

압출-소결법에 의해 제조된 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 열전재료의 특성
(Properties of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ -based thermoelectrics
prepared by Extrusion-Sintering process)

지철원, 김일호*, 이동희
 연세대학교 금속공학과
 *충주대학교 재료공학과

1. 서론

상은 성능지수가 가장 높은 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 소결재료의 성능향상과 제조방법의 개선에 대해 여러 가지로 연구되고 있다. 본 연구는 이 재료의 분말이 압출과 동시에 소결이 일어나도록 고안된, 소위 압출-소결법으로 시편을 제조하고, 제조조건, 열전특성, 이방성 등을 조사한 것이다. 제조변수 중 pre-compacting 압력, 압출온도, 압출압력, 압출비 외에 압출 die의 형상과 치수 등에 변화를 주어 시편을 제조하였으며, 밀도 측정, 미세조직을 관찰 등으로부터 시편의 건전성을 확인하였다. 이때 p형 및 n형 불순물의 첨가량을 몇 가지로 달리하였으며, 이에 따른 열전특성($\alpha, \sigma, \kappa, Z, n_c$ 및 μ)을 측정하여 재료의 열전성능 향상을 위한 자료를 얻었다. 이와 병행하여, 압출-소결 공정상 부수되는 시편의 이방성에 대해서도 조사하였다.

2. 실험 방법

(i) 분말 제조 : 99.99% 순도의 Bi, Sb, Se, Te 및 SbI_3 를 정량하여 석영관에 장입하고 진공에서 봉입한 후, 진동 교반하면서 800°C 에서 2시간 동안 용해한 뒤 수냉하였다. 이렇게 얻은 잉곳을 Ar 분위기의 glove box내에서 파·분쇄하여 미세분말로 만들었으며 표준체로 분급하여 적절한 입도의 분말을 실험에 사용하였다.

(ii) 압출-소결 : 예비실험을 통하여 얻은 기초자료로부터 몇 가지 제조변수(pre-compacting 압력, 압출온도, 압출압력, 압출비, die 각도)를 변화시키며, 통·방진 가압 소결장치를 이용하여 압출과 동시에 소결을 행하였다. 이리하여 여러 조건별로 직경 5mm, 길이 약 80mm의 봉상형 시편을 얻을 수 있었다.

(iii) 시편의 외양 및 내부조직 : 압출 길이 방향으로 시편을 5등분하여 각 부위별 종 및 횡방향의 조직을 관찰하고 액체 함침법으로 밀도를 측정하여 시편의 건전성을 조사하였다. 열전특성($\alpha, \sigma, \kappa, Z, n_c$ 및 μ)의 측정에는 내부에서 채취한 적정 규격($2 \times 2 \times 8\text{mm}^3$, $4 \times 4 \times 0.5\text{mm}^3$)의 시편을 사용하였다.

(iv) 열전물성 측정 : 상온에서 일정온도 구배법으로 Seebeck 계수(α)를 구하였으며, 전기전도도(σ)와 성능지수(Z)는 각각 4단자법과 Harman의 Z-meter법을 이용하여 측정하였다. carrier 농도(n_c)와 이동도(μ)는 van der Pauw법으로 Hall 계수를 측정함으로써 구하였다. 그리고 $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ 의 관계식으로부터 열전도도(κ)를 계산하여 carrier 및 phonon의 열전도에 대한 기여도 분석에 사용하였다.

3. 실험 결과

(i) 건전성 : 제조변수를 달리하며 압출-소결시편을 제조한 결과, pre-compacting 압력 200MPa, 압출온도 300°C (p형), 340°C (n형), 압출비 9, die 각도 30° , 압출압력 100MPa(p형), 140MPa(n형)의 조건하에서 이론밀도의 약 95%에 이르는 치밀도와 표면이 매끄러운 비교적 건전한 시편을 얻을 수 있었다.

(ii) p형의 물성 : Te의 첨가량이 0에서 6 at%로 증가함에 따라 정공의 밀도가 $2.25 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 에서 $1.78 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 점차적으로 감소하였으며, 이에 따라 Seebeck 계수는 $210 \mu\text{V}/\text{K}$ 에서 $238 \mu\text{V}/\text{K}$ 까지 증가하였다. Te를 3 at% doping한 시편에서 최고의 성능지수 $Z \approx 2.5 \times 10^{-3}/\text{K}$ 를 얻었다.

(iii) n형의 물성 : dopant인 SbI_3 첨가량이 0에서 0.32 mol%로 증가함에 따라 전자의 농도가 $0.83 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 에서 $1.34 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 로 점차적으로 증가하였으며, 반면에 Seebeck 계수는 과도한 전자밀도로 인해 $-139 \mu\text{V}/\text{K}$ 에서 $-103 \mu\text{V}/\text{K}$ 로 감소하였다. 0.16 mol% SbI_3 의 경우 최고의 성능지수 $Z \approx 1.8 \times 10^{-3}/\text{K}$ 를 나타내었다.

(iv) 이방성 : 압출 방향에 대한 carrier의 이동도, 전기 전도도 및 열전 성능지수가 수직한 방향에 비해 높았다. 이는 압출-소결시 결정립이 압출 방향으로 연신되어 texture 조직을 이룸에 따른 이방성 때문으로 생각된다.