

고주파 진공유도로로 제작한 p형 SiGe 합금의 열전변환물성

이용주 · 배철훈
인천대학교 공과대학 재료공학과
(2000년 1월 12일 접수)

The Thermoelectric Properties of p-type SiGe Alloys Prepared by RF Induction Furnace

Yong-Ju Lee and Chul-Hoon Pai

Department of Material Science and Engineering, University of Incheon, Incheon, 402-749, Korea

(Received January 12, 2000)

초 록

고주파 진공유도로로 제작한 p형 SiGe 반도체의 열전변환특성에 관해 연구하였다. 무첨가 SiGe의 경우는 증발되기 쉬운 Ge의 양을 조절하여 Si₈₀Ge₂₀ 조성의 합금을 제작하였으며, 캐리어 제어를 위해서 p형 불순물인 B를 사용하였다. B첨가의 경우, 1차적으로 Si(B)를 제작한 후 이를 Ge과 함께 용융시켜 p형 SiGe 합금을 제작하였다. 소결조건, 열처리조건 및 성형압력에 따른 도전을 및 Seebeck 계수의 변화에 대해 조사한 결과, 무첨가 시료의 경우 온도 상승에 따라 도전율이 증가하고, Seebeck 계수가 음의 값을 나타내는 n형 반도체 특성을 보인 반면, B를 첨가한 경우는 Seebeck 계수가 양의 값을 갖는 p형을 나타내었으며, 도전율은 무첨가 SiGe 합금과 비교시 크게 증가하였으며 온도 상승에 따라 약간 감소하는 금속전도성을 나타내었다. 열전물성은 열처리 시간의 변화보다는 성형압력에 따른 미세구조변화에 민감한 변화를 나타냈으며, 최대 열전능은 1 at%의 B를 첨가한 시료로 $8.89 \times 10^{-6} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$ 를 나타내었다.

ABSTRACT

Thermoelectric properties of p-type SiGe alloys prepared by a RF inductive furnace were investigated. Non-doped Si₈₀Ge₂₀ alloys were fabricated by control of the quantity of volatile Ge. The carrier of p-type SiGe alloy was controlled by B-doping. B doped p-type SiGe alloys were synthesized by melting the mixture of Ge and Si containing B. The effects of sintering/annealing conditions and compaction pressure on thermoelectric properties (electrical conductivity and Seebeck coefficient) were investigated. For non-doped SiGe alloys, electrical conductivity increased with increasing temperatures and Seebeck coefficient was measured negative showing a typical n-type semiconductivity. On the other hand, B-doped SiGe alloys exhibited positive Seebeck coefficient and their electrical conductivity decreased with increasing temperatures. Thermoelectric properties were more sensitive to compaction pressure than annealing time. The highest power factor obtained in this work was $8.89 \times 10^{-6} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$ for 1 at% B-doped SiGe alloy.

Key-words : Thermoelectric material, Seebeck coefficient, Electrical conductivity, Power factor, SiGe alloy

1. 서 론

산업이 급속도로 발전함에 따라 인류는 많은 양의 에너지를 필요로 하게 되었으며, 대부분 석탄, 석유등의 화석연료를 에너지원으로 사용해왔다. 그러나 화석연료의 사용은 심각한 대기 오염 등의 환경문제의 더불어 매장량에 한계가 있기 때문에 대체에너지 개발 및 폐에너지의 유효활용 문제가 심각하게 대두되고 있다. 폐에너지의 효과적 이용법중에서 전기에너지로 변환시키는 열전변환은 선진국에서는 핵융합로 등에 응용하고 있으며, 비교적 변환효율은 작지만 태양에너지를 사용할 수 없는 영역에서의 전기에너지원으로 활용되고 있다.

열전발전은 공해와 환경오염이 없을 뿐 아니라 기계적 가

동부분이 없어 소음, 폭발의 위험이 없으며, 운전, 유지가 간단하다. 또한 자동화, 무인화가 용이하며, 시스템 규모에 관계없이 설비용량 조절이 가능하여 거의 일정 효율의 전력을 발생할 수 있다는 장점이 있다.¹⁾ 그 중 SiGe 합금은 대표적인 고온용 열전발전재료로써 Voyager호와 같은 우주 탐사선에 탑재된 RTG (Radioisotope Thermoelectric Generators)등에 응용이 되고 있다.²⁾

열전변환재료에 관한 연구는 $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ 로 나타내는 성능지수 (figure of merit)를 향상시키고자하는 방향, 즉 Seebeck 계수(α)와 전기전도도(σ)를 증대시키고, 열전도율(λ)을 감소시키는 방법 및 재료탐색에 대해 활발한 연구가 진행되고 있다.³⁾ 현재까지 최적의 성질을 갖는 열전재료는 zone level 법, hot press법 등으로 제작하지만 이러한 방법은 대량 생

산이 어렵기 때문에 상업적 응용에 문제가 있다.⁴⁾ 또 일반적으로 ingot 제조시 Si와 Ge의 비중차에 의한 조성의 불균일성을 최소화하기 위해 용융과정에서 혼합을 하거나 용융 후 급냉하게 되는데, 고주파 진공유도로를 이용할 경우, 용융시 고주파에 의해 혼합되는 현상이 일어나며, 냉각시에는 급냉의 효과를 볼 수 있어 비중차가 큰 시료들의 ingot 제작에 유용하다. 따라서 본 연구에서는 고주파 진공유도로를 이용하여 여러 조성의 SiGe 열전변환 반도체 재료를 합성하였고, 비록 열전변환 물성은 다소 저하될 것으로 예상되지만 상압소결법을 이용하여 열전시료를 제작하였으며, doping level, 소결 및 열처리 조건 등이 변환물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료제작

출발원료로 Si(고순도화학연구소, 99.9%, -200 mesh), B(Cerac, 99.9%, -325 mesh)분말과 Ge ingot(고순도화학연구소, 99.99%, 3~6 mm)을 사용하였다. 첨가제인 B의 고용량을 증가시키기 위해 0.5~50 at%의 B를 첨가한 Si를 고주파 진공유도로를 이용하여 용융하였으며, B가 첨가된 Si(Si(B))와 Ge를 Si/Ge의 원자비가 80/20이 되도록 정량한 후, quartz 시험관에 넣어 고주파 진공유도로를 이용하여 용융시켰다. 제조된 ingot은 XRD 분석을 통하여 $Si_{80}Ge_{20}$ 임이 확인되었다. 제조 ingot을 지르코니아질의 볼과 알루미늄질 용기를 이용하여 10시간 동안 분쇄한 뒤, 체가름하여 325 mesh 통과분을 $100\sim 200\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형체를 Ar분위기, $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 상압소결한 후, 안정된 상을 얻기 위해 Ar분위기, 1050°C 에서 3~20시간 열처리하였다.

2.2. 열전변환 물성측정

다이아몬드 cutter를 이용하여 직육면체형 시편에 4개의 홈을 만들고, 2개의 Pt-Pt13%Rh 열전대의 끝 부분을 각각 시편의 양끝에 만든 구멍에 넣고, 백금선으로 고정시켰다. Ar분위기, $500\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 동일 시편에 대하여 도전율과 Seebeck 계수를 측정하였다.

전기전도도는 직류 4단자법으로 측정하였다. 두 쌍의 열전대 중 바깥쪽의 백금선을 통하여 일정한 전류를 공급하고, 안쪽의 백금선을 사용하여 기전력을 측정하였다. Ohmic성을 확인하기 위하여, 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변환시켜 얻은 기전력의 평균치로부터 전기전도도를 산출하였다.

열기전력을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치된 알루미늄 보호관 속에 냉각 공기를 흘려 시편내에 온도 구배를 발생시켰다. 양 끝 사이의 온도차이는 공기량을 변화시켜 2~10 K가 되도록 조절하였다. 온도차와 열기전력

의 관계가 모두 직선적이었으며, 직선의 기울기로부터 Seebeck 계수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결온도에 따른 미세구조변화

소결온도가 소결체에 미치는 영향을 조사하기 위해서 Ar분위기에서 소결시간을 3시간으로 고정하고 소결온도를 1200°C , 1225°C , 1250°C 로 변화시켰다. Fig. 1에 각 소결체의 SEM 관찰 결과를 나타내었다. 소결온도의 차이는 25°C 로 작았지만 온도가 상승할수록 입자와 기공이 급격히 성

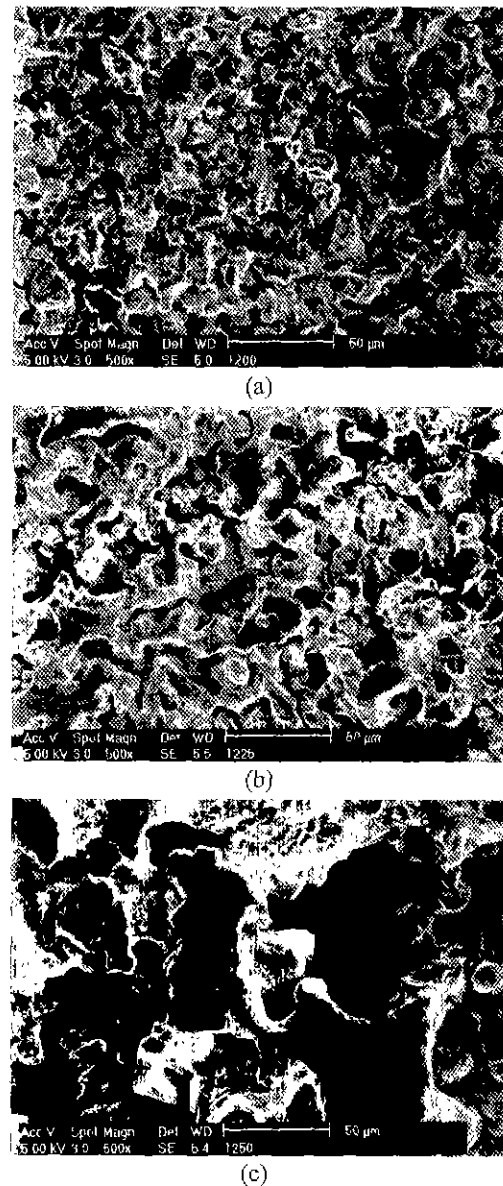


Fig. 1. SEM photographs for the specimens sintered at (a) 1200°C , (b) 1225°C , (c) 1250°C for 3 h in Ar atmosphere.

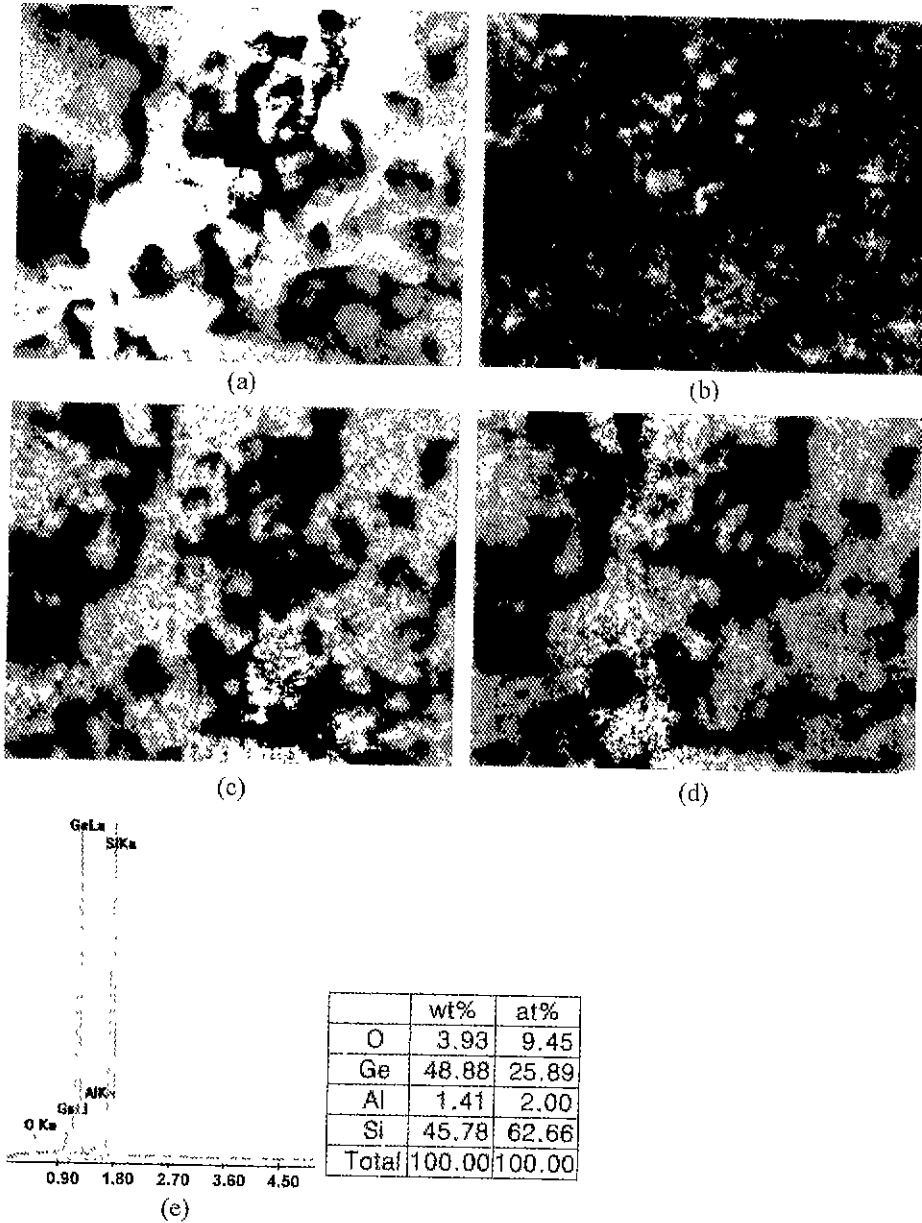


Fig. 2. SEM and Energy dispersive X-ray spectroscopy for the polished surface of specimen sintered at 1250°C for 3 h in Ar atmosphere; (a) SEM photograph. dot analysis of (b) O, (c) Ge, (d) Si. (e) area analysis.

장한 것을 볼 수 있다. 이 중 1250°C에서 소결한 시료에 대해 EDS dot-analysis를 행하였다 (Fig. 2). Fig. 2(b)로부터 소량의 산소가 존재하며, (c)와 (d)로부터 Si와 Ge가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이때 산소는 용융, 소결 등의 과정에서 유입된 것으로 사료된다. (e)의 EDS분석 결과를 보면 산소외에 불필 분해과정시 유입된 것으로 사료되는 소량의 Al도 존재하는 것을 알 수 있다. Si와 Ge 성분만으로 환산하면 합성 SiGe 합금의 조성이 Si₇₂Ge₂₈로 Ge가 과잉 함유되어 있음을 알 수 있었다. 또한 각 시료의 표면을 XRF로 분석한 결과(Table 1), 소결온도가 증가함에 따라 표면에 Ge-rich 상이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이

Table 1. The Change of Surface Composition(wt%) with Sintering Temperature

	Green body	Sintering temperature (°C)		
		1200	1225	1250
Si	56.01	56.66	54.74	50.96
Ge	43.99	43.34	45.26	49.04
composition	Si ₇₈ Ge ₂₂	Si ₇₈ Ge ₂₂	Si ₇₇ Ge ₂₃	Si ₇₂ Ge ₂₈

것은 Ge의 증기압 증가로 인한 out-diffusion이 발생하여 표면에 Ge-rich 상이 형성되는 것으로 사료된다.

3.2. B 첨가

일반적으로 n-type SiGe 제조시에 불순물로 P를 사용하는 데, 이 때 P의 증발량이 매우 많아 P의 증발을 억제하기 위해 GaP 화합물 형태로 P를 첨가하게 된다.⁵⁾ 본 연구에서 제조하고자하는 B 첨가 p-type SiGe의 경우에도 고융점의 B를 Si분말 및 Ge ingot와 함께 용융시키면 Ge의 증발량이 증가할 뿐만 아니라 B가 고용 또는 화합물을 형성하지 못하고 2차상으로 존재하게 되므로 1차적으로 Si에 B가 첨가된 Si(B)를 용융 합성하였다. 첨가된 B의 양은 XRD를 통한 격자상수의 측정으로 확인하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 B의 첨가량이 증가될수록 격자상수값이 감소하는 것을 알 수 있다.

열전소자의 집적시 과거엔 전극을 이용하여 n-type과 p-type 시료를 서로 연결하여 세라믹 기판에 삽입하는 형태였으나, 이러한 방법으로 열전소자를 제작하면 기계적 강도 등의 문제가 발생하게 되어 장시간 사용시 신뢰성 저하 등의 문제가 대두되고 있다.³⁾ 따라서 현재의 접합 소자는 U자형 mold등을 이용하여 n-type 시료와 p-type 시료를 함께 소결, 열처리하는 방법이 대두되고 있다.⁶⁾ 이러한 방법으로 제작할 경우, n-type 시료와 p-type 시료의 소결 및 열처리 조건이 같아야 한다. n-type SiGe의 경우 J-P Fleurial 등의 보고⁷⁾에 의하면 1050°C에서 열처리시 P는 최대 용해도와 최대 변환효율을 나타낸다. 따라서 본 연구에서의 p-type SiGe의 열처리 온도도 1050°C로 설정하였다.

3.3. 열전변환물성

Fig. 3은 제조된 SiGe 합금의 전기전도도의 온도의존성을 나타낸다. 무첨가 시료인 경우 전기전도도는 온도가 증가할수록 증가하는 전형적인 반도체 경향을 나타내는 것을 볼 수가 있다. 반면 B를 첨가한 시료는 온도가 증가할수록 전기전도도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, B 첨가량이 증가할수록 전기전도도가 약간 감소하는 금속전도특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 B가 heavy doping되어 온도 증가에 의해 캐리어간의 산란이 증가되어 전기전도도가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Seebeck 계수의 온도 의존성을 나타낸다. 무첨가 시료의 경우 Seebeck 계수는 음의 값을 갖는 n-type 반도체로 나타났으며, 온도가 증가함에 따라 그 절대값이 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. 무첨가 시료의 EDS 분석결과 (Fig. 2), 불밀 분쇄과정에서 유입된 것으로 사료되는 p-type 불순물인 소량의 Al이 존재함에도 불구하고 n-type 거동을 나타내었다. 이는 용융, 소결등에서 유입된 것으로 여겨지는 과량의 산소에 의한 영향으로 사료된다. 즉,

Table 2. The Variation of Lattice Parameter(Å) with B-content

Si	Si-0.5B	Si-1B	Si-10B	Si-20B	Si-30B	Si-40B	Si-50B
5.4309	5.4220	5.4205	5.4175	5.4152	5.4131	5.4125	5.4111

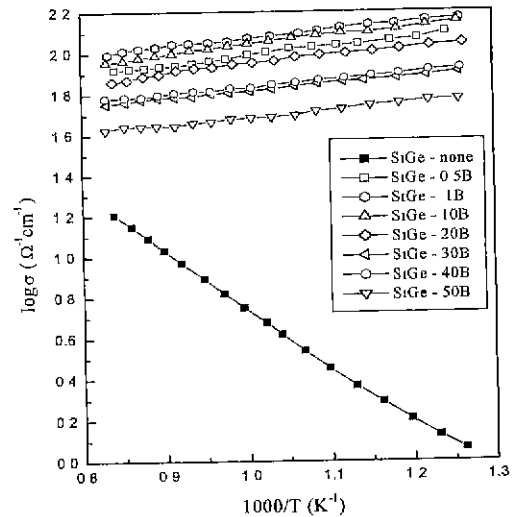


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity.

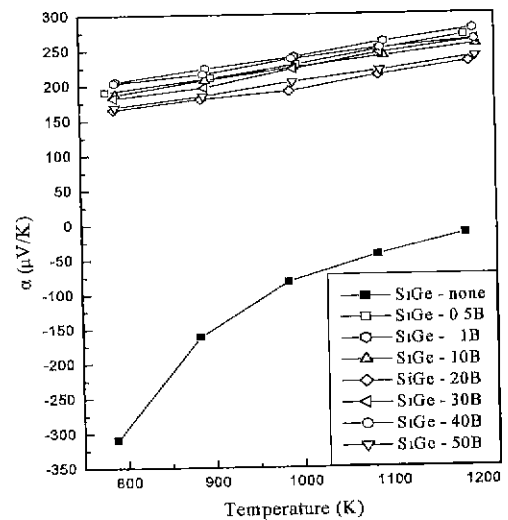


Fig. 4. Temperature dependence of the Seebeck coefficient.

산소가 Si와 Ge와 반응하여 안정상인 SiO₂ 또는 GeO₂를 형성하지 못하고 SiO²⁻, 또는 GeO²⁻를 형성하여 donor 역할을 하는 것으로 판단된다. 반면 B를 첨가한 시료의 Seebeck 계수는 온도에 양의 값을 갖는 p-type 반도체 경향을 나타내었으며 온도의존성도 그다지 크지 않았다. 무첨가 시료 및 B첨가 시료 모두에서 Seebeck 계수의 온도의존성은 전기전도도와 반대의 경향을 나타내고 있다. 즉 온도가 상승하면서 Seebeck 계수는 증가하는 현상을 볼 수가 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 charge carrier의 열에 의한 들뜸 현상이 증가하기 때문이라고 볼 수 있다.

측정한 전기전도도와 Seebeck 계수로부터 계산한 power factor 값을 Fig. 5에 나타내었다. B를 첨가한 SiGe의 power factor 값은 온도가 증가할수록 증가하였으며 1 at%의 B를 첨가한 시료에서 가장 큰 값을 나타내었다 (800°C에서

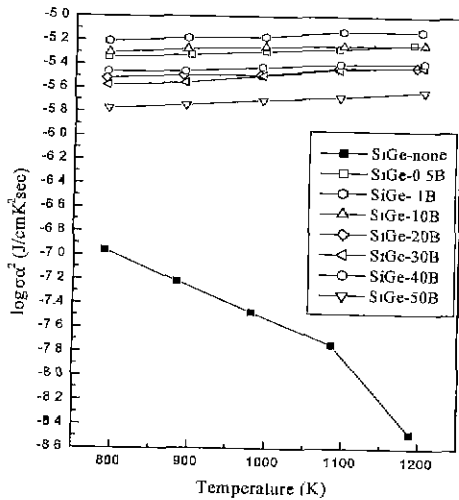


Fig. 5. Temperature dependence of the power factor.

$7.53 \times 10^{-6} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$). 또한 power factor 값은 Seebeck 계수와 유사한 경향을 나타냈으며, 전기전도도 보다는 Seebeck 계수에 더 많은 영향을 받는 것을 볼 수 있었다.

3.4. 성형압력 및 열처리 시간의 영향

Power factor 값이 가장 좋은 1 at% B를 첨가한 시료에 대해 성형압력과 열처리 시간의 변화가 열전물성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. Fig. 6은 성형압력의 변화에 따른 전기전도도와 Seebeck 계수의 변화를 나타낸다. 전기전도도는 압력이 증가함에 따라 거의 일정하게 증가하지만, Seebeck 계수의 경우는 성형압 100~150 kg/cm^2 의 범위에서는 감소한 후 150 kg/cm^2 이상의 압력에서는 거의 변화하지 않았다. 이는 성형압력의 증가로 인해 소결밀도가 증가하였고 따라서 입자간의 연결성 향상에 의한 것으로 사료된다. 성형압력에 따른 power factor의 변화를 Fig. 7에 나타내었

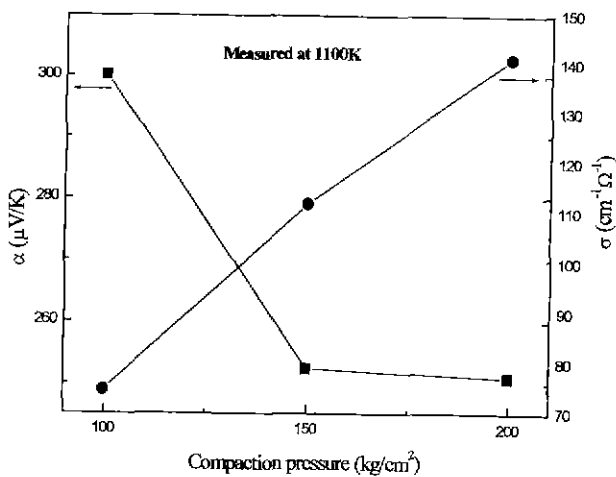


Fig. 6. Powder compaction pressure dependences of electrical conductivity and the Seebeck coefficient.

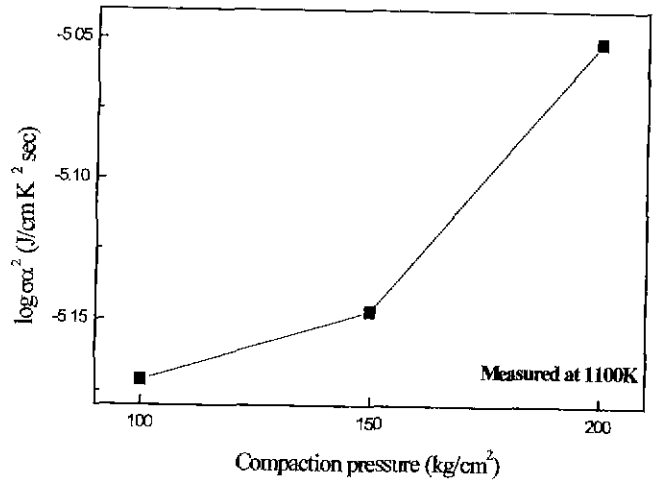


Fig. 7. Powder compaction pressure dependence of the power factor.

다. Power factor 값은 성형압력이 증가함에 따라 증가하였으며, 200 kg/cm^2 의 압력으로 성형한 시료에서 $8.89 \times 10^{-6} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$ 로 가장 큰 값을 나타내었다.

Fig. 8은 1 at% B가 첨가된 시료의 열처리 시간 변화에 따른 전기전도도와 Seebeck 계수의 변화를 나타낸다. 5시간을 기준으로 전기전도도는 급증 후 서서히 증가를, Seebeck 계수는 급감 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 5시간을 기준으로 변화량이 크게 변하지만, 전반적으로 성형압력에 의한 변화보다는 적은 것을 알 수 있다. Fig. 9로부터 20시간 열처리한 시료에서 $8.21 \times 10^{-6} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$ 로 가장 큰 power factor 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 200 kg/cm^2 의 성형압력으로 제작한 시료에서 가장 큰 power factor 값인 $8.89 \times 10^{-6} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$ 를 나타내었는데, 실용화되어 응용되고 있는 hot-press로 제작한 시료의 power factor $7.53 \times 10^{-5} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$ 와 비교

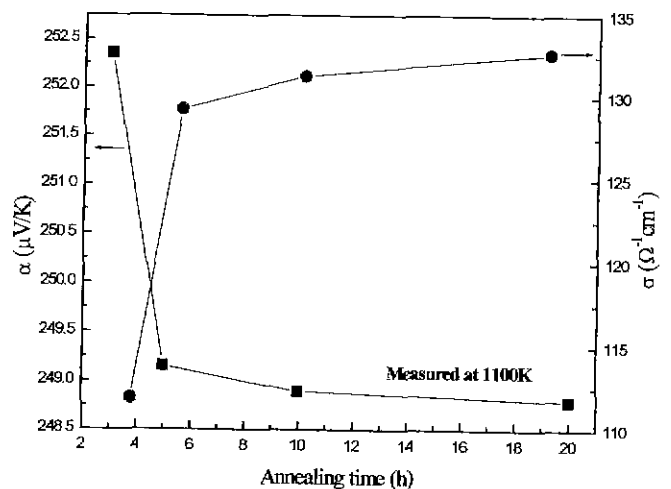


Fig. 8. Annealing time dependences of electrical conductivity and the Seebeck coefficient.

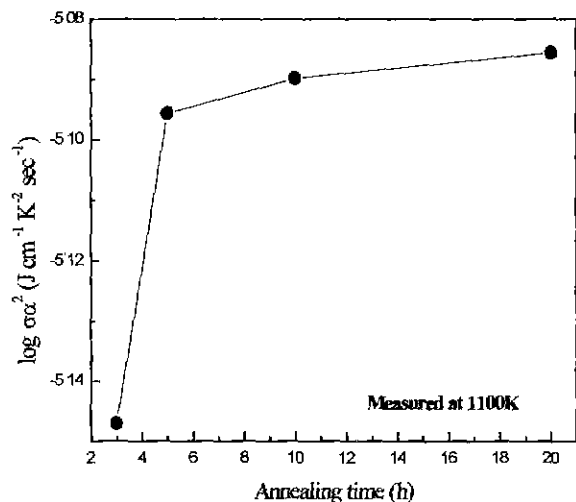


Fig. 9. Annealing time dependence of the power factor.

하면 약 1/2에 해당된다. 이는 주로 전기전도도의 차이 때문이다. 즉, 본 연구에서 제작한 상압소결 시료의 Seebeck 계수는 $250 \mu\text{V/K}$ 로 hot-press로 제작한 시료 $237 \mu\text{V/K}$ 보다 오히려 약간 큰 값을 나타내지만, 전기전도도의 경우 $141 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 hot-press의 $338 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 과 비교시 크게 떨어진다. 주된 원인으로서는 상압소결시 Ge 증발에 따른 밀도가 저하되고 따라서 전기전도도의 감소로 연계되는 것으로 사료된다. 그러나 열전변환효율에 관여되는 인자인 열전도율에 미치는 밀도의 영향을 감안하고, 성형압력과 캐리어의 보다 정밀한 제어가 이루어진다면 상압소결에 의해 제작한 SiGe 열전반도체도 실용화가 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

고주파 진공유도로를 사용해서 합성한 B첨가 p-type SiGe 합금을 상압소결한 시료에 대해 열전변환물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무첨가 SiGe의 경우 상압소결시 Ge의 증기압 상승으로 인한 out-diffusion으로 인해 소결온도가 증가할수록 표면에 조대한 Ge-rich상이 형성되었다.

2. 무첨가 SiGe는 제조 과정에서 유입된 산소로 인해 온

도가 증가하면서 전기전도도가 증가하는 반도체의 경향을 보이지만, B 첨가시 과잉의 캐리어 산란에 의해 온도가 증가하면서 전기전도도가 약간 감소하는 금속전도 특성을 보였다.

3. Seebeck 계수의 경우 무첨가 SiGe는 음의 값을 갖는 n-type 경향을 나타내며 온도 증가에 따라 그 절대값이 급격히 감소하였으며, B 첨가 SiGe는 양의 값을 갖는 p-type 경향을 나타내며 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 성형압력이 열전물성에 미치는 영향이 비교적 크게 나타났으며, 200 kg/cm^2 압력으로 성형한 SiGe의 경우 $8.89 \times 10^{-6} \text{ J/cm} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$ 으로 가장 큰 power factor 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 학술진흥연구사업 에너지절약부문의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 박찬휘, "에너지 변환 공학," 김영사, 1986.
2. M. V. Vedernikov, "Thermoelectric and electrical Applications," *Intermetallic Compound*, Vol II, Ch. 20, 1994.
3. R. D. M., "CRC handbook of thermoelectrics," CRC press, 1994.
4. C. Vining and J. P. Fleurial, "Silicon Germanium-An Overview of Recent Developments," *Proc. of the 10th Int. Conf. on Thermoelectric*, 1, 1991.
5. D. M. Rowe, G. Min and Y. A. Chen, "Carrier Enhancement Mechanism in n-type SiGe-GaP Alloys," *Proc. of the 12th Int. Conf. on Thermoelectric*, 69, 1993.
6. T. Mochimaru, K. Takahashi, T. Masuda, T. Ikeno *et al.*, "Power generation test by Si-Ge thermoelectric modules," *Proc. of the 10th Int. Conf. on Thermoelectric*, 458, 1991.
7. J.-P. Fleurial, J. Vandersande, N. Scoville, C. Bajgar and J. Rolfe, "Optimization of Hot-Pressed n-type SiGe/GaP and p-type SiGe/B Thermoelectric Materials," *Proc. of the 12th Int. Conf. on Thermoelectric*, 137, 1993.