

## 기계적분쇄-흔합공정에 의해 제조된 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 소결체의 열전특성

이길근 · 박홍일

부경대학교 공과대학 재료공학부

## Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ Fabricated by Mechanical Grinding - Mixing Process

Gil-Geun Lee and Heung-Il Park

Division of Materials Science & Engineering, College of Engineering,  
Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Pusan 608-739, Korea

(Received November 15, 1999)

**Abstract** Two kinds of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powders, pure  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$ , have been prepared by a mechanical grinding process. Effect of mixing of the powders on thermoelectric properties of the sintered body has been investigated by measuring Seebeck coefficient, specific electric resistivity and thermal conductivity. With an increase in the weight fraction of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  powder from 0 to 40 wt.%, the figure of merit of the mixed  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered body increases and thereafter decreases above 40 wt.%. Especially, the figure of merit of the mixed  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered bodies with mixing of 40wt.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  powder increased about 1.3 times in comparison with the value of the specimen before mixing. Mixing of two kinds of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powders which have different thermal and electric properties with each other seemed to be useful method to increase the figure of merit of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sintered body.

### 1. 서 론

열전 에너지 변환<sup>1)</sup>은 열전재료(thermoelectric material)를 이용하여 열을 전력으로 직접 변환시키거나, 이것과 역으로 직류의 통전에 의해 냉각 혹은 가열하는 고체상태(solid state)의 에너지 변환이다. 따라서 에너지 변환부에는 기존의 화력발전이나 냉·난방기와 같은 기계적 구동요소가 전혀 없으므로, 소음, 진동도 없고 신뢰성이 높은 발전 혹은 냉각·가열이 가능하여, 최근의 배·폐열 에너지의 이용 및 무공해 냉각으로서 그 이용이 새롭게 부각되고 있다. 열전재료가 가장 높은 에너지변환특성을 나타내는 온도는 재료계에 따라 다르며, 고온에서 우수한 특성을 나타내는 재료는 주로 Seebeck 효과에 의한 열전 발전재료로 이용되고 있으며, 실온부근의 비교적 저온 영역에서 우수한 특성을 나타내는 재료는 Peltier 효과에 의한 열전 냉각재료로 이용되고 있다.

열전재료의 에너지 변환 특성은 성능지수  $Z=\alpha^2/\rho\kappa$  ( $\alpha$ : Seebeck 계수,  $\rho$ : 전기비저항,  $\kappa$ : 열전도도)로 평가되고, 발전의 경우 최대 발전효율( $\eta_{max}$ )은 고온 측과 저온측의 온도를 각각  $T_h$ ,  $T_c$ 로 하면

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + T_c/T_h} \quad (1)$$

$$M = \{1 + Z(T_h + T_c)/2\}^{1/2} \quad (2)$$

로 주어진다.<sup>1)</sup> 또한 냉각의 경우 최대 냉각 온도차 ( $\Delta T_{max}$ )는 다음 식으로 나타낼 수 있다.<sup>1)</sup>

$$\Delta T_{max} = (T_h - T_c)_{max} = \frac{1}{2} Z T_c^2 \quad (3)$$

식 (1)~(3)에 나타낸 바와 같이 높은 발전 혹은 냉각효율을 얻기 위해서는 높은 성능지수의 열전재료가 요구되어지며, 높은 성능지수의 재료를 얻기 위해

서는 Seebeck 계수를 크게 하던지 혹은 전기비저항과 열전도도를 감소시킬 필요가 있다.<sup>2)</sup> 이중 Seebeck 계수와 전기비저항은 전하의 농도와 전하의 이동도에 크게 의존하는 함수로서, 높은 성능지수를 가지는 재료를 얻기 위하여, 종래에는 열전재료의 전기적 특성의 향상에 주안점을 두어 전하농도 조절을 위한 합금설계와 설계된 합금을 단결정 성장법으로 제조하는 방법이 이용되어져 왔다.<sup>1)</sup> 그러나 이 방법으로 제조된 열전재료는 기계적 강도가 낮아 열전모듈 제조를 위한 후속 공정시 가공의 난점이 문제점으로 지적되어 왔다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 분말 압력법(용해+옹고+분쇄+소결)에 의해 열전재료가 제조되고 있으나, 분말야금공정에 의해 제조된 열전재료는 다결정 재료로서 기계적 강도는 우수하나 높은 전기비저항을 가져 열전특성이 저하하는 단점을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 분말야금공정의 단점을 극복하기 위하여 조성과 dopant 양의 변화뿐만 아니라,<sup>3-4)</sup> 기계적 합금화법,<sup>5-7)</sup> 급냉옹고법,<sup>8)</sup> 나노입자 첨가<sup>9)</sup> 등과 같은 새로운 공정기술이 시도되고 있다.

열전재료의 성능지수를 좌우하는 함수인 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도는 재료의 합금성분 뿐만 아니라 재료의 조직에도 크게 의존한다.<sup>10)</sup> 따라서 분말야금공정에 의해 열전특성이 우수한 다결정 열전재료를 제조하기 위해서는, 새로운 합금설계에 의한 전기적 특성의 향상뿐만 아니라, 재료의 조직재어에 의한 전기적/열적 특성의 효과적이고 독립적인 재어가 매우 중요하리라 생각된다. 본 연구에서는 열전재료의 조직재어를 위한 한 수단으로서 입자크기, Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도 특성이 각각 다른 두 종류의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말을 기계적 분쇄법으로 제조한 후 이를 분말들을 혼합하는 기계적분쇄-혼합공정을 채택하여,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  소결체를 제조한 후 혼합에 따른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  소결체의 열전특성의 변화를 검토하였다.

## 2. 실험방법

용해+분쇄법에 의해 제조된  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  원료분말(일본 고순도화학연구소, 평균입경: 200  $\mu\text{m}$ )과 10 nm 크기의  $\text{ZrO}_2$  분말을 내경 70 mm, 길이 100 mm의 스테인레스제 밀용기와 직경 6 mm의 스테인레스제 볼을 이용하여 회전식 볼밀에서 Ar 가스 분위기 중에서

최대 100시간 밀링하였다. 밀링시  $\text{ZrO}_2$ 의 첨가량은 2 vol.%, 볼 장입량은 밀용기 체적의 50%, 볼과 분말의 장입 중량비는 50:1로 하였다. 열전재료의 미세조직이 열전특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여,  $\text{ZrO}_2$ 를 첨가하지 않고 24시간 밀링한 순수  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말과  $\text{ZrO}_2$ 를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  두 종류의 분말을 이용하여,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말의 무게비가 20 wt.%, 40 wt.%, 80 wt.% 되도록 혼합기(turbular shaker)를 이용하여 혼합하였다. 밀링 및 혼합된 분말을 금형ダイス를 이용하여 98 MPa의 성형압력으로 직경 12 mm, 높이 8 mm의 원주형 성형체를 성형하였다. 그 후 얻어진 성형체를 hot press를 이용하여 45 MPa의 압력으로 500°C에서 Ar 가스 분위기 중에서 가압 소결하였다.

상온에서 소결체의 전기비저항, 열전도도, Seebeck 계수를 측정하였다. 전기비저항은 소결체로부터 직경 10 mm, 두께 1 mm의 원판형 시편을 채취하여 직렬상 배열 4단자법<sup>11)</sup>으로 측정하였으며, 측정시에는 Peltier 효과에 의해 발생하는 열기전력의 영향을 제거하기 위하여 가능한 작은 직류 전류(10 mA)를 방향을 바꾸어 흘려 얻어진 값의 평균을 구하였다. 열전도도는 소결체로부터 직경 10 mm, 두께 1 mm의 원판상 시료를 채취하여 표면을 경면 연마한 후 laser flash법<sup>1)</sup> (Sinku-Rikou, TC3000UHV)을 이용하여 열확산율을 측정하여, 열확산율, 비열 및 시료 밀도의 곱으로 계산하였다. Seebeck 계수는 소결체로부터 4×4×3 mm의 시편을 채취하여 연마지 #2000으로 표면 연마한 후 Thermobonick사의 Seebeck 계수 측정기(α-1-1212WMN)를 이용하여, 시편 양단의 온도를 각각 15°C, 25°C로 일정하게 유지하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열/전기적 특성이 다른 분말 제조

일반적으로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  화합물은 (R3m) 구조를 가지는 층상형 화합물로서 c면에 벽개면을 가지고 있어 c면을 따라 용이하게 파괴된다.<sup>12)</sup> 이러한 결정구조 특성에 의해 일반적인 용해+분쇄+소결법으로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  계열전재료를 제조할 경우 분쇄공정에서 합금화된 잉곳트(ingot)가 두께방향으로 c축을 갖는 판상의 분말입자로 분쇄되어 1축 분말 성형시 c축이 가압

방향과 평행한 방향으로 배향되어, 소결후 소결체도 일반적으로 결정방위 이방성을 나타내는 것으로 보고<sup>13)</sup>되고 있으며, 기계적 합금화법으로 제조한 경우에는 이러한 결정방위 이방성이 나타나지 않는 것으로 보고<sup>14)</sup>되고 있다. 이러한 결정방위 이방성은 혼합분말 소결체의 열전특성의 해석시 장애요소로 작용할 것으로 생각되어, 결정방위 이방성이 없는 소결체를 얻고자 하였다. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 회전식 볼밀에 의한 분쇄실험의 결과,<sup>9)</sup> 밀링 24시간 후에는 소결체의 파단면의 벽개면이 무질서하게 배향되어 밀링 24시간 이후에는 결정방위 이방성을 나타내지 않을 것으로 판단되었다. 또한 결정립의 크기도 밀링 24시간 이후에는 밀링시간의 증가에 따른 큰 감소를 나타내지 않았다. 따라서 본 실험의 기계적 분쇄공정 조건에 의해 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 소결체의 결정방위 이방성을 배제하고 전기적 특성을 크게 저하시키지 않는 최저 밀링 시간으로서 24시간을 선정하였다. 또한 낮은 전기적 특성과 높은 열적 특성을 가진 분말을 제조하기 위하여 10 nm 크기의 ZrO<sub>2</sub>를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링하였다. 나노크기의 ZrO<sub>2</sub> 분말을 첨가하고 장시간 밀링한 것은 결정립을 미세화하고 phonon의 산란을 증가시켜 열전도도를 크게 저하시키기 위함이다.<sup>9)</sup>

그림 1에 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하지 않고 24시간 밀링한 순수 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말 소결체와 ZrO<sub>2</sub>를 2 vol.%첨가하여 100시간 밀링한 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2 vol.%ZrO<sub>2</sub> 분말 소결체의 파단면의 SEM 사진을 나타내었다. 사진의 가로방향은 가압 소결 방향에 수직방향, 세로방향은 가압 소결 방향과 평행한 방향을 나타낸다. 24시간 밀링한 순수 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말 소결체는 약 3 μm의 평균 결정립 크기를 가지며 파단면의 벽개면이 무질서하게 배향되어 결정방위 이방성<sup>13)</sup>이 나타나지 않음을 알 수 있으며, ZrO<sub>2</sub>를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2vol.%ZrO<sub>2</sub> 분말 소결체는 약 1 μm의 평균 결정립 크기를 가짐을 알 수 있다.

표 1에 24시간 밀링한 순수 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말 소결체와 ZrO<sub>2</sub>를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/

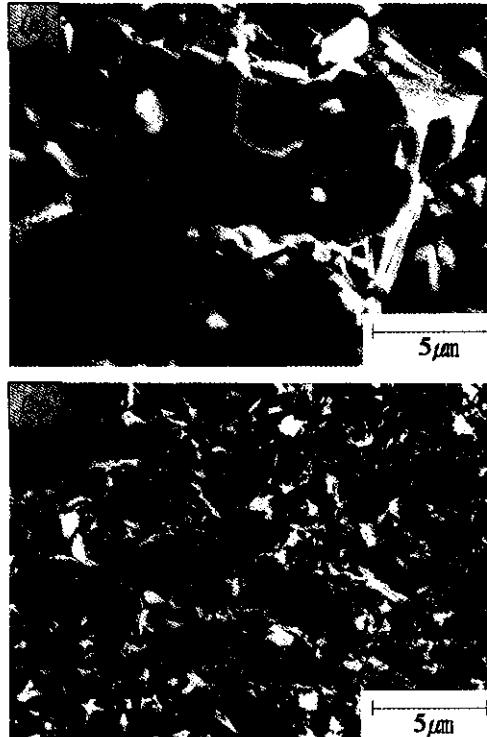


Fig. 1. SEM fractographs of milled and sintered bodies from (a) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> powder for 24 hours and (b) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2vol.% ZrO<sub>2</sub> powder for 100 hours.

ZrO<sub>2</sub> 분말 소결체의 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도, 성능지수를 나타내었다. 24시간 밀링한 순수 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말의 소결체는 Seebeck 계수 -140 μV/K, 전기비저항  $0.78 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ , 열전도도 1.5W/mK, 성능지수  $1.67 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 를 나타내었으며, ZrO<sub>2</sub>를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2 vol.%ZrO<sub>2</sub> 분말 소결체는 Seebeck 계수 -170 μV/K, 전기비저항  $1.45 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ , 열전도 1.12W/mK, 성능지수  $1.7 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 을 각각 나타내어, 24시간 밀링한 순수 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말이 ZrO<sub>2</sub>를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2vol.%ZrO<sub>2</sub> 분말에 비하여 성능지수는 비슷한 값을 가지나, 낮은 Seebeck계수, 낮은 전

Table 1. Thermal and electric properties for the milled and sintered pure Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> powder and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2vol.%ZrO<sub>2</sub> powder for 24 hours and 100 hours, respectively

Powder	Seebeck coefficient (μV/K)	Electric resistivity ( $10^{-5} \Omega\text{m}$ )	Thermal conductivity (W/mK)	Figure of merit ( $10^{-3} \text{K}^{-1}$ )
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 24 hours milling	-140	0.78	1.5	1.67
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /2vol.%ZrO <sub>2</sub> 100 hours milling	-170	1.45	1.12	1.7

기비저항, 높은 열전도도를 가짐을 알 수 있다. 이와 같이 기계적 분쇄공정에 의해 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도가 다른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말<sup>9)</sup> 즉, 상대적으로 전기적 특성이 좋고 열적 특성이 나쁜 분말(순수  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말)과 전기적 특성이 나쁘고 열적 특성이 좋은 분말( $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말)을 제조할 수 있었다.

### 3.2. 혼합에 따른 열전특성 변화

분말야금공정(용해+응고+분쇄+소결)에 의해 열전재료를 제조할 경우, 일반적으로 결정립 크기가 감소함에 따라 성능지수 값은 증가하여, 어느 결정립 크기에서 최대치를 나타낸 후 결정립 크기의 감소와 함께 감소하는 경향을 나타낸다.<sup>15)</sup> 어느 결정립 크기 이상의 결정립 크기에서의 결정립 크기 감소에 따른 성능지수의 증기는, 결정립 크기의 감소에 의한 전기비저항의 증가 효과 보다 열전도도의 감소 효과가 더욱 크게 작용하기 때문이며, 어느 결정립 크기 이하의 결정립 크기에서의 결정립 크기 감소에 따른 성능지수의 감소는, 결정립 크기의 감소에 의한 전기비저항의 증가 효과가 열전도도의 감소 효과보다 더욱 크게 작용하기 때문이다. 높은 성능지수 값을 얻기 위해서는 낮은 전기비저항과 낮은 열전도도가 동시에 요구되나, 일반적으로 전기비저항이 낮아지면 열전도도가 증가하여, 단순 분말야금공정에 의해 결정립 크기를 제어하여 열전재료의 성능지수를 향상시키는데는 한계가 있다. 이와 같은 상반된 요구특성을 제어하기 위하여, 전기전도에는 기여하지 않고 열전도에 크게 기여하는 phonon을 제어하기 위하여 나노크기의 입자를 첨가하는 방법<sup>9)</sup> 등이 시도되고 있다. 본 연구에서도 이와 같은 상반된 열/전기적 특성의 동시 제어의 한 수단으로 서로 상반된 열/전기적 특성을 가진 분말의 혼합을 시도하였다. 즉 상대적으로 전기비저항이 작고 열전도도가 큰 분말(24시간 밀링한 순수  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말)과 전기비저항이 크고 열전도도가 작은 분말( $\text{ZrO}_2$ 를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말)을 혼합하여 열전 특성의 변화를 비교 검토하였다.

$\text{ZrO}_2$ 를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말(이후  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말)의 무게비에 따른 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도의 변화를 각각 그림 2, 3, 4에 나타내었다. Seebeck

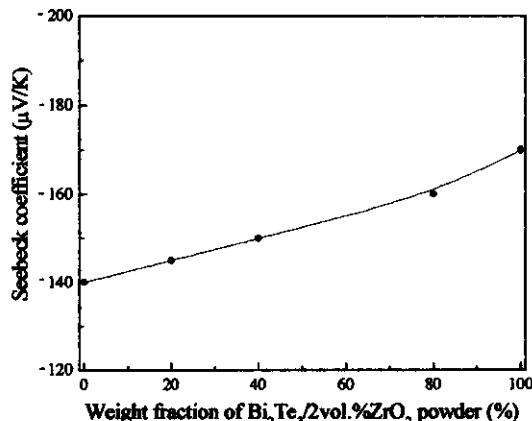


Fig. 2. Variation of Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  sintered bodies with the weight fraction of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  powder.

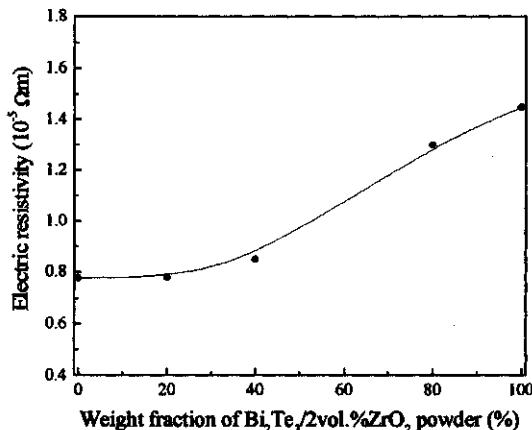


Fig. 3. Variation of electric resistivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  sintered bodies with the weight fraction of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  powder.

계수(그림 2)는 혼합비에 관계없이 음의 값을 가져, 본 실험에서 제조된 혼합  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전재료는 n형으로서 전도에는 전자가 기여하고 있음을 알 수 있다. 또한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말의 무게비가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 거의 선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 전기비저항(그림 3)은 Seebeck 계수의 변화와는 달리  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말의 비율이 40 wt.% 이하에서는 크게 증가하지 않으나,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말의 비율이 40 wt.% 이상에서는 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 열전도도(그림 4)는 전기비저항의 변화와 같은 급격한 변화는 보이지 않고,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%ZrO}_2$  분말의 비율이 증가함에

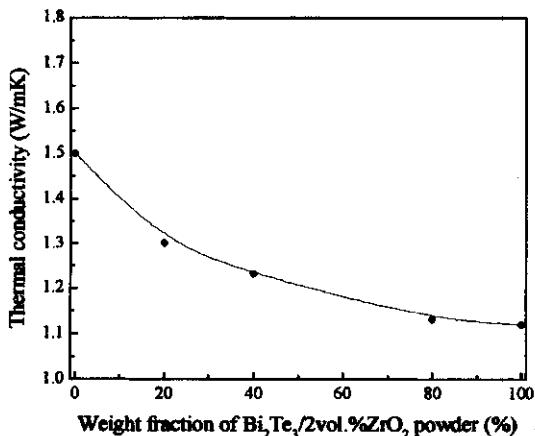


Fig. 4. Variation of thermal conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  sintered bodies with the weight fraction of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  powder.

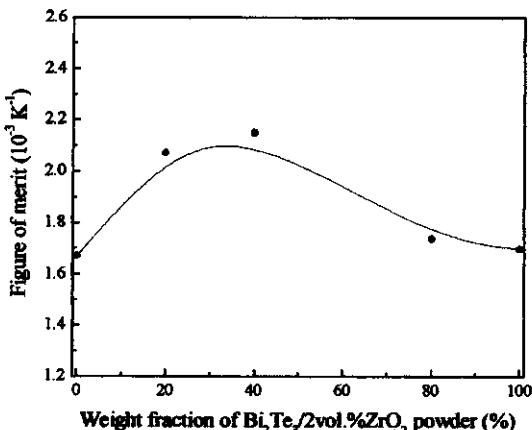


Fig. 5. Variation of figure of merit of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  sintered bodies with the weight fraction of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  powder.

따라 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 5에 측정된 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도의 값으로부터 계산한 성능지수의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말의 무게비에 따른 변화를 나타내었다. 성능지수는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말의 비율이 증가함에 따라 증가하여,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말의 비율이 40 wt.%일 때 최대치를 나타낸 후 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 성능지수의 변화는 두 개의 다른 특성을 가진 A, B 물질을 혼합한 경우 혼합체의 특성은 A, B의 혼합비에 따라 복합률(rule of mixture)<sup>16)</sup>을 따르는 일반적인 경향과는 다른 특이 현상으로서, 특히 혼합전의 각각의 성능지수의 최대 값보다 혼합

소결체가 높은 성능지수를 나타내는 것은 주목할 결과이다. 일반적으로 혼합체의 물성이 복합률을 따를 경우 혼합체의 물성은 혼합전의 물성치의 최대값보다는 높게 나타나지 않는다.<sup>16)</sup> 그러나 본 실험의 성능지수의 경우에는 24시간 밀링한 순수  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말에  $\text{ZrO}_2$ 를 2 vol.% 첨가하여 100시간 밀링한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말을 40 wt.% 혼합한 경우에는 혼합전의 최대 성능지수( $1.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ )보다 약 1.3배 높은 값( $2.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ )을 나타내었다. 이와 같이 서로 다른 성능지수를 가진 열전재료 분말을 혼합한 경우 혼합비에 따른 성능지수의 변화가 일반적으로 알려진 단순 복합률을 따르지 않음을 알 수 있다. 즉  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말의 혼합비가 증가함에 따라 Seebeck 계수가 증가(그림 2)하고 열전도도는 감소(그림 3)하나, 전기비저항은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말의 혼합비율이 40 wt.% 이하에서는 크게 증가하지 않고 있다(그림 4). 따라서 전기비저항이 크고 열전도도가 작은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말의 혼합비가 40 wt.% 이하인 혼합 소결체의 경우에는,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말의 혼합비가 증가함에 따라 순수  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 낮은 전기비저항을 유지하며 Seebeck 계수가 증가하고 열전도도가 감소하여 전체적으로는 성능지수가 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 반면 전기비저항이 크고 열전도도가 작은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/2\text{vol.\%}\text{ZrO}_2$  분말이 80 wt.% 혼합된 경우에는 Seebeck 계수가 크게 증가하고 열전도도도 크게 감소하였으나, 상대적으로 전기비저항이 크게 증가하여 성능지수는 큰 증가를 보이지 않았다. 이와 같이 혼합비에 따른 성능지수의 변화는 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도의 변화의 조합에 의존하며, 특히 전기비저항이 Seebeck 계수와 열전도도와는 달리 어느 임계 혼합비에서 급격하게 변화하는 거동을 나타내어, 혼합비에 따른 성능지수의 변화가 일반 복합률과는 다른 거동을 나타낸 것으로 사료된다. 혼합비에 따른 전기비저항의 급격한 변화 거동은 혼합전 분말의 전기비저항, 분말 입자크기 등에 의존할 것으로 생각되며, 이러한 전기비저항의 변화 거동과 이에 따른 열전특성의 변화 거동에 대해서는 추후 소결체 조직의 정량적 해석 등 자세한 검토가 필요하리라 생각된다.

이상과 같이 서로 상반된 열/전기적 특성을 가진  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말을 혼합함으로서, 혼합하기 전의 각각의 소결체에 비하여 높은 성능지수를 가진 혼합  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

소결체를 제조할 수 있었으며, 이러한 결과는 추후 열전재료의 조직제어를 위한 한 설계 지침으로 활용할 수 있으리라 판단된다.

#### 4. 결 론

기계적분쇄 - 혼합공정에 의해 제조된 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 소결체의 열전특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 용해+분쇄법에 의해 제조된 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 용제분을 기계적 분쇄하여, 상대적으로 전기비저항이 작고 열전도도가 큰 순수 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말과 전기비저항이 크고 열전도도가 작은 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2vol.%ZrO<sub>2</sub> 분말을 각각 제조할 수 있었다.

(2) 순수 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말과 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2vol.%ZrO<sub>2</sub> 분말을 혼합하여 제조한 혼합 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 소결체의 성능지수는, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/2vol.%ZrO<sub>2</sub> 분말의 혼합비가 0 wt.%에서 40 wt.%로 증가함에 따라 증가하여, 40 wt.%에서 약 1.3배의 성능지수 향상을 나타낸 후, 그 이상의 혼합비에서는 감소하였다.

(3) 열/전기적 특성이 다른 두 종류의 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말을 서로 혼합하는 것은 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 소결체의 성능지수 향상에 유효한 수단으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. K. Uemura and I. Nishida: *Thermoelectric Semiconductor and its Application*, Nikkankougyo Shin

- bunsya, Tokyo (1985) 13
2. C. Wood: Energy Convers. Mgmt., **24** (1984) 317
3. K. Masui, Y. Kanamitu, S. Hotta and K. Nakayoshi: *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1993) 155
4. J. S. Hwang, D. B. Hyun, T. S. Oh, H. W. Lee and J. D. Shim: *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **36** (1998) 601
5. M. Miyajima, K. Takagi, H. Okamura, G. G. Lee, Y. Noda and R. Watanabe: *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1996) 18
6. M. Miyajima, G. G. Lee, A. Kawasaki and R. Watanabe: *Proc. of the 4th Int. Sym. on Functionally Graded Materials* (1996) 527
7. B. A. Cook, B. J. Beaudy, J. L. Harringa and W. J. Barnett: *Proc. 9th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1990) 234
8. I. S. Kim, C. W. Hwang and B. S. Chun: *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **35** (1997) 258
9. G. G. Lee, M. Miyajima, G. H. Ha, B. K. Kim and D. W. Lee: *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **37** (1999) 64
10. J. Schilz: *Proc. of the 1st Southeast Asian Symposium on Thermophysical Properties* (1995) 1
11. D. E. Vanghan: *Brit. J. App. Phys.*, **12** (1961) 414
12. I. Teramoto and S. Takayanagi: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 124
13. I. J. Ohsugi, T. I. Kojima and I. A. Nishida : *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 5692
14. H. J. Kim, T. S. Choi, D. B. Hyun and T. S. Oh: *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **35** (1997) 223
15. D. M. Rowe: *CRC handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, New York (1995) 101
16. J. F. Shackelford: *Introduction to Materials Science for Engineers* 3rd ed., Macmillan Publishing Company, New York (1992) 500