

가압소결법으로 제조한  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  합금의 열전특성  
 (Thermoelectric Properties of  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$   
 Alloys Fabricated by Hot Pressing Method)

홍익대학교 금속·재료공학과 이선경, 오태성

한국과학기술연구원 금속연구부 현도빈, N. V. Kolomoets

1. 서론 : 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. 전자냉각모듈용 열전소자로서 p형으로는  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 계 합금이 사용되고 있으며, n형으로는  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 계 합금이 사용되고 있다. 전자냉각소자는 냉각효율을 크게 하기 위해 얇은 판상 형태로 제조되기 때문에 소자 가공시 기계적 강도가 요구된다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 단결정은 성능지수가 우수하나 기계적으로 취약하기 때문에, 최근  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 다결정 합금의 제조공정 및 열전특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 용해/분쇄법과 기계적 합금화법을 이용하여  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  및  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  가압소결체를 제조 후, 조성에 따른 열전특성의 변화 거동을 단결정과 비교하였다.

2. 실험방법 : 용해/분쇄법으로  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 및  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) 가압소결체를 제조하기 위해 우선 순도 99.99% 이상인 Bi, Sb, Te, Se granule을 조성에 맞게 칭량하여 quartz tube에 진공봉입한 후, rocking furnace를 이용하여  $800^\circ\text{C}$ 에서 10 시간 동안 균질용해시킨 후 급냉하여 ingot을 제조하였다. Ingot을 분쇄하여 얻은 합금분말을 cold press하여 진공중에서  $500^\circ\text{C}$ 의 온도로 가압소결하였다. 기계적 합금화 공정으로 가압소결체를 제조하기 위해 Bi, Sb, Te, Se granule들을 조성에 맞게 칭량 후, 강구와 함께 공구강 vial에 장입하고 Spex mill을 이용하여 기계적 합금화 하였다. 기계적 합금화로 얻어진 합금분말을 cold press한 후 진공중에서  $550^\circ\text{C}$ 의 온도로 30분간 가압소결하였다.  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  및  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  단결정은  $1.2\text{mm/hr}$ 의 성장속도와 고액 계면의 온도기울기를  $25^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 Bridgman법으로 성장시켰다. 상온에서 가압소결체 및 단결정 시편의 양단에  $10^\circ\text{C}$ 의 온도차를 인가하여 발생하는 전위차로부터 Seebeck 계수를 구하였으며, 전기비저항과 열전도도는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였다.

3. 실험결과 : 단결정은  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  전 조성영역에서 p형 전도를 나타내며  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_3$  조성에서 p-n 전이를 일으키는 반면, 가압소결체의 경우에는 합금분말 제조공정중 발생한 분말의 표면산화와 Te 과잉 공격자의 형성에 기인하여 p-n 전이가 발생하는 조성이  $(\text{Bi}_{0.337}\text{Sb}_{0.667})_2\text{Te}_3$ 로 이동하였다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체는 n형 전도를 나타내었으나, 합금분말을  $400^\circ\text{C}$ 에서 수소환원처리하여 가압소결시에는 단결정에서와 같이 p형 전도를 나타내었다. p형  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  가압소결체는 단결정과 대등한  $3.05 \times 10^3/\text{K}$ 의 우수한 성능지수를 나타내었으며, 과잉 Te을 1 wt% 첨가함으로써 성능지수를  $3.2 \times 10^3/\text{K}$ 로 향상시킬 수 있었다.