



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

# $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 열전특성에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향



2013年 8月

釜慶大學校 大學院

신소재시스템 공학과

白 昌 錫

工學碩士 學位論文

# $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 열전특성에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향

指導教授 李 吉 根

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2013年 8月

釜慶大學校 大學院

신소재시스템 공학과

白 昌 錫

白昌錫의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2013年 8月



主 審 工學博士 朴 興 日 (印)

委 員 工學博士 金 星 圭 (印)

委 員 工學博士 李 吉 根 (印)

# 목 차

## Abstract

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1. 서론 .....                                             | 4  |
| 2. 이론적 배경 .....                                         | 6  |
| 2.1. 열전현상 .....                                         | 6  |
| 2.1.1 펄티어효과(Peltier effect) .....                       | 6  |
| 2.1.2 제백효과(Seebeck effect) .....                        | 8  |
| 2.2. 성능지수 .....                                         | 10 |
| 2.3. 전하의 산란 .....                                       | 14 |
| 2.4. $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 열전재료 .....                | 19 |
| 2.4.1. $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 결정구조 .....            | 19 |
| 2.4.2. Antisite defect .....                            | 20 |
| 3. 실험방법 .....                                           | 26 |
| 4. 결과 및 고찰 .....                                        | 28 |
| 4.1. 미세조직에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향 .....   | 28 |
| 4.2. 전하거동에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향 .....   | 33 |
| 4.3. 전기적 특성에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향 ..... | 37 |
| 4.4. 열적 특성에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향 .....  | 42 |
| 4.5. 성능지수에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향 .....   | 47 |

|               |    |
|---------------|----|
| 5. 결론 .....   | 49 |
| 6. 참고문헌 ..... | 51 |



# Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3$ dispersed particle on thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

**Chang-Seok Baek**

*Department of Materials System Engineering, Graduate School, Pukyong National University*

## **Abstract**

In this research, we studied the effects of particle size on the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders of two different particles sizes (50 nm, 250 nm) were mixed with  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powder by planetary ball milling to form two mixtures, and then each mixture was sintered using the spark plasma method. Phase structure and grain size were then analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and field-emission scanning emission microscopy (FE-SEM), respectively. Their thermoelectric properties were then evaluated by measuring their Seebeck coefficient, electric resistivity, and thermal conductivity. Grain size, density, carrier concentration, and mobility of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  had all decreased owing to the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles. However, a smaller particle size (50 nm) had greater influence on carrier concentration reduction, while a larger particle size (250 nm) had greater influence on the reduction in mobility. These results may have been caused by different changes in the energy barrier width induced by the varying particle size. The Seebeck coefficient increased regardless of particle size of added  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Electrical resistivity of sintered bodies decreased with decreasing particle size, and followed the same trends as carrier concentration variation with particle size. Thermal conductivity too decreased; however, the amount of decrement became lower with larger particle size. The highest figure of merit obtained was 0.9 at 25°C for the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (250 nm) sample. The result followed electrical properties variation then reduced thermal conductivity

# 1. 서론

열전재료는 열에너지와 전기에너지를 상호 변환시키는 반도체 재료로서, 열전냉각, 열전발전에 이용되고 있다. 열전발전과 냉각은 구동부품이 없어 유지비용이 낮으며, 크기가 작고 가벼우며, 무소음, 친환경의 장점을 갖는다[1]. 또한 열전 발전은 폐열을 이용한 에너지 재활용에도 사용되어 미래에너지로 각광받고 있다.

열전재료의 성능은 재료의 조성에 따라 다르게 나타나며, 최적의 성능을 나타내는 온도범위를 갖는다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전재료는 상온 부근에서 가장 높은 열전 성능을 나타낸다. 따라서 상온 부근에서 열전발전, 냉각에 주요하게 사용된다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 는 결정 이방성을 가지며, 결정 방향에 따라 각종 특성이 달라진다. 기존에 보고된 바에 의하면 a축 방향으로의 특성이 가장 우수하다[1]. 따라서 특정방향으로의 배향을 위해 단결정 성장법이 선호되었으나, 조대한 결정립과 특정 원자간의 약한 결합력으로 인해 열악한 기계적 성능을 가져 가공 및 실제사용에 한계가 있어, 보다 나은 기계적 성능을 갖는 분말야금법을 이용한 제조 공정으로 변화하게 되었다[3-4]. 최근에는 나노기술의 발전과 더불어 나노크기의 분말을 이용한 초미세 결정립을 갖는 재료를 제조하여 보다 우수한 성능을 갖는 열전재료를 제조할 수 있게 되었다.

열전 발전에서는 제백효과를 통하여 에너지 상호간에 전환이 이루어진다. 열전재료의 에너지 전환효율은 성능지수(Figure of merit,  $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$  ( $\alpha$  : Seebeck 계수,  $T$  : 절대온도,  $\rho$  : 전기저항,  $\kappa$  : 열전도도))로 나타내며 값이 높을수록 전환효율이 높아진다. 성능지수는 재료내부에 존재하는 전하(electron, hole), 포논의 거동에 따라 달라진다. 높은 성능지수를 달성하기 위해서는 높은 전기전도도, 낮은 열전도도를 동시에 달성하여야 한다. 그 방법

중 하나로 산란에 의한 포논 열전도를 억제하는 방법이 제시되었으며, 나노크기의 결정립을 갖는 재료에서 포논 산란을 통한 열전성능의 향상에 성공한 연구결과가 발표되었다[5,25]. 하지만 전하산란효과가 동시에 발생하여 높은 성능지수의 향상은 달성하기 어려웠다. 성능지수는 주로 전기적 특성 ( $\text{power factor} = \alpha^2 / \rho$  ( $\alpha$  : Seebeck 계수,  $\rho$  : 전기저항))의 영향을 크게 받아 변화하는데, 전하 농도, 이동도를 제어하여 얻을 수 있다.

재료내부의 전하는 에너지 장벽을 만났을 때 산란되며, 높이나 두께에 따라 전하 거동은 달라진다. 결함이나 2상 등이 에너지 장벽으로 작용하는데, 이를 제조공정을 변화시키거나 2상을 추가함으로써 제어할 수 있다. 이 과정을 통해서 전하 산란의 정도를 조절하고 그에 따른 적절한 전하 농도 및 이동도를 얻을 수 있다. 다결정질의 재료에서 전하산란에 영향을 주는 첫 번째 에너지 장벽은 결정립계이다. 미세조직을 갖는 재료일수록 결정립계는 많아지지만, 비슷한 높이와 두께의 에너지 장벽을 생성하므로, 일정 범위 이상의 에너지를 갖는 전하의 산란에는 크게 영향을 미치지 못한다. 또 다른 에너지 장벽으로는 불순물이나 석출물 분산입자 등 제2상이 있다. 2상은 물질의 특성에 따라 다른 에너지 장벽을 생성하며, 각자 다른 효과를 나타낸다. 이런 물질은 모재와 반응하지 않으며, 독립적으로 에너지 장벽을 생성한다. 제2상의 특성과 입자크기 조절을 통해 전하 산란 제어를 용이하게 할 수 있다.

본 연구에서는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전재료에 알루미늄을 분산입자로 첨가하여 나노크기의 결정립 및 분산입자 첨가에 의한 포논산란, 전하산란을 유도하고 그에 따른 열전특성의 변화를 고찰하여 최적의 성능을 갖는 열전재료를 제조하고자 하였다. 분산입자는 여러 가지 물질을 첨가할 수 있으나, 소결과정 중 반응성을 고려하여 비교적 안정한 산화물인 알루미늄을 선택하였으며, 크기효과를 알아보기 위해 두 가지의 입도를 갖는 알루미늄 분산입자를 첨가하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 열전현상

#### 2.1.1 펠티어효과(Peltier effect)

펠티어 효과는 열전 냉각에 사용되며, 전류를 흘리면 열을 흡수하여 냉각을 일으킨다[6]. 펠티어 효과에 대한 간단한 도식을 Fig. 2.1에 나타내었다. 열전 디바이스는 n형과 p형의 두 반도체 물질로 구성된다. 반도체들의 접합부는 금속으로 결합된다. 전기적으로 두 반도체는 직렬로 구성되며 열적으로는 병렬로 구성된다. 전류가 흐르면 폐회로에는 전위가 형성되어 n형 반도체의 음전하는 접합부에서 반도체에서 아래쪽으로 이동하며, p형 반도체의 전하는 역시 접합부쪽으로 이동한다. 하지만 p형의 반도체는 정공이 캐리어이므로, 전자의 반대방향으로 정공은 이동한다. 따라서 p형에서도 전하는 접합부 아래쪽으로 이동하게 된다. 전위차로 인해 전하는 이동하는데, 이 과정에 두 전하는 열을 접합부 아래쪽으로 전달한다. 이 과정에 접합부는 냉각되고 접합부 아래쪽으로 이동한 전하가 열을 방출하여 접합부 아래쪽은 온도가 올라가게 된다. 전하는 열을 방출하면서 에너지를 잃어 낮은 에너지 준위로 떨어지게 된다. 따라서, 열을 방출한 전하는 다시 접합부로 이동하여 열을 흡수하는데 기여한다. 이러한 현상이 반복되어 지속적인 냉각이 이루어진다.

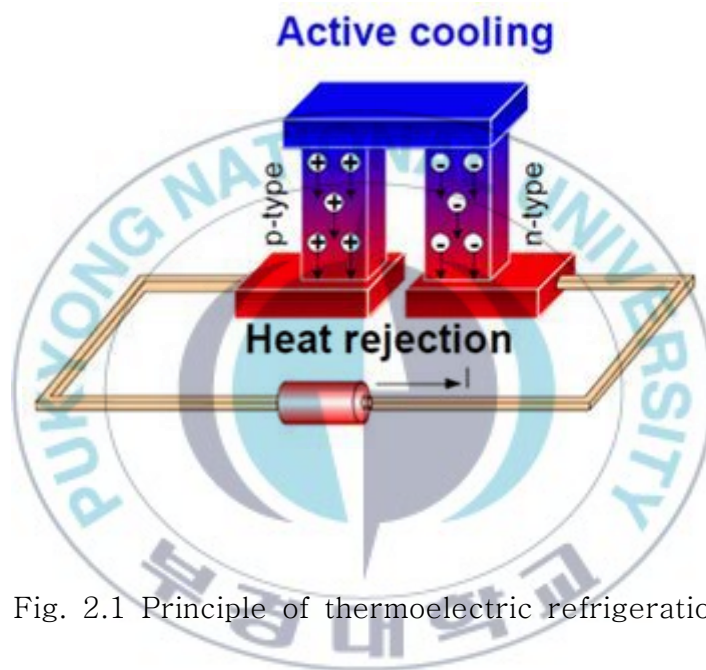


Fig. 2.1 Principle of thermoelectric refrigeration

### 2.1.1 제백효과 (Seebeck effect)

제백효과는 2종의 금속 또는 반도체를 이용하여 구성된 폐회로에서 접합부분에 열을 가하여 두 점에 온도차를 주면 기전력이 발생하여 전류를 흐르게 하는 현상이다[7]. 이에 대한 간단한 도식을 Fig. 2.2에 나타내었다. 외부에서 접합부에 열을 가하면 열은 접합부분의 전하의 에너지 수준을 높인다. 그 결과 접합부 아래쪽의 전하보다 높은 에너지를 가져, n형 반도체에서는 전자가, p형 반도체에서는 정공이 접합부 아래쪽으로 이동한다. 열에 의하여 에너지를 받은 전하는 접합부 아래쪽으로 이동하는 과정에서 에너지를 잃게 된다. 에너지를 잃은 전하가 접합부 아래쪽에 모이게 되면 서로간에 밀어내는 힘이 커지면서 전하는 다시 접합부 쪽으로 이동하게 된다. 접합부 아래쪽으로 내려오는 전하의 량과 접합부쪽으로 올라가는 전하의 량이 어느 순간 같아지면 이때부터는 일정한 기전력을 유지하게 된다. 따라서 접합부와 접합부 아래쪽에서 생성되는 온도차가 기전력을 일으키는 원인으로 작용하여 기전력이 생성되며 이를 Seebeck 효과라고 한다.

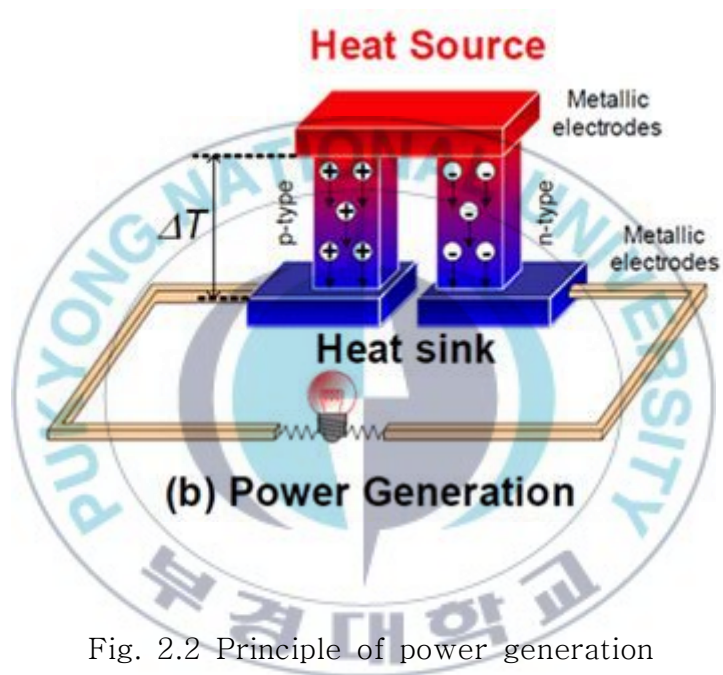


Fig. 2.2 Principle of power generation

## 2.2 성능지수 (figure of merit ZT)

열전재료의 에너지 전환 효율은 성능지수 (ZT)로 평가되며 다음 식으로 나타낼 수 있다[6].

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} T \quad (2.1)$$

$\alpha$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $\kappa$  는 각각 제백계수, 전기저항, 온도, 열전도도를 의미한다. 이중 제백계수, 전기저항은 전기적 특성을 나타내는 값이며 열적특성은 열전도도로써 나타난다. 제백계수는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[20].

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left( 2 + r + \ln \left\{ \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \right\} \right) \quad (2.2)$$

$k_B$ 는 볼츠만 상수,  $e$ 는 전하량,  $r$ 은 산란인자,  $n_e$ 는 전하 농도를 각각 나타낸다. 위 식을 간단히 나타내면 다음식과 같다[7].

$$\alpha \approx r + \ln \frac{1}{n_e} \quad (2.3)$$

제백계수는 산란인자와 전하 농도 두 가지의 인자의 영향을 주로 받는데, 산란인자가 많을수록, 전하 농도가 낮을수록 높은 값을 갖는다. 산란인자는 전하산란에 관여하는 인자들의 정도를 수치로 나타낸 값이며, 전하 농도는 전기전도에 기여하는 주요한 전하(electron, hole)의 수를 나타낸다. 전기저항( $\rho$ )는 전기전도도( $\sigma$ )의 역수로서, 다음과 같은 식으로 나타난다[8].

$$\rho = \frac{1}{\mu n_c} \quad (2.4)$$

$\mu$ 는 이동도를 나타낸다. 전기저항은 이동도와 전하 농도에 반비례한다. 전기적인 특성만을 따로 표시하기 위하여 파워팩터(power factor)라는 값이 사용되는데, 파워팩터는 제백계수의 제곱을 전기저항으로 나눈 값으로 표시한다. 전기적 특성 다음으로, 열전도도( $\kappa$ )는 다음 식으로 나타낸다.

$$\kappa = \kappa_{\text{electron}} + \kappa_{\text{phonon}} \quad (2.5)$$

전하에 의한 열전도도( $\kappa_{\text{el}}$ )과 포논에 의한 열전도도( $\kappa_{\text{ph}}$ )를 합산하여 나타낸다. 일반적으로 반도체에서 포논에 의한 열전도도가 전하에 의한 열전도도 보다 높은 값을 갖는다.

각 인자들은 모두 전하 농도와 밀접한 관계를 갖는데 이를 Fig. 2.2에 나타내었다. 제백계수는 전하 농도가 증가할수록 감소하며, 전기 전도도는 증가하는 쪽으로 변화한다. 전기저항은 전기전도도의 역수 형태이므로, 전기전도도와는 반대의 경향을 띠고 결과적으로 제백계수와 같은, 전하 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 갖는다. 열전도도는 전하에 의한 열전도도와 포논에 의한 열전도도로 구성된다. 전하농도가 증가할수록 열전도도는 증가하는데, 이는 전하에 의한 열전도가 증가하기 때문이다. 포논에 의한 열전도도는 격자(lattice)에 의한 열전도도로 부르기도 하며 전하 농도와 직접적인 관계는 아니지만, 전하 농도가 증가함에 따라 포논과 전하의 충돌로 인해 포논에 의한 열전도도가 방해로 받아 열전도도가 감소하게 된다.

이러한 각 상호 인자들의 관계를 통합하면, 성능지수(ZT, 식 2.1)로 종합

된다. 성능지수는 특정 전하 농도 범위에서 최적의 값을 가진다.



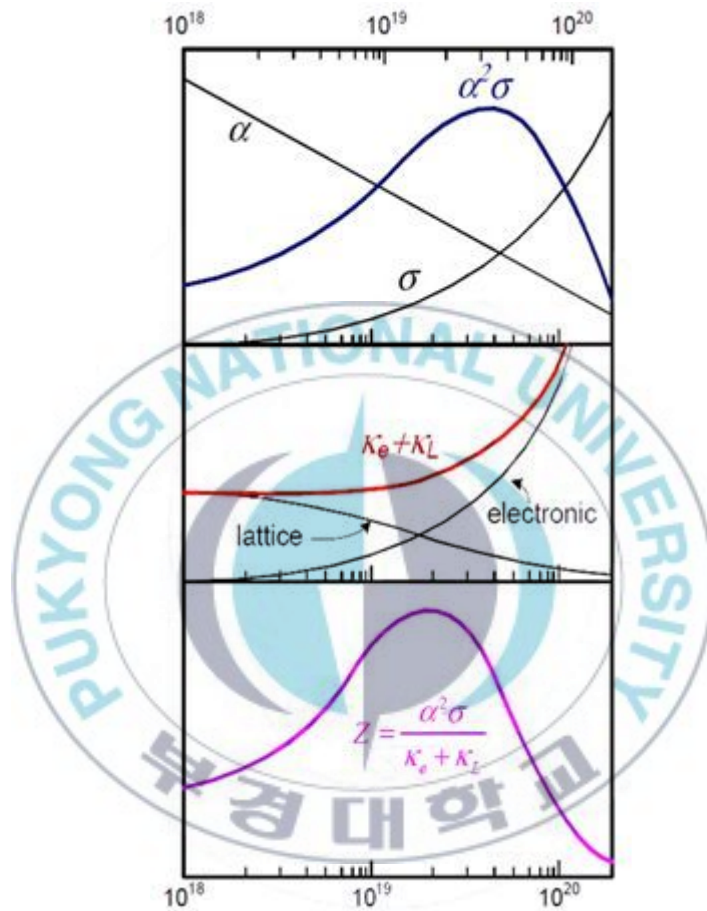


Fig. 2.2. The relation between thermoelectric properties and carrier concentration.

## 2.3 전하의 산란

전위차가 주어졌을 때 전하는 재료내부에서 전위가 높은 곳에서 낮은 방향으로 움직이게 된다. 전하의 이동에 따라 전류가 생성되어 회로 전체에 전기가 흐르게 된다. 전하의 이동은 재료 내부의 조직, 결함 등에 의해 영향을 받는다. 재료내부에 존재하는 결함으로는 결정립계, 제 2상, 기공, 점결함 등이 있다. 이런 결함들은 각자의 특성에 따른 에너지 장벽을 생성하며, 생성된 에너지 장벽의 높이, 두께에 따라 전하산란에 다른 영향을 미친다.

Fig 2.4에 전자가 에너지장벽을 만났을 때의 거동에 대한 간단한 도식을 나타내었다. 전하는 파동형태로 이동하며 전자의 에너지는 진폭, 파장으로 표현된다. 전자의 에너지를 그림에서 세로축 높이로 나타내었다. 에너지 장벽 역시 에너지를 갖는데 이를 전자와 동일하게 높이로 나타내었다. 그림에서  $E$ 는 전자의 에너지,  $V_1$ 은 에너지 장벽으로 작용하지 않은 높이,  $V_2$ 는 에너지 장벽의 높이를 나타낸다. 에너지 장벽은  $\delta$ 의 두께를 갖는다.

전하가 에너지 장벽을 만났을 때 크게 두 가지 경향을 나타내는데, 이는 전하의 운동에너지( $E$ )와 에너지 장벽 높이( $V$ )의 관계에 영향을 받는다[8]. 전하의 운동에너지와 에너지 장벽의 관계는 다음 두 가지로 요약된다. 첫째, 전하의 에너지보다 낮은 에너지 장벽을 만났을 때( $E > V_2$ )의 전하거동을 Fig. 2.4(a)에 나타내었다. 전하는 오른쪽으로 이동하며,  $V_2$  높이의 에너지 장벽을 만난다. 하지만  $V_2$ 는 전하의 에너지보다 낮으므로, 전하는 거의 영향을 받지 않고 통과한다. 또한 에너지 장벽의 두께에도 영향을 받지 않는다. 두 번째, 전하의 에너지가 에너지 장벽보다 낮을 때( $V_1 < E < V_2$ )의 경우를 Fig. 2.4(b)에 나타내었다. 전하는 에너지 장벽보다 낮은 에너지를 가지며, 에너지 장벽은  $\delta$ 의 두께를 갖는다. 이 경우 대부분의 전자는 통과하지 못하지만, 실제로는

몇몇 전자들이 장벽을 통과하는데, 이를 터널링 효과(tunneling effect)라 한다. 터널링 효과가 일어나는 정도는 에너지 장벽의 두께에 크게 의존하며, 두께가 작을수록 터널링 효과는 더 잘 일어난다(Fig. 2.4(b)). 터널링 효과는  $E > V_2$  에서 전하가 통과하는 경우와 다른 결과를 나타낸다. 낮은 에너지 장벽을 통과하는 전하는 에너지의 손실 없이 통과하지만, 터널링 효과를 통해서 통과한 전하에서는 에너지의 손실이 일어난다. 에너지 손실의 정도를 식 2.6에서 나타내었다[9].

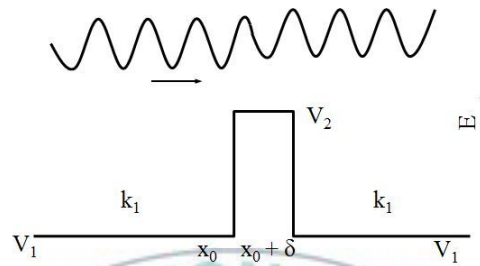
$$E_2 \approx \frac{E_1}{e^{\delta}} \quad (2.6)$$

입사 전 에너지( $E_1$ )은 에너지 장벽 벽의 첫 번째 계면에 닿았을 때부터 감소하며, 그 정도는 두께에 비례한다. 두 번째 계면을 지나고 나서는 다시 일정한 에너지( $E_2$ )로 이동한다. 에너지의 손실은 두께가 두꺼울수록 많이 일어난다. 하지만 그만큼 통과 확률은 줄어든다. 벽이 두꺼워 통과하지 못한 전하들은 반사되며, 에너지 손실을 겪지 않는다. 에너지 장벽 벽 너머의 영역에서 전하가 존재할 확률, 즉 에너지 장벽 벽을 통과하는 정도를 transmission coefficient(T)로 나타낼 수 있다(Fig. 2.5) [8]. x축은 전하의 에너지를 에너지 장벽의 높이로 나눈 것인데, 그래프에서 x값이 1보다 큰 부분이 전하의 에너지가 에너지 장벽보다 작은 부분이고, 그 이상에서는 전하의 에너지가 에너지 장벽보다 큰 경우이다. x축 값이 1보다 조금만 커지면 T는 1에 가까워지며, 이는 입사한 전하 대부분이 통과한다는 것을 의미한다. x값이 1보다 작을 때에는 터널링 효과가 발생한다. 그 정도는 에너지 장벽이 얇을수록 높아지기 때문에 터널링 효과에 대한 전하통과는 중요한 의미를 갖는다. 에너지가 손실된 전하들은 최종적으로는 전기 전도에 기여하지 못하게 된다.

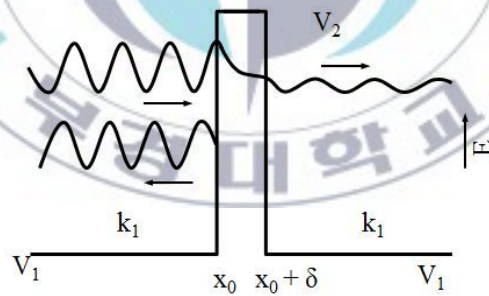
제백계수, 전기저항은 주로 전하 농도와 이동도, 산란인자(r)에 의해서 결정

된다. 전하의 산란에 영향을 미치는 인자들은 격자산란, 결함, 불순물에 의한 산란 등이 있다. 다결정질 재료에서 결정립계는 전하를 산란시키는 첫 번째 요인이다. 결정립계는 대체로 동일한 높이와 두께의 에너지 장벽을 생성하며, 특정 범위의 전하산란에 기여한다. 결정립계는 동일한 물질로 구성되며, 점결함, 선결함 등 단순 결함들의 집합체 이므로 상대적으로 낮은 높이의 에너지 장벽을 생성하여 주로 낮은 에너지를 갖는 전하의 산란에 기여한다. 실제 전기 전도에 기여하는 전하들은 중간, 높은 에너지의 전하들이 기여하므로, 결정립계에서 일어나는 전하산란은 재료의 전기저항에 크게 영향을 미치지 않는다.

제 2상은 물질에 따라 다른 높이의 에너지 장벽을 생성하며, 입자의 크기가 에너지 장벽의 두께를 결정한다. 따라서 적절한 2상을 분산하여 재료에 첨가하면 전기적 특성의 조절이 가능하다. 따라서 전하의 산란을 제어하기 위해서는 적절한 물질의 선택이 우선적이며, 개별 입자의 크기 또한 상당히 중요하게 작용한다. 크기가 다른 분산입자는 전하의 산란에는 다른 효과를 준다.



(a) The particle incident on a barrier with  $E > V_2$



(b) The particle incident on a barrier of  $E < V_2$  but finite width

Fig. 2.4 Reflection and transmission of particle on various potential[8]

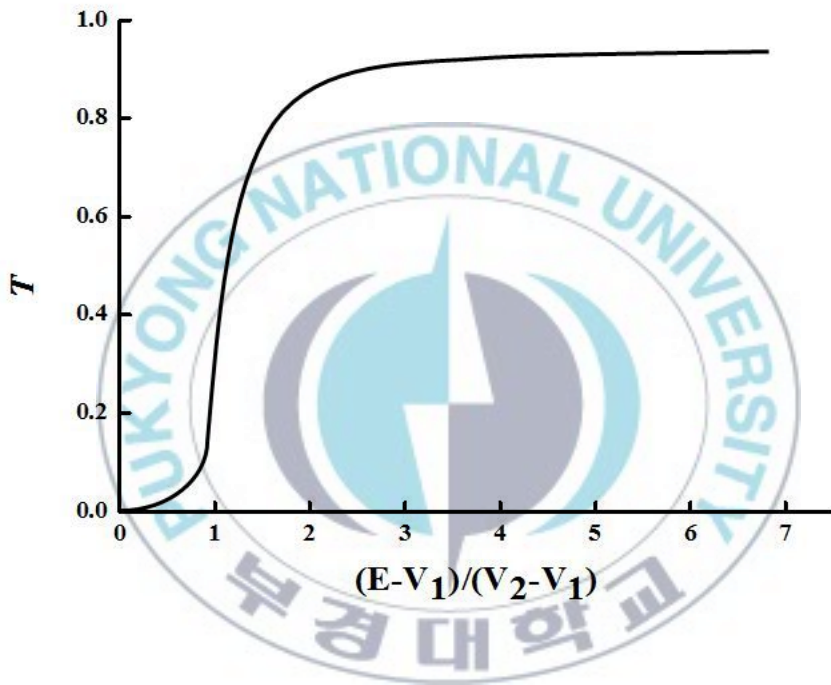
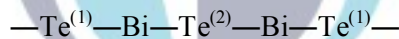


Fig. 2.5 Transmission coefficient of a particle passing through a barrier plotted as a function of particle energy[8].

## 2.4 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 열전재료

### 2.4.1 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 결정구조

열전재료는 조성에 따라 각자 다른 온도 범위에서 우수한 성능지수를 갖는다(Fig. 2.6). Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>는 상온 부근에서 가장 높은 성능지수를 가지며, 상온용 열전재료로 각광받고 있다. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>는 D<sub>3d</sub><sup>5</sup>(R3m) 공간군의 능명체구조(rhombohedral structure)를 갖는다. 이 구조는 c축에 수직한 방향으로 레이어를 쌓아올려 형성된 육방정계(hexagonal) 형태와 유사하다. c축 방향으로 레이어들의 배열은 다음과 같다(Fig. 2.7) [9].



Te<sup>(1)</sup>-Bi는 이온-공유결합[10,11], Bi-Te<sup>(2)</sup>는 공유결합을 이루고 있으며 Te<sup>(1)</sup>-Te<sup>(1)</sup>는 Van der Waals 결합을 하고 있다[12,13]. 상대적으로 약한 결합력을 갖는 Van der Waals 결합과 lamellar structure의 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>는 벽계면을 형성하고 낮은 기계적 특성을 나타내는 원인이 된다[1].

c축 방향으로 길게 생성된 결정구조로 인해 기계적 성질 외에도 전기적, 열적 특성에 이방성이 나타난다[14,21]. c축 방향보다 a축 방향으로 전기전도, 열전도도가 더 높게 나타난다. 이런 특성을 이용하기 위해 기존에 단결정 성장법에 대한 연구가 많이 진행되었으나, 낮은 기계적 특성으로 인해 가공 및 관리가 어려운 단점이 있다. 근래에는 기계적 특성과 성능지수의 향상을 위해 분말야금법으로 제조공정이 바뀌어 연구가 진행되고 있다[23-24].

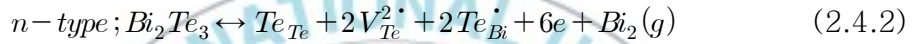
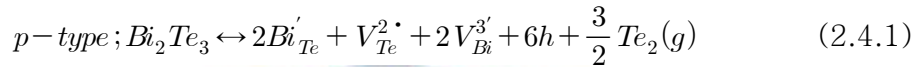
## 2.4.2. Antisite defect

재료내에 자연적으로 존재하는 결함으로는 점결함, 선결함, 면결함 등이 있다. 이런 결함들을 표기하는 방법은 Kóger-Vink법[15]에 따른다. 결함은 주로 세 분류로 구분된다. 결함이 공공일 때, 이온일 때 다른 표기를 갖는다. 공공일 때 “V”로 나타낸다. 아래첨자는 결함이 점유한 위치를 설명한다. 원래 점유하던 원자를 표시하거나 침입형으로 생성된 결함은 “i”로 나타낸다. 또한 위첨자를 표시하기도 하는데, 이는 그 결함이 생성하는 전하(·)나 정공(h·)에 따라 다르게 표현한다. 대쉬기호(·)는 전하를 의미하며, 점 기호(·)는 홀의 생성을 의미한다. 점결함은 공공, 침입형, 치환형 원자, anti-site 등이 있으며, 선결함은 자리를 이탈한 원소들의 그룹으로 인해 생성된 나선전위, 칼날전위 등이 있다. 면결함으로는 결정립계, 적층결함 등이 존재한다. 이 중 전기적으로 활성인 결함은 공공, anti-site 가 있다[15]. 공공은  $V_{Te}$ ,  $V_{Bi}$  두 가지가 존재하는데  $V_{Te}$ 는 두 개의 전하를 생성,  $V_{Bi}$ 는 세개의 홀을 생성한다. antisite defect역시  $Bi_{Te}$ ,  $Te_{Bi}$  두 가지가 존재한다.  $Bi_{Te}$ 는 홀 하나를 생성하고,  $Te_{Bi}$ 는 전하 하나를 생성한다. 최종적으로 홀(h)이 생성 전자(e)보다 많이 생성되면 p형을, 전자(e)가 더 많이 생성되면 n형을 나타낸다[1].

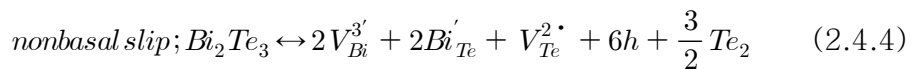
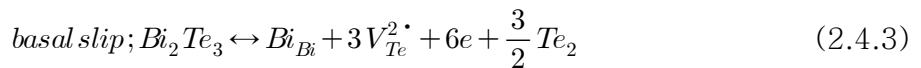
Antisite defect의 생성 및 소멸은 다양한 원인에 의해 나타난다. 기본적으로 외부에 어떠한 형태의 에너지가 가해졌을 때 원자가 자리를 이동함으로써 생성된다. antisite defect는 열전재료의 제조공정이나 온도에 따라 영향을 받아 민감하게 변화하며, 열전재료의 전하농도를 조절하는 주요한 인자로 작용한다.

식 2.4.1에  $Bi_2Te_3$ 에서 열에너지에 의해 홀이 생성되어 p형을 나타내는 경우를 나타내었다.  $Bi_2Te_3$ 의 융점은  $585^{\circ}C$ 로써 일반적인 소결온도( $300\sim 420^{\circ}C$ )

0℃)보다 높지만, Te의 낮은 증기압으로 인해 소결공정 중 Te이 기화하면서 빠져나가는 특이성이 있다. Te 원자가 빠져나간 자리에, Bi 원자가 들어가서 antisite defect를 생성한다. Bi원자는 Te공공을 채우기에 수가 모자라므로 Bi, Te자리가 공공이 된다. 식 2.4.2에는 전자가 생성되는 경우를 나타내었다. Te원자 대신 Bi원자가 기화하여 Bi 자리에 공공을 생성하고, 그 자리를 Te 원자가 채운다. 이 경우에는 6개의 전자가 생성되어 n형을 나타낸다.



위 식(2.4.1, 2.4.2)에서 나타낸 열에 의한 antisite defect의 생성 외에 다른 원인으로 기계적 에너지가 있다. 분말을 이용한 소결공정에서 분말의 입도 균일화와 혼합에 초기 분말의 밀링과정이 필수적으로 들어가게 된다. 밀링 과정은 기계적 합금화(mechanical alloying)등에도 사용되는데, 밀링과정에서 주어지는 강한 기계적 에너지와 열에너지가 antisite defect를 생성한다. 또 다른 기계적 에너지로는 가압소결시 주어지는 압력이 있다[16]. 소결진행중 주어지는 압력은 압력의 정도에 따라 기저면 슬립(basal slip)과 기저면 외 슬립(nonbasal slip)을 일으킨다. 기저면, 기저면 외 슬립이 일어나는 경우를 식 2.4.3과 2.4.4에 각각 나타내었다. 또한 이해를 돕기 위해 간단한 도식을 Fig 2.8에 나타내었다.



$\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$  면의 약한 결합으로 인해 발생하는 슬립을 기저면 슬립(basal slip)이라 하며, 가장 쉽게 발생하는 슬립이다. 이 과정을 식 2.4.3에 나타내었다. 이 경우에는 Te 자리에 공공이 생성지만 식 2.4.1과는 달리 Te 원자는 기화되지 않고 소결체 내부에 존재한다. Te 원자는 전기적으로 활성을 띄지 않는 point defect로서 직접적인 전하농도에 영향은 주지 않는다. 하지만 전하의 이동을 방해하는 에너지 장벽이 되어 전하농도를 낮추는데 기여하기도 한다. 기저면 슬립과정에 연속해서 소결체에 가해지는 압력이 임계점 이상으로 증가하면 복합전위들이 기저면 외 슬립(nonbasal slip)을 발생시킨다. 이 과정을 식 2.4.4에 나타내었다. 기저면 외 슬립이 발생할 때는 Te 자리에 공공이 생성된 상태에서 Bi 원자를 원래 자리에서 이탈시킨다. Bi 원자는 독립적으로 존재하기 보다는 Te 원자가 빠져나간 자리에 들어가서 antisite defect를 생성한다. 따라서 소결체에 약한 압력이 가해질 때는 전자가 생성되지만 압력이 증가함에 따라 홀이 생성되어 임계점에서 전하농도가 반대 방향으로 변화하게 된다.

antisite defect는 원자의 이동에 의해 생성되므로, 위에서 설명한 원인 외에도 상당히 다양한 생성 메커니즘을 갖는다. 또한 여러 가지 원인들에 의해 복합적이고 다양한 antisite defect가 생성되기 때문에 그 정도를 정확하게 예측하기는 힘들다. 예를 들어, 외부의 에너지에 의해 원래의 자리에서 이탈한 원자가 antisite defect를 생성해야 하지만, 공기 중 존재하는 산소와 반응하거나, 내부의 다른 불순물 원자와 반응을 하면 전혀 다른 결과가 나올 수도 있기 때문이다. 하지만 antisite defect의 종류에 따라 반도체의 n형, p형이 결정되기 때문에 반드시 제어해야 할 필요성이 있다.

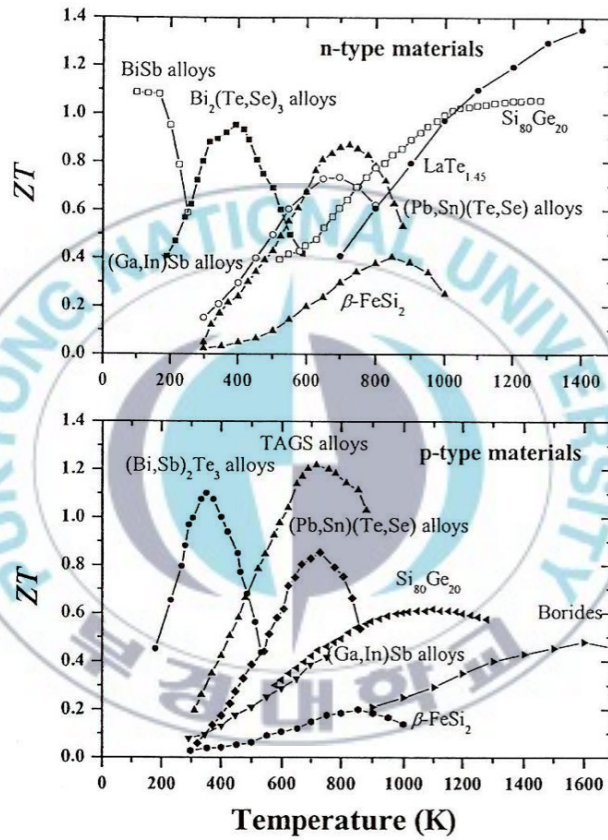


Fig. 2.6. variation of figure of merit with temperature.

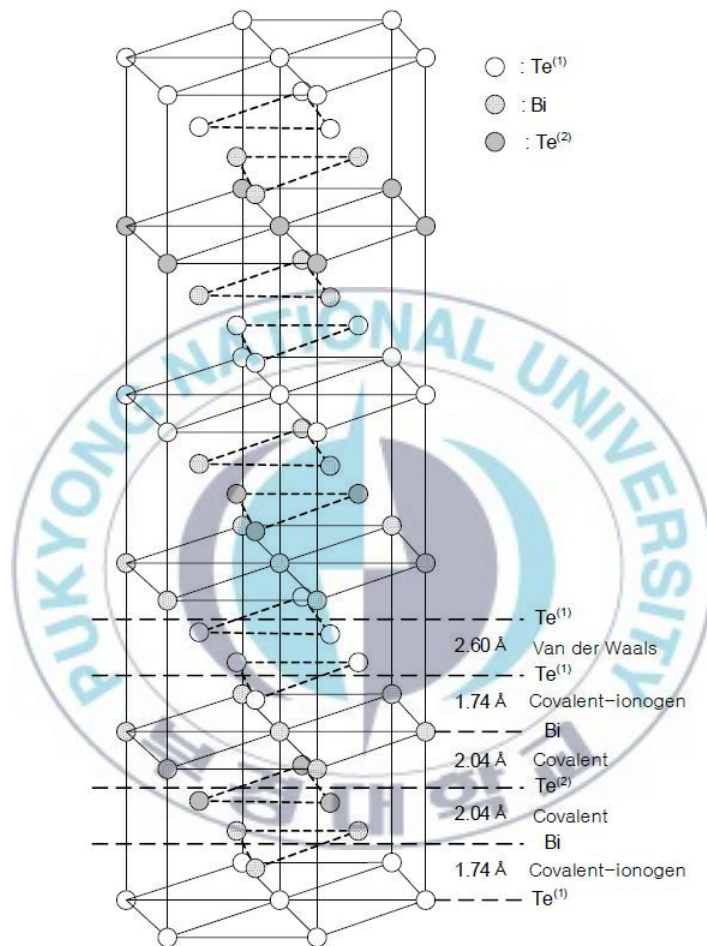


Fig. 2.7 Layer structure of a  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystal in the hexagonal system.

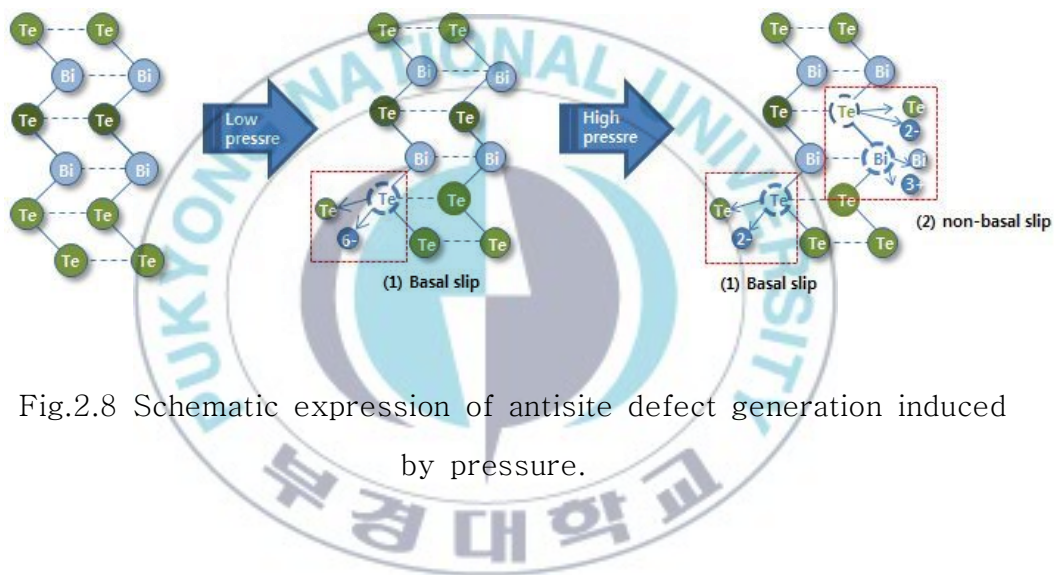


Fig.2.8 Schematic expression of antisite defect generation induced by pressure.

### 3. 실험방법

본 연구에서는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  용해분쇄 분말이 사용되었다. Fig 3.1에  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50nm)(b),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (250nm)(c)초기분말의 FE-SEM 이미지를 나타내었다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 는  $10\mu\text{m}$ 이하의 평균입도를 갖는 분말을 원료로 사용하였으며, 유성밀을 이용하여 혼합 밀링처리 하였다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 알루미늄 분산입자는 밀링 전에 미리 혼합되었으며, 혼합량은 전체부피의 3%로 고정하였다. 알루미늄 분산입자는 크기 효과를 관찰하기 약 50nm, 250nm의 평균입도를 갖는 분말로 준비하였다. 분말은 SPS소결장비를 이용하여 소결하였으며, 소결온도는  $290^\circ\text{C}$ , 소결압력은 50MPa로 통일하였다. 각 소결체는 특성 측정을 위해 다이아몬드 커터를 이용하여 가공하였다.

밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였고, 상 분석은 X-ray diffraction(XRD,  $\text{Cu-K}\alpha$ , PHILIPS, Netherlands)을 이용하여 측정하였다. 소결체의 표면 이미지와 결정립크기는 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, JSM-6700F)로 분석하였으며, 제백계수와 전기저항은 ZEM-3(ULVAC-Rico), 전하 농도와 이동도는 홀효과 측정장치(HMS-3000, Ecopia)를 이용하여 측정하였다. 비열은 DSC(Diamond, Pyris 1, Perkin Elmer)를 이용하여 측정하였으며, 열전도도는 laser flash 법(LFA-437, Netzsch)을 이용하여 열확산율을 측정한 후, 비열, 밀도와의 곱으로 열전도도를 구하였다.

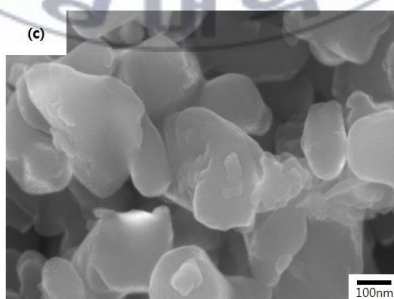
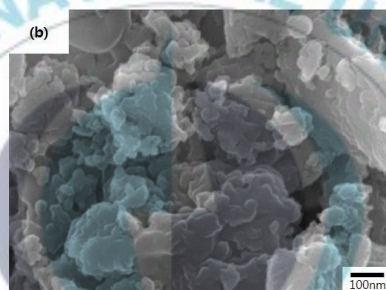
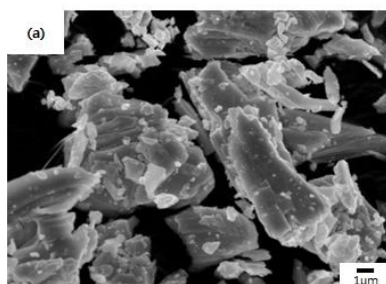


Fig. 3.1 FE-SEM micrographs of raw powders. (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   
 (b)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ , (c)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$

## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4.1. 미세조직에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향

Fig. 4.1은 알루미늄이 첨가되지 않은 소결체와 각각 다른 크기의 알루미늄이 첨가된 소결체의 XRD패턴을 나타낸 그래프이다. XRD분석 결과 각 소결체는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (PDF#15-0863)을 나타내었다. 모든 소결체는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  상을 나타내었다. 알루미늄의 피크는 첨가한 양이 적었기 때문에 나타나지 않았다고 판단하였다.

각 소결체의 표면 FE-SEM 이미지를 Fig. 4.2 나타내었다. 이를 서클법 [17]을 이용하여 수치화한 결정립 크기와 밀도를 Fig 4.3에 나타내었다. 결정립의 크기는 분산입자를 첨가했을 때 감소하였으며,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (50nm)의 결정립 크기가 가장 작았다. 따라서 분산입자가 소결과정 중에 결정립 성장을 억제하며, 크기가 작은 분산입자를 첨가했을 때 그 정도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 분산입자의 크기와 첨가량은 최종 결정립 크기에 영향을 미치는데, 이는 다음과 같은 수식으로 나타난다.[18]

$$\bar{G} = \frac{4r}{3f_v\beta} \quad (4.1)$$

위 식에서  $G$ 는 최종 결정립 크기,  $r$ 은 분산입자의 반지름,  $f_v$ 는 분산입자의 첨가량을 의미한다. 결정립 성장을 억제하는 힘에 작용하는 요소로는 분산입자의 지름과 첨가량이 있다. 단일 입자에서는 지름이 클수록 결정립 성장 억

제력이 크게 작용하지만, 같은 부피의 분산입자를 첨가했을 경우, 입자의 지름이 작을수록 입자의 수가 많아져 최종적으로 기여하는 힘이 커진다. 이는 동일한 양을 첨가하더라도 입자크기에 따른 비표면적 차이가 크게 작용하기 때문이다. 따라서 분산입자는 크기에 따라 결정립 성장에 다른 효과를 나타내며, 그에 따라 각종 특성에 영향을 미친다.

소결체의 밀도는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  순으로 밀도가 높았다. 모든 소결체의 밀도는 이론밀도의 96% 이상을 나타내었다. 밀도의 변화양상은 결정립 크기의 변화양상과 동일했는데, 이는 소결과정 중 치밀화와 결정립 성장이 동시에 일어난다는 것을 의미하며, 분산입자는 결정립 성장을 억제할 뿐 아니라, 물질이동에 의한 치밀화 과정 역시 방해한다는 것을 의미한다.



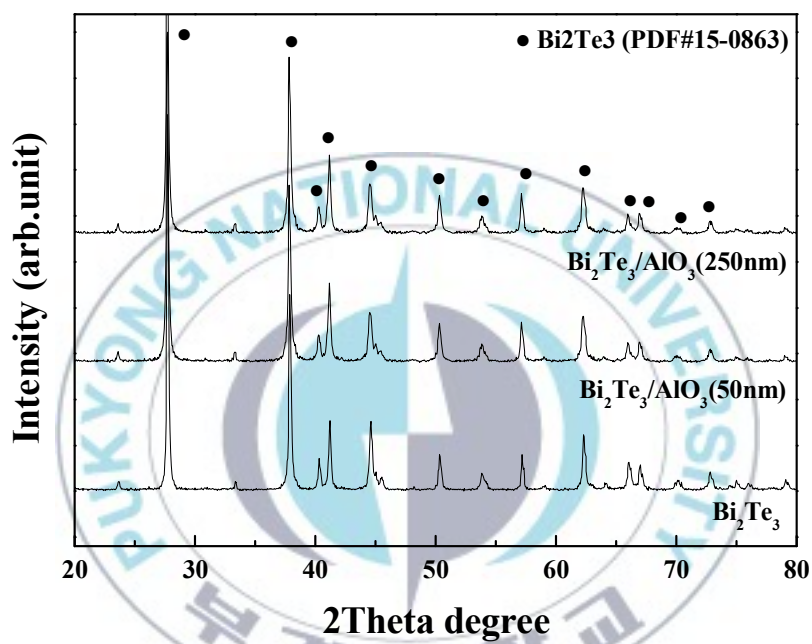


Fig. 4.1 X-ray diffraction pattern of sintered body.

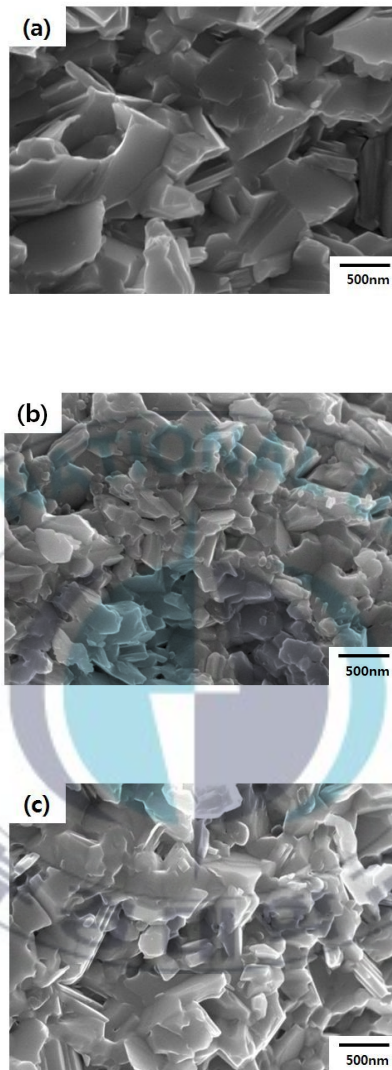


Fig. 4.2 FE-SEM micrographs of fracture surface of sintered body with different size of alumina.(a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (b)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (50nm), (c)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (250nm)

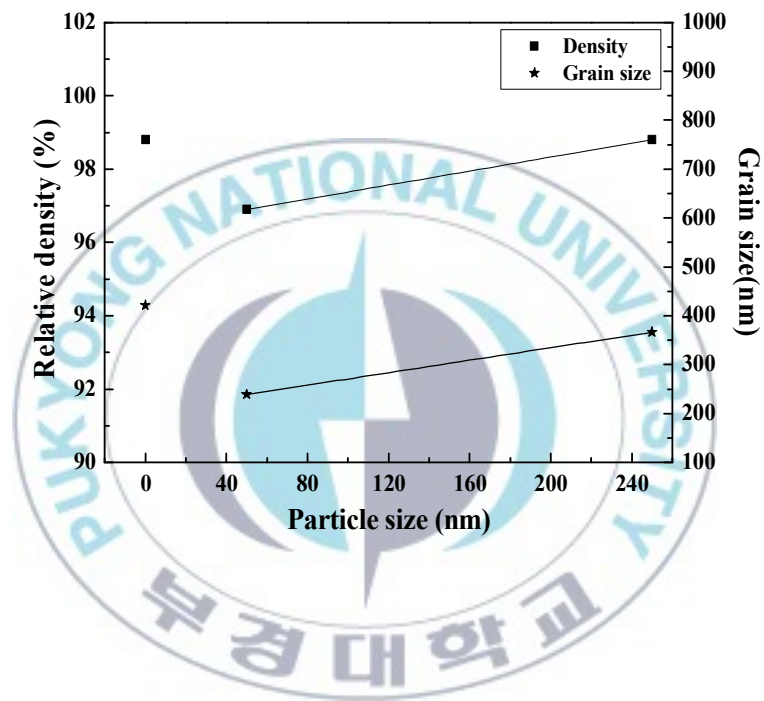


Fig. 4.3. Variation of grain size and relative density of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

## 4.2. 전하거동에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향

Fig. 4.4에 각 소결체의 상온 전하 농도와 이동도를 나타내었다. 소결체는 공통적으로 n형을 나타내었다. 전하 농도는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에서 약  $4 \times 10^{-19}/\text{cm}^3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 약  $1 \times 10^{-19}/\text{cm}^3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서 약  $2 \times 10^{-19}/\text{cm}^3$ 의 전하 농도를 나타내었다. 전하농도는 분산입자가 첨가되면서 감소하였으며, 분산입자의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 이동도는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에서 약  $170\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 약  $114\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서 약  $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 농도를 나타내었다.

이러한 변화는 분산입자의 크기가 다른 두께의 에너지 장벽을 생성하기 때문이라 판단된다. 이에 대한 간단한 도식을 Fig. 4.5에 나타내었다. Fig. 4.5(a)는  $\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 가 만드는 에너지 장벽과 그에 입사한 전자의 거동에 대한 도식이다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 는 상대적으로 두꺼운 에너지 장벽을 생성한다. 따라서 터널링 효과는 거의 발생하지 않으며, 에너지 장벽에 입사한 전자는 반대방향으로 반사되어 나간다. 이 과정에서 에너지의 손실은 크게 일어나지 않는다. 하지만 이동거리가 증가하며, 반사되는 횟수가 증가하여 이동도와 산란인자에 영향을 미친다. 그 결과로써  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 보다 약간 낮은 전하농도, 가장 낮은 이동도를 나타낸 것이라 판단된다. Fig. 4.5(b)는  $\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 가 만드는 에너지 장벽과 그에 입사한 전자의 거동에 대한 도식이다.  $\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 는  $\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에 비해 상당히 얇은 두께의 에너지 장벽을 생성한다. 따라서 터널링 효과가 발생하고 에너지 장벽을 통과한 전자는 에너지를 대부분 잃어버려 전도에 기여하지 못하게 된다. 따라서 전하농도의 저하가 많이 일어난다. 입사한 모든 전하가 반사되는  $\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에 비하면 상대적으로 적은량이 반사되어 이동도의 저하는 상

대적으로 적게 나타난 것이라 생각된다.

분산입자는 물질이동에도 영향을 미친다. 4.1에서 설명했듯이 분산입자의 크기는 결정립 성장에도 다른 효과를 주는데, 입도가 작은 분산입자가 가장 큰 물질이동억제력을 갖는다. 기계적 밀링 과정에서 생성된 각종 결함들은 소결 과정 중에 주어지는 열에너지에 의해 각자의 안정한 위치로 돌아가게 된다. 이 과정에 결정립이 성장 하고 각종 결함이 사라지게 된다. 하지만 분산입자에 의해 소결 후에도 결함의 농도는 분산입자가 없는 소결체에 비해 더 많이 존재하게 된다. 이런 결함들 중 전기적으로 활성인 결함들은 소결체의 전기적 특성에 기여하게 된다. 밀링 과정에서 분말들은 큰 기계적 에너지를 받으며 그 결과로 결함을 생성한다. 기계적 에너지는 원자의 자리 이탈에 큰 기여를 한다. 원자의 자리 이탈로 인해 침입형 원자-공공 쌍이 형성되는데, 침입형 원자는 전기적으로 비활성이므로 전기적 특성에는 공공만이 기여한다.  $V_{Te}$ ,  $V_{Bi}$  두 가지의 결함이 동시에 존재하면 전하 한 개와 세 개의 홀이 생성되는데, 결과적으로 두 개의 홀이 존재하게 된다. n형 반도체의 전하 농도는 전자의 개수에서 정공의 개수를 제외하여 계산된다. 따라서 정공의 증가는 전자의 개수를 감소시킨다. 이 과정을 식으로 나타내면 다음(식 4.2.2)과 같다.

$$2V_{Bi}^{3'} + 2Bi_{Te}' + V_{Te}^{2\bullet} + 6h + \frac{3}{2}Te_2 \rightarrow Bi_2Te_3 \quad (4.2.2)$$

소결 과정 중에 이러한 결함들이 사라지게 되는데, 이 과정에서 전하 농도가 증가한다.  $Bi_2Te_3/Al_2O_3$  (50nm)에서 가장 낮은 전하농도를 나타내었는데 산란효과 외에도 물질이동 억제에 의해 생성된 antisite defect의 효과도 작용한 것이라 생각된다.

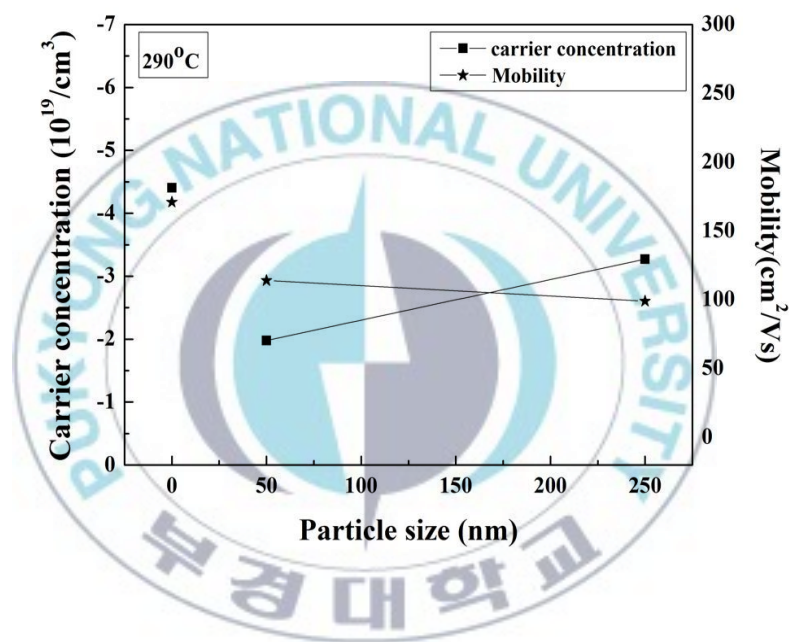


Fig. 4.4 Carrier concentration and mobility of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

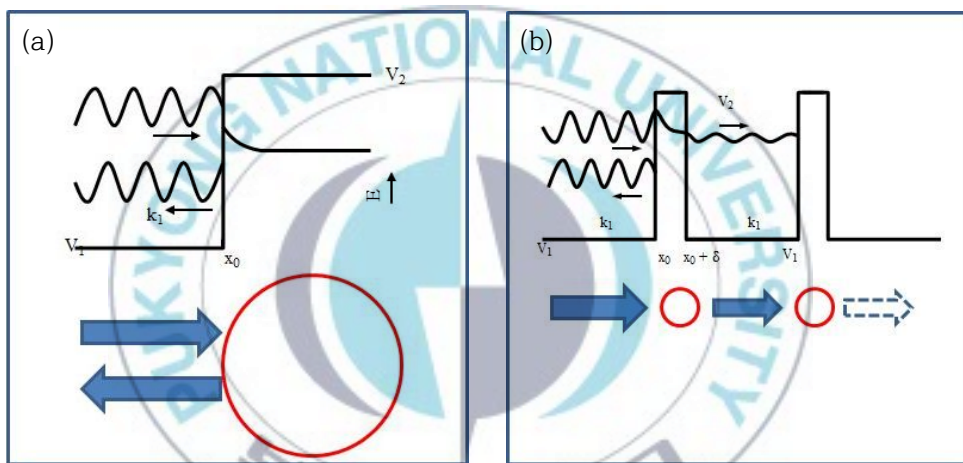


Fig. 4.5 Electron behavior on different potential width.

### 4.3. 전기적 특성에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 효과

상온에서 측정한 제백계수를 Fig.4.6에 나타내었다. 분산입자가 첨가되지 않은 소결체는 약  $-160 \mu\text{V/K}$ , 분산입자가 첨가된 소결체들은 약  $-210 \mu\text{V/K}$ 로, 분산입자의 크기와 무관하게 비슷한 값을 나타내었다.

제백계수에서는 분산입자가 첨가되지 않은 소결체에 비해 약 1.3배의 향상이 있었다. 제백계수는 산란인자가 많을수록, 전하 농도가 낮을수록 높은 값을 갖는데(식 2.3), 전하 농도 감소의 효과가 제백계수 증가에 기여한 1차적인 요인으로 작용한 것이라 판단된다. 또한 산란인자의 변화 역시 고려해야 하는데, 전하 농도를 고려하면  $\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$  보다  $\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 의 산란인자가 더 큰 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 이는  $\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 발생하는 터널효과로 인해 전하들이 주로 통과하여 대부분의 전하들이 반사되는  $\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에 비해 더 낮은 값을 나타낸 것이라 예상된다.

각 소결체의 전기저항 값을 Fig 4.7.에 나타내었다. 전기저항 값은 알루미늄이 첨가되지 않은 소결체에서 약  $1.2 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서  $2.7 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서  $1.4 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 의 값을 각각 나타내었다. 저항은 전하 농도와 이동도의 영향을 받으며(식2.4) 변화하는데, 앞에서 나타낸 전하 농도와 이동도의 변화를 따랐다. 즉, 가장 낮은 전하 농도와 이동도를 갖는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 가장 높은 저항 값을 나타냈으며 다음으로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  순으로 낮아졌다. 비슷한 값을 가졌던 제백계수와 다르게 저항에서는 알루미늄이 첨가된 소결체에서 큰 차이를 나타내었다. 알루미늄 분산입자는 산란인자와 전하 농도, 이동도에 모두 영향을 미치지만, 크기를 조절함으로써 그 값들 간에 최적의 조합을 이끌어 낼 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

각 소결체의 파워팩터를 Fig. 4.8에 나타내었다. 알루미늄이 첨가되지 않은 소결체에서  $2.0 \times 10^{-3} \text{W/mk}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서  $1.5 \times 10^{-3} \text{W/mk}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서  $3 \times 10^{-3} \text{W/mk}$ 의 값을 각각 나타내었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 는 제백계수는 향상시켰으나, 전기저항의 증가폭이 너무 크게 나타나 파워팩터는 오히려  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 보다 낮은 값을 가졌다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 와 첨가되지 않은 소결체의 장점을 모두 가져 높은 파워팩터 값을 달성할 수 있었다.



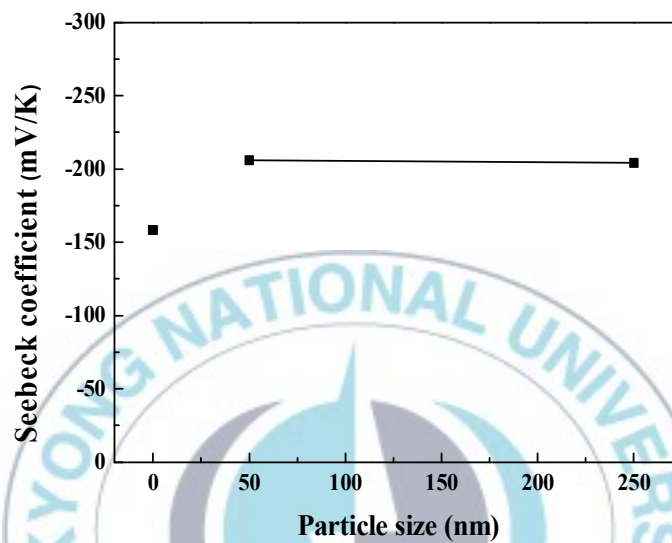


Fig. 4.6 Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

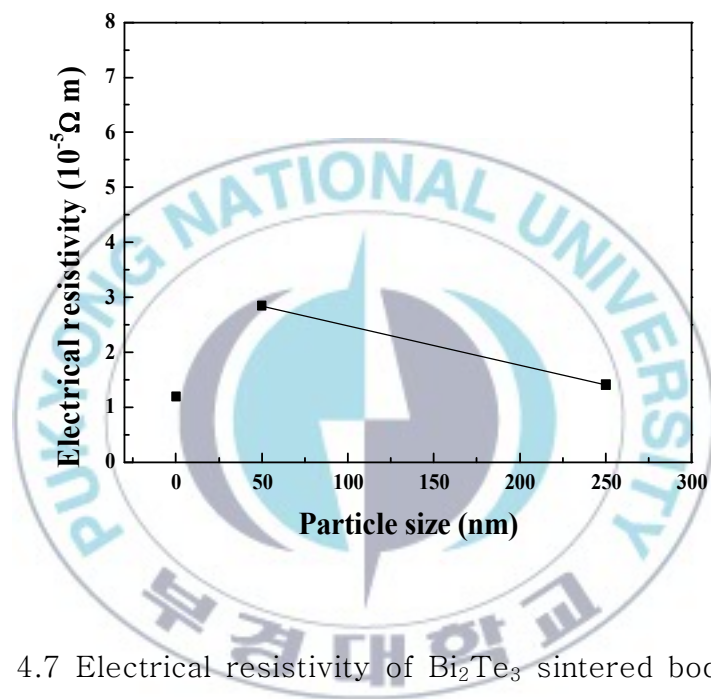


Fig. 4.7 Electrical resistivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

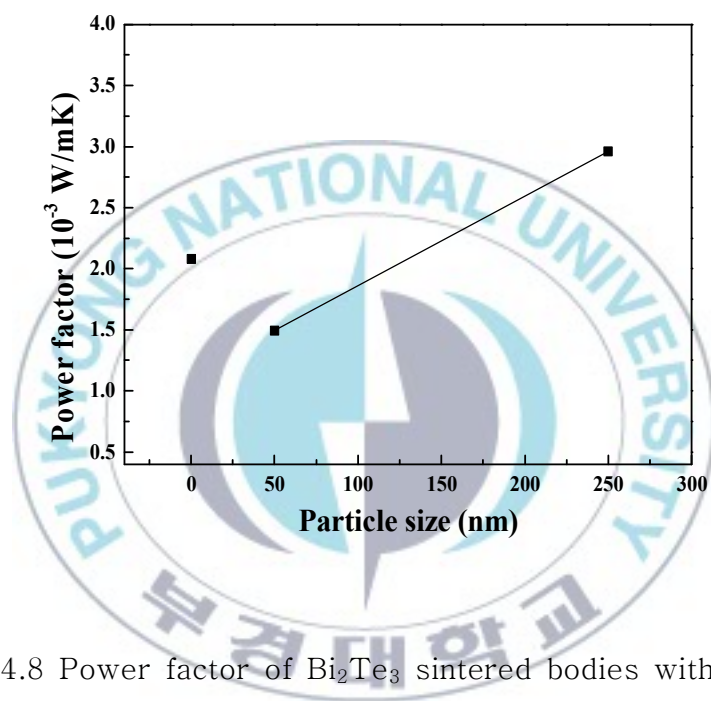


Fig. 4.8 Power factor of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

#### 4.4. 열적 특성에 미치는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분산입자의 영향

Fig. 4.9 에 각 소결체의 상온 열전도도를 나타내었다. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>에서 약 1.2W/mk, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50nm)에서 약  $0.9 \times W/mk$ , Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(250nm)에서  $1 \times 10^{-3} W/mk$ 의 값을 각각 나타내었다. 열전도도는 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>에서 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로 250nm, 50nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 소결체 순으로 낮아졌다.

열전도도는 포논에 의한 열전도도( $k_{ph}$ )와 전하에 의한 열전도도( $k_{el}$ )로 분리된다. 그중 전하에 의한 열전도도는 Wiedeman-Franz 법칙[6]에 따르면 전기전도도와 일정한 관계를 갖는데, 그 관계는 다음 식과 같다.

$$k_{el} = \frac{LT}{\rho} \quad (4.4.1)$$

이 관계에 따라 전체 열전도도(식2.5)는 다음과 같다.

$$k = k_{ph} + \frac{LT}{\rho} \quad (4.4.2)$$

위 식에서 L은 로렌츠 상수로써,  $2.44 \times 10^{-8} V^2/K^2$  값을 나타내며,  $\rho$ 는 전기저항, T는 온도를 의미한다. 식에 따르면 전하에 의한 열전도도는 저항과 정반대의 경향을 갖는 다는 것을 알 수 있다. 포논에 의한 열전도도는 총 열전도도에서 전하에 의한 열전도도 값을 빼면 구할 수 있다(식 4.4.2). 식 4.4.1에 따라 전하에 의한 열전도도를 Fig. 4.10에 나타내었다. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>에서 약 0.6 W/mk, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50nm)에서 약 0.2 W/mk,

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서  $0.5 \text{ W/mK}$ 의 값을 각각 나타내었다. 전하 열전도도는 전하 농도의 경향을 따랐는데, 가장 전하 농도가 높은 소결체는 분산입자가 첨가되지 않은 소결체에서 나타났으며, 다음으로  $\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$  순으로 낮아졌다. 즉 전하 농도는 열전도도에 기여하며, 전하 농도가 높을수록 전하에 의한 열전도도를 증가시켜 최종적으로 성능지수를 감소시킨다.

각 소결체의 포논에 의한 열전도도 값을 Fig. 4.11에 나타내었다. 열전도도는 포논에 의해서도 이루어지는데, 이는 격자 진동을 통해서 전달된다. 포논 열전도도는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에서 약  $0.6 \text{ W/mK}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 약  $0.7 \text{ W/mK}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서  $0.5 \text{ W/mK}$ 의 값을 각각 나타내었다. 포논 열전도도는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 가장 높은 값을 나타내었다. 다음으로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$  순으로 낮아졌다. 포논에 의한 열전도도는 전하에 의한 열전도도와 다른 경향을 나타냈는데,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 가장 높은 열전도도 값이 나타났다.

포논역시 전하와 마찬가지로 산란 메커니즘을 갖는다. 포논은 전하와 동일하게 파장의 형태로 에너지를 전달하며, 이런 과정은 전하와 마찬가지로 산란이 일어난다. 하지만 전하와 다른 범위의 에너지를 가지므로, 에너지의 산란이나 손실에 전하와 다른 경향을 갖는다. 주요한 산란은 전하에 의해 발생한다. 포논이 진행하는 방향에 존재하는 전하는 포논과의 충돌에 의해 에너지를 받으며, 포논과 같은 방향으로 진행하게 된다. 이 과정을 포논 drag라 하며, 포논 산란의 주요한 원인으로 나타내고 있다[19]. 포논-전하의 산란은 전하 농도가 증가할수록 더 잘 일어난다. 따라서 전하 농도가 가장 낮은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 산란이 가장 적게 일어나 열전도도가 증가한 것으로 보인다. 다음으로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서 낮은 값을 나타내었다. 이는 전하 농도가 미친 포논산란의 정도에 비례하여 나타난 결과로 보인다.

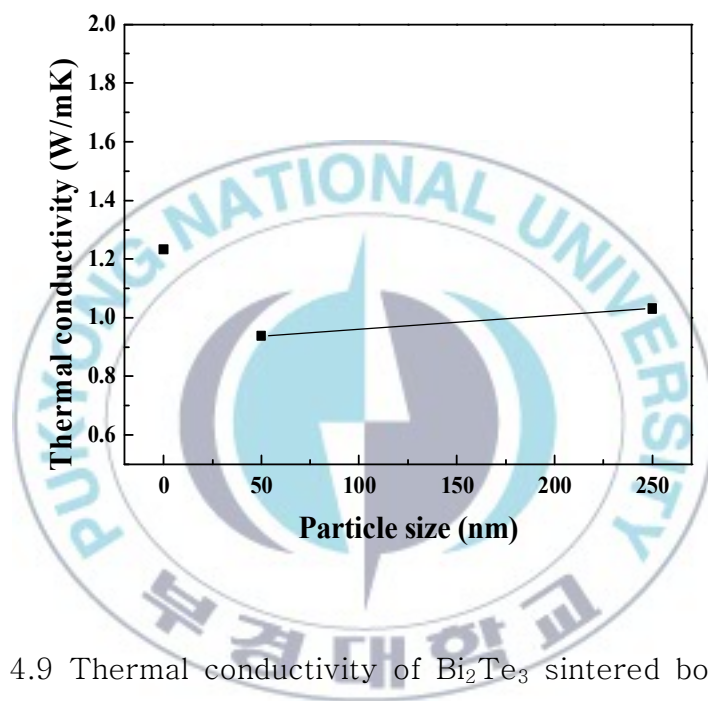


Fig. 4.9 Thermal conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

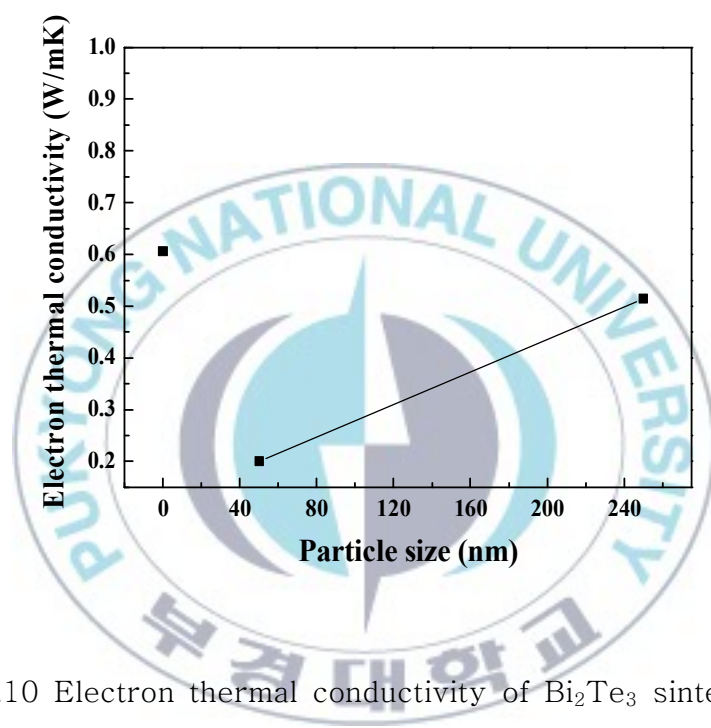


Fig. 4.10 Electron thermal conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

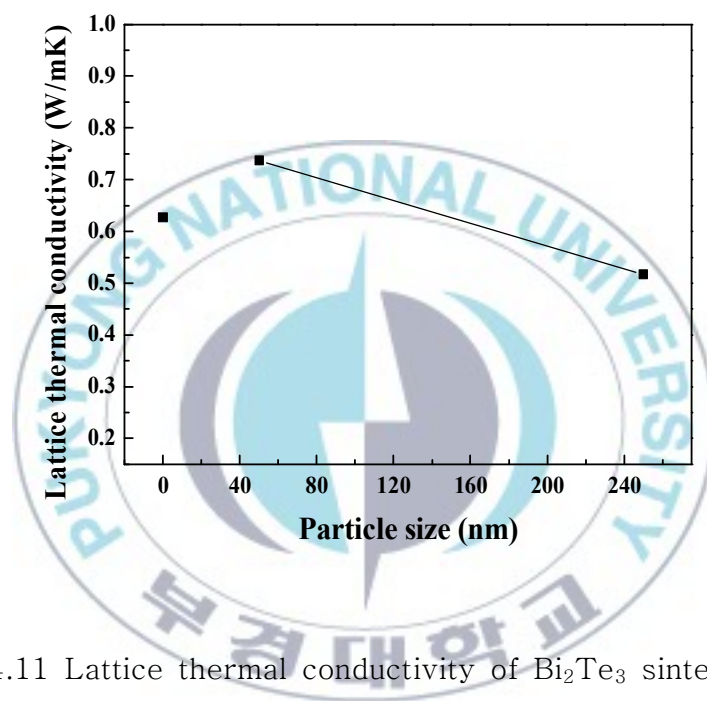
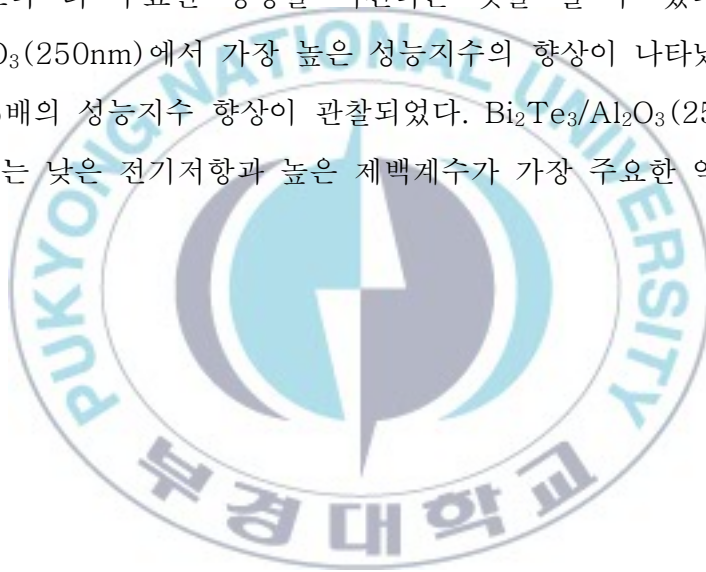


Fig. 4.11 Lattice thermal conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with different alumina size.

#### 4.5. 성능지수에 미치는 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산입자의 영향

Fig. 4.12에 각 소결체에 대한 성능지수(ZT)를 나타내었다. 성능지수는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에서 약 0.5,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(50\text{nm})$ 에서 약 0.3,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서 약 0.9의 값을 각각 나타내었다. 성능 지수는 전기적 특성에서 나타내었던 파워팩터와 동일한 경향이 나타나, 전기적 특성이 열적 특성보다 더 주요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 최종적으로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 에서 가장 높은 성능지수의 향상이 나타났고,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에 비해 약 1.5배의 성능지수 향상이 관찰되었다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(250\text{nm})$ 의 성능지수 향상에는 낮은 전기저항과 높은 제백계수가 가장 주요한 역할을 한 것으로 보인다.



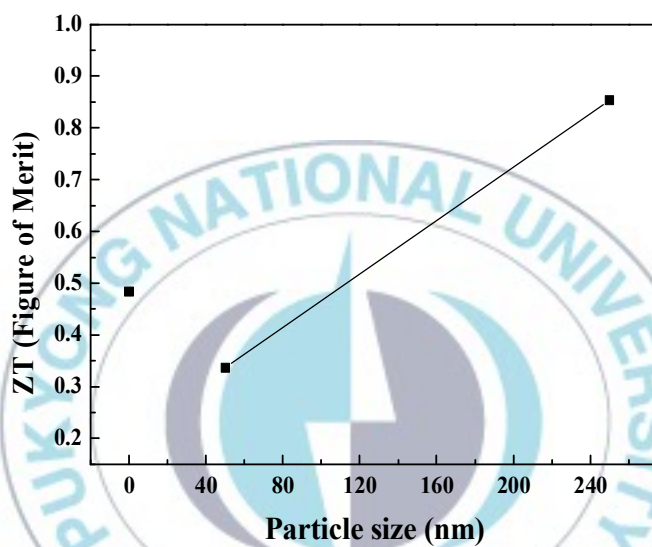


Fig. 4.12 ZT(Figure of merit) values of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sintered bodies with different alumina size.

## 5. 결론

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전재료에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분산입자를 첨가하고 열전특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분산입자의 첨가에 의해 소결체의 결정립 크기와 밀도는 감소하였다.

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분산입자의 첨가에 의해 소결체의 전하농도와 이동도는 감소하였다. 분산입자의 크기가 작을 때 (50nm)는 전하농도가, 클 때 (250nm)는 이동도가 주로 감소하였다. 이는 분산입자가 생성하는 에너지장벽의 두께가 변화하였기 때문이라 판단된다.

3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분산입자의 첨가에 의해 소결체의 제백계수는 증가하였으며, 제백계수의 증가는 분산입자크기와는 무관하였다.

4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분산입자의 첨가에 의해 소결체의 전기저항은 증가하였으며, 그 증가정도는 분산입자의 크기가 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 전기저항의 변화는 전하농도의 변화에 의한 것으로 판단된다.

5)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분산입자의 첨가에 의해 소결체의 열전도도는 감소하였으며, 그 감소의 정도는 분산입자의 크기가 증가할수록 감소하였다.

## 6. 참고문헌

- [1] Heejoong Im : “Study on carrier concentration control in n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system, doctor of philosophy,” Japan Advanced Institute of Science and Technology, Japan, (2004) 2-3
- [2] Hochbaum, Allon I : "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires.", Nature, 451, (2008), 163-167.
- [3] D. B. Hyun, J.S. Hwang, J.D. Shim, : “Thermoelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.73})_2\text{Te}_3$  alloys fabricated by hot-pressing method.” J. Mate. Sci., 36 (2001) 1285-1291
- [4] P. Pierrat, : “Preparation of the  $\text{Bi}_8\text{Sb}_{32}\text{Te}_{60}$  solid solution by mechanical alloying, J. Mate. Sci., 32 (1997) 3653-3657
- [5] Chen, Gang : "Phonon transport in low-dimensional structures.", Semiconductors and Semimetals, 71, (2001), 203-259.
- [6] Rowe, David Michael : CRC handbook of thermoelectrics. CRC press, Boca Raton, New York, Taylor & Francis Group (2006), 1-3.
- [7] Rowe, David Michael : CRC handbook of thermoelectrics. CRC press, Boca Raton, New York, Taylor & Francis Group (2006), 1-2.
- [8] White, Robert Lee. : Basic quantum mechanics. New York McGraw-Hill, 1966, 147-169.

- [9] Wiese, J. R., and L. Muldower : "Lattice constants of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  solid solution alloys.", J. Phy, Chem. Soli, 15, 1, (1960), 13-16.
- [10] Wagner, V. : "Lattice vibrations of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .", Phy. Stat. soli (b), 85.1, (1978), 311-317.
- [11] Thuler, M. R., R. L. Benbow, and Z. Hurych. : "Synchrotron-radiation photoemission study of the V-VI layered compounds  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ .", Chem. Phys., 71.2, (1982) 265-270.
- [12] Drabble, J. R., and C. H. L. Goodman. : "Chemical bonding in bismuth telluride.", J. Phy. Chem Soli, 5.1, (1958), 142-144.
- [13] Jenkins, J. O., J. A. Rayne, and R. W. Ure Jr. : "Elastic Moduli and Phonon Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .", Phy. Rev. B, 5.8, (1972), 3171-3184.
- [14] Delves, R. T : "Anisotropy of the electrical conductivity in bismuth telluride.", Proc. Phys. Soci., 78.5, (1961), 838-844.
- [15] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery : Physical Ceramics(Chapter2 Defects), John Wiley & Sons, New York (1996).
- [16] Schultz, J. M., J. P. McHugh, and W. A. Tiller : "Effects of Heavy Deformation and Annealing on the Electrical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .", J. Appl. Phys., 33.8, (1962), 2443-2450.
- [17] J. G. Kim, K. Y. Kim, : 금속 현미경 조직학, 노드미디어, (1990), 556-557
- [18] German, Randall M : Sintering theory and practice. Wiley-VCH, 1, (1996), 568-570

- [19] G. S. Nolas, : Thermoelectrics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (2001) 55-57
- [20] K. Hasezaki, : "Thermoelectric properties and scattering factors of finely grained  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -related materials prepared by mechanical alloying", Mate, Tran., 51 (2010), 863-867
- [21] Goldsmid, H. J. : "The thermal conductivity of bismuth telluride.", Proc. Phys. Socie. Sect. B, 69.2, (1956) 203-209
- [23] Hyun, Dow-Bin : "Thermoelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  alloys fabricated by hot-pressing method.", J. Mate. Sci., 36.5, (2001), 1285-1291.
- [24] I. Ohnaka, H. Yasuda, I. Yamuchi, R. Koike : Proc. 12<sup>th</sup> Inter. conf. Thermoelectrics, (1993), 121-123
- [25] Horak, J., J. Navratil, and Z. Star : "Lattice point defects and free-carrier concentration in  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_{2+x}\text{Se}_3$  crystals.", J. Phy. Chem. Soli., 53.8, (1992), 1067-1072.

## 7. 감사의 글

학부생 생활 1년을 포함해서 총 3년을 시간을 분말실험실에서 생활하며 많은 것을 배웠습니다. 일반적으로 경험 할 수 없는 많은 실험과 실험을 진행해 나가는 방법에 대한 새로운 경험을 하게 해 준 뜻 깊은 시간 이었습니다. 먼저 미래에 대한 생각 없이 지내고 있던 저에게 새로운 길을 알려주신 지도교수 이길근 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 실험실은 생각도 못하고 있던 저에게 실험과 연구라는 것을 가르쳐 주셔서 감사합니다. 그 외에도 수없이 많은 경험들을 주신 것에 대해서 감사드립니다. 또한 신소재시스템공학과 모든 교수님들께도 감사의 말을 전하고 싶습니다. 대학원 수업 외적으로도 많은 도움을 주신 것, 대학원생으로써 가져야할 마음가짐에 대한 가르침 잊지 않겠습니다.

실험실 생활을 하면서 감사해야할 것이 지금 돌아보니 너무 많습니다. 먼저 현직 실험실 왕고참이신 경주선배, 의견이 다른 적도 많았지만 저를 도와주려고 노력하셔서 정말 감사했습니다. 밥도 많이 사주시고 제가 슬럼프에 빠져있을 때 가장 큰 도움이 되어주셨어요. 그리고 작년에 졸업한 배건이 형도 많이 도와주셔서 감사했습니다. 이제 실험실을 이끌어갈 철민이, 주혜, 성진이, 채선이 다들 고생할 날이 많다. 맛난거 많이 못 사줘서 미안해. 해영이도, 승민이도 다들 고맙다. 특히 승민이 짧은 시간이나마 함께 일하면서 도와주느라 정말 고생 많이 했다. 무리한 부탁들도 힘든 일들도 힘들다는 말 없이 묵묵히 해줘서 얼마나 고마웠는지 모른다.

마지막으로 저를 믿어주시는, 늘 도움이 되어 주시는 아버지 어머니 감사합니다. 돈 많이 벌어서 용돈 많이 드릴게요. 감사합니다.

2013년 6월

백창석 올림