

플라즈마 아크 방전법에 의한 Bi-Sb-Te 나노 열전분말 제조

이길근* · 이동열 · 하국현^a
부경대학교 신소재공학부, "재료연구소

Synthesis of Bi-Sb-Te Thermoelectric Nanopowder by the Plasma Arc Discharge Process

Gil-Geun Lee*, Dong-Youl Lee and Gook-Hyun Ha^a

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aKorea Institute of Materials Science, 531 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received August 1, 2008; Accepted September 8, 2008)

Abstract The present study focused on the synthesis of a bismuth-antimony-tellurium-based thermoelectric nanopowders using plasma arc discharge process. The chemical composition, phase structure, particle size of the synthesized powders under various synthesis conditions were analyzed using XRF, XRD and SEM. The powders as synthesized were sintered by the plasma activated sintering. The thermoelectric properties of sintered body were analyzed by measuring Seebeck coefficient, specific electric resistivity and thermal conductivity. The chemical composition of the synthesized Bi-Sb-Te-based powders approached that of the raw material with an increasing DC current of the arc plasma. The synthesized Bi-Sb-Te-based powder consist of a mixed phase structure of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 phases. This powder has homogeneous mixing state of two different particles in an average particle size; about 100 nm and about 500 nm. The figure of merit of the sintered body of the synthesized 18.75 wt.%Bi-24.68 wt.%Sb-56.57 wt.%Te nanopowder showed higher value than one of the sintered body of the mechanically milled 12.64 wt.%Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te powder.

Keywords : Thermoelectric, Bi-Sb-Te, Bismuth telluride, Nanopowder, Plasma arc discharge

1. 서 론

열전재료는 열에너지와 전기에너지를 고체상태에서 상호 변환시키는 반도체재료로서 신재생에너지의 이용 및 무공해 냉각재로서 그 이용이 새롭게 부각되고 있다[1-3]. 특히 Bi_2Te_3 계 화합물은 현재 실용화되고 있는 가장 대표적인 telluride계 열전재료로서, p형과 n형으로는 각각 Bi-Sb-Te계, Bi-Te-Se계가 주로 이용되고 있다[4]. 열전재료의 에너지변환특성은 일반적으로 성능지수로 평가된다[5]. 열전재료의 성능지수는 $Z = \alpha^2 / \rho k$ (α : Seebeck계수, ρ : 전기비저항, k : 열전도도)로 나타내며, 높은 효율의 에너지변환특성

을 나타내기 위해서는 높은 Seebeck 계수와 낮은 전기비저항 및 낮은 열전도도가 동시에 요구된다[6]. 그러나 이들 물성들은 재료내부의 전하(carrier)와 격자진동(phonon)의 거동에 의존하는 물질상수로서, 서로 종속적인 상관관계를 가지고 있다[7, 8]. 이러한 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 상호 종속적인 상관관계는 성능지수가 우수한 열전재료를 개발하는데 장애요인으로 작용하여 왔다. 최근에 이러한 종속적인 상관관계를 극복할 수 있는 수단으로서, 전하와 격자진동을 독립적으로 제어하는 PGEC(phonon glass electron crystal) 개념이 제시되었다[9]. 이 개념은 격자진동은 이동이 어렵고 전하는 이동이 용이

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-629-6381; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

한 구조를 가지는 열전재료를 구현하는 것으로서, 이러한 구조의 구현은 나노재료기술의 접목에 의하여 실현 가능한 것으로 알려져 있다.

분말법으로 제조된 벌크형태의 Bi-Sb-Te계 열전재료에 PGEC 개념 구현을 목적으로 나노기술을 접목하기 위해서는 우선적으로 나노구조를 가지는 Bi-Sb-Te계 합금분말이 제조되어야 한다. 나노구조를 가지는 합금분말의 제조법으로는 크게 액상법, 기상법, 고상법으로 대별할 수 있고, 합금분말에 나노구조를 부여하는 방법은 합금분말의 내부구조를 나노화하는 방법과 합금분말의 입자크기를 나노화하는 방법으로 대별할 수 있다[10]. 일반적으로 합금분말의 내부구조를 나노화하는 경우가 합금분말의 입자크기를 나노화하는 경우보다 기술적으로 용이한 것으로 알려져 있다. 따라서 Bi-Sb-Te계 열전분말의 경우에도 대표적인 고상법인 기계적밀링법과 기계적합금화법을 사용하여 분말의 내부구조를 나노화하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다[11, 12]. 그러나 열전 합금분말의 입자크기를 나노화하고자 하는 연구는 일부 합금계에서 액상법을 사용하여 제한적으로 시도되고 있으며, 특히 기상법을 활용한 열전분말의 입자크기 나노화에 대한 연구는 아직 보고되지 않고 있다[13].

본 연구에서는 기상법의 일종인 플라즈마 아크 방전법으로 다원계의 Bi-Sb-Te계 합금 나노분말의 제조를 시도함과 동시에 제조된 분말의 특성을 분석하여, 벌크 형태의 열전재료용 Bi-Sb-Te계 합금분말의 제조에 플라즈마 아크 방전법의 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

그림 1에 플라즈마 아크 방전법을 이용한 나노 분말 제조 장치의 개략도를 나타내었다. 장치는 기본적으로 크게 진공 챔버, 텅스텐 음극, 동 양극, 가스 공급부 및 직류 전원부로 구성되어 있다. Bi(순도 99.999%), Sb(순도 99.999%), Te(순도 99.999%) 분말을 사용하여 목적조성인 12.64 wt.%Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te 조성으로 혼합한 후 직경 22 mm, 높이 10 mm의 원주형으로 성형된 성형체를 원료로 사용하였다. 진공 챔버를 1×10^{-5} Torr로 진공 배기한 후에 아르곤 가스를 300 Torr로 주입하였다. 그 후

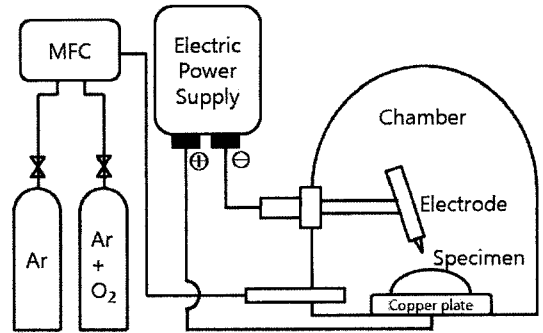


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for producing nanopowders by the plasma arc discharge process.

동 양극위에 놓여진 원주 형상의 원료와 텅스텐 음극사이에 전압 20 V, 직류전류 100~200 A의 아크 플라즈마를 발생시켰다. 아크 플라즈마에 의해 용융된 원료로부터 발생된 금속 증기를 응축시켜 분말입자를 합성하였다. 합성된 분말입자는 아르곤/산소의 혼합가스 분위기에서 10시간 동안 안정화 처리를 한 후에 챔버에서 채취하였다. 합성된 분말의 조성, 결정구조 및 입자크기 등을 XRF, XRD, FE-SEM을 이용하여 분석하였다.

플라즈마 아크 방전법으로 제조된 분말을 금형 다이스를 이용하여 98 MPa의 성형압력으로 직경 22 mm, 높이 3 mm의 원주형 성형체를 성형하였다. 그 후 얻어진 성형체를 플라즈마 활성 소결기를 이용하여 40 MPa의 압력으로 250°C에서 1분간 유지한 후 350°C에서 5분, 90분간 각각 가압 소결하였다. 이때 승온 속도는 1°C/sec로 일정하게 하였다.

제조된 소결체로부터 상온에서의 전기비저항, 열전도도, Seebeck 계수를 각각 측정하였다. 전기비저항은 소결체로부터 18×4×1.5 mm의 시편을 채취하여 연마지 #2000으로 표면연마 후 직렬상 배열 4단자법[14]을 이용하여 측정하였다. 열전도도는 소결체로부터 8×8×1 mm의 시편을 채취하여 표면을 경면 연마한 후 laser flash법[5](Netzsch Co., LFA-437)을 이용하여 열확산율을 측정하여, 열확산율, 비열 및 시료 밀도의 곱으로부터 계산하였다. Seebeck 계수는 소결체로부터 4×4×1.5 mm의 시편을 채취하여 연마지 #2000으로 표면 연마한 후 Seebeck 계수 측정기((주)제펠, SPZ-002)를 이용하여, 시편 양단의 온도를 각각 10°C, 30°C로 일정하게 유지하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 플라즈마 아크 방전의 직류전류를 100 A, 150 A 및 180 A로 하여 각각 제조된 Bi-Sb-Te계 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 제조된 분말은 구

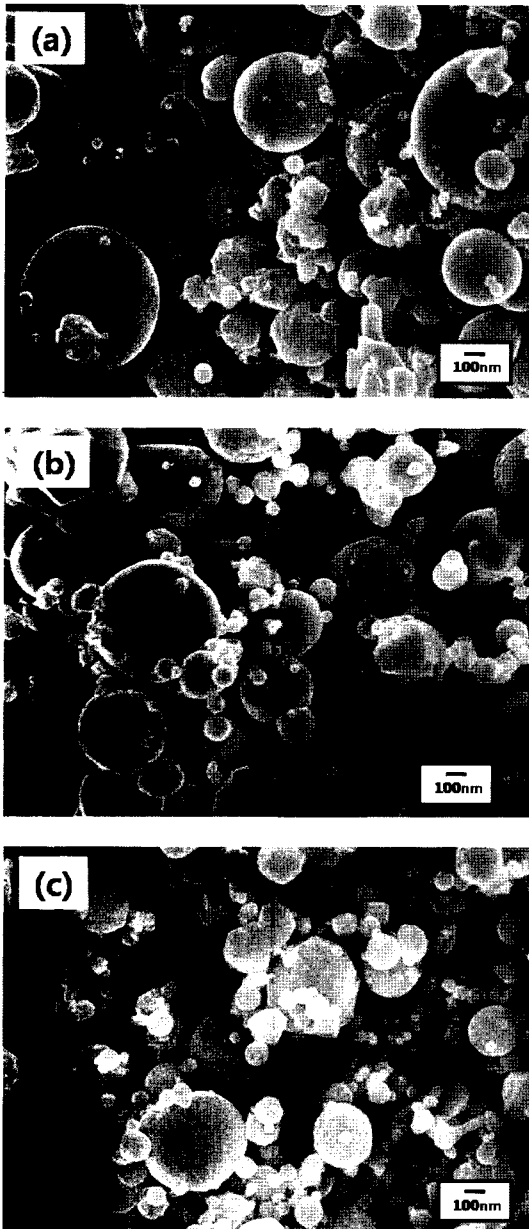


Fig. 2. FE-SEM micrographs of synthesized Bi-Sb-Te-based powders under DC currents of (a) 100 A, (b) 150 A and (c) 180 A.

형의 입자로서, 입자크기가 큰 입자와 입자크기가 작은 두 종류의 입자가 균일 혼합되어 있음을 알 수 있다. SEM 관찰결과 작은 분말입자들의 평균 입자크기는 약 100 nm를 나타내었으며, 큰 분말입자들의 평균입자크기는 약 500 nm를 나타내었다. 또한 입자크기가 작은 분말입자들이 입자크기가 큰 분말입자들에 비하여 상대적으로 많은 양을 차지하고 있었으며, 플라즈마 아크 방전의 직류전류의 세기가 증가할수록 입자크기가 작은 분말입자들의 양이 증가하는 경향을 나타내었다.

표 1에 FE-SEM의 EDS를 이용하여 입자크기가 큰 입자와 입자크기가 작은 입자들의 조성을 Bi, Sb, Te에 대하여 각각 분석한 결과의 예를 나타내었다. 상대적으로 입자크기가 큰 입자에서는 Te과 Sb이 주로 검출되었으며, Te이 Sb보다 높은 함량을 나타내었다. 상대적으로 입자크기가 작은 입자에서는 Bi, Sb, 및 Te이 각각 검출되었으며, Te, Sb, Bi 순으로 높은 함량을 나타내었다. 특히 입자크기가 큰 입자에서는 Bi를 검출하기가 어려웠으며, 검출되어도 아주 미량이 검출되었다. 이와 같이 플라즈마 아크 방전법

Table 1. EDS analysis of the synthesized Bi-Sb-Te-based particles based on an average particle size

Particles	Chemical composition (wt.%)		
	Bi	Sb	Te
Large particle		22.56	77.44
Small particle	8.08	39.31	52.61

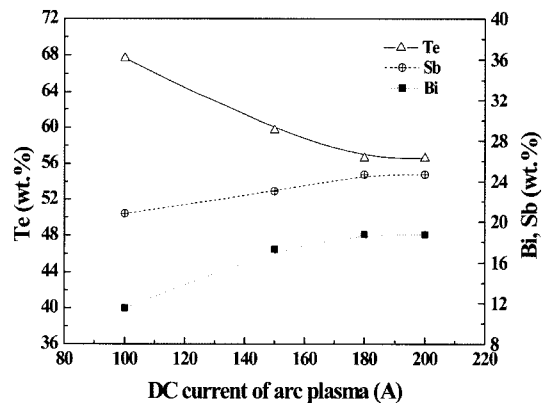


Fig. 3. Effect of the DC current of arc plasma on the chemical composition of the synthesized Bi-Sb-Te-based powder.

으로 제조된 Bi-Sb-Te계 분말은 상대적으로 입자크기가 큰 입자와 입자크기가 작은 입자로 구성되어 있을 뿐만 아니라, 이들 입자들의 조성 또한 입자크기에 따라 크게 차이가 나는 것을 알 수 있었다. EDS 분석의 분석한계에서 기인하는 분석치의 편차는 있었으나, 전술한 입자크기와 조성과의 관계는 반복된 분석실험에서 그 경향성을 확인 할 수 있었다.

그림 3에 플라즈마 아크 방전의 직류전류의 세기에 따른 Bi-Sb-Te계 합금분말의 XRF 분석결과를 나타내었다. 직류전류 100 A, 150 A 및 180 A에서 제조된 분말은 각각 약 11.54 wt.%Bi-20.81 wt.%Sb-67.65 wt.%Te, 약 17.31 wt.%Bi-23.02 wt.%Sb-59.67 wt.%Te 및 약 18.75 wt.%Bi-24.68 wt.%Sb-56.57 wt.%Te의 조성을 나타내었다. 직류전류의 세기가 증가할수록 상대적으로 Te의 함량이 감소하고 Bi와 Sb의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 직류전류 180 A인 경우가 초기원료의 조성인 12.64 wt.%Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te에 가장 근접한 조성을 나타내었다.

그림 4에 플라즈마 아크 방전의 직류전류의 세기가 각각 100 A, 150 A, 180 A일 때 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말의 XRD 분석결과를 나타내었다. 초기 원료 조성인 12.64 wt.%Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te 혼합분말이 균일 합금을 형성하는 경우에는 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ 의 단일 상(phase)을 가지는 것으로 알려져 있다[4]. 직류전류의 세기에 무관하게 그림 4의 X선 회절피크에서는 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 의 회절피크

가 관찰되어, 제조된 분말들은 모두 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 상(phase)들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 각 상들의 X선 회절 피크의 상대강도는 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 순으로 높게 관찰되어, 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말은 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 순으로 구성 함량이 높은 것을 알 수 있다. 또한 직류전류의 세기가 클수록 상대적으로 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 의 회절피크의 피크강도가 증가하는 경향을 나타내었다.

플라즈마 아크 방전법은 직류전류를 전원으로 한 아크 플라즈를 열원으로 하여, 고체원료를 용해, 증기화시켜 금속, 세라믹 혹은 이들의 복합 나노분말을 제조하는 방법으로, 나노분말제조법 중에서 기상법의 한 종류이다[15-20]. 일반적으로 용융된 고체의 증기화 정도는 고체 원료를 구성하는 원소들의 평형 증기압에 의존하고, 원소의 융점이 높을수록 낮은 평형 증기압을 나타낸다[21]. 따라서 융점이 서로 다른 다원계 합금을 고체 원료로 사용하여 플라즈마 아크 방전법에 의하여 다원계의 합금 나노분말을 제조하기 위해서는, 원료를 구성하는 각 원소들의 증기화 정도를 엄밀하게 독립적으로 제어하여야 한다. 그림 5에 Bi, Sb, Te의 온도에 따른 증기압의 변화를 나타내었다[22]. 증기압은 일정 온도에서 Te, Sb, Bi 순으로 높은 경향을 나타내고 있으며, 특히 Te이 Sb, Bi에 비하여 약 100배 정도 높은 증기압을, Sb이 Bi에 비하여 약 5~10배 정도 높은 증기압을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 플라즈마 아크에 의해 형성된 Bi-Sb-Te계 용탕내에 존재하는 Bi, Sb, Te 원소들 중에서 Te, Sb, Bi 순으로 쉽게 증기화될 것으로 추

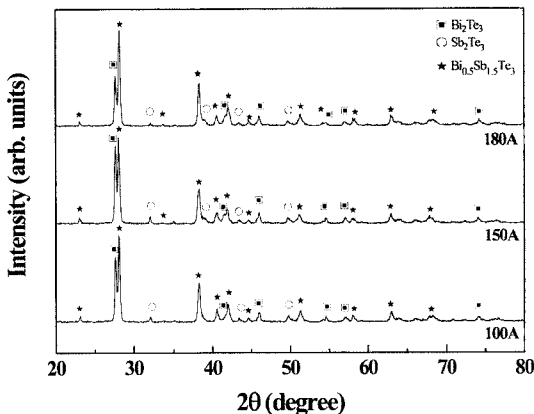


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the synthesized Bi-Sb-Te-based powders under various DC currents of arc plasma.

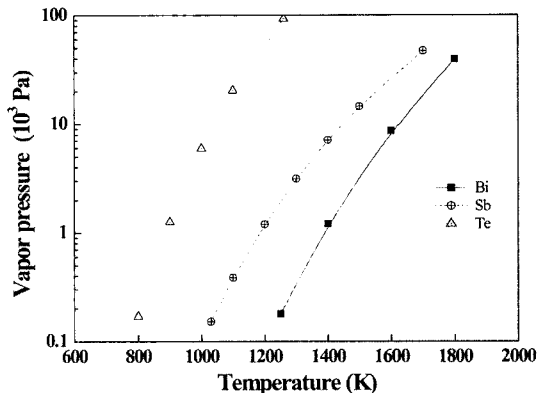


Fig. 5. Changes in the vapor pressure of the bismuth, antimony and tellurium versus temperature.

측된다. 특히 Te이 가장 활발하게 증기화할 것으로 판단된다.

증발-응축 공정에 의한 분말입자의 형성은 일반적으로 증기화된 원자들이 상호 충돌하여 고체입자의 핵을 형성하고 형성된 핵이 성장, 응집하여 분말입자가 형성되는 것으로 알려져 있다[10]. 따라서 증기화된 원자의 농도가 높을수록 분말입자의 형성이 용이하며 형성된 입자의 크기가 큰 경향을 나타낸다. 증발-응축 챔버내에 형성된 증기상 원소의 농도는 일반적으로 그 원소의 증기압에 비례한다. 그림 2의 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말이 입자크기가 큰 입자와 입자크기가 작은 입자로 대별되는 것은 Bi, Sb, Te 상호간의 큰 증기압 차이에 의한 것으로 생각된다. 즉 Bi, Sb, Te 중에서 증기압이 가장 높은 Te이 우선적으로 증발, 응축하여, Te 성분을 다량으로 함유하는 입자가 우선적으로 성장하여, 그림 2와 같은 큰 입자가 형성된 것으로 판단된다. 또한 입자크기가 큰 입자에서는 주로 Te과 Sb 성분이 검출되어, 입자크기가 큰 분말입자의 결정구조는 그림 4에서 분석된 Sb_2Te_3 구조를 가지고 있을 것으로 추측된다. 한편 상대적으로 입자크기가 작은 입자들에서는 Te, Sb 이외에 증기압이 가장 낮은 Bi 성분이 검출되어, 크기가 작은 입자는 Bi, Sb, Te 증기의 상호 동시 응축에 의해 형성된 것으로 생각된다. 따라서 입자크기가 작은 입자들의 결정구조는 그림 4에서 분석된 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 와 Bi_2Te_3 의 구조를 가질 것으로 생각된다.

또한 플라즈마 아크의 직류전류의 세기가 증가할수록 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말의 조성이 초기원료의 조성에 근접하고, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 결정구조를 가지는 입자크기가 작은 입자들의 양이 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 플라즈마 아크의 직류전류의 세기가 증가할수록 용탕에 투여되는 에너지가 증가한다[23]. 이러한 투여 에너지의 증가는 용탕을 구성하는 원소들의 증기압 차이에 기인하는 각 원소들의 증기화 정도의 차이를 감소시킬 것으로 생각된다. 따라서 직류전류의 세기가 증가하면, Bi, Sb, Te 각각의 원소들이 그림 5에 나타난 증기압 차이에 무관하게 동시에 같은 정도로 증기화될 것으로 추측된다. 이러한 동시 증발, 응축작용의 활성화로 제조된 분말의 조성이 초기원료의 조성에 근접하고, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 결정구조를 가지는 분말입자의 양

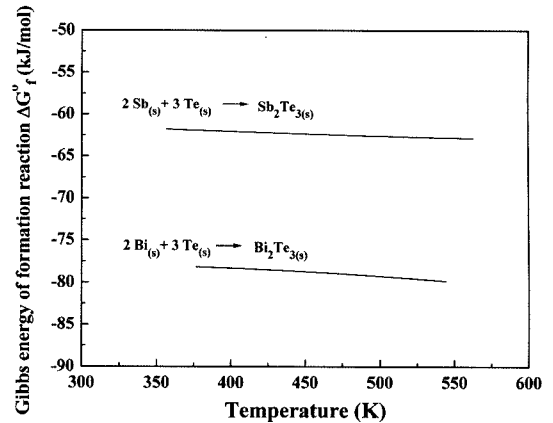
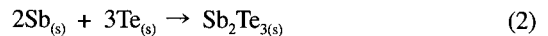
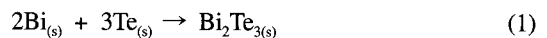


Fig. 6. Changes in the standard Gibbs energy of formation reaction of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 phases versus temperature.

이 상대적으로 증가한 것으로 판단된다.

한편 Sb의 증기압이 Bi의 증기압보다 상대적으로 높음에도 불구하고 그림 4의 XRD 분석에서 Bi_2Te_3 의 회절피크 강도가 Sb_2Te_3 의 회절피크 강도에 비하여 상대적으로 높게 나타났다. 이것은 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 의 형성 자유에너지에 기인하는 것으로 생각되어, 그림 6에 온도에 따른 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 의 표준 형성 자유에너지 변화를 나타내었다. 플라즈마 아크 방전 공정에 의한 분말입자의 형성은 증기상 원자의 응축반응을 수반하므로, 입자 형성 반응의 표준 형성 자유에너지 계산에는 증기상들의 상호반응에 의한 고상 형성 반응을 고려하여야 한다. 그러나 Bi와 Te 원자들의 증기상에 대한 열역학적 자료의 부족으로 [24], 본 연구에서는 간접적으로 고상반응에 의한 표준 형성 자유에너지를 고려하였다. Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 의 형성반응은 각각 식 (1)과 식 (2)로 나타낼 수 있다.



Bi_2Te_3 의 형성자유에너지가 Sb_2Te_3 의 형성자유에너지보다 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 Bi_2Te_3 가 Sb_2Te_3 에 비하여 상대적으로 많이 형성된 것으로 판단된다.

이와 같이 12.64 wt.%Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te의 초기 조성으로 혼합된 Bi, Sb, Te 혼합분말을 원료로 하여 플라즈마 아크 방전법에 의해 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말은 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 로 구성되어 있으며, 구성원소의 자발적 증기화 거동을 이

용한 단순 플라즈마 아크 방전법으로는 초기 원료조성과 동일한 조성을 가지는 단상의 Bi-Sb-Te계 합금분말의 합성이 어려움을 알았다. Bi, Sb, Te의 증기화 거동을 독립적으로 제어하여 초기 원료의 합금조성과 동일한 합금조성을 가지는 Bi-Sb-Te계 합금분말을 제조하기 위해서는, 향후 강제적 증기화 작용이 가능한 공정기술의 개발, 적용이 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말은 목적조성의 합금과는 다른 조성과 결정구조를 나타내었다. Bi-Sb-Te계 합금분말의 열전특성은 조성과 결정구조에 크게 의존하므로, Bi-Sb-Te계 나노 합금분말의 제조에 있어서도 조성과 결정구조의 엄밀한 제어가 중요할 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 플라즈마 아크 방전법에 의한 Bi-Sb-Te계 나노 열전분말의 제조 가능성을 검토하기 위하여, 조성과 결정구조에 해결해야 할 문제점이 있음에도 불구하고 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말의 열전특성을 분석하고자 하였다.

표 2에 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말 중에서 초기목적조성인 12.64 wt.% Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te에 가장 근접하게 제조된 18.75 wt.%Bi-24.68 wt.%Sb-56.57 wt.%Te 합금분말을 플라즈마 활성 소결 공정을 이용하여 각각 5분, 90분 소결한 소결체의 상은 열전특성을 나타내었다. 비교를 위하여 기계적 밀링법으로 제조된 12.64 wt.%Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te 조성의 열전재료의 상은 열전특성도 함께 나타내었다. 비교재료는 용해-응고법으로 각각 제조된 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 화합물을 본 연구의 목적조성과 동일한 조성이 되도록 기계적으로 혼합, 분쇄하여 플라즈마 활성 소결공정으로 제조된 소결체이다[25]. 이 소결체를 비교재료로 선택한 이유는 본 연구에서 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 의 3상(phase)으로 구성되어 있어, 소

결의 초기원료 상태에서 다상(multi phase)을 가지는 분말로 소결된 열전재료와 열전특성을 비교하기 위해서이다. 또한 플라즈마 활성 소결시간을 5분과 90분으로 극단적으로 차이를 둔 것은 본 연구에서 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말이 나노급의 입자크기를 가지고 있어, 향후 본 연구에서 제조된 합금분말의 활용을 위한 대략적인 소결조건을 확보하기 위해서이다. 본 연구에서 제조된 소결체의 성능지수는 5분 소결한 경우(PAD-1)에는 약 0.9를 나타내었으며, 90분 소결한 경우(PAD-2)에는 약 2.0을 나타내었다. 특히 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 분말을 90분 소결한 경우에는 비교재(MM)의 성능지수인 1.7에 비하여 약 1.2배 높은 성능지수 값을 나타내었다. 5분 소결한 소결체의 경우에 높은 Seebeck계수를 가지고 있음에도 불구하고 낮은 성능지수를 나타낸 것은 높은 전기비저항에 의한 것으로 판단된다. 이러한 높은 전기비저항은 제조된 18.75 wt.%Bi-24.68 wt.%Sb-56.57 wt.%Te 합금분말이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 상이 혼합된 것으로서, 소결시간이 짧아 균일한 합금 상을 형성하지 못했기 때문으로 생각된다. 한편 90분 소결한 경우에는 균일 상 형성을 위한 합금화가 어느 정도 진행되어, 5분 소결한 경우에 비하여 Seebeck계수는 약간 감소하였으나, 전기비저항이 5분 소결한 소결체에 비하여 약 40% 감소하여 높은 성능지수를 나타낸 것으로 판단된다. 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 18.75 wt.% Bi-24.68 wt.% Sb-56.57 wt.%Te 합금분말이 조성과 결정구조의 불일치에도 불구하고 비교재에 비하여 약 1.2배 우수한 성능지수를 나타낸 것은 주목할 결과로서, 이러한 우수한 열전특성은 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말 입자가 가지는 나노 특성(표면, 소결특성 등)에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 열전기적특성을 규명하기 위해서는 소결체의 조성, 상, 미세조직 및 전하와 격자진동(phonon) 거동에 대한 고찰이 향후 필요할 것으로 생각된다.

이와 같이 본 연구의 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말은 기계적 밀링법으로 제조된 유사한 열전재료에 비하여 약 1.2배 우수한 성능지수를 나타내어, 플라즈마 아크 방전법이 Bi-Sb-Te계 나노 열전 합금분말의 제조에 유용한 수단이 될 수 있음을 알았다. 그러나 열전분말의 열전특성은 조성, 상 및 입자크기 등에 의존하므로, 플라즈마 아크 방전법을 이용하여 제조된 Bi-Sb-Te계 열전 합금분말의 실용화를

Table 2. Thermoelectric properties of the sintered bodies of Bi-Sb-Te-based powders synthesized by the plasma arc discharge and mechanical milling processes

Thermoelectric properties	Sintered bodies		
	PAD-1	PAD-2	MM
Seebeck coefficient ($\mu\text{V}/\text{K}$)	223	212	194
Electric resistivity ($10^{-5} \Omega\text{m}$)	4.10	1.63	1.42
Thermal conductivity (W/mK)	1.40	1.37	1.58
Figure of merit ($10^{-3}/\text{K}$)	0.87	2.01	1.7

위해서는 이들에 대한 보완 연구가 추후에 진행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말의 열전특성이 후속되는 소결공정의 공정변수에 크게 의존하는 경향을 나타내어, 제조된 합금분말의 열전특성을 향상시키기 위해서는 소결공정과 열전특성간의 상관관계 규명을 위한 연구도 향후 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

플라즈마 아크 방전법으로 다원계의 Bi-Sb-Te계 나노 합금분말의 제조를 시도함과 동시에 제조된 합금분말의 열전특성을 분석하여, 벌크형태의 열전재료용 Bi-Sb-Te계 합금분말의 제조에 플라즈마 아크 방전법의 적용 가능성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말은 초기 원료의 조성인 12.64 wt.% Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te과는 다른 조성을 나타내었으며, 플라즈마 아크 방전의 직류전류의 세기가 증가 할수록 제조된 합금분말의 조성은 초기 원료의 조성에 근접하였다.

2. 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 합금분말은 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 상들로 구성되어 있었으며, 평균입자크기가 약 100 nm 인 입자와 평균입자크기가 약 500 nm인 입자가 균일 혼합되어 있었다.

3. 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 18.75 wt.% Bi-24.68 wt.%Sb-56.57 wt.%Te 합금분말의 소결체는 기계적 밀링법으로 제조된 12.64 wt.%Bi-29.47 wt.%Sb-57.89 wt.%Te 소결체에 비하여 약 1.2배 높은 상온 성능지수를 나타내어, 플라즈마 아크 방전법으로 열전특성을 가진 Bi-Sb-Te계 나노 합금분말의 제조가 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음(과제번호: PK-2007-034).

참고문헌

[1] A. Majumdar: Science, **303** (2004) 777.

- [2] C. B. Vining: Nature, **413** (2001) 577.
 [3] B. C. Sales: Science, **295** (2002) 1248.
 [4] H. Scherrer and S. Scherrer: *CRC Handbook of Thermoelectrics* ed. by D. M. Rowe, CRC Press, New York (1995) 211.
 [5] K. Uemura and I. Nishida: *Thermoelectric Semiconductor and its Application*, Nikkankogyo Shinbun-sya, Tokyo (1985) 13.
 [6] C. Wood: Energy Convers. Mgmt, **24** (1984) 317.
 [7] G. Wiedemann and R. Franz: Ann. Phys., **89** (1853) 497.
 [8] K. Uemura and I. Nishida: *Thermoelectric Semiconductor and its Application*, Nikkankogyo Shinbun-sya, Tokyo (1985) 149.
 [9] G. A. Slack: *CRC Handbook of Thermoelectrics* ed. by D. M. Rowe, CRC Press, New York (1995) 411.
 [10] K. E. Gonsalves, S. P. Rangarajan and J. Wang: *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* ed. by H. S. Nalwa, Academic Press, London (2000) 1.
 [11] A. M. Rao, X. Ji and T. M. Tritt : MRS Bulletin, **31** (2006) 218.
 [12] B. Poudel, Q. Hao, J. Liu and M. S. Dresselhaus: Science, **320** (2008) 634.
 [13] J. J. Ritter and P. Maruthamuthu: Inorg. Chem., **33** (1994) 6419.
 [14] D. E. Vaghan: Brit. J. App. Phys., **12** (1961) 414.
 [15] Y. Sakka, and S. Ohno: App. Surface Sci., **100/101** (1996) 232.
 [16] P. M. Kumar, C. Balasubramanian, N. D. Sali, S. V. Bhoraska, V. K. Rohatgi and S. Badrinarayanan: Mater. Sci. and Eng., **B63** (1999) 215.
 [17] F. Brochin, X. Devaux and H. Scherrer: Nanostructured Mater., **11** (1999) 1.
 [18] S. Ohno, H. Okuyama and Y. Sakka: J. Jap. Soc. Powder Powder Metall., **51** (2004) 777.
 [19] G. G. Lee and W. Y. Kim: Met. and Mater. Inter., **11** (2005) 177.
 [20] G. G. Lee and J. S. Park: Mater. Trans., **48** (2007) 1566.
 [21] O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry 5th edition*, Pergamon Press, New York (1979) 114.
 [22] O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry 5th edition*, Pergamon Press, New York (1979) 259.
 [23] D. Y. Kim and I. Y. Go: *Plasma Metallurgy*, Bando, Seoul (1997) 474; 김동의, 고인용: 플라즈마 금속학, 반도출판사, 서울 (1997) 474.
 [24] O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry 5th edition*, Pergamon Press, New York (1979) 17.
 [25] J. H. Yu, S. C. Bae, G. H. Ha, B. K. Kim and G. G. Lee: J. Kor. Powder Metall. Inst., **12** (2005) 387 (Korean).