

새로운 소결방법에 의한 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 열전재료의 제조 및 열전특성
 (Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ based Systems
 Prepared by Novel Sintering Method)

손석호 장경욱* 이동희
 연세대학교 금속공학과
 *한서대학교 재료공학과

1. 서론

$\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 화합물 반도체는 상온용 열전냉각 및 발전 재료로 주목받아 왔으며, 기계적 강도의 향상 및 대량생산을 위한 소결법에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 일반적인 소결법으로는 휘발성 원소(Te, Se)의 조성 제어가 곤란하며 산화 등의 오염을 억제하기 힘들다. 또한 열전물성의 향상을 위해 시도되고 있는 Hot Pressing, HIP 등의 특수한 소결법들은 고가의 장비 사용으로 인해 상용화에 어려움이 있다. 본 연구에서는 생산성 향상을 위해 연속작업이 가능한 새로운 소결방법을 시도하였다. 즉, 조성의 변화를 억제함과 동시에 산화 방지를 위해 열전재료 분말을 Al판에 장입하여 진공 봉입한 후, 압연과 형틀가압으로 성형체를 제조하는 방법이다. 이렇게 얻은 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 소결체의 소결성 및 열전물성의 변화를 제조변수(소결 온도, 분말 입도 및 가압력)와 관련시켜 조사하고 분석하였다.

2. 실험 방법

P형 (Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.75}+3wt% Te과 N형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_3+0.1\text{wt}\%$ SbI_3 (N형)의 조성이 되도록 정량한 원료를 석영관에 봉입한 후, 편석이 없이 균질한 조성의 시료를 얻고자 800℃에서 12시간 동안 진공용해하여 모합금을 제조하였다. Ar분위기의 glove box에서 모합금을 파·분쇄한 후, 표준체를 이용하여 평균 입도 60, 100, 153, 195 μm의 분말을 얻었다. 이렇게 제조한 분말을 깨끗하게 세척한 내경 10 mm의 Al판에 장입하고 진공중에서 압연하여, 분말의 균일한 분포와 더불어 기공을 최소화한 예비성형체를 제조하였다. 예비성형체에 대해 압력을 400~700 kgf/cm²로 달리하여 형틀가압(die press)한 다음 350~500℃에서 2시간 동안 소결하였다. 액체침침법으로 기공도를 측정하여 제조 조건에 따른 소결성을 조사하였다. 일정온도 구배법으로 Seebeck계수를, 4단자법으로 전기전도도를 측정하였으며, Harman법으로 구한 성능지수로부터 열전도도를 계산하였다. 또한 Van der Pauw 법으로 Hall계수를 측정하여 제조조건에 따른 carrier의 농도와 이동도 변화를 조사하였다.

3. 실험결과

소결 온도의 상승과 가압력의 증가에 따라 기공도가 감소하여 입도 195 μm의 분말을 사용한 P형 소결체의 경우 성형 압력 600 kgf/cm², 소결온도 500℃에서 기공도가 3% 이하의 치밀한 소결체를 얻었다. 한편 N형의 경우 P형과 같은 조건에서 기공도가 약 5%인 건전한 소결체를 얻었다. 이는 Cope등이 가압력 2000 kgf/cm², 온도 500℃로 소결한 소결체의 기공도 10% 보다 약 2배이상 소결성이 향상된 것이었다. 또한 소결온도의 상승에 따라 성능지수가 증가하여 500℃에서 소결한 입도 195μm의 P형과 N형의 소결체의 경우 각각 $1.71 \times 10^{-3}/\text{K}$ 와 $1.65 \times 10^{-3}/\text{K}$ 를 나타내었다.

4. 참고문헌

- 1) R.G.Cope, A.W.Penn, J. of Materials Science, vol. 3, pp.103-109, 1968
- 2) J.Jaklovszky, R.Ionescu, N.Nistor, and A.Chiculita, Phys. stat. sol. (a), Vol.27, pp.329-332, 1975.
- 3) 장 경욱, 이 동희, 대한금속학회지, vol. 32, No. 5, pp.609-615, 1994
- 4) A.A. Joraid, J. of Materials Science, Vol 30, pp744-748, 1995.
- 5) Il-Ho Kim, Dong-Hi Lee, Proceedings of 13th International Conference on Thermoelectrics