

Bi_{0.48}Sb_{1.52}Te₃의 열전특성에 대한 Pb 도핑 영향

문승필¹, 김태완¹, 김성웅², 전우민³, 김진현³, 이규형^{3,a}

¹ 한국전력공사 전력연구원

² 성균관대학교 에너지과학과

³ 강원대학교 나노응용공학과

Effect of Pb Doping on the Thermoelectric Properties of Bi_{0.48}Sb_{1.52}Te₃

Seung Pil Moon¹, Tae Wan Kim¹, Sung Wng Kim², Woo Min Jeon³,
 Jin Heon Kim³, and Kyu Hyoung Lee^{3,a}

¹ KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, Naju 58214, Korea

² Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

³ Department of Nano Applied Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

(Received April 4, 2017; Revised April 6, 2017; Accepted April 6, 2017)

Abstract: Bi₂Te₃-based alloys have been intensively investigated as active materials for thermoelectric power generation devices from low-temperature (< 250°C) waste heat. In the present study, we fabricated Pb-doped, p-type Bi_{0.48}Sb_{1.52}Te₃ polycrystalline bulks by using meltsolidification and spark plasma sintering techniques, and evaluated their thermoelectric transport properties in an effort to develop optimized composition for low-temperature power generation applications. The electronic and thermal transport properties of Bi_{0.48}Sb_{1.52}Te₃ could be manipulated by Pb doping. As a result, the temperature for a peak thermoelectric performance (zT) gradually shifted toward higher temperatures with Pb content, suggesting that thermoelectric power generation efficiency can be enhanced by controlled Pb doping.

Keywords: Bi₂Te₃, Thermoelectric, Power generation, Waste heat, Doping

1. 서론

열전(thermoelectric)은 열에너지(온도차)와 전기에너지의 직접적이고 가역적인 변환현상으로 고체상태 소재 기반의 냉각 및 발전기술에 활용되고 있다. 적용 온도에 따라 Bi₂Te₃계, PbTe계, skutterudite계, half-Heusler계 등 다양한 상용열전소재가 개발되고 있으며 [1], 이 중 Bi₂Te₃계 소재는 0.1~0.2 eV 수준의 좁은

밴드갭(band gap)을 나타내는 반도체 특성의 소재로, 상온부근에서 열전기 변환 효율(열전성능 zT)이 높아 열전냉각 및 250°C 이하의 저온배열을 이용한 열전발전에 응용되고 있다. 상용소재의 조성으로는 p형의 경우 Bi₂Te₃의 Bi 자리에 Sb를 치환한 (Bi,Sb)₂Te₃, n형의 경우 Te 자리에 Se를 치환한 Bi₂(Te,Se)₃가 각각 사용되고 있으며, 결정배향성을 증가하여 높은 열전기 변환효율(무차원성능지수(dimensionless figure of merit), $zT = \sigma S^2 T / \kappa$)을 구현하기 위해 zone melting 등의 일방향 응고법으로 제조하고 있다. zT 수식에서 σ , S , κ 는 각각 절대온도 T 에서 전기전도도(electrical conductivity), 제벡계수(seebeck coefficient), 열전도도

a. Corresponding author; khlee2014@kangwon.ac.kr

Copyright ©2017 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.

(thermal conductivity)이며, σS^2 을 파워팩터(power factor)라 한다. 그러나 일방향 응고법으로 제조한 소재는 결합력이 약한 c축 방향으로 결정이 정렬되어 기계적 강도가 10 MPa 수준으로 매우 낮은 단점이 있다 [2]. 이러한 낮은 기계적 강도 문제를 해결하기 위해 핫프레스링(hot pressing), 방전플라즈마소결(spark plasma sintering) 등의 가압소결 공정으로 다결정 소결체를 제조하는 연구가 진행되고 있으며, 일방향 응고법으로 제조한 소재와 비교하여 동등 수준 이상의 zT 및 8배 이상(~80 MPa)의 높은 기계적 강도가 동시에 구현되어 상용소재로의 적용이 기대된다 [2,3].

한편, 대부분의 Bi_2Te_3 계 상용소재는 열전냉각응용에 특화된 소재로 상온(~300 K) 부근에서 zT 가 높은 특성을 나타내고 있어, 100°C (~373 K) 이상의 폐열을 이용한 발전에 적용할 경우 다음의 식 (1)에서 알 수 있듯이 높은 발전효율 구현이 어려운 단점이 있다.

$$\eta_{\max} = \left[\frac{T_H - T_C}{T_H} \right] \left[\frac{(1 + zT_{\text{avg}})^{1/2} - 1}{(1 + zT_{\text{avg}})^{1/2} + (T_C/T_H)} \right] \quad (1)$$

식 (1)에서 η_{\max} 는 이론 최대발전효율, T_H 와 T_C 는 각각 열전소재의 고온부와 저온부의 온도, zT_{avg} 는 고온부와 저온부의 평균온도에서의 최적화된 zT 값이다. 따라서, 주어진 온도 조건에서 최대의 발전효율을 구현하기 위해서는 적용온도 범위에서 최대 zT 를 발현할 수 있는 소재 개발이 요구된다. 열전소재의 특성발현 온도를 제어하는 효과적인 방법 중 하나는 Bi(Sb) 또는 Te(Se) 자리에 이종원소를 치환하는 것으로 알려져 있으며, $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 계 p형 소재의 경우 Bi(Sb) 자리에 Cu, Al, Ag 등의 원소를 도핑하는 것이 효과적인 것으로 보고되었다 [4-7]. PbTe계 열전소재는 300°C 이상의 중고온 영역에서 높은 zT 를 나타내는 소재이기 때문에 [8,9], Pb를 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 의 Bi(Sb) 자리에 도핑할 경우 최대 zT 를 발현하는 온도를 증가할 수 있을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 p형 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 의 Bi(Sb) 자리에 Pb를 도핑한 다결정 소결체를 용융-응고와 방전플라즈마 소결법을 이용하여 제조한 후 열전특성을 평가하여 Pb 도핑에 의한 열전특성의 변화와 최대 zT 발현 온도 변화를 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1 소재합성

고순도 Bi (99.999%, 5N Plus), Sb (99.999%, 5N Plus), Te (99.999%, 5N Plus), Pb (99.99%, Sigma Aldrich)를 출발원료로 사용하였다. 조성비($\text{Bi}_{0.48-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$, $x = 0.0025, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$)에 맞게 칭량한 원료 금속 혼합물(~25 g)을 직경 14 mm의 쿼츠(quartz) 튜브에 넣고, 산화 방지를 위해 진공($\sim 10^{-3}$ torr) 상태에서 밀봉하였다. 진공 밀봉한 쿼츠튜브를 박스퍼니스에 넣고 1,000°C에서 10 h 동안 용융 후 물을 이용한 급랭 공정으로 잉곳(ingot)을 제조하였다. 바이알에 Ar을 충전한 상태에서 볼밀(8000D, SPEX, USA)을 이용하여 잉곳을 5분간 분쇄한 후 325 mesh 체(sieve)를 이용하여 입자 크기 44 μm 이하의 분말을 수득하였다.

2.2 소결체 제조

방전플라즈마소결법을 이용하여 고밀도의 다결정 소결체를 제조하였다. 그라파이트 몰드에 분말을 넣고 50 MPa의 압력을 인가한 상태에서 진공 중 480°C에서 3분간 유지하여 소결을 진행하였다. 소결체는 직경 10 mm 높이 13 mm 크기로 제조하였고, 소결체의 밀도는 6.85 g/cm^3 이상으로 측정되어 이론밀도의 97% 이상에 해당하는 고밀도의 소결체가 제조되었음을 확인하였다. 소결체의 상분석은 X-ray 회절분석기(Smartlab with Cu $K_{\alpha 1}$ radiation, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였다.

2.3 열전특성 측정

전기전도도(σ)와 제벡계수(S)는 He 분위기 중 300~480 K의 온도 범위에서 열전물성측정시스템(ZEM-3, ULVAC, Japan)을 이용하여 동시에 측정하였다. 열전도도(κ)는 소결체의 밀도(ρ), 열확산율(α), 열용량(C_p)를 각각 측정하여 $\kappa = \rho\alpha C_p$ 관계식을 이용하여 계산하였다. 열확산율은 레이저플래시(laser flash) 측정설비(TC-9000, ULVAC, Japan)를 이용하여 진공 중 300~480 K 온도 범위에서 측정하였고, 열용량은 PPMS (physical properties measurement system, Quantum Design)를 이용하여 410 K까지의 값을 측정 후 Dulong-Petit 관계식을 이용하여 산출하였다. 열용량은 조성과 상관없이 300~480 K 온도 범위에서

서 0.187 ± 0.004 J/gK의 일정한 값을 나타내는 것으로 확인되었다. Bi_2Te_3 계 소재의 경우 열전특성이 결정방향에 따라 이방성을 나타낼 수 있기 때문에 신뢰성 있는 측정 결과를 위해서는 전기전도도, 제백계수, 열전도도를 모두 동일한 방향으로 측정하는 것이 필수적으로 방전 플라즈마소결 시 압력을 인가한 방향으로 수직인 방향으로 모든 특성을 측정하였다. 전기전도도-제백계수 측정 및 열확산을 측정을 위해 각각 $2 \times 2 \times 8$ mm의 바 형태 샘플과 지름 10 mm 두께 1.5 mm의 디스크 형태의 샘플을 제작하였다. 상온에서의 전하밀도(carrier concentration, n)와 이동도(mobility, μ) 산출을 위해 반데르포(van der Pauw)법을 이용하여 1 tesla의 자기장 조건에서 홀(hall) 효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

X-ray 회절분석을 이용하여 $\text{Bi}_{0.48-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 소결체의 상분석을 진행한 결과, 검출된 모든 회절 패턴이 공간군 $R\bar{3}m$ 에 해당하는 Bi_2Te_3 와 일치하였으며, 2차상에 해당하는 peak는 관찰되지 않아 Pb가 Bi(Sb) 자리에 도핑되었음을 확인하였다. Pb가 Bi(Sb) 자리에 도핑된 결과는 그림 1(a)의 전기전도도 측정 결과에서도 잘 나타난다. 그림 1(a)에서 알 수 있듯이 Pb를 도핑하지 않은 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 의 300 K에서 전기전도도는 642 S/cm의 값을 나타내며, Pb 도핑량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하여 Pb를 0.02 도핑한 $\text{Bi}_{0.46}\text{Pb}_{0.02}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 의 경우 300 K에서 2,698 S/cm로 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 대비 4배 이상 증가한 값을 나타내었다. 이는 Pb가 Bi(Sb) 자리로 도핑되어 $\text{Pb}_{\text{Bi}}(\text{Pb}_{\text{Sb}})$ 점결함(acceptor) 형성으로 p형 반도체 소재에서 전하밀도 증가를 유발하는 홀(hole)이 생성된 때문으로 판단되며, 이를 확인하기 위해 홀(Hall) 효과 측정을 진행하여 전하밀도와 이동도를 산출하였다. 표 1에 나타난 바와 같이 Pb를 도핑하지 않은 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 의 300 K에서의 전하밀도는 약 $2.47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 으로 측정되었으며 Pb 도핑량에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 나타내는 결과로부터 그림 1(a)에서 관찰된 Pb 도핑에 의한 전기전도도 증가는 전하밀도 증가가 주요 원인임을 확인하였다. Pb 도핑에 의해 이동도는 약간 감소하였으며, 이는 $\text{Pb}_{\text{Bi}}(\text{Pb}_{\text{Sb}})$ 점결함 형성에 의한 캐리어 산란과 전하밀도 증가에 의한 캐리어 산란에 기인한 것으로 생각된다.

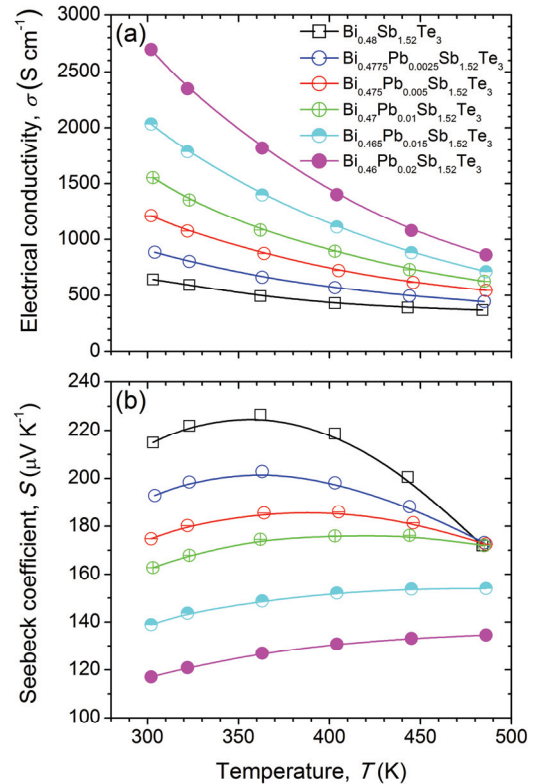


Fig. 1. Temperature dependence of (a) electrical conductivity (σ) and (b) seebeck coefficient (S) for $\text{Bi}_{0.48-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ ($x = 0-0.02$).

Table 1. The carrier concentration (n) and mobility (μ) for $\text{Bi}_{0.48-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ ($x = 0-0.02$) measured at 300 K.

Compositions	$n(\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
$\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$	2.47	161
$\text{Bi}_{0.4775}\text{Pb}_{0.0025}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$	3.53	157
$\text{Bi}_{0.475}\text{Pb}_{0.005}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$	4.96	153
$\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.01}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$	6.60	147
$\text{Bi}_{0.465}\text{Pb}_{0.015}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$	8.76	145
$\text{Bi}_{0.46}\text{Pb}_{0.02}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$	11.96	141

그림 1(b)에는 제백계수의 온도 의존성 측정 결과를 나타내었다. 측정된 제백계수는 모든 샘플에 대해 양의 값을 나타내어 홀이 주요 캐리어인 p형 특성의 소재임을 확인하였다. 300 K에서의 제백계수는 전기전도도와 상쇄(trade-off)관계를 나타내었으며, 이는 다음 식 (2)에 나타난 바와 같이 전하밀도 증가에 따라 제백계수가 감소하는 경향과 잘 일치하고 있다 [1].

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} m^* T \quad (2)$$

식 (2)에서 k_B 는 볼츠만상수, h 는 플랑크상수, m^* 는 유효질량이다. 한편, 제백계수의 온도의존성은 Pb 도핑에 의해 그 거동이 변화하였다. Pb를 도핑하지 않은 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 의 경우 제백계수는 360 K에서 최대 값을 나타낸 후 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타낸 반면, Pb 도핑에 따라 제백계수의 최대 값을 나타내는 온도가 고온부로 이동하는 결과가 관찰되어 Pb 도핑량이 증가할수록 제백계수가 최대 값을 나타내는 온도가 고온으로 이동하는 거동을 나타내었다. 이는 Pb 도핑에 의해 p형 소재의 주요 캐리어인 홀의 농도가 증가하여 홀과 전자 전도가 동시에 발생하는 바이폴라(bipolar) 전도에 의한 전하보상(charge compensation) 현상이 억제된 때문으로, 열전도도 측정 결과에서도 확인되었다.

측정한 전기전도도와 제백계수 값으로부터 파워팩터를 산출하여 그림 2(a)에 나타내었다. 파워팩터는 모든 조성에서 300 K에서 가장 큰 값을 나타내었고 온도 증가에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 한편, Pb 첨가에 의한 전기전도도 증가 효과로 $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.01}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 에서 4.11 mW/mK^2 의 최대 파워팩터를 나타내었고, 이는 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 의 파워팩터 최대 값 2.97 mW/mK^2 대비 38% 증대된 값이다. Pb를 0.015 이상 도핑한 조성의 경우에는 파워팩터가 최적화 될 수 있는 전하밀도 범위를 벗어나 파워팩터가 다시 감소하는 경향을 나타내어 파워팩터 증대를 위한 최적의 Pb 도핑량은 약 0.01 (0.5 at.%)로 확인되었다.

그림 2(b)에는 열전도도의 온도의존성을 나타내었다. Pb 도핑량이 증가함에 따라 열전도도가 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로, 소재가 나타내는 전체 열전도도 (κ)는 전자(또는 홀) 기여(전자열전도도 κ_{ele})와 격자(포논)의 기여(격자열전도도 κ_{lat})의 합으로 나타낼 수 있으며, 전자(또는 홀)의 기여는 수식 $\kappa_{\text{ele}} = L\sigma T$ (L 은 로렌츠넘버(Lorenz number))에 의해 계산되기 때문에, Pb 도핑에 의해 열전도도가 증가하는 것은 전기전도도가 증가하여 전자열전도도가 증가했기 때문으로 설명할 수 있다. 한편, Pb 도핑에 의해 열전도도의 온도의존성에 큰 변화가 발생하여 Pb 도핑량이 증가할수록 고온에서의 열전도도가 감소하는 거동을 나타내었다. 이는 제백계수의 온도의존성에서 기술한 바와 같이 Pb 도핑에 의해 주요 캐리어인 홀의 농도가 증가하여 바이폴라 전도가 억제되

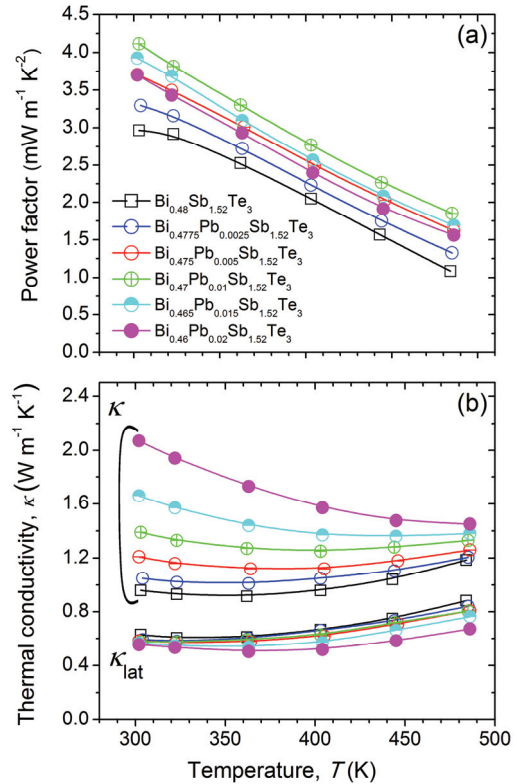


Fig. 2. Temperature dependence of (a) power factor (σS^2) and (b) thermal conductivity (κ) and lattice thermal conductivity (κ_{lat}) for $\text{Bi}_{0.48-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ ($x = 0-0.02$).

어 전자열전도도가 감소했기 때문으로 생각된다.

Pb 도핑이 격자열전도도에 미치는 영향을 규명하기 위해 전자열전도도를 계산한 후 측정된 전체열전도도에서 그 차이로 부터 격자열전도도를 산출하였다(그림 2(b) 참조). 전자열전도도 계산 시 로렌츠넘버는 다음 식 (3)을 이용하여 산출하였고, 식 (3)에서 로렌츠넘버와 제백계수의 단위는 각각 $\text{W}\Omega/\text{K}^2$ 와 $\mu\text{V}/\text{K}$ 이다 [10].

$$L = 1.5 + \exp\left(-\frac{S}{116}\right) \quad (3)$$

그림 2(b)의 격자열전도도 결과에 나타난 바와 같이 Pb 도핑에 의해 격자열전도도가 300 K 기준으로 최대 ~10% 감소하였다. 이는 Bi(Sb) 자리에 Pb가 도핑됨에 의해 형성된 $\text{Pb}_{\text{Bi}}(\text{Pb}_{\text{Sb}})$ 점결함에 의해 포논산란이 활성화 된 것이 원인으로 생각된다. 결과적으로 Pb의 첨가에 의해 파워팩터 증대 및 격자열전도도 저감 효과가 동시에 구현되었다.

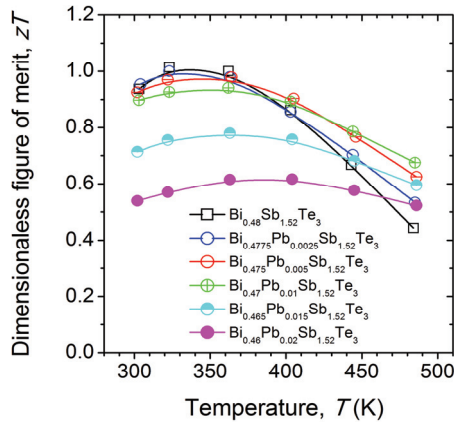


Fig. 3. Temperature dependence of dimensionless figure of merit zT for $\text{Bi}_{0.48-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ ($x = 0\text{--}0.02$).

파워팩터와 열전도도로부터 열전성능 zT 를 산출하여 그림 3에 나타내었다.

Pb 도핑에 의해 300 K에서 zT 증가는 미미하였으나, Pb 도핑량이 증가함에 따라 최대 zT 를 발현하는 온도가 고온으로 이동하는 거동을 나타내었다. 결과적으로 Pb를 0.01 (0.5 at.%) 도핑한 조성에서 300 K 부터 470 K의 넓은 온도 범위에서 $zT > 0.7$ 의 높은 열전성능이 유지되었다. 식 (1)에 나타낸 바와 같이 발전 효율에는 적용온도 구간에서의 평균 zT 가 높은 것이 중요하므로, 이 소재를 200°C 이상의 폐열을 이용한 열전발전에 적용할 경우 Pb를 도핑하지 않은 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 와 비교하여 10% 이상 높은 발전효율 구현이 가능하다.

4. 결론

본 연구에서는 저온에서 응용되고 있는 p형 열전소재인 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 의 Bi(Sb) 자리에 Pb를 도핑한 다결정 소결체를 제조하였고, 그 열전특성을 평가하였다. Pb 도핑량 제어에 의해 전하밀도 증가에 의한 파워팩터 증대 및 점결함 포논산란 활성화에 의한 격자열전도도 저

감 효과를 동시에 구현하였다. 또한 최대 열전성능이 발현되는 온도를 고온으로 이동함에 의해 넓은 온도 영역에서 높은 열전성능을 발현하는 소재를 개발하였다. 이와 같이 적용온도 구간에 특화된 소재 개발을 통하여 저온열전발전의 효율을 크게 향상할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [1] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7**, 105 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2090>]
- [2] J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, and Q. Wang, *Scripta Mater.*, **52**, 347 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.10.038>]
- [3] J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, and Q. Wang, *Mater. Sci. Eng., B*, **117**, 334 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.01.002>]
- [4] J. L. Cui, H. F. Xue, W. J. Xiu, W. Yang, and X. B. Xu, *Scripta Mater.*, **55**, 371 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.012>]
- [5] J. L. Cui, H. F. Xue, W. J. Xiu, L. D. Mao, P. Z. Ying, and L. Jiang, *J. Alloys Compd.*, **460**, 426 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.063>]
- [6] J. L. Cui, H. F. Xue, and W. J. Xiu, *Mater. Lett.*, **60**, 3669 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.080>]
- [7] K. H. Lee, S. M. Choi, J. W. Roh, S. W. Hwang, S. I. Kim, W. H. Shin, H. J. Park, J. H. Lee, S. W. Kim, and D. J. Yang, *J. Electron. Mater.*, **44**, 1531 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3446-1>]
- [8] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, *Science*, **321**, 554 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1159725>]
- [9] Y. Pei, A. Lalonde, S. Iwanaga, and G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2085 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C0EE00456A>]
- [10] H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, and G. J. Snyder, *APL Mater.*, **3**, 041506 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4908244>]