

## 압출-소결법으로 제조된 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 열전재료의 특성

지철원 · 김일호\* · 이동희

연세대학교 재료공학부

\*충주대학교 재료공학과

### Properties of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ -based Thermoelectrics Prepared by the Extrusion-Sintering Process

Chul-Won Jee, Il-Ho Kim\* and Dong-Hi Lee

School of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

\*Department of Materials Science and Engineering, Chungju National University, Chungju 308-702

(1999년 2월 12일 받음, 1999년 4월 10일 최종수정본 받음)

초 록 열전 소결재 제조의 새로운 시도로, 분말의 압출과 소결을 동시에 할 수 있는 공정에 대하여 연구하였다.  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 압출-소결재 제조법에 있어 제조 변수를 적절히 조절하여 건전한 표면과 미세조직을 갖는 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었다. p형 재료의 경우 Te 도핑량이 증가함에 따라 Seebeck 계수가 증가하였으며 3 at% Te를 첨가한 경우 상온에서의 열전 성능 지수가  $2.5 \times 10^{-3}/\text{K}$ 를 나타내었다. 한편 n형 재료의 경우 0.16 mol%  $\text{SbI}_3$ 를 도핑한 시편에서  $1.8 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 열전 성능지수를 보였다. p형 및 n형 재료 모두 압출 방향에 수직인 방향보다 평행한 방향으로의 운반자 이동도와 열전 성능지수가 높게 나타났다.

**Abstract** As a new approach(extrusion-sintering process) to fabricate the thermoelectric materials, it has been attempted to extrude and sinter the powders simultaneously. It was possible to produce the highly dense  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ -based thermoelectrics with sound surface appearances and microstructures by adjusting the process variables. For the p-type materials, the Seebeck coefficient was increased with the amount of Te dopants, and the thermoelectric figure of merit appeared to be  $2.5 \times 10^{-3}/\text{K}$  at room temperature when doped with 3 at% Te. The n-type specimen doped with 0.16 mol%  $\text{SbI}_3$  showed the thermoelectric figure of merit of  $1.8 \times 10^{-3}/\text{K}$ . In both p-type and n-type materials, the carrier mobility and the thermoelectric figure of merit parallel to the extrusion direction were higher than those perpendicular to it.

### 1. 서 론

상용 열전재료 중에서 현재 최고 열전성능을 나타내는  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계의 2원계<sup>1)</sup> 및 3원계<sup>2)</sup> 재료는 단결정 성장에 의해 만들어진 것이다. 그러나 단결정체는 결정 이방성에 의한 우수한 성능지수를 나타냄에도 불구하고, module 제조시의 벽개파괴로 인한 수율 감소 및 제조상 고비용의 단점을 갖고 있다. 따라서 실제로 대량생산과 후가공의 편리함을 고려한 소결 제조법이 주목받고 있으며 이의 개량에 많은 연구가 수행되고 있다.<sup>3,4)</sup> 그러나 통상적인 장시간의 소결 방법으로는 치밀화, 결정립 크기, 결정 이방성 등의 조직제어와 이에 따른 열전 특성의 제어가 곤란하다. 따라서 HIP (hot isostatic pressing), hot pressing 등의 대체 소결법으로 단시간 치밀화가 모색되고 있으며, 본 연구실에서 다년간 연구해 온 통·방전 가압 소결법은 이러한 점에서 매우 바람직하다.<sup>5~8)</sup>

본 연구에서는 통·방전 가압 소결 장치를 이용하여 준 연속적으로 분말의 압출과 소결이 동시에 일어나는, 소위 "압출-소결법"<sup>9)</sup>을  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 p형 및 n형 소결재의 제조에 적용하였다. 압출-소결법은 비교적 낮은 압력으로 단시간 내에 소결과 압출이 동시에 이루어지며, 준 연

속적으로 원하는 형상의 단면을 가진 시편을 만들 수 있다는 장점이 있다. 따라서 상용  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 열전 소결재의 새로운 제조 방법으로 이 방법을 이용할 경우, 대량생산의 가능성, 제조원가의 절감, 미세조직의 제어, 후가공의 불필요 등 여러 장점이 예상된다. 또한 압출재에서 일반적으로 나타나는 결정립의 배향성을 이용할 경우 열전성능의 향상도 가능할 것으로 판단된다.

압출 압력, 압출 온도, 압출 각도, 압출비, 상온성형 (precompacting) 압력 등을 달리하여 제작한 시편에 대해, 압출-소결특성(밀도, 기공분포, 표면형상)과 열전특성(Seebeck 계수, 열전도도, 성능지수) 및 전기적 특성(전기전도도, 운반자 농도, 이동도)을 조사하였다.

### 2. 실험방법

이미 발표한 용융-응고-분쇄 방법<sup>9)</sup>으로  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ 의 기본조성에 2, 3, 5, 6at% Te를 첨가한 p형과  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.80}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.20}$ 의 기본조성에 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 mol%  $\text{SbI}_3$ 를 첨가한 n형 분말을 제조한 후 분급하여 평균입도  $45\mu\text{m}$  미만의 분말을 사용하였다. 상온에서 200MPa의 압력으로 분말을 가압·성형하여 지름 15mm, 높이 약 20mm의 압분체를 만든 다음, 그림 1 (b)

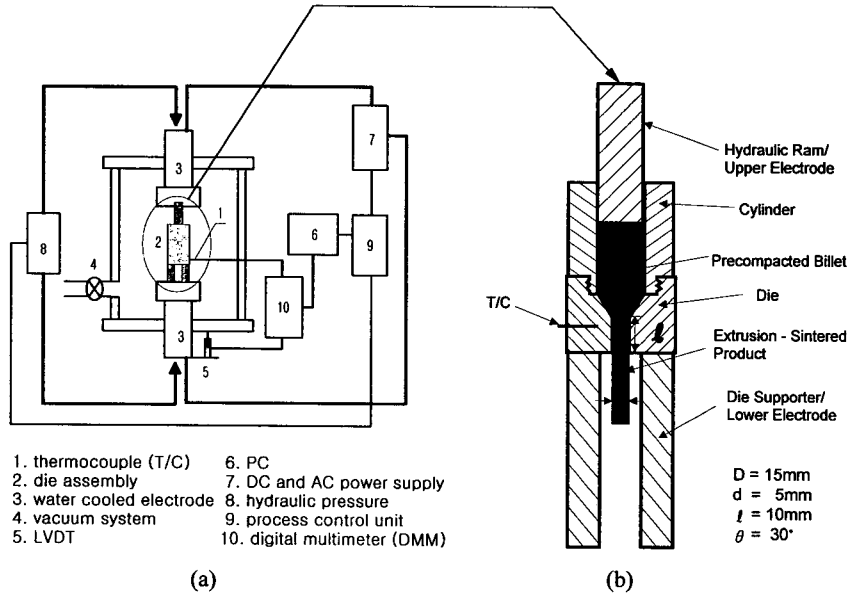


Fig. 1. Schematic diagram of (a) the resistance-spark sintering system and (b) the detailed view of the die assembly to be used for the extrusion-sintering process.

의 치수와 형상을 가진 압출 die에 넣었다. 이를 그림 1 (a)의 통·방전 가압 소결 장치에 장착한 후,  $\approx 10^{-3}$  Torr의 진공에서 초기 9MPa의 낮은 압력을 가하면서 전류를 통전시켜 250~400°C 범위의 미리 정한 압출 온도에 이를 때까지 (5분 이내) 압분체를 열적으로 활성화시켰다. 그 후 일정 압출 온도를 유지하며 50~200MPa 범위의 적정 압력을 가하여 “압출-소결”이 일어나도록 하였다. 이때 압출 die 측면에 설치한 열전대로 온도를, 그리고 LVDT (Linear Variable Differential Transducer)로 ram의 이동거리를 측정·기록하여 압출 속도를 계산하였다.

전술한 압분체로 직경 5mm, 길이 약 80mm의 압출-소결 시편을 제조한 후, 액체 함침법과 화상 분석기 (image analyzer)를 이용하여 상대 밀도, 기공 분포 및 형상을 측정·관찰하였다. 또한 화상 분석기를 이용하여 압출-소결 시편의 길이 방향 5mm 간격으로 밀도를 측정하여 균질성을 평가하였다. 압출-소결재를  $3 \times 3 \times 3\text{mm}^3$ 로 가공한 시편 양단에 약 4°C의 온도차를 유지한 상태에서 열기전력을 측정함에 의해 Seebeck 계수 ( $\alpha$ )를 구하였다. 전기전도도 ( $\sigma$ )와 열전 성능지수 ( $Z$ )는  $1 \times 1 \times 8\text{mm}^3$ 의 크기로 가공한 시편을 사용, 각각 4단자법<sup>10)</sup>과 Harman의 Z-meter법<sup>11)</sup>을 이용하여 측정하였다. 그리고  $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ 의 관계식으로부터 열전도도 ( $\kappa$ )를 계산하였다.

운반자 농도 ( $n$ )와 이동도 ( $\mu$ )는  $3 \times 3 \times 0.5\text{mm}^3$ 의 판상 시편에 대해 van der Pauw법<sup>12)</sup>으로 Hall 계수를 측정함으로써 구하였다. 또한 XRD와 SEM을 사용하여 존재하는 상, 방향성 및 미세조직을 조사·관찰하였으며, ICP (inductively coupled plasma spectrometry)로 분말과 압출-소결재의 화학조성을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 압출-소결 특성

압출재의 건전한 표면 형상 및 밀도 향상 (치밀화) 측면과 결정립 성장의 억제 및 생산성 측면에서 압출-소결 속도를 제어하여야 한다.

시간에 따른 압출 길이와 그 때의 온도를 기록하여 그림 2에 나타내었다. p형 재료의 경우 속도 4mm/min, 온도 300°C의 조건에서, n형 재료의 경우 속도 4mm/min, 온도 340°C의 조건에서 압출-소결한 결과 그림 3과 같은 건전한 시편을 얻을 수 있었다. 이때의 압출 각도와 압출공의 길이는 각각 30°와 10mm이었다. 그러나 압출 각도와 압출공의 길이를 달리하여 동일한 속도와 온도에서 압출-소결한 결과, 압출 각도 45° 이상, 압출공의 길이 5mm 이하인 경우 표면 균열이 매우 심각하여 시편을 제조할 수 없었다.

그림 4는 화상분석기를 이용하여 압출 방향 5mm 간격으로 압출-소결재의 밀도를 측정된 결과이다. 압출 초기 약 3cm까지의 밀도가 낮은 것으로 보아 소결이 제대로 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 따라서 이후의 모든 측정에는 압출-소결 진행 후 3cm 이상 되는 부위의 시편만을 사용하였다.

다른 제조조건을 일정하게 하고 한 가지 조건을 변화시키며 압출-소결재의 밀도변화를 측정된 결과를 그림 5에 나타내었다. 각각의 제조 조건별 p형 및 n형 재료는 도핑량의 차이가 있으나 미량의 도펀트가 시편의 밀도에 영향을 주지 않을 것으로 사료되어 한가지 제조변수에 대해서 동일한 조성의 시편들을 사용하였다. 압출 각도가 증가함에 따라 표면의 미세한 균열이 증가하여 압출-소결재의 밀도가 감소하였다. 한편 압출비의 변화에 따른 시편의 밀도 변화

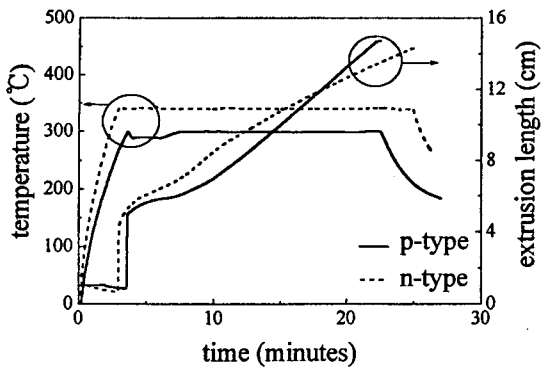


Fig. 2. Variation of the temperature and specimen length with time in the extrusion-sintering cycle.

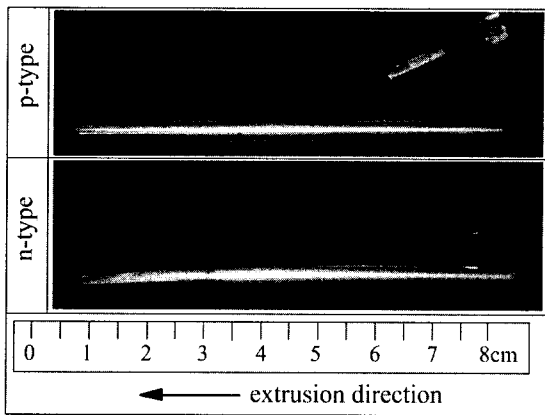


Fig. 3. Typical appearance of the specimens extrusion-sintered by the optimum condition.

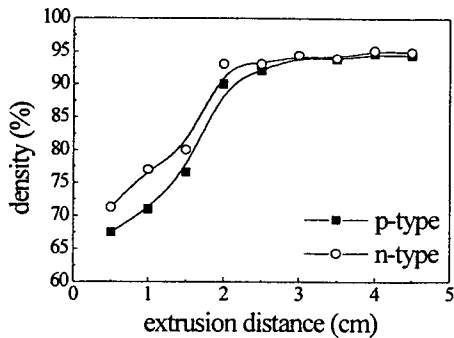


Fig. 4. Variation of the relative density with the extrusion distance. (precompacting pressure = 200MPa, extrusion ratio = 9, die hole length = 10mm, die angle = 30°, extrusion pressure = 100MPa(p-type), 140MPa(n-type), extrusion temperature = 300°C(p-type), 340°C(n-type))

는 거의 관찰되지 않았다. 압출 온도가 비교적 낮을 때 (p형: 300°C이하, n형: 340°C이하)는 표면 결합(균열)이 증가하여 밀도가 낮게 나타났으며, 압출 온도가 일정 온도 이상 (p형: 340°C이상, n형: 370°C이상) 일 경우, 내부에 기공이 증가하여 밀도가 감소하였다. 상온 성형 압력이 200MPa 이상의 경우 최종의 압출-소결재의 밀도증가에 큰 효과를 보이지 아니 하였다. 한편 압출 압력이 어느 정

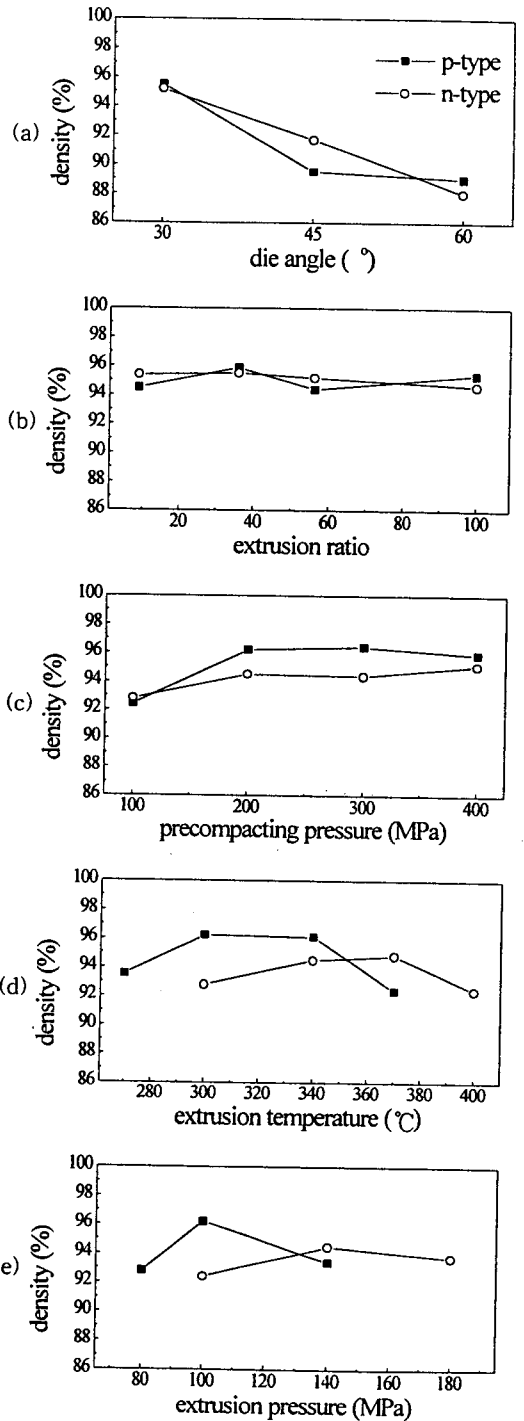


Fig. 5. Variation of the relative density as a function of (a) die angle(dopant ; p-type, 3 at% of excess Te ; n-type, 0.24 mol% of Sbl<sub>2</sub>), (b) extrusion ratio(dopant ; p-type, 2 at% of excess Te ; n-type, 0.16 mol% of Sbl<sub>2</sub>), (c) precompacting pressure, (d) extrusion-sintering temperature and (e) extrusion-sintering pressure. ((c), (d) and (e) dopant ; p-type, no excess Te ; n-type, 0.08 mol% of Sbl<sub>2</sub>)

도 증가할 때까지는 밀도가 그에 따라 증가하나, 너무 높은 압출 압력, 즉 p형, 100MPa 이상, n형 140MPa 이상이면 오히려 밀도가 감소하는 현상을 보였다. 이는 어떤 압력 이상으로 압출 압력이 높아지면 압출 속도가 그만큼 빨라져 소결이 채 진행되기 전에 압출이 완료되기 때문에, 결국 소

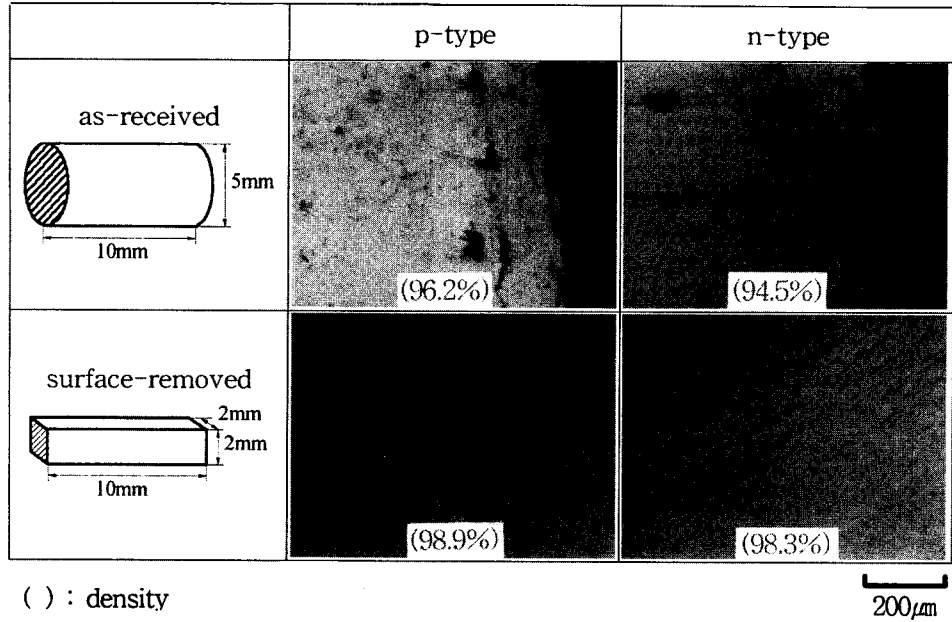


Fig. 6. Cross-sectional views and the relative densities of the as-received and surface-removed specimens.(precompacting pressure = 200MPa, extrusion ratio = 9, die hole length = 10mm, die angle = 30°, extrusion pressure = 100MPa(p-type), 140MPa(n-type), extrusion temperature = 300°C(p-type), 340°C(n-type))

결불량으로 밀도의 감소를 초래하는 것으로 사료된다.

한편 압출재의 횡단면을 관찰한 결과(그림 6), 내부는 치밀한 반면 표면 부위에 기공이 밀집해 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 기공이 밀집한 표면을 연마·제거 후 밀도를 재측정한 결과 98% 이상의 대단히 치밀한 압출-소결재를 얻을 수 있었다. 이상의 압출-소결 특성 실험으로부터 건전한  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 p형 및 n형 재료를 얻기 위한 최적의 제조 조건을 표 1에 정리하였다.

3-2. 열전특성

표 2는 p형과 n형 분말 및 압출-소결 시편의 화학조성

Table 1. Optimum process conditions obtained in this extrusion-sintering processes.

parameters	p-type	n-type
precompacting pressure	200MPa	200MPa
extrusion ratio( $D^2/d^2$ )	9	9
die hole length( $l$ )	10mm	10mm
die angle( $\theta$ )	30°	30°
extrusion pressure	100MPa	140MPa
extrusion temperature	300°C	340°C
extrusion distance	>3cm	>3cm

Table 2. Chemical compositions of the powders and the extrusion-sintered specimens.

			Bi	Sb	Te	Se	I
p-type	powders	0 at%Te	10.45 (10.00)	29.85 (30.00)	bal. (60.00)	-	-
		6 at%Te	9.54 (9.43)	27.83 (28.30)	bal. (62.26)	-	-
	extrusion-sintered	0 at%Te	10.07 (10.00)	27.20 (30.00)	bal. (60.00)	-	-
		6 at%Te	9.88 (9.43)	27.54 (28.30)	bal. (62.26)	-	-
n-type	powders	0.08 mol% $\text{SbI}_3$	39.70 (39.97)	0.02 (0.02)	48.03 (47.97)	12.02 (11.99)	bal. (0.05)
		0.24 mol% $\text{SbI}_3$	39.58 (39.92)	0.05 (0.05)	48.25 (47.91)	11.88 (11.98)	bal. (0.14)
	extrusion-sintered	0.08 mol% $\text{SbI}_3$	39.38 (39.97)	0.02 (0.02)	48.13 (47.97)	11.38 (11.99)	bal. (0.05)
		0.24 mol% $\text{SbI}_3$	39.93 (39.92)	0.05 (0.05)	48.08 (47.91)	11.64 (11.98)	bal. (0.14)

( ): theoretical composition

bal. : balance

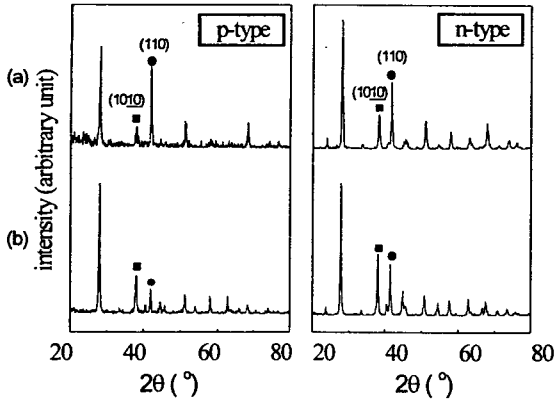


Fig. 7. XRD patterns of the extrusion-sintered specimens. (precompacting pressure = 200MPa, extrusion ratio = 9, die hole length = 10mm, die angle = 30°, extrusion pressure = 100MPa(p-type), 140MPa(n-type), extrusion temperature = 300°C(p-type), 340°C(n-type)) (a) cross-sectional (b) longitudinal

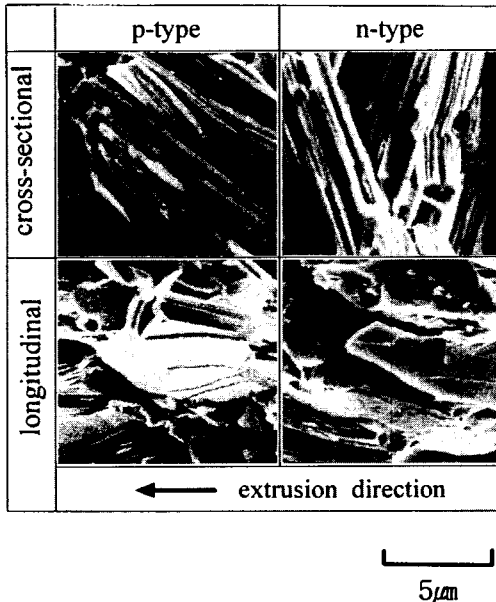


Fig. 8. Fractographs of the extrusion-sintered specimens.

을 분석한 결과이다. 압출-소결 전후 조성의 큰 변화가 없었으며, 이로부터 압출-소결 중의 조성 변화에 의한 열전 특성의 변화를 배제할 수 있었다.

그림 7에 압출-소결재의 종단면(수직방향)과 횡단면(수평방향)에 대한 XRD 분석을 한 결과, 종단면에서는 c 축과 평행한 (110) 면이, 그리고 횡단면에서는 c 축에 거의 수직인 (10·10) 면의 강도가 상대적으로 높게 나타났다. 이는 그림 8의 각 과단면의 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 압출 방향으로 결정면들이 배향하려는 것을 의미한다.

p형과 n형 압출-소결재에 대해 도펀트 첨가량에 따른 열전 특성의 변화를 각각 그림 9과 10에 나타내었다. p형 (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub> 재료는 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>와 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 결정구조에서 Bi 또는 Sb가 Te의 자리를 차지하는 소위 역구조(antisite) 결합<sup>13)</sup>에 의해 정공이 생성된다. 과잉으로 첨가

된 Te은 역구조 결합을 소멸시켜 운반자(정공)의 농도를 낮추고 운반자의 산란을 감소시켜 이동도 증가 효과를 가져 오고 고용되지 못한 여분의 Te은 결정입계에 제2상을 형성하여 운반자의 산란처로 작용하여 이동도를 감소시킨다. 0~2 at% Te를 첨가한 경우 정공의 이동도의 증가가 미미한 것은 역구조 결합의 감소에 따른 효과와 Te 석출물 형성의 영향이 상충된 결과인 것으로 판단된다. 3 at%를 초과하는 과잉 Te을 첨가시, 결정격자내로 고용되는 Te의 양이 한계에 도달하여 정공의 감소율이 둔화되므로 6 at%의 과잉 Te을 첨가시 Te 편석에 의한 운반자 산란의 영향이 우세하여 이동도가 약간 감소하고 이에 따라 전기전도도도 감소하는 것으로 믿어진다. 운반자의 농도에는 이방성이 없었으나, 이동도는 압출 방향이 수직인 방향보다 크게 나타났다. 이는 (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub>계 단결정재의 이동도의 결정 이방성<sup>14)</sup>이 압출-소결재의 경우에 조직 이방성으로 나타남을 의미한다. 따라서 전기전도도의 이방성은 운반자 이동도의 이방성에서 온 결과이다. (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub>계 열전 반도체는 비축퇴 반도체이기 때문에 온도가 일정할 경우 Seebeck 계수는 운반자 농도에 지수 함수적으로 반비례하는 결과<sup>15)</sup>, Te 도핑량의 증가(운반자의 농도 감소)는 Seebeck 계수의 증가로 나타난다(그림 9 참조). 한편 도핑량에 따라 열전도도는 크게 변화하지 않았다. Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전도도와 직접 관련이 있고, 열전특성을 종합적으로 평가할 수 있는 성능지수는 3 at%의 Te 첨가시 압출 방향에 평행한 방향인 경우 2.5×10<sup>-3</sup>/K로 최대 값을 보였다.

n형의 경우 도펀트인 SbI<sub>3</sub> 분자 1개 당 평균 4.4개의 전자를 생성<sup>16)</sup>하기 때문에 n형의 경우 그림 10과 같이 도핑량의 증가에 따라 운반자(전자) 농도가 증가하게 된다. 그러나 이동도는 도핑량 증가와 더불어 약간 감소하는 경향을 보이는 바, 이는 (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>0.80</sub>(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>0.20</sub>의 Te 원자 자리를 점유한 I 이온에 의한 전자의 산란효과에 기인한 것으로 생각된다. Seebeck 계수는 p형에서와 마찬가지로 운반자의 농도에 반비례하기 때문에 도핑량의 증가에 따라 감소하는 것으로 유추할 수 있다. SbI<sub>3</sub>의 도핑량이 각각 0.16, 0.24 mol%일 때 운반자의 농도는 1.13×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>, 1.18×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>, 이동도는 91cm<sup>2</sup>/Vs, 90cm<sup>2</sup>/Vs이며 이로부터 계산한 전기전도도는 각각 1647 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>와 1701Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>로 증가하는 경향을 보였다. 도핑량이 증가함에 따라 운반자의 농도는 증가하고 이동도는 감소하였으나 운반자 농도의 증가가 우세하여 전기전도도는 증가하였고 열전도도는 전기전도도와 함께 증가하였다. 한편 n형에서도 운반자 이동도와 전기전도도의 이방성이 나타났다. 이로 인해 열전 성능지수가 0.16 mol% SbI<sub>3</sub>를 도핑시 압출 방향에 평행한 방향인 경우 1.8×10<sup>-3</sup>/K로 본 실험에서 최대 값을 나타내었다.

이상의 실험 결과로부터 압출-소결법은 제조 공정의 여러 장점 뿐 아니라 열전성능도 비교적 우수한 것으로 조사되었다. 표 3에 본 연구실에서 그간 행하여 온 여러 방법에 의한 결과(일방향 응고법과 통·방전 가압 소결법으로 제

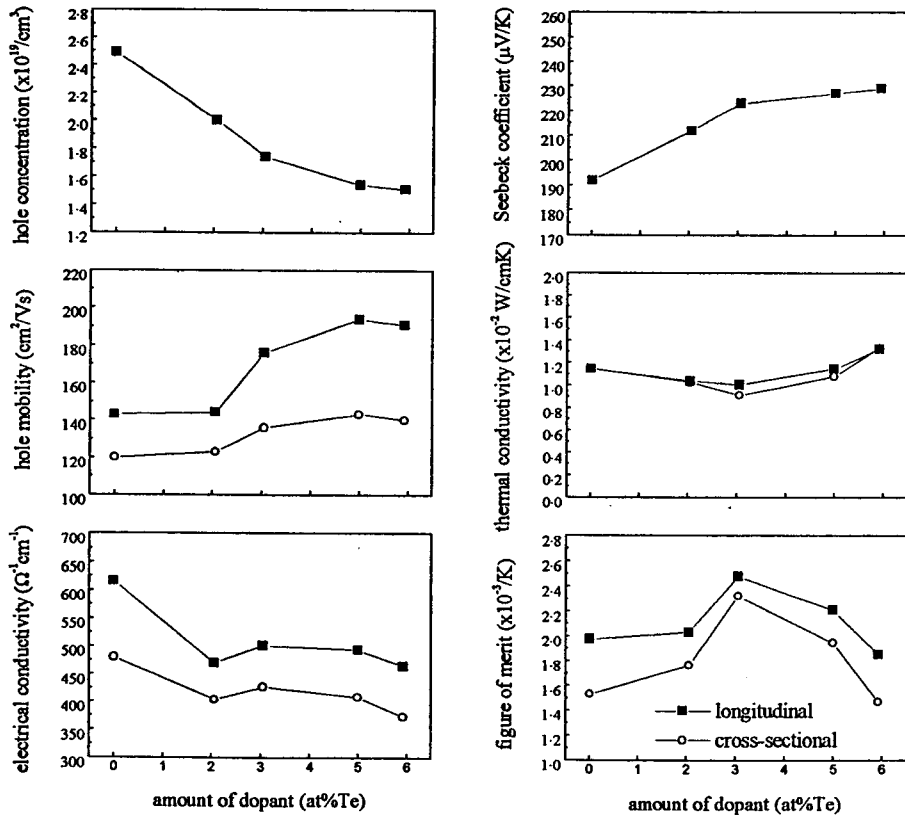


Fig. 9. Thermoelectric properties of the p-type extrusion-sintered specimens.(precompacting pressure = 200MPa, extrusion ratio = 9, die hole length = 10mm, die angle =  $30^\circ$ , extrusion pressure = 100MPa, extrusion temperature =  $300^\circ\text{C}$ )

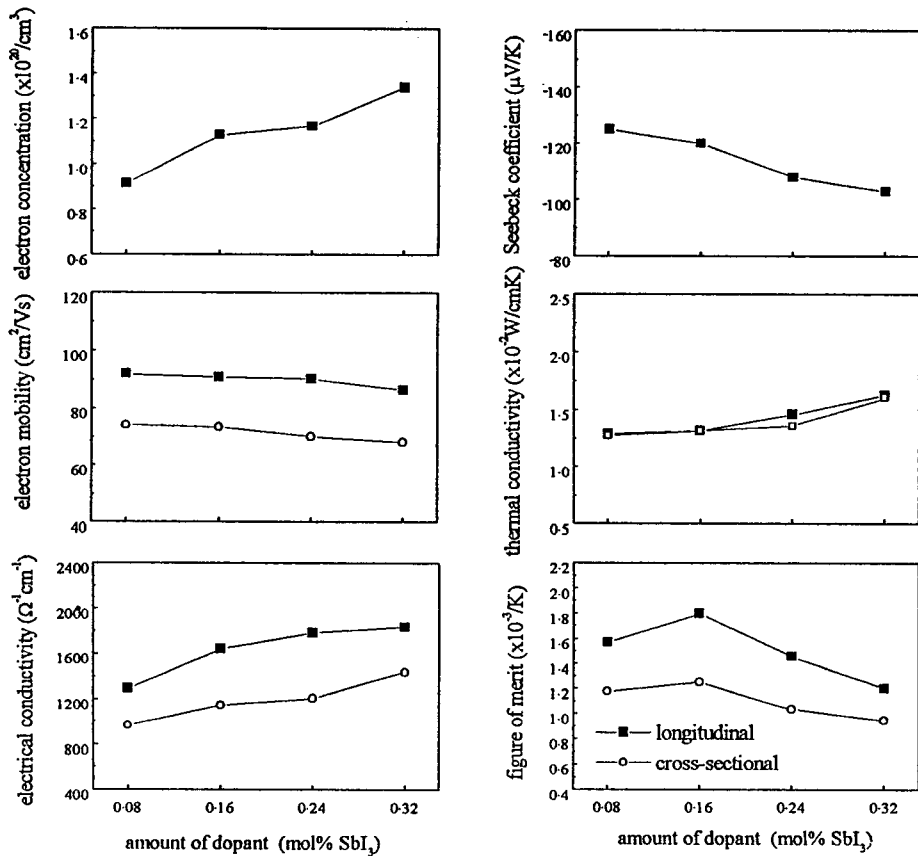


Fig. 10. Thermoelectric properties of the n-type extrusion-sintered specimens.(precompacting pressure = 200MPa, extrusion ratio = 9, die hole length = 10mm, die angle =  $30^\circ$ , extrusion pressure = 140MPa, extrusion temperature =  $340^\circ\text{C}$ )

Table 3. Comparison of thermoelectric properties of specimens fabricated by different processes.

process	type	composition	Seebeck coefficient [ $\mu$ V/K]	electrical conductivity [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	thermal conductivity [ $\times 10^{-2}\text{W/c mK}$ ]	figure of merit [ $\times 10^{-3}/\text{K}$ ]
directional solidification <sup>17)</sup>	p	$(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.7}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}$ $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05} + 5 \text{ at\% Te}$	252	613	1.50	2.6
	n	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}$ $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05} + 0.32 \text{ mol\% SbI}_3$	-204	1060	2.20	2.0
resistance-spark sintering <sup>17)</sup>	p	$(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.7}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}$ $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05} + 3 \text{ at\% Te}$	210	830	1.68	2.2
	n	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}$ $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05} + 0.16 \text{ mol\% SbI}_3$	-169	1080	1.82	1.7
present study (extrusion-sintering)	p	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ $+ 3 \text{ at\% Te}$	223	501	1.00	2.5
	n	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.80}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.20}$ $+ 0.16 \text{ mol\% SbI}_3$	-120	1645	1.32	1.8

조한 비슷한 조성의 여러 시편 중 최고의 성능지수를 나타낸 것)와 본 연구의 결과를 비교하였다. 조성이 서로 정확히 일치하지 아니하므로, 일대일의 비교에 다소의 고려를 필요로 하나, 전반적으로 압출-소결재는 제조시간이 단축되고 준연속적인 공정이어서 편리함에도 불구하고, 단결정의 결정 이방성을 최대로 이용한 일방향 응고재 성능지수의 90%에 가까운 높은 성능지수를 나타내었으며, 압출 방향의 이방성 효과를 이용한 경우, 통·방전 가압법에 의한 소결재보다 높은 성능지수를 얻을 수 있음이 확인되었다.

#### 4. 결 론

$(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 열전 재료를 제조하기 위한 새로운 시도로 압출-소결법을 적용하여 제조 조건에 따른 압출-소결 특성과 도핑량에 따른 열전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상온 성형 압력 200MPa, 압출 속도 4mm/min, 압출 각도 30°, 압출공 길이 10mm, 압출비 9인 조건에서, p형 재료의 경우 압출 압력 100MPa, 압출 온도 300°C에서, 그리고 n형 재료의 경우 압출 압력 140MPa, 압출 온도 340°C에서 전전한 표면과 미세조직을 갖는 고밀도의 압출-소결재를 얻을 수 있었다.

2) 압출-소결재의 표면으로부터 약 200 $\mu\text{m}$ 까지 기공이 밀집하여 분포하였으며, 내부에서는 기공이 거의 관찰되지 않았다. 한편 종단면과 횡단면에 대한 XRD 분석과 SEM 관찰 결과, 압출 방향으로 결정면들이 배향하려는 것을 알 수 있었다.

3) 압출-소결 전후 화학 조성의 변화가 거의 없었으며, 이로부터 압출-소결 중 조성 변화에 의한 열전특성의 변화는 없다는 것을 확인할 수 있었다. 압출 방향에 평행한 방향과 수직인 방향으로 도핑량에 따른 열전특성을 조사한 결과, 운반자 이동도, 전기 전도도 및 열전 성능지수에서 이방성을 보였다. 또한 압출-소결법에 의해 제조된  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 열전재료는 압출 방향에 평행한 방향으로 사용

해야 한다는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 주식회사 써모텍의 지원(과제번호 06-02-01)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- C. H. Champness, P. T. Chiang and P. Parekh, *Can. J. Phys.*, **43**, pp. 653~669 (1965).
- F. D. Rosi, B. Abeles and R. V. Jensen, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, pp. 191~200 (1959).
- R. G. Cope and A. W. Penn, *J. Mat. Sci.*, **3**, pp. 103~109 (1968).
- S. Sugihara, S. Tomita, K. Asakawa and H. Suda, *Proc. of the 15th International Conference on Thermoelectrics*, pp. 46~51 (1996).
- 최국선, 김진영, 이동희, *대한금속학회지*, **30**(7), pp. 840~847 (1992).
- 정진성, 이동희, *한국재료학회지*, **6**(1), pp. 67~77 (1996).
- 김진영, "통전·방전 소결법에 의한 금속간화합물 TiAl분말의 소결에 관한 연구", 연세대학교 석사학위논문, pp. 8~15 (1991).
- 장경욱, "Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>계 열전반도체의 열전특성의 향상에 관한 연구", 연세대학교 박사학위논문, pp. 61~86 (1994).
- Byung-Gue Min, Kyung-Wook Jang, Dow-Bin Hyun and Dong-Hi Lee, *Proc. of the 16th International Conference on Thermoelectrics*, p. 76~80 (1997).
- I. A. Nishida, "CRC Handbook of Thermoelectrics", pp. 158~159, D. M. Rowe, CRC press, New York (1995).

11. T. C. Harman, J. H. Cahn and M. J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30**, p. 1351 (1959).
12. ASTM F 76~86 : "Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors"
13. Z. Sary, J. Horak, M. Stordeur and M. Stolzer, *J. Phys.Chem. Solids*, **48**, p. 29 (1987).
14. A. C. Yang and F. D. Shepherd, *J. Electrochem. Soc.* **108**, p. 197 (1961).
15. H. J. Goldsmid, "Electronic refrigeration", Pion Limited, pp. 40~45 (1964).
16. S. N. Chizhevskay, L. E. Shelimova, *Inorg. Mat.*, **31** (9), p. 1083 (1995).
17. ref. 8. pp. 37~86.