

Thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ grown by traveling heater method

Im-Jun Roh, Dow-Bin Hyun and Jin-Sang Kim[†]

Center for Electronic Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 136-791, Korea

(Received July 21, 2015)

(Revised July 29, 2015)

(Accepted August 7, 2015)

Abstract Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloy which is typical n-type thermoelectric material were grown by traveling heater method (THM) technique. We investigate the effect of the composition of $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3) - x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ and doping of n-type dopants such as SbI_3 and CdCl_2 . Maximum figure of merit of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloy was observed with CdCl_2 0.1 wt% ($Z: 2.73 \times 10^{-3}/\text{K}$) and SbI_3 0.05 wt% ($Z: 2.29 \times 10^{-3}/\text{K}$). Deviation along the length of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 ingot grown by THM method is low, which indicates that the ingot is very homogenized. Also we observed the close relationship of between anisotropy ratio and dopant in the $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3) - 10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ alloys. And we confirmed the fact that anisotropy ratio exerts thermoelectric performance in Bi_2Te_3 based n-type thermoelectric material.

Key words Traveling heater method, Thermoelectric, Single crystal

Traveling heater method에 의해 성장된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 열전특성

노임준, 현도빈, 김진상[†]

한국과학기술연구원, 전자재료연구단, 서울, 136-791

(2015년 7월 21일 접수)

(2015년 7월 29일 심사완료)

(2015년 8월 7일 게재확정)

요약 단결정 ingot 성장기술 중 하나인 traveling heater method(THM) 기술을 이용하여 n형 열전소재인 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 고용체화합물을 성장하였다. 고용체 화합물내 CdCl_2 와 SbI_3 를 첨가하여 dopant의 영향을 확인하였고 각각의 dopant의 최적의 첨가량 [CdCl_2 0.1 wt% ($Z: 2.73 \times 10^{-3}/\text{K}$), SbI_3 0.05 wt% ($Z: 2.29 \times 10^{-3}/\text{K}$)]을 확인하였다. THM 기술을 통해 성장된 ingot의 각 부위별 열전특성을 확인해 본 결과 주요 인자들의 표준편차가 낮은 매우 균질화된 특성을 보였다. 또한 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 고용체화합물의 비등방성 지수와 dopant와의 관계를 확인하기 위하여 $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 조성의 고용체화합물에 donor dopant로서 CdCl_2 (0.05-0.1 wt%)을 첨가하여 dopant의 증가에 따른 비등방성 지수의 변화를 확인해본 결과 dopant가 증가함에 따라 비등방성 지수가 변하는 것을 확인하였고 이러한 비등방성 지수의 변화가 실제 열전성능에 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다.

1. 서론

재료 양단의 온도차에 의해 발생하는 Seebeck 효과와 재료 양단간에 전류를 통하면 재료의 한쪽 면에서는 흡열, 다른 한쪽 면에서는 발열하는 Peltier 효과를 나타내는 열전재료는 에너지 직접변환이 가능한 재료로서 전자 냉각이나 열전발전 분야에 응용하기 위한 많은 연구가 이루어져 왔다[1]. 열전재료를 이용한 전자냉각소자는 반

도체 소자 방식으로 열응답 감도가 높고 무소음, 무진동이며 구조가 간단하고 신뢰성이 높으며 회로의 국부적 부위에 선택적인 냉각이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이에 따라 고집적 IC칩의 국부냉각장치, 적외선 소자용 냉각장치, 반도체 chiller, 가스검출소자용 냉각장치, 냉·온정수기 등 다양한 응용범위를 가지고 있다[2]. 또한 최근 에너지원의 다양화와 폐에너지의 회수 등 에너지 절약에 대한 사회적인 필요성이 크게 대두됨에 따라 산업폐열과 각종 열기관의 폐열 및 해수온도차나 태양열과 같은 자연에너지를 이용한 열전발전에 관한 연구가 꾸준히 이루어 지고 있다. 열전소재는 사용 온도범위에 따라 상온용, 중온용, 고온용으로 나누어진다. 상온용 열전 소

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-958-5693

Fax: +82-2-958-6720

E-mail: jskim@kist.re.kr

재료는 Bi-Sb-Te-Se 화합물, 중온용 재료로는 PbTe, CoSb₃, Zn₃Sb₃, 고온용으로 CoO₂, Si-Ge 화합물 등이 있다. 이중 지금까지 개발된 p형과 n형 열전 변환재료 중 상온 이하의 재료는 p형 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃계 및 n형 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃계 열전변환재료가 가장 우수한 재료로 알려져 있다[3]. 이중 dopant를 첨가하지 않은 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃계 n형 고용체 화합물의 단결정은 Bi₂Te₃가 rich한 영역에서 p형의 전도기구를 가지므로 이에 donor dopant를 첨가하여 n형의 열전 반도체를 제조하는 것이 일반적이다[4]. 일반적으로 많이 이용되는 donor dopant로서 금속원소나 화합물이 많이 이용되고 있는데 그 예로 금속원소로서 Cu, Ag, Au 등이 있고 화합물 dopant로서 SbCl₃, CuBr₂, SbI₃, CdCl₂ 등이 있다. 이중 SbI₃과 CdCl₂는 2차상을 형성하지 않고, 용해도가 크며 stable한 n형 반도체 특성을 유지해 주기 때문에 특히 많이 이용되고 있다[5]. 열전재료를 제조하는 방법에는 가압소결, 열간압출, 박막, Bridgman, Zone melting, Traveling heater method (THM)법 등 열전 재료의 성능을 높일 수 있는 제조방법들이 다양하게 연구되어 왔다[6]. 다양한 방법이 있겠으나 열전 특성상 단결정이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 기존 Bridgman법, Zone melting법, Czochralski법 등을 이용한 단결정 열전재료의 제조에 관한 연구는 무수히 많이 이루어진 반면 THM 법을 이용한 단결정 열전재료의 제조 및 그 특성에 관한 연구보고는 많이 이루어지지 않았다. 특히 THM 법을 통해 성장된 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃계 n형 고용체 화합물에 donor dopant의 doping에 따른 열전 성능 및 비등방성에 관한 연구는 거의 보고된바 없다.

본 연구에서는 타 단결정 성장기술에 비해 열전재료의 정제, 균질화, 재결정화, 대량생산화 등의 이점을 가지고 상용화에 가장 적합한 방법으로 주목 받고 있는 THM법을 이용하여 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃계 n형 고용체 화합물에 SbI₃과 CdCl₂ dopant를 첨가하여 열전 성능을 확인하는 한편 dopant에 따른 비등방성 특성을 관찰하였다.

2. 실험

순도가 99.99% 이상인 Bi, Te, Se(Living-care)를 화학양론적 조성에 맞도록 칭량하고, SbI₃과 CdCl₂(Sigma aldrich)의 donor dopants를 양을 달리하여 첨가하였다. 내부가 carbon으로 coating된 quartz ampoule에 장입 후 10⁻⁵ torr의 진공도에서 진공봉입하였다. 봉입된 ampoule을 rocking furnace에 삽입 후 750°C 온도에서 2시간 동안 교반하여 균질화 시킨 뒤 냉각 후 640°C로 유지되고 있는 THM furnace에서 성장속도를 5 mm/hour로 유지하여 ingot을 성장하였다. 성장된 ingot의 Seebeck 계

수, 전기비저항 및 열전도도의 측정을 위하여 성장방향으로 2.5 × 2.5 × 15 mm의 시편을 채취하였다. 시편의 열전성능 중 Seebeck 계수는 시편 양단에 온도차 ΔT를 일정하게 부여하고 이때의 기전력 ΔV를 측정하여 $\Delta V = \alpha \cdot \Delta T$ (α : 열전능)의 관계식을 통해 Seebeck 계수를 구하였다. Z-meter(Seepe)에 의해 전기비저항(ρ)을 측정하고 이와 동시에 Harman법에 의해 간접법으로 열전도도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

90(Bi₂Te₃)10(Bi₂Se₃) 조성의 고용체화합물에 donor dopant로서 SbI₃(0.05~0.2 wt%)와 CdCl₂(0.05~0.1 wt%)을 첨가한 경우 그 양에 따른 Seebeck 계수와 성능지수(Z)의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전도도는 재료의 조성과 carrier 농도에 의존하는 값인데, 이들 열전특성은 carrier 농도에 따른 변화양상이 서로 다르기 때문에 물질에 따라 성능지수를 최대로 하는 최적의 조성과 carrier 농도가 존재한다. 따라서 성능지수가 최적의 조성을 결정하기 위해 doping에 의한 carrier 농도를 제어하여 Seebeck 계수와 전기비저항을 조절하기 이전에 carrier 농도와는 독립적으로 성능지수를 최대로 하는 조성을 선정해야 한다. 일반적으로 90(Bi₂Te₃)10(Bi₂Se₃) 조성의 고용체화합물은 실온 영역에서 p형 반도체 특성을 보인다. 하지만 donor dopant를 첨가할 경우 전자의 농도가 정공에 비해 커지면서 p형에서 n형으로 전도기구가 바뀌게 되고, 첨가량이 늘어남에 따라 전자의 농도가 증가하게 된다. Fig. 1에서 보

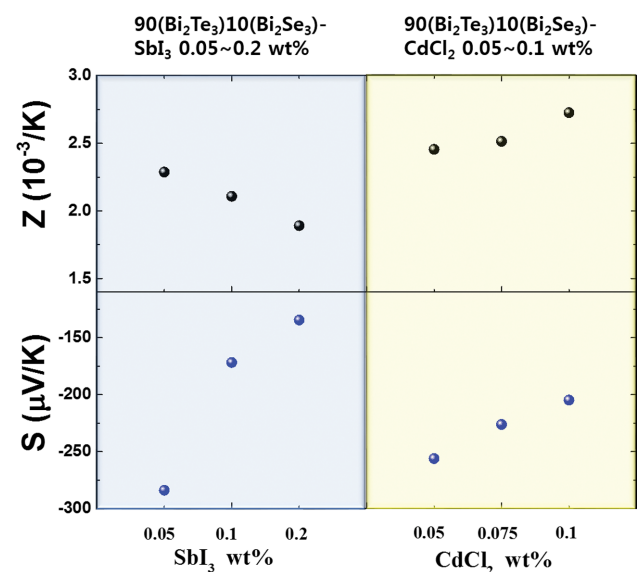


Fig. 1. Thermoelectric performance of 90(Bi₂Te₃)10(Bi₂Se₃) alloy as a function of dopant.

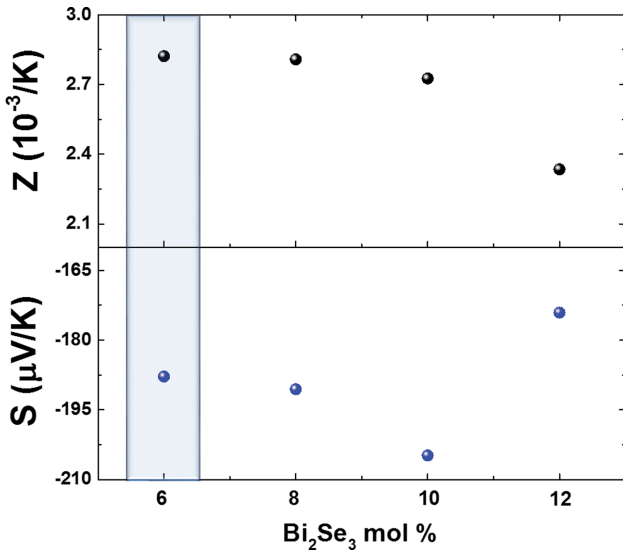


Fig. 2. Thermoelectric performance measured with various composition ratio of Bi_2Se_3 in $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ alloy.

이는 바와 같이 dopant를 첨가함에 따라 intrinsic 영역에서 electron의 이동도가 hole의 이동도 보다 커짐에 따라 p형에서 n형으로 전도기구가 천이된 것을 Seebeck 계수를 통해 확인할 수 있다. 또한 $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 조성의 고용체 화합물에 SbI_3 와 CdCl_2 의 첨가량을 증가시켰을때 첨가량이 증가함에 따라 Seebeck 계수는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전자의 농도가 늘어나고 있기 때문이다. Harman 법에 의해 계산된 성능지수에서 $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 조성의 고용체화합물에 SbI_3 를 첨가할 경우 그 양이 0.05 wt% 일 경우 가장 높은 성능지수($2.29 \times 10^{-3}/\text{K}$)가 측정되었다. 또한 CdCl_2 를 첨가할 경우에는 0.1 wt%를 첨가할 경우 가장 높은 성능지수가($2.73 \times 10^{-3}/\text{K}$) 확인되었다. 이는 SbI_3 의 경우 0.05 wt%, CdCl_2 의 경우 0.1 wt%를 첨가할때 가장 우수한 열전성능을 발휘할 수 있는 carrier 농도를 제공해 주는 것으로 판단된다. Fig. 2는 THM법을 이용하여 성장시킨 CdCl_2 를 0.1 wt% 첨가한 $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 의 2원계 단결정 합금에 대해서 Bi_2Se_3 의 mol%를 바꿔가며 측정된 Seebeck 계수 및 성능지수를 도시한 것이다. 일반적으로 Bi_2Te_3 계 열전 반도체의 경우 실온에서 밴드갭이 약 0.16 eV로 알려져 있다[7]. Bi_2Te_3 가 rich한 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 의 2원계 화합물에 Bi_2Se_3 의 농도가 증가함에 따라 에너지 밴드갭은 점차 증가하게 된다. 이러한 밴드갭의 증가는 Bi_2Se_3 가 약 30 mol% 부근까지 증가하다 이후 증가부터 밴드갭은 감소하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다[8]. Bi_2Se_3 의 증가에 따른 밴드갭의 증가는 전기전도도의 감소로 나타나게 되고 결과적으로 성능지수의 감소의 원인이 될 수 있다. 이러한 특성은 Fig. 2에 보이는 결과를 통해 확인할 수 있다. 본 연구에

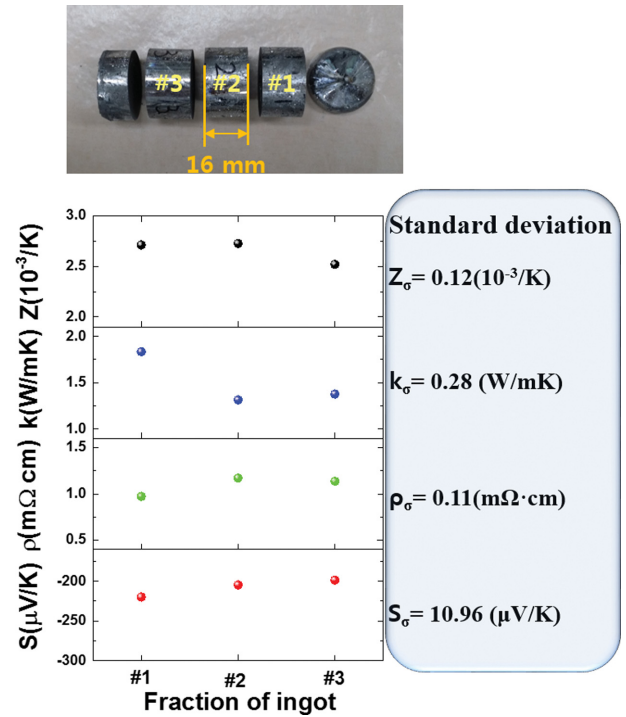


Fig. 3. Thermoelectric properties and deviation along the length of CdCl_2 (0.1 wt%) doped $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ ingot.

서는 Bi_2Se_3 이 6 mol% 일 경우 가장 높은 성능지수를 얻을 수 있었다. Fig. 3은 $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 조성에 donor dopant 인 CdCl_2 를 0.1 wt% 첨가한 ingot에서 성장 길이에 따른 열전물성의 변화를 나타내었다. 샘플의 채취는 ingot의 Corn 에서부터 10 mm 이후부터 ingot의 성장방향으로 16 mm 크기의 3개의 샘플을 채취하여 위치별 열전특성을 확인해 보았다. 그림에서 보이는 바와 같이 성장 초기에는 전기 비저항이 약간 감소하는 경향을 보이며 ingot의 중간 이후부터 차츰 일정한 값을 갖는다. 반면 Seebeck 계수의 경우 성장초기에는 약간 높은 경향을 보이다 이후 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 변화는 THM내 ingot의 성장 중 Te 또는 Se의 편석, dopant의 macro-segregation 등을 생각할 수 있고 또한 성장말기 molten zone이 free space로 노출됨에 따라 증기압이 큰 원자들이 ampoule 상부의 free space로 노출됨에 따른 것으로 판단된다. 또한 그림 오른쪽에 각각의 성능인자의 표준편차를 나타내었다. 표준편차에서 볼 수 있듯이 타 단결정 성장기술에 비해 THM법에 의해 성장된 ingot의 경우 성장 길이 방향의 부분별 편차가 굉장히 낮은 매우 균질화된 특성을 갖는 ingot의 성장이 가능하다. Fig. 4는 CdCl_2 를 0.1 wt% 첨가한 $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 의 2원계 단결정 합금의 비등방(anisotropy) 특성을 관찰하기 위하여 왼쪽 그림과 같이 동일 ingot에서 성장방향을 기준으로 수평방향(a-plan)샘플과 수직 방향(c-axis)의 샘플을 각각 채취하여

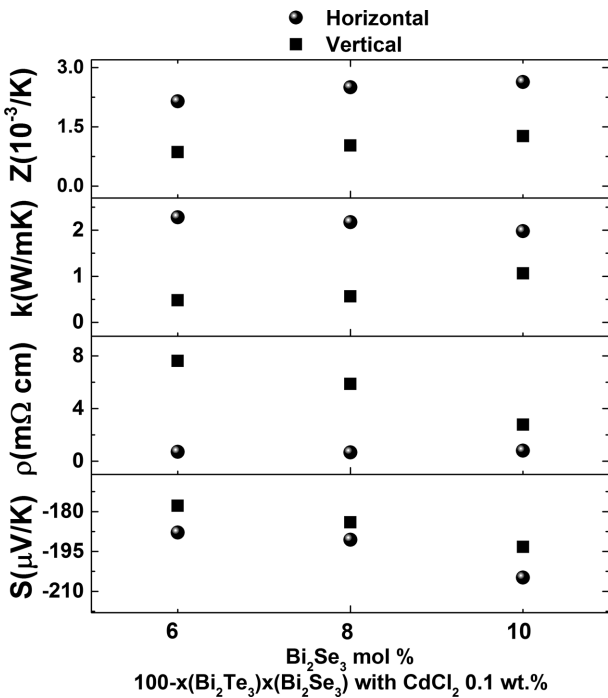


Fig. 4 thermoelectric performance of horizontal and vertical direction as a function of Bi_2Se_3 composition ratio in CdCl_2 (0.1 wt%) doped $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ ingot.

Seebeck 계수와 성능지수를 확인해 보았다. 일반적으로 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 의 p형 고용체화합물에 비해 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 의 n형 고용체화합물의 경우 비등방성이 매우 큰 것으로 알려져 있다. n형 열전소재의 경우 이러한 비등방성의 차이에 의해 성능지수가 크게 달라질 수 있다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 샘플의 방향에 따라 성능지수의 경우 두배 이상 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 방향에 따라 성능지수가 크게 차이가 나는 것은 결정이 한쪽방향으로 잘 정렬되어 있다는 반증이기도 하다. Fig. 5는 $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 조성의 고용체화합물에

CdCl_2 의 첨가량의 변화에 따른 비등방성지수(Anisotropy ratio)와 성능지수를 각각 나타내었다. 일반적으로 비등방성 지수는 전도성 물질의 경우 샘플의 수직방향과 수평방향의 전기전도도비($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$)로서 나타낼 수 있다. Fig. 5 그림에서 볼 수 있듯이 donor dopant 인 CdCl_2 첨가량의 증가와 함께 비등방성지수의 크기도 증가하는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 CdCl_2 가 물질의 비등방성을 향상시키는데 기인한 것을 증명할 수 있고, 또한 이러한 비등방성 지수가 증가함에 따라 열전소재의 성능도 같이 증가한다는 사실을 확인하였다.

4. 결론

n형의 열전반도체 소재인 $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 조성의 고용체화합물을 THM 법을이용하여 ingot을 성장시켜 열전특성을 확인하였고, 특히 이 열전 소재의 donor dopant의 영향 및 이등방성 특성에 관한 연구를 수행하였다. 연구에서 donor dopant인 CdCl_2 와 SbI_3 을 첨가하여 전자농도를 변화시켰고 그 첨가량에 따라 열전특성이 어떻게 바뀌는지 확인한 결과 최적의 carrier 농도를 제공해주는 각각의 dopant 양은 CdCl_2 의 경우 0.1 wt%($Z: 2.73 \times 10^{-3}/\text{K}$), SbI_3 의 경우 0.05 wt%($Z: 2.29 \times 10^{-3}/\text{K}$)를 첨가하였을 때 가장 높은 성능지수가 확인되었다. 또한 CdCl_2 를 0.1 wt% 첨가한 $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)-x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 의 2원계 단결정 합금에 대해서 Bi_2Se_3 을 6~12 mol%까지 증가시키며 Seebeck 계수 및 성능지수를 확인해본 결과 Bi_2Se_3 가 증가함에 따라 에너지 밴드갭이 증가하여 전도도의 감소로 성능지수는 점차 감소하는 경향을 확인하였다. CdCl_2 를 0.1 wt% 첨가한 $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)-x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 의 2원계 단결정 합금의 비등방(anisotropy) 특성을 Bi_2Se_3 의 첨가량을 바꾸며 제작된 샘플을 통해 확인하였고 이

90 (Bi_2Te_3)10 (Bi_2Se_3)- CdCl_2 x wt%

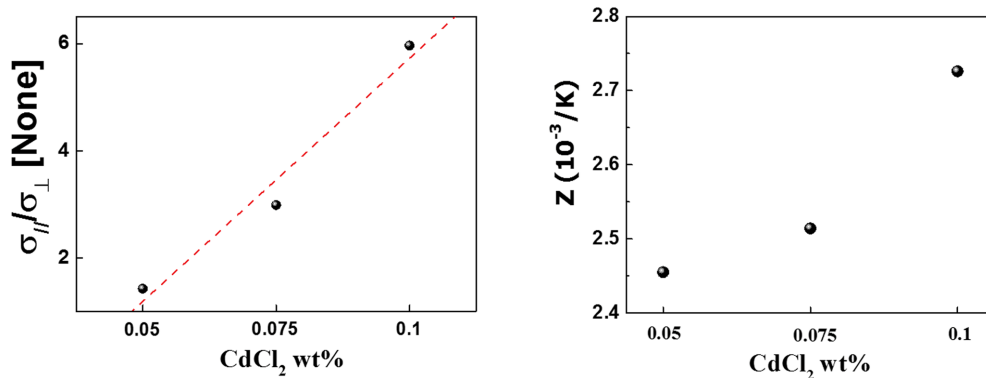


Fig. 5. Electrical conductivity anisotropy and figure of merit as a function of doping concentration of CdCl_2 from 0.05 wt% to 0.1 wt% in the $90(\text{Bi}_2\text{Te}_3)10(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ alloy.

비등방성은 dopant인 CdCl_2 의 첨가량(0.05~0.1 wt%)에 따라 변하는 것을 확인하였고, 또한 비등방성은 n형 $100-x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)-x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 고용체 화합물의 열전성능에 큰 영향을 미칠 수 있다는 사실을 확인 하였다.

References

- [1] H. Julian Goldsmid, "Introduction to Thermoelectricity" (Springer, New York, 2009) p.1.
- [2] J.R. Sootsman, D.Y. Chung and M.G. Kanatzidis, "New and old concepts in thermoelectric materials", *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8617.
- [3] W. Liu, K.C. Lukas, K.M. Enaney, S. Lee, Q. Zhang, C.P. Opeil, G. Chen and Z. Ren, "Studies on the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 - Bi_2S_3 system for mid-temperature thermoelectric energy conversion", *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 552.
- [4] J. Seo, K. Park, D. Lee and C. Lee, "Thermoelectric properties of hot-pressed n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ compounds doped with SbI_3 ", *Mater. Sci. Eng B.* 49 (1997) 247.
- [5] D.B. Hyun, J.S. Hwang, T.S. Oh, J.D. Shim and N.V. Kolomoets, "Electrical properties of the 85% Bi_2Te_3 -15% Bi_2Se_3 thermoelectric material doped with SbI_3 and CuBr ", *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 1039.
- [6] U.N. Roy, A. Burger and R.B. James, "Growth of CdZnTe crystals by the traveling heater method", *J. Cryst. Growth* 379 (2013) 57.
- [7] I.G. Austin, "The optical properties of bismuth telluride", *Proc. Phys. Soc.* 72 (1958) 545.
- [8] D.L. Greenaway and G. Harbeke, "Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys", *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1585.