

MA-PDS 방법으로 제조된 Bi-Sb-Te 계 열전재료의 열전특성에 미치는 P의 영향

Influence of Phosphorus on Thermoelectric Properties of Sintered Bi-Sb-Te Compounds by MA-PDS Method

부산대학교 민왕기*, 황성두, 이창호, 박용호, 박익민

1. 서론

(Bi,Sb)₂Te₃는 실온부근에서 높은 성능지수를 나타내기 때문에 냉각용 열전소자로서 폭넓게 실용화된 재료이다. 열전재료의 성능은 성능지수 Z로 표시하고 $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (α : Seebeck계수, σ : 전기전도율, κ : 열전도율)으로 나타내며 Z가 클수록 열전재료로서의 성능이 높으며, 성능지수 Z를 향상시키기 위해서는 α 와 σ 가 크고 κ 가 낮은 것이 요구된다. 지금까지 성능지수를 향상시키기 위하여 불순물(Dopant)을 첨가하여 전기전도도를 향상시키는 방법과 무거운 원소를 첨가하여 열전도율 κ 를 저하시키는 방법 등이 실시되어 왔으며, 또한 새로운 소결법을 이용하여 (Bi,Sb)₂Te₃ 합금의 결정립미세화를 통한 열전도율 감소 시도와 함께 기계적 강도를 향상시키는 연구가 진행 되고 있다.

본 연구에서는 P원소가 (Bi,Sb)₂Te₃ 열전재료에 미치는 결정립미세화 효과에 착안하여 열전특성을 향상시키는 방법을 시도하였다. 선택한 열전재료의 조성은 (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃이며 MA-PDS법으로 제조를 하였다. 열전특성의 개선이 가능한 Ag 및 P를 동시에 첨가하여 이러한 dopant가 열전성질에 미치는 영향에 대하여 상세하게 조사하였다.

2. 실험방법

고순도의 Bi, Sb, Te, P, Ag 분말을 (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃+X (X=Ag, P)조성이 되도록 혼합하여 Ar분위기에서 200h 동안 진동 불밀을 이용하여 기계적합금화를 하였다. 불과 분말의 중량비는 75:1, 용기와 SUS, 불은 ZrO₂(ϕ 15.5mm)를 사용하였다. 소결은 graphite mold(내경 ϕ 20mm)와 통전가압소결장치(SPS 1020)를 이용하여 소결압력은 50MPa, 온도와 618K에서 10분간 유지하여 소결체를 제조하였다. 제조한 분말과 소결체는 XRD에 의한 상의 동정, SEM에 의한 조직관찰과 Seebeck 계수, 전기전도율, 열전도율, Hall계수 등을 측정하였다. 열전도율은 Laser Flash법에 의한 열확산계수, DSC를 이용하여 측정한 비열, 아르키메데스 방법을 이용하여 측정한 밀도 값을 이용하였다. 각 열전특성 값의 측정은 소결시의 가압방향에 대하여 수직인 방향으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1. 의 과단 SEM 사진을 통하여 P첨가량의 증가에 따라서 결정립이 미세화 되었으며, 이것은 P첨가에 의한 비정질상의 생성에 기인하는 것으로 생각된다. P가 첨가되지 않은 시편의 평균 grain size 는 300nm였다. Fig. 2. 와 Fig. 3. 을 통하여 P첨가에 전기저항 및 열전도도의 변화를 나타내었다. P첨가에 의해 전기저항은 증가하였고 열전도율은 감소하였다. 이것은 결정립의 미세화에 의한 phonon산란과 소결과정에서 공공생성에 의한 밀도의 저하가 주된 원인으로 사료된다. 첨가한 P는 입계에 존재하며 전기저항의 증가를 가져와 과잉첨가는 성능지수를 저하시키며 최적첨가량은 0.1mass% 이었다.

Table. 1. 을 통하여 P와 Ag의 첨가량에 따른 열전 특성치를 나타내었다. 전기저항의 감소를 위하여 Ag를 동시에 첨가한 경우, 결정립의 미세화와 저항의 감소가 이루어졌지만 carrier밀도의 증가에 따라서 열전도율이 증가하여 dopent를 첨가하지 않은 소결체에 비하여 성능지수의 증가가 달성되지 않았다.

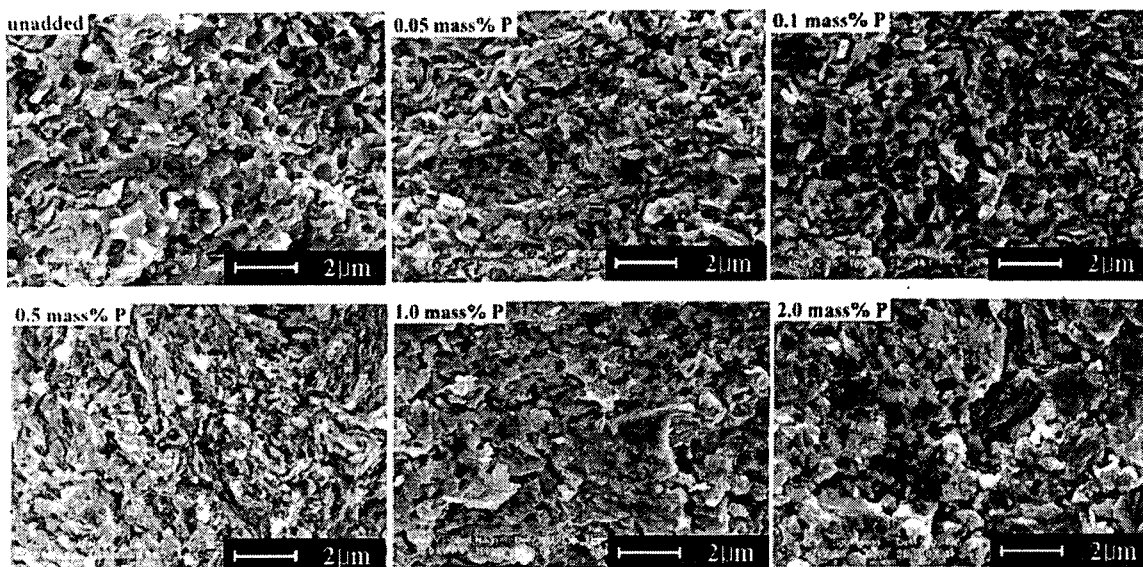


Fig. 1. SEM observations on the fracture surfaces of the $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with P contents

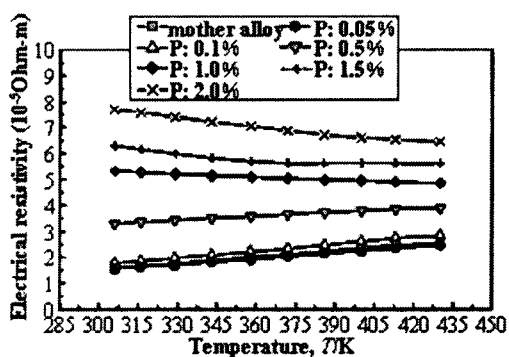


Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistivity of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P

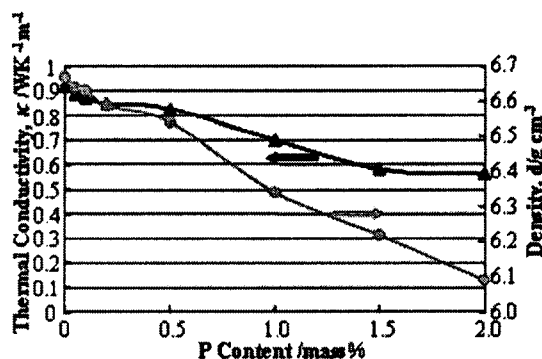


Fig. 3. Thermal conductivity and density of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P

Table. 1. Room-temperature transport properties of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P and Ag

Sample	S (10^{-4}V/K)	ρ ($10^{-5}\Omega\cdot\text{m}$)	$S\sigma$ (10^{-3}W/K_2)	κ (W/Km)	Z ($10^{-3}/\text{K}^{-1}$)
Mother alloy	2.19	1.59	3.01	0.92	3.27
Ag 0.02%	1.93	1.12	3.30	1.23	2.69
P 1.0%	2.16	5.32	0.88	0.70	1.26
P 1.0%+Ag 0.02%	2.00	3.89	1.03	0.79	1.30
P 1.0%+Ag 0.06%	1.91	3.07	1.19	0.91	1.30
P 1.0%+Ag 0.5%	1.17	0.80	1.73	1.19	1.45
P 1.0%+Ag 1.5%	1.28	1.80	0.91	1.24	0.74