

새로운 소결 방법으로 제조된 n형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 열전재료의 특성

손석호 · 장경욱* · 이동희

연세대학교 금속공학과

*한서대학교 재료공학과

Thermoelectric Properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ Prepared by Novel Sintering Process

Seok-Ho Son, Kyung-Wook Jang* and Dong-Hi Lee

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*Department of Material Science and Engineering, Hanseo University, Chung-Nam 352-820

(1996년 10월 5일 받음, 1997년 3월 11일 최종수정본 받음)

초 록 열전재료 분말을 Al관에 진공봉입하고 형틀가압한 후 소결하는 새로운 방법으로 n형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 를 제조하여 소결조건에 따른 소결성과 열전특성을 조사·분석하였다. Al은 소결시 열전재료와 반응하지 않아 보호 용기로 적합하였으며, 평균입도 $195\mu\text{m}$ 의 분말을 사용하여 성형압 280 MPa, 온도 400에서 500°C 사이에서 2시간 소결함으로써 기공도 5% 미만의 치밀한 소결체를 얻었다. 위와 같은 조건으로 500°C에서 소결할 경우 성능지수는 $1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$ 였다.

Abstract A new P/M technique was employed for the fabrication of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ thermoelectrics. The new approach, which is highlighted by vacuum powder encapsulation in aluminum tube and die pressing/sintering, demonstrated a possibility to produce a high density ($\leq 5\%$ of total porosity) and sound sintered specimens. The highest figure of merit obtained in these experiments was appeared to be $1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$ for the case of the specimen of mean powder size $195\mu\text{m}$ compacted at 280MPa and sintered 500°C for 2 hrs. The Al tube showed no indication of chemical reaction with thermoelectrics during the whole process including sintering.

1. 서 론

$\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 화합물 반도체는 상온용 열전냉각 및 발전재료로 각광받고 있다. 그러나 단결정체의 제조 및 가공의 난점으로 인해 소결체의 응용이 주축을 이루고 있으며, 이를 위해 소결체의 강도 향상 및 양산과 관련된 연구가 많이 이루어지고 있다¹⁻³⁾. 그러나 일반적인 소결법으로는 산화 및 휘발성이 강한 Te, Se 및 dopant로 첨가되는 SbI_3 등의 조성을 제어하기가 어려울 뿐만 아니라 가압 성형시에 함입 잔류된 기체의 swelling 현상으로 고밀도 소결체의 제조가 곤란하다⁴⁾. 한편 HIP, Hot Pressing, Resistance/Spark Sintering^{5,6)} 등의 특수한 소결법들은 소결체의 치밀화, 산화방지 등에 장점을 가지고 있으나 고가의 장비 사용으로 인해 상용화에는 어려움이 따른다.

본 연구에서는 Bi_2Te_3 계 열전 소결체의 제조에 새로운 방법을 시도하였다. 즉, 열전재료와 반응하지 않는 금속용기에 원료분말을 진공봉입하고, 형틀에서 가압성형한 후 봉입된 상태로 소결하였다. 이 방법은 가압성형에서 소결까지의 전 과정이 진공으로 유지된 금속용기 안에서 이루어지므로 소결 중에 산화 및 휘발성 원소의 손실 방지로 조성제어가 용이하고, 일반 소결시의 swelling 현상을 배제함으로써 고밀도의 소결체를 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 형틀가압성형은 원하는 두께의 판상 소결체를 용이하게 제조할 수 있으므로 후차적인 열전소자(module) 제조에서

재료의 손실을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 연속 작업이 가능할 것이므로 생산성 향상을 도모할 수 있을 것으로 기대된다.

이 방법으로 Bi_2Te_3 계 열전 소결체를 제조하고, 소결성과 열전특성에 미치는 제조조건(소결온도, 성형압 및 분말입도)의 영향을 조사하였다. 이때 carrier의 농도 및 이동도의 변화도 함께 조사하여 열전성과 연관시켜 분석함으로써 이 방법의 실용 가능성을 알아보았다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 조성은 Bi_2Te_3 계 의-2원계 합금중 성능이 우수하다고 알려진 n-형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 로, carrier농도 조절을 위해 0.1wt% SbI_3 를 dopant로 첨가하였다⁷⁾. 모합금과 분말은 전 연구에서와 같이 제조하였으며⁷⁾, 평균입도 60, 100, 153 및 $195\mu\text{m}$ 의 분말을 분급하여 사용하였다.

분말의 장입과 밀봉은 그림 1에 보인 것과 같이, 깨끗이 세척된 내경 10mm, 두께 1mm의 Al관의 한 쪽 끝을 미리 용접한 후, 10g의 분말을 장입하고 10^{-3}torr 의 진공으로 배기하면서 spot welder의 탄소전극에 약 7MPa의 압력과 함께 전류를 흘려줌으로써 용착 밀봉되게 하였다. 형틀에 의한 가압성형은 고속도강(STD-11)으로 만든 die에 분말이 진공밀봉된 Al관을 넣고 85, 150, 280, 420, 550MPa의 여러 압력하에서 판상 성형체 (Al관을 포함 12mm(폭)×20mm(길이)×3mm(두께))를 얻었다. 봉입-성형된 시편을

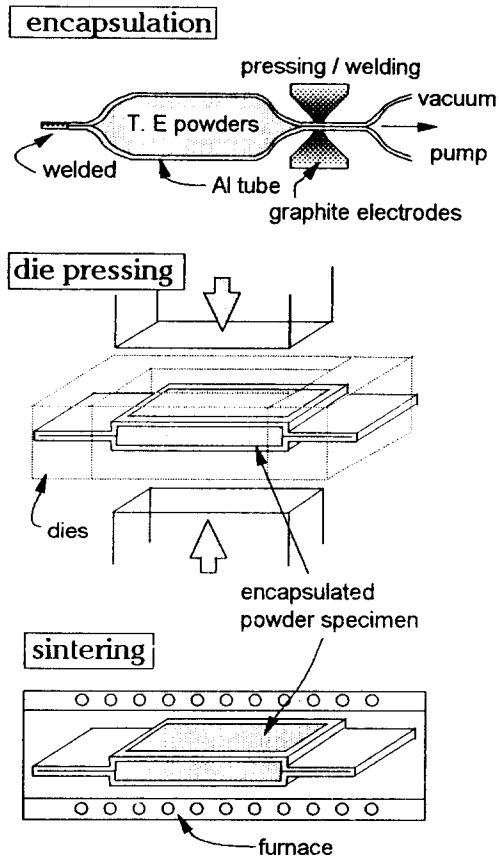


Fig. 1. Schematic diagram of Encapsulation/Die pressing/Sintering system employed in this work.

350에서 500 °C까지의 여러 소결온도에서 각각 2시간 동안 소결하였다.

소결을 포함한 전 공정을 통하여 열전재료와 Al 관의 화학반응 유무를 확인하고자 하였다. 이를 위해 500°C에서 소결한 재료의 가압방향과 평행한 절단면에서 채취한 소결 시편에 대해 EPMA line scanning 분석을 행하여 상호 확산 및 반응정도를 조사하였다.

소결재의 소결성과 열전특성에 미치는 소결조건의 영향을 조사함에 있어, 기공도는 액체침법⁹⁾, Seebeck계수는 일정온도구배법, 전기전도도는 4단자법, 성능지수는 Harman법으로 측정하였으며, 열전도도는 앞의 측정값들로부터 계산으로 구하였다¹⁰⁾. 또한 Van der Pauw¹¹⁾법에 의해 Hall계수를 측정하여 carrier의 농도 및 이동도의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

소결성

소결특성을 조사하기에 앞서 제조과정중에 분말 장입용 Al과 Bi_2Te_3 계 열전재료와의 반응성을 EPMA 분석을 통해 조사한 결과를 사진 1에 나타내었다. Al과 열전재료의 유해한 화학적 반응이 없으리라는 점은 박막재료에 대해 기 발표한 연구로부터 추측되었으나⁸⁾, 박막재에서와 같이 본 실험에서도 Al과 열전재료간에 상호 확산과 반응이 거의 없음을 확인되었다. 이와 같이 Al의 확산이 억제되는 것은,

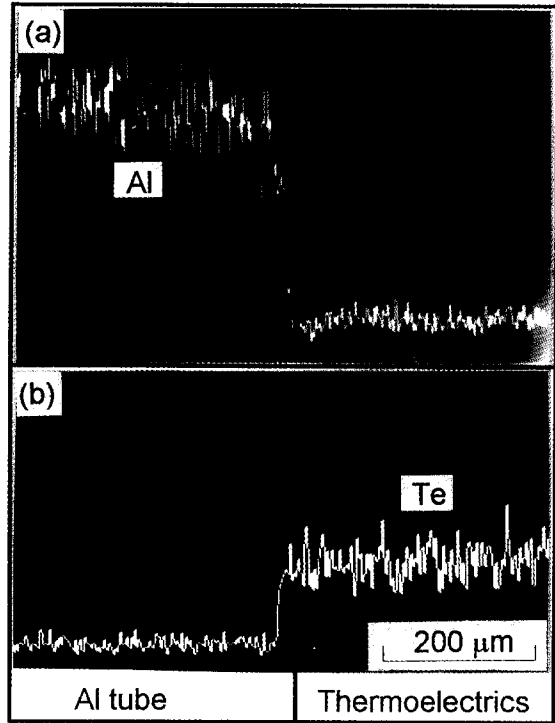


Photo 1. EPMA line scanning profile of (a) Al and (b) Te

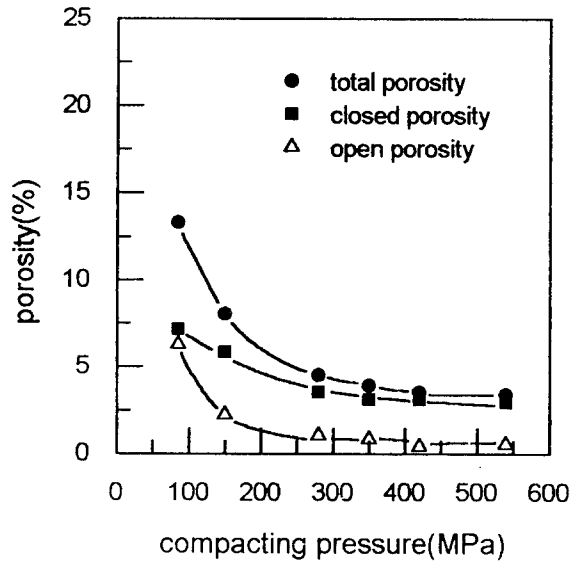


Fig. 2. Porosity variation of sintered specimen with compacting pressure.(sintered at 500°C for 2hrs, powder size = 195 μm)

Al이 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 계 재료와의 계면에 매우 안정한 Al_2Te_3 (또는 Al_2Se_3) 화합물의 얇은 층(두께 $\approx 2000\text{\AA}$)을 형성하기 때문에 더 이상의 반응이 진행되지 않는 것으로 생각된다⁹⁾.

Bi_2Te_3 계 열전 소결재의 열전성능에 미치는 전기 및 열전도도는 carrier의 농도 및 이동도 외에 phonon의 이동도에 의해 지배된다. 특히 이동도는 소결재료의 기공도와 밀접한 관계에 있다¹²⁾. 따라서 소결 열전재의 성능향상을 위해서는 제조변수(성형압, 소결온도, 분말입도 등)가 소결성과 열전특성에 미치는 영향을 상호 관련시켜 조사할 필요가 있다.

그림 2는 소결재의 성형압에 따른 기공도 변화로, 이때

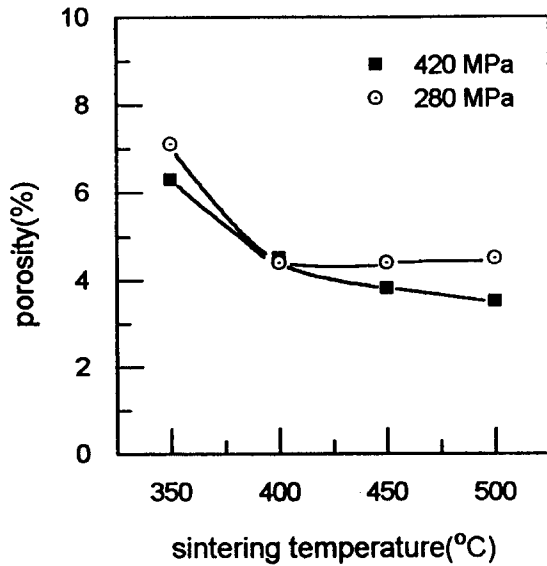


Fig. 3. Porosity variation of sintered specimen with sintering temperature.(powder size = 195 μ m)

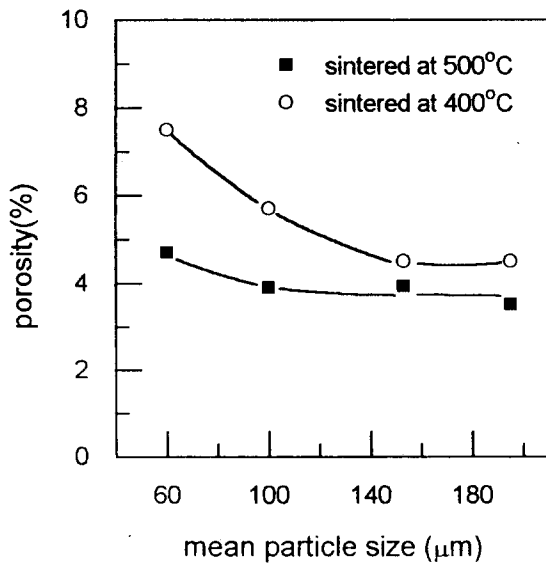


Fig. 4. Variation of porosity of sintered specimen with mean particle size.(compacting pressure = 420MPa)

소결 시간과 온도, 사용 분말의 평균입도를 각각 2시간, 500 $^{\circ}$ C 및 195 μ m로 하였다. 예상할 수 있는 바와 같이, 성형압이 증가할 수록 소결재의 기공도가 감소하였다. 그러나 성형압 280MPa 이상에서는 기공도의 감소 경향이 둔화되었다. 이는 주로 개기공의 폐쇄에 의한 것인 바, 성형압이 점차 높아질수록 개기공은 거의 존재치 않고 폐기공이 전체 기공도를 대표하는 것으로 미루어, 소결시 폐기공에 잔류하는 기체의 확산 소멸이 장시간을 요하기 때문이다. 그림 3에 평균입도 195 μ m의 경우에 대해 기공도 변화를 조사한 결과를 나타내었다. 즉, 성형 후 온도를 달리하여 소결한 시편의 기공도는 성형압과 소결온도에 따라 달랐다. 비교적 낮은 압력인 280MPa로 성형한 경우, 400 $^{\circ}$ C 이상에서는 소결온도 상승에도 불구하고 기공도의 감소가 없었다. 그림 4는 420MPa로 성형하여 2시간 소결한 시편의 기공도 변화를 분말의 평균입도에 따라 나타낸 것으로, 평균입도가

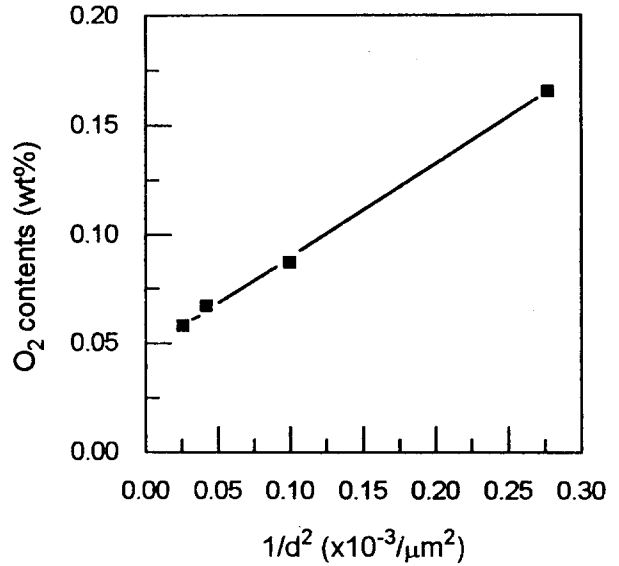


Fig. 5. Variation of O₂ contents of powder as a function of mean particle size (d).

작을 수록 기공도가 높았으며, 이러한 현상은 소결온도가 낮을 수록 더욱 현저하였다. 이는 미세한 분말일수록 분말 제조 시의 가공경화로 강도가 높아져 성형이 잘 안될 뿐만 아니라, 분말의 비표면적이 입도의 자승에 역비례하여 커지므로 비록 진공 밀봉되었다 하더라도 분말표면에 산소흡착 또는 산화물 형성이 상대적으로 용이하기 때문으로 생각된다. 즉, 미세한 분말의 시편일수록 성형밀도의 감소와 함께, 분말 표면의 산화물층이, 비록 매우 얇을지라도, 소결(확산)에 저해 요인으로 작용하기 때문으로 기공도가 증가(소결밀도의 감소)한 것으로 분석된다. 분말입도에 따른 표면 산화물의 존재를 간접적으로 조사한 결과(그림 5)로부터 알 수 있듯이, 분말의 평균입도가 작을수록 산소의 함량이 높게 나타났다.

이상의 실험 결과로부터 평균입도 150 μ m 이상의 분말을 성형압 280MPa 이상, 소결 온도 400에서 500 $^{\circ}$ C 사이에서 2시간 동안 소결할 경우, 기공도 4%에 이르는 치밀한 소결재를 얻을 수 있음을 확인하였다. 한편 Bi₂Te₃계 열전재료의 일반 소결방법(대기중에서 고압 성형 및 소결)에 의한 제조에서, swelling으로 인한 팽창 및 균열의 발생으로 치밀화가 곤란한 사실을 감안하면, 건전하고 치밀한 소결재의 제조를 가능케 하는, 본 실험의 “밀봉-형틀가압-소결” 방법에 의한 시편에서는 그에 상응하는 열전성능의 향상이 기대된다.

열전특성

사용한 분말입도에 따른 소결재의 Seebeck계수, 전기전도도 및 carrier 이동도의 변화를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 이때 분말입도의 효과를 극대화하기 위해 기공도를 약 3%로 낮추었다. 이를 위해 전술한 소결성 결과로부터 성형압 420MPa, 소결온도 500 $^{\circ}$ C, 소결시간 2시간을 택하였고, 시편의 제조에 평균입도가 60에서 195 μ m까지 여러 분말을 사용하였다.

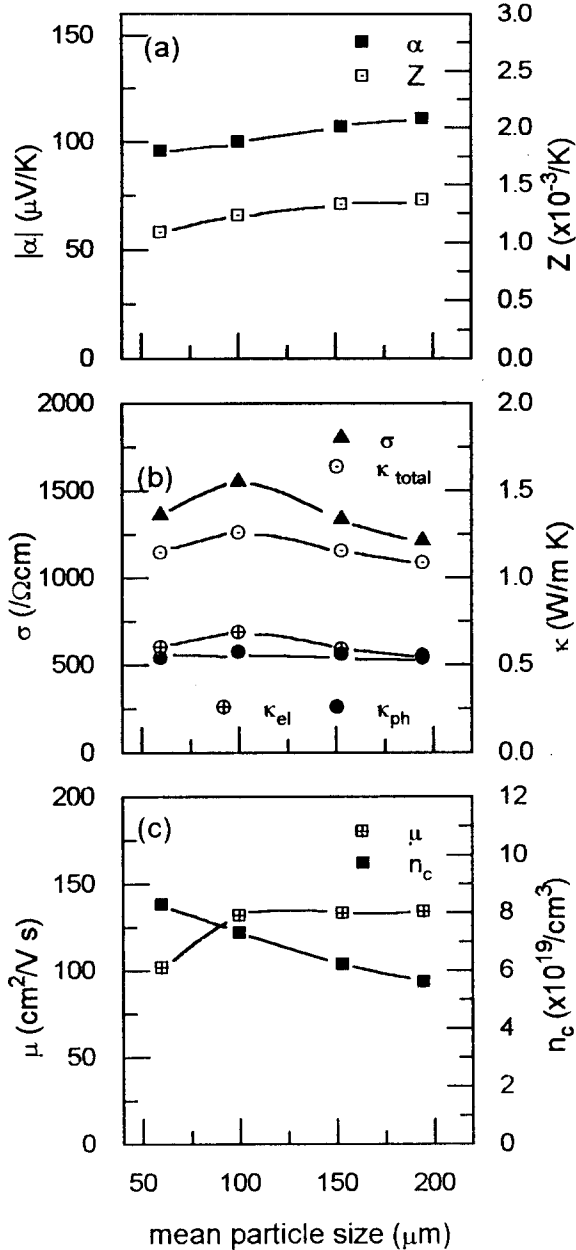


Fig. 6. Variation of thermoelectric properties of sintered specimens with powder size.(compactd at 420MPa, sintered at 500 °C for 2 hrs) (a) Seebeck coefficient and Figure of Merit (b) electrical and thermal conductivity (c) carrier concentration and Hall mobility

Seebeck계수(α)와 성능지수(Z)는(그림 6-(a)) 분말입도가 커질수록 증가하여 평균입도 195 μm 에서 각각 -109.8 $\mu\text{V}/\text{K}$ 와 $1.36 \times 10^{-3}/\text{K}$ 로 가장 높은 값을 보였다. 반면, 전기전도도(σ), 열전도도(κ)는(그림 6-(b)) 평균입도 100 μm 에서 최대값을 나타내어, σ 는 1548/ Ωcm , 그리고 κ 는 1.2W/m·K로 측정되었다.

열전특성은 시편의 carrier 농도(n_c) 및 이동도(μ)의 변화에 매우 민감하게 의존하므로 이들의 변화를, 사용한 분말입도에 따라 조사한 결과를 그림 6-(c)에 나타내었다. n_c 는 입도가 60에서 195 μm 로 커짐에 따라 8.26×10^{19} 에서 $5.59 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 으로 점차적으로 감소하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 미세한 분말일수록 표면에 산화물이 형성될

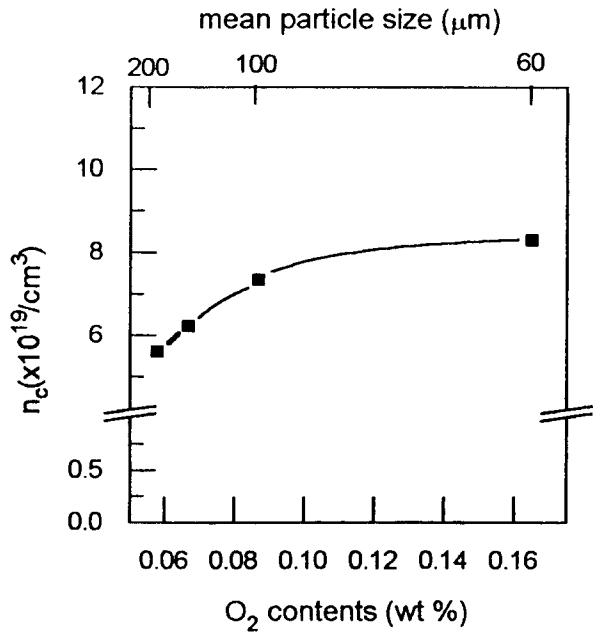


Fig. 7. Variation of carrier concentration of sintered specimen as a function of O_2 contents and powder size.(compactd at 420MPa, sintered at 500°C for 2 hrs)

확률이 크다는 사실과, 또 산소가 Bi_2Te_3 계 열전반도체에 있어서 donor로 작용하여 carrier의 농도를 증가시키게 된다는 점을 감안하면¹³⁾, 미세한 분말의 시편의 n_c 가 증가하는 경향을 이해할 수 있다. 이를 좀 더 분석하기 위하여 그림 7에 소결시편의 산소함량 및 입도에 따른 n_c 의 변화를 나타내었다. 산소 분자가 donor로 작용하기 위해서는 원자 상태로 분해되어 Te와 치환되어야 하는 바, 산소가 원자 상태로 바뀌는 양에 비례하여 $[O] = k \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$ 만큼 carrier수를 증가시킨다¹⁴⁾. 이 변화($\text{O}_2 \rightarrow 2O$)의 반응속도식은 $[O] = k \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$ 로 표시되므로(여기서 k = 반응상수), carrier농도는 산소함량에 대해 대략 $n_c \propto [\text{O}_2]^{1/2}$ 의 관계, 즉, carrier농도가 산소함량의 제곱근에 비례하는 관계에 있게 된다. 이는 그림 7의 경향과 매우 잘 맞음을 알 수 있다.

한편 μ 는 분말입도가 100 μm 이상인 시편에 대해 약 133 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 으로 일정하였으나, 미세한 60 μm 의 경우 102 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 의 낮은 값을 보였다. μ 는 입계에 의한 산란, 이종 원자의 고용에 따른 격자의 왜곡, 각종 결함(기공, 전위, 공공 등) 및 개재된 불순물등에 의한 산란에 크게 영향을 받는다. 그런데 n형 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_6$ 열전반도체에서 carrier의 평균 자유행로가 약 5500 Å로 알려져 있고¹⁵⁾, 이는 본 실험의 모든 분말 입도보다 훨씬 작다. 그러므로 여러 입도의 분말로 제조된 소결재에 대해 입계에 의한 산란 효과는 거의 없을 것으로 생각된다. 이로부터 입도 100 μm 이상의 시편에서, 입도에 따라 이동도에 거의 변화가 없는 것을 이해할 수 있다. 그러나 평균입도 60 μm 이하의 시편에서 측정된 carrier의 이동도가 매우 낮은 것은 미세한 분말일 수록 산소함량이 상대적으로 많은 점을 고려할 때, 시편에 분산, 존재하는 산화물에 의한 산란효과가 이동도의 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

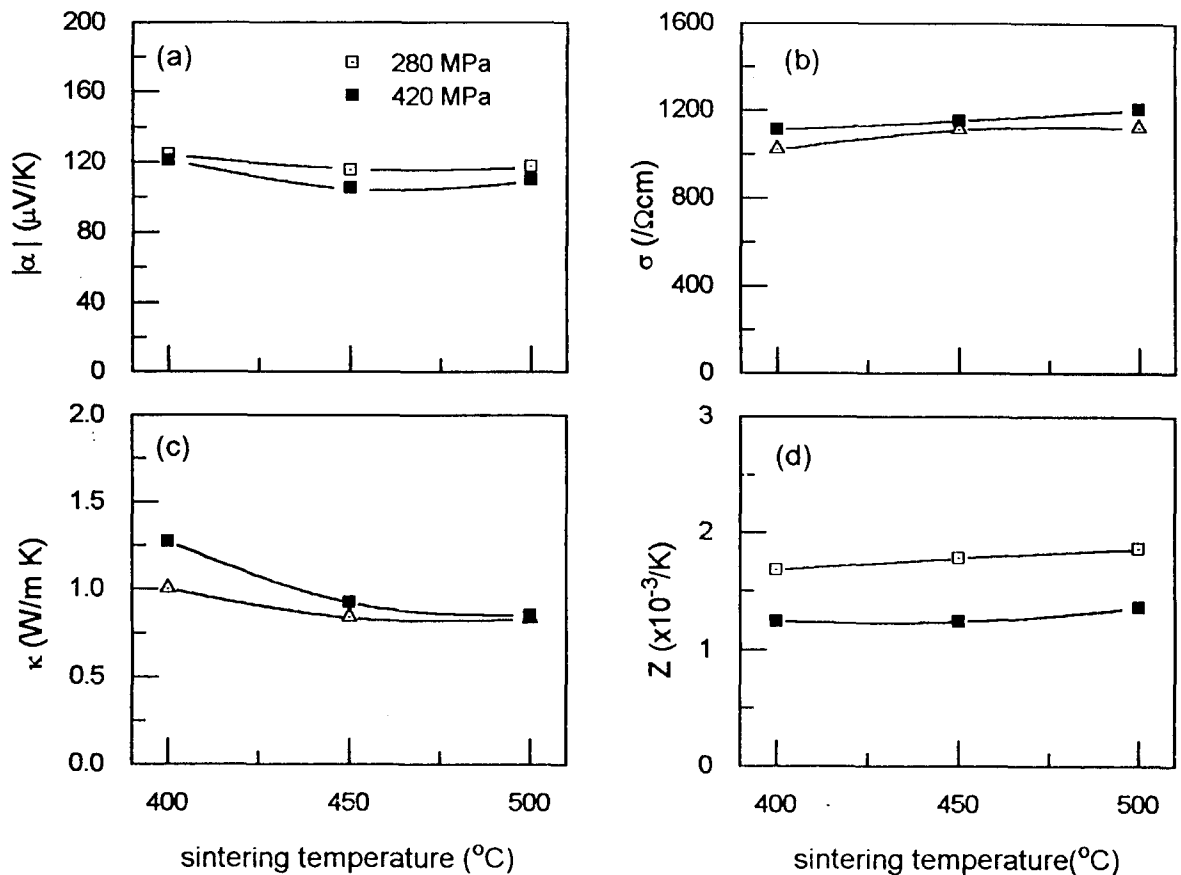


Fig. 8. Variation of thermoelectric properties of sintered specimen with compacting pressure and sintering temperature.(mean powder size = $195\mu\text{m}$)

앞의 여러 data로부터 가장 좋은 성능을 나타낸 평균 입도 $195\mu\text{m}$ 의 분말로 제조된 시편에 대해 소결온도 및 성형압에 따른 열전특성을 조사하여 그림 8에 나타내었다. Seebeck계수(그림 8-(a))는, 소결온도에 대해서는 거의 변화를 보이지 않았으나, 성형압이 클수록 그 절대값($|\alpha|$)이 감소하는 경향을 나타내었으며, 450°C에서 최저치를 보였다. 전기전도도(그림 8-(b))는 성형압과 소결온도가 높을수록 전반적으로 증가한 반면, 열전도도(그림 8-(c))는 성형압에 따라 정도의 차이가 있기는 하였으나, 소결온도 450°C 미만에서 대체로 큰 감소를 보였고, 그 보다 고온에서는 거의 일정한 값($\approx 0.85\text{W/m K}$)을 유지하였다. 이들로부터 성능지수($Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$) (그림 8-(d))는, 성형압 280MPa, 소결온도 500°C에서 가장 높은, 약 $1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 값을 기록하였다.

이들 시편에 대해 carrier의 농도(n_c) 및 이동도(μ)와 소결조건(성형압, 소결온도)의 상호 관계를 알아보기 위해 조사한 결과를 그림 9에 나타내었다. n_c 는 성형압이 높은 경우 큰 값을 유지하였으나 소결온도에 따라 큰 변화를 보이지 않고 5.20×10^{19} 에서 $5.50 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 사이의 값을 보였다. 한편 μ 는 성형압에 관계없이 각 소결온도에서 거의 같은 값을 나타냈으며, 소결온도상승과 더불어 일정한 율로 증가하여 123에서 $134\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 의 값을 나타내었다. 다시 말하면 n_c 의 변화는 소결온도의 변화보다는 성형압의 차

이에 크게 의존하였다. 이러한 경향에 대해, Bi_2Te_3 계 반도체에서 성형압의 증가가 재료(분말)에 변형을 가중시키고, 이 변형이 결정구조내의 antisite결함을 생성시킨다⁽⁶⁾는 점을 고려하여 다음과 같이 추론하여 보았다. 즉, 이 재료의 Bi와 Te의 site가 서로 바뀌는 결함구조에 있어서, 전기적 중성을 이루기 위해 본래의 Bi 위치에 생기는 공공($V_{\text{Bi}^{2+}}$)은 정공을, 한편 Te 위치의 공공($V_{\text{Te}^{4+}}$)은 전자를 생성하는 바, 변형량이 증가할수록 antisite 결함에 의한 공공의 양은 그 비가 점차로 $V_{\text{Te}^{4+}}/V_{\text{Bi}^{2+}} > 3/2$ 로 되어, 불균형이 생기므로 결국 전자의 농도가 증가한다고 알려져 있다⁽⁷⁾. 따라서 본 실험(그림 9)과 같이 동일 온도, 및 동일 시간 동안 소결할 경우 성형압이 높은 시편일 수록 n_c 가 증가하는 결과를 나타낸 것으로 생각된다.

Seebeck계수는 n형 Bi_2Te_3 계 열전반도체에 대해 carrier의 농도 및 산란지수(r)와 $|\alpha| \propto \left\{ -\ln n_c - \left(r + \frac{5}{2}\right) \right\}$ 의 관계에 있고, r 이 이동도와 $\mu \propto \Gamma(r+1)(T)^r$ 의 함수관계가 있으므로⁽⁸⁾, 결과적으로 Seebeck 계수는 n_c 와 μ 가 클수록 감소하는 성질이 있다. 본 실험에서 분말입도가 큰 시편($100\mu\text{m}$ 이상)의 경우, 산란효과에 의한 이동도의 변화가 적었으므로(그림 6-(c)), Seebeck계수는 주로 carrier농도변화의 영향을 받는 것으로 볼 수 있다. 따라서 입도증가에 따른 n_c 의 감소로 인하여, 평균입도 $195\mu\text{m}$ 의 시편에서 α 는 최대값($-110.8\mu\text{V/K}$)을 나타내었으며(그림 6-(a)),

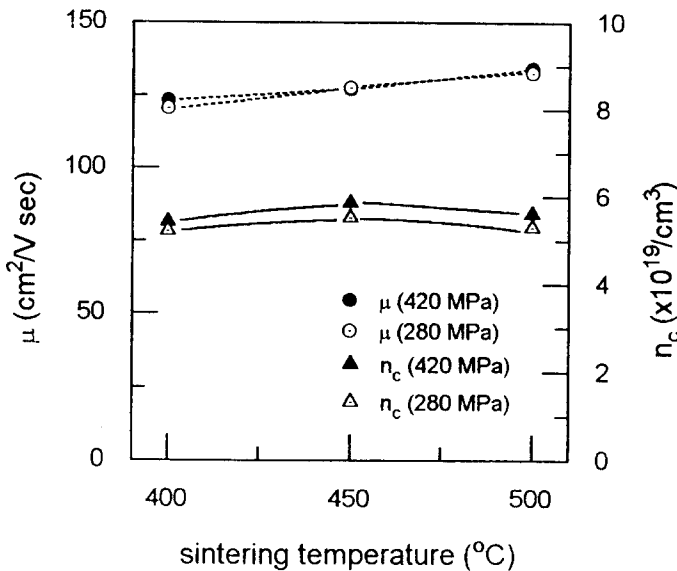


Fig. 9. Variation of carrier concentration and Hall mobility of the sintered specimen as a function of compacting pressure and sintering temperature. (powder size = 195 μm)

이때 성형압이 클수록 전술한 antisite결함의 증가로 n_c 가 많아지므로 결국 α 는 낮아지게 된다(그림 8-(a)). 한편 전기전도도는 농도와 이동도의 곱($\sigma = n_c e \mu$)에 비례하여 증가하므로 입도 증가에 따른 carrier농도의 감소와 이동도의 변화로부터 평균입도 약 100 μm 에서 최대값을 보였다(그림 6-(a)). 또한 일정 입도의 시편에 있어서 성형압과 소결온도의 상승으로 전기전도도가 증가하는 것(그림 8-(b))은 앞서 설명한 바와 같이, 성형압에 따른 carrier 농도의 증가와 소결성의 향상(기공의 감소)에 기인하는 이동도의 증가 때문이다.

일반적으로 반도체의 열전도도(κ)는 phonon과 carrier에 의한 복합적인 기여, 즉 κ_{ph} 와 κ_{el} 의 합으로 나타난다. 그림 6-(b)에 보인 입도에 따른 소결시편의 κ 의 변화는, carrier농도와 이동도의 상관관계(그림 6-(c))를 고려할 때 κ_{ph} 보다는 주로 κ_{el} 의 영향이 지배적인 것을 알 수 있으며, 이로부터 본 실험에서 사용한 모든 분말에 대해 phonon의 입계 산란이 거의 없음을 짐작할 수 있었다. 한편 소결온도 상승에 따른 열전도도의 감소경향(그림 8-(c))은 Bi_2Te_3 와 Bi_2Se_3 의 고용 극대화(18) κ_{ph} 의 감소 때문으로 생각된다.

이상의 분석으로부터, 새롭게 시도한 “형틀가압-소결” 방법은 통상적인 소결의 경우보다 열전성능의 향상과 직접적 관계에 있는 carrier의 농도 조절을 용이하게 할 수 있음과 동시에, 비교적 낮은 성형압(약 280MPa)과 큰 입도의 분말(195 μm)로 높은 소결밀도(기공도 약 4%)의 소결 열전재를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 특히, 기존의 carrier농도 조절용 dopant와 양을 그대로 적용한 상태에서 위의 소결조건으로 성능지수 $Z = 1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$ 를 얻었다. 이는 Jaklovszky 등이¹⁹⁾ 유사한 조성의 열전재료에 대해 기존의 소결 방법(분말 입도 88 μm , 성형압 800MPa, 소결온도 400 $^\circ\text{C}$, 소결시간 20시간)으로 제조한 경우의, 성

능지수인 $Z = 1.95 \times 10^{-3}/\text{K}$ 에 육박하는 값이었다(참고, 단결정재의 경우 $Z = 2.6 \times 10^{-3}/\text{K}$ 임¹¹⁾). 금후 p형 재료에 대해서도 연구를 시도할 계획이며, 또한 앞으로 이 새로운 방법에 더 효과적인 dopant(예, CdCl_2 , AgBr 등)의 선택과 doping량의 조절, 그리고 진공장입방법의 개선(고진공)으로 소결시간의 단축과 소결온도의 강하(약 400 $^\circ\text{C}$ 전후)가 가능할 것으로 예상되므로, 이 새로운 방법으로 경제성과 성능향상을 도모할 수 있을 것으로 전망된다.

4. 결 론

취발성이 높은 원소의 조성제어가 용이하고, 산화를 방지하여 고밀도의 소결재를 얻기 위한 시도로서, 재료와의 반응성이 없는 Al관에 분말시료를 진공봉입한 후 형틀가압과 소결을 행하는 새로운 Bi_2Te_3 계 열전 소결재의 제조 방법에 대해 연구하였다. 0.1wt% SbI_3 를 dopant로 첨가한 n형 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_6$ 열전 소결재를 이 방법으로 제조하고, 제조조건(분말입도, 소결온도 및 성형압)에 따른 소결성과 Seebeck계수, carrier농도 및 이동도, 전기전도도 등 열전 특성을 조사하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결온도의 상승과 가압력의 증가에 따라 기공도는 감소하였으며 평균입도 195 μm 의 분말의 경우 280MPa로 성형한 후, 400 $^\circ\text{C}$ 이상에서 소결하여 기공도 4% 미만의 치밀한 소결재를 얻을 수 있었다. 한편 미세한 분말을 사용할수록, 성형을 방해하는 가공경화와 흡착된 산소의 양이 많아 소결밀도가 저하되었다.

2) 분말입도가 커질수록 donor로 작용하는 산소함량이 낮아져 전자의 농도는 감소하였고, 전자농도와 산소함량은 $n_c \propto [\text{O}_2]^{1/2}$ 의 관계를 나타내었다. 한편 이동도는 100 μm 이상의 분말에서 일정한 값을 나타내었다. 이에 따라 Seebeck계수는 입도에 비례하여 증가한 반면, 전기전도도는 100 μm 에서 최대값을 나타내었다. 열전도도는 주로 전자에 의한 열전도도(κ_{el})의 영향을 받았으며, 본 실험에 사용한 입도 범위에서 phonon의 입계산란은 관찰되지 않았다.

3) 성능지수는 평균입도 195 μm 의 분말을 사용하여 성형압 280 MPa, 500 $^\circ\text{C}$ 에서 소결한 경우 최대($Z = 1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$)를 나타내었고, 이는 Jaklovszky 등이 일반 소결방법을 통해 얻은 성능치($Z = 1.95 \times 10^{-3}/\text{K}$)와 유사한 값이었다.

4) 높은 압력(420MPa)으로 성형한 소결재의 성능이 높지 않은 것은, 변형량에 비례하는 antisite결함 구조의 유발에 의한 전자농도의 과잉에 기인한 것으로 분석되었으며, 소결온도 상승에 따라 각종 결함이 감소하여 전자의 이동도는 증가하였다. 이를 통해 제조조건의 조절로 열전물성의 효과적인 제어가 가능함을 제시하였다.

참 고 문 헌

1. W.M. Yim and F.D. Rosi: Solid State Electron. **15**, pp. 1121, (1972)
2. T. Ohta, A. Yamamoto and T. Tanaka, Proceedings

- of the 13th International Conference on Thermoelectrics, pp. 267-270, (1995).
3. D.M. Rowe and Gao Min, Proceedings of 14th International Conference on Thermoelectrics, pp. 156-158, (1995).
 4. M. German, "Powdermetallurgy Science", 2nd. ed. MPIF, N. Y., (1994)
 5. 신현수, "가압소결법으로 제조한 Bi_2Te_3 계 고용체 합금의 열전 특성", 연세대학교 석사학위논문, (1996).
 6. 은영효, 민병규, 이 동희, 한국전자현미경학회지, **25**, (3), pp. 90-98, (1995)
 7. 장경욱, 이동희, 대한금속학회지, **32**(5), pp.609-615, (1994)
 8. 김일호, 이동희, 한국재료학회지, **6**(7), pp.678-683, (1996)
 9. G.M. Fryer and J.P. Robert Trans. Brit. Cer. Soc., **62**, (1963)
 10. H.J. Goldsmid, "Thermoelectric refrigeration" PLENUM PRESS, (1964).
 11. ASTM F 76-86 : Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single -Crystal Semiconductors
 12. E.Groß, U.Stohrer, V.Neu and U.Birkholz, Proceedings of 10th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, pp.178, (1991)
 13. R. G. Cope, A.W. Penn, J. of Materials Science, **3**, pp.103-109, (1968)
 14. S. N. Chizhevskaya and L. E. Shelimova, Inorganic Materials, **31**(9), pp.1083, (1995)
 15. 김일호, " $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 열전소자의 박막화 및 작동특성에 관한 연구" 연세대학교 박사학위 논문, (1996).
 16. R. Ionescu, J. Jaklovsky, N. Nistor, and A. Chiculita, Phys. stat. sol. (a), **27**, pp. 27-34, (1975).
 17. J. M. Schultz, J. P. McHugh and W.A. Yiller, J. Appl. Phys **33**, pp. 2443, (1962).
 18. C.H. Champness, W.B. Muir, and P.T. Chiang. Can. J. Phys., **45**, pp.3611 (1967)
 19. J. Jaklovsky, R. Ionescu, N. Nistor, and A. Chiculita, Phys. stat. sol. (a), **27**, pp. 329, (1975).