

Si_{0.8}Ge_{0.2}계 합금에서 열전특성에 미치는 B의 영향

황성두 · 최우석 · 박익민 · 박용호*

부산대학교 재료공학부

Influence of Boron Content on the Thermoelectric Properties of p-type Si_{0.8}Ge_{0.2} Alloy

Sungdoo Hwang, Woosuk Choi, Ikmin Park and Yongho Park*

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University

30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Republic of Korea

(Received July 30, 2007; August 17, 2007)

Abstract P-type thermoelectric material Si_{0.8}Ge_{0.2} was sintered by Hot Press process (HP) and the effect of boron (0.25~2 at%) addition on the thermoelectric properties were reported. To enhance the thermoelectric performances, the Si_{0.8}Ge_{0.2} alloys were fabricated by mechanical alloying (MA) and HP. The carrier of p-type SiGe alloy was controlled by B-doping. The effect of sintering condition and thermoelectric properties were investigated. B-doped SiGe alloys exhibited positive seebeck coefficient. The electrical conductivity and thermal conductivity were increased at the small amount of boron content (0.25~0.5 at%). However, they were decreased over 0.5 at% boron content. As a result, the small addition of boron improved the Z value. The Z value of 0.5 at% B doped Si_{0.8}Ge_{0.2} alloy was $0.9 \times 10^{-4}/K$, the highest value among the prepared alloys.

Keywords : SiGe, Thermoelectric material, HP, Thermoelectric convertor, Mechanical alloying, Hot-press

1. 서 론

19세기 초 독일의 Thomas Johann Seebeck(1770-1831)이 Seebeck효과를 발견하고, Peltier, Tomson에 의해 열전현상의 3효과가 확립된 이래, 이를 기초로 열전재료 분야에서는 다양한 응용개발이 시도되어 왔다^{1,2)}.

그 중 Si-Ge계 열전소자는 고온에서 상대적으로 높은 열전변환 효율을 나타내는 재료로써, 우주 탐사선의 시스템에 채용되어 사용되어져 왔으며³⁾, 현재에는 에너지 부족, 환경문제 등으로 열전재료에 대한 관심이 높아짐에 따라 하이브리드 자동차에의 응용, 그리고 공업폐열의 재활용을 위한 소자로 사용되고 있다⁴⁾. 이러한 열전 재료는 공해와 환경오염이 없을 뿐 아니라 기계적 가동부분이 없어 소음이 없으며, 운전, 유지가 간단하고 자동화, 무인화가 용이하여,

시스템 규모에 관계없이 설비용량 조절이 가능한 일정 효율의 전력을 발생할 수 있는 장점을 가지고 있다⁵⁾. 하지만 낮은 변환효율과 가격의 문제로 인해 특정 분야에서만 적용되고 있으며, 이러한 단점을 보완하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 열전재료의 효율은 Seebeck계수(S), 열전도도(k), 전기전도도(σ)에 의해 좌우된다. 이 세 가지 인자로 구성되는 값 Z는 성능지수로 불리며, 열전소재의 성능을 평가하는 지표가 되며⁶⁾

$$Z = S^2 \sigma / k \quad (1)$$

으로 나타낸다. 열전변환효율을 높이기 위하여 기계적합금화(Mechanical Alloying: MA)를 이용하여 조직을 미세화 함으로서 열전도율을 감소시켜 성능을 향상시키는 연구가 시도되고 있다.⁷⁾ 일반적으로 열전재료의 성능지수는 캐리어 농도에 크게 의존하는 것⁸⁾으

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2339; E-mail : yhpark@pusan.ac.kr]

로 알려져 있기 때문에 본 연구에서는 캐리어 농도의 제어 측면에서 B첨가량을 변화한 합금분말(0.25 at%, 0.5 at%, 1.0 at%, 2.0 at%)을 제조하여 소결체의 열전특성에 미치는 B 첨가량의 효과에 대하여 검토를 하였다.

2. 실험방법

Si(순도:5N, 입경:150 μm 이하), Ge(순도:5N, 입경:150 μm 이하), B(순도:2N, 입경:150 μm 이하) 분말을 Si_{0.8}Ge_{0.2-x} at% B(x=0.25, 0.5, 1.0, 2.0) 조성으로 혼합한 후 밀링조제를 첨가하지 않고 Ar 가스분위기의 글로브 박스에서 장입한 후 진동볼밀(진동주파수 25 Hz, 진폭 2.5~3.0 mm)을 사용하여 0~200 시간 동안 기계적합금화를 실시하였다. 볼은 베어링용강구(SUJ-2)이며 직경은 20.6 mm이고 밀용기는 내경 120 mm, 내측축방향길이 120 mm의 스테인리스(SUS304)계 원통용기이다. 볼 충전량은 밀용기 최대 충전량의 70%, 혼합분말 충전량은 볼 충전량의 1/75로 하였다. 소정시간 밀링을 시행한 분말은 대기의 오염(O,N)을 방지하기 위하여 글로브박스 중에서 밀용기 내벽과 볼 표면에 부착하여 회수할 수 없는 것을 제외하고 전량 회수하여 35 μm 이하의 체를 이용하여 분급하였다. 제조한 분말을 흑연 몰드에 충전하여 40 MPa의 압력으로 예비성형한 후 Hot Press(1523K, 1시간, 60 MPa, Ar 분위기를) 이용하여 소결하였다. 제조한 합금 분말과 소결체는 XRD(Philips X'Peak-MPD)를 이용하여 상분석을 하였고 SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며 화학조성의 분포 및 불순물의 검출은 형광 X선 분석과 EPMA, 아르키메데스법을 이용하여 소결체의 밀도를 측정하였다. Seebeck 계수는 가로 세로 높이 5×3×10 mm³로 시편을 가공하여 연마한 후 시편 양 단간에 10K~30K의 온도 차를 두어 측정하였고(ULVAC ZEM-1), 5×3×0.5 mm³로 시편을 가공 및 연마하여 Van Der Pauw 법을 이용하여 Hall 계수를 측정하였다. 그리고 calorimeter(Seiko DSC-6200)를 이용하여 열용량을 측정하였고 laser flash법(TC-7000)으로 열확산 계수를 측정하여 열전도율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적합금화에 의한 Si-Ge-B 분말의 합성

그림 1에 밀링시간의 증가에 따른 Si-Ge-B 분말의 X 선 회절 패턴의 변화를 나타내었다. 밀링 시간이 증가함에 따라 Ge과 Si 피크의 강도가 저하하여 첨가한 B은 밀링 개시부터 5시간 후에 소멸하였고, Ge 피크는 밀링시간이 증가하여 Si으로 고용이 진행함에 따라서 회절강도가 낮은 고각도측에서부터 소멸하여 20시간 이후에는 완전하게 소멸하였다. Si 피크는 밀링시간이 증가함에 따라서 저각도로 이동하며 100시간 이후에는 거의 소멸되어 피크가 broad하게 변화하였다.

XRD 결과에 따른 면간거리의 변화를 그림 2에 나

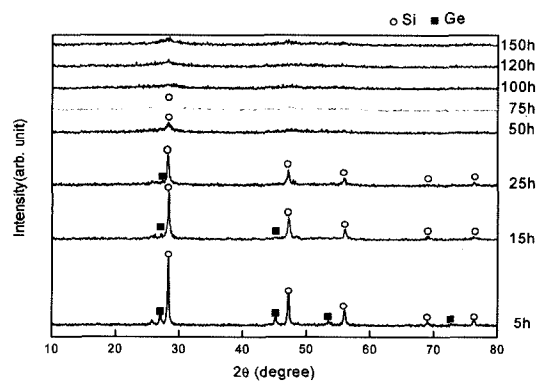


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the mixture of Si_{0.8}Ge_{0.2}-B and B powder.

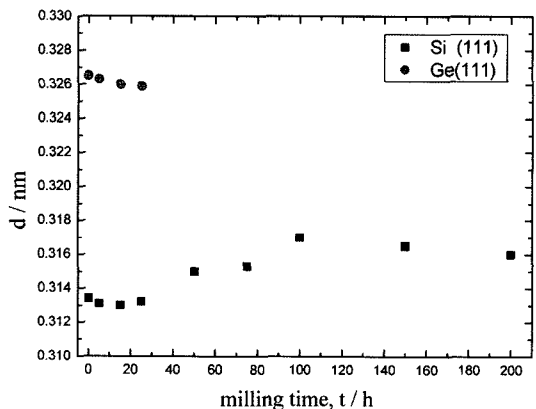


Fig. 2. The d-spacing of (111) plane.

타내었다. 밀링 시간이 증가함에 따라 Ge(111)의 면간거리는 감소하고, Si(111)의 면간거리는 밀링 시간이 증가에 따라 감소한 후 증가하여 100시간 이후에는 포화하여 일정한 값을 나타내었다. Si의 면간거리의 변화에서 합금화는 밀링개시로부터 약 100시간에서 종료하는 것으로 생각된다.

밀용기와 불에서의 불순물혼입량을 조사하기 위하여 MA 종료 후의 분말을 형광 X 선을 이용하여 성분분석하였다. 그 결과 밀링에 의하여 혼입된 것으로 판단되는 불순물은 Fe이었고 혼입량은 0.06 at%이었다.

밀링시간에 따르는 분말의 형상변화는 밀링초기에 미세한 라메라 조직이 관찰되었고 120시간 밀링 후에는 100 nm의 미세한 입자가 응집한 2차 입자를 형성하고 200시간 밀링한 분말은 50 nm 이하의 미세한 입자로 이루어진 응집체를 형성하였다. 응집체의 크기는 최대 크기가 약 30 μm이었으며, 120시간 밀링한 분말이 가장 균일한 입도분포를 나타내었다. 본 실험에서는 합금화, 미세구조, 입도분포 및 불순물 혼입 등을 고려하여 120시간 밀링한 분말을 소결 및 열전특성 평가에 사용하였다.

3.2. 제조한 Si-Ge-B혼합 분말의 소결 및 열전특성

그림 3에 소결체의 온도에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. 소결체의 밀도는 온도에 따라 증가하였고, 1523K에서 포화상태에 도달하며 이론밀도의 99.6%에 달하는 높은 상대밀도 나타내며 치밀화가 완료된 것으로 생각된다.

표 1에 소결체의 실온에서의 전기적 특성을 나타

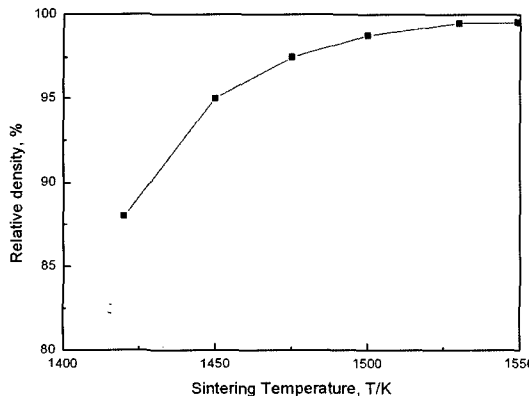


Fig. 3. Relative densities as a function of sintering temperature.

Table 1. Electrical properties of boron-doped Si₈₀Ge₂₀alloys sintered at 1523K for 1h (σ : electrical conductivity, n : carrier density, μ_H : hall mobility)

measuring temperature : 300K

B content (at%)	n (1/m ³)	σ (1/Ω)	μ_H (m ² /Vs)
0.25	0.84×10 ²⁶	3.47×10 ⁴	2.57×10 ⁻³
0.5	1.36×10 ²⁶	5.86×10 ⁴	2.70×10 ⁻³
1.00	1.50×10 ²⁶	6.29×10 ⁴	2.62×10 ⁻³
2.00	1.58×10 ²⁶	6.06×10 ⁴	2.39×10 ⁻³

내었다. B 함량이 증가함에 따라 캐리어 농도는 전체적으로 증가하였으나 B 첨가량을 0.5, 1.0, 2.0 at%로 증가시켰을 때 첨가량의 증가에 비례하여 캐리어 농도가 증가하지 않았다. B를 0.25 at% 첨가한 시료의 캐리어 농도는 B이 한 원자당 한 개의 홀을 방출한다고 가정하여 계산한 이론 캐리어 농도와 비슷하고 첨가한 B는 acceptor로서 유효하였다고 판단되나, 2.0 at% B 시료는 첨가량의 16%만이 acceptor로서 유효하게 기능하였다. 이것은 첨가한 B의 고용이 불충분한 것도 하나의 원인으로 생각된다.

그림 4는 B 함량에 따른 전기전도도의 변화를 나타낸 그래프이다. 온도가 증가 함에 따라 전기전도도는 감소하며 B 첨가량이 0.5 at%까지는 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다. 온도의 증가에 따른 전기전도도의 감소는 격자의 진동이 증가함에 따르는 캐리어의 산란효과에 의한 것으로 생각된다. B 첨가량 0.5 at% 이상에서의 전기전도도의 감소는 표 1에서 알 수 있듯이 B 첨가가 캐리어 농도를 증가시키

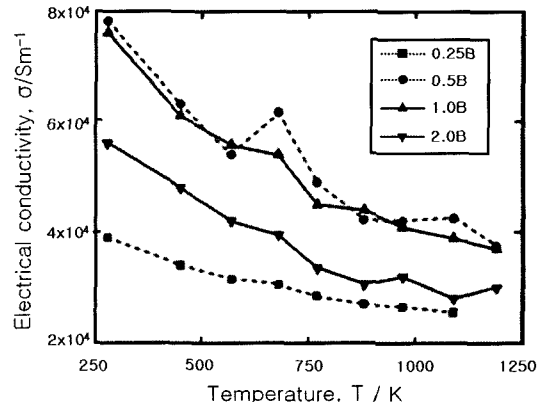


Fig. 4. Electrical conductivity of Si-Ge-B samples as a function of hot pressing temperature.

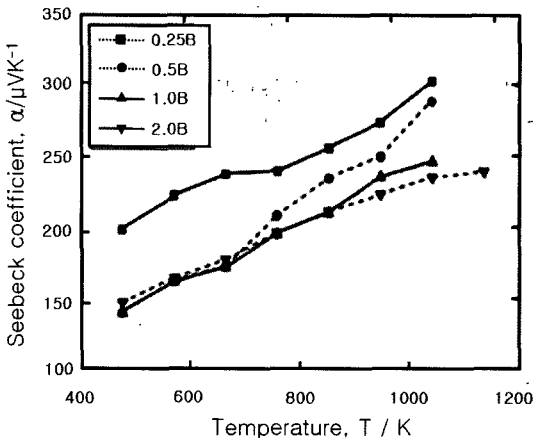


Fig. 5. Seebeck coefficient of Si-Ge-B samples as a function of hot pressing temperature.

고 특정 첨가량에서의 전기전도도를 증가시키지만 그 이상의 B 첨가의 경우 Si-Ge 합금에의 불충분한 고용, 미세조직의 변화 및 산란 등에 의한 이동도의 감소가 보다 지배적이기 때문으로 생각된다⁹⁻¹⁰⁾.

그림 5에 온도에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 증가하는 경향을 보이며 B 첨가량의 증가에 따라서 저하하는 경향을 보인다.

Seebeck Coefficient(α)는 다음의 식으로

$$\alpha = \mp \frac{\kappa}{e} (5/2 + s - \xi), \quad \xi = (E_F / \kappa T) \quad (2)$$

표시할 수 있고, -, +는 전자와 Hall의 기여도, ξ 는 온도에 따라 변화하는 페르미 에너지, κ 는 볼츠만 상수, T는 절대온도, s는 scattering parameter를 나타낸다¹¹⁾.

Seebeck 계수가 양수이므로 hall이 기여하는 p형 재료이며, 온도가 증가함에 따라 ξ 값은 감소하게 되므로 Seebeck 계수는 온도가 증가함에 따라 상승하게 된다. B의 함량에 대한 Seebeck 계수 값은 측정을 실시한 네 개의 시료 중 0.25 at% B 시료에서 가장 큰 값을 나타내었고, B 첨가량이 0.5 at%, 1.0 at%, 2.0 at%의 시료의 경우 저온에서는 거의 동일한 값을 나타내었고, 400K보다 높은 온도 영역에서는 B 첨가량의 증가와 함께 Seebeck 계수는 저하하는 결과를 얻었다.

그림 6은 B의 첨가량을 변화시킨 시료의 열전도율을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 0.5 at% B까지 첨가한 시료의 열전도율은 증가하는 경향을 보이

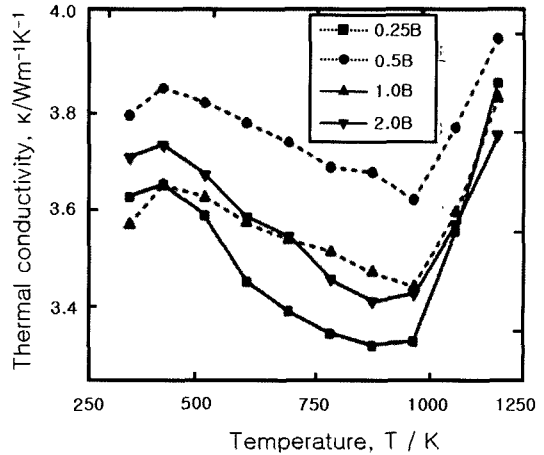


Fig. 6. Thermal conductivity of Si-Ge-B samples as a function of hot pressing temperature.

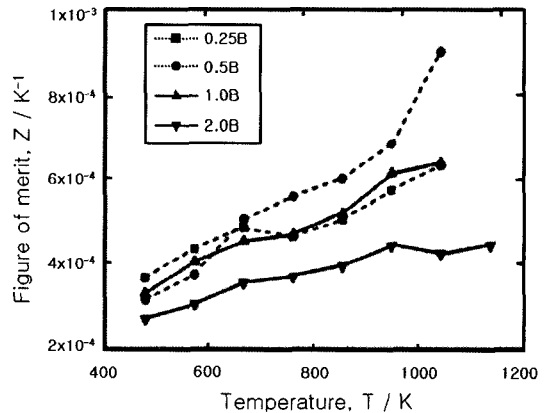


Fig. 7. Figure of merit of Si-Ge-B samples as a function of hot pressing temperature.

고, 1.0 at% B, 2.0 at% B 시료는 감소하였다. 또한 B 첨가량에 관계없이 온도가 상승함에 따라 열전도율은 감소하다가 1000K 이상에서는 증가하는 현상을 보였다. 이러한 경향은 저온에서는 저 에너지 Phonon이 결정입계에 의해 산란되므로 미세한 결정립이 열전도율을 감소시키고, 고온영역에서는 고 에너지 Phonon이 여기되기 때문에 점결함, 합금화에 의한 격자 왜곡의 도입이 열전도율을 감소시키는 것으로 판단된다¹²⁻¹³⁾. 본 실험에서 얻어진 열전도율은 용해법으로 제조한 시료에 비하여 전 온도영역에서 20~30% 정도 낮은 값¹⁴⁾을 나타내었다. 이것은 기계적합금화에 의하여 결정립이 미세화하여 저에너지 phonon이 결정입계에서의 산란이 증대한 것에 기인

하며 B의 첨가에 의한 격자불규칙성과 격자왜곡에 의한 것으로 추측된다.

그림 7은 측정된 Seebeck 계수, 전기전도도, 열전도율로부터 계산한 성능지수의 온도에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 성능지수는 온도 상승에 따라 증가하며 1073K에서 가장 높은 성능지수를 나타내었다. 계산한 성능지수의 값은 B 첨가량이 0.5 at%인 시료에서 최대값을 보였고, $9 \times 10^{-4} [1/K]$ 의 높은 값을 얻었으며 기존의 용해법으로 제조한 성능지수보다 약 30% 정도 증가하였다. 0.5 at% B 시료에서 높은 성능지수를 얻을 수 있었던 이유로는, 기계적합금화에 의해 결정립이 미세화하여 열전도율이 저하한 점, 전기전도율의 증가에 비하여 Seebeck 계수의 저하가 비교적 낮은 점 등에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

B 첨가량이 다른 $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ 소결체를 제작하고, 열전특성의 측정을 실시해 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기계적 합금화에 의하여 제조한 분말을 소결하여 조성이 균질하며 미세한 결정립의 소결체를 제조하였다.

2. B 첨가량이 적은 시료에서는 이론값에 가까운 캐리어농도를 나타내었으나, B를 다량 첨가한 시료에서는 첨가량에 비례한 캐리어 농도의 증가는 보이지 않았고 유효한 캐리어농도의 상한이 존재하는 것을 알 수 있었다.

3. 열전도율은 B 첨가량이 증가함에 따라 감소하고 B 첨가량이 1.0 at%일 때 최소값을 나타내었다. 이것은 첨가한 B에 의하여 나타나는 산란효과가 크고 격자의 불규칙성, 도입된 변형 및 조직의 미세화 등이 격자의 열전도율감소에 가장 효과적으로 작용하는 것으로 생각된다.

4. B 첨가량이 0.5 at%인 시료에서 가장 높은 성능지수를 보였으며, $9 \times 10^{-4} [1/K]$ 의 높은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호 :R01-2004-000-10929-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. M. Rowe, Ph. D. and D. Sc.: CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, (1995) 329.
2. D. V. Hyun: Development of a Thermoelectric cooling Module for IC Packaging, (1998) 1.
3. T. Mochimaru, K. Takahasi and T. Masuda, T. Ikeno et al: Power generationtest by Si-Ge thermoelectric modules, Proc. of the 10th Int. Conf. on Thermoelectric, (1991) 458.
4. M. Kanbe, M. Hashiramoto and H. Kitasato : Innovative Fast Breeder Reactor Concept 'RAPID' for Improvement of Reactor Performance and Proliferation Resistance, Nuclear Engineering and design, (1997) 9.
5. Y. J. Lee: journal of the korean ceramic society, **37** (2000) 432 (korean).
6. D. M. Rowe: CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, (1994) 401.
7. J. Schilz, K. Pixius, W. Wunderlich and W. A. Kaysser: Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 1903.
8. C. Wood: Energy Convers. Mgmt., **24** (1984) 317.
9. H. Savvides and H. J. Goldsmid: J. mater. Sci., **15** (1980) 594.
10. Cronin B. Vinning, William Laskow, Jack O. Hanson, Roland R. Van der Beck and Paul D. Gorsuch: J. Appl. Phys., **69** (1991) 4333.
11. G. A. Slack and M. A. Hussain: The Maxium possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generator, J. Appl. Phys., **70** (1991) 2694.
12. D. M. Rowe: CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, (1995) 422.
13. H. J. Goldsmid: Applications of thermoelectricity, Methuen Monograph, London, (1960) 155.
14. D. M. Rowe: CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, (1995) 331.