



산화물 환원공정에 의한 n형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물의 합성과 열전특성

임영수^{1,2} · 박배건^{1,3} · 이길근^{1,*}

¹부경대학교 신소재시스템공학과
²부경대학교 스마트그린기술융합공학과
³일진다이아몬드

Synthesis of N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Compounds through Oxide-Reduction Process and Related Thermoelectric Transport Properties

Young Soo Lim^{1,2}, Bae Gun Park^{1,3}, and Gil-Geun Lee^{1,*}

¹Dept. Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

²Dept. Smart Green Technology Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

³Iljin Diamond, 157 Daegum-ro, Daeso-myeon, Eumseong-gun, Chungcheongbuk-do 27659, Republic of Korea

Abstract: We present a study on the synthesis of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powders through an oxide reduction process and also on the effect of the oxide reduction process on the thermoelectric transport properties of the resulting $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ compounds. Starting materials of Bi_2O_3 , TeO_2 and SeO_2 were mechanical milled for homogeneous mixing, and then oxidized to prepare complex oxide powders. The complex oxide powders were reduced at different reduction temperatures under hydrogen atmosphere, and a single phase of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ could be achieved in the reduced powder, with shorter reduction times as the reduction temperature was increased. The shape of the synthesized powder particles changed from granules to flakes with increasing reduction temperature and longer reduction time. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powders with different shapes were consolidated by spark plasma sintering (SPS). The SPSed $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ compounds exhibited anisotropic n-type thermoelectric transport properties along the vertical and parallel planes with respect to the pressing direction of the SPS. The degree of anisotropy in the thermoelectric properties was quite consistent with the degree of anisotropy in the microstructure, which originated from the anisotropic shapes in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powders depending on the reduction conditions. Detailed thermoelectric transport properties of the n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ compounds were interpreted in terms of anti-site defect formation and their structural anisotropy.

(Received 4 March, 2022; Accepted 29 March, 2022)

Keywords: thermoelectric, Bi_2Te_3 , oxide reduction process, spark plasma sintering

1. 서 론

열전재료는 열에너지와 전기에너지를 고체상태에서 가역적으로 상호변환시키는 열전 에너지 변환소자에 p형과 n형의 쌍으로 사용되는 재료로서, 열전 에너지 변환소자의 에너지 변환효율을 결정한다. 열전재료의 성능은 $ZT = \alpha^2 T / \kappa \rho$ (α : Seebeck 계수, T : 절대온도, κ : 열전도도, ρ : 전기비저항)로 정의되는 성능지수로 나타낸다 [1].

다양한 열전재료 중에서 상온 부근의 온도 영역에서 우수한 성능지수를 나타내는 Bi_2Te_3 를 기반으로 하는 화합물이 가장 먼저 상용화되어 왔으며, Bi_2Te_3 에 Sb_2Te_3 와 Bi_2Se_3 을 합금화시킨 화합물이 각각 p형과 n형으로 주로 사용되고 있다 [2,3]. Bi_2Te_3 계 화합물의 제조방법은 금속의 일방향 응고법이 주로 사용되고 있다 [3-6]. 최근에는 재료조직의 제어를 통한 Bi_2Te_3 계 화합물의 성능지수 향상을 위해, 급속응고법 (rapid solidification), 기계적합금화법 (mechanical alloying) 등 다양한 방법들의 응용이 제시되고 있다 [7-15]. 이러한 방법들은 응고공정과 분말공정을 조합하거나 전통적인 분말공정에 기반을 두고 있어, 상대적으로 재료조직의 제어가 용이한 공정기술이다. 그러나 이

- 임영수 · 이길근: 교수, 박배건: 연구원

*Corresponding Author: Gil-Geun Lee

[Tel: +82-51-629-6381, E-mail: gglee@pknu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

러한 방법들은 일방향 응고법에 비하여 공정이 상대적으로 복잡하여 일방향 응고법의 경제적 이점을 쉽게 극복하지 못하고 있다. 저자들은 분말공정기술에 기반을 둔 Bi_2Te_3 계 화합물의 제조방법으로, 종래의 기술에 비하여 비교 우위의 경제성을 확보하기 위해, 상대적으로 낮은 가격인 산화물을 원료로 이용하는 산화물 환원공정기술을 보고하고 있다 [16-20]. 산화물 환원공정기술에 의한 벌크형태의 Bi_2Te_3 계 화합물은 i) 원료 산화물의 미세 균일 혼합, ii) 복합산화물 형성을 위한 열처리, iii) 환원 열처리, iv) 소결의 4단계를 거쳐 제조된다.

분말공정기술에 기반하여 제조되는 재료의 최종물성은 사용된 분말의 특성 (조성분포, 입자크기, 입자형상 등)에 따라 달라진다. 산화물 환원공정에 의해 분말을 제조하는 경우, 환원 열처리 단계가 분말의 구성 상, 입자크기 등 분말의 최종특성을 결정한다. 따라서 산화물 환원공정에 의해 제조된 Bi_2Te_3 계 화합물의 물성을 이해하고 열전특성을 조정하기 위해서는 환원 열처리 단계에 대한 연구가 필요하다. 저자들은 산화물 환원공정으로 제조된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물의 열전특성에 미치는 환원온도의 영향을 보고하였다 [20]. 본 연구에서는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물 제조를 위한 산화물 환원공정에 있어서, 분말의 합성에 미치는 환원 열처리 온도와 시간의 영향을 검토하고, 산화물 환원공정으로 제조된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물의 상온 열전특성에 미치는 환원시간의 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

Bi_2O_3 (순도 99.9%, Alfa Aesar), TeO_2 (순도 99.9%, Alfa Aesar), SeO_2 (순도 99.9%, Alfa Aesar)의 산화물 분말을 환원 열처리 후에 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 조성이 되도록 계량하여, 유성볼밀 (planetary ball-mill)을 사용하여 기계적으로 균일 미세 혼합하였다. 기계적으로 밀링처리한 산화물 혼합분말을 573 K의 대기 분위기에서 12시간 열처리하였다. 대기 분위기에서 열처리하여 합성한 Bi-Te-Se-O계 복합산화물 분말을 603~663 K의 수소가스 분위기 중에서 소정의 시간 환원 열처리하였다. 환원 열처리하여 합성한 Bi-Te-Se계 화합물 분말을 플라즈마 활성 소결기(spark plasma sintering, SPS)를 사용하여, 573 K에서 10분간 50 MPa의 압력으로 일축 가압 소결하였다. XRD (X-ray diffractometer; X'Pert-MPD system, Philips), FESEM (field emission scanning electron microscope; JSM-6700F, Jeol)을 사용하여 분말과 소결체의 상(phase), 입자크기, 미세조직을 분석하였다. 원소분석기 (O-N analyzer; ON900,

Eltra)를 사용하여 산소농도를 분석하여 환원 열처리 단계에서의 분말의 환원 정도를 알아보았다. 소결체의 상온 Seebeck 계수와 전기비저항을 직렬상 4단자법 (ZEM-3, Ulvac-Riko)을 이용하여 측정하였다. 상온 열전도도는 아르키메데스법, 열분석법 (differential scanning calorimeter; Pyris-1, Perkin-Elmer), 레이저섬광법 (laser flash method; LFA-467, Netzsch Co.)으로 각각 측정된 밀도, 비열, 열확산율을 이용하여 계산하였다. 또한 상온 전하수송특성을 Hall 측정시스템 (Hall measurement system; ResiTest 8300, Toyo Corporation)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 603 K에서 환원 열처리한 분말의 환원시간에 따른 XRD 회절패턴의 변화를 나타낸다. 환원시간 1시간까지는 원료 산화물 혼합분말의 대기 분위기 열처리에 의해 합성된 복합산화물인 $\text{Bi}_{3.2}\text{Te}_{0.8}\text{O}_{6.4}$ 회절피크 (JCPDS #49-1761)만이 관찰되고 있다 [17]. 환원시간 2시간에 Bi_2Te_3 의 XRD 회절패턴 (JCPDS #15-0863)에 잘 부합하는 회절피크가 일부 새롭게 관찰된다. 새롭게 관찰되는 회절피크는 Bi_2Te_3 의 XRD 회절패턴에 비하여 상대적으로 고각으로 이동하여 관찰되고 있으며, 이는 Te 대비 상대적으로 원자크기가 작은 Se과의 합금화에 의한 것으로 판단된

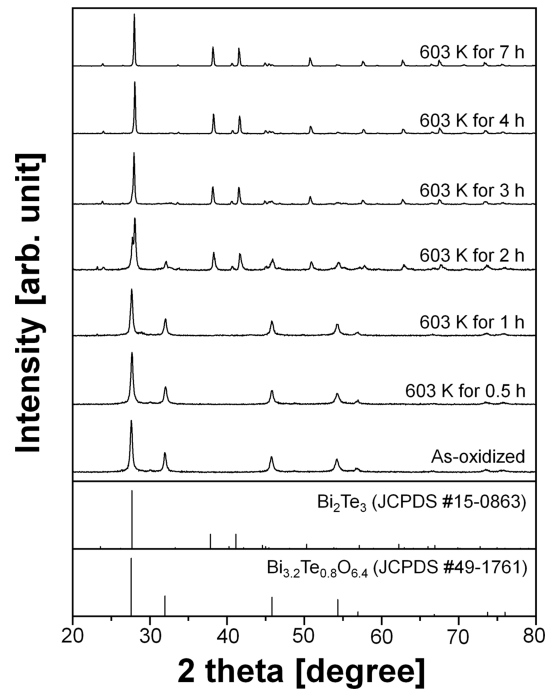


Fig. 1. XRD patterns of mixed oxide powders reduced at 603 K for various reduction annealing times.

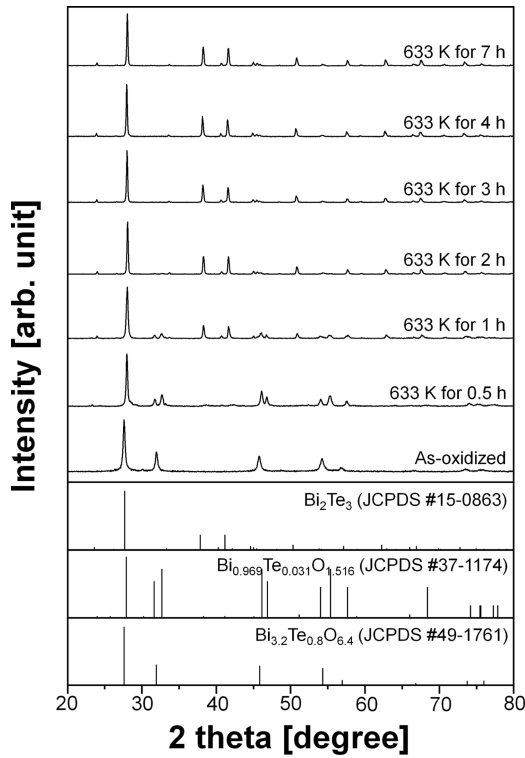


Fig. 2. XRD patterns of mixed oxide powders reduced at 633 K for various reduction annealing times.

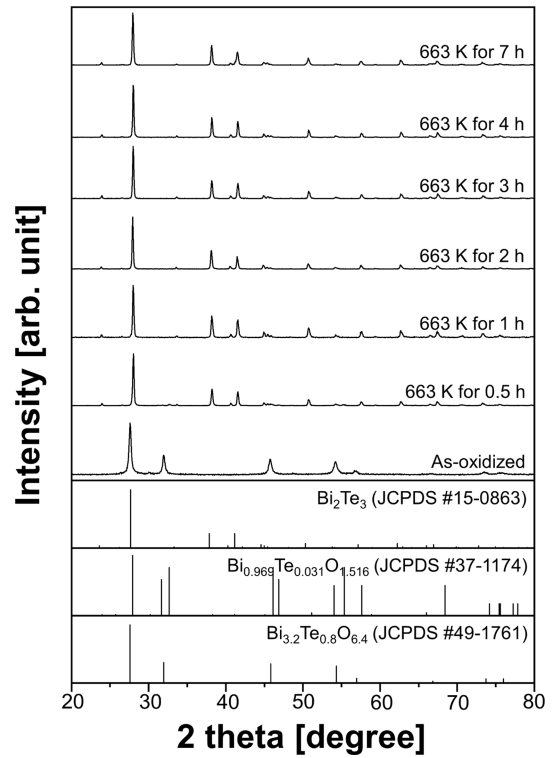


Fig. 3. XRD patterns of mixed oxide powders reduced at 663 K for various reduction annealing times.

다. 따라서 603 K에서는 환원시간 2시간에 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물의 합성이 시작되는 것으로 판단된다. 환원시간의 증가와 함께 복합산화물의 회절피크는 감소하고, 환원시간 3시간 이후에는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 단일상으로 판단되는 회절피크만이 관찰된다.

그림 2는 633 K에서 환원 열처리한 분말의 환원시간에 따른 XRD 회절패턴의 변화를 나타낸다. 603 K에서의 환원 열처리와는 달리 환원시간 0.5시간에 $\text{Bi}_{0.969}\text{Te}_{0.031}\text{O}_{1.516}$ (JCPDS #37-1174) 복합산화물의 XRD 회절패턴과 잘 일치하는 회절피크가 관찰된다. 환원시간 1시간 이후에는 603 K에서의 환원 열처리와 동일하게 Bi_2Te_3 의 XRD 회절패턴 (JCPDS #15-0863)과 잘 일치하고 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물로 판단되는 회절피크가 관찰되어, 환원시간 1시간에 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물의 합성이 시작되는 것으로 판단된다. 환원시간 2시간 이후에는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 단일상으로 판단되는 회절피크만이 관찰된다.

그림 3은 663 K에서 환원 열처리한 분말의 환원시간에 따른 XRD 회절패턴의 변화를 나타낸다. 환원시간 0.5시간에 Bi_2Te_3 의 XRD 회절패턴 (JCPDS #15-0863)과 잘 일치하고 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물로 판단되는 회절피크가 주로 관찰되고, $\text{Bi}_{0.969}\text{Te}_{0.031}\text{O}_{1.516}$ (JCPDS #37-1174) 복합산화

물의 회절피크가 일부 관찰되어, 환원시간 0.5시간에 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물의 합성이 거의 완료되는 것으로 판단된다. 환원시간 1시간 이후에는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 단일상으로 판단되는 회절피크만이 관찰된다.

환원 후 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성상 (phase)이 되도록 Bi_2O_3 , TeO_2 , SeO_2 분말을 혼합하여 대기 분위기에서 열처리하여 제조된 $\text{Bi}_{3.2}\text{Te}_{0.8}\text{O}_{6.4}$ 복합산화물 분말은, 환원온도 603 K, 633 K, 663 K에서 각각 환원시간 3시간, 2시간, 1시간에 목적상으로 환원이 완료되어, 환원온도의 증가와 함께 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 단일상 합성에 필요한 시간이 감소하였다. 또한 $\text{Bi}_{3.2}\text{Te}_{0.8}\text{O}_{6.4}$ 복합산화물 분말은 환원온도 603 K에서는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 상으로 바로 환원되었으나, 환원온도 633 K 이상에서는 $\text{Bi}_{0.969}\text{Te}_{0.031}\text{O}_{1.516}$ 상을 거친 후 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 상으로 환원되는 것으로 판단된다.

XRD에서 단일상으로 분석된 Bi-Te-Se계 합성분말의 환원 정도를 알아보기 위하여 산소농도를 분석하였다. 그 값은 603 K의 3시간, 7시간 열처리조건에서는 각각 1.87%, 0.36%였으며, 633 K의 2시간, 7시간 열처리조건에서는 각각 0.89%, 0.21%였으며, 663 K의 1시간, 7시간 열처리조건에서는 각각 0.48%, 0.20%였다. 따라서 XRD 결과에서는 단일상으로 합성이 완료되었으나, 합성된 분말에는 아

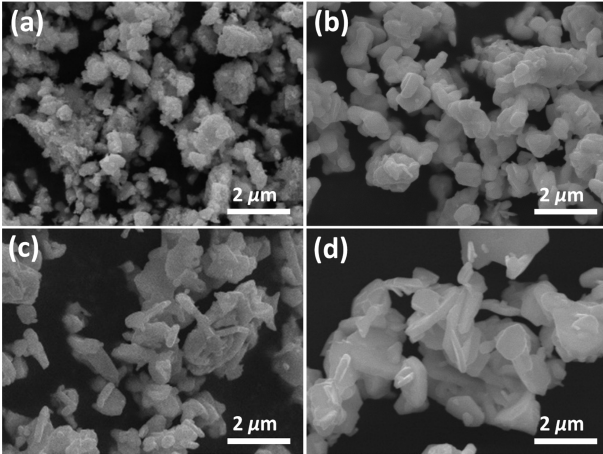


Fig. 4. FESEM micrographs of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powders prepared by reduction annealing at 603 K for (a) 3 h and (b) 7 h and at 663 K for (c) 1 h and (d) 7 h.

직 미량의 산소가 존재하며, 환원 열처리의 온도와 시간이 증가함에 따라 산소농도는 약 0.2%로 수렴함을 알 수 있다. 한편 663 K에서는 단일상 형성 후 환원시간에 따른 산소농도의 변화 폭이 다른 온도에 비하여 상대적으로 작아서 충분한 환원에 도달한 것으로 보여진다.

그림 4는 603 K에서 각각 3시간, 7시간 환원 열처리한 분말과 663 K에서 각각 1시간, 7시간 환원 열처리한 분말의 FESEM 사진을 나타낸다. 603 K에서는 환원시간에 무관하게 약 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 크기를 가지는 불규칙한 모양의 입자들이 응집된 형태로 관찰되고, 입자의 크기는 환원시간의 증가와 함께 증가한다. 663 K에서는 환원 1시간에는 불규칙한 모양의 입자들 사이에 일부 판상의 입자들이 관찰되고 환원 7시간에는 대부분의 입자들이 판상의 형상을 가지며, 입자의 크기는 환원시간의 증가와 함께 증가한다. 이와 같이 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물 분말의 입자는 환원 열처리의 온도와 시간이 증가하면 입자의 크기가 증가함과 동시에 입자의 형상이 판상으로 변화하는 것을 알 수 있다.

Bi_2Te_3 는 R3m의 결정구조서, c 축 방향으로 Bi 원자층과 Te 원자층이 -Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)- 순서로 반복되어 적층된 구조를 가지며, 원자들은 상호 공유결합으로 결합되어 있으나, -Te(1)-Te(1)- 층 사이의 원자들은 상호 반데르발스결합 (van der Waals bond)으로 결합되어 있다 [2,3]. 반데르발스결합과 공유결합이 공존하는 경우 결정의 성장속도는 일반적으로 결합에너지가 큰 공유결합 방향이 빠르므로, Bi_2Te_3 결정의 성장은 공유결합 만으로 이루어진 a , b 축 방향이 반데르발스결합이 존재하는 c 축 방향 보다 빠르다 [21-23]. 따라서 환원 열처리의 온도와 시간

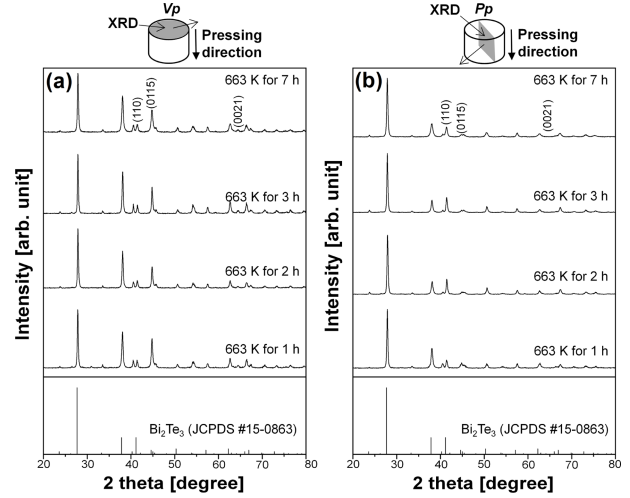


Fig. 5. XRD patterns of the SPSed $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ compounds taken at (a) vertical plane and (b) parallel plane to the pressing direction of SPS.

의 증가에 따른 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물 분말 입자의 입자형상의 판상화는 이러한 결정성장의 이방성에 기인한다.

본 연구에서는 산화물 환원공정을 이용하여 합성한 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물 분말의 열전특성에 미치는 환원시간의 영향을 알아보기 위하여, 충분한 환원에 도달하였다고 판단되는 663 K에서 합성된 분말에 대해 SPS 소결을 수행하여 소결체를 제조하였다. 그림 5는 663 K에서 각각 1시간, 2시간, 3시간, 7시간 환원 열처리하여 합성한 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 분말의 소결체에서 소결 가압방향에 수직면 (vertical plane, Vp)과 평행면 (parallel plane, Pp)에서 각각 XRD 분석한 결과를 나타낸다. 모든 회절패턴은 합성된 분말에서와 같이 2차 상에 해당하는 회절패턴은 관찰되지 않고 Bi_2Te_3 의 회절패턴과 잘 일치한다. 그러나 각각의 회절피크의 상대강도는 분말의 환원 열처리 시간과 XRD의 측정면에 따라 다르게 관찰된다. 이러한 회절피크의 상대강도의 차이는 소결체를 구성하는 결정립들이 무질서하게 배향되지 않으며, 그 배향 또한 환원 열처리 시간에 따라 달라짐을 의미한다.

소결체 내부에 존재하는 결정립 배향의 이방성을 확인하기 위하여, Bi_2Te_3 결정의 c 축에 수직인 (00l) 면의 회절피크의 상대강도 (relative intensity, $F_{(00l)}$)와 c 축에 평행인 ($hk0$) 면의 회절피크의 상대강도($F_{(hk0)}$)를 비교하였다. 이를 위해 XRD 회절패턴으로부터 (00l) 면으로는 (0015) 면과 (0021) 면을, ($hk0$) 면으로는 (110) 면을 선정하여, 각각의 면의 회절피크의 상대강도를 다음 식 (1), (2)를 이용하여 계산하였다.

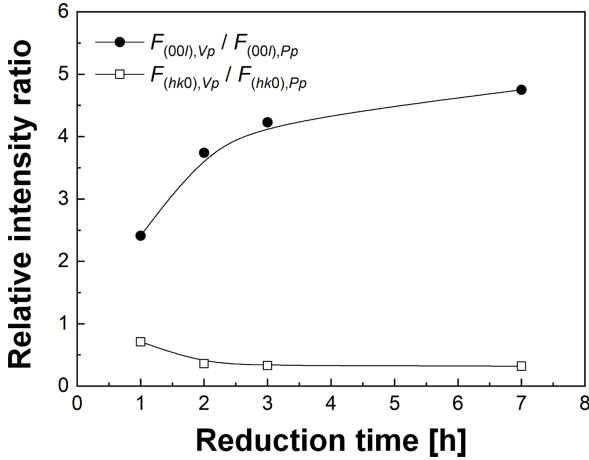


Fig. 6. Relative intensity ratios of (a) $F_{(00l),Vp}/F_{(00l),Pp}$ and (b) $F_{(hk0),Vp}/F_{(hk0),Pp}$ as a function of reduction annealing time.

$$F_{(00l)} = \frac{I_{(0015)} + I_{(0021)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (1)$$

$$F_{(hk0)} = \frac{I_{(110)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (2)$$

여기서 $I_{(0015)}$, $I_{(0021)}$, $I_{(110)}$ 은 각각 (0015) 면, (0021) 면, (110) 면의 회절피크 강도이며, $I_{(hkl)}$ 은 모든 면의 회절피크 강도이다. 그림 6은 Vp 에서 측정된 $F_{(00l)}$ 값 ($F_{(00l),Vp}$)과 Pp 에서 측정된 $F_{(00l)}$ 값 ($F_{(00l),Pp}$)의 비 ($F_{(00l),Vp}/F_{(00l),Pp}$)와 Vp 에서 측정된 $F_{(hk0)}$ 값 ($F_{(hk0),Vp}$)과 Pp 에서 측정된 $F_{(hk0)}$ 값 ($F_{(hk0),Pp}$)의 비($F_{(hk0),Vp}/F_{(hk0),Pp}$)의 환원시간에 따른 변화를 나타낸다. 회절피크의 상대강도비 (relative intensity ratio, $F_{(00l),Vp}/F_{(00l),Pp}$ 와 $F_{(hk0),Vp}/F_{(hk0),Pp}$)의 값이 1보다 크면 해당 면의 배향이 Pp 보다는 Vp 에 우선한다는 것을 나타낸다.

환원시간에 무관하게 (00l) 면의 상대강도비 ($F_{(00l),Vp}/F_{(00l),Pp}$)는 1보다 큰 값을 가지며, (hk0) 면의 상대강도비 ($F_{(hk0),Vp}/F_{(hk0),Pp}$)는 1보다 작은 값을 가져, 소결체 내부의 Vp 에 Bi_2Te_3 의 (00l) 면이 우선적으로 배향한다는 것을 보여준다. 또한 (00l) 면의 상대강도비 ($F_{(00l),Vp}/F_{(00l),Pp}$)는 환원시간이 증가함에 따라 증가하고, (hk0) 면의 상대강도비 ($F_{(hk0),Vp}/F_{(hk0),Pp}$)는 환원시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 환원시간이 증가함에 따라 소결체 내부에 소결 가압 방향의 수직면에 (00l) 면의 배향성이 증가함을 나타내며, 이는 그림 4의 환원 열처리의 온도와 시간이 증가함에 따라 합성된 분말의 형상이 판상으로 변화하는 경향과 잘 일치한다.

그림 7은 663 K에서 각각 1시간, 7시간 환원 열처리한 분말로 소결된 소결체에서 각각 Vp 와 Pp 에 평행하게 파단

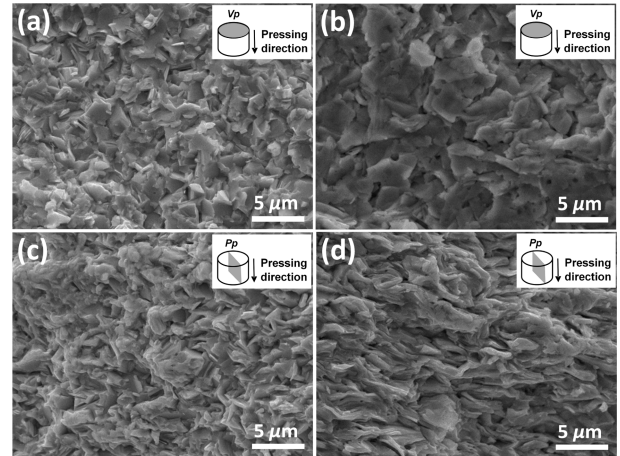


Fig. 7. FESEM micrographs of the fractured surfaces of the SPSeD $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ compounds. (a) and (b) Vp planes of the SPSeD compounds prepared by using reduced powders at 663 K for 1 h and 7 h, respectively. (c) and (d) Pp planes of the SPSeD compounds prepared by using reduced powders at 663 K for 1 h and 7 h, respectively.

시킨 파단면의 FESEM 사진을 나타낸다. 파단면은 모두 취성의 벽개파단의 파면을 보이며, 환원 열처리 1시간 소결체에서는 Pp 에서 층상의 벽개파면이 일부 관찰되나, 파단방향에 따른 파면의 큰 차이점을 발견할 수 없다. 그러나 환원 열처리 7시간 소결체에서는 Vp 에서는 원형 형상의 벽개파면이, Pp 에서는 층상의 벽개파면이 관찰된다. Bi_2Te_3 결정은 c 축 방향으로 약한 원자결합인 반데르발스 결합(van der Waals bond)이 존재하여 c 축과 수직인 면인 (00l) 면에 평행하게 층상의 벽개 파단을 일으키는 것으로 알려져 있다 [21,24]. 따라서 이러한 파단방향에 따른 파면의 차이는 소결체 내부에 결정의 우선 배향이 있음을 나타낸다. 분말합성의 환원시간에 따른 소결체 파단면의 변화는 XRD 회절피크로부터 계산된 상대강도비의 변화(그림 6)와 잘 일치하고 있다.

이와 같이 산화물 환원공정과 SPS 소결로 제조된 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 화합물 소결체는, 소결 가압방향으로는 Bi_2Te_3 결정구조의 c 축이, 소결 가압방향에 수직방향으로는 Bi_2Te_3 결정구조의 a , b 축이 우선 배향되는 이방성을 나타내었다. 이러한 소결체의 결정배향의 이방성은 분말합성의 환원시간이 증가할수록 증가하였다. 합성된 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 분말입자의 형상은 환원시간이 증가할수록 판상으로 변화하였고, 이러한 판상 입자에 있어서 단축방향이 Bi_2Te_3 결정의 c 축 방향으로, 장축방향이 a , b 축 방향으로 판단되었다. 일반적으로 판상 입자는 원주형의 몰드에 장입될 때 판상 입자의 단축방향이 장입방향에 평행하게, 장축방향이 장입방향에 수직하게 충전된다. 이러한 충전체를 일축 가압소결을 하

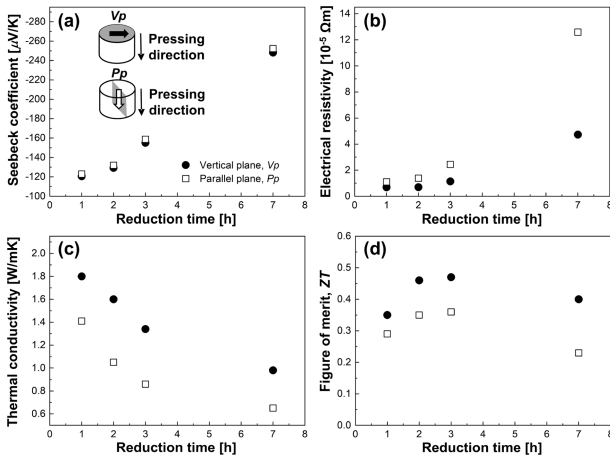


Fig. 8. Thermoelectric transport properties of the SPSed $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ along the V_p and P_p planes at room temperature as a function of reduction annealing time. (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity, (c) thermal conductivity and (d) ZT.

게 되면 판상 입자의 장입방향이 소결의 가압방향이 되어, 소결체 내부는 가압소결의 압력방향과 평행하게 판상입자의 단축이, 압력방향과 수직하게 판상입자의 장축이 배향되는 구조를 가진다. 따라서 본 연구에서 합성한 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물 분말의 SPS 소결체는 소결 가압방향에 평행면에 ($hk0$) 면이, 소결 가압방향에 수직면에 (00 l) 면이 우선 배향되는 결정립 배향의 이방성을 나타내었다. 또한 분말합성의 환원시간이 장시간인 소결체가 환원시간이 단시간인 소결체 보다 상대적으로 높은 결정립 배향의 이방성을 나타낸 것은, 합성한 분말의 입자형상의 판상화가 환원시간의 증가와 함께 증가하기 때문이다.

그림 8은 663 K에서 합성한 분말로 SPS 소결하여 제조한 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 화합물 소결체에서 소결 가압방향에 대해 수직면 (V_p)와 수평면 (P_p)을 따라 측정된 상온 열전 특성의 환원시간에 따른 변화를 나타낸다. 그림 8(a)에서 Seebeck 계수는 모든 환원시간에서 음의 값을 가져 n형 거동을 나타내며, 측정방향에 따라서는 큰 차이를 보이지 않으나, 환원시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 Seebeck 계수는 전하농도에 반비례한다 [25]. 따라서 환원시간에 따른 Seebeck 계수의 변화는 장시간 환원하여 합성된 분말의 소결체일수록 낮은 전하농도를 가짐을 나타낸다. 이러한 전하농도의 변화를 검토하기 위해, 663 K에서 1시간, 2시간, 3시간, 7시간 환원 열처리하여 합성된 분말로 소결한 소결체의 전하농도를 Hall 측정시스템으로 측정하였으며, 그 값은 각각 약 $9.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $6.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $2.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 환원시간의 증가와 함께 감소하였다. 본 연구의 산화물 환원공

정에서는 비교적 높은 온도에서 환원 열처리를 하므로 상대적으로 용점이 낮고 휘발성이 강한 Se이 우선적으로 기화한다. Se의 우선적 기화에 의해 결정내부에 Se 공공 (Se vacancy)이 형성되고, 형성된 Se 공공을 Bi 원자가 차지하는 p형 반자리결함 (antisite defect)이 형성되어, n형의 전하농도를 감소시킨다 [26,27]. 이러한 반자리결함의 농도는 Se의 기화가 활발할수록 증가하게 되므로, 환원 열처리 시간이 증가할수록 Seebeck 계수가 증가하게 된다.

그림 8(b)에서 상온 전기비저항(electrical resistivity, ρ)은 환원시간이 증가함에 따라 모든 측정방향에서 증가하는 경향을 보인다. 이는 전술한 환원시간의 증가에 따른 전하농도의 감소에 기인한다. 한편 전기비저항은 측정방향에 크게 의존하며, 소결 가압방향에 평행면이 수직면에 비해 큰 값을 가지며, 측정방향에 따른 그 값의 차이는 환원시간이 증가함에 따라 증가한다. Bi_2Te_3 결정은 a , b 축 방향인 (00 l) 면 내에서는 원자들이 공유결합을 하고, c 축 방향인 (00 l) 면의 수직으로는 반데르발스결합이 존재한다. 이러한 결정내에 존재하는 원자들 상호간의 원자결합특성의 차이 때문에 (00 l) 면에 평행한 방향이 (00 l) 면에 수직방향에 비하여 상대적으로 낮은 전기비저항과 높은 격자열전도도 (lattice thermal conductivity, κ_{lat})를 나타낸다 [28,29]. 따라서 측정방향에 따른 전기비저항의 차이는 전술한 소결체 내부에 존재하는 결정립 배향의 이방성 결과 (그림 5~7)와 잘 일치한다.

그림 8(c)에서 상온 열전도도는 모든 측정방향에서 환원시간이 증가함에 따라 감소한다. 열전도도는 전자열전도도 (electronic thermal conductivity, κ_e)와 격자열전도도의 합 ($\kappa = \kappa_e + \kappa_{\text{lat}}$)으로 구성되고, 전자열전도도는 Wiedemann-Franz법칙 ($\kappa_e = L\sigma T$, L 은 Lorenz 숫자, T 는 절대온도)에 따라 전기전도도(electric conductivity, $\sigma = 1/\rho$)에 비례하며 전기전도도는 전하농도에 비례한다. 그림 8(a)와 그림 8(b)에서 살펴본 바와 같이 환원시간이 증가함에 따라 n형 전하농도가 감소하였다. 따라서 열전도도의 환원시간 증가에 따른 감소는 이러한 전하농도 변화에 수반되는 전자열전도도의 감소 때문이다. 한편 모든 환원시간에서 소결 가압방향에 평행면이 수직면에 비하여 낮은 열전도도를 나타낸다. 이는 전술한 소결체 내부에 존재하는 결정립 배향의 이방성에 따른 격자열전도도의 차이를 나타낸다. 이러한 격자열전도도의 차이를 검토하기 위해, 측정된 Seebeck 계수로부터 Lorenz 숫자를 계산하여 격자열전도도를 계산하였다 [30]. 663 K에서 1시간, 2시간, 3시간, 7시간 환원하여 소결한 소결체의 Lorenz 숫자는 소결 가압방향에 수직면은 각각 $1.854 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$, $1.828 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$, 1.762×10^{-8}

$W\Omega K^{-2}$, $1.618 \times 10^{-8} W\Omega K^{-2}$ 이었으며, 평행면은 각각 $1.847 \times 10^{-8} W\Omega K^{-2}$, $1.820 \times 10^{-8} W\Omega K^{-2}$, $1.754 \times 10^{-8} W\Omega K^{-2}$, $1.614 \times 10^{-8} W\Omega K^{-2}$ 였다. 이로부터 계산된 663 K에서 1시간, 2시간, 3시간, 7시간 환원하여 소결한 소결체의 격자열전도도는 소결 가압방향에 수직면은 각각 $1.0 Wm^{-1}K^{-1}$, $0.83 Wm^{-1}K^{-1}$, $0.88 Wm^{-1}K^{-1}$, $0.88 Wm^{-1}K^{-1}$ 이었으며, 평행면은 각각 $0.91 Wm^{-1}K^{-1}$, $0.66 Wm^{-1}K^{-1}$, $0.65 Wm^{-1}K^{-1}$, $0.61 Wm^{-1}K^{-1}$ 이었다. 계산된 격자열전도도는 평행면이 수직면보다 작은 값을 나타내었으며, 환원시간이 증가할수록 격자열전도의 차이가 증가하였다. 이는 측정방향에 따른 열전도도의 차이는 전술한 소결체 내부에 존재하는 결정립 배향의 이방성 결과(그림 5~7)와 잘 일치함을 나타낸다.

그림 8(d)는 이상과 같은 열전 수송특성으로부터 구한 소결체의 상온 성능지수를 나타낸다. 상온 성능지수는 모든 환원시간에서 소결 가압방향에 수직면이 평행면보다 높은 값을 나타내었으며, 663 K에서 3시간 환원하여 소결한 소결체에서 약 0.47의 최대 ZT를 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 화합물 제조를 위한 산화물 환원공정에 있어서, 화합물 분말의 합성에 미치는 환원 열처리 온도와 시간의 영향을 검토하고, 제조된 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 화합물의 상온 열전특성에 미치는 환원 열처리 시간의 영향을 검토하였다. 목적으로 하는 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 화합물 분말은 환원온도 603 K, 633 K, 663 K에서 각각 환원시간 3시간, 2시간, 1시간 이상에서 합성되었다. 화합물 합성을 위한 환원 열처리의 온도와 시간이 증가할수록 합성된 분말입자의 형상은 판상으로 변화하였다. 합성된 분말로 SPS 소결한 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 화합물 소결체는 n형의 열전수송특성을 나타내었으며, 분말합성의 환원시간이 증가할수록 Seebeck 계수와 전기비저항은 증가하고 열전도도는 감소하여, 환원시간의 증가와 함께 전하농도가 감소하는 거동을 나타내었다. 소결체는 소결 가압방향에 수직면과 평행면으로 서로 다른 결정배향과 열전특성을 가지는 이방성을 나타내었으며, 이러한 이방성은 환원시간의 증가와 함께 증가하였다. 소결체 열전특성의 이방성은 합성된 분말입자의 판상 형상에 기인하는 결정배향의 이방성과 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 부경대학교 자율창의연구비(2021년)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. F. J. Disalro, *Science* **285**, 703 (1999).
2. H. J. Goldsmid, *Materials* **7**, 2577 (2014).
3. Y. M. Belov, S. M. Maniakin, and I. V. Morgunov, *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano* (eds. D. M. Rowe), p.20-1-20-12, CRC Press, Boca Raton (2006).
4. F. D. Rosi, B. Abeles, and R. V. Jensen, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 191 (1959).
5. A. W. Penn, *Adv. Energy Convers.* **7**, 257 (1968).
6. L. R. Testardi, J. N. Bierly Jr., and F. J. Donahoe, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1209 (1962).
7. A. M. Rao, X. Ji, and T. M. Tritt, *MRS Bull.* **31**, 218 (2006).
8. B. Poudei, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science* **320**, 634 (2008).
9. Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Lett.* **8**, 2580 (2008).
10. Y. Q. Cao, T. J. Zhu, and X. B. Zhao, *J. Alloy. Comp.* **449**, 109 (2008).
11. G. G. Lee, D. Y. Lee, and G. H. Ha, *J. Kor. Powder Metall. Inst.* **15**, 352 (2008).
12. J. Ko, J. Y. Kim, S. M. Choi, Y. S. Lim, W. S. Seo, K. and H. Lee, *J. Mater. Chem. A* **1**, 12791 (2013).
13. S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder, and S. W. Kim, *Science* **348**, 109 (2015).
14. M. Hong, T. C. Chasapis, Z. G. Chen, L. Yang, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder, and J. Zou, *ACS Nano* **10**, 4719 (2016).
15. Y. Pan, and J. F. Li, *NPG Asia Mater.* **8**, e275 (2016).
16. G. G. Lee, S. H. Kim, G. H. Ha, and K. T. Kim, *J. Kor. Powder Metall. Inst.* **17**, 336 (2010).
17. G. G. Lee, B. G. Park, W. Y. Kim, K. T. Kim, and G. H. Ha, *Electron. Mater. Lett.* **6**, 123 (2010).
18. Y. S. Lim, S. M. Wi, and G. G. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 3361 (2017).
19. Y. S. Lim, C. S. Lim, and G. G. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **15**, 49 (2019).
20. Y. S. Lim, B. G. Park, and G. G. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 334 (2020).
21. J. R. Wiese, and L. Muldawer, *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 13 (1960).
22. F. Wu, H. Song, F. Gao, W. Shi, J. Jia, and X. Hu, *J. Electron. Mater.* **42**, 1140 (2013).
23. Q. Zhao, and Y. G. Wang, *J. Alloy. Compd.* **497**, 57 (2010).

24. L. D. Zhao, B. P. Zhang, L. F. Li, H. L. Zhang, and W. S. Liu, *Solid State Sciences* **10**, 651 (2008).
25. T. H. An, Y. S. Lim, M. J. Park, J. Y. Tak, S. Lee, H. K. Cho, J. Y. Cho, C. Park, and W. S. Seo, *APL Mater.* **4**, 104812 (2016).
26. J. Horák, Z. Sary, P. Lošťák, and J. Pancíř, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 1353 (1990).
27. M. W. Oh, J. H. Son, B. S. Kim, S. D. Park, B. K. Min, and H. W. Lee, *J. Appl. Phys.* **115**, 133706 (2014).
28. Y. M. Belov, S. M. Maniakin, and I. V. Morgunov, *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano* (eds. D. M. Rowe), p.234, CRC Press, Boca Raton (2006).
29. R. Srinivasan, N. Gothard, and J. Spowart, *Mater. Lett.* **64**, 1772 (2010).
30. H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, and G. J. Snyder, *APL Mater.* **3**, 041506 (2015).