

## Zr를 첨가한 p형 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 열전기적특성

류규성, 김정혁, 박수일

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>반도체재료는 1 000K의 높은 온도에서 리용할수 있는 열전기변환재료로서 독성이 없고 원가가 낮으며 화학적으로 매우 안정한것으로 하여 많이 연구되고있다.[1-4] 그러나 다른 열전기변환재료보다 열전성능지수가 작은것으로 하여 응용에서 제한을 받고있다.

현재 Co, Cr, Ni, Mn, Al, Cu 등을 비롯한 여러가지 원소들을 첨가하여 재료의 열전기적특성을 개선하기 위한 연구[5-7]가 광범히 진행되고있는데 Co와 Mn을 첨가한 n형, p형  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>재료도 1 000~2 000K의 높은 온도에서 열전성능이 낮은 부족점을 가지고있다.

우리는 높은 온도에서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>재료의 열전성능을 개선하기 위한 새로운 p형첨가제로 Zr를 선정하고 열전기적특성에 미치는 Zr의 영향을 평가하였다.

### 실험 방법

Zr(99.95%)와 Fe(99.9%), Si(98.3%)를 평량하여 섞은 다음 고주파유도로(《ZGJLO 01》4A,  $10^{-2}$ Pa, 1 600K, 1h)에서 진공용융하였다. 얻어진 p형모합금을 행성식분말분쇄기에서 크기가 1mm정도 되게 분쇄하였다. 합금분말을 형타에서 100MPa로 성형하고 1 173K에서 1h동안 진공소결하였다.

소결한 시편의 상 및 미세구조는 X선회절분석기(《SmartLab-Rigaku》)와 주사식전자현미경(《JSM-6610A》)으로 관측하였다.

비저항  $\rho$ 와 열기전력  $\alpha$ 는 진공속에서 직류4탐침법으로, 열전도도  $\kappa$ 는 열전도도측정장치[2]로 방온도부터 1 173K까지 반복측정하고 평균값처리하여 계산하였다.

열전재료의 성능지수  $Z$ 는 재료의 열기전력, 비저항, 출력계수  $P$ , 열전도도로부터 다음식으로 평가하였다.

$$Z = (\alpha^2 / \rho) / \kappa = P / \kappa$$

### 실험결과 및 분석

압착성형후 소결한 Fe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.06) 시편들의 X선회절도형으로부터 시편들이 대부분  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>상과 적은 량의 잔여  $\epsilon$ -FeSi<sub>2</sub>상으로 이루어져있다는것을 알수 있다.

또한 압착성형후 소결한 FeSi<sub>2</sub>과 Fe<sub>0.96</sub>Zr<sub>0.04</sub>Si<sub>2</sub>시편의 SEM사진으로부터 모든 시편들에 적은 량의 미세구멍들이 있다는것을 알수 있다. FeSi<sub>2</sub>에서는 작고 검은 일부 Si상들이  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>상에 배겨있으며 Fe<sub>0.94</sub>Zr<sub>0.06</sub>Si<sub>2</sub>에서는 고리모양의 ZrSi<sub>2</sub>상을 볼수 있다.

온도에 따르는 Fe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>의 열기전력변화는 그림 1과 같다.

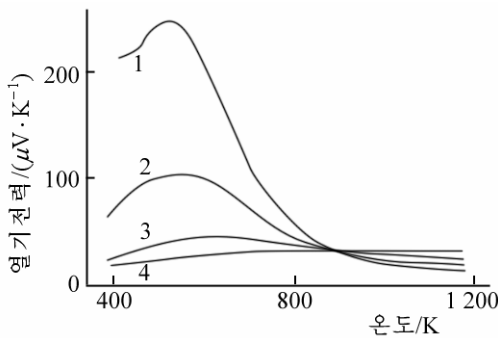


그림 1. 온도에 따르는  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 열기전력변화  
1-4는  $x$ 가 각각 0, 0.02, 0.04, 0.06인 경우

그림 1에서 보는바와 같이  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$  ( $x=0, 0.02, 0.04$ )의 열기전력은 800K이하에서 Zr량이 많아짐에 따라 현저하게 감소한다.  $\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$ 의 열기전력은 500K이하에서 약  $20\mu\text{V/K}$ 으로서 Zr를 첨가하지 않은 시편의 1/10정도이다. 그러나 900K이상에서는 반대로 Zr량이 많아지는데 따라 열기전력이 커지며 금속과 비슷한 온도의존성을 나타낸다.  $\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$ 의 열기전력은 1100K이상에서 Zr를 첨가하지 않은 시편보다 2배정도 더 크다.

온도에 따르는  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 비저항변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 비저항은  $\beta\text{-FeSi}_2$ 의 비저항보다 훨씬 작다. 그것은 Zr가  $\beta$ 상의 나르개농도를 증가시키기때문이라고 볼수 있다.

$x$ 가 0, 0.02, 0.04일 때 시편의 비저항은 온도가 높아짐에 따라 감소하지만  $x=0.06$ 일 때에는 금속과 비슷하게 온도가 높아짐에 따라 약간 증가한다.  $\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$ 의 비저항은  $20\mu\Omega\cdot\text{m}$  정도로서 일정한 값을 가진다.

온도에 따르는  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 출력결수변화는 그림 3과 같다.

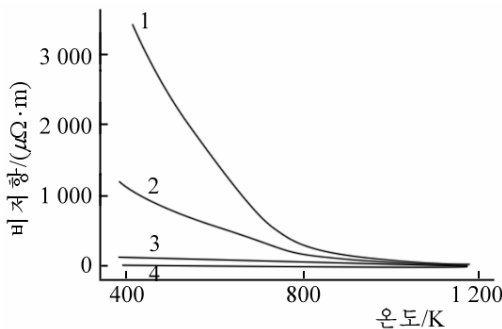


그림 2.  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 비저항변화  
1-4는  $x$ 가 각각 0, 0.02, 0.04, 0.06인 경우

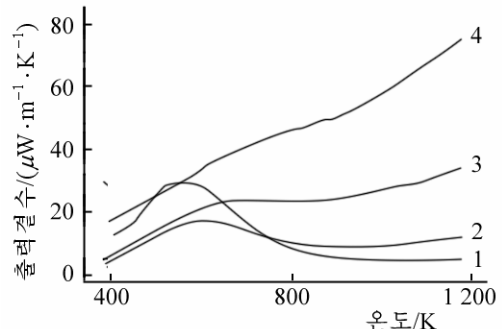


그림 3.  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 출력결수변화  
1-4는  $x$ 가 각각 0, 0.02, 0.04, 0.06인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 1100K이상에서  $\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$ 의 출력결수는  $70\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 이상이므로 Zr를 넣지 않은  $\text{FeSi}_2$ 보다 10배정도 더 크다. 이것은 높은 온도에서  $\beta\text{-FeSi}_2$ 의 열전기적특성을 개선하는데 Zr첨가가 매우 효과적이라는것을 보여준다.

온도에 따르는  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 열전도도변화와 성능지수변화는 각각 그림 4, 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이  $x=0, 0.02$ 인 시편의 성능지수는 650K에서 최대이며  $x$ 가 0.04, 0.06인 시편들에서는 온도가 높아짐에 따라 단조롭게 증가한다는것을 알수 있다.

$\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$ 시편의 성능지수최대값은 1064K에서  $0.67\cdot 10^{-5}/\text{K}$ 으로서 같은 온도에서 Zr를 넣지 않은 시편에 비하여 10배 더 크다. 이것은 Zr의 첨가로 하여 시편들의 비저항이 감소하고 열기전력이 증가하기때문이다.

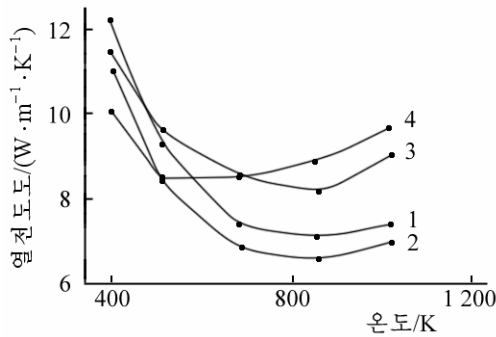


그림 4.  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 열전도도변화  
1-4는  $x$ 가 각각 0, 0.02, 0.04, 0.06인 경우

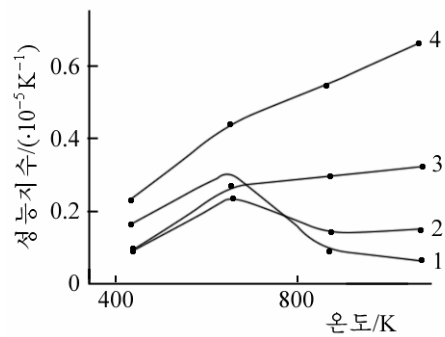


그림 5.  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ 의 성능지수변화  
1-4는  $x$ 가 각각 0, 0.02, 0.04, 0.06인 경우

### 맺는 말

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>에 Zr를 첨가하면 고온에서 열전기적특성이 개선된다.

$\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$ 의 열기전력은 온도가 높아짐에 따라 증가하며 비저항은  $20\mu\Omega\cdot\text{m}$ 정도로서 매우 작다. 또한 1 064K에서  $\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$ 의 성능지수는  $0.67\cdot 10^{-5}/\text{K}$ 이며 같은 온도에서 Zr를 넣지 않은 시편보다 10배 더 크다.

### 참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), **56**, 8, 91, 주체99(2010).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), **59**, 6, 83, 주체102(2013).
- [3] Naohiro Niizeki et al.; Materials Transactions, **50**, 7, 1586, 2009.
- [4] Yukuei Hsu et al.; Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 6, 3854, 2002.
- [5] A. G. Balogh et al.; Journal of Alloys and Compounds, **508**, 51, 2010.
- [6] Mikio Ito et al.; Journal of Alloys and Compounds, **350**, 296, 2003.
- [7] J. Desimoni et al.; Journal of Alloys and Compounds, **477**, 789, 2009.

주체105(2016)년 8월 5일 원고접수

## Thermoelectric Characteristics of the Zr-Doped p-Type $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

Ryu Kyu Song, Kim Jong Hyok and Pak Su Il

We made the Zr-doped p-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> sample and decided thermoelectric characteristics of sample such as thermoelectric power, specific resistivity, thermal conductivity and power factor at high temperature. The figure of merit for  $\text{Fe}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{Si}_2$  was  $0.67\cdot 10^{-5}/\text{K}$  at 1 064K, which was ten times larger than that obtained for the non-doped sample.

Key words:  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, Zr, thermoelectric power, specific resistivity, thermal conductivity