



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

플라즈마 아크 방전법에 의한 p형
 Bi_2Te_3 계 열전분말 제조



2010年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

李 東 烈

工學碩士 學位論文

플라즈마 아크 방전법에 의한 p형

Bi_2Te_3 계 열전분말 제조

指導教授 李 吉 根

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2010年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

李 東 烈

李東烈의 工學碩士 學位論文을 認准함

2010年 2月



主 審 工學博士 朴興日 (印)

委 員 工學博士 金星圭 (印)

委 員 工學博士 李吉根 (印)

목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	6
2.1 열전현상	6
2.1.1 Seebeck 효과	6
2.1.2 Peltier 효과	9
2.1.3 Thomson 효과	11
2.2 열전성능의 최적화	12
2.3 나노구조 효과	15
2.4 Bi ₂ Te ₃ 계 열전재료	17
2.4.1 Bi ₂ Te ₃ 계의 결정구조	17
2.4.2 Bi ₂ Te ₃ 계의 연구현황	21
2.5 플라즈마 아크 방전법	23
2.5.1 플라즈마 정의	23
2.5.2 플라즈마 아크의 종류 및 응용분야	25
2.5.3 플라즈마 아크 방전 공정 변수	26
3. 실험방법	30
3.1 Bi-Sb-Te 나노 분말 합성	30
3.2 Bi-Sb-Te 나노 분말 소결	32
3.3 Bi-Sb-Te 열전재료의 특성평가	32

3.3.1 Bi-Sb-Te 나노 분말 특성평가	32
3.3.2 Bi-Sb-Te 소결체 특성평가	34
3.3.2.1 소결체의 소결특성평가	34
3.3.2.2 소결체의 열전특성평가	34
4. 결과 및 고찰	40
4.1 PAD법에 의한 Bi-Sb-Te 나노 분말의 합성	40
4.1.1 아크 전류에 따른 상의 변화	40
4.1.2 아크 전류에 따른 조성의 변화	45
4.1.3 아크 전류에 따른 분말 형상, 크기의 변화	47
4.2 SPS법에 의한 Bi-Sb-Te 소결체 제조	54
4.2.1 소결시간에 따른 미세조직 변화	54
4.2.2 소결시간에 따른 상 변화	57
4.3 SPS법에 의해 제조된 Bi-Sb-Te 소결체의 열전특성.....	66
4.3.1 소결시간에 따른 전기적특성 변화	66
4.3.2 소결시간에 따른 열적특성 변화	71
4.3.3 소결시간에 따른 성능지수 변화	73
5. 결론	76
6. 참고문헌	78

감사의 글

Synthesis of p-type Bi₂Te₃ thermoelectric nanopowder by the plasma arc discharge process

Dong Youl Lee

*Department of Materials Processing Engineering, Graduate School,
Pukyung National University*

Abstract

The present study focused on the synthesis of a bismuth-antimony-tellurium-based alloyed nanopowder for investigating the possibility of synthesizing bismuth-antimony-tellurium-based alloyed thermoelectric nanoparticles by the 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 synthesized powders were sintered by the plasma activated sintering. The thermoelectric properties of the sintered body were investigated by measuring Seebeck coefficient, specific electric resistivity and thermal conductivity. The synthesized Bi-Sb-Te-based powders have a different chemical composition than the raw material, 12.64wt.%Bi-29.47wt.%Sb-57.89wt.%Te. 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 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and Sb₂O₃ 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 18.75wt.%Bi-24.68wt.%Sb-56.57wt.%Te nanopowder showed higher value than one of the sintered body of the mechanically milled 12.64wt.%Bi-29.47wt.%Sb-57.89wt.%Te powder.



1. 서론

인류의 사회적 활동에는 다양한 에너지를 소비하여 왔다. 현재 사용되는 에너지원은 화석연료에 의존하고 있으며, 이러한 원료의 매장량에는 한계가 있으며, 에너지를 생산하는 부산물에 의해서 지구온난화 등의 환경 문제가 대두됨에 따라서 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있다.

대체에너지의 종류에는 태양에너지, 풍력, 수력, 원자력 등이 있지만 이러한 대체에너지는 대부분 태양에너지의 변형이다. 따라서 하루에 복사되어지는 태양의 에너지는 한정되어 있으므로 무한한 에너지를 얻을 수 있는 것은 아니다. 그러므로 지금 소비하는 에너지의 회수율을 높이는 방법이 필요하다. 따라서 열전재료를 이용하여 낭비되어지는 폐열을 회수하여 에너지로 변환하는 것이 환경오염과 에너지 효율면에서도 중요하다고 할 수 있다.

열전재료란 온도구배에 의한 열에너지를 전기에너지로 변환하고, 역으로 직류전류를 인가하여 재료의 양단에 한 곳은 흡열 다른 곳은 발열이 일어나 열에너지로 변환하는 재료이다.[1] 이러한 에너지변환현상을 열전현상이라 하며, 그림 1.1 에서 볼 수 있듯이 열에너지를 전기에너지로 변환하는 Seebeck 효과[2]는 열전발전(Thermoelectric Generation)에 이용되고, 전기에너지를 열에너지로 변환하는 Peltier 효과[3]는 열전냉각(Thermoelectric refrigeration)에 이용되고 있다. 열전발전은 기존의 발전 장치와 달리 구동부가 없어 소음이 적고 간편하게 열과 전기를 상호 변환할 수 있는 장점이 있다. 열전냉각은 기존의 장치처럼 냉매를 이용하지 않기 때문에 환경 친화적이며, 기계적 구동부가 없기 때문에 소음 및 진동이 없고 국소부분의 선택적인 냉각이 가능하다. 따라서 고효율의 레

이저 다이오드, 계측장비, 의료용 장비, 소형 냉장고 등의 가전 산업 분야로 사용이 점차 확대되고 있다.

열전재료가 널리 사용되기 위해서는 재료의 열, 전기 변환효율이 높아야 한다. 열전재료의 변환효율은 성능지수(Figure of merit, $Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa}$)로 나타내며[3], 높은 변환효율을 나타내기 위해서는 Seebeck 계수(α)가 커서 주어진 온도 구배에서 전위차가 크고, 전기비저항(ρ)이 낮아 Joule 열 손실을 낮추고, 반대로 열전도도(κ)가 낮아 온도구배가 일정하게 유지되어야 한다. 성능지수는 사용온도에 따라서 우수한 성능지수를 가지는 합금계가 나누어져 있다. 상온영역(200℃ 이하)에서는 Bi-Te계, 중온영역(200~400℃)에서는 TAGS(Tellurium Antimony Germanium Silver), 고온영역(500~1000)에서는 Si-Ge계 재료가 이용되고 있다.[4] 그림 1.2에 열전재료의 온도에 따른 성능지수를 나타내었다.

상온에서 높은 성능지수를 가지는 재료인 Bi-Te계 열전재료는 Bi_2Te_3 가 대표적이며, Sb이나 Se을 첨가하여 p형, n형으로 제조한다.[5] Bi_2Te_3 계 재료는 일반적으로 단결정 성장법[6]과 분말법[7]으로 제조하며, 단결정 성장법은 전기적 특성의 제어는 용이하나 취약한 벽개면을 가지고 있어서 기계가공의 어려움을 가진다. 분말법으로 제조된 재료는 내부구조가 다결정구조를 가지며, 이러한 다결정의 구조는 많은 격자결함과 결정방위성제어의 어려움에 의해 성능제어에 한계가 있지만, 기계가공을 이용한 모듈화가 용이하다. 최근에는 정밀기기의 국부적 온도제어를 위한 소형 냉각모듈에 대한 요구가 증대되고 있다. 따라서 소형모듈에서는 전술한 바와 같이 단결정으로는 기계가공이 어려움이 있어 분말법이 적합한 공정으로 판단된다.

분말법은 단결정 제조법과 달리 결정립의 존재 때문에 열전특성이 영향을 받게 된다. 최근에는 나노구조를 이용하여 미세한 입계에서 포논산

란을 유도하여 독립적인 열전도도의 감소와 Seebeck 계수의 향상을 유도하는 등 나노구조에 대한 활발한 연구가 진행되어지고 있다.[8]

본 연구는 나노분말을 이용한 소형 냉각 모듈 제조에 대한 기초연구로써, 상온에서 높은 성능지수를 가지며 현재 냉각용 모듈의 열전소자 재료로 이용되고 있는 Bi-Sb-Te 열전 재료를 선택하여, 나노분말 제조공정 중 하나인 PAD(Plasma Arc Discharge)법[9]을 이용하여 나노분말을 제조하고, 소결하여 제조된 열전재료의 열전특성을 검토하였다.



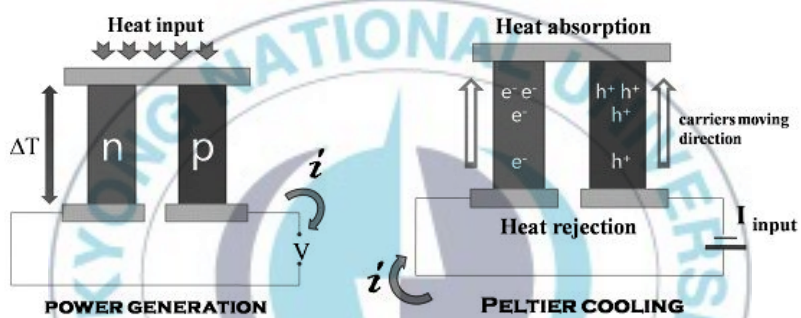


그림 1.1 Schematic drawing of thermoelectric generation and cooling.

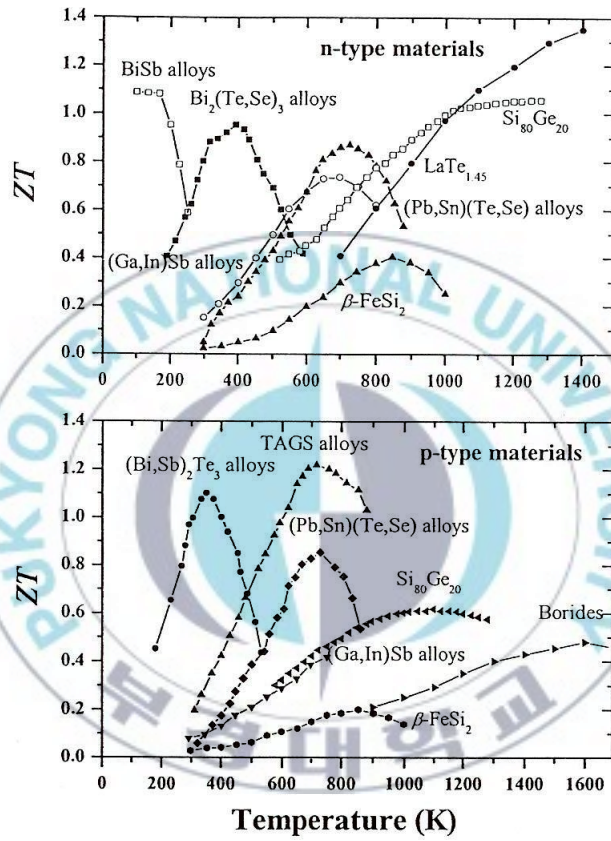


그림 1.2 Figure of merit with temperature.

2장 이론적 배경

2.1 열전 현상

2.1.1 Seebeck 효과

1821년 독일의 과학자 Thomas Johann Seebeck이 이종의 두 금속의 접합부에서 온도구배가 유지될 때 미세 전류가 흐르는 것을 발견하였다. 온도구배가 있는 폐회로에서 재료가 고온과 저온지역에서 화학적 전위 차이가 생성되는 것을 Seebeck 효과[2]라고 한다. 금속의 자유전자가 가스와 같이 행동한다고 고려하면, 금속의 고온부의 자유전자의 평균 동역학적 에너지와 운동속도는 저온부 보다 크다는 것을 알 수 있다. 고온부에서 전자의 빠른 이동이 이루어지면, 재료내부의 고온부에서 저온부로 일정한 흐름이 생기게 된다. 알루미늄으로 가정하면, 그림 2.1에서처럼 한쪽을 가열하고 다른 한쪽을 냉각시킨다. 고온 영역에서 전자는 더 많은 에너지를 가지게 되므로 저온의 영역의 전자보다 더 큰 운동속도를 가지게 된다. 따라서 전자들은 고온부에서 저온부로 확산 하게 될 것이고 고온부에는 금속의 양이온이 남아있으며, 저온부에는 전자가 집적되게 된다. 이 상태에서 고온부의 양이온과 저온부의 과잉된 전자 사이에서 전기장이 발생하며 저온부로 전자 흐름을 저지함으로써 평형상태를 유지하기 위한 역작용으로 전압이 생성되게 된다. 따라서 온도구배(∇T)에 의해 이 금속내부에 기전력(∇V)가 생기며 이것을 Seebeck 효과[]라고 한다. Seebeck 계수는 이 효과의 크기단위이다. 만약 전자가 고온에서 저온으로 확산이 일어날 때, 저온부는 고온부에 대해서 음전하를 가지고

Seebeck 계수는 음(-)이다. 반면에, p형 반도체에서는 전공이 고온부에서 저온부로 확산이 일어난다. 이 때 저온부는 고온부에 대해서 양전하를 가지며 α 는 양(+)의 값을 가지게 된다.

Seebeck 계수를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\Delta V = \alpha_{ab} \Delta T \quad (2.2)$$

식(2.2)에서 ΔV 는 열기전력, α_{ab} 는 a, b 물질간의 상대 Seebeck 계수이고 ΔT 는 온도차 이다. 절대 Seebeck 계수는 물질에 따라 주어진 온도에서 고유의 Seebeck 계수를 나타내며, 오직 다른 재료를 통해서만 측정할 수 있다. α_a , α_b 는 각 물질의 절대 Seebeck 계수라 하면, 상대 열전능 α_{ab} 는 두 물질의 절대 Seebeck 계수의 차이이다.



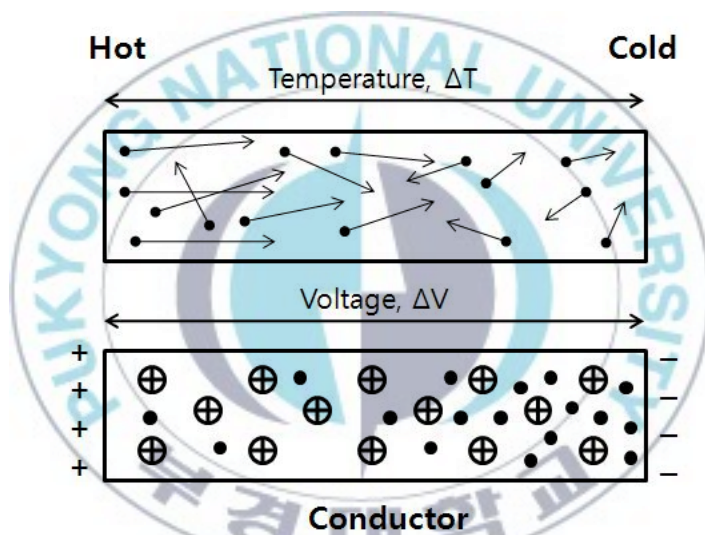


그림 2.1 Basic concept of Seebeck effect.[2]

2.1.2 Peltier 효과

Peltier 효과[3]는 Seebeck 효과의 역으로 생각 할 수 있다. 그림 2.2 처럼 n-type과 p-type의 반도체가 각각 전압원에 연결되어 있다. 그림 2.2(a)에서 보여지는 것처럼, n-type 반도체의 경우는 반도체를 통해서 전류가 왼쪽에서 오른쪽으로 흐른다. 페르미 준위의 기울기는 반도체 내부와 두 금속 사이에서 일어나는 전기적 전위차에 의해 만들어진다. 이 경우 에너지 갭을 뛰어 넘을 수 있는 충분한 에너지는 전자가 왼쪽 금속의 높은 준위의 전도대로 이동하기 위해 필요하다. 이러한 이유로, 전자는 주위로부터 열을 흡수하여 이동하고, 이와 같은 열 흡수에 의해 접촉된 부분은 열을 잃게 된다. 반대로 반도체의 오른쪽 금속으로 이온이 이동할 때, 낮은 에너지 준위로 떨어지고 에너지를 방출한다. 이 현상을 Peltier 효과라고 하고, 열전냉각의 원리가 된다. Peltier 효과의 크기는 다음 식(2.3)의 Peltier 상수(Π)로 정량화 된다.

$$j^q = \Pi j \quad (2.3)$$

j^q 는 열 유동 밀도 이고 j 는 전류의 밀도이다. Π 의 단위는 볼트이다. Peltier 계수(Π)와 Seebeck 계수(α)의 관계는 다음 식(2.4)로 나타내어진다.

$$\Pi = \alpha T \quad (2.4)$$

T 는 절대온도 K이다. 그 반면에 p-type의 반도체에서 Peltier 효과는 그림 2.2(b)처럼 나타난다.

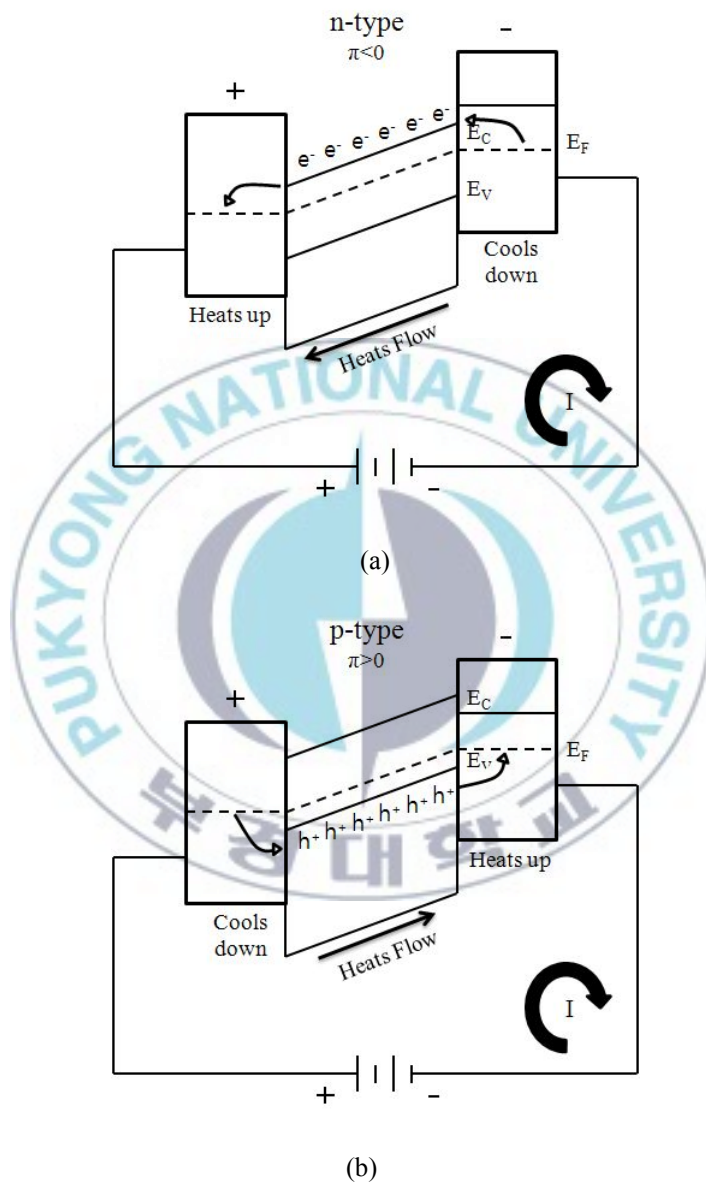


그림 2.2 Basic concept of Peltier effect. (a)n-type, (b)p-type

2.1.3 Thomson 효과

1852년에 Thomson은 온도의 구배가 존재하는 전도체 내에서 전류가 흐를 때, 전류와 온도의 구배에 대응하는 방향에 의존하여 에너지를 흡수 또는 방출 하면서 에너지 상호변환이 일어나는 것을 밝혀냈다.[3] Thomson 계수 τ 는 다음의 식(2.5)로 정의된다.

$$|Q_T| = \tau J dT/dL \quad (2.5)$$

Q_T 는 열의 흐름, J (A/m^2)는 전류 밀도이고 dT/dL 은 길이에 따른 온도구배이다. Thomson 계수(τ)와 Seebeck 계수(α)와의 관계는 식(2.6)과 같다.

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.6)$$

Seebeck 계수가 온도에 따라 증가하는 경우 τ 는 양의 값을 가지며, 물질의 고온부로 전류가 흐르면 물질내부에 열의 흡수가 있고, Thomson 계수 또는 전류의 방향이 반대이면 열이 발생하게 된다.

2.2 열전성능의 최적화

열전재료의 성능지수(Z)는 다음의 식(2.7)으로 나타낼 수 있다.[1]

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (2.7)$$

α 는 Seebeck 계수, σ 는 전기전도도이고 κ 는 열전도도이다. 즉, 성능지수의 증가를 위해서는 α 가 커야하며 전기비저항과 열전도도는 작아야한다. 그러나 Wiedeman-Franz의 법칙[3]에 의하면 열전도도와 전기전도도는

$$\kappa / \sigma = LT \quad (2.8)$$

식(2.8)과 같은 상관관계가 있으므로 어느 하나만 조절이 가능하지 않다. 하지만 그림 2.3에서 알 수 있듯이 전기전도도는 캐리어 농도 n_c 에 비례하고 Seebeck 계수는 반비례한다. 그리고 열전도도는 캐리어에 의한 열전도성분(κ_{el})과 포논 열전도성분(κ_{ph})으로 나눌 수 있고 Wiedeman-Franz 법칙을 이용하여 식(2.9)과 같이 나타낼 수 있다.[3]

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} = LT \sigma + \kappa_{ph} \quad (2.9)$$

L 은 로렌츠 상수이고 T 는 절대온도이다. 캐리어 농도는 κ_{el} 에 영향을 주지만 κ_{ph} 에는 영향을 주지 않고 κ_{el} 은 κ_{ph} 의 약 1/3~1/4의 값을 가진다.[3] 성능지수 Z 의 최대값을 가지는 캐리어 농도는 약 $10^{19}/m^3$ 이다.[3] 따라서 적절한 합금설계와 도펀트로 캐리어농도를 정적하게 맞추어야 한다.

그리고 높은 성능지수를 가지는 열전재료는 낮은 열전도 특성을 가져야 한다. 대부분의 열전도도에 관한 연구는 전기적인 성분에 영향을 주지 않고 열전도를 감소시키는 방향으로 진행 되어 왔다.[8] 따라서 고용체 합금의 무질서에 의한 영향[5], 결정입계에 의한 산란과 캐리어에 의한 산란이 제시 되었다.[5]

일반적인 반도체 재료에서 열전도도는 포논에 의한 열전도 성분이 대부분을 차지하며,[3] 적절한 포논산란은 전기전도도 감소에 영향을 주지 않고 열전도도를 감소시킨다. 그러므로 포논에 의한 열전도성분은 독립적으로 제어가 가능하다. 포논의 평균자유행로(mean free path)를 감소시키는 산란기구는 최근 나노구조를 이용한 저진동 포논의 산란을 유도시켜 열전도율을 크게 감소시키는 것이 주류를 이루고 있다.[8] 그러나 미세 결정립에 의한 캐리어의 산란이 있을 수 있으므로 전기적인 특성이 감소할 수 있으므로 세심한 주의가 필요하다.



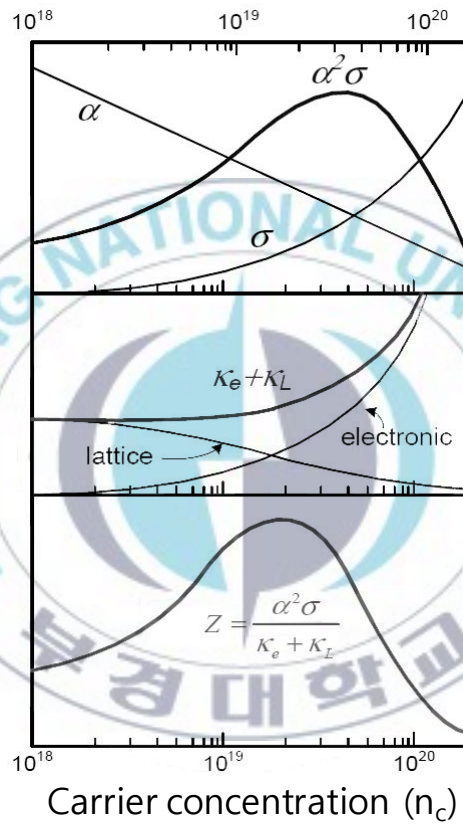


그림 2.3 Thermoelectric properties as a function of carrier concentration.

2.3 나노구조 효과

1950년대에 열전재료의 개발이 활발히 이루어졌으며, 최근에 이루어진 복잡한 재료들의 결정구조의 해석과 밴드구조의 계산, 나노구조의 제조 및 측정 도구 등의 분석기법의 발달로 인해 열전재료의 효율 증대가 가능해져 열전재료의 연구가 다시 대두되고 있다. 우수한 열전재료를 찾는 방향은 다음과 같다. 새로운 밴드 구조를 가지는 재료의 제조방법과, phonon glass-electron crystal(PGEC)개념에 부합한 재료를 찾는 것, 그리고 low-dimensional 구조 재료이다.

low-dimensional 재료를 만들고, 몇몇의 요소들에 의한 성능지수(ZT)의 증가가 Dresselhaus. et al.[8]에 의해 보고되어지고 있다. 첫째 Fermi 준위(E_F)의 상태 밀도가 상승하며, 이는 Seebeck 계수의 향상을 이끈다. 둘째 계면에서의 포논의 산란이 훨씬 증가할 것이다. 반면 평균 자유행로가 더욱 긴 전자의 산란은 그보다 적을 것이다. 따라서 low-dimensional 재료는 높은 σ/κ 비를 가질 수 있다. 또한 low-dimensional 재료는 양자 고립효과를 가질 수 있기 때문에, 그에 의한 원하는 방향으로의 전하 이동도를 향상시킬 수 있다.

열전재료에서 양자이론을 접목하여 성능지수(ZT)의 향상에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 몇몇의 고무적인 결과들이 다른 low dimensional 재료에서 나타난다. 예를 들어 PbTe quantum dots에 의해 상온에서는 ZT가 1이고 고온에서는 2의 값을 가지는 재료가 보고되어지고 있다[10]. 1차원 구조 즉, Bi nanowire의 열전 특성은 벌크 비스무스보다 훨씬 우수하고 좋은 열전재료가 될 수 있다[11]. 2차원 구조에서는 quantum dot superlattice(QDSL)구조로 만들어진 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [12,13], $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ [14] 그리고 Si/Ge [15] 모두

전기적인 특성을 나타내는 지표인 power factors($\alpha^2 \sigma$) 또는 열전도도(κ)가 감소하였다.

이론적인 계산과 실험에 의한 모든 연구에서 low-dimensional 구조를 이용한 재료는 성능지수(ZT)를 향상시킬 수 있는 방향이다. 우수한 low-dimensional 구조를 가진 샘플을 만들기도 어렵고, 심지어 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도 및 성능지수 측정을 정확하게 하는 것은 어려운 일이다. 그러므로 low-dimensional 재료를 기반으로 높은 성능지수를 가지는 벌크재료를 만드는 것은 많은 노력이 필요하다.



2.4 Bi₂Te₃계 열전재료

열전 재료 중, Bi₂Te₃계 열전재료는 그림 1.2에서 볼 수 있는 것처럼, 상온 근처에서의 높은 효율을 가지는 가장 효과적인 재료이다. 최근에 많은 과학자들이 효율을 증대시키기 위해 새로운 제조방법이나 도핑 방법 [4], 나노구조[8]와 새롭게 디자인된 열전 모듈을 만들기 위해 노력 하고 있다.

2.4.1 Bi₂Te₃계 결정구조

Bi₂Te₃계 화합물의 결정구조는 그림 2.4와 같이 R3m 공간군에 속하며, 결정방위는 육방정계로 원자들은 다음과 같은 순서로 c축으로 적층된 구조를 가지고 있다.



각 층간의 거리는 대략 10Å 이고, C축의 격자 상수는 30.18Å이다. 각 층은 ABC순서로 적층되어 있으며, 공유 결합 또는 이온 결합을 하고 있다. -Te(1)-Te(1)-의 결합은 반데르발스 결합을 하고 있어 내부의 결합력 보다 훨씬 약한 결합력을 가진다. 이에 의해서 층상의 Bi₂Te₃화합물이 만들어 지며, c축에 수직인 방향으로 벽개면이 형성되어 기계적으로 취약성을 가진다.

c축이 a축에 비해 7배 정도 길어서 결정 방향에 따라 전기적, 열적 특성의 이방성을 가진다.[16] Seebeck계수는 결정방향에 따라 큰 변화가 없으나 전기전도도 및 열전도도는 큰 이방성을 가진다고 보고되고 있다.[16] 25wt.%Bi₂Te₃-75wt.%Sb₂Te₃ 단결정의 경우 벽개면에 평행한 방향의 성능지수를 Z₁₁, 수직한 방향의 성능지수를 Z₃₃으로 표시하였다.

Z_{11} 은 $2.9 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 이고, Z_{33} 은 $1.67 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 로 성능지수의 이방성이 나타났다.

열전 모듈로 제조하여 이용하기 위해서는 n-type과 p-type형태로 제조해야 한다. 화학양론적으로 제조 시 Bi_2Te_3 는 p-type의 형태를 가지며 상온에서 0.52의 성능지수(ZT)를 가진다.[5] Bi_2Te_3 에 Sb, Se을 도핑 시켜 주게 되면 열전특성이 최적화 되어진다. 최적의 n-type 합금은 $10 \sim 25\% \text{Bi}_2\text{Se}_3 + 90 \sim 75\% \text{Bi}_2\text{Te}_3$ [5]이며 이때, Se원자가 Bi의 빈자리를 차지하게 되어 여분의 자유전자를 만들어 주어서 n-type의 전도 특성을 나타낸다. p-type의 경우 $25\% \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $75\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 의 조성[5]에서 최적의 열전 특성을 가지게 되며, Sb이 Te의 자리에 위치하여 전자의 부족에 의해 hole 전도에 의한 p-type특성을 나타내게 된다.

Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 및 Bi_2Se_3 는 같은 결정구조를 가지며, 완벽하게 고용체를 이룬다. 위 합금들은 유사한 물리적 특성을 표 2.1에 나타내었다.[From JCPDS]

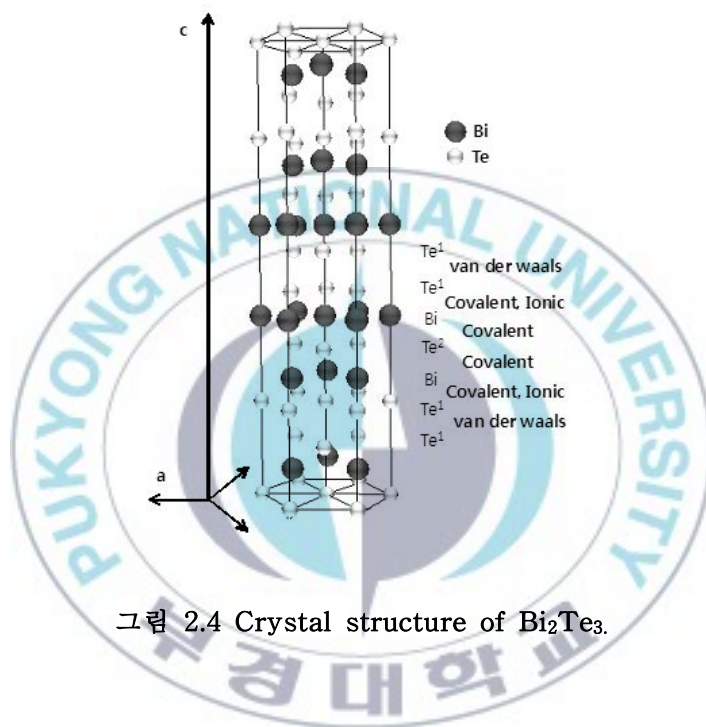


그림 2.4 Crystal structure of Bi_2Te_3 .

☒ 2.1 Comparison of physical properties of Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 [From JCPDS]

	Bi_2Te_3	Bi_2Se_3	Sb_2Te_3
Structure	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
a(Å)	4.38	4.14	4.26
c(Å)	30.48	28.64	30.45
Unit layer(Å)	10.16	9.55	10.15
Band gap(eV)	0.15	0.16	0.22

2.4.2 Bi₂Te₃계 연구현황

초기의 벌크 열전재료의 제조는 단결정으로 제조되었다. 단결정의 Bi₂Te₃의 경우 상온에서 우수한 열전특성을 가지지만, 약한 반데르발스결합에 의한 이웃한 Te 면을 따라서 벽개파괴가 일어난다. 그리고 단결정의 성장방향으로 미세편석이 일어나 ingot의 위치마다 열전특성이 상이하다. 따라서 기계적 가공에 의한 열전 모듈 제작시 낮은 생산성과 가공시 수율이 저하하는 등 경제적인 문제나 응용분야를 제한한다. 이를 극복하기 위해 분말야금 공정이 상업적인 Bi₂Te₃ 재료에 사용되어진다. 그러나 다결정 분말재료에서도 단결정이 가지는 이방성은 피할 수 없으며, 이는 열전특성의 감소로 나타난다.[17]

표 2.2는 Bi₂Te₃계 열전재료의 이전 연구에서 사용된 공정과 성능지수에 대하여 정리한 것이다. 단결정 성장법, 기계적 합금화법, 그리고 열간 압출 등 여러 벌크 제조기법 및 다양한 증착에 의한 박막 제조기법이 이용되어져 왔다.[7,18-26]

☒ 2.2 A list of previous study on the development of Bi-Te based alloys.

Compoud	Processing	Max. figure of merit, ($\times 10^{-3}K$)	Ref.
$(Bi_2Te_3)_{0.2}(Sb_2Te_3)_{0.8}$	Bridgman Technique	3.08	[18]
$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.75}$	Cast&Ball-milling + Hot extrusion	2.70	[19]
$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.75}$ + 2.0wt.%Te	Pulverization + Hot Pressing	2.60	[20]
20%(Bi_2Te_3)+ 80% (Sb_2Te_3)+ 4wt.%Te	Cast&Ball-milling + Spark plasma sintering	1.70	[7]
25%(Bi_2Te_3)+ 75% (Sb_2Te_3)+ 4wt.%Te	Gas atomization + Cold pressing	2.78	[21]
$(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$	Mechanical Aollying + Hot pressing	3.00	[22]
Bi-Sb-Te	Melt spinning technique + Spark plasma sintering	3.75	[23]
Bi_2Te_3	Hydrothermal synthesis + Hot pressing	2.5	[24]
20%(Bi_2Te_3)+ 80% (Sb_2Te_3)+ 3wt.%Te	Zone melting&Ball milling + Spark plasma sintering	3.28	[25]
Bi_2Te_3	Co-evaporation	3.10	[26]

2.5 플라즈마 아크 방전(Plasma Arc Discharge)법

2.5.1 플라즈마 정의

"플라즈마"라고 최초로 명명한 사람은 Langmuir이며 플라즈마의 여러 현상을 처음으로 연구하였다. 플라즈마는 고체, 액체, 기체와 구분되는 물질의 제4의 상태라고 할 수 있다.[27] 그림 2.5는 온도와 에너지에 따른 물질의 상태를 간략하게 나타낸 것이다.

플라즈마는 엄밀하게 말하면, 중성입자와 전하를 띤 입자들로 이루어진 준중성(quasi-neutral)기체로 정의 될 수 있다.[27] 이러한 특성에 의해 집단적인 특성을 보이게 되며, 이는 기체 동력학적으로 나타낼 수 있다. 보통의 기체는 기체 분자들 사이에 작용하는 힘을 무시할 수 있기 때문에 직선운동을 한다. 분자들 간의 충돌과 용기 벽과의 충돌에 의해 기체분자의 운동은 무작위 브라운 운동을 하게 된다. 플라즈마의 경우 입자들의 운동은 양전하와 음전하의 국부적인 밀도에 영향을 미치며, 이러한 전하 밀도는 원거리 쿨롱 전기력을 만들어 멀리 떨어져 있는 입자의 운동에 영향을 준다. 이런 식으로 플라즈마 내의 입자들은 서로가 영향을 받으며 집단적인 행동을 하게 된다.

기체에 이온화보다 높은 에너지가 가해지면 이온화가 일어나면서 플라즈마가 형성된다. 이온과 전자가 합쳐져서 중성 기체로 변하는 과정도 동시에 일어나고 이 두 과정이 평형을 이루면 안정된 플라즈마가 형성된다. 대부분 플라즈마는 전기 방전으로 만들어지지만 액체나 고체에 충분한 에너지가 주입되는 경우에도 증기화와 이온화가 일어나 플라즈마가 만들어지기도 한다. [2]

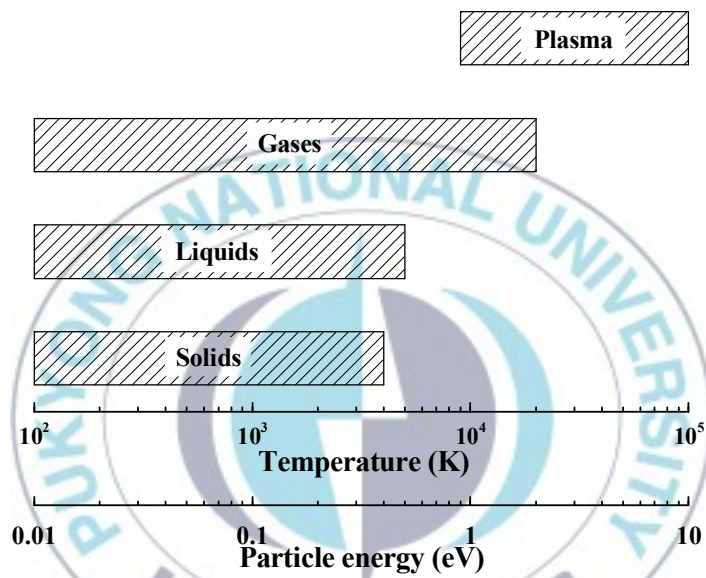


그림 2.5 State of the material by temperature.

2.5.2 플라즈마 아크의 종류 및 응용분야

플라즈마 변수들의 영역을 고려하여 다음과 같이 플라즈마를 분류 할 수 있다.[28]

완전 열역학 평형(complete thermodynamic equilibrium, CTE)플라즈마에서는 모든 온도들이 같으며, 별 내부나 강한 폭발로 아주 짧은 시간동안 존재한다. 실험실에서 이루어지기 힘든 환경이기 때문에 실용적인 중요성은 없다.

국부적 열역학 평형(local thermodynamic equilibrium, LTE) 플라즈마는 복사 온도를 제외하고는 모든 온도가 같다. 일반적으로 열 플라즈마라 한다. 이는 전하의 온도가 $10^6 \sim 10^8 K$ 로 매우 높으며, 온도는 6000K로 낮지만 압력은 대기압 정도에서 존재한다. 진공상태에서는 전자와 무거운 이온의 충돌이 적은 반면, 대기압 정도에서는 충돌이 증가하여 둘의 온도가 거의 같이 지게 된다. 이러한 플라즈마 중심에서 기체의 온도는 20,000 ~ 30,000K이다.

비국부적 열역학 평형(non-LTE) 플라즈마는 저온 플라즈마이다. 저압 방전에서는 전자와 이온 사이에 열역학적인 평형이 국부적으로도 이루어지지 않는다. 따라서 전자의 온도가 이온의 온도보다 훨씬 높다. 전자의 온도는 약 $10^4 \sim 10^5 K$ 이지만 기체 온도는 실내 온도 정도로 낮아 저온 플라즈마라고 부른다.

2.5.3 플라즈마 아크 방전 공정 변수

그림 2.6은 플라즈마 아크 방전 장치의 모식도를 나타낸 것이다. 챔버에 시편을 장착하여, 진공 배기 후, 플라즈마 형성 가스를 주입한다. 그리고 텅스텐 음극과 양극 Cu허스에 직류 전류를 인가하여 플라즈마 아크를 발생시켜 시편을 용융, 증기화 하여 순환되는 가스에 의해 수냉되는 포집챔버에 냉각, 응축시켜 순금속 또는 합금 나노분말을 제조한다.

플라즈마 아크 방전법의 공정 변수로는 챔버의 압력, 인가 전류 그리고 플라즈마 형성 가스의 종류 등이 있다.

챔버의 압력 영향은 대기압에서 플라즈마 컬럼의 모양은 삼각형이지만 압력이 낮아지면 컬럼의 모양은 조금 변하여 원통모양이 된다. 그리고 압력이 더욱 낮아짐에 따라 사다리꼴 모양은 유지되지만 컬럼은 더욱 넓어지게 된다. PAD공정에서는 주로 300Torr에서 500Torr사이의 대기압보다 낮은 저압 분위기에서 사용되어진다. 이와 같이 저압 플라즈마 아크 온도는 대기압 조건에서보다 더 높으며, 고온 구역이 양극 쪽으로 더욱 멀리 연장되어 있다.

챔버의 압력이 감소함에 따라 컬럼의 중심부의 온도가 올라가고, 컬럼의 전도대가 넓어진다. 이는 아크 컬럼에 의해 형성되는 자기장의 작용 때문이다. 그리고 상대적으로 차가운 양극에서 나타나는 아크보다 온도가 낮게 되는 것은 용융금속을 포함하는 작업공간의 주변 온도가 더 높고, 이 환경에서 아주 강한 금속 증기의 발생이 나타나며, 이 증기가 플라즈마 컬럼으로 들어가는 비율이 더 높기 때문이다.[28]

그리고, 감압 하에서 아크 이송 방식으로 운전되는 플라즈마에서는 복사손실이 대단히 크기 때문에 챔버내의 압력을 100Torr이하로 하는 것은 바람직하지 않다.

한편, 플라스마의 실제 온도는 인가되는 전류에 따라 달라진다. 그러나 인가 전류와 온도의 증가는 직선적인 비례관계에 있지 않다. 이것은 전류가 커지면 그만큼 높은 열 손실이 나타남을 의미한다. 이 현상은 플라스마가 강렬한 복사열을 방출하고, 열전도도를 증가시킨다.[28]

또한 정해진 전류에서 아크컬럼의 길이 증가에 따라 전위구배도 증가하며, 플라스마 컬럼의 출력은 전압강하에 따라 증가하므로 컬럼의 성능은 전류강도를 높여주는 것뿐만 아니라 컬럼의 길이를 늘리고 전압 강하를 증가시킴에 의해서도 높일 수 있다.

또한 플라스마 형성 가스에 의해 플라스마 컬럼의 성질이 결정된다. 대부분의 플라스마는 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 또는 둘 이상의 기체들의 혼합물에 의해 형성된다. 이원자 기체에서는 분자가 원자로 해리된 후에 이온화가 가능하다. 수소는 5000K에서 완전히 해리하지만 질소는 10,000K에서 완전 해리되므로, 두 기체의 해리 에너지의 차이에 따라서 다른 반응기구를 가진다. 그리고 단원자 기체는 이원자 기체와 열용량이나 플라스마 생성온도 등이 다르다. 예를 들면 5000K에서 질소는 아르곤의 다섯배의 열용량을 갖는다. 플라스마 형성 기체들의 열용량과 온도의 관계에서 모든 기체는 온도가 높아지면 열용량이 점차적으로 증가한다. 그러나 이원자 기체들은 해리 또는 이온화구역을 가지는 구간이 있어 단원자 기체와 열용량의 커다란 차이를 가진다. 단원자 기체에서는 플라스마 컬럼으로부터 추출되는 에너지 양이 고유의 열용량과 이온화 에너지 의해 결정되는 반면 이원자 기체에서는 분자의 해리에 필요한 에너지 양만큼 더 필요하기 때문이다. 단원자 기체에서는 플라스마의 서냉에 의해 이온들이 재결합하고, 이 과정에서 이온화에 소모되었던 에너지를 방출하게 된다. 이원자 기체는 이온화에 소모된 에너지에 더해서 분자의 해리에 소모된 에너지가 더 방출됨으로써 단원자 기체보다 더 많은 에너지를 방

출한다.

PAD공정에서 보다 높은 열 전달 효율은 낮은 온도에서 큰 열용량을 갖는 기체에서 얻을 수 있다. 낮은 온도의 수소나 헬륨 플라즈마는 아주 뛰어난 열전도체이지다. 그러나 높은 열전도도와 큰 열용량을 갖는 수소나 질소는 빠른 과열 현상이 나타나 전극의 용융을 촉진하기도 한다.



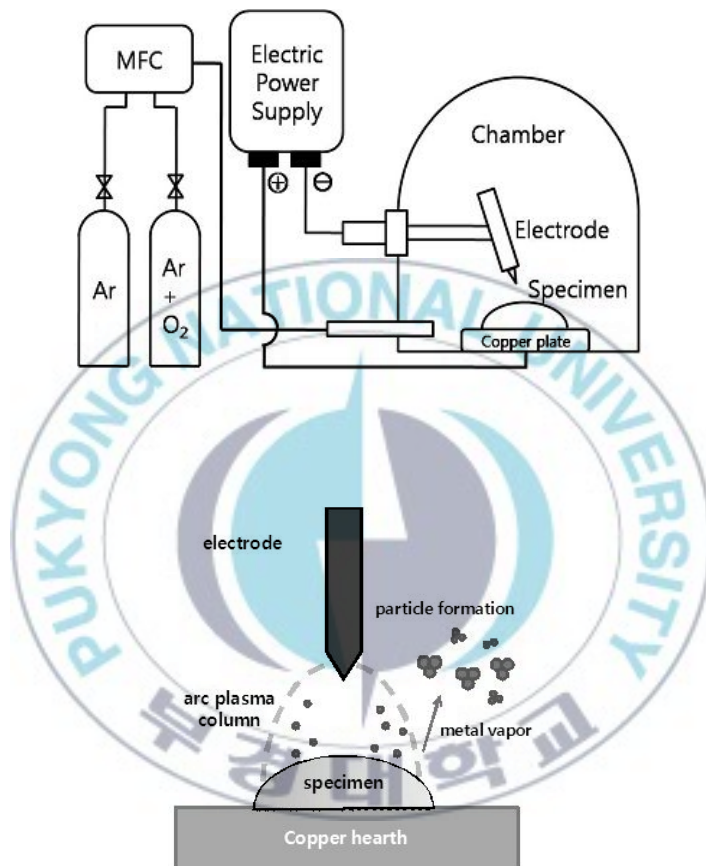


그림 2.6 Schematic diagram of PAD equipment.

3. 실험 방법

3.1 Bi-Sb-Te 나노 분말 제조

본 연구에서는 Bi-Sb-Te 나노 분말을 제조하고 벌크 형태의 소결체 제조를 시도하고자 플라즈마 아크 방전(PAD : plasma arc discharge) 공정과 방전 플라즈마 소결(SPS : spark plasma sintering)공정을 복합적으로 이용하였다.

그림 3.1은 Bi-Sb-Te 나노분말합성과 소결체 제조의 실험방법에 대한 개요도를 나타내었다. 나노합성분말을 제조하기 위해 각각의 Bi(aldrich, 99.99%, 150 μ m), Sb(aldrich, 99.95%, 150 μ m), Te(고순도 화학, 99.99%, 150 μ m)을 목적조성(Bi_{0.4}Sb_{1.5}Te₃)으로 칭량하여, 혼합한 후 30MPa의 성형압력으로 직경 22.5mm 높이 15mm의 원주형 성형체를 제조하였다. PAD에 의한 분말 제조시 아크에 의한 양극 동판의 손상에 의한 불순물 혼입을 막기 위해서 카본 도가니를 사용하였다. 성형체를 진공 챔버 내부에 장착한 후, 5.5×10^{-5} Torr 까지 진공 배기 후 안정적인 아크 방전을 위해 Ar을 300 Torr까지 주입하였다. 플라즈마 아크 방전을 위해 성형체와 텅스텐 음극사이에 100~180A의 직류전류를 인가하였다. 이때 발생한 플라즈마 아크에 의해 용융된 원료로부터 생성된 금속 증기를 응축시켜 나노크기의 분말을 합성하였다. 합성된 분말입자는 Ar/O₂ 혼합가스 분위기에서 12시간 안정화 처리를 한 후, 분말을 회수하였다.

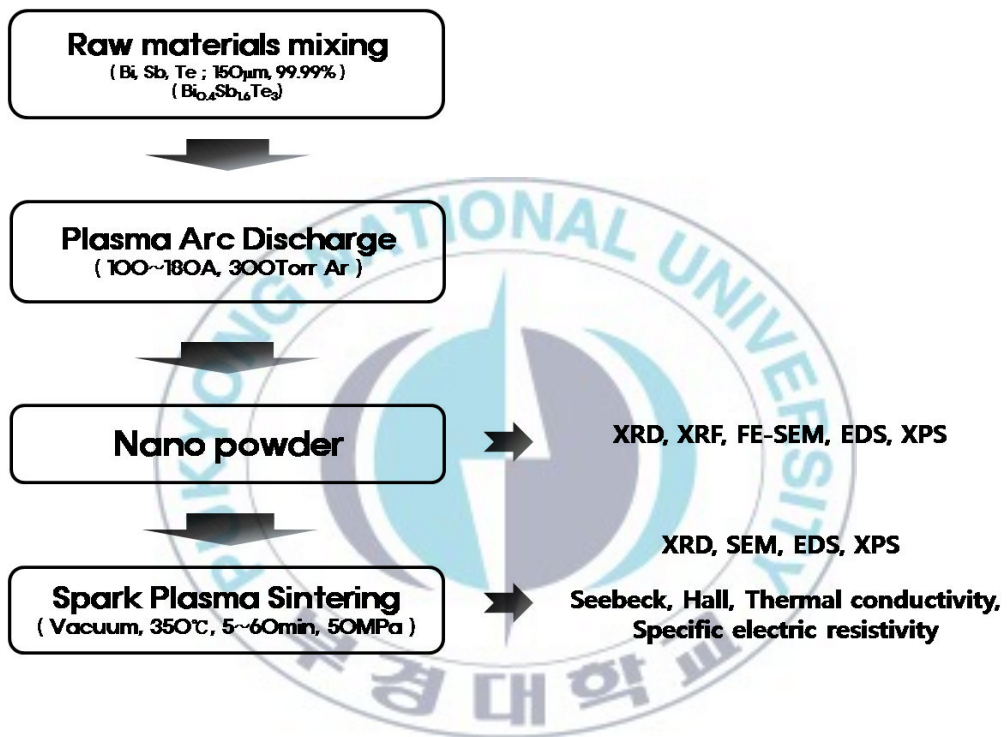


그림 3.1 Experimental procedure.

3.2 Bi-Sb-Te 나노 분말 소결

PAD법으로 제조된 Bi-Sb-Te 나노분말을 30MPa의 성형압력으로 성형하여 직경 22.5mm, 높이 3mm의 성형체를 제조하고, 방전 플라즈마 소결하였다. 소결은 10 mTorr 이하의 진공분위기 하에서 그림 3.2와 같은 소결패턴으로 승온속도 1°C/sec, 소결압력 50MPa으로 하여 350°C에서 5~60분간 소결하였다.

3.3 Bi-Sb-Te 열전재료의 특성평가

3.3.1 Bi-Sb-Te 나노 분말의 특성평가

제조된 분말의 결정구조 분석은 Cu 타겟을 사용하는 XRD (PHILIPS, X'Pert-MPD System)로 20~80°의 회절각도에 대해서 2°/min의 속도로 분석하였다. 조성분석은 XRF (SHIMADZU, XRF-1700)를 이용하여 분석하였고, 제조된 나노분말의 크기와 형상은 FE-SEM (JEOL, JSM-6700F)으로 관찰 하였으며, EDS를 이용하여 분말의 조성을 측정하였다. 그리고 XPS(THERMO VG SCIENTIFIC, MultiLab2000)를 이용하여 분말 표면의 원자간 결합상태를 분석하였다.

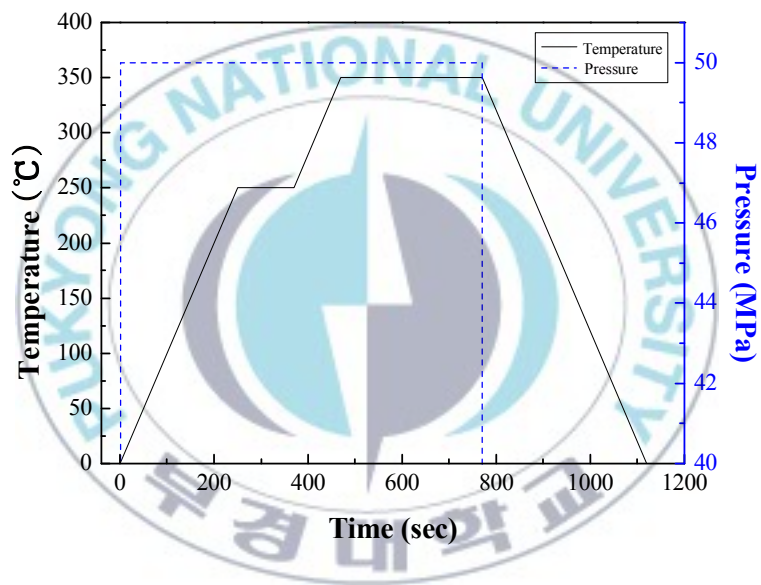


그림 3.2 The sintering cycle of SPS.

3.3.2 Bi-Sb-Te계 소결체의 특성평가

3.3.2.1 소결체의 소결특성 평가

소결체의 결정 구조를 파악하기 위해 소결체로부터 시편을 채취하여 연마지 #1500으로 경면 연마한 후 XRD(PHILIPS, X'Pert-MPD System)로 20~80°의 회절각도에 대해서 2°/min의 속도로 분석하였다. 아르키메데스법을 이용하여 소결시간에 따른 밀도의 변화를 측정하였고, 소결체의 입자크기를 측정하기 위해서 가압방향과 평행한 면의 파면을 SEM(TESCAN VEGA II LSU)으로 관찰하였다. 소결체의 미세조직은 SEM(TESCAN VEGA II LSU)의 BSE(Backscattered electron)모드로 관찰하여, 화상분석 프로그램(Leica Qwin)을 이용하여 미세조직을 정량분석하였다.

3.3.2.2 소결체의 열전특성 평가

열전재료의 특성을 평가하기 위해서 Seebeck 계수와 전기비저항, 열전도도 및 Hall 계수를 측정하였다.

Seebeck 계수는 그림 3.3에서 처럼 시료의 양끝에 한쪽은 가열 다른 한쪽은 냉각시켜 임의의 온도차 변화 준다. 그리고 온도차에 따른 열기전력의 변화 기울기를 측정하는 온도 미분법을 이용하여 측정한다. 측정된 값을 식(3.1)을 이용하여 Seebeck 계수를 계산한다.

$$\alpha = \frac{dV_{ac}}{d\Delta T} \quad (3.1)$$

dV_{ac} 는 열기전력의 변화, $d\Delta T$ 는 온도차의 변화이다.

Seebeck 계수와 전기비저항을 동시에 측정 가능한 ZEM-3(Ulvac-Riko)를 이용하여 시편의 온도 안정화를 위해 순도 99.999% 헬륨가스 분위기하에서 상온에서 250℃까지 측정하였다. 시편은 $4 \times 2 \times 18\text{mm}$ 의 크기로 절단하여, 연마지 #2000으로 경면 연마하였다.

열전도도는 Laser flash 법을 이용하여 측정하였다. Laser flash 법은 그림 3.4와 같이 샘플에 레이저를 조사한 후 적외선 감지기로 온도변화를 측정하여 열확산율을 계산한다. 식(3.2)를 통해 계산된 열확산율(λ)은 식(3.3)을 이용하여, 열확산율(λ), 밀도(ρ) 및 비열(C_p)의 곱으로 열전도도(κ)를 계산한다.

$$\lambda = \frac{1.37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (3.2)$$

$$\kappa = \rho c_p \lambda \quad (3.3)$$

열확산율을 측정하기 위해 LFA-437(Netzsche Co.,)을 이용하였다. 시편은 $8 \times 8 \times 1.5\text{mm}$ 로 가공하여 연마지 #2000으로 경면연마 후, 측정하였다. 비열은 DSC(Perkin Elmer, Pyris 1)를 이용하여 측정하였다.

소결체의 전하이동특성을 분석하기위해서 Hall 계수를 측정하였다. 그림 3.5에서 처럼 육면체의 재료에 (a)처럼 전류가 흐르면 (b)와 같은 전자의 흐름이 생성된다. 여기에 (c)와 같이 전류의 수직인 방향으로 자장을 가하면 플레밍의 법칙에 의해 전자들이 한쪽방향으로 이동하게 되고 (d)와 같이 전류와 자장에 수직한 방향으로 기전력 V_H 가 발생한다. 이를 Hall 전압이라 하고, 자장 B를 테슬라 단위(T)로 하고 시편의 두께가 d 일때, Hall계수를 R_H 로 표시하면 식(3.4)와 같다. 또 전하의 농도(n)와 이동도(μ)는 각각 식(3.5), 식(3.6)으로 나타낼 수 있다.

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} \quad (3.4)$$

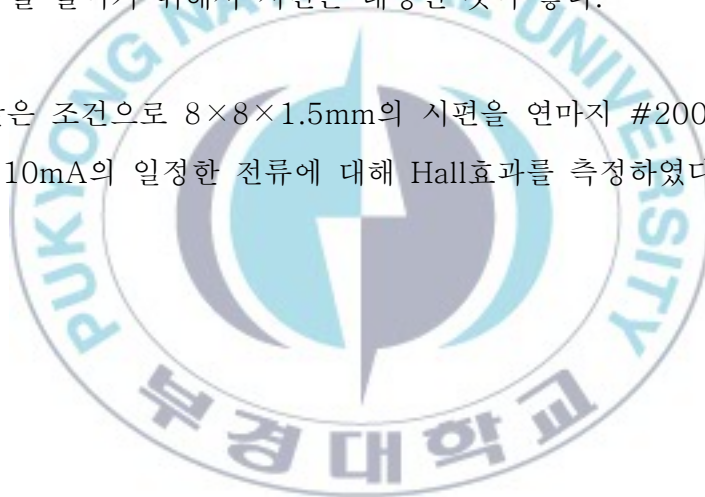
$$n = \frac{r_H}{eR_H} \quad (3.5)$$

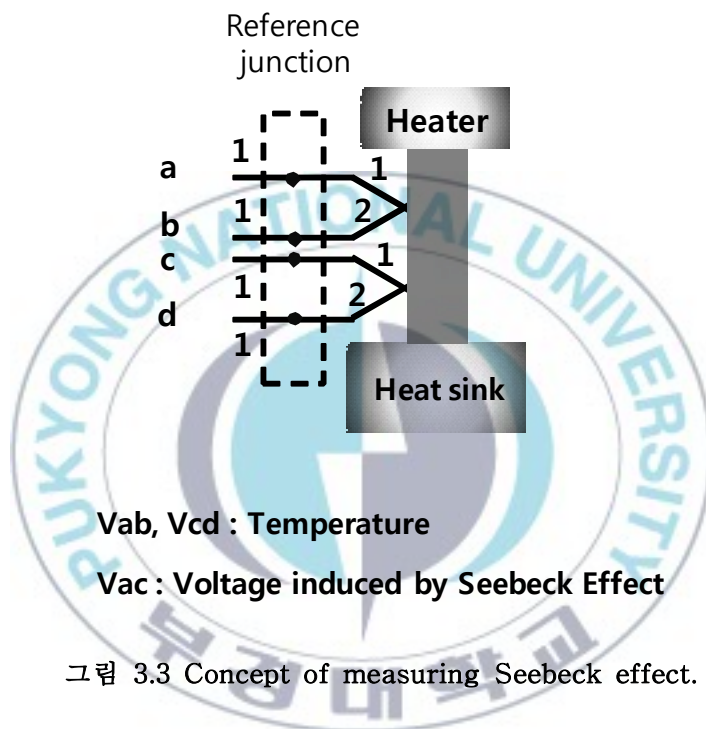
$$\sigma = ne\mu \quad (3.6)$$

본 연구에서는 van der pauw 법(Ecopia, HMS-3000)으로 Hall 계수를 측정하였다. 이때 시편은 다음의 조건을 만족하여야 한다.

- 1) 전극은 시편의 가장자리에 있어야 한다.
- 2) 전극과 접촉면적이 충분히 작아야 한다.
- 3) 시편의 두께가 길이와 폭보다 아주 작아야 한다.
- 4) 오류를 줄이기 위해서 시편은 대칭인 것이 좋다.

이와 같은 조건으로 $8 \times 8 \times 1.5\text{mm}$ 의 시편을 연마지 #2000으로 경면 연마 후, 10mA의 일정한 전류에 대해 Hall효과를 측정하였다.





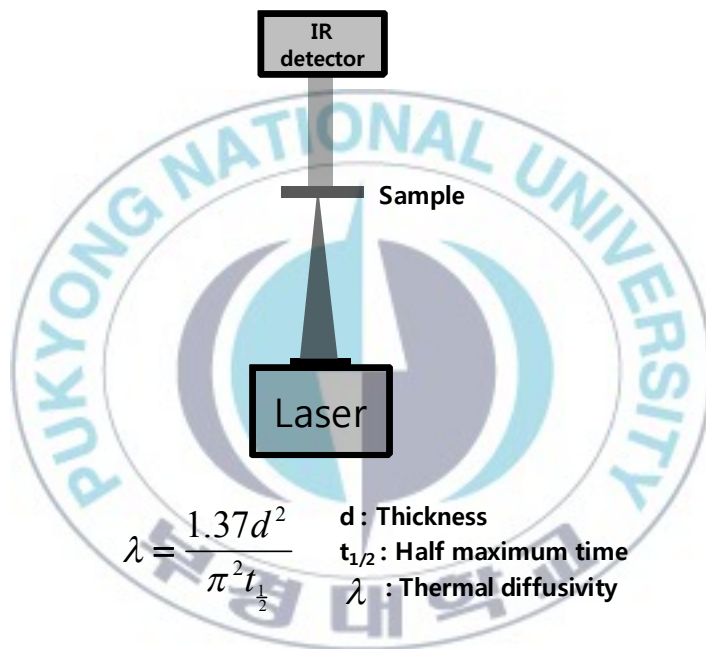


그림 3.4 Concept of measuring thermal conductivity.

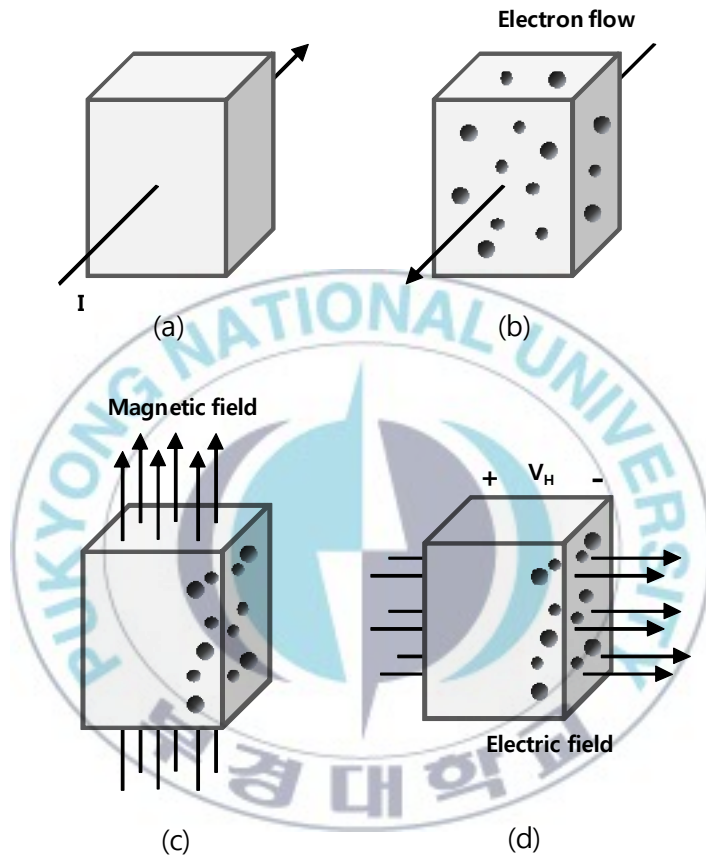


그림 3.5 Concept of Hall effect.

4. 결과 및 고찰

4.1 PAD법에 의한 Bi-Sb-Te 나노 분말의 합성

4.1.1 아크 전류에 따른 분말 형상, 크기의 변화

PAD법의 공정 변수로는 챔버 내의 분위기, 수소 분압 비, 아크전류 등이 있다. 일반적으로 고진공까지 배기 후, 아크 생성을 위해 Ar을 주입하여 불활성 분위기를 만든다. 나노 분말의 생성 매커니즘 증발, 응축 공정이기 때문에 재료의 증기압이 관련이 있으며, 시편에 투입되는 에너지에 영향을 받는다.

본 연구에서는 300Torr, Ar분위기에서 실험이 진행되었으며, 아크 전류를 100A, 150A, 180A까지 변화 하였다.

그림 4.1에 플라즈마 아크 방전의 직류전류를 100 A, 150 A 및 180 A로 하여 각각 제조된 Bi-Sb-Te 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 제조된 분말은 구형의 입자로서, 입자크기가 큰 입자와 입자크기가 작은 두 종류의 입자가 균일 혼재되어 있음을 알 수 있다. SEM 관찰결과 작은 분말입자들의 평균 입자크기는 약 100 nm를 나타내었으며, 큰 분말입자들의 평균 입자크기는 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 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 4.2에 Bi, Sb, Te의 온도에 따른 증기압의 변화를 나타내었다 [29]. 증기압은 일정 온도에서 Te, Sb, Bi 순으로 높은 경향을 나타내고

있으며, 특히 Te이 Bi에 비하여 약 1000배 정도 높은 증기압을, Sb에 비하여 약 100배 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 증기화 될 것으로 추측된다.

그림 4.1의 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. 그리고 그림 4.1에서 입자크기가 큰 입자와 입자크기가 작은 입자들의 조성을 분석하기 위하여, Bi, Sb, Te에 대하여 각각의 분말입자를 EDS 분석한 결과를 표 4.1에 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.

이와 같이 플라즈마 아크 방전법으로 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.

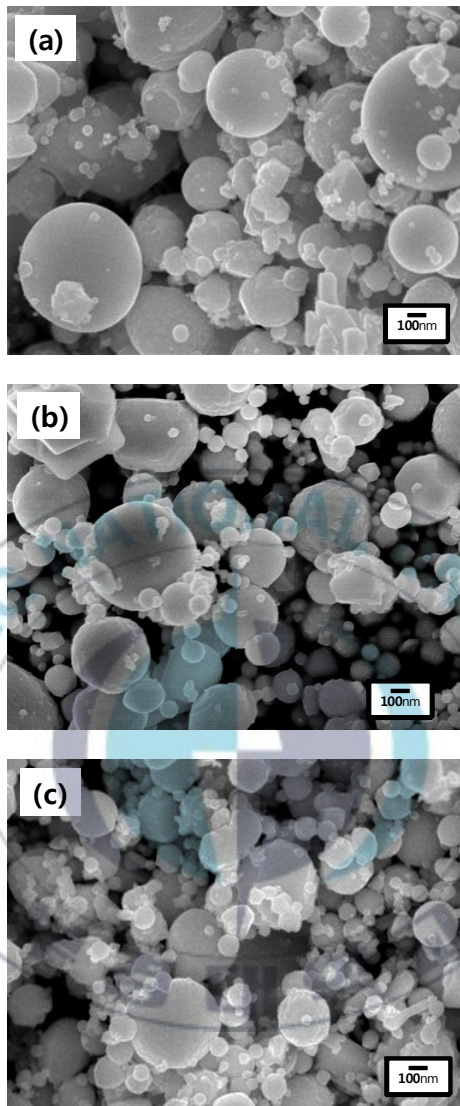


그림 4.1 Powder shape and size by arc current. (a)100A, (b)150A, (c)180A

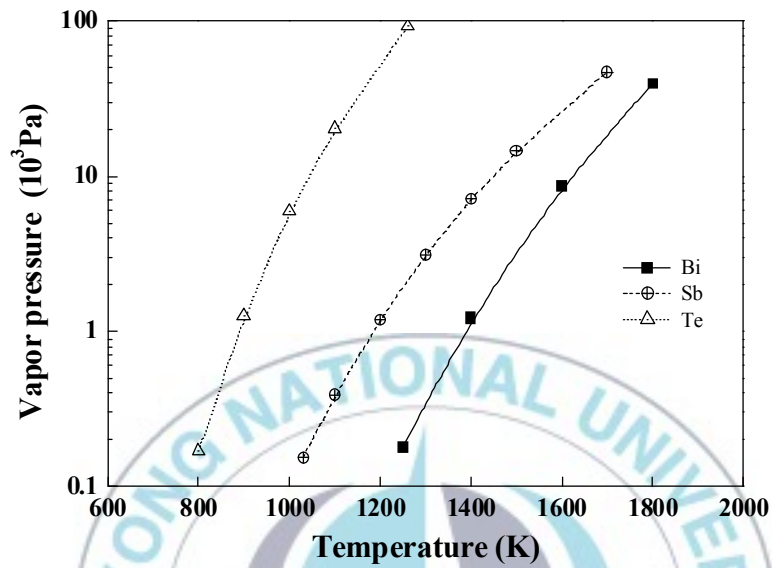


그림 4.2 Changes in the vapor pressure of the bismuth, antimony and tellurium versus temperature.[29]

☒ 4.1 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

4.1.2 아크 전류에 따른 조성의 변화

그림 4.3에 플라즈마 아크 방전의 직류전류의 세기에 따른 Bi-Sb-Te 합금분말의 XRF 분석결과를 나타내었다. 직류전류 100 A, 150 A 및 180 A에서 제조된 분말은 각각 약 11.54wt.%Bi-20.81wt.%Sb-67.65wt.%Te, 약 17.31wt.%Bi-23.02wt.%Sb-59.67wt.%Te 및 약 18.75wt.%Bi-24.68wt.%Sb-56.57wt.%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 12.64wt.%Bi-29.47wt.%Sb-57.89wt.%Te에 가장 근접한 조성을 나타내었다.

이는 플라즈마 아크에 인가되는 직류전류의 세기가 커질수록 용탕에 가해지는 에너지는 증가하게 된다. 따라서 원소의 증기압 차이에 의한 조성의 차이가 전류의 세기가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다.

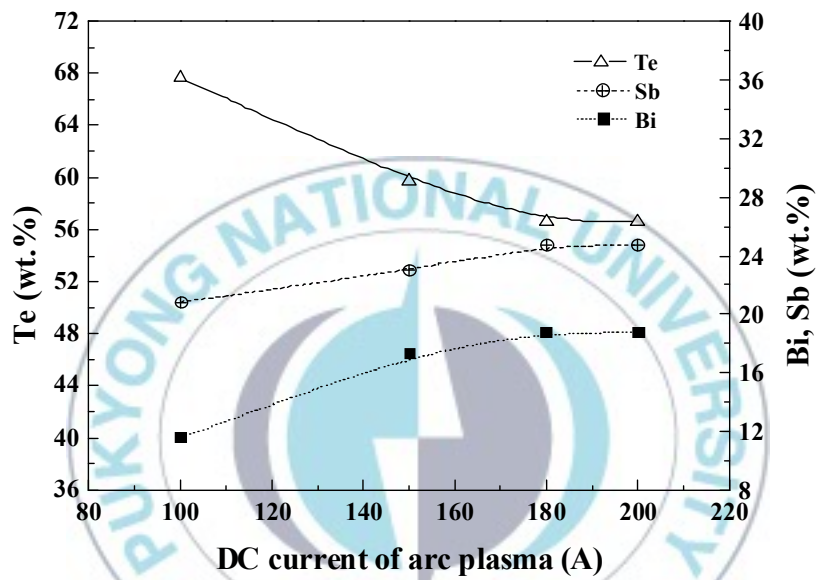


그림 4.3 Effect of the DC current of arc plasma on the chemical composition of the synthesized Bi-Sb-Te powder.

4.1.3 아크 전류에 따른 상의 변화

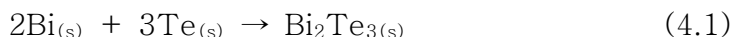
그림 4.4에 플라즈마 아크 방전의 직류전류의 세기가 각각 100 A, 150 A, 180 A일 때 제조된 Bi-Sb-Te 합금분말의 XRD 분석결과를 나타내었다. 원료조성이 균일 합금을 형성한 경우에는 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 의 단일 상(phase)을 가지는 것으로 알려져 있다[5]. 직류전류의 세기에 무관하게 X-선 회절피크에서는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 및 Sb_2O_3 의 회절피크가 관찰되어, 제조된 분말들은 모두 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 및 Sb_2O_3 상(phase)들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 직류전류의 세기가 클수록 상대적으로 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 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[9,30-32]. 이러한 증발-응축 공정에 의한 분말입자의 형성은 일반적으로 증기화된 원자들이 상호 충돌하여 고체입자의 핵을 형성하고 형성된 핵이 성장, 응집하여 분말입자가 형성되는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 증기화된 원자의 농도가 높을수록 분말입자의 형성이 용이하며 형성된 입자의 크기가 큰 경향을 나타낸다.

그림 4.1에서 입자크기가 큰 입자에서는 주로 Te과 Sb 성분이 검출되어, 입자크기가 큰 분말입자의 결정구조는 그림 4.4에서 분석된 Te, Sb_2Te_3 구조를 가지고 있을 것으로 추측된다. 그리고 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 4.4에서 분석된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 Bi_2Te_3 의 구조를 가질 것으로 생각된다. 또한 플라즈마 아크의 직류전류의 세기가 증가할수록 제조된 Bi-Sb-Te 합금분말의 조성이 초기원료의 조성에 근접하고, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 결정구조를 가지는 입자크기가 작은 입자들의 양이 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 플라즈마 아크의 직류전류의 세기가 증가할수록 용탕에 투입되는 에너지가 증가한다[28]. 이러한 투입 에너지의 증가는 용탕을 구성하는 원소들의 증기압 차이에 기인하는 각 원소들의 증기화 정도의 차이를 감소시킬 것으로 생각된다. 그러므로 직류전류의 세기가 증가하면, Bi, Sb, Te 각각의 원소들이 증기압 차이에 무관하게 동시에 같은 정도로 증기화될 것으로 추측된다. 이러한 동시 증발, 응축작용의 활성화로 제조된 분말의 조성이 초기원료의 조성에 근접하고, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 결정구조를 가지는 분말입자의 양이 상대적으로 증가한 것으로 판단된다.

한편 Sb의 증기압이 Bi의 증기압보다 상대적으로 높음에도 불구하고 그림 4.4의 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 4.5에 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, 증기상들의 상호반응에 의한 고상 형성 반응을 고려하여야 한다. 그러나 Bi와 Te 원자들의 증기상에 대한 열역학적 자료의 부족으로 [33], 본 연구에서는 간접적으로 고상반응에 의한 표준 형성 자유에너지를 고려하였다. Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 의 형성반응은 각각 식 4.1과 식 4.2로 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.

제조된 분말의 표면 분석을 위해서 XPS분석을 하였으며, 그 결과를 그림 4.6에 나타내었다. 결합에너지의 분석은 Bi 4f7, Sb 3d5, Te 3d5, Te 4d, Te 4d5를 대상으로 하였으며, 측정된 피크의 분리 및 분석은 Gaussian 함수에 기초하였다. Bi 4f7에서 Bi_2Te_3 , Bi_2O_3 및 BiSbO_4 의 결합에너지는 157.6eV, 159.3eV 그리고 160.2이다. Sb 3d5에서 Sb, Sb_2O_3 및 Sb_2O_5 는 528.7eV, 530.6eV 그리고 531.3eV이며, Te 3d5에서 Te, TeO_2 그리고 TeO_5 는 572.7eV, 576.4eV 그리고 576.3eV이다. Te 4d와 Te 4d5에서 Sb_2Te_3 를 찾을 수 있었으며, 결합에너지는 40.2eV 와 41.5eV 이다. PAD법으로 제조된 금속 나노 분말은 중심부의 코어와 외피를 산화물 층이 둘러싸고 있는 코어-셸 구조를 가진다. [32] 그림 4.4에서 분석되어진 산화물들은 합금화 원소로 되어진 코어를 둘러싸고 있는 산화물 층일 것으로 생각된다. 그리고 Bi 4f7, Te 4d와 Te 4d5에서 측정된 피크를 분석 하여 보면, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 와 각 원소들의 표면에서 산화물의 존재를 확인 할 수 있다. 그러나 NIST XPS 데이터베이스의 자료에서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상의 데이터가 없어 합금화 되어진 3상은 확인 할 수 없었다.

한편, 그림 4.6에서와 같이 XPS 분석에서 Bi, Te의 산화물이 존재가 관찰 되었으나, 그림 4.4의 XRD분석에서 관찰되지 않은 이유는 각 원소 산화물의 표준 형성 자유에너지 중에 Sb_2O_3 의 자유에너지가 가장 낮으므로 XRD분석에서 검출 된 것으로 생각된다. 각 원소의 산화물의 표준 형성 자유에너지는 그림 4.7에 나타내었다.[34]

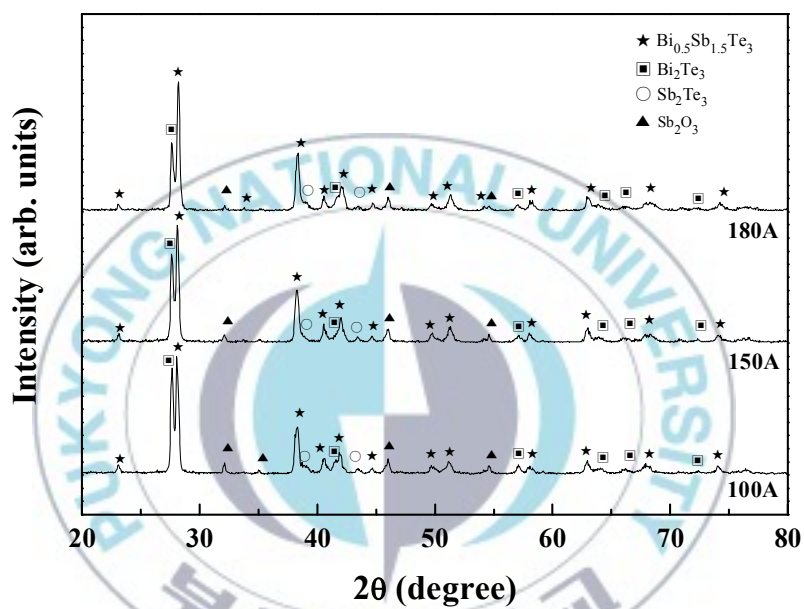


그림 4.4 X-ray diffraction patterns of the synthesized Bi-Sb-Te powders under various DC currents of arc plasma.

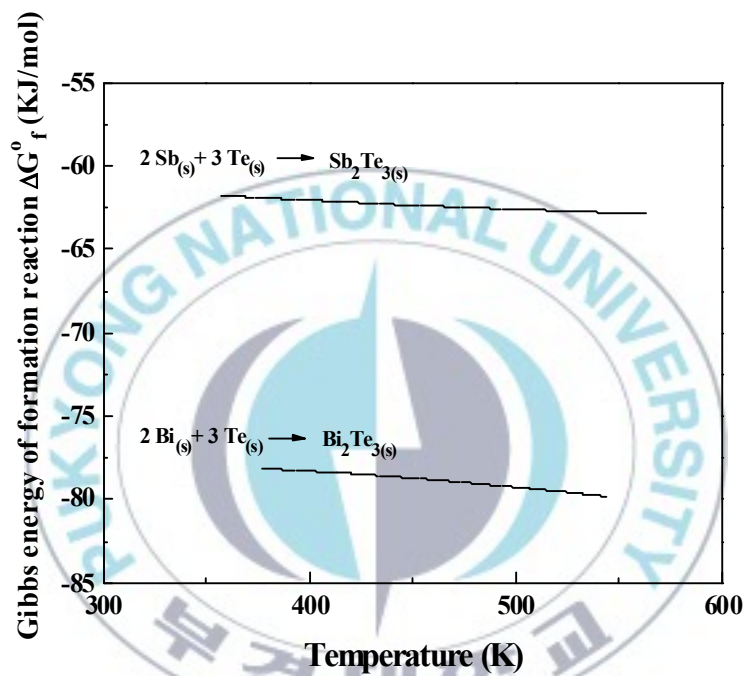


그림 4.5 Changes in the standard Gibbs energy of formation reaction of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 phases versus temperature.

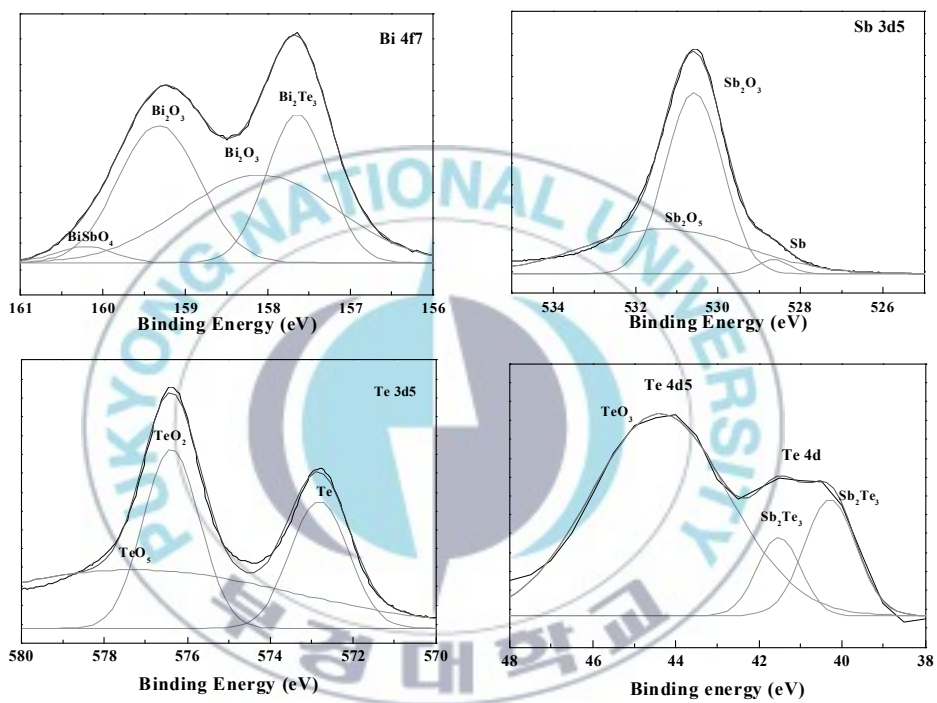


그림 4.6 XPS patterns of Bi, Sb, Te.

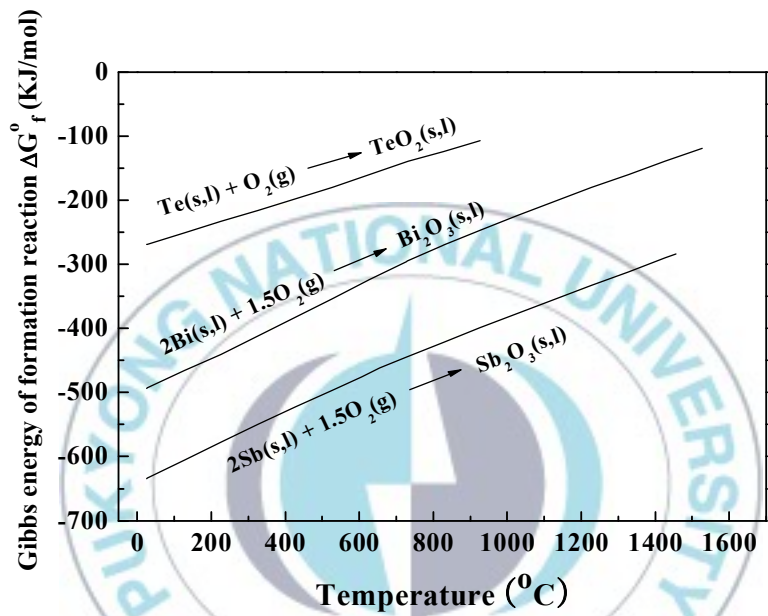


그림 4.7 Changes in the standard Gibbs energy of formation reaction of Bi_2O_3 , Sb_2O_3 and TeO_2 phases versus temperature.[34]

4.2 SPS법에 의한 Bi-Sb-Te 소결체 제조

4.2.1 소결시간에 따른 미세조직 변화

그림 4.8은 PAD법으로 제조된 Bi-Sb-Te 분말을 SPS법으로 소결하여 제조된 소결체의 소결시간에 따른 밀도변화를 나타내었다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 고용체 이론 밀도는 6.792g/cm^3 으로 알려져 있으나, 본 실험에서 제조한 분말은 완벽한 단상의 고용체 분말이 아닌, 다상의 분말이 혼재되어 있어 상대밀도가 아닌 소결밀도로 표시하였다. 5분 소결한 소결체의 밀도는 6.40g/cm^3 , 60분 소결한 소결체의 밀도는 6.66g/cm^3 이다. 전체적으로 소결시간이 길어지면 밀도가 증가하는 경향을 보였다.

그림 4.9는 5분, 25분 및 60분 소결한 소결체에서 가압방향과 평행한 면의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 소결시간의 증가에 따라 입자 크기의 변화는 뚜렷하게 나타나지 않았으며, 입자 크기는 약 $1\sim 3\mu\text{m}$ 의 크기를 가진다. 그리고 흰 파선으로 표시한 부분은 내부 기공으로 판단된다. 일반적으로 Bi_2Te_3 화합물은 기저면과 평행한 방향으로 약한 반데르발스 결합에 의한 취약한 벽개면에 의한 취성파괴 거동을 한다.[16] 그림 4.9에서 보면 취성파괴에 의한 벽개면을 관찰 할 수 있으며, 흰 원으로 표시한 내부의 기공을 볼 수 있다. 그리고 단결정으로 만들어진 Bi_2Te_3 계 열전재료에서는 c축 방향에 수직인 약한 반데르발스결합에 의한 결정방위의 이방성 가지나, 미세한 분말을 원료로 제조한 소결체에서 무질서하게 배양된 벽개면이 관찰되고, 이는 결정방위의 이방성을 나타내지 않는 것으로 판단되어진다.

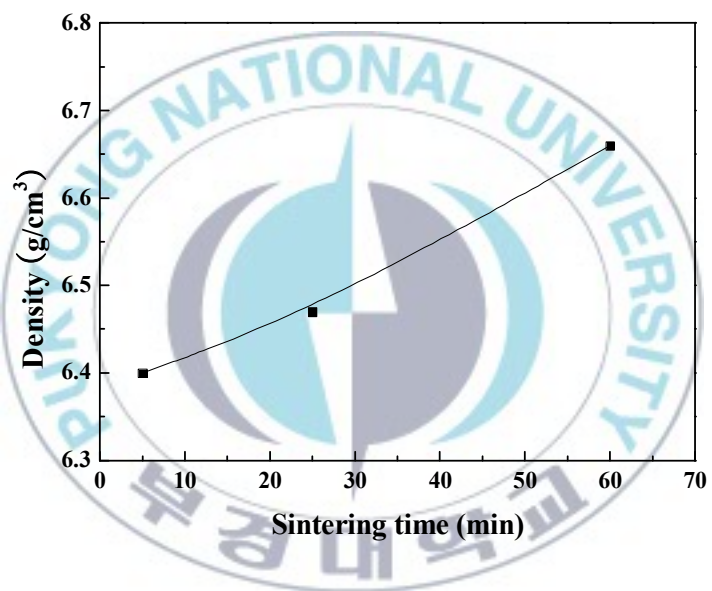


그림 4.8 Density of the sintered bodies as a function of sintering time.

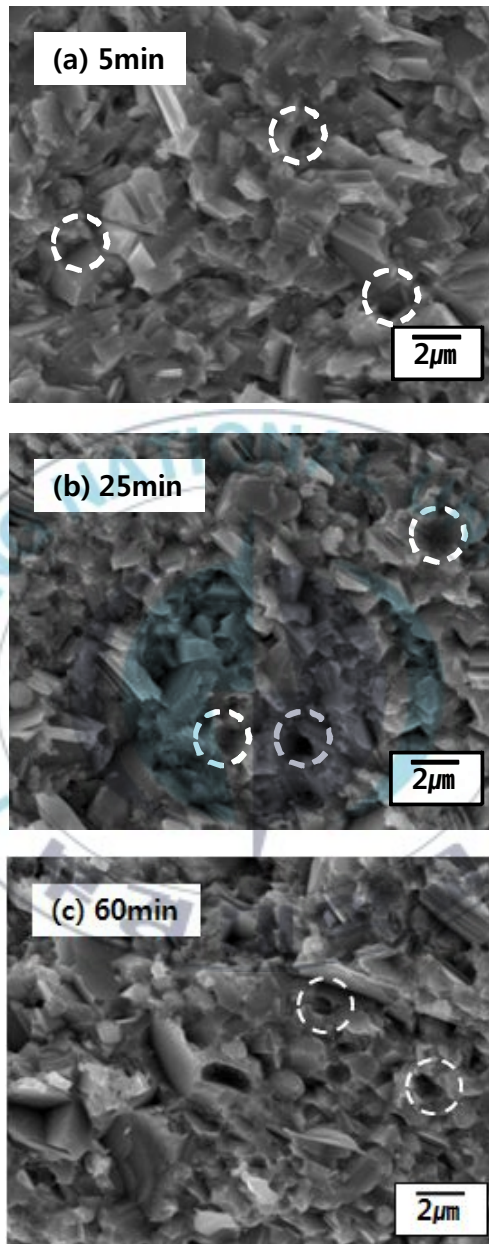


그림 4.9 SEM micrographs of sintered bodies fracture surface with different sintering time (a)5min, (b)25min, (c)60min

4.2.2 소결시간에 따른 상변화

PAD로 제조된 열전분말은 전술한 바와 같이 단일 고용체인 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상만이 존재하는 것이 아니라 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 가 같이 혼재되어 있었다. Bi_2Te_3 는 n-type의 열전특성을 가지고, Sb_2Te_3 는 p-type의 열전특성을 가지기는 하나, 상대적으로 우수한 p-type 열전특성을 가지는 재료는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상이다. 따라서 소결시간이 길어지면, 전을 고용상을 가지는 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 의 합금화를 유도할 수 있을 것이다.

그림 4.10은 소결시간에 따른 PAD 제조분말, 25min 및 60min 소결한 소결체의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 모든 데이터에서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 및 Sb_2O_3 상이 관찰되었다. 소결 시간이 길어질 수록 각 상들의 변화를 관찰할 수 있었다.

그림 4.11은 상들의 변화를 자세히 관찰하기 위해 XRD 데이터에서 독립적으로 존재하는 각 상의 회절각 위치를 부분 확대하여서 나타내었다. 소결시간이 길어지면 2원상인 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 의 회절강도는 점점 줄어들며, 3원상 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 회절강도는 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 4.12는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 (0 0 18)면에 대한 Bi_2Te_3 (2 0 5)면, Sb_2Te_3 (1 0 10)면의 상대강도를 소결시간에 따른 상대강도 비로 나타내었다. 5분 소결한 소결체의 2원 합금 상들의 상대강도가 급격하게 줄어들며, 이후 60분 소결한 소결체까지는 서서히 줄어들고 있다. 이런 상변화를 정량적으로 평가하기 위해서 소결시편을 SEM의 BSE모드로 관찰하여, 상에 따른 음영의 차이를 그림 4.13에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 밝은 영역, 회색 영역 및 검은 기공영역으로 나누어진 것을 알 수 있었다. 각 영역의 조성을 알기 위해 EDS 분석한 결과를

표 4.2에 나타내었다. 그림 4.13의 밝은 영역은 3원상 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 화합물이고 회색부분은 Bi의 함량이 매우 적은 Te-rich 영역의 상이었다. 그림 4.14는 소결시간에 따른 상변화를 관찰하기 위해서 SEM BSE모드에서 촬영한 사진을 LEICA Qwin 이미지 분석프로그램을 이용하였다. 이미지 분석프로그램은 명암의 차이에 의해 각 영역을 분리하여 기공과 Te-rich상 그리고 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상의 면적 비를 계산하였다. 소결시간이 5분에서 60분으로 길어짐에 따라 기공과, Te-rich 영역의 면적비가 감소하며, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상의 면적은 증가하였다. 그림 4.15는 이미지 분석프로그램으로 계산되어진 면적의 비를 소결시간에 따라 나타내었다. 소결시간이 길어짐에 따라 기공과 Te-rich 영역은 면적이 감소하였으며, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상의 면적은 증가하였다. 이는 소결시간의 증가에 따라 앞선 XRD의 결과와 같이 합금화가 이루어지며, 밀도의 변화에서 처럼 치밀화가 진행되는 것을 알 수 있으며, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상으로 합금화가 일어난다.

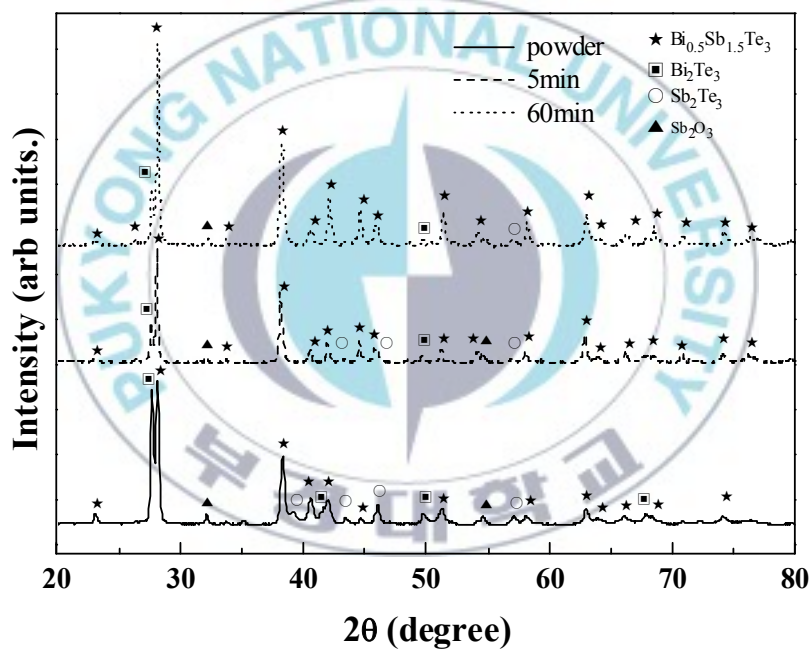


그림 4.10 X-ray diffraction patterns at different sintering time

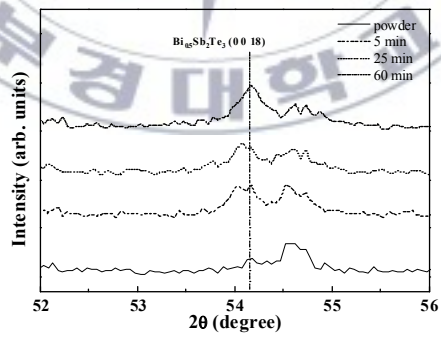
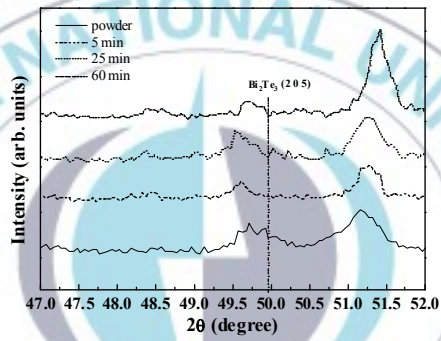
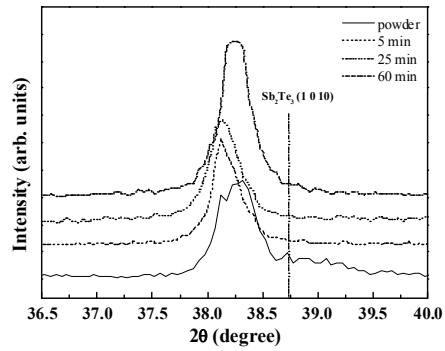


그림 4.11 Each part by X-ray diffraction patterns of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ phases.

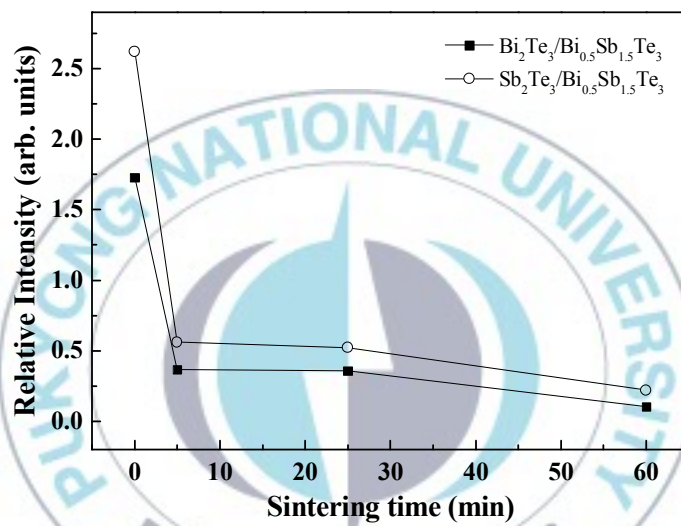


그림 4.12 Relative intensity of each phases by sintering time.

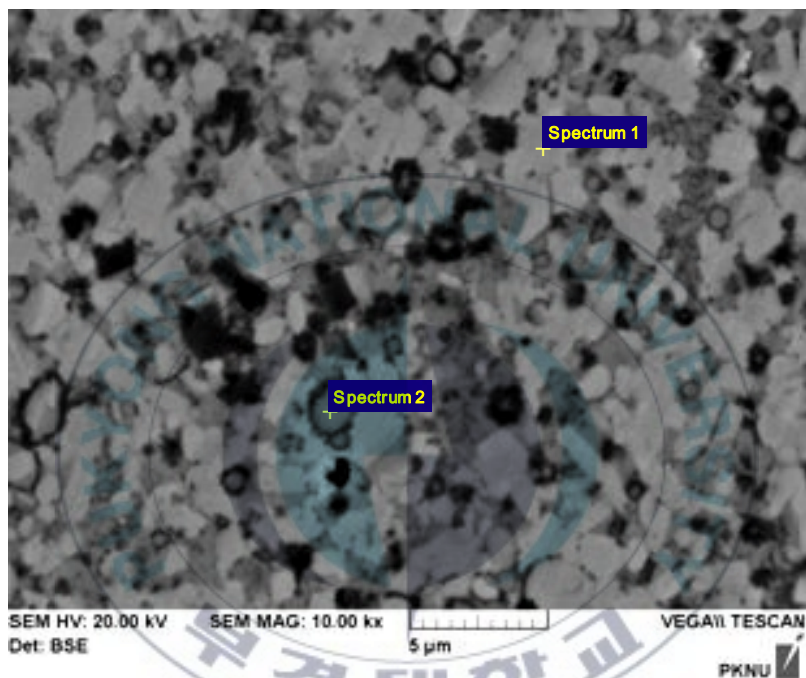


그림 4.13 SEM image of sintered bodies by BSE mode

표 4.2 EDS analysis of different brightness of SEM image by BSE mode.

Spectrum 1			Spectrum 2		
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
Sb L	24.62	27.34	Sb L	33.83	35.73
Te L	57.94	61.38	Te L	60.00	60.47
Bi M	17.44	11.28	Bi M	6.17	3.80
Totals	100.00		Totals	100.00	

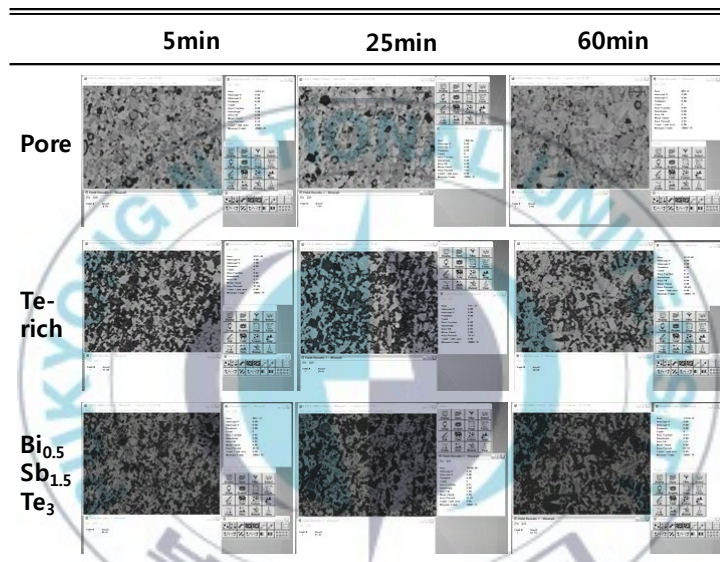


그림 4.14 Image processing of sintered bodies at different area.

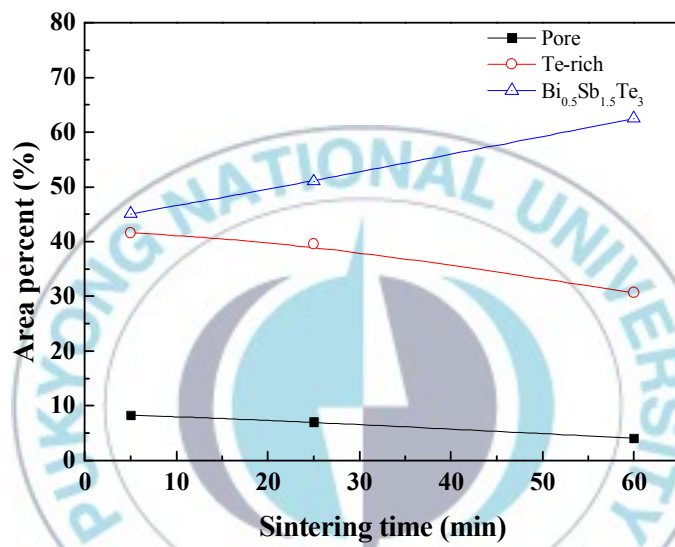


그림 4.15 Change of area ratio with different sintering time.

4.3 SPS법에 의한 Bi-Sb-Te 소결체의 열전특성

4.3.1 소결시간에 따른 전기적특성 변화

그림 4.16은 5~60분까지 SPS법으로 소결하여 상온에서 Seebeck 계수를 측정한 결과를 나타내었다. Seebeck 계수는 소결시간이 5분 일 때, 최대 $223 \mu\text{V/K}$ 이고 소결시간이 길어짐에 따라 감소하다가 60분에서 최저 $202 \mu\text{V/K}$ 를 나타낸다. Seebeck 계수는 전기비저항과 캐리어농도와 상관관계를 가진다. Boltzmann 분포에 의하면 p형 열전반도체의 Seebeck 계수는 식(4.3)과 같이 나타낸다.

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[s + \frac{5}{2} + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{ph^3} \right] \quad (4.3)$$

식(4.3)에서 T는 온도, k_B 는 Boltzmann 상수, e는 전자의 전하량, s는 산란인자, m^* 는 유효질량, p는 캐리어(정공)농도, h는 Plank 상수이다. 캐리어농도가 감소할수록 Seebeck 계수는 식(4.3)과 같이 증가한다.[3] 그림 4.18은 상온에서 측정한 전기비저항을 나타내고 있다. 전기비저항은 5분 소결한 시편이 가장 높은 $4.09 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 이고, 소결 시간에 따라 계속 감소한다. 60분 소결한 시편은 최소 $1.27 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 을 가진다. 전기비저항은 식(4.4)로 나타낼 수 있다.

$$\rho = \frac{1}{n_c e \mu_c} \quad (4.4)$$

n_c 는 캐리어농도이며, e는 전하량, μ_c 는 캐리어이동도이다. 식(4.4)에서 전기비저항은 캐리어 농도와 캐리어 이동도에 반비례 관계를 가진다. 그림 4.18은 상온에서 측정한 캐리어농도, 이동도를 나타내었다. 캐리어농도와 이동도는 소결시간이 길어짐에 따라 증가하며, 60분 소결한 시편

에서 캐리어 농도는 최대 $1.66 \times 10^{25}/\text{m}^3$, 이동도는 $2.12 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{Vs}$ 이다. 캐리어이동도는 앞선 결과에서 기공의 면적이 감소하여 시편이 치밀화 되어 증가하였다. 따라서 전기비저항은 소결시간이 길어질 수록 감소하며, Seebeck 계수는 캐리어 농도에 반비례하므로 60분에서 최저의 값을 가지는 것을 알 수 있다.



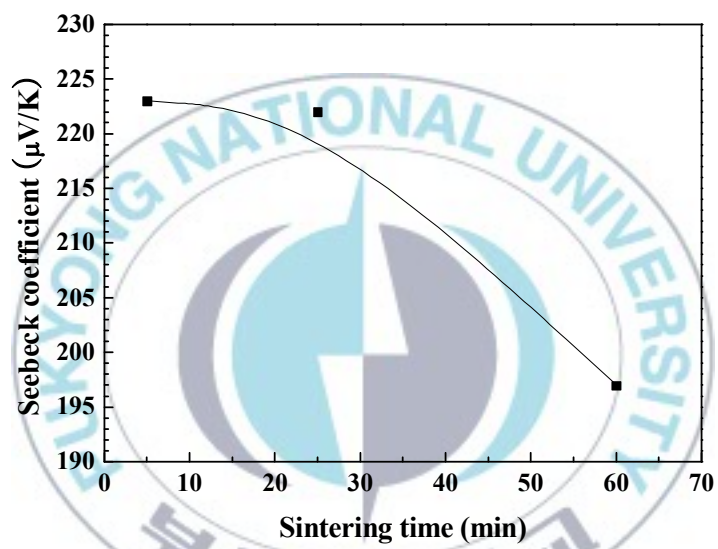


그림 4.16 Change in the Seebeck coefficient of sintered bodies versus sintering time at the room temperature.

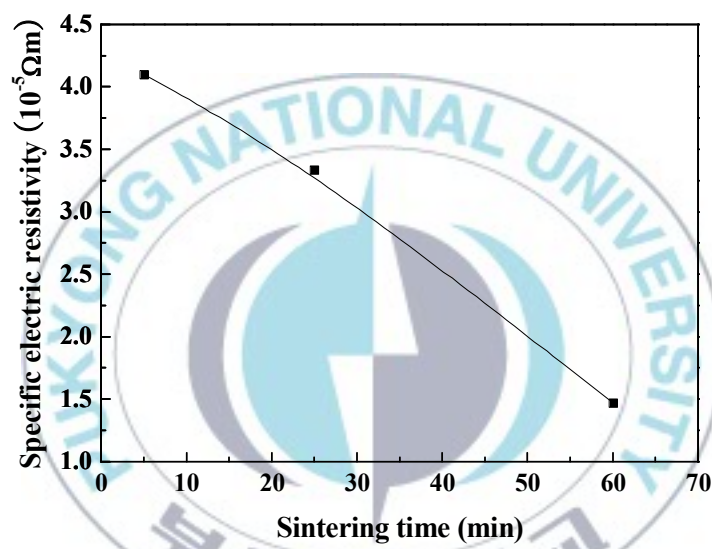


그림 4.17 Change in the specific electric resistivity of sintered bodies versus sintering time at the room temperature.

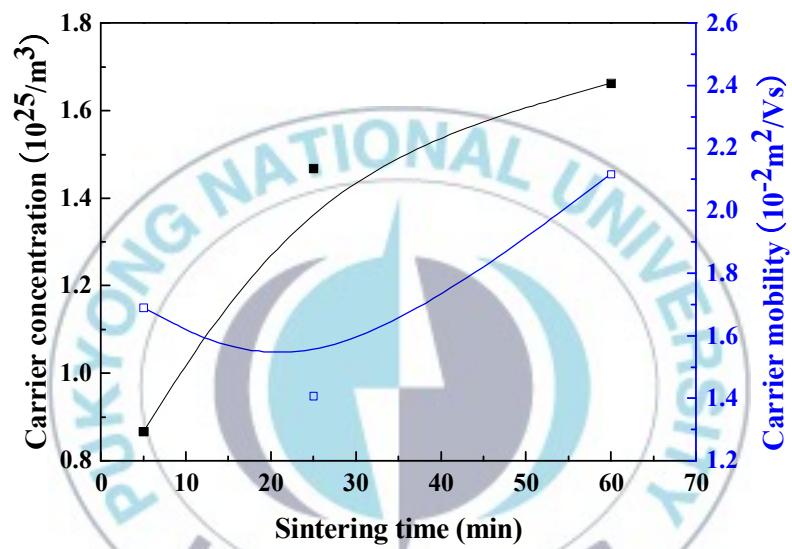


그림 4.18 Change in the carrier concentration and mobility of sintered bodies

4.3.2 소결시간에 따른 열적특성 변화

그림 4.19은 소결 시간에 따른 상온에서의 열전도도를 나타내었다. 열전도도는 $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ 로 표현되어지며 전자에 의한 열전도 성분 (κ_{el})과 포논에 의한 열전도 성분(κ_{ph})의 합으로 이루어진다. 그리고 Wiedmann-Franz 법칙에 의하면 전자에 의한 열전도성분은 $\kappa_{el} = L \cdot \sigma \cdot T$ 로 표시되며, L 은 로렌츠 상수, σ 는 전기전도도, T 는 온도이다. Bi_2Te_3 계 p타입 열전 반도체의 경우, 로렌츠 상수는 1.5×10^{-8} 이므로 [16], 앞서 측정한 전기비저항의 값을 이용하여 전자에 의한 열전도 성분을 계산 하였다. 5분 소결한 시편이 가장 낮은 $1.14 \times \text{W/mK}$ 이며, 60 분 소결한 시편은 가장 높은 $1.23 \times \text{W/mK}$ 의 값을 나타내었다. 열전도도는 소결시간에 따라 소폭 증가하는 경향이 있었으며, 소결시간이 길어지면 전기비저항이 감소하여 전자에 의한 열전도성분(κ_{el})이 증가하게 되고, 반대로 전체 열전도도에서 포논에 의한 열전도성(κ_{ph})분의 비율은 줄어든다.

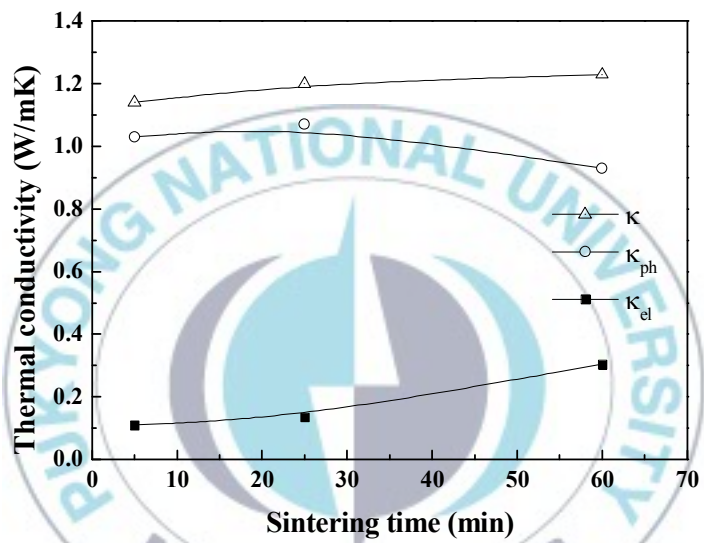


그림 4.19 Change in the thermal conductivity of sintered bodies

4.3.3 소결시간에 따른 성능지수 변화

열전재료의 성능지수(Figure of merit)는 온도 차원이 존재하는 Z (10^{-3}K^{-1})와 무차원지수 ZT 로 나타낼 수 있다. 그림 4.20와 그림 4.21은 상온에서 소결시간에 따른 Z , ZT 의 계산 결과이다. 60분 소결한 시편이 상온에서 가장 높은 Z 값인 $2.15 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 를 나타내었다. 이는 앞선 열전특성의 각 성분 측정결과에서 알 수 있듯, 열전도도(κ)는 큰 차이가 없었고, Seebeck 계수(α)는 낮았지만, 전기비저항(ρ)이 큰 폭으로 감소하여 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. ZT 의 경우, Z 값과 유사한 경향을 보였고, 60분 소결한 시편이 최대 0.65를 나타내었다.

동일한 방전플라즈마 소결법을 이용한 열전재료에서 기계적 밀링법(Mechanical milling)으로 제조된 12.64wt.%Bi-29.47wt.%Sb-57.89wt.%Te 소결체 [7]의 성능지수 Z 는 $1.67 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 이며, ZT 는 0.5이다. 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 합금화 분말은 기계적 밀링법으로 제조된 분말에 비하여 약 1.3배 높은 상온 성능지수를 나타내었다.

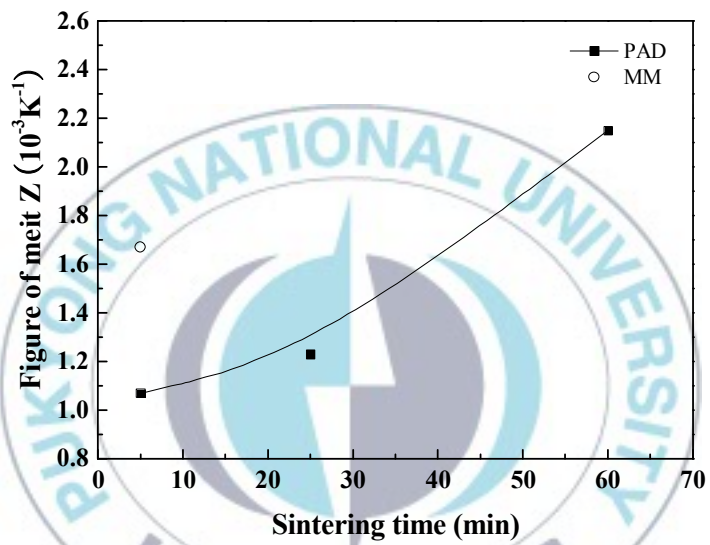


그림 4.24 Change in the figure of merit Z of sintered bodies versus sintering time at the room temperature.

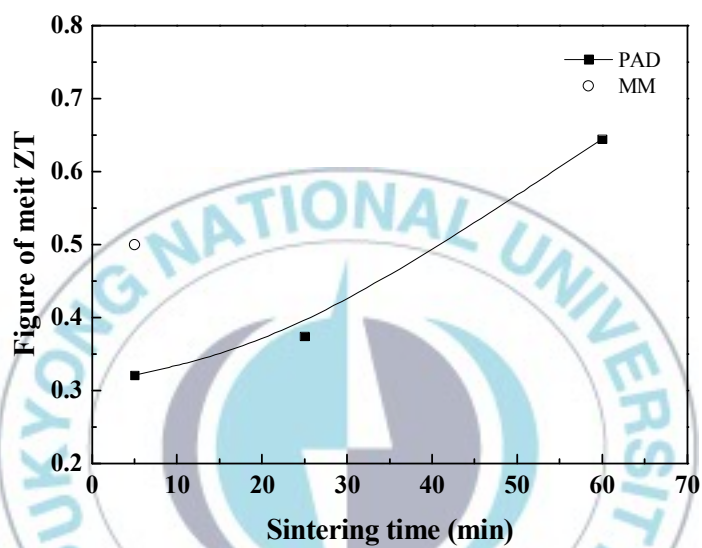


그림 4.25 Change in the figure of merit ZT of sintered bodies versus sintering time at the room temperature.

5. 결론

본 연구에서는 플라즈마 아크 방전법(PAD)에 의해 Bi-Sb-Te 열전 분말을 합성하고, 합성된 분말을 이용하여 방전플라즈마 소결(SPS)하여, 제조된 열전재료의 열전특성을 검토하였다.

1) 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te 합금분말은 초기 원료의 조성인 12.64wt.%Bi-29.47wt.%Sb-57.89wt.%Te과는 다른 조성을 나타내었으며, 인가 전류의 세기가 증가 할수록 초기원료의 조성에 근접하였다.

2) 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Bi-Sb-Te 합금분말은 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 및 Sb_2O_3 상들로 구성되어 있었으며, 평균입자크기가 약 100nm인 입자와 500nm인 입자가 균일 혼합되어 있었다.

3) 방전 플라즈마 소결법으로 제조된 소결체는 소결시간이 길어짐에 따라 밀도가 증가하였으며, 평균입자의 크기는 소결시간에 뚜렷한 영향을 보이지 않고 약 $1\sim 3\mu\text{m}$ 의 크기를 가진다.

4) 방전 플라즈마 소결법으로 제조된 소결체는 합금분말과 같이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 및 Sb_2O_3 상으로 이루어져 있으나, 소결시간이 길어짐에 따라 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상의 양이 증가 하였으며, 상대적으로 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 상의 양은 감소하였다.

5) 동일한 방전플라즈마 소결법을 이용한 열전재료에서 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 합금화 분말은 기계적 밀링법으로 제조된 분말에 비하여 약 1.3배 높은 상온 성능지수를 나타내었다.



6. 참고문헌

- 1) Nolas, G. S., Sharp, J., Goldsmid, H. J. : *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*, Springer, Berlin; New York(2001), 1-13.
- 2) Safa Kasap : *Thermoelectric effects in metals*, e-booklet(2001).
- 3) D.M. Rowe : *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC press, Boca Raton New York London Tokyo(1995) 7-73. 387
- 4) H. J. Goldsmid, G. S. Nolas : 20th International conference on thermoelectrics (2001), 1
- 5) D.M. Rowe : *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC press, Boca Raton New York London Tokyo(1995) 211-237.
- 6) Scherrer H., Martin-Lopez R., Lenoir B., Dauscher A. and Scherrer St. : 20th International conference on thermoelectrics (2001), 13.
- 7) 유지훈, 배승철, 하국현, 김병기, 이길근 : Journal of korean power metallurgy institute, 12(2005), 387-392.
- 8) M. S. Dresselhaus et al. : Adv. Mater, 19(2007), 1043-1053
- 9) G. G. Lee, W. Y. Kim : Metals and materials, 11(2005), 177-181.
- 10) T. C. Harman, P. J. Taylor et al. : J. Electronic materials. 29(2000), L1
- 11) Zhi. Zhang, Xie. Sun, M. S. Dresselhaus, Jack. Y, Ying : Applied Phys. Letter, 73(1998), 1589-1591
- 12) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. Laforge, Science, 297(2002), 2229.
- 13) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn : Nature, 413(2001), 597.
- 14) S. Yuan, H. Krenn, G. Springholz, Y. Ueta, G. Bauer : Phys. Rev B, 55(1997), 55.

- 15) T. Koga, X. Sun, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus : *Applied Physics Letters*, 75(1999), 2438.
- 16) D.M. Rowe : *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC press, Boca Raton New york London Tokyo(1995) 239.
- 17) K. Hasezaki, Y. Morisaki, H. Araki, H. Kitagawa, E. Tanabe : *Materials transactions*, 47(2006), 383.
- 18) D. B. Hyun, T. S. Oh, J. S. Hwang, J. D. Shim : *Scripa mater.*, 44(2001), 455.
- 19) D. M. Lee, J. H. Seo, S. R. Kim, C. H. Lee : *J. of the Koeran Inst. of Met. & Mater.* 35(1997), 252.
- 20) T. Tokoai, T. Uesugi, K. Koumoto : *J. of the Ceramic Society of Japan*, 104(1996), 109.
- 21) T. S. Kim, B. S. Sun, J. K. Lee, H. G. Jung : *J. of Alloys and Compounds*, 434-435(2007), 710.
- 22) B. Y. Jung, T. S. Oh, D. B. Hyun, J. D. Shim : *J. of the Korean Physical Society*, 31(1997), 219.
- 23) X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang : *Applied physics letters*, 90(2007), 012102.
- 24) H. L. Ni, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. H. Ji, J. P. Tu : *J. of Alloys and Compounds*, 397(2005), 317.
- 25) J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, Q. Wang : *Scripta mater.*, 52(2005), 347.
- 26) H. Zou, D. M. Rowe, S. G. K. Williams : *Thin solid films*, 408(2002), 270
- 27) 정진욱 : *공정플라즈마 기초와 응용*, 청문각 (2004)
- 28) 김동의, 고인용 : *플라즈마 금속학*, 반도출판사, 서울(1997), 235.
- 29) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry 5th edition*, Pergamon Press, New York (1979) 259.
- 30) F. Brochin, X. Devaux, J. Ghanbajam H. Scherrer : *Nanostructured materials*, 11(1999), 1.

- 31) P. M. Kumar, C. Balasubramanian, N. D. Sali, S. V. Bhoraskar, V. K. Rohatgi,
S. Badrinarayanan : Materials science and engineering, B63(1999), 215
- 32) 이길근, 김경주, 박제신 : J. of korean powder metallurgy institute, 14(2007), 63.
- 33) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry* 5th edition,
Pergamon Press, New York (1979) 17.
- 34) L. B. Pankratz : *Thermodynamic properties of elements and oxides*, United states
department of the interior(1983) 82, 358, 418.



감사의 글

대학원에 진학하여 많은 것을 배우고 느낄 수가 있었습니다. 학부과정과는 다른 수업과 실질적인 실험을 하게 되어서 정말 전공에 대한 관심과 아직 제가 많이 부족하다는 것을 느낄 수 있었습니다.

우선 지도교수 이길근 교수님께 감사의 말의 전하고 싶습니다. 연구자로써의 자세와 여러 가지 일에 대한 접근법과 해결법을 직접적으로 가르쳐주시고 대학원생의 생활에 대해서 많은 충고와 격려를 통해 무사히 석사과정을 마칠 수 있었습니다.

그리고 진심어린 격려와 충고로 학문적, 인간적 가르침을 주신 박홍일 교수님, 김성규 교수님, 조상명 교수님, 이병우 교수님, 방국수 교수님, 서원찬 교수님께 감사드립니다. 사회인이 되어 열심히 살면서 학교의 이름에 흠이 가지 않는 사람이 되는 것이 교수님께 보답하는 길인 것 같습니다.

실험실에 들어 올 수 있게 해준 준석이 형에게 우선 감사하고, 실험에 대한 전반적인 모든 것을 가르쳐준 경주형에게 고마움을 느낍니다. 그리고 제일 힘든 아크 장비를 같이 다루고, 많은 실험을 도와 줄 수 있었던 제훈이 형, 꼭 취업하는데 도와주세요!!

제가 남을 가르치는게 부족하여 선배들에게 배웠던 것을 다 전해주지 못해서, 미안한 태훈이와 성현이 그리고 늦게 들어와서 많이 도와주지 못한 영훈이에게 미안한 맘이 듭니다. 그러나 자신의 공부에는 제발 계속해주길 바랍니다. 졸업하는데 멋진 선배의 모습을

보여주지 못해 못내 아쉬움 맘을 전합니다. 그리고 학교에 오래 같이 있지 못했지만 심적으로 많은 도움을 준 기환이, 계속 열심히 일하면 좋겠다. ^^

그리고 일한다는 핑계로 많은 시간을 같이 보내지 못해도 이해해 준 영아야 고맙다.

마지막으로 대학원 진학에 흔쾌히 승낙해주신 아버지와 계속 열심히 살아가라는 당부를 해주신 어머니, 대학원 진학 후에 생활하는데 많은 도움을 준 누나들에게 이 논문을 바칩니다.



2009년 12월 28일

이동열 올림