



소성변형을 거친 비스무스 텔루라이드 소결체의 열전특성 분석

주성재^{1,*} · 손지희¹ · 장정인¹ · 민복기¹ · 김봉서¹ · 홍종간² · 이대근³ · 김형모⁴

¹한국전기연구원 전기변환소재연구센터
²한국원자력연구원 SFR 계통설계부
³한국에너지기술연구원 에너지효율연구단
⁴경상국립대학교 기계공학부

Analysis of Thermoelectric Properties of Hot-deformed Bismuth Telluride Sintered Materials

Sung-Jae Joo^{1,*}, Ji-Hee Son¹, JeongIn Jang¹, Bok-Ki Min¹, Bong-Seo Kim¹,
JongGan Hong², Dae-Keun Lee³, and Hyungmo Kim⁴

¹Korea Electrotechnology Research Institute, Energy Conversion Research Center, Changwon 51543, Republic of Korea
²Korea Atomic Energy Research Institute, SFR System Design Division, Daejeon 34057, Republic of Korea
³Korea Institute of Energy Research, Energy Convergence System Research Department, Daejeon 34129, Republic of Korea
⁴Gyeongsang National University, School of Mechanical Engineering, Jinju 52828, Republic of Korea

Abstract: Bismuth telluride (Bi_2Te_3)-based alloys are widely used for thermoelectric cooling and power generation at low temperatures, and they are the only commercially available materials for thermoelectric applications below 500 K. The rhombohedral unit cell with a large c/a lattice constant ratio consisting of -Te-Bi-Te-Bi-Te- stacked layers inevitably brings about a large anisotropy in transport properties, which is why texturing is very important in polycrystalline Bi_2Te_3 alloys for maximum performance. In this report, p and n -type polycrystalline Bi_2Te_3 alloys were synthesized and hot-deformed to investigate the effects of texturing on thermoelectric properties. Hot deformation (HD) induces the strong alignment of (00 l) orientations along the compression direction, and a remarkable increase in the orientation factor F of (00 l) orientations is observed after HD in both p and n -type materials. All of the hot-deformed polycrystalline samples showed increased electrical conductivity (σ), power factor (PF), and thermal conductivity (κ) in the in-plane (IP) direction, and vice versa in the out-of-plane (OOP) direction, which makes the IP direction of the hot-deformed bodies more favorable for module fabrication in terms of power factor, for both p and n -type Bi_2Te_3 -based alloys. However, due to the different degree of anisotropy of κ and σ , the figures of merit (zT) were maximized in the OOP direction in the p -type materials after HD, whereas the zT s of the n -type materials were higher in the IP direction. This occurs because the anisotropy factor of electron conduction is higher than that of hole conduction, which more than offsets the advantage of the smaller κ in the c -direction of n -type Bi_2Te_3 . The maximum zT of 1.33 (OOP) and 0.90 (IP) were obtained after HD from the p and n -type Bi_2Te_3 alloys, respectively, which were 9.3% and 18.4% higher than those of as-sintered materials.

(Received 8 July, 2024; Accepted 9 August, 2024)

Keywords: thermoelectric, bismuth telluride, hot deformation, texturing, anisotropy

1. 서 론

열전기술은 기계적 구동부가 없어 소음 없이 작동하며, 이와 함께 긴 수명, 고신뢰성의 장점을 지니고 있다. 최근에는 컴프레서가 필요 없는 열전냉각기술을 활용한 다양한 응용제품이 출시되고 있는 한편, RE100 등의 시대적 전환

- 주성재: 책임연구원, 손지희, 장정인: 연구지원원, 민복기, 김봉서: 책임연구원,
홍종간: 책임연구원, 이대근: 책임연구원
*Corresponding Author: Sung-Jae Joo
[Tel: +82-55-280-1627, E-mail: sj_joo@keri.re.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

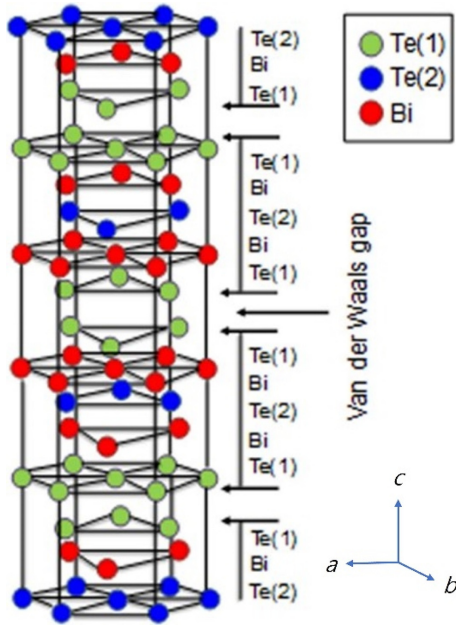


Fig. 1. Schematic crystal structure of Bi_2Te_3 [15]

경 추세에 힘입어 폐열회수를 위한 열전발전에 대한 관심도 지속적으로 증가하고 있다 [1-3]. 열전냉각 및 열전발전 기술은 주로 약 500 K 이하의 저온대역을 중심으로 소재 상용화 및 모듈제품 개발이 진행되었으며, 이는 전적으로 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3) 소재를 기반으로 한다. Bi_2Te_3 열전소재는 1954년에 최초로 학계에 보고된 이후 [4] 합금화, 도핑, 나노구조화 기술이 접목되면서 열전성능이 비약적으로 향상되었으며 [5-10], 현재는 p 형과 n 형 공히 성능지수(zT)의 최고기록이 1.0을 크게 상회하는 수준에 도달하였다[11-14].

Bi_2Te_3 소재는 그림 1과 같이 rhombohedral $R\bar{3}m$ 결정구조를 가지는데, [Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)]의 5개층이 단위를 이루어 Van der Waals (VdW) gap을 사이에 두고 반복적으로 적층되어 있다. 이와 같은 비대칭적인 결정구조로 인하여 Bi_2Te_3 는 VdW gap에 평행한 방향과 이에 수직인 방향으로의 열전물성이 상당히 다르며, VdW gap에 평행한 방향으로의 열전도도와 전기전도도가 더 높다고 알려져 있다[15-17]. 이것은 열전물성이 전자의 이동현상과 밀접한 관련이 있고, VdW gap과 평행한 면에서의 전자이동이 더 원활하기 때문이다.

Bi_2Te_3 단결정 벌크소재에서는 단위격자의 이방성이 그대로 보존되어 발현되는 반면, 무수한 결정립(domain)으로 구성된 Bi_2Te_3 다결정 소재에서는 각 결정립들이 대체적으로 무작위적인 배향을 가지므로 이방성이 크게 약화된다. 따라서 특정방향으로 Bi_2Te_3 다결정체의 배향성을 향상시켜

열전성능을 극대화할 수 있는 여지가 있으며, 실제로 결정립의 배향성을 향상시키기 위하여 소결공정으로 합성된 다결정체를 고온에서 추가적으로 소성변형하는 기법들이 보고된 바 있다 [18-20]. 이와 같이 인위적인 소성변형 후에 다결정 소재의 배향성이 변화하는 현상은 금속제련 공정 등에서는 잘 알려진 사실이며, 이를 열전소재 합성에 차용할 경우 추가적인 공정장비와 난이도가 높은 공정을 필요로 하지 않으므로 실제적인 응용성이 높다고 볼 수 있다.

이에 본 연구에서는 분말을 소결하여 합성된 p 형 및 n 형의 Bi_2Te_3 합금소재를 한 번 더 소성변형하여 배향성을 향상시키고 이에 따른 열전특성 이방성의 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 원료는 순도 99.999 wt% 이상의 Bi, Te, Se, Sb 그래놀 및 분말이었으며, p 형 소재의 도핑을 위하여 순도 99.999 wt%의 Ag를 추가적으로 사용하였다. p 형 소재의 조성은 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 으로 고정하였고, 여기에 p 형 도핑제인 Ag를 0/0.02/0.05/0.1 wt%로 순차적으로 함량을 증가시켜 첨가하였다. n 형 소재의 조성은 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.3/0.4/0.5/0.6/0.7$)로 Se과 Te의 혼합비를 변화시켜 합성하였다. 원료소재를 목표조성을 갖도록 칭량하여 혼합한 후 Ar 분위기가 조성된 석영튜브에 장입 및 밀봉하여 1073K에서 용융을 진행하였고, 이후 모재를 볼밀링 장치 (PM-100, Retsch)로 분쇄하여 분말화하였다. 상기 분말을 직경 20 mm의 흑연 몰드에 장입하고 hot press (HP) 장비에서 50 MPa의 압력을 가하면서 693 K에서 30분간 소결을 진행하였다. 뒤이어 직경 20 mm의 원통형 소결체를 직경 28 mm의 흑연몰드에 넣고 793 K의 온도에서 50 MPa의 압력으로 압축하여 그림 2와 같이 소성변형을 가함으로써 최종적으로 직경 28 mm의 소결체를 얻었다. 이러한 소성변형에 의하여 원통형 소결체의 원형 단면면적은 약 1.96배로 확대되었으며, 그 대신 소결체의 높이는 초기 값의 약 0.51배로 낮아졌다.

소성변형을 겪은 소결체의 열전특성 이방성을 분석하기 위하여 그림 2에 표시한 바와 같이 in-plane (IP) 방향으로 out-of-plane (OOP) 방향으로 전기전도도(σ), 열전도도(κ), 제벡계수(S)를 각각 측정하였다. 전기전도도와 제벡계수의 동시측정을 위하여 ZEM-3 (Ulvac) 장비를 사용하였고, 열확산도(a)와 비열(C_p) 측정에는 LFA457 (Netzsch)와 DSC404 (Netzsch) 장비를 각각 사용하였다. 합성된 시편의 밀도(d)는 아르키메데스 방법을 이용하여 구하였으며, 이렇게 구한 물성값으로부터 $\kappa = adC_p$ 의 관계식을 적용하

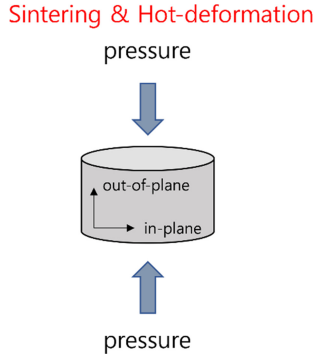


Fig. 2. Definition of in-plane and out-of-plane direction

여 열전도도 κ 를 계산하였다. 한편 OOP 방향에 수직으로 절단하여 가공된 시편에 대하여 X선 회절분석(XRD, CuK α , X'Pert PRO MPD, Panalytical)을 실시하여 상분석을 시행하였으며, 물리적 특성 측정장치(physical property measurement system, PPMS, Quantum Design)로 298 K에서 Bi₂Te₃ 소재의 전하농도를 측정하였다. 또한 소성변형 전후의 미세구조 및 결정립 크기의 변화를 분석하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy : SEM)과 전자후방산란회절(electron backscatter diffraction : EBSD) 분석법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 p형 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 소결체의 소결 직후 및 소성변형 후의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 그래프이다. 전체적으로 그림 3 하단의 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃의 표준패턴(ICSD 98-002-0071)과 잘 일치하며, Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 이외의 다른 2차상으로 의심되는 peak은 관찰되지 않았다. 마찬가지로, 그림 4는 n형 Bi₂Te_{3-y}Se_y 소재의 XRD 패턴에서도 소결 직후와 소성변형 후에 Bi₂Te₃ 이외의 peak이 검출되지 않았다.

그림 3과 4에서 주목할 점으로는 (006) peak으로 대표되는 (00l) peak들의 강도가 소성변형 후 강해진 것이 공통적으로 관찰된다. 따라서 소성변형 전후의 배향성 변화를 정량적으로 파악하기 위하여 Lotgering factor F 를 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (1)$$

$$P = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (2)$$

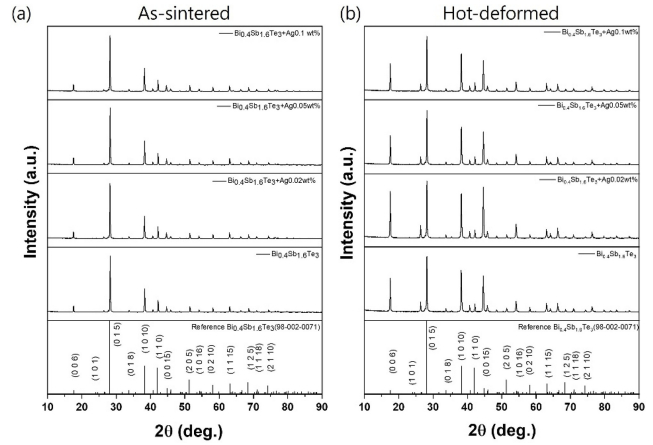


Fig. 3. XRD patterns from the (a) as-sintered and (b) hot-deformed Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ samples.

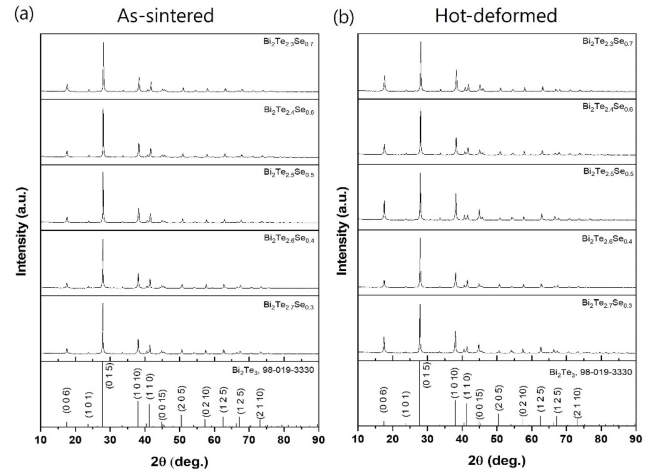


Fig. 4. XRD patterns from the (a) as-sintered and (b) hot-deformed Bi₂Te_{3-y}Se_y samples.

$$P_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (3)$$

상기 식 (2)와 (3)에서 I 와 I_0 는 우선배향성을 갖는 샘플과 무작위 배향을 갖는 샘플에서의 회절 peak들 각각의 적분강도를 나타낸다. 그림 5는 p형과 n형 샘플의 소성변형 전후의 F 값을 비교하여 나타낸 그래프이며, 실제로 (00l) peak들의 적분강도가 소성변형 후에 크게 증가했음을 보여준다. 따라서 소성변형에 의하여 p형 및 n형 Bi₂Te₃ 소재의 (00l) 방향이 압력을 가한 방향에 평행하게 정렬되는 경향이 강하게 나타났음을 알 수 있다.

소성변형 전후의 미세구조 변화를 분석하기 위하여 SEM, EBSD 분석을 수행하였으며, 그림 6은 n-Bi₂Te_{2.3}Se_{0.7} 샘플의 in-plane 방향의 분석결과를 대표적인 사례로 보여주고

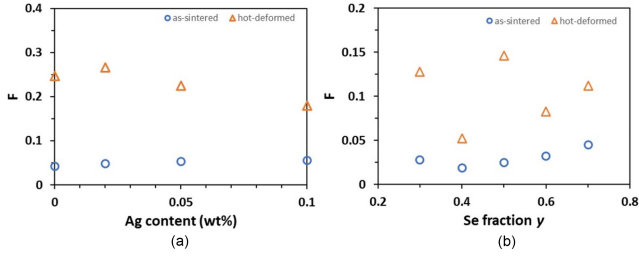


Fig. 5. Change of Lotgering factor F after hot deformation in (a) Ag-doped p -type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ and (b) n -type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ samples, respectively.

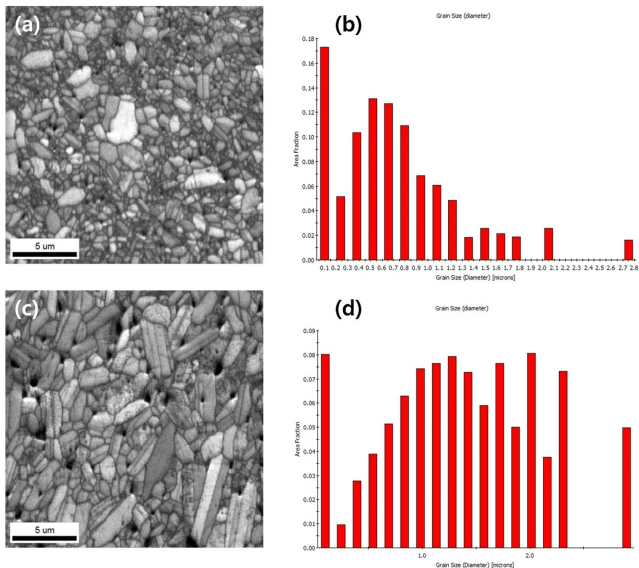


Fig. 6. (a) A SEM micrograph and (b) grain size distribution from EBSD analysis of n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$ in the IP direction before hot deformation. (c) and (d) show the corresponding results of the same sample after hot deformation.

있다. 그림 6 (a)와 (c)의 SEM 사진을 비교해보면 소성변형에 의하여 결정립의 크기가 증가하였고, 전체적으로 결정립의 모양이 길쭉한 형태로 성장하였음이 관찰된다. 그림 6 (b)와 (d)는 소성변형 전후의 결정립 크기분포를 나타내는데, 소성변형 전 평균크기가 0.5~0.6 μm 범위였으나 소성변형 후에는 1.0~2.3 μm 범위에서 비교적 고르게 분포함을 알 수 있다. 이와 같이 EBSD 분석으로 얻은 p 형

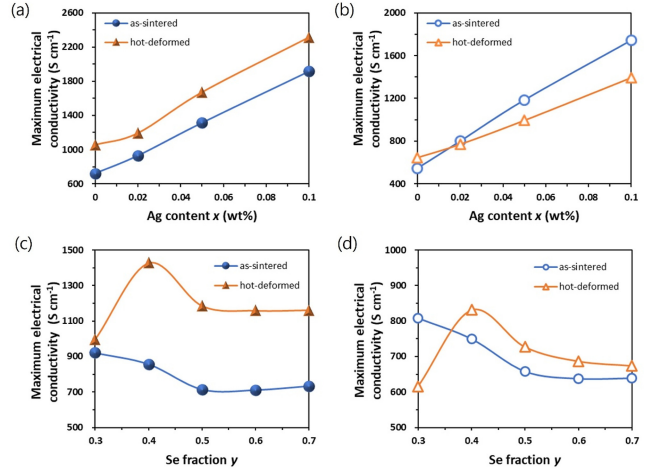


Fig. 7. Change in the maximum electrical conductivity of Ag-doped p -type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ in the (a) IP direction, and (b) OOP direction. (c) and (d) show those of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ n -type alloys before- and after hot deformation.

및 n 형 샘플의 소성변형 전후 IP 및 OOP 방향으로의 결정립의 크기를 정량적으로 분석한 결과를 표 1에 정리하였다. p 형과 n 형 샘플에서 공히 소성변형 후에 결정립 크기와 표준편차가 증가하였으며, p 형 샘플에서 결정립 성장이 더 활발하였음이 눈에 띈다.

그림 7은 각 샘플의 소성변형 전후 IP 방향 및 OOP 방향으로의 전기전도도 최대값을 요약하여 표시한 그래프이다. p 형과 n 형 샘플에서 모두 공통적으로 관찰할 수 있는 점은 IP 방향의 전기전도도 최대값이 소성변형 후에 큰 폭으로 증가한 반면, OOP 방향으로는 비슷하거나 감소하였다는 것이다. 특히 n 형 샘플 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$ 에서는 소성변형 후에 IP 방향으로의 전기전도도 최대값이 약 66% 증가하였다. 이와 같이 소성변형 후에 IP 방향으로의 전기전도도가 증가하는 현상은 IP 방향으로 VdW gap에 평행한 결정면들의 정렬도가 증가하면서 전자이동이 원활해진 영향이 주요하게 작용하기 때문으로 해석된다.

그림 8은 소성변형 전후의 전하농도의 변화를 PPMS로 측정한 결과이다. p 형 샘플은 소성변형 전후에 전하농도가 거의 변하지 않은 반면, n 형의 경우에는 $y = 0.3$ 인 샘플

Table 1. Grain size of the p - and n -type samples obtained by EBSD analysis.

Composition	Direction	As-sintered sample	Hot-deformed sample
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + \text{Ag } 0.02 \text{ wt\% } (p\text{-type})$	In-plane	$0.75 \pm 0.55 \mu\text{m}$	$2.04 \pm 0.92 \mu\text{m}$
	Out-of-plane	$0.93 \pm 0.66 \mu\text{m}$	$2.23 \pm 1.31 \mu\text{m}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7} (n\text{-type})$	In-plane	$0.72 \pm 0.55 \mu\text{m}$	$1.37 \pm 0.73 \mu\text{m}$
	Out-of-plane	$0.66 \pm 0.42 \mu\text{m}$	$1.39 \pm 0.78 \mu\text{m}$

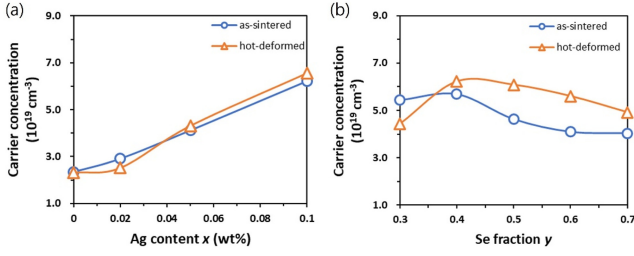
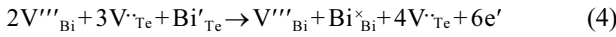


Fig. 8. Carrier concentration in the as-sintered and hot-deformed samples measured by PPMS. (a) Ag-doped *p*-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ samples, and (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ *n*-type alloys

을 제외하고 소성변형 후에 전하농도가 소폭 증가하였다. 이와 같이 기계적 변형이 가해진 Bi_2Te_3 에서 마치 *n*형 도핑을 한 것처럼 전자의 농도가 증가하는 현상은 이전 연구에서도 여러 차례 보고가 되었으며 [21-23], 일반적으로 다음과 같은 점결함 반응의 결과로 해석되었다 [24].



변형되지 않은 단결정 Bi_2Te_3 에서는 Bi'_{Te} 가 주된 점결함인 것으로 알려져 있으나 [25], 소성변형 과정에서 Bi'_{Te} 가 V''''_{Bi} 와 결합하여 V''''_{Bi} 의 농도가 감소하게 되고, 남겨진 Te vacancy에 의하여 소재의 전자농도가 증가하게 된다는 설명이다. 그림 8의 결과에서는 *p*형의 경우 홀 농도가 Ag 도핑에 의해 결정되므로 소성변형에 의한 donor-like effect가 표면에 드러나지 않은 것으로 보이며, 반면 *n*형에서는 외부에서 인위적인 도핑을 하지 않았으므로 전자농도의 증가현상이 뚜렷하게 관찰되는 것으로 보인다.

그림 9는 각 샘플들의 제백계수의 최대값을 그래프로 나타냈다. 제백계수는 소성변형 전후 유의미한 변화를 보이지 않았으며, 이방성도 크지 않았다. Mott formula에 따르면 제백계수 *S*는 다음과 같이 표현된다[26].

$$S = \pm \frac{k}{e} \frac{\int \sigma_E \frac{(E-E_F)}{kT} \frac{\partial f}{\partial E} dE}{\int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} dE} \quad (5)$$

식 (5)에서, σ_E 는 에너지 레벨 *E*에서의 전기전도도이며, 이방성을 가진다. 그러나 식 (5)의 분자와 분모에 공통적으로 σ_E 가 포함되어 있으므로 서로 상쇄되어 제백계수 *S*는 거의 등방성의 성질을 가지게 된다.

그림 10은 *p*형 및 *n*형 샘플의 소성변형 전후 IP, OOP 방향의 파워팩터의 최대값을 계산하여 비교한 그래프이다. *p*형과 *n*형 샘플들에서 모두 소성변형 후에 IP 방향으로 파

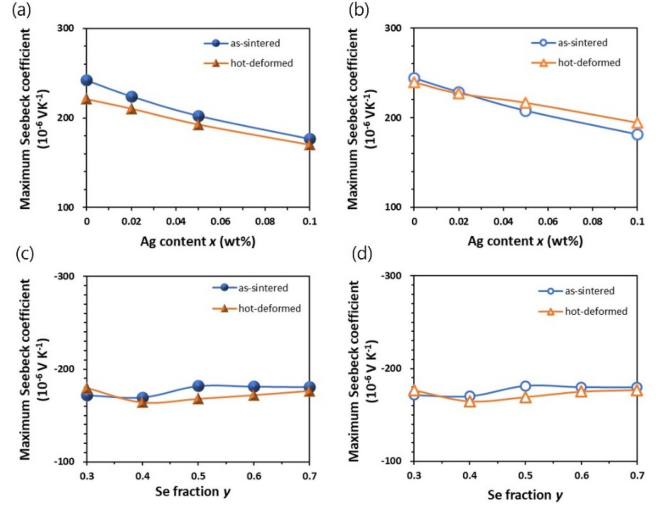


Fig. 9. Change in the maximum Seebeck coefficient of Ag-doped *p*-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ in the (a) IP direction, and (b) OOP direction. (c) and (d) show those of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ *n*-type alloys before- and after hot deformation.

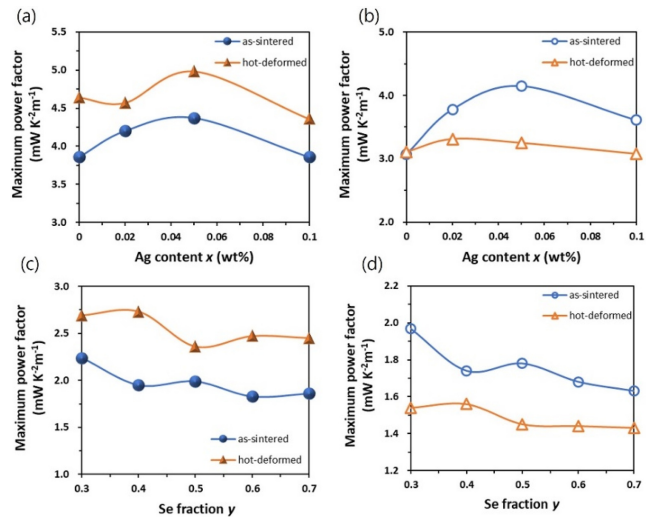


Fig. 10. Power factor of Ag-doped *p*-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ in the (a) IP direction, and (b) OOP direction. (c) and (d) show those of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ *n*-type alloys before- and after hot deformation.

워팩터가 증가하고, 반대로 OOP 방향으로는 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 이방성의 확대는 그림 7에서 알 수 있듯이 소성변형 후에 전기전도도의 이방성이 증가한 영향이 주로 작용한 결과이다. 소성변형 후에 최대의 파워팩터를 나타낸 *p*형 샘플은 Ag 0.05 wt%가 도핑된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 이었고, 약 $5.0 \text{ mW K}^{-2}\text{m}^{-1}$ 의 파워팩터 최대값을 보였다. 이것은 소성변형에 의하여 파워팩터가 약 14% 증가했음을 보여준다. 한편, *n*형 샘플은 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$ 소결체를 소성변형한 후에 IP 방향으로 약 $2.7 \text{ mW K}^{-2}\text{m}^{-1}$

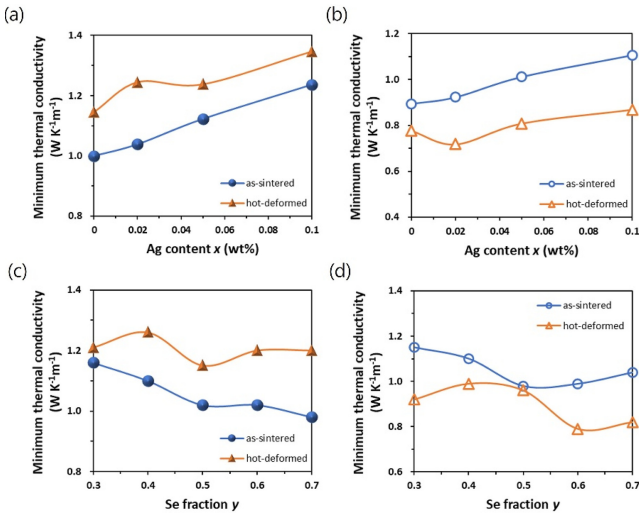


Fig. 11. Thermal conductivity of Ag-doped p -type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ in the (a) IP direction, and (b) OOP direction. (c) and (d) show those of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ n -type alloys before- and after hot deformation.

의 파워팩터 최대값을 나타냈으며, 소성변형을 적용하여 약 40%의 향상효과를 얻었다.

이와 같이 p 형과 n 형 소재 모두에서 소성변형 후에 IP 방향으로의 전자이동이 원활해지면서 파워팩터 측면에서는 열전물성이 대폭 향상되었지만, 이것은 동시에 IP 방향으로의 열전도도 역시 증가시키는 결과를 야기하였다. 그림 11은 소성변형 전후 p 형 및 n 형 샘플들의 열전도도 최소값을 나타낸 그래프이며, IP 방향의 열전도도 최소값은 크게 증가한 반면 OOP 방향으로서는 감소하였음을 알 수 있다. 이것은 전기전도도와 열전도도가 모두 전자의 이동현상에 기인하기 때문에 수반되는 현상이다.

한편, 일반적으로 결정립의 크기, 결합농도 등 소재의 전반적인 결정성이 격자열전도도(lattice thermal conductivity)에 미치는 영향이 매우 크다는 사실이 잘 알려져 있다. 우선 결정립 크기의 경우에는 표 1의 분석결과를 고려하면 p 형 샘플과 n 형 샘플을 막론하고 소성변형 후에 IP와 OOP 방향 모두에서 크게 증가하였으며, 이것은 소결체 내의 방향에 상관없이 격자열전도도를 증가시키는 요인으로 작용하게 되므로 그림 11의 이방성을 설명하기 어렵다. 또한 소성변형 후에 전위(dislocation)를 비롯한 결정결함의 농도가 크게 증가하여 격자열전도도를 감소시키는 원인이 된다는 사실이 잘 알려져 있으나 [27], 이것 역시 방향에 상관없는 요인으로 간주하는 것이 타당하므로, 마찬가지로 그림 11의 결과를 설명하지 못한다. 따라서 소성변형 이후의 열전도도의 이방성 확대는 결정성의 영향보다는 Bi_2Te_3 결정구조의 근원적인 이방성 특성 및 이에 기초한 우선배

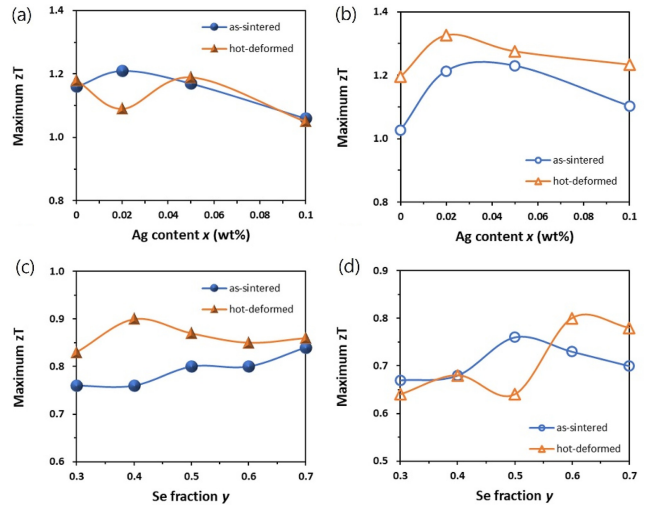


Fig. 12. Dimensionless figure of merit zT of Ag-doped p -type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ in the (a) IP direction, and (b) OOP direction. (c) and (d) show those of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ n -type alloys before- and after hot deformation.

향성 차이의 영향으로 설명하는 것이 타당하다고 판단된다.

본 연구에서 확인된 가장 작은 열전도도는 p 형 샘플에서는 Ag 0.02 wt%가 도핑된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 샘플에서 소성변형 후 OOP 방향으로 측정된 $0.72 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ 이며, n 형의 경우에는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 의 OOP 방향으로 $0.79 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ 의 최소값을 확인하였다.

그림 12는 소성변형 전후의 무차원 성능지수 zT 를 비교한 그래프이다. p 형 샘플의 경우에는 OOP 방향으로 확인한 zT 향상이 관찰되었고, Ag 0.02 wt%가 도핑된 샘플에서 $zT_{max} = 1.33$ 의 최대값이 확인되었다. 반면, n 형 샘플에서는 IP 방향의 zT 가 전반적으로 더 높았으며, 최대값은 소성변형 후 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$ 에서 얻은 0.90이었다. $zT = (PF \times T)/\kappa$ 이므로 파워팩터 PF 와 열전도도 κ 의 이방성의 정도차이에 따라 zT 의 이방성이 결정된다. Bi_2Te_3 의 결정구조에서 c 축 방향으로의 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)에 비해 a 방향에 평행한 면에서의 격자 열전도도가 2.1배 크지만, 전기전도도의 이방성을 보면 p 형의 경우 약 2.7배, n 형의 경우 적어도 4배 이상이므로, 결과적으로 n 형 Bi_2Te_3 소재에서는 a 방향으로의 zT 가 더 높게 된다[28]. 따라서 소성변형을 거친 Bi_2Te_3 다결정체로 열전도도를 제작할 때에는 p 형은 OOP 방향, n 형은 IP 방향으로 전류가 흐르도록 소재를 가공하는 것이 유리함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 소결로 합성된 p 형 및 n 형 Bi_2Te_3 기반

다결정 합금소재의 열전특성 향상을 위해 소성변형 기법을 적용하고 그 영향을 분석하였다. Bi_2Te_3 결정구조의 c 축 방향이 소성변형 과정에서 압력을 가한 방향으로 정렬되어 우선배향성이 향상되는 경향을 정량적으로 확인하였으며, 이에 의해 소결체의 IP 방향으로 전기전도도, 파워팩터 및 열전도도가 상승하고 OOP 방향으로는 감소하는 현상을 관찰하였다. 또한 전기전도도와 열전도도의 이방성 격차로 인하여 소성변형 후 p 형에서는 OOP 방향으로, n 형에서는 IP 방향으로 zT 값이 극대화됨을 확인하였으며, 배향성 상승에 힘입어 zT_{max} 는 각각 1.33 (p), 0.90 (n)으로 상승하였다. 다만 소성변형시 소재의 배향성 변화와 더불어 donor-like effect로 인해 전하농도가 영향을 받게 되므로, 적절한 인위적 도핑을 통해 전하농도를 제어할 필요가 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2023년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회(NST)의 지원을 받아 수행 중인 창의형 융합연구사업(No. CAP20034-300)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

1. L.E. Bell, *Science* **321**, 1457 (2008).
2. M. Araiz, Á. Casi, L. Catalán, Á. Martínez, and D. Astrain, *Energy Convers. Manag.* **205**, 112376 (2020).
3. F. Tohidi, S.G. Holagh, and A. Chitsaz, *Appl. Therm. Eng.* **201**, 117793 (2022).
4. H.J. Goldsmid, R.W. Douglas, *Br. J. Appl. Phys.* **5**, 386 (1954).
5. 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).
6. S. Jo, H.-S. Kim, Y. Kim, S.-I. Kim, and K.H. Lee, *J. Alloys Compd.* **884**, 161030 (2021).
7. Y. Yang, T.W. Kim, S. Hong, J. An and S.-I. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 721 (2020).
8. Y.S. Lim, B.G. Park and G.-G. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 463 (2022).
9. Y.S. Lim and S. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 651 (2017).
10. K.-W. Jang, H.-J. Kim, W.-J. Jung, and I.-H. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 66 (2018).
11. Y. Zheng, Q. Zhang, X. Su, H. Xie, S. Shu, T. Chen, G. Tan, Y. Yan, X. Tang, C. Uher and G.J. Snyder, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401391 (2015).
12. J. Li, Q. Tan, J.-F. Li, D.-W. Liu, F. Li, Z.-Y. Li, M. Zou, and K. Wang, *Adv. Energy Mater.* **23**, 4317 (2013).
13. Q.H. Bed Poudel, 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* **32**, 634 (2008).
14. B. Zhu, X. Liu, Q. Wang, Y. Qiu, Z. Shu, Z. Guo, Y. Tong, J. Cui, M. Gu and J. He, *Energy Environ. Sci.* **13**, 2106 (2020).
15. Y. Hosokawa, K. Tomita, and M. Takashiri, *Sci. Rep.* **9**, 10790 (2019).
16. H.J. Goldsmid, *Materials* **7**, 2577 (2014).
17. H. J. Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity*, pp. 82-86, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2010).
18. H. Kitagawa, A. Kurata, H. Araki, S. Morito, and E. Tanabe, *J. Electron. Mater.* **39**, 1692 (2010).
19. L.D. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H.L. Zhang, and W.S. Liu, *Solid State Sci.* **10**, 651 (2008).
20. Q. Lognoné, F. Gascoin, O.I. Lebedev, L. Lutterotti, S. Gascoin, and D. Chateigner, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 2038 (2014).
21. L.P. Hu, T.J. Zhu, X.H. Liu, and X.B. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 5211 (2014).
22. Q. Zhang, B.C. Gu, Y.H. Wu, T.J. Zhu, T. Fang, Y.X. Yang, J.D. Liu, B.J. Ye, and X.B. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 41424 (2019).
23. Y. Pan, T.R. Wei, C.F. Wu, and J.F. Li, *J. Mater. Chem. C* **3**, 10583 (2015).
24. J. Navratil, Z. Sary, and T. Plechacek, *Mater. Res. Bull.* **31**, 1559 (1996).
25. C.B. Satterhwaite and R.W. Ure, *Phys. Rev.* **108**, 1164 (1957).
26. K. Fukuhara, Y. Ichinose, H. Nishidome, Y. Yomogida, F. Katsutani, N. Komatsu, W. Gao, J. Kono, and K. Yanagi, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 243105 (2018).
27. J. Jang, B.-K. Min, B.-S. Kim, S.-J. Joo, H.S. Lee, and J.E. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **508**, 145236 (2020).
28. H.J. Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity* pp. 82, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2010).