



산화물환원과 압축성형 공정에 의한 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물의 제조와 열전특성

임영수^{a,b} · 이길근^{a*}

^a부경대학교 신소재시스템공학전공, ^b부경대학교 스마트그린기술융합공학과

Fabrication of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ by Combining Oxide-reduction and Compressive-forming Process and Its Thermoelectric Properties

Young Soo Lim^{a,b} and Gil-Geun Lee^{a*}

^aDepartment of Materials System Engineering, Pukyong National University,
Yongso-ro 45, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea

^bDepartment of Smart Green Technology Engineering, Pukyong National University,
Yongso-ro 45, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea

(Received January 26, 2024, 2024; Revised February 14, 2024; Accepted February 17, 2024)

Abstract We report the effect of plastic deformation on the thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ compounds. N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ powders are synthesized by an oxide-reduction process and consolidated via spark-plasma sintering. To explore the effect of plastic deformation on the thermoelectric properties, the sintered bodies are subjected to uniaxial pressure to induce a controlled amount of compressive strains (-0.2, -0.3, and -0.4). The shaping temperature is set using a thermochemical analyzer, and the plastic deformation effect is assessed without altering the material composition through differential scanning calorimetry. This strategy is crucial because the conventional hot-forging process can often lead to alterations in material composition due to the high volatility of chalcogen elements. With increasing compressive strain, the (001) planes become aligned in the direction perpendicular to the pressure axis. Furthermore, an increase in the carrier concentration is observed upon compressive plastic deformation, *i.e.*, the donor-like effect of the plastic deformation in n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ compounds. Owing to the increased electrical conductivity through the preferred orientation and the donor-like effect, an improved *ZT* is achieved in n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ through the compressive-forming process.

Keywords: Thermoelectric, Oxide reduction process, Bi_2Te_3 , Spark-plasma sintering, Compressive-forming process.

1. Introduction

열전소재는 열과 전기를 고상에서 상호 변환하여 열전 발전과 냉각에 활용할 수 있는 소재로, 열전소재의 성능지수는 $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$ (α : Seebeck계수, ρ : 전기비저항, κ : 열전도도, T : 절대온도)로 정의된다[1]. 열전소재 중에서 Bi_2Te_3 계 열전소재는 n- 및 p-형의 구현이 모두 가능할 뿐만 아니라 다른 열전소재에 비해 비교적 상온에 가까운 온도에

서 가장 우수한 열전성능지수를 나타내어 열전냉각 및 발전에 모두 사용할 수 있는 소재로 가장 많이 상업적으로 활용되어온 소재이다[2-4]. Bi_2Te_3 계 열전소재는 Bi와 칼코겐원소(Te, Se 등)의 단위자층이 5층으로 적층된 구조(quintuple monoatomic layers, QML)를 이루고, 이러한 QML들은 반데르발스 결합(van der Waals bonding)을 하면서 삼방정계(rhombohedral) 구조로 적층되기 때문에 매우 큰 결정학적 이방성을 가진다[5]. 이러한 결정학적 이

- 임영수, 이길근: 교수

*Corresponding Author: Gil-Geun Lee, TEL: +82-51-629-6381, FAX: +82-51-629-6373, E-mail: gglee@pknu.ac.kr

방성에 의해 열전특성에 이방성을 나타내고, 반데르발스 결합층과 평행한 방향이 수직인 방향에 비하여 우수한 열전특성을 나타낸다[5]. 따라서 열전특성이 우수한 방향으로 열전소재를 제작하기 위해 종래에는 일방향응고법을 사용하여 왔으나, 이러한 성장법으로 제조된 소재는 기계적 특성이 낮아서 실제 열전모듈 제조 시 손실이 다량으로 발생할 뿐만 아니라 특성 향상에 한계가 있어 왔다[6-9].

이러한 일방향응고법의 단점을 극복하고 우수한 열전성능을 가지는 소재를 제조하기 위하여 분말공정이 연구되어 왔으며, 분말공정으로 제작된 Bi_2Te_3 계 열전소재 소결체의 배향성을 제어하여 열전성능을 증진하기 위한 다양한 방법(hot forging, mechanical deformation 등)들이 시도되어 왔다[10-13]. 그러나, 기존의 Bi_2Te_3 계 분말제조 방법은 고가의 고순도 원료를 사용하고 있어 Bi_2Te_3 계 화합물의 가장 경제적인 제조방법으로 알려진 일방향응고법을 쉽게 대체하지 못하고 있다. 이에 저자들은 저가의 산화물을 사용하는 산화물 환원공정을 통한 Bi_2Te_3 계 화합물 분말 및 소결체 제작방법을 연구해 왔다[9, 14-18]. 산화물 환원공정은 초기원료로서 산화물을 사용하므로 다른 공정에 비하여 화합물 합성에 경제적인 공정으로, i) 원료 산화물의 미세 균일 혼합, ii) 복합산화물 형성을 위한 열처리, iii) 환원 열처리, iv) 소결의 4단계 주요 공정으로 구성된다.

이와 같이 산화물 환원공정을 통해 제작된 소결체의 열전성능지수를 보다 향상시키기 위해서는 기존의 분말공정과 마찬가지로 결정배향성의 제어가 필요하다. 이를 위하여 본 연구에서는 산화물 환원공정으로 제작한 n-형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 분말의 소결체에 일축가압 성형공정을 추가로 적용하였다. 기존의 가압공정에서는 상대적으로 고온에서 소결체를 압축하여 결정배향성 뿐만 아니라 구성 원소의 휘발에 의해 형성되는 점결함까지 열전성능에 영향을 미치지만[10-13], 본 연구에서는 성형공정의 온도를 제어하여 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 소결체에서 소성변형이 시작되지만 액상의 출현은 억제되어 소결체의 조성이나 상(phase)과 같은 야금학적 특성의 변화 없이 형압축성형이 가능한 공정조건에서 압축성형에 따른 성형체의 열전특성변화를 평가하였다. 이를 통해 산화물 환원공정을 이용하여 제작된 소결체의 열전성능 향상이 조성변화를 수반하지 않는 조건에서도 소성변형에 의한 결정배향성 제어 및 유사 도너효과(donor-like effect)를 통한 전하농도 조절에 의해 가능하다는 사실을 규명하였다.

2. Experimental

환원 열처리 후에 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 조성이 되도록 Bi_2O_3 (Alfa

Aesar #46314), TeO_2 (Alfa Aesar #11821), SeO_2 (Sigma Aldrich #204315) 산화물 분말을 계량하여 유성볼밀(planetary ball mill, ZrO_2 볼과 용기)을 이용하여 400 rpm에서 8시간 동안 기계적으로 균일 미세 혼합하였다. 기계적으로 혼합 밀링처리한 분말을 573 K 온도의 대기 분위기에서 12시간 열처리하여, 구성물질들(Bi, Te, Se, O) 간의 원자 단위에서의 균일 혼합을 유도하였다. 대기 분위기에서 열처리한 분말을 663 K 온도의 수소 분위기에서 4시간 환원 열처리하여, Bi-Te-Se계 화합물을 합성하였다. 환원 열처리한 분말을 플라즈마 활성 소결기(spark plasma sintering, SPS)를 이용하여 623 K 온도에서 50 MPa의 압력으로 10분간 소결하였다. 제조된 소결체를 플라즈마 활성 소결기에 2 MPa의 초기압력으로 장착한 후 623 K 온도에서 50 MPa의 압력으로 15분간 일축으로 형압축성형(die compressive-forming)하여 직경 14×10^{-3} m의 원주형 성형체를 제조하였다. 형압축성형은 소결체의 가압방향의 압축변형율이 각각 -0.2(길이감소: 3×10^{-3} m), -0.3(길이감소: 5×10^{-3} m) -0.4(길이감소: 8×10^{-3} m)가 되도록 하였다. 분말, 소결체, 압축성형체의 상(phase), 미세조직을 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer; X'Pert-MPD system, Philips), 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; JSM-6700F, Jeol)을 이용하여 분석하였다. 소결체의 하중 하에서의 온도에 따른 변형거동과 가열에 따른 상변화 거동을 각각 열기계분석기(thermochemical analyzer; TMA Q400, TA Instruments)와 시차주사열량계(differential scanning calorimeter; Pyris-1DSC, Perkin-Elmer)를 이용하여 분석하였다. 가압방향에 수직방향으로 온도에 따른 소결체와 압축성형체의 Seebeck계수와 전기비저항을 직렬상 4단자법(ZEM-3, Ulvac-Riko)을 이용하여 측정하였으며, 또한 Hall계수측정법(HMS-3000, Ecopia)을 통해 전하농도, 이동도 및 전기비저항을 측정하였다. 또한 가압방향에 수직방향으로 온도에 따른 열확산율을 레이저섬광법(laser flash method; LFA-467, Netzsch Co.)으로 측정하고, 아르키메데스법과 열분석법(differential scanning calorimeter; Pyris-1DSC, Perkin-Elmer)으로 각각 측정된 밀도, 비열을 이용하여 열전도도를 계산하였다.

3. Results and Discussion

그림 1은 초기원료로 사용한 Bi_2O_3 , TeO_2 , SeO_2 산화물 분말과 산화물 혼합분말을 기계적 밀링처리한 분말(as-mechanical milling), 기계적 밀링한 분말을 대기 분위기에서 열처리한 분말(as-heat treatment), 대기 분위기에서 열처리한 분말을 환원 열처리한 분말(as-reduction)의 XRD 회절패턴을 나타낸다. 기계적 밀링처리된 분말에서는 비

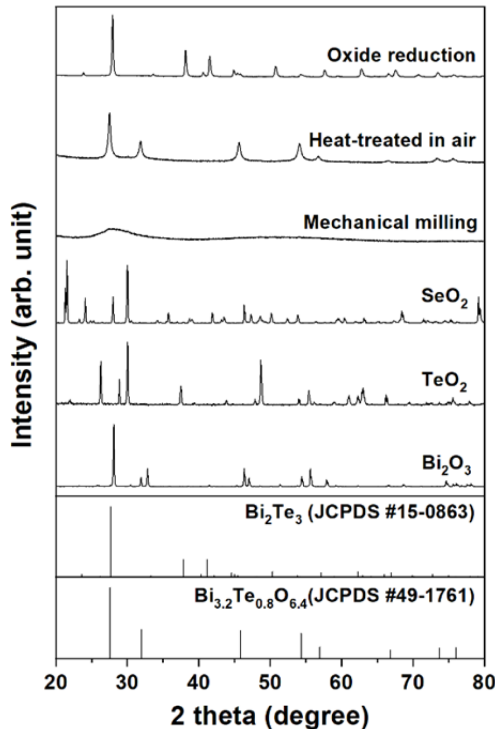


Fig. 1. XRD patterns of the raw powders (Bi_2O_3 , TeO_2 , SeO_2), their amorphous mixture by mechanical milling, crystallized mixtures by heat-treated in air, and $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ powder fabricated by the oxide reduction process.

결정과 비슷한 회절패턴이 관찰된다. 이는 산화물 원료분말들이 기계적밀링 과정 중에 분쇄되어 미세 균일 혼합됨과 동시에 각각의 산화물들이 가지는 결정구조가 비결정으로 변화하였음을 나타낸다. 대기 분위기에서 열처리된 분말에서는 초기 산화물들의 회절피크는 관찰되지 않고 $\text{Bi}_{3.2}\text{Te}_{0.8}\text{O}_{6.4}$ 회절피크(JCPDS #49-1761)만이 관찰되어, 기계적 밀링처리된 분말을 대기 분위기에서 열처리함으로써 초기 구성물질들(Bi, Te, Se, O)이 원자 단위에서 균일 혼합됨을 알 수 있다. 환원 열처리된 분말에서는 산화물의 회절피크는 관찰되지 않고 Bi_2Te_3 의 XRD 회절패턴(JCPDS #15-0863)에 비하여 상대적으로 고각으로 이동한 회절피크만이 관찰된다. 이는 Bi_2Te_3 가 Te에 비하여 상대적으로 원자크기가 작은 Se과의 합금화에 의한 것으로 판단되며, 따라서 환원 열처리된 분말의 XRD 회절패턴은 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 단일상의 회절피크로 판단된다. 이와 같이 초기원료로 산화물 분말을 사용하여 구성 물질들 간의 원자 단위에서의 미세 균일 혼합을 유도한 후에 환원 열처리하는 산화물 환원공정을 이용하여 단일상의 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물을 합성하였다.

압축성형공정으로 초기 설계된 압축성형틀로 성형결합이 없는 건전한 성형체를 제조하기 위해서는 성형하고자 하는 재료의 변형거동이 중요하다. Bi_2Te_3 결정은 Bi와 Te

의 단위자층이 $\text{Te}_{(1)}\text{-Bi-Te}_{(2)}\text{-Bi-Te}_{(1)}$ 의 순으로 c축 방향으로 적층된 삼방정계 결정구조로서, 반복되는 QML층의 내부에서 Bi와 Te은 공유결합(covalent bonding)을 하고 있으며, 적층이 반복되는 QML 사이에는 반데르발스 결합을 하고 있다. 이러한 원자간 결합력이 약한 반데르발스 결합으로 인해 Bi_2Te_3 는 일반적으로 상온에서 취성파괴를 하는 것으로 알려져 있다[19]. 따라서 Bi_2Te_3 를 기반으로 하는 화합물의 압축성형을 위해서는 상온성형보다는 충분한 소성변형이 일어나는 고온에서의 고온성형이 유리할 것으로 판단된다. 한편 본 연구에서 사용한 산화물 환원공정은 액체상태에서 원자들의 충분한 상호확산을 통해 상형성을 유도하는 종래의 용해-응고공정과는 달리, 고체상태에서 원자들의 상호확산과 환원반응을 통해 상형성을 유도하고 있다. 따라서 산화물 환원공정으로 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 분말에는 그림 1의 XRD 회절패턴에서는 관찰되지 않은 제2상이 미량 존재할 가능성이 있다. 또한 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물을 구성하는 원소들은 일반적으로 높은 증기압을 가진 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 소성변형을 위한 고온에서 의도하지 않은 상변화와 조성의 변화가 일어날 수 있다. 따라서 압축성형 공정 중에 이러한 재료 상태의 변화 없이 순수한 소성변형에 의한 압축성형을 유도하기 위해서는 성형온도의 설정이 매우 중요하다.

그림 2는 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체의 압축성형 온도를 설정하기 위해 분석한 소결체의 TMA와 DSC 분석 결과를 나타낸다. TMA 분석은 압축압력 2×10^{-2} MPa에서 실시하였다. TMA 결과 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체의 길이는 압축하중에 의해 약 600 K 부근에서 감소하기 시작하여, 약 625 K 부근에서 급격하게 감소하는 것이 관찰된다. 또한 DSC 결과 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체는 약 693 K에서 부분 용융 등의 상변화에 의한 것으로 판단되는 흡열피크가 관찰된다. 따라서 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체의 상태변화 없이 소성변형에 의해 압축성형을 하기 위해서는 약 600 K ~ 693 K 온도 범위가 필요한 것으로 판단된다. 본 연구에서는 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체의 압축성형 온도로서 623 K를 설정하였다.

그림 3은 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체의 형압축성형에 있어서 설계된 가압방향의 변형율에 따른 성형시간-온도-소결체 길이변화-압력의 상관관계를 나타낸다. 소결체의 길이변화는 선형 가변변위 변환기(linear variable displacement transducer, LVDT)를 이용하여 측정하였다. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체의 길이는 소결체 장착을 위한 예비압력(2 MPa)에 의해 약 600 K 부근에서 감소하기 시작하여, 본성형압력(50 MPa)에 의해 급격히 감소한 후 본성형압력이 유지되는 동안에는 더 이상의 길이 감소는 관찰되지 않는다. 또한 모든 압축변형율에서 초기에 설계된 길이변화에

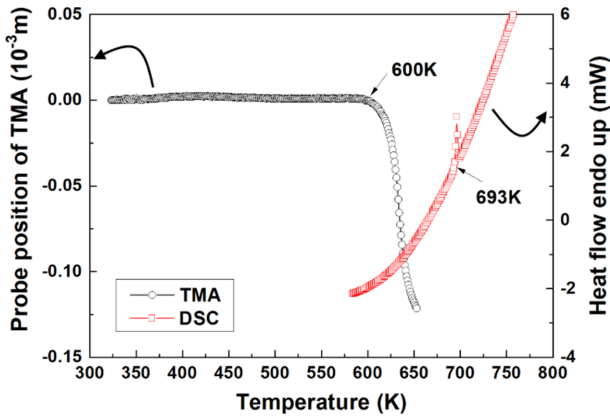


Fig. 2. TMA and DSC results of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ compounds.

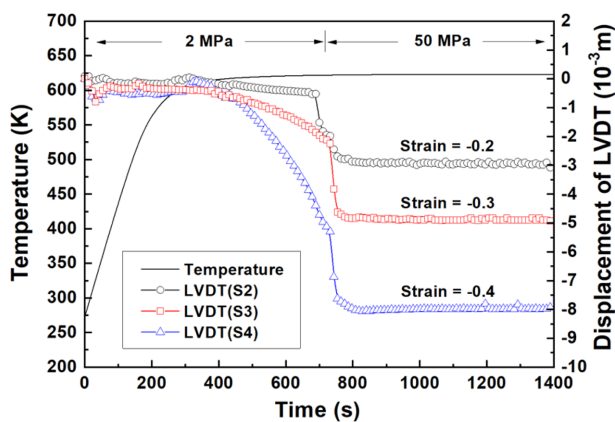


Fig. 3. LVDT results of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ compounds with controlled compressive strain values of -0.2 (S2), -0.3 (S3), and -0.4 (S4).

크게 미달하거나 초과하는 소결체의 길이변화는 관찰되지 않는다. 이는 설계된 형압축 성형공정에 의해 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 소결체가 상태변화 없이 압축성형 되었으며, 압축 성형 중에 발생할 수 있는 균열, 기공 등의 성형결함들이 충분히 제거되었음을 의미한다. 따라서 소결체의 형압축 성형에 따라 압축성형 변형율이 각각 -0.2, -0.3, -0.4로 조절된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 성형체가 성공적으로 제작되었음을 보여준다. 한편 압축성형의 시료장착을 위한 예비압력에 의한 변형의 양은 큰 압축변형율로 설계된 경우가 작은 압축변형율로 설계된 경우보다 큰 경향을 나타내었다. 이는 압축성형을 위해 사용된 소결체 시료의 길이가 큰 압축변형율의 경우가 작은 압축변형율의 경우보다 상대적으로 길게 되어, 일축 압축압력에 대한 역학적 불안정성이 상대적으로 증가한 것에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 4는 압축성형 변형율에 따른 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 성형체의 XRD 패턴으로서, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 성형체에서 성형압력방향에 대해 수직인 면의 결과를 나타낸다. 합성된 분말에서와 같이 모든 회절패턴은 Bi_2Te_3 와 잘 일치하는 경향을 나타낸다. 그러나 각각의 회절피크의 상대강

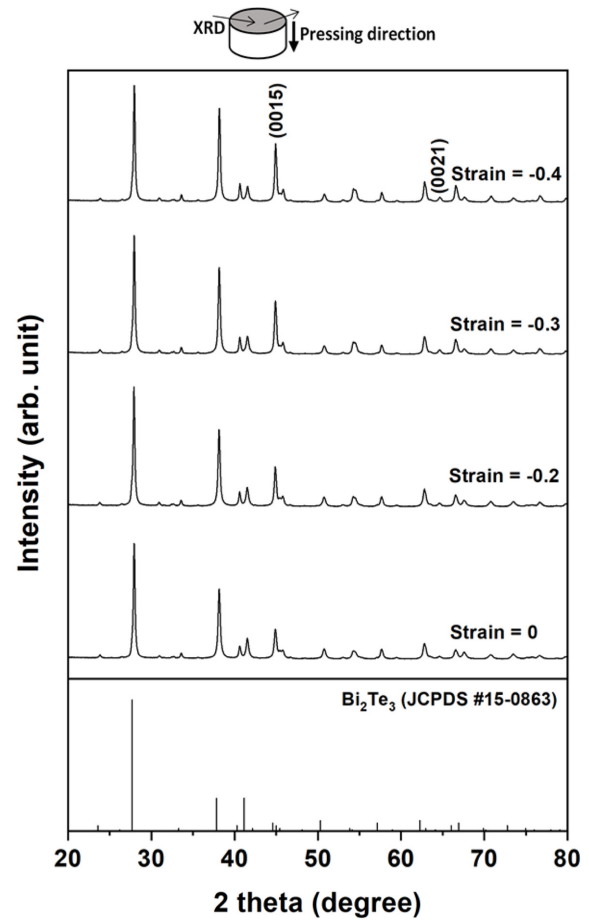


Fig. 4. XRD patterns of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ samples taken at vertical plane to the pressing direction.

도는 압축성형 변형율에 따라 다르게 관찰된다. 이러한 XRD 회절피크의 상대강도의 차이는 압축성형체 내부에 결정배향의 차이가 있음을 나타내며, 이러한 결정배향의 차이는 압축성형체의 열전특성에 영향을 미칠 수 있다. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 성형체에서 결정의 배향성을 확인하기 위하여 그림 4의 XRD 회절패턴으로부터 Bi_2Te_3 결정의 c 축에 수직인 면에 해당하는 면에서의 회절피크의 상대강도를 다음 식 (1)로부터 계산하였다.

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

여기서 $I_{(00l)}$ 은 c 축에 수직인 면인 (00 l) 면에 해당하는 회절피크 강도이며, $I_{(hkl)}$ 은 측정된 모든 면의 회절피크 강도이다. (00 l) 면으로는 (0015)와 (0021) 면을 대상으로 하였다.

그림 5는 압축성형 변형율에 따른 XRD 회절피크의 상대강도의 변화와 함께 압축 변형율이 0인 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 소결체와 변형율이 -0.4인 압축성형체의 파단면의 FESEM 사진을 나타낸다. 파단면은 성형체에서 가압방향에 평행

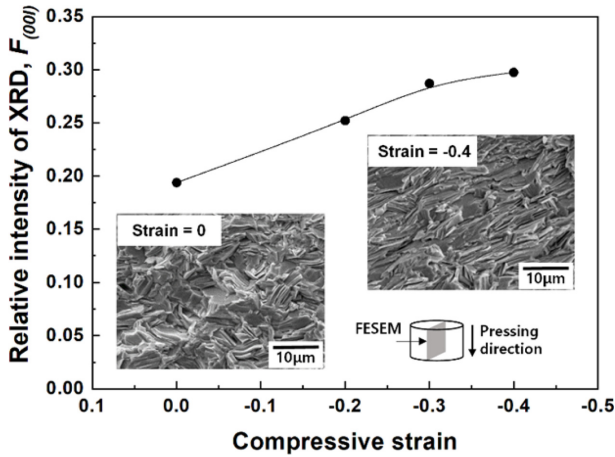


Fig. 5. Relative intensity, $F_{(00l)}$, as a function of compressive strain. SEM images of fractured surfaces of the samples (strain = 0 and -0.4) are shown in insets.

한 면이다. (00 l) 면의 XRD 회절피크의 상대강도는 변형율이 증가함에 따라 증가한다. 이는 압축성형의 변형율이 증가함에 따라 성형체에서 가압방향에 수직하게 (00 l) 면이 우선적으로 배향한다는 것을 의미한다. 과단면의 경우에는 모두 결정립의 취성파괴를 나타내는 벽개파면이 관찰된다. 이러한 벽개파면은 변형율이 0인 경우에는 가압방향에 뚜렷한 방위관계를 나타내지 않으나, 변형율이 -0.4인 시료의 경우에는 가압방향에 수직방향으로 현저히 배향되는 층상 벽개파면이 관찰된다. Bi₂Te₃ 결정은 원자간 결합력이 약한 반데르발스 결합층과 평행한 면인 (00 l) 면과 평행하게 층상의 벽개파괴를 하는 것으로 알려져 있다

[19]. 따라서 성형체에서 관찰되는 벽개파면의 배향은 XRD 회절피크의 상대강도의 변화와 함께 압축성형에 의해 성형체에서 가압방향에 수직하게 (00 l) 면이 우선적으로 배향하는 것을 의미한다. 이와 같이 압축성형에 의해 제조된 Bi₂Te_{2.5}Se_{0.5} 화합물 성형체는 가압방향에 수직하게 (00 l) 면이 배향되는 결정배향의 이방성을 가지고 있으며, 이러한 결정배향의 이방성은 압축성형 변형율이 증가함에 따라 증가하였다.

본 연구의 형압축성형공정은 가압방향으로 길이가 감소하는 압축변형이, 가압방향에 수직방향으로 길이가 증가하는 연신변형이 일어나는 소성변형이 발생한다. Bi₂Te₃ 결정의 소성변형은 일반적으로 (00 l) 면과 평행한 방향으로 원자슬립이 일어나는 기저면슬립(basal slip)이 우선적으로 일어난다. Bi₂Te₃ 다결정재료를 압축하면 기저면이 가압방향에 수직방향으로 평행하게 재배열되어 가압방향에 수직방향으로 연신되는 소성변형이 발생한다[10, 20-22]. 따라서 그림 5에서 관찰되는 Bi₂Te_{2.5}Se_{0.5} 화합물 성형체의 결정배향의 이방성은 이러한 기저면의 재배열에 의한 것으로 판단된다.

그림 6은 형압축성형에 의해 제조된 Bi₂Te_{2.5}Se_{0.5} 화합물 성형체에서 가압방향에 수직한 방향으로 상온~473 K 온도범위에서 측정한 열전특성의 압축성형 변형율에 따른 변화를 나타낸다. 그림 6(a)에서 Seebeck계수는 측정온도 범위의 모든 변형율에서 음(-)의 값을 가져 n형 거동을 나타내며, 측정온도가 증가함에 따라 증가하였다. 압축성형체의 Seebeck계수는 소결체(strain: 0)에 비하여 감소하였

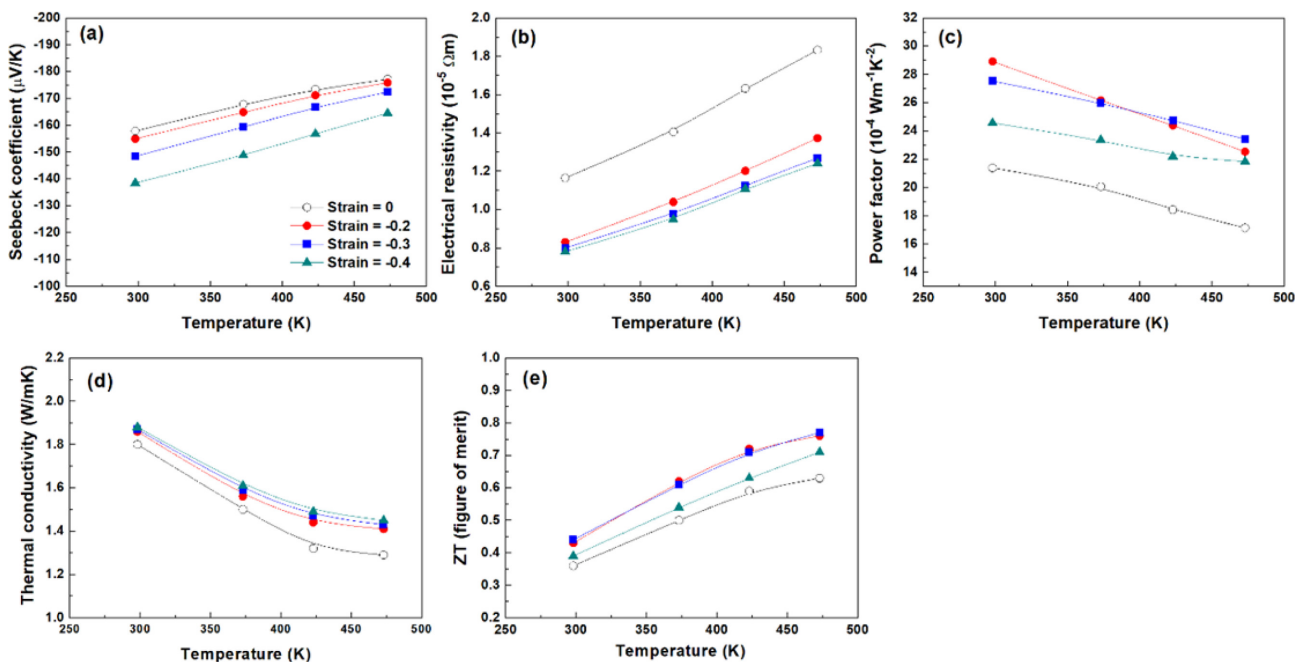
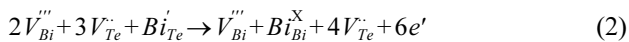


Fig. 6. (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity, (c) power factor, (d) thermal conductivity and (e) ZT of Bi₂Te_{2.5}Se_{0.5} samples with different level of strain.

고 변형율이 증가함에 따라 크게 감소하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 Seebeck계수는 전하농도(n)에 의존($n^{-2/3}$ 에 비례)하며, 전하농도가 증가할수록 Seebeck계수는 감소한다[23]. 전하농도는 결정내에 존재하는 원자 점결함(point defect)의 종류와 양에 의존한다. 원자 점결함을 변화시키는 요인으로는 압축성형과정 중에 휘발성이 강한 원소(Se 혹은 Te)의 우선적 휘발에 의한 조성변화를 생각할 수 있으나, 동일 압축성형조건(온도, 시간, 압력)에서 변형율에 따라 Seebeck계수가 크게 변화하였으므로 조성의 변화보다는 소성변형에 의한 원자 점결함의 변화를 생각할 수 있다.

심하게 소성변형 되는 Bi_2Te_3 결정은 비저면슬립(non-basal slip)을 일으킨다[24]. 이러한 비저면슬립에 의해 Bi와 Te의 공공(vacancy)이 평균적으로 2:3의 비율로 생성되어, 공공-침입형 원자쌍(vacancy-interstitial pair)이 형성된다. 많은 양의 Bi 공공이 형성되면 Te 자리를 차지하고 있던 Bi가 원래의 Bi 자리로 보다 쉽게 확산하여 다음 식(2)와 같이 여분의 Te 공공을 형성한다.



여기서 V_{Bi}''' 와 V_{Te} 은 소성변형과정에 형성되는 Bi와 Te의 공공, Bi_{Te}' 은 합성과 소결과정에 형성되는 반자리결함(antisite defect), e' 은 여분의 전자이다. 비저면슬립에 의해 여분의 양이온 공공(V_{Te})이 형성되면 여분의 전자가 형성되어 n형 전하농도가 증가하게 되어, 이들 양이온 공공들은 도너(donor)와 유사한 효과, 즉 유사 도너효과(donor-like effect)를 나타낸다[12, 24, 25]. 이러한 유사 도너효과는 반자리 결함과 소성변형에 의해 형성되는 공공에 의존한다. 따라서 그림 6(a)의 압축성형에 따른 Seebeck계수의 감소는 소성변형에 의해 발생하는 유사 도너효과에 의한 n형 전하농도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

이러한 전하농도 증가를 정량적으로 확인하기 위하여 상온에서 Hall measurement를 수행하였으며, Table 1에 그 결과를 나타내었다. 전자의 농도는 변형량 증가에 따라 증가하며 따라서 소성변형에 의한 유사 도너효과가 n형 Bi_2Te_3 계 열전소재에 존재함을 증명하였다. 한편 이동도는

변형량 증가에 따라 완만하게 감소하였다. 그림 5에서 제시된 변형량에 의한 결정배향성 증진효과를 고려하면 변형량 증가에 따라 이동도가 증가되어야 하지만[5], 소성변형시 발생한 결함 등에 의해 이동도가 실제로는 감소하였고 또한 전하량 증가에 따른 이온화 결함 산란(ionized impurity scattering) 역시 이동도 감소에 기여하였을 것으로 생각된다[26].

그림 6(b)은 열전성능측정장비인 ZEM-3로 측정한 전기비저항을 나타낸다. 상온에서 측정된 비저항은 표 1에 나타낸 Hall계수 측정법으로 측정된 값과 비교 시 평균적으로 약 10%의 오차를 나타내며 따라서 신뢰할 수 있는 값으로 판단된다. 모든 시료에서 전기비저항은 측정온도가 증가함에 따라 증가하여 금속성 거동(metallic behavior)을 나타내었다. 압축성형체의 전기비저항은 소결체(strain: 0)에 비하여 낮은 값을 나타내었으며, 압축변형율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 압축변형율을 증가에 따른 유사 도너효과에 의한 전자의 증가에 따른 것으로 그림 6(a) 및 표 1의 결과와 일치한다.

이러한 결과들을 바탕으로 계산한 출력인자($= \alpha^2/\rho$)를 그림 6(c)에 나타내었다. 출력인자는 전체적으로는 소성변형이 가해짐에 따라 증진되었는데, 이는 압축변형율을 증가에 따른 유사 도너효과를 통해 carrier optimization이 일어났음을 보여준다[26]. 따라서 본 연구에서는 소성변형에 의한 전하량 제어를 통한 carrier optimization이 가능함을 규명하였다. 다만 변형량이 가장 큰 시료에서는 전하농도의 지나친 증가로 인하여 출력인자의 증가가 억제되었음을 확인하였다.

그림 6(d)은 열전도도를 나타낸다. 압축성형체의 열전도도는 소결체(strain: 0)에 비하여 높은 값을 나타내었으며, 압축변형율이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 압축성형에 따른 전기비저항과 열전도도의 변화는 전술한 결정배향과 유사도너효과에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 6(e)는 이상과 같은 열전수송특성으로부터 계산한 무차원 성능지수(ZT)를 나타낸다. 압축성형체의 성능지수가 소결체(strain: 0)의 경우보다 높은 값을 나타내었으며, 이는 소성변형에 따른 전하농도 증가에 따른 전하농도의 증가가 성능지수 향상에 중요한 기여

Table 1. Charge transport properties of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ compounds

Strain	Carrier conc. [$\times 10^{19}/\text{cm}^3$]	Mobility [cm^2/Vs]	Resistivity (Hall measurement) [$10^{-5} \Omega\text{m}$]	Resistivity (ZEM-3) [$10^{-5} \Omega\text{m}$]
0	4.5	112.1	1.227	1.165
-0.2	7.3	87.1	0.983	0.829
-0.3	8.3	85.5	0.878	0.800
-0.4	9.0	82.2	0.846	0.780

를 하였음을 보여준다. 압축변형을 -0.2와 -0.3의 경우가 거의 동일한 ZT를 나타내었고, 473 K 부근에서 소결체에 비하여 약 20% 증가한 약 0.77의 최대성능지수 값을 나타내었다. 압축변형율이 가장 큰 -0.4의 경우에는 출력인자의 감소로 인하여 열전성능지수의 증진은 억제되었으며, 이는 소성변형을 통해 구현된 출력인자의 carrier optimization이 열전성능지수의 향상에 가장 중요한 역할을 함을 보여준다.

4. Conclusion

본 연구에서는 산화물 환원공정을 통해 제작된 n형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물의 열전성능을 향상시키기 위하여, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 화합물 분말을 플라즈마 활성 소결을 통해 소결체를 제작하고, 이 소결체에 대해 제어된 변형률(-0.2, -0.3, -0.4)을 가지도록 일축으로 형압축성형을 수행하였다. 형압축성형에 있어서 휘발 등에 의한 재료 조성의 변화 없이 열전 성능에 대한 소성변형 효과 만을 확인하기 위하여 TMA와 DSC 분석을 통해 성형온도를 설정하였다. 압축 변형률 증가에 따른 배향성 증진을 XRD로 정량적으로 확인하였으며, 또한 소성변형이 유발하는 유사 도너효과를 Seebeck계수를 통해 확인하였다. 이를 통해 단순 소결체에 비해 증진된 열전성능지수가 구현되었으며, 따라서 소성변형에 의한 열전성능지수의 향상이 결정배향성 증진 및 유사 도너효과에 따른 전하농도 조절을 통해 가능하다는 것을 규명하였다.

Acknowledgement

본 연구는 부경대학교 자율창의연구비(2023년)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] F. J. Disalro: Science, **285** (1999) 703.
- [2] H. J. Goldsmid: Materials, **7** (2014) 2577.
- [3] 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** (2015) 109.
- [4] B. Poudel, 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** (2008) 634.
- [5] C. Lee, J. N. Kim, J.-Y. Tak, H. K. Cho, J. H. Shim, Y. S. Lim and M.-W. Whangbo: AIP Adv., **8** (2018) 115213.
- [6] F. D. Rosi, B. Abeles and R. V. Jensen: J. Phys. Chem. Solids, **10** (1959) 191.
- [7] A. W. Penn: Adv. Energy Convers., **7** (1968) 257.
- [8] L. R. Testardi, J. N. Bierly Jr. and F. J. Donahoe: J. Phys. Chem. Solids, **23** (1962) 1209.
- [9] Y. S. Lim, B. G. Park and G.-G. Lee: Korean J. Met. Mater., **60** (2022) 463.
- [10] R. Srinivasan, K. McReynolds, N. W. Gothard and J. E. Spowart: Mater. Sci. Eng. A, **588** (2013) 376.
- [11] J. M. Schultz, J. P. McHugh and W. A. Tiller: J. Appl. Phys., **33** (1962) 2443.
- [12] L. P. Hu, X. H. Liu, H. H. Xie, J. J. Shen, T. J. Zhu and X. B. Zhao: Acta Mater., **60** (2012) 4431.
- [13] S. -J. Jung, S. -S. Lim, B. -H. Lee, S. O. Won, H.-H. Park, S. K. Kim, J.-S. Kim and S.-H. Baek: J. Alloy. Compd., **937** (2023) 168476.
- [14] G. G. Lee, S. H. Kim, G. H. Ha and K. T. Kim: J. Powder Mater., **17** (2010) 336.
- [15] G. G. Lee, B. G. Park, W. Y. Kim, K. T. Kim and G. H. Ha: Electron. Mater. Lett., **6** (2010) 123.
- [16] Y. S. Lim S. M. Wi and G. G. Lee: J. Eur. Ceram. Soc., **37** (2017) 3361.
- [17] Y. S. Lim, B. G. Park and G. G. Lee: Korean J. Met. Mater., **58** (2020) 334.
- [18] Y. S. Lim, C. S. Lim and G. G. Lee: Electron. Mater. Lett., **15** (2019) 49.
- [19] C. Han, Q. Sun, Z. Li and S. X. Dou: Adv. Energy Mater., **6** (2016) 1600498.
- [20] D. L. Medlin, N. Yang, C. D. Spataru, L. M. Hale and Y. Mishin: Nat. Commun., **10** (2019) 1820.
- [21] F. Yu, B. Xu, J. Zhang, D. Yu, J. He, Z. Liu and Y. Tian: Mater. Res. Bull., **47** (2012) 1432.
- [22] H. Shen, I.-Y. Kim, J.-H. Lim, H.-B. Cho and Y.-H. Choa: Materials, **15** (2022) 4204.
- [23] M. Jeong, J.-Y. Tak, S. Lee, W.-S. Seo, H. K. Cho and Y. S. Lim: J. Alloy. Compd., **696** (2017) 213.
- [24] L. Hu, T. Zhu, X. Liu and X. Zhao: Adv. Funct. Mater., **24** (2014) 5211.
- [25] J. Navrátil, Z. Starý and T. Plecháček: Mater. Res. Bull., **31** (1996) 1559.
- [26] H. J. Yu, M. Jeong, Y. S. Lim, W.-S. Seo, O.-J. Kwon, C.-H. Park and H.-H. Hwang: RSC Adv., **4** (2014) 43811.