

가압소결된 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ 열전반도체의 열전특성.

Thermoelectric Properties of Hot pressed $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$.

황창원*, 백동규, 최승철

* 동신 연마
아주대학교 재료공학과

1. 서론

Bi_2Te_3 계 열전재료의 단결정은 c-axis 에 직각 방향으로 벽개면이 발달되어 있다¹⁾. 이는 Te-Te 결합이 약한 Van der Waals 력에 의존하기 때문이며 이러한 성질은 Bi_2Te_3 계 열전재료에 있어서 전기적 열적 특성에 강한 이방성을 갖게 하여 전기전도도의 경우 a/c 값이 약 4배 까지 차이가 나고 있다. 에너지 변환 성능 지수 Z ($Z = \alpha^2 \sigma / K$) 를 높이기 위하여서는 열기전력과 전기전도도가 상대적으로 큰 a-axis 방향에서 사용해야 하지만 재료가 벽개면을 중심으로 쉽게 쪼개 지는 가공상의 난점 때문에 경제성을 확보하기 위해서 분말법에 의한 공정 연구가 활발히 연구되고 있는 실정이다. 교류 통전에 의한 hot pressing 방법은 비교적 짧은 시간에 가압소결을 완료 할 수 있으므로 가압 소결 중에 일어날수 있는 성분 원소 특히 Te 의 증발을 최소화 할 수 있고 가압 소결에 의해 미분 입자의 배향성을 높여 줄 수 있다. 그러나 출발 물질의 긴 가압소결시간 그리고 성분 원소와 antisite defect 간의 산화작용으로 인하여 성능지수 Z 가 감소된다고 보고되었다²⁾. 따라서 본 실험에서는 교류 통전에 의한 직접 가열식 hot pressing 법으로 가압 소결 유지시간과 출발 분말 입도에 따른 열전 특성을 조사하고 성능지수 Z 의 감소를 최대한 억제하는 최적 제조 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

5N 의 고순도 Te, Bi, Se 를 95mol% Bi_2Te_3 , 5mol% Bi_2Se_3 로 평량하고 0.05wt% CuBr 를 doping 물질로 하여 진공중에서 650°C 3hr 로 충분히 용융 혼합하여 ingot 를 만든후 flake 상의 분말을 얻기 위해 stamp mill 을 이용해서 분쇄하고 mesh pass 하여 30/60, 60/500, 120/220 under 의 분말을 구분 회수하였다. 먼저 20×10 mm 의 단면적을 갖는 steel 몰드에서 2×10^7 Pa 로 cold pressing 후 교류 통전 직접 가열식 hot press 가압 소결 하였으며 각 입도의 분말에 대해서 가압 소결 유지시간을 1, 2, 3, 4 분으로 각각 유지 하였다. 이때 가압소결 조건은 400°C, 7×10^5 Pa 로 고정하였다. 가압소결시 시편 표면 산화를 억제하기 위하여 몰드 내부를 Ar 분위기로 하였다. 이렇게 얻어진 시편에 대해 열기전력 측정은 heat pulse 법 전기비저항은 AC 4 probe 법 열전도도는 Harman 법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

이 실험의 결과 소결시간이 길어 질수록 열기전력과 전기 비저항이 감소하는 현상이 나타났다. 이는 고온에서 가압소결시간이 길어짐에 따라 성분중에 Te의 증발량이 많아져 상대적으로 Bi의 양이 과다함에 의한 정공의 생성으로 절대 기전력이 감소되고, 재료의 밀도가 높아져 전자 이동도가 증가함에 따른 것으로 볼 수 있다³⁾. 본 실험에서는 소결 시간이 2분 이내일 경우 가장 우수한 성능을 나타냈으며 이보다 짧은 시간에서는 낮은 전기전도도에 기인하여 Z 값이 작게 나타났다. 이는 짧은 소결시간으로 소결밀도가 낮아 기공성 미세구조를 가지기 때문이다. 출발 분말의 입도가 미세할수록 전기 비저항과 열기전력이 감소는 현상이 나타났다. 입자의 미세화에 따라 표면적이 커져 높은 온도에서 Te의 증발 기회가 많아지고 분말의 표면산화에 따른 Bi_2Te_3 가 생성되어 그 고용체인 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{O}_x$ 가 생성되며 이 고용 산소가 donor로서 작용된다⁴⁾. 이에 따라 증가된 전자농도로 비저항이 낮아진다. 열전도도는 전체 조건에서 큰 변화는 없었으나 장시간 미분 조건에서는 다소 높아지는 경향을 보인다. 이 경향은 전자에 의한 기여로 여겨진다. 본 실험에서 400°C , $7 \times 10^5 \text{ Pa}$, 2 min.의 가압소결조건으로 60~120 mesh 분말을 출발물질로 사용하였을 때 열전 성능 Z가 $2.15 \times 10^{-3}/\text{K}$ 로 최대치를 나타냈다. 이는 동일 조성의 단결정에 비해 열전성능이 낮으나 양산성이 뛰어나고 실용적인 공정으로 사료된다.

4. 참고문헌

1. B. Lampert and K. Reichelt, "The investigation of cleavage face and evaporated cleavage face of Sb_2Te_3 by surface decoration", J. Crystal Growth, 51, 203-212, (1981)
2. J. Horak, et al., "Energy Formation of Antisite Defects in Doped Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Crystals", J. Phys. Chem. Solids Vol.47 [8] 805-809 (1986)
3. Hiromasao Kaibe, "Thermoelectric properties of N-type Sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ", J. Jpn. Inst. Metals, Vol.53, No.9, 958 (1989)
4. Kiyoshi Takayanagi et al., "Effects of Powder Oxidation on Sintered Thermoelements", J. Jpn. Inst. Metals, Vol.30, No.6 (1966)