

급속 응고 된 Bi_2Te_3 -PbTe계 열전소재의 미세구조와 열전 특성

임주혁¹, 정규호¹, 유현우^{1,2}, 김광천^{1,3}, 김진상^{1,a}

¹ 한국과학기술연구원 재료연구본부 전자재료센터

² 서울대학교 재료공학부

³ 연세대학교 전자전기공학부

Microstructures and Thermal Properties of Water Quenched Thermoelectric Material in Bi_2Te_3 -PbTe System

Ju Hyuk Yim¹, Kyooho Jung¹, HyunWoo You^{1,2}, Kwang-Chon Kim^{1,3}, and Jin-Sang Kim^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Center Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST), Seoul 136-791, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

³ School of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received February 8, 2010; Revised May 3, 2010; Accepted May 20, 2010)

Abstract: In order to design nano structured materials with enhanced thermoelectric properties, the alloys in the pseudo-binary Bi_2Te_3 -PbTe system are investigated for their micro structure properties. For this synthesis, the liquid alloys are cooled by the water quenching method. Micro structure images are obtained by using an electron probe micro analyzer(EPMA). Dendritic and lamellar structures are clearly observed with the variation in the composition ratio between Bi_2Te_3 and PbTe. The increase in the Bi_2Te_3 composition ratio causes to change of the structure from dendritic to lamellar. The Seebeck coefficient of sample 5, in which the mixture rate of Bi_2Te_3 is 83%, is measured as the highest value. In contrast, the others decrease with the increase of the Bi_2Te_3 composition ratio. Meanwhile, p-type characteristics are observed in sample 6, at 91%- Bi_2Te_3 mixture rate. The power factors of the all samples are calculated with the Seebeck coefficient and resistivity.

Keywords: Thermoelectric, Thermal property, Self assembled structure, PbTe, Bi_2Te_3 , PbBi_2Te_4

1. 서론

1821년 독일의 제백 [1]이 열전 현상을 발견한 이후, 열전 특성을 이용한 연구는 그 역사와 함께 매우 다양한 방향으로 진행되어 왔다. 특히, 열전현상은 두 물질 사이에 전류를 인가함으로써 재료 접합부 양단에 발열 및 냉각이 이루어지거나 역으로 두 물질간의

온도차에 의해 기전력이 발생하는 현상으로 냉각소자 개발과 열전 발전의 응용으로 많은 연구가 진행되고 있다 [2,3]. 1843년 펠티에에 의해 발견된 펠티에 효과는 전기 에너지를 열에너지로 변환이 가능함을 보여주었으며, 특히 냉각 소자의 개발에 가능성을 열어 주었다.

열전소재는 주로 전기전도도가 높고 열전도도가 낮은 반도체 재료가 주로 사용되고 있는데, 이는 열전

a. Corresponding author: jskim@kist.re.kr

냉각 및 열전발전의 효율이 재료의 무차원 성능지수 (dimensionless figure of merit), ZT에 크게 의존하기 때문이다.

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot T}{\rho \cdot \kappa} \quad (1)$$

여기서 α 는 제벡계수, ρ 는 전기비저항, κ 는 열전도도 및 T 는 온도(K)이다 [4].

열전소자를 이용한 에너지 변환 장치는 신뢰성과 내구성이 매우 높고, 구동부가 없어 소음이 발생하지 않으며, 소형화 및 국부 가열과 냉각이 가능하면서 CFCs 또는 HCFCs와 같은 냉매를 사용하지 않아 환경 친화적이므로 열전재료는 다양한 에너지 변환 요구를 만족시키는 용도로 큰 가능성을 가지고 있다.

PbTe 물질은 narrow band gap semiconductor로써 고온에서 높은 제벡계수를 가지고 있기 때문에 이를 이용한 펠티어 소자의 개발이 활발히 진행 되고 있다 [5]. 또한 Bi₂Te₃의 경우, 상온에서 우수한 열전특성을 가지는 것으로 보고되었는데, 최근 이를 이용한 열전소재에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다 [6,7].

그러나 열전 현상에서 가장 큰 문제점은 열전성능 지수를 구성하는 제벡계수와 전기 전도도 및 열전도도가 상호 종속적이므로 독립적으로 제어될 수 없는 물질 상수라는 것이다. 이러한 문제점 개선의 일환으로 최근에는 열전소재의 구조변형 즉, 초격자, 나노구조 등을 통하여 열전성능 지수를 높이고자 하는 노력이 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 기존의 top down 방식의 나노구조 열전소재와는 달리 이종물질의 상 분리를 이용하여 자연나노구조의 열전소재를 제조하고자 하였다. 이를 위해 상온에서 최대의 열전성능을 보이는 Bi-Te계 물질과 중온영역에서 높은 열전성능을 보이는 PbTe를 일정비율로 합성하고 급냉법을 통하여 자연나노구조의 열전소재를 제조하였다. 이를 통하여 제조된 자연나노구조 열전소재의 구조적특성 및 열전성능을 분석하여 Bi₂Te₃와 PbTe 혼합비에 따른 특성 변화를 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 PbTe-Bi₂Te₃계 화합물시료를 제조하기 위하여 성분원소 Pb, Bi 그리고 Te(순도 99.999%

Table 1. Chemical formulas of samples and mixture ratio.

구분	원소별 혼합비	혼합비 (Bi ₂ Te ₃ :PbTe)	Bi ₂ Te ₃ 함유량(at.%)
시편1	PbBi ₂ Te ₄	1:1	50
시편2	Pb ₂ Bi ₆ Te ₁₁	3:2	60
시편3	Pb ₃ Bi ₁₄ Te ₂₄	7:3	70
시편4	PbBi ₆ Te ₁₀	3:1	75
시편5	PbBi ₁₀ Te ₁₆	5:1	83
시편6	PbBi ₂₀ Te ₃₁	10:1	91

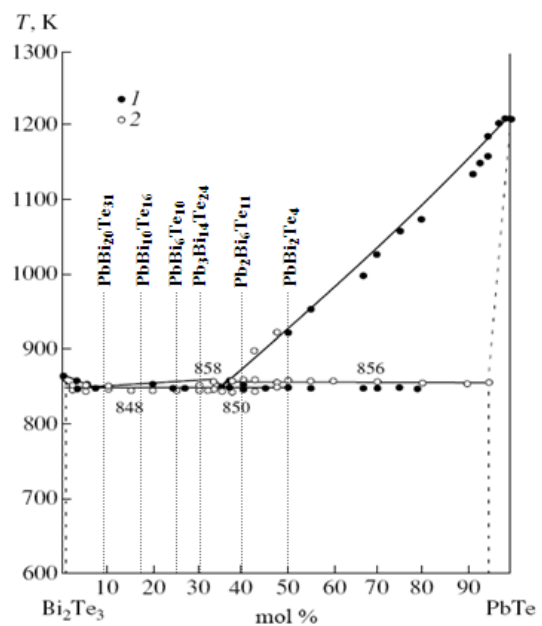


Fig. 1. The phase diagram of Bi₂Te₃-PbTe systems from reference [8] and [9].

이상)를 내경이 10 mm, 두께가 1.5 mm인 석영관에 장입하여 10⁻⁴ Torr 진공상태에서 밀폐하였다. 각 화합물들의 혼합비를 표 1에 표시하였다.

시편들은 그림 1의 상태도에서 보이는 바와 같이 Bi₂Te₃:PbTe=1:1(시편1), 3:2(시편2), 7:3(시편3), 3:1(시편4), 5:1(시편5), 10:1(시편6)이 총량이 30 g이 되도록 각각 칭량되었다.

시료를 용해시키기 위하여 수직 용해로를 이용하여 700℃에서 24시간동안 열처리하였고, 용해된 화합물은 물에서 급냉 시킨 후 실험목적에 맞추어 절단되었다. 절단 된 시편은 다이아몬드 슬러리(1 μm)로 최종

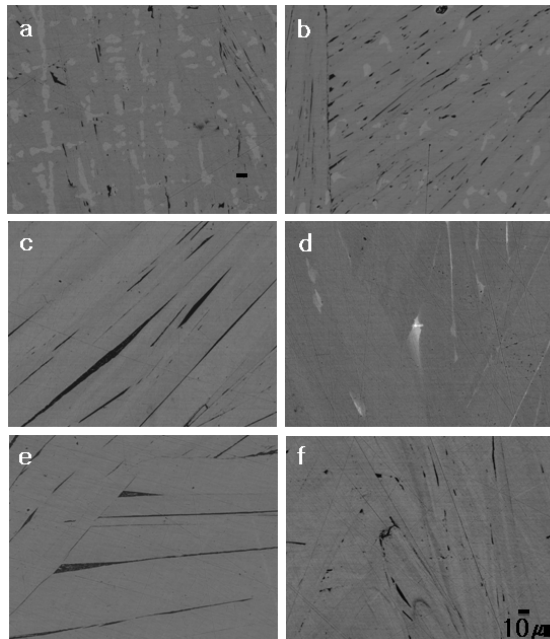


Fig. 2. Microstructures of Bi_2Te_3 -PbTe alloys. The mixture ratio of samples : (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 7:3, (d) 3:1, (e) 5:1, (f) 10:1

연마되었다. 미세조직은 조성에 대한 명암이 뚜렷하게 측정 가능한 backscattered electron(BSE) detector가 장착된 electron probe microanalyzer (EPMA, Japan, JEOL Co., JXA-8500F)을 사용하여 관측되었다. 구동 전압은 20 kV로 하였다. 시편의 미세구조 구성상에 대한 화학적 조성을 파악하기 위해 EPMA에 장착된 wavelength dispersive X-ray spectrometer(WDS)와 XRD(Netherlands, PAN-alytical Co, X/Pert PRO)를 이용하였고, 제백계수와 전기 비저항을 순차적으로 측정 가능한 열전측정장치(Japan, ULVAC Co, ZEM-2M)를 이용하여 열전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 상구성

그림 2는 급속냉각으로 인해 얻어진 각 조성들의 미세구조 이미지를 보여준다. 시편1과 시편2에서는 회색의 모조상 위에 밝은 회색 부분의 2차상이 분포하고 있고, 시편3과 4의 경우 회색상과 짙은 회색상이 층상

Table 2. Composition of each phase by using electron-probe macroanalysis with a wavelength-dispersive X-ray spectrometer.

구분	혼합비		Te(at.%)	Pb(at.%)	Bi(at.%)
	(Bi_2Te_3 : PbTe)	상			
시편1	1:1	밝은 회색	49.95	41.54	8.51
		회색	56.43	12.42	31.15
시편2	3:2	밝은 회색	50.75	37.05	12.20
		회색	56.23	12.44	31.33
시편3	7:3	회색	56.40	11.68	31.92
		짙은 회색	57.93	5.67	36.4
시편4	3:1	회색	56.64	10.38	32.98
		짙은 회색	58.12	5.16	36.72
시편5	5:1	회색	58.58	3.77	37.65
시편6	10:1	회색	59.25	1.81	38.94

구조를 이루고 있다. 시편5와 6의 경우 Bi_2Te_3 의 첨가량이 PbTe에 비해 상대적으로 높은 화합물로서 층상 구조를 갖고 있다.

상기의 이미지로 볼 때 Bi_2Te_3 -PbTe 혼합물은 용융 시 상호간의 용해도가 적어 섞이지 않고 독립적인 상을 형성 하여 상이 분리되었음을 알 수 있다. Bi_2Te_3 -PbTe 상태도에서 상온에서 안정한 상은 Bi_2Te_3 와 PbTe 상이며 2:3의 조성에서 준안정상이 존재하고 있음이 보고되고 있다 [10]. 특히 Bi_2Te_3 는 PbTe에 대해 약 10 at.% 정도의 용해도를 가지고 있다.

상기 이미지의 각 상에 대한 조성을 알아보기 위해 EPMA를 이용하여 정량 분석한 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2의 데이터는 총 5회 측정하여 얻은 결과의 평균값이다. 시편1과 2의 밝은 회색 부분은 분석 결과 PbTe 상으로 여겨진다. 여기서 다소간의 Bi 원소가 검출된 것은 분석 시 전자빔의 크기가 밝은 회색 부분보다 크거나 두께 방향으로 여타의 상이 존재하기 때문으로 여겨진다. Bi의 첨가량이 많아질수록 PbTe상을 관찰할 수 없었으며, 시편3과 4에서는 회색과 짙은 회색 두 가지 상이 층상구조로 이루어져 있다. 시편3과 4에서 나타나는 회색상은 각각 Pb(11.68, 10.38%), Bi(31.92, 32.98%), Te(56.40, 56.64%)인 삼원계 상으로 나타났고 짙은 회색상은 Pb가 미량(약 5.67, 5.16%)

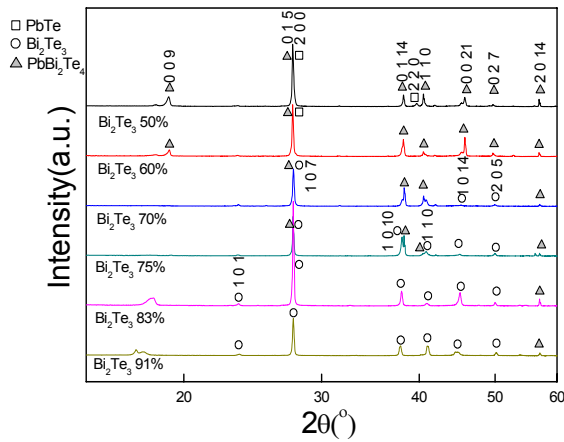


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of PbBi₂Te₄.

포함된 Bi₂Te₃ 상으로 이는 Bi₂Te₃가 PbTe에 대해서 10%이내의 용해도를 가지고 있기 때문으로 여겨진다.

시편5와 6의 정량 분석 결과 Bi₂Te₃의 함유량이 많은 것으로 각 상은 화합물의 몰비를 그대로 나타내며 층상구조를 이루고 있다. 이상에서 볼 때 이미지에서 진한 회색은 PbTe가 용해된 Bi₂Te₃ 상으로 판단되며 회색상은 PbTe-Bi₂Te₃가 같이 존재하는 준안정상으로 판단된다.

그림 3은 각 시편의 X선 회절패턴을 보여준다. 삼각형(▲)으로 표시한 피크의 위치는 Chami, R에 의해 보고된 rhombohedral 구조의 PbBi₂Te₄화합물(No. 38-1232)의 결과와 잘 일치하고 있다. 사각형(□)으로 표기한 두 번째 상에 대한 피크는 PbTe로 확인되었다(No. 78-1904). 시편 3에서부터 나타나기 시작하는 동그라미(○)로 표기한 세 번째 상에 대한 피크는 rhombohedral 구조의 Bi₂Te₃로 확인되었다(No. 82-0358). XRD 분석을 통하여 PbTe-Bi₂Te₃가 같이 존재하는 준안정상은 PbBi₂Te₄이며, 시편3 ~ 6에서 나타나는 짙은 회색상은 Bi₂Te₃상으로 추측할 수 있다. 실제로 Pb는 Bi와 이웃 원자로 원자의 질량과 반지름이 상당히 유사하여, 시편5와 6에 함유되어 있는 미량이 Pb는 구조의 변화를 일으키기 힘들며 Bi₂Te₃의 구조와 매우 흡사함을 확인 할 수 있었다.

3.2 전기적 특성

그림 4는 PbTe-Bi₂Te₃ 열전소재의 제벡계수의 온도 의존성을 나타낸 결과이다. 시편6(Bi₂Te₃함유량 91%)

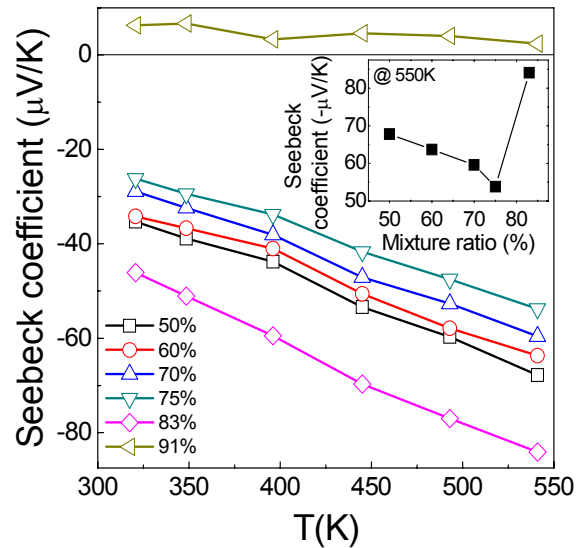


Fig. 4. The temperature dependences of Seebeck coefficient for water quenched Bi₂Te₃-PbTe alloys. Inset figure shows Seebeck coefficient depends on mixture ratio of Bi₂Te₃.

을 제외한 모든 시편의 제벡계수는 (-)부호로 나타났으며, 이는 n-type 반도체임을 보여주는 결과이다. 재료내의 구조 변화나 조성의 변화는 제벡 특성의 절대치의 변화를 결정한다고 할 수 있다. 온도에 대한 특성은 측정온도가 증가함에 따라 제벡계수가 증가하는 경향을 보였으며 각 시료에 대하여 온도에 따른 제벡계수의 변화 경향은 거의 동일한 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 소재 내의 상의 분리에 의한 구조적인 변화라기보다는 구성하는 원소의 함량에 따른 제벡계수의 변화를 보여준다고 할 수 있다. Bi₂Te₃의 함유량의 변화에 따른 제벡 값의 변화를 삽입 그림에 나타내었다. 함유량의 증가에 따라 제벡계수가 감소하다가 5:1비율(Bi₂Te₃함유량 83%)에서 급격히 증가하는 것으로 나타났다. p-type 반도체의 특성을 보인 10:1 (Bi₂Te₃함유량 91%) 시료의 경우, 온도에 따라 거의 일정한 값을 나타내었다.

그림 5는 PbTe-Bi₂Te₃ 혼합비 별 전기비저항의 온도 의존성을 나타낸다. Bi₂Te₃ 함유량 50%, 60% 및 93% 시료의 경우 온도에 따라 비저항이 증가하는 특성을 보여주고 있으며, 나머지 시료에서는 특정 온도 이후로 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특징은 온도의 증가로 인한 포논 산란증가, 이동도 감소에

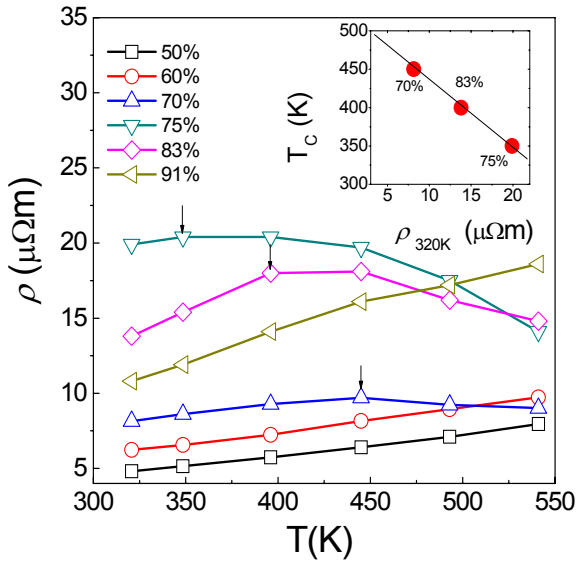


Fig. 5. The temperature dependences of electrical resistivity for water quenched $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ alloys. Inset figure shows critical temperature of resistivity depends on $\rho_{320\text{K}}$.

따른 전기 전도도의 감소 효과를 극복할 정도로 열에 의한 운반자의 생성이 활발히 일어났음을 이야기하고 있으며 이것은 narrow band gap 물질에서 더욱더 잘 나타난다. 특히, Bi_2Te_3 의 함유량의 증가에 따라 초기 비저항($\rho_{320\text{K}}$)이 증가하는 경향이 나타나는데 이것은 4족 원소인 Pb 대신 5족 원소인 Bi의 양이 증가하는 면에서 볼 때 캐리어 농도가 증가하여 비저항이 감소해야 하는 것과는 반대되는 현상이다. 그러므로 함유량의 변화만으로 비저항을 분석할 수 없으며, 구조적 변수를 가지고 있는 이동도의 변화로 해석해야 한다. 즉, Bi_2Te_3 의 증가에 의한 캐리어 농도의 증가에도 불구하고 낮은 이동도로 인해 초기 비저항이 큰 현상이 나타난다고 볼 수 있다. 또한, 온도에 따른 비저항의 감소 현상은 포논 산란의 증가에도 불구하고 캐리어 농도의 증가에 따른 현상으로 볼 수 있다.

이러한 임계온도(T_c : critical temperature)는 저항이 클수록 낮은 온도에서 나타나며 선형적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이에 대한 결과는 그림 5의 삽입그림에 나타내었다. 이를 통해 이동도에 의한 비저항의 변화를 물리적으로 예상 할 수 있는데, 온도 증가에 따른 지수 함수적인 캐리어 농도의 증가에 비해 이동도의 변화는 선형 또는 포화현상을 가지기

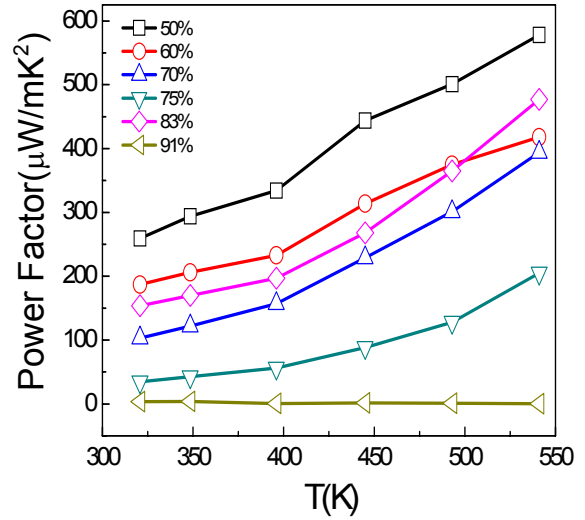


Fig. 6. The temperature dependences of power factor for water quenched $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ alloys.

때문이며, 그러므로 이동도가 낮은 상태에서의 캐리어 농도 증가는 높은 이동도에 의한 비저항의 변화를 물리적으로 예상 할 수 있는데, 온도 증가에 따른 지수 함수적인 캐리어 농도의 증가에 비해 이동도의 변화는 선형 또는 포화상태보다 상대적으로 민감하게 비저항 값을 변화시킨다. 이로 인해 낮은 온도에서 비저항의 감소 현상으로 나타나는 것이다.

그림 6은 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ 화합물의 혼합비에 따른 제백 계수와 전기비저항 측정결과를 이용하여 구한 출력인자의 온도의존성을 나타낸다. 출력인자의 온도의존성 그래프에서 Bi_2Te_3 함유량이 50%인 화합물에서 가장 높은 값(270-600 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$)을 나타내었고, 혼합비의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

특히, Bi_2Te_3 함유량이 83%인 시편은 비저항이 비교적 높았던 반면 제백계수가 높아 70% 함유량의 시료보다 높은 값을 보였다. 또한 p-type으로 관찰된 Bi_2Te_3 함유량이 91%인 시편은 온도 의존도가 상대적으로 적게 나타났다.

4. 결론

본 연구는 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ 의 혼합비에 따른 미세구조의 변화와 열전 특성에 대해 조사하였다. Bi_2Te_3 의 함

유량이 많아질수록 시편의 미세구조는 dendrite 구조에서 층상구조로 변화하였고, 시편 1의 경우 XRD 분석을 통해 PbBi_2Te_4 의 모조상 위에 PbTe 가 분포하고 있음을 확인 할 수 있었다. 제백계수와 전기 비저항을 측정된 결과, Bi_2Te_3 함유량이 91%인 시편6(p-type)을 제외한 모든 화합물은 n-type 반도체이고, 제백계수는 Bi_2Te_3 함유량이 83%인 시편에서 $-46.1 \sim -84.1 \mu\text{V}/\text{K}$ 로 가장 높게 나타났다. 비저항은 Bi_2Te_3 함유량이 50%인 시편1에서 $4.81 \sim 7.95 \mu\Omega\text{m}$ 로 가장 낮게 측정되었다. 제백계수와 비저항의 측정값을 계산하여 나타낸 출력인자는 Bi_2Te_3 함유량이 50%인 시편에서 가장 높은 값($250 \sim 578 \mu\text{W}/\text{mK}^2$)으로 나타났고, 혼합비의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 신기술융합형 성장동력연구사업(2009-0082026)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] T. J. Seebeck, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Akademie der Wissenschaften zu* (Berlin, 1822) p. 265.
- [2] R. R. Heikes and R. W. Ure, Jr., *Thermoelectricity: Science and Engineering* (Interscience Pub., London 1961).
- [3] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch Ltd., London, 1957).
- [4] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- [5] J. C. Caylor, K. Coonley, J. Stuart, T. Colpitts, and R. Venkatasubramanian, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 023105 (2005).
- [6] R. Venkatasubramanian, *Phys. Rev. B* **61**, 3091 (2000).
- [7] J.-H. Kim, D.-Y. Jeong, B.-K. Ju, and J.-S. Kim, *J. Appl. Phys.* **100**, 123501 (2006).
- [8] N. S. Golovanova, V. P. Zlomanov, and O. I. Tananaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **19**, 740 (1983).
- [9] R. Chami, G. Brun, J.-C. Tedenac, and M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 305 (1983).
- [10] T. Hirai, Y. Takeda, and K. Kurata, *J. Less-Common Met.* **13**, 352 (1967).