

**급속응고된 N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.15}$ 열전재료의
미세조직과 열전특성에 미치는 압출비의 영향**
**The Influence of Extrusion Ratio on Microstructure and Thermoelectric
Properties of Rapidly Solidified N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.15}$**

충남대학교 이상일*, 홍순직, 손현택, 천병선
산업기술연구원 이윤석

Bi_2Te_3 계 열전재료는 200-400 K 정도의 저온에서 에너지 변환효율이 가장 높은 재료로써 열전냉각, 발전재료 등에 응용하기 위하여 제조법 및 특성에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. Bi_2Te_3 계 화합물은 rhombohedral의 결정구조를 가지는 층상 화합물로 결정대칭성으로 인해 열전기적으로 큰 이방성을 나타낸다. 현재는 일방향응고법에 의해서 입자를 a 축 방향으로 성장시켜 큰 결정립을 가진 다결정재료를 사용하고 있으나, c면이 매우 취약하기 때문에 가공성이 나쁘다. 따라서 이와 같은 단점을 개선하기 위하여 기계적 강도를 높일 수 있는 가공공정 및 합금설계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 열간 압출법으로 제조된 열전재료는 결정립의 미세화와 높은 이방성으로 성능지수와 기계적 강도를 향상시킬 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다. 또한 Schultz등의 연구결과에 의하면 Bi_2Te_3 계 열전재료는 소성변형에 의하여 발생한 점결함에 의하여 캐리어 농도가 변화되며 이로 인하여 재료의 전기적 성질이 결정된다고 하였다. 따라서 상당히 큰 소성가공량과 열전특성과의 관계를 규명하는 것은 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 압출변수 중 소성가공량에 중요한 변수로 작용하는 압출비를 변화시켜 최적의 열간 소성가공량을 검토하고, 이에 따른 열전특성과 압출비와의 상관관계에 대하여 연구하는 것을 목적으로 하였다.

연구에 사용된 N형의 조성은 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 로서 순도 99.99를 사용하였고, dopant로 0.1 wt%의 SbI_3 를 사용하였다. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 분말은 가스분사법(Gas atomization process)을 이용하여, 용탕제조시 아르곤가스로 산화를 방지하였고, 냉매로는 질소가스를 이용하였다. 제조된 분말을 기계적 분급법을 이용하여 분급하였고, 압출에 이용된 분말은 $250\mu\text{m}$ 이하의 크기를 사용하였다. 또한 분말제조과정 중 형성되는 표면산화층을 제거하기 위하여 360°C 에서 4시간 동안 수소 환원처리를 행하였다. 제조된 분말은 열간 압출을 위하여 Al can에 넣고 냉간성형체를 만들고, 진공처리를 한 후 밀봉하여 탈가스처리를 하였다. 압출나이는 압출비가 각각 28:1과 16:1인 평다이(90°)를 사용하여 각각 내경이 9, 12cm이고, 길이가 50, 30cm인 압출재를 제조하였다. 열간압출한 후의 미세조직을 광학현미경으로 압출방향에 평행한 방향과 수직방향으로 관찰하였고, 열간 압출재 이방성을 검토하기 위하여 X-선 회절분석을 실시하여 결정방위를 확인하였다. 전기 비저항 및 Seebeck 계수 측정을 위하여 각각 $2 \times 2 \times 10\text{mm}^3$ 크리고 $5 \times 5 \times 10\text{mm}^3$ 크기의 시편을 준비하였다.

결과

1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 열전재료를 압출비 16:1, 28:1에 따라 열간압출을 하였고, 이들 재료의 상대밀도는 각각 99.8, 99.3% 이었으며, 압축시험 결과는 각각 106Mpa, 50Mpa 이었다.
2. 압출비에 따른 열전능은 16:1, 28:1에서 각각 -202, -171mV/K 였으며, 비저항($\times 10^{-3}\Omega\text{m}$)은 1.16, 0.45 이었다.