

## Thermoelectric characteristics of the spark plasma-sintered silicon boride ceramics

Abstract Silicon boride (SiB6) is very promising for use as thermoelectric materials at high temperature because of its high melting point and relatively large Seebeck coefficient. In the present work, spark plasma sintering (SPS) was applied for preparing dense SiB6 ceramics, and their thermoelectric properties were investigated, together with their microstructural evaluation. The SPS process was found to be effective in densifying a SiB6 ceramic, typically 99 % of the theoretical density at low temperature of 1500°C. In comparison with SiB6 specimen prepared by hot-pressing, the SPS-processed specimen exhibited the significantly improved Seebeck coefficient, resulting in the higher power factor.

Key words Silicon boride, Spark plasma sintering, Thermoelectric properties

방전 플라즈마 소결법으로 제조된 silicon boride 세라믹스의 열전 특성

요 약 본 연구에서는 고온 융점과 높은 Seebeck 계수로 인해 고온 열전 재료로서 매우 우수한 silicon boride (SiB6)의 고밀도 소결체를 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering, SPS)을 도입하여 제조하였으며, 소결된 시편의 미세구조 및 열전 특성을 평가하였다. 1500°C의 비교적 저온에서 이론 밀도의 약 99 %의 소결밀도로 SPS법을 통해 효과적으로 SiB6를 치밀화할 수 있었으며 이들 시편들의 열전 특성 평가로부터, hot-press법으로 제조된 시편과 비교하여 매우 향상된 Seebeck 계수를 얻을 수 있었으며 상대적으로 높은 출력인자 값을 나타냈다.

### 1. 서 론

열전재료는 초기 인공위성, 해양장비 개발, 군사장비 등의 특정분야에서의 전원을 목적으로 연구되어 왔으나, 산업에서 발생하는 폐열의 활용과 전자 반도체 분야에서 경제적인 활용도가 생겨남에 따라 다양한 용도로의 실용화가 진행되고 있다. 이러한 열전재료는 Seebeck 효과에 의해 양단간의 온도차를 이용하여 기전력을 얻거나 또는 Peltier 효과에 의해 기전력을 가해주어 양단간의 온도차를 형성시켜 냉각 및 가열효과를 나타내는 재료로서[1-3], 열-전기 에너지의 변환능은 열전 성능 지수(Z)로 나타내며  $Z = S^2s/k$ (S : Seebeck coefficient, s : 전기 전도도, k : 열 전도도)로 주어진다[3]. 때문에 우수한 열전 변환능을 위해서는 높은 Seebeck 계수 및 전기 전도도와 낮은 열전도 특성을 갖는 재료가 요구되는데, Si-B계 화합물인 SiB6는 고온에서 높은 전기 전도도와 Seebeck 계수를 나타내며, 이외에도 높은 융점, 산화 및 열충격 저항성으로 인해 고온 열전재료로서 유망한 재료로 연구되고 있다[4-6]. 이 재료의 열전재료로서의 응용을 위해서는 치밀화된 벌크 시편의 제조가 선행되어야 하는데, Si-B계 물질은 강한 공유결합 특성으로 인한 고융점으로 일반적인 소결공정을 통해서서는 고밀도 벌크를 제조하기 어려운 문제점이 있다.

최근 다양한 세라믹 재료의 치밀화 공정으로 적용되고 있는 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering, SPS)은 가압 및 입자 사이로 흐르는 직류 전류에 의해 야기된 방전 플라즈마 또는 전기장에 의해 물리-화학적 kinetic의 향상 및 소결 구동력의 증가로 상용화된 소결법에 비해 저온에서 빠른 시간안에 치밀화를 이룰 수 있는 장점이 있으며 이러한 소결능을 통해 결정립 성장의 효과적인 제어 및 입자 표면위에 잔류하는 불순물층의 제거에 의한 깨끗한 입계로 구성된 균일한 미세구조를 디자인할 수 있다[7-10].

본 연구에서는 이러한 우수한 소결특성을 보일 것으로 기대되는 SPS법을 이용하여 저온에서 SiB6 소결체를 치밀화하고자 하였으며, 공정조건에 따른 미세구조 및 열전 특성의 변화를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

출발 원료로 상업적으로 구입이 가능한 SiB6 분말을 직경 15 mm의 carbon die내에 충전한 후 50 MPa의 가압 하에 1200~1500°C 온도에서 SPS(Dr. Sinter 515S, Sumitomo Coal & Mining Co., Japan) 시스템을 이용하여 소결하였다. 진공 분위기에서 승온속도는 약 200°C/min로 유지하고, 소결온도에서 5분 유지한 후 상온까지 로냉하였다. 소결체의 밀도는 에탄올을 매체로 Archimedes법으로 측정하였다. X-ray

diffraction(XRD; Rigaku, RAD-C, Japan)로 상분석을 행하고 소결체의 미세구조적 특징은 scanning electron microscopy(SEM; JEOL-5900LV, Japan)와 200 kV의 가속전압에서 transmission electron microscopy(TEM; JEM-2010, Japan)으로 분석되었다.

전기 전도도 및 Seebeck 계수를 측정하기 위하여 시편을  $12 \times 2 \times 2$  mm<sup>3</sup>의 직육면체 형태로 가공한 후, 백금 페이스트를 이용하여 시편의 양 단면과 가운데 부분에 전극을 도포하고 800°C에서 열처리하여 직류 4-probe법으로 측정할 수 있도록 전극을 형성시켰다. 전기 전도도는 DC 전압 source(E3640A, Agilent, USA)를 이용하여 DC 전압을 시편의 가운데에 형성한 전극을 통해 시편에 전위차를 걸어주고 이때 시편의 양단의 전극의 전류를 digital multimeter(Model-7561, Yokogawa, Japan)를 사용하여 측정하였다. Seebeck 계수는 측정 온도에서 sub-heater를 이용하여 시편의 양단에 온도 구배를 형성하고, 이때 시편 양단의 온도 차이 및 시편의 기전력을 측정하여 각 온도에 따른 Seebeck 계수를 계산하였다.

### 3. 결과 및 논의

SPS법으로 소결된 시편의 소결 온도에 따른 상대밀도를 Fig. 1에 나타내었다. 소결 온도가 증가함에 따라 소결체의 밀도는 따라서 증가하는 일반적인 경향을 나타내며 1400°C에서 95 % 이상의 매우 높은 소결 밀도를 보였다. 특히, 1500°C에서 소결된 시편의 경우 이론 밀도에 가까운 완전 치밀화 양상을 보이는데 이러한 치밀화 경향은 hot-press법과 비교하여 약 150°C 저온에서 빠른 시간 안에 이뤄진 것으로 SPS법이 SiB6의 소결 공정으로 매우 효과적임을 반영한다. 이들 시편들의 XRD 분석결과, Fig. 2에서 보이는 바와 같이 SiB6가 주상으로 소량의 SiB4 또는 B-rich 상들이 검출되었으며, 초기 사용된 분말과 비교하여 상변화 없이 소결 온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되었음을 알 수 있었다.

SPS법으로 1500°C에서 소결된 시편은 Fig. 3a의 TEM 이미지에서 수백 nm 크기의 결정립들로 구성된 균일한 미세구조를 나타내고 있으며 Fig. 3b에서 SiB6 결정립의 SAED(selective area electron diffraction) 패턴과 TEM 이미지로부터 알 수 있듯이 결정립 내부에 형성된 적층결함이 다수 관찰되었다. Hot-press법과 비교하여 저온에서 짧은 시간 안에 완료된 치밀화로 인해 결정립의 성장이 억제되어 보다 미세하면서도 균일한 미세구조를 나타낸 것으로 재료 내부에 다량의 적층결함은 SPS 소결 공정 중 인가된 기계적 압력에 의한 응력과 동시에 급속 가열 및 냉각에 의한 열응력에 의해 형성된 것으로 사료된다[11].

Fig. 4에서 SPS법으로 소결된 시편으로부터 측정된 Seebeck 계수 및 전기 전도도를 hot-press법과 비교 평가하였다. 두 소결법으로 제조된 시편들은 상온에서 573 K 부근까지는 음(-)의 Seebeck 계수로 carrier가 전자인 n형 반도체 특성을 보였으나 고온으로 온도가 증가함에 따라 양(+)의 Seebeck 계수로 p형 거동을 나타내었다. Seebeck 계수의 절대값은 온도 증가와 함께 증가하였으며 특히, 모든 온도 영역에서 SPS법으로 소결된 시편이 hot-press법에 비해 상대적으로 큰 값을 보였다. 반면, 전기 전도도의 경우, SPS법의 경우 다소 낮은 값을 보이거나 두 시편간 큰 차이는 관찰되지 않았는데 이는 SPS법이 보다 저온에서 단시간내 치밀화되어 결정립의 성장이 억제됨으로써, 전하의 결정 입계에서의 산란이 상대적으로 증가하였기 때문으로 사료된다.

한편, SPS법으로 제조된 시편에서 상대적으로 높은 Seebeck 계수 값이 관찰된 것은 소결 후 미세구조적 특성과 관련하여 설명될 수 있는데, TEM 이미지에서 관찰된 SiB6 결정립 내부에 형성된 다량의 적층결함에 기인한 것으로 수백 nm 크기의 결정립들로 이뤄진 매우 균일한 미세구조 또한 영향을 줄 수 있다고 사료된다[12-14].

Fig. 5는 두 소결 공정으로 제조된 SiB6 소결체로부터 측정된 Seebeck 계수(S)와 전기 전도도(s)로부터 계산된 출력인자(power factor)[1]의 온도에 따른 변화를 나타낸다. 출력인자는 S<sup>2</sup>s로 주어지며, 성능 지수 Z와 함께 열전재료의 성능을 판단하는 척도로 사용되며, 출력인자의 값이 클수록 열전재료의 에너지 변환 효율이 높은 것을 나타낸다. 두 시편의 출력인자는 온도의 증가와 함께 증가하였으며 고온 영역에서 급격한 증가 폭을 보였다. 특히, SPS법으로 소결된 시편은 hot-press법의 경우와 비교하여 1000 K 부근에서 보다 뚜렷한 증가로 이상의 온도에서 최대 4배 이상 향상된 출력인자 값을 나타내며, 이는 앞서 언급된 Seebeck 계수의 차이에 기인한 것으로 사료된다. 고온영역에서 열전발전용으로 응용이 기대되는 SiB6 열전 재료의 제조에 있어서 본 연구에서 도입된 SPS법을 도입하여 hot-press법 보다 저온에서 고밀도 시편을 제조할 수 있었으며 이로부터 p형의 열전재료로써 향상된 열전 특성을 도출할 수 있었다.

### 4. 결론

SPS법을 이용하여 고온 열전재료로 응용 가능한 SiB6의 고밀도 소결체를 제조하였으며 이들 시편의 미세구조 및 열전 특성을 hot-press법으로 제조된 시편과 비교·평가하였다. SPS법으로 보다 저온에서 이론밀도에 가까운 치밀화된 시편을 얻을 수 있었으며 이들 시편의 구조적 특성 분석으로부터 내부에 적층결함을 갖는 결정립으로 구성된 균일한 미세구조를 관찰하였다. 이러한 미세구조적 특성으로부터, 전기 전도도의 뚜렷한 감소 없이 향상된 Seebeck 계수 값을 얻을 수 있었으며 고온영역에서 4배 이상 증가된 출력인자 값으로 SPS법에 의해 매우 우수한 열전 특성의 SiB6 소결체를 제조할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부·한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Uemura and I. Nishida, *Thermoelectric semiconductor and their application?* (Nikkan-kougyo Shinbunsha, Tokyo, 1985) 13.
- [ 2 ] N. Fuschillo, *Thermoelectric figure of merit?* pp. 31-46 in *Thermoelectric Materials and Devices*, ed., I.B. Cadoff (Reinhold Pub. Co. 1960).
- [ 3 ] W.J. Macklin and P.T. Moseley, *Use of oxides for thermoelectric refrigeration?* *Mater. Sci. & Eng. B* 7 (1990) 111.
- [ 4 ] C. Wood, D. Emin, R.S. Frigelson and I.D.R. Mackinnon, *Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol 97*, Ed. by D. Emin, T.L. Aselage and C. Wood (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987) 33.
- [ 5 ] L. Chen, T. Goto, M. Mukaida, M. Niino and T. Hirai, "Phase diagram and thermoelectric property of Si-B system ceramics?" *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy* 41 (1994) 1299.
- [ 6 ] J. Matsushita and S. Komarneni, *High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics?* *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1083.
- [ 7 ] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi and S. Sodeoka, *Thermoelectric properties of spark plasma sintered Ca<sub>2.75</sub>Gd<sub>0.25</sub>Co<sub>409</sub> ceramics?* *J. Appl. Phys.* 90[1] (2001) 462.
- [ 8 ] S.H. Shim, K. Niihara, K.H. Auh and K.B. Shim, *Crystallographic orientation of ZrB<sub>2</sub>-ZrC composites manufactured by the spark plasma sintering method?* *J. Microscopy* 205 (2002) 238.
- [ 9 ] X.G. Li, A. Chiba, M. Sato and S. Takahashi, *Strength and superconducting of Nb<sub>3</sub>Al prepared by spark plasma sintering?* *J. Alloys Comp.* 336 (2002) 232.
- [10] S.H. Risbud, J.R. Groza and M.J. Kim, *Clean grain boundaries in AlN ceramics densified without additives by a plasma-activated sintering process?* *Phil. Mag. B* 69 (1994) 525.
- [11] K. Kamei, K. Kusunoki, S. Munetoh, T. Ujihara and K. Nakajima, *EM studies on the initial stage of seeded solution growth of 6H-SiC using metal solvent?* *Mater. Sci. Forum* 457 (2003) 347.
- [12] T.L. Aselage, D. Emin, C. Wood, I.D.R. Mackinnon and I. Howard, *Novel refractory semiconductors?* *Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol 97*, Ed. by D. Emin, T.L. Aselage and C. Wood (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987) 27.
- [13] T. Goto, E. Ito, M. Mukaida and T. Hirai, *Microstructure and seebeck coefficient of SiC-B<sub>4</sub>C eutectic ceramics?* *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy* 41 (1994) 1304.
- [14] L. Chen, T. Goto, J. Li, E. Aoyagi and T. Hirai, *Microstructure and thermoelectric properties of arc-melted silicon borides?* *Proceedings of the 16th International Conference of Thermoelectrics (IEEE, New York, 1997)* 215.