

급속응고기술에 의한 n-type 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ 열간압축체의 열전특성

김익수 · 천병선

충남대학교 급속응고 신소재연구소

Thermoelectric Properties of n-type 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ Materials Prepared by Rapid Solidification Process and Hot Pressing

Ik-Su Kim, Byong-Sun Chun

Rapidly Solidified Advanced Materials Research Center,

Chungnam National University, Taejon 305-764

(Received September 24, 1996)

ABSTRACT The efficiency of thermoelectric devices for different applications is known to depend on the thermoelectric effectiveness of the material which tends to grow with the increase of its chemical homogeneity. Thus an important goal for thermal devices is to obtain chemically homogeneous solid solutions. In this work, the new process with rapid solidification (melt spinning method) followed by hot pressing was investigated to produce homogeneous material. Characteristics of the material 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 dopant CdCl₂ quantity and hot pressing temperature. Quenched ribbons are very brittle and consist of homogeneous Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ solid solutions. When the process parameters were optimized, the maximum figure of merit was $2.038 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. The bending strength of the material hot pressed at 500°C was 8.2 kgf/mm².

1. 서 론

열전재료란 Seebeck 효과에 의해 온도차를 전기로, Peltier 효과에 의해 전기를 온도차로 변환시킬 수 있는 에너지 변환재료이다. 최근 열전발전 원리를 이용한 대체 에너지의 개발 및 폐에너지의 회수와 열전 냉각 원리를 이용한 고성능 전자부품의 국부적 냉각 분야 등에 대한 열전재료의 이용이 크게 각광을 받고 있다.

열전모듈은 저소음이고 경량이며 열전변환 속도가 빠르다는 여러가지 장점을 갖고 있으며 사용온도에 따라 저온용, 상온용, 고온용 열전재료로 분류할 수 있다. 기존의 열전재료 제조법으로는 단결정성장법, 분쇄에 의한 분말소결법 등이 있다.

이 중에서 단결정성장법으로 제조된 재료는 열전 특성은 우수하지만 벽개면이 있는 능면체의 결정구

조¹⁾를 갖고 있어 기계적 강도가 매우 약하여 회수율이 매우 낮고, 결정을 성장시키는데 비교적 장시간을 필요로 하기 때문에 제조단가가 비싸다는 단점을 갖고 있다. 요즘은 이러한 단점을 보완하기 위하여 분말법으로 대체하고 있다. 한편 열전재료의 열전효과 및 열전장치의 효과는 열전재료의 화학적 균질화에 따라 상승되며 따라서 화학적으로 균질한 고용체를 얻는 것이 중요하다.²⁾ 그러나 요즘 사용되고 있는 열전재료 제조법인 Zone Melting법에 의한 단결정 성장법, 분쇄에 의한 분말소결법, 장시간 어닐링법 등으로는 균질한 합금을 얻기가 매우 어려우며 특히, 단결정은 응고 시작점과 응고 끝점간의 Te의 편석에 의한 성분차이로 열전특성의 큰 차이를 보이고 있다.³⁾ 급속응고는 용질원자 편석의 감소, 고용도의 증가, 균일고용체의 형성, 결정립 미세화 등의 장점⁴⁾이 있다. 본 연구에서는 급속응고기술인 Melt spin-

ning법에 의하여 상온용 열전재료로서 성능지수가 큰 n-type 90%Bi₂Te₃+10%Bi₂Se₃⁹⁾ 조성에 적절한 열전능과 전기전도도를 갖도록 dopant CdCl₂의 양을 조절하여 신속하게 리본형태의 균질의 고용체 합금을 제조하였다. 이것을 열간압축하여 기계적 강도의 증가 및 열전성능의 향상을 피하고자 하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 99.999%의 고순도 Bi, Te, Se를 n형 조성인 90%Bi₂Te₃+10%Bi₂Se₃ 조성에 0.03 wt%~0.1 wt% CdCl₂를 각각 dopant로 첨가하여 각각 10⁻⁴ torr의 석영관속에 봉입하고 균일한 용융혼합을 하기 위하여 Rocking furnace 속에서 650℃로 3시간의 진공 용해 혼합을 한 후 냉각시켰다. 이때 얻은 잉곳트를 내경 15 mm의 석영관에 부수어 넣고 5×10⁻⁴ 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 떨어내었다. 이때 용융금속이 3000 rpm으로 회전하는 ϕ300 mm Cu single wheel에 부딪치어 급속응고된 균질의 리본형태의 열전재료가 만들어진다. 이 brittle한 리본들은 2 g씩 12×5×5 mm³크기의 사각 초경 mold에 장입 후 기계적 진동을 주어 충진한 후 700 MPa의 압력으로 냉간성형하였다. 이렇게 얻은 시편들을 각각 흑연 mold내에서 30 MPa 압력으로 가압하면서 400℃~550℃ 온도범위에서 5분간 열간압축하였다. 열간압축시의 진공도는 10⁻⁴ torr로 유지하였다. 이렇게 준비된 12×5×5 mm³의 시편들을 press 방향에 수직하게 열전특성 측정을 하였다. 열전능은 시편양단의 온도차와 기전력을 측정¹⁰⁾하여 구하였고 전기비저항은 4 point probe법¹¹⁾으로 구하였고 열전도도는 Harman법⁸⁾을 이용하여 구하였다. 또 carrier의 농도 변화와 mobility 변화를 알기 위하여 시편을 1×2×10 mm³ 되게 다이아몬드 cutter로 잘라서 press 방향에 수직하게 Hall계수를 D.C법¹²⁾을 사용하여 측정하였다. 이때 Peltier 효과에 의한 오차를 줄이기 위해 1초 이내의 고속반복 측정법¹³⁾을 적용하였다. 그리고 시편의 기계적 강도는 Zone Melting 법을 이용하여 일방향응고시킨 재료의 것과 비교하기 위해 n형 90%Bi₂Te₃+10%Bi₂Se₃ 고용체 조성의 단결정시편과 본 실험의 가압 열전소재체를 3 point bending test¹⁴⁾

를 실시하였다. 급속응고된 리본의 응고조직 및 열간압축 상태는 시편의 과단면을 SEM을 통하여 관찰하였다. Cu-Kα를 이용하여 XRD로 급속응고된 리본과 열간압축체의 구조를 분석하였고, 급속응고된 리본과 열간압축체의 Te 및 Se 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.

소재체의 밀도측정은 ASTM C372-72에 명시된 액체 침투법을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세조직의 변화

급속응고된 재료의 모양은 그림 1과 같이 평균길이 약 8 mm, 폭 2 mm, 두께 16 μm 정도로 매우 brittle한 리본이며 그림 2에서 보듯이 Cu wheel과 접촉하여 연마된 wheel의 면을 그림 2(a)에서 볼 수 있고 그림 2(b)에서는 Cu wheel과 접촉된 면의 반대면으로 응고된 결정조직을 볼 수 있다.

그림 3은 열간압축온도에 따른 열간압축체의 과단면을 SEM으로 찍은 것으로 열간압축온도가 높아짐에 따라 결정립의 성장 및 리본들의 bonding이 진행됨을 알 수 있다. 그림 4는 급속응고된 리본과 열간압축체의 XRD 분석결과로 결정구조가 Bi₂Se₃와 같은 rhombohedral 구조인 Bi₂Te₃ 화합물의 X선 회절 peak를 보이고 있다.

밀도의 변화는 열간압축 온도가 500℃까지 상승됨에 따라 높아지며, 500℃에서는 밀도가 7.65 g/cm³로

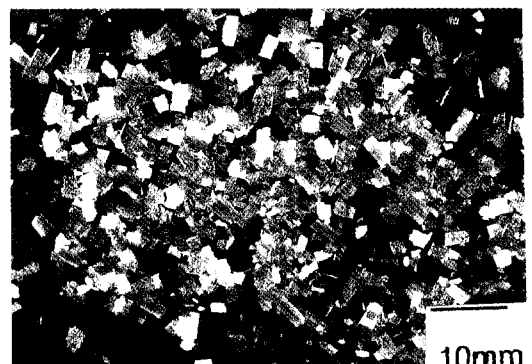


Fig. 1. The shape of melt spun materials.

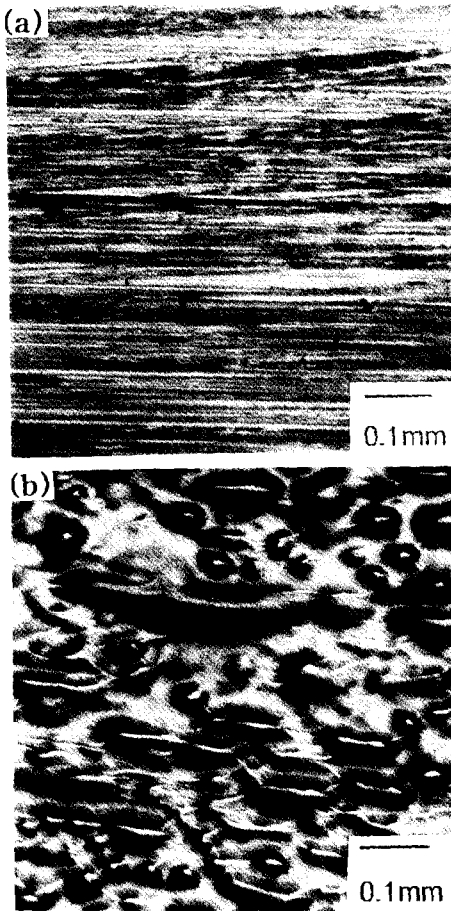


Fig. 2. Microstructure on the surface of melt spun ribbon. (a)inside (b)outside.

이론밀도 7.7 g/cm³의 99%에 달하고 있다. 550℃에서는 Te의 증발¹³⁾에 의한 기공형성 등으로 밀도가 낮게 나타나고 있다고 사료된다.

표 1은 금속응고된 리본과 열간압축체의 ICP 분석 결과로서 금속응고된 리본은 공정 중 미량의 Te 증발¹³⁾로 인해 화학적 조성에서 약간 벗어나 있으며, 550℃의 열간압축에서는 Te의 증발에 의해 Te 감소가 나타났다. 그림 5에 Melt spinning를 이용해 얻은 금속응고된 리본들의 열간압축체와 Rocking furnace를 이용해 용융혼합 후 냉각시켜 얻은 n형 잉곳트를 EPMA를 이용해 line scan한 BEI(Back Scattered Electron Image)결과를 나타내었다. 그림 5(a)는 금속응고된 리본의 열간압축체로 이것을 line scan한 결과, 그림 5(b),(c)와 같이 Bi, Te, Se의 편석이 없는

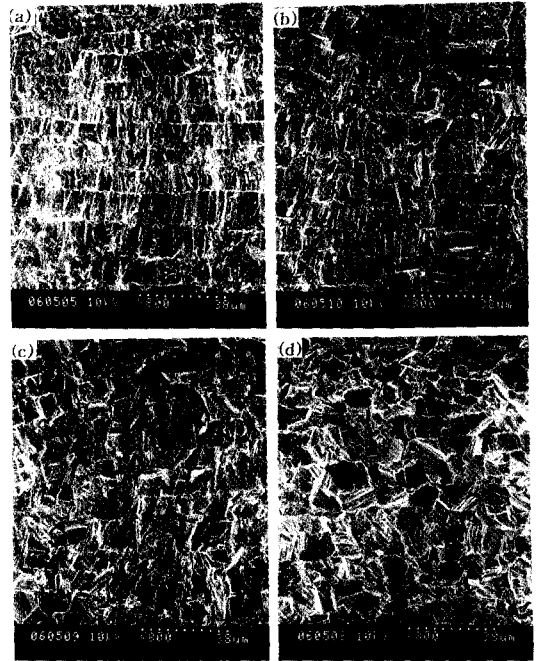


Fig. 3. SEM micrographs on the fracture surface of n-type melt spun materials hot pressed at. (a)400℃, (b)450℃, (c)500℃, (d)550℃.

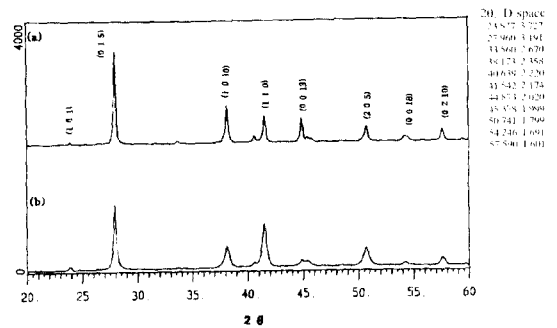


Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of (a) melt spun materials. (b) melt spun materials, hot pressed at 450℃.

Table. 1. Composition of melt spun and hot pressed materials, doped with 0.03 wt% CdCl₂ (wt%)

	Before hot pressing	400℃ hot pressing	500℃ hot pressing
Bi	51.8	52.88	52.6
Te	45.04	44.52	44.1
Se	3.13	3.18	3.2
Total	99.97	99.98	99.9

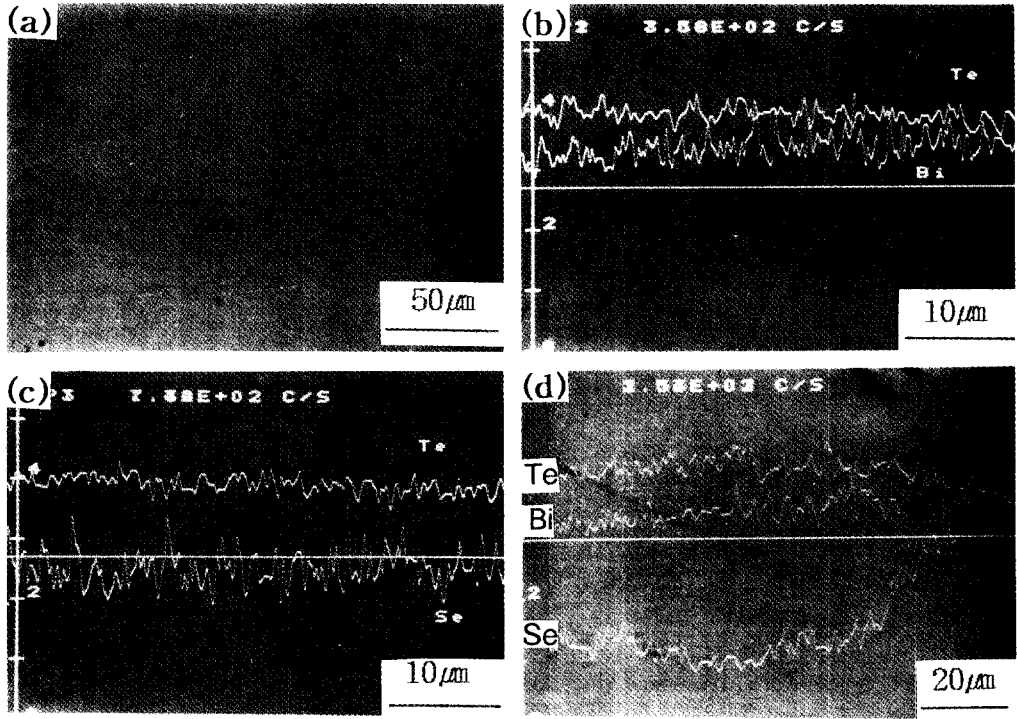


Fig. 5. Back scattered electron image by EPMA-line scan of (a)~(c) n-type melt spun materials hot pressed at 450°C. (d) n-type ingot produced by Rocking furnace.

균질의 Bi₂Te₃+Bi₂Se₃ 고용체임을 확인할 수 있다. 반면에 그림 5(d)는 잉곳트에서 Bi, Te, Se가 불균일하게 고용되어 있는 것이 관찰되었다. 3점 굽힘시험 결과 밀도가 높은 500°C 열간압축체의 굽힘강도는 평균 8.2 kgf/mm²로 단결정의 굽힘강도인 2.0 kgf/mm² 및 진공소결체의 굽힘강도인 3.88 kgf/mm²보다도 매우 높은 기계적 강도를 보였다. 이것은 급속응고에 의해 제조된 매우 brittle한 리본들의 열간압축시 bonding의 진행 및 단결정에서 존재하는 벽면이 발생되지 않기 때문으로 사료된다.

3.2. 열전특성의 변화

Bi₂Te₃계 열전반도체와 같이 비축퇴반도체에서의 Seebeck coefficient $\alpha = \pm (k_B/c[(\gamma+2)+ln2+(3/2)ln(2\pi m^*k_B T)-3lnh-bn])$, 즉 주어진 반도체의 일정온도에서는 $\alpha = \gamma ln n$ 의 관계¹³⁾가 있다. (여기서, k_B: Boltzmann 상수, h: Planck 상수, m*: carrier의 유효질량, γ : 산란인자, n: carrier 농도). 따라서 열전능 α 는 carrier 농도가 적을수록 큰 값을 보임을 알 수 있다. 그림 6은 열간압

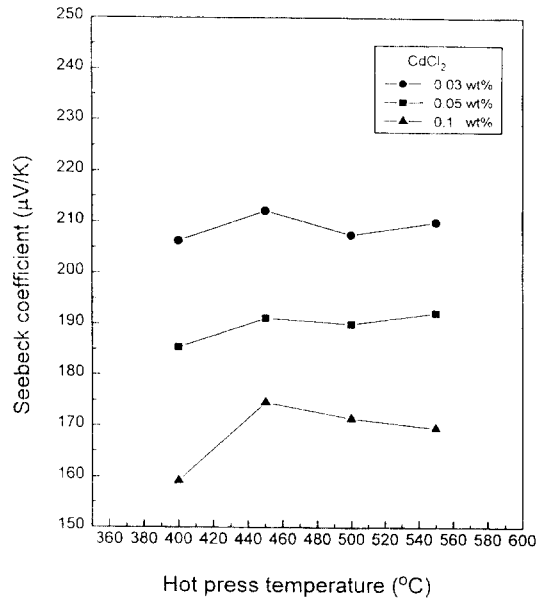


Fig. 6. Variation of Seebeck coefficient with hot pressing temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

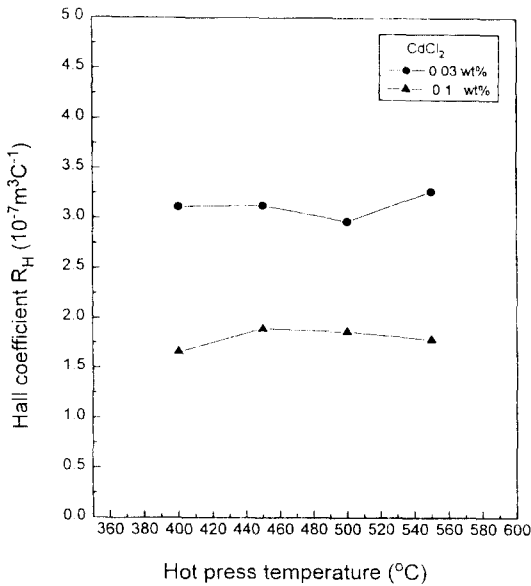


Fig. 7. Variation of Hall coefficient with hot pressing temperature and dopant for 90%Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

축 온도와 dopant에 따른 열전능의 변화로 dopant가 많이 첨가될수록 전자의 농도가 커져 열전능은 저하된다. 450°C 열간압축체에서는 Te의 고용도 감소에 의한 carrier 농도(전자농도)의 감소로¹⁴⁾ 열전능은 증가하였다. 열간압축온도가 증가함에 따라 전위이동의 구동력으로 작용되어 500°C 열간압축체에서는 basal plane Te²⁺-Te³⁺ 전위이동에 의한 교차발생으로 인해 Te-vacancy interstitial의 발생으로 이것이 Bi site 빈자리를 차지하여 Te_i⁺+VB_i⁻ → Te_{Bi}⁺+e⁻의 결합생성¹⁵⁾에 의한 donor defect가 전자의 농도를 증가시켰다고 사료된다. 또한 밀도증가에 의한 carrier 산란인자 γ 의 감소로 $\alpha \approx \gamma \ln n$ (산란계수 n: carrier 농도)의 관계식¹⁶⁾에서도 열전능 α 는 낮아진다고 사료된다. 550°C의 고온소결시에는 Te의 증발 및 Te의 고용도 감소가 크게 영향을 미쳐 전자농도의 감소를 일으키고, 또한 밀도저하에 의한 산란계수 γ 의 증가까지 합하여 열전능 α 가 약간 증가됨을 보이고 있다고 사료된다. 그러나 550°C 고온소결에서는 dopant량이 많은 0.1wt% CdCl₂를 첨가한 열간압축체에서는 전자농도의 과잉 증가 영향이 크게 작용하여 열전능은 계속 낮아지고 있다고 사료된다. 그림 7은 Hall 계수 R_H 의 열간압축 온도와 dopant에 따른 변화값으로 carrier 농도 $n \approx 1/$

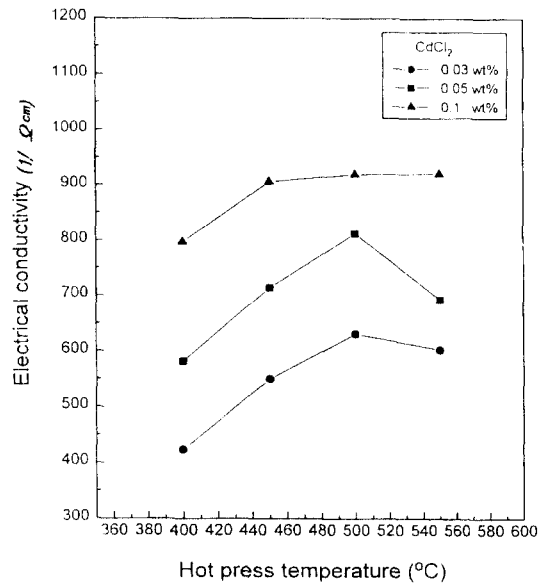


Fig. 8. Variation of electrical conductivity with hot pressing temperature and dopant for 90%Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

R_H 의 관계식¹⁶⁾부터 carrier 농도의 변화를 잘 나타내 주고 있다. 즉, 400°C에서 450°C로 열간압축온도가 상승됨에 따라 Hall 계수의 증가 즉, carrier 농도의 감소를 보이고 있으며 dopant CdCl₂의 첨가량이 증가될수록 Hall 계수의 감소를 보여 carrier 농도가 증가됨을 알 수 있다.

그림 8은 열간압축 온도와 dopant의 첨가에 따른 전기전도도의 변화로 열간압축 온도의 상승에 따라 전기전도도는 bonding의 진행 및 밀도증가로 carrier 이동도의 증가에 의한 전기전도도의 상승과, dopant CdCl₂의 양이 증가될수록 carrier 농도가 증가되어 역시 전기전도도는 높아지고 있음을 알 수 있다. 그러나 dopant 양이 적은 550°C의 열간압축체에서는 앞에서 설명한 바와 같이 carrier 농도의 감소를 보여 전기전도도는 낮아지고 있다고 사료된다. 그림 9는 Hall 계수로부터 Hall 이동도 $\mu_H = R_H \sigma$ (σ 는 전기전도도)의 관계식¹⁷⁾으로부터 구한 결과로 열간압축온도가 상승됨에 따라 carrier 이동도의 증가를 나타내며, dopant의 양이 많을수록 불순물에 의한 산란의 증가로 Hall 이동도는 낮아지고 있음을 알 수 있다. 그림 10은 열간압축 온도와 dopant 첨가량에 따른 전자에 의한 열전도도 K_e 값의 변화로 열전도도 $K =$ 전자에

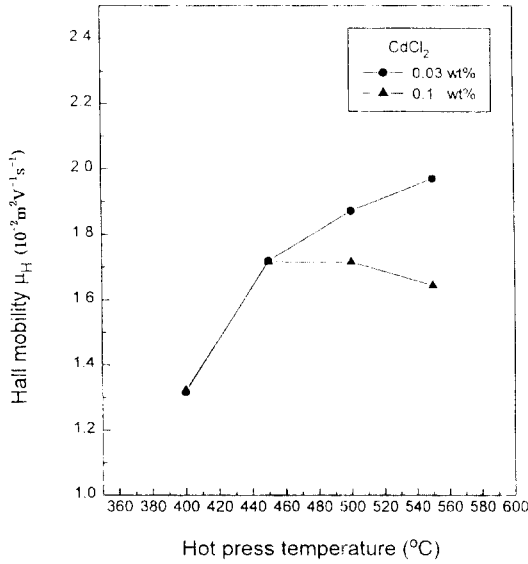


Fig. 9. Variation of Hall mobility with hot pressing temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

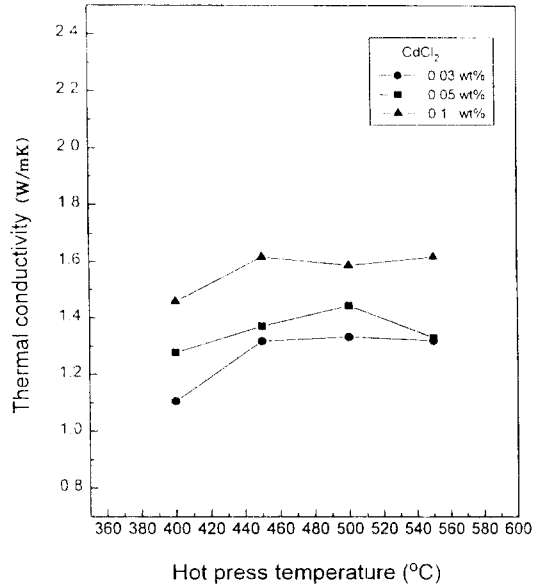


Fig. 11. Variation of thermal conductivity with hot pressing temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

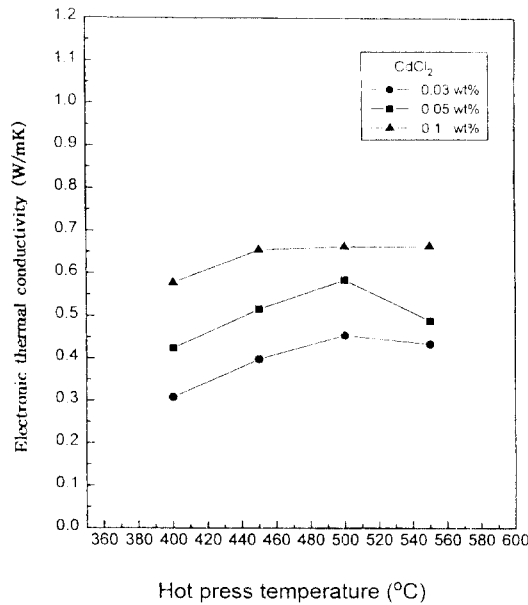


Fig. 10. Variation of electronic thermal conductivity with hot pressing temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

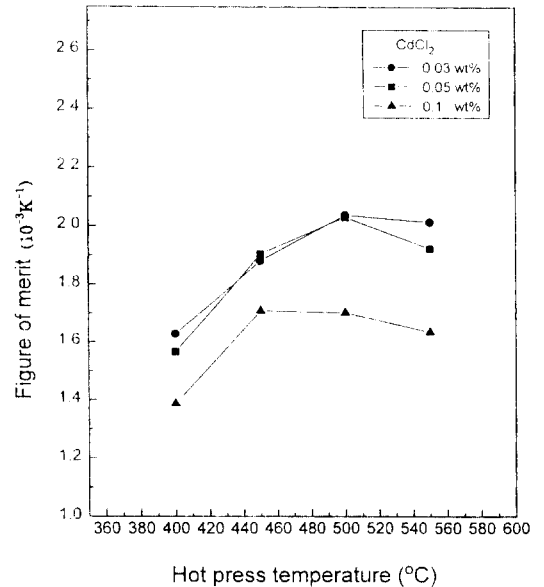


Fig. 12. Variation of figure of merit with hot pressing temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

의한 열전도도 K_{ph} 격자진동에 의한 열전도도 K_{ph} 의 관계식¹¹⁾에서 열간압축 온도가 상승됨에 따라 K_{ph} 값은 $K_{\text{ph}}=L\sigma T$ (L : 로렌츠 상수 σ : 전기전도도 T : 절대온

도)의 관계식¹¹⁾으로부터 전기전도도의 상승과 더불어 증가된다. 즉 열간압축 온도변화에 따라 전기전도도와 같은 변화 양상을 보이고 있다. 또한 dopant의

첨가량이 증가할수록 역시 carrier 농도의 증가에 따른 σ 의 상승에 따라 K_{ϕ} 값이 증가되며 결국 전체 열전도도 K 의 열간압축 온도와 dopant 양에 따른 변화는 그림 11과 같이 나타나며 결국 K_{ϕ} 과 같은 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 한편 phonon에 의한 열전도도 K_{ϕ} 는 결정입계에 의한 산란효과로 단결정에 비해 줄어들어 결국 열전도도 K 값은 작아지게 된다. 전자에 의한 열전도도 K_{ϕ} 값은 열전도도 K 와 같은 변화 양상을 띠고 있어 열전도도 K 의 값이 K_{ϕ} 값에 크게 의존함을 알 수 있다.

그림 12는 에너지 변환효율을 좌우하는 재료의 성능지수값의 변화로 성능지수 $Z=\alpha^2\sigma/K$ 의 관계식으로부터 구한 결과는 열전능이 높고 전기전도도가 높은 CdCl₂를 0.03wt% 첨가한 500℃에서의 열간압축체에서 $Z=2.038 \times 10^{-4} K^{-1}$ 로 높게 나타나고 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

Melt spinning법에 의한 n형 90% Bi₂Te,+10% Bi₂Se₃에 dopant CdCl₂를 첨가한 열전 재료를 열간압축 온도와 dopant 첨가량에 따라 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 금속응고된 리본은 매우 brittle 하였고, 열간압축체를 EPMA에 의한 line scan과 XRD에 의한 분석 결과 Bi₂Te₃계의 균질한 고용체임을 확인할 수 있었다. 500℃ 열간압축체의 밀도는 7.65 g/cm³로 이론밀도의 약 99%에 달하며, 기계적 강도가 향상 되어 굽힘강도는 평균 8.2 kgf/mm²의 값을 보여 기존의 열전 재료보다 높은 기계적 강도를 보였다.

2) Dopant CdCl₂ 첨가량이 증가함에 따라 전자농도가 증가되어 전기전도도는 증가되지만 열전능은 감소되었다.

3) 0.03wt% CdCl₂를 첨가한 500℃열간압축체에서 열전능 $\alpha=-207.5 \mu V K^{-1}$, 전기전도도 $\sigma=631 \Omega^{-1} cm^{-1}$, 열전도도 $K=1.33 W m^{-1} K^{-1}$, 성능지수 $Z=2.038 \times 10^{-4} K^{-1}$ 의 값을 얻었다.

참 고 문 헌

1. D. R. Lovett, P. J. Price: Semimetals & Narrow-Bandgap Semiconductors, London, Pion Ltd. (1977)
2. V. M. Glazov, K. B. Poyarkov: International Conference on Thermoelectric Conversion XIV, M. I. Fedorv, A. E. Kaliazin (Ed), St.Petersburg, Russia (1995) 49
3. 上村欣二, 西田勲夫: 半導體とその應用, 日刊工業新聞社, 東京, (1988) ch. 8
4. M. C. Flemings: Solidification Processing, McGraw-Hill (1974) 134
5. H. P. Ha, Y. W. Cho, J. Y. Byun, J. D. Shim: J. Phys. Chem. Solids **55** (1944) 1233
6. 신현수: 가압소결법으로 제조한 Bi₂Te₃계 고용체합금의 열전특성, 연세대학교 석사논문, (1995)
7. 심재동 외: 전자냉각재료 개발, KIST (1994)
8. T. C. Harman, J. H. Cahn and M. J. Logan: J. Appl. Phys., **30** (1959) 1351
9. R. J. Buist: Thermoelectric material property, Thermoelectric News, Thermoelectric Technology, Inc., June(1991) 6
10. R. A. Lomas, M. J. Hampshire, R. D. Tomlison: A sensitive method of Hall measurement, J. Phys. E, **5** (1972) 819
11. International Standard (ISO), 3325, 3327
12. G.Baridi et al: Vaporization Behavior and the Vapor Pressure of Solid Bi₂Te₃, High Temp. Sci., **16**(1983) 377~385
13. 장경욱, 이동희: P-형(Sb₂Te₃) 0.70(Bi₂Te₃) 0.25(Sb₂Se₃) 0.05의 3원계 열전소결체의 열전특성, 대한금속학회지, **32** (1994) 612
14. H. Scherrer and S. Scherrer: International Conference on Thermoelectric Conversion XII, Yokohama, Japan (1993) 90~96
15. J. M. Schultz et al: J. Appl. Phys., **33** (1962) 2443~2449
16. 海部宏吉: 半導體 Bi₂Te₃系化合物の熱電特性に關する研究, 博士論文, 慶應義塾大學大学院理工學研究科 (1989) 67~78
17. C. M. Bhandari, D. M. Rowe: CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, New York (1995) 44
18. J. R. Drabble and H. J. Goldsmid: Thermal Conduction in Semiconductors, Pergamon Press (1961) 104~134