

Bi₂Te₃계 3원 합금의 열전 물성 향상을 위한 새로운 시도
(A Novel Approach to Improve Thermoelectric
Properties of Be₂Te₃-based Ternary Alloy)

연세대학교 장경욱 이동희

1. 서론

열전반도체 재료의 Seebeck 계수와 전기전도도를 높게 유지시키면서 열전도도를 낮추어 성능지수를 향상시키고자 최적 조성 및 제조 방법에 대한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 특히 열전도의 70% 이상을 차지하는 격자진동에 기인하는 열전도도를 줄이기 위해, 단결정 제조에서는 고용체 합금화 또는 소결체에서는 미세 결정립화 등을 통하여 phonon의 산란 요인을 형성시키는 방법들이 시도되었다. 이 중 고용체 합금화는 Bi₂Te₃계 열전재료에 응용되어 (Bi₂Te₃)₂₅(Sb₂Te₃)₇₂(Sb₂Se₃)₃ 과 (Bi₂Te₃)₉₀(Sb₂Te₃)₅(Sb₂Se₃)₅ 의 3원 합금이 각각 p 와 n 형으로 개발되었으며, 미세 결정립화는 Si-Ge 계 열전재료 소결체에서 전체 열전도도를 약 25% 낮출 수 있는 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 성능지수 향상을 위한 새로운 방법의 가능성을 조사하고자 하였으며, 이를 위해 Bi₂Te₃계 3원 합금을 다공질 유리 소결체에 함침시켜 phonon의 평균 자유행로 보다 작은 channel을 형성시킴으로써 phonon의 산란을 유도하여 열전도도를 낮추고자 하였다. 다공질 유리의 분말 크기를 달리하여 소결함으로써 pore size를 조절하였고, 그 결과 함침재 channel의 크기에 따른 열전도도 변화와 열전물성 변화를 조사분석하였다.

2. 실험 방법

다공질 유리는 열전도도가 각각 14 mWK⁻¹ 과 5.4 mWK⁻¹인 Pyrex와 BaO 유리를 분쇄하여 얻은 평균 입도 30 에서 210 μm 까지의 유리분말을 외경 10 mm의 원통형으로 소결하여 40~45 %의 유사한 기공도를 갖도록 만들었다. 또 성분 원소를 조성에 맞게 칭량하여 진공중에 용해한 후 급냉하여 성분을 균일화한 p 형(Te를 doping한 (Bi₂Te₃)₂₅(Sb₂Te₃)₇₂(Sb₂Se₃)₃) 과 n 형(Sb₂I₃를 doping한 (Bi₂Te₃)₉₀(Sb₂Te₃)₅(Sb₂Se₃)₅) 합금을 약 100 μm 의 분말로 만들어 함침에 사용하였다. 이는 함침중 다공질 유리의 연화에 의한 변형을 방지하고자 신속한 용해를 위한 것이다.

흑연 die에 다공질 유리질과 Bi₂Te₃ 합금 분말을 채운 후 양쪽을 흑연 Plunger로 막고, 이를 통해 150 A/cm² 전류를 흘려 용해한 후 5MPa 의 낮은 압력을 가하여 함침하였다.

Bi₂Te₃계 열전재료가 함침된 다공질 유리에서 4x4x8 mm³ 의 시편을 채취하여, 열전도도, Seebeck 계수, 전기전도도를 측정하였고, 이로부터 성능지수를 구하였다.

3. 실험 결과

다공질 유리에 Bi_2Te_3 를 함침하여 channel을 형성시킨 경우, 유리 분말의 평균 입도가 작을 수록 channel의 “평균 두께”는 작아졌으며, 210 과 55 μm 의 분말에서 각각 65 와 30 μm 였다. 또한 열전 물성은 Pyrex 다공질 소결체에 p 형을 함침시킨 경우, 유리분말의 평균 입도가 작아질 수록 전기전도도는 증가하였으며 90 μm 부근에서 급격히 증가하여 55 μm 분말에서는 약 $120 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 210 μm 분말에 비해 약 2 배 높은 값을 보였다. 그러나 열전도도는 분말 크기가 90 μm 부근에서 급격히 변화하였으며 55 μm 분말에서 $1.0 \text{WK}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 210 μm 분말에 비해 약 1.5 배 작았다. 한편 Seebeck 계수는 유리 분말 크기에 따른 차이는 없었다. n 형을 함침시킨 경우에도 전기전도도와 Seebeck 계수는 p 형 함침재와 비슷한 경향을 보였으나, 열전도도의 경우 210 μm 부근에서 최대값을 나타내며, 그 이하의 분말에서는 급격히 감소하여 55 μm 에서 $1.0 \text{WK}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 를 얻었다. 이에 따라 p와 n형 함침제에서 성능지수는 55 μm 분말을 사용할 때 각각 최대 5.3×10^{-4} 과 $3.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 를 얻었다.

이와 같이 함침재의 “평균 두께”가 작을 수록 전기전도도가 증가하는 것은 함침제의 “평균두께”가 30 μm 이상이므로 carrier의 산란이 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단되며, 따라서 전류의 skin effect로써만 설명될 수 있다. 즉 비표면적의 증가로 인하여 실제 전류가 통하는 면적이 커졌기 때문이라고 생각된다. 또한 열전도도의 감소는 channel의 두께가 다공질 유리의 neck 부위에서의 급격히 작아져 phonon산란이 심하게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 이들 함침제의 열전물성을 동일 조성의 Bi_2Te_3 계 소결체와 비교하면 Seebeck 계수는 변하지 않고 비슷한 값을 보였다. 한편 전기전도도는 약 10배 감소하였고 열전도도는 약 2~3배 낮아졌다.

한편 BaO 유리 다공질에 함침시킨 경우, p 와 n 형 모두 매우 낮은 열전도도를 갖는 것으로 나타났으나, Seebeck 계수는 Pyrex 유리질에 함침시킨 경우와는 달리 10 배 정도 낮아져, 성능지수는 전체적으로 매우 낮은 값을 보였다.

참고문헌

1. F.D.Rosi and R.V.Jensen, J.Phys.Chem.Solids, 10 (1959) 191
2. H.R.Meddins and J.E.Parrot, J.Phys.C: Solid State Phys. 9 (1976) 1263
3. D.M.Rowe, V.S.Sculka and N.A.Savvides, Nature 290 (1981) 765
4. 김창모, “ Bi_2Te_3 계 열전반도체 재료의 후막제조 및 열전특성”, 석사학위논문, 연세대학교 대학원 (1990)