

## 기계적 합금화 공정을 이용하여 제조한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 가압소결체의 열전특성

김희정 · 오태성 · 현도빈\*

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과

\*한국과학기술연구원 금속공정연구센터

### Thermoelectric Properties of the Hot-pressed n-Type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ Alloy Prepared by Mechanical Alloying

Hee Jung Kim, Tae Sung Oh, and Dow Bin Hyun\*

Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791

\*Metals Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(1999년 10월 18일 받음, 2000년 2월 19일 최종수정본 받음)

**초 록** 기계적 합금화 공정을 이용하여 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 가압소결온도에 따른 열전특성을 분석하였다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체는 300°C에서 550°C 범위의 가압소결온도에 무관하게 n형 전도를 나타내었다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금 분말을 (50%  $\text{H}_2$ +50%  $\text{Ar}$ ) 분위기에서 환원처리시, 분말 표면의 산화층 제거 및 과잉 Te 공결자의 소멸에 기인한 전자 농도의 감소로 가압소결체의 Seebeck 계수가 양의 값으로 변화하였다. 450°C 이상의 온도에서 가압소결시 가압소결온도의 증가에 따라  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금의 성능지수가 증가하였으며, 550°C에서 가압소결시  $1.92 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 최대성능지수를 얻을 수 있었다.

**Abstract** Thermoelectric properties of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy, prepared by mechanical alloying and hot pressing, were investigated with the variation of the hot-pressing temperature ranging from 300°C to 550°C. Contrary to the p-type behavior of single crystal, the hot-pressed  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy exhibited n-type conduction without addition of donor dopant. When the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  powders were annealed in (50%  $\text{H}_2$ +50%  $\text{Ar}$ ) atmosphere, the hot-pressed specimens exhibited a positive Seebeck coefficient due to the reduction of the electron concentration by removal of the oxide layer on the powder surface and annealing-out of the excess Te vacancies. Figure-of-merit of the hot-pressed  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy was improved by hot pressing at temperatures above 450°C, and the maximum value of  $1.92 \times 10^{-3}/\text{K}$  was obtained for the specimen hot-pressed at 550°C.

**Key words** : Hot pressing, mechanical alloying, electrical properties, Thermoelectric effects

### 1. 서 론

최근 전자부품의 소형화, 고출력화에 따른 국부냉각의 필요성이 증대됨에 따라 고성능 열전재료와 이를 이용한 응용제품의 개발이 크게 주목을 받고 있다. Peltier 효과를 이용하는 전자냉각소자는 열응답 감도가 좋고 선택적 냉각이 가능하며, 무소음, 무진동으로 구조가 간단하여 유지·관리가 용이하다는 장점이 있다. 이에 따라 최근 컴퓨터의 IC 칩, CCD 촬상소자, 레이저 diode, 적외선 검출소자 등과 같은 전자부품의 국부냉각 뿐만 아니라 자동차용 냉온장고, 가정용 냉정수기 등에 전자냉각소자가 다양하게 실용화되고 있다.<sup>1,2)</sup> 또한 환경 보호를 위해 CFC의 사용이 규제됨에 따라 냉매의 사용없이 냉각이 가능한 열전재료를 이용한 자동차나 가정용 에어컨 및 냉장고 등의 각종 냉방시스템의 개발도 큰 주목을 받고 있다.

전자냉각소자용 p형 열전재료로는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 를 고

용시킨  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  합금이 사용되고 있으며, n형으로는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 를 고용시킨  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  합금이 사용되고 있다.<sup>1~4)</sup>  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 단결정 재료는 성능지수는 우수하나, c축에 수직인 벽개면을 따라 균열이 쉽게 전파되는 기계적 취약성 때문에 소자 가공시 수율 저하가 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다.<sup>4~9)</sup> 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 최근 다결정 열전재료의 제조공정에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 그 일환으로 기계적 합금화 공정과 가압소결법을 이용한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 열전소자의 제조공정이 연구되고 있다.<sup>4~9)</sup> 원료금속이 고 에너지 볼-밀 내에서의 연쇄적인 파괴와 압접에 의해 합금분말로 변화되는 기계적 합금화 공정은 상온공정으로, 이를 사용하여 다결정 열전재료를 제조시 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 “용해/분쇄법”과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 n형  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  다결정 열전재료를 개발하기 위한 연구의 일환으로, 기계적 합금화 공정을 사용하

여  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 제조하여 300~550°C 온도 범위에서 가압소결 후, 가압소결온도에 따른 n형  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 열전특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

크기 1~5mm, 순도 99.99% 이상의 Bi, Te와 Se granule을 아세톤, 증류수의 순서로 초음파 세척하고 Bi는 10% 질산 수용액, Te와 Se는 10% 염산 수용액에서 각기 초음파 세척하여 표면 산화층을 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 원료 granule들을  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  조성에 맞게 칭량하여, 불과 원료의 무게비 5:1로 강구와 함께 공기상 vial에 장입하였다. 이때 vial 내의 분위기는 기계적 합금화 공정 중에 원료의 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기로 유지하였으며, Spex mill을 사용하여 3시간 바이브로 밀링하였다. X-선 회절분석으로 바이브로 밀링한 분말의 결정상을 분석하여 기계적 합금화의 완료를 확인하였다.

기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 상온에서 325MPa의 압력으로 냉간압축하여 5×5×10 (mm) 크기의 성형체를 제조 후, 흑연 몰드내에 장입하고 10<sup>-5</sup> torr의 진공중에서 300~550°C의 온도로 30분간 유지하여 가압소결하였다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 밀도를 Archimedes법으로 측정하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 파단면의 미세구조를 관찰하였다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 Seebeck 계수 ( $\alpha$ ), 전기비저항 ( $\rho$ ) 및 열전도도 ( $\kappa$ )를 상온에서 측정하였다. Seebeck 계수는 공기중에서 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차  $\Delta T$ 를 10°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차  $\Delta V$ 를 측정하여  $\alpha = \Delta V / \Delta T$ 의 관계를 이용하여 구하였다. 전기비저항과 열전도도는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였으며,<sup>11)</sup> 이때 대류에 의한 열전도를 최소화하기 위하여 측정장치의 내부를 10<sup>-5</sup> torr의 진공분위기로 유지하였다. Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도의 측정값으로부터  $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 관계식을 이용하여 성능지수 Z를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi, Te 및 Se를  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  조성으로 혼합한 분말 및 이를 3시간 동안 기계적 합금화한 분말의 X-선 회절패턴을 그림 1에 나타내었다. 불과 원료의 무게비 5:1로 3시간 바이브로 밀링함에 따라 Bi와 Te의 회절피크가 사라지고  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말의 회절피크만이 관찰되어 기계적 합금화가 완료되었음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용한 Se granule은 비정질이었으며, 이에 따라 기계적 합금화 전의 혼합분말에서도 Se 회절피크는 관찰되지 않았다. 기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 300~550°C에서 가압소결한 시편들은 모두 그림 1(b)와 동일한 X-선 회절패턴을 나타내어, 가압소결체가  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  단일상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

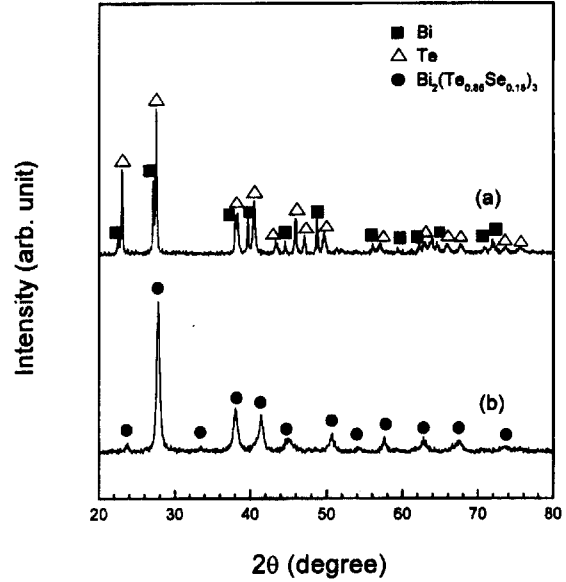


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the powders (a) as mixed for the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  composition, and (b) mechanically alloyed for 3 hours.

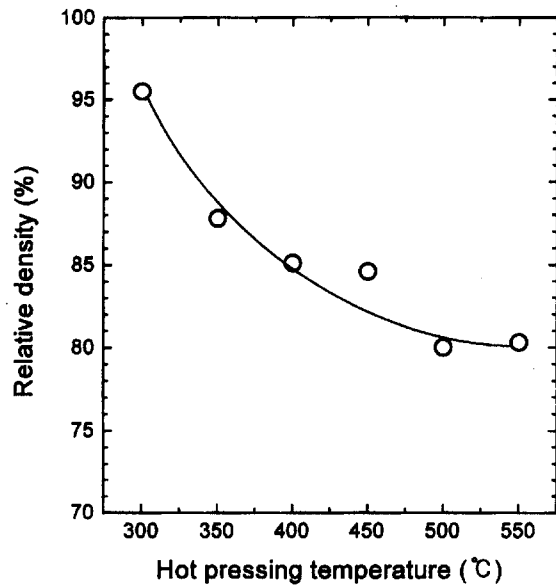


Fig. 2. Relative density of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy as a function of the hot pressing temperature.

가압소결온도에 따른  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 상대밀도를 그림 2에 나타내었다. 가압소결온도가 증가함에 따라 가압소결체의 밀도가 감소하였으며, 이는 휘발성 성분을 함유하고 있는 재료의 소결시 일반적으로 보고<sup>12)</sup>되고 있는 것과 같이  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 의 가압소결중 증기압이 높은 Te과 Se의 휘발<sup>13~14)</sup>에 의한 무게 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 파단면에서 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 300°C에서 가압소결한 시편에서도 관찰구조의 결정립으로 이루어져 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 가압소결온도가 증가

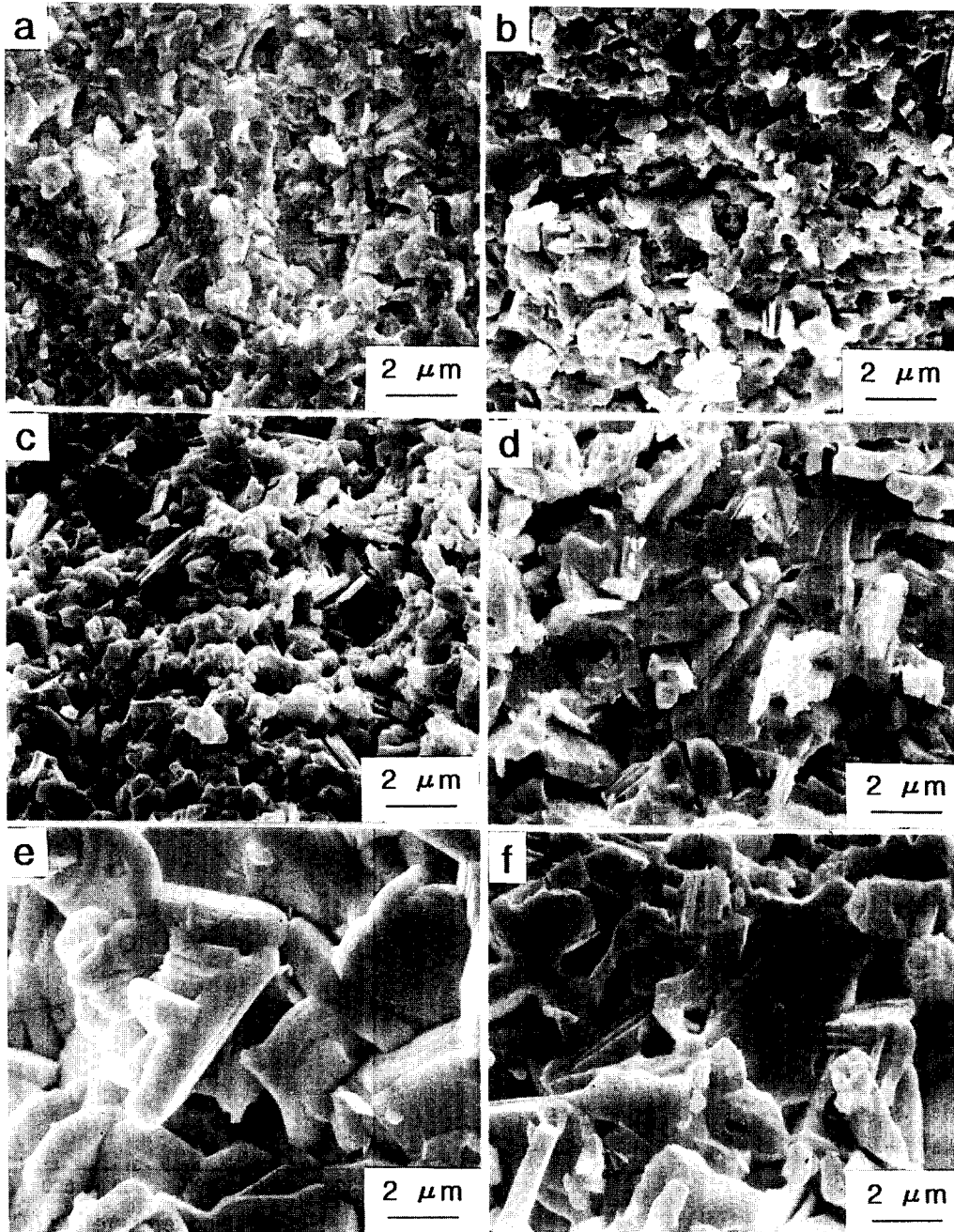


Fig. 3. SEM micrographs on the fracture surfaces of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy hot pressed at (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C, and (f) 550°C.

함에 따라 결정립이 조대화되었다. 육방구조의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 합금은  $c$ 축에 평행하게  $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$ 의 배열을 갖는 층상구조를 지니고 있다.  $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi}$ 는 공유결합과 이온결합의 혼합결합을 이루며,  $\text{Te}^{(2)}\text{-Bi}$ 는 순수한 공유결합을 하며  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 은 Van der Waals 결합을 이루고 있다.<sup>15)</sup> 따라서 가장 약한 결합력을 갖는  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 이 용이하게 끊어짐에 따라  $c$ 축에 수직인 방향으로 벽개면이 형성된다.<sup>15)</sup> 또한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 합금은  $c$ 축에 수직인 방향으로의 열전도도가 평행한 방향에 비해 4배 가량 높은 이방성을 나타내기 때문에,  $c$ 축에 수직인 방향으로 결정이 우선성장된다.<sup>2)</sup> 따라서  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체를 이루고 있는 판상 구

조의 결정립은 판상에 수직인 방향이  $c$ 축 방향임을 알 수 있으며, 판상에 형성된 벽개면을 관찰할 수 있었다. 용해후  $\sim 100\mu\text{m}$  크기로 분쇄한 분말을 사용하여 제조한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 다결정 가압소결체에서는 결정립들의  $c$ 축이 가압방향으로 우선배향된다고 보고되었다.<sup>3,16)</sup> 그러나, 본 연구에서 기계적 합금화한 분말로 제조한 가압소결체에서는 판상구조의 결정립들이 무질서하게 배열되어 있었다. 또한 가압방향에 수직인 면과 평행한 면에 대한 X-선 회절분석 결과, 차이를 관찰할 수 없어 가압방향으로의  $c$ 축 우선배향성을 나타내지 않는 것으로 판단되었다.

가압소결온도에 따른  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 의 Seebeck 계수

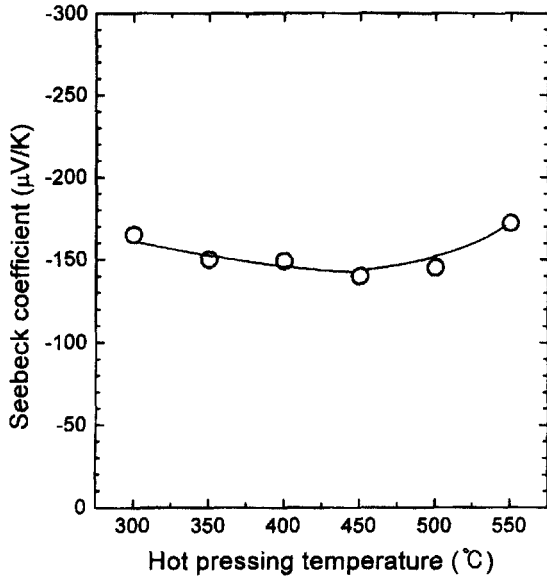


Fig. 4. Seebeck coefficient of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy as a function of the hot pressing temperature.

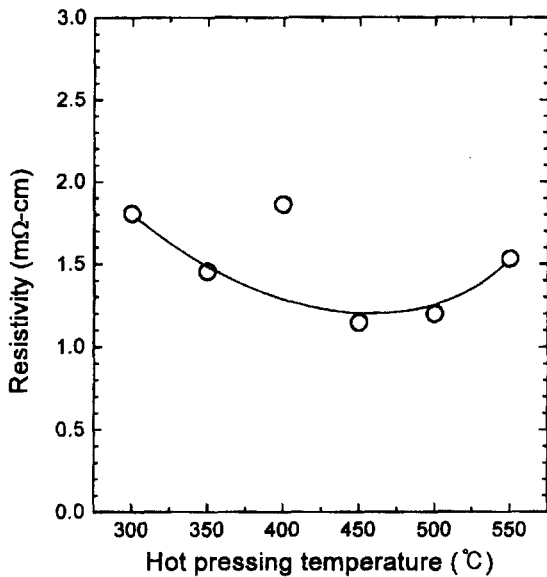


Fig. 5. Electrical resistivity of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy as a function of the hot pressing temperature.

와 전기비저항을 각기 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 300 ~ 450°C 온도 범위에서 가압소결시에는 가압소결온도의 증가에 따라  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하였으나 그 이상의 온도에서 가압소결 시에는 다시 증가하는 경향을 나타내었다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  단결정에서는 donor dopant를 첨가하지 않은 경우 ~30%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 까지의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -rich 조성 영역에서 p형 전도를 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>2,15)</sup> 그러나 기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체에서는 그림 5와 같이 소결온도에 무관하게 Seebeck 계수가 음의 값을 나타내어 n형 반도체임을 알 수 있었다. 기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체가 donor dopant를 첨가하지

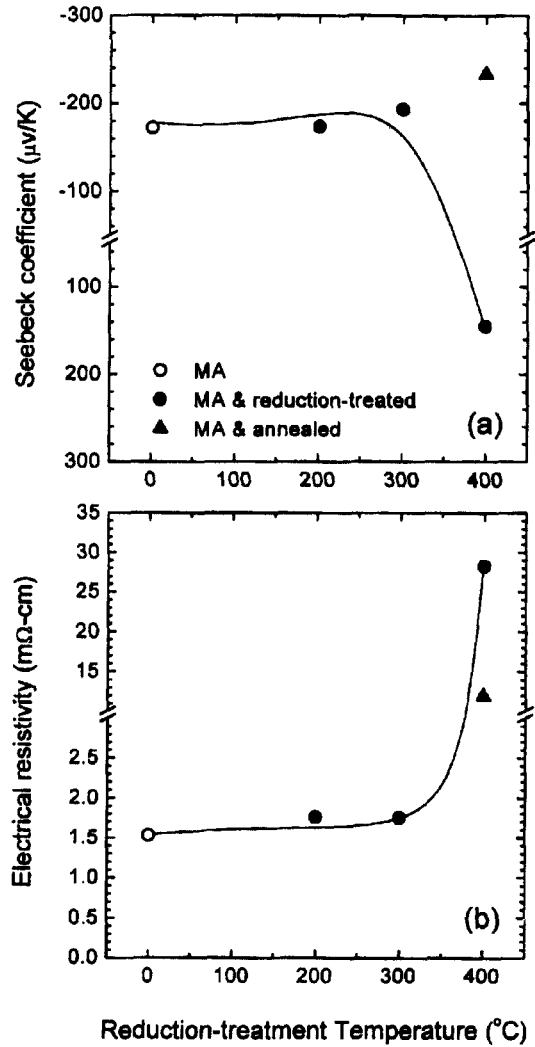


Fig. 6. (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy, hot-pressed at 550°C, as a function of the reduction-treatment temperature of the mechanically alloyed powder.

않았음에도 불구하고 단결정과는 달리 n형 전도를 나타내는 이유는 anti-structure 결함 형성의 억제에 기인한 정공 농도의 감소와 더불어 분말공정 중에 발생한 분말의 표면산화와 과잉 Te 공격자의 형성에 의한 전자 농도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 합금을 단결정으로 제조하는 경우에는 용해공정 중에 증기압이 높은 Te의 휘발이 발생하며, Bi가 Te의 빈자리를 차지하는 anti-structure 결함이 형성되므로 식 1과 같이 정공이 형성되어 p형 전도를 나타낸다.<sup>14)</sup>

$$\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 2\text{Bi}_{\text{Te}}' + \text{V}_{\text{Te}}'' + 2\text{V}_{\text{Bi}}'' + 3/2 \text{Te}_{2(\text{g})} + 2\text{h}^{\cdot} \quad (1)$$

그러나, 기계적 합금화로 제조한 합금분말에서는 용해공정이 수반되지 않으므로 Te 휘발에 기인한 anti-structure 결함 농도, 즉 정공 농도가 단결정에 비해 훨씬 낮을 수 있다. 이와 더불어 기계적 합금화로 합금분말을 제조시 분말의 표면 산화가 용이하게 발생하며,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 고용체 합금

에서 격자내에 존재하는 산소는 donor dopant로 작용하는 것으로 보고되고 있다.<sup>17~18)</sup> 또한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 합금은 분쇄 등의 기계적 변형시 나선 전위들의 상호 교차에 의해 Bi 공격자 보다 더 많은 Te 공격자가 형성되며, Te 공격자는 donor로 작용한다고 보고되고 있다.<sup>17)</sup>

합금분말의 표면 산화와 기계적 변형이 열전특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 (50%  $\text{H}_2$ +50% Ar) 분위기 중에서 200~400°C의 온도로 24시간 열처리 후 550°C에서 30분간 가압소결하였다. 또한 합금분말의 표면 산화층을 제거하지 않고 분말공정중 형성된 과잉 Te 공격자만을 소멸시킬 목적으로,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 100% Ar 분위기 중에서 400°C로 24시간 유지 후 550°C에서 30분간 가압소결하였다. 그림 6(a)와 (b)에 합금분말의 환원처리 온도에 따른  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항을 각기 나타내었다. (50%  $\text{H}_2$ +50% Ar) 분위기에서 300°C까지의 온도로 합금분말을 환원처리시에는  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 약간 증가하는 경향을 나타내었으나, 400°C에서 열처리함에 따라 가압소결체가 p형으로 천이되어 양의 Seebeck 계수를 나타내었으며 전기비저항이 28mΩ-cm로 크게 증가하였다. 이에 비해 100% Ar 분위기에서 400°C의 온도로 합금분말을 열처리시에는 가압소결체의 전기비저항이 11.5mΩ-cm으로 증가하였으나, 아직 음의 Seebeck 계수를 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 합금분말을 100% Ar 분위기 중에서 400°C로 열처리시에는 과잉 Te 공격자의 소멸에 의한 전자 농도의 감소만이 발생하여 가압소결체의 전기비저항이 증가하였으나, (50%  $\text{H}_2$ +50% Ar) 분위기 중에서 400°C로 열처리시에는 과잉 Te 공격자의 소멸 뿐만 아니라 분말 표면의 산화층 제거에 의해 전자 농도가 더욱 감소되어 가압소결체가 단결정에서와 같이 p형으로 천이되었다고 판단할 수 있다. 즉, 기계적 합금화 공정중에 발생한 합금분말 표면의 산화와 과잉 Te 공격자의 형성이 모두 가압소결체의 전자 농도를 증가시키는데 기여한다고 판단할 수 있다.

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 (50% Ar+50%  $\text{H}_2$ ) 분위기 중에서 환원처리후 550°C에서 가압소결시, 환원처리 온도에 따른 가압소결체의 SEM 미세구조를 그림 7에 나타내었다. 합금분말의 환원처리 온도가 증가함에 따라 가압소결체의 결정립이 미세화되었으며, 이는 합금분말내에 형성된 과잉 Te 공격자 농도와 관련된 것으로 판단된다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말의 환원처리시 기계적 합금화 공정중에 형성된 과잉 Te 공격자의 소멸이 발생하며, 환원처리 온도가 증가함에 따라 과잉 Te 공격자의 소멸이 용이하게 발생할 수 있다. 따라서 환원처리한 분말을 가압소결시 과잉 Te 공격자 농도의 감소에 따른 원자들의 확산속도 저하로 결정립 성장이 억제되는 것으로 판단된다.

그림 5와 같이, 450°C까지의 가압소결온도에서는  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 전기비저항이 가압소결온도의 증가에 따라 감소하였으며, 이는 소결이 진행됨에 따

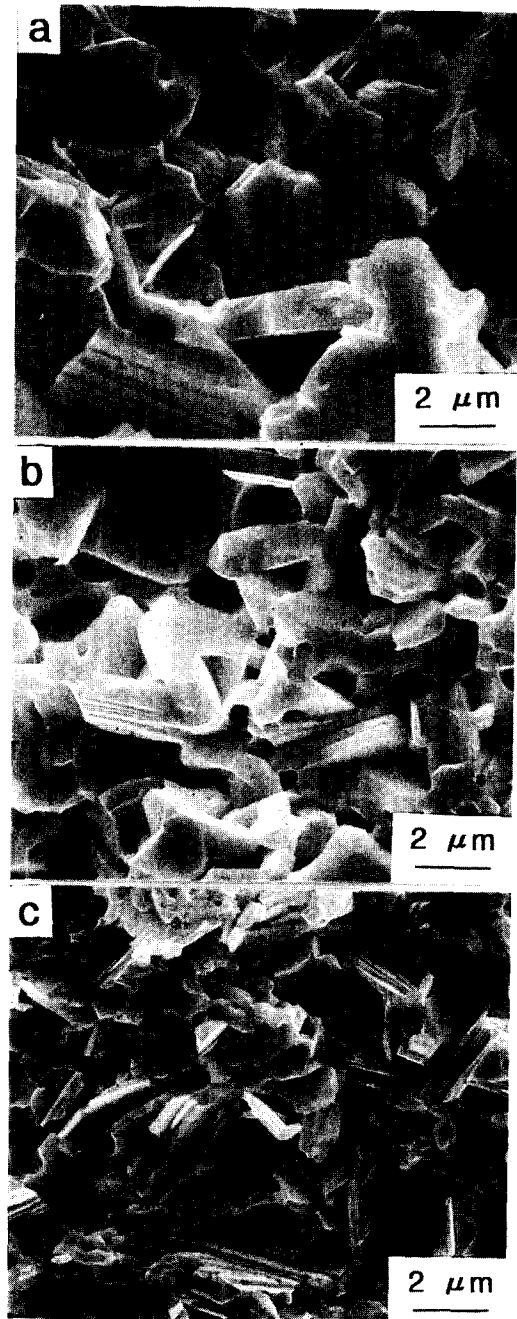


Fig. 7. SEM micrographs on the fracture surfaces of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy, hot pressed at 550°C, with reduction treatment of the powder at (a) 200°C, (b) 300°C, and (c) 400°C.

라 결정립이 성장하므로써 n형 전도체인 전자의 이동에 대한 입계 산란이 감소하는데 기인하는 것으로 판단된다. 450°C 이상의 온도에서 가압소결시에는 가압소결온도가 증가함에 따라 전기비저항이 증가하였으며, 이는 가압소결 온도가 증가할수록 기계적 합금화 공정중에 합금분말내에 형성된 과잉 Te 공격자의 소멸이 용이하게 발생하여 n형 전도체인 전자 농도가 감소하는데 따른 것으로 판단된다. 그림 4와 그림 5의 비교에서와 같이, Seebeck 계수의 변화는 전기비저항의 변화와 비례관계를 나타내었으며, 이로부터 기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체는

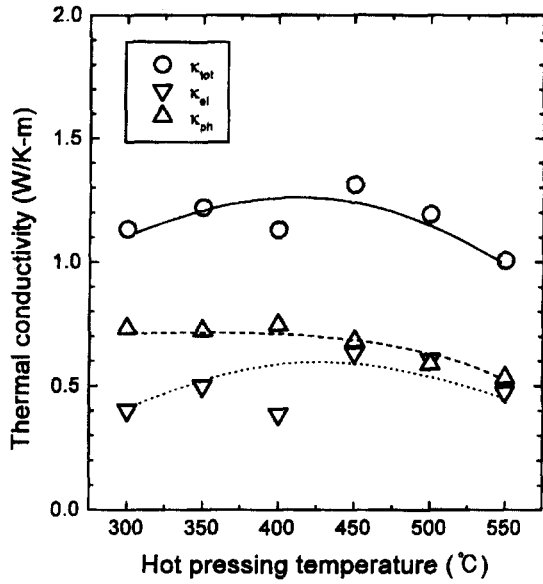


Fig. 8. Thermal conductivity of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy as a function of the hot pressing temperature.

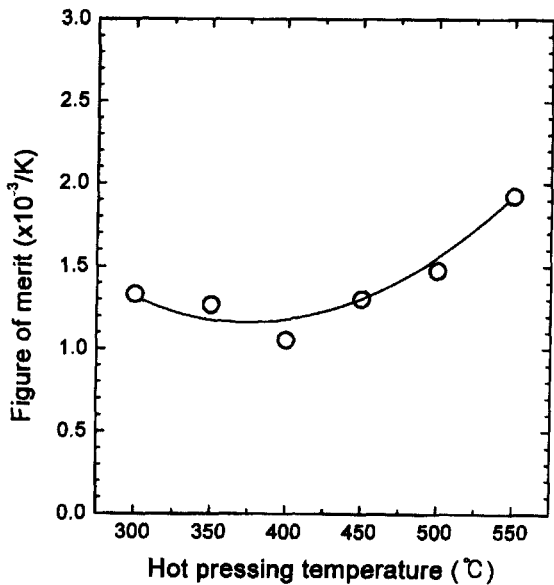


Fig. 9. Figure-of-merit of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  alloy as a function of the hot pressing temperature.

300~550°C 범위의 가압소결온도에 무관하게 상온에서 extrinsic 전도를 나타내는 것을 알 수 있다.

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 열전도도를 그림 8에 나타내었다. extrinsic 전도 영역에서 총열전도도  $\kappa_{tot}$ 은 격자 진동에 의한 성분인  $\kappa_{ph}$ 과 전하 이동에 의한 성분인  $\kappa_{el}$ 의 합으로 표현할 수 있다.<sup>2)</sup> 가압소결온도가 증가함에 따라  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 격자열전도도  $\kappa_{ph}$ 이 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 가압소결온도의 증가에 따른 소결밀도의 감소 (그림 2)에 기인하는 것으로 판단된다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 총 열전도도  $\kappa_{tot}$ 은 전기비저항에 따른  $\kappa_{el}$ 의 변화에 기인하여 전기비저항과 반비례의

관계를 나타내었다.

Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정값으로부터  $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 관계를 이용하여 구한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 성능지수를 그림 9에 나타내었다. 300°C에서 가압소결한 시편은  $1.32 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내었으며, 450°C 이상에서 가압소결시 Seebeck 계수의 증가와 열전도도의 감소로 성능지수가 증가하여 550°C에서 가압소결한 시편은  $1.92 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었다. n형  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  단결정에서는 전하 농도를 최적화하여 성능지수를 향상시키기 위해 donor dopant를 첨가하며,  $\text{HgBr}_2$ 를 doping한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  단결정에서는  $\sim 2.8 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수가 보고되었다.<sup>19-20)</sup> 본 연구에서는 기계적 합금화 공정으로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 550°C에서 가압소결함으로써,  $\text{HgBr}_2$ 가 doping된  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  단결정보다는 낮으나  $\text{HgBr}_2$ 를 첨가하여 용해/분쇄법으로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  가압소결체에서 보고<sup>21, 22)</sup>된  $1.6 \sim 2.2 \times 10^{-3}/K$ 과 대등한 성능지수를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

1) 기계적 합금화 공정으로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체에서는 anti-structure 결함 형성의 억제에 기인한 정공 농도의 감소와 더불어 기계적 합금화 공정중에 발생한 분말의 표면산화와 과잉 Te 공격자의 형성에 의한 전자 농도의 증가에 기인하여 단결정과 달리 n형 전도를 나타내었다.

2) 기계적 합금화 공정으로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 (50%  $\text{H}_2$ +50% Ar) 분위기 중에서 400°C로 환원처리하여 가압소결시, 분말 표면의 산화층 제거와 과잉 Te 공격자의 소멸에 의해 전자 농도가 감소되어 가압소결체가 p형으로 천이되었다.

3) 기계적 합금화 공정으로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 300°C에서 가압소결한 시편은  $1.32 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내었으며, 450°C 이상에서 가압소결시 Seebeck 계수의 증가와 열전도도의 감소에 기인하여 성능지수가 증가하여 550°C에서 가압소결한 시편은  $1.92 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 선도기술개발사업으로 써모텍의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. D.M. Rowe. *CRC handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Inc., Boca Raton, p. 605 (1995).
2. W.M. Yim and F.D. Rosi, *J. Solid State Electronics*, **15**, 1121 (1972).
3. I.J. Ohsugi, T. Kojima and I.A. Nishida, *J. Appl. Phys.*, **68**, 5692 (1990).
4. K. Hasezaki, M. Nishimura, M. Umata, H. Tsukuda

- and M. Araaoka, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 307 (1993).
5. O.Sh. Gogishvili, I.P. Lavrinenko, S.P. Lalykin, T. M. Melashvili and L.D. Rogovoy, *Proc. 11th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 271 (1992).
  6. F. Fukuda, A. Onodera and H. Haga, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 24 (1993).
  7. B.Y. Jung, S.E. Nam, D.B. Hyun, J.D. Shim and T. S. Oh, *J. Kor. Inst. Metals & Mater.*, **35**, 153 (1997).
  8. H.J. Kim, J.S. Choi, D.B. Hyun and T.S. Oh, *J. Kor. Inst. Metals & Mater.*, **35**, 223 (1997).
  9. A. Yanagitani, S. Nishikawa, Y. Kawai, S. Hayashimoto, N. Itoh and T. Kataoka, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 281 (1993).
  10. B.A. Cook, B.J. Beaudry, J.L. Harringa, and W. J. Barnett, *Proc. 9th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 234 (1990).
  11. T.C. Harman, J.H. Cahn, and M.J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1351 (1959).
  12. K. Okazaki, *Ceramic Engineering for Dielectrics* (4th. Ed.), Gakken-sha, Tokyo, p.154 (1992).
  13. G.R. Miller and C.-Y. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 173 (1965).
  14. J. Horak, K. Cermak, and L. Koudelka, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 805 (1986).
  15. M.R. LaChance and E.E. Gardner, *Adv. Energy Conversion*, **1**, 133 (1961).
  16. I.J. Ohsugi, T. Kojima, H. Kaibe, and I. Nishida, *Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 32 (1989).
  17. J.M. Schultz, J.P. McHugh, and W.A. Tiller, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2443 (1962).
  18. D.M. Gelfgat and Z.M. Dashevskii, *Inorg. Mater.*, **19**, 1172 (1984).
  19. H. Kaibe, M. Sakabe, I.J. Ohsugi, and I. Nishida, *Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, 195 (1989).
  20. G.T. Alekseeva, M.V. Verdernikov, P.P. Konstantinov, V.A. Kutasov, and L.V. Luk'yanova, *Proc. 14th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 73 (1995).
  21. H. Imaizumi, H. Yamaguchi, H. Kaibe, and I. Nishida, *Proc. 7th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, 141 (1988).
  22. K. Nakamura, K. Morikawa, H. Owada, K. Miura, K. Ogawa, and I. Nishida, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 110 (1993).