

ZrO₂를 나노개재물로 첨가한 p형 (Bi,Sb)₂Te₃ 나노벌크 가압소결체의 열전특성

여용희 · 김민영 · 오태성[†]

홍익대학교 신소재공학과

Thermoelectric Characteristics of the p-type (Bi,Sb)₂Te₃ Nano-Bulk Hot-Pressed with Addition of ZrO₂ as Nano Inclusions

Y. H. Yeo, M. Y. Kim and T. S. Oh[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

(2010년 9월 7일 접수: 2010년 9월 24일 게재확정)

초 록: p형 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말을 용해/분쇄법으로 제조하여 가압소결 후 가압소결조건에 따른 열전특성을 분석하였으며, 나노개재물로서 ZrO₂의 첨가에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하였다. 가압소결온도를 350°C에서 550°C로 증가시키기에 따라 가압소결체의 Seebeck 계수가 275 μ V/K에서 230 μ V/K로 감소하였으며, 전기비저항이 6.68 m Ω -cm에서 1.86 m Ω -cm로 감소하였다. 1 vol% 이상의 ZrO₂ 함량 증가에 따라 power factor가 계속 감소하는 거동으로부터 (Bi,Sb)₂Te₃ 가압소결체의 최대 power factor를 얻을 수 있는 ZrO₂ 나노개재물의 최적 함량은 1 vol% 미만으로 판단되었다.

Abstract: Thermoelectric properties of the p-type (Bi,Sb)₂Te₃, hot-pressed with the (Bi,Sb)₂Te₃ powders fabricated by melting/grinding method, were characterized with variation of the hot-pressing conditions. Thermoelectric characteristics of the hot-pressed (Bi,Sb)₂Te₃ were also analyzed with addition of ZrO₂ as nano inclusions. With increasing the hot-pressing temperature from 350°C to 550°C, Seebeck coefficient and electrical resistivity decreased from 275 μ V/K to 230 μ V/K and 6.68 m Ω -cm to 1.86 m Ω -cm, respectively. The power factor decreased with addition of ZrO₂ nano powders more than 1 vol%, implying that the optimum amount of ZrO₂ nano inclusions to get a maximum power factor would be less than 1 vol%.

Keywords: Thermoelectric properties, nano bulk, hot pressing, bismuth telluride, power factor, nano inclusion, ZrO₂

1. 서 론

석유자원의 고갈에 대한 심각한 우려와 함께 기후 온난화와 환경오염을 방지하기 위한 방안으로써 전세계적으로 태양 에너지, 풍력, 조력, 지열, 산업용 폐·배열 등을 이용하여 환경친화적 발전이 가능한 그린 에너지 재료에 대한 관심이 급증하고 있다. 이와 같은 그린 에너지 재료 중의 하나인 열전재료는 열에너지와 전기에너지의 가역적 변환이 가능한 재료로서, 산업용 폐배열이나 태양열, 지열 등의 자연에너지를 이용한 열전발전에 응용되고 있다.¹⁻⁶⁾

열전발전은 마이크로 발전에서 중형 발전까지 다양한 발전용량에 대한 적용성, 소형 독립전원, 무보수, 고신뢰성 등의 장점을 가지고 있으며, 24시간 가동이 가능하여 발전 출력이 안정적인 특징을 지니고 있다.^{6,7)} 또한 화석연료 대신 폐·배열을 열원으로 이용하기 때문에 이산화탄소의 방출이 없는 친환경적 발전기술이다. 우리나라의

에너지 소비구조는 선진국 대비 산업분야 에너지 소비비중이 높고, 에너지 원단위가 OECD 평균 에너지 원단위에 비해 매우 높은 형태이다. 또한 국내 총생산량에 비례하여 일차에너지 소비량이 거의 동일하게 증가하는 구조를 지니고 있어, 향후 에너지 소비량이 계속 증가할 전망이다. 따라서 열전발전을 이용한 폐·배열 에너지 재활용 기술의 개발은 에너지소비 감소 및 CO₂ 총량 저감을 효과적으로 달성하기 위한 적절한 대응수단이 될 수 있다.⁶⁾

열전재료의 에너지 변환효율은 Seebeck 계수 α , 전기전도도 σ 및 열전도도 κ 에 의해 결정되는 성능지수 Z ($= \alpha^2 \sigma / \kappa$)에 의존하며, 성능지수의 향상을 위해서는 Seebeck 계수 α 와 전기전도도 σ 의 증가와 더불어 열전도도 κ 의 감소가 요구된다. 열전재료의 성능지수 Z 는 온도의 함수로 $1/T$ 에 비례하기 때문에 열전변환소재의 성능지수 Z 에 절대온도 T 를 곱한 ZT 를 무차원 성능지수라고 한다. 현재까지 개발된 벌크(bulk) 열전재료에서 ZT 의 최대값은 1 정도로, 에너지 변환효율이 발전방식이나 냉각방식에 비해

[†]Corresponding author

E-mail: ohts@hongik.ac.kr

현저히 낮기 때문에 열전발전이나 전자냉각의 응용에 커다란 장애물로 작용하고 있다.^{2,3,6,8)}

벌크 열전재료에서 봉착한 변환효율의 한계를 극복하기 위한 새로운 열전변환기술로서 미국 등에서 지난 10여년간 양자점 구조, 초격자 및 나노 와이어 형태의 나노스케일 열전재료에 대한 연구가 집중적으로 이루어졌다. 이들 나노스케일 열전재료에서는 격자 열전도도의 감소, 전하 이동도의 향상 및 페르미 레벨 바로 위에서 높은 상태밀도의 형성 등에 의해 ZT가 크게 향상될 것으로 예측되었으며, 실험실적으로는 양자점 구조와 초격자 구조의 나노스케일 열전재료에서 2.5~3.5 정도의 높은 무차원 성능지수가 발표되었다.⁹⁻¹¹⁾

그러나 초격자나 양자점 구조의 나노스케일 열전재료는 공정단가가 매우 높으며 또한 형상 인자에 기인하여 대용량 발전에 적용하기 어려운 커다란 문제점에 봉착하게 되었다. 초격자 구조의 나노스케일 열전재료에 평행한 방향으로 열전발전을 위한 고온단과 저온단의 온도차를 유지하면 초격자 계면에서의 포논산란효과가 발생하기 어려우며, 열전도에 대한 기관 효과를 배제하기 곤란하다. 또한 초격자 소자의 얇은 단면적에 기인하여 발전용량이 크게 제약을 받게 된다. 반면에 초격자 소자에 수직 방향으로 온도차를 인가하는 경우에는 얇은 소자 두께에 기인하여 고온단과 저온단 사이에서 열전달이 매우 빨리 일어나서 열전발전을 위한 큰 온도차를 유지하는 것이 실질적으로 불가능하게 된다.

초격자나 양자점 구조와 같은 나노스케일 열전재료의 응용상의 문제점을 극복하기 위해 최근 미국 등 선진국에서는 대용량 에너지 변환시스템에 적용이 가능한 벌크 열전소자에서 나노스케일 열전재료의 특성을 구현하기 위해 나노결정으로 이루어지거나 나노개재물을 첨가한 나노구조 벌크 열전재료에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 나노구조 벌크 열전재료에서는 격자열전도가 낮아지는 반면에 전기전도도는 저하되지 않는 PGEC (phonon-glass-electron-crystal) 개념의 구현에 의해 에너지 변환효율의 향상이 가능하다는 것이 보고되고 있다.¹²⁻¹⁷⁾

본 연구에서는 나노구조 벌크 열전재료 개발에 대한 기본 실험으로서 상온용 p형 열전재료인 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말을 용해/분쇄법으로 제조하여 가압소결 후 가압소결조건에 따른 열전특성을 분석하였으며, 나노개재물로서 ZrO_2 의 첨가에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하였다.

2. 실험 방법

크기가 3.6 mm 이하이며 순도가 99.99% 이상인 Bi, Sb, Te granule들을 10% 질산수용액, 아세톤, 증류수의 순서로 차례로 초음파 세척하여 표면 산화층을 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 원료 granule들을 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 조성에 맞게 칭량한 후, 카본으로 내면을 코팅한 석영관에 장입하고 산소-아세틸렌 토치를 이용하여

진공 봉입하였다. Bi, Sb 및 Te granule들이 진공봉입된 quartz tube를 rocking furnace에 장입하고 700°C에서 2시간 동안 유지하여 균질용해 후, 상온으로 급냉하여 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 잉곳을 형성하였다. 이와 같은 잉곳을 알루미늄 유발에서 분쇄 후, 38~90 μm 크기로 sieving 하였다.

나노개재물을 첨가한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 나노벌크 가압소결체를 형성하기 위해서는 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말과 나노개재물 입자들을 균질 혼합하기 위한 기계적 밀링공정이 요구된다. 본 연구에서는 ZrO_2 나노입자를 첨가하지 않은 가압소결체에 대해서도 ZrO_2 나노입자를 첨가한 가압소결체와 동일한 공정조건을 유지하기 위해 용해/분쇄법으로 제조한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말을 기계적 밀링처리하였다. 이를 위해 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말을 불과 분말의 무게비 5 : 1로 강구 (steel ball)와 함께 공구강 vial에 장입하였다. 이때 vial 내의 분위기는 기계적 밀링 공정중 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말의 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기로 유지하였으며, Spex mixer/mill을 사용하여 5시간 동안 vibro 밀링하였다. 기계적 밀링처리를 한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말을 상온에서 325 MPa의 압력으로 cold press 후, graphite 몰드에 장입하고 진공 중에서 30 MPa의 압력을 가하면서 350~550°C의 온도로 5~30분간 유지하여 가압소결하였다.

나노 ZrO_2 를 첨가한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 나노벌크 가압소결체를 제조하기 위해, 용해/분쇄법으로 제조한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말과 함께 Fig. 1과 같은 직경 20 nm 크기의 ZrO_2 분말들을 공구강 vial에 장입하고 Spex mixer/mill을 사용하여 5시간 기계적 밀링하였다. 이때 ZrO_2 나노분말의 첨가량은 1, 3 및 5 vol%로 변화시켰다. 나노 ZrO_2 가 분산된 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말을 상온에서 325 MPa의 압력으로 cold press 후, graphite 몰드에 장입하여 진공 중에서 550°C에서 30 MPa의 압력을 인가하며 30분간 유지하여 가압소결하였다.

용해/분쇄법으로 형성한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말 및 이를 기계적 밀링한 분말의 결정상을 X-선 회절분석하였으며, Ar 분위기 중에서 5°C/min의 승온속도로 시차열분석하였다.

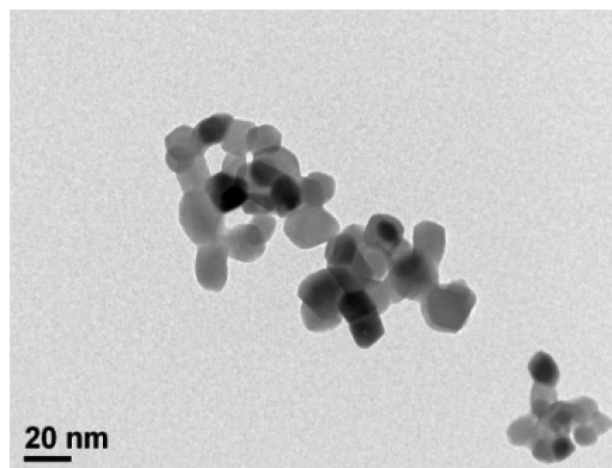


Fig. 1. TEM micrographs of ZrO_2 nano powders.

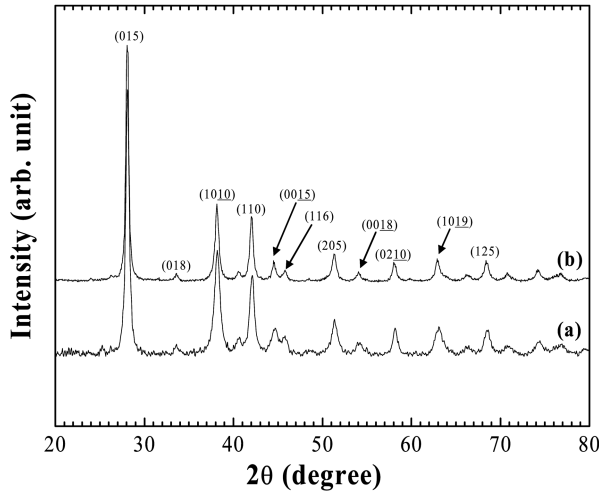


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the (Bi,Sb)₂Te₃ powders (a) processed by melting/grinding and (b) mechanically milled for 5 hours.

(Bi,Sb)₂Te₃ 가압소결체를 5×5×10 mm 크기로 가공하여 상온에서 Seebeck 계수(α), 전기비저항(ρ)을 측정하였다. Seebeck 계수는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차 ΔT 를 10°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차 ΔV 를 측정하여 $\alpha = \Delta V/\Delta T$ 의 관계식을 이용하여 구하였다. 전기비저항은 Peltier 효과에 의한 오차를 최소화하기 위해, DC chopper를 사용하여 발생시킨 120 Hz의 square wave의 교류전류를 인가하며 4-point probe로 측정하였다. Seebeck 계수와 전기비저항의 측정값을 이용하여 Bi₂(Te,Se)₃ 가압소결체의 상온에서의 power factor ($p = \alpha^2/\rho$)를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 용해/분쇄법으로 형성한 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말 및 이를 5시간 기계적 밀링한 분말의 X-선 회절패턴을 나타내었다. 용해/분쇄법으로 형성한 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말과 이를 기계적 밀링한 분말에서 모두 (Bi,Sb)₂Te₃ 결정상의 회절피크들이 관찰되었으며, 기계적 밀링공정에 의한 결정상의 변화는 관찰되지 않았다. 기계적 밀링공정에 의해 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말의 결정상이 변화하지 않는 결과는 Fig. 3에 나타난 기계적 밀링 전후에 측정된 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말의 동일한 시차열분석 결과에서도 확인이 가능하였다.

Fig. 3(a) 및 (b)에서 관찰된 605.6°C에서의 흡열피크는 (Bi,Sb)₂Te₃의 용해에 기인한 것이며, 414°C 부근에서의 흡열피크는 X-선 회절분석에서는 검출이 되지 않았으나 이차상으로 존재하고 있는 Te-rich (Bi,Sb)-Te 공정상(eutectic phase)의 용해에 기인하는 것으로 판단된다. 각 Bi-Te 및 Sb-Te 이원계 합금에서 Te-rich 공정상의 용해온도는 413°C와 424°C로 보고되고 있다.¹⁸⁾

Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 합금은 모든 조성 영역에서 완전 고용체를 형성하는 의사 이원계(pseudo binary) 상태도를 나타내

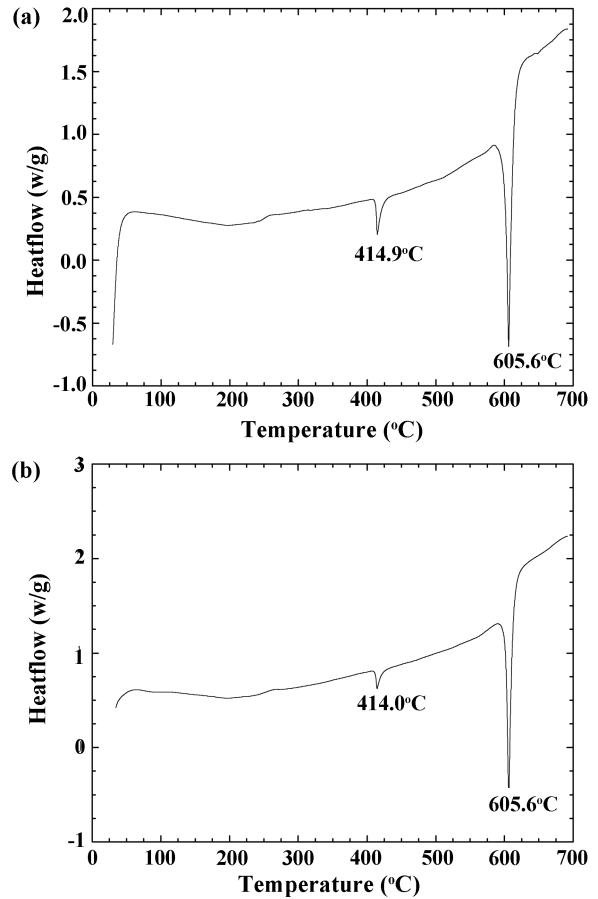


Fig. 3. DTA curves of the (Bi,Sb)₂Te₃ powders (a) processed by melting/grinding and (b) mechanically milled for 5 hours.

며, Bi₂Te₃ 함량이 0%에서 100%로 증가함에 따라 액상선 온도가 617°C에서 587°C로 거의 직선적으로 감소한다.¹⁹⁾ (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 조성의 액상선 온도는 613°C이며 DTA 분석시 흡열피크가 612°C에서 관찰된 보고에 비해,^{18,19)} 본 실험에서 용해/분쇄법으로 형성한 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말의 흡열피크는 Fig. 2와 같이 605.6°C에서 관찰되었다. 이와 같은 DSC 흡열피크를 사용하여 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 의사 이원계 상태도에서 판단한 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말의 조성은 38% Bi₂Te₃-62% Sb₂Te₃이었으며, EDS로 분석한 분말의 조성은 47% Bi₂Te₃-53% Sb₂Te₃이었다. 용해/분쇄법으로 형성한 (Bi,Sb)₂Te₃ 분말의 조성이 처음에 설계한 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃에 비해 Bi₂Te₃ 과잉 조성이 된 것은 잉곳의 용해공정 중에 발생한 편석에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 4에 가압소결온도에 따른 (Bi,Sb)₂Te₃ 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항을 (Bi,Sb)₂Te₃ 잉곳의 특성값과 비교하여 나타내었다. 이들 시편들은 각 가압소결 온도에서 30 MPa의 압력을 인가하며 30분간 유지하여 가압소결한 것들이다. Fig. 4의 각 그림에서 (Bi,Sb)₂Te₃ 잉곳의 특성값들은 수평한 점선으로 표시하였다. Fig. 4(a)에서 (Bi,Sb)₂Te₃ 잉곳과 가압소결체 모두 양의 Seebeck 계수를 나타내어, 이들 모두 정공이 주전하인 p형 열전

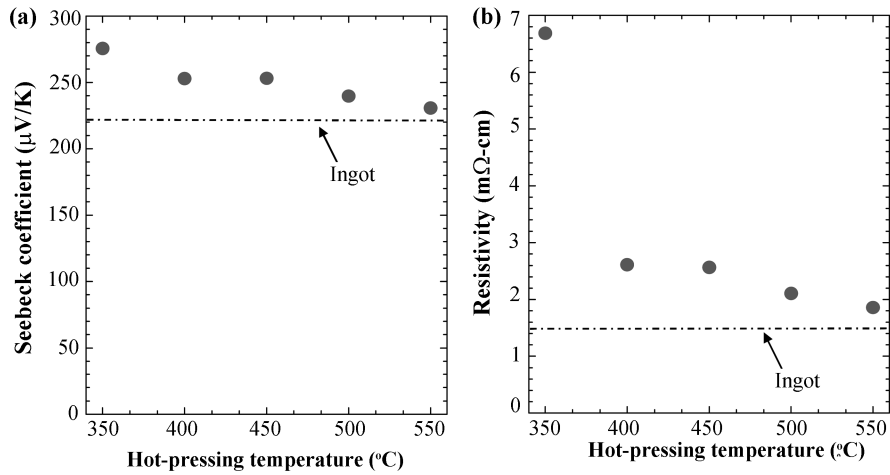


Fig. 4. (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the hot-pressed $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ as a function of the hot-pressing temperature (Note: each property of the ingot is marked as a dotted line in the figure).

반도체임을 알 수 있다. Fig. 4(b)에서 가압소결온도가 350°C에서 550°C로 증가함에 따라 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가압소결체의 전기비저항이 감소하였다, 이는 가압소결온도의 증가에 의해 가압소결이 보다 용이하게 진행됨으로써 가압소결체에서 porosity가 감소하고 결정립이 성장하여 전하이동도가 증가하며 또한 Te 휘발에 기인하여 정공 농도가 증가하는데 따른 것으로 판단된다. $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 의 가압소결시 Te 휘발에 기인하여 Bi 또는 Sb가 Te 자리를 치환하는 anti-structure 결함의 발생에 의해 정공이 형성된다.^{20,21)} Fig. 4(a)와 (b)를 비교시 가압소결온도 증가에 따라 전기비저항이 감소하며 이에 비례하여 Seebeck 계수가 감소하였는데, 이는 350~550°C에서 가압소결한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가 상온에서 외인성 전도를 하는데 기인한다.

Fig. 4에서 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가압소결체의 열전특성을 잉곳의 특성과 비교시 가압소결체가 잉곳에 비해 더 높은 Seebeck 계수와 전기비저항을 나타내었다.

이와 같은 가압소결체와 잉곳의 열전특성의 차이는 가

압소결공정에 따른 전하 이동도와 정공 농도의 차이에 기인한다. 용해/분쇄 및 기계적 밀링처리를 한 분말로 제조한 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가압소결체의 결정립 크기는 μm 단위로 mm 크기의 잉곳의 결정립보다 매우 작기 때문에 가압소결체가 잉곳에 비해 더 낮은 전하이동도를 갖는다. 가압소결에 의한 정공 농도의 변화와 관련하여서는 두 개의 상반된 효과가 작용을 한다. 잉곳 분쇄와 기계적 밀링공정에 의해 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 분말의 표면산화가 발생하는데, Bi_2Te_3 계 열전재료에서 격자내 산소는 donor dopant로 작용하기 때문에²²⁾ 잉곳에 비해 가압소결체의 정공 농도를 줄이는 작용을 하게 된다. 반면에 가압소결시 발생하는 Te 휘발에 기인한 Bi_{Te} 및 Sb_{Te} anti-site 결함의 형성은 p형 전하인 정공의 농도를 증가시키는 역할을 하게 된다.^{20,21)} Fig. 4(b)에서 잉곳에 비해 가압소결체가 더 큰 비저항을 나타내었으며, 이로부터 분말의 표면산화에 의한 정공 농도의 감소 및 작은 결정립 크기에 의한 전하이동도의 감소 효과가 Te 휘발에 의한 정공 농도의 증가 효과에 비해

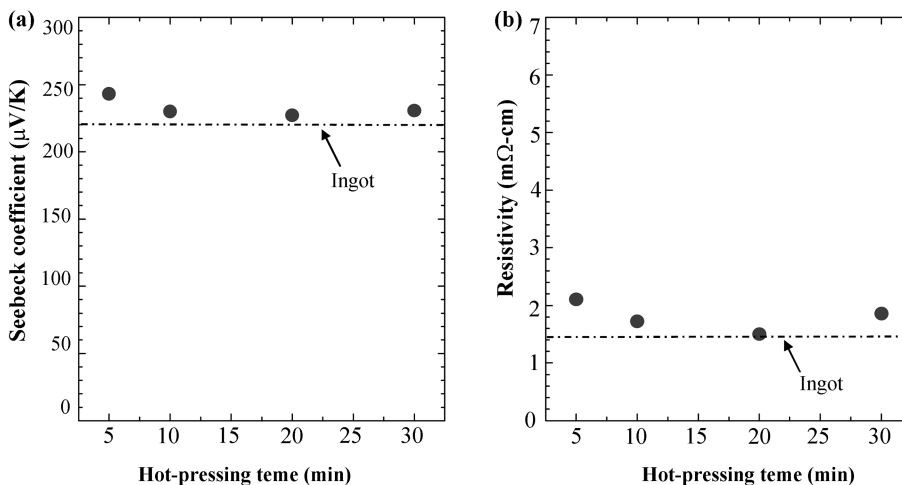


Fig. 5. (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the hot-pressed $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ as a function of the hot-pressing time (Note: each property of the ingot is marked as a dotted line in the figure).

더욱 우세하게 작용하여 가압소결체의 비저항이 증가하였다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 550°C에서 가압소결시간에 따른 (Bi,Sb)₂Te₃ 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항을 (Bi,Sb)₂Te₃ 잉곳의 특성값과 비교하여 나타내었다. Fig. 5의 각 그림에서 (Bi,Sb)₂Te₃ 잉곳의 특성값들은 수평한 점선으로 표시하였다. 5분간 가압소결한 시편에 비해 10분 이상 가압소결한 시편들에서 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하였으며, 10분 이상의 가압소결시간에 따른 열전특성의 변화는 미미하다고 판단할 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5의 비교에서 550°C에서 5분간 가압소결한 시편이 500°C에서 30분간 가압소결한 시편과 동일한 열전특성을 나타내어 이 두 시편의 가압소결 정도가 동일하다고 판단할 수 있으며, 이로부터 가압소결시간에 비해 가압소결온도가 더욱 효과적인 가압소결 변수로 작용함을 알 수 있다.

기계적 밀링처리에 따른 ZrO₂ 나노분말의 변화거동을

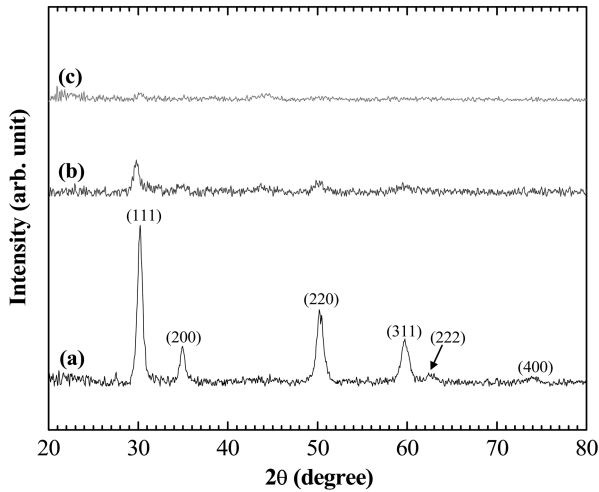


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the ZrO₂ nano powders mechanically milled for 0 hour, (b) 5 hours, and (c) 12 hours.

분석하기 위해 Fig. 1과 같은 ZrO₂ 나노분말들을 공구강 vial에 장입하고 Spex mixer/mill을 사용하여 5시간 및 12시간 기계적 밀링하였으며, 이들의 X-선 회절패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 5시간의 기계적 밀링에 의해 X-선 회절 피크의 심한 broadening이 발생하였으며 12시간 기계적 밀링한 경우에는 ZrO₂ 회절피크들이 모두 사라져 기계적 밀링에 의해 ZrO₂ agglomerate의 효과적인 미분쇄가 발생함을 알 수 있다.

Fig. 7에 나노개재물로 첨가한 ZrO₂의 부피분율에 따른 (Bi,Sb)₂Te₃ 나노벌크 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항을 나타내었다. ZrO₂ 나노개재물의 첨가에 의해 Seebeck 계수와 전기비저항이 증가하였으며, 특히 ZrO₂의 부피분율이 1 vol%에서 3 vol%로 증가함에 따라 전기비저항이 2.18 mΩ-cm에서 8.14 mΩ-cm로 크게 증가하였다. 나노개재물을 분산시킨 나노벌크 열전재료에서는 나노개재물 계면에서의 전하 산란에 기인한 low energy carrier filtering에 의해 전기비저항과 Seebeck 계수가 증가하게 된다.²³⁾ 나노개재물의 함량이 증가함에 따라 나노벌크 열전재료의 power factor ($p = \alpha^2/\rho$)가 증가하여 나노개재물의 최적 부피분율에서 최대값에 도달한 후, 그 이상의 나노개재물 첨가에 의해서는 power factor가 감소하게 된다.²³⁾ 나노개재물을 첨가한 열전재료에서는 나노개재물 계면에서 포논 산란에 의해 열전도도가 감소하게 된다. 따라서 최적 함량 부근의 나노개재물을 첨가한 나노벌크 열전재료에서는 power factor의 증가와 더불어 열전도도의 감소에 의해 성능지수의 향상을 이루는 것이 가능하게 된다. 열전재료 matrix와 나노개재물 사이의 에너지 장벽의 높이가 높을수록 전기비저항과 Seebeck 계수의 증가 정도가 커지므로,²³⁾ power factor의 최대값을 얻을 수 있는 나노개재물의 최적 함량이 감소하게 된다. Fig. 8에 ZrO₂ 나노개재물의 부피분율에 따른 (Bi,Sb)₂Te₃ 나노벌크 가압소결체의 power factor의 변화거동을 나타내었다. 1 vol% 이상의 ZrO₂ 함량 증가에 따라 power

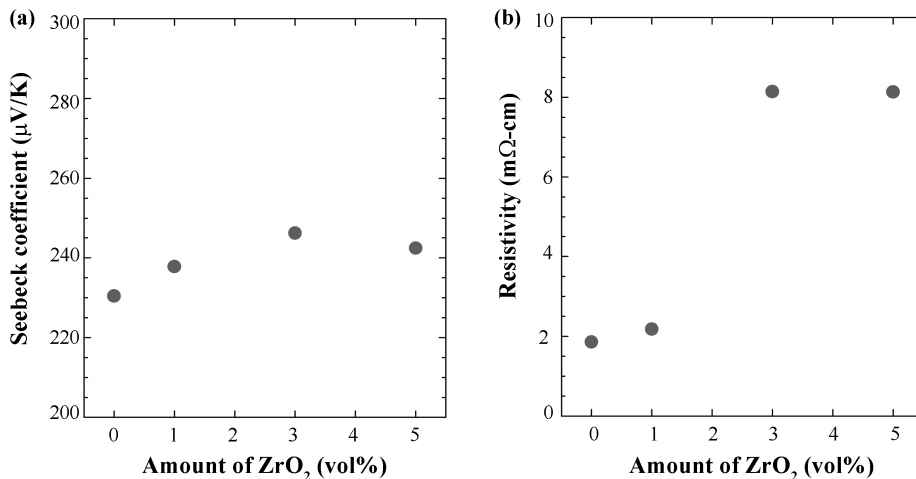


Fig. 7. (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the hot-pressed (Bi,Sb)₂Te₃ as a function of the amount of ZrO₂ addition as nano inclusions.

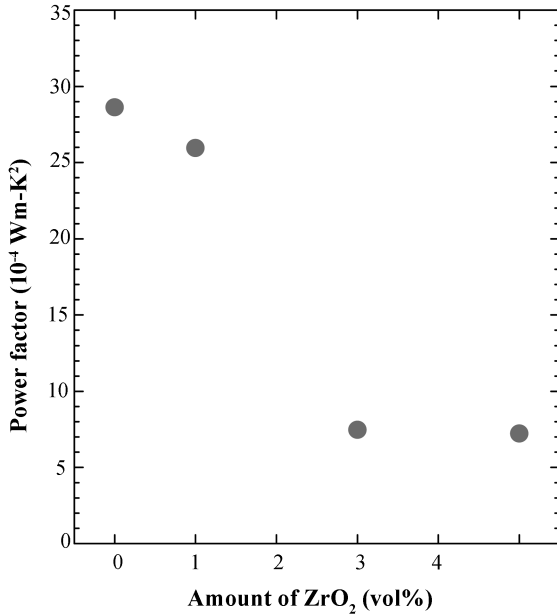


Fig. 8. Power factor of the hot-pressed $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ as a function of the amount of ZrO_2 addition as nano inclusions.

factor가 계속 감소하는 거동으로부터 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가압소결체의 최대 power factor를 얻을 수 있는 ZrO_2 나노개재물의 최적 함량은 1 vol% 미만임을 추론할 수 있다.

4. 결 론

(1) 가압소결온도가 350°C 에서 550°C 로 증가함에 따라 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가압소결체의 Seebeck 계수가 $275 \mu\text{V/K}$ 에서 $230 \mu\text{V/K}$ 로 감소하였으며, 전기비저항이 $6.68 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 에서 $1.86 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 로 감소하였다, 이는 가압소결온도의 증가에 따른 porosity 감소와 결정립 성장에 의해 전하 이동도가 증가하며, 또한 Te 휘발에 기인하여 정공 농도가 증가하는데 따른 것으로 판단된다.

(2) 550°C 에서 5분간 가압소결한 시편의 $243 \mu\text{V/K}$ 와 $2.1 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 에 비해 10분 가압소결한 시편에서 Seebeck 계수와 전기비저항이 각각 $230 \mu\text{V/K}$ 와 $1.72 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 로 감소하였으며, 10분 이상의 가압소결시간에 따른 열전특성의 변화는 미미하다고 판단된다.

(3) ZrO_2 나노개재물의 첨가에 의해 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 증가하였으며, 특히 ZrO_2 의 부피분율이 1 vol%에서 3 vol%로 증가함에 따라 전기비저항이 $2.18 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 에서 $8.14 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 로 크게 증가하였다. 1 vol% 이상의 ZrO_2 함량 증가에 따라 power factor가 계속 감소하는 거동으로부터 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 가압소결체의 최대 power factor를 얻을 수 있는 ZrO_2 나노개재물의 최적 함량은 1 vol% 미만으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

참고문헌

1. M. A. Ryan and J-P. Fleurial, "Where there is heat, there is a way: thermal to electric power conversion using thermoelectric micro converters", *Electrochem. Soc. Interface*, 11, 30 (2002).
2. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, "High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys", *Science*, 320, 634 (2008).
3. W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouki and A. Majumdar, "Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedded Nanoparticles in Crystalline Semiconductors", *Phys. Review Lett.*, 96, 045901 (2006).
4. M. Y. Kim and T. S. Oh, "Effects of Annealing in Reduction Ambient on Thermoelectric Properties of the $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ Thin Films Processed by Vacuum Evaporation", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 15(3), 1 (2008).
5. K. Y. Lee and T. S. Oh, "Thermoelectric Characteristics of the Electroplated Bi-Te Films and Photoresist Process for Fabrication of Micro Thermoelectric Devices", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 14(2), 9 (2007).
6. D. H. Park, M. R. Roh, M. Y. Kim and T. S. Oh, "Thermoelectric Properties of the n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ Processed by Hot Pressing", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(2), 49 (2007).
7. D. R. Rowe, "CRC handbook of Thermoelectrics", CRC Press, Boca Raton, pp.441-458 (1995).
8. R. Venkatasubramanian, "Lattice Thermal Conductivity Reduction and Phonon Localizationlike Behavior in Superlattice Structures", *Phys. Rev. B*, 61, 3091 (2000).
9. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, "Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit", *Nature*, 413, 597 (2001).
10. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. Laforge, "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices", *Science*, 297, 2229 (2002).
11. T. Koga, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, J. L. Liu, K. L. Wang, "Experimental Proof-of-principle Investigation of Enhanced $Z_{3D}T$ in (001) Oriented Si/Ge Superlattices", *Appl. Phys. Lett.* 77, 1490 (2000).
12. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial and P. Gogna, "New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials", *Adv. Mater.*, 19, 1 (2007).
13. X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu and X. B. Zhang, "Bismuth Telluride Nanotubes and the Effects on the Thermoelectric Properties of Nanotube-Containing Nanocomposites", *Appl. Phys. Lett.*, 86, 062111 (2005).
14. X. B. Zhao, S. H. Yang, Y. Q. Cao, J. L. Mi, Q. Zhang and

- T. J. Zhu, "Synthesis of Nanocomposites with Improved Thermoelectric Properties", *J. Electron. Mater.*, 38, 1017 (2009).
15. J-F. Li and J. Liu, "Effect of Nano-SiC Dispersion on Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Polycrystals", *Phys. Stat. Sol.*, 203, 3768 (2006).
16. H. L. Ni, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. H. Ji and J. P. Tu, "Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Based Nanocomposites", *J. Alloys & Compounds*, 397, 317 (2005).
17. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga, J. Y. Ming and G. Chen, "The Promise of Low-Dimensional Thermoelectric Materials", *Microscale Thermophysical Engineering*, 3, 89 (1999).
18. H. J. Kim, B. Y. Jung, D. B. Hyun and T. S. Oh, "Mechanical Alloying Process and Thermoelectric Properties of p-type (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃", *J. Korean Inst. Met. Mater.*, 36(3), 416 (1998).
19. M. J. Smith and R. J. Knight, "Properties of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃", *J. Appl. Phys.*, 33(7), 2186 (1962).
20. G. R. Miller and C.-Y. Li, "Evidence for the Existence of Antistructure Defects in Bismuth Telluride by Density Measurements", *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 173 (1965).
21. J. Horak, K. Cermak and L. Koudelka, "Energy Formation of Antisite Defects in Doped Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ Crystals", *J. Phys. Chem. Solids*, 47, 805 (1986).
22. D. M. Gel'fgat and Z. M. Dashevskii, "Influence of Annealing in Air on the Electrophysical Properties of n-Type Solid Solutions in the Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ System", *Inorg. Mat.*, 19, 1172 (1984).
23. S. J. Thiagarajan, W. W. R. Yang, "Nanocomposites as High Efficiency Thermoelectric Materials", *Annual Review of Nano Research*, Vol. 3, edited by G. Cao, Q. Zhang, C. J. Brinker, World Scientific Publishing Co., pp.441-486 (2009).