

가압소결한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  “의3원계” 열전재료의 소결성 및 열전 특성  
 ( Sinterability and Thermoelectrical Properties of Hot Pressed  
 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  Pseudo-ternary Materials )

연세대학교 장경욱, 이 등희

## 1. 서론

단결정 성장법으로 육성된 열전재료의 열전성능은 우수하나 벽계파괴로 인한 난가공성과 대량생산이라는 측면에서 단점이 지적되고 있다. 이를 극복하기 위하여 일반적인 소결법이나 HIP 등 새로운 방법이 활발히 연구되고 있다.

본 연구는 기존의 소결법과는 달리, 가압하에 고주파 교류와 고밀도의 직류를 혼합통전하여 단시간내에 고밀도의 소결체를 제조할수 있는 소위 가압통전소결법으로 n형  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  계 열전재료를 제조하고, 그 열전 특성을 평가함으로써 본 소결법의 응용 가능성을 제시하고자 하였다.  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}\text{-(Sb}_2\text{Te}_3)_5\text{-(Sb}_2\text{Se}_3)_5$ 에 dopant로  $\text{SbI}_3$ 를 첨가한 “의 3원계” 열전재료를 가압통전소결법의 제조변수인 전류밀도와 압력을 달리하여 제조한 소결체의 소결성을 조사하고, 얻어진 소결체의 열전물성에 미치는 분말의 평균입도, 상대밀도, 열처리의 영향을 분석하였다.

## 2. 실험방법

분말을 만들기 위한 ingot은 4N의 각 성분원소를 정량하여 석영관에 장입하고  $10^{-5}$  torr의 진공으로 봉입한 후, 성분균일화를 위해  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 용해하여 진동을 가하면서 24 hr 유지한 후 로냉하여 제조하였다. 이를 Ar 분위기하에서 파쇄하여 얻은 분말을 표준체로써 평균입도 50, 80, 120  $\mu\text{m}$ 의 3종류로 분급하여 사용하였다.

소결은 가압통전소결 장치를 이용하여  $10^{-3}$  torr의 진공하에서 5KHz, 50 A/cm<sup>2</sup>의 교류와 75 ~ 115 A/cm<sup>2</sup>의 직류를 혼합하여 통전하면서 1차 압력 5 Mp, 2차 압력 16 ~ 36 Mp을 각각 60초간 가하여 직경 10mm, 길이 10 mm의 소결체를 얻었다. 한편 분말화 중에 형성된 표면산화물을 제거하기 위해 소결체를 수소분위기 중에서 환원 열처리하여 열전물성의 변화를 측정하여 비교하였다.

각 조건에서 얻어진 소결체에 대해 porosity와 상대밀도를 측정하고, 소결중 미세조직의 변화를 관찰하여 소결조건에 따른 소결성을 조사하였다. Seebeck 계수, 전기전도도, 열전도도 및 성능지수 등의 열전물성은 소결체로부터 4mmx4mmx9mm의 시편을 채취하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

가압통전소결에서 직류를 75 에서 115 A/cm<sup>2</sup>로 증가시킴에 따라 소결체의 상대 밀도는 70에서 96%로 향상되었다. 상대밀도가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 130에서 100  $\mu\text{V}/\text{K}$ 로 감소하는 경향을 보이거나 90% 이상에서는 거의 변화가 없었다. 전기전도도는 상대밀도가 70에서 96%로 높아짐에 따라 185에서 2090  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 직선적으로 증가하였고, 열전도도는 0.85x10<sup>-2</sup>에서 2.22x10<sup>-2</sup> W/cm<sup>2</sup>로 증가하였다. 이에 따라 성능지수는 0.38x10<sup>-3</sup>에서 1.2x10<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>으로 향상되었다. 한편 소결체를 수소분위기에서 열처리한 경우 Seebeck 계수와 열전도도의 변화는 크지 않으나 다소 증가하였고, 전기전도도가 1.5배 가량 증가하여 성능지수는 20 ~ 40% 정도 향상되었다. 한편 열전물성에 미치는 분말의 평균입도의 영향은 미미하였다.

### 4. 참고문헌

- 1) Hiromasa Kaibe et al, J. Japan Inst. Metals, 53(9), 958(1989)
- 2) M.M.Ibrahim et al, Powder Metall. Inter., 20(6), 21(1988)
- 3) R.G.Cope and A.W.Penn, J. Mater. Sci., 3, 103(1968)
- 4) J.Jaklovszky et al, Phys. Stat. Sol.(a), 27, 329(1975)