p형 Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-Sb_2Se_3 가압소결체의 열전특성
(Thermoelectric Properties of p-Type Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-Sb_2Se_3 Hot-pressed Alloys)

홍익대학교 금속·재료공학과 김항종, 이준수, 오태성
한국과학기술연구원 금속연구부 현도빈

1. 서 론 : Peltier 효과를 이용한 전자냉각모듈은 열응답 감도가 좋고, 선택적 냉각이 가능하며 무소음, 무진동으로 LD 모듈, IC 칩, CCD 촬상소자 등과 같은 각종 전자부품의 국부냉각소자로 응용되고 있다. 전자냉각모듈의 효율은 이를 구성하고 있는 열전재료의 성능지수에 의존하기 때문에, 성능지수를 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되었다. p형 Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 단결정의 경우 Sb_2Se_3와 고용체화하므로써 격자 변형에 의한 phonon 산란의 증가로 격자열전도도가 감소되어 성능지수의 향상을 이룰 수 있다고 보고되었으나, 다결정 가압소결체에서는 이와 같은 연구가 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본 연구에서는 Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 가압소결체중 p형으로서 가장 우수한 성능지수를 나타낸 20% Bi_2Te_3-80% Sb_2Te_3 조성에서 Sb_2Te_3의 일부를 Sb_2Se_3로 치환한 20% Bi_2Te_3-(80-x)% Sb_2Te_3-x% Sb_2Se_3 합금분말을 용해/분쇄법과 기계적 합금화 공정으로 제조하여 가압소결 후, Sb_2Se_3 함량 및 분말제조공정에 따른 열전특성을 분석하였다.

2. 실험방법 : 용해/분쇄법으로 20% Bi_2Te_3-(80-x)% Sb_2Te_3-x% Sb_2Se_3 합금분말을 제조하기 위해 우선 순도 99.99% 이상인 Bi, Sb, Te, Se granule을 조성에 맞게 칭량하여 quartz tube에 진공봉입한 후, rocking furnace를 이용하여 800℃에서 10시간 동안 균질용해시킨 후 급냉하였다. 이와 같은 ingot을 분쇄하여 38~90㎛ 및 90~250㎛ 크기의 합금분말을 제조하였다. 기계적 합금화 공정으로 합금분말을 제조하기 위해 원료 granule들을 조성에 맞게 칭량 후, 강구와 함께 공구강 vial에 장입하고 Spex mill을 이용하여 기계적 합금화 하였다. 용해/분쇄법과 기계적 합금화 공정으로 얻어진 합금분말을 냉간압축한 후, 진공중에서 550℃의 온도로 30분간 유지하여 가압소결하였다. 가압소결체의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하고 X-선 회절분석으로 결정상과 격자상수를 분석하였다. 가압소결체의 양단에 10℃의 온도차를 인가하여 발생하는 전위차로 부터 Seebeck 계수를 구하였으며, 전기비저항과 열전도도는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였다.

3. 실험결과 : Sb_2Se_3 함량이 증가함에 따라 p형 20% Bi_2Te_3-(80-x)% Sb_2Te_3-x% Sb_2Se_3 가압소결체의 전하 농도와 이동도가 감소하는 경향을 나타내었다. Sb_2Se_3 함량에 따른 전하 농도의 감소는 Sb 및 Bi가 Te 공격자 위치를 차지하는 anti-structure 결함은 acceptor로 작용하나 Sb 및 Bi가 Se 공격자 위치를 차지시에는 donor로 작용하기 때문인 것으로 판단되며, 전하 이동도의 감소는 격자 변형의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. Sb_2Se_3 함량이 증가함에 따라 전기비저항의 증가로 p형 20% Bi_2Te_3-(80-x)% Sb_2Te_3-x% Sb_2Se_3 가압소결체의 성능지수가 저하하였으며, 그 정도는 용해/분쇄법으로 제조한 가압소결체에 비해 기계적 합금화 공정으로 제조한 시편에서 더욱 현저하였다.