

0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 열처리 시간에 따른 열전특성

이선경 · 오태성 · 현도빈*

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과

*한국과학기술연구원 금속공정연구센터

Thermoelectric Properties of the 0.05wt% SbI₃-Doped n-Type Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ Alloy with Variation of the Annealing Time

Sun Kyong Lee, 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

(2000년 1월 6일 받음, 2000년 2월 19일 최종수정본 받음)

초 록 0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 합금분말을 용해/분쇄법으로 제조하여 가압소결 후, 36시간까지의 열처리 시간에 따른 열전특성의 변화 거동을 분석하였다. 열처리 시간이 증가함에 따라 0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 전자 농도가 감소하였다. 0.05wt% SbI₃를 첨가한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체는 $2.1 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내었으며 500°C에서 3시간 열처리시 $2.35 \times 10^{-3}/K$ 로 성능지수가 향상되었으나, 12시간 이상 열처리시에는 전기비저항의 증가에 기인하여 성능지수의 현저한 감소가 발생하였다.

Abstract Thermoelectric properties of the 0.05wt% SbI₃-doped n-type Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ alloy, prepared by melting/grinding and hot pressing, were investigated with variation of the annealing time up to 36 hours. The electron concentration of the 0.05wt% SbI₃-doped n-type Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ alloy decreased with increasing the annealing time. The figure-of-merit of the 0.05wt% SbI₃-doped n-type Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ alloy was improved from $2.1 \times 10^{-3}/K$ to $2.35 \times 10^{-3}/K$ by annealing at 500°C for 3 hours. When annealed longer than 12 hours, however, the figure-of-merit decreased substantially due to the increase of the electrical resistivity.

Key words : Thermoelectric effects, electrical properties, hot pressing, annealing

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.^{1,2)} 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.

전자냉각모듈의 제조에는 p형 및 n형 Bi₂Te₃계 단결정이 주로 사용되고 있다. 그러나, Bi₂Te₃계 단결정은 성능지수

는 우수하나, c축에 수직인 벽개면을 따라 균열이 쉽게 전파되는 기계적 취약성 때문에 소자 가공시 수율 저하가 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이에 따라 최근 단결정에 비해 기계적 강도가 우수한 Bi₂Te₃계 다결정 열전재료의 제조공정 및 열전특성 향상에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{3~9)} 전자냉각모듈의 성능은 모듈을 구성하고 있는 p형 (Bi,Sb)₂Te₃ 및 n형 Bi₂(Te,Se)₃ 열전재료의 성능지수에 의해 결정되므로, $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 로 표현되는 성능지수를 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어져 왔다.^{2~9)} Bi₂Te₃계 열전재료의 경우에는 성능지수를 향상시키기 위한 일환으로 격자 열전도도를 감소시키기 위해 Bi₂Te₃를 Sb₂Te₃ 및 Bi₂Se₃ 등과 고용체화한 다원계 합금이 사용되고 있으며, 도펀트 첨가량이나 공정변수를 조절함으로써 전하 농도를 최적화하고 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 합금분말을 용해/분쇄법으로 제조하여 가압소결 후, 열처리 시간에 따른 열전특성의 변화 거동을 분석하였다.

2. 실험 방법

0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 합금분말을 제조하기 위해, Bi, Te, Se granule들을 40g 잉곳을 만들 수 있도록 조성에 맞게 칭량하고 donor 도펀트로써 0.05wt% SbI_3 를 첨가하여 석영관에 장입 후, 석영관을 10^{-5} torr의 진공상태를 유지하면서 진공봉접하였다. 이때 용융금속과 석영관 사이의 반응을 방지하기 위해 석영관의 내벽에 아세톤을 얇게 문힌 후, 외부를 산소-아세틸렌 토치로 가열함으로써 석영관의 내벽에 탄소 코팅층을 형성시켰다. Bi, Te, Se가 봉입된 석영관을 rocking furnace에 장입하여 700°C 에서 2시간 동안 교반하며 균질용해 후, 상온으로 급냉하였다. 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 잉곳을 알루미늄 유발에서 분쇄하여 38~90 μm 크기의 합금분말을 제조하였다. 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 합금분말을 425MPa의 압력으로 냉간압축하여 $5 \times 5 \times 10$ (mm) 크기의 성형체를 제조 후, 진공분위기 중에서 550°C 의 온도로 30분간 유지하여 가압소결하였다. 이와 같이 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체를 진공중에서 500°C 의 온도로 36시간 범위에서 유지하여 열처리하였다.

0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 상대밀도를 Archimedes법으로 측정하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 파단면의 미세구조를 관찰하였다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 Seebeck 계수 (α), 전기비저항 (ρ) 및 열전도도 (κ)를 상온에서 측정하였다. Seebeck 계수는 공기중에서 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차 ΔT 를 10°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차 ΔV 를 측정하여 $\alpha = \Delta V / \Delta T$ 의 관계를 이용하여 구하였다. 전기비저항과 열전도도는 Harman 법을 이용한 Z-meter로 측정하였으며,¹¹⁾ 이때 대류에 의한 열전도를 최소화하기 위하여 측정장치의 내부를 10^{-5} torr의 진공분위기로 유지하였다. Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도의 측정값으로부터 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 관계식을 이용하여 성능지수를 평가하였다. Hall 측정법을 이용하여 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체에 100mA의 직류전류와 3000 gauss의 자기장을 가하면서 전하 농도와 이동도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 열처리 시간에 따른 상대밀도를 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 가압소결체의 상대밀도가 증가하여 9시간 열처리시 99%의 최대값을 나타내었으나, 열처리 시간이 그 이상으로 증가함에 따라 상대밀도의 감소가 발생하였다. 그림 2에 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 파단면에서 관찰한 SEM 미세구조를 나타내었다. 그림 2(e) ~ (f)에서와 같이 12시간 이상 열처리한 시편에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 보다 많은 기공들이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 조성내에 함유되어 있는 증기압이 높은 Te

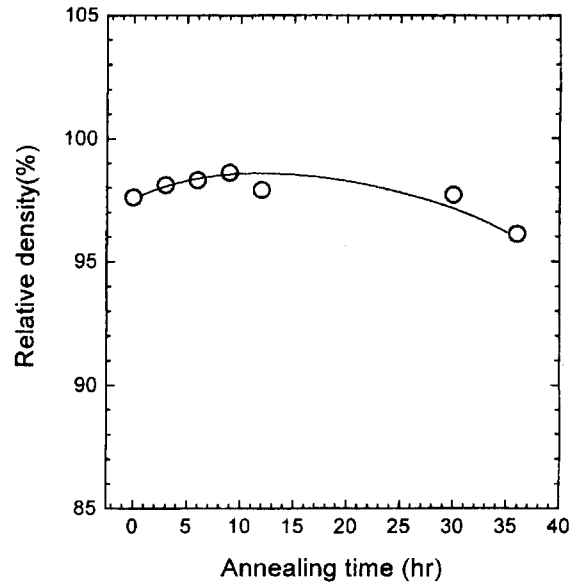


Fig. 1. Relative density of the 0.05 wt% SbI_3 -doped $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ alloy as a function of the annealing time at 500°C .

및 Se의 휘발에 기인하는 것으로 판단되며, 12시간 이상 열처리시 이와 같은 기공들의 증가에 의해 그림 1과 같이 가압소결체의 상대밀도가 감소하는 것으로 판단된다.

0.05wt% SbI_3 를 첨가한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 열처리 시간에 따른 전하 농도를 상온에서 측정하여 그림 3에 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 전하 농도의 감소가 발생하였으며, 이는 분말제조공정 중에 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 합금분말 내에 형성된 과잉 Te 공격자중 가압소결시 소멸되지 못하고 잔류하던 과잉 Te 공격자들의 소멸 및 antistructure 결함 형성에 따른 정공의 발생에 기인하는 것으로 판단된다.^{12,13)} 본 연구에서는 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 38~90 μm 크기의 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 합금분말을 잉곳을 분쇄하여 제조하였으며, 이와 같은 분말제조공정시 합금분말에 소성변형이 발생한다. Bi_2Te_3 계 합금은 소성변형시 Bi 공격자보다 더 많은 Te 공격자들이 형성되며, Bi_2Te_3 계 합금에서 Te 공격자들은 donor로 작용하는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 이와 같이 분말제조공정 중에 발생한 과잉 Te 공격자들의 일부는 550°C 에서 30분간 가압소결중에 소멸되나, 일부는 소멸되지 못하고 가압소결체 내에 잔존하게 되며 가압소결체를 500°C 에서 열처리시 소멸됨으로써 열처리 시간의 증가에 따라 전자 농도가 감소하는 것으로 판단된다.

p형 $(\text{Bi,Sb}_2)\text{Te}_3$ 계 단결정에서는 Te 휘발에 의해 형성된 Te 빈자리를 Bi와 Sb가 차지하는 antistructure 결함인 Bi_{Te} 및 Sb_{Te} 의 발생에 의해 정공이 형성된다고 보고되고 있다.^{2,14)} 따라서 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체에서 그림 3에 나타난 열처리 시간에 따른 전자 농도 감소의 일부는 Te 휘발에 따른 Bi_{Te} 의 발생에 의해 형성된 정공들이 전자를 보상하는데 기인한다고 생각할 수 있다. 고온에서 Te의 휘발만이 발생하는 $(\text{Bi,Sb}_2)\text{Te}_3$ 계 합금과는 달리 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 계 합금의 경우

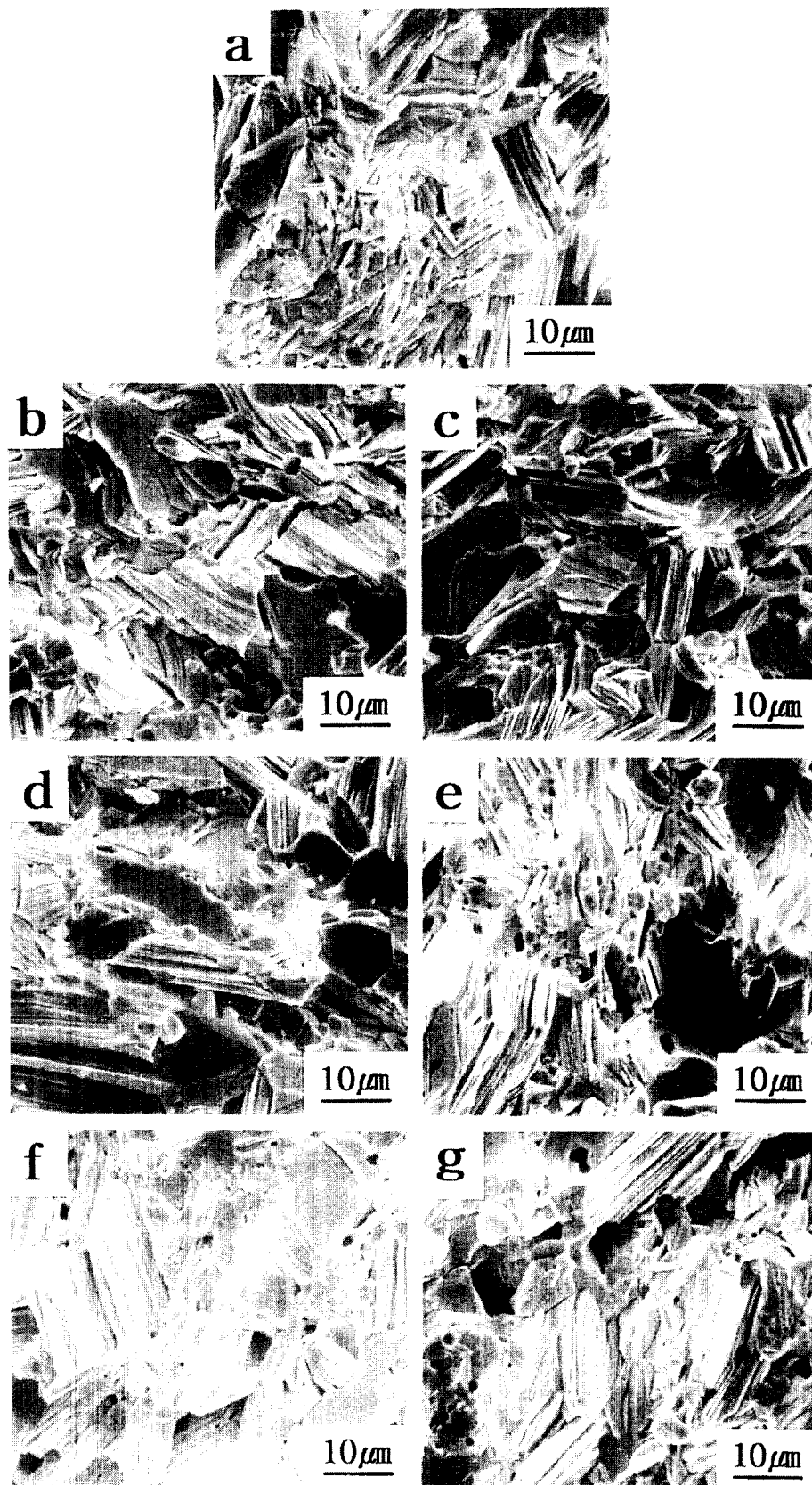


Fig. 2. Scanning electron micrographs observed on the fracture surface of the 0.05 wt% Sbl₃-doped Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ alloy annealed at 500°C for (a) 0 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, (d) 9 hours, (e) 12 hours, (f) 30 hours, and (g) 36 hours.

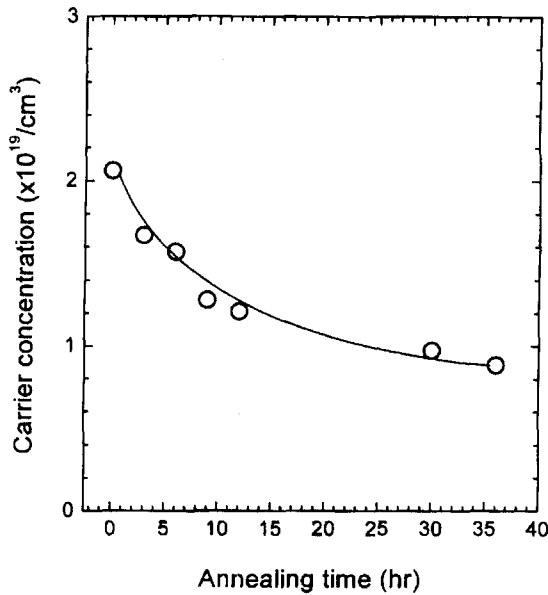


Fig. 3. Carrier concentration of the 0.05 wt% SbI_3 -doped $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ alloy as a function of the annealing time at 500°C .

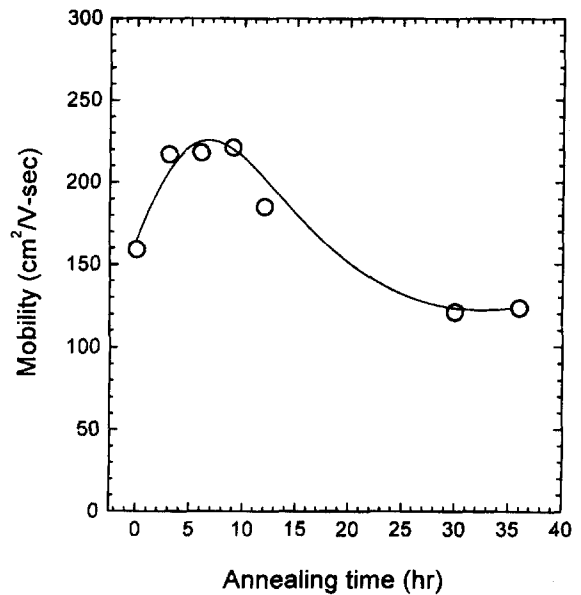
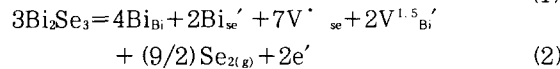
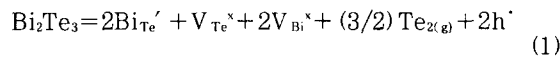


Fig. 4. Carrier mobility of the 0.05 wt% SbI_3 -doped $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ alloy as a function of the annealing time at 500°C .

에는 Te과 Se의 휘발이 발생하며, Bi 원자들이 Te과 Se 자리를 차지함으로써 antistructure 결합이 발생한다.^{2,14~16} 이때 Bi 원자들이 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 의 Te 자리를 차지하는 경우에는 식 (1)과 같이 정공이 형성되나¹⁴, Bi 원자들이 Se 자리를 차지하는 경우에는 식 (2)와 같이 전자가 형성된다.¹⁶



Bi_2Te_3 는 육방정계 구조의 c 축에 평행한 방향으로 $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$ 배열을 지니고 있다. 이중 $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi}$ 는 공유결합과 이온결합의 혼합결합으로 이루어져 있으며, $\text{Te}^{(2)}\text{-Bi}$ 는 순수한 공유결합, 그리고 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 는 Van der Waals 결합으로 이루어져 있다.¹⁷ Bi_2Te_3 의 경우, $\text{Te}^{(1)}$ 원자에 비해 $\text{Te}^{(2)}$ 원자의 휘발이 훨씬 용이하게 발생한다고 보고되었다.¹⁸ Bi_2Te_3 를 Bi_2Se_3 와 고용체화시킨 Se 원자는 우선 $\text{Te}^{(2)}$ 자리를 치환하며, $\text{Te}^{(2)}$ 자리가 완전히 채워진 후에 $\text{Te}^{(1)}$ 자리를 차지한다고 보고되었다.¹⁷ 또한, Bi- $\text{Se}^{(2)}$ 결합 극성이 Bi- $\text{Te}^{(2)}$ 결합 극성보다 낮으며,^{16,19} Bi_2Se_3 내에서 antistructure 결합의 형성에너지는 0.37eV로 Bi_2Te_3 에서의 결합 형성에너지인 0.50 eV보다 낮다고 보고되었다.¹⁶ 따라서, Bi_2Te 와 Bi_2Se_3 가 고용체화된 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 합금에서는 Se의 휘발이 Te 보다 더 용이하게 발생한다고 생각할 수 있다. 그러나, 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체에는 Se 보다 훨씬 더 많은 Te가 함유되어 있다. 따라서, 500°C 에서 열처리시 Se 보다 많은 양의 Te 휘발이 발생하여 antistructure 결합(Bi_{Te}')이 형성되며, 이에 따른 정공의 발생에 의해 가압소결체의 전

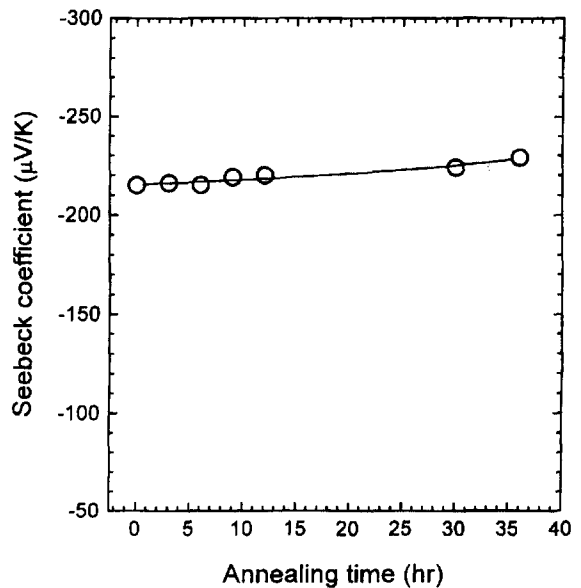


Fig. 5. Seebeck coefficient of the 0.05 wt% SbI_3 -doped $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ alloy as a function of the annealing time at 500°C .

자 농도가 감소할 수 있을 것으로 판단된다. 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 열처리 시간에 따른 전하 이동도의 변화를 그림 4에 나타내었다. 열처리에 의해 전하 이동도가 증가하여 9시간까지 열처리시 거의 일정한 값을 나타낸 후, 열처리 시간을 그 이상으로 증가시키에 따라 전하 이동도의 감소가 발생하였다. 열처리 시간에 따른 전하 이동도의 변화는 그림 1에 나타낸 상대밀도의 변화와 유사한 거동을 나타내었으며, 이로부터 12 시간 이상 열처리시 전하 이동도의 감소는 Se 및 Te 휘발에 따른 기공의 형성에 기인한다고 판단할 수 있다. 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결

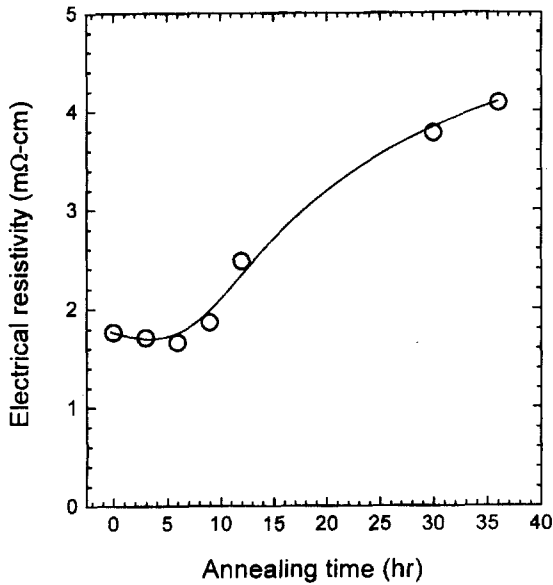


Fig. 6. Electrical resistivity of the 0.05 wt% SbI₃-doped Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ alloy as a function of the annealing time at 500°C.

체의 열처리 시간에 따른 Seebeck 계수와 전기비저항의 변화를 각기 그림 5과 그림 6에 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 Seebeck 계수는 미미하나마 계속 증가 하였으나, 전기비저항은 9시간까지의 열처리시에는 크게 변하지 않다가 그 이상 열처리시 급격히 증가하는 거동을 나타내었다. 이와 같은 0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 열처리 시간에 따른 Seebeck 계수와 전기비저항의 변화 거동은 그림 3과 그림 4에 나타난 Hall 측정 결과를 이용하여 설명할 수 있다. Extrinsic 전도영역에서 열전재료의 Seebeck 계수는 식 (3)과 같이 표현된다.²⁰⁾

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n_c} \right] \quad (3)$$

식 (3)에서 k_B는 Boltzmann 상수, e는 전자의 전하량, γ는 산란인자로 격자산란인 경우에는 0, 불순물 산란일 경우에는 2의 값을 갖는다. 또한 m*는 전하의 유효질량이며, h는 Plank 상수, n_c는 전하 농도이다. 따라서 일정 온도에서 열전재료의 Seebeck 계수는 식 (4)과 같이 간단한 형태로 바꾸어 줄 수 있다.¹²⁾ 식 (4)에서 C는 상수이다.

$$\alpha = \frac{k_B}{e} (\gamma + C - \ln n_c) \quad (4)$$

식 (3) 및 식 (4)에서와 같이 열전재료의 Seebeck 계수는 주로 전하농도에 의존한다.^{2, 21)} 이를 개념적으로 도식화하면 그림 7과 같다. 그림 7(a) 및 (b)에 각기 도식적으로 나타난 전자 농도가 높은 시편과 낮은 시편들의 고온단에서 동일한 수의 전자들이 donor level에서 전도대로 여기하면 이에 의해 발생하는 Seebeck 전압 ΔV는 두 시편에서 같게 된다. 그러나 n형 열전재료에서 전하 농도가 증가할수

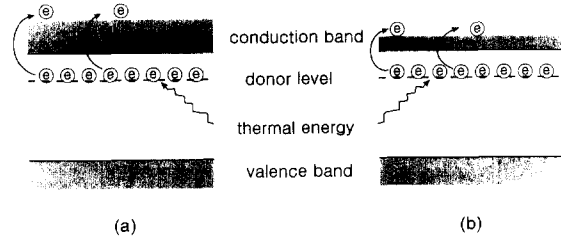


Fig. 7. Schematic illustrations for electron excitation from donor level to conduction band in n-type materials of (a) high electron concentration and (b) low electron concentration.

록 전도대의 더 높은 에너지 준위까지 전자들이 차지하고 있으므로, donor level에 있는 전자를 전도대로 여기시키기 위해서는 더 큰 열에너지 즉, 더 큰 시편 양단간의 온도차 ΔT가 요구된다. Seebeck 계수 α는 시편 양단간의 온도차 ΔT에 의한 Seebeck 전압 ΔV의 발생 정도, 즉 α = ΔV/ΔT 이므로 전하 농도가 증가할수록 동일한 ΔV를 발생시키기 위한 ΔT가 증가하므로 Seebeck 계수가 저하하게 된다. 따라서 0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체에서 열처리 시간이 증가함에 따라 전하 농도가 감소(그림 3)하는데 기인하여 그림 5와 같이 Seebeck 계수의 증가가 발생하였다.

Seebeck 계수가 전하 농도에만 주로 의존하는 반면에 전기비저항은 식 (5)과 같이 전하 농도와 이동도에 의해 결정된다. 식 (5)에서 n_c는 전하 농도, e는 전자의 전하량, μ_c는 전하 이동도이다.

$$\rho = 1 / (n_c \cdot e \cdot \mu_c) \quad (5)$$

그림 3과 같이 열처리 시간이 증가함에 따라 0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 전자 농도는 계속 감소하였으나, 전하 이동도는 그림 4와 같이 열처리에 의해 증가하여 일정한 값을 나타낸 후 12시간 이상으로 열처리시 감소하였다. 이에 따라 전하 농도와 전하 이동도의 감소가 동시에 발생하는 12시간 이상으로 열처리시 그림 6과 같이 전기비저항이 급격히 증가하는 거동을 나타내었다.

그림 8에 0.05wt% SbI₃를 첨가한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 열처리 시간에 따른 열전도도를 나타내었다. Extrinsic 전도영역에서 총열전도도 κ_{tot}은 κ_{tot} = κ_{el} + κ_{ph}로 표현할 수 있는데, κ_{ph}는 격자 진동에 의한 성분인 격자 열전도도, κ_{el}는 전하 이동에 의한 성분인 전하 열전도도이며, κ_{el} = LσT로 L은 Lorenz 상수이다.²⁾ Lorenz 상수로서 (π²/3)(k_B/e)²을 사용하여 κ_{el}을 계산²⁾ 후, 이를 κ_{tot}에서 빼줌으로써 격자 열전도도 κ_{ph}를 구하였다. 이때 k_B는 Boltzmann 상수이며, e는 전자의 전하량이다. 그림 8과 같이 0.05wt% SbI₃를 첨가한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 격자 열전도도 κ_{ph}는 36시간까지의 열처리 시간에 대해 큰 변화를 나타내지 않았다. 다결정 합금에서 phonon 산란은 결정립계, 기공, 불순물 등에 의해 발생하며, phonon 산란이

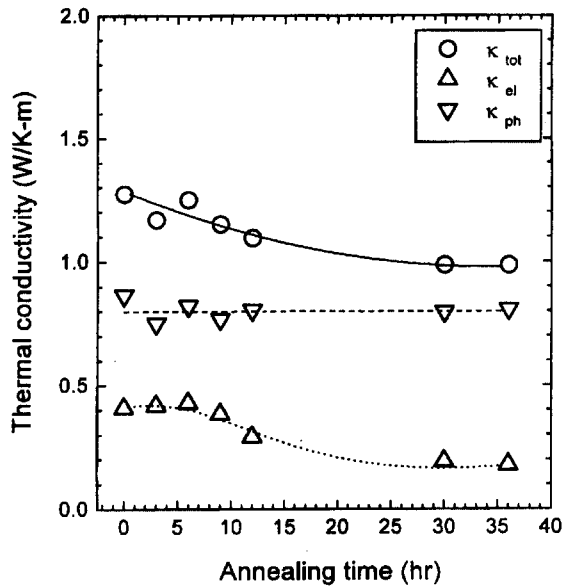


Fig. 8. Thermal conductivity of the 0.05 wt% SbI_3 -doped $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ alloy as a function of the annealing time at $500^\circ C$.

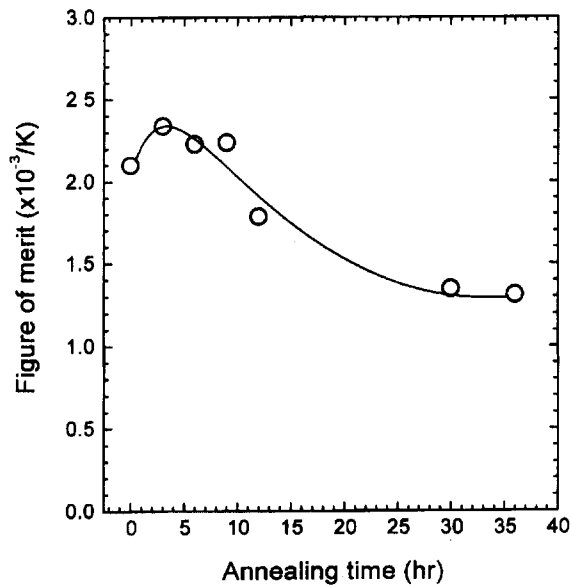


Fig. 9. Figure-of-merit of the 0.05 wt% SbI_3 -doped $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ alloy as a function of the annealing time at $500^\circ C$.

증가시 격자 열전도도 κ_{ph} 이 감소한다. 그러나, 그림 1 및 그림 2와 같이 36시간까지의 열처리에 의해 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체의 상대밀도가 3% 이내의 적은 범위에서 변화하고 결정립 크기도 거의 변하지 않았으며, 이에 따라 격자 열전도도 κ_{ph} 의 변화가 미미하였던 것으로 판단된다. 그림 8과 같이 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체를 9시간 이상 열처리시에는 주로 전기비저항에 따른 κ_{el} 의 변화에 기인하여 총열전도도 κ_{tot} 의 감소가 발생하였다.

Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정값으로부터 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 관계를 이용하여 구한 열처리 시간에

따른 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체의 성능지수를 그림 9에 나타내었다. 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체는 $2.1 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내었으며, 3시간 열처리시 $-216 \mu V/K$ 의 Seebeck 계수와 $1.71 m\Omega \cdot cm$ 의 낮은 전기비저항에 기인하여 $2.35 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었으나 12시간 이상 열처리시에는 전기비저항의 증가에 기인하여 성능지수의 현저한 감소가 발생하였다. $HgBr_2$ 를 첨가한 n형 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 단결정에서는 $2.80 \sim 2.98 \times 10^{-3}/K$ 의 최대 성능지수가 보고되고 있으며^{22, 23)}, $HgBr_2$ 를 첨가한 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체에서는 $1.6 \sim 2.2 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수가 보고되었다.^{24, 25)} 본 연구에서 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체는 $HgBr_2$ 를 첨가한 n형 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 단결정에 비해 떨어지나 $HgBr_2$ 를 첨가한 n형 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체와 대등한 성능지수를 나타내었으며, 열처리에 의해 성능지수의 향상이 가능하였다.

4. 결 론

0.05wt% SbI_3 를 첨가한 n형 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 합금분말을 용해/분쇄법으로 제조하여 가압소결 후, 열처리 시간에 따른 열전특성의 변화 거동을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 n형 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체의 전자 농도는 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하였으며, 이는 분말제조과정 중에 형성된 과잉 Te 공결자의 소멸 및 antistructure 결함 (Bi_{Te}) 형성에 기인하는 것으로 판단된다.

2) 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체는 $2.1 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내었으며, 3시간 열처리시 $-216 \mu V/K$ 의 Seebeck 계수와 $1.71 m\Omega \cdot cm$ 의 낮은 전기비저항에 기인하여 $2.35 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었으나 12시간 이상 열처리시에는 전기비저항의 증가에 기인하여 성능지수의 현저한 감소가 발생하였다.

3) 0.05wt% SbI_3 를 첨가한 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체는 $HgBr_2$ 를 첨가한 n형 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 단결정에 비해 떨어지나 $HgBr_2$ 를 첨가한 n형 $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ 가압소결체와 대등한 성능지수를 나타내었으며, 열처리에 의해 성능지수의 향상이 가능하였다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. D.R. Rowe, "CRC handbook of Thermoelectrics," CRC Press, 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. Araoaka, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, p. 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, p. 271 (1992).
6. F. Fukuda, A. Onodera and H. Haga, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, p. 24 (1993).
7. B. Y. Jung, T. S. Oh, D. B. Hyun and J. D. Shim, J. Kor. Phys. Soc., **31**, 219 (1997).
8. H. J. Kim, H. C. Kim, D. B. Hyun and T. S. Oh, Metals and Mater., **4**, 75 (1998).
9. A. Yanagitani, S. Nishikawa, Y. Kawai, S. Hayashimoto, N. Itoh and T. Kataoka, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, p. 281 (1993).
10. D. R. Rowe, "CRC handbook of Thermoelectrics," CRC Press, Boca Raton, p. 257 (1995).
11. T. C. Harman, J. H. Cahn and M. J. Logan, J. Appl. Phys., **30**, 1351 (1959).
12. J. M. Schultz, J. P. McHugh and W. A. Tiller, J. Appl. Phys., **33**, 2443 (1962).
13. H. J. Kim, H. C. Kim, D. B. Hyun, and T. S. Oh, Metals and Mater., **4**, 75 (1998).
14. J. Horak, K. Cermak, and L. Koudelka, J. Phys. Chem. Solids, **47**, 805 (1986).
15. G. Bardi, M. L. Cafaro, V. D. Gianfreda, and V. Piacente, High Temp. Sci., **16**, 377 (1983).
16. J. Horak, Z. Sary, P. Lostak, and J. Pancirs, J. Phys. Chem. Solids, **51**, 1353 (1990).
17. M. R. LaChance and E. E. Gardner, Adv. Energy Conversion, **1**, 133 (1961).
18. I. Teramoto and S. Takayanaki, J. Phys. Chem. Solids, **19**, 124 (1961).
19. Z. Sary, J. Horak, M. Stordeur, and M. Stolzer, J. Phys. Chem. Solids, **49**, 29 (1988).
20. K. Uemura and I. Nishida, in Thermoelectric Semiconductors and Their Applications, Nikkan-Kygyo Shinbun Press, Tokyo, p. 145 (1988).
21. J. Seo, K. Park, D. Lee and C. Lee, Scripta Mater., **38**, 477 (1998).
22. H. Kaibe, M. Sakate, I. J. Ohsugi, and I. Nishida, Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, p. 195 (1989).
23. G. T. Alekseeva, M. V. Vedernikov, P. P. Konstantinov, V. A. Kutasov, and L. V. Luk'yanova, Proc. 14th Int. Conf. on Thermoelectrics, p. 73 (1995).
24. H. Imaizumi, H. Yamaguchi, H. Kaibe, and I. Nishida, Proc. 7th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, p. 141 (1988).
25. K. Nakamura, K. Morikawa, H. Owada, K. Miura, K. Ogawa, and I. Nishida, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, p. 110 (1993).