

전자냉각재료 개발

Development of Thermoelectric Semiconductors

연구기관
한국과학기술연구원

寄贈

一九九二年 五月 二十九日

과학기술처

寄贈本

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본보고서를 “전자냉각재료개발” 사업의 제 1 차년도 보고서로
제출합니다.

1992. 5.

연구기관 : 한국과학기술연구원

연구책임자: 심재동(한국과학기술연구원 책임연구원)

연구원: 현도빈(한국과학기술연구원 선임연구원)

조영환(한국과학기술연구원 선임연구원)

변지영(한국과학기술연구원 연구원)

하헌필(한국과학기술연구원 연구원)

오영주(한국과학기술연구원 연구원)

여 백

요 약 문

I. 연구 제목

전자냉각재료개발

II. 연구의 목적 및 중요성

열전재료란 재료의 양단간에 온도차를 주었을때 전력이 발생하고, 이와는 반대로 전류를 통했을 때는 냉각 또는 가열되는 에너지 직접변환기능을 갖는 재료로서, 본 연구에서는 상온근방에서 열전냉각 및 열전발전 소자에 이용할 수 있는 전자냉각재료의 고성능 특성과 제조기술 개발을 목적으로 하고 있다.

반도체 소자화에 의한 전자부품의 소형화와 고성능화를 추구하는 최근의 전자 device 기술에 있어서 전자냉각은 국부적으로 선택적인 냉각이 가능하고 정밀한 온도제어를 할수 있는 장점이 있으므로 electronics 분야를 위시한 다방면에서 실용화가 확대되고 있다. 즉 전자냉각재료는 본질적으로 반도체에 의한 전기적 고체회로이므로 광통신용 laser diod, 적외선 sensor, power transister, 촬상소자, GaAs FET, 전산기억소자등과의 정합성이 우수하며 소형화등의 잇점 때문에 최근의 전자 device 기술에 있어서의 문제점인 열의 발생에 의한 잡음의 생성과 출력특성의 저하를 막을 수 있어 새로운 용도개발이 활발히 추진되고 있다. 국내의 경우 전자산업등의 발전과 더불어 열전재료의 기능특성을 이용하는 분야가 신장되고 있으며 또한 전자 산업 및 관련산업분야에서 현실적인 용도가 증대되고 있으나 전자냉각재료

에 대한 개발 연구는 거의 전무한 상태이다. 외국의 경우 재료공학기술을 배경으로 고효율 전자냉각재료의 개발과 병행하여 새로운 용도의 제품이 출현하고 있으나 전자냉각재료는 세계적으로 극히 소수의 maker에서만 독점생산되며 재료 자체의 판매보다는 열전특성을 이용하는 unit로 판매되고 있다. 따라서 소재확보의 차원에서는 물론이고 High-tech 산업의 창출을 위해서도 고성능 전자냉각재료의 독자적인 제조기술 확보가 요망된다.

Ⅲ. 연구 내용 및 범위

상온근방의 온도범위에서 전자냉각재료로 사용되는 Bi, Sb등 V족 원소의 telluride계 열전재료를 실용적으로 사용하기 위해서는 소자를 전기적으로는 직렬, 열적으로는 병렬로 연결하여 사용하여야 하므로 p형 전도특성을 갖는 열전재료와 n형 전도특성을 갖는 열전재료의 제조기술을 확보할 필요가 있다. 본 연구팀에서는 이미 85% Bi₂Te₃-15% Bi₂Se₃ 조성에 CuBr을 0.03 wt.% doping 함으로써 300K 부근에서 성능지수가 $2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이상인 n형 열전재료를 개발한 바 있으므로 금년도에는 이와 대응될수 있는 p형 열전재료의 개발을 목표로 하였다. 이의 일환으로 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계 고용체 합금에 대해서 dopant의 첨가가 열전특성과 성능지수에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이로 부터 얻어진 결과에 대해서 전하이동 특성에 기초하여 열전특성을 해석하였고 재료조성-온도-성능지수에 관한 data base를 정량화하였다.

IV. 결론 및 건의사항

최근 반도체나 전기광학기기의 소형화와 고성능화에 수반하여 국부냉각이나 항온제어용 소자로서 용도가 광범위하게 확대되고 있는 p형 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 고용체 합금의 열전특성과 제조법을 연구하여 다음의 결과를 얻었다.

1. Dopant를 첨가하지 않은 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 고용체합금에서 성능지수의 최대치는 Bi_2Te_3 가 rich한 영역에서는 나타나며 Sb_2Te_3 의 농도가 증가할수록 성능지수가 최대로 되는 온도는 고온측으로 이동한다. 한편 lattice thermal conductivity는 Sb_2Te_3 의 농도가 약 70% 일때 최소값을 나타낸다.
2. SbI_3 를 doping한 33.3% Bi_2Te_3 -66.7% Sb_2Te_3 , 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 및 15% Bi_2Te_3 -85% Sb_2Te_3 고용체합금의 경우에 300 K 에서의 성능지수는 carrier 농도가 약 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 일때 최대가 되며, Sb_2Te_3 농도가 증가할수록 성능지수는 carrier 포화농도가 큰 영역에서 최대치를 나타낸다. 또한 이들 합금에 SbI_3 를 doping 함으로써 donor concentration은 한개의 iodine ion에 대해서 0.50개/ cm^3 씩 증가한다.
3. Forbidden band gap energy는 Sb_2Se_3 농도가 증가할수록 증가하나 이때 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 lattice distortion에 의한 hole mobility의 감소로 전기비저항이 증가하여 최적의 Sb_2Se_3 첨가량은 5 mol % 정도이다.

4. $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 3원계 합금에서는 Te를 2 wt.% 과잉으로 첨가한 경우에 300K 에서의 성능지수가 $2.36 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이고, $25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 2원계 합금에서는 Te를 4 wt.% 과잉으로 첨가한 경우에 300K 에서의 성능지수가 $2.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 에 이른다. 따라서 n형 열전재료로서 성능지수가 $2.50 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 인 CuBr을 0.03 wt.% doping한 $85\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-15\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$ 합금을 사용하여 p-n junction을 형성하는 경우에는 최대온도차가 67°C 인 열전 module의 제작이 가능하다.

SUMMARY

I. Title

Development of Thermoelectric Semiconductors

II. Object and Significance

The purpose of the present study is to develop the high performance thermoelectric materials, which have the functional properties of converting thermal energy into electrical energy and vice versa, and its production technologies. The applications of thermoelectric materials have been divided into two ways, thermoelectric power generation(TEG) and thermoelectric cooling(TEC).

The thermoelectric power generation, in which electromotive force can be easily produced by the temperature difference between both ends of the materials, has various advantages such as simple structural mechanics, soundless, high reliability and extended service life. The heat sources for TEG can be widely selected over the low grade energy near room temperature to high grade energy of several hundreds degrees. Due to above merits, the economical applications of the thermoelectric materials should be increased for the purpose of small special TEG using solarr, fossil and RI energies and large power TEG

using industrial waste heat or natural thermal energies. From the view point of energy situation in Korea, the utilization of various waste heat energy applying the TEG systems should give economical merits in many ways.

On the other hands, the thermoelectric cooling is now actively applied in the world for selectional cooling or precise temperature control of electronics, optics and scientific instruments. In accordance with the rapid development of electric industries in Korea, the demand for the TEC devices is expected to increase greatly and many of new TEC devices will be developed for direct energy conversion processes. In consideration of the above mentioned aspects, the importance of present study to develop the production technologies of high performance thermoelectric materials is enough to be stressed.

III. Scope and Contents

Commercially used thermoelectric materials can be classified into three categories according to temperature ranges of heat sources: $Fe_{1-x}M_xSi_2$ silicide compounds for high temperature range, IV_B metal (Pb, Ge, Sn) tellurides for intermediate temperature range, and V_B metal (Bi, Sb) tellurides for low temperature range. Since we already developed n-type materials with composition of 0.03 wt.% CuBr doped 85% Bi_2Te_3 -15% Bi_2Se_3 , we focused our study on the development of high performance p-type thermoelectric materials. The main contents of this

study include the effects of dopants on thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ alloys.

IV. Conclusions

1. The forbidden band gap energy increases with the addition of Sb_2Se_3 while the Hall mobility decreases. So the optimum content of Sb_2Se_3 was revealed to be 5 mol %.
2. The figure of merit at 300K was maximum at carrier concentration of $3 \sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for SbI_3 -doped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ alloys. The optimum carrier concentration was increased with increasing Sb_2Te_3 contents and the carrier scattering was mainly due to the acoustic phonon scattering.
3. The figure of merit at 300K for 2 wt.% Te excessively added ($25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3\text{-}75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3$)₉₅(Sb_2Se_3)₅ and 4 wt.% Te excessively added $25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3\text{-}75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3$ were $2.36 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ and $2.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, respectively. So by forming the p-n junction with 0.03 wt.% CuBr doped $85\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3\text{-}15\% \text{ Bi}_2\text{Se}_3$ alloy as n-type material, one can fabricate a thermomodule with maximum temperature difference of 67°C.

여 백

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	15
Chapter 2. Experimental Procedure	17
2-1 Preparation of Single Crystals	17
2-2 Measurement of thermoelectri Properties	18
2-2-1 Thermoelectric power	18
2-2-2 Electrical resistivity and thermal conductivity	20
2-2-3 Hall coefficient	21
Chapter 3. Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3(-\text{Sb}_2\text{Se}_3)$	
Alloys	22
3-1 Thermoelectric and Electrical Properties of undoped	
$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ Alloys	22
3-1-1 Thermoelectric power	22
3-1-2 Electrical resistivity	25
3-1-3 Thermal conductivity	28
3-1-4 Figure of merit	30
3-1-5 Hall coefficient and carrier concentration	31
Chapter 4. Thermoelectric Properties of donor-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$	
Alloys	35
4-1 Effect of dopant	35

4-2 Thermoelectric Properties of SbI_3 -doped Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3	
Alloys	38
4-2-1 Thermoelectric Properties of SbI_3 -doped	
Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 Alloys	38
4-2-2 Electrical Properties of SbI_3 -doped Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3	
Alloys	52
4-3 Alloying Effect of Sb_2Se_3 Addition	66
4-3-1 Effect of Sb_2Se_3 Addition	66
4-3-2 Optimum Content of Sb_2Se_3	72
4-4 Effect of excess Tellurium Addition	82
 Chapter 5. Conclusions	 93
 REFERENCES	 95

목 차

제 1 장 서 론	15
제 2 장 실험방법	17
제 1 절 단결정 시편의 제조	17
제 2 절 열전특성의 측정	18
2-1 열전능	18
2-2 전기비저항 및 열전도도	20
2-3 Hall coefficient	21
제 3 장 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3(-\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ 계 열전냉각재료	22
제 1 절 undoped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 합금의 열전특성 및 전기적 특성	22
1-1 열전능	22
1-2 전기비저항	25
1-3 열전도도	28
1-4 성능지수	30
1-5 Hall coefficient 및 carrier 농도	31
제 4 장 Donor-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 고용체합금의 열전특성	35
제 1 절 Donor dopant의 첨가효과	35
제 2 절 SbI_3 -doped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 합금의 열전 특성	38
2-1 SbI_3 -doped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 합금의 열전특성	38

2-2 SbI_3 -doped Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 합금의 전기적특성	52
제 3 절 Sb_2Se_3 의 첨가에 의한 합금화	66
3-1 Sb_2Se_3 첨가량의 영향	66
3-2 Sb_2Se_3 첨가량의 최적치	72
제 4 절 Tellurium 과잉첨가량의 영향	82
제 5 장 결 론	93
참 고 문 헌	95

제 1 장 서 론

에너지 직접변환방식으로 열전반도체 재료의 Peltier effect를 이용한 전자냉각 (Thermoelectric cooling)의 원리는 오래전부터 알려져 왔으나 열전재료의 개발이나 응용은 transistor나 IC에 비해서 큰 관심을 끌지 못하였다. 그러나 1980년대에 들어 재료공학기술의 진보와 함께 고성능 열전재료의 제조가 가능해지고, 또한 반도체 소자화에 의해 전자 device의 소형화와 고성능화가 더욱 추구됨에 따라 전자냉각재료의 경제적 용도개발이 크게 주목되고 있다.

열전냉각은 작동부분이 없어 구조가 간단하며 열응답감도가 높고 미소부분의 선택적 냉각이 가능하여 전자기기와 광학기기의 국부 냉각이나 항온제어에 적극적으로 이용되고 있으며 공업용 항온조나 냉난방 장치에의 응용도 유망한 분야로 인식되고 있다. 또한 전자냉각은 본질적으로 반도체에 의한 전기적인 고체전자회로이므로 반도체 laser, 적외선 검출소자, 트랜지스터, 고체영상소자등과 같은 다른 고체전자회로와의 정합성이 우수하므로 각종 반도체, 전자기기의 국부 냉각이나 정밀한 온도제어에 이용되어 전자, 광학기기의 소형화와 고성능화에 크게 기여하고 있다.

한편 상온부터 200℃의 온도범위에서 사용되는 Bi, Sb등 V_B족 원소의 telluride계 열전재료를 실용적으로 사용하기 위해서는 소자를 전기적으로는 직렬, 열적으로는 병렬로 연결하여 사용하여야 하므로 p형 전도특성을 갖는 열전재료와 n형 전도특성을 갖는 열전재료의 제조기술을 확보할 필요가 있다. 본 연구팀에서는 이미 85% Bi₂Te₃-15% Bi₂Se₃ 조성에 CuBr을 0.03 wt.% doping 함으로써 300K 부근에서 성능지수가 $2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이상인 n형 열전재료를 개발한 바 있으므로 금년도에는 이와 대응될수 있는 p형 열전재료의 개발을 목표로 하였다. 이의 일환으로 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계 고용체 합금에 대해서 Sb₂Se₃의 합금화와 dopant의 첨가가 열전특성과 성능지수에 미

치는 영향을 고찰하였으며, 이로 부터 얻어진 결과에 대해서 전자이동 특성에 기초하여 열전특성을 해석하였고 재료조성-온도-성능지수에 관한 data base를 정량화하였다.

제 2 장 실험 방법

제 1 절 단결정 시편의 제조

Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 는 모두 rhombohedral¹⁾ 구조로써 전 조성범위에 걸쳐서 전을고용체를 형성하며 또한 결정의 성장방향이 벽계면과 평행한 특성을 가지므로 Bridgman법에 의한 일방향 응고에 의해 단결정을 제조하고 이때 벽계면을 따른 열전특성을 조사하였다. 원재료는 99.99% 이상의 순도를 갖는 shot 또는 grain type의 Bi, Sb, Te, Se등을 산세, acetone, 증류수의 순서로 표면을 cleaning한 후 $\pm 10^{-4}$ g의 오차 이하로 칭량하고, 이를 quartz ampoule에 장입한 후 10^{-5} torr 이상의 진공에서 시료의 상단으로 부터 5 cm 이상 떨어진 곳을 수소 torch로 봉접하였다.

봉입된 ampoule은 rocking furnace에서 melt의 용점보다 약 150°C 높은 온도에서 1분당 약 10회의 속도로 5시간 정도 교반시켜 균질화시켰으며, 850°C 의 muffle furnace에서 재용용시켜 seed bubble내의 잔류 gas를 제거한 후 Bridgman furnace에 ampoule을 장입하였다. 단결정의 성장은 850°C 로 유지되고 있는 직경 50 mm \varnothing 의 Bridgman furnace와 중심 온도가 900°C 인 직경 60 mm \varnothing 의 Bridgman furnace에서 행하였으며, 이때 단결정의 성장속도는 0.5 mm/hr - 2.3 mm/hr 이고, 고액계면의 온도구배는 $35^\circ\text{C}/\text{cm}$ 이었다. 이와 같이 성장된 단결정으로 부터 2x2x10 mm 크기의 시편을 채취하여 열전능, 전기비저항 및 열전도도를 측정하였으며, 5x5x0.02 mm의 flake형 시편을 채취하여 Hall effect를 측정하였다.

제 2 절 열전특성의 측정

2-1. 열전능 (Seebeck coefficient)

열전능은 재료의 양단간에 온도차를 주었을 때 발생하는 기전력의 측정에 의하여 $\Delta V = \alpha \cdot \Delta T$ (α : 열전능)의 관계식으로 부터 구해진다. 이때 열전능의 측정방법으로는 온도차 ΔT 를 일정하게 부여하고 기전력 ΔV 를 측정하는 방법과 heat pulse를 가해 임의의 온도차를 주고 그때 기전력 변화의 기울기로부터 열전능을 측정하는 방법이 널리 알려져 있는데, 본 실험에서는 측정이 신속용이한 heat pulse법²⁾에 의해 열전능을 측정하였다. 즉 thermo-cell 내에 Pt-wire로 만든 sub-heater를 설치하고 이에 의해 시편에 heat pulse를 가하면 chromel wire와 시편, alumel wire와 시편간에는 다음과 같이 열기전력이 발생한다.

$$\text{chromel wire와 시편을 통한 기전력: } \Delta V_1 = (\alpha_{ch} - \alpha_s) \Delta T \quad (2-1)$$

$$\text{alumel wire와 시편을 통한 기전력: } \Delta V_2 = (\alpha_{al} - \alpha_s) \Delta T \quad (2-2)$$

따라서 Fig. 2-1의 block diagram에 도시한 바와 같이 A/D converter를 이용하여 ΔV_1 과 ΔV_2 의 측정 결과를 처리하면 시편 양단간의 온도차에 관계 없이 다음의 기울기 ξ 를 갖는 직선이 얻어진다.

$$\xi = \frac{\Delta V_1}{(\Delta V_1 - \Delta V_2)} = \frac{\alpha_{ch} - \alpha_s}{\alpha_{ch} - \alpha_{al}} \quad (2-3)$$

(2-3)식으로 부터 시편의 절대열전능 α_s 는 다음과 같이 계산된다.

$$\alpha_s = \xi (\alpha_{ch} - \alpha_{al}) + \alpha_{ch} \quad (2-4)$$

(2-4)식에서 α_{ch} 와 α_{al} 값은 열전능 표로부터 알 수 있다. 이때 77K에서 실온까지의 저온영역은 dewar내에서 온도를 제어하였고, 300K 이상의 고온영역은 관상로에서 ampoule 내의 시편이 uniform zone에 위치하도록 한 후 열전능을 측정하였다.

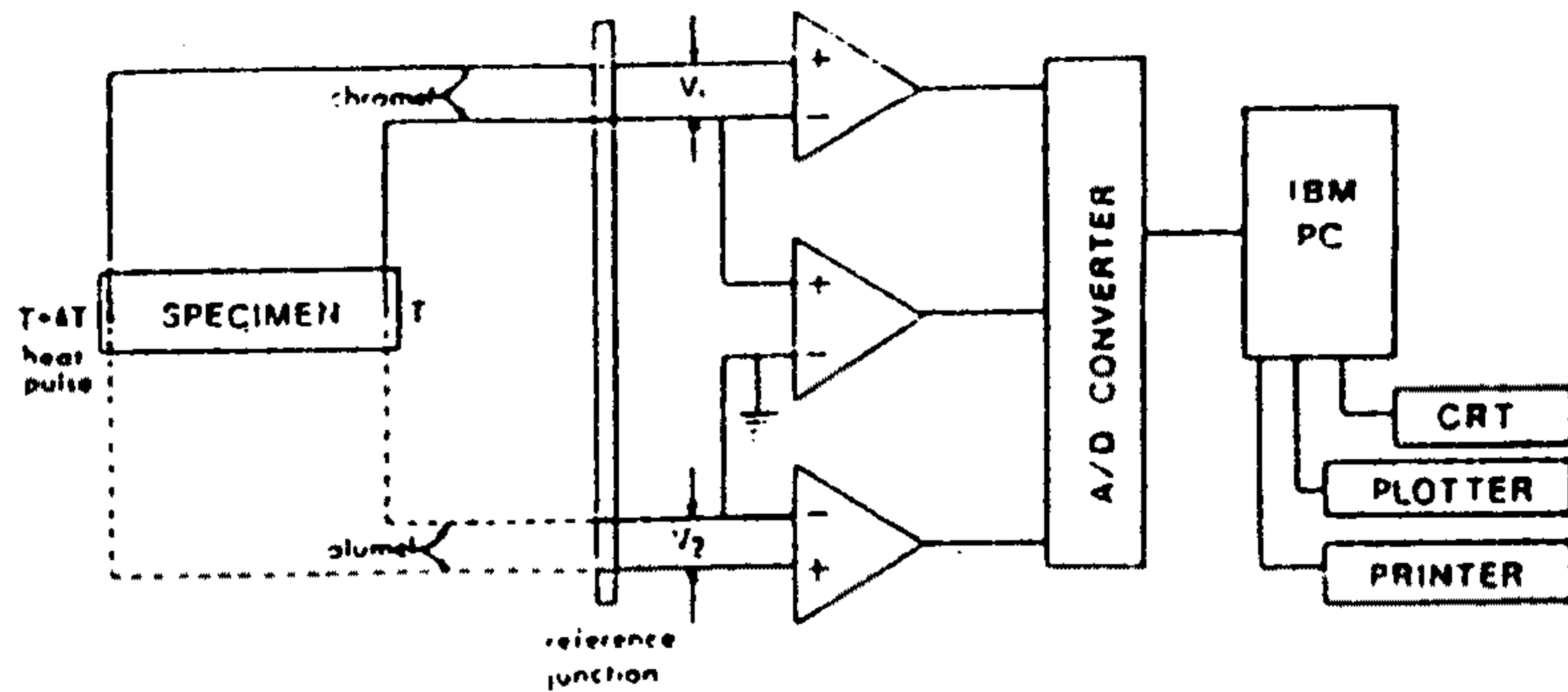


Fig. 2-1 Block diagram for measuring Seebeck coefficient.

2-2. 전기비저항 및 열전도도

열전재료의 전기비저항(ρ)은 일반적으로 사용되는 4 probe method로 측정하였으며 이때 Peltier effect에 의한 오차를 최소화하기 위해서 교류전류의 source로 DC chopper를 이용하여 120 Hz의 square wave를 공급하였다. 시편 양단의 Pt wire를 통하여 교류전류를 흘려주면 Ohm's law에 의해 (2-5)식의 관계가 성립되며 이로 부터 전기비저항은 (2-6)식으로 계산된다.

$$V_{ac} = I_{ac} \cdot R \quad (2-5)$$

$$\rho = R \cdot l/A \quad (2-6)$$

l : probe간 거리

A : 시편의 단면적

한편 열전도도(κ)를 측정하는 방법으로는 시료의 절대열전도도를 직접 측정하는 방법, 열전도도를 이미 알고 있는 재료와의 비교에 의한 비교법과 Z-meter에 의한 간접측정법등이 알려져 있는데, 본 실험에서는 Z-meter를 제작하여 Harman³⁾법에 의해 간접적으로 열전도도를 계산하였다. 즉 Pt wire를 통해서 시편에 직류전류 I_{dc} 를 흘리면 Peltier effect에 의해 시편의 양단에서 $(\alpha_{s-Pt}) \cdot I \cdot T$ (T : 시편의 평균 온도, α_{s-Pt} : 시편과 Pt wire 사이의 differential Seebeck coefficient) 만큼의 열의 흡수와 방출이 있게 되며, 이와 동시에 고온단으로 부터 저온단으로 $\kappa \cdot A \cdot \Delta T/l$ 만큼의 열이 전달된다. 따라서 평형상태에서는 다음의 관계식이 성립한다.

$$\kappa \cdot A \cdot \Delta T/l = \left| \alpha_s - \alpha_{Pt} \right| \cdot I \cdot T \quad (2-7)$$

또한 직류전류를 가하는 경우에 전류와 전압간의 관계는 Peltier effect에

의해 다음과 같이 표시된다.

$$V_{dc} = I_{dc} \cdot R + |\alpha_s - \alpha_{pt}| \cdot \Delta T \quad (2-8)$$

따라서 (2-5) - (2-8)식 으로 부터 열전도도는 다음과 같이 계산된다.

$$\kappa = \frac{(\alpha_s - \alpha_{pt})^2 \cdot l \cdot T}{A \cdot (V_{dc}/I_{dc} - V_{ac}/I_{ac})} \quad (2-9)$$

2-3. Hall coefficient

열전재료의 전도기구나 carrier의 농도등을 알기 위해서는 Hall coefficient의 측정이 필연적이며, 본 실험에서는 재료의 두께만 일정하면 시편의 형상에 제약을 받지않는 Van der Pauw method⁴⁾를 이용하여 Hall coefficient를 측정하였다. 이때 요구되는 시편의 조건은 다음과 같다.

- 1) 전극이 시편의 가장자리에 있을 것
- 2) 전극부분이 충분히 작을 것
- 3) 시편의 두께가 일정할 것
- 4) 시편의 폭/두께의 비가 최소한 10 이상일 것
- 5) 시편의 표면에 결함이 없을 것

제 3 장 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3(-\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ 계 열전 냉각 재료

제 1 절 Undoped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 합금의 열전특성 및 전기적 특성

Dopant를 첨가하지 않은 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 합금에 대해서 열전능, 전기비저항, 열전도도등의 열전특성과 이들 값에 의해 $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ 로 결정되는 성능지수 (figure-of-merit)를 77 - 580K의 온도범위에서 측정한 바 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

1-1. 열전능 (Seebeck coefficient)

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 합금에서 온도의 변화에 따른 열전능의 변화는 Fig. 3-1에 도시한 바와 같다. 100% Sb_2Te_3 의 열전능은 측정온도범위에서 온도의 증가에 따라 계속 증가하나, Sb_2Te_3 의 농도가 약 40% 이하인 경우에는 상온 근방에서 p-type의 전도기구를 보이며 열전능은 온도의 증가에 따라 증가하다가 최대치에 이른 후 감소하는 경향을 보여 약 520K 이상의 온도에서 n-type으로 전도기구가 바뀐다. 이때 열전능의 최대치가 나타나는 온도는 Sb_2Te_3 의 농도가 증가할수록 점차 고온측으로 이동하며, 그 최대치는 Sb_2Te_3 농도의 증가에 따라 점차 감소한다. 이와 같이 열전능이 온도의 증가에 따라 증가하다가 최대치를 보인 후 고온영역에서 감소하는 것은 intrinsic 영역에서 carrier의 mixed conduction에 의한 영향이다. 즉 반도체의 전도기구에 의하면 p-type 반도체의 impurity dominant 영역에서는 온도가 증가함에 따라 hole 농도가 증가하며, 온도가 더욱 증가하여 Fermi level이 acceptor level 정도가 되면 acceptor level은 포화되어 hole 농도가 일정한 수준이 되고, 더욱 고온으로 되면 valence band로 부터

conduction band로 여기되는 free electron이 급격히 증가되어 intrinsic behaviour를 나타내게 된다. 이와 같이 valence band의 hole과 conduction band의 electron에 의해 mixed conduction이 일어나는 경우에 열전능은 다음과 같이 표시된다.

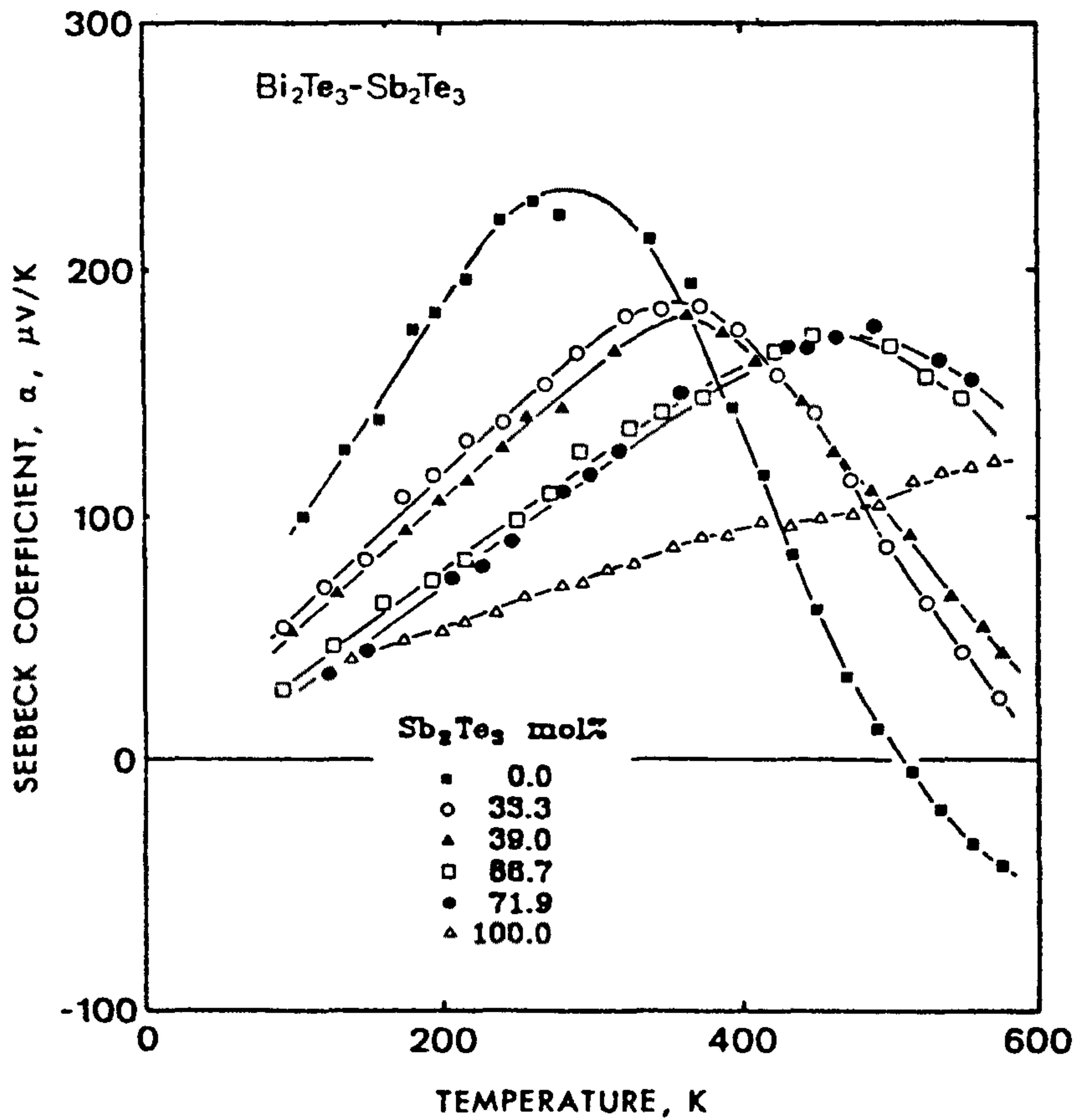


Fig. 3-1 Variation of Seebeck coefficient with temperature of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ alloys.

$$\alpha = \frac{\sigma_h \alpha_h - |\sigma_e \alpha_e|}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (3-1)$$

where, α_e : electron에 의한 열전능

α_h : hole에 의한 열전능

σ_e : electron에 의한 전기전도도

σ_h : hole에 의한 전기전도도

따라서 온도의 증가에 따라 free electron에 의한 열전능 α_e 와 전기전도도 σ_e 의 기여가 커지면 열전능은 감소하게 되며 intrinsic 영역에서는 p-type 에서 n-type 으로 전도기구가 전이되게 된다.

한편 100% Sb_2Te_3 합금의 경우에는 온도의 증가에 따라 열전능이 거의 직선적으로 증가하는데 이는 degenerate semiconductor의 전형적인 특징이다.⁵⁾ 즉 열전능은 재료의 양단간에 온도차가 있을 때 고온단의 높은 에너지를 가진 전자가 저온단 쪽으로 확산하게 되어 고온단의 전자고갈상태에 따른 electrical potential gradient 때문에 발생하며, 주로 electrochemical potential energy인 Fermi energy의 온도변화에 의존하게 된다. 이때 Fermi level이 conduction band edge 또는 valence band edge로 부터 forbidden band gap 내부로 $2kT$ 이상 떨어져 있는 nondegenerate semiconductor의 경우와 Fermi level이 conduction band 또는 valence band 내부로 $2kT$ 이상 올라가 있는 degenerate semiconductor의 경우에 Seebeck coefficient는 다음과 같이 표시된다.⁶⁾

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} [\eta - (\lambda + 5/2)] : \text{nondegenerate material} \quad (3-2)$$

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[\frac{\pi^2 (\lambda + 3/2)}{3 \eta} \right] : \text{degenerate material} \quad (3-3)$$

where, k_B : Boltzman's constant

$\eta = \epsilon_F / k_B \cdot T$: reduced Fermi energy

ϵ_F : Fermi energy

λ : scattering parameter

위의 관계식에서 볼수 있듯이 열전능은 reduced Fermi energy와 scattering parameter의 함수로 표시되는데, degeneracy가 강한 semiconductor의 경우에는 (3-3)식으로 부터 알수 있듯이 열전능이 온도에 따라 직선적으로 증가하며 Fig. 3-1에서 100% Sb_2Te_3 의 경우에 열전능이 거의 직선적으로 증가하는 것은 Sb_2Te_3 의 농도가 증가할수록 degeneracy가 강하게 된다는 것을 시사하는 결과이다.

1-2. 전기비저항 (electrical resistivity)

Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 합금에서 온도의 변화에 따른 전기비저항의 변화는 Fig. 3-2에 도시한 바와 같다. Sb_2Te_3 의 농도가 65% 이상인 경우에는 측정 온도범위에서 전기비저항이 온도의 증가에 따라 계속 증가하나 Bi_2Te_3 가 rich한 경우에는 전기비저항이 온도의 증가에 따라 증가하다가 최대치에 이른 후 감소한다. 이와 같이 측정온도 범위에서 전기비저항에 최대치가 나타나는 것은 carrier mobility와 carrier 농도의 온도의존성에 의한 것으로 전기비저항이 증가하는 것은 온도의 증가에 따라 carrier mobility가 감소하기 때문이며, 고온영역에서 전기비저항이 감소하는 것은 intrinsic 영역에 접근함에 따라 free electron의 excitation에 의해 carrier 농도가 지수

함수적으로 증가하기 때문이다. 즉 p-type 반도체의 경우에는 Fig. 3-3에 모식적으로 도시한 바와 같이 impurity dominant 영역에서는 온도상승에 따라 valence band로 부터 acceptor level로 여기되는 가전자 수의 증가로 인해 hole 농도가 증가하나, Fermi level이 acceptor level 보다 높아지는 온

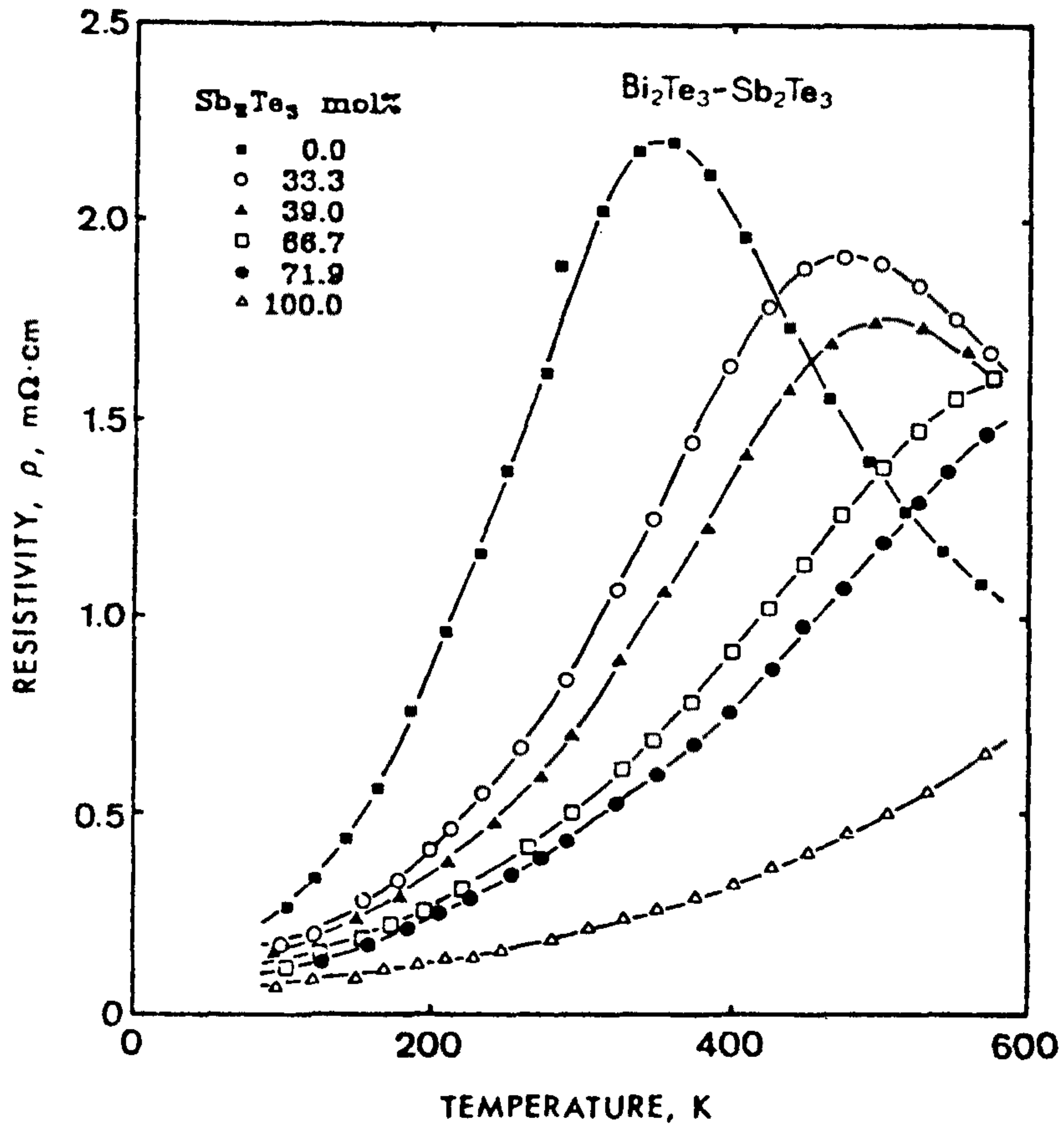


Fig. 3-2 Variation of electrical resistivity with temperature of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ alloys.

도범위에서는 acceptor level이 포화되어 hole 농도가 일정한 수준을 유지하며, 더욱 고온에서는 valence band에서 conduction band로 여기되는 free electron의 증가에 의해 intrinsic 거동을 나타내게 된다. 한편 저온영역에서 carrier의 mean free path, l 은 impurity scattering에 의해 T^2 에 비례

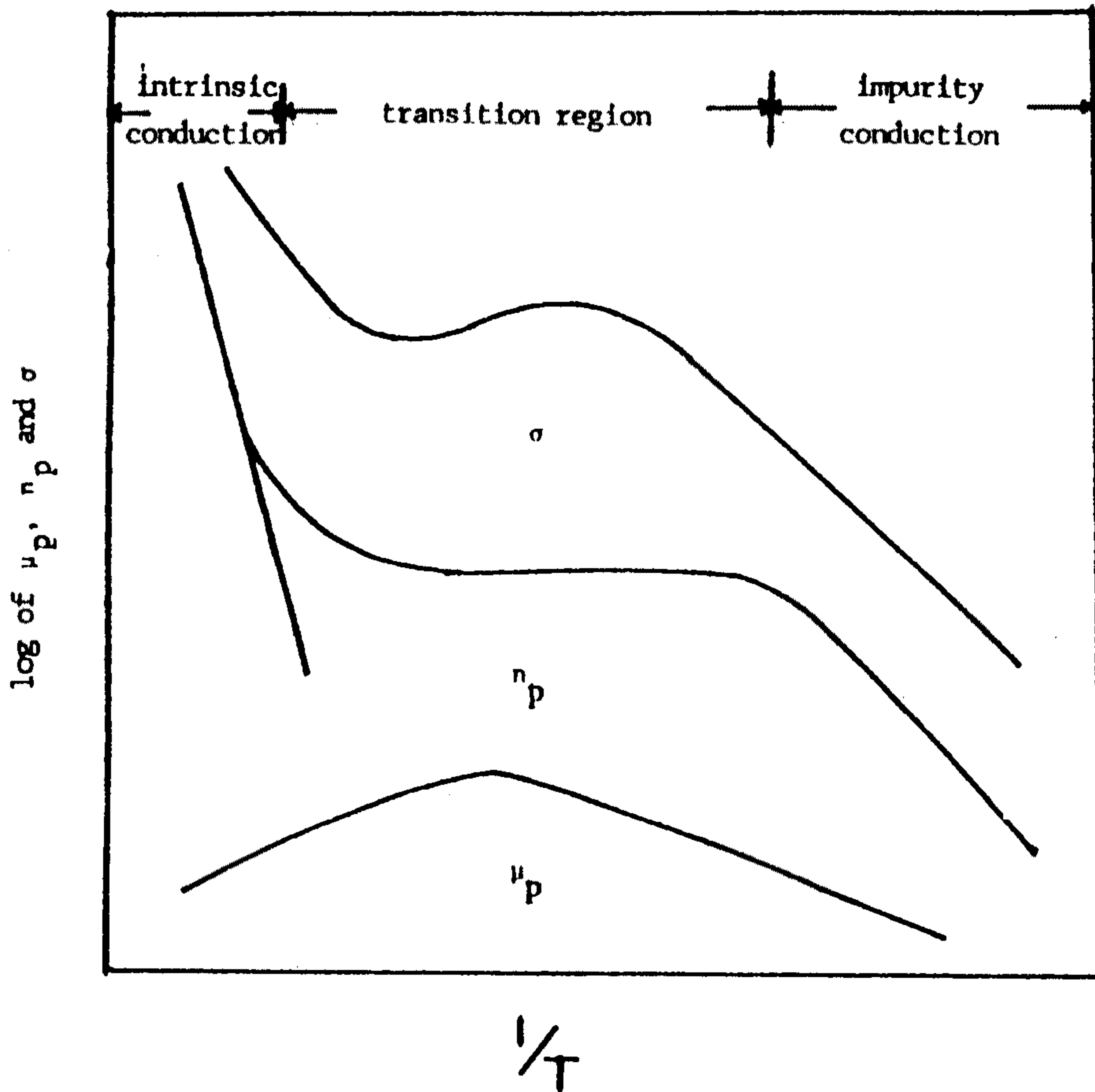


Fig. 3-3 Temperature dependence of carrier mobility (μ_p), carrier concentration (n_p), and electrical conductivity(σ).

하고, 고온영역에서는 lattice scattering에 의해 $1/T$ 에 비례하므로 hole의 mobility는 p-n transition region에서 극대치를 갖는다. 따라서 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 합금의 경우에 측정온도범위에서 전기비저항에 최대치가 나타나는 것은 이 온도범위에서 p-n transition region에서 intrinsic conduction region으로 전도기구가 변화되기 때문이며 Bi_2Te_3 가 rich 할수록 intrinsic 영역에 접근함에 따른 mixed conduction의 영향이 커짐을 시사하는 결과이다.

1-3. 열전도도

일반적으로 열전재료에 의한 에너지 변환효율은 장치효율과 재료물성효율에 의해 결정된다. 이때 재료물성효율은 $\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ 로 표시되는 성능지수 (figure-of-merit, Z)에 의해 좌우되는데 특히 고온영역에서 열전재료의 성능지수는 열전도도에 의해 크게 영향을 받는다. Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 합금에서 온도의 변화에 따른 열전도도는 Fig. 3-4에 도시한 바와 같다. Fig. 3-4에 의하면 저온영역에서는 온도의 증가에 따라 열전도도가 전반적으로 감소하는 경향을 보이고 있으며, 고온영역에서는 온도의 증가에 따라 열전도도가 전반적으로 증가하는 추세를 보이고 있다. 특히 Bi_2Te_3 가 rich 할수록 고온영역에서 온도의 증가에 따라 열전도도가 급격히 증가하는데 이는 valence band로 부터 conduction band로 여기되는 free electron에 의한 ambipolar effect에 의한 것으로 사료된다. 한편 Ioffe⁷⁾에 의하면 시료의 전체 열전도도 (κ_{tot})는 (3-4)식과 같이 lattice wave (phonon)에 의한 열전도도 (lattice thermal conductivity, κ_{ph})와 전도전자에 의한 열전도도 (electrical thermal conductivity, κ_{el})를 합한 값으로 표시된다.

$$\kappa_{tot} = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (3-4)$$

따라서 저온영역에서 온도의 증가에 따라 열전도도가 감소하는 것은 Debye temperature 이상의 온도에서 phonon과 phonon 간의 scattering에 의해 κ_{ph} 이 $1/T$ 에 비례하여 감소하기 때문이다.⁸⁾

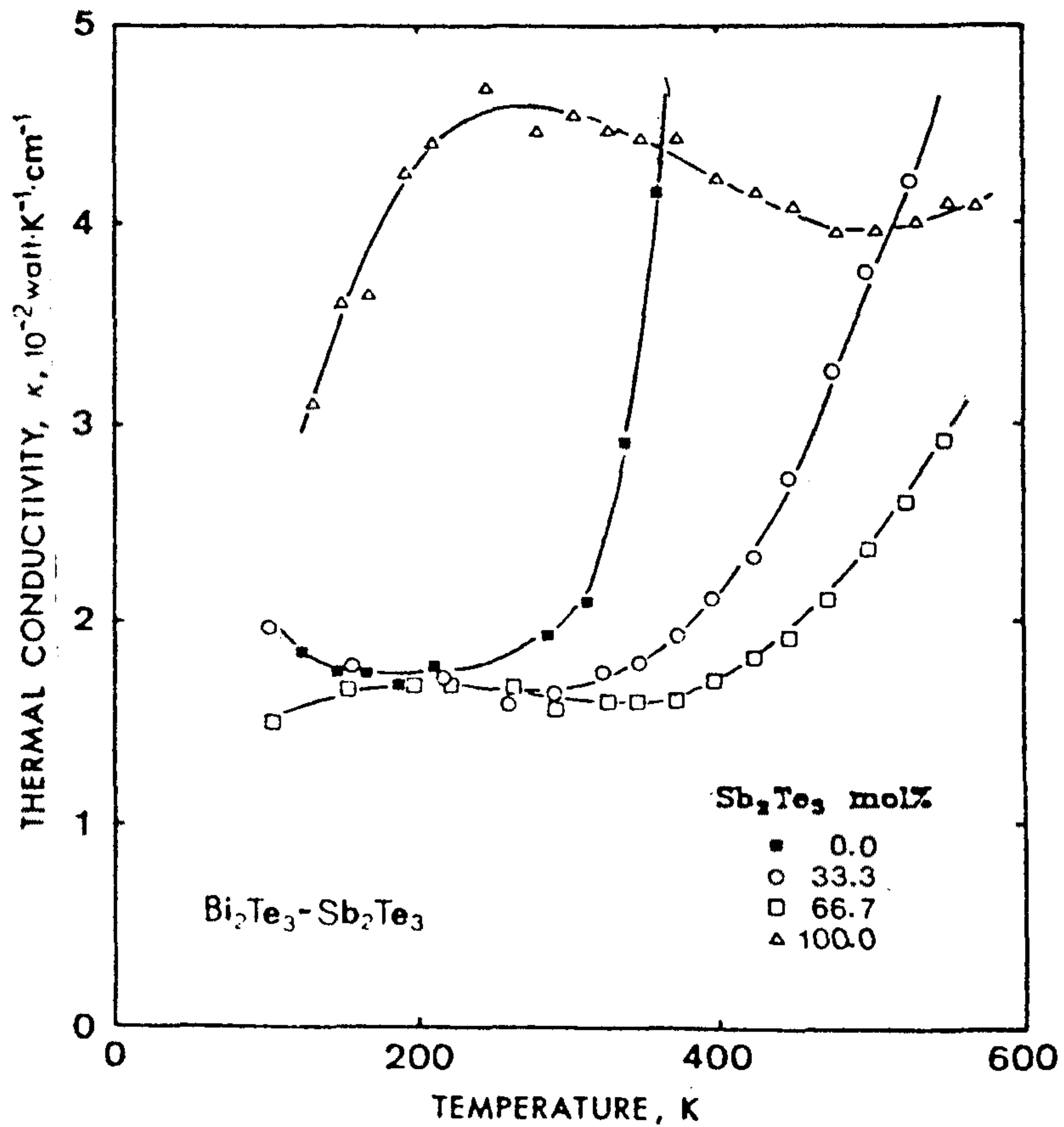


Fig. 3-4 Variation of thermal conductivity with temperature of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ alloys.

1-4. 성능지수 (Figure-of-merit)

Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 합금에 대해서 Heat pulse method로 구한 열전능, 4-probe AC method로 구한 전기비저항과 Harman법에 의해 간접법으로 구한 열전도도로 부터 성능지수, Z 를 계산하여 온도의 변화에 따른 성능지수의 변

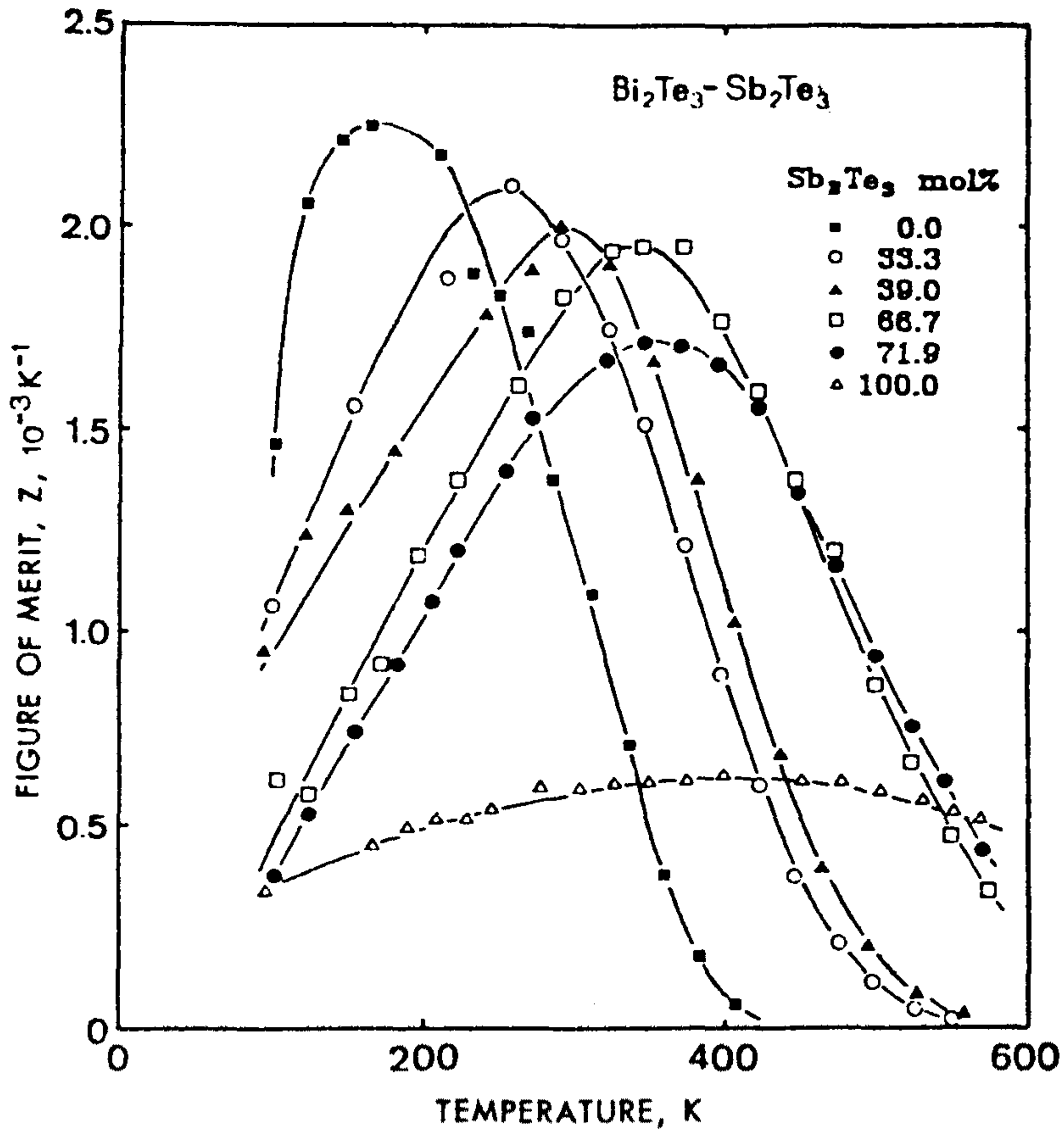


Fig. 3-5 Variation of figure of merit with temperature of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 alloys.

화를 Fig. 3-5에 도시하였다. 측정온도 범위에서 성능지수는 온도의 증가에 따라 전반적으로 증가하다가 최대치를 보인후 감소하는 경향을 보이며 최대치가 나타나는 온도는 Sb_2Te_3 의 농도가 증가할수록 고온측으로 이동한다. 성능지수는 100% Bi_2Te_3 일때 190 K 근방에서 성능지수가 $2.3 \times 10^{-3} K^{-1}$ 로 최대치를 보이며 Sb_2Te_3 의 농도가 증가할수록 성능지수의 최대치는 감소하는 경향을 보인다.

1-5. Hall coefficient 및 carrier 농도

열전재료의 성능지수를 크게 하기 위해서는 재료의 열전특성(열전능, 전기비저항, 열전도도등)의 최적화가 이루어져야 하는데 이들 열전특성은 모두 Fermi energy level과 scattering parameter의 함수로 표시되고 또한 이들은 carrier의 농도 및 mobility와 깊은 상관관계가 있으므로 Hall coefficient(R_H)의 측정에 의한 전기적 특성의 평가는 열전재료의 특성 향상과 더불어 중요한 의미를 갖는다. Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 합금과 같이 anisotropy가 큰 재료의 경우에 extrinsic region에서 R_H 와 carrier 농도와의 관계는 다음과 같이 표시된다.

$$R_H = \frac{r_H \cdot \beta}{n \cdot e} \quad (3-5)$$

where, r_H : degeneracy correction factor

β : anisotropic factor

n : carrier concentration

e : electrical charge

Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계 합금에 대해서 (3-5)식의 r_H 와 β 가 1 이라고 가정하고 300K 에서 Van der Pauw method로 구한 R_H 값으로 부터 carrier 농도를 계산하여 결과를 도시하면 Fig. 3-6과 같다. Fig. 3-6에서 보는 바와 같이 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 화합물은 300K에서 positive hole이 carrier로 작용하는 p형

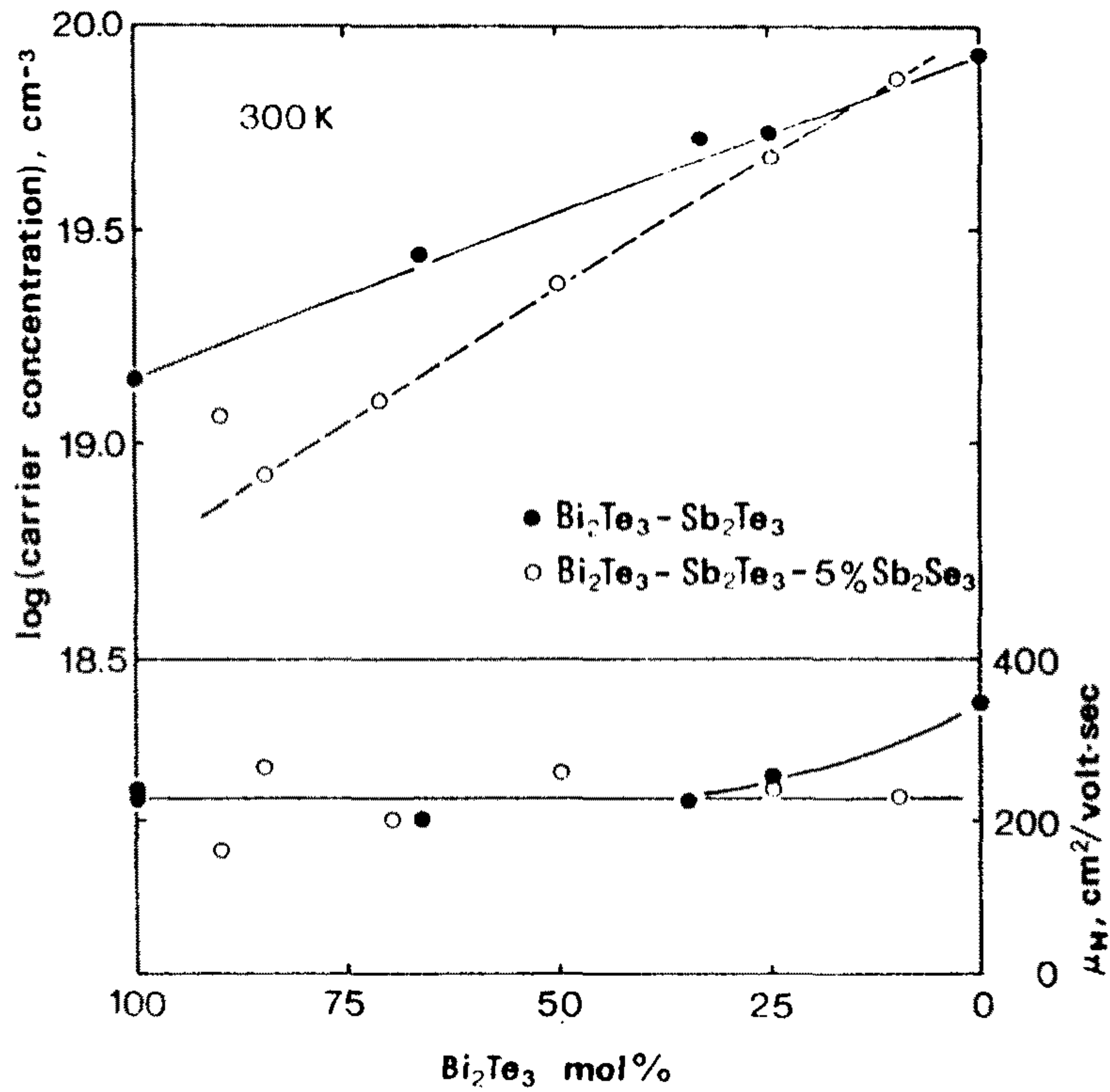


Fig. 3-6 Carrier concentration and Hall mobility of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Sb₂Se₃ alloys.

반도체임을 알수 있으며 100% Bi₂Te₃의 경우에 hole 농도는 1.4x10¹⁹/cm³ 이나 hole 농도는 Sb₂Te₃의 농도에 따라 지수함수적으로 증가하여 100% Sb₂Te₃의 hole 농도는 1.0x10²⁰/cm³ 이다. 이때 300K 에서의 Hall mobility 는 조성에 관계없이 225 cm²·volt⁻¹·sec⁻¹로 일정하다.

이상의 결과로 부터 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 합금에 대해서 300K 에서의 열전능, 전기비저항, 열전도도 및 성능지수의 변화를 carrier 농도에 대해서 도시하면 Fig. 3-7과 같다. 열전능은 carrier 농도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하며, 전기전도도는 carrier 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가함을 볼수 있다. 한편 열전도도는 carrier 농도가 증가함에 따라 서서히 감소하여 carrier 농도가 4.3x10¹⁹/cm³ 일때 최저치를 나타낸후 급격히 증가하며, Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 합금의 경우에 carrier 농도가 4.3x10¹⁹/cm³ 일때 성능지수가 약 2.1x10⁻³ K⁻¹로 최대가 됨을 알수 있다. 따라서 실용적으로 사용 빈도가 가장 많은 250 ~ 350K의 온도범위에서 성능지수를 최대로 하기 위해서는 열전도도가 최저로 되는 30% Bi₂Te₃-70% Sb₂Te₃ 부근의 조성에서 제3원소의 첨가에 의한 합금화 또는 적절한 donor dopant의 첨가로 열전특성을 최적화할 필요가 있음을 알수 있다.

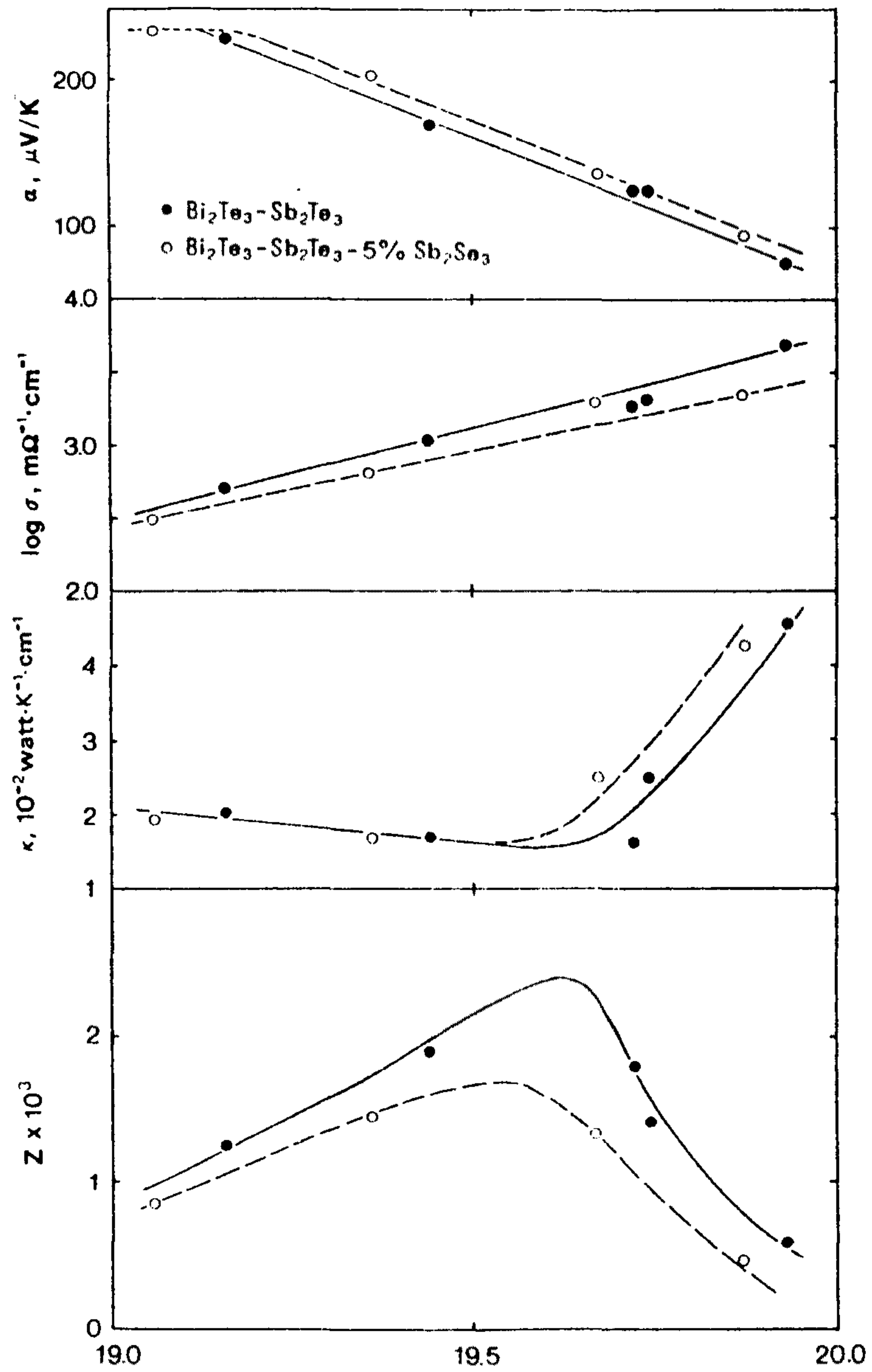


Fig. 3-7 Variation of thermoelectric parameters as a function of carrier concentration at 300K.

제 4 장 Donor-doped Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 고용체 합금의 열전특성

제 1 절 Donor dopant의 첨가효과

열전재료의 성능을 평가하는 지표인 figure-of-merit는 열전능, 전기비저항 및 열전도도의 함수로서 열전특성을 나타내는 이러한 물리정수는 서로 독립된 것이 아니고 carrier 농도와 상호 연관관계를 가지고 있다. 일례로 carrier의 mobility가 온도의 -1.72승에 비례하고, 격자의 열전도도가 1.3 watt·m⁻¹·K⁻¹로 일정하다고 가정할 때 열전 parameter와 carrier 농도와의 상관관계를 Fig. 4-1에 도시하였는데, 여기에서 보는 바와 같이 전기전도도는 carrier의 농도가 증가함에 따라 증가하나 열전능은 반대로 carrier의 농도가 증가함에 따라 감소하여 성능지수는 carrier의 농도가 10¹⁹/cm³ 범위일 때 최대가 됨을 알 수 있다. 이 농도영역에서 carrier에 의한 열전도도(κ_{el})는 carbon, silicon, germanium등과 같은 단원소 반도체의 경우에 phonon에 의한 열전도도(κ_{ph})의 1% 이하로 작고 화합물반도체의 경우에는 κ_{ph} 의 10% 정도이다. 이상에서 정성적으로 고찰한 바와 같이 저온용 열전재료의 경우에 최적의 carrier 농도는 10¹⁹ - 10²⁰ cm⁻³ 수준이어야 하는데, carrier 농도를 이러한 수준으로 제어하기 위해서는 n형 열전재료나 p형 열전재료에 일반적으로 donor dopant를 첨가한다. 이는 telluride 화합물의 경우에 n형 열전재료로는 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃계 또는 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Sb₂Se₃계가, p형 열전재료로는 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계가 주로 사용되고 있는데 일반적으로 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃계 또는 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Sb₂Se₃계의 경우에는 carrier 농도가 적정치인 4.3x10¹⁹/cm³ 보다 작고, Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계의 경우에는 carrier 농도가 4.3x10¹⁹/cm³ 보다 크기 때문에 n-type 열전재료에 적절한 donor

dopant를 첨가함으로써 electron의 농도를 증가시킬수 있고 또한 p-type 열 전재료의 경우에는 donor dopant의 첨가로 hole의 농도를 감소시킬수 있기 때문이다.

이와 같이 열전반도체에서는 carrier 농도를 적절한 수준으로 제어하기 위해서 여러 종류의 donor dopant 또는 acceptor dopant를 첨가하는데, dopant를 선택할 때 고려되어야 할 사항은 다음과 같다.

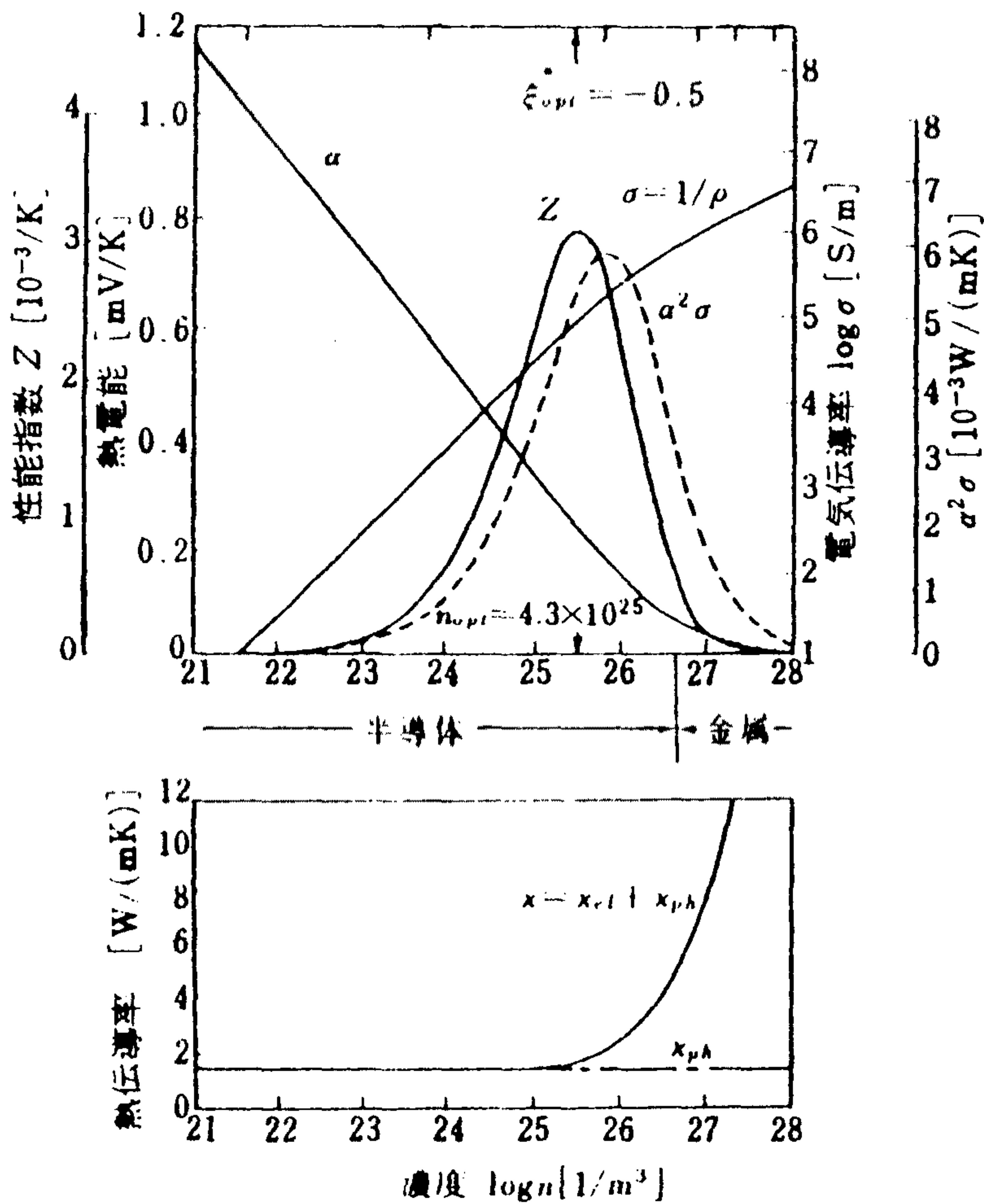


Fig. 4-1 열전능, 전기전도도, 열전도도, 및 성능지수의 Carrier농도의존성.

- dopant의 용해도가 클 것
- electrical activity가 클 것
- 결정성장시에 dopant의 편석이 없을 것
- 고온의 산화성 분위기에서 안정할 것

현재 이러한 조건을 만족시키는 많은 종류의 금속원소나 화합물이 donor dopant로 사용되고 있는데 이를 정리하면 다음과 같다.

halogen atoms : I, Cl, Br

copper group metals : Cu, Ag, Au

zinc group metals : Zn, Cd, Hg

halides of the above metals : CuBr, CuBr₂, AgI, CdCl₂, CuI, CdBr₂,
Hg₂Cl₂, etc.

antimony and bismuth tellurides : SbI₃, BiI₃, SbCl₃, BiCl₃

antimony and bismuth oxyhalides : BiOCl, SbOCl

따라서 본 연구에서는 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 고용체 화합물에 여러 종류의 donor dopant를 이들의 첨가효과를 검토하였다.

제 2 절 SbI_3 -doped Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 합금의 열전특성

2-1. SbI_3 -doped Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 합금의 열전 특성

Dopant를 첨가하지 않은 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 2원계 고용체 합금에서 열전도도가 최소로 되는 조성범위인 33.3% Bi_2Te_3 -66.7% Sb_2Te_3 , 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 , 15% Bi_2Te_3 -85% Sb_2Te_3 합금에 donor dopant인 SbI_3 를 0 ~ 0.4 wt.% 첨가한 경우에 온도에 따른 열전 parameter의 변화를 Fig. 4-2 ~ Fig. 4-13에 도시하였다. Dopant를 첨가하지 않은 시료에서와 마찬가지로 열전능은 온도가 증가함에 따라 증가하여 최대치를 이룬 후 감소하는데 전반적으로 SbI_3 의 첨가량이 증가할수록 열전능이 최대치를 나타내는 온도는 저온영역으로 이동하며 열전능의 최대치는 SbI_3 의 첨가량이 증가할수록 증가한다. 이는 Fig. 4-1에 모식적으로 도시한 carrier 농도와 열전능과의 관계에서 볼수 있듯이 p형 열전반도체인 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 합금에 donor dopant인 SbI_3 가 첨가됨으로써 hole과 electron이 compensation 되어 전체적인 carrier 농도가 감소되기 때문에 나타나는 현상으로 설명될수 있다. 한편 SbI_3 의 첨가량이 증가할수록 열전능이 최대치를 보인 후 급격히 감소하는 경향을 나타내는 것은 SbI_3 의 첨가량이 증가함에 따라 intrinsic 영역에 접근함에 따른 mixed conduction의 영향이 커지기 때문이다.

Donor dopant를 첨가하지 않은 33.3% Bi_2Te_3 -66.7% Sb_2Te_3 , 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 및 15% Bi_2Te_3 -85% Sb_2Te_3 고용체 합금의 전기비저항은 측정온도 범위에서 온도의 증가에 따라 계속 증가하나 이에 SbI_3 를 첨가한 시료에서는 온도의 증가에 따라 전기비저항이 증가하다가 고온영역에서 최대치를 보인 후 감소한다. 이와 같이 측정온도범위에서 비저항에 최대치가 나타나는 것은 carrier mobility와 carrier 농도의 온도의존성에 의한 것으로 저온영역에서 온도의 증가에 따라 전기비저항이 증가하는 것은 이 온도범위가

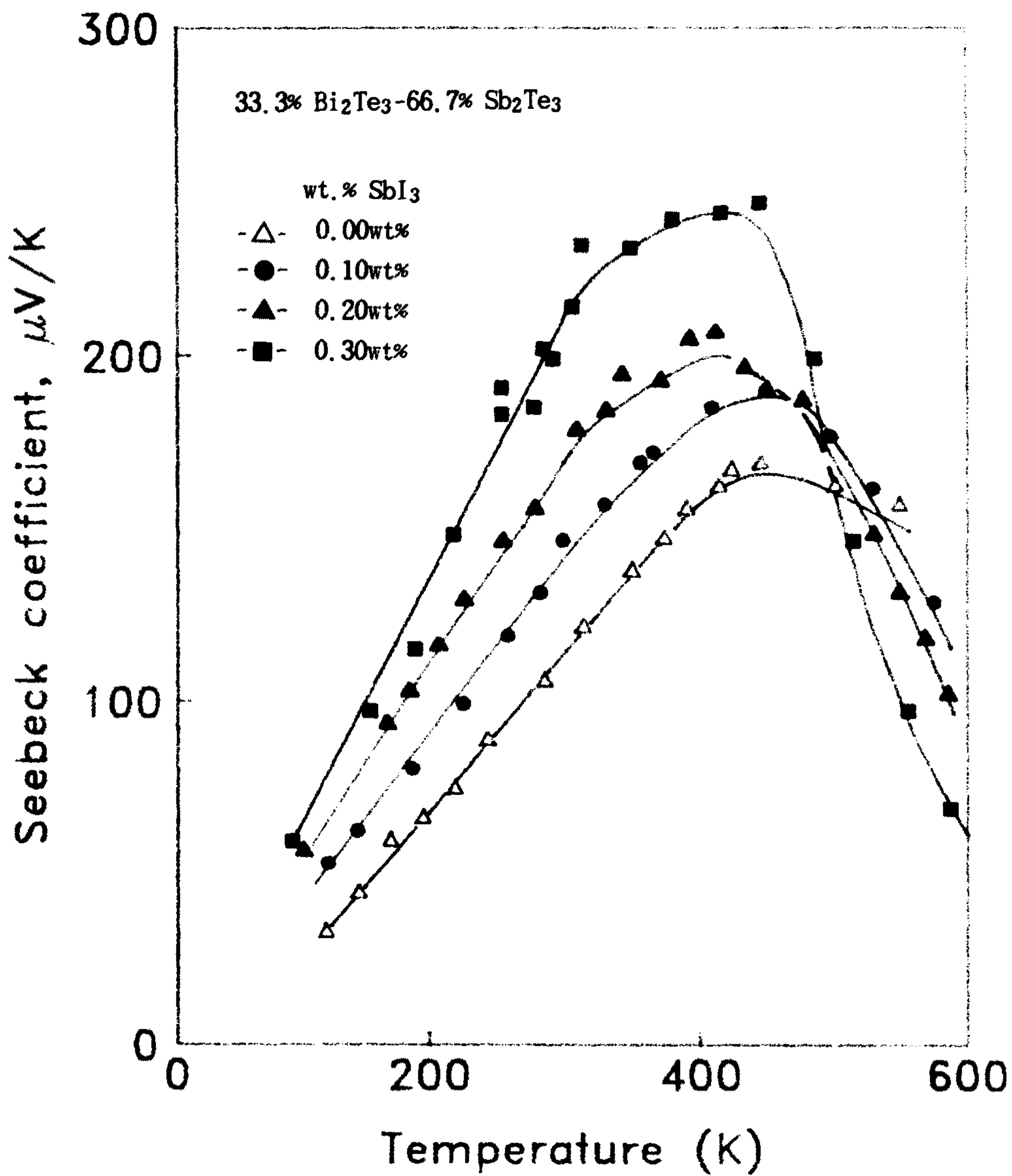


Fig. 4-2 Temperature variation of Seebeck coefficient of 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

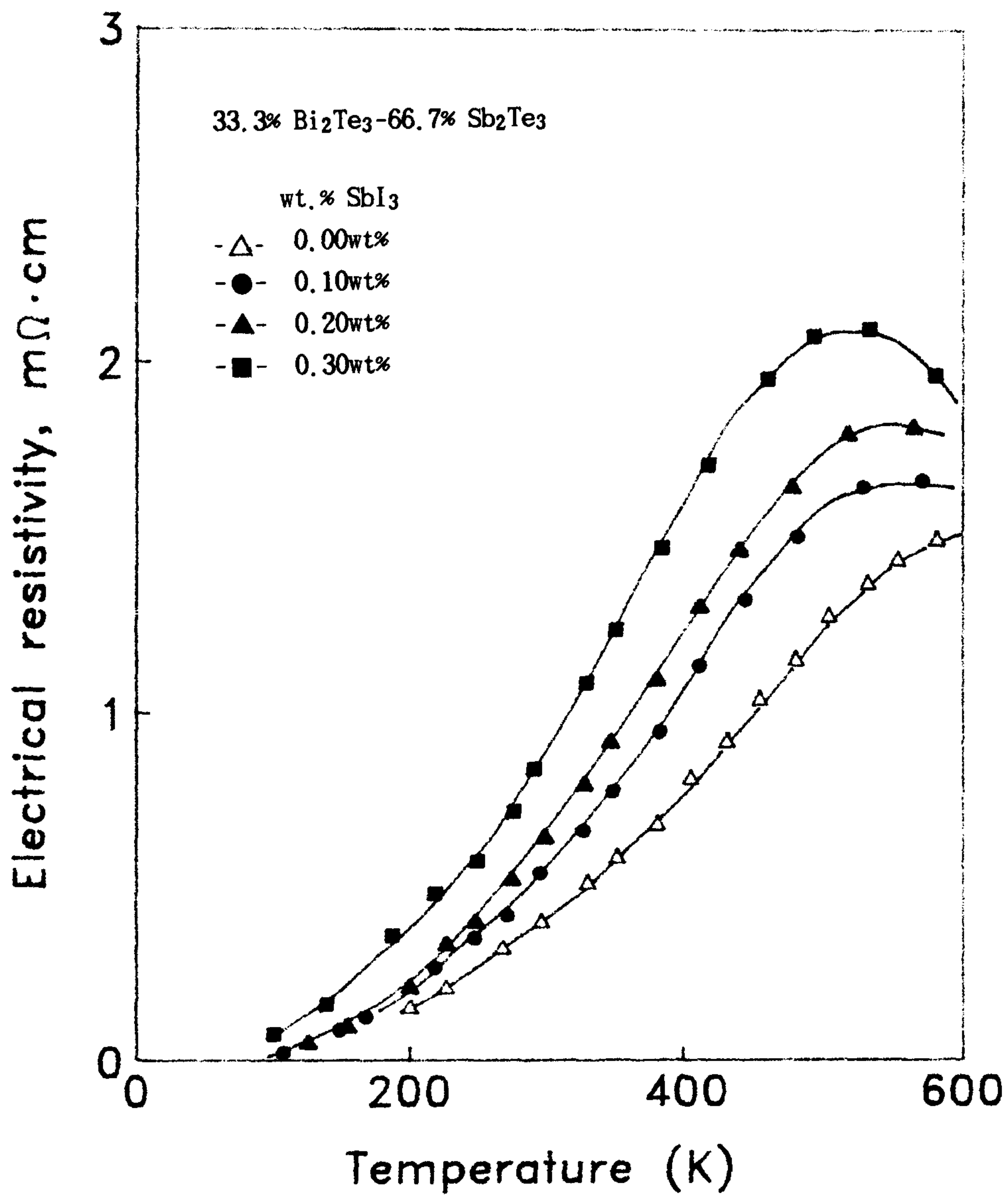


Fig. 4-3 Temperature variation of electrical conductivity of 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

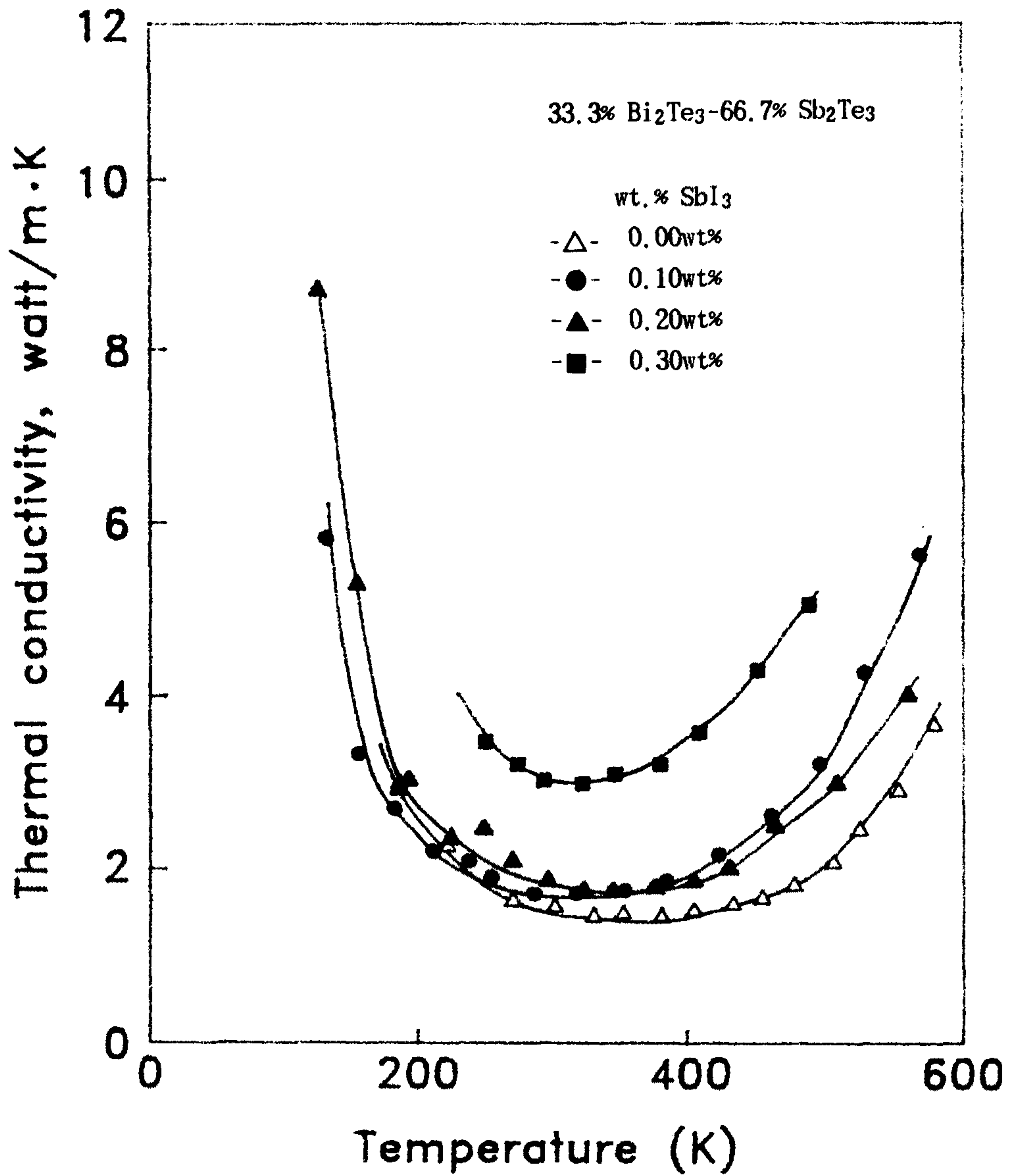


Fig. 4-4 Temperature variation of thermal conductivity of 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

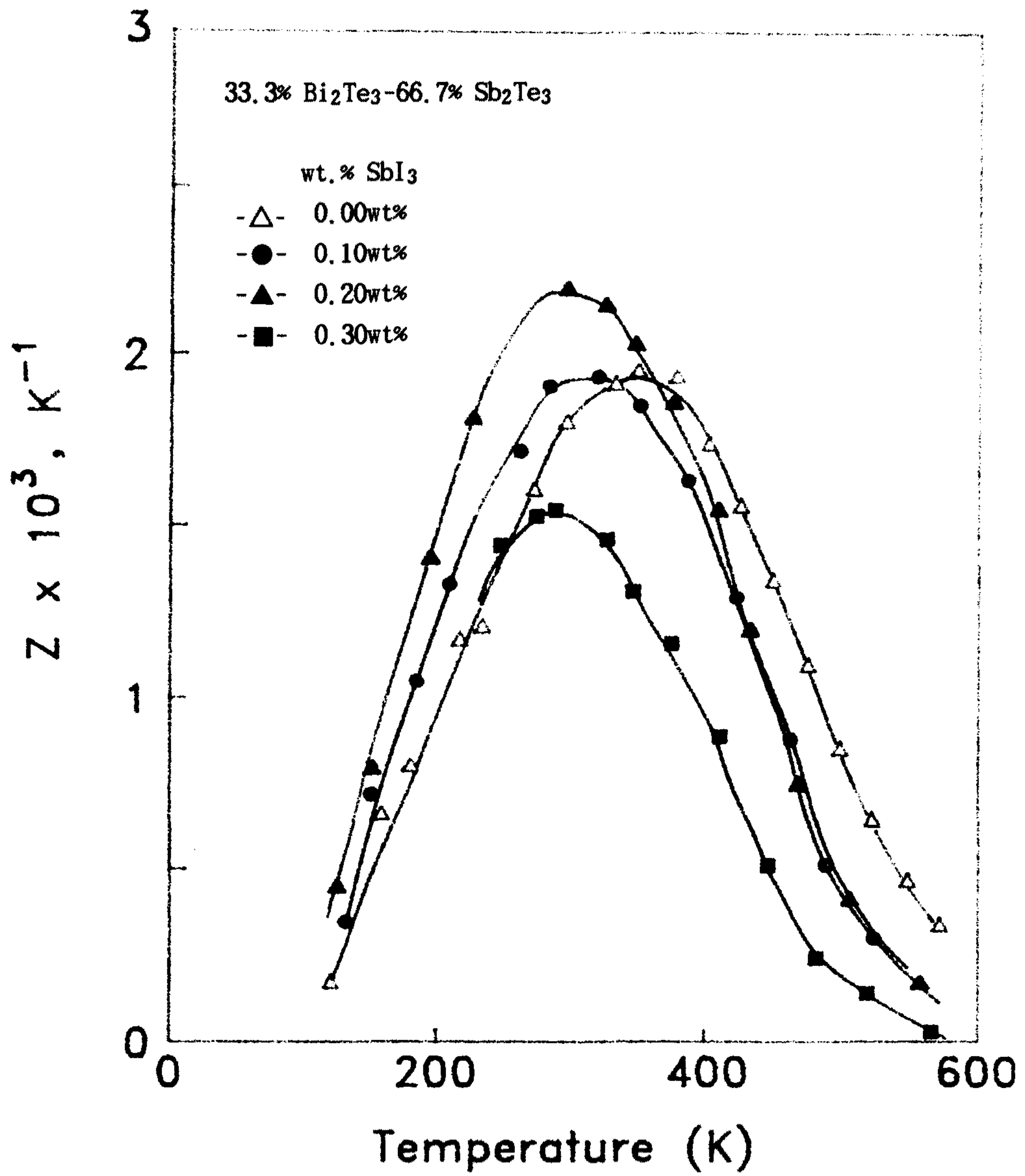


Fig. 4-5 Temperature variation of figure of merit of 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

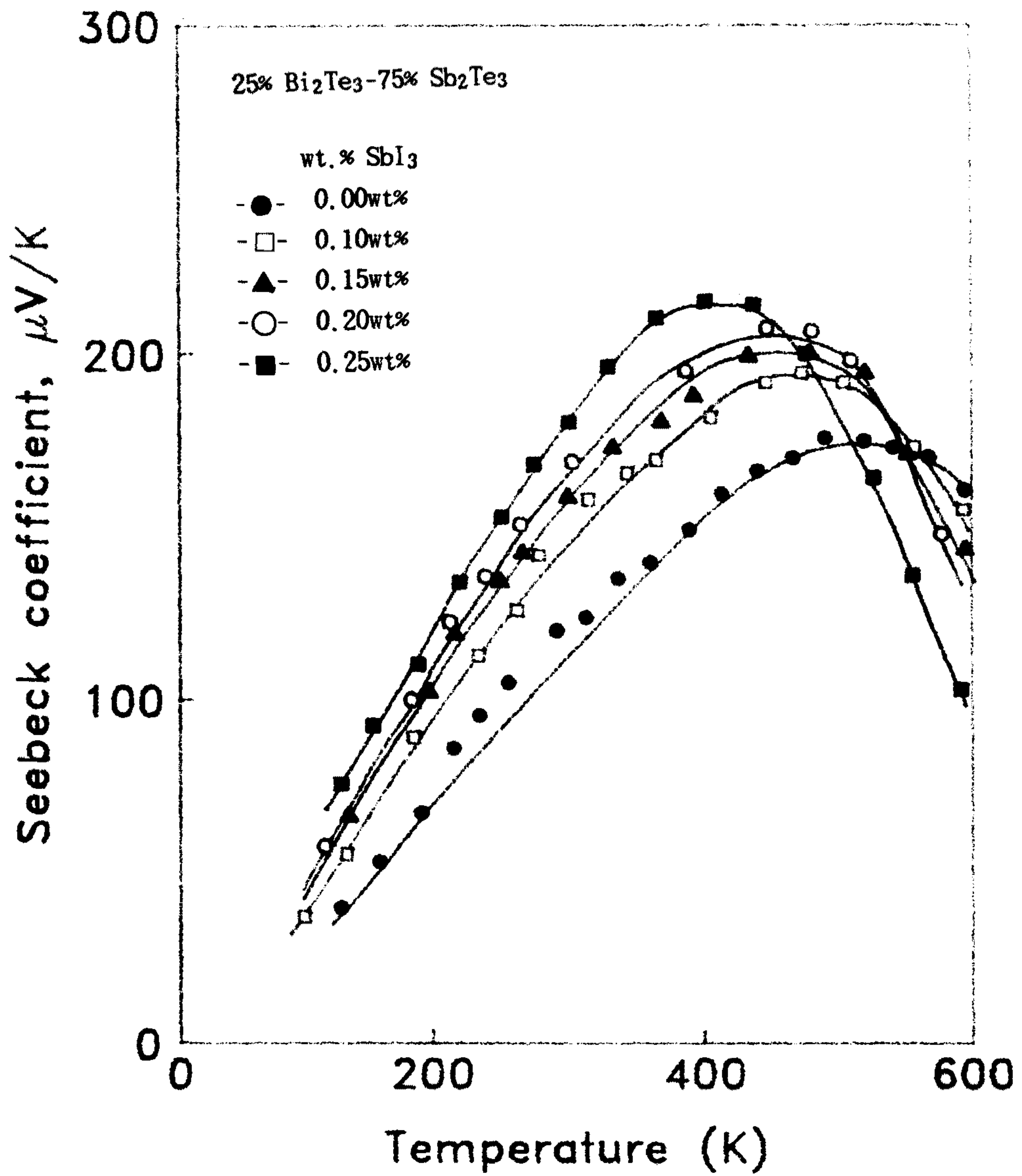


Fig. 4-6 Temperature variation of Seebeck coefficient of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

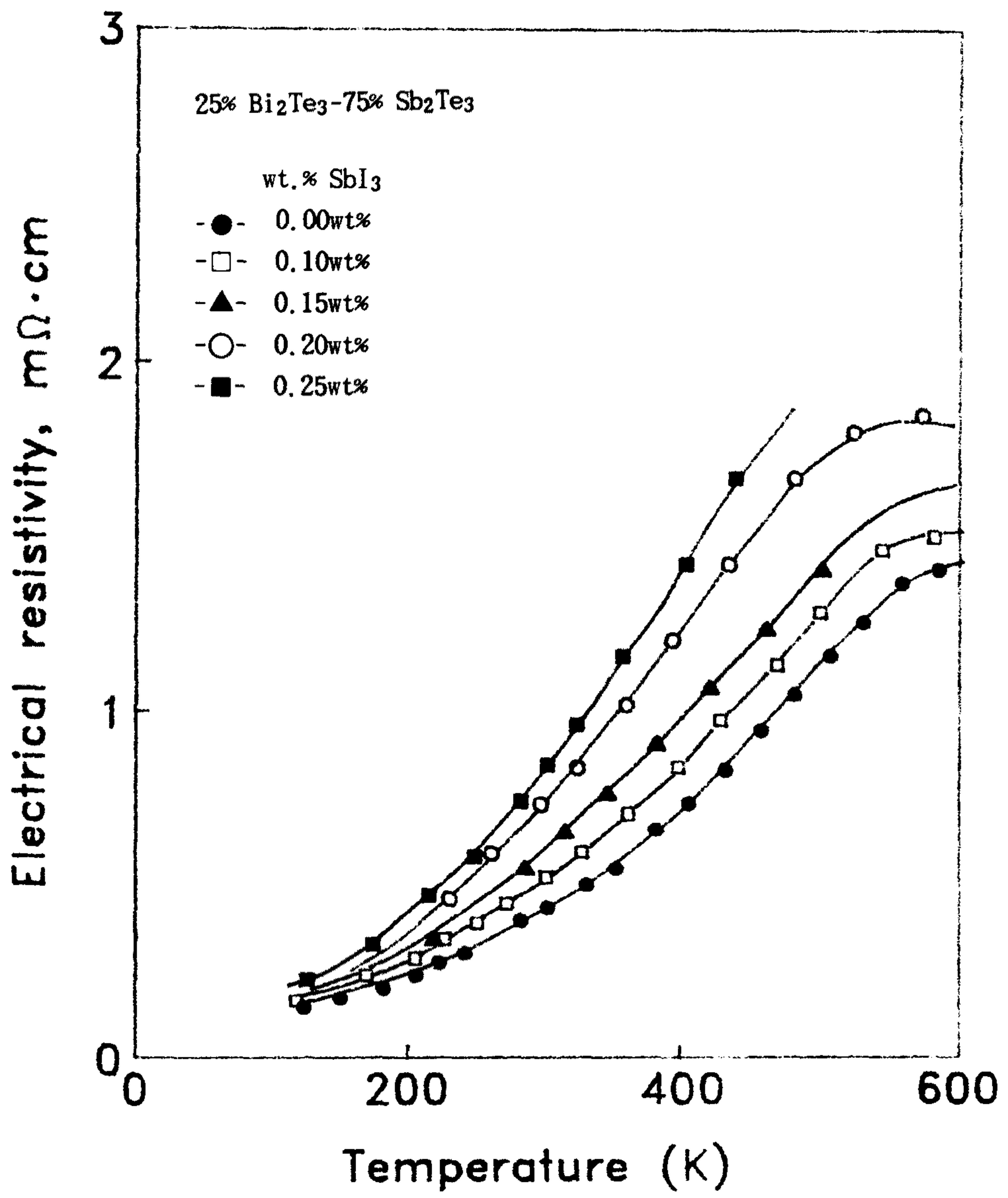


Fig. 4-7 Temperature variation of electrical conductivity of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys doped with Sbl₃.

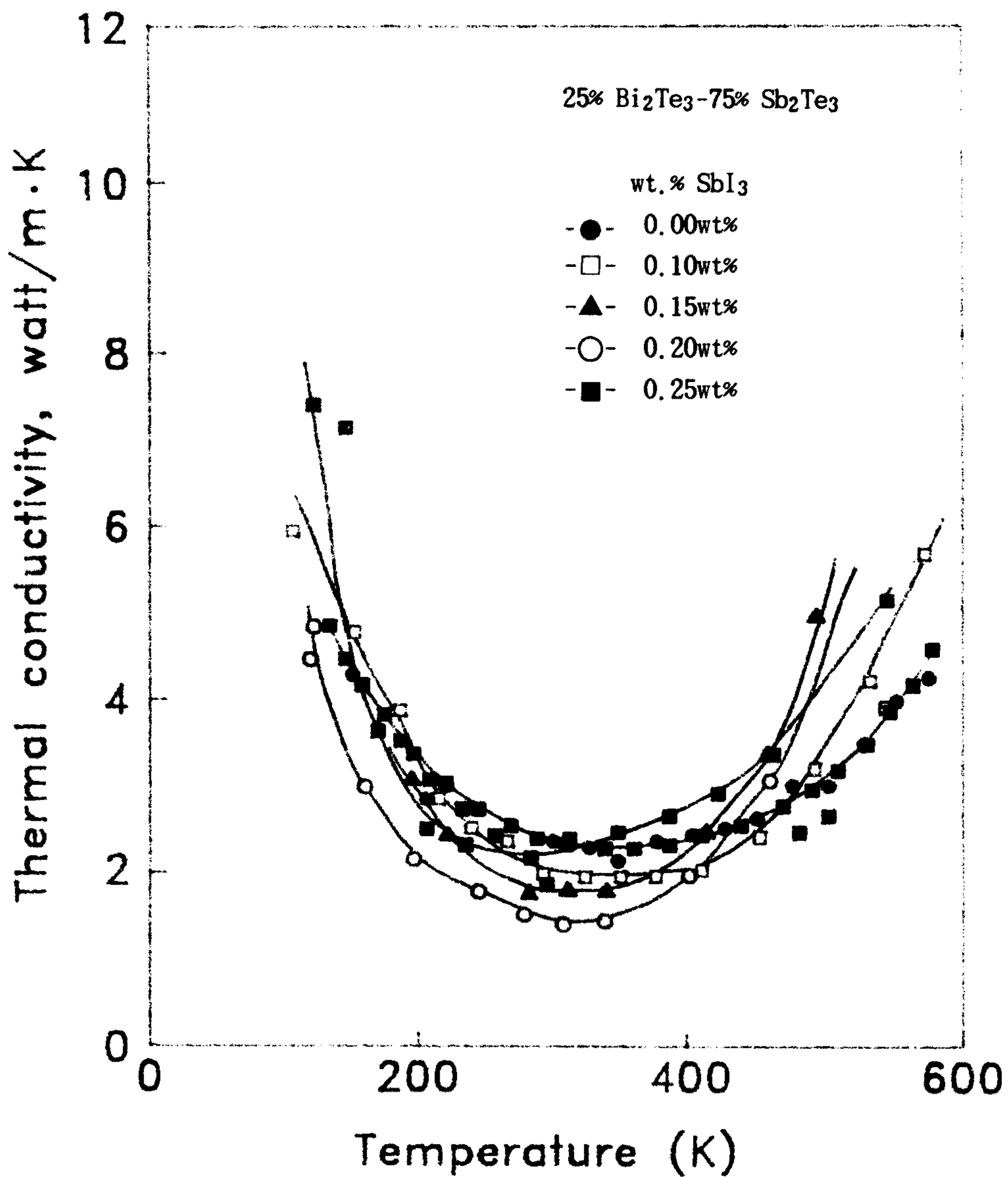


Fig. 4-8 Temperature variation of thermal conductivity of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

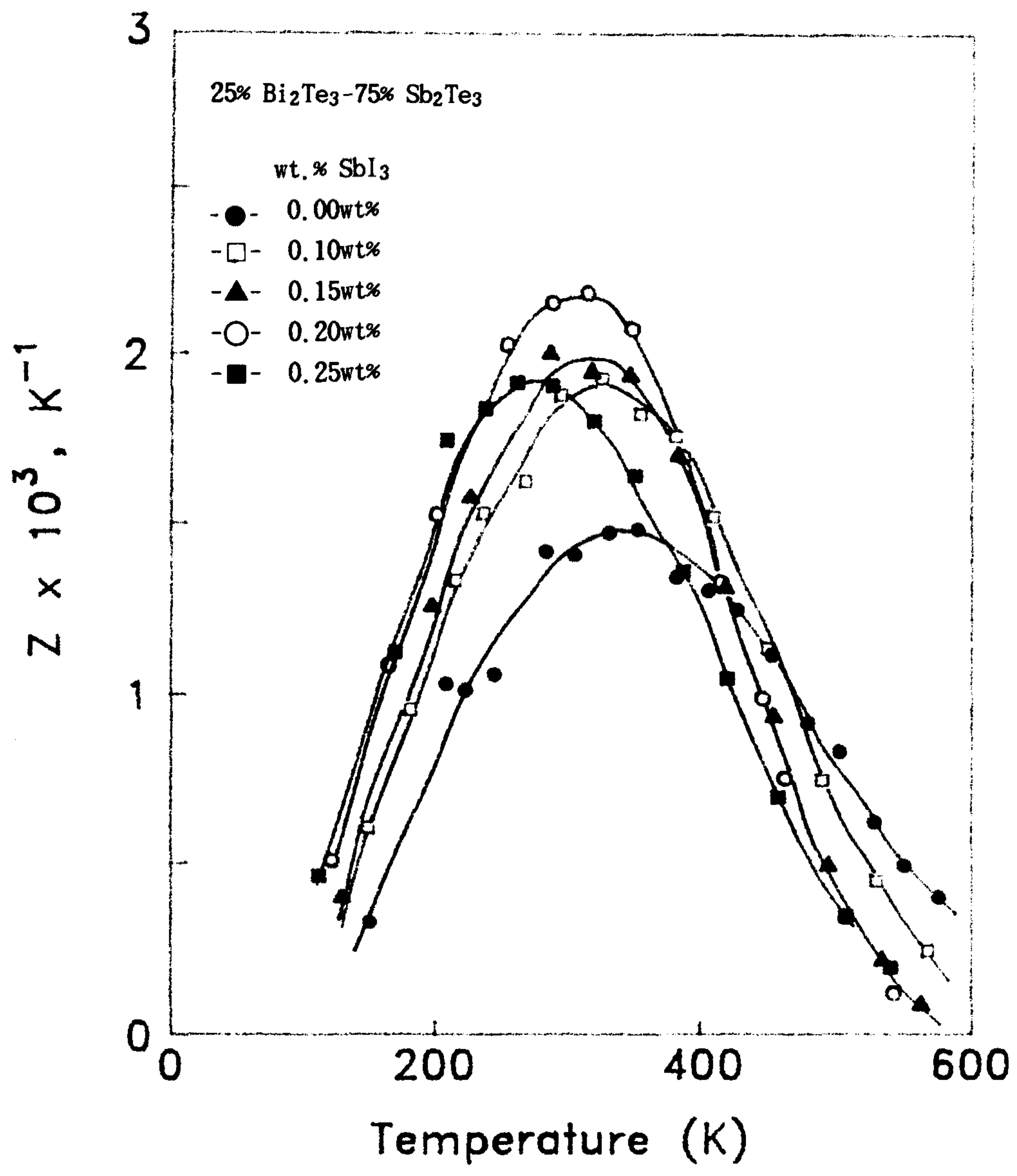


Fig. 4-9 Temperature variation of figure of merit of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

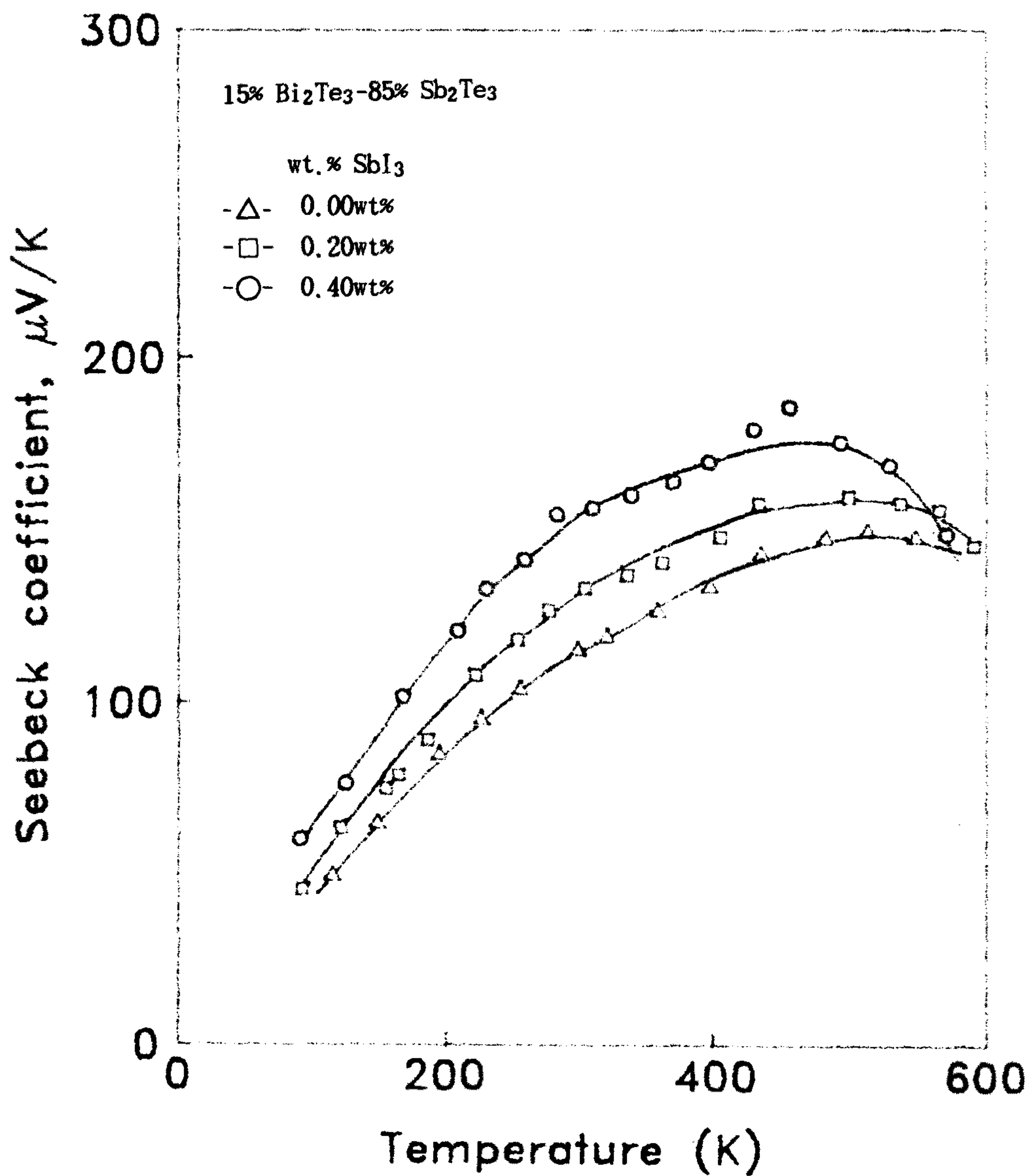


Fig. 4-10 Temperature variation of Seebeck coefficient of 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

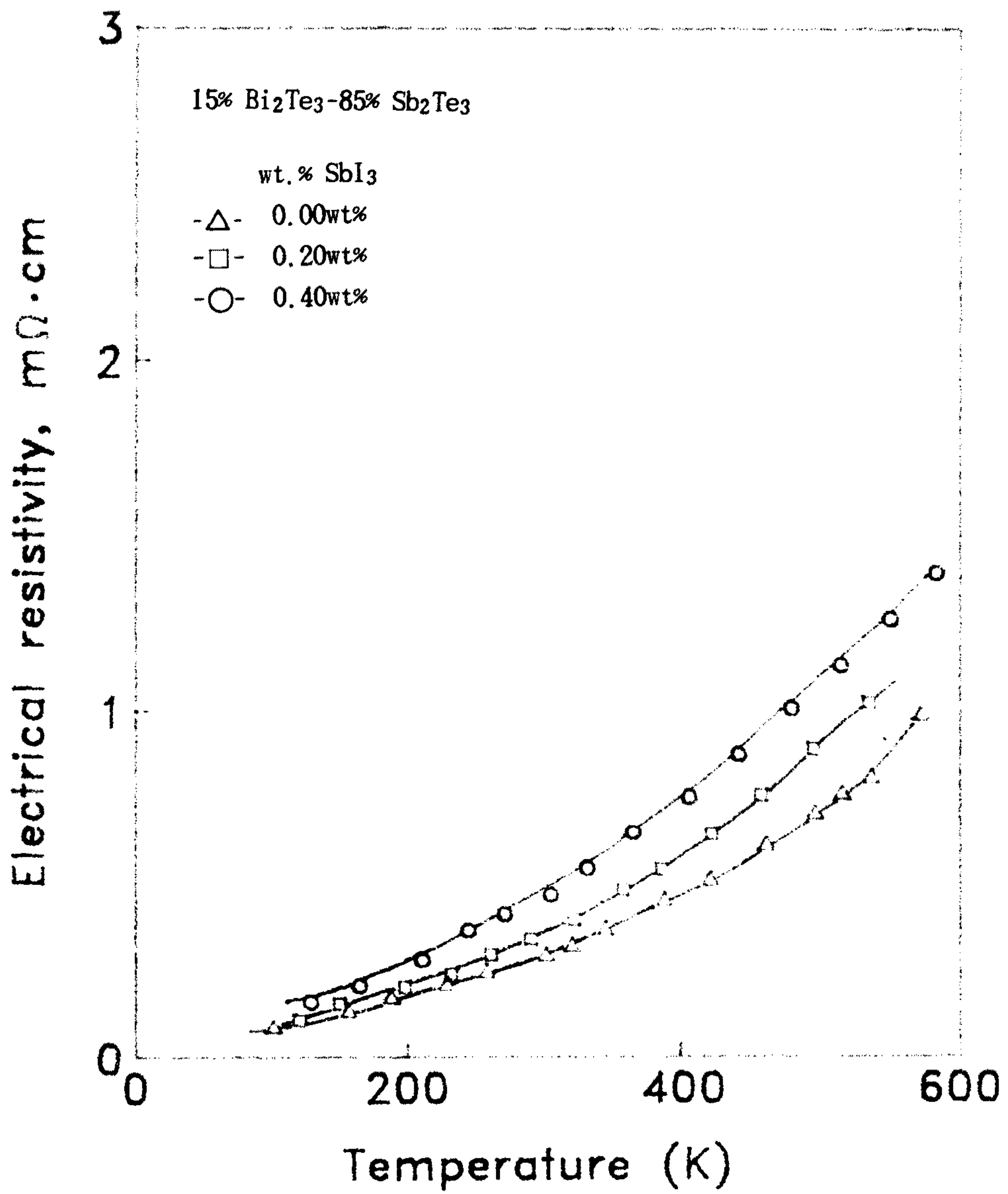


Fig. 4-11 Temperature variation of electric resistivity of 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

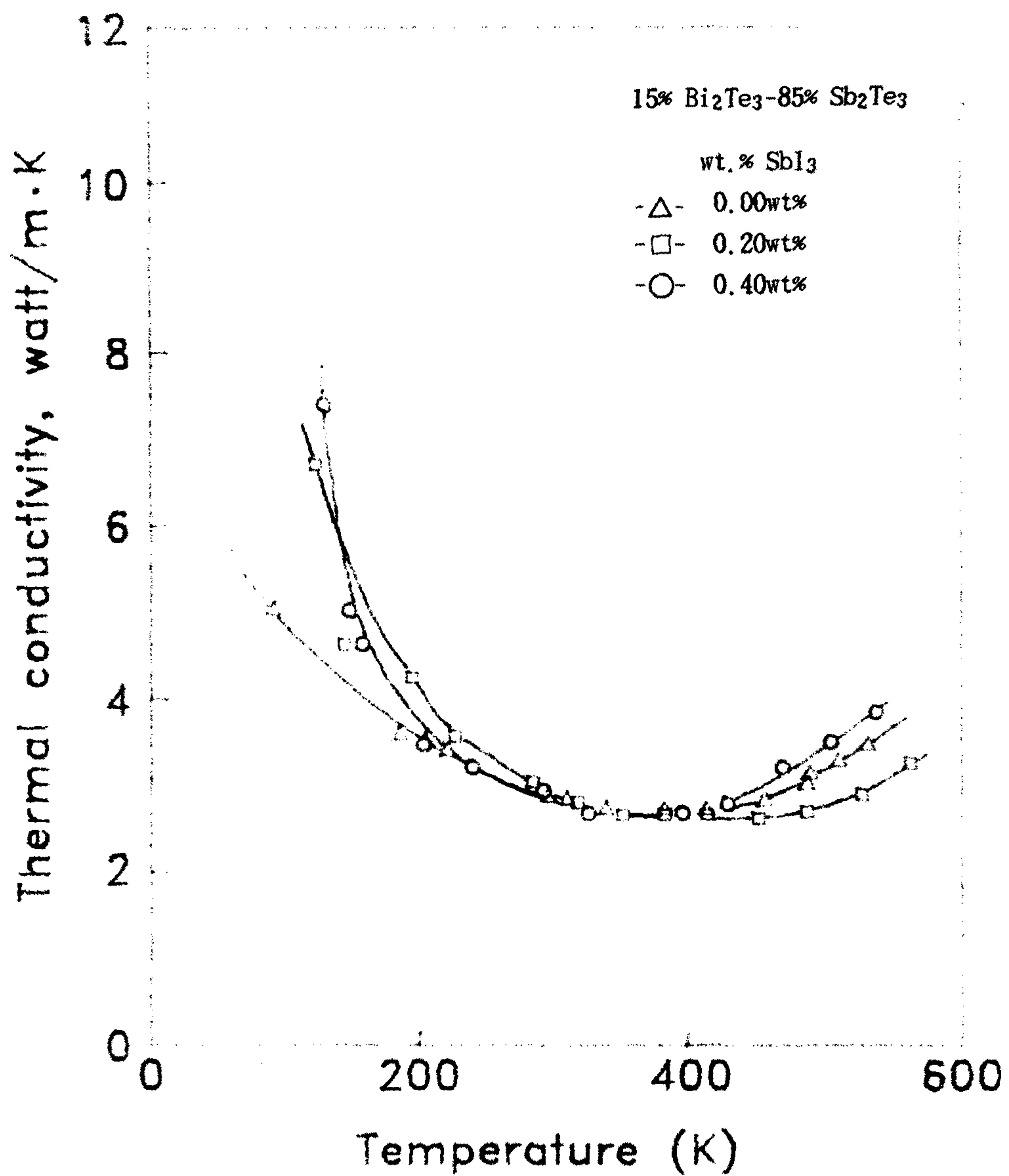


Fig. 4-12 Temperature variation of thermal conductivity of 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

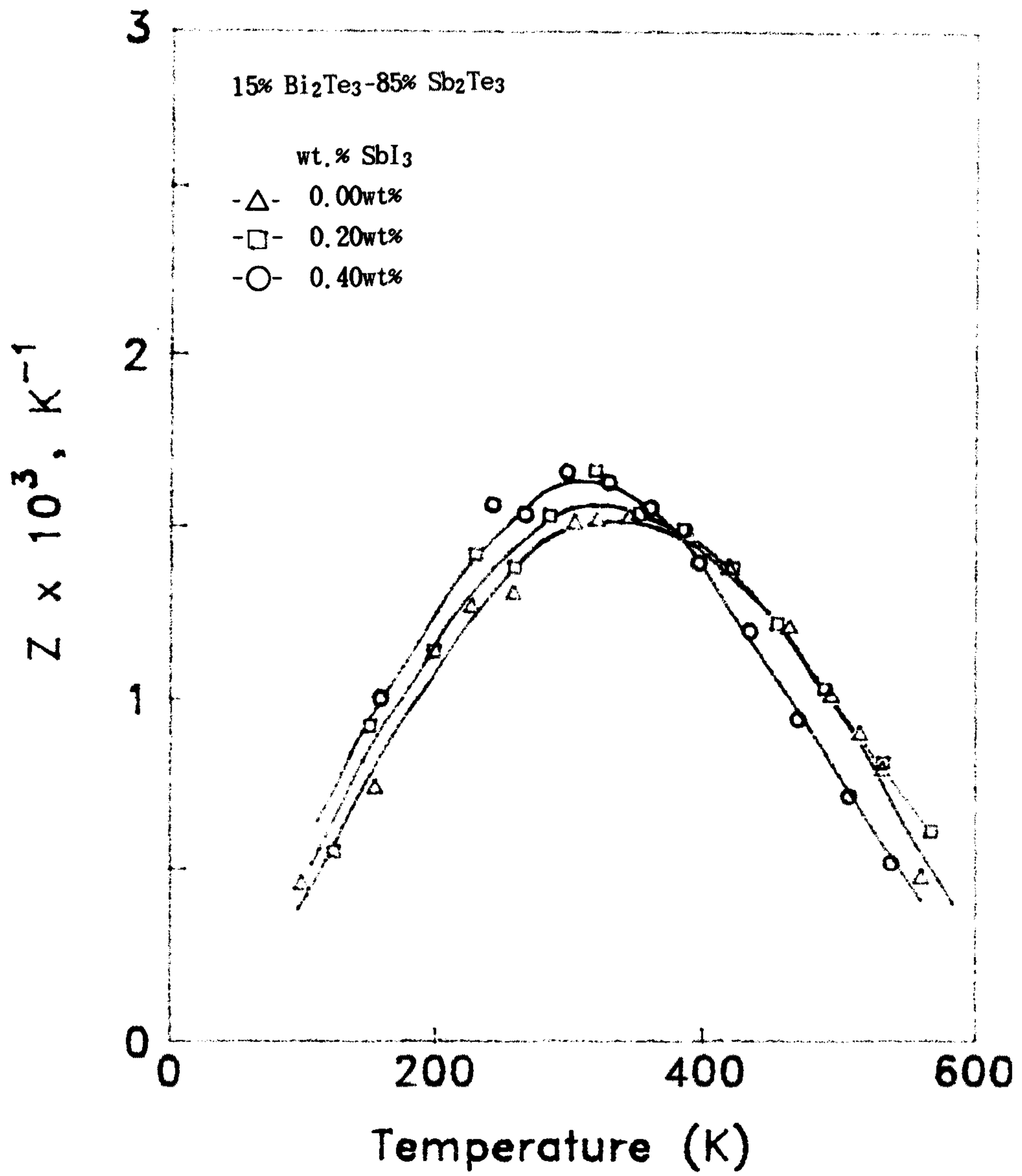


Fig. 4-13 Temperature variation of figure of merit of 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

carrier saturation 영역이나 온도의 증가에 따른 carrier의 scattering이 심해져서 carrier mobility가 감소하기 때문이며 고온영역에서 비저항이 감소하는 것은 intrinsic 영역에 접근함에 따라 free electron의 excitation에 의해 carrier 농도가 지수함수적으로 증가하기 때문이다. 한편 전기비저항은 SbI_3 의 첨가량이 증가할수록 증가하는데 이는 열전능의 경우에서 설명한 바와 마찬가지로 undoped 상태에서의 acceptor impurity가 donor dopant에 의해 compensation 되어 carrier 농도가 감소하기 때문이다. 열전능과 전기비저항의 온도의존성은 서로 비슷한 경향을 보이는데 이는 두 경우 모두 Fermi energy의 위치와 relaxation time에 따라 영향을 받기 때문이다.

열전도도는 저온영역에서 온도의 증가에 따라 감소하다가 최소치를 보인 후 점차 증가하며, SbI_3 의 농도가 증가할수록 고온영역에서 열전도도는 급격히 증가하는 경향을 보인다. 이와 같은 현상은 고온영역에서 valence band로 부터 electron이 여기하여 electron-hole의 pair가 생성함에 따라 전기비저항에는 크게 영향을 미치지 않으면서도 열전도도의 급격한 상승을 가져오는 bipolar thermodiffusion의 영향이다. 한편 열전능, 전기비저항 및 열전도도의 측정결과로부터 $\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ 로 정의되는 성능지수는 전반적으로 온도가 상승함에 따라 증가하다가 300 ~ 500K 사이에서 최대치를 나타낸 후 감소한다. 이때 성능지수에 최대치가 나타나는 온도는 SbI_3 의 첨가량이 증가할수록 저온측으로 이동한다. 저온영역에서 성능지수가 작은 값을 갖는 것은 전기전도도가 작은 반면에 lattice thermal conductivity의 기여에 의해 열전도도가 증가되기 때문이며, 고온영역에서는 열전능과 전기전도도의 감소로 열전특성이 저하된다. Dopant의 첨가량이 증가할수록 전반적으로 열전능은 증가하나 이와 더불어 전기비저항도 증가하므로 성능지수를 최대로 하기 위해서는 dopant를 적절히 첨가해야 함을 알 수 있다.

2-2. SbI₃-doped Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계 합금의 전기적 특성

Donor dopant인 SbI₃를 counter doping한 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃, 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃, 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ 조성의 p형 고융체 합금에 대해서 Van der Pauw 법에 의해 온도에 따른 Hall coefficient (R_H)를 측정하고, 이로부터 carrier 농도를 계산하여 온도에 따른 carrier 농도의 변화를 Fig. 4-14 ~ Fig. 4-16에 도시하였는데, 이에서 보는 바와 같이 상온 이하의 온도영역에서는 carrier 농도가 거의 일정하여 이 온도범위에서는 carrier가 포화되어 있음을 알 수 있다. 이때에 carrier 포화농도는 재료의 acceptor concentration, N_A 에서 donor concentration, N_D 를 뺀 값, 즉 재료의 impurity concentration, $(N_A - N_D)$ 을 의미한다. 한편 Fig. 4-14 ~ Fig. 4-16에서 부터 300K 에서 donor dopant의 첨가량에 따른 impurity concentration을 구하여 Fig. 4-17에 도시하였는데 이에서 보는 바와 같이 impurity concentration은 donor dopant의 첨가량에 따라 직선적으로 감소한다. 이는 SbI₃의 첨가에 의해 donor concentration이 증가하기 때문이다. 따라서 p형 열전반도체의 경우에 acceptor level이 SbI₃의 첨가에 따라 변화하지 않는다고 가정하고 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃, 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃, 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ 조성의 합금에 대해서 SbI₃ 첨가량에 따른 donor concentration의 변화를 Fig. 4-18에 도시하였다. 이로부터 첨가된 SbI₃에 의해 증가되는 donor concentration을 계산하면 donor concentration은 한개의 iodine ion에 대해서 0.50 개/cm³ 씩 증가함을 알 수 있다. 즉 1 cm³의 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ 합금에 첨가되는 SbI₃ 분자 1개에 의해서 hole이 1.15개씩 compensation 됨을 알 수 있다.

SbI₃를 doping한 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃, 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃, 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ 합금에 대해서 측정한 Hall mobility ($\mu_H = R_H \cdot \sigma$)는 Fig. 4-19 ~ Fig. 4-21에 도시한 바와 같다. Carrier가 포화되어 있는

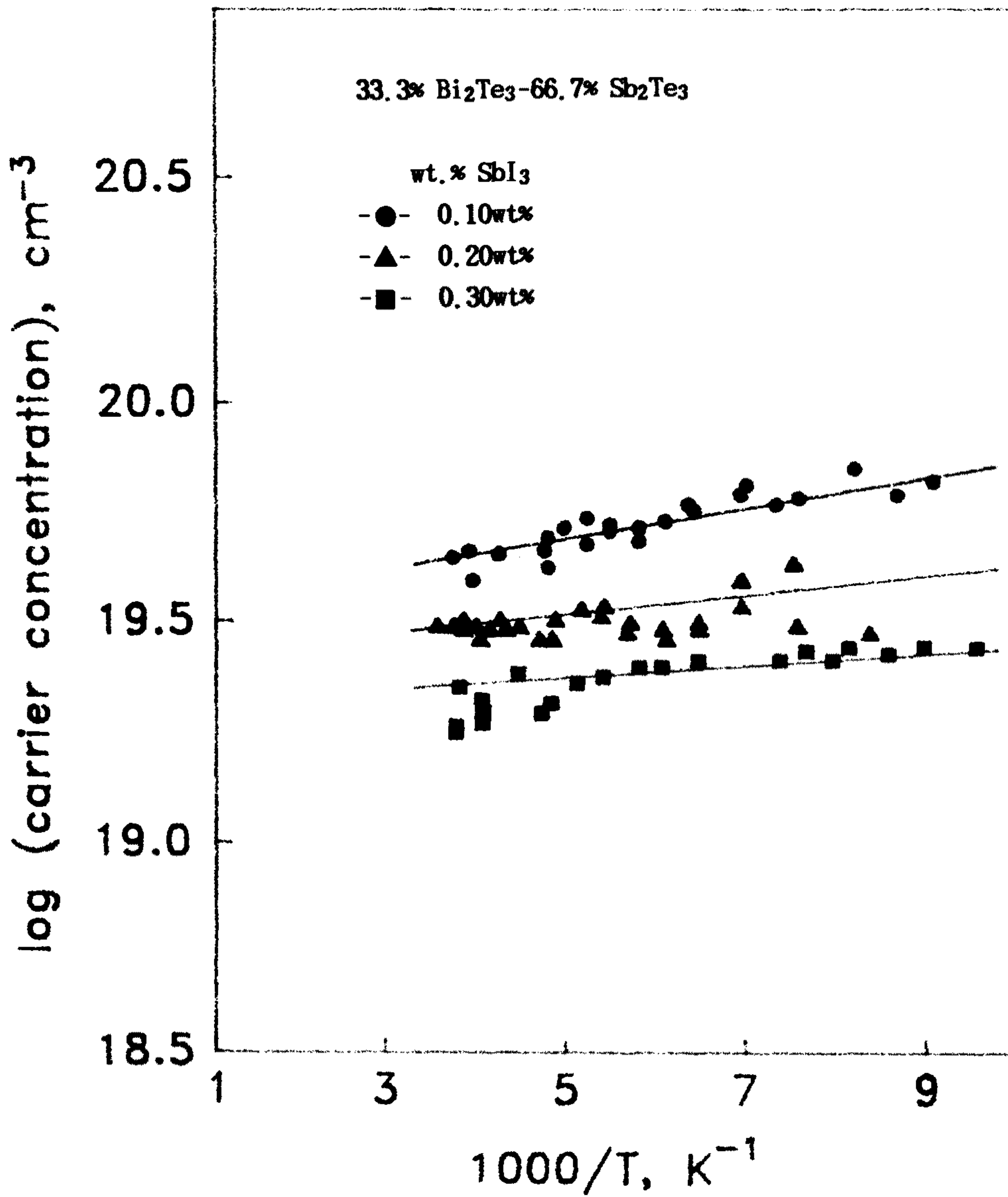


Fig. 4-14 Temperature variation of carrier concentration of 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

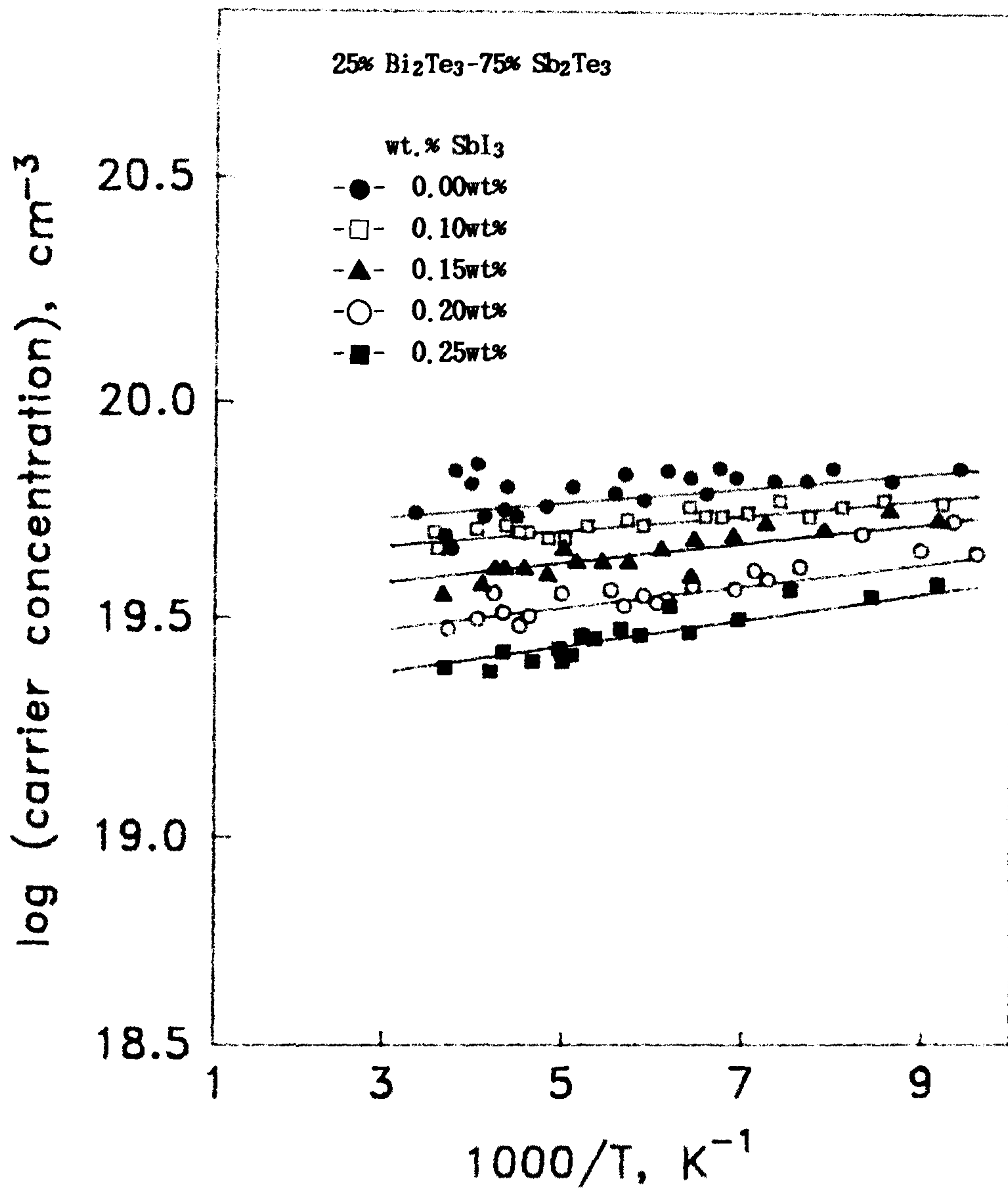


Fig. 4-15 Temperature variation of carrier concentration of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys doped with Sbl₃.

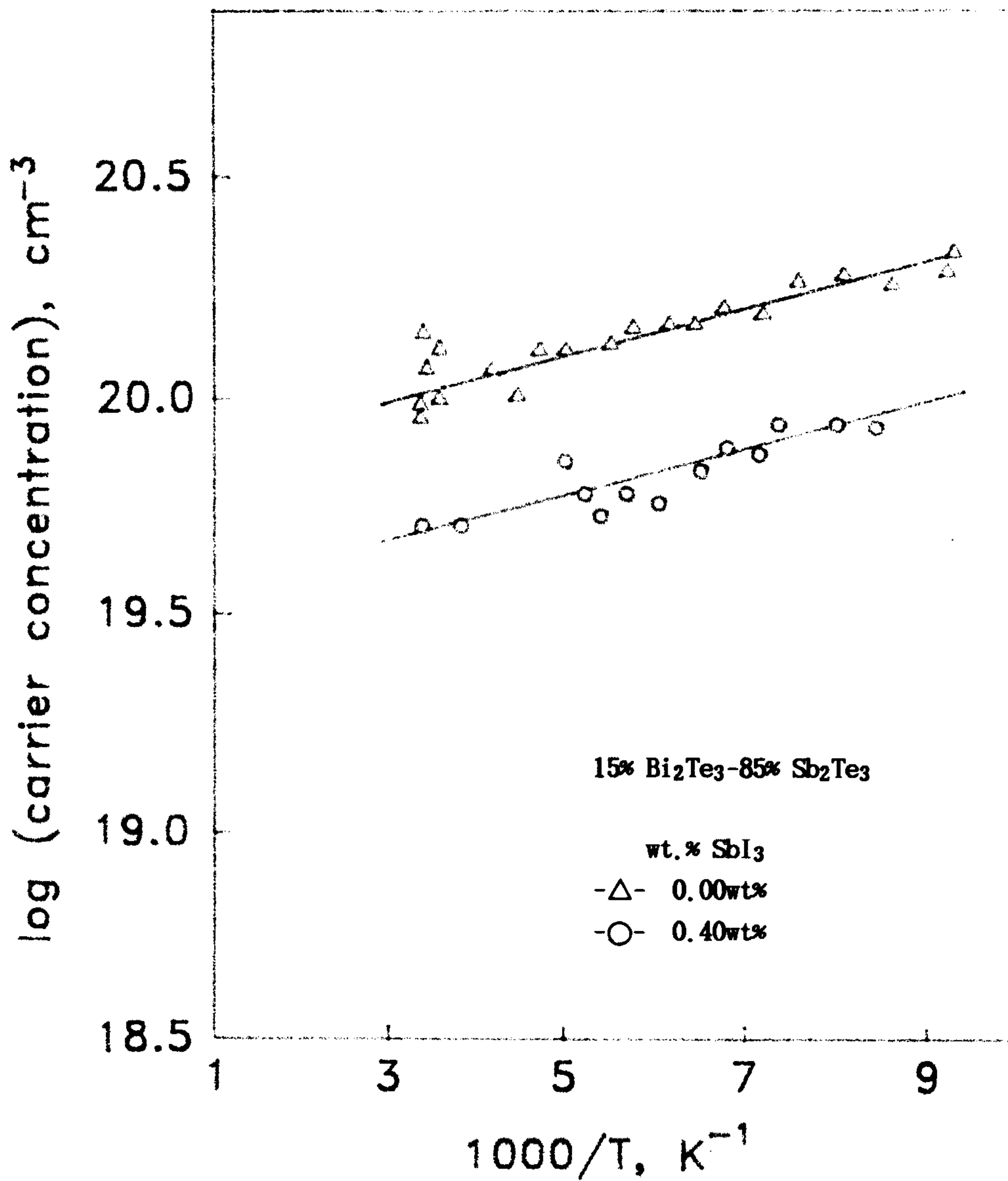


Fig. 4-16 Temperature variation of carrier concentration of 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

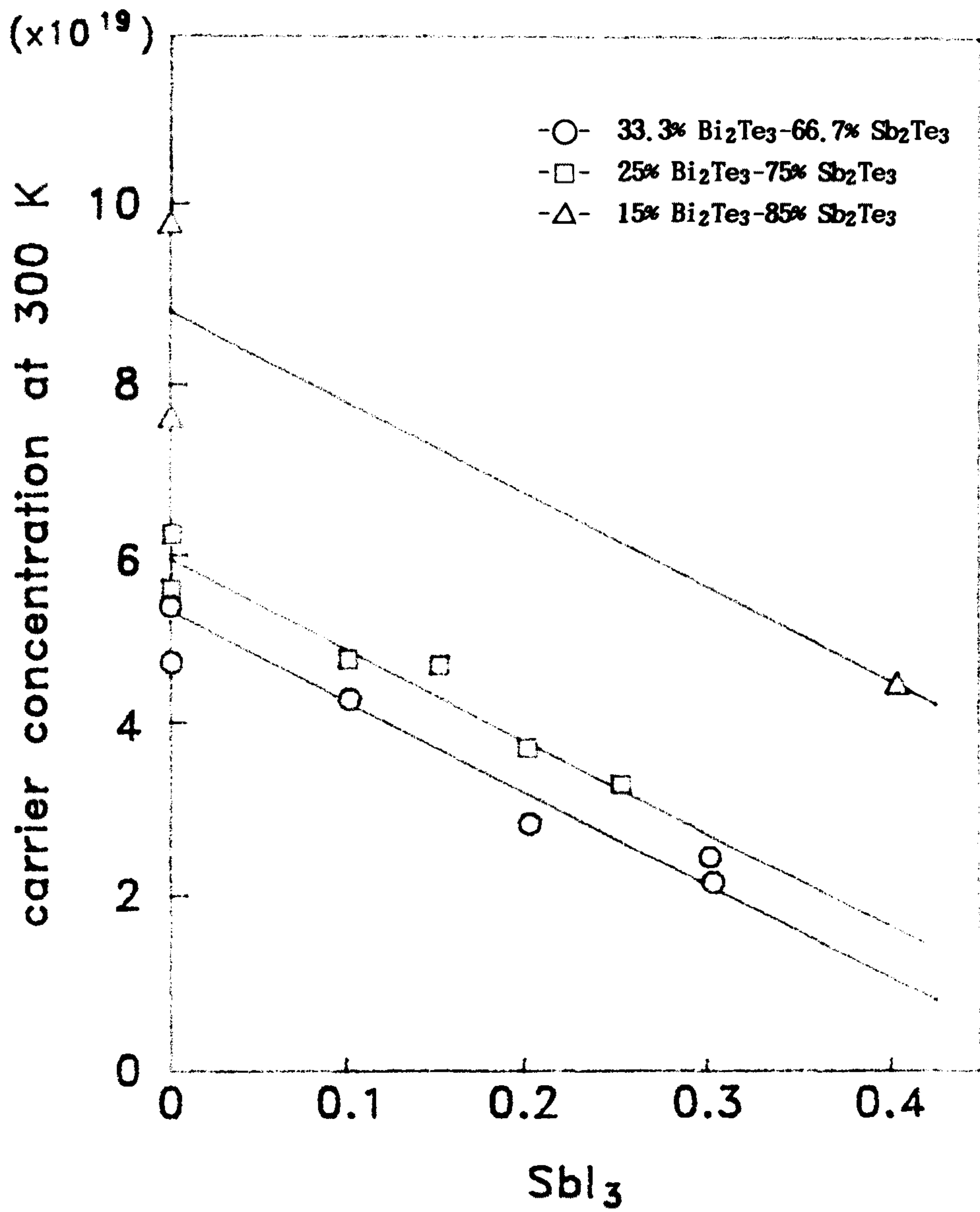


Fig. 4-17 Variation of carrier concentration with the amount of SbI₃ at 300K.

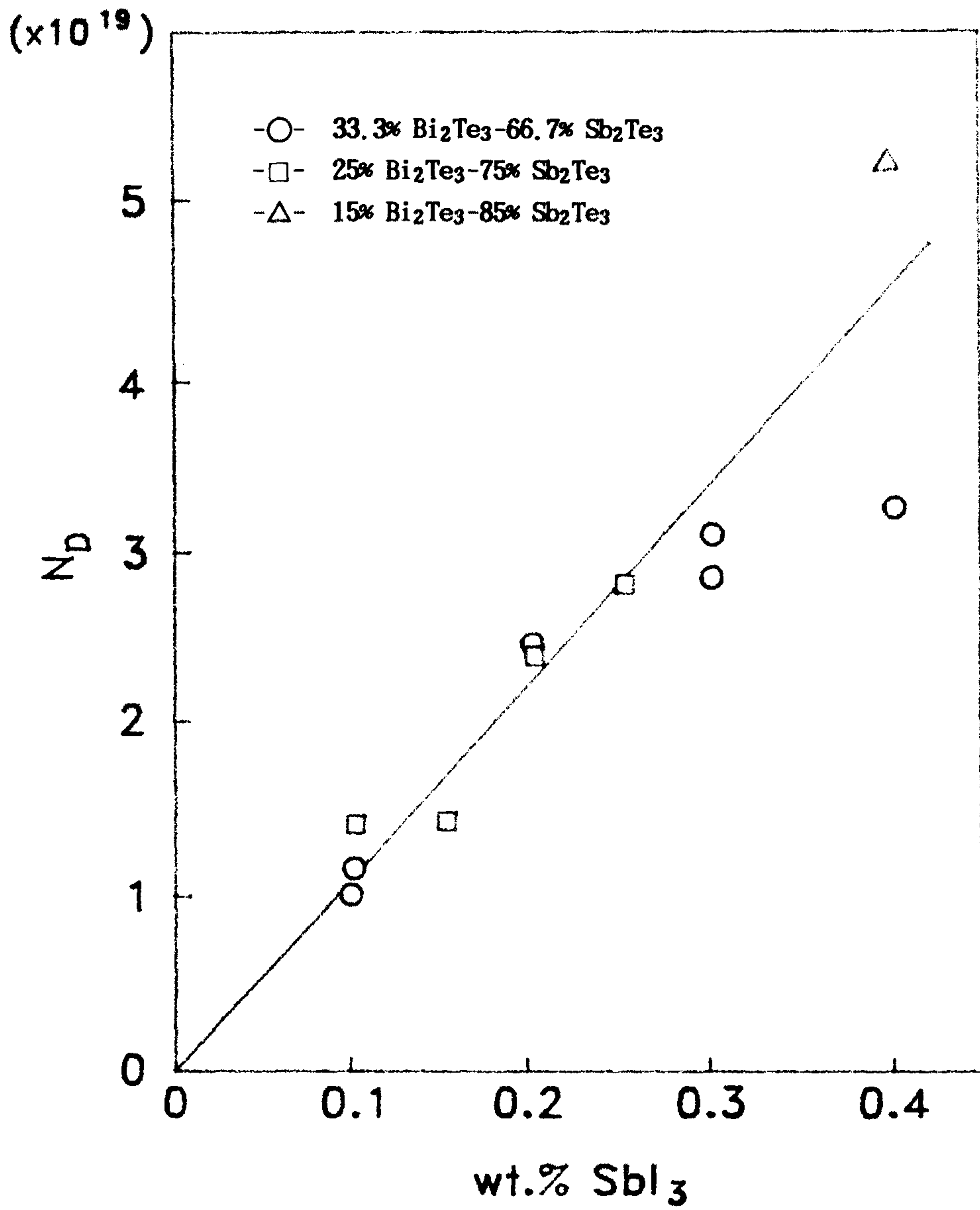


Fig. 4-18 Variation of donor concentration with the amount of SbI₃ at 300K.

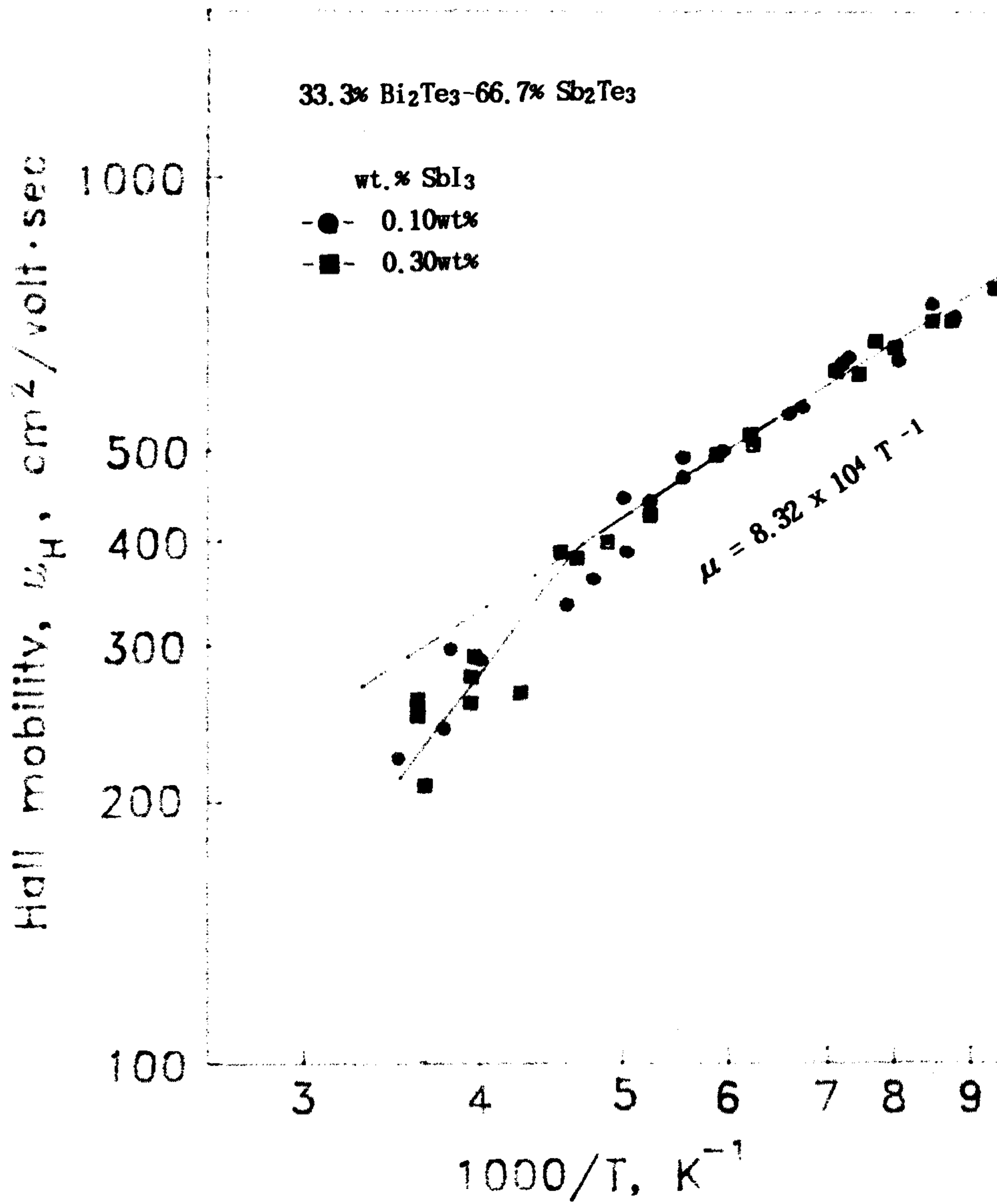


Fig. 4-19 Temperature variation of Hall mobility of 33.3% Bi₂Te₃-66.7% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

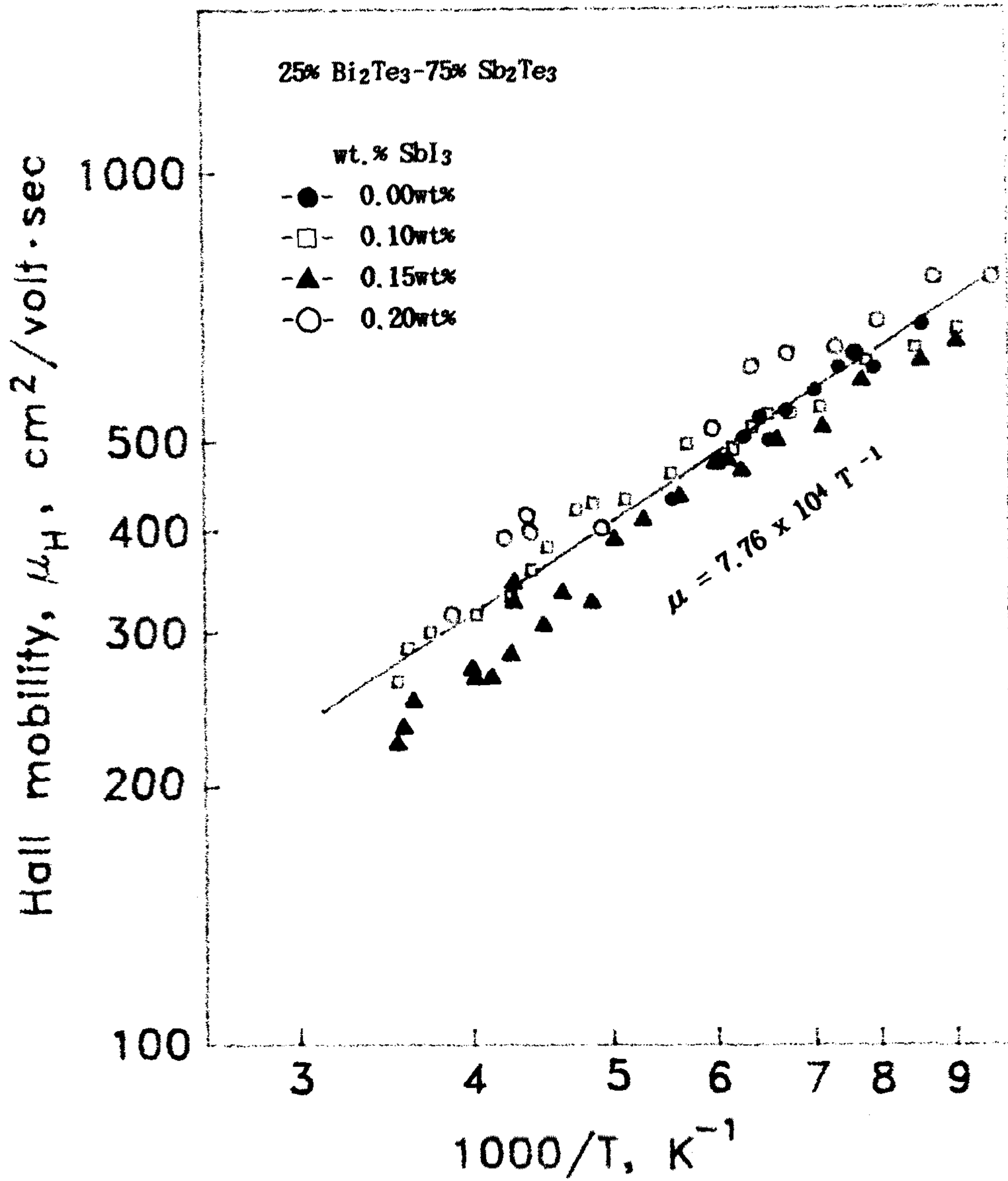


Fig. 4-20 Temperature variation of Hall mobility of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

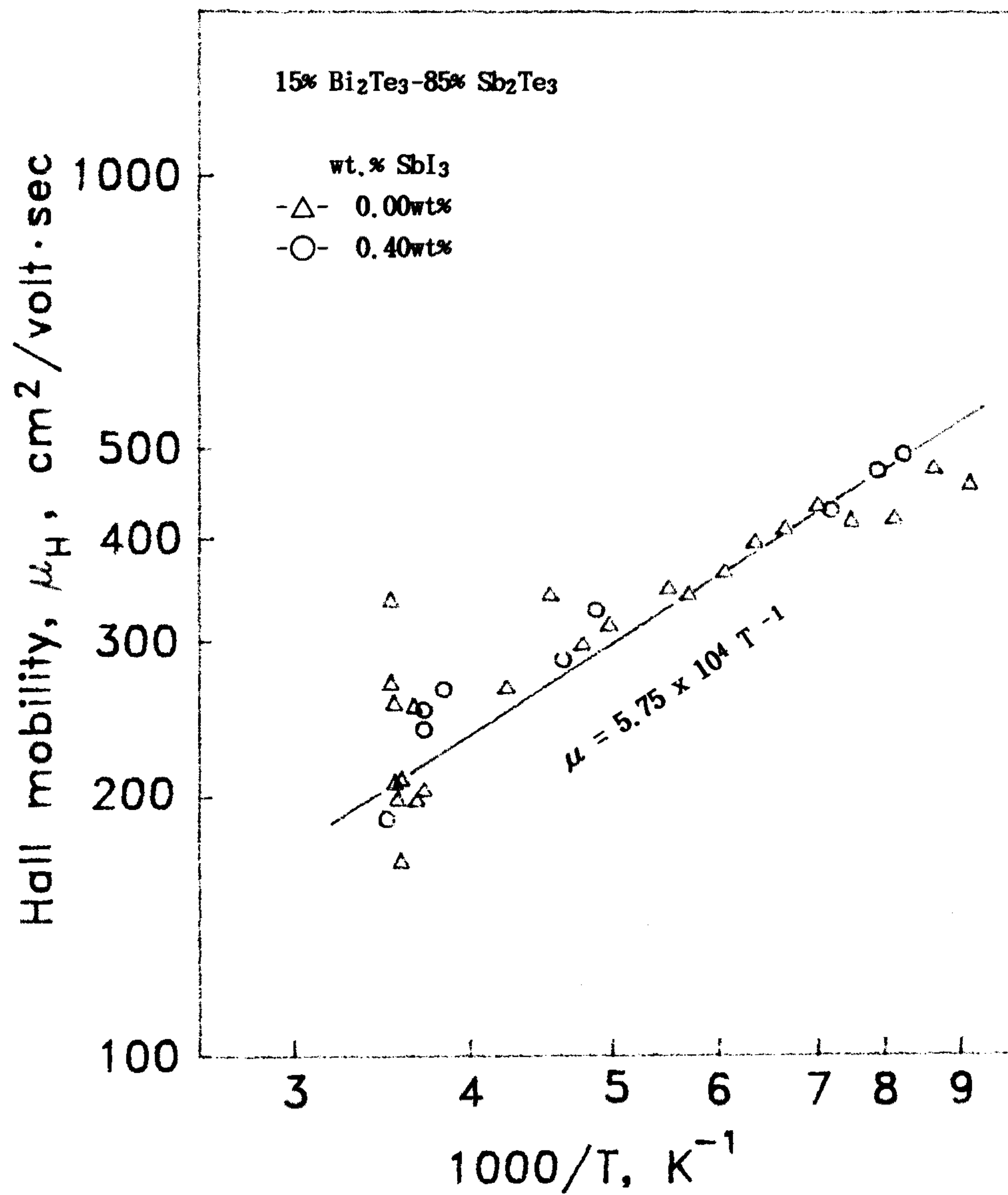


Fig. 4-21 Temperature variation of Hall mobility of 15% Bi₂Te₃-85% Sb₂Te₃ alloys doped with SbI₃.

저온영역, 즉 Hall coefficient (R_H)가 일정한 값을 갖는 구간에서는 μ_H 가 hole mobility (μ_h)와 거의 같은 값을 갖는다고 볼수 있는데 SbI_3 의 첨가량이 변화하여도 hole mobility는 변화하지 않으며 측정온도범위에서 μ_h 는 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하여 nondegenerated semiconductor의 거동을 보여주고 있다. 이때 직선의 기울기로 부터 구한 Hall mobility의 온도의존성은 33.3% Bi_2Te_3 -66.7% Sb_2Te_3 합금의 경우에 $\mu_h = 8.32 \times 10^4 T^{-1.0} \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 합금의 경우에 $\mu_h = 7.76 \times 10^4 T^{-1.0} \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 15% Bi_2Te_3 -85% Sb_2Te_3 합금의 경우에 $\mu_h = 5.75 \times 10^4 T^{-1.0} \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 로 Sb_2Te_3 의 첨가량이 85% 이상인 경우에 hole mobility가 급격히 감소함을 볼수 있다. 한편 열전반도체의 성능지수를 결정짓는 모든 parameter는 carrier density, 온도등에 의해서 결정되므로 Fermi-Dirac statistics에 의한 transport equation method를 사용함으로써 이들 parameter를 reduced Fermi energy (η), carrier effective mass (m^*) 및 relaxation time (τ)로 표시할수 있다. 이때 τ 는 다음의 형태로 표시된다.

$$\tau = \tau_0 \cdot \eta^\lambda \quad \text{--- (4-1)}$$

$$\mu \propto T^{(\lambda - 1)} \quad \text{--- (4-2)}$$

(4-1)식에서 η 는 reduced Fermi energy ($E_F/k \cdot T$), τ_0 는 relaxation time constant, λ 는 scattering parameter 이고 acoustic phonon scattering의 경우에 $\lambda = 0$, optical phonon scattering의 경우에 $\lambda = 1$, impurity scattering의 경우에 $\lambda = 2$ 이다. 따라서 SbI_3 를 doping한 33.3% Bi_2Te_3 -66.7% Sb_2Te_3 , 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 및 15% Bi_2Te_3 -85% Sb_2Te_3 합금의 경우에 hole mobility의 온도의존성으로 부터 구한 $\lambda = 0$ 이므로 acoustic

phonon scattering이 주된 scattering mechanism임을 알 수 있다.

한편 300 K에서 SbI_3 의 첨가량과 carrier 농도에 따른 열전능, 전기비저항, 열전도도 및 성능지수의 변화를 Fig. 4-22과 Fig. 4-23에 도시하였다. Fig. 4-23에 의하면 열전능은 carrier 농도가 감소함에 따라 직선적으로 증가하며 전기비저항은 지수함수적으로 증가하고 열전도도는 carrier 농도가 어느 한계 이하일때 급격히 증가하는 경향을 보인다. 이때 33.3% Bi_2Te_3 -66.7% Sb_2Te_3 와 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 합금의 경우에는 carrier 농도가 감소함에 따라 열전능이 거의 비슷한 경향으로 증가하나 15% Bi_2Te_3 -85% Sb_2Te_3 합금의 경우에는 열전능이 증가하는 정도가 낮다. 또한 전기비저항은 합금조성에 관계없이 거의 하나의 곡선상에 존재하며 열전도도는 Sb_2Te_3 의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 보인다. 따라서 300 K에서의 성능지수는 carrier 농도가 약 $3 \sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 일때 극대값을 나타내는데 극대값을 나타내는 최적의 carrier 농도는 Sb_2Te_3 의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향이 있다. 한편 성능지수가 최대로 될때의 열전능은 약 $180 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 전기비저항은 $0.82 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 열전도도는 $1.7 \text{ watt}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$ 로 이 값을 classical statistics를 가정하고 $Z\cdot T$ 가 거의 1이 될 때를 이론적으로 계산한 열전특성치 (열전능 = $220 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 전기비저항 = $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 열전도도 = $1.5 \text{ watt}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$)와 비교해 보면 열전도도와 전기비저항은 이론적으로 성능지수가 최대되는 값과 비슷한 수준이나 열전능 값이 낮음을 볼 수 있다. 따라서 열전특성이 보다 우수한 p-type 열전재료를 개발하기 위해서는 합금 조성비의 변경, 또는 제 3 원소의 첨가에 의한 합금화로 열전능, 전기비저항 및 열전도도를 최적화하는 연구가 지속될 필요가 있다. 또한 donor dopant로 첨가된 SbI_3 는 용점이 170°C 이고 비등점이 401°C 로 낮으며 증기압이 크기 때문에 bridgman 로에서 단결정으로 성장시키기 위해 ampoule을 진공 봉입하는 중에도 쉽게 증발하여 무게가 감량된다. 성능지

수를 최대화 하기 위해서 첨가하는 SbI_3 의 양이 0.3 wt.% 이하이므로 SbI_3 의 무게가 감량되는 경우에는 carrier 농도가 큰 폭으로 변화하고 따라서 열전 parameter를 최적화하는 것이 실용적으로 매우 어렵게 된다. 이러한 이유로 donor dopant 로는 SbI_3 이외에 Te 또는 Se를 excess로 첨가하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

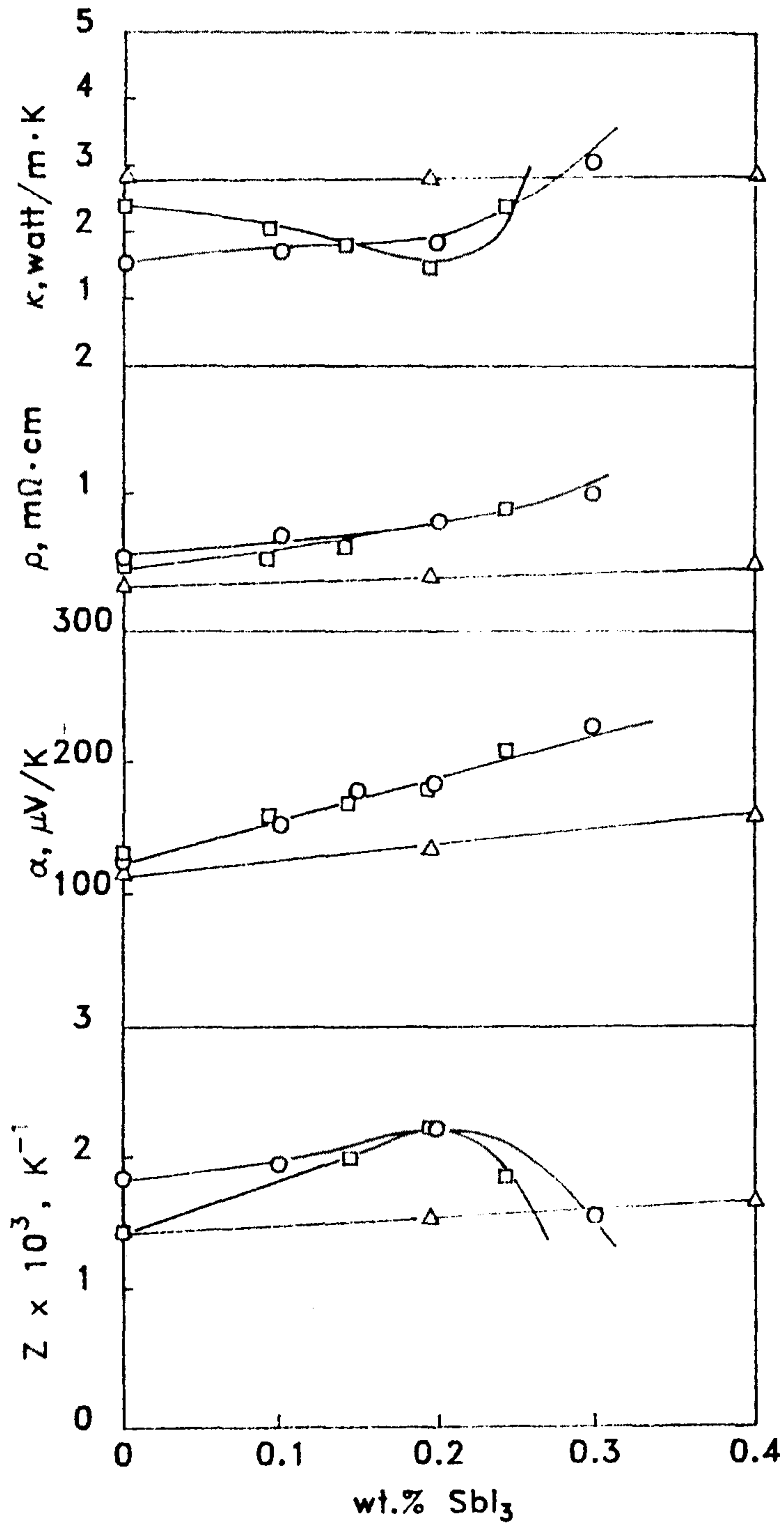


Fig. 4-22 Variation of thermoelectric parameters with the amount of Sbl₃ at 300K.

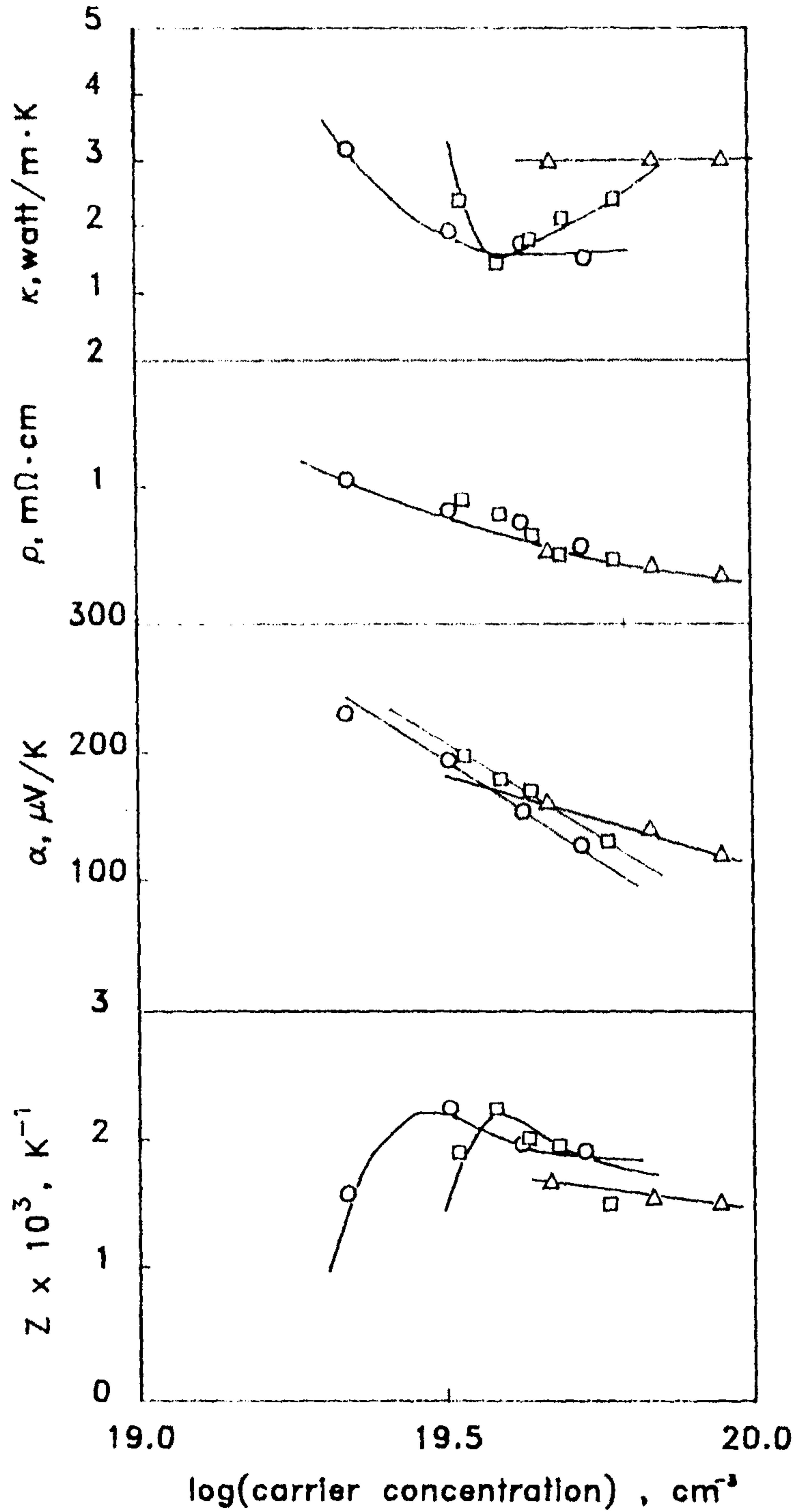


Fig. 4-23 Variation of thermoelectric parameters as a function of carrier concentration at 300K.

제 3 절 Sb_2Se_3 의 첨가에 의한 합금화

3-1. Sb_2Se_3 첨가량의 영향

Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 2원계에서 열전도도가 최소인 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 고용체 합금에 Sb_2Se_3 를 0 ~ 10 mol.% 첨가한 경우에 온도에 따른 열전 parameter의 변화를 Fig. 4-24 ~ Fig. 4-27에 도시하였다. 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 2원계 합금에서와 마찬가지로 열전능은 온도가 증가함에 따라 증가하여 최대치를 이룬 후 감소하는데 전반적으로 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 열전능이 최대치를 나타내는 온도는 저온영역으로 이동하며 열전능의 최대치는 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 증가한다. 즉 열전능은 재료의 양단간에 온도차가 있을 때 고온단의 높은 에너지를 가진 전자가 저온단 쪽으로 확산하게 되어 고온단의 전자고갈상태에 따른 electrical potential gradient 때문에 발생하며, 주로 electrochemical potential energy인 Fermi energy의 온도변화에 의존하게 된다. 이때 Fermi level이 conduction band edge 또는 valence band edge로 부터 forbidden band gap 내부로 $2kT$ 이상 떨어져 있는 nondegenerate semiconductor의 경우와 Fermi level이 conduction band 또는 valence band 내부로 $2kT$ 이상 올라가 있는 degenerate semiconductor의 경우에 Seebeck coefficient는 다음과 같이 표시된다.⁹⁾

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} [\eta - (\lambda + 5/2)] : \text{nondegenerate material} \quad (3-2)$$

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[\frac{\pi^2 (\lambda + 3/2)}{3\eta} \right] : \text{degenerate material} \quad (3-3)$$

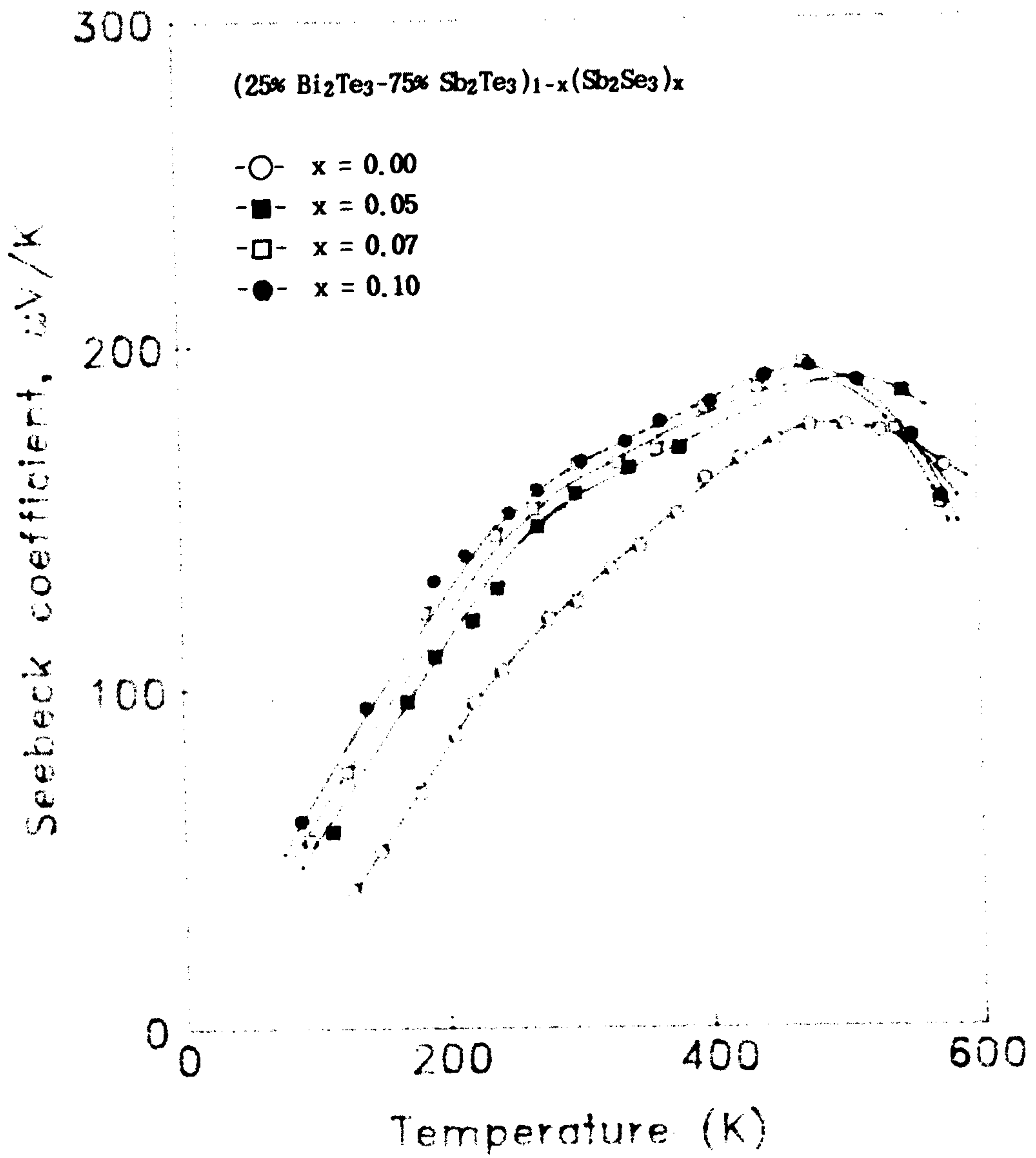


Fig. 4-24 Temperature variation of Seebeck coefficient of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)_{1-x}(Sb₂Se₃)_x alloys.

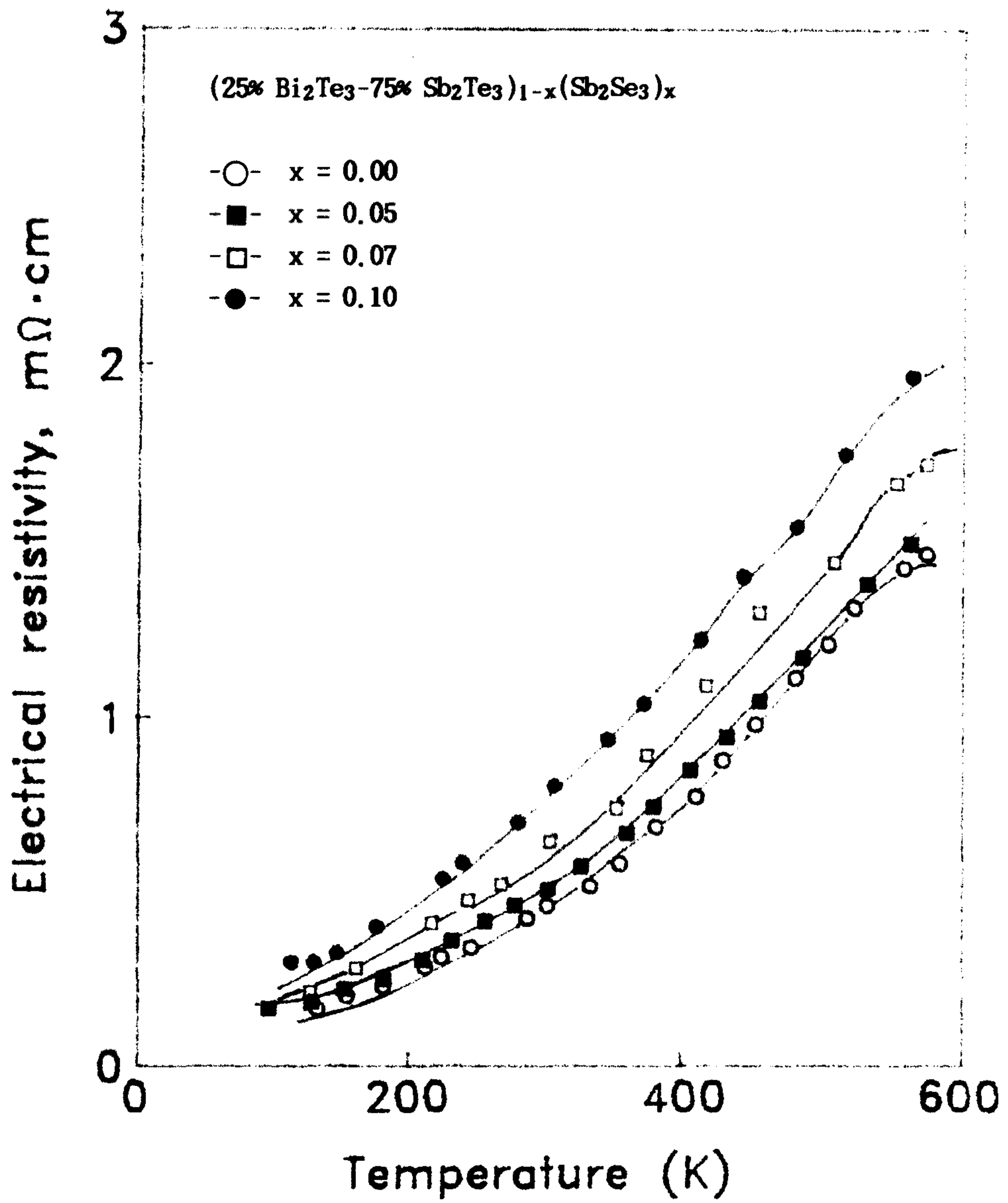


Fig. 4-25 Temperature variation of electrical resistivity of $(25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3 - 75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ alloys.

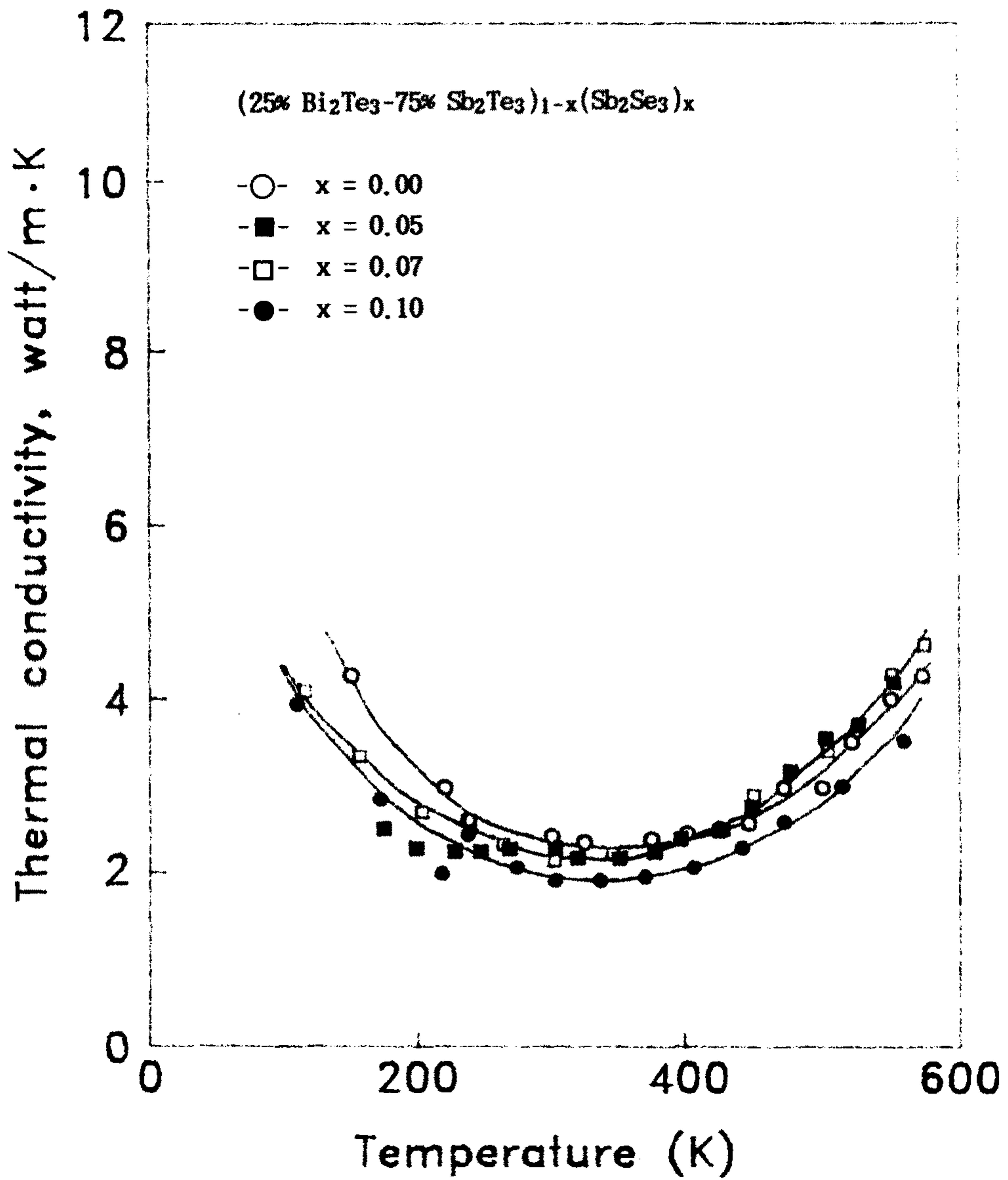


Fig. 4-26 Temperature variation of thermal conductivity of $(25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3\text{-}75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ alloys.

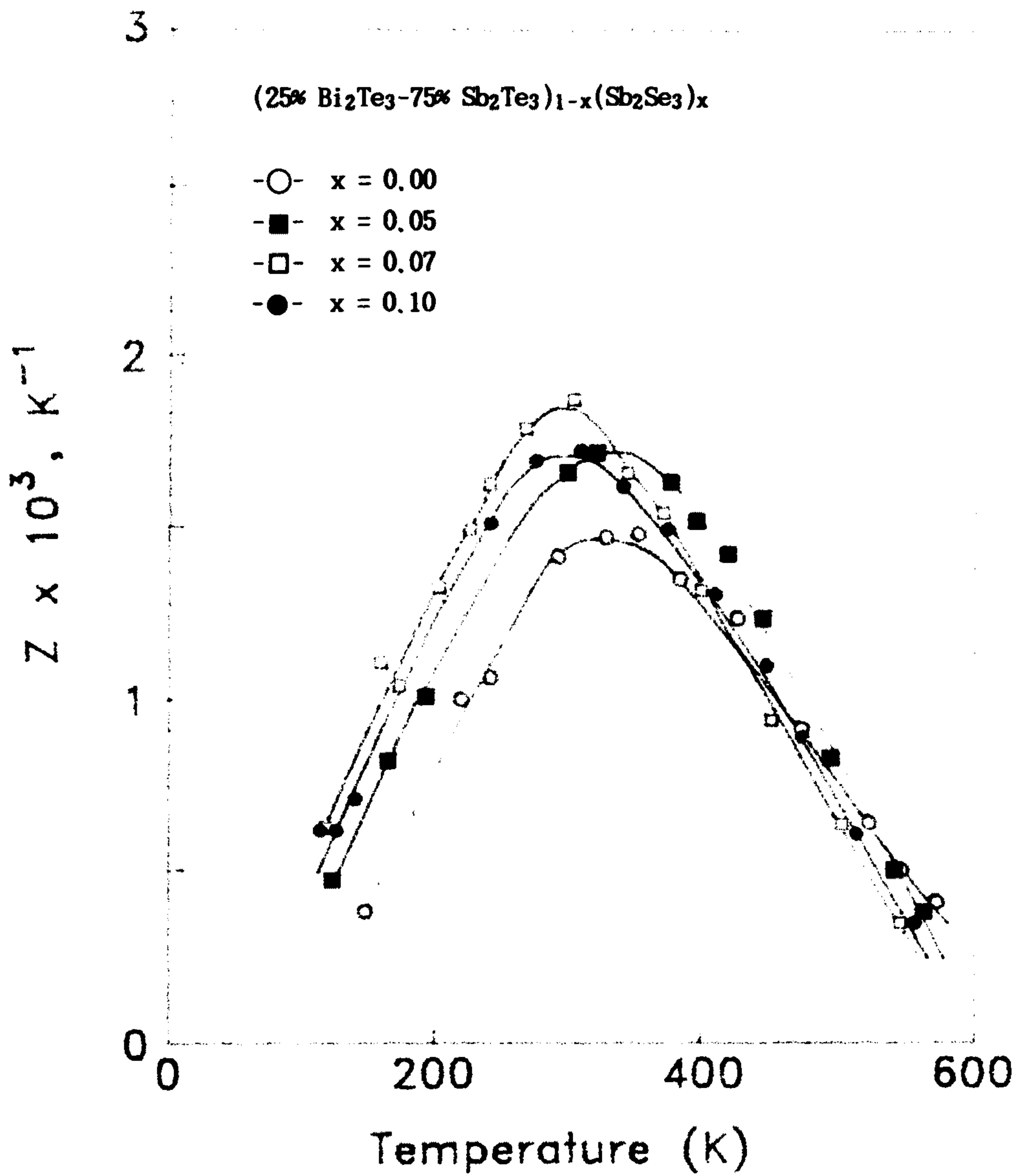


Fig. 4-27 Temperature variation of figure of merit of $(25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3\text{-}75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ alloys.

where, k_B : Boltzman's constant

$\eta = \epsilon_F/k_B \cdot T$: reduced Fermi energy

ϵ_F : Fermi energy

λ : scattering parameter

위의 관계식에서 볼수 있듯이 열전능은 reduced Fermi energy와 scattering parameter의 함수로 표시되는데 nondegenerate semiconductor의 경우에는 reduced Fermi energy가 증가할수록 열전능이 증가한다. 한편 Bi_2Te_3 의 forbidden energy band gap은 0.16 eV 이고 Sb_2Te_3 의 energy gap은 0 eV 이며 Sb_2Se_3 의 energy gap은 이들 보다 훨씬 큰 1.2 eV 이다. 따라서 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 2원계 합금에 Sb_2Se_3 를 고용화시키면 energy band gap이 점차 증가함을 예상할수 있으며 Fig. 4-24에서 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 열전능이 증가하는 것은 이러한 사실을 반증하는 결과이다.

한편 Sb_2Se_3 를 첨가한 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 고용체 합금의 전기비저항은 측정온도 범위에서 온도의 증가에 따라 계속 증가하며, Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 전기비저항은 순차적으로 증가하는데 이에 대해서는 뒤에 Hall coefficient 측정결과를 이용하여 자세히 고찰하고자 한다. 또한 열전도도는 저온영역에서 온도의 증가에 따라 감소하다가 약 350 K 에서 최소치를 보인 후 점차 증가하며, Sb_2Se_3 의 농도가 증가할수록 열전도도의 최소치는 점차 감소하는 경향을 보인다. 이와 같이 Sb_2Se_3 가 첨가됨에 따라 열전도도가 감소하는 것은 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 는 모두 rhombohedral structure 이나 Sb_2Se_3 는 orthorhombic structure로 Sb_2Se_3 의 고용한도내에서 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 의 전율고용체를 형성하는 경우에 crystal structure와 평균 원자질량의 차이로 random mass fluctuation과 lattice strain에 의한 phonon scattering을 증대시켜 lattice thermal conductivity가 감소하기

때문으로 사료된다. 이상의 측정결과로부터 $\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ 로 정의되는 성능지수는 Fig. 4-27에 도시한 바와 같다. 성능지수는 전반적으로 온도가 상승함에 따라 증가하다가 300 ~ 350K 사이에서 최대치를 나타낸 후 감소하며, 이때 성능지수에 최대치가 나타나는 온도는 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 저온측으로 이동한다. 저온영역에서 성능지수가 작은 값을 갖는 것은 전기전도도가 작은 반면에 lattice thermal conductivity의 기여에 의해 열전도도가 증가되기 때문이며, 고온영역에서는 열전능과 전기전도도의 감소로 열전특성이 저하된다. Fig. 4-27에 의하면 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 고용체 합금에서의 성능지수는 Sb_2Se_3 의 첨가량이 7 mol % 일때 최대값을 나타내며 Sb_2Se_3 의 첨가량이 7 mol % 이상인 경우에는 열전능의 증가와 열전도도의 감소에도 불구하고 전기비저항의 증가로 인해 성능지수가 감소함을 볼수 있다.

3-2. Sb_2Se_3 첨가량의 최적치

이상에서의 실험결과에 의하면 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 2원계에 Sb_2Se_3 를 합금화함으로써 energy band gap을 크게 하여 열전능을 증가시킬수 있고 또한 phonon scattering의 증가에 의해 lattice thermal conductivity를 감소시킬수 있음을 밝힌 바 있으나 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 합금에 Sb_2Se_3 의 첨가만에 의해서는 성능지수가 $1.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 에 불과하여 실용적인 재료로는 사용이 곤란하며 적당한 donor dopant의 첨가로 carrier의 농도를 조절할 필요가 있다. 따라서 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합금에 Te를 2 wt.% excess로 첨가하고 Sb_2Se_3 의 첨가량에 따른 열전특성의 변화로부터 Sb_2Se_3 첨가량의 최적치를 고찰하고자 한다.

Te를 2 wt.% excess로 첨가한 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합

금에서 온도에 따른 열전 parameter의 변화는 Fig. 4-28 ~ Fig. 4-31에 도시한 바와 같다. Te를 doping하지 않은 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 3원계 합금에서와 마찬가지로 열전능은 온도가 증가함에 따라 증가하여 최대치를 이룬 후 감소하며 전반적으로 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 열전능에 최대치가 나타나는 온도는 저온측으로 이동하고 열전능의 최대치는 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 증가한다. 이때 Te를 doping 함으로써 동일한 Sb_2Se_3 첨가량에 대해서 열전능은 약 10 ~ 15% 정도 증가하였다. 한편 Sb_2Se_3 의 첨가량에 따른 전기비저항과 열전도도의 변화 양상은 Te를 doping 하지 않은 경우와 유사하나 Te를 doping 함으로써 전기비저항은 증가하는 반면에 열전도도는 감소하였다. Fig. 4-31은 열전능, 전기비저항 및 열전도도로 부터 계산된 성능지수를 도시한 것인데 성능지수는 전반적으로 약 300K 에서 최대치를 나타낸다. 이때 성능지수의 최대값은 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 증가하여 Sb_2Se_3 의 첨가량이 5 mol % 일때 $2.35 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 의 최대값을 나타내며 Sb_2Se_3 의 첨가량이 5 mol % 이상인 경우에는 오히려 성능지수의 최대값이 감소한다.

한편 Van der Pauw 법에 의해 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합금에 대해서 온도에 따른 Hall coefficient (R_H)를 측정하고, 이로 부터 carrier 농도를 계산하여 온도에 따른 carrier 농도의 변화를 Fig. 4-32에 도시하였다. 이에서 보는 바와 같이 상온 이하의 온도영역에서는 carrier 농도가 거의 일정하여 이 온도범위에서는 carrier가 포화되어 있음을 알수 있으며 carrier의 포화농도는 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가할수록 감소한다. 한편 이들 합금에 대해서 측정한 Hall mobility ($\mu_H = R_H \cdot \sigma$)는 Fig. 4-33에 도시한 바와 같다. Carrier가 포화되어 있는 저온영역, 즉 Hall coefficient (R_H)가 일정한 값을 갖는 구간에서는 μ_H 가 hole mobility (μ_h)와 거의 같은 값을 갖는다고 볼수 있는데

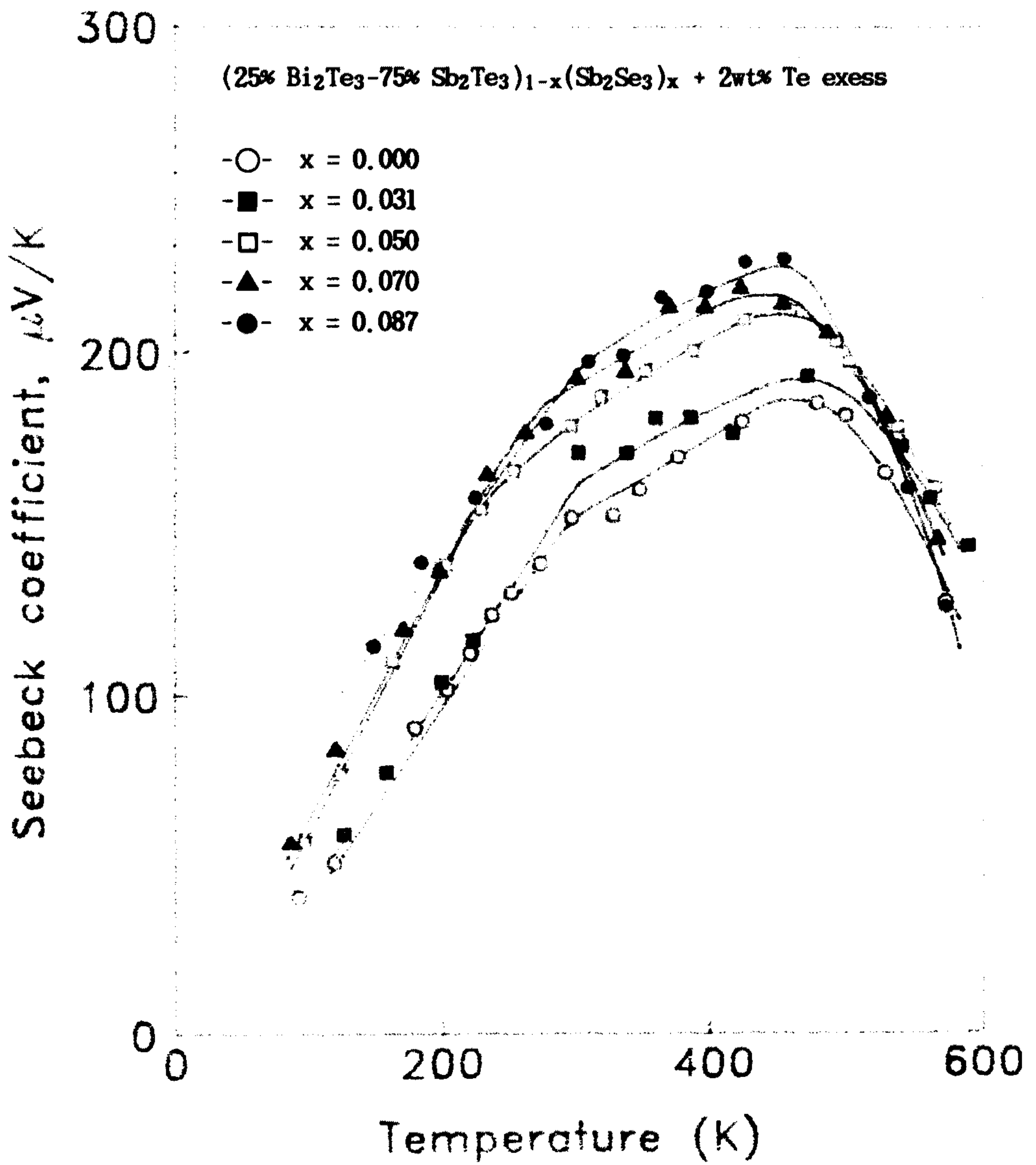


Fig. 4-28 Temperature variation of Seebeck coefficient of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)_{1-x}(Sb₂Se₃)_x alloys with 2wt% Te excess.

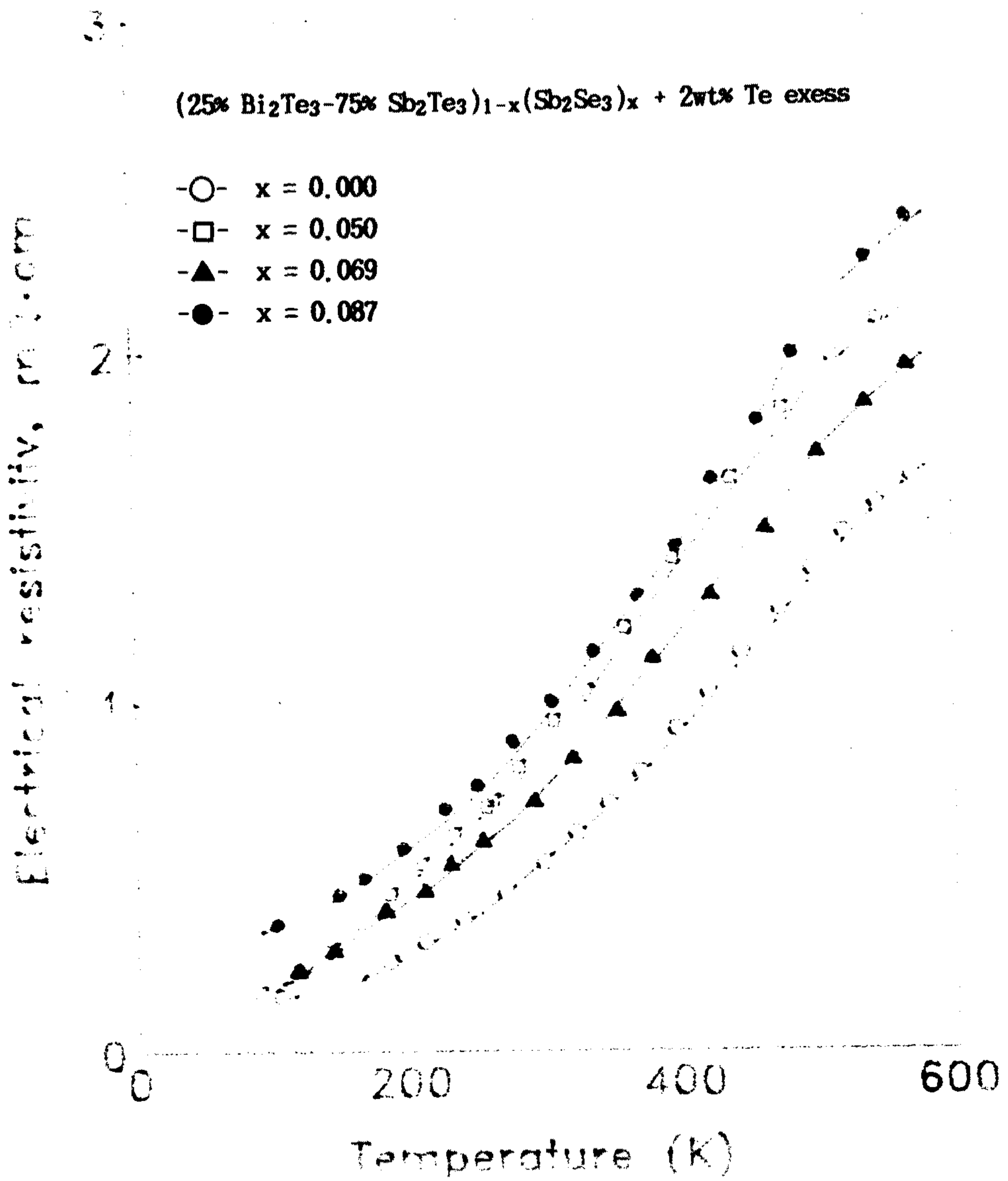


Fig. 4-29 Temperature variation of electrical resistivity of $(25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3 - 75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ alloys with 2wt% Te excess.

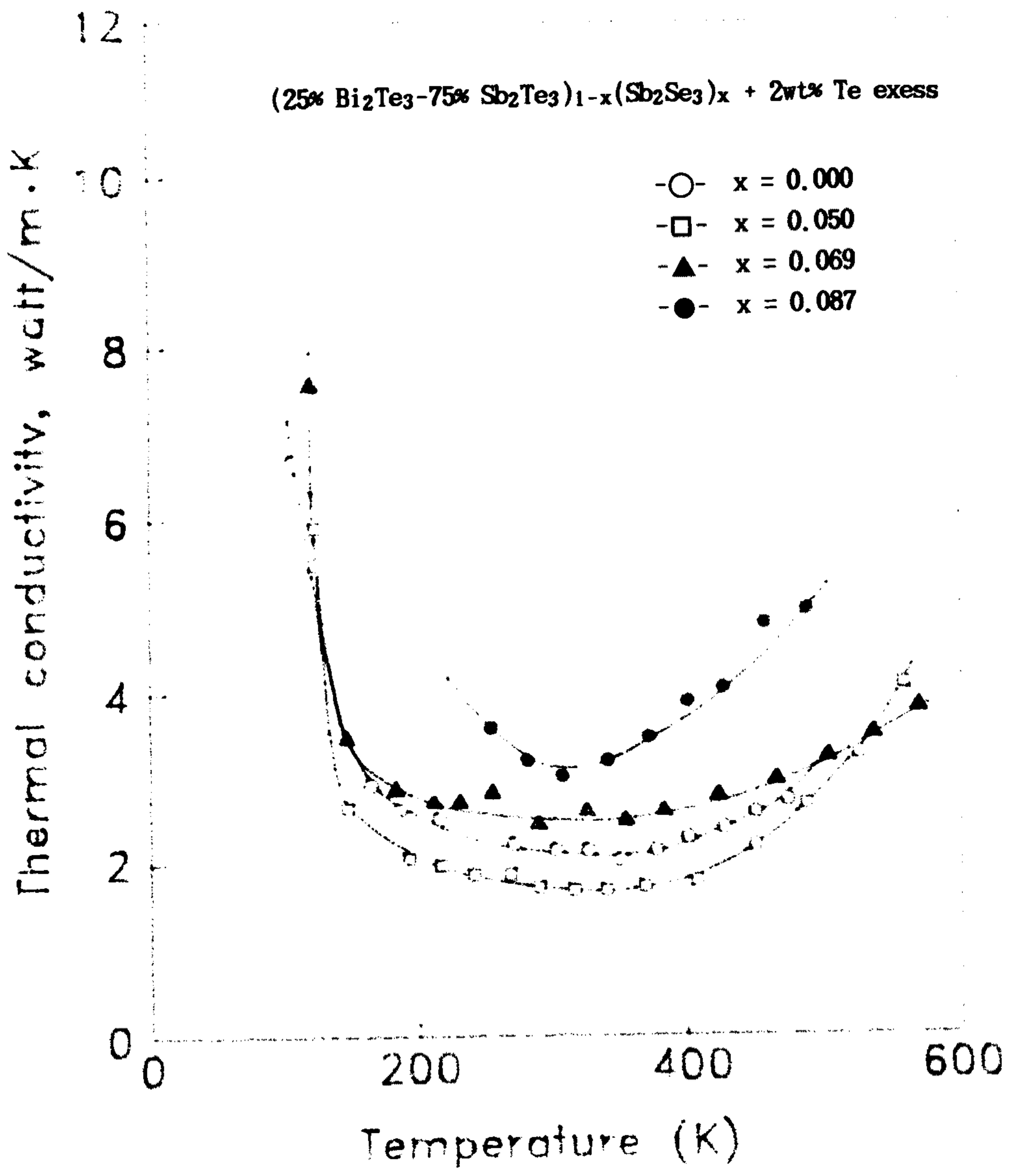


Fig. 4-30 Temperature variation of thermal conductivity of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)_{1-x}(Sb₂Se₃)_x alloys with 2wt% Te excess.

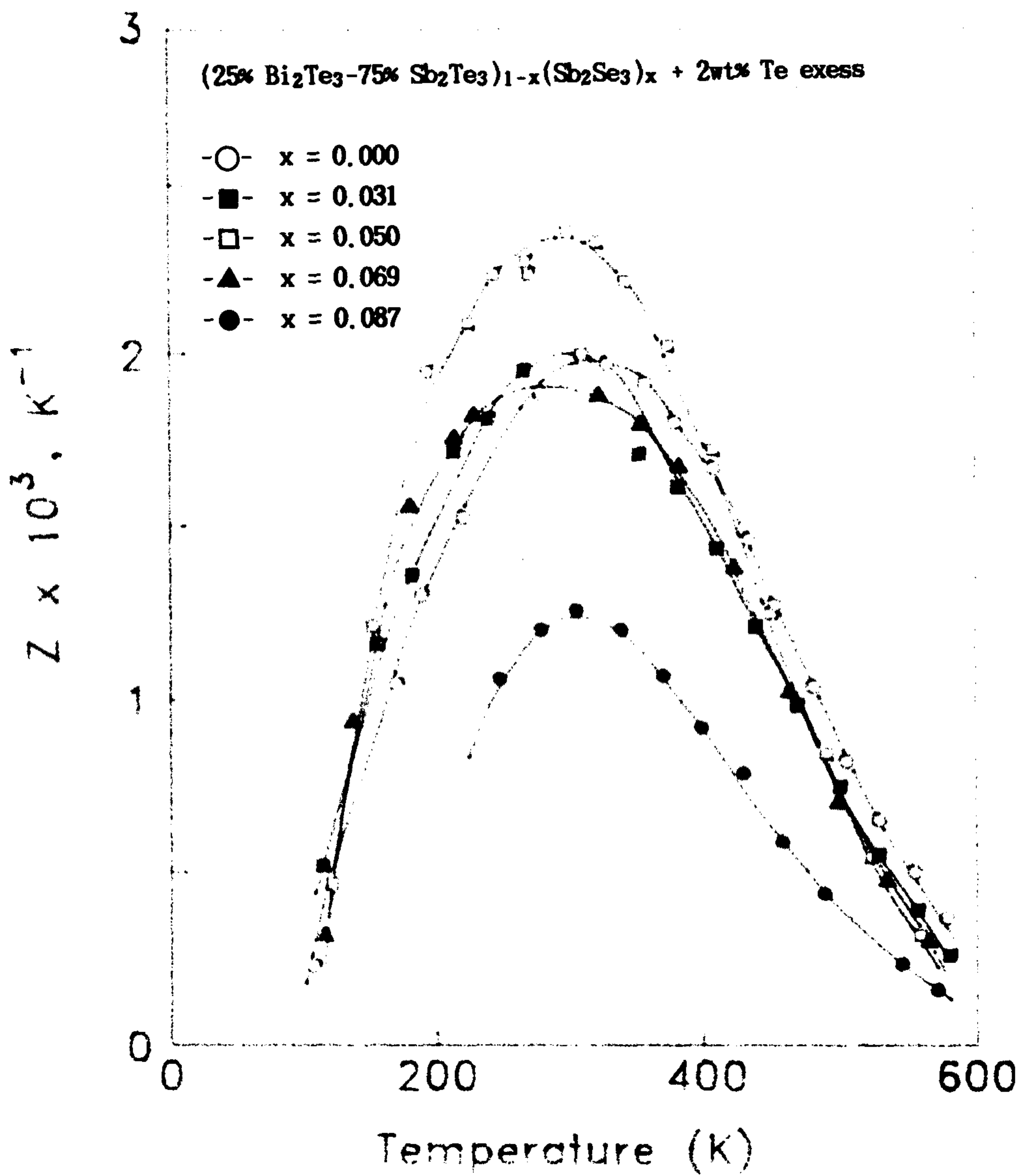


Fig. 4-31 Temperature variation of figure of merit of $(25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3 - 75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ alloys with 2wt% Te excess.

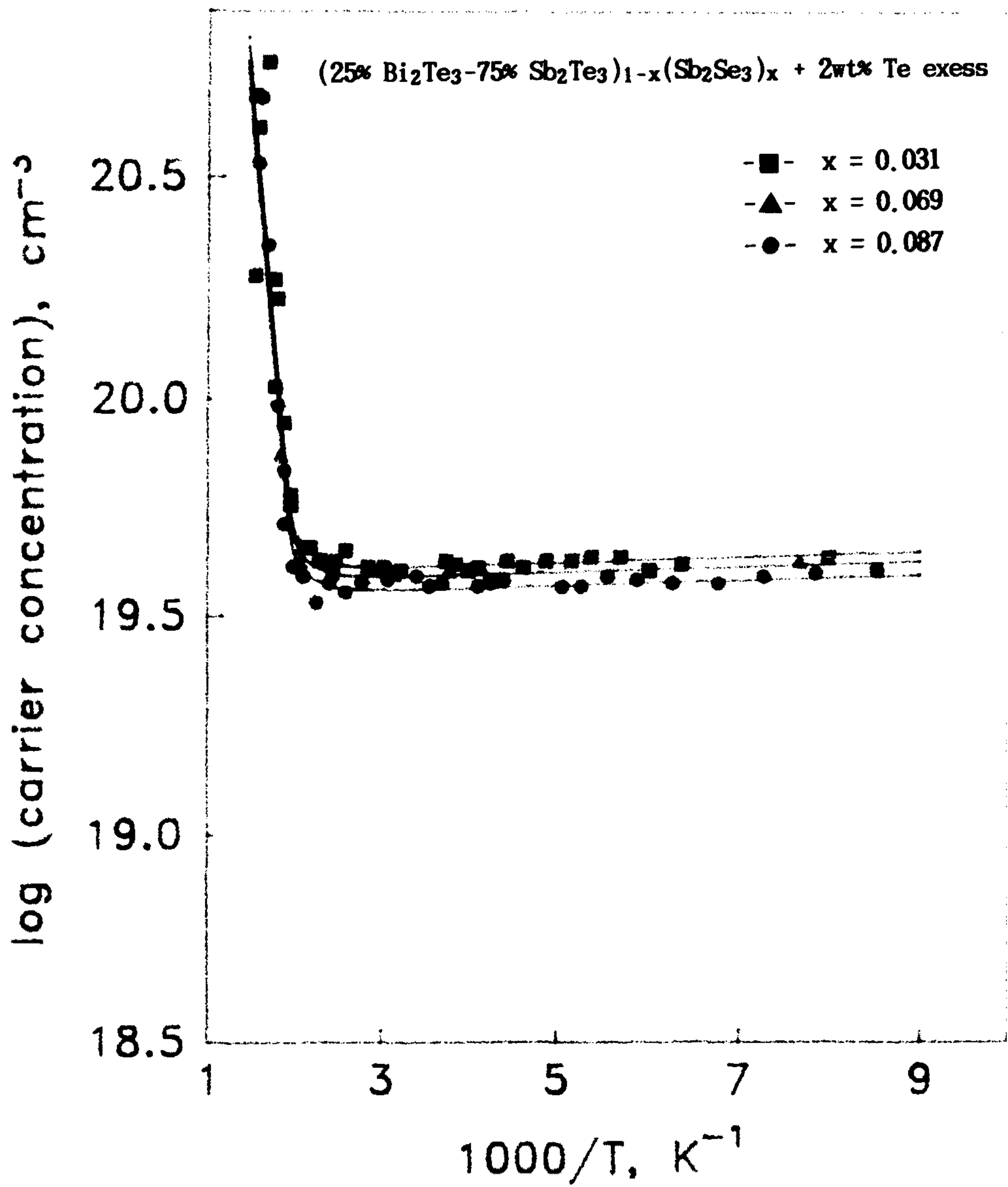


Fig. 4-32 Temperature variation of carrier concentration of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)_{1-x}(Sb₂Se₃)_x alloys with 2wt% Te excess.

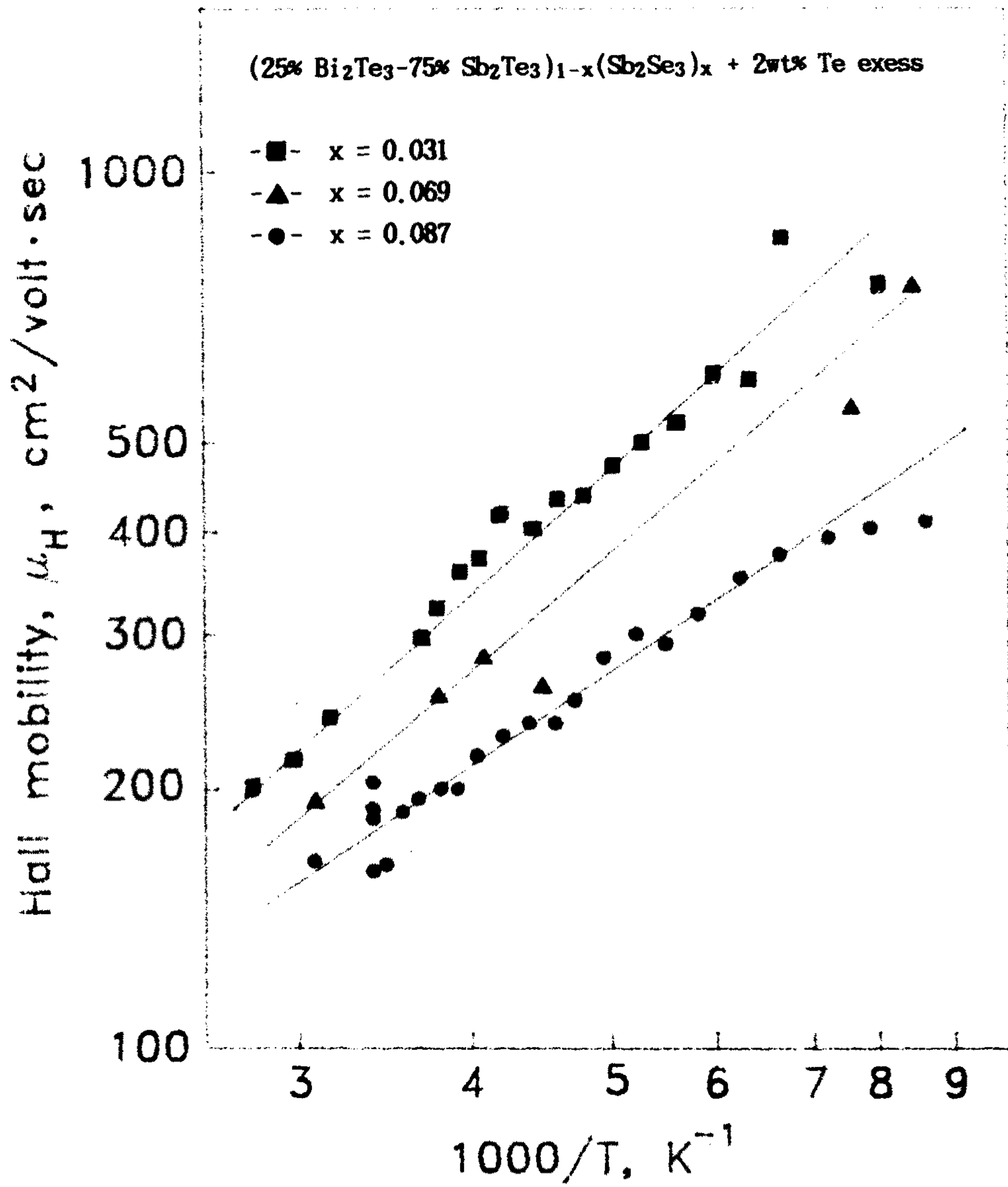


Fig. 4-33 Temperature variation of Hall mobility of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)_{1-x}(Sb₂Se₃)_x alloys with 2wt% Te excess.

donor dopant인 SbI_3 를 첨가한 경우에는 SbI_3 의 첨가량이 변화하여도 hole mobility는 변화하지 않은 반면에 Sb_2Se_3 를 합금화한 경우에는 동일한 온도에서 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 μ_h 가 점차적으로 감소함을 보여주고 있다. 따라서 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 합금에 Sb_2Se_3 를 첨가할 때 전기비저항이 증가하는 것은 Sb_2Se_3 의 첨가로 인해 carrier 농도가 감소하는 것보다 lattice distortion에 의해 hole mobility가 크게 감소하기 때문으로 판단된다.

$(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합금과 이에 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 시료의 경우에 300 K에서 Sb_2Se_3 의 첨가량에 따른 열전능, 전기비저항, 열전도도 및 성능지수의 변화는 Fig. 4-34에 도시한 바와 같다. Fig. 4-34에 의하면 열전능은 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는데 전조성범위에서 Te를 2 wt.% excess로 첨가함으로써 열전능이 10 ~ 15% 증가함을 볼수 있다. 또한 전기비저항도 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는데 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합금에 비해서 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 시료의 경우에 전기비저항이 증가하는 정도가 더욱 큼을 볼수 있다. 한편 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합금에서의 열전도도는 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 계속 감소하나 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 시료의 경우에는 Sb_2Se_3 의 첨가량이 약 5 mol% 일때 열전도도가 최소치를 보인후 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 열전도도가 급격히 증가함을 보여주고 있다. 따라서 Sb_2Se_3 의 첨가량이 7 mol% 이하인 경우에 300 K에서의 성능지수는 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합금보다 이에 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 합금의 경우가 보다 우수하며 이때 Sb_2Se_3 의 첨가량은 5 mol% 정도가 최적치임을 알수 있다.

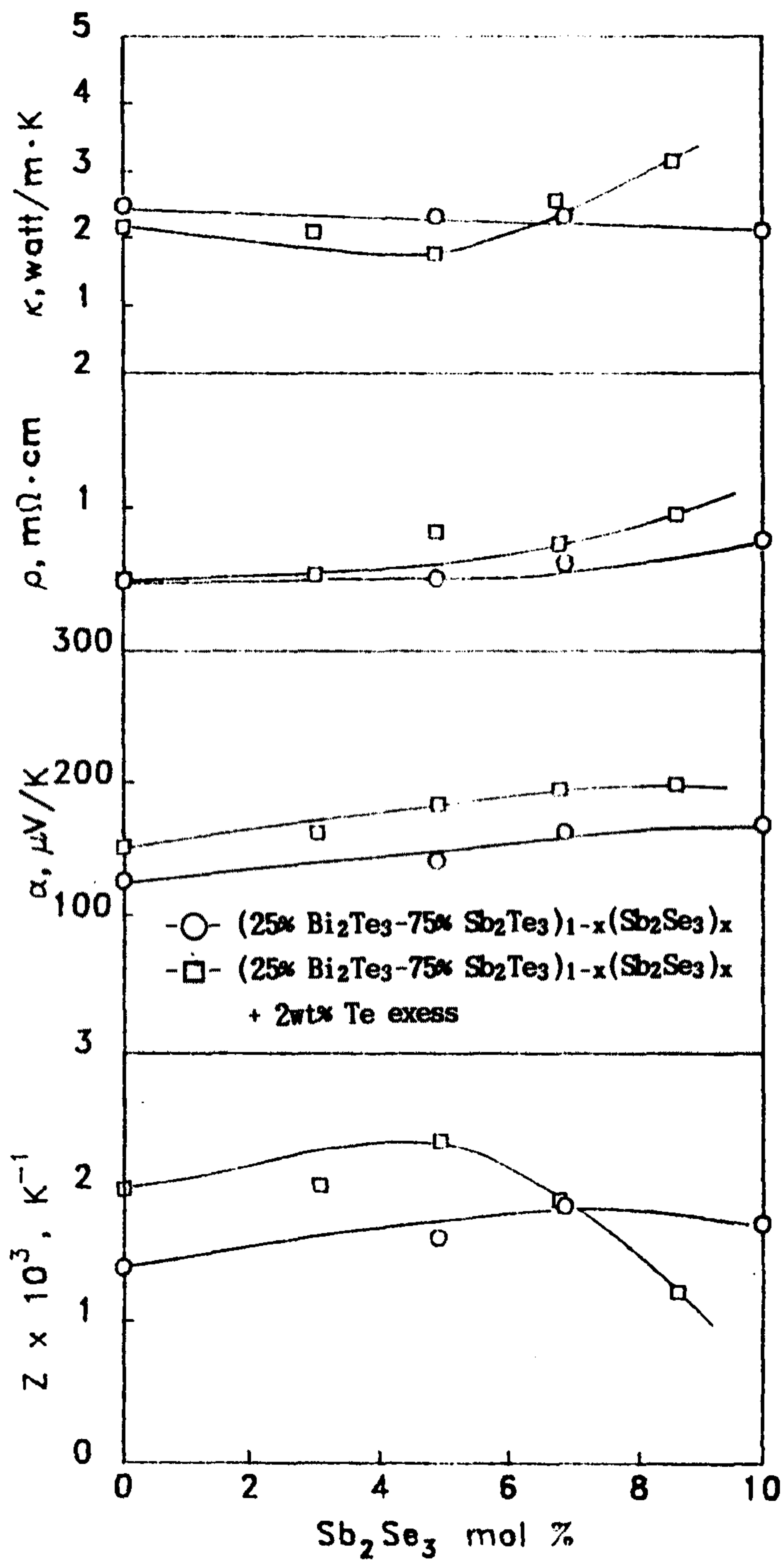


Fig. 4-34 Variation of thermoelectric parameters with the amount of Sb₂Se₃.

제 4 절 Tellurium 과잉 첨가량의 영향

앞에서 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x} (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 3원계 합금과 이에 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 합금의 열전특성을 비교해 보면 Sb_2Se_3 의 첨가량에 따른 전기비저항과 열전도도의 변화 양상은 Te를 doping한 경우와 doping 하지 않은 경우가 서로 유사하나 Te를 2 wt.% excess로 doping 함으로써 열전능이 약 10 ~ 15% 정도 증가하여 Sb_2Se_3 의 첨가량이 7 mol% 이하인 경우에 300 K에서의 성능지수는 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x} (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 합금보다 이에 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 합금의 경우가 보다 우수함을 밝힌바 있다. 따라서 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 2원계 합금과 이에 Sb_2Se_3 를 5 mol % 첨가한 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95} (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 3원계 합금에 Te를 과잉으로 첨가하여 Te의 과잉 첨가가 이들 합금의 열전특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

Tellurium을 과잉으로 첨가한 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 2원계 합금과 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95} (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 3원계 합금의 온도에 따른 열전 parameter의 변화를 각각 Fig. 4-35 ~ Fig. 4-38 및 Fig. 4-39 ~ Fig. 4-42에 도시하였으며 Fig. 4-43은 300 K에서 Te 과잉 첨가량에 따른 열전 parameter의 변화를 총괄적으로 도시한 것이다. 열전능의 최대치와 전기비저항은 Te의 과잉 첨가량이 증가할수록 증가하며 열전능에 최대치가 나타나는 온도는 Te의 과잉 첨가량이 증가할수록 저온측으로 이동하여 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 2원계 합금과 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95} (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 3원계 합금에 Te를 과잉으로 첨가함으로써 carrier 농도가 점차 감소함을 예상할 수 있다. 300 K에서의 열전능은 Te의 과잉 첨가량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는데 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 2원계 합금에 비해 $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95} (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 3원계 합금의 열전능이 전반적으로 큰 값을 갖는다. 또한 300 K에서의 전

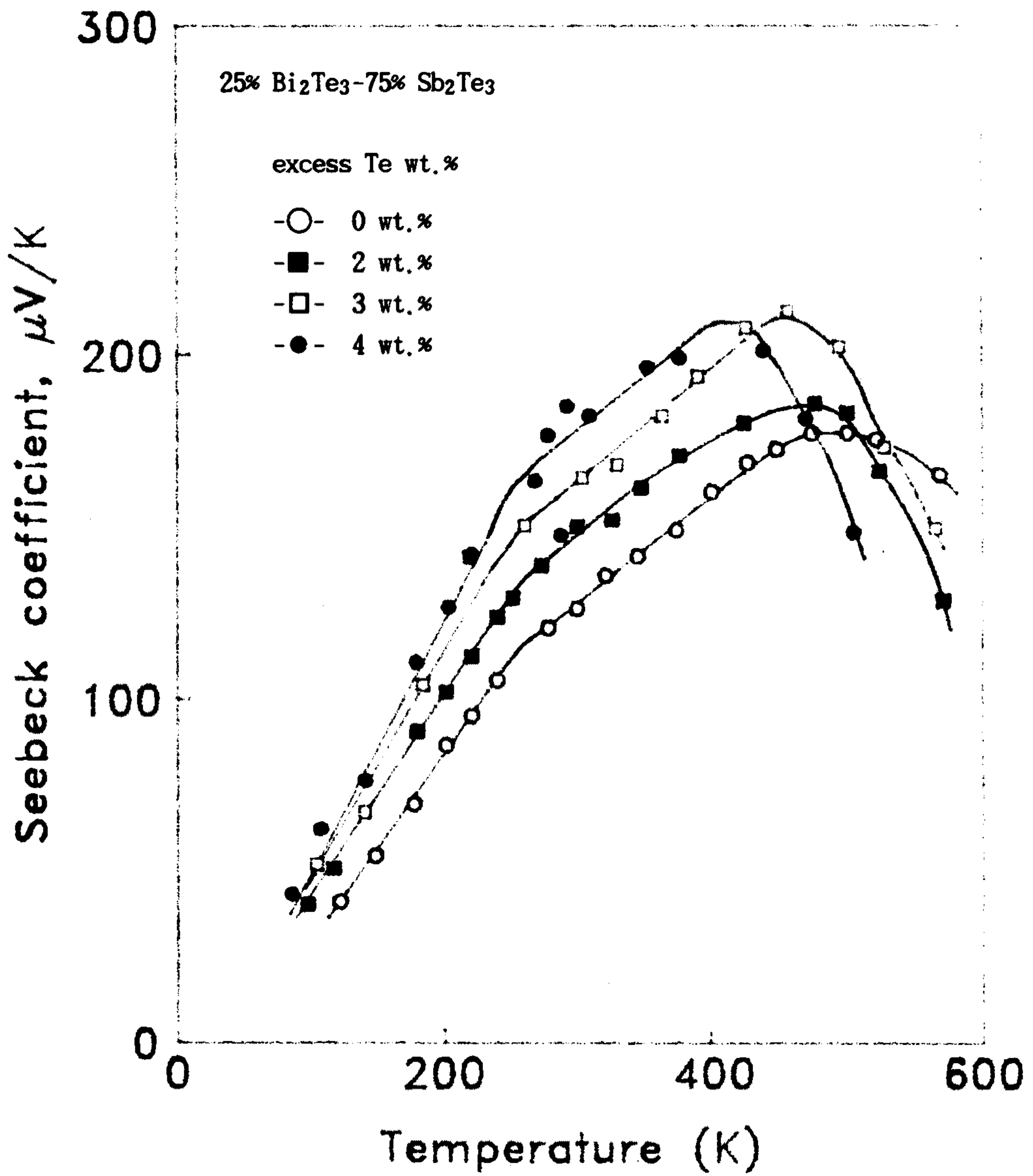


Fig. 4-35 Temperature variation of Seebeck coefficient of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys with excess Te contents.

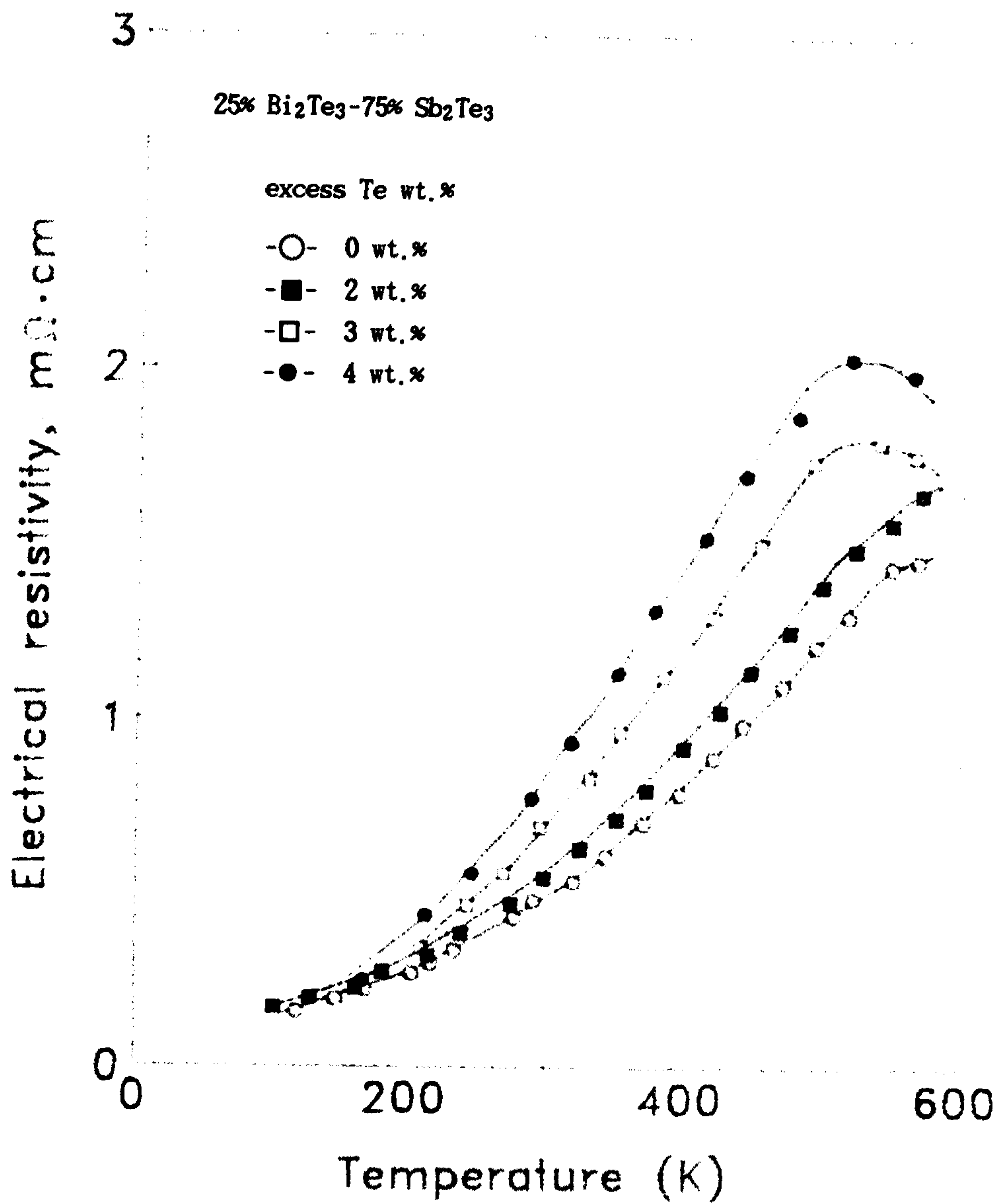


Fig. 4-36 Temperature variation of electrical conductivity of 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 alloys with excess Te contents.

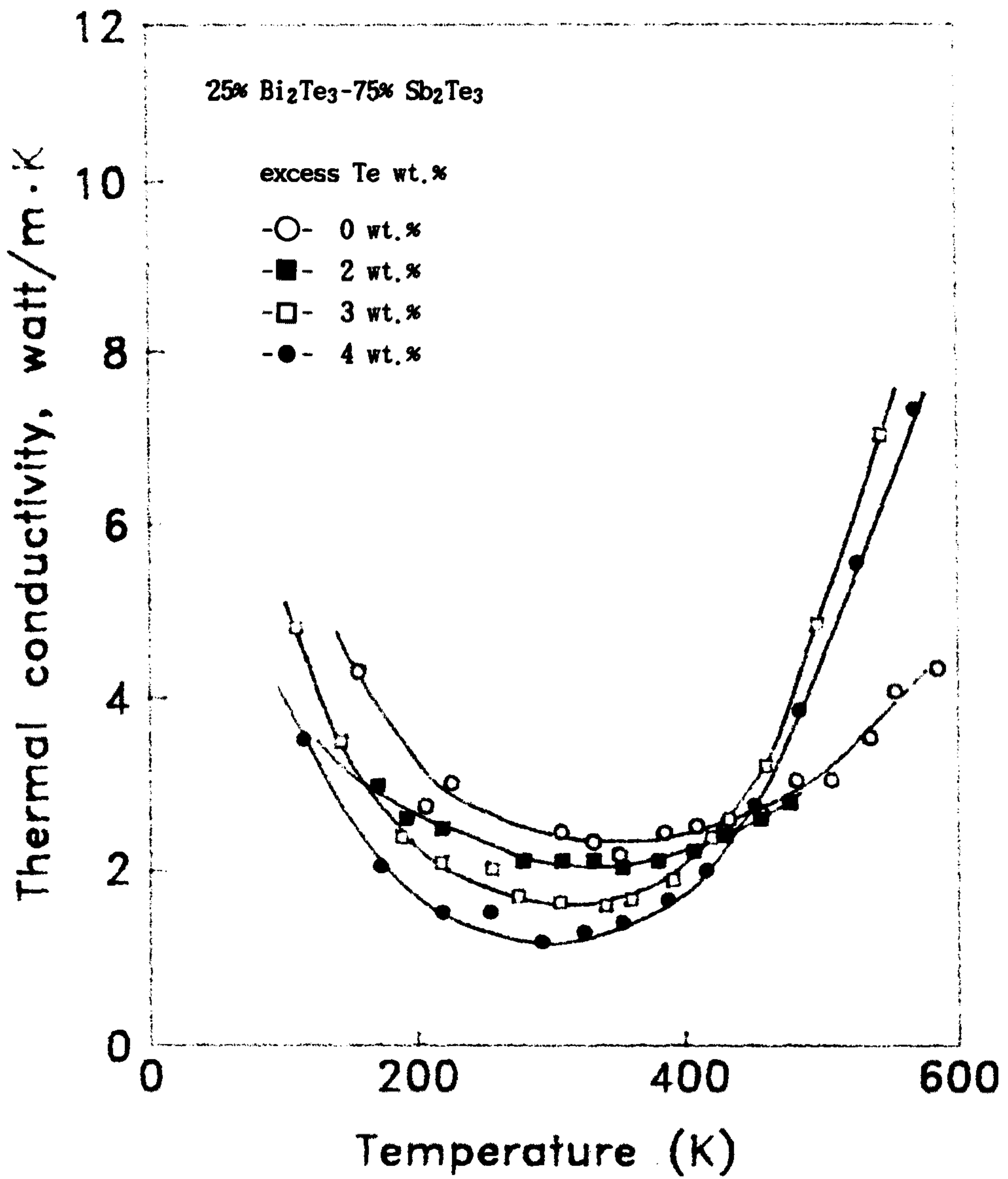


Fig. 4-37 Temperature variation of thermal conductivity of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys with excess Te contents.

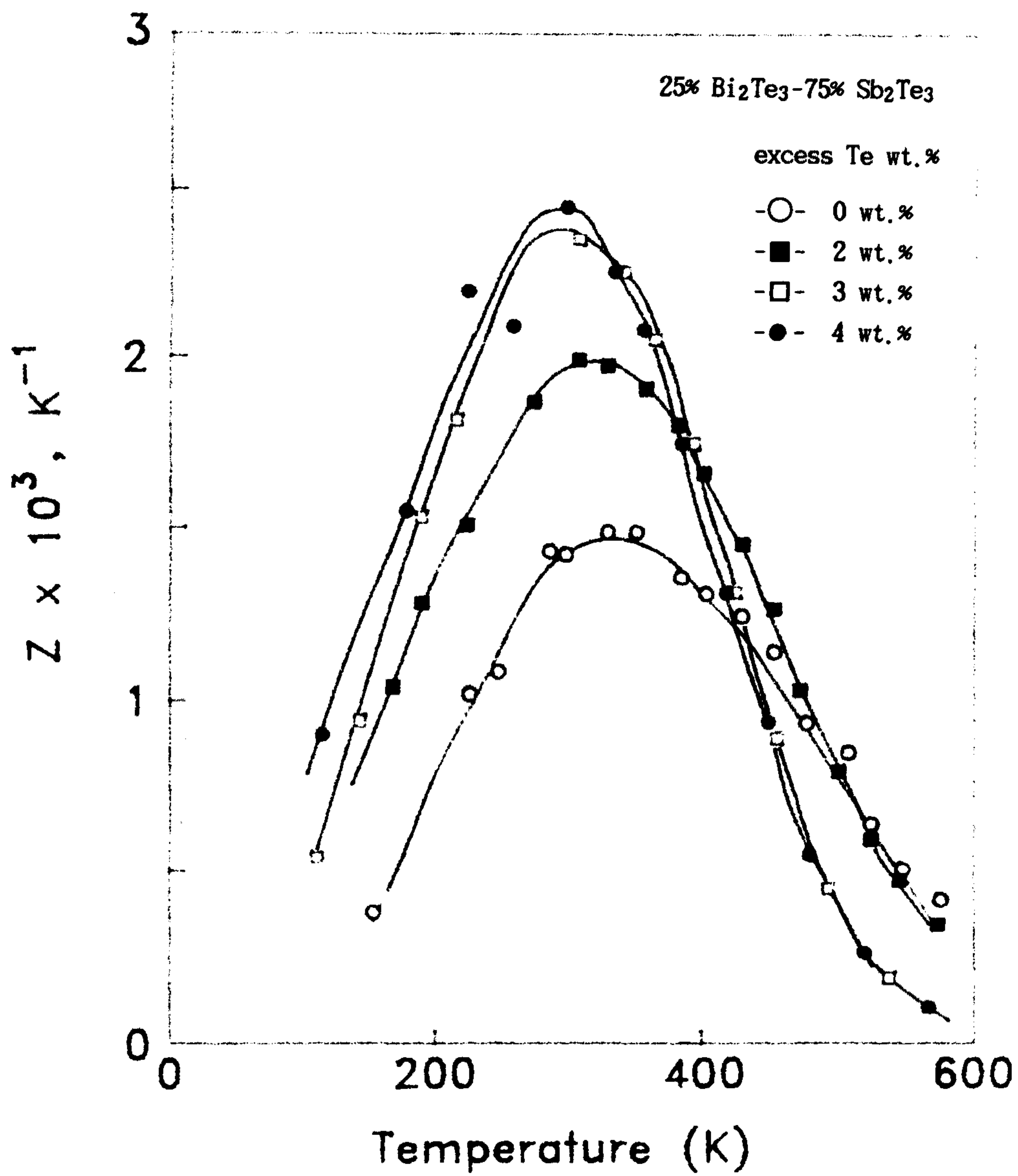


Fig. 4-38 Temperature variation of figure of merit of 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ alloys with excess Te content.

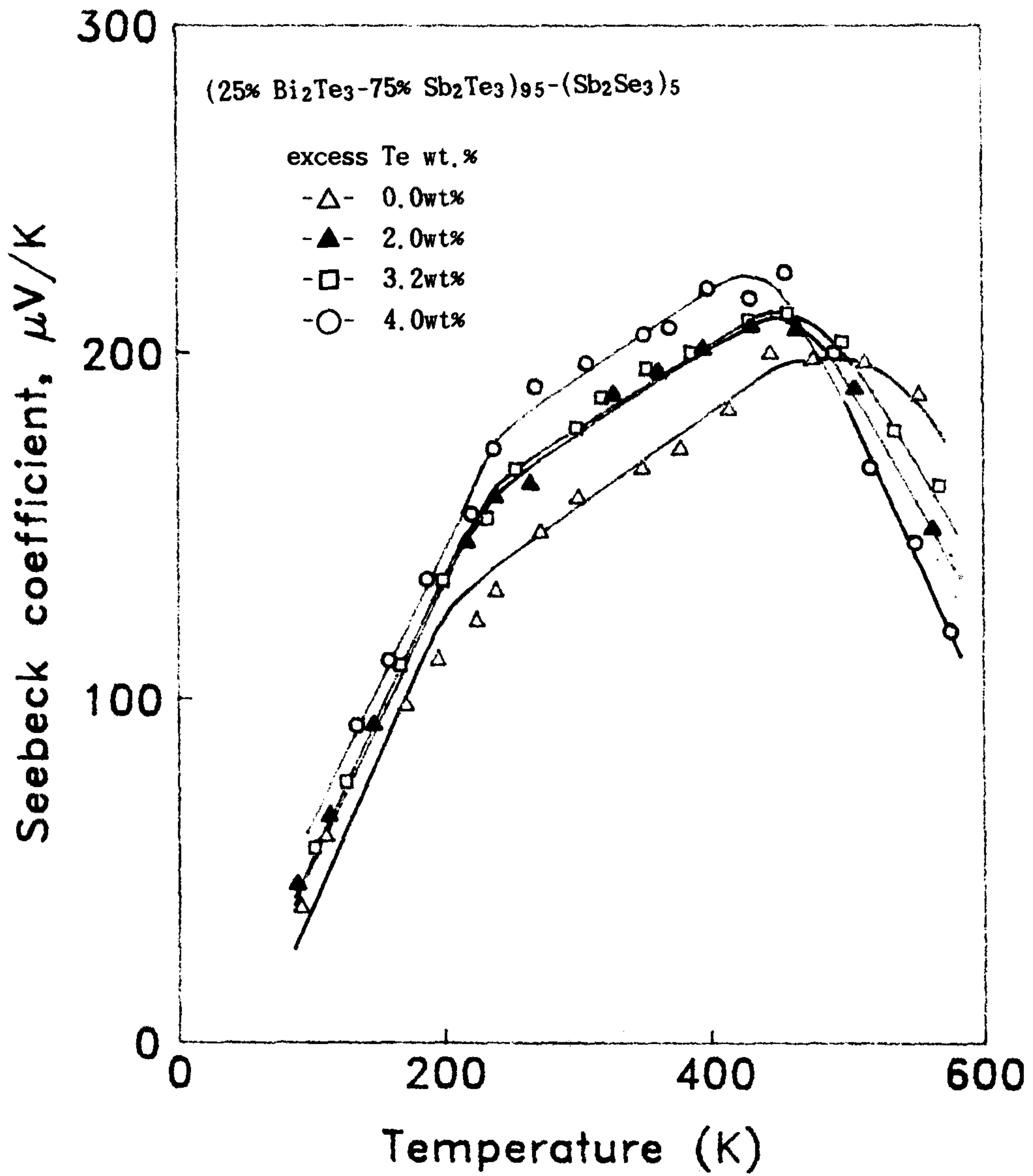


Fig. 4-39 Temperature variation of Seebeck coefficient of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)₉₅-(Sb₂Se₃)₅ with Te excess.

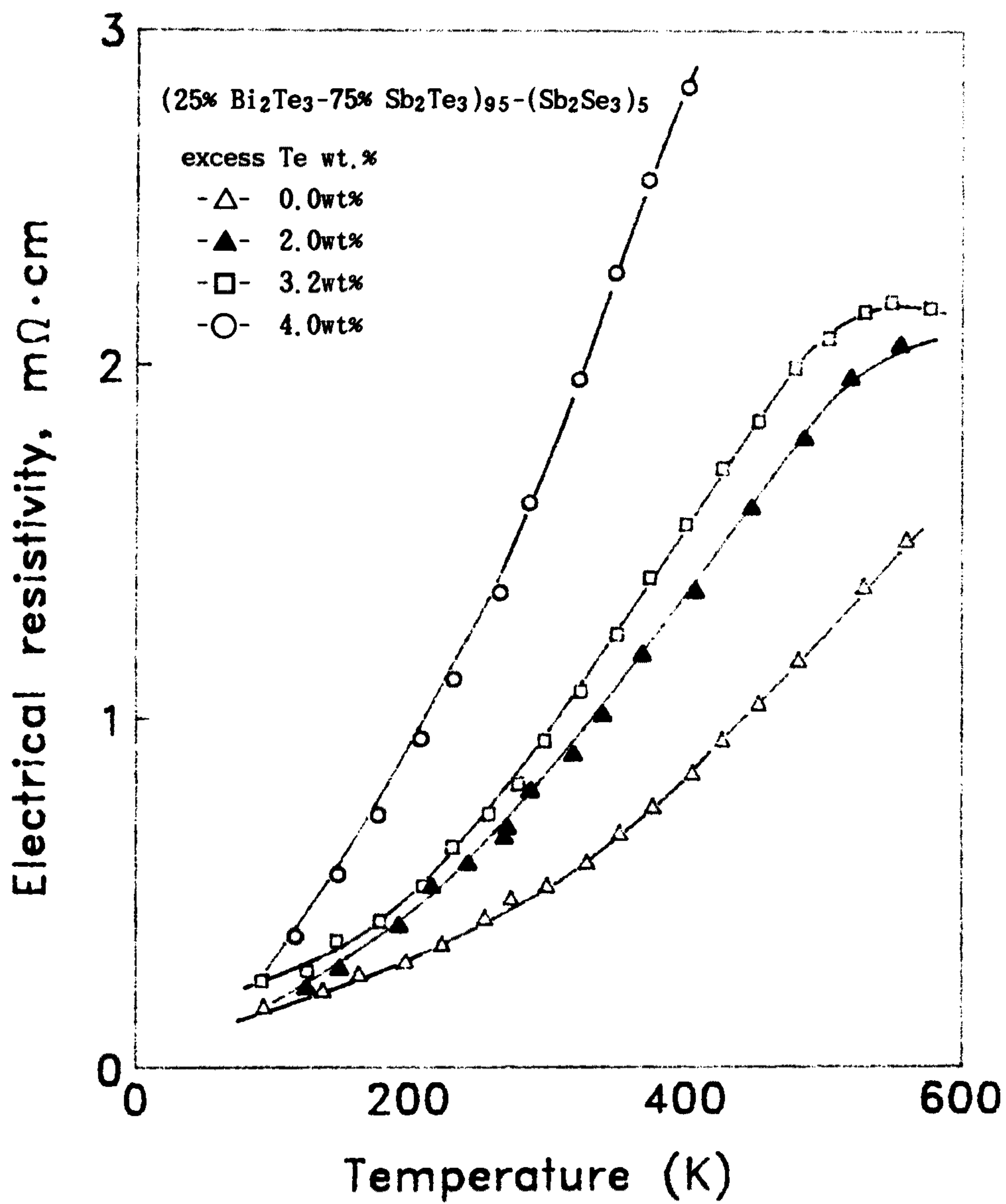


Fig. 4-40 Temperature variation of electrical resistivity of $(25\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{ Sb}_2\text{Te}_3)_{95}-(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ with Te excess.

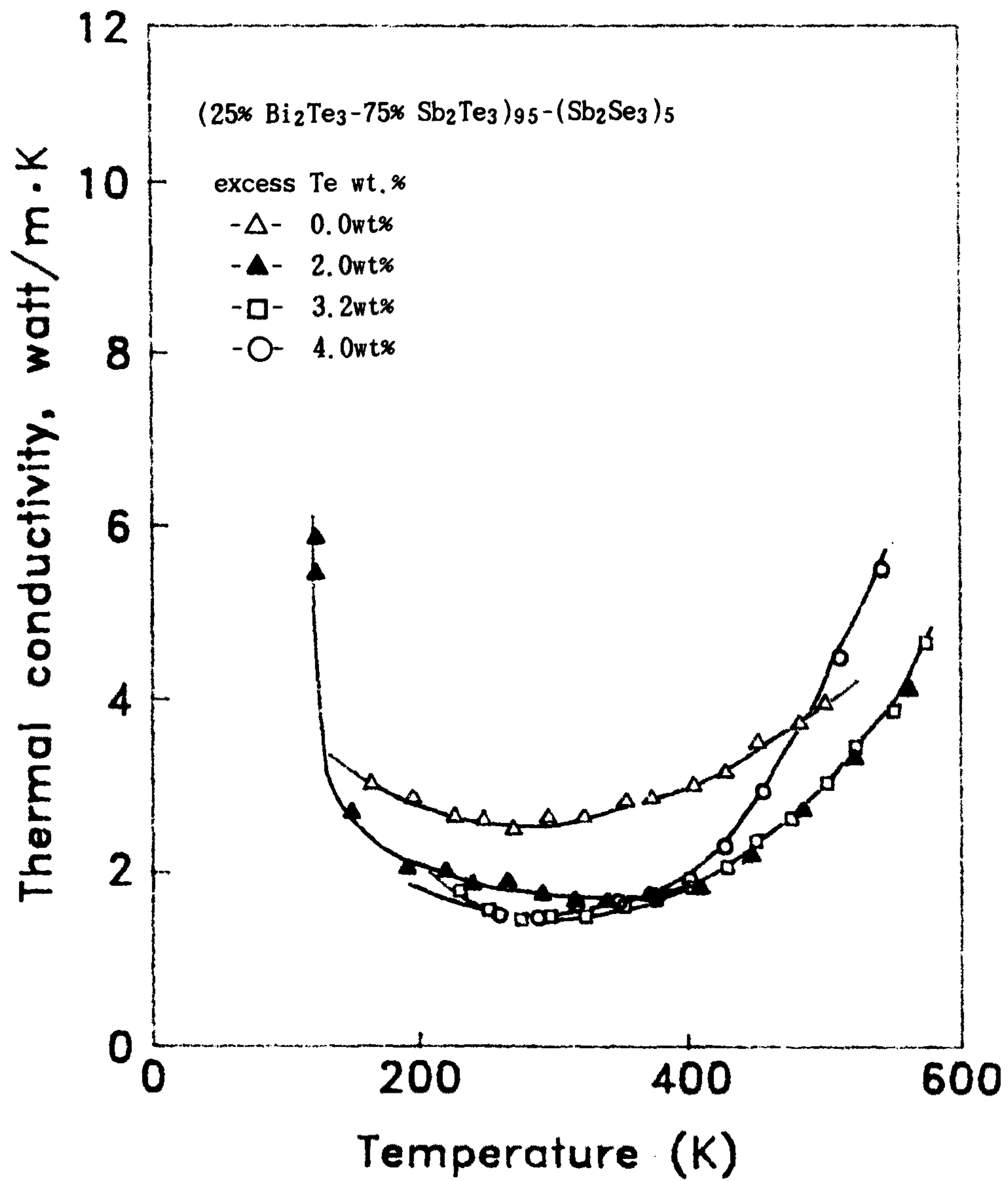


Fig. 4-41 Temperature variation of thermal conductivity of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)₉₅-(Sb₂Se₃)₅ with Te excess.

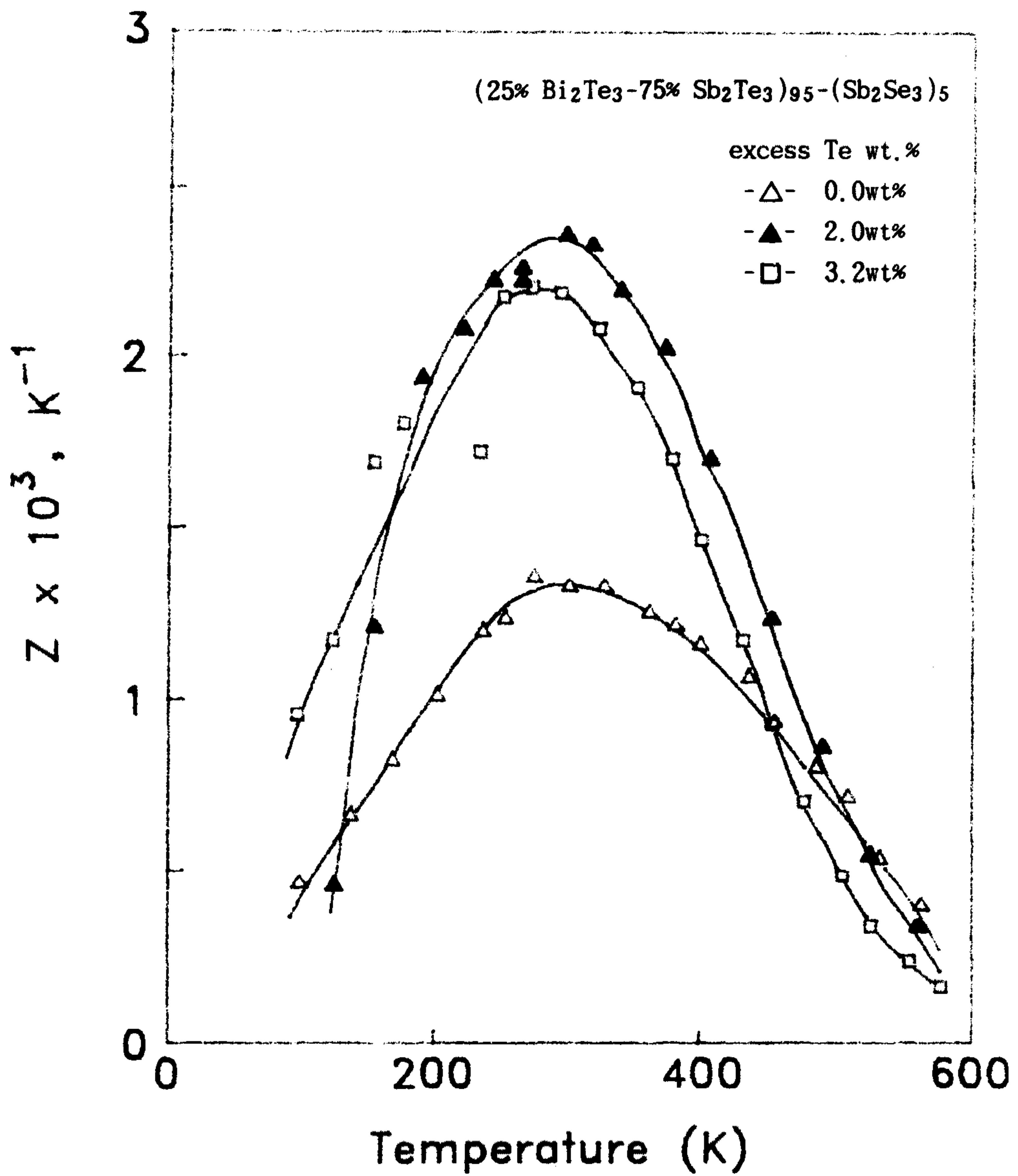


Fig. 4-42 Temperature variation of figure of merit of (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)₉₅-(Sb₂Se₃)₅ with Te excess.

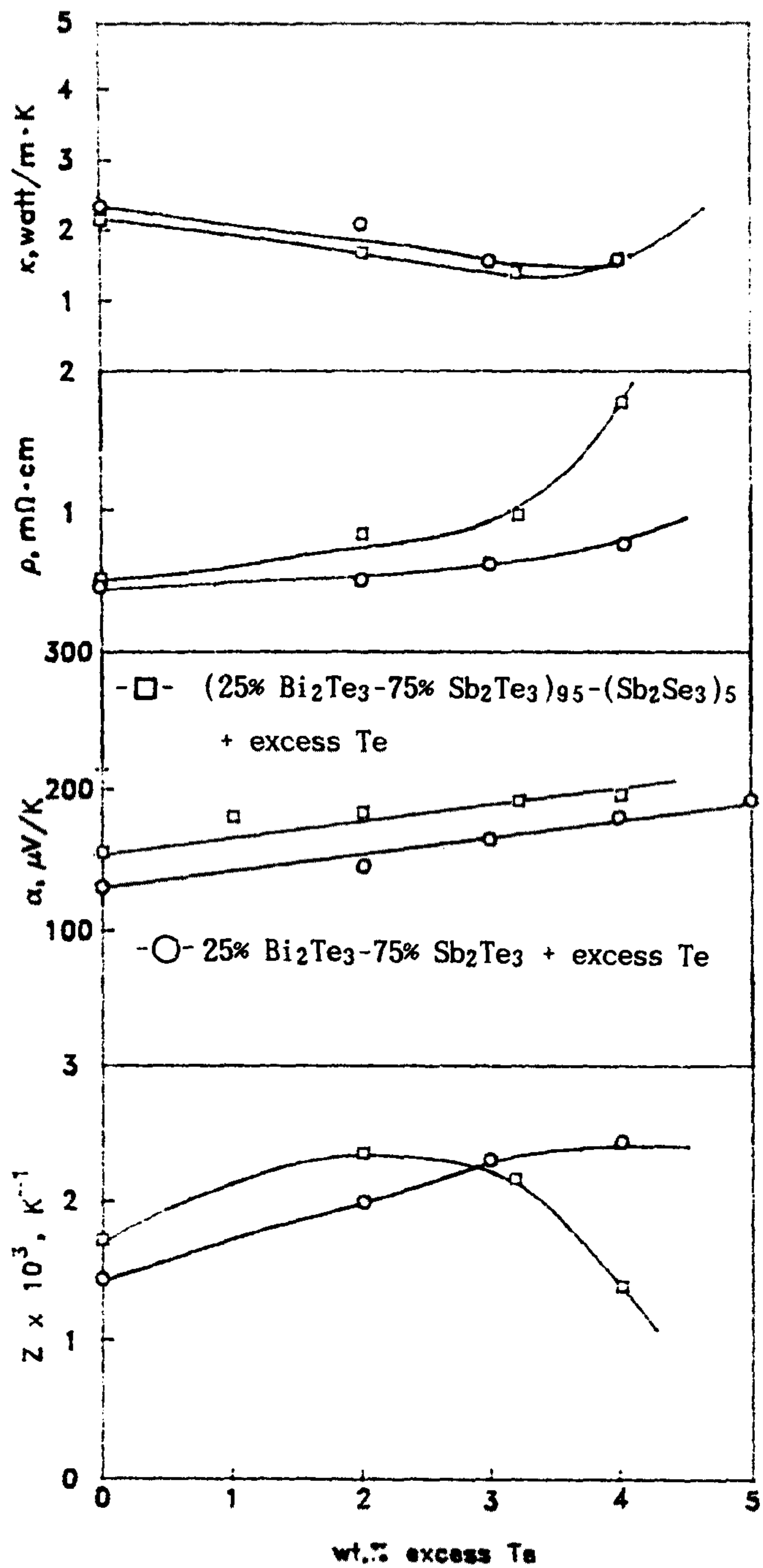


Fig. 4-43 Variation of thermoelectric parameters with the amount of excess Te.

기비저항도 Te의 과잉 첨가량이 증가함에 따라 증가하는데 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ 2원계 합금에 비해 (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)₉₅(Sb₂Se₃)₅ 3원계 합금의 전기비저항이 전반적으로 큰 값을 나타내며 (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)₉₅(Sb₂Se₃)₅ 3원계 합금의 경우에는 Te의 과잉 첨가량이 약 3.5 wt.% 이상일 때 300 K에서의 전기비저항이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 한편 300 K에서의 열전도도는 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ 2원계 합금에 비해 (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)₉₅(Sb₂Se₃)₅ 3원계 합금이 전반적으로 작은 값을 갖는데 Te의 과잉 첨가량이 증가할수록 열전도도는 거의 직선적으로 감소하여 Te의 과잉 첨가량이 약 3.5 wt.% 일때 최소치를 보인 후 점차 증가한다. 이상의 결과로부터 열전능, 전기비저항 및 열전도도로 부터 계산된 300 K에서의 성능지수는 Te를 2 wt.% excess로 첨가한 (25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃)₉₅(Sb₂Se₃)₅ 3원계 합금의 경우에 $2.36 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 를 나타내며, 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ 2원계 합금의 경우에는 Te를 4 wt.% excess로 첨가한 경우에 성능지수가 $2.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 에 이르러 본 연구에서 측정된 p형 열전 반도체 재료중에 최대값을 나타내었다. 따라서 p형 열전재료로서 성능지수가 $2.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 인 Te를 4 wt.% excess로 첨가한 25% Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ 합금을 사용하고, n형 열전재료로서 성능지수가 $2.50 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 인 CuBr을 0.03 wt% doping한 85% Bi₂Te₃-15% Bi₂Se₃ 합금을 사용하여 p-n junction을 형성하고 고온단의 온도를 300 K로 유지하는 경우에 최대온도차가 67°C인 열전 module의 제작이 가능하게 되었다.

제 5 장 결 론

최근 반도체나 전기광학기기의 소형화와 고성능화에 수반하여 국방냉각이나 항온제어용 소자로서 용도가 광범위하게 확대되고 있는 p형 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 고용체 합금의 열전특성과 제조법을 연구하여 다음의 결과를 얻었다.

1. Dopant를 첨가하지 않은 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 계 고용체합금에서 성능지수의 최대치는 Bi_2Te_3 가 rich한 영역에서는 나타나며 Sb_2Te_3 의 농도가 증가할수록 성능지수가 최대로 되는 온도는 고온측으로 이동한다. 한편 lattice thermal conductivity는 Sb_2Te_3 의 농도가 약 70% 일때 최소값을 나타낸다.
2. SbI_3 를 doping한 33.3% Bi_2Te_3 -66.7% Sb_2Te_3 , 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 및 15% Bi_2Te_3 -85% Sb_2Te_3 고용체합금의 경우에 300 K 에서의 성능지수는 carrier 농도가 약 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 일때 최대가 되며, Sb_2Te_3 농도가 증가할수록 성능지수는 carrier 포화농도가 큰 영역에서 최대치를 나타낸다. 또한 이들 합금에 SbI_3 를 doping 함으로써 donor concentration은 한개의 iodine ion에 대해서 0.50개/ cm^3 씩 증가한다.
3. Forbidden band gap energy는 Sb_2Se_3 농도가 증가할수록 증가하나 이때 Sb_2Se_3 의 첨가량이 증가함에 따라 lattice distortion에 의한 hole mobility의 감소로 전기비저항이 증가하여 최적의 Sb_2Se_3 첨가량은 5 mol % 정도이다.

4. $(25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 3원계 합금에서는 Te를 2 wt.% 과잉으로 첨가한 경우에 300K 에서의 성능지수가 $2.36 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이고, $25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 2원계 합금에서는 Te를 4 wt.% 과잉으로 첨가한 경우에 300K 에서의 성능지수가 $2.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 에 이른다. 따라서 n형 열전재료로서 성능지수가 $2.50 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 인 CuBr을 0.03 wt.% doping한 $85\% \text{Bi}_2\text{Te}_3-15\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$ 합금을 사용하여 p-n junction을 형성함으로써 최대온도차가 67°C 인 열전 module의 제작이 가능하게 되었다.

참 고 문 헌

- 1) J. Black, E.M. Conwell, L. Seigel and C.W. Spencer : J. Phys. Chem. Solids, 2(1957), 240.
- 2) P.C. Eklund and A.K. Mabatah : Rev. Sci. Instrum., 48(1977), 775.
- 3) T.C. Harman, J.H. Cahn and M.J. Logan : J. Appl. Phys., 30(1959), 1351.
- 4) L.J. van der Pauw : Philips Research Reports, 13(1958), 1.
- 5) L.R. Testardi, J.N. Jr. Bierly and F.J. Donahoe : J. Phys. Chem. Solids, 23(1962), 1209.
- 6) G.C. Jain and W.B. Berry : "Transport Properties of Solids and Solid State Energy Conversion", McGraw-Hill publishing Co., (1972), 37.
- 7) A. F. Ioffe : "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", Inforsearch Ltd., London, (1957).
- 8) J.R. Drabble and C.H.L. Goodman : J. Phys. Chem. Solids, 5(1958), 142.
- 9) H.J. Goldsmid : "Thermoelectric Refrigeration", Plenum Press, New York, (1964).