방전 플라즈마 소결법(SPS)으로 제조된 급속응고 p-type Bi_2Te_3 합금의 소결 특성

문철동^{a,b} · 홍순직^c · 김도향^b · 김택수^{a*}

^a한국생산기술연구원 희소금속산업기술센터

^b연세대학교 준결정연구단, ^c공주대학교 신소재공학부

Thermoelectric Properties of Rapid Solidified p-type Bi_2Te_3 Alloy Fabricated by Spark Plasma Sintering(SPS) Process

ChulDong Moon^{a,b}, Soon-Jik Hong^c, Do-Hyang Kim^b, and Taek-Soo Kim^{a*}

^aDept. of Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 7-47 Songdo-dong,
Yeonsu-gu, Incheon 406-130, Republic of Korea

^bCenter for Non-crystalline Materials / Dept. of Advanced Materials Eng., Yonsei University,
134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Republic of Korea

^cDivision of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 275, Budae-dong,
Cheonan, Chungnam 330-717, Republic of Korea

(Received November 5, 2010; Revised December 2, 2010; Accepted December 15, 2010)

Abstract The p-type thermoelectric compounds of Bi_2Te_3 based doped with 3wt% Te were fabricated by a combination of rapid solidification and spark plasma sintering (SPS) process. The effect of holding time during spark plasma sintering (SPS) on the microstructure and thermoelectric properties were investigated using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and thermoelectric properties. The powders as solidified consisted of homogeneous thermoelectric phases. The thermoelectric figure of merit measured to be maximum ($3.41 \times 10^{-3}/\text{K}$) at the SPS temperature of 430°C.

Keywords : Bi_2Te_3 , Thermoelectric properties, Gas atomization, Spark plasma sintering (SPS)

1. 서 론

열전재료는 열에너지를 전기에너지로 혹은 그 반대 방향으로 변환시킬 수 있는 에너지 변환 재료로서, 구조가 간단하고 무소음, 무진동이며, 극부적 냉각이 가능하고 정밀한 온도제어를 할 수 있는 특징이 있다. 산업적 응용분야로서는, 통신 및 군사우주용 발전기, 미소냉각장치, 항온제어용 센서 및 냉난방장치 등을 들 수 있으며, 앞으로도 그 응용분야가 더욱 확대될 것으로 기대되고 있다[1]. 열전변환은 Seebeck 효과에 의해 양단간의 온도차를 이용하여 기

전력을 일으키거나 또는 Peltier 효과에 의해 기전력을 가해주어 양단간의 온도차를 형성시켜 냉각 및 가열효과를 나타내는 것으로 정의된다. 보통, 열전 변환능은 열전 성능 지수 (Z)로 나타내며, 식으로 표현하면 $Z = \alpha^2 / \rho \cdot \kappa$ (α : Seebeck coefficient, ρ : 전기비저항, κ : 열전도도)가 된다[2]. 대표적인 열전재료는 Bi_2Te_3 계 합금으로서, 특히 상온에서 우수한 열전성능을 나타낸다. 그러나 Bi_2Te_3 계 화합물은 c면에 현저한 벽개성을 가지고 있기 때문에 일반적인 주조가공시 가공성이 저하되고, 소형모듈의 제작 시에 회수율이 떨어지는 단점이 보고되고 있다[3]. 이를 극복하

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-850-0409; E-mail : tskim@kitech.re.kr]

기 위한 방안으로 분말야금법이 최근에 제시된 바 있으며[4], 이 중 다양한 분말재료의 치밀화 공정에 활용되고 있는 방전 플라즈마 소결(SPS)이 열전재료의 소결에 가장 적합한 공정으로 보고 되어지고 있다[5]. SPS는 가압 및 입자 사이로 흐르는 직류 전류에 의해 야기된 방전 플라즈마 또는 전기장에 의해 물리-화학적 kinetic의 향상 및 소결 구동력의 증가로 상용화된 소결법에 비해 저온에서 빠른 시간 안에 치밀화를 이룰 수 있는 장점이 있으며 이러한 소결능을 통해 결정립 성장의 효과적인 제어 및 입자 표면 위에 잔류하는 불순물층의 제거에 의한 깨끗한 입체로 구성된 균일한 미세구조를 디자인할 수 있다[2].

본 연구에서는 기존의 주조공정에 단점을 극복하기 위하여 급속응고 공정에 일종인 가스분무공정을 이용하여 Bi_2Te_3 열전분말을 제조하고, SPS를 이용하여 벌크 형태로 성형하였다. 이때, 소결 변수로서 온도 및 시간을 제어하고 이에 따른 미세조직 및 열전 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

연구에 사용된 P형의 조성은 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 로서 순도 99.99% 이상의 Bi, Te 그리고 Sb 원소를 사용하였고, 도펀트로 3 wt%의 Te를 첨가하였다. 도펀트는 순수한 재료에 작은 양의 불순물을 넣음으로써 한 가지 극성을 가진 운반자의 농도를 조절하는 것이다. 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 조성의 급속응고 분말은 용점보다 200°C 높은 온도인 850°C에서 아르곤 가스 분위기하에서 고주파 유도도로 가열한 용탕을 지름 5 mm의 오리피스(graphite delivery nozzle)를 통해 정제된 아르곤 가스를 1.2 MPa의 압력으로 분사해 제조하였다[6-7]. 급속응고로 제조된 분말은 기계적 분급법을 이용하여 90 μm 이하 및 90~150 μm 으로 분급하였으며, spark plasma sintering (SPS)을 이용하여 90 μm 이하로 분급한 분말을 각각 330°C, 380°C 및 430°C에서 소결하여 소결체의 열전특성을 평가하고자 하였다. 제조된 소결체는 소결 온도 변화에 따른 미세조직, 이방성과 열전특성을 평가하였다. 급속응고로 제조된 분말과 소결체의 미세조직분석을 위해 $\text{HCl}:\text{HNO}_3=1:1$ 을 이용해 표면을 에칭 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 소결체의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하

여 측정하였다. 결정방위 및 이방성 관찰은 XRD 분석을 통해 이루어졌다. 소결체는 전기 비저항 측정용으로 $3\times 3\times 12\text{ mm}^3$, Seebeck 계수, 열전도도 측정용으로 약 5 mm인 입방체 시료로 가공하여 측정하였다. 비저항의 측정방법은 Peltier 효과에 의한 오차를 없애기 위해 1초 이내로 고속 반복 측정하는 4단자법을 이용하였으며, Seebeck 계수의 측정은 상온에서 시료에 온도차를 부여하여 온도차-열기전력의 직선 구배로부터 구하였다. 열전도도의 측정은 정적 비교법을 이용하여 투명석영(SiO_2)을 표준시료로 상온에서 5×10^{-5} Torr의 진공 중에서 측정하였다[8].

3. 결과 및 고찰

급속응고 Bi_2Te_3 합금분말의 형상은 그림 1(a)와 같이, 구형의 형상을 나타내고 있으며, 침상 형태의 결정조직을 보이고 있다. 열전재료는 조직의 화학적 균질성에 의존하기 때문에 균질한 고용체를 얻는 것이 중요하다. 이에 합금분말의 균일성을 확인하기 위해 dot mapping을 통하여 Bi, Sb 그리고 Te 원소들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

그림 2는 급속응고 Bi_2Te_3 합금분말의 XRD분석으로서, Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 의 열전 화합물로 구성되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 균질 열전상의 형성은 급속응고 효과 때문이라 판단된다[9].

SPS를 이용하여 성형압력 50 MPa, 소결온도 330°C, 380°C, 430°C에서 소결체를 제조한 결과, 전

Fig. 1. Scanning electron micrographs of the p-type Bi_2Te_3 based alloy powder (upper left) and the elemental maps of Bi, Sb and Te imaged.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of gas atomized p-type Bi_2Te_3 based alloy doped with 3 wt.% Te powders.

체적으로 성형체의 소결밀도는 주조재 밀도에 약 98%에 이르는 것을 확인하였다. 그림 3은 SPS 가압 방향 및 소결온도에 따른 미세조직 사진으로서, 가압 방향에 수직한 면(perpendicular)에서는 침상 형태 및 미세한 옹고조직으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 3. Optical microstructures of perpendicular and parallel sections to the pressing direction in the p-type Bi_2Te_3 based doped with 3 wt.% Te specimens at various sintered temperatures.

평행한 면(parallel)에서는 수직한 다소 등방 미세조직을 나타내고 있지만, 전체적으로 소결온도가 증가함에 따라 330°C에서 나타난 등방 조직이 침상형태로

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of p-type Bi_2Te_3 based doped with 3 wt.% Te alloy with spark plasma sintering (SPS) from (a) perpendicular and (b) parallel sections.

변함을 알 수 있었다.

그림 4는 방전 플라즈마 소결체의 가압방향에 수직한 면과 평행한 면에 대하여 XRD 분석결과로서, 가압방향에서 수직한 면상인 그림 4(a)에서는 c축에서 수직한 (0 0 6), (0 0 15) 그리고 (0 0 18) 면의 회절강도가 높게 나타났지만, 가압방향에서 평행한 면상인 그림 4(b)에서는 c축과 수직한 (0 0 6), (0 0 15) 그리고 (0 0 18) 면의 회절강도가 약하거나 거의 관찰할 수 없었다. 이러한 이방성의 정도를 나타내는 방향성 인자(orientation factor)를 아래와 같은 식을 이용하여 정량화 할 수 있다[10].

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (1)$$

$$P = \frac{I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (2)$$

$$P_0 = \frac{I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (3)$$

P는 편향된 시편, 즉 가압방향에서 수평 및 수직인 시편에서 c축 수직인 (0 0 1)면의 회절강도 비이고, P₀는 초기 분말의 c축 수직인 (0 0 1)면의 회절강도 비이다. 편향정도는 0.2미만으로 단결정의 0.9이상 그리고 가압 소결체의 0.6~0.7나타내고[11], 표 1과 같

Table 1. The variation of orientation factor (f) for the p-type Bi₂Te₃ based doped with 3wt% Te SPSed bulks with sintered temperature

Specimen	Orientation Factor (f)	
	Perpendicular	Parallel
330°C	0.026	0.029
380°C	0.022	0.023
430°C	0.015	0.020

이 소결온도가 증가할수록 수평 및 수직 방향의 이방성이 감소되나 편향정도가 매우 작기 때문에 이방성의 증가보다는 방전 플라즈마 소결(SPS)의 결정립 미세화 및 재결정에 의한 영향이라 생각된다.

Seebeck 계수는 산란 인자(γ) 및 캐리어 농도(n_c)에 의존하며, 아래와 같은 식을 이용하여 간단히 나타낼 수 있다.

$$\alpha \approx \gamma - \ln n_c \quad (4)$$

표 2에서 캐리어 농도(n_c)의 경우 소결온도에 증가에 따라 각각 3.16, 3.31 및 $3.22(\times 10^{25}/\text{m}^3)$ 값을 나타내고 있으며, Seebeck 계수는 184.45, 184.78 및 183.90 $\mu\text{V}/\text{K}$ 을 나타냈다. 이는 소결온도 증가에 따라 결정사이즈가 조대해지고 산란 인자(γ)의 증가에 따른 영향을 받았을 것으로 생각된다. 전기 비저항(ρ) 및 열전도도(κ) 아래와 같은 식을 이용하여 나타낼 수 있다.

$$\rho = \frac{1}{n_c e \mu} \text{ and } \kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (5)$$

소결온도가 증가하면서 전기비저항(ρ)은 감소하였으며, 이는 결정사이즈의 조대화에 따른 영향으로 생각된다. 이것은 캐리어 이동도(μ_c)의 값을 보고 확인할 수 있다. 열전도도(κ)는 소결온도 330°C에서 가장 낮은 값을 나타냈으며, 미세한 결정립에 따른 캐리어의 이동 제한에 따른 영향 때문에 330°C에서 낮은 값을 나타냈다. 열전성능지수는 430°C에서 우수한 $3.41 \times 10^{-3}/\text{K}$ 값을 나타내고 있으며, 이는 기존 hot-pressed[12], sintered sample[13] 보다 높은 값을 가진다. 이 들 분말야금법의 경우 기계적 강도는 우수한 반면, 열전특성이 낮고, 제조공정변수에 의해서 열전특성이 큰 영향을 받기 때문이다[14].

Table 2. Thermoelectric properties, carrier concentration and carrier mobility of the p-type Bi₂Te₃ based doped with 3 wt% Te SPSed bulks with sintered temperature

Thermoelectric properties	Specimen		
	330°C	380°C	430°C
Seebeck coefficient, α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	184.45	184.78	183.90
Electrical resistivity, ρ ($10^{-5}\Omega\text{m}$)	1.02	1.03	0.82
Thermal conductivity, κ (W/mK)	1.14	1.21	1.21
Figure of merits, Z ($\times 10^{-3}/\text{K}$)	2.93	2.74	3.41
Carrier concentration, n_c ($\times 10^{25}/\text{m}^3$)	3.16	3.31	3.22
Carrier mobility, μ_c ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	1.99	1.96	2.40

4. 결 론

급속응고법 가스분무 공정을 이용하여 P-type Bi_2Te_3 계 과잉 3wt.% Te 열전재료를 제조하였으며, 방전 플라즈마 소결(SPS)을 이용하여 이론밀도의 98%에 이르는 건전한 소결체를 얻을 수가 있었다. 소결온도의 증가에 따라 방향성 인자는 수직방향 0.026에서 0.015 및 수평방향 0.029에서 0.020으로 감소하여, 가압 소결재나 단결정재료에 비해 등방성을 나타내고 있다. SPS 온도, 즉 330°C, 380°C 및 430°C 에 따른 Z 값은 각각 2.93, 274 및 3.41 ($\times 10^{-3}/\text{K}$)로서, SPS 온도가 증가함에 따라 증가 하였다. 결과적으로, 방전 플라즈마 소결(SPS)법은 기존의 열전재료 제조법에 비해 짧은 시간 및 낮은 온도에서 균일한 소결체의 제조를 통하여 생산성, 경제성 등을 향상시킬 수 있는 공정임을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업핵심기술개발사업(2008)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] I.-S. Kim, C.-W. Hwang and D.-K. Paik: J. of the

- Korean Inst. of Met. & Mater., **36** (1998) 597 (*Korean*).
 [2] S. H. Shim, D. W. Lee, J. H. Chae, J.-I. Matsushita and K. B. Shim: J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology, **15** (2005) 75.
 [3] D.-M. Lee, S.-H. Lee, J.-H. Seo and C.-H. Lee: J. Korean Inst. of Met. & Mater., **35** (1997) 216 (*Korean*).
 [4] S.-E. Nam, J. S. Choi, D.-B. Hyun and T. S. Oh: J. Korean Inst. of Met. & Mater., **33** (1995) 905 (*Korean*).
 [5] N. Keawprak, Z. M. Sun, H. Hashimoto and M. W. Barsoum: J. Alloys & Comp., **397** (2005) 236.
 [6] S.-J. Hong, S.-H. Lee and B. S. Chun: Mater. Sci. & Eng. B, **98** (2003) 232.
 [7] S.-J. Hong, Y.-S. Lee, J.-W. Byeon and B.-S. Chun: J. Alloys & Comp., **414** (2006) 146.
 [8] W.-S. Cho, S.-W. Choi, K.S. Park: Mater. Sci. & Eng. B, **68** (1999) 116.
 [9] T.-S. Kim, B. S. Chun, J. K. Lee and H. G. Jung: J. Alloys & Comp., **434** (2007) 710.
 [10] L. D. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H. L. Zhang and W.S. Liu: Solid State Sciences, **10** (2008) 651.
 [11] J.-H. Seo, M.-C. Ju and C.-H. Lee: J. Korean Inst. of Met. & Mater., **36** (1998) 1318 (*Korean*).
 [12] D.-B. Hyun, T. S. Oh, J.-S. Hwang and J.-D. Shim: Scripta mater., **44** (2001) 455.
 [13] T.-S. Kim, B.-S. Chun: J. Alloys & Comp., **437** (2007) 225.
 [14] J. M. Schultz, J. P. McHugh and W. A. Tiller: J. Appl. Phys., **33** (1962) 2443.