

Bi_{4/3}Sb_{2/3}Te₃ 가압소결체의 열전특성과 p-n 전이기구*

박태호[†] · 유한일^{**} · 심재동^{**}

서울대학교 무기재료공학과

^{**}한국과학기술연구원 금속재료공정연구실

(1992년 10월 2일 접수)

Thermoelectric Property and p-n Transition Mechanism of Hot Pressed Bi_{4/3}Sb_{2/3}Te₃*

T.H. Park[†], Han-Il Yoo^{**} and J.D. Shim^{**}

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

^{**}Metallic Materials Processing Lab., KIST

(Received October 2, 1992)

요 약

p형 Bi_{4/3}Sb_{2/3}Te₃ 단결정의 열전특성에 버금가게 분말야금법으로 가공하는 방법을 모색하기 위하여, 373~773 K 사이에서 각각 소결온도를 달리하여 일축 가압소결법으로 다정질 Bi_{4/3}Sb_{2/3}Te₃를 제조하고, 열기전력, 전기전도도, Hall 효과 등을 온도의 함수로 100≤T/K≤600의 범위에서 관찰하였다. 일정한 압력하에서 소결온도가 높아지면서 으뜸 전하나르계의 종류가 정공(h^{*})으로부터 전자(e⁻)로 전이되는 것이 발견되었다. 이 p-n 전이는 가압으로 인한 재료의 소성변형에 의한 것임을 확인하였으며, 일개거리(structure elements)들의 움직임이 활발해지는 높은 온도에서 으뜸 점결함종(Bi_{Tc}['], h^{*})의 (Te_B['], e⁻)에로의 전환에 의한 것으로 설명하였다. 아울러 가압소결온도에 따른 전달특성 및 열전성능지수 변화를 이 p-n 전이, 미세구조 등과 연계하여 고찰하였다.

ABSTRACT

Thermoelectric power, electrical conductivity and Hall effect were measured, as functions of temperature in the range of 100 to 600 K, on polycrystalline Bi_{4/3}Sb_{2/3}Te₃ which had been prepared via uniaxial hot-pressing at different temperatures in the range of 373 K to 773 K, aiming at searching a profitable processing route to a polycrystalline thermoelectric material, a promising, viable alternative to a single crystalline one. It was found that, with increasing temperature of pressing under a fixed pressure, the material, normally a p-type prior to being hot-pressed, underwent a transition to n-type. This transition was confirmed to be due to plastic deformation during hot-pressing and interpreted as being attributed to the change of the major ionic defect Bi_{Tc}['] into Te_B['] at temperature high enough for structure elements mobility. Thermoelectric figure-of-merit of the hot-pressed material was discussed in connection with the p-n transition in addition to microstructure.

1. 서 론

열전재료는 열-전기 에너지 변환재료로서 온도차가 주어졌을 때 전위차가 생기거나(Seebeck 효과), 전류를

흘려주었을 때 전류의 세기에 비례하여 한쪽에서는 흡열이 일어나고 다른 한쪽에서는 발열이 일어나는(Peltier 효과) 재료이다. 그러므로 Seebeck 효과를 응용하면 열전재료를 열전발전소자로 사용할 수 있으며 Peltier 효과를 응용할 경우에는 열전재료를 열전냉각 및 열전가열재료로 사용할 수 있다¹⁾.

*이 논문은 박태호의 공학석사 학위논문(1992년 2월)에 근거한 것임.

[†]현재 (주)삼성코닝연구소에 근무중.

^{**}한국요업학회 정회원. 이 논문에 관한 모든 문의는 이 곳으로 함.

열전재료는 그 작동온도 범위에 따라 저온용, 중온용, 고온용 열전재료로 구분되는데 저온용(또는 상온) 열전재료로는 주로 Bi₂Te₃계 열전반도체가 사용되고 있다.

특히 Bi_2Te_3 를 기본으로 하여 Sb_2Te_3 , 또는 Bi_2Se_3 를 고용시키거나 불순물로서 미량의 Bi, Te, 또는 CuBr, SbI₃를 첨가한 단결정은 그 성능지수(figure of merit)가 매우 높아($Z \approx 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) 우수한 열전체료로 기대를 모으고 있다²⁻⁸⁾.

그러나 Bridgman법으로 성장시키는 이 계의 단결정은 대량으로 생산하기가 어려울 뿐 아니라 육방정계로서 벽개면인 바탕면 (001)을 따라 쉽게 쪼개지는 등 기계적으로 매우 취약하다는 단점을 가지고 있다²⁾. 따라서 이 단점을 보완하기 위하여 Bi_2Te_3 계 다결정 열전체료를 가압소결법으로 제조하기 위한 연구가 관심을 모으고 있다⁹⁾. 그런데 단결정일 때 p형이던 순수한 Bi_2Te_3 나, Bi_2Te_3 가 더 많은 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 고용체는 소결이나 열처리 후 n형으로 바뀌면서 열기전력의 절대값이 크게 감소하여 성능지수를 저하시키는 것으로 알려져 있다. 이렇게 p형의 다결정 Bi_2Te_3 계 열전체료가 소결을 통하여 n형으로 바뀌는 현상에 대해서 “Te의 입계 편석-재용해 이론¹⁰⁾”과 “소성변형에 의한 점결합의 생성이론¹⁰⁾” 등이 있으나 아직 확실한 이론이 정립되어 있지 않으며 이 전기기구에 관한 연구결과들도 부족한 상황이다. 아직 이러한 p-n 전기기구가 명백하게 밝혀져 있지 않은 까닭에 소결한 Bi_2Te_3 계 다결정 열전체료에 대해서는 주로 n형 조성에 대해서만 연구가 되어 오고 있다^{11,12)}.

본 논문에서는 불순물을 첨가하지 않은 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 의 사이원계(pseudo binary system) 중 상온에서 열전 성능이 가장 우수한 조성¹³⁾, 66.7 m/o $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-33.3 m/o Sb}_2\text{Te}_3(\text{Bi}_{4/3}\text{Sb}_{2/3}\text{Te}_3)$ 의 가압소결체에 대하여 소결중에 일어나는 p-n 전이의 원인을 밝히고, 이에 연계하여 가압소결온도에 따른 열전 특성의 변화를 보고한다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제작

순도 5 N의 Bi, Sb, Te 원료금속*을 조성(66.7 m/o $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-33.3 m/o Sb}_2\text{Te}_3$)에 맞게 칭량하여 석영관에 채운 후 시편의 산화를 막기 위해 확산펌프를 이용하여 10^{-5} torr 정도의 진공으로 만들고 이를 불꽃(torch)으로 가열하여 진공봉입하였다. 이 석영관을 아래 위로 움직일 수 있도록 설계된 로에 넣어 66.7 m/o $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-33.3 m/o Sb}_2\text{Te}_3$ 의 용융점인 871 K¹⁴⁾보다 약 100 K 높은 973 K의 용융상태에서 8시간 동안 균일하게 혼합하였다. 이 석영관을 냉각하여 얻은 주괴(ingot)를 분쇄하고 이를 체로

선별하여 입경 45~75 μm 의 분말만을 얻었다. X-ray 회절시험을 통하여 이 분말이 육방정계를 갖는 $\text{Bi}_2\text{-xSb}_x\text{Te}_3$ 단일상 분말임을 확인하였다. 이 분말의 일부는 제조 및 보관중 산화가 되었을 것으로 생각하여 이를 환원시키기 위해 가압소결의 분위기로서 수소분위기를 택하였다. 시편제작의 변수로는 가압소결시에는 가압소결의 온도를, 보통 소결시에는 성형압력을 택하였다. 우선 가압소결시에는 가한 압력은 165 kg중/cm²로 고정하고 온도를 373 K부터 773 K까지 100 K 간격으로 각각의 온도에서 10분간 가압소결하였다. 또한 보통 소결시에는 성형시의 압력이 열기전력에 미치는 영향을 알기 위하여 압력을 달리하여 성형한 후 석영관에 10^{-5} torr하에서 진공봉입하여 773 K에서 4시간 동안 소결하였다.

또한 이 계의 단결정을 얻기 위해 같은 조성의 원료 금속을 석영관에 진공봉입하고 이를 973 K의 용융상태에서 8시간 동안 기계적인 혼합을 한 후 이를 다시 Bridgman furnace에서 육방정계의 a축 방향으로 성장시켰다. 성장조건은 1173 K에서 액상/고상 면의 온도 물매가 30 K/cm, 성장속도는 2 mm/hr였다.

이 소결체의 열기전력과 전기전도도, 열전도도의 측정을 위해 가로 세로 각각 2 mm, 길이 1 cm 정도로 절단하여 시편의 길이 방향이 가압한 방향에 직각이 되도록 사각기둥 모양의 시편을 제작하였고, Hall 계수의 측정을 위해서는 가로 세로 각각 5 mm, 두께 0.3 mm 정도로 자른 후 표면을 연마하여 면이 가압한 방향에 직각인 얇은 판상의 시편을 사용하였다. 단결정 시편도 역시 같은 방법으로 취하였다.

2.2. 전달특성의 측정

열기전력은 잘 알려진 열충격법¹⁵⁾으로 측정하였는데, 이는 시편 한쪽에 접촉시킨 소형 발열체를 이용하여 짧은 시간 동안에 시편의 한쪽을 가열하여 시편 양단에 온도차를 일으키고 이때 시편 양끝에 발생하는 전압을 측정함으로써 시편의 절대열기전력을 결정하는 방법을 말한다. 소형 발열체는 굵기가 0.25 mm인 크롬셀션으로 상온에서 3 Ω 의 저항값을 갖도록 제작되었으며, 발열체의 교류전원에 의한 열전신호의 교란(noise)을 막기 위해 직류전전지를 전원으로 사용하였다. 시편에 주어진 온도차에 의해 발생한 열전위차를 0.5초마다 한 번씩 약 40 회 측정하여 그 기술품과 사용한 K type 열전대(chromel, alumel 선)의 절대 열기전력¹⁶⁾으로부터 시편의 절대 열기전력을 계산하였다.

열전도도는 열기전력이 크고 열전도도가 낮은 시편에 특히 잘 맞도록 고안된 Harman의 방법¹⁷⁾으로 측정하였

*주식회사 고순도 화학연구소, 대판시, 일본

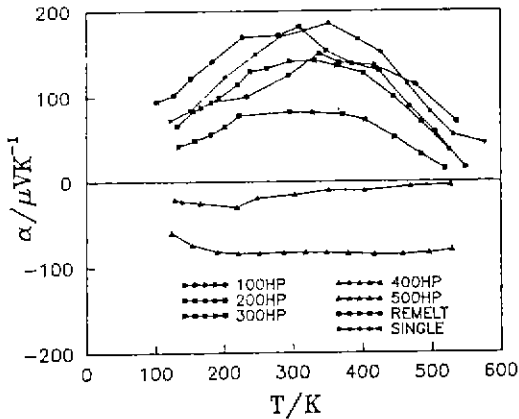


Fig. 1. Thermoelectric powers of single crystal, hot pressed samples and remelted sample.

다. 이 경우 시편을 통한 열전달외에는 다른 어떠한 기구에 의한 열전달도 일어나지 않아야 하므로, 대류에 의한 열전도를 막기 위해 분위기는 진공을 유지해야 하며, 시편에 접속된 전선에 의한 열전도를 최소화하기 위하여 가능한 한 가는 전선을 사용하여야 한다¹⁷⁾. 본 실험에서는 시편 주위의 분위기를 10⁻³ torr 정도의 진공으로 유지했으며 전선으로는 직경 20 μ의 가는 백금 선을 사용하였다. Harman의 방법으로 열전도도를 구할 경우 전기전도도는 함께 측정되며 이때 전기전도도가 측정되어지는 원리는 DC 4 probe법과 같다.

Hall 계수는 van der Pauw법¹⁸⁾으로 측정하였다. 모든 측정을 100 K부터 600 K까지 약 20~25 K 간격으로 열기전력과 Hall 계수는 공기중에서, 열전도도와 전기전도도는 진공중에서 행하였다. 영하의 저온은 측정용 cell을 액체질소에 넣음으로써 얻을 수 있었으며 그 이상의 온도는 로를 사용하여 얻었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 열기전력, Hall 계수, 그리고 p-n 전이

Fig. 1은 가압소결의 온도를 달리하여 제작한 시편과, 같은 조성의 단결정 시편의 열기전력(α)을 나타내고 있다 (이 그림과 앞으로 나올 그림중의 "100HP", "200HP", "300HP", "400HP", "500HP"는 각각 373 K, 473 K, 573 K, 673 K, 773 K에서 가압소결했음을 의미한다). 100 HP의 열기전력만 단결정의 열기전력과 거의 비슷할 뿐 가압소결온도가 높아짐에 따라 열기전력이 적어지다가 부호가 (-)으로 바뀌면서 그 크기가 다시 증가한다. 즉, 단결정과 용융 냉각시킨 주괴의 경우 원래 p형이었으나

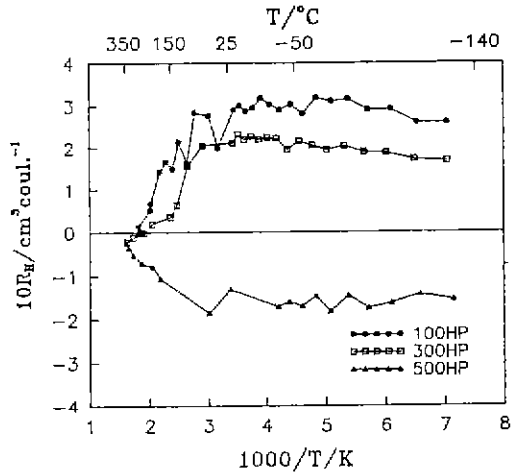


Fig. 2. Hall coefficient of hot pressed sample.

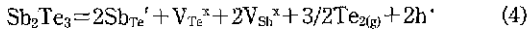
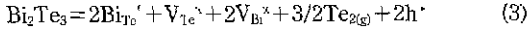
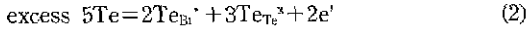
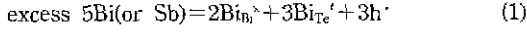
이 주괴를 분말로 만들어 673 K 이상에서 가압소결한 경우 p형에서 n형으로 바뀌는 것이다. 이 전이 현상은 Hall 계수의 변화로부터도 확인되었다.

Fig. 2는 가압소결의 온도를 달리하여 제작한 시편의 Hall 계수를 나타낸 것이다. 상온에서 Hall 계수가 (+)로서 본디 p형이던 100HP, 300HP 시편은 520~540 K에서 Hall 계수가 0이 되면서 p-n 전이가 일어났지만, 상온에서 Hall 계수가 (-)로서 n형이던 500HP 시편은 350~400 K까지 거의 일정한 값의 Hall 계수를 갖다가 그 이상에서 절대값이 계속 감소하였다. 따라서 Hall 계수가 일정한 저온부터 350~400 K 정도까지의 영역을 전하나르제의 농도가 일정한 외인성 온도 영역으로 간주할 수 있다.

이렇게 소결 후 n형으로 변하는 현상은 그 변하는 소결온도가 조성차로 인하여 약간 다르게 나타나기는 하나, George 등¹⁹⁾의 연구에서도 보고되었다. 그런데 다음과 같은 두가지 사실을 고려할 때 이러한 p-n 전이 현상이 가압소결중에 일어날 수도 있는 조성변화에서 비롯된다고는 생각할 수 없다.

첫번째 사실을 설명하기에 앞서 우선 Bi₂Te₃, Sb₂Te₃의 결합구조에 대해서 알아 볼 필요가 있다. Bi₂Te₃, Sb₂Te₃는 구성원소들간에 전기음성도의 차이가 매우 작으며 (Sanderson의 scale로써, Bi : 3.16, Sb : 3.34, Te : 3.59) 원자 반경도 비슷하다(Bi : 1.46Å, Sb : 1.38Å, Te : 1.35 Å)²⁰⁾. 이러한 까닭에 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계에 있어서 자리바꿈 결합(antistructure defect)이 주결함이라는 사실이 Kröger²¹⁾에 의해 오래전에 예측되었으며 그 후 정확한 밀도측정실험을 통해 과량의 Bi(또는 Te)가 Te(또는 Bi) 빈자리를 차지하는 자리바꿈 결합(Bi_{Te'} 또는 Te_{Bi'})이 이

계의 주된 결합임이 밝혀졌다. Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 의 결합구조에 관한 Horak 등의 최근의 연구에 의하면 결합평형식은 다음과 같이 표시된다^{8,22,23}.



Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 가 일반적인 이온결합성 화합물과는 반대로 화학양론적 조성보다 Bi나 Sb가 더 존재하면 p형을, Te가 더 존재하면 n형을 나타내는 것은 이와 같은 결합구조에서 기인한다.

한편 Brebrick 등²⁴에 의하면 Bi_2Te_3 액상과 평형을 이루는 기체는 BiTe와 Te_2 로 이루어졌으며 이때 BiTe의 증기압은 Te_2 의 증기압의 15% 정도에 불과하다. 또한 Bardi 등²⁵은 Bi_2Te_3 고체와 평형을 이루는 기체는 Te_2 뿐이며 이것의 증기압은 $\log(p/\text{kPa}) = 10.3 - 10.7 \times 10^3/T$ 로서 고체 Bi_2Te_3 로부터 Bi의 증발가능성을 배제하였다. 원자간의 결합력이 Bi_2Te_3 보다 더 약한 순수한 Sb_2Te_3 ²⁴ 경우에는 Te의 증기압이 더 클 것이다. 따라서 Bi나 Sb에 비해 증기압이 더 큰 Te가 공정중에 미량 증발하게 될 것이므로 화학양론적 조성으로 만들었다 하더라도 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 는 언제나 Te가 모자라게 되며 결과적으로 p형이 되는 것이다. 결국 가압소결중 특정 성분이 증발하여 조성이 변했다면 이는 대부분 Te일 것이고, 따라서 가압소결의 온도가 높을수록 더 많은 정공이 생겨 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 는 더욱 p형으로 변해야 마땅하다.

둘째, Fig. 1의 "REMELT"는 이렇게 n형으로 변환 시편을 모아 진공 봉입(10^{-5} torr)한 후 용융시키고 냉각시킨 후 열기전력을 측정된 결과인데, n형으로 변환 시편일지라도 용융 후에는 다시 p형으로 바뀌게 될을 관찰할 수 있다. 조성 변화 때문에 n형으로 바뀌었다면 용융, 냉각 후 다시 p형으로 바뀔 수가 없다. 그러므로 가압소결 시편의 p-n 전이는 조성의 변화에 기인하는 것이 아니다(열기전력이 100HP 시편에 비해 다소 낮아진 것은 가압소결, 측정, 재용해 등의 과정을 거치면서 시편이 다소 산화되고 이때 격자내로 들어간 산소가 받개(acceptor)역할을 하여 전하나르계의 농도를 증가시켰기 때문으로 생각된다.²⁶)

Fig. 3은 상온에서 압력을 달리하여 가압성형한 후 773 K에서 진공 봉입한 상태로 4시간 동안 소결한 시편의 열기전력이다. 단결정 또는 용융하여 얻은 주괴는 원래 p형이었으나 이를 분쇄하여 손으로만 살짝 눌러서 성

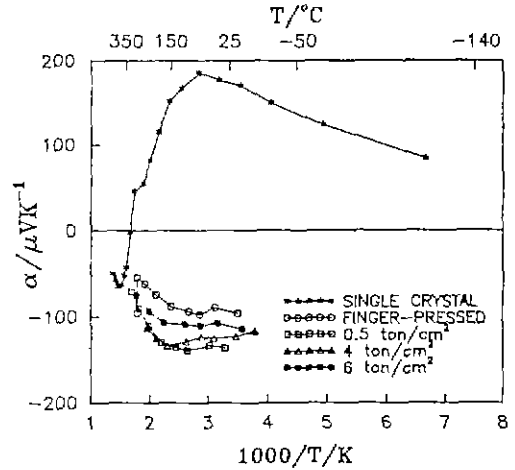


Fig. 3. Forming pressure dependence of thermoelectric power.

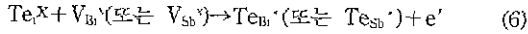
형하여도 소결 후 n형으로 변화했다. 그리고 압력이 높아질수록 열기전력의 절대값은 계속 감소하였다.

이상과 같은 열기전력의 가압소결 온도 의존성, 성형 압력(소성변형) 의존성에 근거하여 p-n 전이기구는 다음과 같이 설명할 수 있다: Read²⁷에 의하면 결정에 응력(stress)이 가해지면 전위(dislocation)가 움직이면서 소성변형이 일어나는데 이때 계속하여 새로운 전위를 형성하게 된다. 전위의 밀도가 높아지면 자연스럽게 이들이 서로 얽히게 되고 이렇게 얽힌 점(node)에서 이온빈자리(vacancy)와 사잇자리 이온(interstitial)과 같은 점결함이 생기게 된다. Bueren²⁸에 의하면 소성변형된 결정의 점결함의 농도 F는 소성변형 ϵ 의 5/4 승에 비례하여 증가한다:

$$F = F_0 \epsilon^{5/4} \quad (5)$$

여기에서 F_0 는 결정의 shear modulus, Burgers vector, Poisson's ratio 등에 의해 결정되는 비례상수이다. 또한 strain ϵ 는 가해진 응력의 크기에 비례한다. Hirth²⁹는 전위의 움직임을 열에 의해 활성화되는 현상(thermally activated process)으로 보고 전위의 이동속도를 온도의 함수로 구한 바 있다. Delavignette³⁰는 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 에서 전위를 관찰한 결과 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 결합 면을 중심으로 전위그물(dislocation net)이 집중적으로 형성되어 있음을 관찰하고 이 현상을 $\text{Te}^{(1)}$ 면이 이 계의 glide 면과 일치하기 때문으로 설명하였다. 이러한 이유로 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계에서는 전위의 움직임에 따라 $\text{V}_{\text{Bi-Bi}}$ 결레보다 $\text{V}_{\text{Te-Te}}$ 결레가 훨씬 많이 생긴다³¹. 이렇게 해서 생긴 Te_e 는 식 (3), (4)의 결합 평형식처럼 격자내에 이미 존재하는

V_{Bi}나 V_{Sb}를 차지하여 다음과 같은 새로운 결함을 생성시킨다고 생각할 수 있다.



결과적으로 이 계에서 유일하게 전하를 띤 결함이자 으뜸결함인 자리바꿈 결함은 원래 Bi_{Te}' (또는 Sb_{Te}')였으나 소성변형으로 인하여 Te_{Bi}}' (Te_{Sb}}')가 으뜸 결함으로 바뀌고 이들이 주계(donor)역할을 하여 조성변화없이도 p형으로부터 n형으로 변하게 되는 것이다. 위의 Fig. 1과 Fig. 3에 나타난 결과는 이러한 설명을 잘 뒷받침한다. 즉 가압소결 온도가 낮을 때는 열활성화 과정(thermally activated process)인 전위의 움직임이 활발히 일어나지 않기 때문에 Te_{Bi}}', Te_{Sb}}'가 많이 생기지 않아 원래 단결정의 열기전력값을 갖지만 가압소결의 온도가 높아질수록 주계 결함이 많이 생기게 되고 이에 따라 전자가 생긴다.

열기전력은 식 (7)과 같이 정공에 의한 것과 전자에 의한 것의 합으로 표현된다³²⁾.

$$\alpha = t_p \alpha_p + t_n \alpha_n \quad (7)$$

여기에서 t_p, t_n은 각각 정공, 전자의 나름수(t_p ≡ σ_p / (σ_p + σ_n), t_n ≡ σ_n / (σ_p + σ_n))이며, α_p, α_n는 각각 정공, 전자의 부분 열기전력이다. 정공의 부분 열기전력은 양의 값을, 전자의 부분 열기전력은 음의 값을 갖는다. 그러므로 전자의 수가 증가하면 전자에 의한 전기전도도(σ_n)가 커지고 이에 따라 t_n이 커지므로 열기전력은 그 크기가 작아지다가 결국 음으로 바뀌게 되는 것이다.

또한 같은 온도에서 소결할 경우에는 이러한 현상의 구동력이 되는 초기에 가한 압력이 클수록 전위의 움직임이 활발히 일어나 식 (5)와 같이 점결함(이 경우에는 Te_{Bi}}' 또는 Te_{Sb}}')에 의해 생기는 전자의 농도가 높아지고 열기전력은 전하나르계의 농도에 반비례하므로³³⁾ 그 절대값이 감소하게 되는 것이다. 특히 손가락으로 약간의 압력만 가한 후 소결하여도 n형으로 바뀌는 것은 성형시 가해진 응력 뿐만 아니라 분쇄하여 분말로 만들 때 가해진 응력이 n형으로 바뀌게 하는 일부 원인이 되고 있음을 가리킨다.

3.2. 전기전도도

Fig. 4는 가압소결의 온도를 달리하여 제작한 시편과, 같은 조성의 단결정 시편의 a축 전기전도도(σ)를 나타내고 있다.

전 측정 온도범위에서 가압소결의 온도가 높아질수록 전기전도도가 높아지는데 이는 가압소결의 온도가 높아

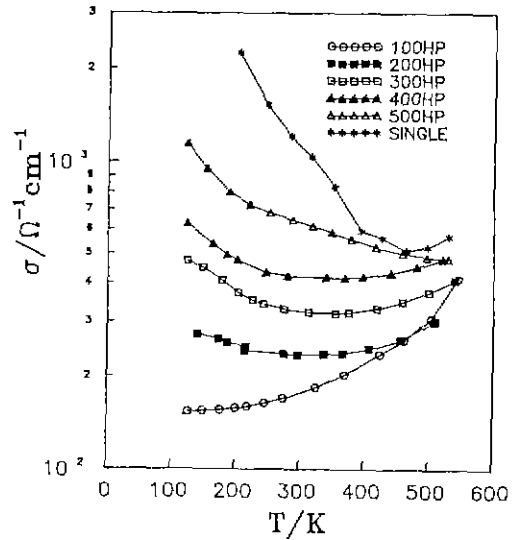


Fig. 4. Electrical conductivities of single crystal and hot pressed samples.

질수록 기공율이 낮아져서 이동도가 증가할 뿐만 아니라 소성변형에 의하여 많은 전자가 생기게 되므로 해석된다. 그러나 모든 소결체의 전기전도도가 단결정에 비해 크게 낮다. 이는 육방정계인 이 계가 전기전도도에 있어서 강한 이방성을 가지며(a축 전기전도도가 c축 전기전도도의 4~5배이다³³⁾), 분말 또한 그 형상이 비늘 모양으로서 강한 이방성을 갖기 때문에 가압소결 전 분말 충전시 완전히 차곡차곡 충전되지 않으면, 즉 입자들이 한 방향으로 완전히 정렬되지 않으면 다결정 소결체의 전기전도도는 단결정 a축, c축 전기전도도의 사이 값밖에 갖지 못하게 되는 소이이다. 뿐만 아니라 가압소결체에는 단결정에 존재하지 않던 입계와 기공이 존재하여 전하나르계의 이동도를 크게 낮추는 것도 하나의 원인이다.

3.3. 열전도도

Fig. 5는 가압소결의 온도를 달리하여 제작한 시편과, 같은 조성의 단결정 시편의 열전도도(κ)를 나타내고 있다.

기공율이 상대적으로 높고 전기전도도가 낮은 100 HP의 열전도도가 다른 것에 비해 낮기는 하지만 대체로 열기전력이나 전기전도도처럼 가압소결한 온도에 크게 의존하지는 않고 모든 시편이 거의 비슷한 값을 갖는다. 그리고 이들 가압소결체의 열전도도는 단결정에 비하여 상온에서 약 20% 정도 낮아졌음을 알 수 있다. 이는 위에서 말한대로 전기전도도가 낮아지는 이유와 같다.

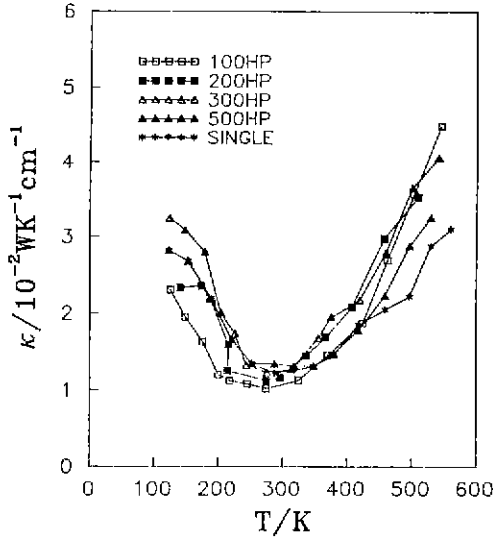


Fig. 5. Thermal conductivities of single crystal and hot pressed samples.

열전도도도 결정의 강한 이방성에 따라 이방성을 갖기는 하나 전기전도도의 이방성보다는 작다³⁶⁾. 왜냐하면 열전도도는 격자진동(즉, phonon)에 의한 것(κ_1)과 전하나르계에 의한 것(κ_2)이 있는데 κ_2 가 전기전도도처럼 큰 이방성을 갖는 반면 κ_1 은 이방성을 갖지 않고, 이에 따라 열전도도는 전기전도도에 비해 이방성이 작기 때문이다. 결국 입자의 불완전한 정렬에 따른 열전도도의 감소량도 작게 되는 것이다. 400HP의 열전도도 측정결과를 제시하지 않은 것은 열전도도 측정에 있어서 Harman의 방법은 원래가 열기전력이 큰 반도체에 대해서 고안된 것인데 400HP처럼 열기전력이 0에 가까운 경우에는 열전도도의 오차가 매우 커져서 실제 열전도도를 구하기가 어려웠기 때문이다¹⁷⁾.

3.4. 성능지수

열전재료의 에너지 변환 효율을 나타내는 값인 성능지수(Z)는

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \tag{8}$$

로 정의된다. Z값이 큰 우수한 열전재료가 되기 위해서는 기본적으로 열기전력(α)이 커서 주어진 온도차에 의해 발생하는 전압이 커야 하고 전기전도도(σ)가 커서 큰 전류를 얻을 수 있어야 하며 또한 열전도도(κ)가 작아서 주어진 온도차가 쉽게 사라지지 않아야 한다.

Fig. 6은 단결정과 가압소결체의 α , σ , κ 로부터 식 (8)을

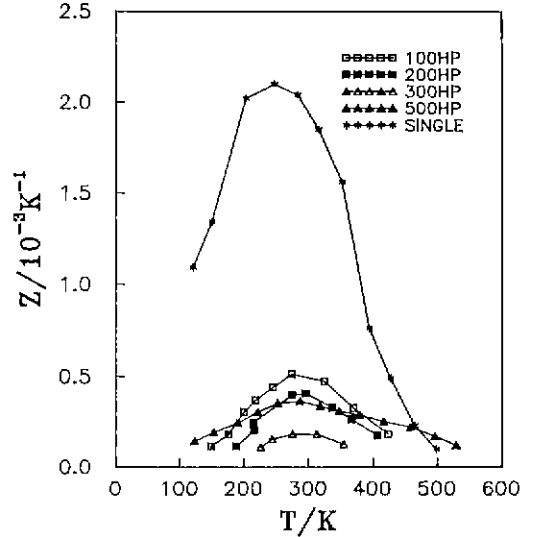


Fig. 6. Figure of merit of single crystal and hot pressed samples.

이용하여 계산한 성능지수를 나타내고 있다. 전기전도도는 가장 낮았으나 열기전력이 가장 컸던 100HP 시편의 경우 성능지수의 최대치가 $0.5 \times 10^{-3} / K$ 로서 이중에서 가장 높았으나 이 계 단결정의 상온 성능지수인 $1.9 \times 10^{-3} / K$ 에는 크게 못 미친다. 이는 가압소결을 통하여 단결정에 비해 열전도도를 20% 정도 줄일 수는 있었지만 소성변형에 의해 다른 전하나르계(전자)가 생겨 열기전력이 감소하고, 입자의 불완전한 정렬과 기공, 입계 등의 존재로 인하여 단결정의 a축 전기전도도에 비해 전기전도도가 크게 낮아졌기 때문이다.

4. 결 론

p형 66.7 m/o Bi_2Te_3 -33.3 m/o Sb_2Te_3 계 열전재료를 가압소결로 제조할 경우 가압소결온도가 높아짐에 따라 열기전력의 절대값이 차차 감소하다가 가압소결온도가 673 K 이상일 때는 결국 n형으로 변하게 된다. 이 현상은 분쇄 및 가압소결중의 소성변형에 의해 재료내의 전위구 움직이고 이에 따라 Te_{Bi} , Te_{Sb} 등의 격자결함이 생기고 이들은 주계로 작용하여 $Bi_{1.334}Sb_{0.666}Te_3$ 을 조성의 변화 없이도 n형으로 변화시키기 때문이다. 결국 가압소결로 $Bi_{4/3}Sb_{2/3}Te_3$ 다결정을 만들 경우, 벽계면을 따라 쉽게 쪼개지는 단결정의 강도상의 약점은 보완할 수 있지만 소성변형에 의해 p-n 전이현상, 입자의 불완전한 정렬과 입계의 존재에 따른 전기전도도의 감소 등으로 인하여 성능지수는 단결정의 그것에 필적할 수 없다. 그러므로

이 계의 열전재료를 가압소결법으로 제조하되 단결정의 열전특성에 버금가게 하기 위해서는 첫째, 비늘상 이방성 입자를 가능한한 치밀하게 일방향으로 정렬하여 심형하고, 둘째, 제 2상을 분산시킨다든지 적절한 불순물 들임(doping)을 통하여 소성변형이 되더라도 p-n 전이가 일어나지 않게 하는 것이 관건이다.

감사의 말씀

이 연구의 일부는 국방과학연구소 장기기초 연구 계획(계약번호, UD920046BD)에서 지원되었습니다.

REFERENCES

1. N. Fuschillo, "Thermoelectric Figure of Merit"; pp. 31-46 in *Thermoelectric Materials and Devices*, I.B. Cadoff ed., Reinhold Pub. Co. (1960).
2. E.H. Lougher, "Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ and Some Bi₂Te₃ Alloys"; pp. 138-142 *ibid*.
3. H.J. Goldsmid, "*Thermoelectric Refrigeration*"; pp. 198-200, Plenum Press (1964).
4. W.M. Yim and F.D. Rosi, "Compound Tellurides and Their Alloys for Peltier Cooling-A Review," *Solid State Electronics*, 1121-1140 (1972).
5. T.C. Harman, "Preparation and Some Physical Properties of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and As₂Te₃," *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 181-190 (1957).
6. C.H. Champness and P.T. Chiang, "Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ Alloys," *Can. J. Phys.*, 43, 653-669 (1965).
7. B.A. Efimova *et al.*, "Electrical Conductivity of Sb_{2-x}Bi_xTe₃ in the Intrinsic Conductivity Region," *Inorg. Mat.*, 18(2), 180-182 (1982).
8. Z. Sary, "Antistructure Defects in Sb_{2-x}Bi_xTe₃ Mixed Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, 49(1), 29-34 (1988).
9. G.V. Kokosh and S.S. Sinani, "Thermoelectric Properties of Alloy of the Pseudo Binary System Sb₂Te₃-Bi₂Te₃," *Sov. Phys. Solid State*, 2, 1012-1018 (1960).
10. J.M. Schultz *et al.*, "Effects of Heavy Deformation and Annealing on the Electrical Properties of Bi₂Te₃," *J. Appl. Phys.*, 33(8), 2443-2449 (1962).
11. H. Kaibe and I. Nishida, "Thermoelectric Properties of N-type Sintered Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}," *J. Jpn. Inst. Metals.*, 53(9), 958-963 (1989).
12. I.J. Ohsugi, "Analysis of the Anisotropic Resistivities and Hall Coefficient of Sintered N-type Bi₂Te₃," *Proc. 8th ICTEC*, 32-34 (1988).
13. 심재동, "에너지 변환용 열전재료 개발," 3차년도 KIST 보고서 (1990).
14. M.J. Smith and R.J. Knight, "Properties of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃," *J. Appl. Phys.*, 33(7), 2186-2190 (1962).
15. H.I. Yoo and H.L. Tuller, "Iron-Excess Manganese Ferrite: Electrical Conductivity and Cation Distribution," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 388-392 (1987).
16. 심재동, "과기처 특정 연구과제 KIST 보고서(N599-36 79-1)" (1989).
17. T.C. Harman, "Special Technique for Measurement of Thermoelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, 29, 1373-1374 (1958).
18. L.J. van der Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of arbitrary Shape." *Philips Res. Rept.*, 13, 1-9 (1958).
19. W.R. George, "The Sintering of Bi₂Te₃," *Proc. Phys. Soc.*, 74, 768-770 (1959).
20. A.R. West, *Solid State Chemistry*; p. 292, John Wiley & Sons (1984).
21. F.A. Kröger, "On the Relation between Nonstoichiometry and the Formation of Donor and Acceptor Centres in Compounds," *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 276-278 (1958).
22. J. Horak, "Antisite Defects in N-type Bi₂Te₃ Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, 51(12), 1353-1360 (1990).
23. J. Horak *et al.*, "Energy Formation of Antisite Defects in Doped Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, 47(8), 805-809 (1986).
24. R.F. Brebrick, "Partial and Total Pressure over Molten Bi₂Te₃," *J. Electrochem. Soc.*, 118(6), 991-996 (1971).
25. G. Bardi *et al.*, "Vaporization Behavior and the Vapor Pressure of Solid Bi₂Te₃," *High Temp. Sci.*, 16, 377-385 (1983).
26. D.M. Gel'fgat and Z.M. Dashevskii, "Influence of Annealing in Air on the Electrophysical Properties of N-type Solid Solution in Bi₂Te₃-Sb₂Te₃," *Inorg. Mat.*, 19(8), 1172-1174 (1984).
27. W.T. Read, *Dislocations in Crystals*; pp. 69-91, McGraw-Hill Book Co. (1953).
28. H.G. Bueren, "Theory of Formation of Lattice Defects during Plastic Strain," *Acta Metall.*, 3, 519-524 (1955).
29. J.P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocation*; pp. 535-540 McGraw-Hill (1968).
30. P.D. Delavignette, "Dislocation Nets in Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃," *Phil. Mag.*, 5, 729-744 (1960).
31. R. Ionescu *et al.*, "Grain Size Effects on Thermoelectric Properties of Sintered Bi₂Te₃," *Phys. Stat. Sol. (a)*, 27, 27-34 (1975).
32. G.H. Jonker, "The Application of Combined Conductivity and Seebeck Effect for the Analysis of Semiconductor Properties," *Philips Res. Rept.*, 23, 131-138 (1968).
33. E.H. Lougher, "Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃

- and Some $B_{12}Te_3$ Alloys"; pp. 133-142 in *Thermoelectric Materials and Devices*, I.B. Cadoff ed., Reinhold Pub. Co. (1960).
34. H. Kaibe and I. Nishida, "Anisotropic Galvanomagnetic Thermoelectric Properties of N-type $B_{12}Te_3$ Single Crystal with the Composition of a Useful Thermoelectric Cooling Material," *J. Phys. Chem. Solids*, **50**(9), 945-950 (1989).