

가압소결된 다결정 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 열전재료의 열전특성

황창원, 홍인근, 백동규, 최승철

아주대학교 재료공학과, 수원, 441-749

Thermoelectric properties of hot pressed polycrystalline Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3

C.W. Hwang, I.G. Hong, D.K. Paik and S.C. Choi

Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

요 약 Bi_2Te_3 계 열전반도체에서 단결정재료는 성능이 우수한 반면에 그 제조에 있어서 긴 공정시간과 그에 따른 구성성분의 손실이 있다. 본 연구에서는 짧은 공정시간으로 단결정 Bi_2Te_3 계 열전반도체 제조 공정의 단점을 극복하기 위해서 Bi_2Te_3 계 열전반도체를 교류 통전 가압법으로 제작하였다. 이 소결방법에서는 소결시간이 다른 방법과 비교하여 짧기 때문에 Te의 증발로 인한 결함의 발생을 줄일 수 있었으며 제조공정시 재료의 손실도 최소화할 수 있었다. 가압 소결한 95 mol% Bi_2Te_3 -5 mol% Bi_2Se_3 다결정 열전반도체의 최적의 소결조건은 분말입도, 소결온도, 시간, 압력별로 각각 125~250 μm , 400°C, 2분, 1500 kgf/cm²이고, 이 조건에서 열전성능지수 $Z = 2.2 \times 10^{-3}/\text{K}$ 이다.

Abstract Bimuth telluride base thermoelectrics are prepared by AC current applied hot pressing method. It is possible to minimize the defects arising from the vaporization of Te, thanks to the very short processing time compared to the single crystal growing method. The optimum conditions for the AC applied hot pressing of 95 mol% Bi_2Te_3 -5 mol% Bi_2Se_3 thermoelectrics are sintering at 400°C, for 2 minutes, under 1500 kgf/cm², with the particle size of 125 to 250 μm range of powder. The resultant Z value (figure of merit) was $2.2 \times 10^{-3}/\text{K}$.

1. 서 론

열전반도체는 열을 전기로 전기를 열로 변환시키는 에너지 변환재료이다. Peltier 효과

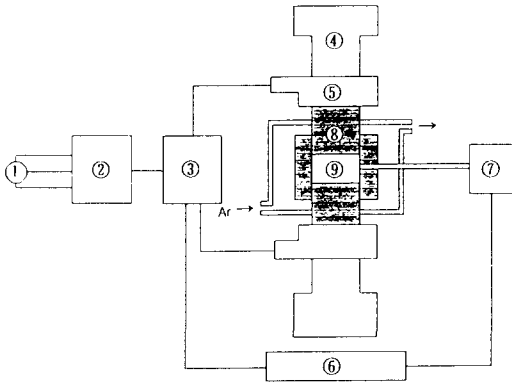
와 Seebeck 효과에 기초하여 열전발전과 열전냉각에 주로 응용되고 있다. 이 열전발전과 열전냉각의 효율은 열전반도체의 열기전력 α , 전기전도도 σ , 열전도도 K 로 주어지는 성능지수 $Z(Z = \sigma\alpha^2/K)$ 에 의하여 결정된다 [1]. 열전반도체 중에서 Bi_2Te_3 계는 상온에서 가장 좋은 성능지수를 갖는데 [2], Bi_2Te_3 계 단결정은 c 축에 수직한 면이 벽개면을 이루고 있다 [3]. 이것은 이면의 결합이 Te-Te 간의 것으로 약한 Van der-Waals 결합에 의한 것이기 때문이다. 한편 이러한 결정구조는 Bi_2Te_3 계 열전재료에 있어서 전기적 열적 특성에 강한 이방성을 부여하는 것으로 되어 전기전도도의 경우 a 축 방향과 c 축 방향간의 값에는 약 4배에 이르는 차이가 나타나고 있다 [4]. 에너지 변환 성능지수를 높이기 위하여서는 열기전력과 전기전도도가 상대적으로 큰 a 축 방향에서 사용해야 하지만 재료가 벽개면을 중심으로 쉽게 쪼개지는 취성 및 이에 따른 제조공정의 어려움 때문에 경제성을 확보하기 위해서 분말법에 의한 다결정 제조 연구가 최근 활발히 연구되고 있다 [5-9].

현재 연구 또는 실용화되고 있는 Bi_2Te_3 계 열전반도체의 분말제조법을 대별하면 일반적인 소결법 [6]과 가압소결법 [10]으로 나눌 수 있다. 일반적인 소결법(분말법)은 공정상 여러가지 유리한 점이 있으나 아직 실용화되기에는 성능이 충분치 못한 상태이며, 이에 비하여 가압소결법은 성능 대 생산비 면에서 훨씬 가능성이 높은 것으로 평가된다. 가압소결법은 시편 자체에 전류를 직접 흘려주는 통전소결법 [11]과 그렇지 않은 가압소결법으로 나눌 수 있다. 특히 전류를 재료에 직접 통과시켜 발생되는 Joule 열로 가열하는 통전소결법에는 직류식, 교류식, 직류-교류 혼합식의 통전방식이 있으나, 본 연구에서는

열분포면에서 균일성이 우수한 교류식을 채택하였으며 그 소요 소결시간은 수분이내였다. 이처럼 짧은 시간에 소결을 완료할 수 있으므로 가압소결법은 소결중에 일어날 수 있는 성분원소 특히 Te의 증발을 최소화할 수 있고, 가압소결로 형성된 결정립들은 방향성을 띄는 이점이 있다. 그러나 가압소결법에 있어서 문제점으로 되는 것은 출발분말의 크기, 가압소결 시간에 따라 성분원소의 산화 및 antisite defect 발생 [12]이 야기되므로 성능지수 Z 가 상당한 차이를 보이는 것이 관찰된다는 점이다. 따라서 본 연구에서는 교류 통전에 의한 직접 가열식 가압법으로 가압소결 유지시간과 출발 분말입도에 따른 열전특성을 조사하고, 최적 소결조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

99.999 %의 Te, Bi, Se를 95 mol% Bi_2Te_3 , 5 mol% Bi_2Se_3 의 조성으로 칭량하고 여기에 0.05 wt% CuBr를 dopant로 추가하여 진공 중의 Pyrex ampoule내에 봉입한 다음 650 °C, 3시간 동안 충분히 용융 혼합하여 ingot을 제조하였다. Flake상의 분말을 얻기 위해 stamp mill을 이용하여 분쇄한후, sieve에 통과시켜 250 ~ 595 μm , 125 ~ 250 μm , 74 ~ 125 μm , ~74 μm 크기별로 분말을 구분 회수하였다. 먼저 $2 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 단면적을 갖는 금속 몰드에서 $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 의 압력으로 cold pressing하였다. Fig. 1에는 본 실험에서 사용한 가압 통전 소결장치를 나타냈다. 이 장치에서 AC 통전 직접가열식으로 가압소결하였으며 각 입도의 분말을 출발물질로 하여 가압소결 유지시간을 1, 2, 3, 4분으로 각각 유지하였다. 이때의 가압소결 조건은 400 °C,



- ① AC 220V 3 ϕ ⑥ PID Controller
- ② Current Converter ⑦ Thermometer
- ③ SCR Unit ⑧ Carbon Mold
- ④ Hydraulic Unit ⑨ Sample
- ⑤ Copper Electrode

Fig. 1. Schematic diagram of AC applied hot pressing unit.

7×10^5 Pa로 고정하였다.

가압소결시 시편의 표면산화를 억제하기 위하여 Fig. 1과 같이 시편의 주위를 불활성 기체(Ar) 분위기로 하였다[13]. 이렇게 얻어진 시편에 대해 열기전력 측정은 heat pulse 법[14], 전기 비저항은 AC 4 probe 법[15], 열전도도는 Harman 법[16]으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

출발물질의 분말입도와 소결시간 변화에 따른 열기전력과 전기전도도를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에서 가압소결시간이 길어짐에 따라 열기전력은 낮아지고 전기전도도는 높아지는 현상이 관찰되었다. 이것은 소결시간이 길어짐에 따라 재료의 밀도가

높아져 carrier 농도와 이동도가 증가함에 따른 것으로 생각된다[5]. 즉, 전기전도도는 carrier의 농도와 함께 이동도에 비례하지만, 이것들의 증가는 동시에 최대한의 온도차를 유지해 주어야 하는 열기전력의 온도차를 감소시키는 결과가 된다. 열전반도체의 열전성능을 나타내는 성능지수 $Z(Z = \alpha^2 \sigma / K)$ 를 높이기 위해서는 열기전력(α)과 전기전도도(σ)가 동시에 큰 값이어야 한다. 그러므로 carrier의 농도가 증가할수록 열기전력은 낮아지고 전기전도도는 증가하는 반비례의 관계를 갖게 된다. Ioffe[17]는 이 반비례의 관계에서 열전반도체 carrier의 농도가 10^{19} carriers/cm³ 부근일 때 최고의 열전성능을 나타낸다고 보고한 바 있다. 이 밖에도 소결시간이 길어짐에 따라 구성성분 중 고온에서 증기압이 큰 Te가 소결중 증발량이 많아 상

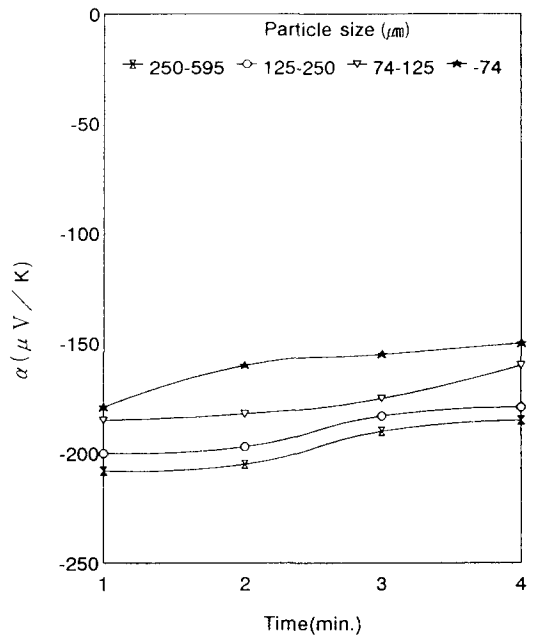


Fig. 2. Variation of thermoelectric power of hot pressed 95 % Bi₂Te₃ - 5 % Bi₂Se₃ with time and particle size.

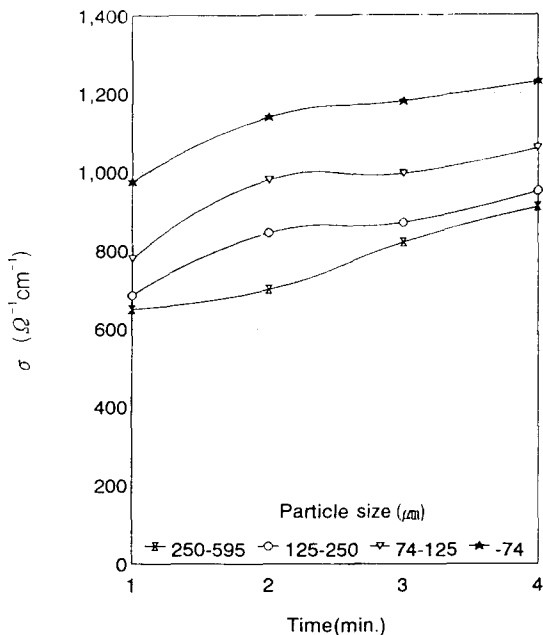


Fig. 3. Variation of electrical conductivity of hot pressed 95 % Bi_2Te_3 - 5 % Bi_2Se_3 with time and particle size.

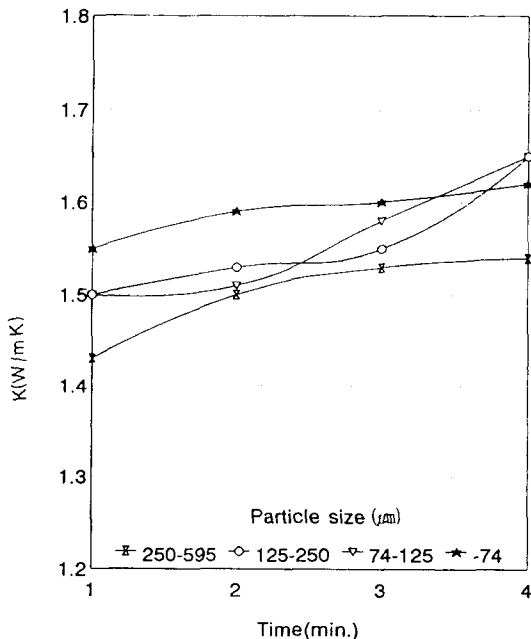


Fig. 4. Variation of thermal conductivity of hot pressed 95% Bi_2Te_3 - 5 % Bi_2Se_3 with time and particle size.

대적으로 Bi가 많아져서, 이에 따른 정공의 생성이 절대기전력을 감소시키는 것으로 생각된다[18]. 또, 출발 분말의 입도가 미세할수록 전기 전도도는 커지고 열기전력은 감소하는 현상이 관찰된다. 이것은 분말입도의 미세화에 따른 결정입의 접촉면적의 증가로 인한 소결밀도 증가에 기인한다고 생각된다.

Fig. 4는 소결시간에 따른 열전도도를 나타내는데 Fig. 3의 전기전도도와 같은 경향을 나타내고 있다. 열전도도는 열기전력과 전기전도도에 비하여 전반적으로 큰 변화는 보이지는 않았으나 장시간 소결조건에서 다소 높아지는 경향을 보였다. 열은 carrier와 phonon에 의하여 전달되는데, phonon에 의한 열전달은 격자 열전달로서 재료가 정해지면 일정한 재료고유의 성질로서 변하지 않는 값이다. 따라서 본 실험에서 변한 열전도도

는 전술한 carrier 농도의 증가에 의한 기여로 여겨진다. 일반적인 일방향응고법에 비하여 열전도도는 약 15 % 정도 낮은 값을 나타내었다[19,20].

소결시간에 따른 밀도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 밀도는 전기전도도와 비슷한 경향으로 소결시간이 증가할수록 급격히 증가하다가, $7.1 \sim 7.2 \text{ g/cm}^3$ 근처에서 더 이상의 변화가 없었다. 이것은 소결이 완료되었음을 의미하는 것이라 생각된다. Fig. 6은 성능지수의 변화를 나타낸다. 본 실험에서는 소결시간이 2분 내에서 가장 우수한 성능을 나타냈으며 이보다 짧은 시간에서는 낮은 전기전도도로 말미암아 Z값이 작게 나타났다. 이는 짧은 소결시간으로 충분한 소결이 안 이루어져, 시편에 존재하는 기공에 의하여 소결밀도가 작기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험

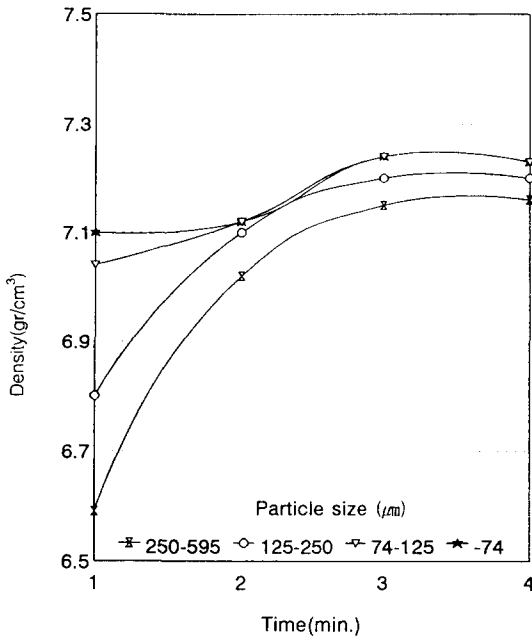


Fig. 5. Variation of density of hot pressed 95 % Bi₂Te₃ - 5 % Bi₂Se₃ with time and particle size.

에서는 400°C, 7×10^5 Pa, 2 min의 가압소결 조건에서 출발 원료크기가 125 ~ 250 μm 분말의 경우 열전 성능지수 $Z = 2.15 \times 10^{-3}$ /K로 최대치를 나타내어 최적화된 제조조건임을 알았다.

다결정 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ 열전반도체의 열전성능을 Table 1에 정리하였다. 단결정 열전반도체가 갖는 성능지수 $Z = 3.1 \times 10^{-3}$ /K[21]에 비해서는 통전소결법의 열전성능이 낮은 값을 나타내지만, PIES(Pulverized and Intermixed Elements Sintering method)법[7]으로 제조한 열전반도체의 성능지수 $Z = 1.7 \times 10^{-3}$ /K와 비교하여서는 가압통전소결법이 더 높은 값을 나타내었다. Kaibe등[5]은 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}에 dopant로 HgBr₂와 SbI₃를 첨가하여 700°C, 2.94×10^7 Pa, 10분의 제조조건에서 가압소결한 결과, 본 실험방법과 비교하

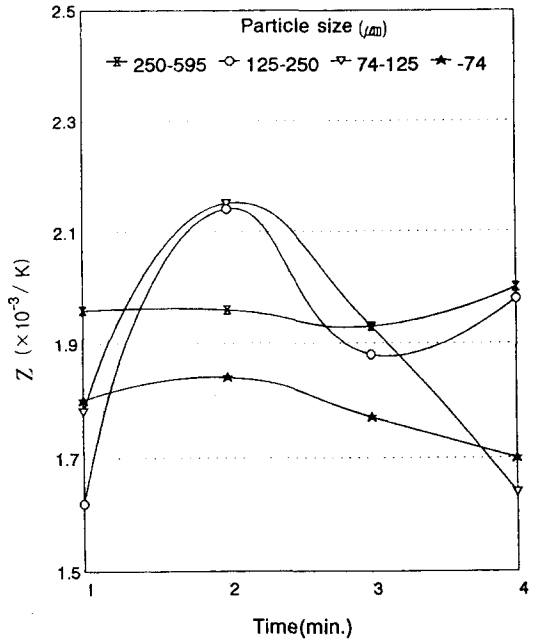


Fig. 6. Variation of figure of merit of hot pressed 95 % Bi₂Te₃ - 5 % Bi₂Se₃ with time and particle size.

여 비슷한 각각 1.6×10^{-3} /K, 2.24×10^{-3} /K의 성능지수를 얻었으나 이 방법에 비할 때 본 연구의 가압통전소결법이 제조 시간이 짧아 대량생산화가 용이하다는 점이 있어 본 실험방법은 성능 대 생산비 면에서 범용의 산업적 열전반도체 생산에 유리한 실용적 공정이라고 할 수 있다.

4. 결 론

교류통전가압소결법에 의한 95 mol% Bi₂Te₃-5 mol% Bi₂Se₃ 열전반도체의 최적의 제조조건은 400°C, 2분, 1500 kgf/cm², 125 ~ 250 μm의 분말크기 등이다. 이 조건하에서 성능지수 Z 값은 2.2×10^{-3} /K이다. 본 실험에서 소결시간이 증가할수록 전기전도도와

Table 1

Thermoelectric properties of polycrystalline Bi₂Te₃-Bi₂Se₃

	α (μ V/K)	σ (1/ Ω cm)	K(W/mK)	Z ($\times 10^{-3}$ /K)
PIES method [7]	-249	222	0.82	1.7
Hot pressing [5]	-164	126	1.52	2.24
AC applied hot pressing*	-140	850	1.53	2.2

* This work.

열전도도는 둘 다 증가하였다. 출발 분말 크기의 증가에 따라서는 이 반대의 경향이 관찰되었다.

교류통전 가압법은 짧은 시간안에 소결을 완료할 수 있어서 소결중에 Te의 증발을 방지하고 결정결함의 발생을 최소화할 수 있는 장점이 있다. 그리고 이 방법으로 안정되고 재현성있는 시편의 밀도를 얻을 수 있었고 다른 방법으로 제조한 열전반도체와 비교하여도 열전성능이 뒤떨어지지 않아 본 실험의 교류 통전 가압공정은 다결정열전반도체의 제조방법으로서 매우 실용적이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구지원(92-25-00-02)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] W.M. Yim and F.D. Rosi, Solid-State Electron. 15 (1972) 1121.
 [2] C.H. Champness, P.T. Chiang and P. Parekh, Can. J. Phys. 43 (1965) 653.
 [3] H.J. Goldsmid, Thermoelectric Refrige-

ration (Plenum Press, 1964) p. 67.

- [4] E.H. Lougher, Thermoelectric Material and Device, I.B. Cadiff ed. (Reunhold Pub. Co., 1960) p. 133.
 [5] H. Kaibe, J. Jpn. Inst. Metals 53 (1989) 958.
 [6] R.G. Cope and A.W. Penn, J. Mat. Sci. 3 (1968) 103.
 [7] T. Ohta, T. Uesugi, M. Nosaka and T. Kajikawa, T. IEE Jpn. 111-B (1991) 670.
 [8] M. Situmorang, H.J. Goldsmid and D. H. Morton, J. Mat. Sci. 1 (1990) 148.
 [9] I.J. Ohsugi, T. Kijima and I.A. Nishida, J. Appl. Phys. 68 (1990) 5692.
 [10] H. Imazumi, Proc. 7th Intersociety Conference on Thermoelectric Energy Conversion (1968) 141.
 [11] G.A. Weissler, Int. J. Powder Metal. Powder Tech. 17 (1981) 107.
 [12] J. Horak, J. Phys. Chem. Solids 51 (1990) 1353.
 [13] J.M. Schultz, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2443.
 [14] P.C. Eklund and A.K. Mabath, Rev. Sci. Instrum. 48 (1977) 775.
 [15] R.N. Blumental and M.A. Seitz, Electrical Conductivity in Ceramics and

- Glasses, N.M. Tallen ed. (Marcel Dekker 1974) p. 35.
- [16] T.C. Harman, J. Appl. Phys. 29 (1958) 1373.
- [17] A.F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (Inforsarch Ltd., 1957).
- [18] G. Bardi, High Temp. Sci. 16 (1983) 377.
- [19] C.B. Satterhwaite and R.W. Ure Jr., Phys. Rev. 108 (1957) 1164.
- [20] F.D. Rosi, B. Abeles and R.V. Jensen, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 191.
- [21] 上村欣一, 西田勳夫, 熱電半導體와 그의 應用 (日刊工業新聞社, 1988) p. 179.