

Bi₂Te₃ 계 열전반도체의 소둔효과에 따른 열전물성 변화

Annealing Effects on Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ system

황창원*, 홍인근, 백동규, 최승철

* 동신 연마
아주대학교 재료공학과

1. 서론

열전 반도체는 열을 전기로 전기를 열로 변환시키는 재료이다. 본 연구에서는 상온 영역에서 성능지수가 높아 열전 냉각 재료로서 유망한 (Bi,Sb)-Te 계 고용체 재료에 대해 연구하였다. 이 재료는 열전냉각으로 반도체 레이저, 다이오드, 적외선 검출소자 등에서의 정밀 온도제어나, 프레온가스가 없는 그린냉장고 제조의 디바이스 등 많은 응용이 있다. 이 재료가 단결정인 경우에는 c축면으로 벽개성이 있어 가공성이 나쁘므로, 소형 모듈 제작에 있어서 제조수율이 매우 낮다. 이러한 결점을 가진 단결정보다 손쉽게 제작할 수 있는 일방향 응고된 재료를 사용하여 소둔 처리한 후, 그 열전물성을 향상시키는 연구를 시도하였다. 원료를 합성하고 zone-melting법을 통하여 완전하게 성장시킨 단결정 재료와 소둔 (annealing) 처리된 일방향 다결정 재료의 열전 parameter 를 비교 검토해 봄으로 제조 공정이 어려운 단결정에 비해 상대적으로 제조경제성이 뛰어나고 성능면에서도 근접할 수 있는 공정조건을 확립하려하였다. 일반적으로 결정 성장조건에 의해 편석이나 전위의 영향으로 재료의 전기저항이 증가하고 강한 잔류응력이 존재하게 된다. 이것을 소둔을 통해 재료 입계의 불균일한 첨가제 분포를 균일화 하고 전위에 집중된 잔류응력을 제거 하여 전기전도도를 향상시켜 열전 성능의 개선과 함께 재료의 가공성 기계적 취성을 개선하고자 하였다.

2. 실험 방법

99.999% Bi,Te 를 출발 물질로 하여 10^{-4} Torr 의 pyrex tube 속에서 650℃에서 5 시간 동안 용융 혼합하여 제조하였다. 용융된 재료는 끝을 원추형으로 오프된 일방향 응고용 pyrex ampul 속에 넣어 630℃에서 12mm/hr 속도로 zone-melting 법으로 일방향 응고시켰다. 각 온도에서 소둔을 행하였으며 물성 측정을 하였다. 열기전력은 heat pulse 법을, 비저항 측정은 4 probe 법을, 열전도도는 laser flash 법을 각각 행하였다. 같은 ingot 내에서도 성장과정중 여러가지 요인으로 인한 열기전력과 전기전도도의 분포가 다를 수 있으므로 소둔 앞서 물성을 측정해 일정한 오차 이내의 시편들만 소둔

3. 결과

소둔조건에 따른 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 재료의 전기전도도의 변화를 Fig.1 에 나타내었다. 열기전력이 고온, 장시간의 소둔 조건에서 감소되는 것과는 반대로 소둔에 의해 결정내부의 응력이 감소하고, dislocation의 감소에 따라 전자의 산란이 줄어들어서, 전자의 이동이 용이하게 되어 전기전도도가 증가된다고 생각된다. 소둔조작을 통한 다결정 재료의 열기전력 특성은 Fig.2 에서와 같이 나타났다. 소둔온도가 높아짐에 따라 dislocation 이 활발히 움직이고 결정입계에 불균질하게 편석되어있던 성분이 결정내로 확산된다. 그림에 나타낸것 같이 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 계 p-type 반도체에서 본 실험의 조성을 갖는 380°C 이상의 고온 소둔시에 열기전력이 급격하게 떨어지는 것은 이 온도 부근에서 carrier density 의 증가에 의한 것으로 생각된다. 소둔조건에 따라 열기전력과 전기전도도는 크게 영향을 받고 있으나 열전도도는 크게 변하지 않았다. Fig.3 에는 측정된 열전도도를 사용하여 계산한 Z 값을 나타내었다. 소둔 시험결과 380°C 에서 36시간 유지한 시편이 $\alpha=218$, $\sigma=965$, Z 는 2.78로 최적의 소둔조건임을 확인하였고 소둔전보다 훨씬 높은 성능지수를 얻을 수 있었다.

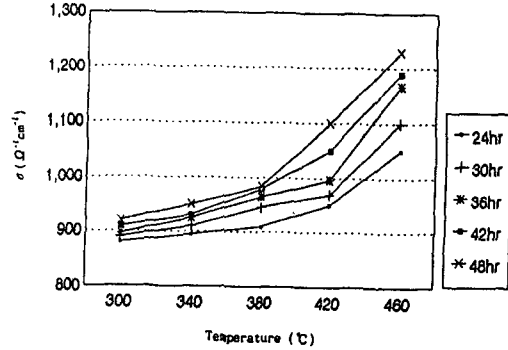


Fig. 1 Variation of electrical conductivity of 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - 75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ with annealing temperature and duration.

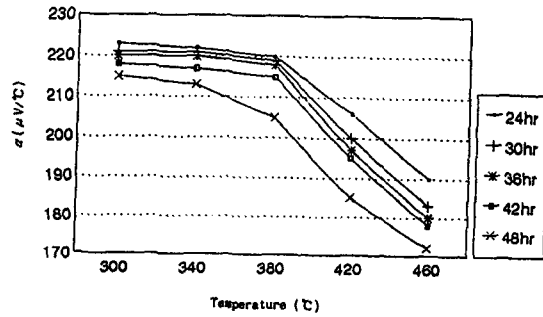


Fig. 2 Variation of thermoelectric power of 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - 75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ with annealing temperature and duration.

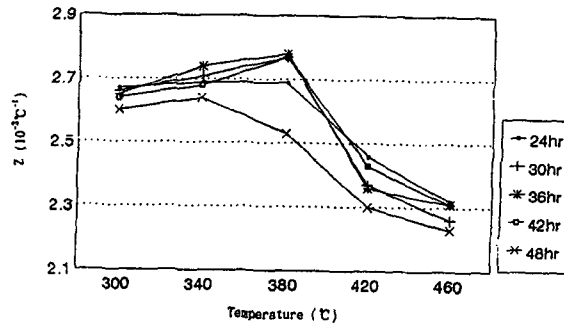


Fig. 3 Variation of figure of merit of 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - 75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ with annealing temperature and duration.