

## 나노구조를 기반으로 하는 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 소결과 그 시간에 따른 열전 특성

유수산나<sup>1</sup>, 강민석<sup>1</sup>, 김도경<sup>2</sup>, 문경숙<sup>3</sup>, M. S. Toprak<sup>4</sup>, 구상모<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

<sup>2</sup> 건양대학교 산학협력단

<sup>3</sup> 가천대학교 IT대학 수학교육정보학과

<sup>4</sup> Royal Institute of Technology (KTH)

### The Effect of Sintering on the Thermoelectric Properties of Bulk Nanostructured Bismuth Telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )

Susanna Yu<sup>1</sup>, Min-Seok Kang<sup>1</sup>, Do-kyung Kim<sup>2</sup>, Kyung-Sook Moon<sup>3</sup>, M. S. Toprak<sup>4</sup>, and Sang-Mo Koo<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

<sup>2</sup> Industry cooperation Foundation, Konyang University, Daejeon 302-832, Korea

<sup>3</sup> Department of Mathematics & information, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

<sup>4</sup> KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm SE-100 44, Sweden

(Received August 1, 2014; Revised August 6, 2014; Accepted August 18, 2014)

**Abstract:** Thermoelectric materials have been the topic of intensive research due to their unique dual capability of directly converting heat into electricity or electrical power into cooling or heating. Bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) is the best-known commercially used thermoelectric material in the bulk form for cooling and power generation applications. In this work we focus on the large scale synthesis of nanostructured undoped bulk nanostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  materials by employing a novel bottom-up solution-based chemical approach. Spark plasma sintering has been employed for compaction and sintering of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanopowders, resulting in relative density of  $g \cdot \text{cm}^{-3}$  while preserving the nanostructure. The average grain size of the final compacts was obtained as 200 nm after sintering. An improved NS bulk undoped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  is achieved with sintered at 400°C for 4 min holding time.

**Keywords:** Thermoelectric,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Sintering process, Spark plasma sintering

## 1. 서 론

a. Corresponding author; [smkoo@kw.ac.kr](mailto:smkoo@kw.ac.kr)

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

열전기 물질 (thermoelectronic material, TE material)은 열을 전기로 또는 전력을 냉온 형태로 직접 변환시킬 수 있는 고유한 능력이 있어 강도 높은 연구 대상이었다 [1]. 이러한 물질은 버려진 열을 전기로 바꾸주기 때문에 탄소 배출량을 줄이는데 중요한 역할을 할 수 있다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 그 합금들은 주위 온도에서 적용이 가능한 열전도 물질로 가장 잘 알려져

있다 [2]. 열전기 변환 도구의 성능은 무한의 성능지수 (figure of merit, ZT)에 달려 있다. 이와 관련한 공식은 다음과 같다 [3].

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

T는 온도 (temperature), S는 제백계수 (Seebeck coefficient),  $\sigma$ 는 전자 전도율 (electronic conductivity)이며  $\kappa$ 는 총 열전도도 (total thermal conductivity)이다. 총 열전도도는 전자와 격자 열전도도의 합이다. ZT 값을 향상시키고자 하는 노력은 1950년대부터 계속됐지만  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 를 기초로 하는 상업용 열전도도 물질이 갖는 ZT의 최고값은 상온에서 0.6에서 약 1 정도의 미미한 발전을 보였다 [4]. 지난 10년 간 열전도 물질에 대한 관심은 이 분야에 적용되기 시작한 나노기술에 의해 다시 각광을 받았다 [5]. 나노구조를 통해  $\sigma$ 와  $\kappa$ 는 분리될 수 있다.  $\sigma$ 와 S는 밀도를 변화시켜 값을 높일 수 있으며  $\kappa$ 는 입자 경계 (grain boundaries)에서 증가한 포논 산란 (phonon scattering)을 통해 획기적으로 줄일 수 있다. Dresselhaus 그룹의 이론적 예측치, 저차원적 나노구조와  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 의 초격자, 그리고  $\text{PbTe}/\text{PbSnSeTe}$ 의 양자점과  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 의 양자우물 구조를 비롯한 여러 실험 연구 결과에 따르면 2~2.5 정도의 향상된 ZT 값을 보였는데, 이는 양자구속 효과 (quantum confinement effect) 때문으로 보여 지고 있다 [5]. 이러한 첨단적 저차원 나노 구조학은 분자선 에피택시 (molecular beam epitaxy)와 같은 원자층 증착 (atomic layer deposition)기술에 의해 제작되었기 때문에 대규모의 산업 차원에서 상업적으로 사용하는 것은 적합하지 않다. 이 외에도 열전도 모듈/소자를 제작하는 기술에는 이러한 물질을 사용하는데 여전히 많은 어려움이 있기 때문에 현재까지 벌크 형태에 기반을 둔 열전도 물질에 대한 수요는 굉장하다 [6].

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 그 합금은 최근에 보고된 물질 중에 상온에서 가장 높은 수치인 ZT 값을 갖는다고 알려져 있다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전도 벌크 합금의 ZT 값의 한계는 Poudel과 Heremans에 의해 극복되었다. 보고된 바에 따르면, Poudel은 관습적인 고온 압축 기술로 볼밀링법과 소결 공정을 거친 전통적인 기계적 합금법 (mechanical alloying method)에 의해 합성된 Sb로 도핑된 나노결정  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{(2-x)}\text{Te}_3$ 의 ZT 최고값은 373 K에서 1.4를 달성하였다. 하지만 그들의 합성 방법은

에너지 비용이 상대적으로 높고 불순물이 발견될 가능성이 크다는 데 한계가 있다. 또한 분말을 소결시키는데 적용되는 전통적인 고온 압축 기술은 재결정화와 확산을 동반한 상당한 양의 결정립의 성장을 야기한다 [7]. 이러한 문제를 해결하기 위해 새로운 압축 기법인 방전 플라즈마 소결 기술 (spark plasma sintering, SPS)이 소개 되었다.

SPS는 펄스용 직류가 일축성 정수압 (hydrostatic uniaxial pressure)하에 물질을 압밀시키는 graphite die를 통해 전도되는 것이다. 일반적으로 고압에서의 빠른 가열 속도 때문에 상대적으로 짧은 유지시간이 필요한 SPS 기술은 전통적인 고온 압축 기술보다 더욱 발전된 기술로 알려져 있다. 이 기술은 소결 공정 중에 나노구조는 유지시키면서 재결정화 및 고밀도를 달성 가능하다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 는 새로운 구조적 변형 과정과 개선된 공정법을 거치면서 ZT 값을 높이는 데 큰 가능성을 보여주었다. 나노스케일 열전도 물질은 진공 증착 (vapour deposition), 펄스 레이저 삭마 (pulsed laser ablation), 기계적 합금과 전통적인 분말야금 (powder metallurgy) 등의 다양한 방식으로 합성될 수 있다. 위 방법들은 고가이며 규모를 확대하는데 어려움이 따른다. 이에 따라, 유기물 전구체 (organic precursors)를 이용해 나노결정  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 를 생산하는 솔루션 기반의 기법들이 대거 등장했다. 그럼에도 불구하고, 그들의 ZT 최고값은 용매나 안정화 리간드로부터 나오는 유기성 잔여물로 인해 0.6 선에서 그치고 있다.

본 논문에서는 새로운 bottom-up 솔루션 기반의 화학적 접근을 도입하여 나노구조의 도핑 되지 않은 벌크형태의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (NS  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )의 대규모 합성을 연구하였다. 열화학적 처리과정인 하소 (calcination)와 수소가스를 활용한 환원 (reduction)을 통해 최종 물질을 제작하였다. 준비된 나노구조의 물질에 대한 구체적인 압밀공정은 SPS 기술을 통해 압축된 NS  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 물성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 화학적 합금 방법인 방전 플라즈마 소결기법을 사용하였다. Bi 및 Te의 유기금속화합물로는 trimethyl-bismuth (TMBi)와 diisopropyl-telluride (DiPTe)를 각각 사용하였으며, Bi와 Te의 co-precipitation (공동 침전)을 위한 pH 범위를 선택하기 위하여 합성에

앞서 열역학 모델링이 수행되었다. 모델링 결과, 2~3 pH의 범위에서  $\text{BiONO}_3$ 와  $\text{TeO}_2$ 의 공동 침전을 보였다. 비스무스 나이트라이드 수화물과 텔루리움 옥사이드가 공동 침전 공정의 시재료로 사용되었으며, Bi 및 Te의 양은 TMBi와 DiPTe의 증기압과 유량에 의해 조절되었으며 박막 성장 시 나타나는 tellurium (Te) 재취발 현상을 고려하였다. 화학량론 적으로 두 화학약품의 무게를 쟀 후 농축된  $\text{NHO}_3$ 에서 둘을 용해하여 1M의 separate metal ion solution에 의해 사용하였다. pH 조절을 위하여 3M의 소듐 하이드로 옥사이드 저장액 (stock solution)을 사용하였으며, 각각의 뷰렛에는 metal ion solution (solution1)과 NaOH 용액 (solution2)을 채웠다. Solution 1과 2를 hydro-dynamic condition 조절 하에 일정하게 유지하였으며, 상온에서 15분 동안 동시에 섞어 완벽한 공동침전물을 얻었다. 얻어진 침전물은 연속적으로 걸러졌고, DI water와 ethanol로 세척하였으며, 모든 시편은 24시간 동안 80°C에서 건조하였다. 건조된 precursor는 열 기계적 연마를 위하여 퍼니스에서 250°C의 온도에서 하소되었다. SPS은 아르곤 분위기에서 수행하였으며, graphite sheet은 내부 지름이 12 mm인 graphite die를 감싸기 위해 사용되었다. 일반적으로 203 g의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 가 신터링 실험동안 die에 실어졌다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  압밀의 서로 다른 SPS 변수들은 압력, 유지시간, 온도를 변화시켜 최적화하였다. 모든 샘플들은 분 당 50°C의 지속적인 열처리율과 375~450°C의 온도 범위, 50~70 MPa의 압력 범위에서 수행하였다. 상대적인 밀도와 grain size에 대한 그들의 상대적인 효과를 확인하기 위하여 유지 시간을 0~4 분으로 다르게 주었다.

FE-SEM (field-emission scanning electron microscope)를 사용하여 성장된 박막의 표면 형상을 측정하였고 박막의 조성 변화를 조사하기 위하여 XRD (X-ray diffraction)를 통해 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

합성 기법은 앞서 소개된 공동침전의 조건을 최적화시킨 화학적 합금 기법을 사용하였다. 전구체의 새로운 합성 방법을 고안하기 위해 화학 평형 도표 소프트웨어 (chemical equilibrium diagrams software)를 활용한 열 역동성 모델링을 실시했다.  $\text{BiONO}_3$ 와  $\text{TeO}_2$ 의 완전한 공동침전 반응의 결과로 2~4의 산성

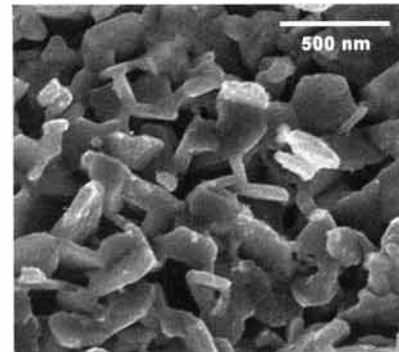


Fig. 1. SEM micrographs of reduced  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powder.

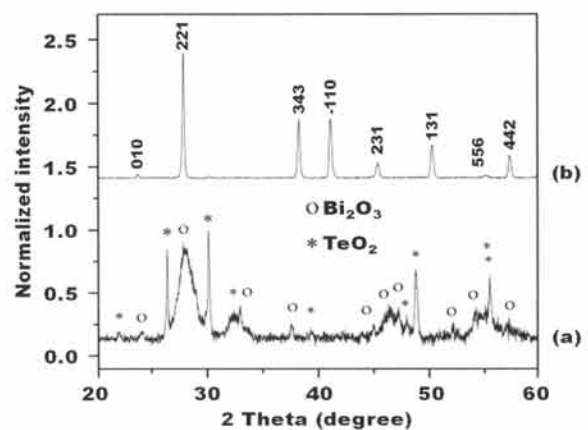


Fig. 2. XRD patterns of (a) calcined ( $\circ$  and  $*$  are oxide phases of bismuth and tellurium nanopowder, respectively) and (b) reduced  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanopowder.

도를 예측할 수 있다.  $\text{BiONO}_3$ 의 분해가 지속될수록 최종생산물로 비스무스 산화물이 나온다. 침전성 분말은 하소와 환원 과정을 포함한 열화학적 처리를 거쳤다. 공동침전, 하소, 환원 과정의 최적화 이후, NS  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 는 최대 30 g까지 큰 배치에서 ~90% 이상의 수율을 보였다. 본 논문에서 사용한 bottom-up 공정 기법은 물리적 기법인 볼링밀 법 (ball milling)보다 불순물, 크기, 결정립 분포, 나노 입자의 형태 등을 제어하는데 용이하며, 신속한 공정과 적은 양의 화학물질을 소모하는 장점을 가지고 있다.

본 연구로 새롭게 개발된 기법은 그림 1에서와 같이 NS  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 가 전에 보고된 방식에 의한 결과물보다 더 작은 입자 크기를 가지는 것을 형태학적으로 확인하였다. 또한,  $\text{TeO}_2$ 와 Bi 원소들에 의해 최종 산출물인  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 이 생성되었음을 확인하였다.

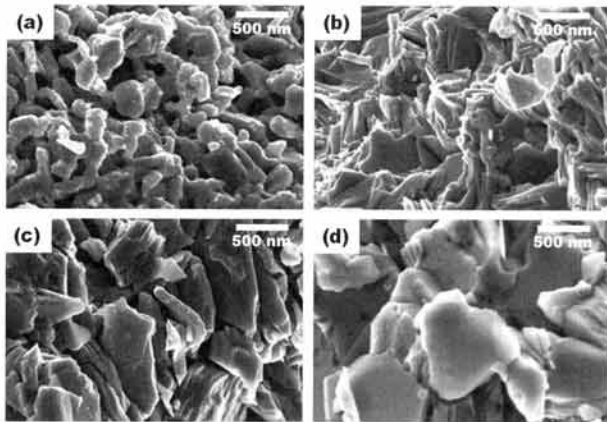


Fig. 3. SEM fractographs of SPS compacted  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  samples consolidated under different conditions: (a) reduced  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powder; sintered powders at  $400^\circ\text{C}$  for a holding time of (b) 0 min, (c) 2 min, and (d) 4 min.

그림 2는 합성된 나노파우더의 XRD 패턴을 보여 준다. 하소를 거친 뒤에 그림 2(a)의 XRD 패턴은 각각 산화  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와  $\text{TeO}_2$ 에 맞추어졌다. 이를 통하여 Bi 전구체의 분해 과정이 발생했다는 것을 알 수 있다. 피크가 넓어지는 현상은 물질의 작은 결정립의 크기로 인해 발생한다. 셰라 방정식 (Scherrer equation)을 사용한 결과  $\text{TeO}_2$ 과  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 하소된 혼합분말 속 결정립의 크기는 각각 70, 10 nm임을 확인하였다. 그림 2(b)의 환원된 모든 샘플들의 회절 피크 (diffraction peak)는 피크가 넓어지면서 평균 결정 크기가 대략  $50 \pm 5$  nm로 순수 능면정 (rhombohedral)인  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에 맞춰졌다.

환원된  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  나노분말을 SEM으로 분석한 결과가 그림 3(a)에 나타나 있다. 평균 결정립의 크기가  $80 \pm 5$  nm이며 두께가 5~10 nm인 형태임을 확인했다. EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 통해 Bi와 Te의 원소 비율이 2:3으로 화학량론과 일치하는 것을 확인했다. SPS를 사용하여 고밀도의 조밀한 분말을 얻기 위해서는 주요 파라미터들인 온도, 압력, 유지 시간의 최적화가 필요하다. 압력이 70 MPa일 때 특정 온도 ( $400^\circ\text{C}$ )에서 유지 시간과 소결 온도에 변화를 주어 실험하였다.

표 1은 NS  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 SPS 압밀 샘플의 실험 결과와 소결 전후의 상대 밀도와 평균 결정립의 크기를 나타낸다. 압밀 샘플의 밀도는 아르키메데스 원칙 (Archimedes principle)을 통해 측정되었다.

Table 1. Sintering conditions, relative densities and average grain size of SPSed  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  samples.

Sample no.	Sintering Temperature	Holding time	Grain size after sintering
1	$400^\circ\text{C}$	0 min	$90 \pm 5$ nm
2	$400^\circ\text{C}$	2 min	$160 \pm 5$ nm
3	$400^\circ\text{C}$	4 min	$200 \pm 5$ nm

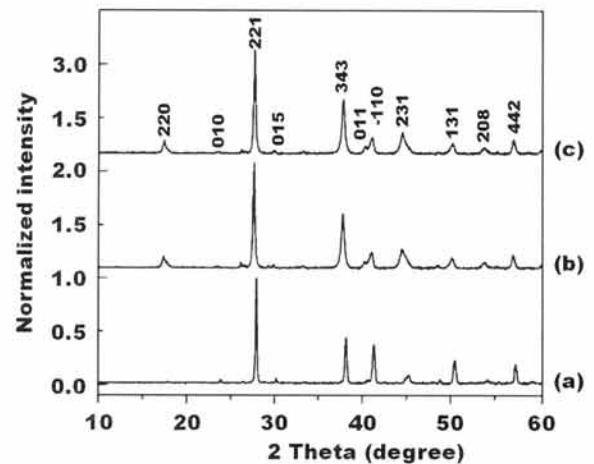


Fig. 4. XRD Patterns of (a) reduced bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; sintered powders at  $400^\circ\text{C}$  for (b) 0 min, and (c) 4 min holding time.

압축 밀도는 표 1에서와 같이 유지 시간과 온도가 높을수록 크게 나타나며, 그림 3(b)~(d)에서 볼 수 있듯이 결정립의 크기는 유지 시간이 길수록 커진다. 대부분의 조건에서 ~97% 이상의 고밀도를 보이는 것을 알 수 있다. 평균 결정립의 크기는 소결 온도  $400^\circ\text{C}$ 에서 유지 시간이 증가함에 따라 ~300 nm까지 커졌다. 최적화 이후  $400^\circ\text{C}$ 의 소결 온도와 70 MPa의 압력 그리고 유지 시간이 없는 조건을 갖춘 프로토콜이 예비 NS bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 최적화된 소결 조건인 것으로 나타났다. 이 프로토콜을 가지고, SPS 후 ~97%에 달하는 초고밀도와 가장 작은 결정립의 크기는  $90 \pm 5$  nm임을 확인하였다. 이 크기는 SPS 전의 입자 크기인  $80 \pm 5$  nm보다 큰 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다.

그림 4의 XRD 피크에는 SPS로 인해 새로운 상이 나타나지는 않았지만, 특정한 면에서의 상대적인 피

크 강도는 바뀌었다. 그림 4의 (b)와 (c)의 환원된 샘플에서, 그림 4(a)에서는 명확하지 않던 (220), (011), (208) 면에서 피크가 보였다. 이는 결정립의 크기가 특정 결정면에서 커졌음을 알 수 있다.

본 연구에서는 SPS 기법을 사용해 고밀화를 달성하는 동시에 나노 크기의 입자를 유지시키는데 좋은 성과를 나타내었다.

#### 4. 결론

나노구조의 도핑 되지 않은 벌크 형태의 고순도  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 를 얻기 위하여 개선된 화학적 합성 방법인 방전 플라즈마 소결 기술을 연구하였다. 방전 플라즈마 소결기법은 최적화된 벌크형 NS  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 결정체가 결정립의 크기에 큰 변동 없이 97%를 달성하였다. 또한, 400°C 하소 처리를 통하여 초고밀화 및 열전도 이동 물성을 달성하였으며, 방전 플라즈마 소결공정의 변수 중의 하나인 유지 시간에 따라서 ~80 nm의 입자 크기와 ~90 nm의 결정립 크기를 가진 향상된 NS  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 을 얻었다. 이러한 결과는 높은 전기 전도도와 제벡계수, 그리고 환원된 열전도도에서 기인한다. 본 연구를 통하여 방전 플라즈마 소결기법을 사용해 고밀화를 달성하는 동시에 나노 크기의 입자를 유지시키는데 좋은 성과를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제기술혁신사업 (WPM사업)으로 수행되고 있는 '초고순도 SiC 소재' 개발사업과 한국연구재단의 지원 (2014028079), 그린카 등 수송시스템산업원천기술개발사업 (10042566)과 한국연구재단이 지원하는 Korea EU Network (KORANET) 공동연구지원사업인 '나노구조 기반 열전에너지 생성소자 연구 (2012K1A3A7A03052292)'를 통해 연구 개발된 결과임을 밝힙니다.

#### REFERENCES

- [1] L. E. Bell, *Science*, 321, 5359 (2008).
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wand, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gong, *Adv. Mater.*, 19, 8 (2007).
- [3] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 22, 3 (2010).
- [4] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'quinn, *Nature*, 413, 6856 (2001).
- [5] W. Jun, T. Xinfeng, L. Haiqiang, Y. Xiuli, and Z. Qingjie, *J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Ed.*, 21, 4 (2006).
- [6] L. D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang, and W. S. Liu, *Solid State Sci.*, 10, 5 (2008).
- [7] H. Lee, D. Vashaee, D. Z. Wang, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, *J. Appl. Phys.*, 107, 094308 (2010).