

Bi₂Te₃계 열전재료의 특성과 압연/소결 조건 (Properties of Bi₂Te₃-based thermoelectrics and condition of powder rolling/sintering)

손 석호, 장 경옥*, 이 동희

연세대학교 금속공학과

*한서대학교 재료공학과

1. 서론

경제성 및 제조상의 곤란으로 인하여 Bi₂Te₃계 화합물 반도체 열전재료의 제조에 분말야금법을 이용한 hot pressing, powder extrusion 등 여러 방법이 이용되고 있다. 본 연구에서는 Bi₂Te₃계 화합물 반도체의 분말을 금속 용기에 장입한 후 압연하는 새로운 방법을 시도하였다. 압연에 의해 방향성을 갖는 판상의 재료로 성형한 뒤 소결하였다. 한편 제조변수인 압하율, 분말 입도, 소결 온도 등이 열전물성에 미치는 영향을 조사하였으며 이로부터 대량생산의 가능성을 열전성능과 함께 분석하였다.

2. 실험 방법

p형 및 n형 재료로서 각각 (Bi₂Te₃)_{0.25}(Sb₂Te₃)_{0.75} + 1.2 wt% Se와 (Bi₂Te₃)_{0.9}(Bi₂Se₃)_{0.1} + 0.04 wt% CdCl₂의 조성을 맞춘 후, 석영관에 진공하에 장입하였다. 이를 균질한 성분이 되도록 800 °C, 2시간 동안 진공 용해하여 잉곳으로 만들어 파쇄·분급하여 평균 입도 <45, 100, 135, 180 μm의 분말을 준비하였다. 이들 분말을 입도에 따라 내경 6 mm의 Al tube에 장입한 뒤, 양단을 압착·봉입하여 압연하였다. 압하율을 0.4~0.7로 변화시켜 압연한 성형체를 진공 중에서 온도를 350, 400, 450, 및 500 °C로 변화시켜 소결하였다. Al tube의 성형 및 소결 용기로서의 적합성을 알아보기 위하여 소결 조건하에서 열전재료와의 상호 확산을 EDS분석을 통하여 조사하였다. 압하율과 소결 조건에 따른 기공도의 변화를 liquid immersion 법으로 조사하였으며, 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. Seebeck 계수, 전기전도도, 성능지수를 각각 일정온도구배법, 4단자법, Harman 법으로 측정하였다. 이로부터 열전도도를 계산하여, 압하율, 분말 크기, 소결 조건이 열전물성에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 실험 결과

p형 및 n형 재료 모두 분말 입도에 관계없이 압하율 0.4, 소결온도 500 °C에서 소결할 경우 90% 이상의 상대 밀도를 나타내었다. 그러나 압하율과 분말 크기의 변화에 따라 상대 밀도에 현저한 변화는 나타내지 않았다. 이는 powder rolling의 경우 일반 압축성형과는 달리 분말들이 자유 유동(free flow)을 일으키기 때문에 성형성이 향상된 결과라고 판단되었다. 압하율에 따른 열전특성의 변화 또한 거의 없었고, n형 재료의 경우 압하율 0.4, 분말 크기 180 μm, 소결 온도 500 °C에서 최대 $2.5 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내었으며, p형 재료의 경우 압하율 0.4, 분말 크기 100 μm, 소결 온도 450 °C에서 최대 $2.0 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 보였다. 한편 소결이 진행되는 동안 열전재료와 Al tube간의 상호 확산은 관찰되지 않았으며 이는 박막 연구에서도 확인된 바 있다. 따라서 대량 생산에의 이용이 가능하고 열전성능의 향상에 기여할 수 있을 것으로 분석되었다.

4. 참고문헌

1. W.M.Yim and F.D.Rosi : Solid State Electron 15,(1972) p. 1121
2. F.A.A. Amin, A.S.S. al-Ghaffari. et al : J. of mat. science, 27, (1992) p. 1250
3. Sugihara, Sunao et al : Proc. of the 13th ICT, (1994) p. 282
4. Il-Ho Kim and Dong-Hi Lee : Proc. of the 13th ICT, (1994) p. 254