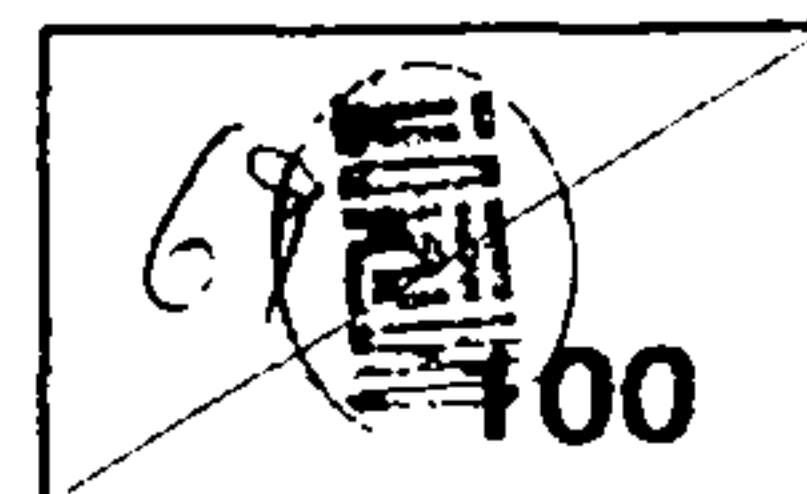


GOVP1199511049



# 전자냉각재료개발

Development of Thermoelectric Semiconductors

연구기관  
한국과학기술연구원

과학기술처

## 제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “전자냉각재료의 개발” 사업의 제 2 차년도 보고서로 제출  
합니다.

1993. 12.

연구 기관 : 한국 과학 기술 연구 원

연구 책임자 : 심 재 동(한국과학기술연구원 책임연구원)

조 영 환(한국과학기술연구원 선임연구원)

연구 원 : 현 도 빈(한국과학기술연구원 선임연구원)

변 지 영(한국과학기술연구원 연구원)

오 영 주(한국과학기술연구원 연구원)

하 헌 필(한국과학기술연구원 연구원)

협력 연구원 : 나 남 숙(한국과학기술연구원 위촉연구원)

여 백

# 요 약 문

## I. 연구 제목

전자냉각재료 개발

## II. 연구의 목적 및 중요성

열전재료란 재료의 양단간에 온도차를 주었을 때 전압이 발생하고 서로 다른 재료의 접합부 사이에 전류를 흘려 주었을 때 전류의 방향에 따라 냉각 또는 가열되는 열에너지와 전기에너지간의 에너지 직접변환기능을 갖는 재료로서, 본 연구에서는 상온근방에서 열전냉각 및 열전발전 소자에 이용할 수 있는 Bismuth계 열전재료의 특성향상과 양산가능한 제조기술 개발을 목적으로 하고 있다.

최근 반도체 소자부품의 집적화, 소형화 및 고성능화로 인하여 소자에서 발생한 열의 효과적인 방출이 문제되고 있는데 열전재료를 이용한 전자냉각은 작동부분이 없어 구조가 간단하고 소음과 진동이 없으며, 국부적으로 선택적인 냉각이 가능하고 정밀한 온도제어를 할 수 있는 여러 가지 장점이 있으므로 electronics 분야를 위시한 다방면에서 실용화가 확대되고 있고 새로운 용도개발도 활발히 추진되고 있다. 즉 냉각장치의 소형화등의 이점 때문에 최근의 전자 device 기술에 있어서의 문제점인 열의 발생에 의한 잡음의 생성과 성능의 저하를 막을 수 있으므로 최근 미국의 Intell사는 Pentium micro processor의 냉각용 device로 열전모듈의 사용을 신중히 고려하고 있

으며 또한 열전재료는 본질적으로 반도체에 의한 전기회로이므로 광통신용 laser diode, 적외선 sensor, power transistor, 촬상소자(CCD), GaAs FET, 전산기억소자등과의 정합성이 우수하다. 열전발전 분야는 여러 에너지를 사용할 수 있으므로 벽지전원이나 우주, 해양, 군사용 등의 소형독립전원장치와 산업폐열에 의한 열전발전기, 대체독립전원등에 사용되고 있다. 국내의 경우 전자산업등의 발전과 더불어 열전재료의 특성을 이용하는 분야가 확대되고 있으나 열전재료에 대한 개발연구는 거의 전무한 상태이다. 에너지 자원이 없는 국내 실정에서 볼 때 열전발전은 폐에너지의 유효이용이나 폐열회수 분야에서 경제적 가치가 있으며 열전냉각은 전자산업 및 관련산업분야에서 현실적인 활용도가 크다. 외국의 경우 축적된 재료공학기술을 바탕으로 고효율 열전재료의 개발과 병행하여 새로운 용도의 제품이 출현하고 있으나 열전재료는 세계적으로 극히 소수의 maker에서만 독점생산되며 재료 자체의 판매보다는 열전특성을 이용하는 unit로 판매되고 있다. 따라서 소재확보의 차원에서는 물론이고 첨단산업에의 응용창출을 위해서도 고성능 열전재료의 독자적인 제조기술 확보가 요망된다.

### Ⅲ. 연구 내용 및 범위

열전재료는 사용 가능한 온도범위에 따라  $Fe_{1-x}Mn_xSi_2$ 와  $Fe_{1-x}Co_xSi_2$  등의 규화물계 고온용 열전재료, Pb, Ge, Sn등 IV족 원소의 telluride계 중온용 열전재료, Bi, Sb등 V족 원소의 telluride계 저온용 열전재료로 대별된다. 또한 이들 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 25%  $Bi_2Te_3$ -70%  $Sb_2Te_3$ -5%  $Sb_2Se_3$  조성에 3 wt.%의 Te를 excess로 첨가함으로써 300K 부근에서 성능지수가  $2.3 \times 10^{-3} K^{-1}$  이상인 p형 열전재료를 개발한 바 있고 n형재료로는 85%  $Bi_2Te_3$ -15%  $Bi_2Se_3$ 에 dopant로 CuBr을 0.03wt%첨가하여 성능지수가  $2.5 \times 10^{-3} K^{-1}$  인 열전재료를 개발한 바가 있으나 이들의 열전특성은 선진국의 열전재료보다 성능이 다소 낮은 편이었다. 따라서 본 연구 과제에서는 이들 재료의 열전특성을 더욱 향상시켜 선진국의 열전재료 이상의 열전특성을 갖는 재료의 개발을 목표로 하였다. 이의 일환으로 p형재료로는  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$  를 n형재료로는  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ 계 고용체 합금을 선택하여 이들의 열전특성과 성능지수에 대한 조성, 온도의존성 및 dopant의 첨가효과를 고찰하여 성능지수를 최대화하고자 하였으며, 또한 대구경 ingot성장을 위하여 전기통전에 의한 성장 실험을 수행하였다. 이로 부터 얻어진 결과에 대해서 전하이동 특성에 기초하여 열전특성을 조사하였으며 재료조성-온도-성능지수에 관한 data base를 정량화하였다.

#### IV. 결론 및 건의사항

최근 반도체나 전기광학기기의 소형화와 고성능화에 수반하여 국부냉각이나 항온제어용 소자로서 용도가 광범위하게 확대되고 있는 p형의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 계 및 n형의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 계 고용체 합금의 열전특성과 제조법을 연구하고 DC통전에 의한 대구경 ingot성장실험을 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 300K 근방에서 냉각용 열전재료의 성능지수 최적화에는 다음의 조성이 가장 유망한 조성임이 밝혀졌다.

p형 ;  $22.5\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $77.5\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$

n형 ;  $90\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$

2. 성능지수는 불순물 doping에 의한 carrier 농도제어에 의하여 향상시킬 수 있으며 최적의 doping조건은 다음과 같다.

p형 ;  $22.5\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $77.5\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$  + 5wt% Te

n형 ;  $90\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $10\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$ excess +0.15wt%  $\text{CdI}_2$

3. Zone melting법에 의한 공정변수 제어에 의한 성능지수를 최적화 하였을 때 다음과 같은 성능지수를 갖는 재료를 제조할 수 있었다.

p형 ; 온도구배  $150^\circ\text{C}/\text{cm}$ 이상, 성장속도  $0.1\text{mm}/\text{min}$ 이하

ingot의 size:  $13\text{mm}\phi \times 170\text{mmL}$  이상

$\Rightarrow$ 성능지수  $2.95 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

(선진국 재료의 열전성능보다 약 15%이상 우수)

n형 ; 온도구배  $150^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  이상, 성장속도  $0.1\text{mm}/\text{min}$  이하

ingot의 size:  $13\text{mm}\phi\times 150\text{mm}$  이상

$\Rightarrow$  성능지수  $2.9\times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  (선진국재료의 열전특성과 대등하거나 부분적으로 상회하며 차년도에 p형과 같이 공정변수를 더욱 최적화 하면 더욱 성능지수를 향상시킬 수 있을 것임)

4. 통전방법에 의한 대구경 ingot 성장실험의 일환으로 내경  $22\text{mm}\phi$ 인 대구경 ingot의 성장결과 직경방향으로 열전특성의 변화가 심하고 성능이 저하되는 것을 확인하였다.
5. 40A의 전류를 흘려주는 가운데 통전성장을 한 결과 횡방향으로의 열전특성변화는 없애줄 수 있었으나 열기전력과 전기비저항의 감소로 성능지수가 감소하였으며 이의 개선을 위한 연구를 현재 진행중이다.



여 백

## 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 convert thermal energy into electrical energy and vice versa, and to develop their production technologies.

The applications of thermoelectric materials have been divided into two areas, thermoelectric power generation(TEG) and thermoelectric cooling(TEC). The thermoelectric power generation, in which electromotive force can be produced by the temperature difference between both ends of the materials, has various advantages such as simple structural mechanics, low noise level, high reliability and extended service life. The heat sources for TEG can be widely selected among the low grade energy near room temperature to high grade energy of several hundreds degrees. Because of merits, the economical applications of the thermo electric materials should be increased for the purpose of small special TEG using solar, 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 local 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:  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$  silicide compounds for high temperature range,  $\text{IV}_B$  metal (Pb, Ge, Sn) tellurides for intermediate temperature range, and  $\text{V}_B$  metal (Bi, Sb) tellurides for low temperature range. We already developed p-type materials with composition of 25%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -70%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -5%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ + 3 wt.% Te and n-type material with composition of 85%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -15%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

+0.03wt% CuBr. However, their thermoelectric properties were a little inferior to foreign one's thermoelectric properties, so this year we focused our study on the development of high performance thermoelectric materials which have higher figure of merit than that of foreign thermoelectric materials. Additionally we tried to grow large diameter ingot under the DC to modify irregular properties along the across of the ingot diameter. The main contents of this study include the effects of dopants on thermoelectric properties of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  alloys and p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  solid solutions.

#### IV. Results and Conclusions

1. Considering material factor  $\beta = (\mu/K_{ph}).(m^*/m_0)^{3/2}$ , we found most promising composition of p and n-type thermoelectric materials with adequate doping which can be used as room temperature thermoelectric cooling material by adequate doping.

p-type : 22.5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-77.5}\%$  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

n-type : 90% $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-10}\%$  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

2. Figure of merit can be raised by optimum doping as follows

p-type : 22.5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-77.5}\%$  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  +5wt% excessTe

n-type : 90% $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-10}\%$  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  +0.15wt%  $\text{CdI}_2$

3. By optimizing process parameters, we could make high quality thermoelectric materials whose figure of merits and growing conditions are follows.

p-type : temperature gradient; higher than 150°C

growing speed of ingot; lower than 0.1mm/min

inot size; 13mm  $\phi$  x170mmL

figure of merit:  $2.95 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

n-type : temperature gradient; higher than 150°C

growing speed of ingot; lower than 0.1mm/min

inot size; 13mm  $\phi$  x150mmL

figure of merit:  $2.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

4. Thermoelectric properties of 22mm  $\phi$  ingot grown without DC were irregular along the diameter of the ingot.

5. Irregularity of thermoelectric properties along the diameter of ingot were disappeared when the ingot was grown under DC. But it's figure of merit was decreased due to reduced electrical resistivity.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	19
Chapter 2. Material design of the most promising composition ..	20
section1 Condition of maximizing figure of merit .....	20
section2 Selection of most promising composition of p-type thermoelctric material .....	22
2-1 Variation of thermoelectric properties with varying composition and excess Te .....	24
2-1-1 Thermoelectric power .....	24
2-1-2 Electrical resistivity .....	26
2-1-3 Thermal conductivity .....	28
2-1-4 Hall coefficient .....	28
section3 Selection of most promising composition of n-type thermoelctric material .....	32
3-1 Selection of composition .....	39
3-2 Effects of dopant on thermoelectric properties of the n-type materials .....	43
Chapter 3 Optimization of thermoelectric properties of p-type material by controlling processing parameters .....	54

section1	Effects of growing rate and amount of excess Te on thermoelectric properties of the ingot	.....	54
section2	Variation of thermoelectric properties along the ingot	.....	61
section3	Annealing effects of p-type ingot	.....	73
Chapter 4	Optimization of thermoelectric properties of n-type material by controlling processing parameters	.....	87
section1	Variation of thermoelectric properties along the ingot	.....	87
1-1	Thermoelectric power	.....	87
1-2	Electrical resistivity	.....	87
1-3	Thermal conductivity	.....	90
1-4	Figure of merit	.....	90
Chapter 5	Survey of production of large diameter ingot by DC growing method	.....	93
section1	Thermoelectric properties of ingot without DC	.....	93
section2	Thermoelectric properties of ingot with DC	.....	99
Chapter 6	Conclusions	.....	101
Chapter 7	Current reserch and next year plan	.....	103

REFERENCES

..... 104



여 백

# 목 차

제 1 장 서 론	19
제 2 장 최대 성능지수를 갖는 p형 열전재료의 설계 및 특성	
제어요인	20
제 1 절 성능지수 최대화 조건	20
제 2 절 p형 열전재료의 최적조성조사	22
2-1 조성 및 과잉 Te의 첨가에 따른 열전특성의 변화	24
2-1-1 전기비저항(electrical conductivity)	24
2-1-2 열기전력(Seebeck coefficient)	26
2-1-3 열전도도(thermal conductivity)	28
2-1-4 성능지수(figure of merit)	28
2-2 온도에 따른 p형 열전재료의 특성변화	32
제 3 절 n형 열전재료의 최적조성 조사	39
3-1 최적 조성의 선택	39
3-2 n형 열전재료에 미치는 dopant첨가의 영향	43
제 3 장 zone melting법에 의한 p형재료의 공정변수 최적화	
제 1 절 성장속도와 과잉 Te의 첨가량에 따른 p형 ingot의 열전특성	54
제 2 절 성장 길이 방향에 따른 ingot의 열전특성	61

제 3 절 열전성능에 미치는 annealing의 효과 .....	73
제 4 장 zone melting법에 의한 n형재료의 공정변수 최적 ...	87
제 1 절 성장 길이 방향에 따른 ingot의 열전특성 .....	87
1-1 열기전력 .....	87
1-2 전기비저항 .....	87
1-3 열전도도 .....	90
1-4 성능지수 .....	90
제 5 장 통전방법에 의한 대구경 ingot의 생산기술 검토 .....	93
제 1 절 무통전 성장 대구경 ingot의 열전특성 .....	93
제 2 절 통전 성장 대구경 ingot의 열전특성 .....	99
제 6 장 결 론 .....	101
제 7 장 현재의 연구진행 사항과 차년도 연구계획.....	103
참고문헌 .....	104

## 제 1 장 서 론

재료의 양단간에 온도차가 있을 때 전기회로를 형성하여 주면 전압이 발생하는 Seebeck 효과나 역으로 서로 다른 재료의 양단에 직류전류를 흘려 주었을 때 한단에서는 흡열이 다른 한단에서는 발열이 일어나는 Peltier 효과는 오래 전부터 알려져 왔으나 이러한 열전재료는 재료공학기술의 진보와 더불어 최근에서야 고성능 열전재료의 제조가 가능해지면서 실용화되었으며 열전발전원리를 이용한 대체에너지의 개발 및 폐에너지의 회수와 열전냉각원리를 이용한 고성능 전자부품의 국부적인 냉각분야 등에 열전재료의 이용이 크게 각광을 받고 있다. 열전재료는 저 소음이고 경량이며 열전변환 속도가 빠르다는 여러 가지 장점을 갖고 있으며 사용 온도에 따라 저온용, 상온용, 고온용 열전재료로 분류할 수 있다. 이중 상온용 열전재료의 개발은 대체적으로 bismuth telluride계 고용체합금 중에서 격자열전도도가 최소로 되는 조성을 기본으로 하고 재료가 적절한 열기전력과 전기전도도를 갖도록 charge carrier의 양을 dopant에 의하여 조절함으로써 성능지수를 최대화 하는 방향으로 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 상온근방에서 성능지수가 최대로 되는 전자냉각용 열전재료의 개발을 목표로 하여 p형 및 n형 열전재료의 특성제어 요인으로서 조성 및 carrier농도의 최적화 조건을 연구하고 재료제조법으로서 zone melting법에 의한 단결정성장 및 공정변수의 최적화 방법에 관하여 연구하였다.

## 제 2 장 최대 성능지수를 갖는 열전재료 설계 및 특성제어요인

### 제 1 절 성능지수 최대화 조건

열전재료의 사용시 재료의 열전변환효율은 아래와 같은 이유에 의하여 열전재료의 열기전력, 전기비저항, 및 열전도도에 의존하며 식 2-1과 같이 정의되는 성능지수에 비례하게 된다.

- (가) 재료 양단간의 최대 전압을 얻기 위해서는 열기전력은 커야한다.
- (나) 재료 양단간의 온도차를 유지하기 위하여 열전도도는 작아야 한다.
- (다) Joule열을 최소로 하기 위해서는 전기비저항은 작아야 한다.

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa \quad \text{-----} \quad (2-1)$$

$\alpha$  ; Seebeck 계수

$\sigma$  ; 전기 전도도

$\kappa$  ; 열전도도

위의 세가지 열전물성 값들은 조성 및 carrier의 농도에 의존하는 값인데 carrier 농도에 따른 변화양상이 서로 달라서 성능지수를 최대로 하는 최적의 조성과 carrier농도가 존재하게 된다. 최적의 조성을 결정하려면 우선 doping에 의하여 carrier 농도를 제어 하여 열기전력과 전기비저항을 조절하기 이전에 carrier 농도와는 독립적으로 성능지수를 최대로 하는 조성을 찾아야 하는데 이를 위해서는 식 (2-2)로 정의

되는  $\beta$  값을 가장 크게 하는 조성을 찾아야 한다. 그후 이 조성에 carrier 농도를 적절하게 조절함으로써 성능지수를 최대화 시킬 수 있게 된다.

$$Z \propto \beta = (\mu/K_{ph}) \cdot (m^*/m_0)^{3/2} \quad \text{-----} \quad (2-2)$$

여기서,  $\mu$  ; mobility of charge carrier

$K_{ph}$ ; lattice thermal conductivity

$m^*$ ; effective mass of charge carrier

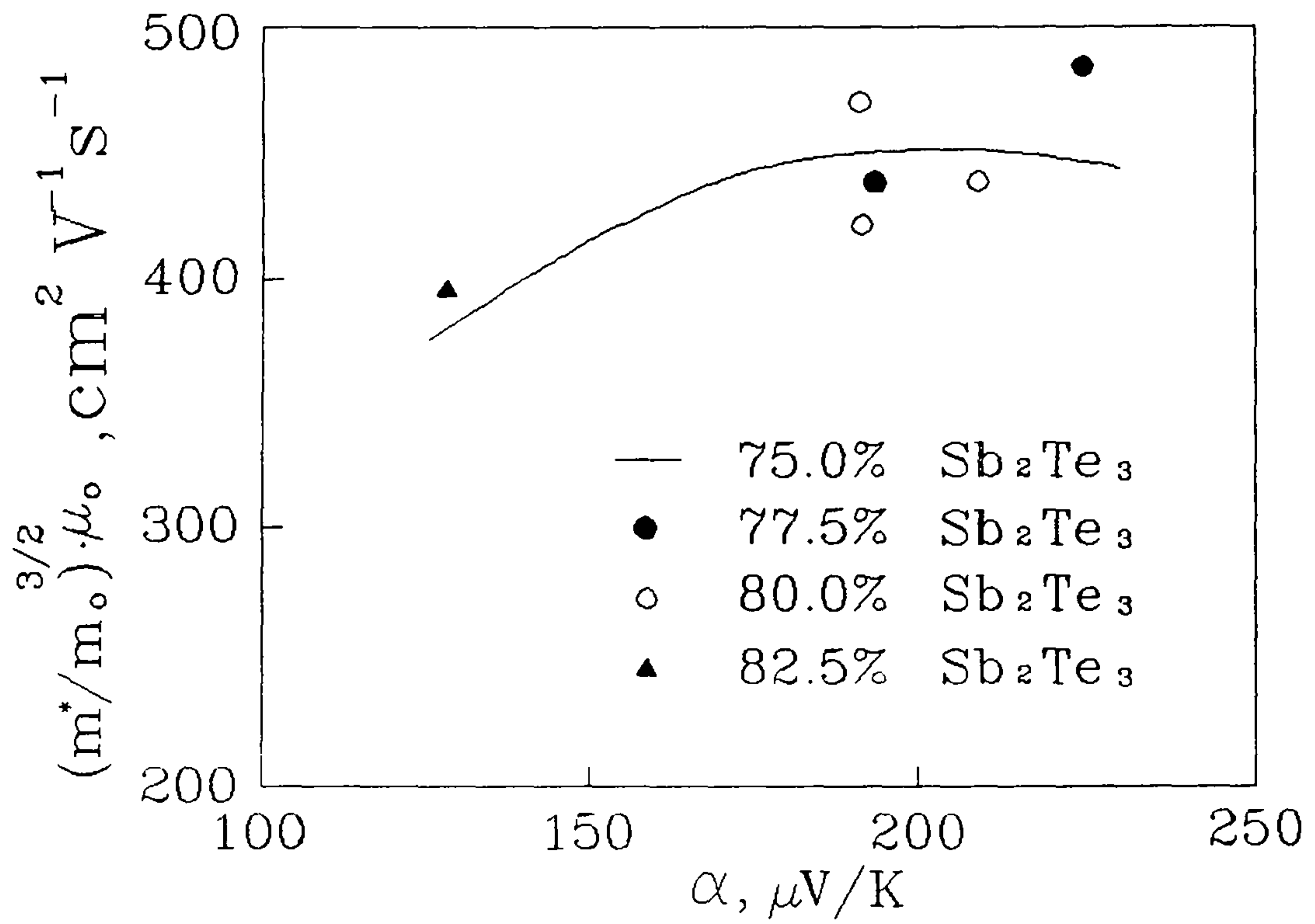
$m_0$ ; free electron mass

2-2식에서 격자 열전도도  $K_{ph}$ 는 전체 열전도도에서 전기비저항으로부터 구하는 charge carrier에 의한 열전도도  $K_{el}$ 을 뺀 값이고  $\mu \cdot (m^*/m_0)^{3/2}$ 는 전기비저항과 열기전력 값으로부터 Fermi-Dirac 통계를 적용하여 구할 수 있다. 한편 p형재료의 경우 상온에서 화학양론적 조성에 맞게 칭량하여 성장시켰을 p형의 열전특성을 띠며 서로 고용체 합금을 만들어 줄 때 random mass fluctuation에 의하여 격자열전도도를 줄일 수 있는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 를 기본계로 채택하였고 선행 연구결과  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계에서 격자열전도도 ( $K_{ph}$ )는 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -75% $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  부근 조성에서 가장 낮은 값을 나타내었으며 항상 charge carrier인 정공(positive hole)의 농도가 과잉상태였고  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  rich한 영역에서는 열전성능이 좋지 않음을 확인한 바 있다. 그러므로 본 연구에서는 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -75% $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  부근 조성중  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  rich한 조성에 대하여 2-2식의 우변항에서 격자열전도도를 제외한  $\mu \cdot (m^*/m_0)^{3/2}$ 을 최대로 하는 조성에 대하여 carrier 농도를 제어하여 줌으로써 성능지

수를 최대화 하고자 하였다. 그런데  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 열전재료는 열전성능의 이방성이 있으므로 방향성 용고성장법으로 시편을 제조하고 항상 성장 길이 방향으로 물성을 측정하였다. 이 때 단결정 ingot의 성장조건은 중심온도가  $900^\circ\text{C}$ 인 Bridgman 로에서 성장속도는  $0.05\text{mm}/\text{min}$ 이고 고액계면의 온도구배는  $35^\circ\text{C}$ 이었다. Ingot의 열전특성은 길이 방향에 따라 달라질 수 있으므로 시료의량은  $60\text{gr}$ 으로 고정시키고 시편은 항상 ingot의 하단으로부터  $3\text{cm}$ 부근에서 채취하여 열전특성을 측정하였다. 위와 마찬가지로 n형 재료에서도 화학양론적 조성에서 자체적으로 n형의 열전특성을 가지며 결정구조가  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 동일하며 전율고용체를 이루는  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 를 첨가하여 최적의 열전특성을 갖는 조성을 선택한 후 dopant의 첨가에 의하여 성능지수를 최대화 하고자 하였다.

## 제 2 절 p형 열전재료의 최적조성 조사

선행연구의 결과[1-2]  $25\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $75\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$  부근의 조성에서는 격자 열전도도가 전반적으로  $1.2\text{ W}/\text{mK}$ 의 일정한 값을 가짐을 알았는데  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 의 조성을  $75\%$ 에서  $82.5\%$ 까지 변화시키며 먼저  $\mu\cdot(m^*/m_0)^{3/2}$ 값을 알기 위하여 열기전력과 전기비저항을 측정하여 계산한 결과를 그림-1에 나타내었다. 그림-1의 실선은  $25\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $75\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$  조성에 대한 Testardy[3]등의 열기전력 변화에 따른  $\mu\cdot(m^*/m_0)^{3/2}$ 값으로 본 실험에서  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 의 양을  $75\%$ 에서  $82.5\%$ 까지 변화시켰을 때의 값과 비슷한 값을 가지므로 이 부근의 조성에서는 조성변화에 따라서는 식 2-1의  $\beta$ 값이 크게 변화 하지는 않음을 보여준다. 그러므로  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 가  $75$ - $82.5\%$ 인 조성영역에서는  $\beta$ 값을 최대로 하는 조성이 명확치 않았으



【그림. 1】 조성과 열기전력에 따른  $(m^*/m_0)^{3/2} \cdot \mu_0$ 의 변화

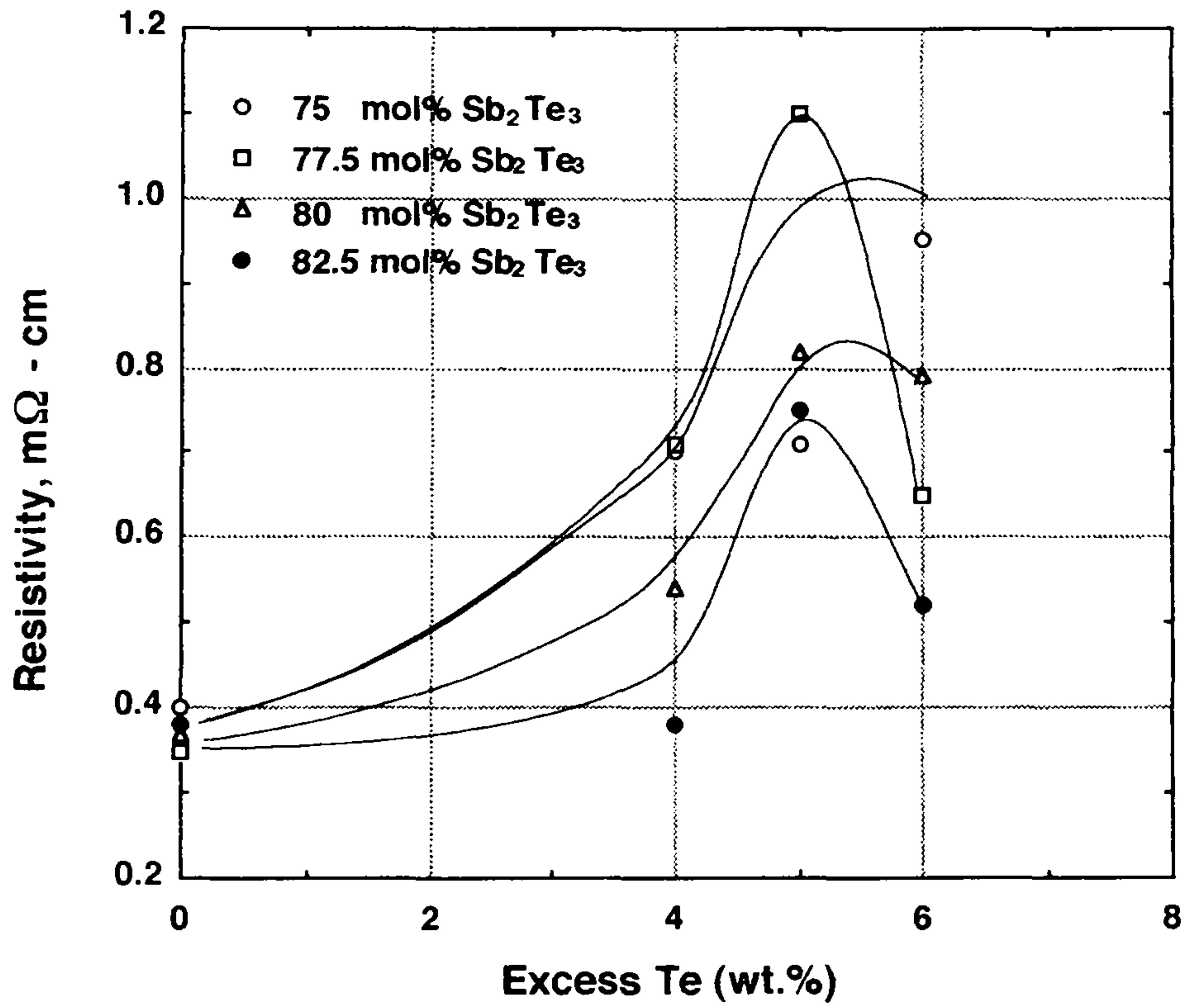


므로 위 고용체합금의 주된 defect인 antistructure를 과잉의 Te첨가에 의해 줄여 줌으로써 정공의 농도를 조절하였을 때 열전특성을 가장 좋게하는 조성을 찾아서 최적의 조성으로 선택 하고자 하였다.

## 2-1 조성 및 과잉 Te의 첨가에 따른 열전특성의 변화

### 2-1-1 전기비저항(electrical resistivity)

반도체의 전기비저항은 일반적으로 온도가 상승함에 따라 증가하다가 일정온도 이상에서는 valence band의 carrier가 conduction band로 직접 여기되어 감소하는 경향을 나타낸다. 상온용 열전반도체에서는 이 전기비저항의 감소가 나타나는 온도가 상온보다 높아야 하는데 실험결과  $Sb_2Te_3$ 의 조성을 75%에서 82.5%까지 변화시키며 과잉의 Te을 6wt%까지 첨가하였을 때  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  계의 모든 조성에 걸쳐 전기비저항의 감소는 450K이상에서 나타났다. 각 조성에 대하여 과잉의 Te 첨가량을 달리하였을 때 300K에서의 전기비저항값을 그림-2에 나타내었다. 전기비저항은 과잉의 Te 첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 전 조성영역에서 Te의 첨가량이 6wt%이상일 때는 오히려 감소함을 볼 수있다. 이는 Te 첨가량이 증가함에 따라 charge carrier를 공급하는 antistructure defect를 보상(compansation)하여 줄여주다가 과잉 Te의 양이 너무 많아서 응고온도가 낮아지게 되는데 Sb-Te계에서의  $Sb_2Te_3$  부근의 미세 상태도를 보면 retro grade-solidus line을 가지므로[4],  $Sb_2Te_3$  이 rich한 본 계에서는 retro grade solidus line 의 영향으로 Te이 너무 과량으로 첨가되었을 때 Te의 고용도가 오히려 감소하여 antistructure defect를 보상(compansation)

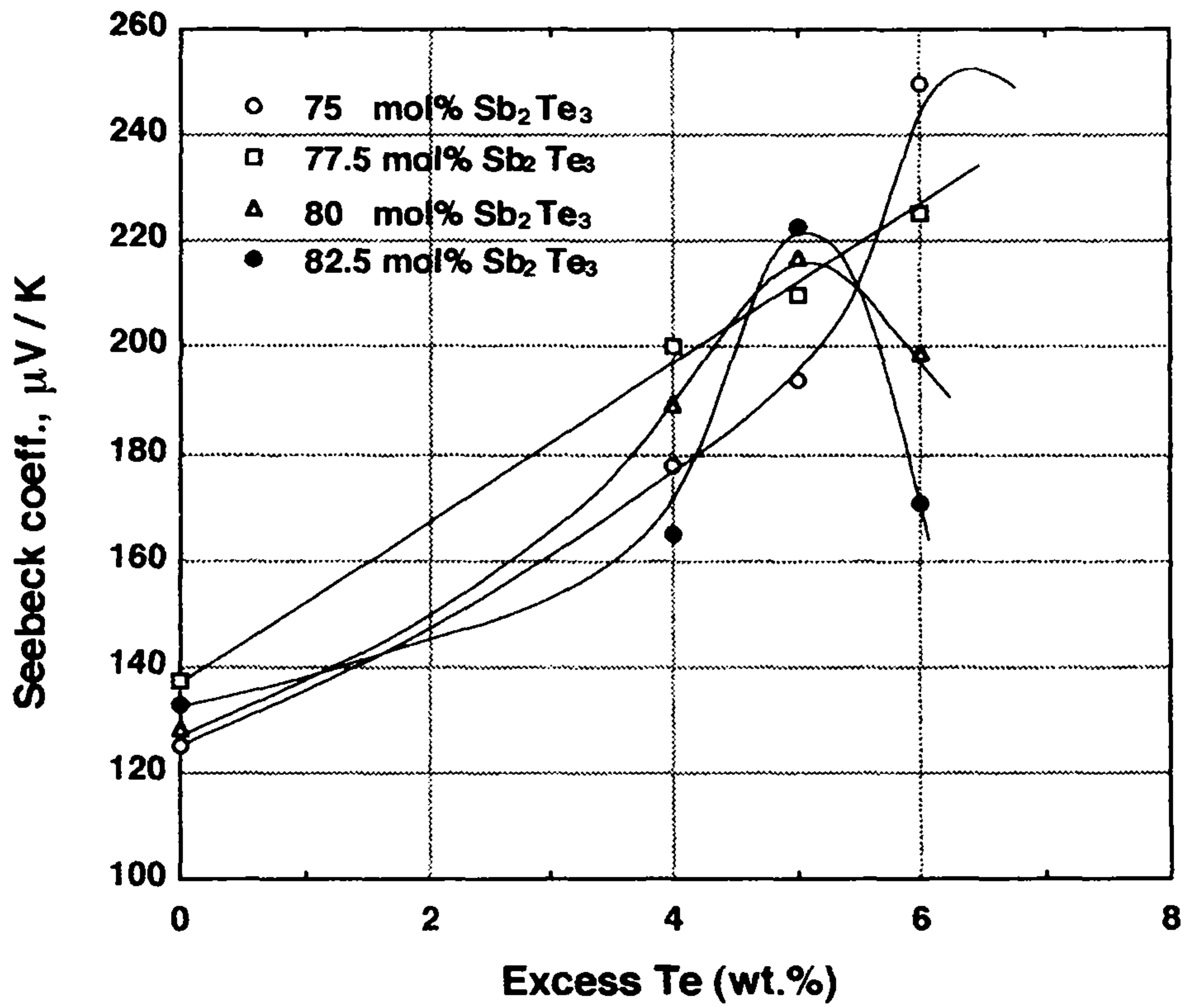


【그림. 2】 조성과 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 전기비저항의 변화

하여 주기가 힘들기 때문인 것으로 추측된다. 전기비저항값은 0.3-1.0 m $\Omega$ cm 정도의 값을 갖는데 이론적으로 성능지수를 최대로 하는 1.0m $\Omega$ cm 정도의 값은 25%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-75%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성이나 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>조성에 Te를 약 5wt%가량 첨가했을 때 얻을 수 있었다. 또한 같은 양의 과잉 Te이 첨가된 경우 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 양이 많은 조성일수록 대체로 전기비저항값이 큰 것을 알 수 있는데 이는 순수한 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 경우 순수한Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>보다 carrier의 양이 적고 두 화합물은 전율고용체를 형성하므로 Vegard법칙이 성립하여 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 양이 증가 할수록 carrier의 양이 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

#### 2-1-2 열기전력(Seebeck coefficient)

열기전력은 재료의 양단간에 발생하는 전압과 그 때의 고온단과 저온단간의 온도차와의 비로서 Heat Pulse법을[5] 이용하여 측정하였다. 그림-3에 각 조성에서의 과잉 Te의 첨가에 따른 상온에서의 열기전력 변화를 나타내었다. 일반적으로 열기전력의 변화양상은 전기비저항과 비슷한 경향을 나타내나 본 조성과같이 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>가 rich한 영역의 조성이나 Te의 과잉첨가량이 매우 많은 경우에는 조성의 변화나 과잉 Te의 첨가에 따라 전기비저항에서와 같은 비교적 일정한 경향을 보이지는 않고 있다. 이는 열기전력의 경우 실험조건에 따라 매우 민감한 영향을 받는 많은 변수를 가지므로 발생하는 결과로 사료된다. 그러나 전반적인 경향을 살펴보면 전기비저항의 경우와 마찬가지로 과잉 Te의 첨가량이 증가할수록 열기전력이 증가하다가 6wt%이상의 경우 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>가 적은 조성에서는 열기전력이 감소하기 시작함을 알 수 있다.



【그림. 3】 조성과 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 열기전력의 변화

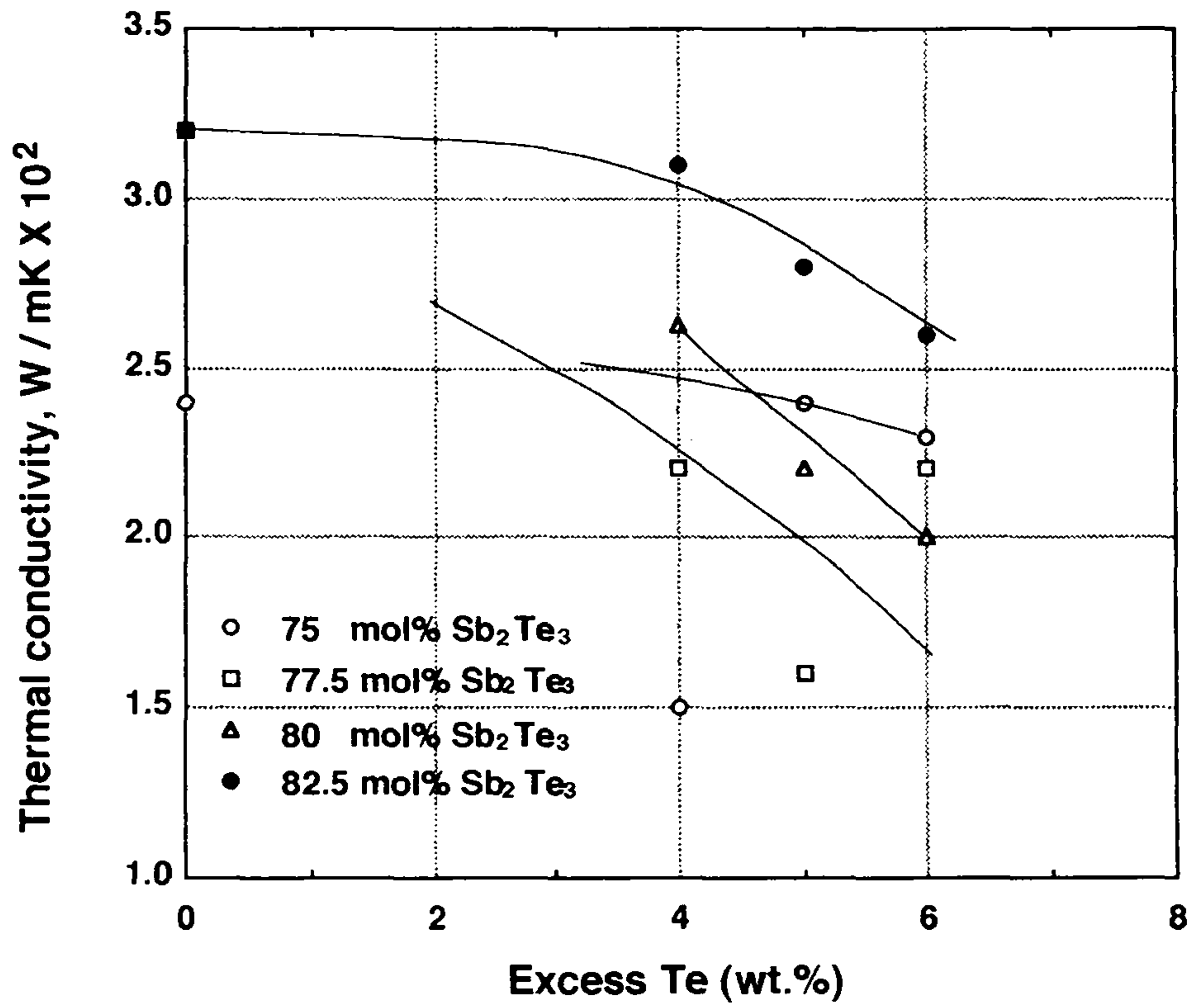
또한 과잉 Te의 첨가량이 같은 경우  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 양이 많은 조성일수록 열기전력도 전기비저항값과 마찬가지로 커지는 것을 알 수 있다. 이론적으로 성능지수를 최대로 하는 열기전력인  $200\mu\text{V}/\text{K}$  이상을 갖기 위해서는 최소한 과잉 Te양이 4wt%이상은 되어야 한다는 결론을 얻었다.

### 2-1-3 열전도도 (thermal conductivity)

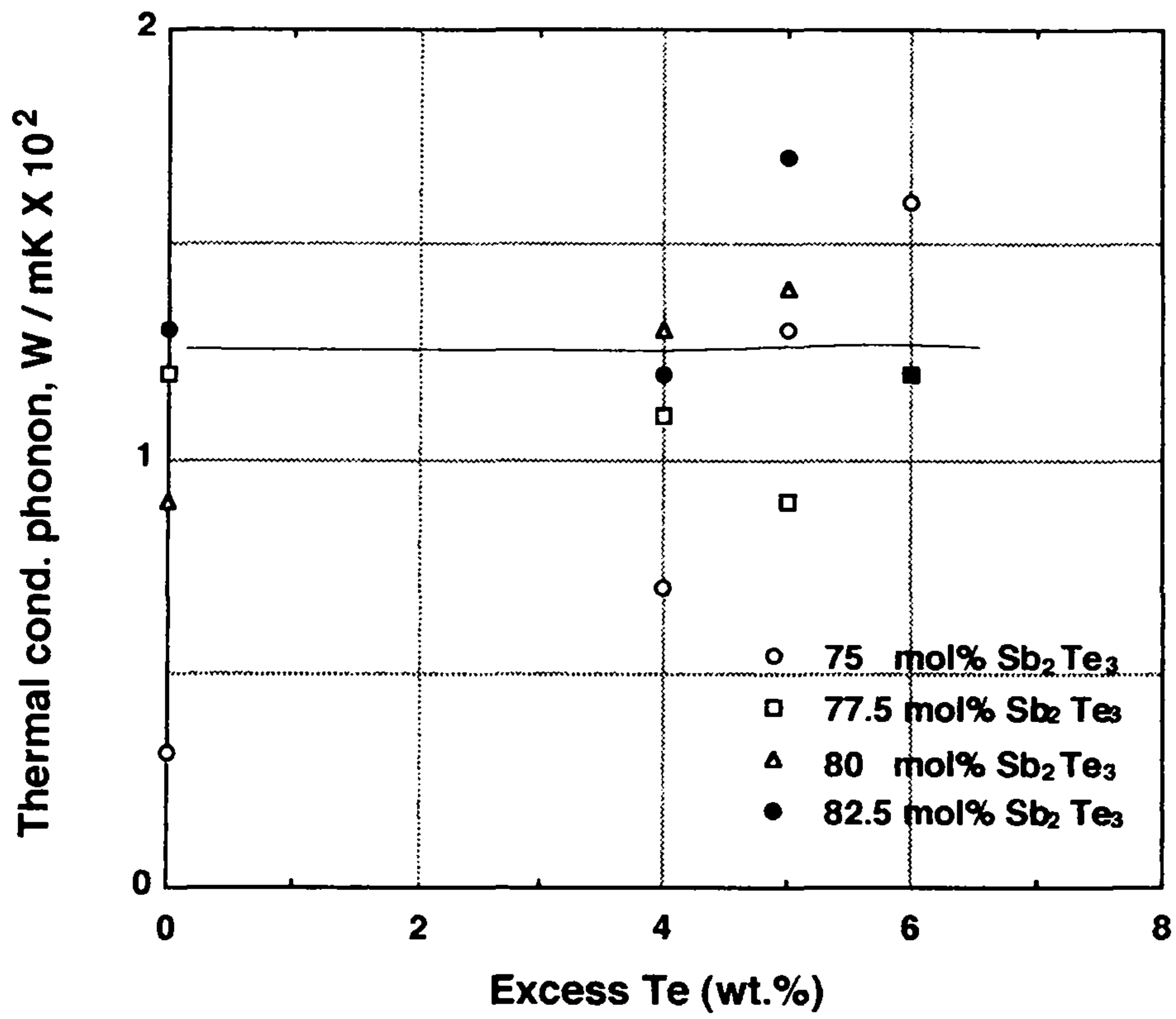
열전도도는 Harman법에 의하여 측정된 전기비저항과 성능지수값에 Heat Pulse법으로 측정한 열기전력값을 대입하여 계산에 의해 구하였다. 일반적으로 반도체의 열전도도는 격자에 의한 열전도도  $k_{ph}$ 와 charge carrier에 의한 열전도도  $k_{el}$ 의 합이며 고온영역에서는 valence band와 conduction band 양쪽에서 carrier의 ambipolar conduction에 의한  $k_{am}$ 의 항이 추가되게 된다. 만약 상온에서  $k_{am}$ 의 값이 없거나 일정하다면 과잉 Te 양의 변화에 따라 격자열전도도는 일정할 것으로 예상할 수 있다. 그림-5의  $k_{ph}$ 값은 전체 열전도도에서 전기비저항으로부터 구한  $k_{el}$ 을 뺀 값으로 전반적으로  $1.2 \text{ W/mK}$ 의 일정한 값을 가짐을 알 수 있는데 이는 이 부근의 조성에서는 조성변화에 따른 격자열전도도가 크게 변하지 않음을 보여준다. 전체 열전도도는 그림-4에 나타낸 바와 같이 과잉 Te의 양이 감소하거나  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  양이 큰 조성일수록  $k_{el}$  항의 값이 증가하여  $k_t$ 가 증가함을 알 수 있다.

### 2-1-4 성능지수 (figure of merit)

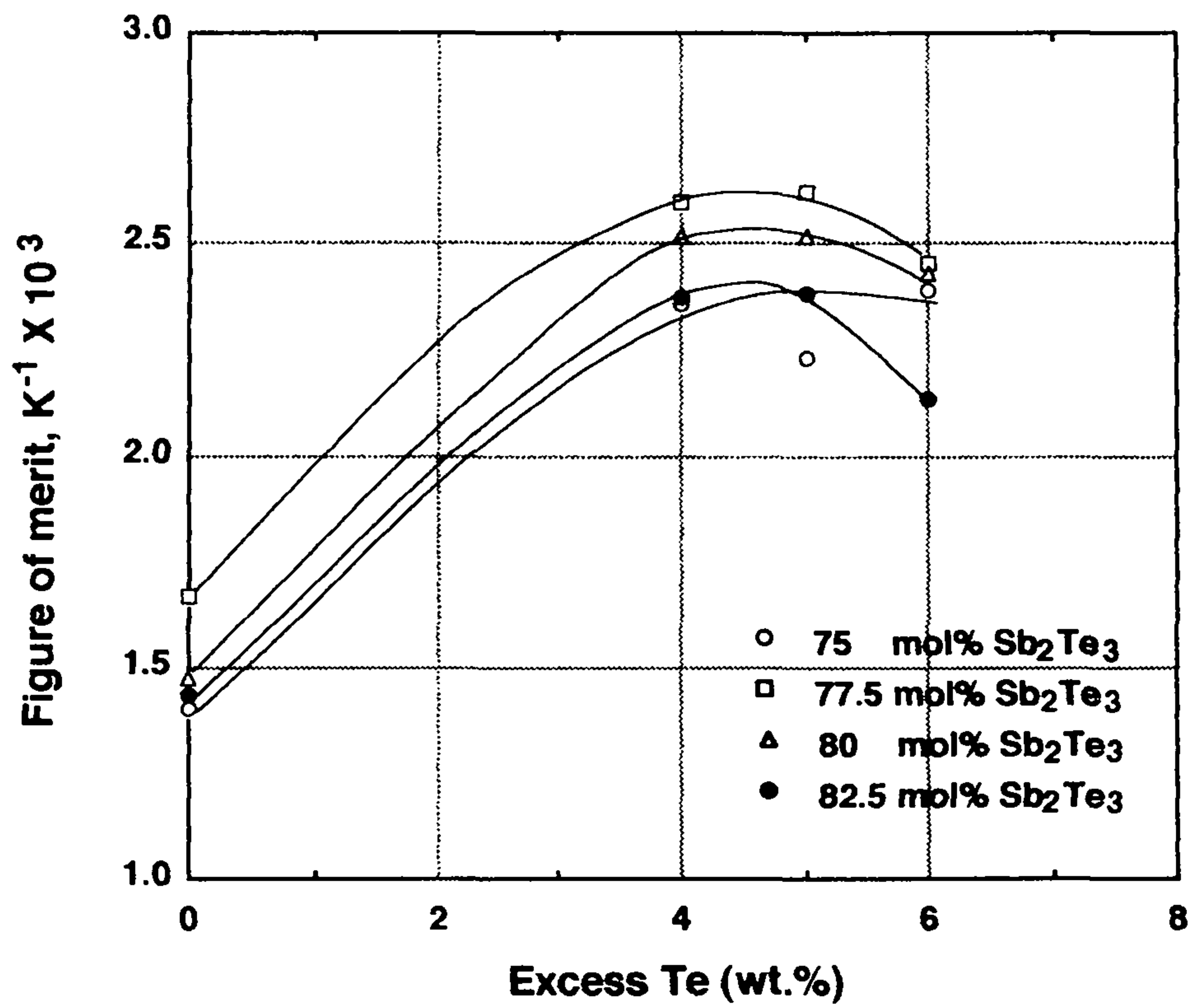
앞서 살펴본 세가지 열전특성을 조합하여 그림-6에 각 조성에 대해서 과잉 Te 첨가량에 따른 성능지수의 변화를 나타내었다. 성능지



【그림. 4】 조성과 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 전체열전도도의 변화



【그림. 5】 조성과 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 격자열전도도의 변화



【그림. 6】 조성과 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 성능지수의 변화

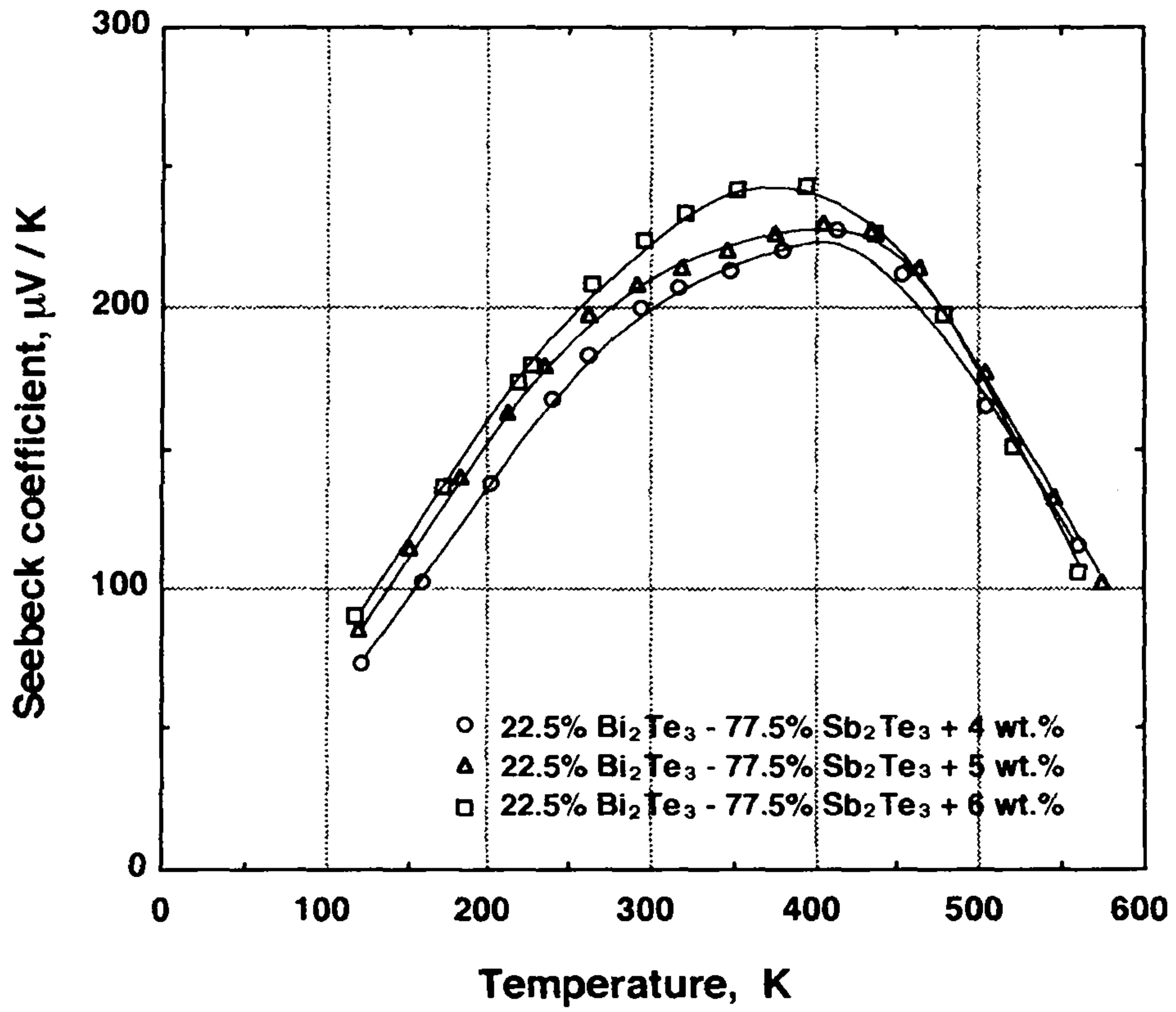


수는 전 조성의 영역에서 과잉 Te의 첨가량에 따라 증가하다가 과잉의 Te 양이 약 5wt% 부근에서 최대치를 보인다. 조성별로 살펴보면 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성에서 성능지수가 최대값을 갖는데 이는 다른 조성에 비해 같은 양의 과잉 Te을 첨가할 때 antistructure defect를 효과적으로 줄여줌으로써 열기전력을 크게하고 전기전도도를 작게하여 열전특성을 최적화 해줄 수 있기 때문임을 알 수 있다. 이때 성능지수는 약  $2.62 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 였다.

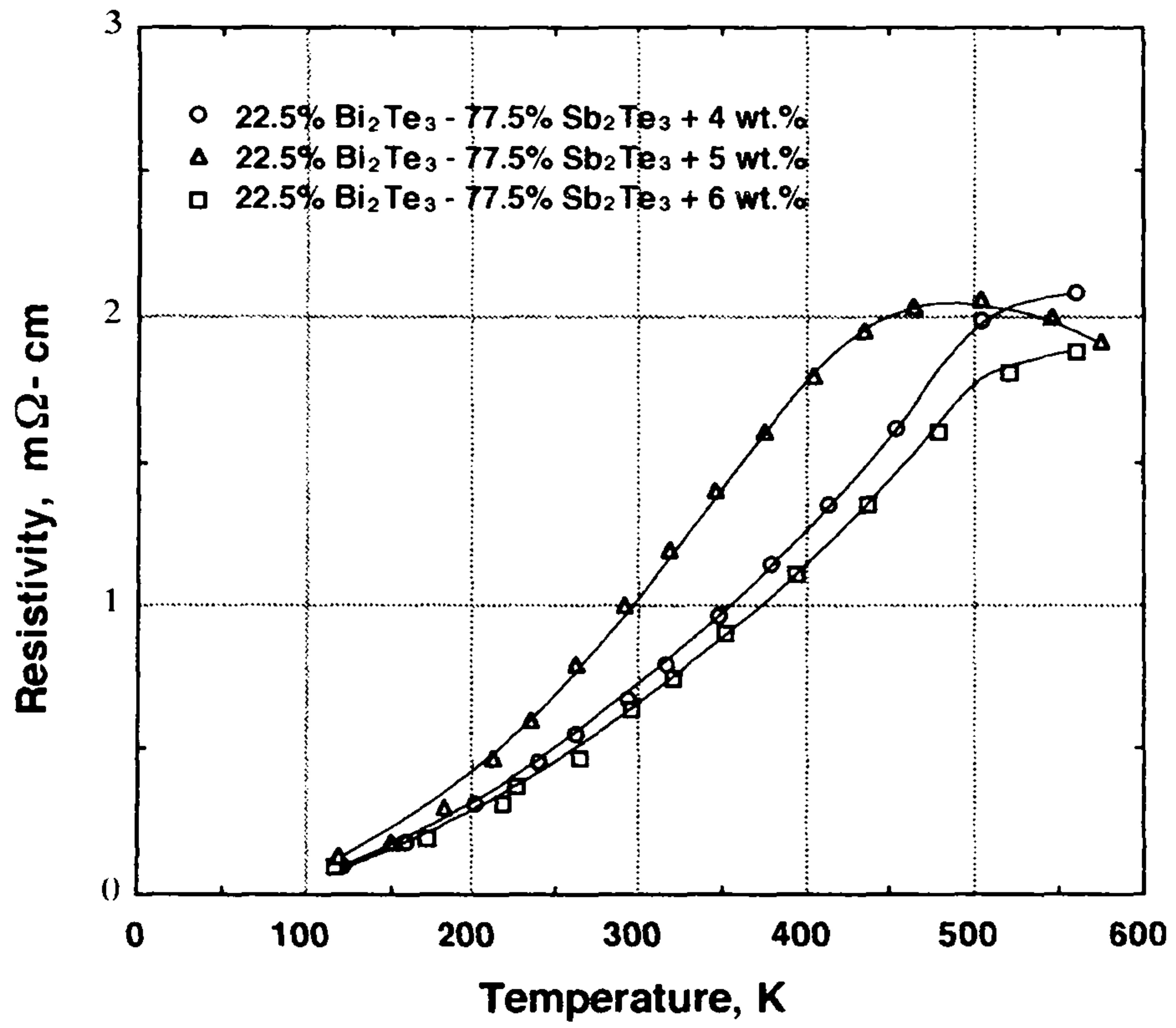
이상의 실험에서 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 양이 75mol%-82.5mol%인 조성범위 내에서는 material factor β를 비슷한 값을 가졌으나 과잉 Te에 첨가에 의한 성능지수 향상의 측면을 고려할 때 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 양이 77.5mol%인 조성이 성능지수를 최대화 하기에는 가장 적합한 조성임을 알 수 있었다.

## 2-2 온도에 따른 P형 열전재료의 특성변화

열전재료의 열전특성은 온도의존성을 가지므로 열전재료가 사용될 온도에서 가장 좋은 열전특성을 갖는 재료를 선택하기 위해서는 온도에 따른 열전특성의 변화를 아는 것이 중요하다. 그러므로 상온에서 p형재료로서 가장 유망한 조성인 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성에 과잉 Te의 첨가량을 달리하였을 때 온도에 따른 열전특성의 변화를 그림-7 ~ 그림-10에 나타내었다. 그림-7의 온도에 따른 열기전력의 변화를 살펴보면 온도가 증가함에 따라 열기전력은 증가하다가 감소하나 열전재료의 주 사용온도인 상온근방에서는 아직 ambipolar conduction의 영향이 나타나지 않고 있음을 볼 수 있다. 열기전력은



【그림. 7】 온도에 따른 열기전력의 변화



【그림. 8】 온도에 따른 전기비저항의 변화

carrier의 농도가 작아질수록 커지게 되는데 과잉 Te 첨가량이 5wt% 일 때까지는 첨가량의 증가와 더불어 열기전력도 증가함을 보여 과잉의 Te이 antistructure defect를 효과적으로 줄여준다는 것을 알 수 있으나 과잉 Te 양이 6wt%이상인 경우에는 오히려 열기전력을 감소시킨 결과를 얻었다. 이는 Te 양이 과도히 많은데 따른 retro grade solidus line 의 영향에 기인한 것으로 사료된다. 이 조성에서 220 $\mu$ V/K 이상의 열기전력을 상온 근방에서 갖기 위해서는 과잉 Te의 첨가량이 5wt%인 경우가 최적임을 알 수 있다.

전기비저항의 온도에 따른 거동은 항상 열기전력의 거동과 비슷하게 되는데 이는 반도체에 있어서 열기전력과 전기비저항은 scattering mechanism과 Fermi level의 위치에 의해 좌우되기 때문이다.[6] 그림-8에서 알 수 있듯이 실험온도 구간에서는 대부분 전기비저항이 온도증가와 더불어 증가하므로 이 온도영역은 carrier가 impurity level에 포화된 상태임을 알 수 있고 고온에서는 valence band에서 conduction band로 직접 여기되는 전자들이 증가함에 따라 전기비저항의 감소를 보이고 있다. 그런데 전기전도도에 미치는 이 ambipolar conduction의 영향은 열기전력의 경우보다는 고온에서 나타남을 알 수 있는데 이는 아래와 같은 진성영역에서의 관계식에서 볼 수 있듯이 식 2-3의 열기전력은  $\sigma_1 + \sigma_2$  의 영향뿐만 아니라  $(\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2)$  항에서  $\alpha_1$  와  $\alpha_2$ 의 부호가 서로 다르므로 식 2-4의 전기전도도 보다는 ambipolar conduction의 영향을 더 크게 받기 때문이다.

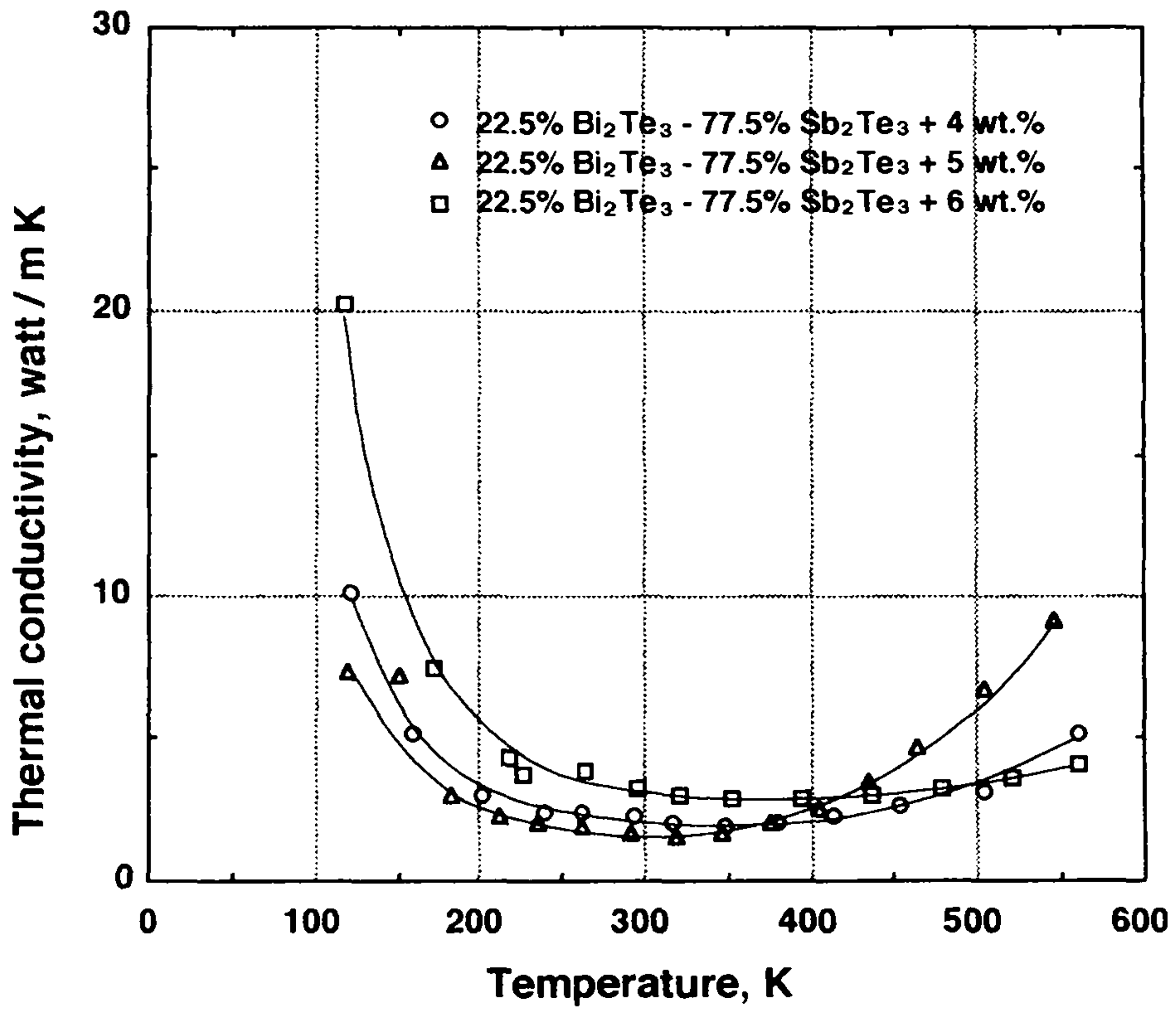
$$\alpha = \frac{\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad \text{----} \quad (2-3)$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad \text{----} \quad (2-4)$$

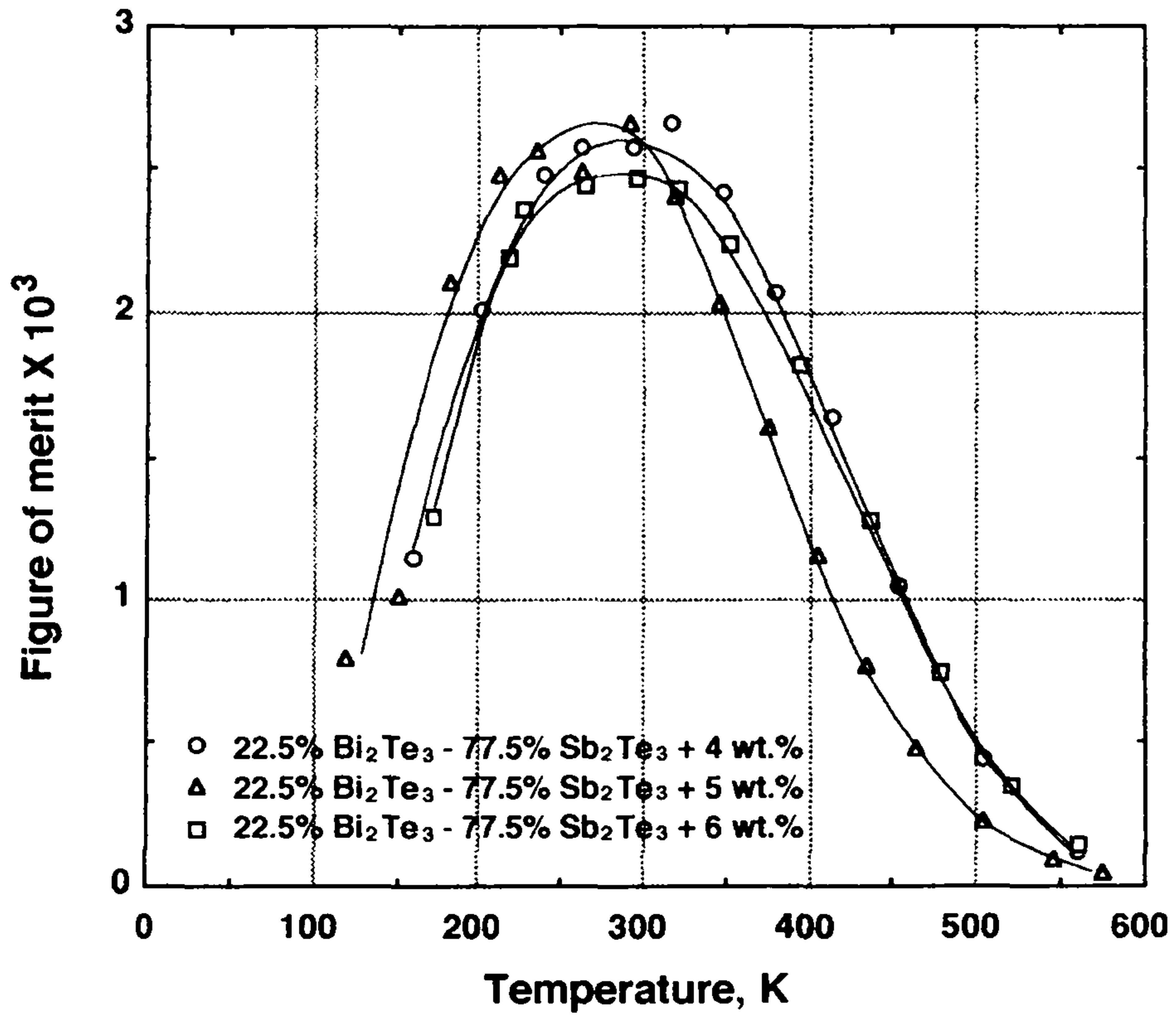
$\sigma_1$  ,  $\alpha_1$  ; electrical conductivity and seebeck coefficient of valence band

$\sigma_2$  ,  $\alpha_2$  ; electrical conductivity and seebeck coefficient of conduction band

전반적으로 이론적으로 성능지수를 최대로 하는  $1.0\text{m}\Omega/\text{cm}$  정도의 전기비저항값은 300K 전후에서 과잉 Te을 5wt% 첨가하였을 때 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그림-9에서 볼 수 있듯이 열전도도는 온도에 따라 감소하다가 상온 근방에서 최소값을 보인 후 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 저온영역에서의 열전도도는 온도증가에 따라 impurity level에 포화되어 있던 carrier의 scattering 빈도가 증가하여 전체 열전도도  $\kappa_{\text{tot}}$  중 정공에 의한 열전도도  $\kappa_e$ 이 감소하게 되고 격자진동의 증가에 기인하는 격자열전도도  $\kappa_{\text{ph}}$ 도 함께 감소하게 되어 전체 열전도도가 급격히 감소하기 때문이다. 이렇게 급격히 감소하던 열전도도가 상온 근처에서 최소값을 보인 후 급격히 증가하는 것은 열전도도는 전기비저항이나 열기전력 보다 ambipolar효과에 민감하기 때문이다 그 이유는 ambipolar diffusion을 하는 carrier는 valence band에서 conduction band로 직접 이온화되는 에너지를 갖기 때문에 포화영역에서의 낮은 에너지를 갖는 carrier보다는 훨씬 큰 열 에너지를 운반할 수 있기 때문이다. 전반적으로 ambipolar 효과는 포화영역에서의 carrier 양이 감소함에 따라 낮은 온도에서 나타나게 되어 열전특성을 나쁘게 하는데 이 조성에서는 과잉 Te을 6wt%까지 첨



【그림. 9】 온도에 따른 열전도도의 변화



【그림.10】 온도에 따른 성능지수의 변화

가하였을 때도 상온 근방에서는 큰 영향이 없어서 열전특성을 저하시키지는 않음을 알 수 있다.

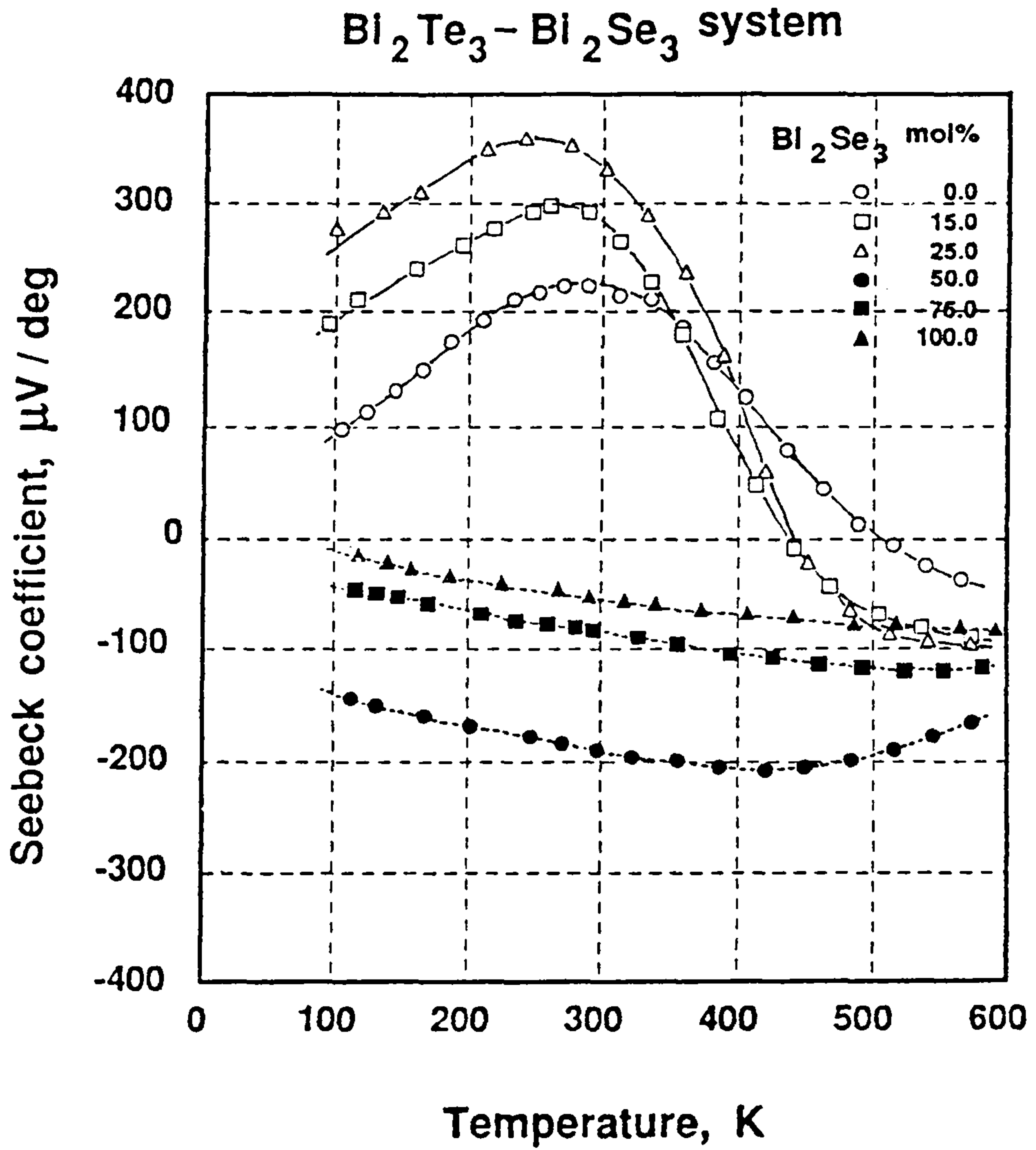
그림-10의 온도에 따른 성능지수의 변화를 살펴보면 식 2-1에 따른 각 열전특성의 조합에 따라 성능지수가 온도증가에 따라 증가하다가 상온근처에서 최대치를 보인 후 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 성능지수 값은 과잉 Te을 5wt%가량 첨가하였을 때 가장 큰 것을 알 수 있는데 이 때는 앞서 보았듯이 열기전력이나 전기비저항이 이론적으로 성능지수를 최대로 할 수 있는 값과 일치하였다.

### **제 3 절 n형 열전재료의 최적조성 조사**

#### **3-1 최적 조성의 선택**

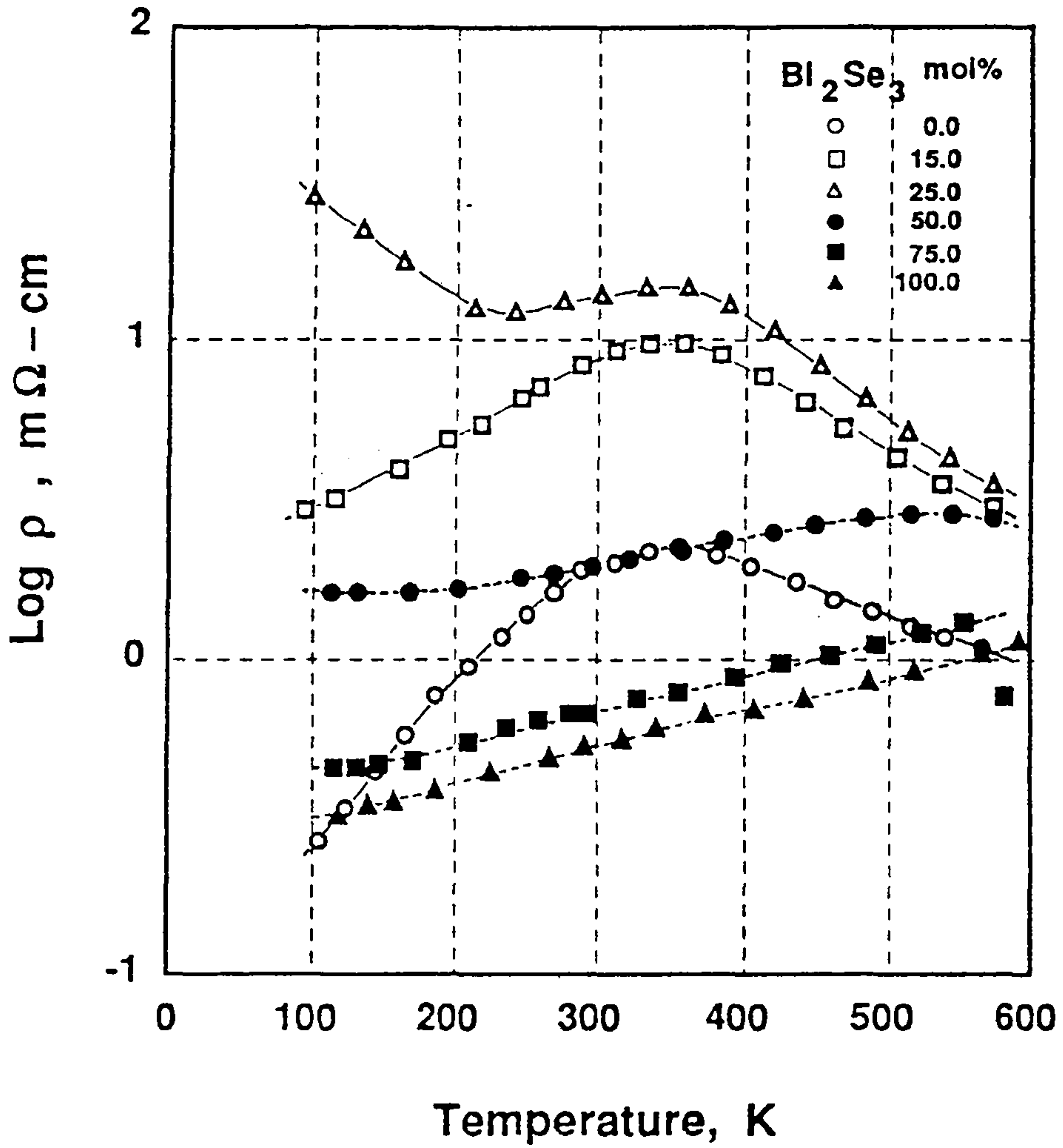
앞서의 p형재료와 마찬가지로 3-1식의 우변 항을 계산하여 n형재료의 최적의 조성을 선택하였다. n형재료에 있어서 기본계는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에 화학양론적 조성에서 n형 성질을 갖고  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 전율고용체를 이루는  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 를 첨가하여 최적의 열전특성을 갖는 조성을 선택한 후 dopant의 첨가에 의하여 성능지수를 최대화 하고자 하였다. 그림-11과 그림-12는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  계에 대한 열기전력과 전기비저항의 값이다. 열기전력의 부호에서 알 수 있듯이  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 이 계는 p형에서 n형 반도체로 천이하는 것을 볼 수 있다. 그림-13에는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  이원계 고용체합금의 격자열전도도를 계산하여 나타내었다. 이때 격자열전도도는 전체 열전도도에서 Wiedman Franz Lorenz law를[7] 적용하여 그림-12의 전기비저항값으로부터 구하였다. 그림에서 알 수 있듯이  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  계는  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 가 15% 및 75% 조성에서 격자전도도



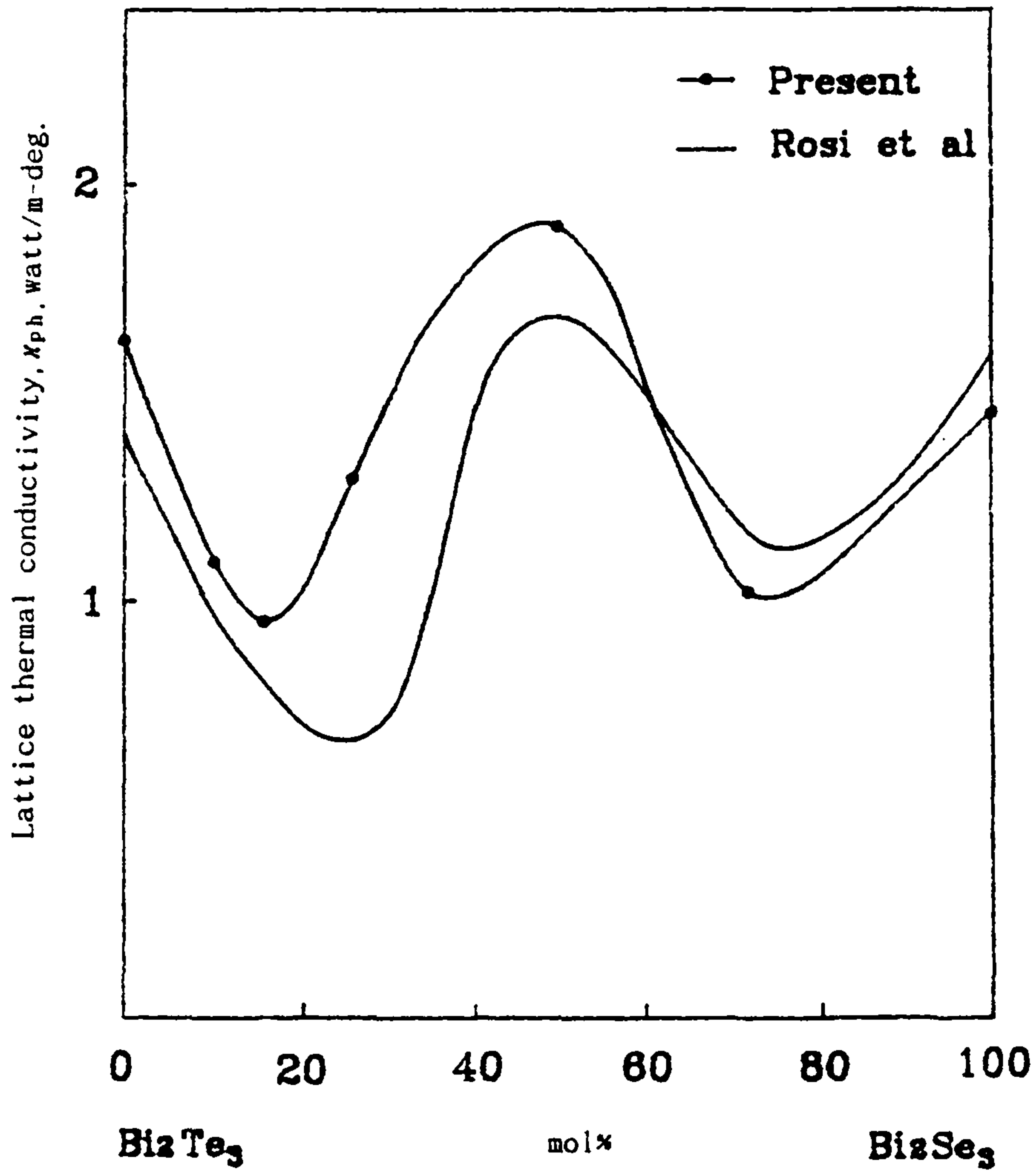


【그림.11】 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 계의 온도에 따른 열기전력의 변화

$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  system



【그림.12】  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  계의 온도에 따른 전기비저항의 변화

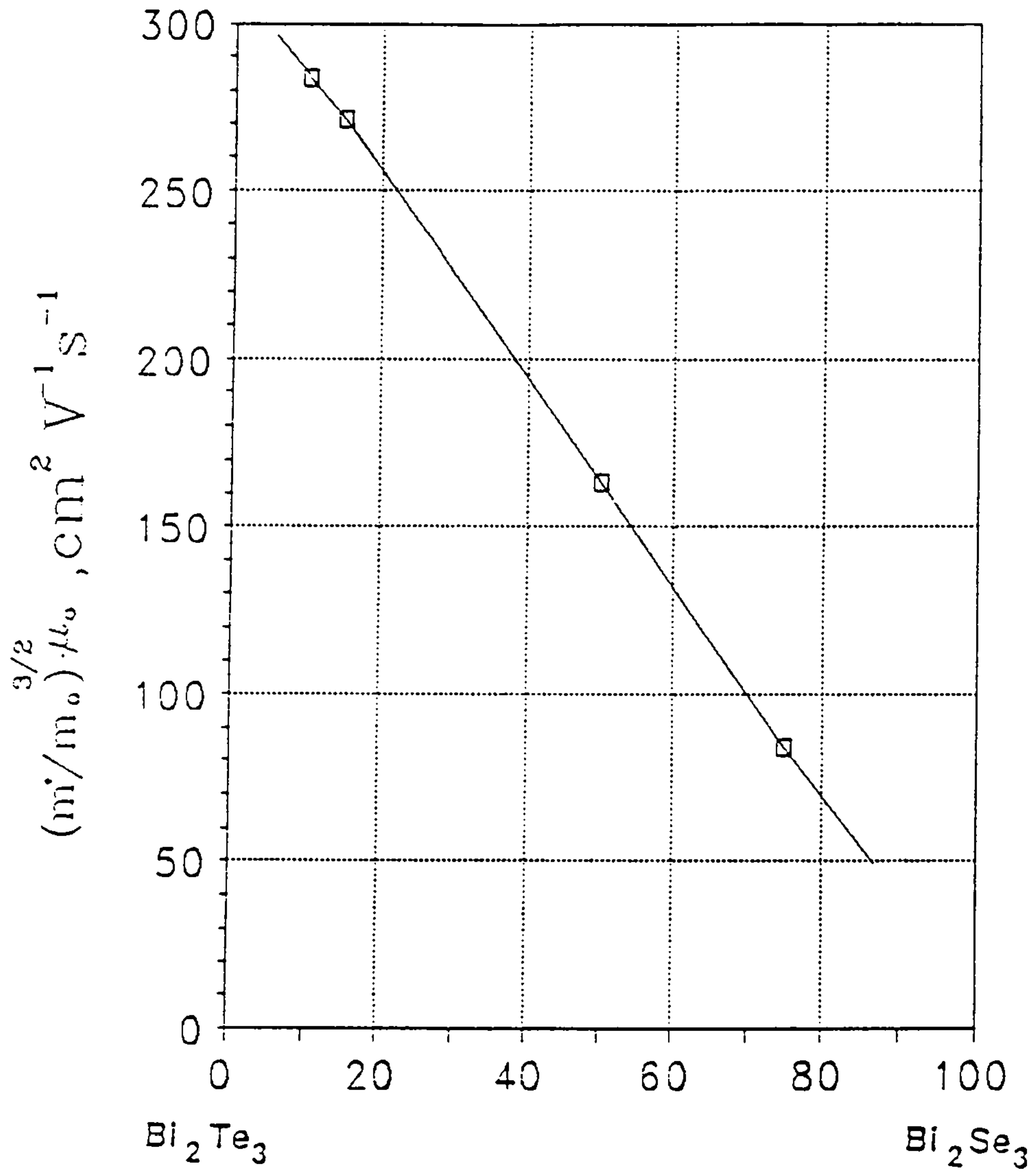


【그림.13】  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  계의 온도에 따른 격자열전도도의 변화

가 최소값을 가짐을 알 수 있다. 3-1식의 우변항  $\mu(m^*/m_0)^{3/2}$  값을 앞서 p형의 방법과 마찬가지로 전기비저항과 열기전력값으로부터 구하여 그림-14에 나타내었다. 이때 그림-11에서 알 수 있듯이  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  조성이 약 30% 이하에서는 p형 반도체이므로 10% 및 15%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  조성의 경우에는 dopant를 첨가하여 n형 반도체로 만들어준 후 n형에 대한  $\mu(m^*/m_0)^{3/2}$  값을 구하였다. 그림-14를 살펴보면  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 의 양이 증가할수록 n형의  $\mu(m^*/m_0)^{3/2}$ 은 감소하여  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  조성이 20% 이상일 때는 n형의 고유 열전특성이 매우 나쁘며 격자열전도도  $\kappa_{ph}$ 를 고려한 전체적인  $\beta$ 값  $(\mu/\kappa_{ph})(m^*/m_0)^{3/2}$ 을 생각할 때  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 가 10%인 조성이 격자 열전도도를 최소로 하는  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  15%인 조성보다 성능지수를 크게 하기에는 더욱 유망한 조성으로 결론 지을 수 있다. n형재료의 경우에는 material factor인  $\beta$ 값이 p형의 경우보다 명확하게  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  10%인 조성에서 최대치를 보임에 따라 이 조성에서만 doping의 영향을 조사하였다.

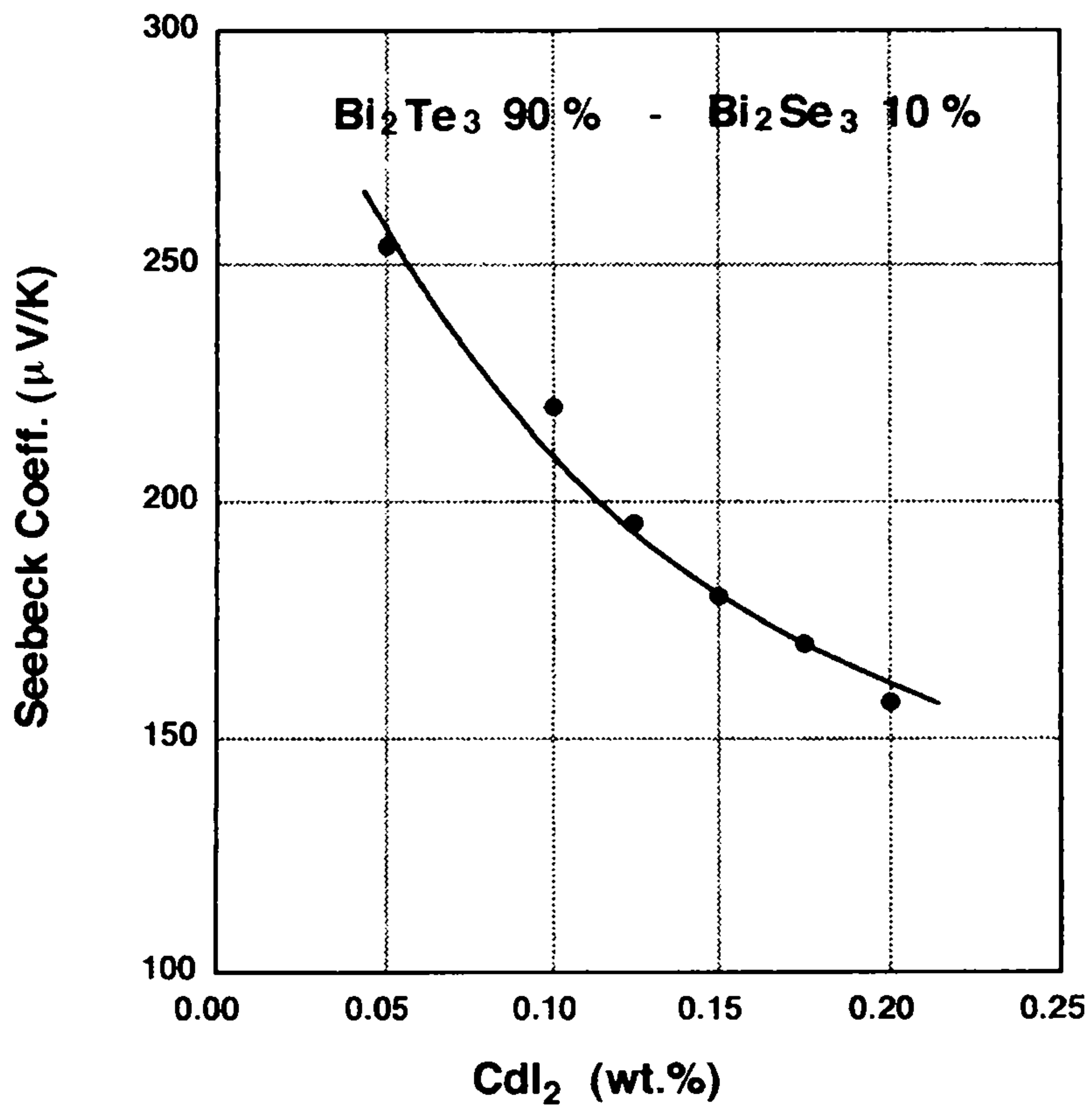
### 3-2 n형 열전재료에 미치는 dopant 첨가의 영향

90% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -10% $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  고용체합금이 n형재료로는 가장 유망한 조성이라는 매우 중요한 결론을 얻었으므로 이 조성에 dopant를 첨가하여 carrier의 양을 조절하여 성능지수를 최대화 하고자 하였다. 90% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -10% $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  조성은 dopant를 첨가하지 않은 상태는 p형 반도체이므로 donor dopant를 counter doping하여 n형으로 type conversion을 시켜 줘야 하는데 dopant로는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 계내에서 안정한  $\text{CdI}_2$ 를 사용하였다. 우선 dopant의 첨가량에 따른 열전특성의 변화를 알아보기 위하

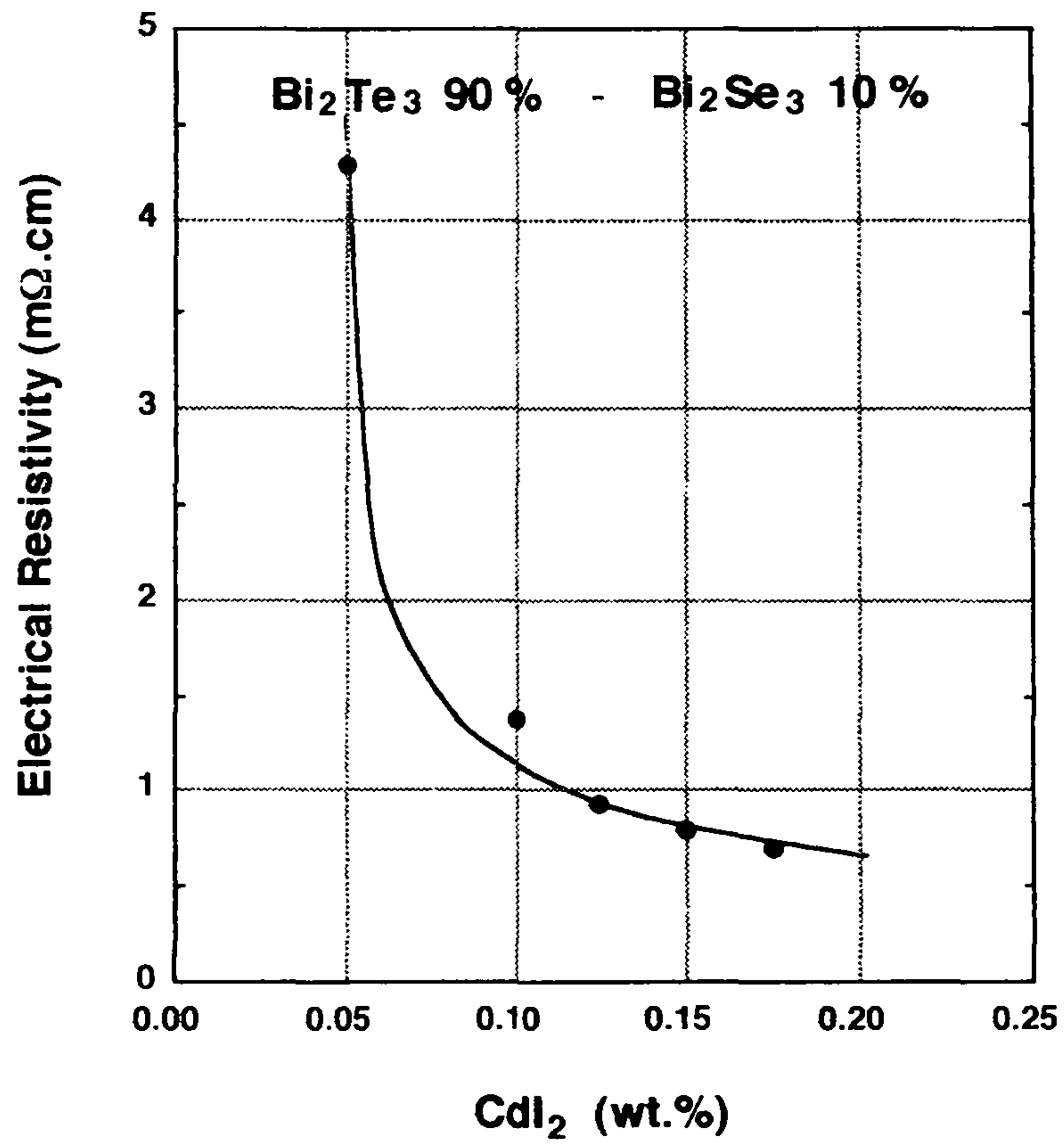


【그림.14】  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  계의 조성에 따른  $(m^*/m_0)^{3/2} \cdot \mu_0$ 의 변화

여 90%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-10%Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 60gr에 CdI<sub>2</sub>의 첨가량을 0.05wt%에서 0.2wt%까지 변화시켜가며 ingot를 성장 시킨 후 ingot의 아래에서 3cm부근에서 시편을 채취하여 상온에서의 열전특성을 조사하여 그림15~ 그림18에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 CdI<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 열기전력과 전기비저항은 같은 변화 경향을 보이며 그 값이 감소하는 것으로 보아 donor dopant는 n형재료의 carrier를 증가시켜 주는 것을 알 수 있다. 이 계의 격자 열전도도  $K_{ph}$ 값은 약 0.9W/mK로 p형 재료의 1.2W/mK보다는 더 작음을 알 수 있고 100%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 격자열전도도의 60% 수준으로 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 양이 10%로 비교적 작았음에도 불구하고 합금화에 의한 격자전도도의 감소가 충분함을 알 수 있다. 전체열전도도는 그림에서 알 수 있듯이 격자열전도도가 비교적 일정한 가운데 carrier에 의한 열전도도가 Wiedman Franz Lorenz law에 따라 전기비저항의 역에 비례함에 따라 dopant의 첨가에 따라 증가함을 볼 수 있다. 성능지수를 살펴보면 상온에서의 값이 CdI<sub>2</sub>양이 0.15wt%일 때 가장 큼을 알 수 있는데 이때의 열기전력은 180 $\mu$ V/K으로 상온에서 p형의 성능지수를 가장 크게 해주는 열기전력 값보다는 작은 값을 가지며 이에 따라 전기비저항도 0.8 m $\Omega$ cm로 p형의 값보다 작은 것을 알 수 있다. 그림-19 ~ 그림-22에 현재까지의 연구결과 중 가장 열전 특성이 우수했던 조건인 90%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-10%Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>에 CdI<sub>2</sub> dopant를 0.15wt% 첨가하였을 때의 열전특성을 나타 내었다. 이 때 전기비저항 값과 열기전력 값은 이론적으로 성능지수를 최대로 하는 영역내에 있으며 성능지수는 상온에서 2.72x10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>의 값을 가지는데 이는 선행 연구결과 얻은 성능지수값보다 10% 이상 높은 값이다.

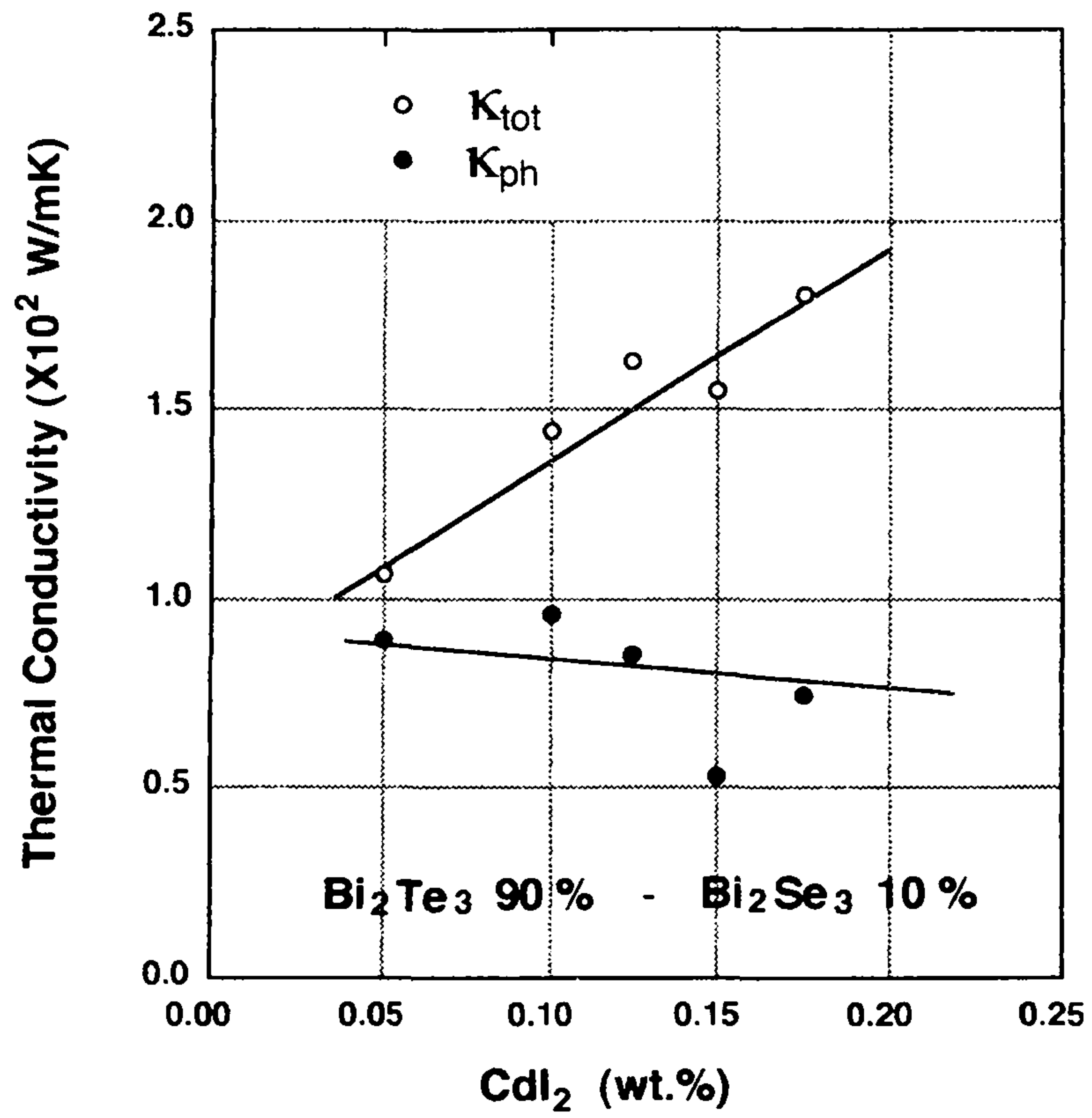


【그림.15】 Dopant 양에 따른 열기전력의 변화

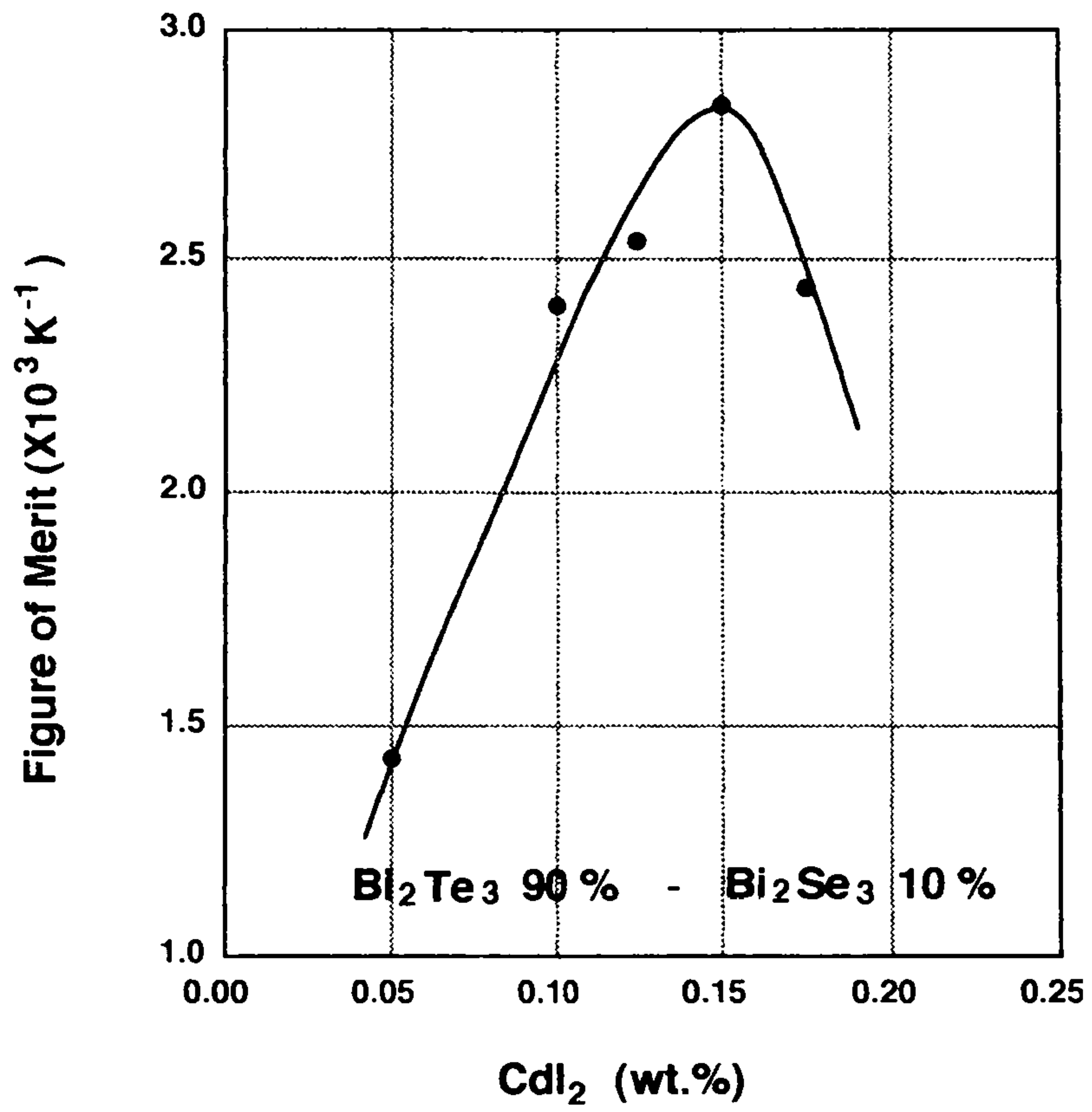


【그림.16】 Dopant 양에 따른 전기비저항의 변화

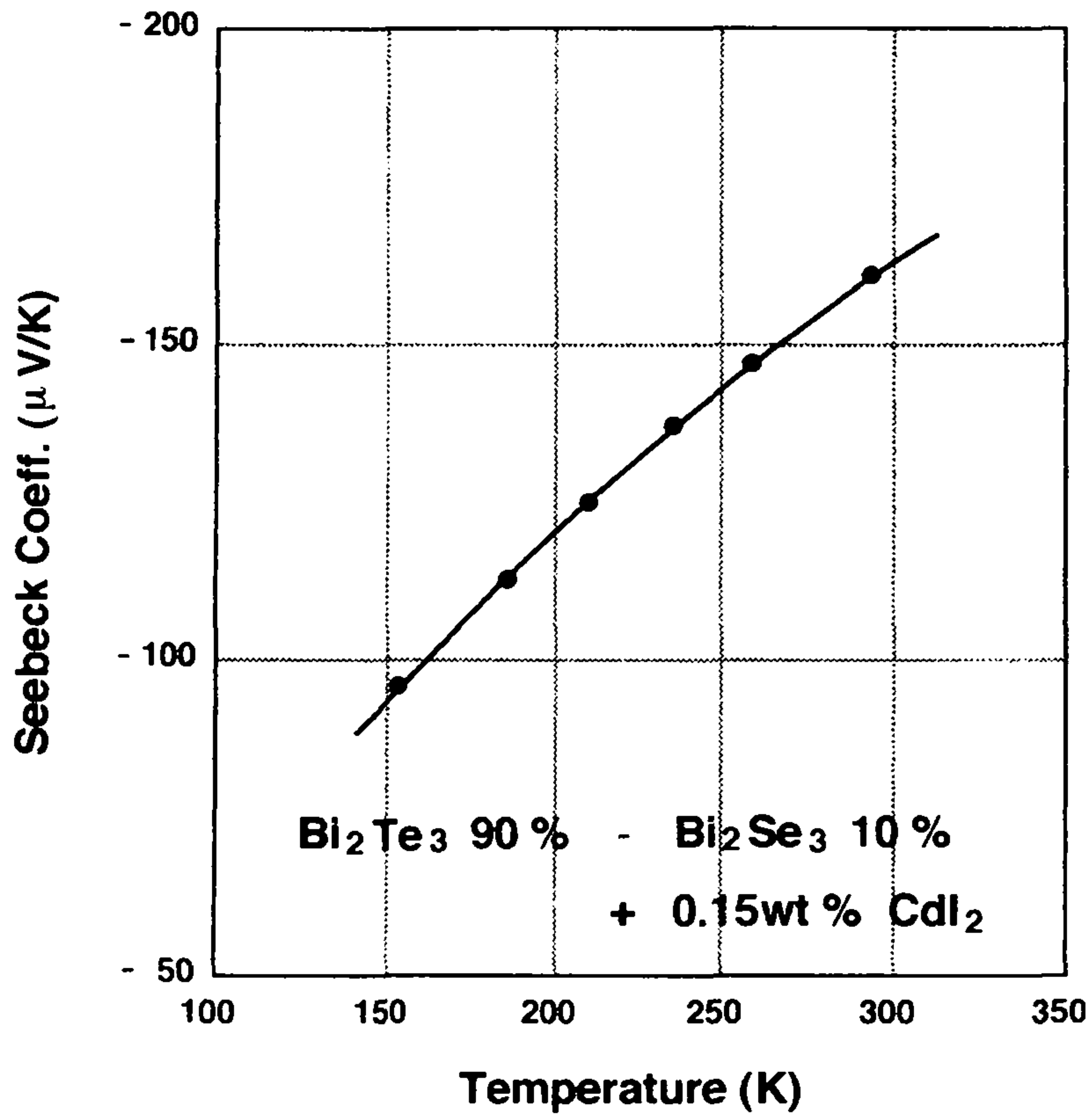




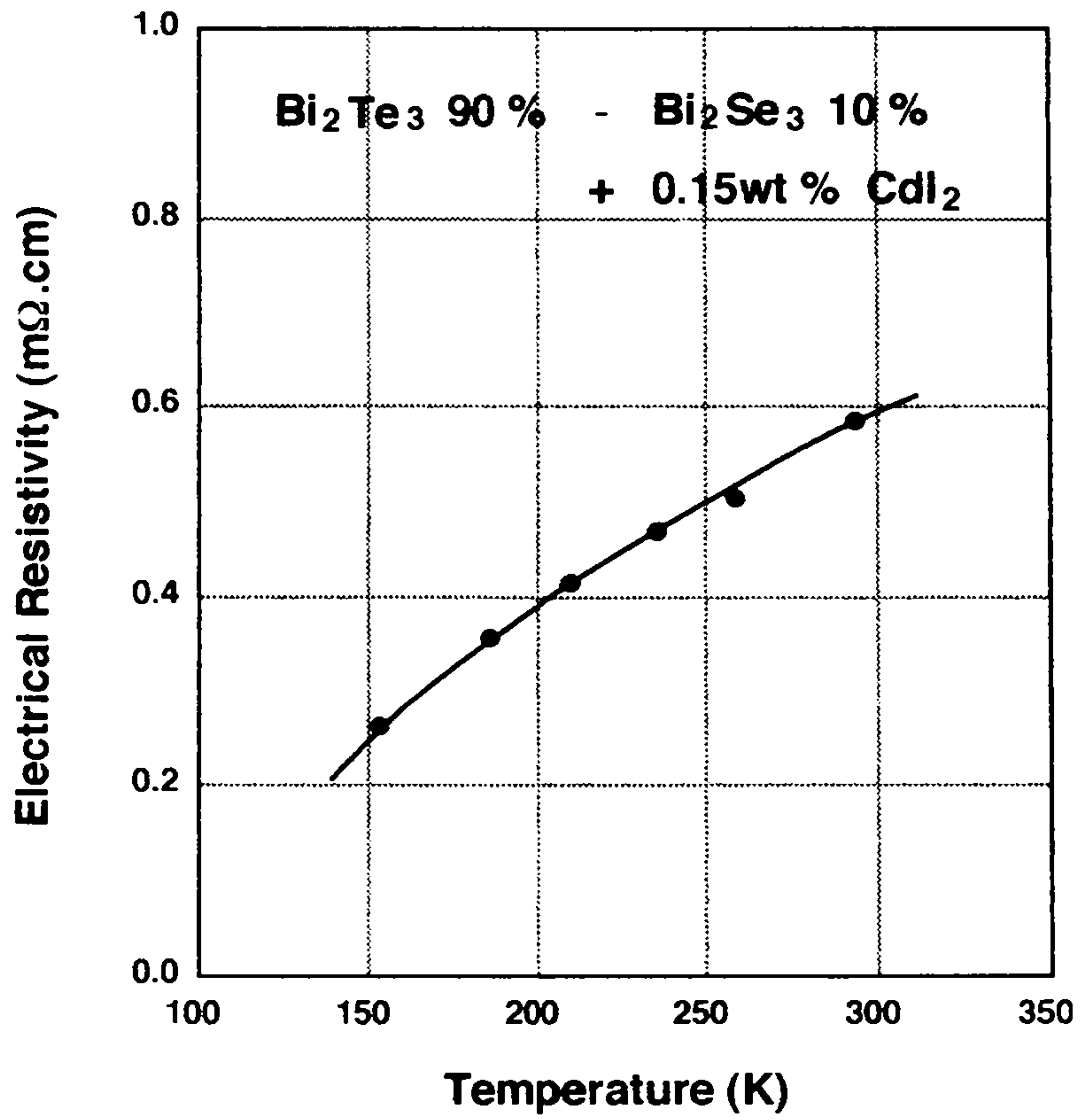
【그림.17】 Dopant 양에 따른 열전도도의 변화



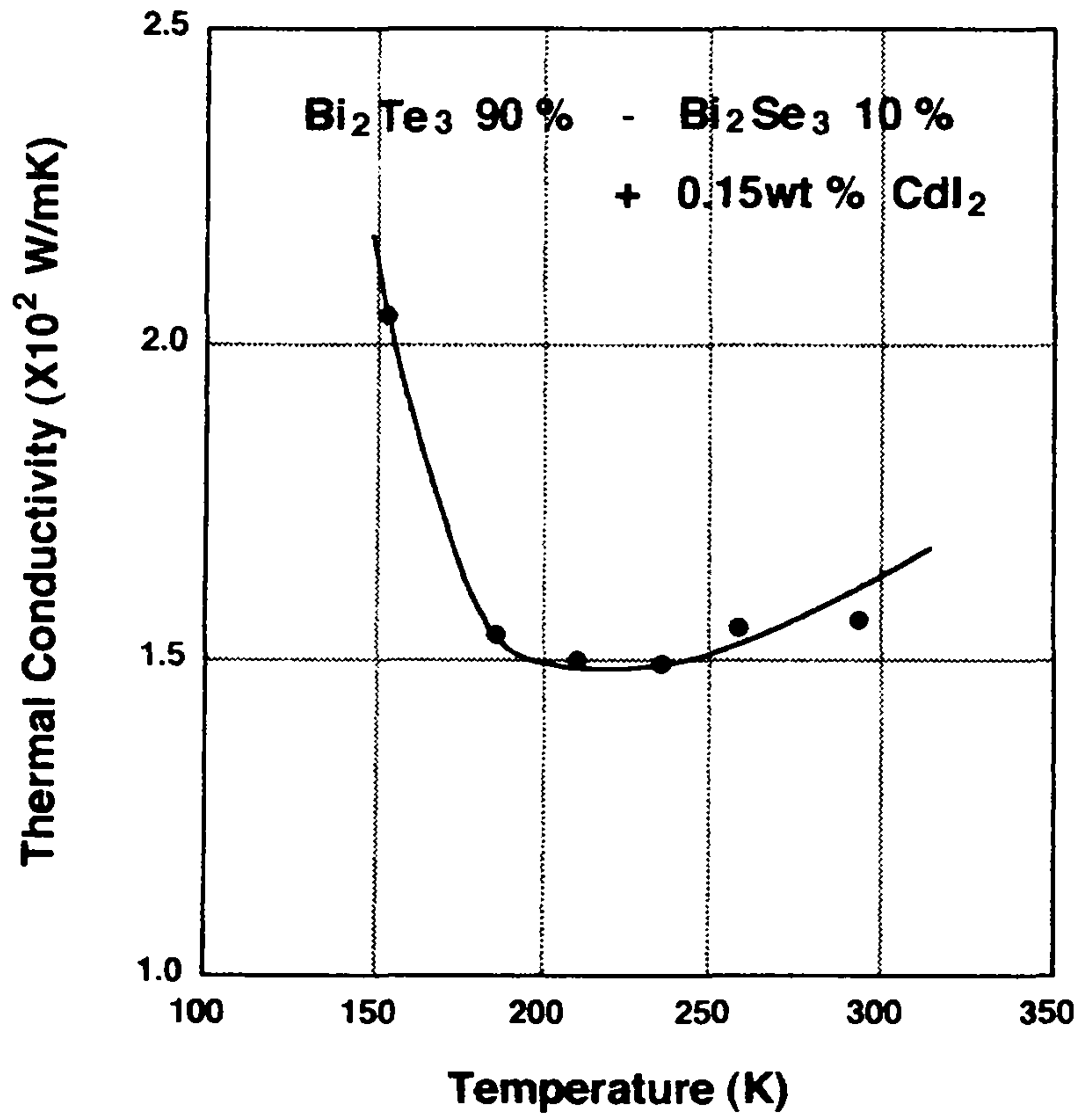
【그림.18】 Dopant 양에 따른 성능지수의 변화



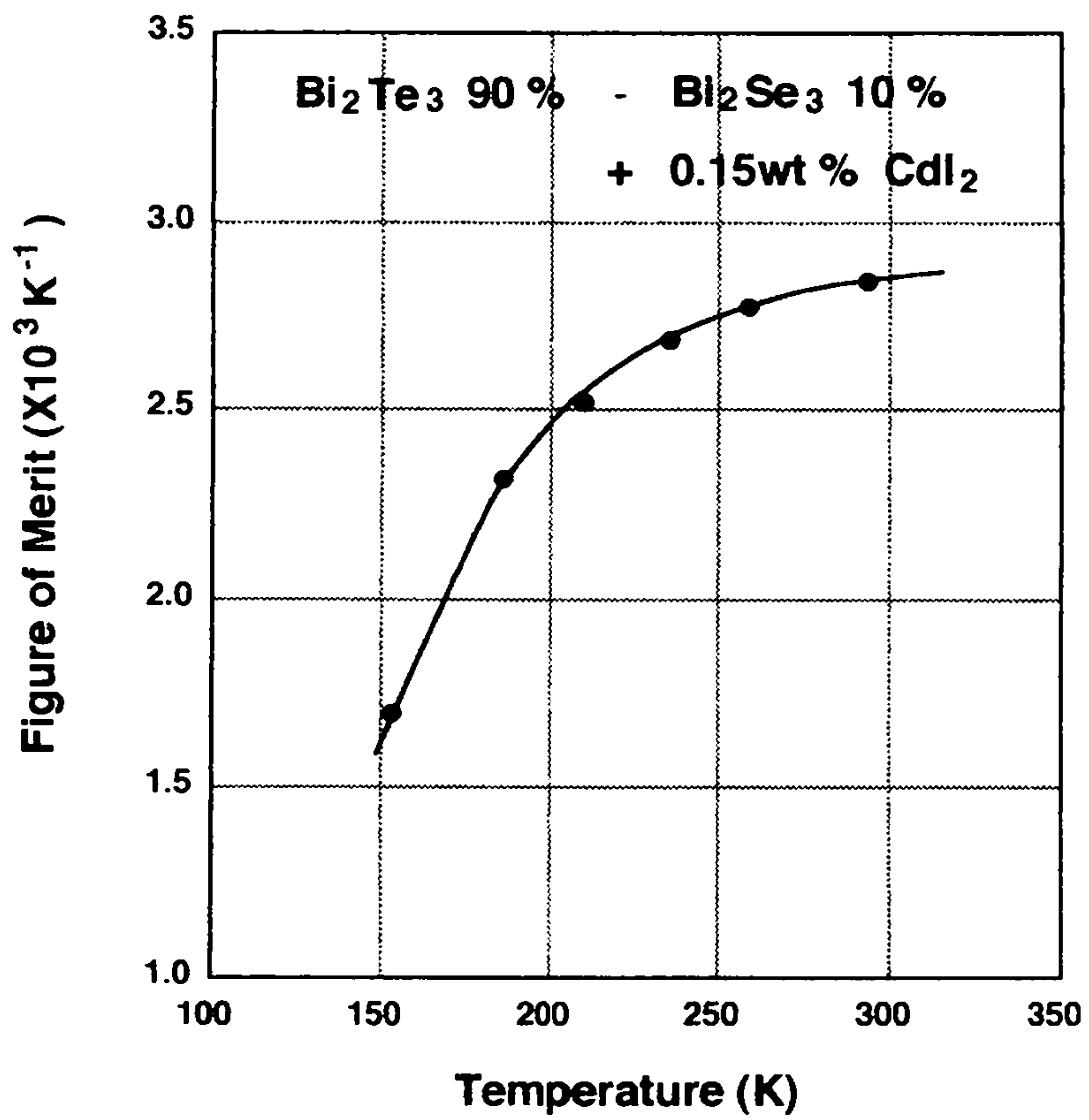
【그림.19】 온도에 따른 열기전력의 변화



【그림.20】 온도에 따른 전기비저항의 변화



【그림.21】 온도에 따른 열전도도의 변화



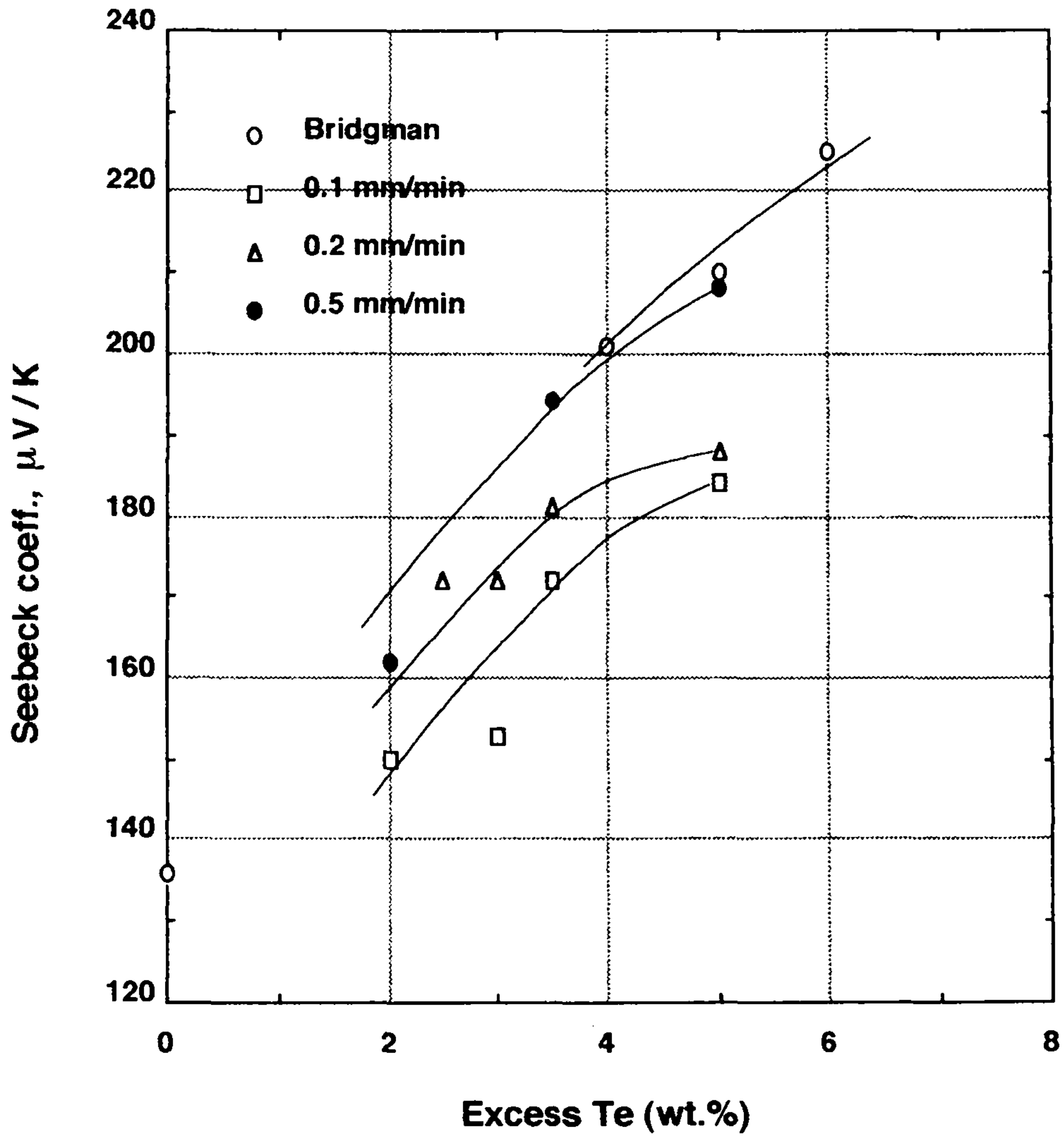
【그림.22】 온도에 따른 성능지수의 변화

### 제 3 장 Zone melting 법에 의한 p형 재료의 공정변수 최적화

Bridgman법에 의한 실험을 통해 n형 및 p형 재료의 최적 조성을 선택하였으므로 본 연구에서는 우선 p형 재료에 대하여 공정변수 변화와 실제 대량생산이 용이한 zone melting법을 이용하여 공정변수에 따른 열전특성의 변화를 조사하여 열전성능을 최대화 하고자 하였다.

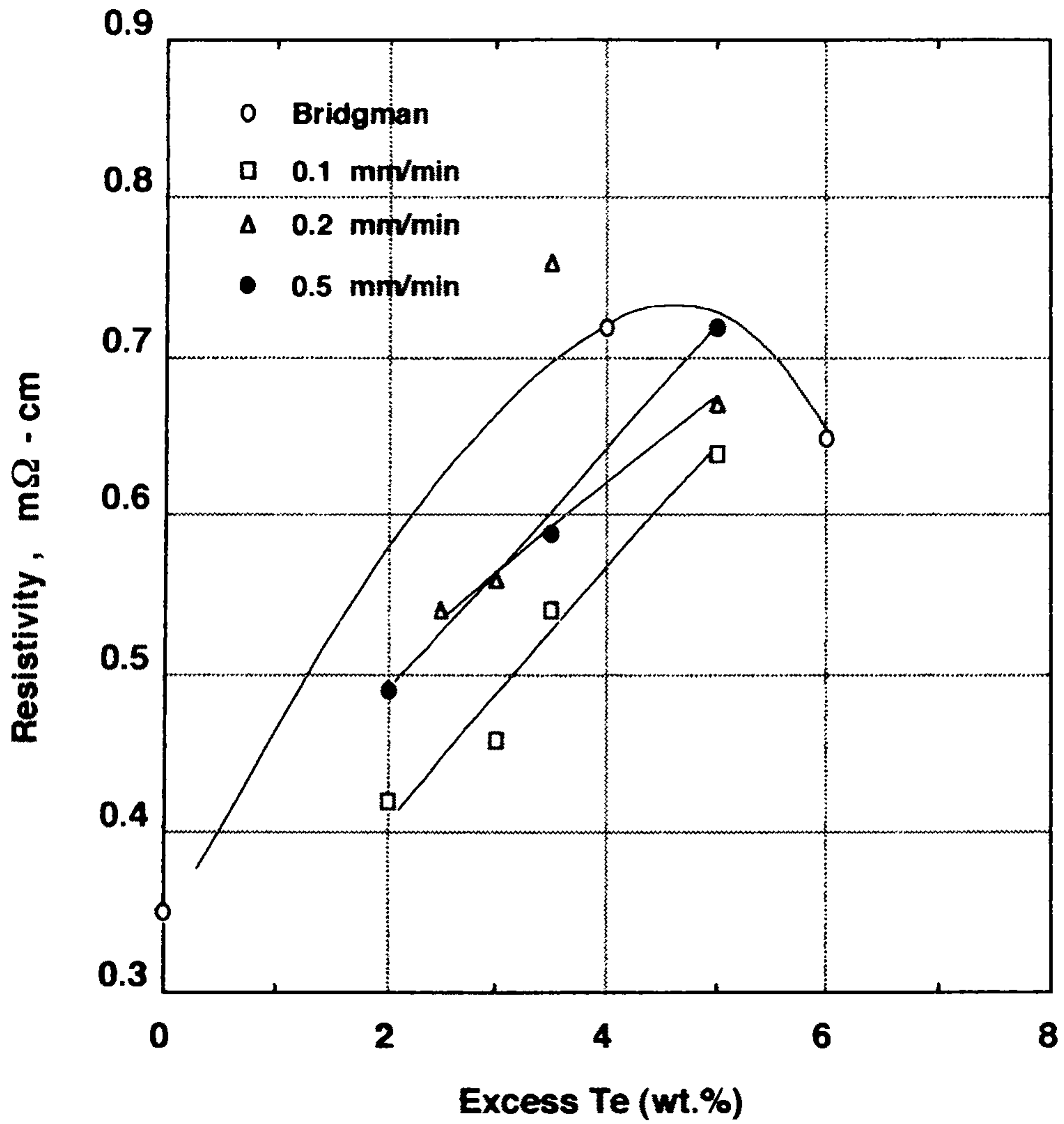
#### 제 1 절 성장속도와 과잉Te의 첨가량에 따른 p형 ingot의 열전특성

Bridgman법에 의한 실험결과 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성이 성능지수향상에 가장 유망하였으므로 이 조성에서 본 연구실에서 제작한 zone melting장치를 사용하여 과잉 Te 첨가량과 ingot의 성장속도를 변화시키면서 열전특성의 변화를 300K에서 측정하여 그림-23 ~ 그림-26에 나타 내었다. Bridgman 법에 의한 실험결과 이 조성에서의 과잉 Te 첨가량은 5wt%가 적당함을 알 수 있었으나 zone melting성장법의 경우 성장조건이 다르므로 이 때도 과잉 Te의 첨가량에 따른 열전특성을 재확인 하였다. 그림-23와 그림-24에서 알 수 있듯이 열기전력이나 전기비저항이 과잉 Te의 첨가량이 증가할수록 증가하나 그 양이 3.5wt% 이하일 때는 이론적으로 성능지수를 최대로 하는 전기비저항  $\approx 1\text{m}\Omega\text{cm}$ , 열기전력  $\geq 220\mu\text{V/K}$  값보다는 훨씬 작았는데 이는 고액계면의 온도구배가 Bridgman method의 경우보다 컸음에도 불구하고 carrier의 양을 효과적으로 줄이는데는 기여하지 못했음을 나타낸



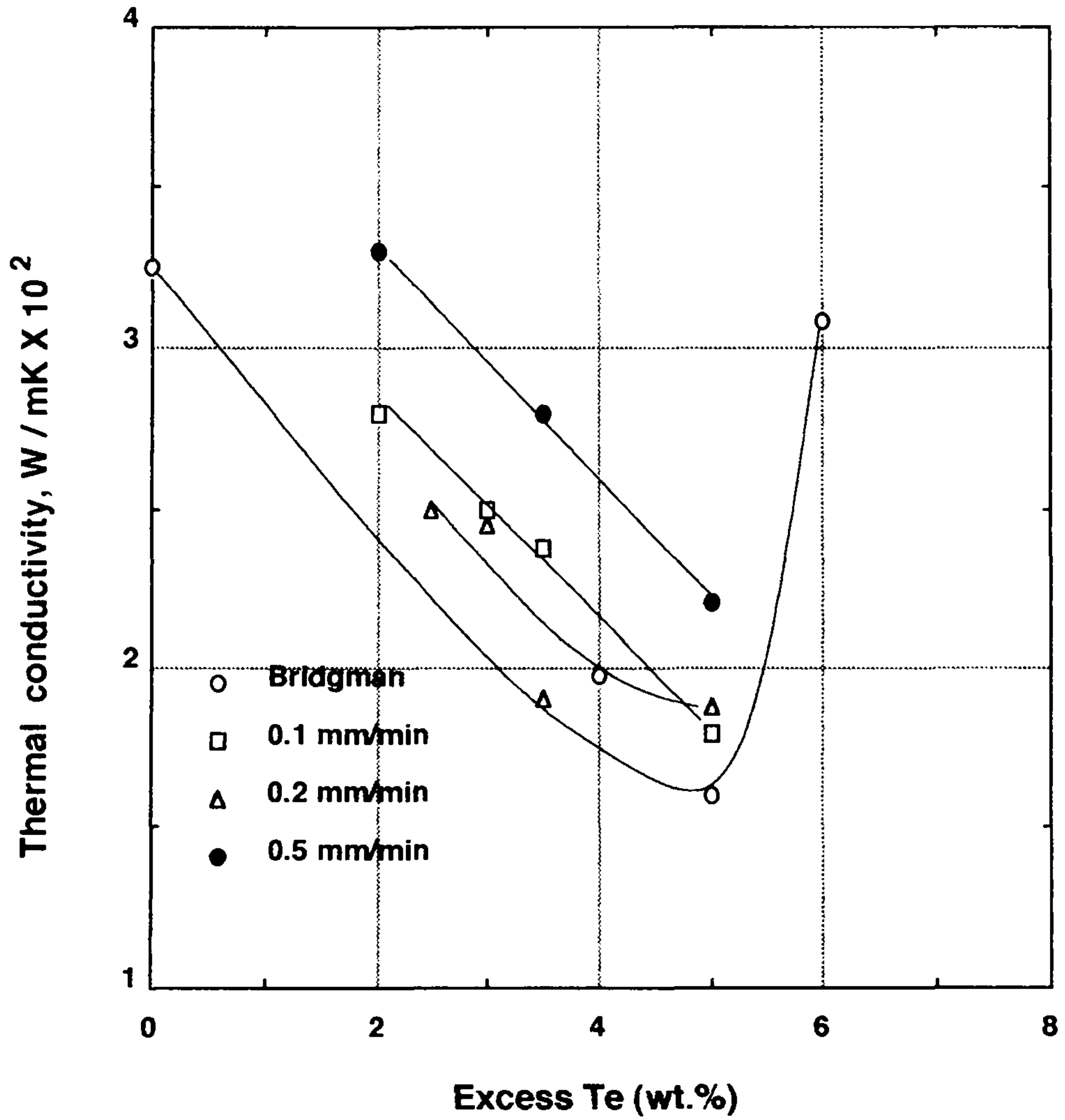
【그림.23】 성장속도와 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 열기전력의 변화



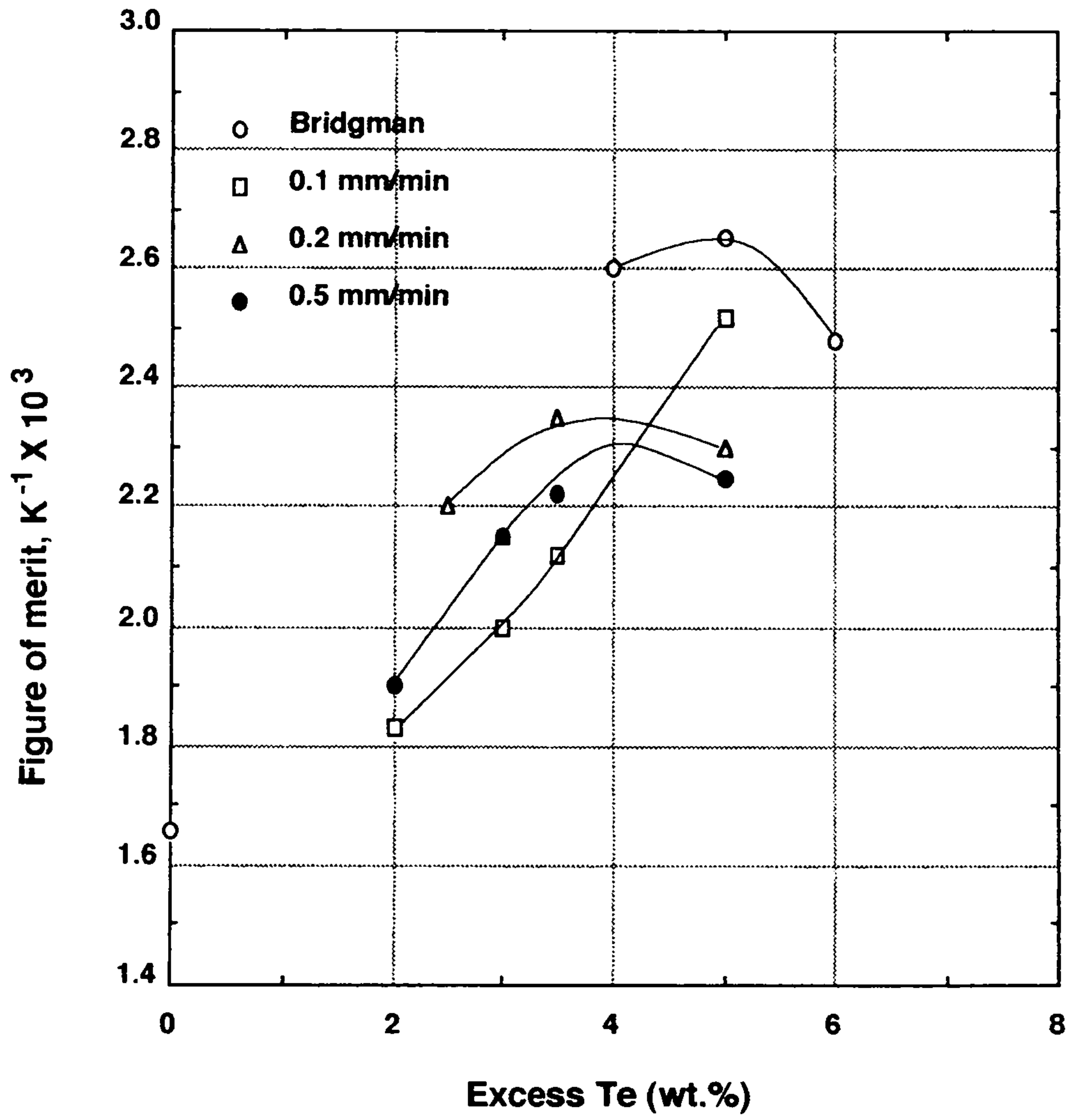


【그림.24】 성장속도와 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 전기비저항의 변화

다. 한편 과잉 Te의 첨가량이 3.5wt%이하일 때는 성능지수도 모든 성장속도에서  $2.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이하의 낮은 값을 나타내었다. 결과적으로 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성에서 고액계면의 온도구배가 150°C/cm인 zone melting 성장법에 의해서도 과잉 Te의 첨가량이 3.5wt%이하인 경우에는 성능지수를 최적화 하지 못함을 알 수 있고 과잉 Te의 첨가량은 Bridgman성장법의 경우와 마찬가지로 5wt% 정도로 많아야하고 성장속도가 느린 경우가 성능지수를 높이기 유리함을 알 수 있다. 한편 Bridgman법에 의해 성장된 시편이 zone melting growing에 의한 시편보다 큰 열기전력 및 전기비저항값과 더불어 큰 성능지수를 가짐을 알 수 있는데 이는 전자의 경우 전체길이 10cm미만인 ampule 내부의 시편 50gr을 모두 용융시킬 수 있을 만큼 melting zone이 커서 melting zone이 작은 후자의 경우보다 Te solute들이 효과적으로 고상내로 확산할 수 있었기 때문임을 예측할 수 있다. 앞서 살펴본 바와 같이 본 조성에서 열전특성을 높이기 위해서는 carrier의 농도를 효과적으로 줄여주는 것이 매우 중요하다. carrier의 농도를 줄이기 위한 방법으로는 melt내의 과잉의 Te solute들이 고상으로 확산 할 수 있도록 retro grade solidus line의 영향이 나타나지 않는 범위내에서 확산 구동력인 용질의 농도를 높여 주거나 확산 시간을 충분히 주기위해 ingot 성장속도를 느리게 하거나 고상내의 용질이 melt 내로 rejection되지 않도록 로의 온도구배를 크게 해주는 방법등을 생각 할 수 있다. (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)과 Te 사이의 상태도를 [8] 살펴보면 둘 사이에 공정반응을 가지며 (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)내의 평형 Te의 고용량은 매우 작아서 ingot 성장도중 항상 용질은 melt내로 축



【그림.25】 성장속도와 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 열전도도의 변화

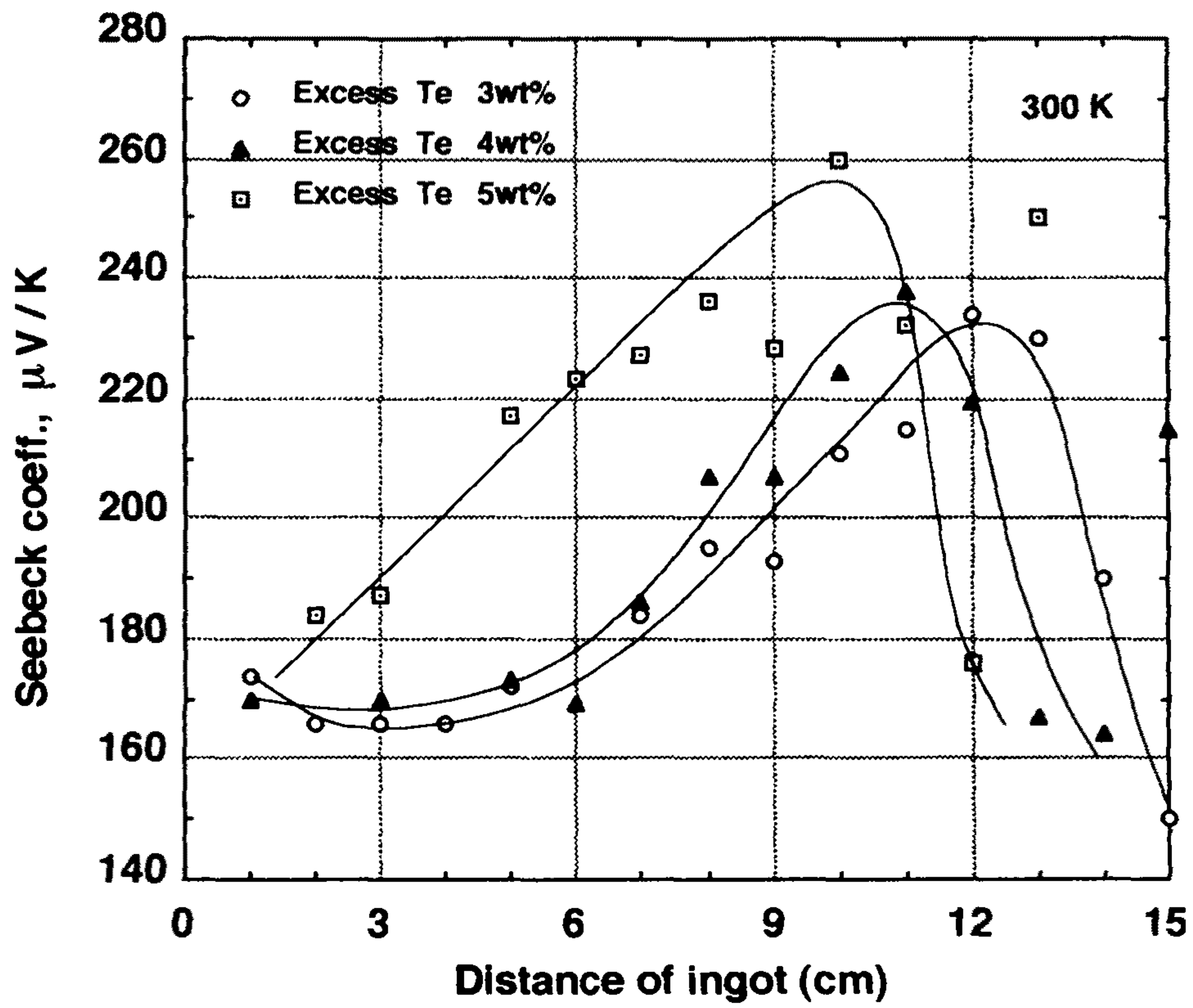


【그림.26】 성장속도와 과잉Te 첨가량의 변화에 따른 성능지수의 변화

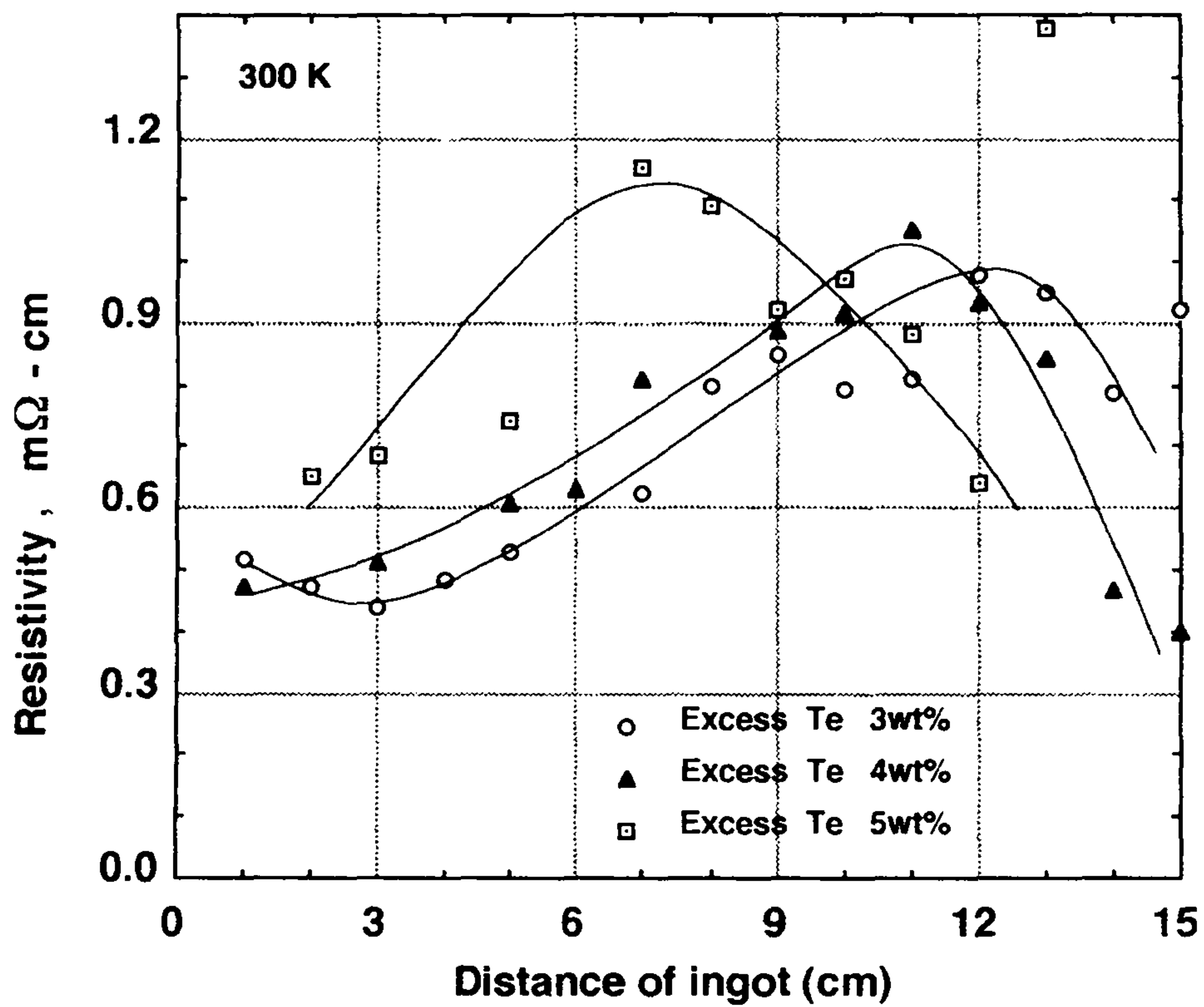
적되게되어 성장시편의 길이 별로 응고시 melt의 용질농도가 변하여 확산 구동력이 변하게되어 열전특성이 변화될 것을 예측 할 수 있다. 그러므로 앞서의 실험에서 항상 50gr으로 제한하였던 시료의 양을 150gr으로 크게 하면 열전특성이 변화 할 것으로 예상하고 성장 길이 방향에 따른 ingot의 열전특성을 조사하여 다음 절에 나타내었다.

## 제 2 절 성장 길이 방향에 따른 ingot의 열전특성

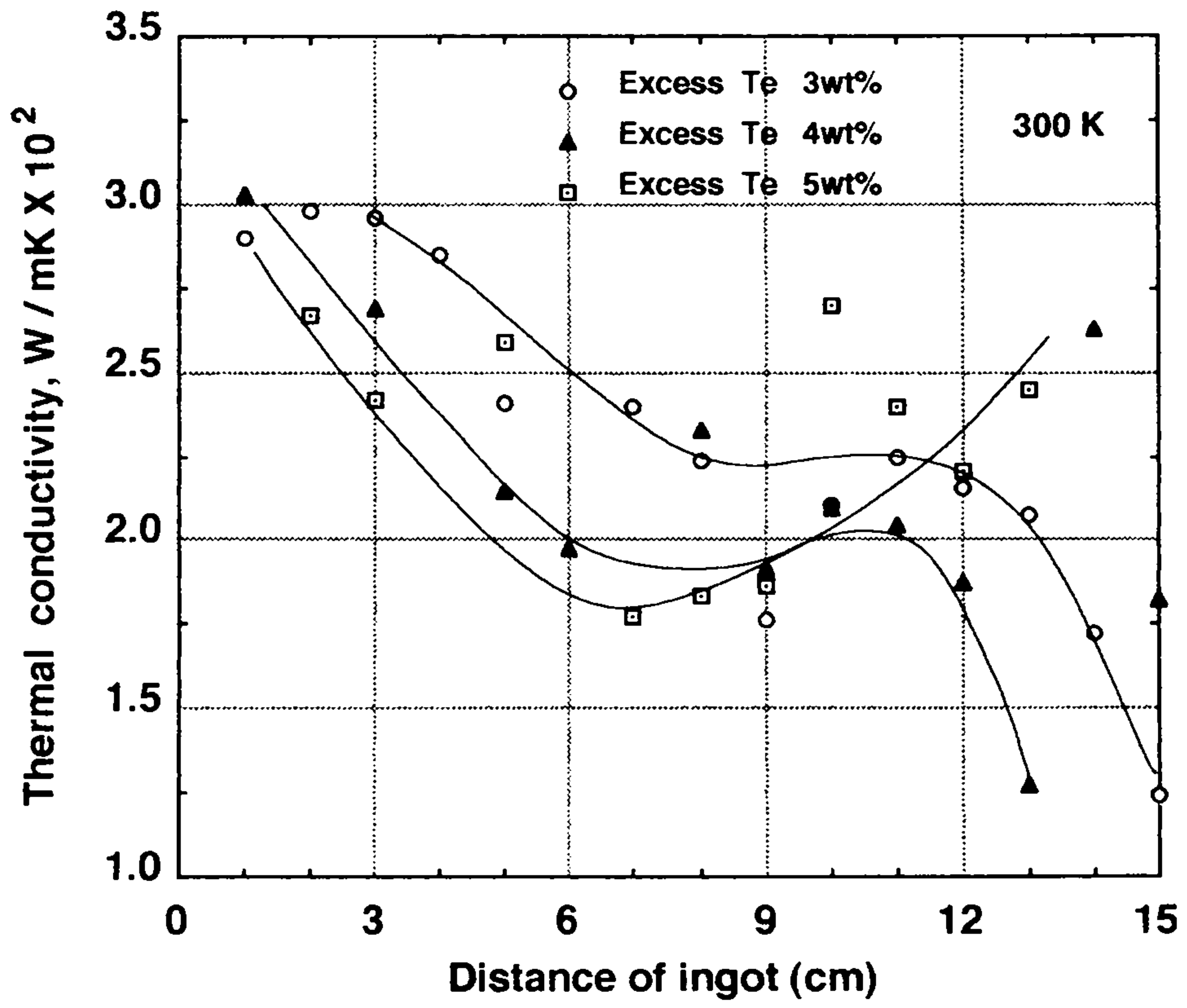
Zone melting법으로 ingot를 제조할 때 성장속도가 느린 경우에 ingot의 열전특성이 좋았으므로 기본 성장조건은  $22.5\%Bi_2Te_3$  -  $77.5\%Sb_2Te_3$  조성에서 성장속도를  $0.1mm/min$ 로 하였고 이 때도 역시 과잉 Te의 첨가량에 따라 응고양상이 달라질 것이므로 과잉 Te의 첨가량의 변화도 조사하였고 빠른 성장속도의 경우와 비교를 해보기 위해서 과잉 Te를 5wt%첨가한 후  $0.5mm/min$ 의 속도로 ingot를 성장시켜 성장 길이방향에 따른 열전특성의 변화를 조사하였다. 그림-27 ~ 그림-30에 과잉 Te 첨가량을 변화시켜주었을 때 성장방향의 길이에 열전특성의 변화를 나타내었다. 모든 경우의 성장시편에서 열기전력과 전기비저항값이 성장이 진행됨에 따라 증가하다가 최대치를 보인 후 성장말기에 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 성장초기에는 ingot의 응고가 진행됨에 따라 Te용질이 melt내에 축적되어 그 농도가 커짐에 따라 점점 효과적으로 고상내로 확산하여 들어가서 열기전력이나 전기비저항을 크게하여줄 수 있으나 성장말기에는 과도한 용질의 축적으로 말미암아 retro grade solidus line의 영향에 기인하여 이 값들이 감소하기 때문으로 사료된다.[9] 그러므로 retro grade



【그림.27】 성장길이 방향에 따른 열기전력의 변화

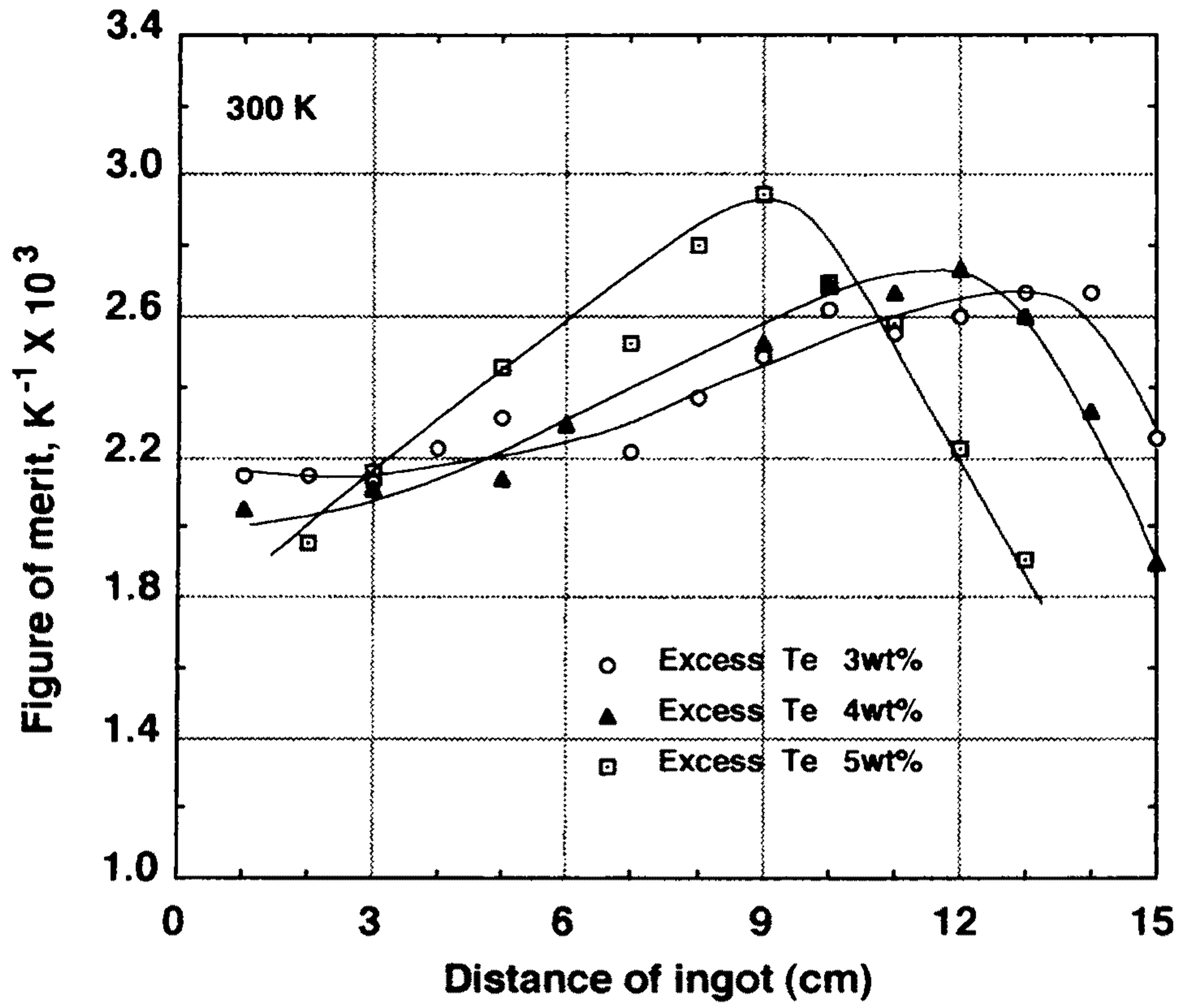


【그림.28】 성장길이 방향에 따른 전기비저항의 변화



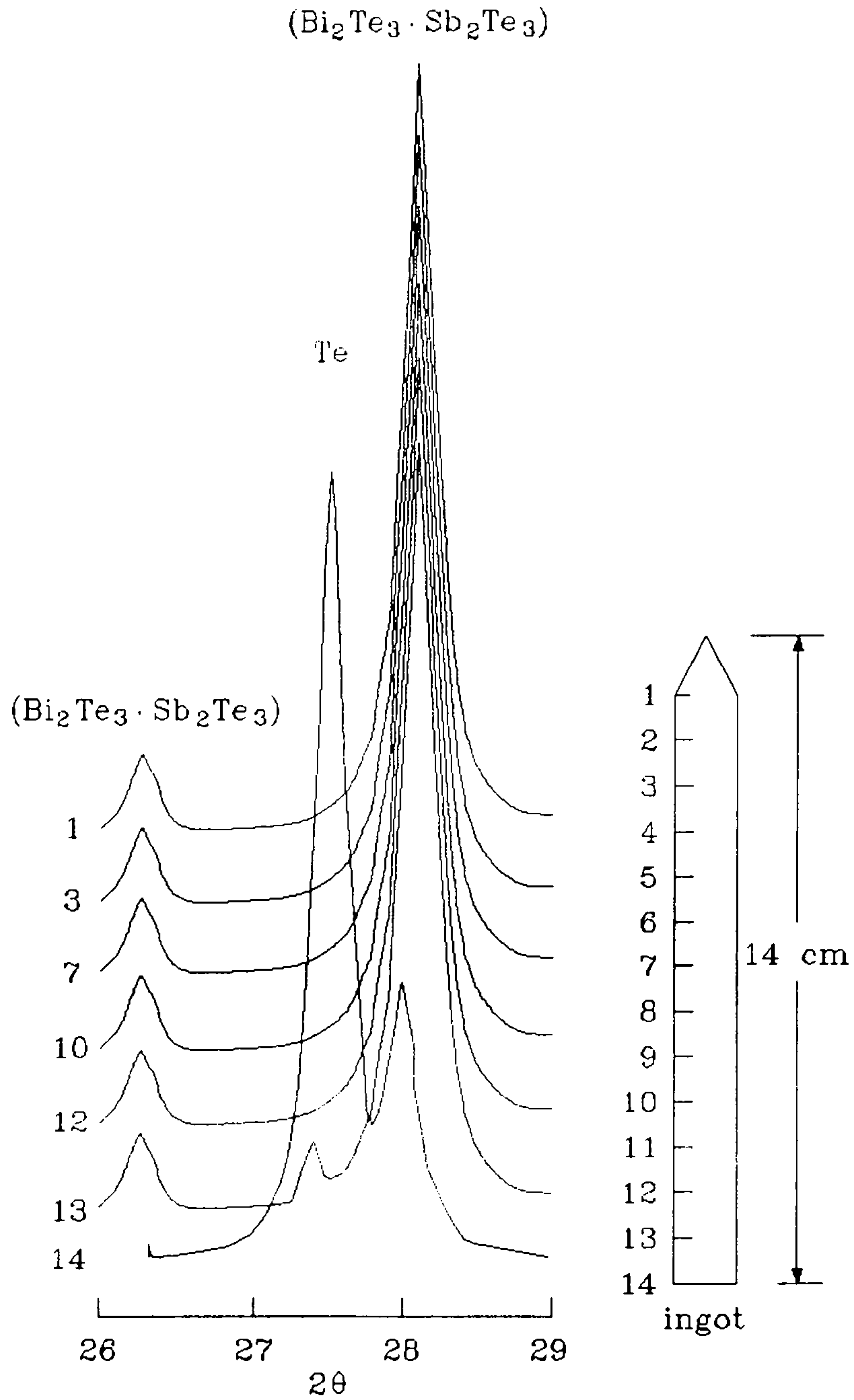
【그림.29】 성장길이 방향에 따른 열전도도의 변화



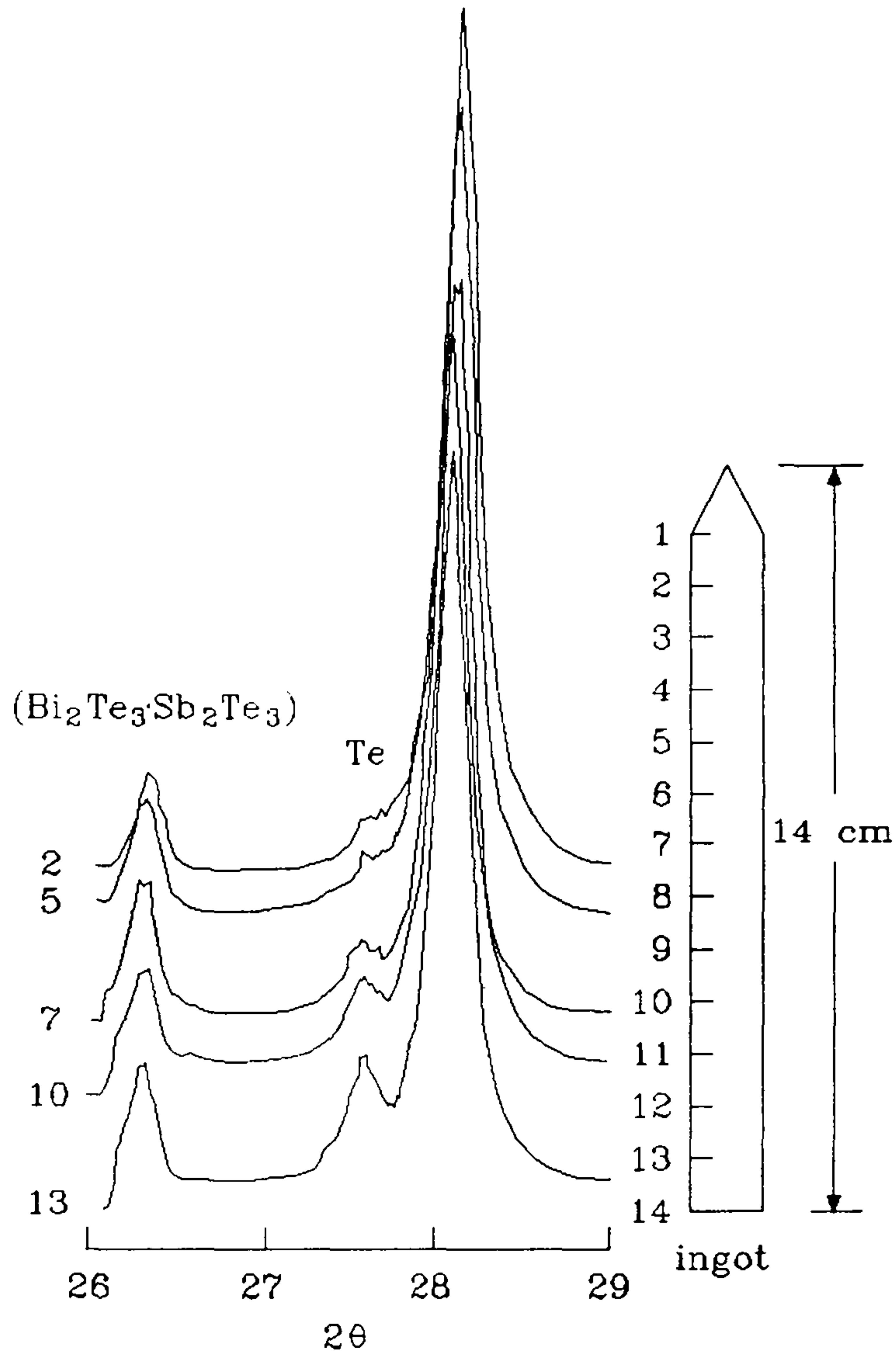
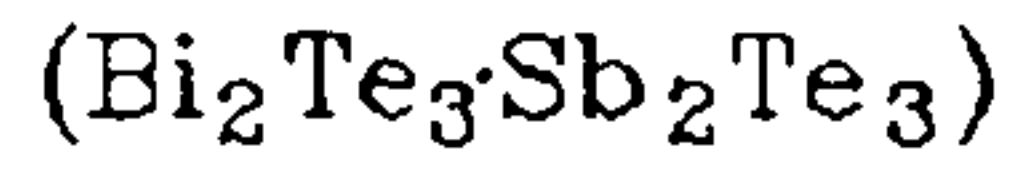


【그림.30】 성장길이 방향에 따른 성능지수의 변화

solidus line의 영향은 과잉 Te의 양이 많을수록 ingot의 성장초기에 나타남을 알 수 있다. Rosi등은 ingot의 길이 방향에 따른 전기비저항의 상승을 제 2상등의 형상등으로 설명하려 하였으나 그림31~그림32과 같이 XRD실험결과 응고속도가 0.1mm/min 성장속도 ingot의 경우에는 성장말기까지 제 2상은 출현하지 않았음을 알 수 있고 0.5mm/min 성장속도 시편의 경우에는 성장초기부터 제 2상이 나타났으며 그 양이 성장방향에 따라 점차로 증가하였으나 0.5mm/min성장시편의 전기비저항이 0.1mm/min 성장시편의 값보다 오히려 작은 것으로 보아 제 2 상은 ingot의 성장말단 부위를 제외하면 전기비저항 값의 변화에 기여하는 영향이 매우 작음을 알 수 있다. 2과잉 Te의 첨가량이 적을수록 성장초기에는 용질의 확산 구동력이 부족하여 antistructure defect를 효과적으로 줄여주지 못함으로 말미암아 좋은 열전특성값을 갖지 못하다가 성장중반기 이후부터 비로소 성능이 좋아지고 있음을 볼 수 있다. 상태도 상으로 볼 때 제 2 상은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 나  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  과 Te의 eutectic 조성일 것이므로 free Te의 열전특성을 알아보기 위하여 Te을 일방향 응고시켜서 응고방향에 평행한 방향의 열전특성을 측정한 결과 열기전력이  $204\mu\text{V}/\text{K}$  전기비저항은  $177\text{m}\Omega\text{cm}$ 으로 매우 저항이 큼을 알 수 있다. 과잉 Te의 양이 4wt%인 경우에는 확산 구동력의 증가로 말미암아 3wt%시편 보다는 좋은 열전특성의 부위가 더욱 빨리 나타나기 시작하였고 더욱 넓은 영역에서 좋은 열전특성을 보여주고 있다. 과잉 Te의 양이 3wt%인 시편의 경우 성능지수의 최대치가  $3.2 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 에 이르러 부분적인 열전특성은 매우 우수하나 전반적으로 과잉Te의 양이 3wt%, 4wt%인 경우 평균 열전특성값은 Te 양을 5wt%첨가한 시편의 열전특성값을 능가하지는 못하였다.

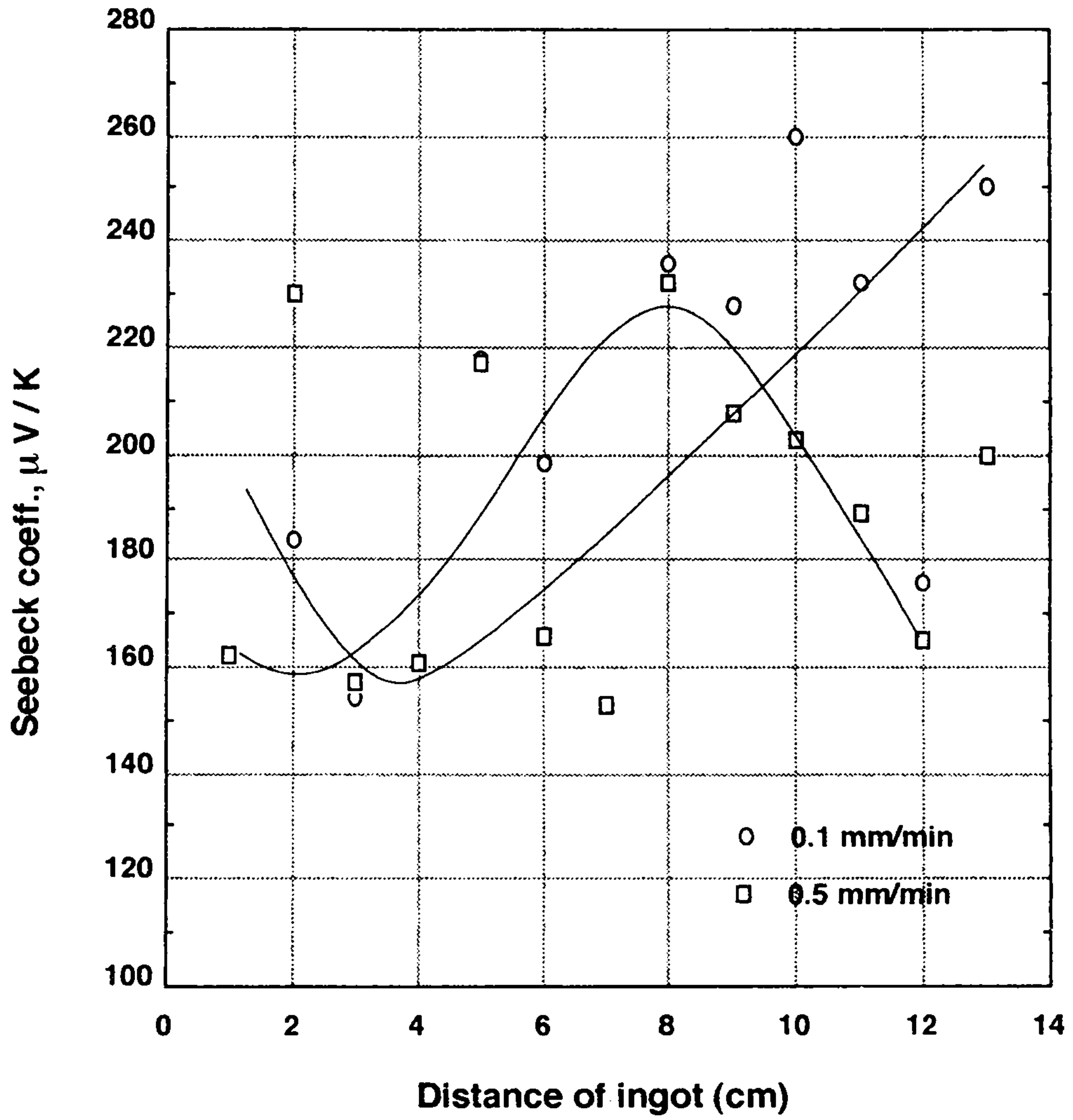


【그림.31】 Ingot 길이에 따른 제2상의 분포 (0.1mm/min)

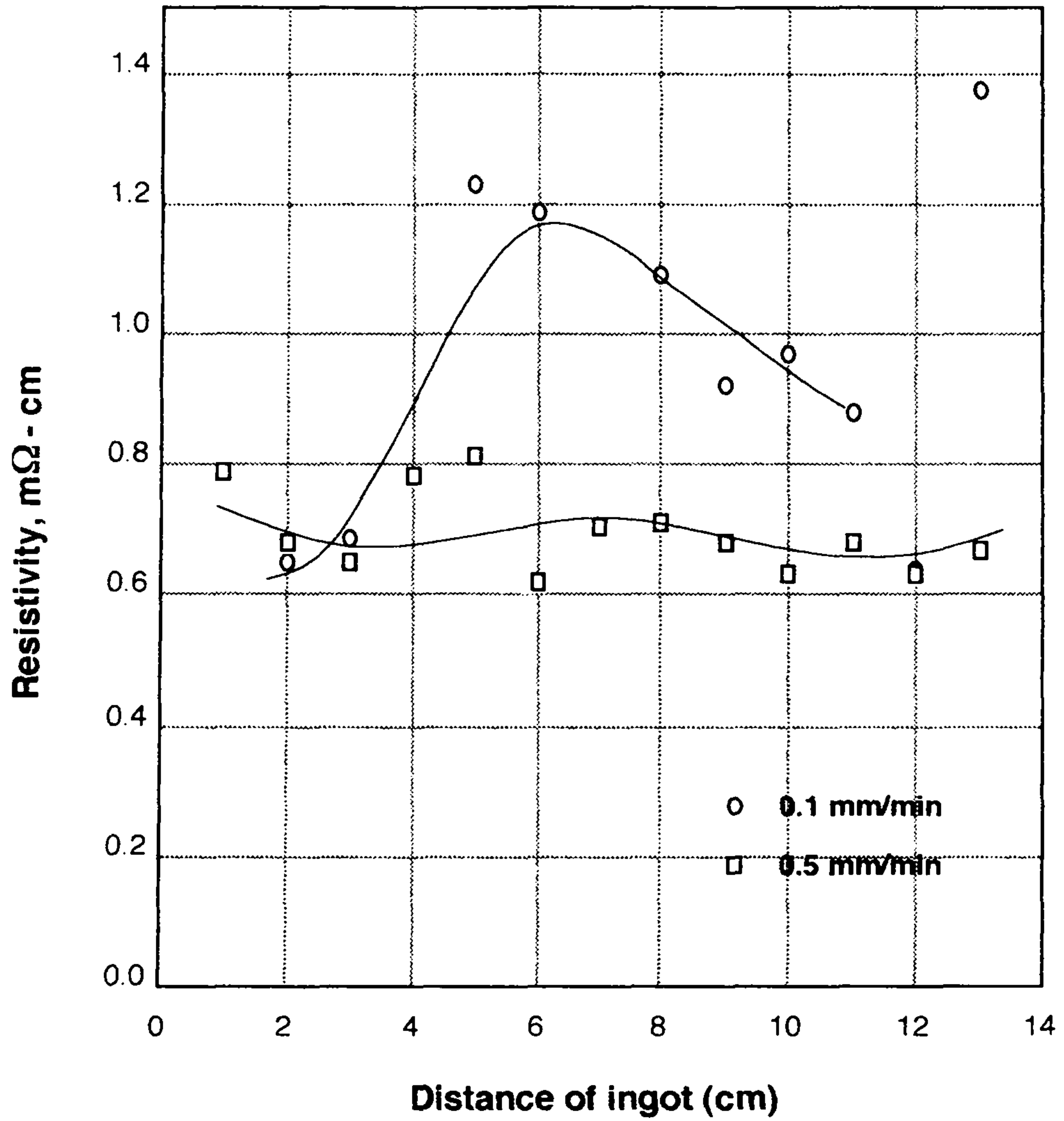


【그림.32】 Ingot 길이에 따른 제2상의 분포 (0.5mm/min)

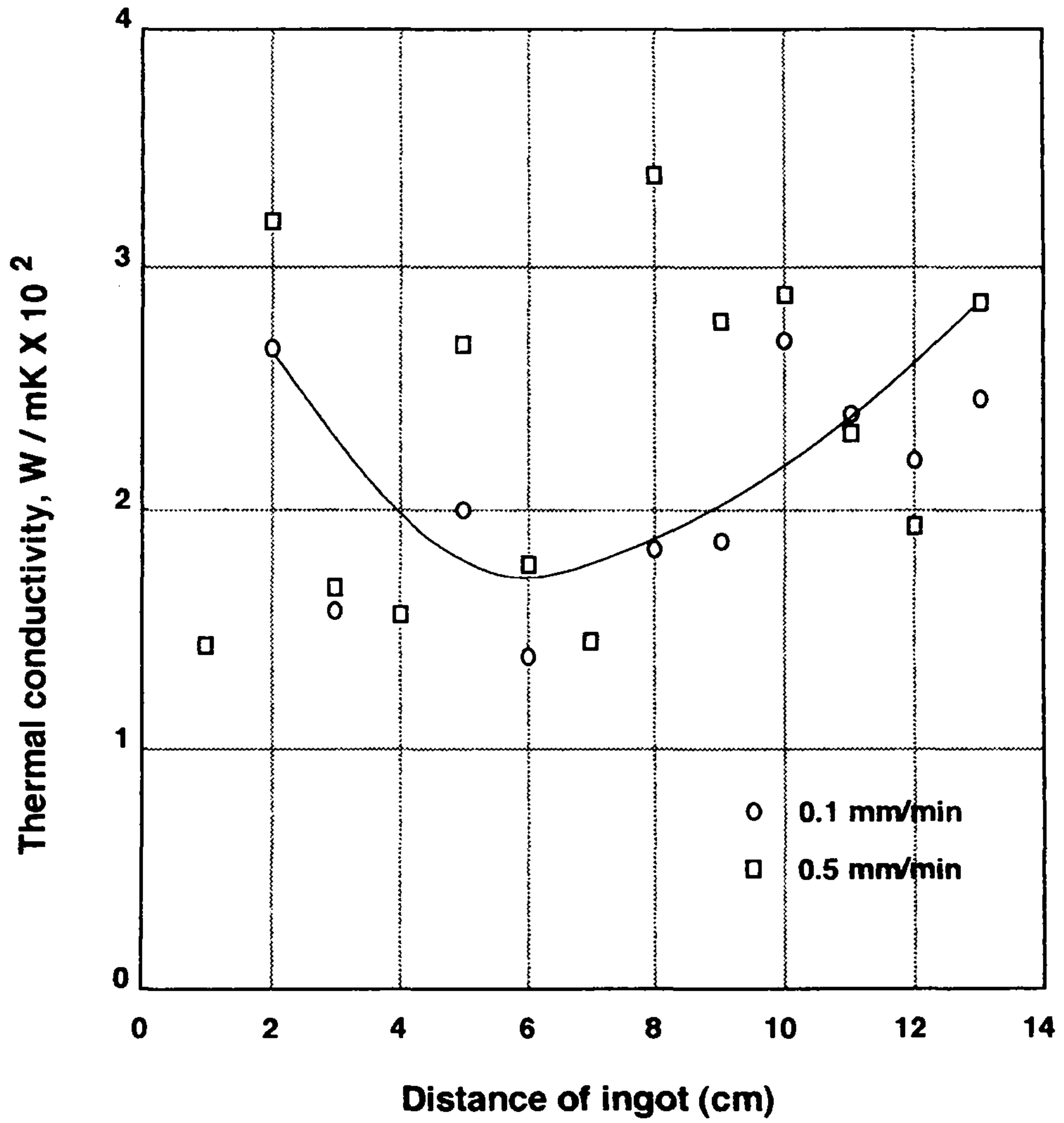
성장속도에 따른 열전특성변화를 살펴보면 그림-33 ~ 그림-34에서 알 수 있듯이 앞서 50gr 시편을 사용한 실험에서의 결과와 마찬가지로 과잉의 Te이 5wt%이고 성장속도 0.1mm/min인 경우에 carrier의 수를 훨씬 효과적으로 줄임으로써 성장속도 0.5mm/min인 시편보다 훨씬 큰 열기전력과 전기비저항을 가짐을 알 수 있다. 전자의 경우 열기전력과 전기비저항이 이론적으로 성능지수를 최대로 하는 영역에 약 70%이상 분포되어 있고 두 열전특성의 변화경향이 매우 잘 일치하여 ingot의 성장시 열전특성의 제어를 잘 할 수 있음을 예측할 수 있다. 0.5mm/min의 속도로 성장시킨 시편의 열기전력과 전기비저항이 작은 이유는 아무리 melt내의 과잉 Te 농도가 커서 확산구동력이 크더라도 확산시간이 충분하지못하면 고상내로 들어가 antistructure defect를 줄여주지 못하기 때문으로 사료된다. 그림-35와 그림-36에 두 시편의 성장 길이 방향에 따른 ingot의 열전도도와 성능지수값을 나타내었다. 열전도도를  $K_{ph}$ 항과  $K_{el}$ 값의 합으로 생각했을 때  $K_{ph}$  값의 변화가 크지 않다면 전체열전도도  $K_t$ 는 전기비저항의 경향과 반대로 나타날 것으로 예상 할 수 있다. 0.1mm/min로 성장시킨 경우에는 대체적으로 성장방향에 따라 열전도도가 감소하다가 증가하여  $K_{ph}$ 이 길이 방향으로 크게 변화하지 않음을 알 수 있으나 (약 1.15W/mK) 0.5mm/min로 성장시킨 시편의 경우에는 열전도도의 변화가 매우 큼을 알 수 있는데 이는 ingot가 0.1mm/min로 성장시킨 ingot와 같은 단결정이 아니고 다결정이기 때문이거나 제 2상의 영향등에 기인한 것으로 보인다. 이상의 열전특성을 종합한 성능지수를 살펴보면 0.5mm/min의 속도로 성장시킨 ingot의 경우 성능지수가 약  $2.4 \times 10^{-3}$



【그림.33】 성장속도에 따른 성장길이 방향의 열기전력의 변화

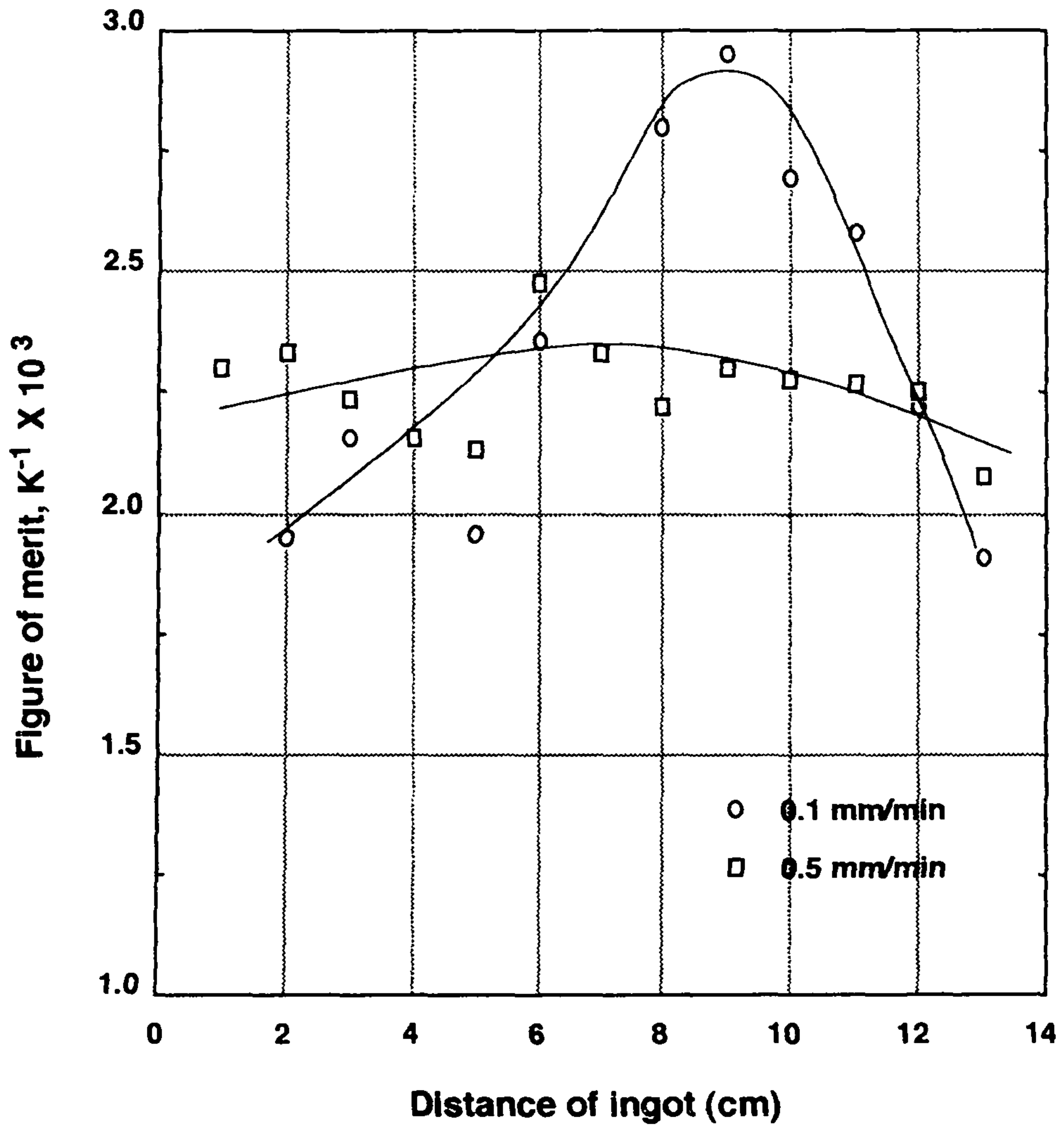


【그림.34】 성장속도에 따른 성장길이 방향의 전기비저항의 변화



【그림.35】 성장속도에 따른 성장길이 방향의 열전도도의 변화





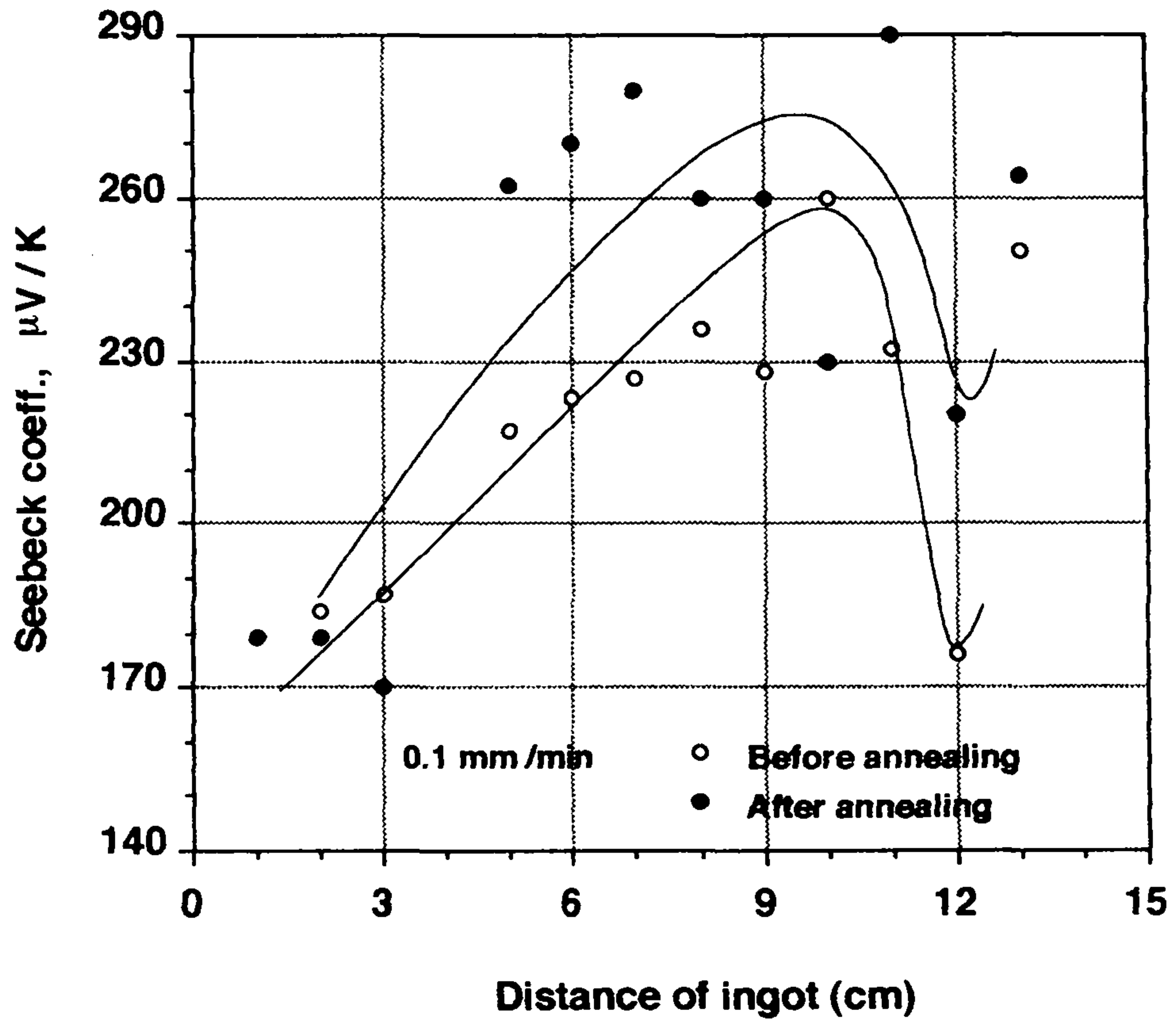
【그림.36】 성장속도에 따른 성장길이 방향의 성능지수의 변화

$K^{-1}$ 이하로 낮은 값을 갖는 것을 알 수 있으나 0.1mm/min의 속도로 성장시킨 ingot의 경우에는 성장초기와 말기를 제외하면 전 영역에서 훨씬 큰 성능지수를 갖는 것을 알 수 있다. 이때 성능지수의 최대치는  $2.95 \times 10^{-3} K^{-1}$ 에 이르렀다. 이는 세계적으로 가장 우수한 열전재료를 생산하고 있는 소련의 열전재료의 특성보다 훨씬 우수한 값이며 측정값의 신뢰성은 러시아의 Ioffe연구소와 Osterm사등에서 동일 시편을 여러번 측정하여 확인하였다. 결론적으로 Bridgman법에 의해 가장 유망한 조성으로 선택된 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성에서 공정변수를 최적화 해 주기 위해서는 과잉 Te의 양은 5wt%정도로 충분히 크게 하여 확산구동력을 크게 하고 성장속도는 0.1mm/min 정도로 느리게 하며 ingot는 Te 용질이 성장이 진행되면서 충분히 축적될 수 있도록 길 때 가장 우수한 열전재료를 제조할 수 있음을 확인하였다.

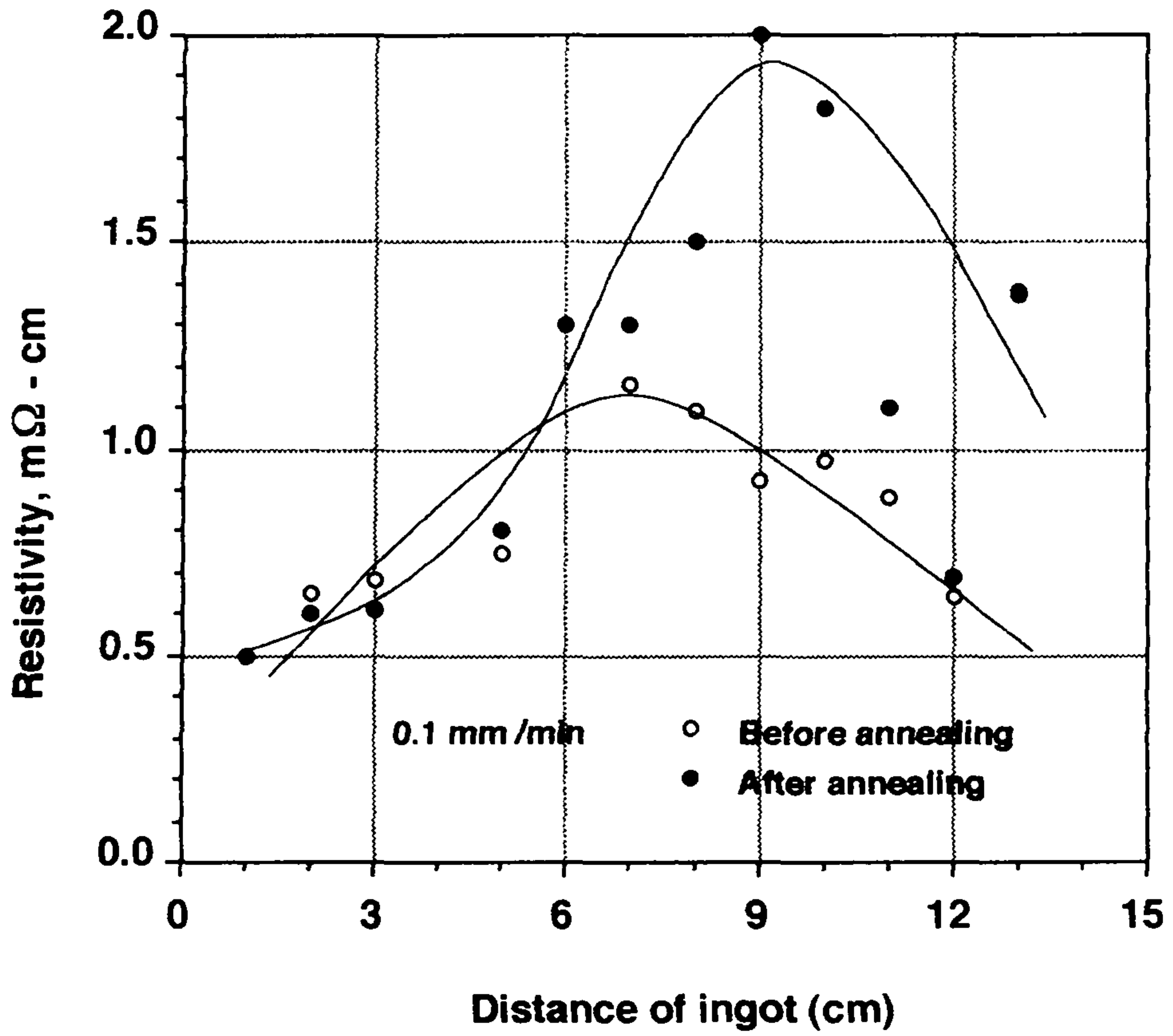
### 제 3 절 열전성능에 미치는 annealing의 효과

앞서의 공정에서는 모두 열전특성을 극대화 하기 위하여 zone melting법중 공정변수들을 변화시켜 주었으나 ingot의 성장 후에 내부에 남아있으면서도 antistructure defect를 제거하는 데에는 기여하지 못하였던 유리 Te들이 있다면 이들이 제 자리를 찾아갈 수 있도록 하기 위하여 annealing효과를 조사하였다. annealing방법은 시편을 내경 3mm의 작은 석영관에 넣고 여유 공간이 최소한이 되도록 진공봉입을 한 후 350℃의 전기로 내부에서 48시간 유지한 후 노냉하였다. 그림-37 ~ 그림-44에 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성에 과잉 Te양을 5wt%첨가한 성장속도가 0.1mm/min 및 0.5mm/min인 시편의 annealing효과를 나타내었다.

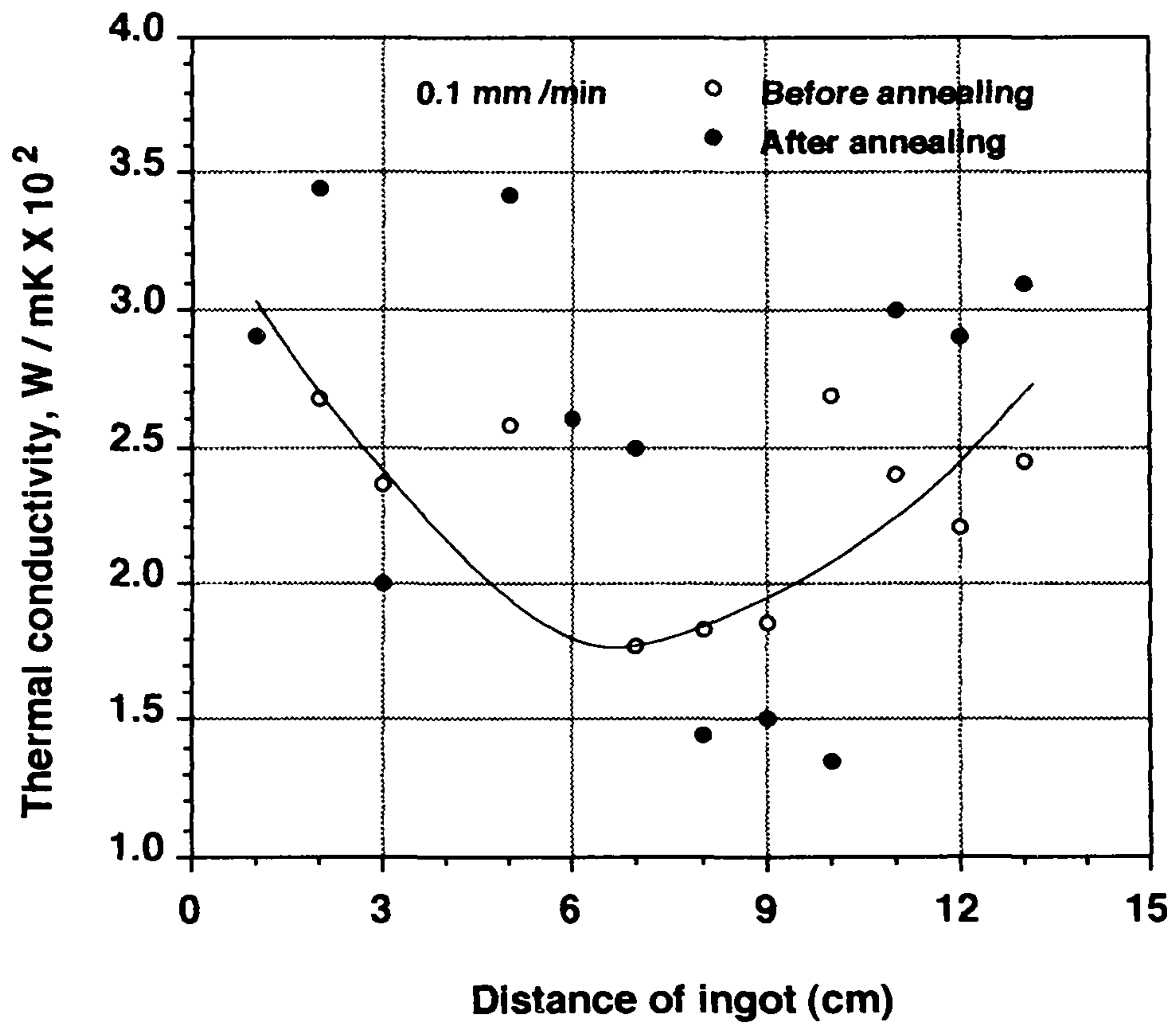
0.1mm/min로 성장시킨 시편은 열기전력과 전기비저항이 부분적으로 증가하여 annealing의 영향이 있음을 보여주고 있는데 특히 retro grade solidus line의 영향으로 전기비저항이 작았던 부분에서 annealing의 영향이 크게 나타남을 알 수 있다. 그 결과 성능지수는 ingot의 처음 부분의 성능지수는 다소 증가하였으나 전기비저항이 과도하게 증가함에 따라 ingot의 중간 이상 부분의 성능지수는 오히려 감소하였다. Kaibe등은 [10] annealing의 영향을 제 2상의 Te이 matrix내부로 확산하여 들어가서 anti structure defect를 줄이기 때문이라고 설명하고 있으나 앞서 서의 XRD 실험에서 보았듯이 retro grade solidus line의 영향이 나타났던 부분에서는 제 2상이 없었으므로 이 설명은 옳지 않음을 알 수 있고 0.5mm/min로 성장시킨 시편의 경우에는 제 2상이 ingot의 전 영역에 걸쳐 존재하였음에도 불구하고 전기비저항이 조금밖에 증가하지 않는 것은 이를 더욱 확증하고 있다. 그러므로 p-type 열전재료의 annealing 영향은 single phase 내에서 anti structure defect를 줄이는 데에 기여하지 못하였던 Te의 영향으로 결론 지을 수 있다. 0.5mm/min 성장시편의 경우에는 annealing 효과가 적은 것으로 보아 이때는 유리 Te이 많이 존재하지는 않음을 알 수 있다. Te의 과잉 첨가량이 4wt%인 경우의 annealing 효과를 그림 45~그림 48에 나타내었다. 이 경우에는 앞서의 5wt% 첨가의 경우와 비교해 볼 때 전기비저항이 retro grade solidus line의 영향이 나타났던 부분에서 크게 증가하나 그 증가량은 5wt% 첨가 때보다 감소하였음을 알 수 있다. 이 결과 성능지수는 과잉 Te의 첨가량이 5wt%일 경우 보다는 작게 감소하였으나 전반적으로 annealing이 재료의 성능지수를 높이는 데는 기여하지 못했음을 알 수 있다.



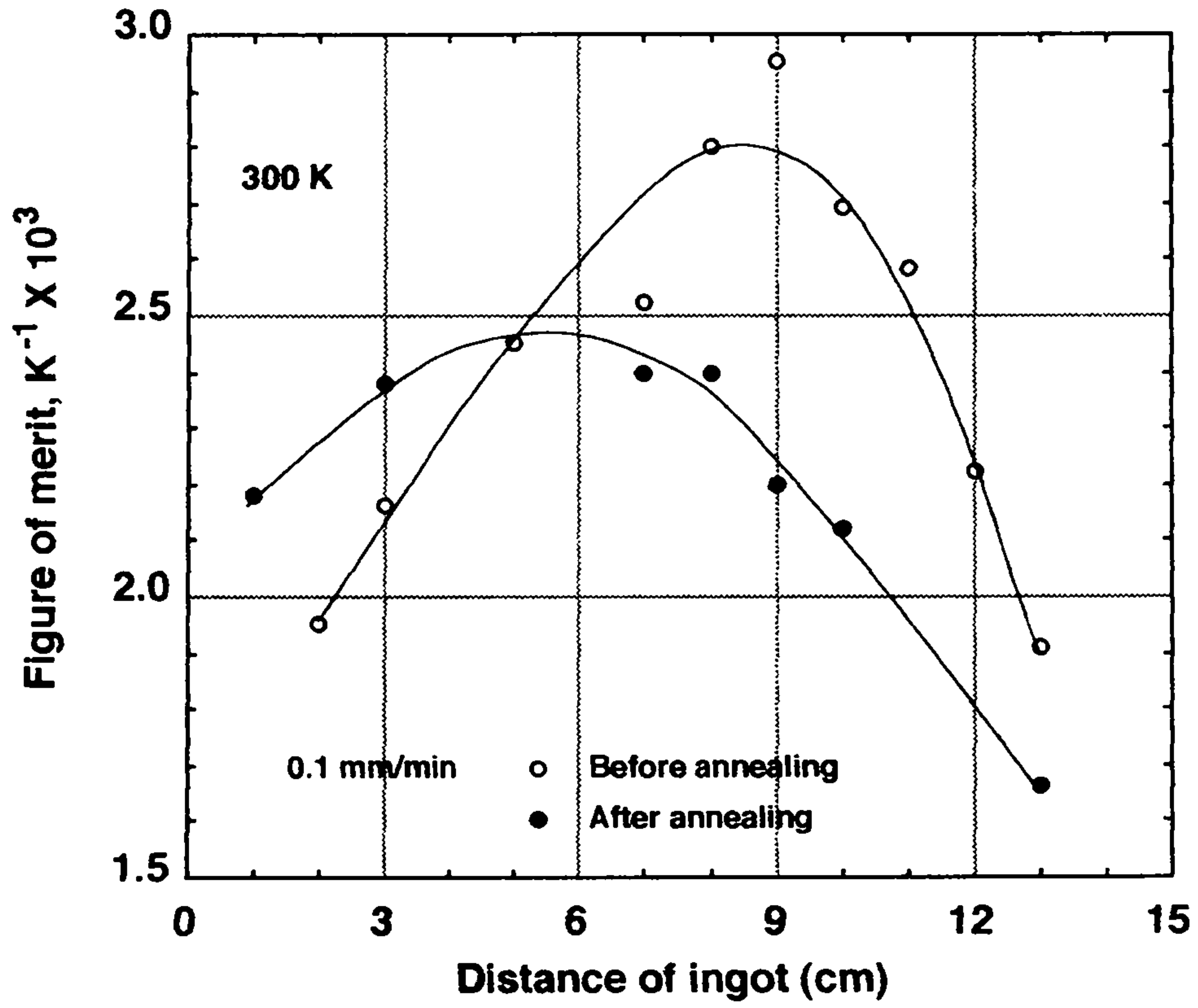
【그림.37】 열기전력의 annealing 효과 (0.1mm/min)



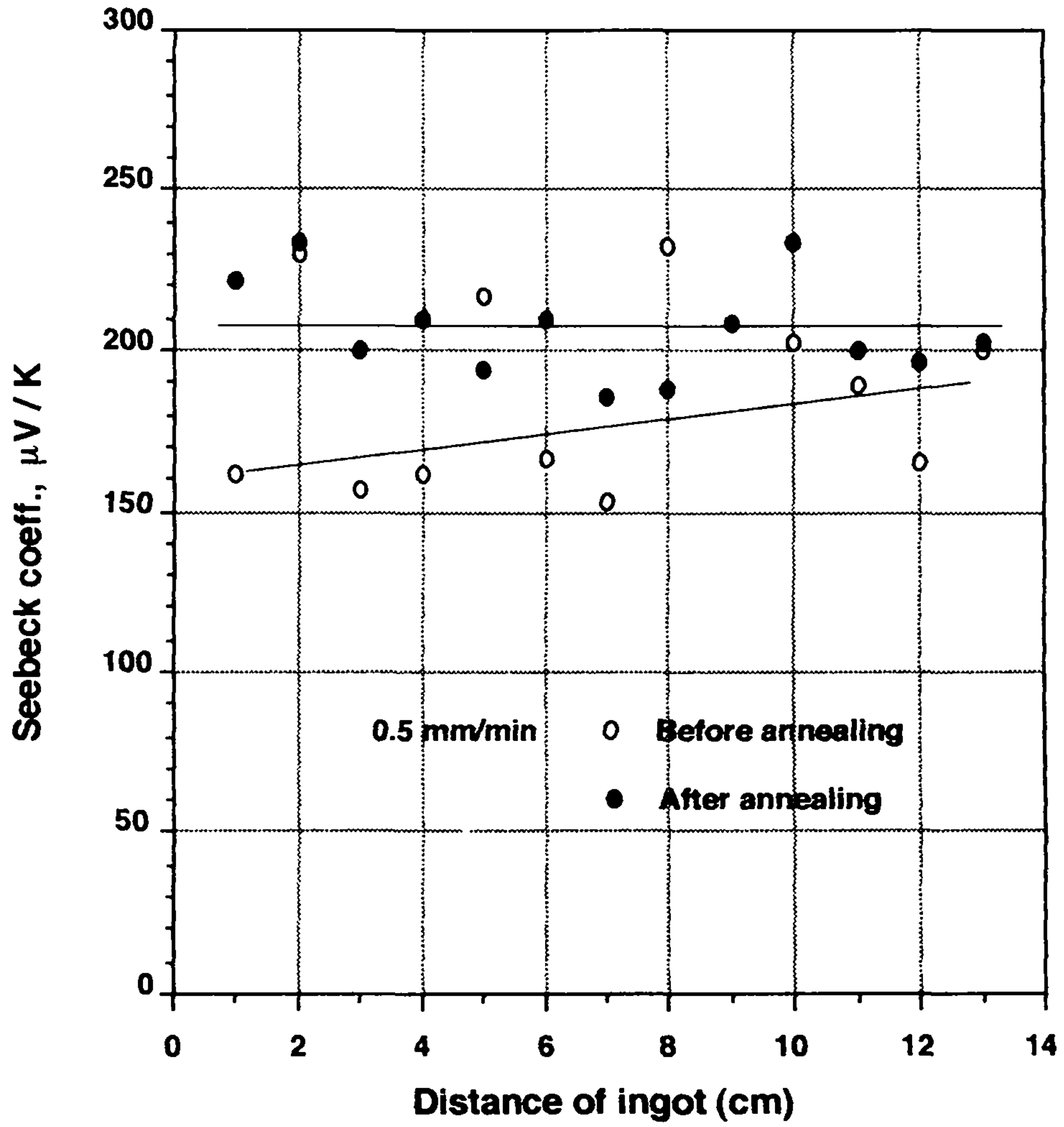
【그림.38】 전기비저항의 annealing 효과 (0.1mm/min)



【그림.39】 열전도도의 annealing 효과 (0.1mm/min)

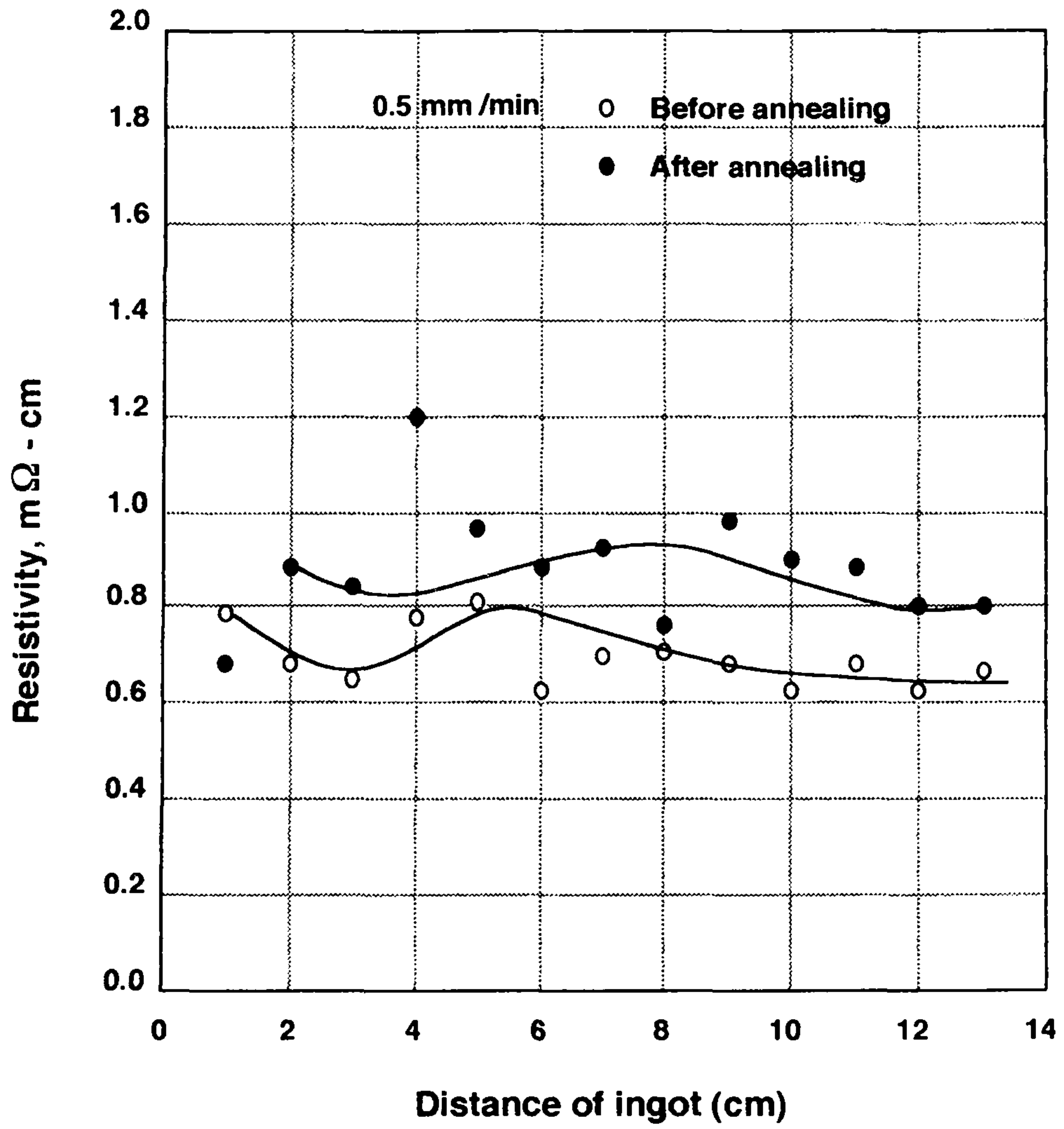


【그림.40】 성능지수의 annealing 효과 (0.1mm/min)

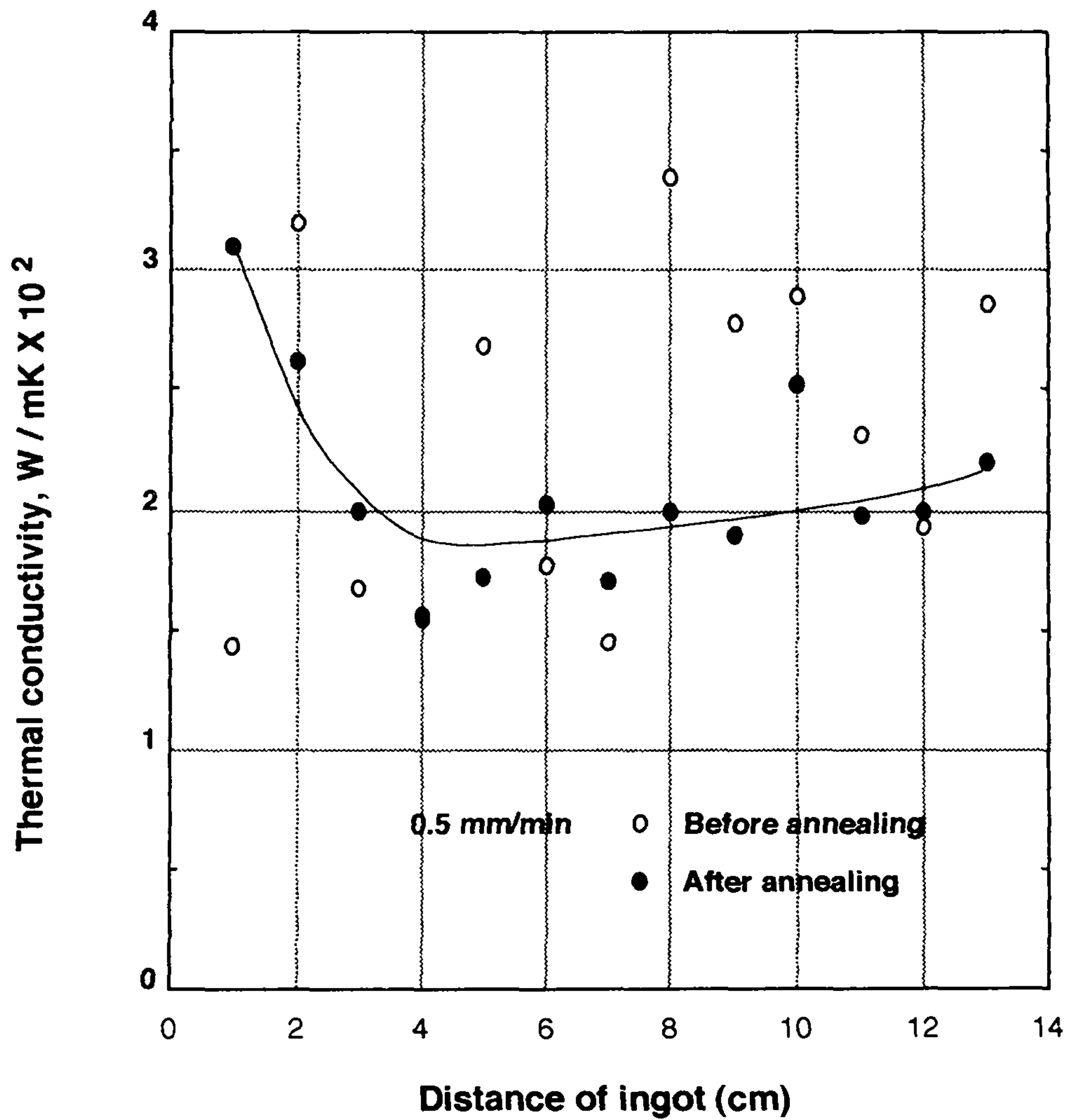


【그림.41】 열기전력의 annealing 효과 (0.5mm/min)

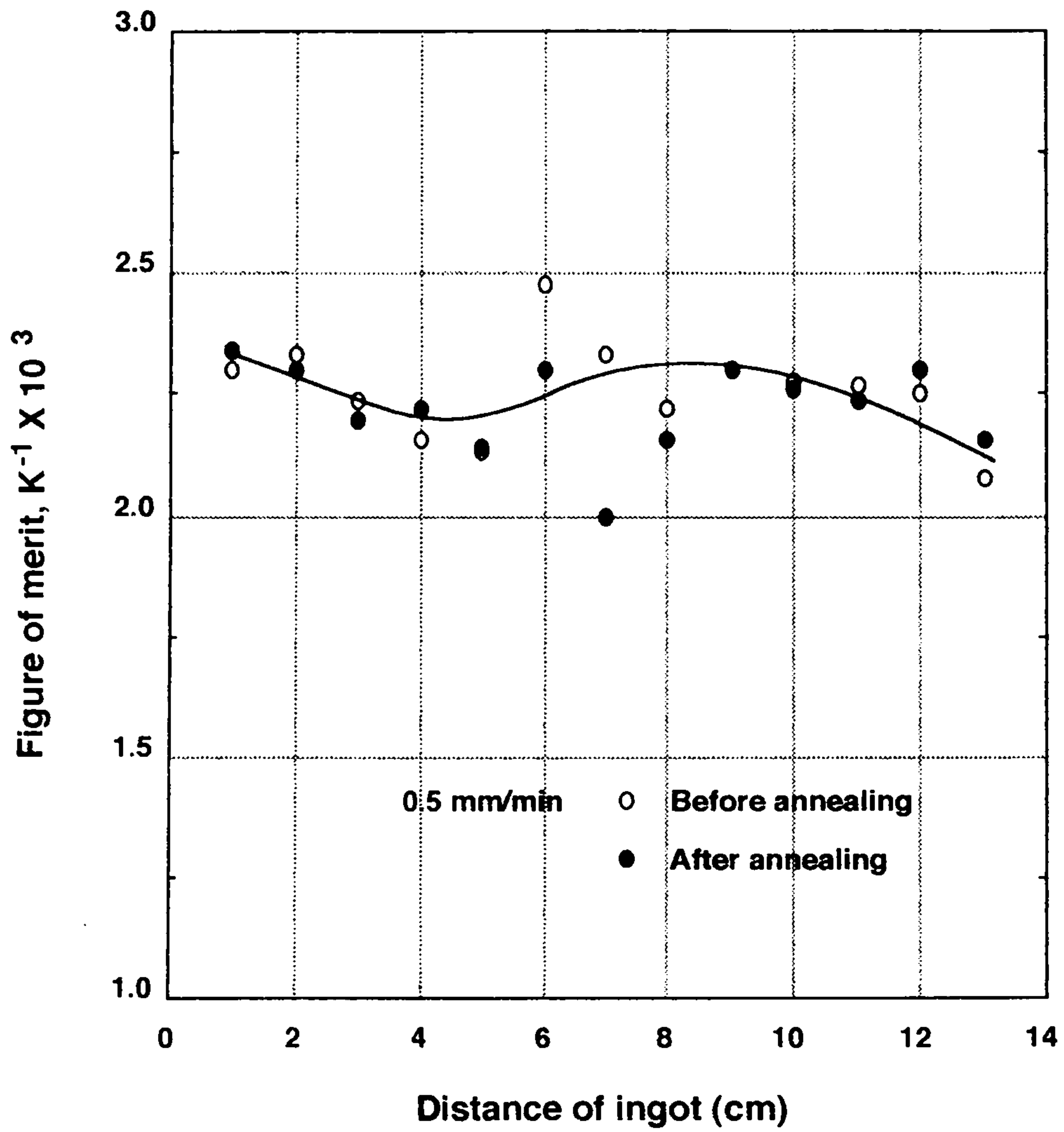




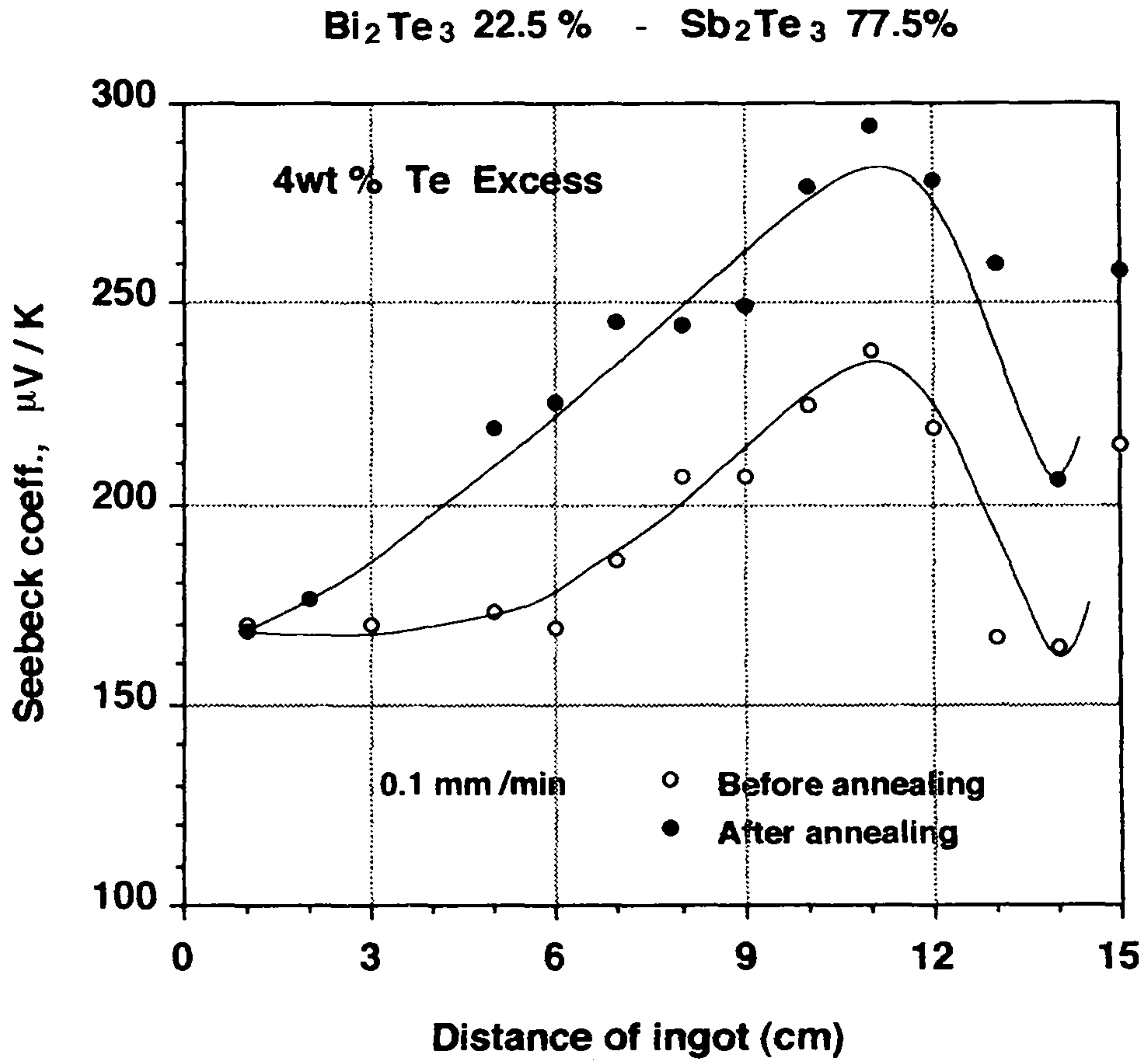
【그림.42】 전기비저항의 annealing 효과 (0.5mm/min)



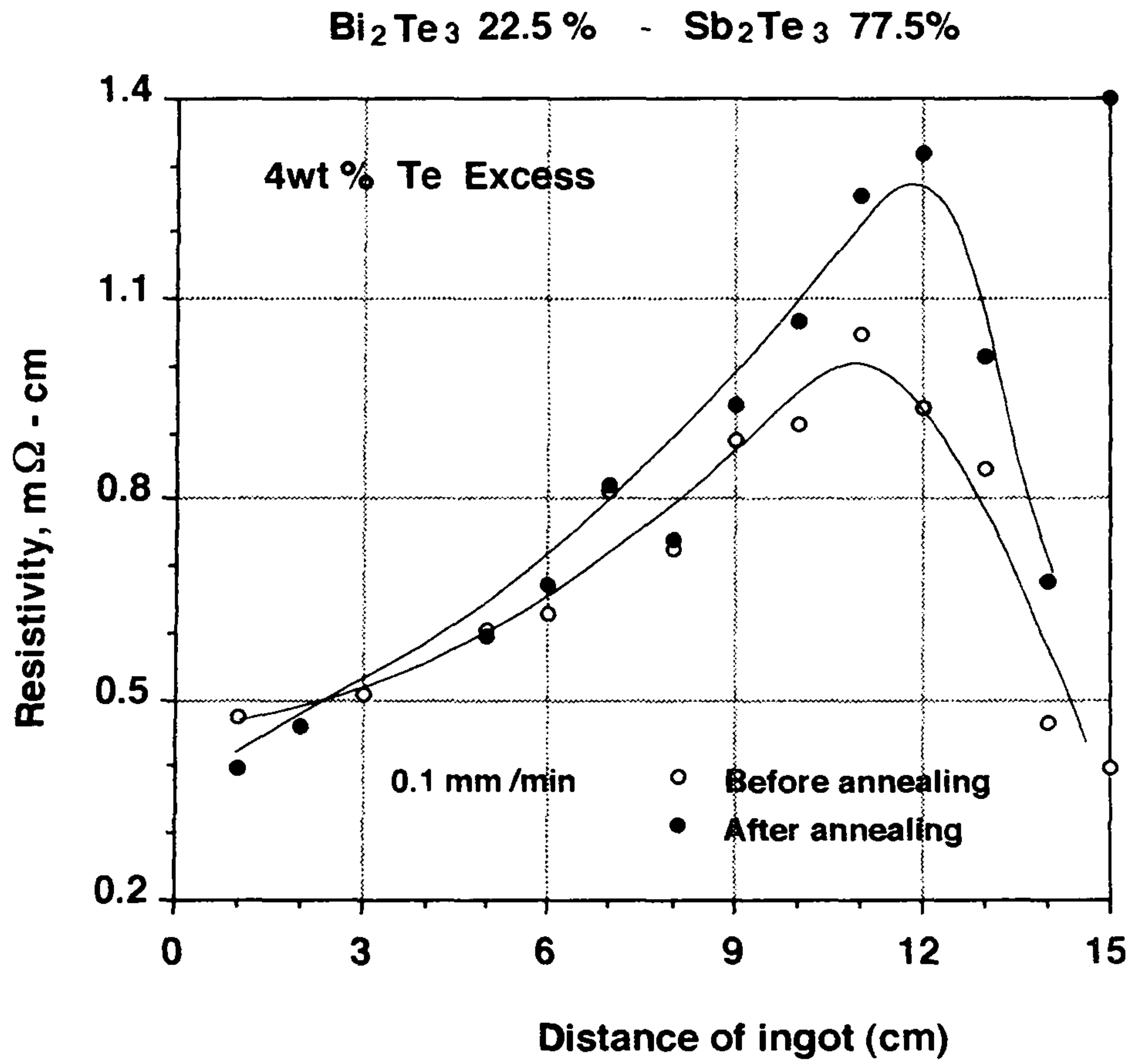
【그림.43】 열전도도의 annealing 효과 (0.5mm/min)



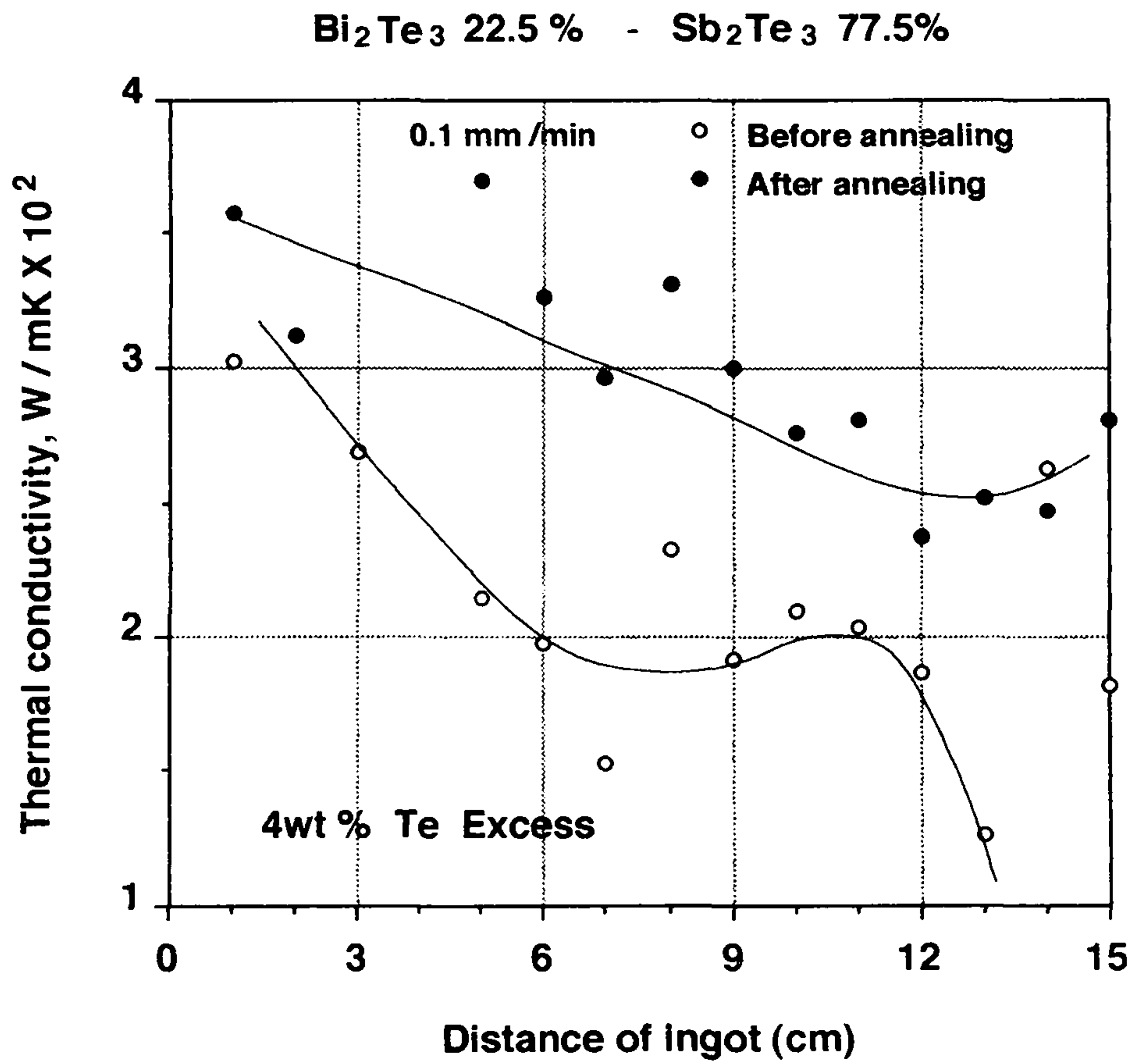
【그림.44】 성능지수의 annealing 효과 (0.5mm/min)



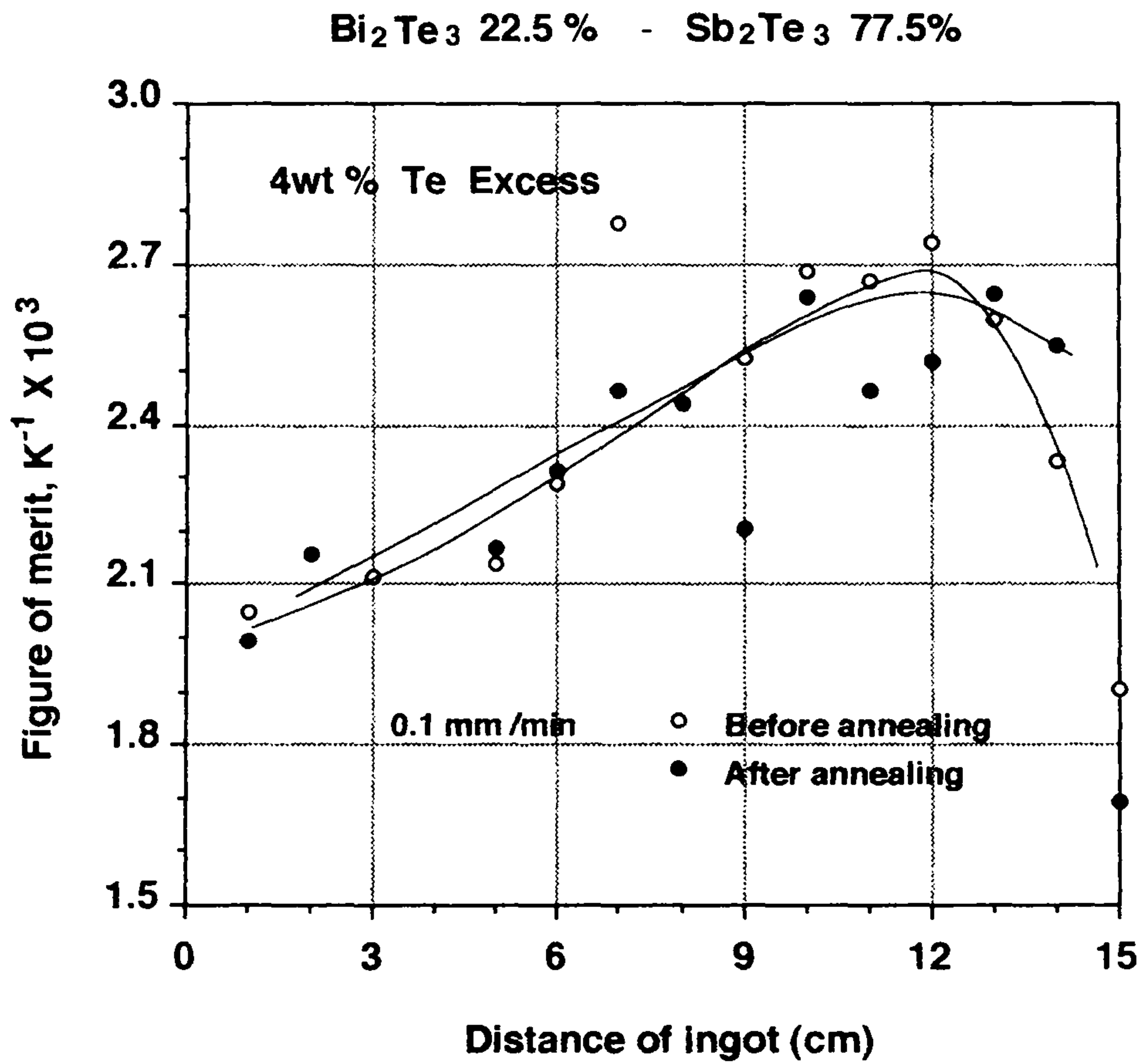
【그림.45】 열기전력의 annealing 효과 (4wt% Te)



【그림.46】 전기비저항의 annealing 효과 (4wt% Te)



【그림.47】 열전도도의 annealing 효과 (4wt% Te)



【그림.48】 성능지수의 annealing 효과 (4wt% Te)

## 제 4 장 Zone melting 법에 의한 n형재료의 공정변수 최적화

### 제 1 절 성장 길이에 따른 열전특성의 변화

n형 재료에 대하여 앞서 dopant첨가량에 따른 열전특성의 변화에 대한 실험 결과  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ 에  $\text{CdI}_2$  를 0.15wt% 첨가하였을 때 열전특성이 가장 유리하였으므로 이 조성의 150gr ingot를 0.1mm/min속도로 성장시켜서 ingot길이에 따른 열전특성을 측정하여 그림49~그림52에 나타내었다.

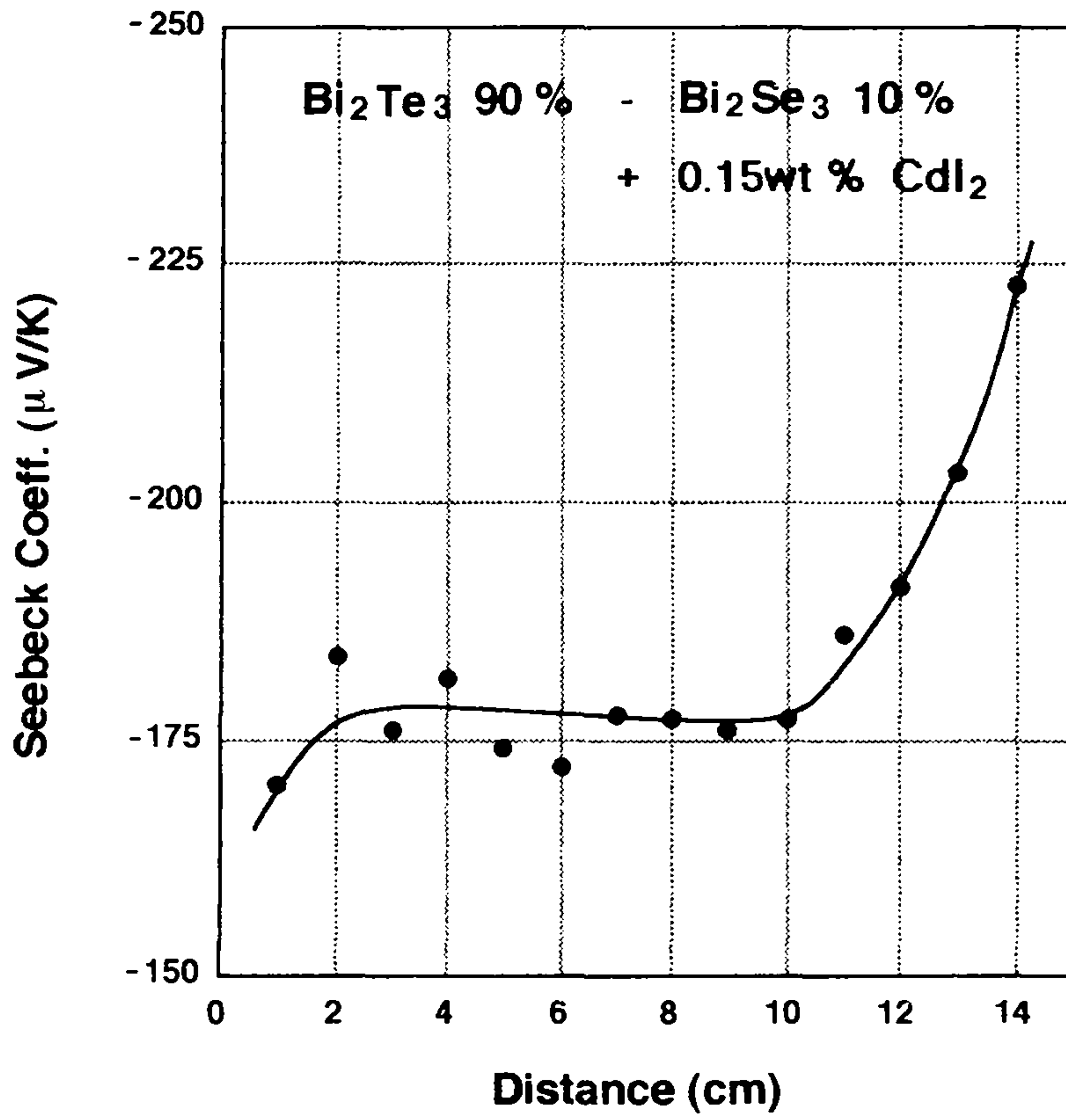
#### 1-1. 열기전력

그림에서 알 수 있듯이 열기전력은 p형 재료에 비하여 매우 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 성장초기와 성장말기를 제외하면 ingot의 80%정도에서 약  $180\mu\text{V/K}$  값을 가짐을 볼 수 있으며 성장말기에 열기전력이 상승하는 것은 dopant의 macro segregation이나 조직의 불균일에 의한 것등을 예상 할 수 있으나 이에 대한 확인 실험은 차년도에 수행할 예정이다.

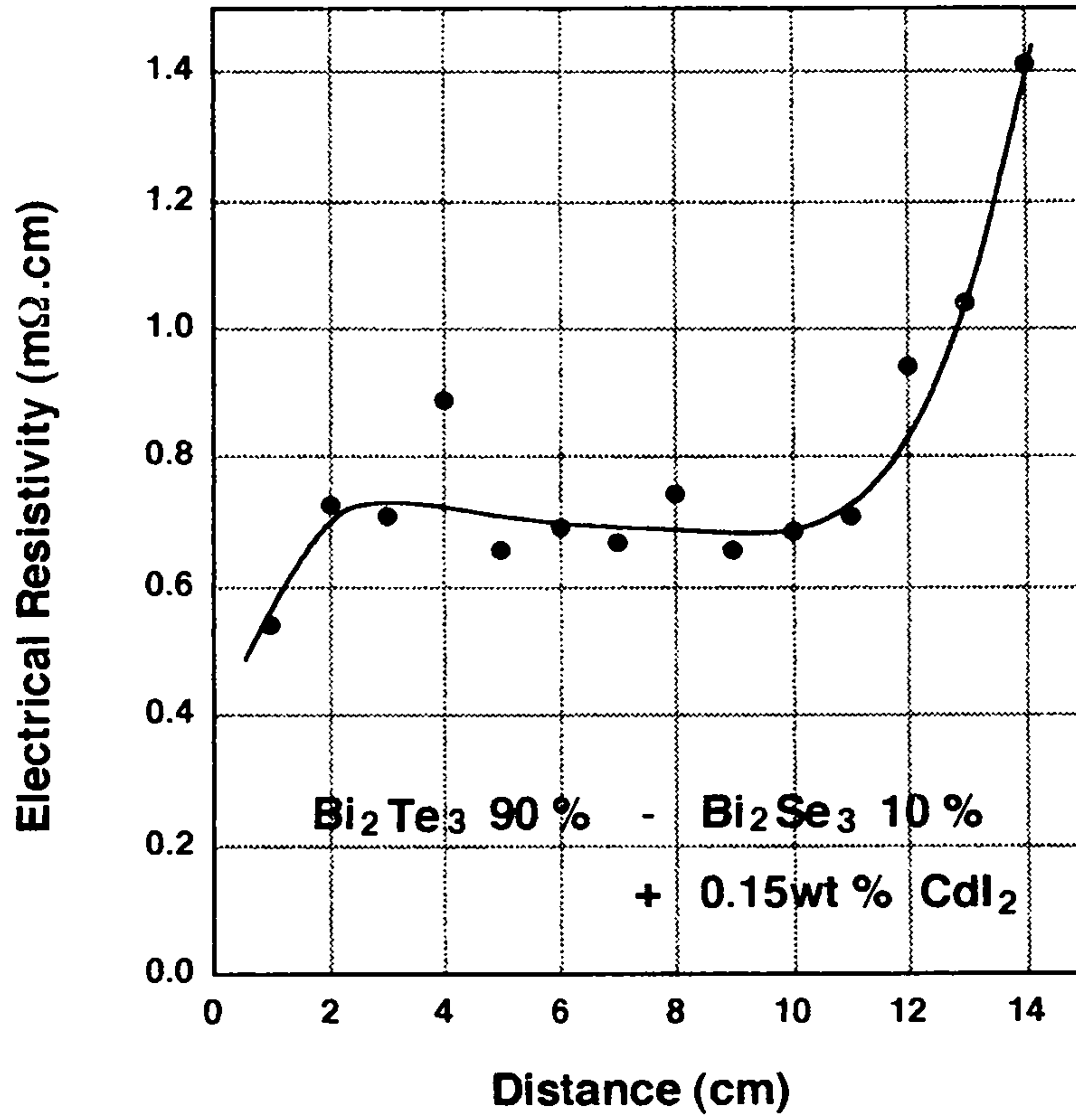
#### 1-2. 전기비저항

전기비저항은 변화 경향이 잘 일치하여 ingot의 중간 부위에서 약  $0.7\text{m}\Omega\text{cm}$ 로 비교적 일정한 값을 가짐을 볼 수 있다. 그런데 성장말기 부근의 ingot에서는 전기비저항이 열기전력 값에 비하여 매우 급격한 증가를 보이고 있다.





【그림.49】 성장길이 방향에 따른 열기전력의 변화



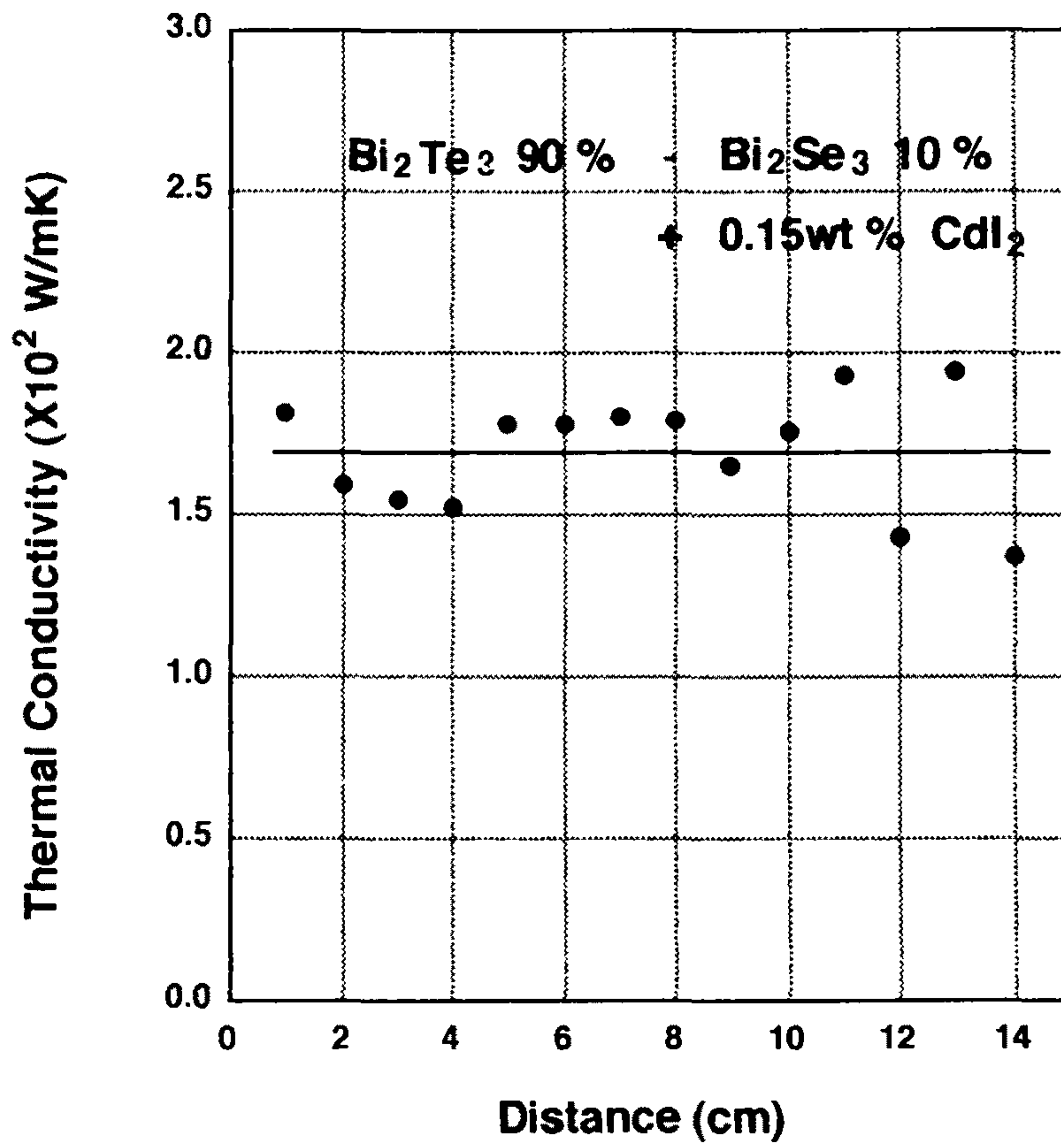
【그림.50】 성장길이 방향에 따른 전기비저항의 변화

### 1-3. 열전도도

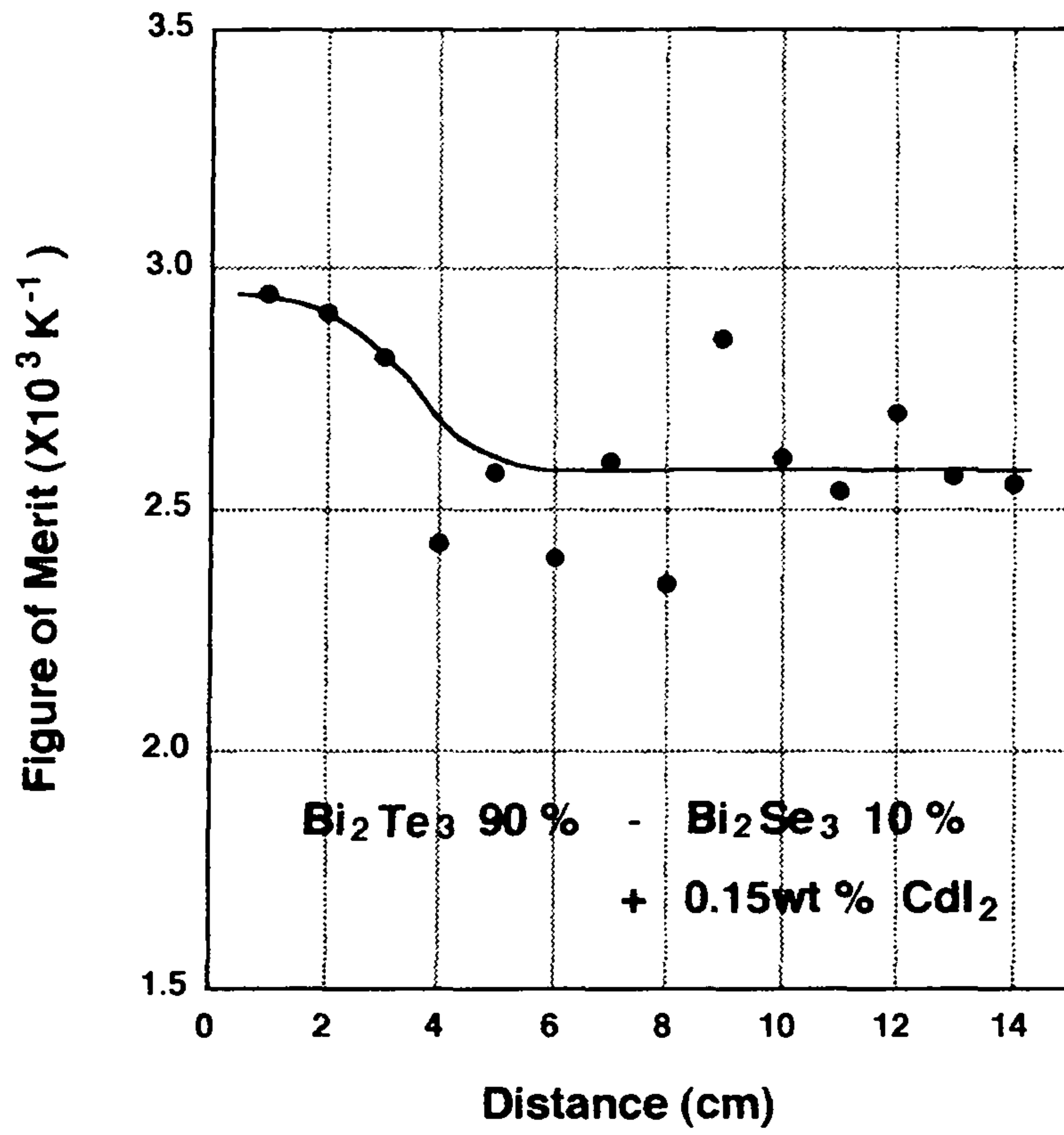
n형 ingot의 열전도도는 전반적으로 1.5W/mk~1.8W/mk로 p형 재료에 비하여 훨씬 작은 것을 볼 수 있는데 이는 n형재료의 경우 격자열전도도가 0.5~1W/mk 정도로 p형재료에 비하여 작을 뿐만 아니라 전기비저항도 작기 때문에 전기비저항에 반비례하는 carrier에 의한 열전도도가 작아지기 때문이다. 격자열전도도가 ingot의 성장 길이 방향에 따라 p형재료에 비하여 변화가 큰 것은 길이 방향에 따른 불균일에 기인한 것이나 응고조건에 따라 I이온의 scattering 양상이 다름에 따른 것 등을 생각할 수 있으나 이에 대한 보강실험은 차년도에 실시할 예정이다.

### 1-4. 성능지수

n형 재료는 기본적으로 열기전력이나 전기비저항 및 열전도도가 p형 재료에 비하여 ingot길이 방향으로 변화가 적음에 따라 성능지수도 ingot길이 방향으로 p형 재료에 비하여 고른 값을 가짐을 볼 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 성능지수 값은 성장초기의 ingot에서  $2.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 의 높은 값을 보였으나 전반적으로 성장중기 이후로는  $2.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  정도의 비교적 높은 값을 가짐으로서 선진국 열전재료의 특성과 대등한 특성을 가짐을 알 수 있다. n형재료에 대한 다른 공정변수의 실험으로 annealing이 n형 열전재료의 열전특성에 미치는 영향이나 성장속도의 영향 그리고 성장방향에 수직인 방향의 열전특성등에 대한 실험은 차년도 연구에서 보강할 계획이다.



【그림.51】 성장길이 방향에 따른 열전도도의 변화



【그림.52】 성장길이 방향에 따른 성능지수의 변화

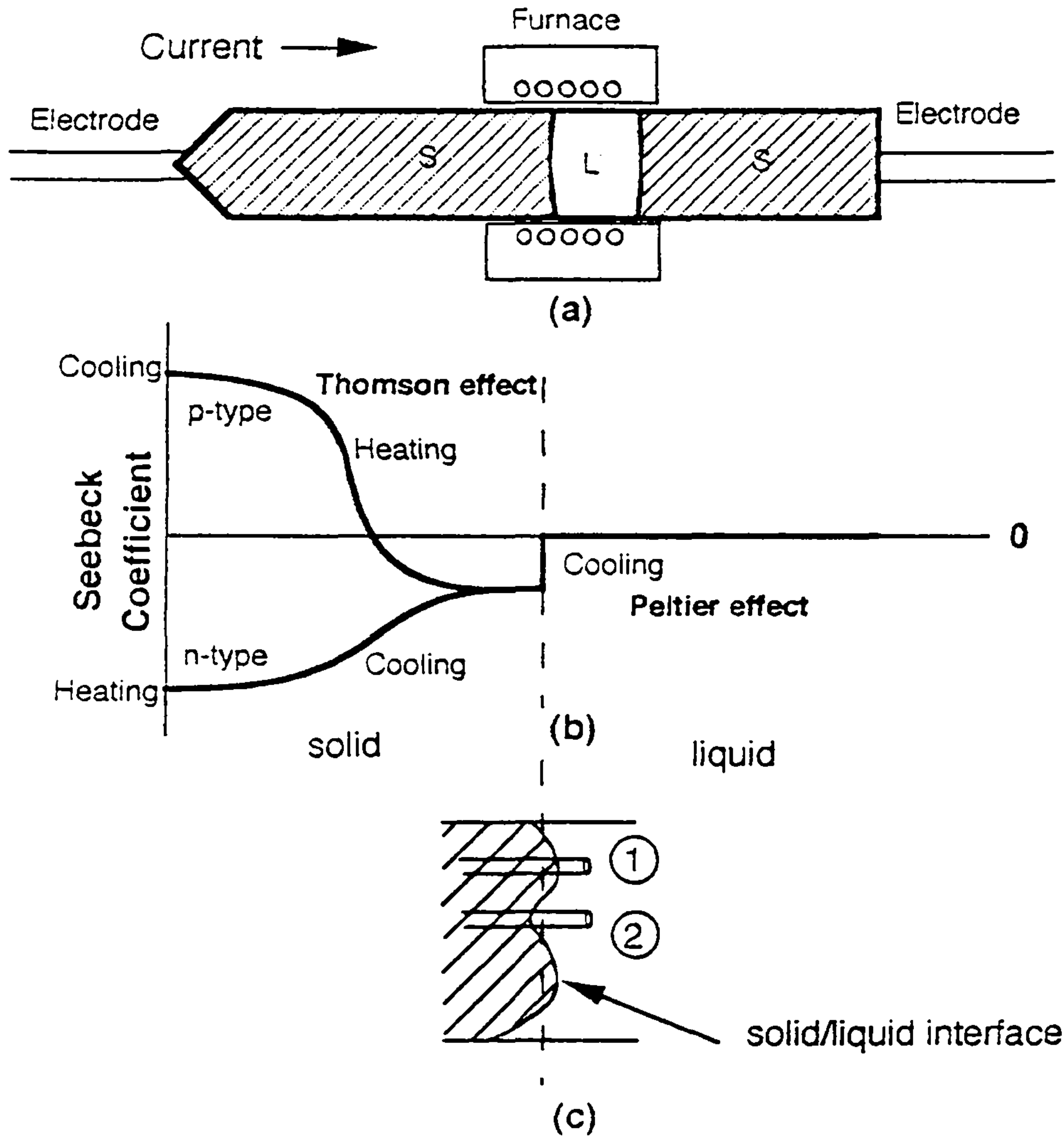
## 제 5 장 통전방법에 의한 대구경 ingot의 생산기술 검토

앞서의 실험결과와 같이 p형 열전재료의 제조시에 ingot의 직경은 항상 13mm 이하로 제한 되었는데 이는 ingot의 직경이 증가할 때 직경방향으로 용질의 편석이 커서 열전성능을 저하시키거나 직경방향에 따른 열전특성 분포가 균일하게 되지 않는 것을 방지하기 위해서였다. 현재 세계적으로 거의 모든 열전재료 제조회사에서는 결정의 성장방법으로 zone melting법을 채택하고 있으며 ingot의 크기는 7-13mm 정도로 제한하고 있다. 그런데 열전모듈의 제작시 ingot의 크기에 따라 시료절단에 따른 n및 p형 열전소자의 수율이 크게 차이나고 zone melting법에 사용되는 고가의 석영관과 여러 공정에 따른 부대비용 및 시간등을 감안할 때 실제 열전재료 생산에 있어서 대구경 ingot의 제조는 매우 큰 장점을 갖는다. 본 연구에서는 열전재료만이 갖는 Peltier효과와 Thomson효과를 이용하여 고품질의 대구경 열전재료를 제조하는 새로운 기술을 확보 하고자 하였다.

### 제 1 절 무통전 성장 대구경 ingot의 열전특성

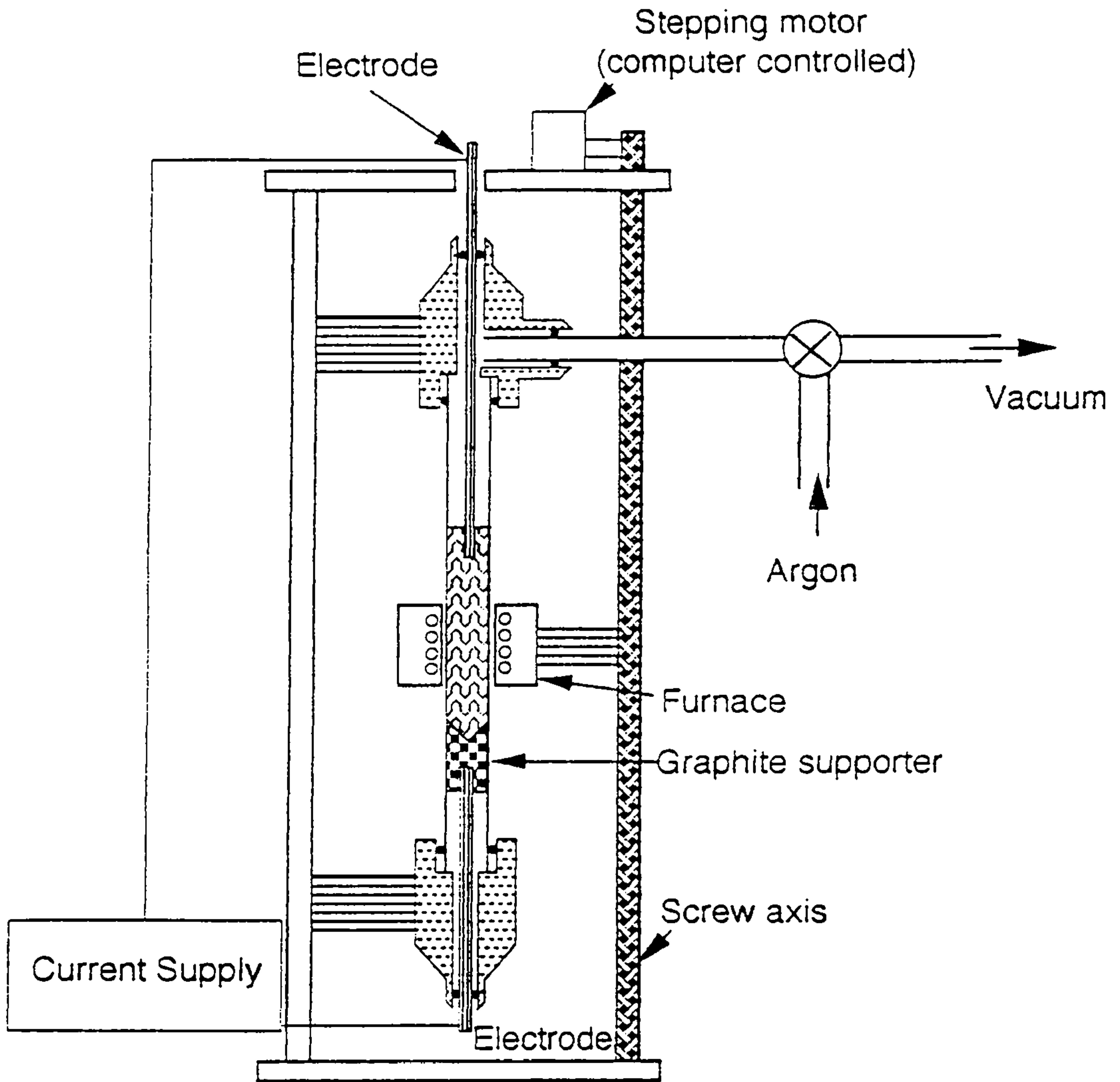
Ingot의 성장시 통전에 의하여 고성능의 대구경 열전재료를 제조할 수 있으리라는 가능성은 열전재료만이 갖는 Peltier효과와 Thomson효과가 ingot의 고액계면을 안정화 시켜주어 ingot의 직경방향으로 편석을 없애주고 고액계면에서의 온도구배를 현저히 증가시킴으로서 용질의 trapping을 크게 하여 열전특성을 크게 향상시킬 수 있

다는 점에 그 착안점을 두었다. 그림 53은 이 원리를 모식적으로 나타낸 것으로 전류를 ingot의 하단에서 상단으로 흘려주었을 때 ingot의 길이방향에 따라서 온도구배가 존재하는 영역에서 p형재료의 경우 Thomson effect에 의하여 발열이 되고 n형재료의 경우에는 흡열이 되며 고액계면에 가까운 고온의 경우 고상의 p형 및 n형재료는 모두 열기전력이 음의 값이 되고 액상은 열기전력이 거의 없으므로 항상 고액계면에서 흡열이 일어나게 된다. 이 때 고액계면이 직경방향으로 그림 53(c)와 같이 불균일하다고 가정하면 고상의 전기저항이 액상보다 크므로 ②와같이 고액계면이 고상쪽으로 들어와 있는 경우의 전류밀도가 고액계면이 액상쪽으로 돌출 되어 있는 ①의 경우의 전류밀도보다 크게 되어 Peltier효과에 의한 냉각이 훨씬 크게 되어 이부분에서 우선적으로 응고가 일어나게 되어 고액계면을 안정화 시켜 줄 뿐만 아니라 그 온도구배도 크게 해주게 된다. n형재료의 경우에는 Thomson효과로 흡열이 발생하므로 고액계면의 온도구배를 크게 하여 주는데 다소 유리 할 것이나 p형의 경우에는 발열이 일어나므로 다소 불리할 것을 예측 할 수 있다. 그러나 Thomson효과는 고액계면에서 다소 멀리 떨어진 곳에서 일어나므로 그 효과는 크지 않을 것으로 예상되므로 n및 p형의 두 경우 모두 통전성장은 열전성능을 향상시키는데 유리하게 작용할 것으로 예측된다. 통전성장 실험을 위하여 그림 54와 같은 장치를 제작하였다. 전극으로는 Mo와 W을 사용하였고 Bismuth Telluride는 전기저항이 작고 ingot의 직경이 크므로 충분한 Peltier효과를 얻기 위해서는 저전압 대전류의 공급이 필요하므로 20V, 120A 용량의 Hewlett Packard사의 DC power supply를 사용하



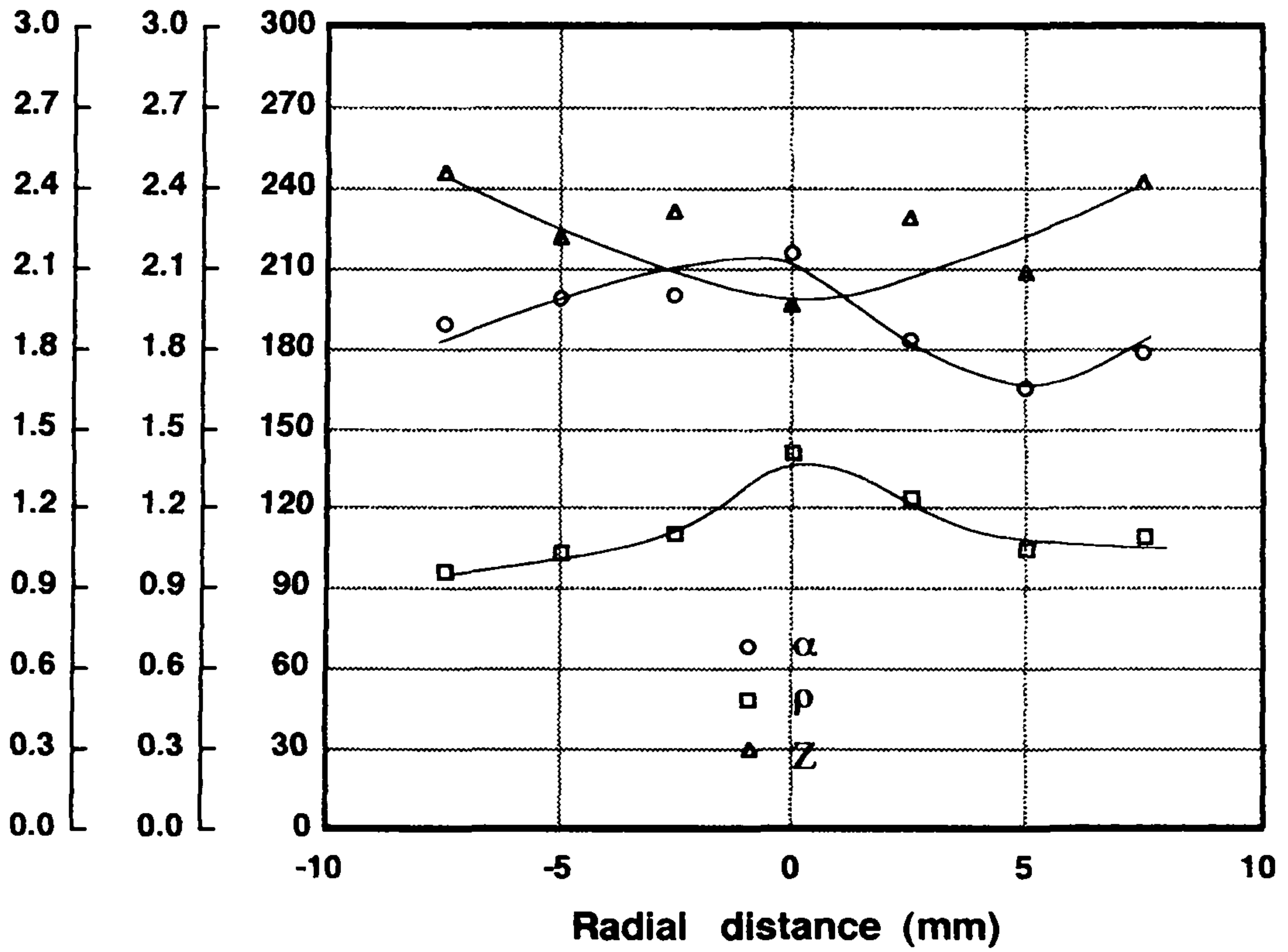
【그림.53】 대구경 통전실험의 모식도





【그림.54】 대구경 통전실험 장치의 모식도

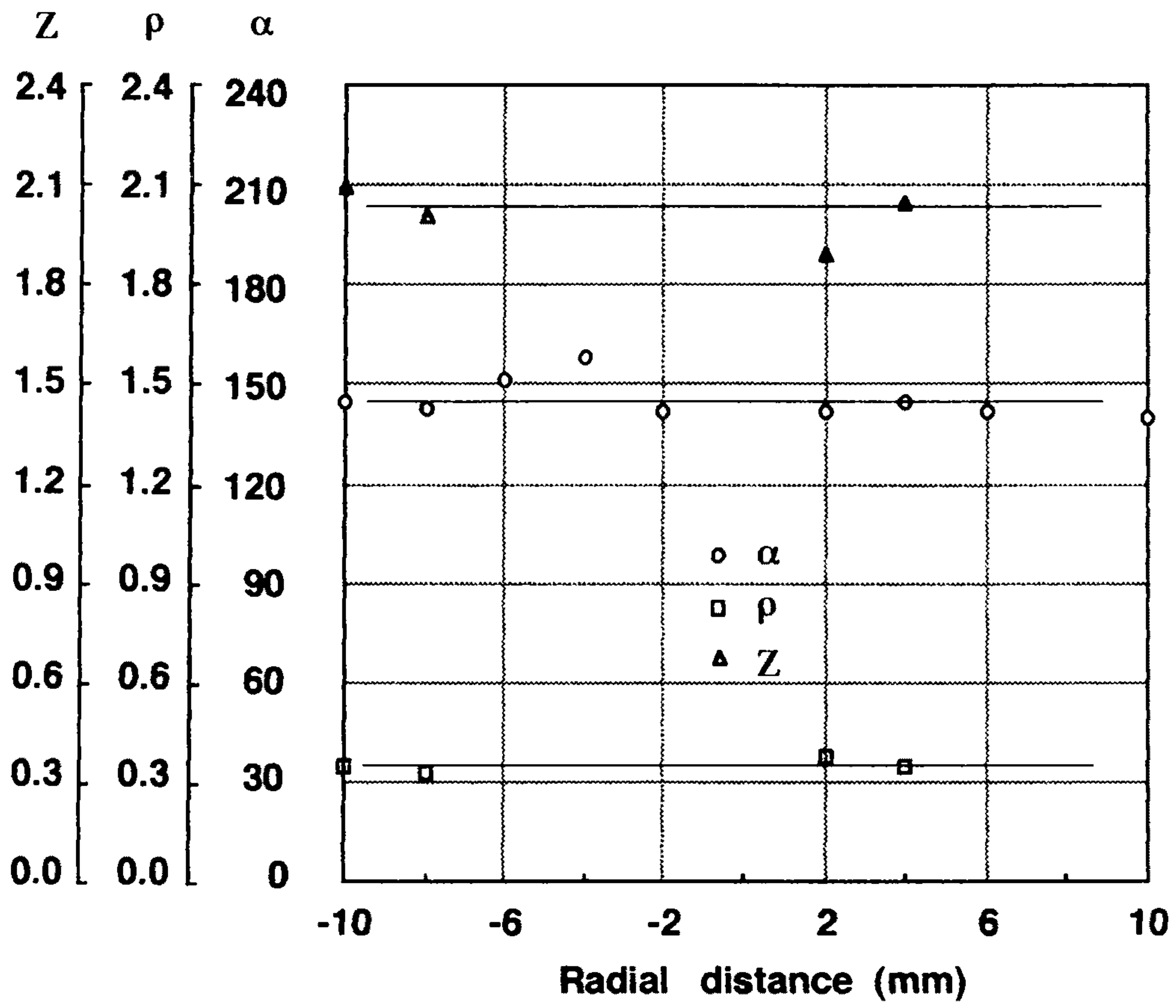
였다. 석영관 앰플은 내부를 아세톤 cracking에 의하여 carbon coating을 하여 앰플내벽과 melt와의 반응을 억제할 뿐만 아니라 핵생성을 방지하고 melt zone의 팽창시 윤활제 역할을 하여 앰플이 깨지는 것을 방지하고자 하였다. 하단전극의 상부는 원추형으로 파여진 carbon supporter를 부착하여 용고가 원추의 끝 부분에서 시작하여 단결정의 ingot를 성장시키고자 하였다. 이때 carbon supporter의 직경과 앰플 내경과의 직경차이가 너무 작으면 서로 다른 열팽창계수 차이로 인하여 앰플이 깨어지고 그 차이가 크면 melt가 밑으로 새어 나오므로 적절한 gap을 유지 하여야 한다. 통전에 의한 실험 이전에 무통전 시 대구경 ingot의 직경방향에 따른 열전특성 분포를 살펴보기 위하여 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성에 과잉 Te양을 5wt%첨가하여 200gr의 시료를 내경 22mm인 앰플내에 장입하여 0.1mm/min의 속도로 무통전 성장시켰다. 그림 55에 무통전 성장 ingot의 직경방향에 열전특성을 나타내었다. 열기전력과 전기비저항이 ingot의 가장자리로 갈수록 작아지는 것으로 보아 carrier의 농도는 가장자리로 갈수록 증가하는 것을 볼 수 있으며 직경방향에 따라 그 변화가 뚜렷하여 성능지수도 중간부와 가장자리에 있어서 약 20%이상 차이를 보여주고 있다. 전반적인 성능지수에 있어서도 앞서의 소구경 ingot의 성능보다 훨씬 낮은 값을 갖았는데 이는 모두 고액계면이 불안정하여 직경방향에 따른 용질의 편석이 심하기 때문으로 사료된다.



【그림.55】 무통전시 대구경 Ingot의 직경방향에 따른 열전특성

## 제 2 절 통전 성장 대구경 ingot의 열전특성

그림56 에서는 40A 통전 성장ingot의 열전특성을 나타내었다. 통전 성장을 위한 장치구성은 그림54와 같으나 통전시에 추가로 발생하는 열을 흡수시켜주기 위하여 Mo 전극을 수냉 하였다. 그림 56을 살펴 보면 열기전력이나 전기비저항의 횡방향으로의 성능은 무통전시보다 훨씬 균일 하여 졌으나 그 절대값이 매우 작아서 성능지수는 전반적으로 줄어 들었음을 알 수 있다. 이는 고액계면에서 발생하는 Peltier cooling이 그 전에 발생하는 Thomson effect에 의한 heating보다 작아서 오히려 온도구배가 작아졌기 때문이거나 고상내에서의 Joule heating등의 영향을 고려해 볼 수 있다. 현재 본 연구실에서는 그 원인을 조사하기 위하여 응고온도에서 열기전력이 p-type재료보다 크므로 Peltier cooling이 더욱 큰 n-type 재료를 사용하여 통전 성장을 시키거나 전류의 극성을 바꿔서 성장시키는 방법을 시도하여 ingot의 전기비저항을 크게 해 주려는 실험을 진행하고 있다.



【그림.56】 40A 통전시 대구경 Ingot의 직경방향에 따른 열전특성

## 제 6 장 결론

1. 300K 근방에서 냉각용 열전재료의 성능지수 최적화에는 다음의 조성이 가장 유망한 조성임이 밝혀졌다.

p형 ; 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

n형 ; 90%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-10%Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

2. 성능지수는 불순물 doping에 의한 carrier 농도제어에 의하여 향상시킬 수 있으며 최적의 doping조건은 다음과 같다.

p형 ; 22.5%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-77.5%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + 5wt% Te

n형 ; 90%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-10%Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>excess 0.15wt% CdI<sub>2</sub>

3. Zone melting법에 의한 공정변수 제어에 의한 성능지수를 최적화 하였을 때 다음과 같은 성능지수를 갖는 재료를 제조할 수 있었다.

p형 ; 온도구배 150<sup>0</sup>C/cm이상, 성장속도 0.1mm/min이하

ingot의 size 13mm $\phi$  170mm이상  $\Rightarrow$ 성능지수  $2.95 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

(선진국 재료의 열전성능보다 15%이상 상회)

n형 ; 온도구배 150<sup>0</sup>C/cm이상, 성장속도 0.1mm/min이하

ingot의 size 13mm $\phi$  150mm  $\Rightarrow$ 성능지수  $2.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (선진국

재료의 열전특성과 대등하거나 부분적으로 상회하며 차년도에

p형과 같이 공정변수를 더욱 최적화 하면 더욱 성능지수를

향상시킬 수 있을 것임)

4. 통전방법에 의한 대구경 ingot성장실험의 일환으로 내경 22mm $\phi$ 인 대구경 Ingot의 성장결과 직경방향으로 열전특성의 변화가 심하고 성능이 저하되는 것을 확인하였다.

5. 40A의 전류를 흘려주는 가운데 통전성장을 한 결과 횡방향으로의 열전특성변화는 없애줄 수 있었으나 열기전력과 전기비저항의 감소로 성능지수가 감소하였으므로 이의 개선을 위한 연구를 현재 진행중이다.

## 제 7 장 현재의 연구진행 사항과 차년도 연구계획

1. n형 재료에 대한 dopant의 종류와 양을 조절하여 성능지수를 더욱 향상시키는 연구를 진행중임.
2. 3차년도 연구에서는 zone melting법을 이용해 n형재료에 대해서도 공정변수실험을 보장하여 금년도 본 연구실에서 개발한 고성능 p형 재료에 대응할 수 있는 n형 열전재료를 제조하는 기술을 확보하고 p형재료의 기계적성질을 보완하는 연구를 하고자 함.
3. 3차년도 연구에서는 새로운 통전 성장법을 채택한 대구경 p형 및 n형 재료 ingot의 성장 기술 개발에 관한 연구를 집중적으로 수행하고자 함.



## References

1. J.D. Shim, D.B. Hyun, and H.P. Ha : KIST report UCN760(c)-1 (1991)
2. ibid N675(1)-4023-1(1990)
3. L.R. Testardi, J.n. Bierly, Jr and F.J. Donahoe: J. Phys. Chem.Solids 23(1962),1209
4. Goltsman B.M.,Kudinov V.A. and Smirnov I.A. "Semiconductor Thermoelectric Materials Based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> material" Nauka, 1972.
5. P.C. Eklund and A. K. Mabatch:Rev. Sci. Instrum, 48(1977),775
6. G.C. Jain, and W.B. Berry "Transport Properties of Solids and Solid State Energy Conversion" Tata McGraw-Hill, New Delhi India,1972
7. H.J. Goldsmid "Thermoelectric Refregeration" Plenum Press, New York, 1964
8. "Binary Alloy Phase Diagrams" ASM, Ohio, 1986
9. Anukhin A.I. and Sokolov O.B. "Eleventh International Conference on Thermoelectric Energy Conversion", Arlington Texas USA. March 1992
10. I.H. Kaibe: Doctorial Thesis, Keio University, Yokohama. 223. Japan