

Bi₂Te₃-PbBi₄Te₇ 공정합금의 조직 변화에 따른 열전 성질
(Microstructure and Thermoelectric Properties of
Bi₂Te₃-PbBi₄Te₇ Eutectic Alloys)

연세대학교 박창근, 이 등 희

1. 서 론

열전재료의 성능(성능지수 $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$) 향상을 위한 방법으로, Seebeck계수 (α)와 전기전도도(σ) 값을 크게 해치지 않으면서 열전도도(κ)의 값을 저하시키기 위한 연구가 시도되고 있다. 이러한 관점에서 고용체의 형성과 미세한 제2상의 존재를 통한 열전도도의 감소를 유도하여 결과적으로 성능지수를 높이는 연구가 폭넓게 시도되고 있는 바, 본 연구의 목적은 제2상의 분포형태에 따른 열전특성을 조사함으로써 성능 향상에 대한 방향을 제시하고자 하였다. 상온에서 열전특성이 매우 우수한 Bi₂Te₃가 PbBi₄Te₇과 공정조직을 형성한다는 사실로부터, Bi₂Te₃-PbBi₄Te₇ 공정합금을 제조함에 있어 응고조건을 달리하였고 이에 따른 미세구조의 변화가 열전특성에 미치는 영향을 조직검사, 열전계수측정 등을 통하여 조사하였다.

2. 실험방법

Bi₂Te₃-PbBi₄Te₇의 모합금을 제조하기 위하여 순도 99.99%의 Bi, Pb, Te를 칭량하여 내경 15mm 석영관안에서 800℃, 24시간 진공 용해한 후 수냉시켰다. 용융시 비중차이로 인한 편석을 방지하기 위하여 상하로 기계적 진동을 가하여 주었다. 이렇게 제조된 모합금을 수직형 Bridgman 로를 사용하여 액상의 온도구배(70℃/cm, 170℃/cm)와 응고속도(5, 10, 20, 30 mm/h)를 달리 하면서 일방향 응고시켰다. 이렇게 제조된 시편에 대해 성장방향과 수직 및 평행한 방향으로의 Seebeck계수, 전기전도도, 열전도도 및 성능지수를 측정하였다. 일정온도 구배법으로 Seebeck계수를, 4-단자법으로 전기전도도를, 그리고 Harman법으로 성능지수를 측정하였고 열전도도는 계산($\kappa = \alpha^2 \sigma / Z$)에 의해 간접적으로 구하였다.

Bi, Te, Pb의 용점 및 증기압의 차이로 인하여 용융시 발생하는 모합금과

일방향응고된 시편과의 조성의 변화를 알아보기 위하여 습식법(ICP)으로 성분분석을 행하였다. 일방향 응고된 시편의 미세조직의 변화를 알아보기 위하여 성장방향과 수직 및 평행한 방향에 대하여 광학현미경으로 미세조직을 관찰하고 EDS를 통해 미세조직의 조성을 조사하였다.

3. 실험결과

금냉으로 제조된 모합금과 일방향 응고재는 상온에서 n-type반도체의 특성을 나타내었고 일방향 응고재가 모합금보다 Seebeck계수가 다소 감소하였는데 이는 일방향 응고시의 재용해에서 비롯된 미세한 조성의 변화때문에 carrier의 농도가 증가되었기 때문이라고 판단되었다. Bi_2Te_3 - PbBi_4Te_7 일방향 응고시 Bi_2Te_3 의 벽개면(001)을 따라 PbBi_4Te_7 가 성장하고 성장속도가 증가할수록 PbBi_4Te_7 상간격이 감소되었음을 확인하였다. Seebeck 계수의 결정이방성은 보이지 않았으나, 전기전도도는 응고방향과 평행한 방향에서 수직 방향보다 2~3배 크게 나타났다. 이로인해 열전성능지수 또한 이방성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] N.K.Abrikosov, et al., Semiconducting and II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds (Plenum Press, New York, 1969).
- [2] M.M.Fleurial, et al., Proc. 8th ICTEC 23 (1989).
- [3] 김창모, 장경욱, 심재동, 이동희, 대한금속학회지 29, 1105 (1991)
- [4] V.V.Leonov and E.N.Chunarev, Inorganic Materials, Vol.16, No.12 (1980)
- [5] Robert R. Heikes and Roland W.Ure, Jr. Thermoelectricity (Interscience publishers, New York-London 1961)