비록 열전변환 물성은 다소 저하될 것으로 예상되지만, 상압소결법을 이용해서 Fe-Si계 열전변환 반도체 재료를 제작하였고, dopant 첨가, 소결 및 열처리 조건 등이 변환물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

Fe-Si계 열전반도체 제조를 위한 출발물질로 Fe(고순도화학, 99%up, -200 mesh), Si(고순도화학, 99%, -200 mesh), Mn(Cerac, 99.6%, -325 mesh), Co(고순도화학, 99%up, -300 mesh) 분말을 FeSi₂의 단상범위인 FeSi_{2+x}(-0.05 ≤ x ≤ 0.05)와 Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si₂ 및 Fe_{0.97}Co_{0.03}Si₂ 조성이 되도록 칭량한 후 불밀로 혼합하고 고

*Corresponding author: paichlab@incheon.ac.kr

주과 진공유도로에서 용융처리하였다. 제조한 ingot들을 조분쇄한 후, 볼밀 처리하여 입도를 미세하게 하였다.

소결 및 열처리 조건에 대한 영향과 FeSi_2 합성 및 첨가물에 대한 영향을 살펴보기 위해 제조한 분말들을 $30 \times 7 \times 3 \sim 5 \text{ mm}$ 의 막대형으로 일축가압 성형하였다. Ar 분위기 $1170 \sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 7시간 소결한 후, 830°C 에서 36~100시간 열처리하였다^[3,4].

XRD로 상분석을, SEM과 EDS 및 XRF를 이용해서 미세조직 관찰과 성분분석을 행하였다. XRF 분석결과 약 1% 이하의 불순물이 포함되어 있으나, 그것을 무시하고 Fe, Si, Mn 및 Co만의 비율로 나타내었으며, 시편명칭 중 C는 상용, S는 고주파 진공 유도로로 제작한 무첨가 시편, p 및 n은 각각 p형 시편과 n형 시편을 나타낸다(표 1).

열전변환물성을 측정하기 위해 다이아몬드커터를 이용하여 직육면체형 시편에 4개의 홈을 만들고, 2개의 Pt-Pt13%Rh 열전대의 끝 부분을 각각 시편의 양끝에 만든 구멍에 넣고, 홈을 감고 있는 백금선으로 고정시켰다. Ar 분위기, 상온 $\sim 900^\circ\text{C}$ 범위에서 동일 시편에 대하여 도전율과 Seebeck 계수를 측정하였다(그림 1).

전기전도도는 직류 4단자법으로 측정하였다. 두 쌍의 열전대 중 바깥쪽의 백금선을 통하여 일정한 전류를 공급하고, 안쪽의 백금선을 사용하여 기전력을 측정하였다. 오믹성을 확인하기 위하여, 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변환시켜 얻은 기전력의 평균치로부터 도전율을 산출하였다.

열기전력(Seebeck 계수)을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치된 알루미늄 보호관 속에 냉각 공기를 흘려 시편 내에 온도 구배를 발생시켰다. 양 끝 사이의 온도차이는 공기량을 변화시켜 2~10K가 되도록 조절하였다. 온도차와 열기전력의 관계가 모두 직선적이었으며, 직선의 기울기로부터 Seebeck 계수를 구하였다.

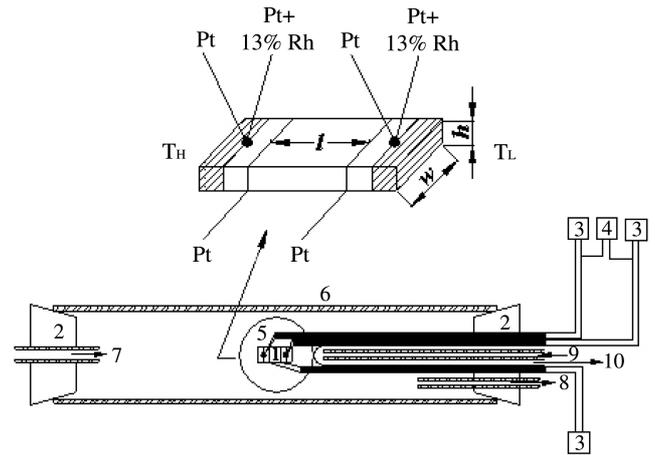


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for electrical conductivity and Seebeck coefficient measurement. (1. specimen, 2. silicon rubber, 3. voltmeter, 4. DC current source, 5. thermocouple, 6. alumina tube, 7. gas inlet, 8. gas outlet, 9. air inlet, 10. air outlet).

Table 1. Preparation conditions and characteristics of specimens

Sample name	Used material	Composition	XRF (wt%)		Sintering condition			Annealing condition		
			Fe	Si	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	Density (g/cm^3)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	
C1		FeSi_2			1170		3.805	830	36	
C2		FeSi_2			1185		4.097	830	36	
C3	Commercial FeSi_2	FeSi_2	48.91	51.09	1200	7	4.448	830	36	
C4		FeSi_2								
C5		FeSi_2								
C6		FeSi_2								
S1		$\text{FeSi}_{1.95}$	49.53	50.47			4.337			
S2		$\text{FeSi}_{1.97}$	49.20	50.80			4.383			
S3		$\text{FeSi}_{2.0}$	48.45	51.55			4.103			
S4		$\text{FeSi}_{2.03}$	49.06	50.94			4.406			
S5	Ingot prepared in this work	$\text{FeSi}_{2.05}$	48.60	49.22	1200	7	4.116	830	100	
P1		$\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2$	48.60	49.22						4.487
		(Mn 2.18)								
N1		$\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$	49.00	49.43			4.559			
		(Co 1.57)								

3. 결과 및 고찰

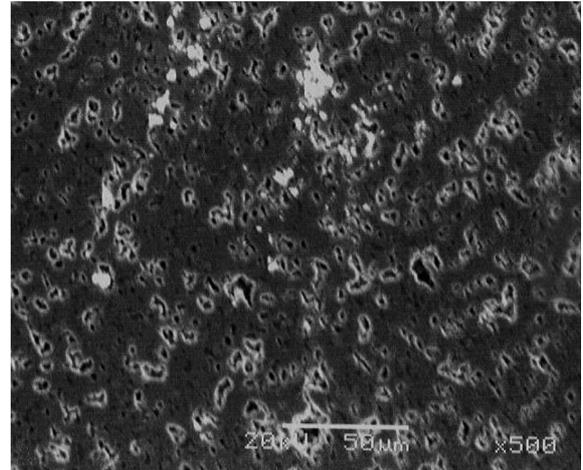
상용 FeSi₂ 분말의 경우, 소결온도가 1170, 1185, 1200°C로 높아짐에 따라 소결밀도는 3.805, 4.079, 4.448 g/cm³로 증가하였다. 그림 2에 나타난 미세구조에서 볼 수 있듯이 소결체는 짙은 회색부분, 옅은 회색부분 및 기공으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 XRD 분석결과 모든 시편에 있어서 반도체상인 β-FeSi₂의 피크는 나타나지 않고 금속상인 ε-FeSi와 α-Fe₂Si₅로 구성되어 있었으며, 소결온도가 증가함에 따라 피크의 상대강도가 증가함을 볼 수 있었다. 이들 소결체를 Ar 분위기 830°C에서 36시간 열처리한 시편의 XRD 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3으로부터 높은 온도에서 소결한 시편, 즉 소결밀도가 큰 시편일수록 ε-FeSi상 피크가 작음을 알 수 있다. 또 100시간 동안 열처리를 행한 결과 ε-FeSi상 피크가 더욱 감소함을 볼 수 있다.

시편 C4(그림 2(c))를 100시간 열처리한 후 EDS로 면분석한 결과 Fe/Si 무게비가 49.35/50.65이었으며, 짙은 회색부분은 47.38/52.62로 β-FeSi₂상을, 옅은 회색부분은 63.81/36.19로 ε-FeSi상을 나타냄을 알 수 있었다.

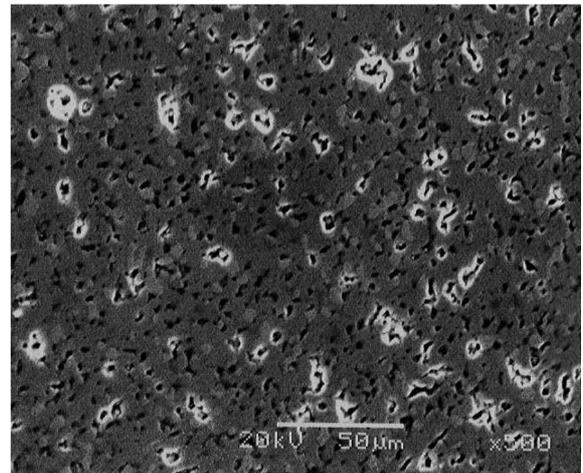
완전한 β-FeSi₂상을 얻기 위해서는 보다 장시간의 열처리가 필요하지만, 열처리 시간을 100시간으로 고정시키고 열전반도체 특성에 대해 조사하였다. 고주파 진공유도로 제조한 FeSi₂를 1200°C에서 7시간 소결한 후, 830°C 100시간 열처리한 시편의 XRD 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 상용 FeSi₂와 비교시 전반적으로 금속상인 ε-FeSi 피크가 감소하였고, 화학양론적조성에 근접할수록 금속상이 감소하는 경향을 나타내었다.

상용 FeSi₂ 분말의 소결 및 열처리 조건에 따른 도전율의 변화를 그림 5에 나타내었다. 모든 시편에서 온도가 증가할수록 도전율이 증가하는 전형적인 반도체적 경향을 보였다. 약 700K 이상에서 진성반도체 영역을 나타내었고, 계산 결과 활성화 에너지는 0.46 eV로 Birkholtz^[5] 등이 보고한 Al을 첨가한 p형 FeSi₂의 0.45 eV와 거의 같은 값을 나타내었다. 또한 시편 C1에서 C4로 소결밀도가 증가할수록 입자간의 연결성 향상에 의해 도전율은 전 온도범위에서 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 합성 FeSi₂의 경우(시편 S1 ~ S5) Si의 양을 변화시켰음에도 불구하고 전 온도범위에서 모두 유사한 값을 나타내었다. 상용 FeSi₂의 경우(C1~C4)와 비교시, ε-FeSi상의 차이에 의해 상용 FeSi₂의 도전율이 약간 큰 값을 나타내었고, 또한 함유 불순물 차이에 의해 외인성반도체 영역에서 도전율의 차이를 나타내었다. P1과 N1 시편은 캐리어 농도의 증가와 잔존하는 ε상의 영향으로 인해 높은 도전율을 보였다.

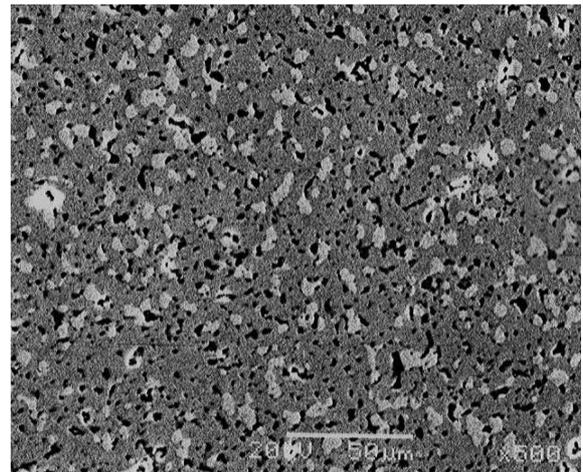
그림 6의 Seebeck 계수의 변화를 살펴보면, Mn 또는 Al 등의 p형 불순물을 첨가하지 않았는데도 모든 시편이 양의 값, 즉 p형을 나타내었다. 이는 소결 및 열처리 공정 중에 혼입된 산소의 영향, 즉 산소의 경우 Fe보다 Si와의 친화력이 커서 SiO₂를



(a) C1



(b) C2



(c) C4

Fig. 2. Scanning electron micrographs of Fe-Si alloy sintered at (a) 1170, (b) 1185, (c) 1200°C for 7 h in Ar atmosphere.

형성하게 되고^[6], 결국 FeSi₂중에 Si 결핍 영역이 생성되었기 때 문으로 보인다. 소결온도에 따른 Seebeck 계수의 변화는 작았

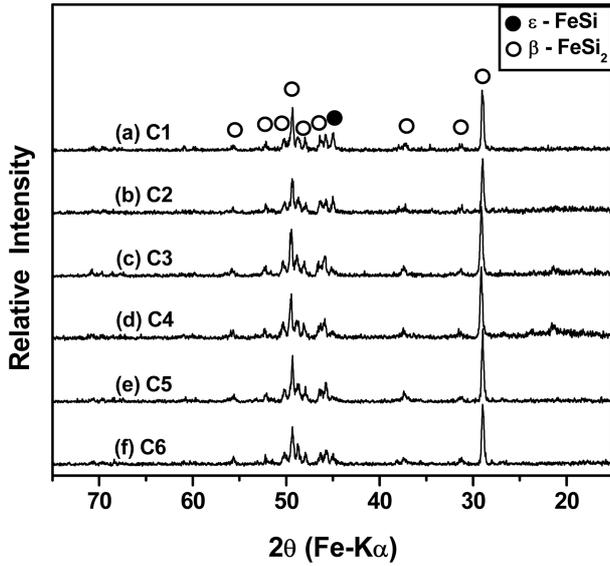


Fig. 3. XRD patterns of annealed specimens : (a) C1(S1170 + A830 / 36h), (b) C2(S1185 + A830 / 36h), (c) C3(S1200 + A830 / 36h), (d) C4(S1200 + A830 / 100h), (e) C5(S1200 + A800 / 36h), (f) C6(S1200 + A850 / 36h).

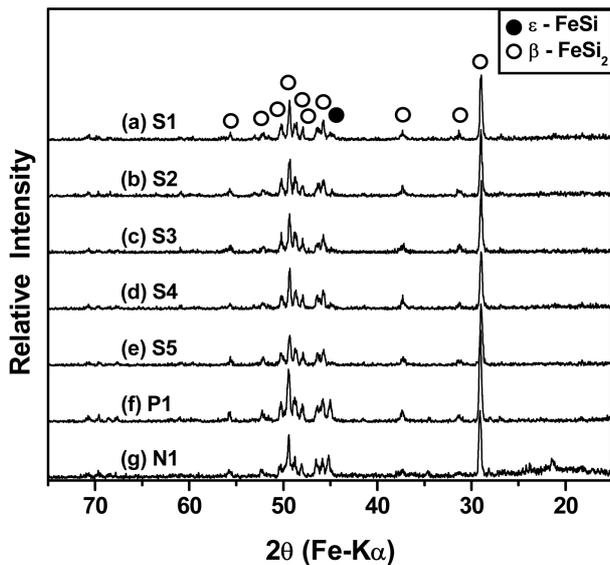


Fig. 4. XRD patterns of annealed specimens : (a) S1(FeSi_{1.95}), (b) S2(FeSi_{1.97}), (c) S3(FeSi_{2.00}), (d) S4(FeSi_{2.03}), (e) S5(FeSi_{2.05}), (f) P1(Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si₂), (g) N1(Fe_{0.97}Co_{0.03}Si₂).

지만 100시간 열처리한 시편에서 가장 큰 값을 나타내었는데, 이는 앞서의 상분석 결과에서 나타났듯이 100시간 열처리한 시편의 경우 금속상인 ϵ -FeSi가 가장 적었기 때문으로 볼 수 있다. Seebeck 계수의 온도의존성에 대해 살펴보면, 소결온도 및 열처리 시간과 무관하게 전 시편에서 약 473K까지는 증가한 후 급격히 감소하다가 약 773K부터 완만히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이 경향은 Birkholtz 등이 보고한 Al을 첨가한 p형 FeSi₂

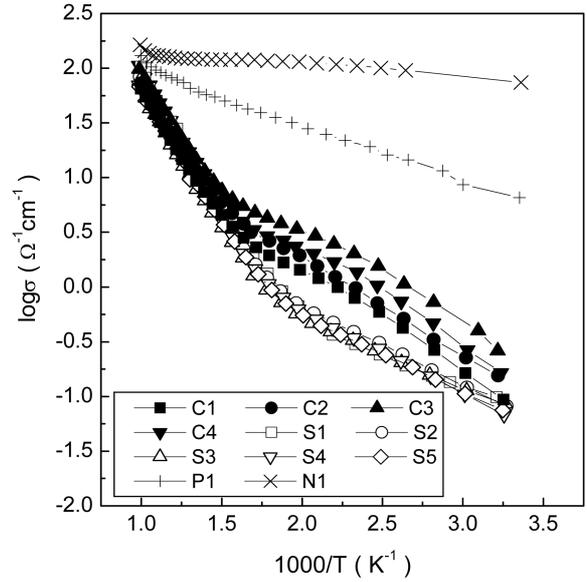


Fig. 5. Temperature dependence of electrical conductivity.

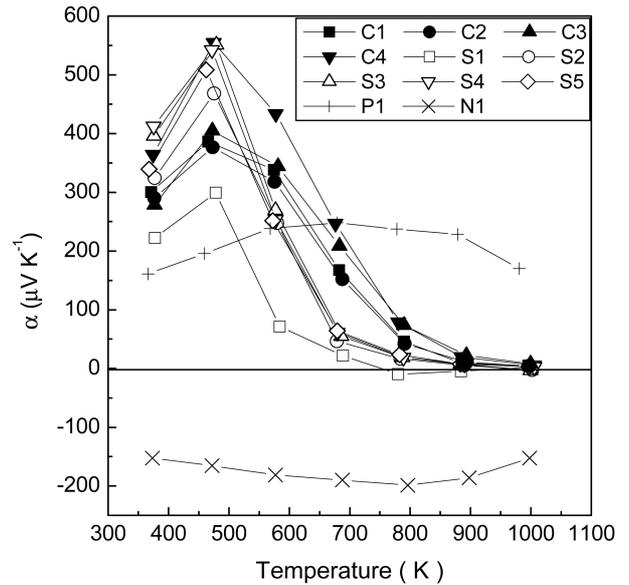


Fig. 6. Temperature dependence of the Seebeck coefficient.

와 비교시 Seebeck 계수가 증감하는 온도에서 약간 차이를 보이지만 전반적으로 유사하였다. 즉 밴드모델로 설명이 가능할 것으로 사료된다. 그림 5에 나타난 도전율의 온도의존성에서, 진성영역에서는 전자와 정공에 의한 전도에 의해 도전율이 지수함수적으로 증가하지만, 그림 6에 나타난 Seebeck 계수의 경우 동일영역에서 bipolar효과¹⁷⁾에 의해 점차 감소한다고 볼 수 있다. 마지막으로 Seebeck 계수가 급감하는 영역의 경우는 Si 결핍으로 생성된 억셉트 레벨에 의한 exhaustion 영역으로 Fermi 에너지와 함께 변화되는 것으로 예상은 되지만, Hall 계수의 정밀한 측정에 의한 캐리어 밀도 등의 여러 인자들을 고

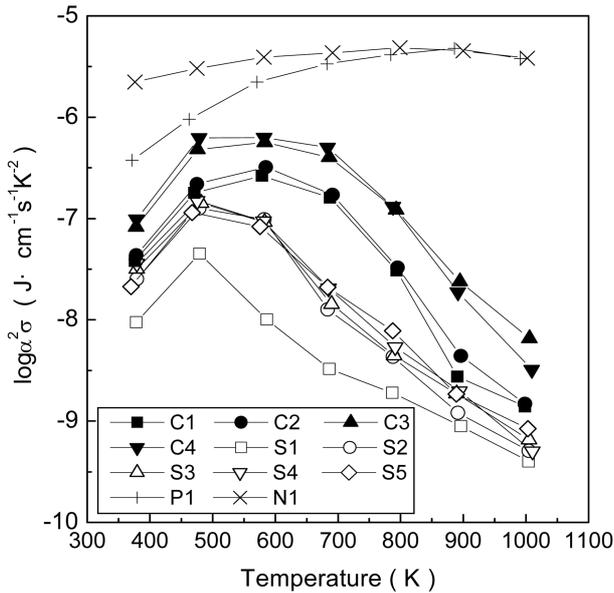


Fig. 7. Temperature dependence of the power factor.

려해야만 할 것으로 사료된다. 그리고 Mn을 첨가한 시편 P1은 p형을 Co를 첨가한 시편 N1은 n형을 나타내었으며, 캐리어의 영향으로 인해 무첨가 시편보다 작은 Seebeck 계수를 나타냈으며 전 온도범위에서 크게 증감이 없이 비슷한 값을 보였다.

도전율과 Seebeck 계수로부터 계산한 power factor의 온도의존성을 그림 7에 나타내었다. 시편의 소결온도가 증가함에 따라 power factor값이 증가하는 경향을 나타내었으며, 100시간 열처리한 경우에 가장 큰 값을 보였다. 합성 FeSi_2 의 경우 화학양론적 조성인 FeSi_2 에 근접할수록 큰 값을 나타내었다. 약 473K 부근에서 최대값을 갖고 고온으로 갈수록 감소하였으며, 도전율보다는 Seebeck 계수에 더 의존하는 것을 알 수 있었다. dopant 첨가 시편은 무첨가 시편보다 높은 power factor를 나타냈으며, 시편 P1은 약 873K에서 시편 N1은 약 773K에서 최대값을 나타내었다.

4. 결 론

무첨가 Fe-Si계의 경우, 도전율은 반도체적 경향을 나타냈으며 소결온도보다 열처리 후 잔존하는 $\epsilon\text{-FeSi}$ 의 영향이 크게 작용하였으며, 약 700K 이상에서 진성영역을 나타냈고 활성화 에너지는 0.46 eV이었다. Seebeck 계수는 소결 및 열처리 공정 중에 혼입된 산소의 영향으로 인해 양의 값인 p형을 나타내었고, 약 473K를 전후하여 최대값을 갖은 후 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

dopant 첨가 시편은 캐리어의 영향으로 무첨가 시편보다 높은 도전율을 나타냈으며, Seebeck 계수는 Mn을 첨가한 시편은 p형을, Co를 첨가한 시편은 n형을 나타냈으며, 온도의 영향은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

도전율과 Seebeck 계수로부터 산출한 power factor 값은 10^{-6} 대로 비교적 낮은 값을 나타내었지만 캐리어 농도와 미세구조의 정밀한 제어에 의해 크게 향상될 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC press (1994).
2. C. Vining and J. P. Fleurial, *Proc. 10th ICTEC*, pp. 1-14, Babrow press, Cardiff, UK (1991).
3. T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino and H. Fuji, *J. Less-Com. Met.* **61**, 301 (1978).
4. T. Kojima, K. Matsumoto, and I. Nishida, *J. Jpn. Inst. Met.* **48**, 843 (1984).
5. U. Birkholz and J. Schelm, *Phys. Stat. Sol.* **27**, 413 (1968).
6. T. MiKi, Y. Matsui, K. Matsubara, K. Kishimoto, K. Nagao and I. Fujii, *Proc. 12th ICTEC*, pp. 29-33, IEEJ, Yokohama, Japan (1993).
7. H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, pp. 49-54, Plenum Press, New York (1964).