

## SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 열전반도체의 전기적 특성과 열전 특성

현도빈 · 황중승 · 오태성\* · 유병철 · 황창원\*\*

한국과학기술연구원 금속공정연구센터

\*홍익대학교 금속·재료공학과

\*\* (주) 써모텍

### Electrical and Thermoelectric Properties of SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thermoelectric Semiconductors

D. B. Hyun, J. S. Hwang, T. S. Oh\*, B. C. Yoo, and C. W. Hwang\*\*

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

\*Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hongik University, Seoul 121-791

\*\*Thermotek, LTD, Sungnam 463-070

(1997년 11월 10일 받음, 1998년 3월 9일 최종수정본 받음)

**초 록** SbI<sub>3</sub>를 첨가한 n형 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정의 Hall 계수, 전하 이동도, 전기비저항, Seebeck 계수, 열전도도 및 성능지수를 77~600K의 온도범위에서 분석하였다. 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서 전하 이동에 대한 산란인자는 0.1이었으며, 전하이동도와 정공이동도의 비 ( $\mu_e/\mu_h$ )는 1.45이었다. SbI<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 전자 농도의 증가로 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하며, Seebeck 계수와 전기비저항이 최대값을 나타내는 온도가 고온으로 이동하였다. SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서 성능지수의 최대값은 SbI<sub>3</sub>를 0.1 wt% 첨가한 조성에서 약  $2.0 \times 10^{-3}/K$ 이었다.

**Abstract** The temperature dependences of the Hall coefficient, carrier mobility, electrical resistivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, and figure-of-merit of the SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals have been characterized at temperatures ranging from 77K to 600K. The scattering parameter of the 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystal was determined as 0.1, and the electron mobility to hole mobility ratio ( $\mu_e/\mu_h$ ) was found as 1.45. With increasing the amount of SbI<sub>3</sub> addition, the electron concentration of the 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystal is increased, resulting in that Seebeck coefficient and electrical resistivity decreased and the temperature for the maximum figure-of-merit shifted to higher temperature. A maximum figure-of-merit of  $2.0 \times 10^{-3}/K$  was obtained for 0.1 wt% SbI<sub>3</sub>-doped specimen.

## 1. 서 론

Peltier 효과를 이용하는 전자냉각은 반도체에 의한 냉각 방식으로서 오존층 파괴와 온실효과를 일으키는 Freon 등의 냉매를 사용하지 않기 때문에 환경친화적이며, 또한 구조가 간단하면서도 신뢰성이 높고, 기계적 작동부품이 없기 때문에 소음과 진동이 없으며, 회로의 국소부위에 대한 선택적인 냉각이 가능한 장점이 있다.<sup>1~3)</sup> 이에 따라 최근 전자부품의 소형화, 고전력화, 고밀도실장화 추세에 부응하여 적외선 센서, laser diode 및 CCD 소자의 냉각 등 각종 전자기기나 IC 제품의 국부냉각에 전자냉각 방식이 적용되고 있으며, 과학계측장비, 의료용 장비뿐만 아니라 냉장고, 에어컨 및 열교환기 등의 가전산업분야에도 점차 응용범위가 확대되고 있다.<sup>4)</sup>

전자냉각모듈은 상온 부근에서 성능지수가 가장 우수한 p형 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>계와 n형 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>계 열전반도체로 구성되어 있다. 이중 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>계 고용체 화합물의

단결정은 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 농도가 높은 영역에서 p형 전도기구를 가지므로<sup>5~9)</sup> 이에 donor dopant를 첨가하여 n형 열전반도체로 제조하여야 한다. 열전반도체의 냉각성능을 결정짓는 성능지수 ( $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ )는 Seebeck 계수 ( $\alpha$ ), 전기전도도 ( $\sigma$ )와 열전도도 ( $\kappa$ )에 의존하며, 이들 특성은 전기적 특성과 연관되어 있다. 따라서, 열전반도체의 열전특성을 향상시키기 위해서는 dopant 첨가에 따른 전기적 특성 및 열전 특성의 변화에 대한 분석이 필수적으로 요구된다.

본 연구에서는 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 조성의 고용체 화합물에 donor dopant로서 SbI<sub>3</sub>를 첨가한 단결정에 대해서 77~600K의 온도 범위에서 전하 농도, 전하 이동도 등의 전기적 특성을 측정하였으며, 전기적 특성에 따른 Seebeck 계수와 열전도도, 성능지수를 분석하였다.

## 2. 실험 방법

순도 99.99% 이상인 shot 또는 granule 형태의 고순도 Bi, Te, Se를 묶은 질산, 아세톤, 증류수 등으로 세척한 후

에 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 조성에 맞도록 칭량하고 donor dopant로서 SbI<sub>3</sub>를 0.20 wt% 범위 내에서 첨가하여, 내부가 탄소로 도포된 석영관에 장입한 후 10<sup>-5</sup> torr의 진공도에서 진공봉입하였다. 봉입된 석영관을 교반로에서 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 용융점보다 높은 온도인 800 °C에서 10시간 동안 교반시켜 균질용해시킨 뒤 상온으로 냉각하였다. 이와 같이 제조한 ingot을 Bridgman로를 이용하여 900 °C에서 1.2 mm/hour의 성장속도, 고액계면의 온도기울기 25 °C/cm의 조건으로 단결정으로 성장시켰다. 성장된 ingot은 성장방향에 대해서 (111) 벽계면을 가지고 있었다.

Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정을 위해서 결정성장방향으로 5 × 5 × 10 (mm<sup>3</sup>) 크기의 시편을 채취하였으며, Hall 계수의 측정을 위해 5 × 5 × 0.3 (mm<sup>3</sup>)의 시편을 채취하였다. Seebeck 계수는 heat-pulse법<sup>10)</sup>으로 측정하였으며, 열전도도는 Harman법<sup>11)</sup>으로 구하였다. 전기전도도, 전하이동도, 전하 농도는 Van der Pauw법으로 측정한 Hall 계수로부터 구하였으며, 이때 DC 전류는 100 mA, 자기장의 세기는 3000 gauss로서 결정의 c축에 평행하게 가해주었다.

3. 결과 및 고찰

SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물의 온도에 따른 Hall 계수 (R<sub>H</sub>)의 변화를 온도의 역수에 대해 그림 1에 나타내었다. 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 합금과 같이 전기적 이방성이 크고, 전자의 농도가 정공에 비해서 큰 재료의 경우 extrinsic 범위에서 R<sub>H</sub>와 전하 농도 (n) 사이의 관계는 식 (1)과 같이 표시된다.<sup>12)</sup>

$$R_H = \frac{r_H \cdot B}{n \cdot e} \tag{1}$$

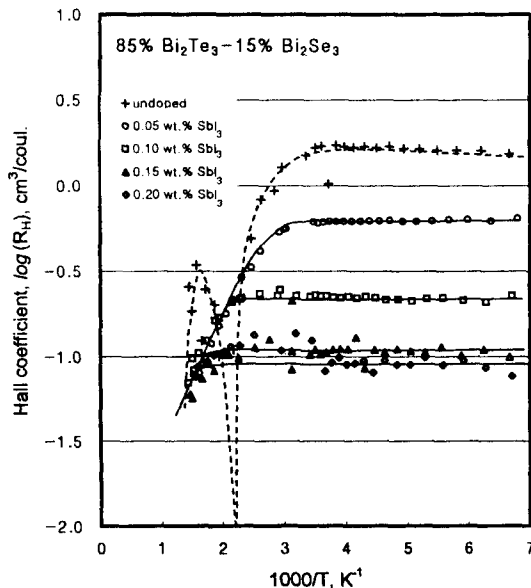


Fig. 1. Hall coefficient of the SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals versus the reciprocal temperature.

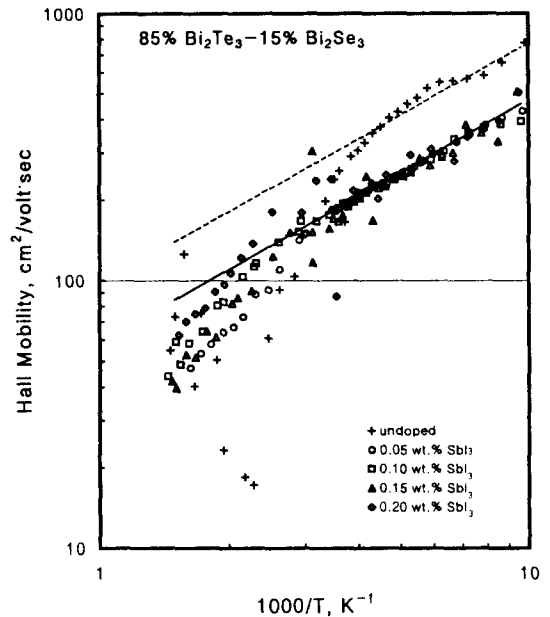


Fig. 2. Hall mobility of the undoped and SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals versus temperature.

식 (1)에서 r<sub>H</sub>는 degeneracy correction factor이고, B는 anisotropic factor인데 편의상 r<sub>H</sub>와 B의 곱이 1이라고 가정하면 R<sub>H</sub>의 측정값으로 전하 농도 n을 구할 수 있다. 그림 1에서 약 350K 이하의 온도 영역에서는 R<sub>H</sub>가 일정하여 전하가 포화되어 있음을 알 수 있으며, SbI<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 R<sub>H</sub> 값이 작아지는 것으로 보아 포화전하농도가 증가함을 알 수 있다. 350K 이상의 온도영역에서 SbI<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 R<sub>H</sub>가 하나의 직선을 따라 감소하는 것은 가전자대에서 전도대로 여기되는 전자에 의해서 전하 농도가 급격히 증가되기 때문이다. SbI<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서는 약 300K 이상의 온도 범위에서 온도 증가에 따라 R<sub>H</sub>가 급격히 감소하며, 약 430K에서 R<sub>H</sub>의 부호가 바뀌어 p형에서 n형으로 전도기구가 천이하였다.

SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서 온도에 따른 Hall 이동도의 변화를 그림 2에 나타내었다. 불순물 산란에 기인하여 Hall 이동도가 SbI<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 시편에 비해 저하되었으며, 300K 이하의 저온 영역에서는 SbI<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 온도가 증가할수록 Hall 이동도가 직선적으로 감소하였다. 전하가 포화되어 있는 온도 범위에서는 Hall 이동도 (μ<sub>H</sub>)가 전하이동도와 동일하다고 볼 수 있으므로,<sup>12)</sup> SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 합금에서 전자이동도 (μ<sub>e</sub>)의 온도의존성은 그림 2로부터 구할 수 있으며, 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\log \mu_e = 0.90 \log (1000/T) + 1.771 \tag{2}$$

SbI<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 시편의 Hall 이동도도 약간의 편차는 있으나 전반적으로 T<sup>-0.9</sup>에 비례한다. 전하이동도의 온도의

존성은  $\mu \propto T^{(s-1)}$ 와 같이 산란인자 ( $s$ )의 함수로 표시되므로<sup>2)</sup> 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서 전하 이동에 대한 산란인자는 0.1 임을 알 수 있다.

전자이동도와 정공이동도의 비를  $b(= \mu_e / \mu_h)$ 로 표시하면 n형 반도체에서 전자와 정공의 농도는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$n = \frac{1}{(1+b)} \left[ \frac{\sigma \cdot b}{\mu_e \cdot e} + n_s \right] \quad (3)$$

$$p = n - n_s$$

식 (3)에서  $n_s$ 는 포화전자농도이다. 그림 3에 SbI<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서 온도에

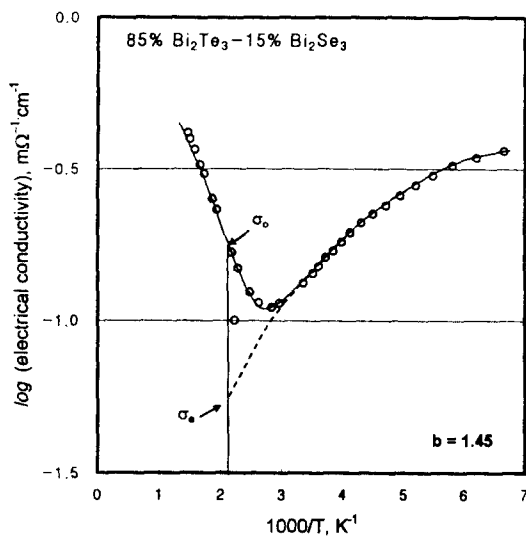


Fig. 3. Electrical conductivity of the undoped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystal versus the reciprocal temperature.

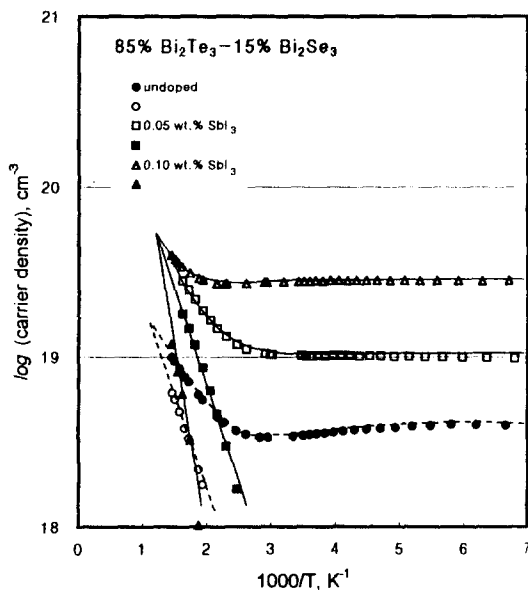


Fig. 4. Electron and hole concentrations of the undoped and SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals versus the reciprocal temperature.

따른 전기전도도의 변화를 나타내었다. SbI<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 시편은 p형으로 extrinsic 영역에서 주로 정공에 의해 전도가 일어나므로, 그림 3에서 Hall 계수가 0으로 되는 온도인 430K 까지 외삽한 전기전도도는  $\sigma_e = p \cdot e \cdot \mu_h$ 이며 이때에 실제 전기전도도는  $\sigma_o = (n \cdot e \cdot \mu_e + p \cdot e \cdot \mu_h)$ 이다. 따라서  $\sigma_o / \sigma_e = b / (b-1)$ 의 관계식<sup>13)</sup>으로부터 전자이동도와 정공이동도의 비인  $b$ 값을 구하면 1.45가 된다. SbI<sub>3</sub>를 첨가한 n형 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서 전자이동도  $\mu_e$ 가 전 온도범위에서 식 (2)의  $\mu_H$ 와 같다고 가정하고 식 (4)를 이용하여 구한 전자와 정공의 농도를 그림 4에 나타내었다. Donor dopant인 SbI<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 전도대의 전자 농도가 점차적으로 증가하며, 이와 동시에 가전자대에서의 정공 농도가 감소하는 것을 확연히 볼 수 있다. SbI<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 시편에서는 식 (2)와 식 (3)을 p형 반도체에 대한 식으로 변환하므로써 정공과 전자의 농도를 구할 수 있으며, 그 결과를 그림 4에 함께 나타내었다.

그림 5에 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물에서 SbI<sub>3</sub>의 첨가량을 변화시켰을 때 온도에 따른 전기비저항의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 온도 증가에 따라 전기비저항이 증가하다가 고온영역에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이를 Hall 측정 결과와 연관하여 고찰하면 전하가 포화되어 있는 저온 영역에서 온도 증가에 따라 전기비저항이 증가하는 것은 주로 전자이동도의 온도의존성에 의한 것으로서 온도 증가에 따라서 격자진동에 의한 산란 단면적이 증가하여 전하의 이동도가 감소하기 때문이다.<sup>12)</sup> SbI<sub>3</sub>의 첨가량이 적은 경우에 고온영역에서 온도 증가에 따른 전기비저항의 감소는 전하의 intrinsic 거동에 기인한다. 이때 intrinsic 거동이 나타나는 온도는 SbI<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 고온으로 이동하며, SbI<sub>3</sub>의 첨가량이 0.15

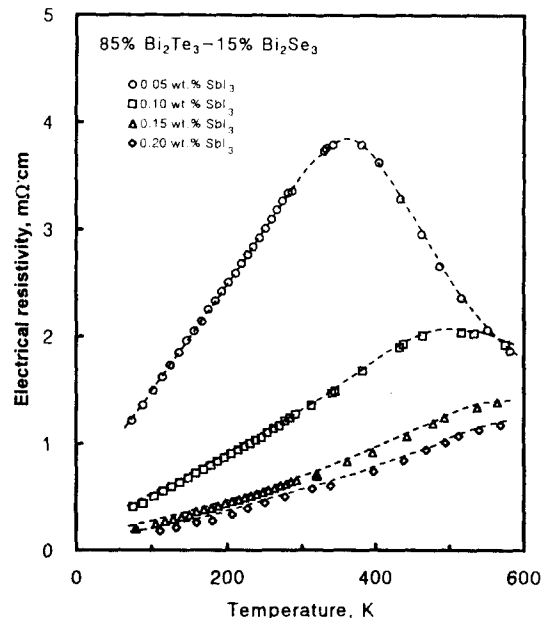


Fig. 5. Electrical resistivity of the SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals versus temperature.

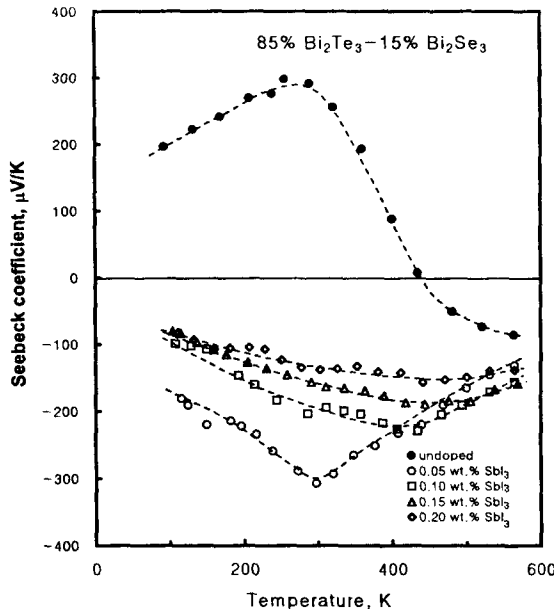


Fig. 6. Seebeck coefficient of the undoped and  $SbI_3$ -doped 85%  $Bi_2Te_3$ -15%  $Bi_2Se_3$  single crystals versus temperature.

wt% 이상인 경우에는 전측정온도 범위에서 extrinsic 반도체의 거동을 보이고 있다.

그림 6에 85%  $Bi_2Te_3$ -15%  $Bi_2Se_3$  고용체 화합물에서 온도에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타내었다.  $SbI_3$ 를 첨가하지 않은 시편은 상온 부근에서 Seebeck 계수가 양수로서 p형 전도기구를 나타내며, 온도 증가에 따라 Seebeck 계수가 증가하다가 최대값에 이른 후 감소하여 약 440K에서 n형으로 전이하였다. 이와 같이 저온 영역에서 Seebeck 계수가 온도에 따라 증가하는 것은 전하포화영역에서 정공의 이동도가 감소하기 때문이며, 고온 영역에서 Seebeck 계수가 최대값을 보인 후에 감소하는 것은 반도체의 intrinsic 영역에서 전하의 혼합전도에 기인한다. p형 열전반도체에서 혼합전도가 발생할 경우 Seebeck 계수는 식 (4)와 같이 표시된다.<sup>14)</sup>

$$\alpha = \frac{\sigma_h \cdot \alpha_h - \sigma_e \cdot \alpha_e}{\sigma_h + \sigma_e} \quad (4)$$

식 (4)에서  $\alpha_h$ 는 정공에 의한 Seebeck 계수,  $\alpha_e$ 는 전자에 의한 Seebeck 계수,  $\sigma_h$ 는 정공에 의한 전기전도도이며  $\sigma_e$ 는 전자에 의한 전기전도도이다. 따라서 p형 열전반도체의 경우 혼합전도영역에서 전자에 의한 Seebeck 계수 또는 전기전도도의 기여가 커지면 총 Seebeck 계수가 감소하며, intrinsic 영역에서 전자에 의한 전도가 정공에 의한 전도보다 클 경우에는 p형에서 n형으로 전도기구가 전이하게 되는데 그림 6의 결과는 이러한 해석과 잘 일치한다.

$SbI_3$ 를 첨가하지 않은 85%  $Bi_2Te_3$ -15%  $Bi_2Se_3$  고용체 화합물은 p형 intrinsic 반도체이나 이에  $SbI_3$ 를 첨가하면 전온도영역에서 n형 전도기구를 나타내었다. 그림 6과 같이  $SbI_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 전자 농도의 증가에 기인하여 Seebeck 계수의 크기가 감소하며, Seebeck 계수가

최대값을 나타내는 온도가 고온으로 이동하였다.<sup>15)</sup>

Fermi-Dirac 통계에 의하면 Seebeck 계수는 식 (5)와 같이 유도 Fermi 에너지 ( $\xi$ )와 산란인자 (s)의 함수로 표시된다.<sup>1,14,16)</sup> 이때  $k_B$ 는 Boltzmann 상수, e는 전자의 전하량, +,-는 정공과 전자를 의미하며 Fermi-Dirac 적분은 식 (6)과 같이 표시된다.

$$\alpha = \pm \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{(s+5/2) F_{s+3/2}(\xi)}{(s+3/2) F_{s+1/2}(\xi)} - \xi \right) \quad (5)$$

$$F_l(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^l dx}{1 + \exp(x - \xi)} \quad (6)$$

열전반도체에서 Seebeck 계수는 재료의 양단간에 온도차가 있을 때 고온단의 높은 에너지를 가진 전자가 저온단으로 확산되어 고온단의 전자고갈상태에 따른 전기적 포텐셜의 기울기 때문에 발생한다. 따라서, Seebeck 계수의 온도 의존성은 주로 전기화학적 포텐셜 에너지인 Fermi 에너지의 온도에 따른 변화에 의존하게 된다.  $SbI_3$ 를 첨가한 85%

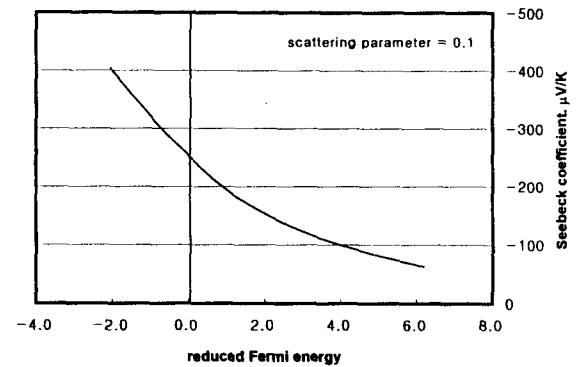


Fig. 7. Relationship between Seebeck coefficient and the reduced Fermi energy for  $s=0.1$ .

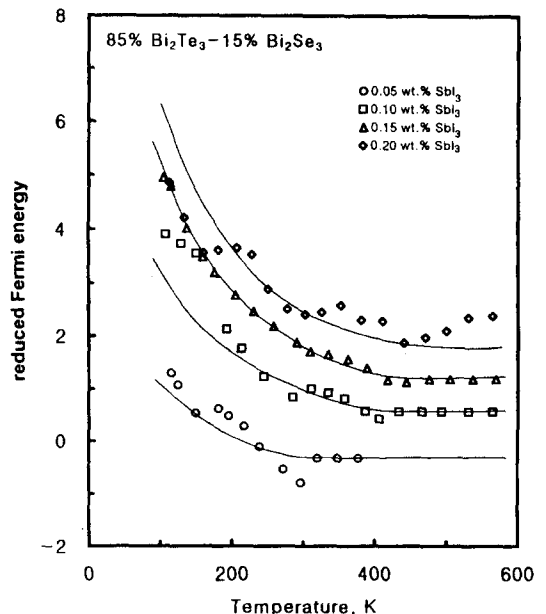


Fig. 8. Reduced Fermi energy of the  $SbI_3$ -doped 85%  $Bi_2Te_3$ -15%  $Bi_2Se_3$  single crystals versus temperature.

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물의 경우 식 (2)로부터 구한 산란인자  $s=0.1$ 을 식 (5)와 식 (6)에 대입하여  $\alpha$ 와  $\xi$ 의 관계를 구하면 그림 7과 같다. 산란인자가 결정된 경우에는 Seebeck 계수의 측정값으로부터 유도 Fermi 에너지를 구할 수 있으며, 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물에서 SbI<sub>3</sub> 첨가량과 온도에 따른 유도 Fermi 에너지의 변화는 그림 8과 같다. SbI<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 유도 Fermi 에너지가 증가하였으며, 이는 SbI<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 전자의 농도가 증가하기 때문이다. 그림 8에서 보던 저온 영역에서는 전반적으로 degeneracy가 강하나 상온 이상의 온도에서는 유도 Fermi 에너지가 0~2 수준으로 SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물은 상온 이상의 온도에서 부분적인 degenerate 반도체임을 알 수 있다.

그림 9에 SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 합금에서 온도에 따른 열전도도의 변화를 나타내었다. 열전도도  $\kappa$ 는 저온 영역에서 온도 증가에 따라 감소하다가 최소값에 도달한 후 다시 증가하였으며, 동일한 온도에서는 SbI<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 열전도도가 증가하였다. Wiedemann-Franz 법칙에 의하면 전자에 의한 열전도도는  $\kappa_{el} = L \cdot \sigma \cdot T$ 로 표시되며, Lorenz number  $L$ 은 식 (7)식과 같다.<sup>17)</sup>

$$L = \left[ \frac{(s+7/2) F_{s+5/2}(\xi)}{(s+3/2) F_{s+1/2}(\xi)} - \left[ \frac{(s+5/2) F_{s+3/2}(\xi)}{(s+3/2) F_{s+1/2}(\xi)} \right]^2 \right] \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (7)$$

85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물의 산란인자는 0.1이므로, 이 값을 식 (7)에 대입하여 구한 Lorenz number를 사용하여 계산한  $(\kappa - \kappa_{el})$  값을 그림 10에 나타

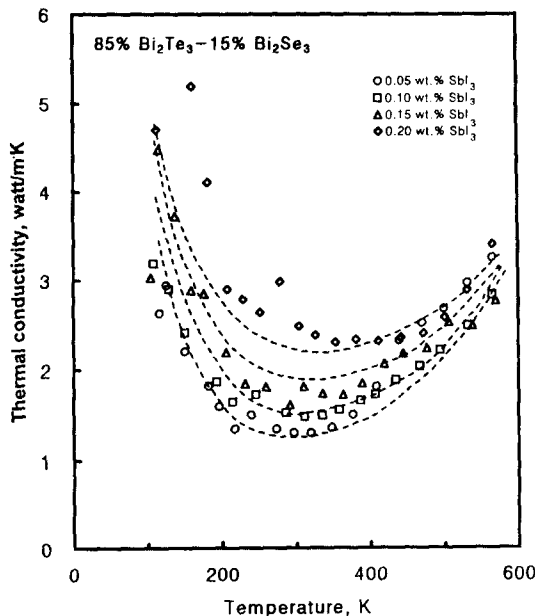


Fig. 9. Thermal conductivity of the SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals versus temperature.

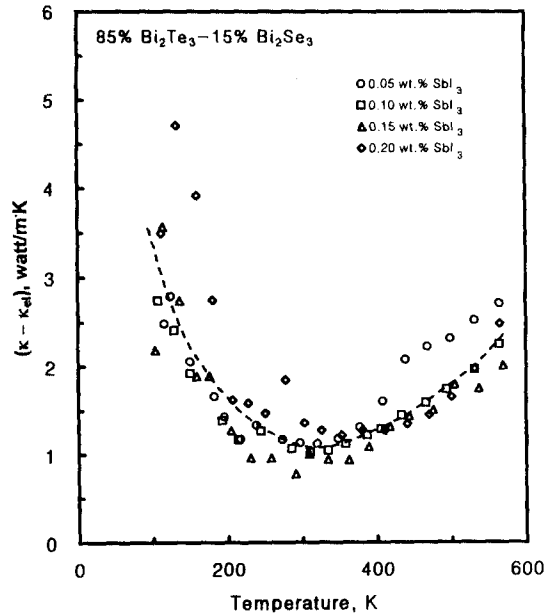


Fig. 10.  $(\kappa - \kappa_{el})$  of the SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals versus temperature.

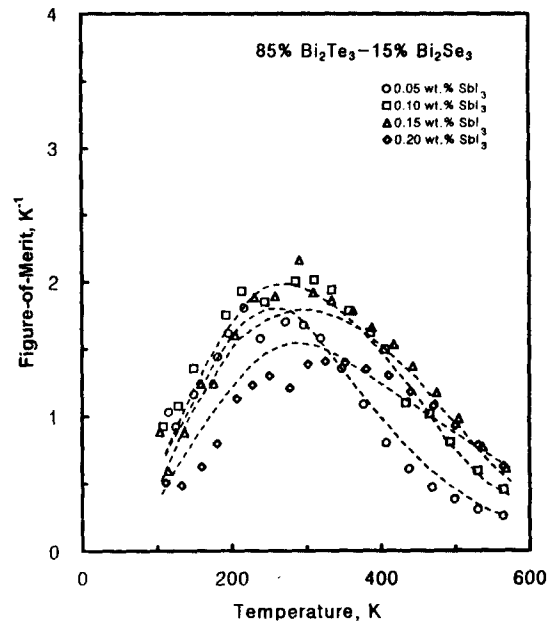


Fig. 11. Figure-of-merit of the SbI<sub>3</sub>-doped 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals versus temperature.

내었다. 총열전도도에서 전자에 의한 기여도를 뺀 열전도도, 즉 격자열전도도인  $(\kappa - \kappa_{el})$  값은 SbI<sub>3</sub> 첨가량에 무관하게 하나의 곡선상에 존재하며, 저온 영역에서는 온도 증가에 따라 감소하다가 약 300K 이상 온도에서는 온도 증가에 따라 증가하였다.<sup>18)</sup>

Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정 결과로부터 SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물의 성능지수  $(= \alpha^2 / \rho \cdot \kappa)$ 를 계산하였으며 그 결과를 그림 11에 나타내었다. 전반적으로 성능지수가 온도에 따라 증가하다가 250~300K 사이에서 최대값을 나타낸 후

감소하였다. 저온 영역에서 성능지수가 작은 값을 갖는 것은 전기비저항이 작은 반면에 격자열전도도의 기여에 의해 열전도도가 증가하였기 때문이며, 고온 영역에서는 Seebeck 계수의 감소로 성능지수가 저하되었다.<sup>18,19</sup> SbI<sub>3</sub> 첨가량이 성능지수에 미치는 효과를 살펴보면 SbI<sub>3</sub>의 첨가량이 적은 경우에는 Seebeck 계수는 증가하나 전기비저항이 증가하였으며, SbI<sub>3</sub>의 첨가량이 많은 경우에는 이와 반대의 양상이 나타나 최적의 SbI<sub>3</sub> 첨가량이 존재함을 알 수 있다. SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서는 SbI<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 전자 농도의 증가에 기인하여 성능지수가 최대가 되는 온도가 점차 고온으로 이동하였으며, 최대성능지수는 SbI<sub>3</sub>를 0.1 wt% 첨가한 경우에  $2.0 \times 10^{-3}/K$  이었다.

#### 4. 결 론

1) SbI<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물은 상온 부근에서 p형 전도기구를 나타내나 SbI<sub>3</sub> 첨가에 의해 n형으로 전도기구가 천이하였다.

2) 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물의 전하 이동에 대한 산란인자는 0.1이었으며, 전자이동도와 정공이동도의 비 ( $\mu_e/\mu_h$ )는 1.45이었다.

3) SbI<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 전자 농도의 증가로 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하며, Seebeck 계수와 전기비저항이 최대값을 나타내는 온도가 고온으로 이동하였다.

4) Seebeck 계수의 측정값으로부터 유도 Fermi 에너지를 계산하였으며, 이로부터 SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 고용체 화합물은 상온 이상의 온도에서 부분적인 degenerate 반도체임을 알 수 있었다.

5) SbI<sub>3</sub>를 첨가한 85% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-15% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 단결정에서 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도 측정 결과로부터 구한 성능지수의 최대값은 SbI<sub>3</sub>를 0.1 wt% 첨가한 경우에 약  $2.0 \times 10^{-3}/K$  이었다.

#### 참 고 문 헌

1. D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Inc., Boca Raton (1995)
2. A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Ther-*

- moelectric Cooling*, Infosearch, London (1957)
3. J. W. Vandersande and J.-P. Fleurial: Proc. XV International Conf. Thermoelectrics, Pasadena, California, (1996) 252
4. F. D. Rosi, B. Abeles, and R. V. Jensen, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 191 (1959)
5. R. G. Cope and A. W. Penn, *J. Mat. Sci.*, **3**, 103 (1968)
6. D. L. Greenaway and G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1585 (1965)
7. D. B. Hyun, H. P. Ha, and J. D. Shim, Proc. XI International Conf. Thermoelectrics, Arlington, Texas, 266 (1992)
8. J. Black, E. M. Conwell, L. Seigel, and C. W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**, 240 (1957)
9. H. Kaibe, M. Sakata, Y. Isoda, and I. Nishida, *J. Jpn. Inst. Metals*, **53**, 958 (1989)
10. P. C. Eklund and A. K. Mabatah, *Rev. Sci. Instrum.*, **48**, 775 (1977)
11. T. C. Harman, J. H. Cahn, and M. J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1351 (1959)
12. K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, New York, (1982)
13. W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductor*, Van Nostrand Co., New Hersey (1950)
14. H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, New York, (1964)
15. L. C. Bennett and J. R. Wiese, *J. Appl. Phys.*, **32**, 562 (1961)
16. D. M. Rowe and C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*, Holt, Rinehart and Winston, London, (1983)
17. R. Ionescu, J. Jaklovsky, N. Nistro and A. Chiculita, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **27**, 27 (1975)
18. C. H. Champness, W. B. Muir, and P. T. Chiang: *Can. J. Phys.*, **45** (1967) 3611
19. C. B. Satterthwaite and R. W. Ure, Jr., *Phys. Rev.*, **108**, 1164 (1957)