

기계적 합금화 공정으로 제조한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체의 미세구조와 열전특성

金希政 · 崔在植 · 玄道彬* · 吳泰成

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과

*한국과학기술연구원 금속연구부

Microstructure and Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ Fabricated by Mechanical Alloying and Hot Pressing Methods

Hee Jung Kim, Jae Shik Choi, Dow Bin Hyun* and Tae Sung Oh

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

*Metals Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

초 록 기계적 합금화 공정과 가압소결법으로 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 열전재료를 제조하여, 가압소결온도 및 dopant 첨가에 따른 미세구조와 열전특성의 변화를 연구하였다. 평균 3.6mm 크기의 Bi, Te, Se granule을 분과 원료금속의 무게비 5 : 1에서 3 시간 기계적 합금화 하므로써 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 합금분말의 형성이 완료되었다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체의 성능지수는 450°C 이상의 온도에서 가압소결시 급격히 증가하였으며, 550°C에서 가압소결한 시편에서 1.9×10^{-3} /K의 값을 얻었다. 550°C에서 가압소결한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 의 성능지수는 acceptor dopant인 Bi를 0.015 wt% 첨가함에 따라 2.1×10^{-3} /K로 향상되었다.

Abstract $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ thermoelectric materials have been fabricated by mechanical alloying and hot pressing methods. Microstructure and thermoelectric properties of the hot pressed $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ have been investigated with variations of hot pressing temperature and dopant addition. Formation of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ alloy powders was completed by mechanical alloying of the as-mixed Bi, Te, and Se granules of ~3.6mm size for 3 hours at ball-to-material weight ratio of 5 : 1. Figure of merit of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ was markedly increased by hot pressing at temperatures above 450°C, and value of 1.9×10^{-3} /K was obtained for the specimen hot pressed at 550°C. With addition of 0.015 wt% Bi as acceptor dopant, figure of merit of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ hot pressed at 550°C, could be improved to 2.1×10^{-3} /K.

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 촬상조사, 레이저 diode, 적외선 검출소자 등과 같은 전자부품의 국부냉각 뿐만 아니라 자동차용 냉온장고, 가정용 냉정수기 등에 전자냉각소자가 다양하게 실용화되고 있다¹⁾. 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 Bi_2Te_3 에 ~75% Sb_2Te_3 를 고용시킨 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 합금이 사용되고 있으며, n형으로는 Bi_2Te_3 에 5~25% Bi_2Se_3 를 고용시킨 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 합금이 사용되고 있다²⁾. Bi_2Te_3 계 단결정 재료는 성능지

수는 우수하나, c 축에 수직인 벽개면을 따라 균열이 쉽게 전파되는 기계적 취약성 때문에 소자 가공시 수율 저하가 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 최근 단결정에 비해 기계적 강도가 우수한 다결정 열전재료의 제조공정에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 그 일환으로 기계적 합금화법을 이용한 열전재료의 제조공정이 연구되고 있다³⁻⁶⁾. 원료금속이 고 에너지 불-밀 내에서의 연쇄적인 파괴와 압접에 의해 합금분말로 변화되는 기계적 합금화 공정은 상온공정으로, 이를 사용하여 다결정 열전재료를 제조시 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 “용해 및 분쇄법”과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다^{6,7)}.

Bi_2Te_3 계 열전재료에서 성능지수의 최적화를 위해서는 $-210 \mu\text{V}/\text{K}$ 정도의 Seebeck 계수와 $1.0 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 정도의 전기비저항이 요구된다⁸⁾. 최근 기계적 합금화로 제조한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체에 대한 연구 결과, dopant를 첨가시키지 않았을 경우 전기비저항은 $1.0 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 정도로 비교적 낮은 값을 나타내었으나 Seebeck 계수가 $-130 \mu\text{V}/\text{K}$ 정도로 성능지수를 최적화 하기에는 낮은 것

으로 보고되었다¹⁰⁾. 따라서, 기계적 합금화로 제조한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_0\text{Se}_1)_3$ 가압소결체에서 성능지수의 향상을 위해서는 전기전도도의 감소를 최소화하며 Seebeck 계수를 증가시키기 위해 조성 변화 및 dopant 첨가에 관한 연구가 요구된다¹¹⁾. $\text{Bi}_2(\text{Te}_0\text{Se}_1)_3$ 고용체 합금의 Bi_2Te_3 -rich 영역에서는 Bi_2Se_3 의 함량이 증가할수록 전기전도도는 감소하나 Seebeck 계수가 증가한다고 보고되었다¹²⁾.

본 연구에서는 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체의 미세구조와 열전특성을 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체와 비교 분석하였으며, acceptor dopant인 Bi와 donor dopant인 AgI 첨가에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하였다.

2. 실험 방법

크기 ~3.6mm, 순도 99.99% 이상의 Bi, Te와 Se granule을 아세톤, 증류수에서 차례로 초음파 세척하고 Bi는 10% 질산수용액, Te와 Se는 10% 염산수용액에서 각각 초음파 세척하여 표면 산화층을 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 원료 granule들을 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 조성에 맞게 칭량하고 acceptor dopant인 Bi와 donor dopant인 AgI를 각각 0~0.5 wt% 및 0~0.1 wt% 범위에서 첨가 후, 볼과 원료의 무게비 5 : 1로 강구와 함께 공구강 vial에 장입하였다. 이때 vial 내의 분위기는 기계적 합금화 공정중 원료의 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기로 유지하였으며, Spex mixer/mill을 사용하여 3 시간 vibro 밀링하였다. X-선 회절분석으로 vibro 밀링한 분말의 결정상을 분석하고 시차열분석하여 기계적 합금화의 완료를 확인하였다.

기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 합금분말을 상온에서 325 MPa의 압력으로 cold press 후, graphite mold에 장입하여 10^{-5} torr의 진공중에서 가압소결하였다. 이때 dopant를 첨가하지 않은 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 는 가압소결 온도에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하기 위해, 300°C ~ 550°C의 온도범위에서 30분간 유지하여 가압소결하였다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 에 acceptor dopant와 donor dopant로서 각각 Bi와 AgI를 첨가하여 제조한 합금분말은 550°C의 온도에서 가압소결하였다. 가압소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였으며, X-선 회절 분석으로 소결체의 결정상을 분석하였다. 시차열분석으로 가압소결후 이차상의 유무를 확인하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 파단면의 미세구조를 관찰하였다.

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체를 $5 \times 5 \times 10$ (mm) 크기로 가공하여 상온에서 Seebeck 계수 α , 전기비저항 ρ 및 열전도도 k를 측정하였다. 가압소결한 시편의 Seebeck 계수 α 는 공기중에서 시편 한쪽을 sub heater로 가열하여 시편 양단의 온도차를 10°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차를 측정하여 구하였다. 전기비저항과 열전도도는

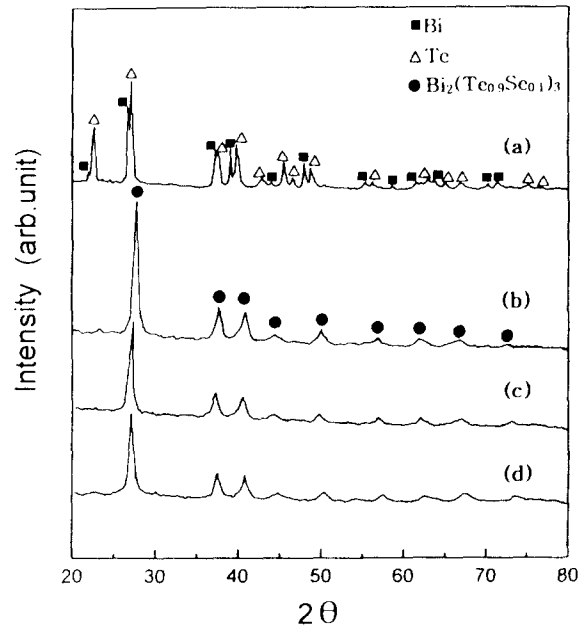


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, (a) as-mixed, and mechanically alloyed (b) without dopant addition, (c) with addition of 0.5 wt% Bi (d) with addition of 0.1 wt% AgI.

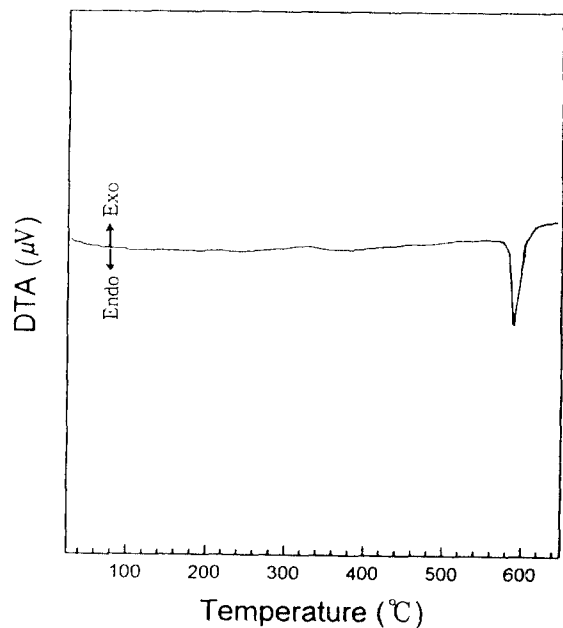


Fig. 2. DTA curve of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, mechanically alloyed at ball to material weight ratio of 5 : 1 for 3 hours.

Harman 법을 이용한 Z-meter로 측정하였으며¹³⁾, 이때 대류에 의한 열전도를 최소화하기 위하여 측정장치의 내부를 10^{-5} torr의 진공분위기로 유지하였다. Seebeck 계수 α , 전기비저항 ρ , 열전도도 k의 측정값으로부터 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot k)$ 의 관계식을 이용하여 시편의 성능지수 Z를 평가하였다.

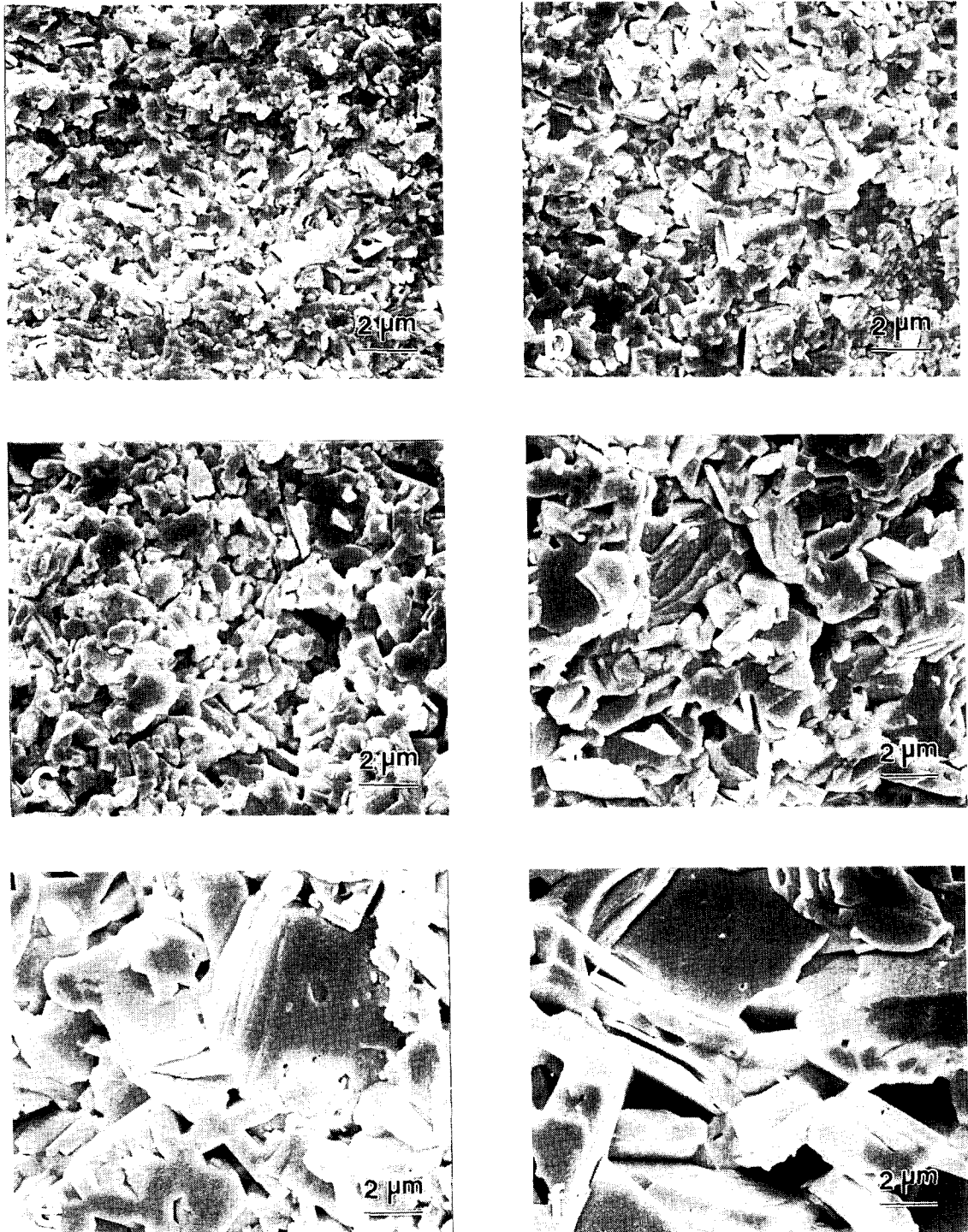


Fig. 3. SEM micrographs on the fracture surfaces of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, mechanically alloyed and hot pressed at (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C, and (f) 550°C.

3. 결과 및 고찰

Dopant를 첨가하지 않은 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 조성, acceptor dopant로서 Bi를 0.5 wt% 첨가한 조성 및 donor dopant로서 AgI를 0.1 wt% 첨가한 조성을 각기 3 시간 기계적 합금화한 분말의 X-선 회절패턴을 기계적 합금화

전 혼합분말의 X-선 회절패턴과 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 합금분말의 제조에 사용한 Se는 비정질이었으며, 이에 따라 Fig. 1(a)에 나타난 기계적 합금화전 혼합분말의 X-선 회절패턴에서 Bi와 Te의 회절피크들이 관찰되었다. Fig. 1과 같이, 0.5 wt% Bi 및 0.1 wt% AgI 첨가에 무관하게 3 시간 vibro 밀링한 분말에서는 Bi_2

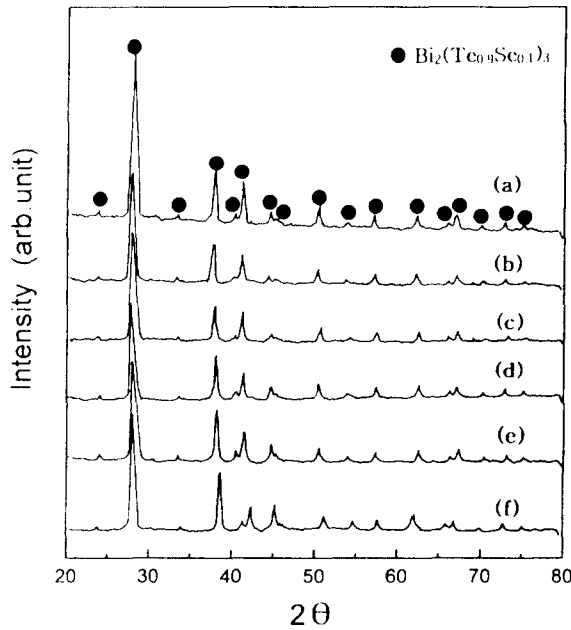


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ hot pressed at (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C, and (f) 550°C.

$(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 의 회절 피크만이 관찰되어 기계적 합금화가 완료되었음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 분말들에 대한 시차열분석 결과, Fig. 2와 같이 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 의 용해에 의한 흡열피크만이 595°C 부근에서 관찰되어 3 시간의 vibro 밀링에 의해 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 로의 기계적 합금화가 완료되었음을 확인할 수 있었다. 기계적 합금화 공정으로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 합금분말의 (015) 회절피크와 (110) 회절피크로부터 구한 격자상수는 $a=0.436$ nm, $c=3.037$ nm 이었으며, Bi_2Te_3 와 Bi_2Se_3 의 격자상수로부터 Vegard 법칙을 사용하여 이론적으로 구한 값¹⁴⁾과 잘 일치하였다. 또한 0.5 wt% 범위내의 Bi 및 0.1 wt% 이내의 AgI 첨가에 따른 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 합금분말의 격자상수의 변화는 관찰할 수 없었다.

Dopant를 첨가하지 않고 3 시간 기계적 합금화한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 분말을 300°C~550°C 범위에서 가압소결한 시편의 가압방향에 수직인 과단면에서 관찰한 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 300°C에서 가압소결한 시편에서도 관상구조의 결정립으로 이루어져 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 가압소결온도가 증가함에 따라 결정립 성장이 발생하여 500°C 이상 온도에서 가압소결시에는 조대한 관상구조의 결정립으로 이루어져 있었다. 육방정계 구조의 Bi_2Te_3 계 합금에서는 c축에 수직인 방향으로의 열전도도가 평행한 방향에 비해 4배 가량 높은 이방성을 나타내기 때문에, c축에 수직인 방향으로 결정이 우선성장된다¹⁵⁾. 따라서 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체에서 관찰한 결정립에서 관상 수직인 방향이 c축 방향임을 알 수 있으며, 가압방향으로 이들 결정립들이 우선배열은 거의 관찰할 수 없었다. 가압소

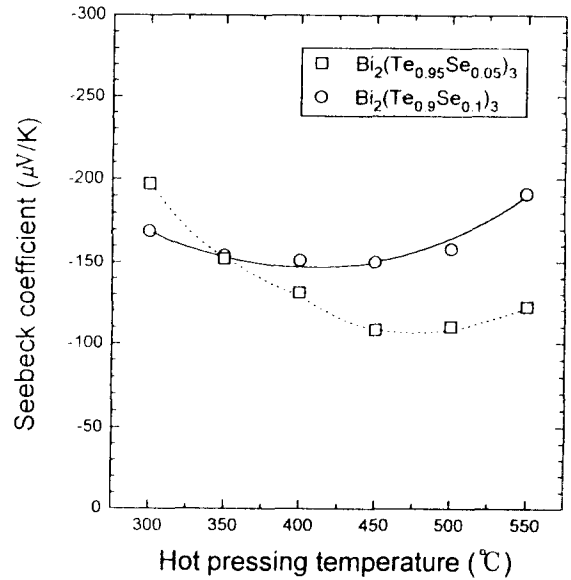


Fig. 5. Seebeck coefficient of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ and $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ vs. hot pressing temperature.

결계를 분쇄한 분말에 대한 X-선 회절분석 결과, Fig. 4와 같이 가압소결된 합금분말과 같은 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 단일상의 회절패턴을 얻었다. 그러나, 가압소결에 의해 기계적 합금화 공정중 분말 내부에 형성된 잔류응력이 제거되고 결정립이 성장하므로써 회절 피크들의 broadening 정도가 감소하였다. 가압방향에 수직인 면과 평행한 면에 대한 X-선 회절분석시 모두 Fig. 4와 동일한 결과를 나타내어 시편 방향에 따른 회절패턴의 차이를 관찰할 수 없었다. 따라서 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체는 “용해 및 분쇄법”으로 제조한 가압소결체¹³⁾와는 달리 가압방향으로 c축 우선방향성을 나타내지 않는 것으로 판단되었다.

가압소결온도에 따른 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 의 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도 및 성능지수를 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 열전특성¹³⁾과 비교하여 각기 Fig. 5에서 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 5와 같이, 300°C~450°C 온도범위에서 가압소결시에는 가압소결온도의 증가에 따라 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 와 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 의 Seebeck 계수가 감소하였으나 그 이상 온도에서 가압소결시에는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 단일결정에서 donor dopant를 첨가하지 않은 경우 ~22% Bi_2Se_3 까지의 Bi_2Te_3 -rich 조성 영역에서 p형 전도를 나타낸다고 보고되고 있다¹⁶⁾. 그러나 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 및 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체에서는 소결온도에 무관하게 Seebeck 계수가 음의 값을 나타내어 n형 반도체임을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 첫째 용해공정이 수반되지 않는 기계적 합금화로 제조한 합금분말에서는 Te와 Se의 회발에 기인한 anti-structure 결함농도가 단일결정 합금에 비해 훨씬 낮을 수 있으며, 둘째 기계적 합금화 공정중 발생한 분말의 표면산화에 기인한 것으로 판단된다. Bi_2Te_3 계 합금은

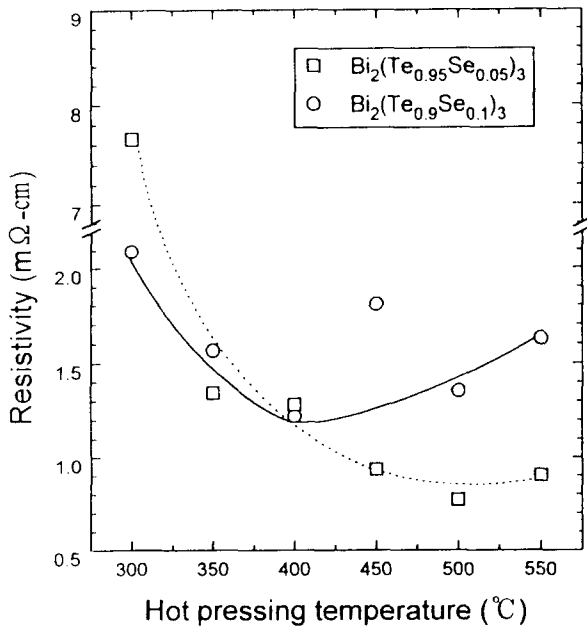


Fig. 6. Electrical resistivity of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ and $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ vs. hot pressing temperature.

용해서 Te, Se와 같은 갈코겐 원소가 휘발되며, Bi가 Te와 Se의 빈자리를 차지하는 anti-structure 결함이 발생하여 p형 반도체인 정공이 형성된다¹²⁾. 또한 Bi₂Te₃계 고용체 합금에서 격자내에 존재하는 산소는 donor dopant로 작용하는 것으로 보고되고 있다¹³⁾.

Fig. 6에서, 450°C까지의 가압소결온도에서는 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 및 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 전기비저항이 가압소결온도의 증가에 따라 감소하였으며, 이는 소결이 진행됨에 따라 분말들의 표면적이 감소하며 결정립이 성장하므로써 n형 반도체인 전자의 이동에 대한 입계산란이 감소하는데 기인하는 것으로 판단된다. 450°C 이상의 온도에서 가압소결시에는 전기비저항이 다시 증가하였으며, 이는 Te 및 Se 휘발에 기인한 anti-structure 결함에 의해 정공이 형성됨으로써 n형 반도체인 전자의 농도가 감소하는데 따른 것으로 판단된다. Bi₂Te₃계 합금에서 Te의 휘발은 450°C 이상 온도에서 급격하게 발생한다고 보고되고 있다^{14,15)}. Fig. 5와 Fig. 6에서, 같은 온도에서 가압소결시 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 에 비해 더 큰 Seebeck 계수와 더 높은 전기비저항을 나타내었다. 열전반도체는 extrinsic 영역에서 전기비저항이 증가할수록 더 큰 Seebeck 계수를 나타낸다. n형 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 단결정 및 소결체에서 전하의 이동도는 20% Bi₂Se₃ 조성 부근에서 최소값을 나타내며, 전하의 농도는 Bi₂Se₃ 함량이 증가할수록 감소한다고 보고되고 있다¹⁶⁾. 따라서, 같은 온도에서 가압소결시 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 에 비해 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 에서 전하의 농도 및 이동도의 감소에 기인하여 전기비저항이 증가하였으며, 이에 따라 Seebeck 계수가 증가하였다.

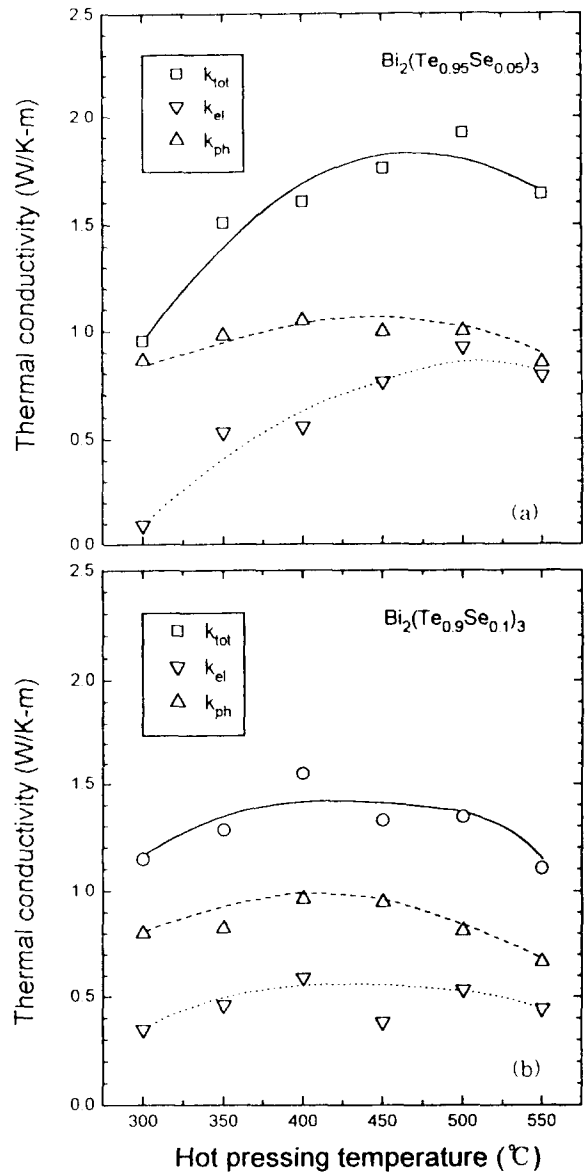


Fig. 7. Thermal conductivity of (a) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ and $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ vs. hot pressing temperature.

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 와 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 가압소결체의 열전도도를 Fig. 7에 비교하였다. 열전반도체의 총열전도도 k_{tot} 은 extrinsic 영역에서 격자 진동에 의한 성분 k_{ph} 과 전하 이동에 의한 성분 k_{el} 의 합으로 표현할 수 있다. 단결정 합금에서 보고된 것¹⁷⁾과 같이, 고용체 합금화에 의한 격자변형의 증가에 기인하여 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 의 k_{ph} 이 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 에 비해 더 낮은 값을 나타내었다. Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ 단결정 합금의 k_{ph} 은 25%까지의 Bi₂Se₃ 함량 증가에 따라 1.3 W/K-m에서 0.9 W/K-m로 감소한다고 보고¹⁸⁾되고 있으나, 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체에서는 결정립 미세화에 따른 결정립계에서의 phonon 산란에 기인하여¹¹⁾ k_{ph} 이 0.5~0.7 W/K-m로 저하되었다. 가압소결온도에 따른 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 와 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$

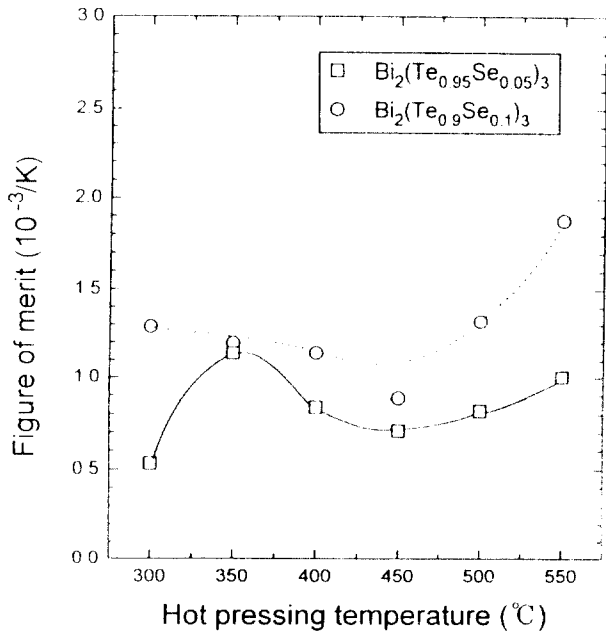


Fig. 8 Figure of merit of Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ and Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃ vs. hot pressing temperature.

가압소결체의 열전도도 k_{cal} 은 주로 k_{cl} 의 변화에 기인하여, Fig. 6에 나타난 전기미지향의 변화와 반비례하는 경향을 나타내었다.

Seebeck 계수, 전기미지향 및 열전도도의 측정값으로부터 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot k)$ 의 식을 이용하여 구한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 및 Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃ 가압소결체의 성능지수 Z를 Fig. 8에 나타내었다. 300°C에서 가압소결한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃에서는 7.5 mΩ·cm 정도의 높은 전기미지향에 기인하여 $\sim 0.5 \times 10^{-3}$ K의 낮은 성능지수를 나타내었으나, 350°C 이상에서 가압소결장에는 $0.9 \sim 1.0 \times 10^{-3}$ K 정도의 값을 나타내었다. Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 성능지수는 450°C 이상 온도에서 가압소결이 급격히 증가하여 550°C에서 가압소결한 시편에서 1.9×10^{-3} K의 성능지수를 얻을 수 있었다. 이 결과에서와 같이, 300°C ~ 550°C 범위에서 가압소결시 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃는 Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃에 비해 높은 전기미지향을 나타내며, 높은 Seebeck 계수와 낮은 열전도도에 기인하여 성능지수가 향상되었다.

기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 성능지수를 최적화시키기 위해, acceptor dopant로 Bi와

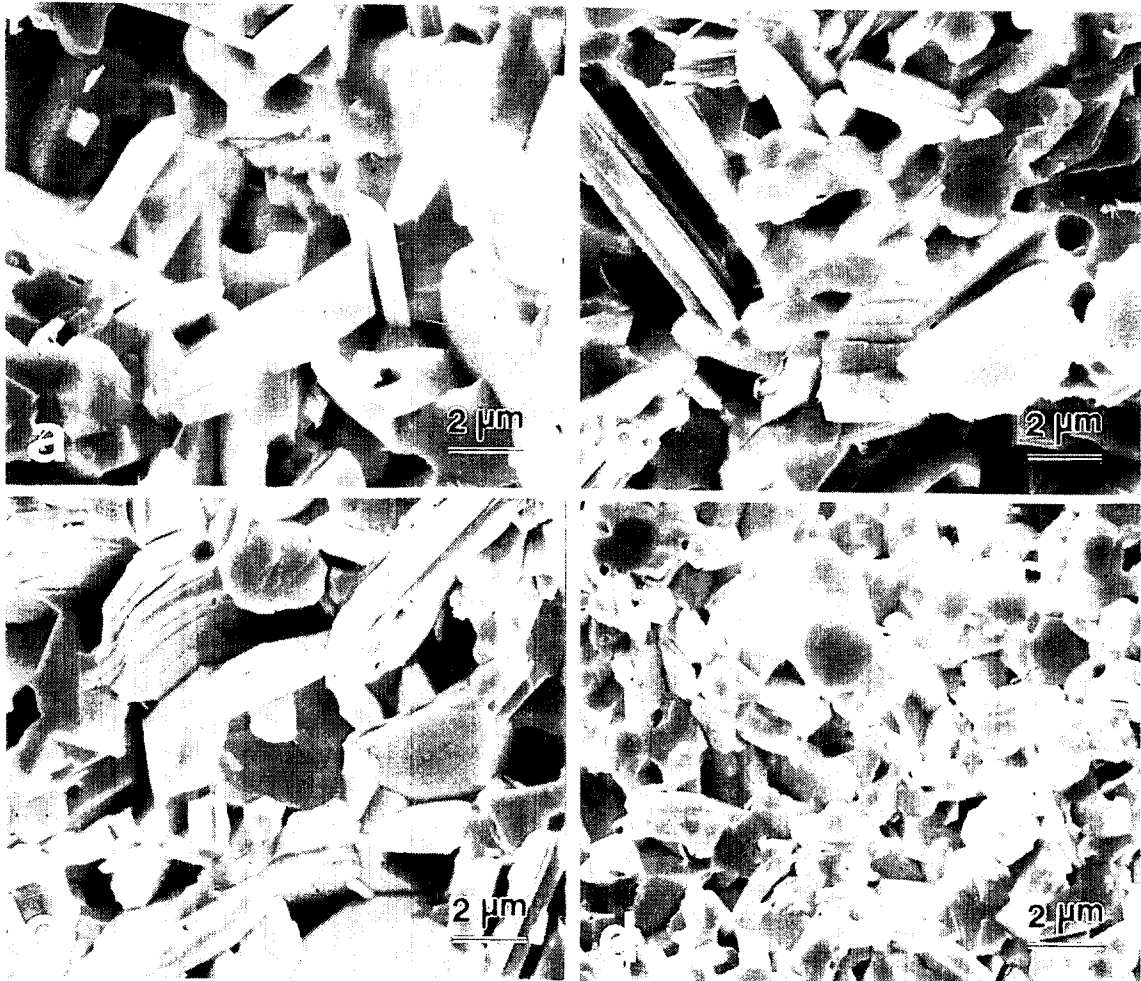


Fig. 9. SEM micrographs on the fracture surfaces of Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ hot pressed at 550°C, with Bi addition of (a) 0.015 wt% (b) 0.03 wt% (c) 0.1 wt%, and (d) 0.5 wt%.

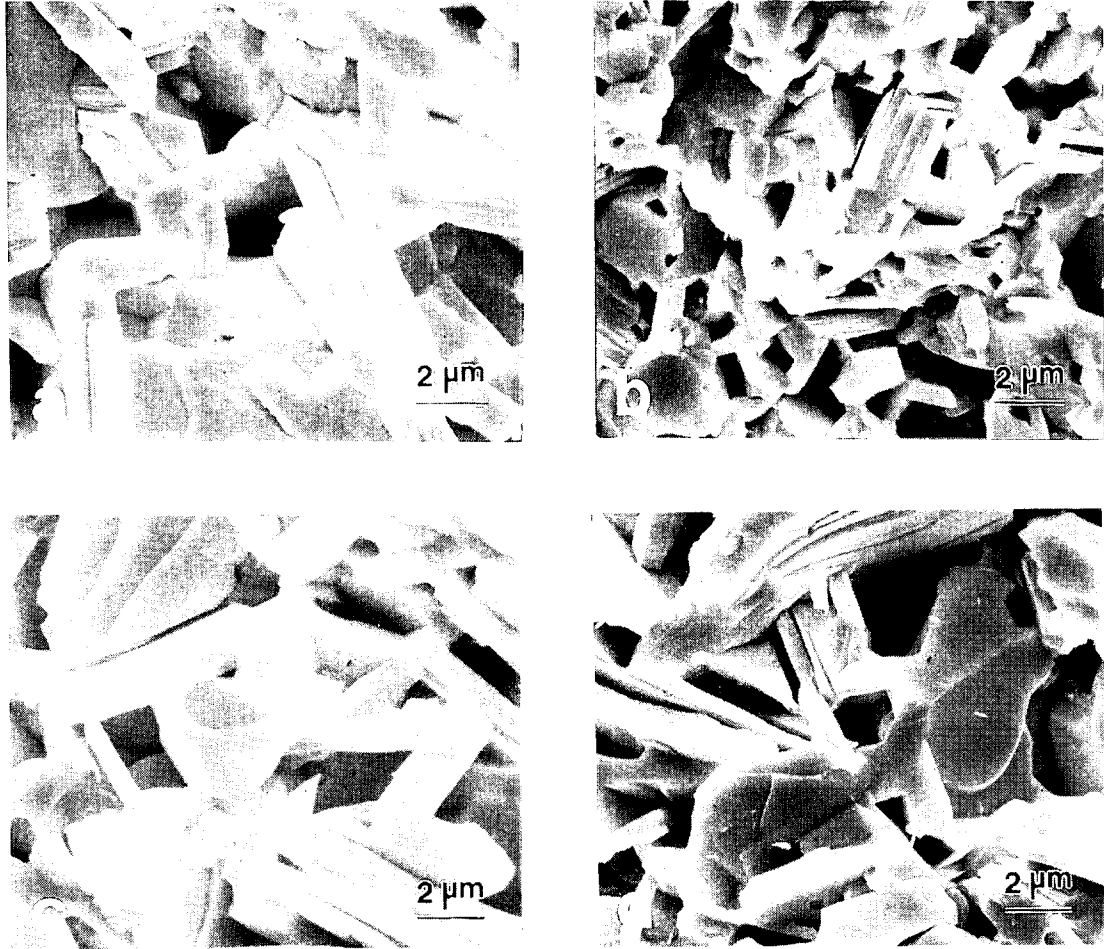


Fig. 10. SEM micrographs on the fracture surfaces $\text{Bi}_2(\text{Te}_3\text{-Se})_2$ hot pressed at 550°C , with AgI addition of (a) 0 wt%, (b) 0.03 wt%, (c) 0.05 wt%, and (d) 0.1 wt%.

donor dopant로 AgI를 각각 0.5 wt% 범위 및 0.1 wt% 범위에서 첨가한 합금분말을 기계적 합금화 공정으로 제조하였다. 이와 같은 합금분말을 진공분위기 중에서 550°C 의 온도로 30분간 가압수결후, dopant 종류 및 첨가량에 따른 미세구조와 열전특성의 변화기능을 분석하였다.

Bi 및 AgI를 첨가한 직전의 가압방향에 수직인 단면에서 관찰한 미세구조를 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9와 같이 acceptor dopant인 Bi를 0.1 wt% 이내에서 첨가한 직전에서는 Bi 첨가에 따른 미세구조의 변화를 관찰할 수 없었으나, 0.5 wt% Bi를 첨가한 조성에서는 결정립의 미세화가 발생하였다. Bi의 용해온도는 가압수결 온도 550°C 에 비해 훨씬 낮은 27°C 이다. 따라서, 0.5 wt% Bi 첨가 조성에서 직전에 직화되지 못하고 남은 잔류 Bi가 급속 Bi로 결정립계에 존재 시에는 가압수결온도인 550°C 에 도달하기 전에 용해되어 결정립계에 핵상을 형성하므로써 결정립 성장이 촉진되어야 한다. 그러나 결정립의 미세화된 Fig. 10에서 볼 수 있듯이, 0.03 wt% Bi 첨가 조성에서 직전에 직화되지 못한 Bi가 급속 Bi보다도 작

은 형태로 결정립계에 존재하므로써 결정립 성장을 방해할 것으로 추론할 수 있다. Fig. 10과 같이, donor dopant인 AgI를 0.1 wt% 범위에서 첨가한 조성에서는 미세구조의 변화는 거의 관찰할 수 없었다.

Acceptor dopant인 Bi 및 donor dopant인 AgI 첨가량에 따른 $\text{Bi}_2(\text{Te}_3\text{-Se})_2$ 의 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도 및 열전 계수의 변화를 각각 Fig. 11에서 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 11 및 Fig. 12와 같이 acceptor dopant인 Bi의 첨가량의 증가함에 따라 anti-structure 결함에 기인한 정공 농도가 증가하므로써 p형 반도체인 전자 농도가 감소하여 Seebeck 계수가 전기 비저항이 증가하였으며 0.5 wt% Bi를 첨가한 조성은 p형으로 전이되었다. Donor dopant인 AgI를 첨가 시에는 전자농도의 증가에 기인하여 전기비저항과 Seebeck 계수가 소폭으로 감소하였다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_3\text{-Se})_2$ 가압수결체의 열전도도 $k_{\text{실험}}$ 은 Fig. 13과 같이, Bi 첨가량에 따라 감소하는 경향을 나타내었으나 0.1 wt% 범위에서 AgI를 첨가하여도 큰 변화를 나타내지 않았다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_3\text{-Se})_2$ 가압수결체의 각각 열전도도 $k_{\text{실험}}$ 은 Bi 및

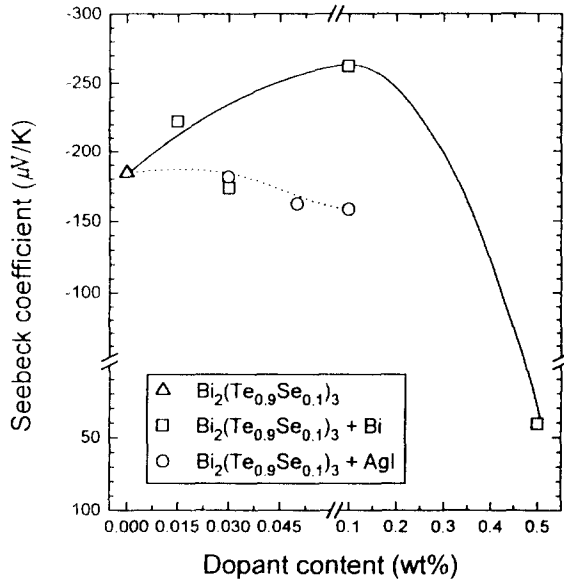


Fig. 11. Seebeck coefficient of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, hot pressed at 550°C , vs. the amount of Bi and AgI addition.

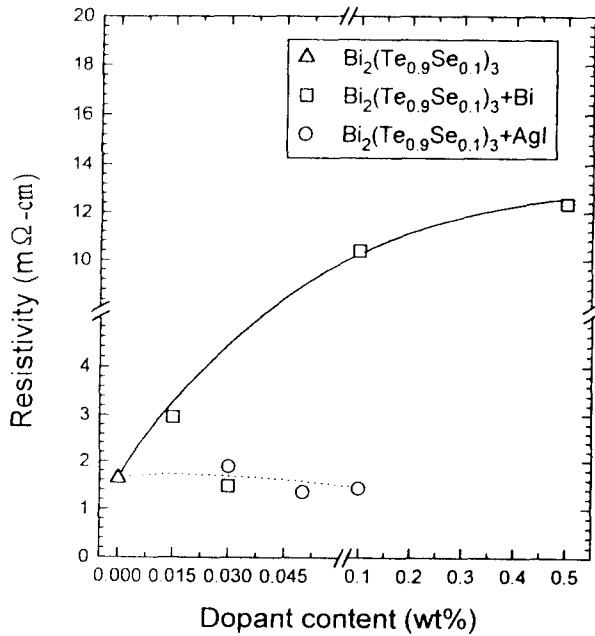


Fig. 12. Electrical resistivity of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, hot pressed at 550°C , vs. the amount of Bi and AgI addition.

AgI 첨가량에 따라 $0.5 \sim 0.7 \text{ W/K-m}$ 의 값을 나타내었으며, 이에 따라 Bi 및 AgI 첨가에 따른 k_{el} 의 변화에 따라 k_{tot} 이 전기비저항과 반비례의 관계를 나타내었다.

Bi 및 AgI 첨가량에 따른 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체의 성능지수 Z 의 변화를 Fig. 14에 나타내었다. Acceptor dopant인 Bi를 0.015 wt% 첨가함에 따라 Seebeck 계수의 증가에 기인하여 성능지수가 $1.9 \times 10^{-4}/\text{K}$ 에서 $2.1 \times$

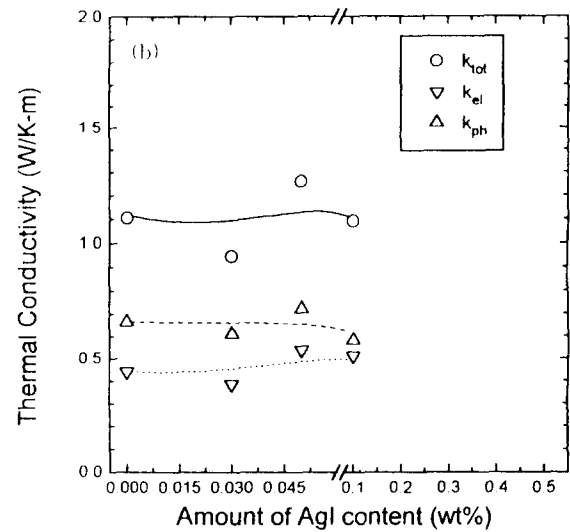
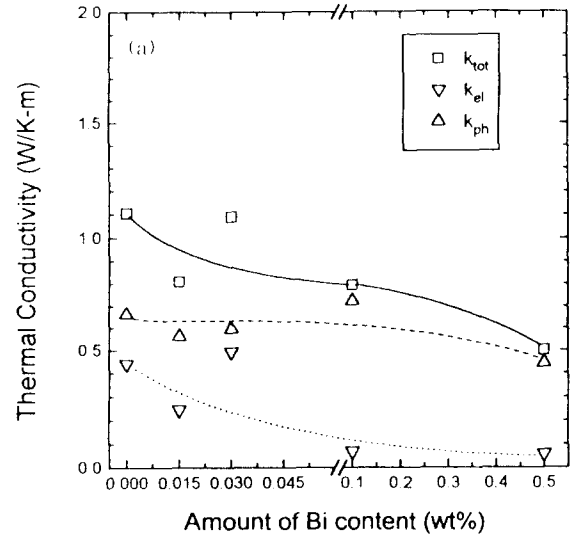


Fig. 13. Thermal conductivity of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, hot pressed at 550°C , vs. the amount of (a) Bi and (b) AgI addition.

$10^{-4}/\text{K}$ 로 향상되었으나, Bi를 그 이상 첨가시에는 전기비저항의 급격한 증가에 의해 성능지수의 저하가 발생하였다. Donor dopant인 AgI를 0.1 wt% 범위에서 첨가한 조성에서는 Seebeck 계수의 감소에 기인하여 성능지수가 $1.7 \times 10^{-4}/\text{K}$ 까지 감소되었다.

기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 분말을 cold press한 성형체, $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가압소결한 시편, Bi 및 AgI를 첨가후 550°C 에서 가압소결한 시편에서 분석한 Seebeck 계수와 전기전도도 사이의 관계를 Fig. 15에 나타내었다. Cold press한 성형체와 Bi를 0.5 wt% 첨가하여 p형 전도를 나타내는 조성을 제외한 다른 시편에서는 모두 전기전도도의 증가에 따라 Seebeck 계수가 감소하여 extrinsic 영역에 위치하고 있음을 알 수 있었다.

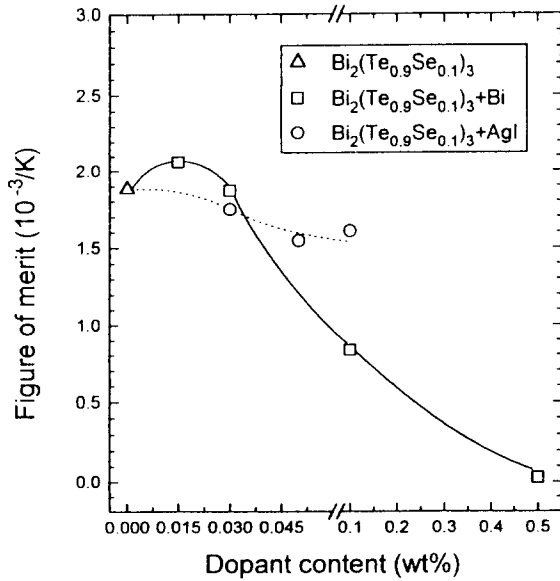


Fig. 14. Figure of merit of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, hot pressed at 550°C , vs. the amount of Bi and AgI addition.

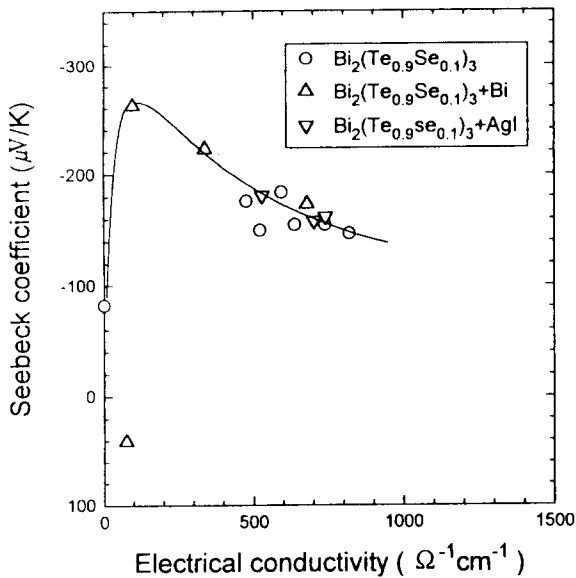


Fig. 15. Seebeck coefficient-electrical conductivity relationship of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, fabricated by mechanical alloying and hot pressing methods.

4. 결 론

(1) 평균 3.6 mm 크기의 Bi, Te 및 Se granule을 불과 원료금속의 무게비 5 : 1에서 3시간 기계적 합금화 하므로써 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 합금분말의 형성이 완료되었다.

(2) 기계적 합금화 공정으로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 합금분말의 격자상수는 $a=0.436$ nm, $c=3.037$ nm 이었으며, Bi_2Te_3 와 Bi_2Se_3 의 격자상수로 부터 Vegard 법칙을 사

용하여 이론적으로 구한 값과 잘 일치하였다.

(3) 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체에서는 donor dopant를 첨가하지 않은 경우에도 anti-structure 결함 형성의 억제에 기인한 정공 농도의 감소 및 분말의 표면산화에 기인한 전자 농도의 증가로 n형 전도를 나타내었다.

(4) 같은 온도에서 가압소결시 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 에 비해 더 높은 전기비저항을 나타내나, 높은 Seebeck 계수와 낮은 열전도도에 기인하여 더 높은 성능지수를 나타내었다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체의 성능지수는 450°C 이상 온도에서 가압소결시 급격히 증가하여 550°C 에서 가압소결한 시편에서 $1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 값을 나타내었다.

(5) 550°C 에서 가압소결한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 의 성능지수는 acceptor dopant인 Bi를 0.015 wt% 첨가함에 따라 $2.1 \times 10^{-3}/\text{K}$ 으로 향상되었다. Donor dopant인 AgI를 0.1 wt% 범위에서 첨가시에는 Seebeck 계수의 감소에 기인하여 성능지수가 $1.7 \times 10^{-3}/\text{K}$ 까지 감소되었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 1996년 교육부 기초기술연구소 지원 (과제번호 : BSRI-96-2428)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton (1995).
2. J. B. Cadoff and E. Miller, *Thermoelectric Materials and Devices*, Chapman & Hall, London (1960) 55.
3. H. W. Jeon, H. P. Ha, D. W. Hyun, and J. D. Shim, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, (1991) 579.
4. T. Tokiai, T. Ohta, M. Nosaksa, K. Sugimoto, and T. Kajikawa, *Proc. 9th ICT* (1990) 48.
5. F. Fukuda, A. Onodera, and H. Haga, *Proc. 12th ICT* (1994) 24.
6. B.A. Cook, B. J. Beaudry, J. L. Haringa, and W. J. Barnett, *Proc. 9th ICT* (1990) 234.
7. A. Yanagitani, S. Nishikawa, Y. Kawai, S. Hayashimoto, N. Itoh, and T. Kataoka, *Proc. 12th ICT* (1993) 281.
8. W. M. Yim and F. D. Rosi, *J. Solid-State Electronics*, **15** (1972) 1121.
9. H. J. Kim, J. S. Choi, D. B. Hyun, T. S. Oh, to be published in *J. Korean Inst. Metals Mater.* (1996).
10. C. H. Champness, W. B. Muir, and P. T. Chiang, *Canadian J. Phys.*, **45** (1967) 3611.
11. T. C. Harman, J. H. Chan, and M. J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 1351.

12. K. Masui, Y. Kanamitsu, S. Hotta, and K. Nakayoshi, Proc. 12th ICT (1993) 155.
13. I. J. Ohsugi, T. Kojima, H. Kaibe, and I. Nishida, Proc. 8th ICT (1989) 32.
14. I. J. Ohsugi, T. I. Kojima, and I. A. Nishida, J. Appl. Phys., **68** (1990) 5692.
15. J. Horak, K. Cermak, and L. Koudelka, J. Phys. Chem. Solids, **47** (1986) 805.
16. D. M. Gel'fgat and Z. M. Dashevskii, Inorg. Mat., **19** (1984) 1172.
17. G. R. Miller and C. -Y. Li, J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965) 173.
18. R. R. Heikes and R. W. Ure, Jr., *Thermoelectricity: Science and Engineering*, Interscience Publishers, London (1961) 423.
19. F. D. Rosi, B. Abeles, and R. V. Jensen, J. Phys. Chem. Solids, **10** (1959) 191.