

급속응고기술에 의한 p-type 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃ 열간압축체의 열전특성

김익수 · 천병선

충남대학교 급속응고 신소재연구소

Thermoelectric Properties of p-type 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃ Materials Prepared by Rapid Solidification Process and Hot Pressing

Ik-Su Kim, Byong-Sun Chun

Rapidly Solidified Advanced Materials Research Center,

Chungnam National University, Taejeon 305-764

(Received September 24, 1996)

ABSTRACT Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ solid solutions are of great interest as materials for thermoelectric energy conversion. One of the key technologies to ensure the efficiency of thermoelectric device is to obtain chemically homogeneous solid solutions. In this work, the new process with rapid solidification followed by hot pressing was investigated to produce homogeneous thermoelectric materials. Characteristics of the materials were examined with XRD, SEM, EPMA-line scan and bending test. Property variations of the materials were investigated as a function of variables, such as excess Te quantity and hot pressing temperature. Quenched ribbons are very brittle and consisted of homogeneous Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ solid solutions. When the process parameters were optimized, the maximum figure of merit was $3.073 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$. The bending strength of the material, hot pressed at 450°C, was 5.87 kgf/mm².

1. 서 론

열전재료는 열을 전기로, 전기를 열로 바꾸는 재료로서 Seebeck 효과를 응용한 열전발전 분야와 Peltier 효과를 응용한 전자냉온 분야로 구별되어질 수 있으며, 사용온도 영역에 따라 고온영역(500~1000°C)에서는 Fe-Si계가, 중온영역(200~500°C)에서는 (Pb,Ge)-Te계가, 저온영역(200°C이하)에서는 (Bi,Sb)-Te계가 주로 응용 연구되고 있다.¹⁾ 본 연구에서는 상온영역에서 성능지수가 높은 Bi₂Te₃계 열전재료에 대해 연구하였다. 이 재료는 현재 열전냉각소자로서 반도체 등에서 정밀 온도제어나 컴퓨터 관련 소형냉각기 등에 쓰여지고 있다. 앞으로 이러한 응용이 더욱 확산될 것이며, 냉매를 사용하지 않는 소형 냉장고, 온장고 등으로의 응용은 환경보호 측면에서도 관심을 모으고 있다. Bi₂Te₃계 열전재료는 능면체 구조

(공간군 R3m)을 갖는 층상화합물로 그 결정대칭성으로 열전기적 이송현상에 큰 이방성을 나타낸다.²⁾ 단결정의 c축에 수직인 방향은 즉, 단결정의 성장방향인 a축은 c축에 평행한 방향보다 열전성능지수 Z가 크다. 따라서 a축의 성장방향으로 결정립이 된 단결정이 실용적으로 사용되고 있다. 그러나 Bi₂Te₃계 열전재료는 c면에 현저한 벽개성을 갖고 있어 가공성이 나쁘고 소형모듈 제작시 회수율이 약 15%라는 결점을 갖고 있어 이런 결점을 개선하기 위해 기계적 강도를 높일 수 있는 Bi₂Te₃계 소결 열전재료의 개발이 진전되고 있다.^{3,4)}

현재까지는 소결체 중 carrier 이동도는 결정입계와 소결기공에 있어서의 산란에 의해 단결정에 비해 작게 되고 따라서 전기적 성능은 단결정보다는 낮게 된다. 그러나 조성과 dopant 양을 변화시킴에 의해 소결체의 전기적 성능을 향상시킬 수 있고 소결체에서

의 격자열전도를 Kph를 낮출 수 있다.

한편 열전재료의 열전효과 및 열전장치의 효과는 열전재료의 화학적 균질화에 따라 증가하므로 화학적으로 균질한 고용체를 얻는 것이 매우 중요하다.⁵⁾ 급속응고는 용질원자 편석의 감소, 고용도의 증가, 균일고용체의 형성 등의 장점^{6,7)}이 있다. 본 연구에서는 급속응고기술인 Melt spinning법을 이용하여 Bi₂Te₃계 재료 중 material factor $\beta = \mu_0(m^*/m_0)^{3/2}/k_{ph}$ 가 최대로 되는 p형 조성⁸⁾인 25%Bi₂Te₃+75%Sb₂Te₃ 조성에 dopant Te를 3~4wt% 첨가하여 리본형태의 균질의 고용체합금을 제조하였다. 이것을 열간압축하여 기계적 강도를 증가시키고 열간압축 온도와 dopant 량을 변화시켜 열전재료의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 carrier 농도의 적정화를 피하여 열전특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

원료물질로는 99.999%의 고순도 Bi, Te, Sb를 p형 조성인 25% Bi₂Te₃+75%Sb₂Te₃ 조성비에 dopant로 과잉 Te를 각각 3wt%, 4wt%를 첨가한 것을 10⁻⁴ torr의 석영관속에 봉입한 후, 균일한 용융혼합을 위하여 Rocking furnace 속에서 650℃로 3시간의 진공용해 혼합을 하였다. 이때 냉각시켜 얻은 잉곳트를 내경 15 mm의 석영관에 부수어 넣고 5×10⁻³ torr의 진공 chamber 속에서 700℃로 고주파 유도용해를 하여, 이 용융액체를 Ar분위기 하에서 석영노즐 직경 0.5 mm 통해 0.8 kgf/cm²의 Ar gas로 용융금속을 밀어내었다. 이때 용융금속을 3000 rpm으로 회전하는 Φ300 mm Cu single wheel에 부딪쳐 급속응고된 균질의 리본 형태의 열전재료를 만들었다. 이 brittle한 리본들은 2 g씩 12×5×5 mm³ 크기의 사각 초경 mold에 장입하여 기계적 진동을 주어 충진한 후 700 MPa의 압력으로 cold press 하였다. 이렇게 얻은 시편들을 각각 후연 mold내에서 30MPa 압력으로 가압하면서 400℃~550℃ 온도범위에서 5분간 열간압축하였다. 열간압축시의 진공도는 10⁻⁵ torr로 유지하였다. 이렇게 하여 준비된 12×5×5 mm³의 시편들을 press 방향에 수직하게 열전특성을 측정하였다. 열전능은 시편양단의 온도차와 기전력을 측정하여 구하였고⁹⁾ 전기 비저항은 4 point probe법으로 구하였고, 열전도도는 Harman법을 이용하여 구하였다.¹⁰⁾ 또 carrier의 농도

변화와 mobility 변화를 알기 위하여 시편을 1×2×10 mm³ 되게 다이아몬드 cutter로 잘라서 press 방향에 수직하게 Hall 계수를 D.C법¹¹⁾을 사용하여 측정하였다. 이때 Peltier 효과에 의한 오차를 줄이기 위해 1초이내의 고속반복측정법¹²⁾을 적용하였다. 시편의 기계적 강도는 Zone Melting 법을 이용하여 일방향 응고시킨 재료의 것과 비교하기 위해 p형 25% Bi₂Te₃+75%Sb₂Te₃ 고용체 조성의 단결정시편과 본 실험의 가압 열전소재체를 3 point bending test¹³⁾를 실시하였다. 급속응고된 리본의 응고조직 및 열간압축 상태는 시편의 파단면을 SEM을 통하여 관찰하였고 Cu-Kα를 이용하여 XRD로 급속응고된 리본과 열간압축체의 구조를 분석하였고, 급속응고된 리본과 열간압축체의 Te의 편석유무 및 조성의 균질화상태를 조사하기 위해 EPMA(CAMECA·SX-51)를 이용한 line scan을 실시하였다. 급속응고된 리본의 성분분석과 열간압축에 따른 성분변화는 ICP(ICPS-1000III, Shimadzu) 분석을 통해 실시하였다. 소결체의 밀도측정은 ASTM C372-72에 명시된 액체침투법을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세조직의 변화

그림 1은 리본형태의 급속응고된 재료의 모양으로 평균길이 약 8 mm, 폭 2 mm, 두께 16 μm 정도로 매우 brittle한 열전재료이다. 그림 2는 급속응고된 리본의 열간압축체를 XRD로 분석한 결과로, 결정구조가 Bi₂Te₃와 같은 rhombohedral 구조인 Sb₂Te₃ 화합물의

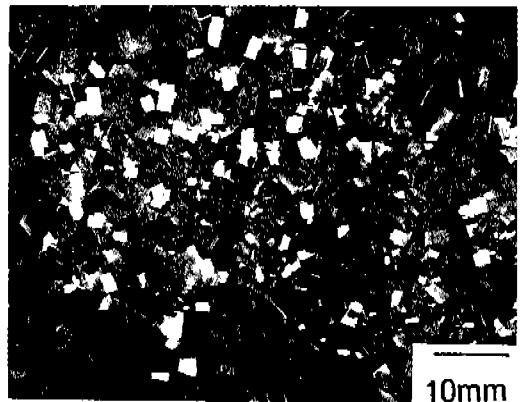


Fig. 1. The shape of melt spun materials.

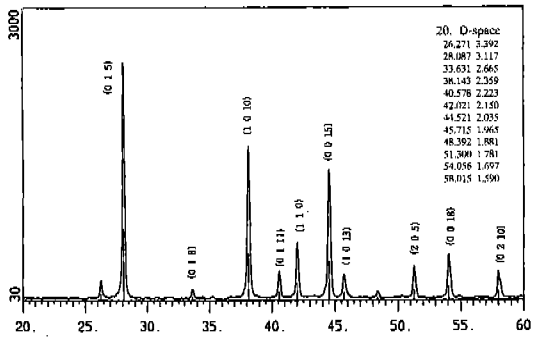


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of melt spun materials hot pressed at 450°C.

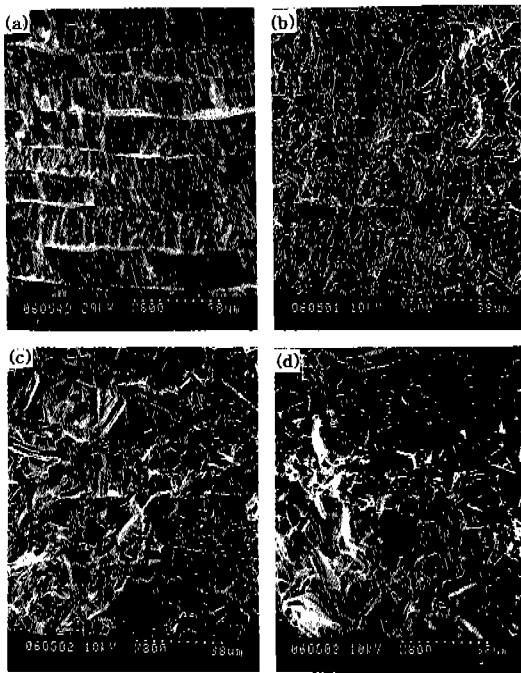


Fig. 3. SEM micrographs on the fracture surface of p-type melt spun materials.

X선 회절 peak를 보이고 있다. 그림 3은 열간압축 온도에 따른 열전소결체의 과단면을 SEM으로 찍은 것으로 소결이 진행됨에 따라 결정의 성장 및 리본들의 bonding이 진행됨을 알 수 있다. 소결밀도의 변화는 450°C에서 최대밀도 6.6 g/cm³를 보였으며, 500°C에서는 Te의 증발¹⁴⁾로 인해 기공의 형성 등으로 밀도가 저하되었다고 사료된다. 급속응고된 리본의 조성은 ICP 분석결과, 표 1에서 보듯이 공정 중 미량의 Te증발¹⁴⁾로 인해 화학당량적 조성에서 약간 벗어나 있으

Table. 1. Composition of p-type melt spun and hot pressed materials.(wt%) (3wt% Te doping)

	Before hot pressing	400°C hot pressing	500°C hot pressing
Bi	11.74	11.8	12.7
Te	59.82	59.6	57.87
Sb	28.4	28.59	29.41
Total	99.95	99.99	99.98

며, 500°C의 열간압축에서는 Te의 증발에 의해 Te 감소가 나타났다. 그림 4는 Rocking furnace를 이용해 용융혼합한 후 냉각시켜 얻은 p형 잉곳트와 Melt spinning법을 이용해 얻은 급속응고된 리본의 열간압축체를 EPMA에 의해 line scan한 BEI(Back scattered Electron Image) 사진으로 그림 4(a)~(c)를 통해 보듯이 용융혼합한 잉곳트에서는 검은 부분이 Te의 과잉분포로 Bi나 Sb가 부족한 Te의 편석이 존재하는 것을 알 수 있다. 반면, 급속응고된 리본의 열간압축체에서는 그림 4(d)부분을 line scan한 결과, 즉 그림 4(e),(f)에서 보듯이 Te의 편석이 거의 없는 균질의 Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ 고용체임을 확인할 수 있었다. 3점 굽힘시험 결과, 밀도가 높은 450°C 열간압축체의 굽힘강도는 평균 5.87 kgf/mm²를 나타내고 있어 단결정의 굽힘강도 2.0 kgf/mm²와 분쇄에 의한 분말의 열간압축체¹⁰⁾의 굽힘강도 4.915 kgf/mm²보다도 높은 기계적 강도를 얻을 수 있음을 확인하였다. 이것은 급속응고에 의해 제조된 매우 brittle한 리본들의 열간압축시 bonding의 진행 및 단결정에서 존재하는 벽개면이 발생되지 않기 때문에 강도가 높다고 사료된다.

3.2. 열전특성의 변화

그림 5는 열간압축 온도와 dopant Te의 양에 따른 열전능값의 변화로 열간압축 전보다 400°C 열간압축 후 열전능은 상승되었다. 이것은 소성변형에 의해 생긴 donor defect의 생성에 의한 것으로 Bi₂Te₃, Sb₂Te₃에서는 Te^(II)-Te^(IV)의 결합면이 slip 면이며¹⁵⁾ 이 면에서 전위가 집중 발생되므로 이 면을 따라 Te의 vacancy interstitial이 많이 발생한다. 이것은 Bi site 빈자리를 Te가 차지하는 다음과 같은 결합의 생성에 의한다고 볼 수 있다.¹⁶⁾ 즉, Te^x+VBi^x→TeBi+e⁻의 결합생성에 의해 전자의 농도가 증가되어 p-type 25%Bi₂Te₃+75%Sb₂Te₃ 고용체는 hole 농도의 과잉상태에서 전자의 생성으로 hole 농도의 감소를 보여 열전능이 높아졌다고 사료된다. 450°C 이상의 열간압축에서는 열

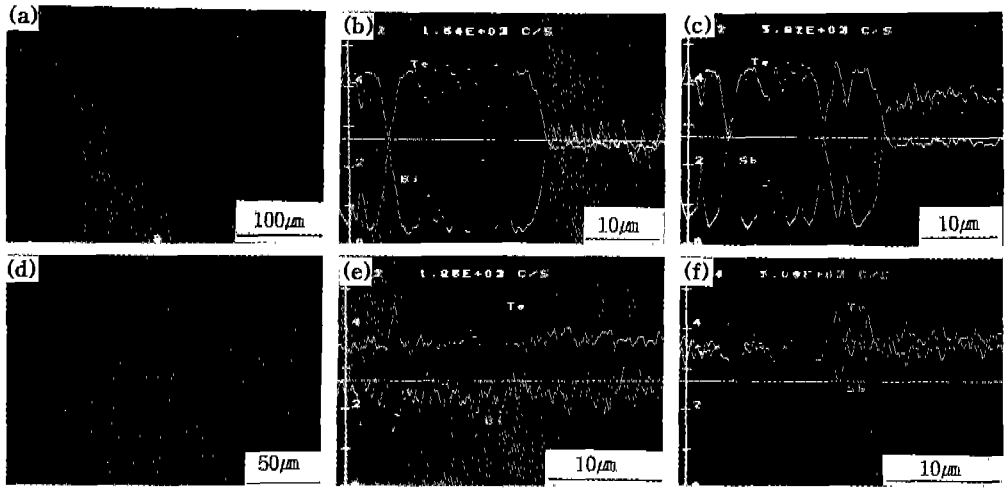


Fig. 4. Back scattered electron image by EPMA-line scan of (a)~(c) p-type ingot produced by Rocking furnace. (d)~(f) p-type melt spun materials hot pressed.

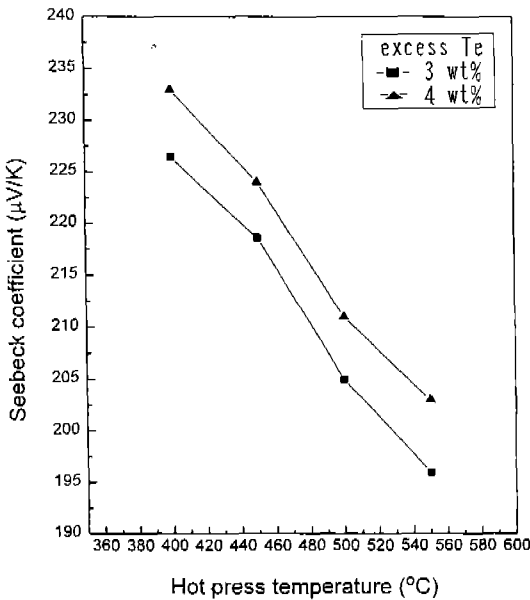


Fig. 5. Variation of Seebeck coefficient with hot pressing temperature and dopant for 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃ solid solution.

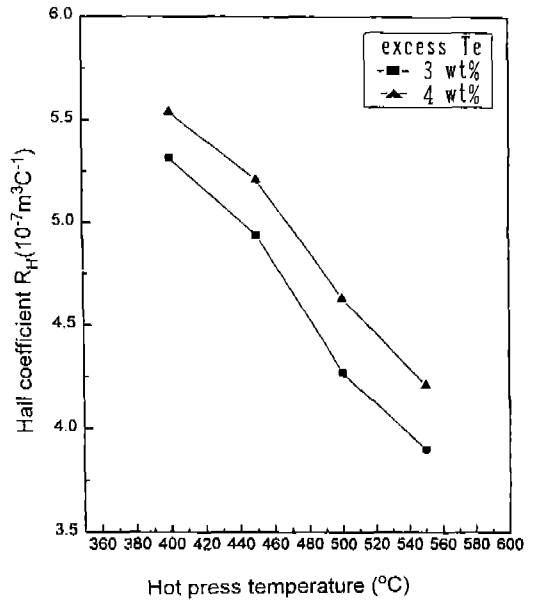


Fig. 6. Variation of Hall coefficient with hot pressing temperature and dopant for 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃ solid solution.

전능 값이 감소함을 보이고 있는데 이것은 온도의 상승에 따른 Te의 증발 및 Te 고용도의 저하¹⁷⁾로 anti-structural defect Bi_{Te}, Sb_{Te}의 증가에 의한 hole 농도의 증가로 열전능은 감소되고 있다고 사료된다. 따라서 과잉 Te 첨가량이 많을수록 anti-structural defect Bi_{Te}, Sb_{Te}의 양을 줄여 hole 농도의 감소를 일으켜 열전능은 4wt% Te를 첨가한 것이 3wt% Te를 첨가한 것보

다 높게 나타나고 있다. 그림 6은 Hall 계수 R_H의 열간압축 온도와 Te의 첨가량에 따른 변화값으로 열간압축 온도의 상승에 따른 Hall 계수 R_H의 감소 즉, n ≈ 1/R_H의 관계식¹⁸⁾으로부터 carrier 농도의 증가를 보여 앞에서 설명한 열전능의 감소를 확인할 수 있다. Te의 첨가량이 증가할수록 Hall 계수 R_H의 상승, 즉 hole 농도의 감소를 보여 열전능은 과잉 Te 4wt%를

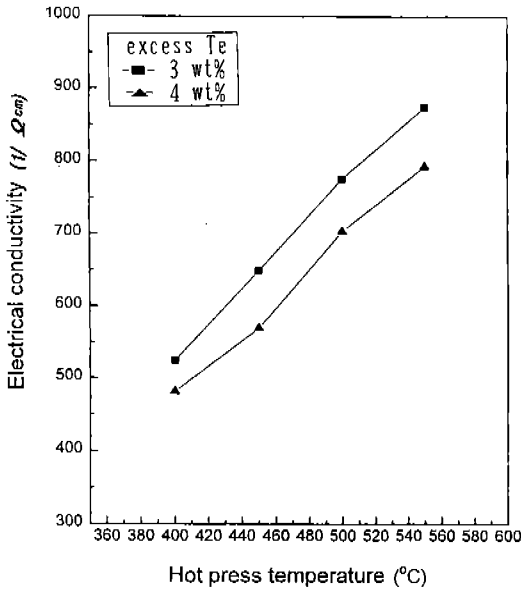


Fig. 7. Variation of electrical conductivity with hot pressing temperature and dopant for 25%Bi₂Te₃+75%Sb₂Te₃ solid solution.

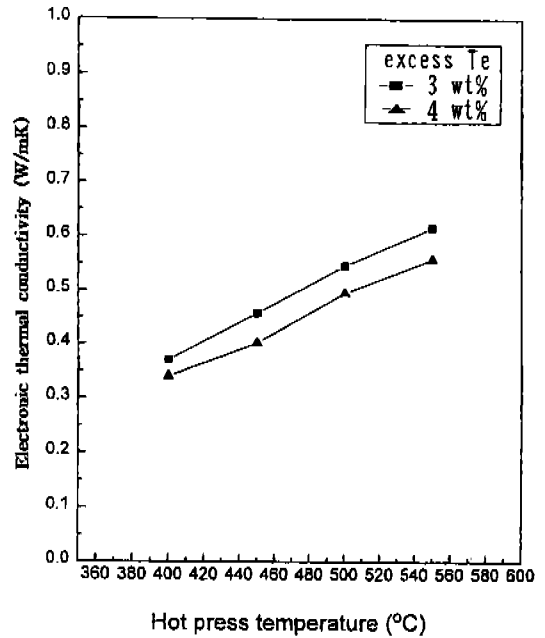


Fig. 9. Variation of electronic thermal conductivity with hot pressing temperature and dopant for 25%Bi₂Te₃+75%Sb₂Te₃ solid solution.

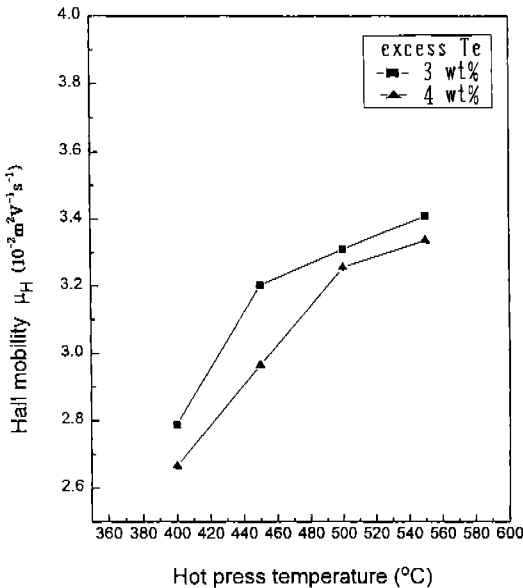


Fig. 8. Variation of Hall mobility with hot pressing temperature and dopant for 25%Bi₂Te₃+75%Sb₂Te₃ solid solution.

첨가한 열간압축체가 높게 나타남을 알 수 있다. 그러나 Te의 농도가 어느 한도 이상 많아지면 Te의 고용 한도가 줄어드는 retro grade solubility 특성¹⁷⁾ 때문에

적절한 과잉 Te를 첨가하여 carrier 농도를 효과적으로 줄여주는 것이 매우 중요하다.

그림 7은 열간압축 온도와 과잉 Te 첨가량에 따른 전기전도도의 변화로 열간압축 온도가 높아질수록 전기전도도가 상승되고 있다. 이것은 열간압축이 진행됨에 따라 bonding에 의한 carrier 이동도 μ의 증가 및 Te의 고용도 저하에 의한 hole 농도 n의 상승에 따라 σ=neμ(μ: 이동도)의 관계식¹⁹⁾으로부터 전기전도도가 상승된다고 생각된다. 과잉 Te의 첨가량이 많은 것이 적은 것보다 전기전도도가 낮은 것은 Te의 첨가에 의한 anti-structural defect Bi_{Te}, Sb_{Te}의 감소에 의한 hole 농도의 감소와 dopant Te의 첨가에 의한 carrier의 산란증가로 carrier 이동도가 낮아지기 때문으로 생각된다. 그림 8은 Hall 이동도의 열간압축 온도와 과잉 Te첨가량에 따른 carrier 이동도의 증가를 나타내고 있으며, Te의 첨가량이 증가함에 따라 carrier 산란의 증가로 carrier 이동도의 감소를 보이고 있다.

그림 9는 열간압축 온도에 따른 전자에 의한 열전도도 K_e 값의 변화로 전체 열전도도 K=전자에 의한 열전도도 K_e+격자열전도도 K_m로서²⁰⁾, phonon에 의한 격자열전도도 K_m는 결정입계에 의한 산란효과로

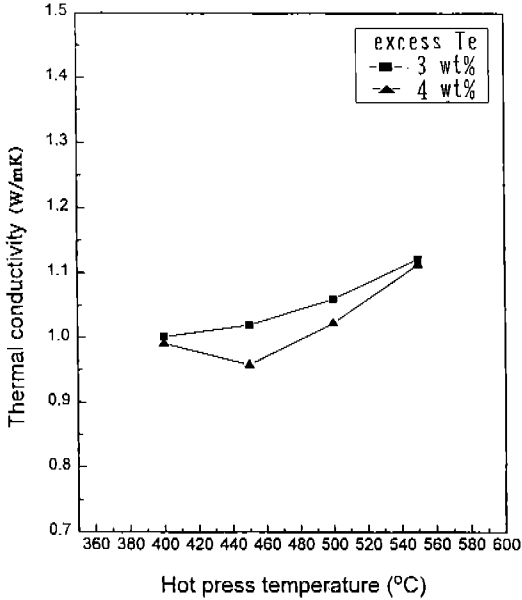


Fig. 10. Variation of thermal conductivity with hot pressing temperature and dopant for 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃ solid solution.

단결정에 비해 작게되고 전자에 의한 열전도도 K_e 은 $K_e = L\sigma T$ (L: 로렌츠 상수, σ : 전기전도도, T: 절대온도) 관계식²⁰⁾에서 열간압축 온도의 상승에 따른 전기전도도 σ 의 증가에 따라 K_e 값은 상승되며, 과잉 Te 이 4wt% 첨가한 것이 3wt% 첨가한 것보다 낮게 나타나는 것은 anti-structural defect Bi_{Te}, Sb_{Te}의 감소에 의한 hole 농도의 감소로 전기전도도의 K_e 값이 낮게 나타난다고 생각된다. 결국 그림 10의 전체 열전도도 K의 변화는 전자에 의한 열전도도 K_e 값의 변화와 같은 양상을 띄고 있다. 일반적으로 조성이 정해지면 격자열전도도가 크게 변하지 않으므로 이 재료의 열전도도는 주로 charge carrier 농도에 의존하며 이 재료의 charge carrier는 Bi나 Sb가 Te 자리를 차지하여 anti-structural defect를 형성함에 기인한다. 측정온도인 상온에서는 이 재료에 ambipolar effect가 나타나지 않으므로 phonon과 charge carrier만이 열전도도에 기여할 수 있고 결국 그림 10에 나타난 열전도도의 거동은 주로 전자에 의한 열전도도 k_e 의 변화와 같은 양상을 띄고 있음을 알 수 있다.

그림 11은 에너지 변환효율을 좌우하는 재료의 성능지수 Z값의 변화로 성능지수 $Z = \alpha^2 \sigma / K$ 의 관계식으로부터 구한 값은 과잉 Te 3wt% 첨가한 500°C 열간

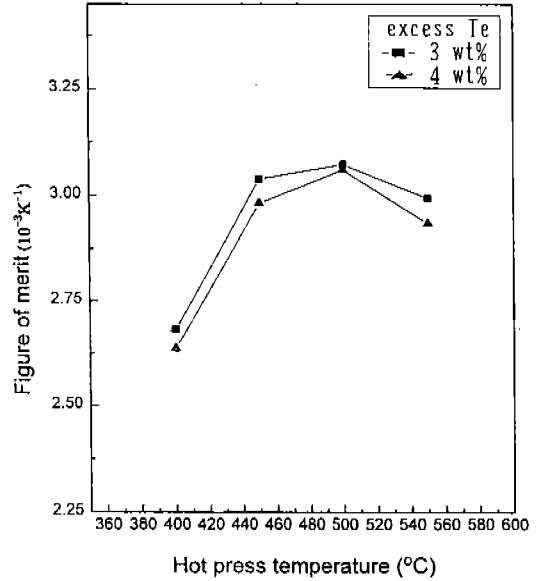


Fig. 11. Variation of figure of merit with hot pressing temperature and dopant for 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃ solid solution.

압축체가 성능지수 Z값은 $3.073 \times 10^3 K^{-1}$ 로 가장 높게 나타났다. 이것은 단결정의 성능지수 Z값²⁰⁾인 $3.0 \times 10^3 K^{-1}$ 을 상회하는 값으로 열간압축에 의한 전기전도도의 향상과 소결체의 결정립에서 장파장 K_m 의 산란에 의한 격자열전도도율의 저하 및 금속응고기술에 의한 균질의 고용체합금의 형성 등의 원인으로 열전성능지수 Z가 단결정에 필적하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Melt spinning 법에 의한 p형 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃에 dopant Te를 첨가한 열전 재료를 열간압축 온도와 dopant 첨가량에 따라 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 금속응고된 리본은 매우 brittle하였고, 열간압축체를 EPMA에 의한 line scan과 XRD에 의한 분석결과 Bi₂Te₃계의 균질한 고용체임을 알 수 있었다. 450°C에서의 열간압축체 밀도는 6.68 g/cm³로 이론밀도의 약 99%에 달하며 기계적 강도가 향상되어 굽힘강도는 평균 5.87 kgf/mm²의 값을 보여 기존의 열전 재료보다 높은 기계적 강도를 보였다.

2) 열간압축 온도가 높아질수록 carrier의 이동도

증가와 hole 농도의 증가로 전기전 도도는 상승되었으나 열전능은 감소되었다. dopant Te 양이 증가될수록 hole 농도의 감소로 열전능은 증가하였으나 carrier의 산란에 의한 carrier 이동도의 감소로 전기 전 도도는 감소되었다.

3) 25% Bi₂Te₃+75% Sb₂Te₃에 과잉 Te 3wt%를 첨가한 500℃ 열간압축체에서 열전능 $\alpha=205 \mu \text{VK}^{-1}$, 전기전도도 $\sigma=775.19 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 열전도도 $K=1.06 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 성능지수 $Z=3.073 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 의 값을 얻었다.

참 고 문 헌

1. 심재동 외: 에너지 변환용 열전재료 개발, 3차년도 KIST보고서 (1990)
2. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: Modern Thermoelectrics, Holt Rinehart and Wiston, London (1983)
3. W. R. Georgen, R. Sharples and J. E. Thompson: The Sintering of Bismuth-telluride, Proc. Phy. Soc., 74 (1959) 768
4. I. A. Nishida et al: International Conference on Thermoelectric Conversion VII, Arlington (1988) 141
5. V. M. Glazov, K. B. Poyarkov: International Conference on Thermoelectric Conversion XIV, M. I. Fedorv, A. E. Kaliazin (Ed), St. Petersburg, Russia (1995) 49
6. M. C. Flemings: Solidification Processing, McGraw-Hill (1974) 134
7. M. J. Aziz: J. Appl. Phys., 53 (1982) 1158
8. H. W. Jeon, H. P. Ha, D. B. Hyum and J. D. Shim: Phys. Chem solids., 52 (1991) 579
9. 신현수: 가압소결법으로 제조한 Bi₂Te₃계 고용체합금의 열전특성, 연세대학교 석사논문 (1995)
10. T. C. Harman, J. H. Cahn and M. J. Logan: J. Appl. Phys., 30 (1959) 1351
11. R. J. Buist: Thermoelectric material property, Thermoelectric News, Thermoelectric Technology, Inc., June (1991) 6
12. R. A. Lomas, M. J. Hampshire, R. D. Tomlison: A Sensitive Method of Hall Measurement, J. Phys. E, 5 (1972) 819
13. International Standard (ISO), 3325, 3327
14. G. Baridi et al: Vaporization Behavior and the Vapor Pressure of Solid Bi₂Te₃, High Temp. Sci., 16 (1983) 377~385
15. P. D. Delavignette: Dislocation Nets in Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃, Philos. Mag., 5 (1960) 729~744
16. J. M. Schultz, et. al: J. Appl. Phys., 33 (1962)
17. H. Scherrer and S. Scherrer: International Conference on Thermoelectric Conversion XII, Yokohama, Japan (1993) 90 96
18. 上村欣一, 西田勳夫: "半導體とその應用" 月刊工業新聞社, 東京, (1988) 187
19. 유장열, 백승철, 구경완 공저: 物理電子工學, 東宇社 (1992) 94
20. C. M. Bhandari, D. M. Rowe: CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe(Ed.), CRC Press, New York (1995) 44
21. J. R. Drabble and H. J. Goldsmid: Thermal Conduction in Semiconductors, Pergamon Press (1961) 104~134