

## VGF법을 이용한 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 의 일방향 응고에 관한 연구

김영희 · 김기수<sup>1</sup> · 김수룡 · 정상진 · 이윤주 · 박동선<sup>2</sup>

세라믹 · 건재부, 요업기술원, <sup>1</sup>벤처전공대학원, 호서대학교, <sup>2</sup>(주)이플러스티

## Unidirectional Solidification of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ using a VGF Method

Youngee Kim, Ki Soo Kim<sup>1</sup>, Soo Ryong Kim, Sang Jin Jung, Yoon Ju Lee  
and Dong Sun Park<sup>2</sup>

Ceramic-Building Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

<sup>1</sup>Graduate School of Venture, Hiseo Univ.

<sup>2</sup>Eplus T. Co

### 요 약

VGF법을 사용하여  $\text{CuBr}_2$  dopant가 첨가된  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  열전재료를 제조하였다. 이 방법을 사용하여 일방향으로 성장된  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  잉곳의 제조가 가능하였으며 XRD 분석 결과 우선성장 방향이 (0 1 5) 면임이 밝혀졌다. 본 실험을 통하여 제조한 열전재료의 Seebeck 계수와 전기전도도를 373~523 K 범위에서 측정하였다.

### Abstract

The preparation of n-type thermoelectric material of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  doped with  $\text{CuBr}_2$  was carried out using a vertical gradient freezing method. With this method, unidirectional solidified  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  has been obtained. XRD analysis demonstrated that  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  ingot has grown with prefer orientation of (0 1 5) face. Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured as functions of temperature in the range of 373 K to 523 K on the sample which prepared via VGF method.

### 1. 서 론

열전반도체는 재료양단의 온도차에 의해 전자나 정공이 저온 쪽으로 확산하여 기전력이 발생하는 Seebeck 효과와, 이중재료를 연결한 회로에 직류를 흘렸을 때 양 집합부에 각각 발열 및 흡열 현상이 발생하고 전류의 방향을 반대로 하면 이 관계가 서로 바뀌는 Peltier 효과를 원리로 하여 열에너지를 전기 에너지로, 또는 전기 에너지를 열에너지로 직접 변환시키는 기능을 갖는 재료이다. 이 원리를 이용하여 열전재료는 미래형 에너지분야인 열전발전 (Thermo-Electric Generation) 이나 열전냉각 (Thermo-Electric cooling) 분야에 이용

되고 있다.<sup>1-7)</sup>

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 열전 반도체 재료는 200~400 K 정도의 고온에서 에너지 변환효율이 가장 높은 재료로서 열전냉각 및 발전재료로 제조법 및 특성에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 화합물은 rhombohedral( $a = 0.438$  nm,  $c = 3.049$  nm) 결정구조를 가지는 층상화합물이며 c축을 따라서 -Te-Bi-Te-Bi-Te- 순서로 적층되어있다. 따라서 이러한 원자 결합의 특징으로 인하여 c축에 수직인 방향으로 열적 전기적 이방성이 있어 일반적으로 일방향 응고법에 의하여 a축 방향으로 성장시킨 단결정 또는 큰 결정립의 다결정 재료가 사용되고 있다.

기존의 열전재료를 결정화하는데 가장 많이 사용되어지고 있는 방법은 Zone Melting Method 이며 이 방법은 히터가 움직이면서 일부 zone을 melting시킨 후 서서히 응고 시키는 방법으로 결정을 성장시키는 방법으로 설비의 가격이 저렴하다는 장점이 있으나 히터가 움직일때의 모터의 진동에 의하여 전위결합이 많이 발생하여 좋은 품질의 단결정을 얻기가 힘들다는 단점이 있다.

최근들어 많은 연구가 되어지고 있는 VGF (Vertical Gradient Freezing) 법은 시료가 정지되어 있는 상태에서 단결정 성장로내의 점진적인 온도 변화에 의하여 용융상태로부터 결정을 성장시키는 방법인데 좋은 품질의 결정을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 이 방법을 이용하여 0.07%  $\text{CuBr}_2$  dopant가 첨가된  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  열전 재료를 제조하였으며 제조한 열전재료의 Seebeck 계수와 전기전도도를 373~523 K 범위에서 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 다결정 분말 제조( $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Bi}_2\text{Se}_3 = 85 : 15$ )

순도가 99.99% 이상인 shot 또는 granule 형태의

고순도 Bi, Te, Se를 푼은 질산, 아세트, 증류수 등으로 세척한 후에 시료의 표면산화물을 막기 위하여 밀봉이 잘 된 glove bag 을 준비 한 후 질소가스 분위기하에서 시료를 다루었다. 177.3424 g의 Bi, 138.0600 g의 Te, 15.0764 g의 Se(각각의 몰비율 2 : 2.55 : 0.45)를 잘 혼합하여 quartz tube에 넣고 진공하에서 밀봉한 후 400°C에서 12시간 유지한 후  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 의 용융점보다 높은 온도인 650°C, 700°C로 올린 후 6시간 동안 반응 시키고 서서히 냉각 시켜  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  다결정 분말을 제조하였다.

### 2-2. $\text{CuBr}_2$ doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 일방향 응고

질소가스 분위기하에서 제조한  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  다결정 재료를 잘게 부수어 152.21 g과  $\text{CuBr}_2$  0.1066 g을 폭 3.5 cm, 길이 25 cm의 quartz로 코팅된 stainless steal container에 넣고 질소하에서 봉합한다. Vertical Gradient Freezing 로는 수직으로 4단의 온도 구배를 가지도록 설계되었으며  $\text{CuBr}_2$  doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  시료를 일방향 응고시키기 위하여 본 연구에서 사용한 온도 profile을 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 잉곳의 열전 특성을 측정하기 위하여 전기전도도용으로는  $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$  그리고 Seebeck

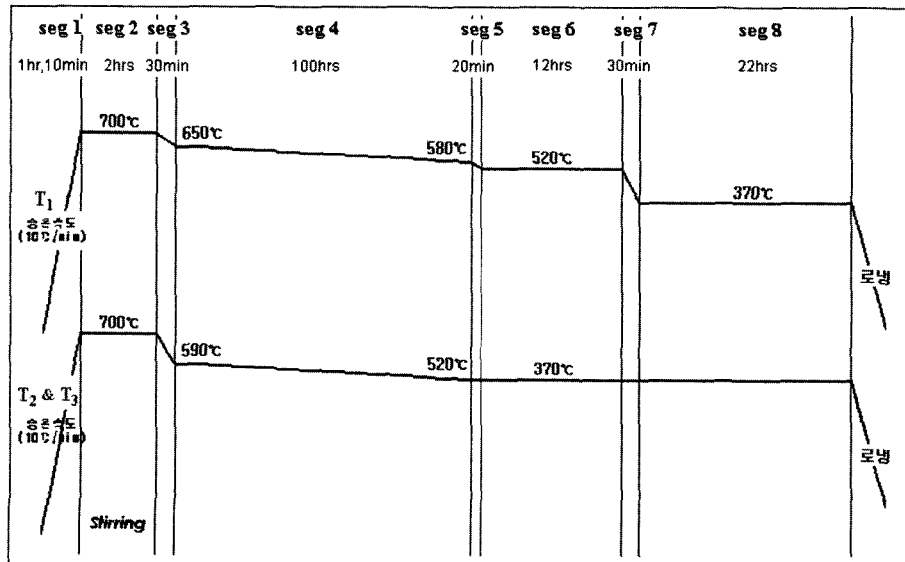


Fig. 1. Temperature profile during the unidirectional solidification of  $\text{CuBr}_2$  doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ .

계수용으로는 약 4 mm 인 입방체시료를 잉곳의 중심부에서 절단하여 가공 연마하였다. 전기전도도는 4 단자법을 사용하여 측정하였고 Seebeck 계수의 측정은 시료에 온도차를 부여하여 온도차-열기전력의 직선 구배로부터 구하였다. XRD 데이터는 Cu K $\alpha$  radiation 을 사용해서 Rigaku D/Max-RINT 2500 diffractometer 를 사용하여 얻었으며 SEM 분석은 HITACHI, S-400 scanning electron microscopy 를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub> 다결정 분말 제조

Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub> 다결정 분말을 650°C와 700°C에서 제조한 후 반응이 완결된 시료를 꺼내어 3 부분에서 시료를 채취하여 XRD와 성분분석을 하였다. 제조한 시료를 잘 grinding한 후 XRD data를 얻어

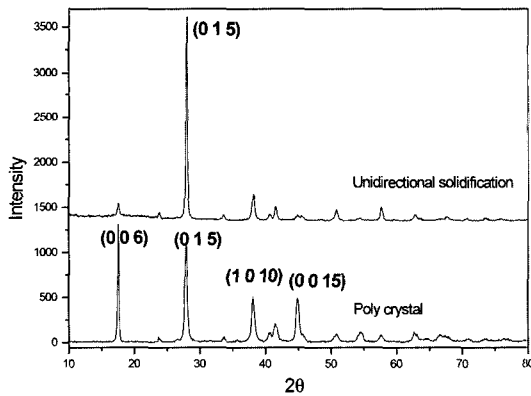


Fig. 2. XRD powder diffraction of Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub>.

Table 1. Chemical analysis data of Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub> polycrystal

항목 sample 반응온도(°C)	Bi (wt%)	Te (wt%)	Se (wt%)	Composition
P1 (650)	53.4	43.2	3.39	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.64</sub> Se <sub>0.32</sub>
P2 (650)	53.0	43.6	3.44	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.69</sub> Se <sub>0.34</sub>
P3 (650)	54.0	42.2	3.80	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.57</sub> Se <sub>0.37</sub>
P1 (700)	52.3	44.3	3.61	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.78</sub> Se <sub>0.37</sub>
P2 (700)	52.4	44.0	3.58	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.75</sub> Se <sub>0.36</sub>
P3 (700)	52.5	43.9	3.62	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.74</sub> Se <sub>0.37</sub>

출발조성 : Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub>

분석해 본 결과 (Fig. 2) 모든 peaks와 intensities가 JCPDS Card #15-0863와 잘 일치하였으며 Te, Bi 또는 Se 등 반응하지 않은 원소가 존재하지 않아 반응이 완결되었음을 알 수 있었다.

Table 1에 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub> 다결정 분말 시료의 성분 분석 결과를 나타내었다. 출발원료인 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub> 성분비 비하여 Se의 성분이 약간 낮게 나타났지만 시료 전체의 성분은 균일하며 700°C에서 제조한 시료의 성분이 더욱 균일하게 나타났다.

#### 3-2. CuBr<sub>2</sub> doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub> 일방향 응고

본 실험이 사용된 VGF 결정 성장로의 모식도를 Fig. 3에 나타내었으며 이 로는 수직한 방향으로 4개의 다른 온도 zone을 갖도록 설계 하였다. 먼저 Bi, Te, Se를 정량적으로 배합하여 polycrystal을 만들고 X-ray로 확인 후 CuBr<sub>2</sub> dopant와 함께 VGF 결정 성장로에서 일방향 응고를 하였다. 재료의 DTA(differential Thermal Analysis) 분석결과 이 재료는 580°C에서 melting이 일어나는 것을 알 수 있었으므로 처음 온도 편차를 로의 하단이 580°C, 로의 상단이 700°C로 맞추고 서서히 온도를 낮추어 가면서 결정을 성장 시켰다. 성장속도는 1 mm/h 였다. 결정 성장시 온도 profile을 Fig. 1에, 이 방법에 의하여 성장된 잉곳의 사진을 Fig.

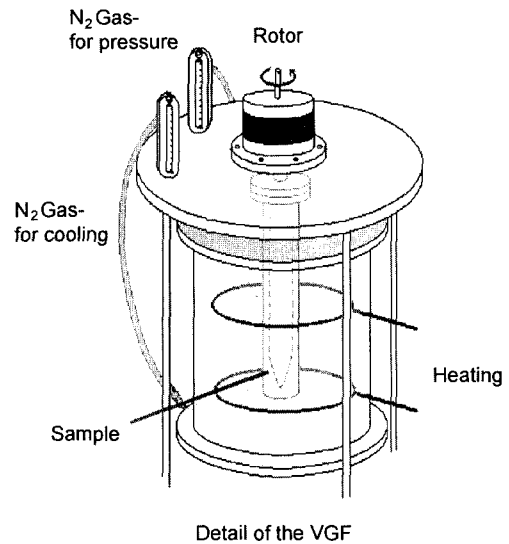


Fig. 3. Vertical gradient freezing furnace.



Fig. 4.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  ingot.

4에 나타내었다. XRD 결과(Fig. 2)를 보면 polycrystal 재료인 경우는 (0 0 6) (0 0 15) (0 1 ) 등의 여러면을 관찰할 수 있었으나 일방향 응고 시킨 재료인 경우는 (0 1 5) 한 면으로 성장되고 있음을 관찰할 수 있다.

### 3-3. $\text{CuBr}_2$ doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 재료의 열전 특성

VGF 방법을 이용하여 일방향 응고 시킨  $\text{CuBr}_2$  doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  재료의 열전 특성을 알아보기 위하여 재료의 Seebeck 계수( $\alpha$ ), 전기전도도( $\sigma$ )를 측정하였다. 열전재료의 성능의 척도는 성능지수  $Z$ (Figure of Merit)로 나타내며, 성능지수는 Seebeck 계수( $\alpha$ ), 전기전도도( $\sigma$ ) 및 열전도율( $\kappa$ )의 관계로 주어진다.

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$$

위 식으로부터 높은 성능지수를 얻기 위해서는 Seebeck 계수, 전기전도도가 높고 열전도율이 낮아야 하는 것을 알 수 있으며 본 연구 결과 제조한 0.07%  $\text{CuBr}_2$  doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  재료의 Seebeck 계수와 전기전도도를 373-523 K 범위에서 측정하여 본 결과 기존의 제품과 크게 차이하지 않았으며, Seebeck 계수와 전기전도도 모두 Fig. 5, 6에서 보이는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 증가

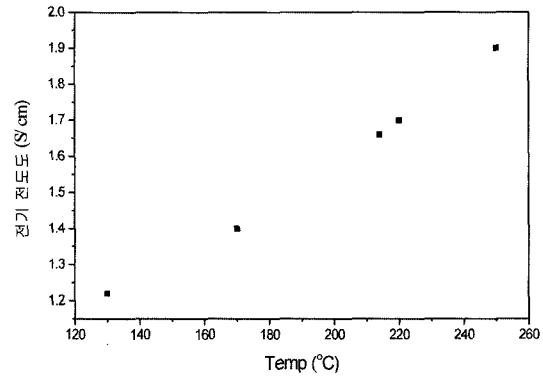


Fig. 5. Electrical conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  at various temperature.

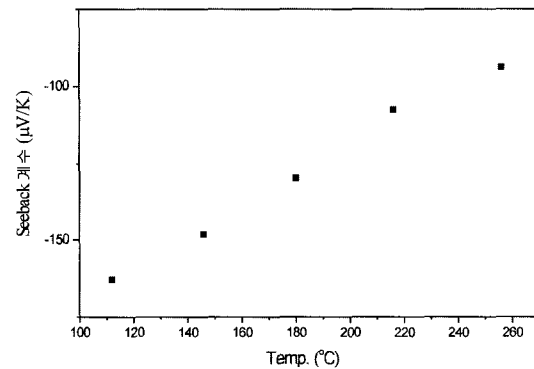


Fig. 6. Seebeck Coefficient of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  at various temperature.

하는 경향을 보였다. 따라서 온도가 상승함에 따라 성능지수가 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

열전재료로 잘 알려져 있는  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 를 좋은 품질의 결정을 얻을 수 있다는 장점이 있어 단결정성장예 요즈음 많이 사용되고 있는 VGF(Vertical Gradient Furnace)법으로 제조하기 위하여, 0.07%의  $\text{CuBr}_2$ 를 doping하고 성장시킨 결과, (0 1 5)면이 우선성장한 단결정 잉곳으로 제조할 수 있었다. SEM으로 관찰해 본 결과 Te 등의 편석과 미세결함 등이 존재하지 않는 좋은 미세구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었으며, 단결정의 성장 방향과 결정면을 확인할 수 있었다. 본 실험을 통하여 제조한 열전재료의 Seebeck 계수와 전기

전도도를 373~523 K 범위에서 측정하여본 결과 기존의  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  를 사용한 제품이 가지고 있는 값과 크게 다르지 않았고, Seebeck 계수와 전기전도도 모두 온도의 함수이고 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며 이에 따라 온도가 상승되면 성능 지수가 향상되는 것을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- 1) Rowe, D. R., Handbook of Thermoelectric, CRC Press, Boca Raton, Fl (1995).
- 2) Ylm, W. M. and Rosi, F. D., *J. Solid State Electron*, **15**, 1121-1140 (1972).
- 3) Ohsugi, I. J., Kojima, T. and Nishida, I. A., *J. Appl. Phys.*, **68**, 5692-5695 (1990).
- 4) Kim, H. J., Kim, H. C., Hyun, D. B. and Oh, T. S., *Metal Mater.*, **4**, 75-81 (1998).
- 5) Kim, H. C., Oh, T. S. and Hyun, D. B., *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 743-749 (2000).
- 6) Ylm, W. M., Fitzke, E. V. and Rosi, F. D., *J. Mater. Sci.*, **1**, 52-65 (1966).
- 7) Horak, J., Cermak, K. and Koudelka, L., *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 1353-1360 (1990).