

Melt spinning법에 의한 n형 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ 열전소결체의 열전특성

김익수 · 천병선

충남대학교 금속응고 신소재연구소

Thermoelectric Properties of N-type 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ Thermoelectric Materials Produced by Melt spinning method and Sintering

Ik-Su Kim and Byong-Sun Chun

Rapidly Solidified Advanced Materials Research Center, Chungnam National University,
Taejon 305-764

(Received January 23, 1998)

ABSTRACT A new process using rapid solidification (melt spinning method) followed by pressing and sintering was investigated to produce the n-type thermoelectric ribbons of 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃, doped with CdCl₂. Quenched ribbons are very brittle and consisted of homogeneous Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ pseudo-binary solid solutions. Property variations of the materials was investigated as a function of variables, such as dopant CdCl₂ quantity and sintering temperature. When the process parameters were optimized, the maximum figure of merit was $2.146 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

1. 서 론

Bi₂Te₃계 화합물은 실온 부근에서 높은 열전성능지수($2.5 \sim 3.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)를 갖고 전자 냉각소자로써 널리 이용되고 있다.¹⁾ 현재는 격자에 의한 열전도율을 저하시켜 성능지수를 크게 할 목적으로 Bi₂Te₃와 같은 결정구조를 갖는 Bi₂Se₃를 고용체화한 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ 단결정이 많이 사용되고 있다. 그러나 단결정 성장법으로 제조된 재료는 열전특성은 우수하지만 벽개면이 있는 능면체의 결정구조를 갖고 있어서 기계적 강도가 매우 약하여 회수율이 매우 낮고 결정을 성장시키는데 비교적 장시간을 필요로 하기 때문에 제조 단가가 비싸다. 또한 단결정은 응고 시작점과 끝점간의 Te의 편석에 의한 성분 차이로 길이에 따라 열전특성에 큰 차이를 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 상온용 열전재료로 성능지수가 큰 Bi₂Te₃계 상온용 합금 중에서 $\text{material factor} = (m^*/m_0)^{3/2} / \kappa_{ph}$ 가 최대가 되는 n형 조성인 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃

을 기본으로 하고 재료가 적절한 열기전력과 전기전도도를 갖도록 dopant CdCl₂의 양을 0.03~0.1 wt% 첨가시켜 charge carrier의 양을 조절함으로써 성능지수를 최대화 하고자 하였다. 또한 금속응고 기술인 melt spinning법을 이용하여 신속하게 리본상태의 균질인 열전재료를 제조하여 이것을 400~500℃의 온도에서 진공소결하여 기계적 강도의 증가와 열전성능지수의 향상을 꾀하고자 하였다. 기존의 소결법은 잉고트를 분쇄하여 얻은 분말을 냉간성형하여서 이 성형체를 소결하여 얻어진 분말소결체로, 분말 제조시의 불순물 혼입과 오랜 제조 시간 등의 단점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 금속응고 기술인 melt spinning법에 의한 균질의 열전재료 제조법으로 열전재료의 품질 향상과 생산성 및 경제성 등을 높이고자 하였다.

2 실험방법

출발 물질로는 99.999%의 고순도 Bi, Te, Se를 90

% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ 조성으로 칭량하고, 이에 0.03~0.1 wt% CdCl₂를 dopant로 첨가하여 10⁻⁴ torr의 석영관속에 봉입하고 균일한 용융혼합을 하기 위하여 rocking furnace 속에서 650℃로 3시간의 진공용해 혼합을 한 후 냉각시켰다. 이때 얻은 잉고트를 분쇄하여 내경 15 mm의 석영관에 넣고, 5×10⁻³ torr의 진공 챔버 속에서 700℃로 고주파 유도용해 후 얻은 용융 금속을 Ar 분위기 하에서 압력 0.8 kgf/cm²의 Ar gas에 의해 석영 노즐 직경 0.5 mm 구멍을 통해 밀어내었다. 이때 용융금속이 3000 rpm으로 회전하는 300 mm Cu single wheel에 부딪치어 급속응고된 균질의 리본형태의 열전재료가 만들어진다. 이 brittle한 리본들은 2 g씩 12×5×5 mm³ 크기의 사각 초경 mold에 장입하고 기계적 진동을 주어 충진한 후 700 MPa의 압력으로 냉간성형하였다. 이렇게 얻은 시편들을 10⁻⁵ torr의 pyrex 유리관 속에 봉입하여 400~500℃ 온도범위에서 각각 50분씩 진공소결하였다. 이렇게 준비된 12×5×5 mm³의 시편들을 press 방향에 수직하게 열전특성 측정을 하였다. 열전능은 시편 양단의 온도차와 기전력을 측정²⁾하여 구하였고 전기 비저항은 4 point probe법²⁾으로 구하였고 열전도도는 Harman법^{2,3)}을 이용하여 구하였다. 또 전하의 농도 변화와 이동도 변화를 알기 위하여 시편을 1×2×10 mm³ 되게 다이아몬드 cutter로 잘라서 press 방향에 수직하게 Hall 계수를 D.C(direct current)법⁴⁾을 사용하여 측정하였다. 이때 Peltier 효과에 의한 오차를 줄이기 위해 1초 이내의 고속반복 측정법⁴⁾을 적용하였다. 시편의 기계적 강도는 zone melting 법을 이용하여 일방향응고시킨 재료의 것과 비교하기 위해 n형 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ 고용체 조성의 단결정시편과 본 실험의 열전소결체에 대해서 3 point bending test⁵⁾를 실시하였다. 급속응고된 리본의 응고조직 및 진공소결한 시편의 미세구조는 시편의 파단면을 SEM을 통하여 관찰하였다. Cu-K_α를 이용하여 XRD로 급속응고된 리본의 구조를 분석하였고, 급속응고된 리본 소결체의 Te 및 Se 편석유무 및 조성의 균질화 상태를 조사하기 위해 EPMA(CAMECA.SX-51)를 이용한 line scan을 실시하였다. 급속응고된 리본의 성분 분석은 ICP(ICPS-1000III, Shimadzu) 분석을 통해 실시하였다. 소결체의 밀도 측정은 ASTM C372-72에 명시된 액체 침투법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

급속응고된 재료의 모양은 리본형태로 그림 1과 같이, 평균길이 약 8 mm, 폭 2 mm, 두께 16 μm 정도로, 만지면 곧 부서져 버리는 매우 brittle한 리본이며, Cu wheel과 접촉하여 급속응고되어 그림 2와 같이 한쪽 방향으로 성장된 미세한 결정들의 모양을 볼 수 있다. 그림 3은 소결온도에 따른 진공소결체의 파단

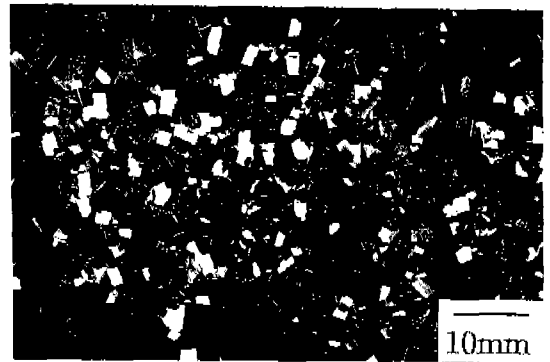


Fig. 1. The shape of the quenched material doped with 0.03 wt% CdCl₂.

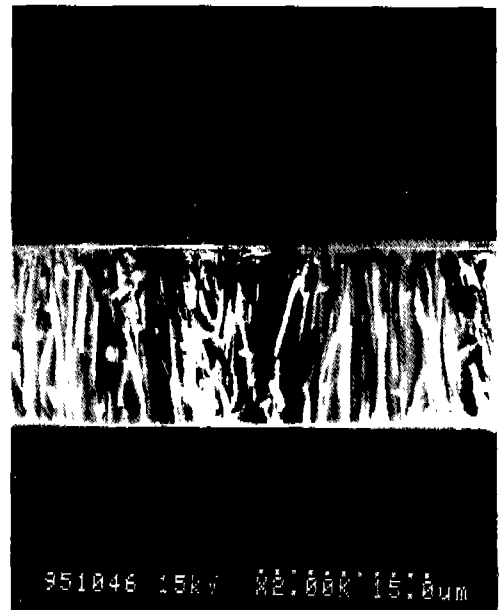


Fig. 2. The scanning electron micrographs of the quenched ribbon doped with 0.03 wt% CdCl₂.

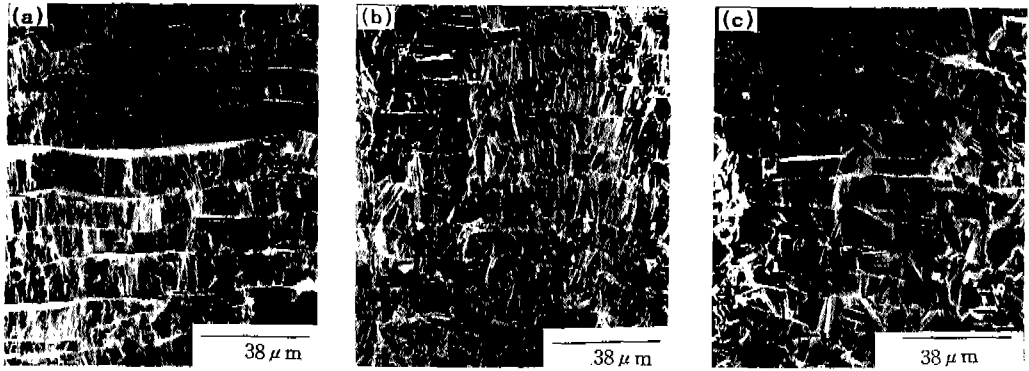


Fig. 3. SEM micrographs of the fracture surface of the melt spun materials doped with 0.03 wt% CdCl₂ sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, and (c) 500°C.

면을 SEM으로 찍은 것으로 소결온도가 높아짐에 따라 수많은 리본들끼리의 소결이 진행되었으며 리본을 구성하는 결정입자가 커짐을 알 수 있다. 그림 4는 급속응고된 리본의 냉간성형체를 XRD로 분석한 결과로 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃의 균질한 고용체 peak⁶⁾를 보이고 있다. 그림 5는 rocking furnace를 이용해 용융혼합 후 냉각시켜 얻은 n형 잉고트와 melt spinning법을 이용해 얻은 급속응고된 리본들의 진공소결체를 EPMA를 이용해 line scan한 BEI(Back Scattered Electron Image)사진으로 용융혼합 후 얻어진 n형 잉고트인 BEI 그림 5(a)에서는 Bi, Te, Se의 불균일성을 확인할 수 있었고, 급속응고된 리본의 소결체인 그림 5(b)에서는 Bi, Te, Se가 편석이 없는 균질한 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ 고용체임을 확인할 수 있었다. 그림 6은 밀도의 변화로 소결온도가 높아짐에 따라 500°C까지 상승되어 500°C에서는 밀도가 7.43 g/cm³로 이

론밀도의 96.5%에 달하고 있다. 표 1은 급속응고된 리본의 ICP 분석결과로 진공용해시 Te 증발에 의해, Te의 약간의 감소는 있지만 급속응고된 리본은 90%

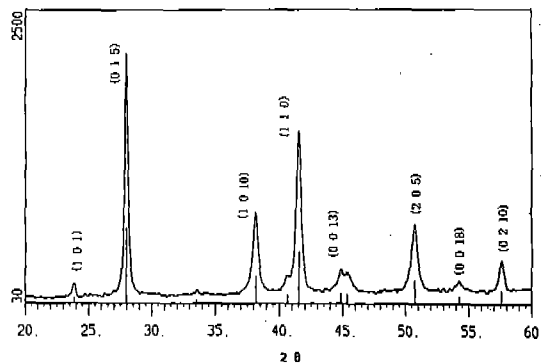


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of cold pressed sample of quenched ribbon doped with 0.03 wt% CdCl₂.

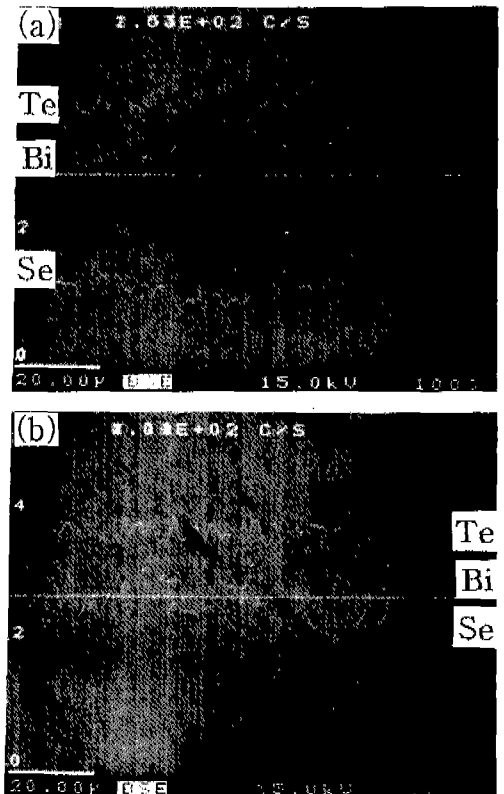


Fig. 5. Back scattered electron image by EPMA-line scan. (a) Ingot produced by rocking furnace and (b) melt spun materials cold pressed.

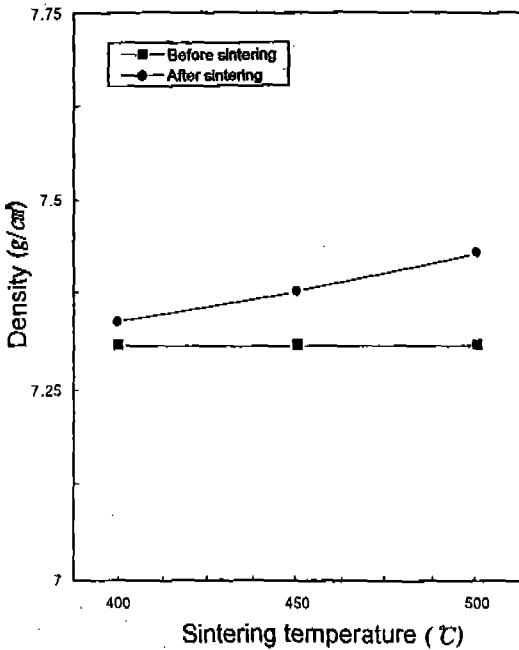


Fig. 6. Density of 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution doped with 0.03 wt% CdCl₂ with sintering temperature.

Table 1. Composition of n-type melt spun materials doped with 0.03 wt% CdCl₂ (wt%)

| Bi | Te | Se | CdCl ₂ |
|------|------|------|-------------------|
| 51.8 | 44.9 | 3.13 | 0.03 |

Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃의 화학양론적 조성과 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 3점 굽힘시험의 결과는 밀도가 높은 500°C의 진공소결체의 굽힘강도가 평균 3.88 kgf/mm²로 단결정체의 굽힘강도가 1.99 kgf/mm²인 것에 비해 약 2배 정도 높은 기계적 강도를 나타내었다. 이것은 단결정의 벽개면이 발생하지 않고, 급속 응고에 의해 결정립이 미세한 brittle한 리본들이 소결에 의한 결합력의 증가로 기계적 강도가 증가되었기 때문이다. 본 연구에서는 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃계 내에서 안정한 dopant CdCl₂를 첨가하여 carrier 농도의 적정화와 전기전도도의 변화를 알아보고자 CdCl₂를 각각 0.03-0.1 wt% 첨가하여 열전특성을 알아 보았다. 그림 7은 소결온도와 dopant에 따른 열전능의 변화로 소결온도가 증가하여 450°C가 될 때까지 열전능은 소결 전보다 높은 값을 각각 나타낸다. 즉 소결 전에는 CdCl₂가 0.1 wt%, 0.05 wt%, 0.03 wt% 함유된 것의 열전능은 각각 -117, -91, -61 μV/K에서 소결이 진

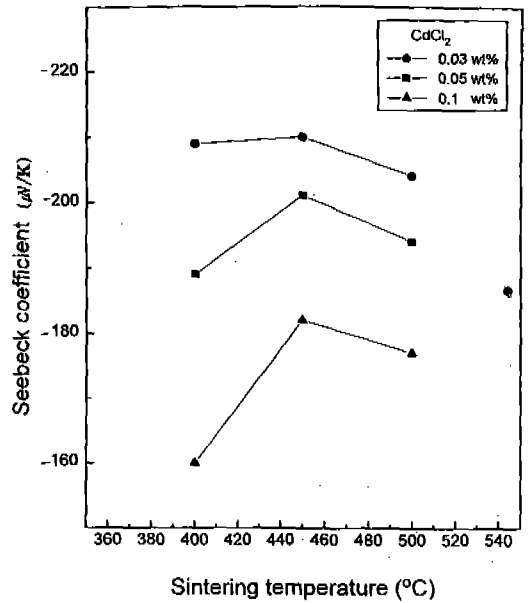


Fig. 7. Variation of the Seebeck coefficient with sintering temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

행됨에 따라 열전능은 상승되어 450°C 소결에서는 0.03 wt% CdCl₂를 첨가한 소결체의 α가 적절한 carrier 농도를 유지하여 -210 μV/K를 나타낸다. 한편, 500°C 소결에서는 열전능 α가 감소함을 보이고 있는데 이것은 500°C의 소결온도에서는 전위이동에 의한 교차발생이 우세하여 Te-vacancy interstitial의 발생으로 이것이 Bi site 빈자리를 차지하여 Te_i^x+V_{Bi}^x → Te_{Bi}+e⁻의 결합생성⁷⁾에 의한 donor defect에 의해 전자의 농도가 증가하여 열전능 α가 감소된다고 사료된다. Bi₂Te₃계 열전반도체와 같이 비축퇴 반도체에서의 Seebeck coefficient=±[k_B/e(γ+2)+ln2+(3/2)ln(2πm* k_BT)-3lnh-lnn], 즉 주어진 반도체의 일정온도에서는 α≈γ·lnn의 관계⁸⁾가 있다. (여기에서 k_B: Boltzmann 상수, h: Planck 상수, m*: carrier의 유효질량, γ: 산란 인자, n: carrier 농도) 그러므로 열전능 α는 carrier 농도가 많을수록 적은 값을 보임을 알 수 있다. 한편 전위의 움직임은 열에 의해 활성화되는 현상으로 보고 전위의 열활성화 운동을 식으로 표시하면 전위속도 v는 v=v₀ exp(-G*/kT)로 표시된다.⁹⁾ (여기에서 G*: 천이상태에서의 자유에너지, v₀: G*=0인 경우의 전위속도, k: Boltzmann 상수, T: 절대온도) 따라서 소결온도가 상승될수록 열활성화 과정인 전위의 움직임

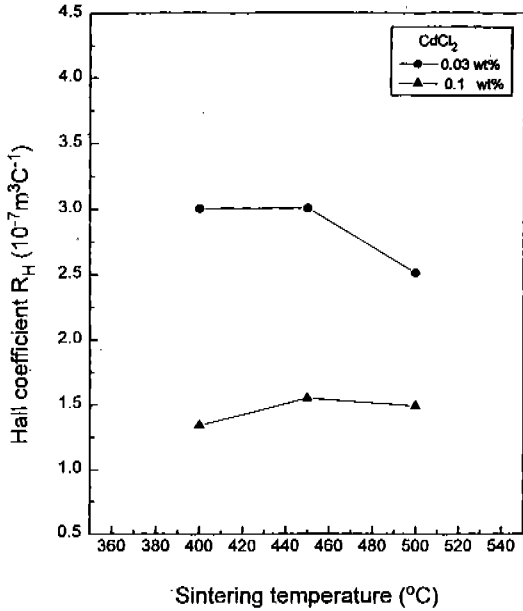


Fig. 8. Variation of the Hall coefficient with sintering temperature and dopant for 90% Bi_2Te_3 +10% Bi_2Se_3 solid solution.

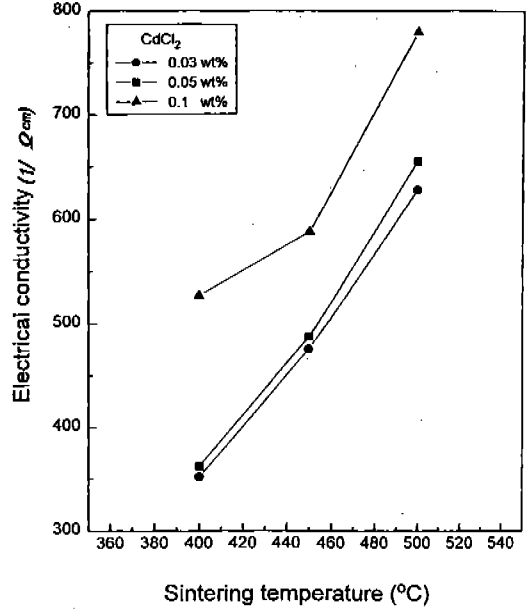


Fig. 9. Variation of electrical conductivity with sintering temperature and dopant for 90% Bi_2Te_3 +10% Bi_2Se_3 solid solution.

임이 활발히 일어나 Te_{Bi} 결함이 많이 생기게 되어 500°C 소결에서는 전자농도의 증가로 열전능 $\alpha \approx \gamma \ln n$ 의 관계식에서 열전능 α 는 감소된다고 사료된다. 또한 dopant CdCl_2 가 많이 첨가될수록 전자의 농도가 증가하여 열전능은 저하됨을 보이고 있다고 사료된다. 그림 8은 상온에서의 Hall계수 R_H 의 변화를 소결 온도와 dopant량에 따라 나타낸 것으로 500°C 소결 온도에서는 Hall계수의 감소를 보이고 있다. 즉, Hall계수의 감소는 Hall계수 $R_H \approx 1/n$ 의 관계식¹⁰⁾에서 carrier 농도의 증가를 의미하며 이것은 앞의 열전능의 설명에서와 같이 500°C의 소결에서는 전위이동에 의한 Te-vacancy interstitial의 발생으로 전자의 농도가 증가됨을 짐작할 수 있다. 역시 dopant CdCl_2 의 첨가량이 많을수록 전자농도의 증가를 초래하며 Hall계수 R_H 는 낮아짐을 보이고 있어 앞의 열전능 설명에서와 같이 dopant CdCl_2 가 많이 첨가될수록 carrier농도의 증가에 의해 열전능은 저하됨을 알 수 있다. 그림 9는 소결온도와 dopant량에 따른 전기전도도의 변화로 소결온도가 상승됨에 따라 전기전도도는 계속 높아짐을 보이고 있으며 dopant CdCl_2 의 첨가량이 증가 될수록 전기전도도가 높아지는 것을 보이고 있다. 이것은 그림 2에서 보듯이 소결의 진행에

따른 리본들의 bonding의 진행 및 입자성장으로 carrier의 이동도가 높아짐에 기인되며 또한 CdCl_2 가 많이 첨가될수록 전자농도의 상승을 초래하여 $\sigma = ne\mu$

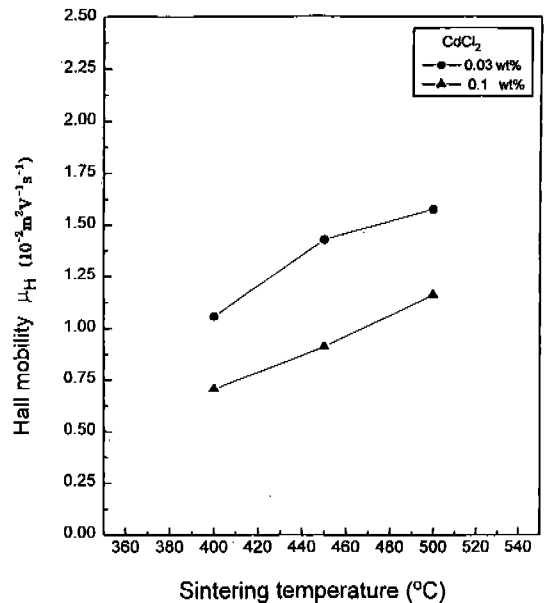


Fig. 10. Variation of the Hall mobility with sintering temperature and dopant for 90% Bi_2Te_3 +10% Bi_2Se_3 solid solution.

(n: carrier농도, μ : carrier이동도)의 관계식¹¹⁾으로 부터 전기전도도 σ 가 높아지는 것으로 사료된다. 그림 10은 Hall mobility $\mu_H=R_H\sigma$ 의 관계식¹⁰⁾으로부터 구한 Hall mobility의 소결온도와 dopant의 양에 따른 변화값으로 소결온도가 상승됨에 따라 급속응고된 리본들의 bonding의 진행 및 결정 입자성장으로 carrier 이동도가 높아짐을 보이고 있으며, CdCl₂의 첨가량이 많을수록 carrier 산란에 의한 영향으로 약간 carrier 이동도는 낮아짐을 보이고 있다. 그림 11은 열전도도 K의 변화값으로 열전도도 $K=$ 전자에 의한 열전도도 K_{el} +격자에 의한 열전도도 K_{ph} 의 관계식¹²⁾에서 소결온도가 상승됨에 따라 K_{el} 값은 $K_{el}=L\sigma T$ (L:로렌츠 상수, σ :전기전도도, T:절대온도)의 관계식¹³⁾으로부터 전기전도도의 상승과 더불어 증가하고 dopant의 첨가량이 증가할수록 역시 carrier농도의 증가에 따른 σ 의 상승에 따라 K_{el} 값이 증가되어 전체 열전도도 K는 높아지고 있음을 알 수 있다. 그림 12는 전자에 의한 열전도도 K_{el} 값의 변화로 열전도도 K와 같은 변화 양상을 띄고 있어 열전도도 K값이 K_{el} 값에 크게 의존함을 알 수 있다. 그림 13은 에너지 변환효율을 좌우하는 재료의 성능지수값의 변화로 성능지수 $Z=\alpha^2\sigma/K$ 의 관계식으로부터 구한 결과는 CdCl₂를 0.03

wt% 첨가한 500°C에서의 진공소결체가 $2.146 \times 10^{-3} K^{-1}$ 의 값으로 높게 나타났다.

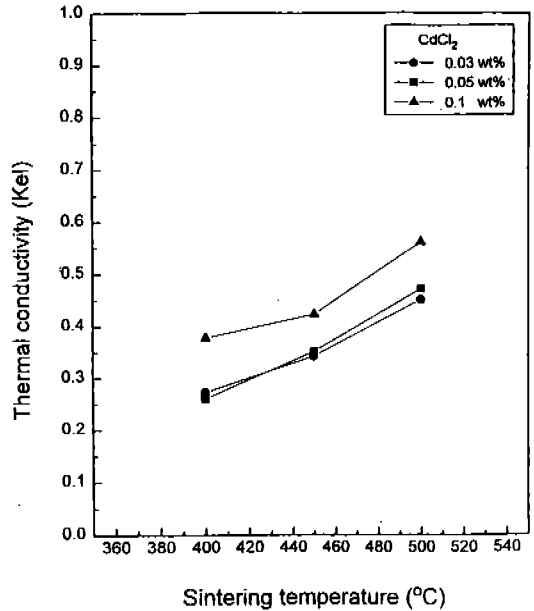


Fig. 12. Variation of electronic thermal conductivity with sintering temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

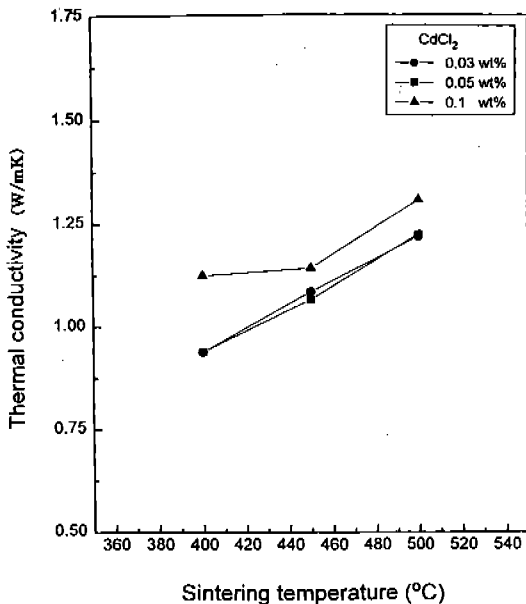


Fig. 11. Variation of thermal conductivity with sintering temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

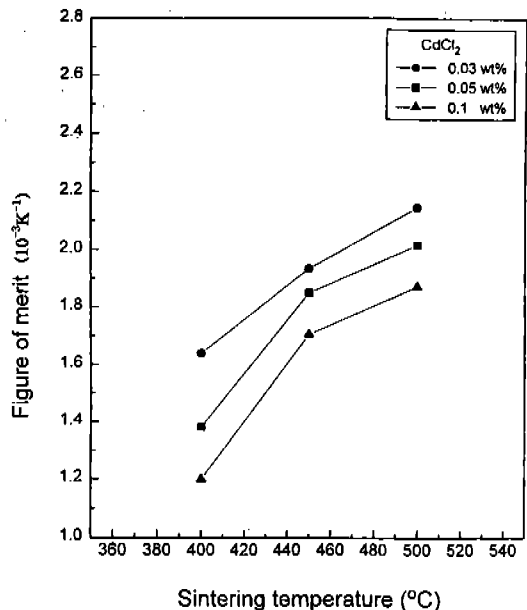


Fig. 13. Variation of the figure of merit with sintering temperature and dopant for 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃ solid solution.

결 론

Melt spinning법에 의한 n형 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃에 dopant CdCl₂를 첨가한 열전재료를 소결과 dopant첨가량에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 급속응고된 리본은 매우 brittle 하였고 리본의 평균길이는 약 8 mm, 폭 2 mm, 두께 16 μm 정도였으며 XRD와 EPMA에 의해 급속응고된 리본들의 소결체를 line scan 한 결과 Te과 Se의 편석이 없는 균질한 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃의 고용체임을 알았다. 소결온도 증가에 따라 밀도는 증가되며 500℃에서의 진공소결체 밀도는 7.43 g/cm³로 이론밀도의 약 96.5%에 달하며, 급속응고된 리본들의 결합력 증가와 단결정체의 벽개면이 발생하지 않아 굽힘강도는 3.88 kgf/mm²로 기존의 단결정체에 비해 높은 기계적 강도를 보였다.

2. dopant CdCl₂의 첨가량이 증가함에 따라 carrier 농도는 증가되어 전기전도도는 높아지는 반면 열전능은 감소되었다. 소결온도가 상승되어 500℃에서의 진공소결에서는 Te-Te slip면에서의 전위상호작용에 따른 Te vacancy-interstitial의 donor defect가 전자농도를 증가시켜 전기전도도를 증가시키고 열전능을 감소시킨다고 생각된다.

3. 90% Bi₂Te₃+10% Bi₂Se₃에 CdCl₂ 0.03 wt%를 첨가한 500℃에서의 진공소결체는 열전능 α=-204 μVK⁻¹, 전기전도도 σ=627.7 Ω⁻¹cm⁻¹, 열전도도 K=1.217 Wm⁻¹

K⁻¹, 성능지수 Z=2.146×10³ K⁻¹의 값을 얻었다.

참 고 문 헌

1. 西田勳夫: エネルギー · 資源, **16**(4) (1995) 54.
2. 심재동, 현도빈, 조영환, 변지영, 오영주, 하헌필: 전자냉각재료 개발, 제3차년도 최종보고서, KIST (1994) 20.
3. T. C. Harman, J. H. Cahn and M. J. Logan: J. Appl. Phys., **30** (1959) 1351.
4. 上村欣一, 西田勳夫: 半導體とその應用, 日刊工業新聞社, 東京 (1988) 190.
5. International Standard (ISO) 3325, 3327.
6. R. Griot, G. Brun, J. C. Tedenac: 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion(ICTEC), H. and S. Scherrer (Ed.), Nancy(France) (1989) 27.
7. J. M. Schultz, J. P. Mchugh and W. A. Tiller: J. Appl. Phys, **33**(8) (1962) 2443.
8. 장경욱, 이동희: 대한금속학회지, **32**(5) (1994) 609.
9. 김상주, 김형순: 전위론의 이론과 연습, 半島出版社, 서울(1992) 180.
10. 海部宏昌: 半導體 Bi₂Te₃系化合物の熱電特性に関する研究, 博士論文, 慶應義塾大學大學院理工學研究科 (1989) 67.
11. D. M. Rowe, C. M. Bhandari: Modern Thermoelectrics, Reston Publishing company, Verginia (1983) 24.
12. H. J. Goldsmid: Thermoelectric refrigeration, K. Mendelssohn, K. D. Timmerhaus (Ed.) Plenum Press, New York (1964) 18.
13. J. R. Drabble and H. J. Goldsmid: Thermal Conduction in Semiconductors: Pergamon Press, New York (1961) 104.