

工學碩士 學位論文

**Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 소결체의 열/전기적특성에
미치는 방전플라즈마 소결공정
변수의 영향**



2012年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

崔 英 勳

工學碩士 學位論文

**Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 소결체의 열/전기적특성에
미치는 방전플라즈마 소결공정
변수의 영향**

指導教授 李 吉 根

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2012年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

崔 英 勳

崔英勳의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2012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	3
2.1. 재료의 열/전기적 특성	3
2.2. 열전재료	5
2.2.1. Bi-Te계 열전재료	5
2.2.2. 열전성능의 최적화	10
2.3. 방전플라즈마 소결법	13
3. 실험방법	16
3.1. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 열전분말의 소결	16
3.2. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 특성평가	18
4. 결과 및 고찰	19
4.1. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 미세조직	19
4.2. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 전기적 특성	25
4.2.1. 소결온도에 따른 전기적 특성변화	25
4.2.2. 소결시간에 따른 전기적 특성변화	32
4.3. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 열적 특성	38
4.3.1. 소결온도에 따른 열전도도 변화	38
4.3.2. 소결시간에 따른 열전도도 변화	40

5. 결론	47
6. 참고문헌	48



**Effect of spark plasma sintering parameters on the electrical and thermal properties of
 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body**

Young Hoon Choi

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

Abstract

This study investigated the effect of spark plasma sintering parameters on the electrical and thermal properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body. The $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ powders were prepared by the combination of the melting and mechanical milling processes. The mechanical treated powders were sintered by using spark plasma sintering process under various sintering conditions. The change in the microstructure and phase with sintering conditions were analyzed using FE-SEM and XRD. The thermoelectric property of the sintered body was evaluated by measuring the Seebeck coefficient, electric resistivity and thermal conductivity.

Grain size of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body was increased as sintering temperature or sintering time was increased and sintering temperature affected more than sintering time in grain growth. The sintered body by using spark plasma sintering process was shown an orientation on thermal and electrical properties. We assume that these orientation of thermal and electrical properties is because of the anisotropy of crystal structure of Bi-Te system. The orientation of these sintered bodies was increased as the sintering temperature and time was increased. Seebeck coefficient and electrical resistivity was decreased on the perpendicular direction to pressure and thermal conductivity of the parallel direction to pressure was decreased.

1. 서론

산업이 고도화 되면서 에너지 사용은 늘어나고 있다. 현재 사용되는 에너지원은 대부분 화석연료에 의존하고 있으며, 매장량에는 한계가 있다. 화석연료의 사용으로 발생하는 이산화탄소는 지구온난화 등의 환경문제의 주원인으로 전력생산, 수송, 가정 및 산업용 에너지 등에서의 배출이 전체 배출의 거의 90%를 차지한다[1]. 이를 감축하기 위해서는 에너지의 효율적 사용과 더불어 태양, 풍력, 바이오 에너지 등 화석에너지를 대체하는 신·재생 에너지의 개발이 중요하다.

열전재료는 Seebeck 효과와 Peltier 효과에 의해 열에너지와 전기에너지를 상호 변환하는 재료로서, 배·폐열 에너지의 친환경 활용에 주목받고 있다[2-5]. 열전재료의 에너지 변환특성은 성능지수(Figure of merit, $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$ (α : Seebeck 계수, T : 절대온도, ρ : 전기저항, κ : 열전도도))로 나타낸다. 성능지수를 좌우하는 Seebeck계수, 전기저항, 열전도도는 재료내부의 전하(carrier)와 포논(phonon)의 거동에 의존하는 물성으로, 상호 밀접한 연관성이 있어 각각을 독립적으로 제어하는 것은 어려운 것으로 알려져 있다[6].

현재 Bi-Te계, Pb-Te계, 실리사이드계, skutterudite계, 산화물계 등의 다양한 열전재료의 사용이 검토되고 있다. 특히 Bi-Te계는 열전발전뿐만 아니라 열전냉각에도 활용할 수 있어 가장 대표적인 열전재료로 알려져 있으며, p형으로는 Bi-Sb-Te계, n형으로는 Bi-Te-Se계가 주로 이용되고 있다[4,5,7]. 종래의 Bi-Te계는 주로 응고공정 기술에 기반을 둔 단결정성장방법으로 제조되어 전기적 특성제어를 통한 성능향상에 주안점을 두어왔다[8]. 그러나 최근 나노재료기술의 발달과 함께 Bi-Te계 열전재료의 미세구조를 초미세

화 함으로써 열전재료의 성능지수를 좌우하는 전기적 특성과 열적특성을 독립적으로 제어할 수 있는 가능성이 제시되었다[6,9]. 이러한 가능성을 벌크형태의 Bi-Te계 열전재료에 구현하기 위하여 분말야금 기술에 기초한 열전재료의 연구개발이 활발히 시도되고 있다[10-11].

분말야금기술에 의해 초미세구조의 벌크를 제조하기 위해서는 초미립의 분말 제조기술과 초미립 분말의 소결기술이 확립되어야 한다. 초미립 Bi-Te계 열전분말을 제조하기 위하여, 기계적 밀링법[12-13], 용해분쇄법[14], 급속응고공정(RSP)법[15] 등이 시도되고 있다. 제조된 초미립 분말을 이용하여 초미세구조의 벌크를 제조하기 위해서는 소결 중 입자성장의 억제가 가능한 소결기술이 필요하며, 이러한 소결기술로서 방전플라즈마 소결공정기술이 제안되고 있다. 방전플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)공정은 분말입자 간의 방전, 자기발열작용 및 가압력에 의해 치밀화를 달성하는 소결공정으로, 통상적인 소결방법에 비해 낮은 온도에서 짧은 소결시간으로 고밀도화를 이룰 수 있는 장점이 있다[16]. 기계적 밀링법으로 제조된 초미립 Bi-Te계 분말을 방전플라즈마 소결함으로써 성능지수를 향상시키기 위한 연구들이 보고되고 있다[17-18].

열전재료의 성능지수를 좌우하는 열/전기적 특성은 방전플라즈마 소결시 소결공정변수(온도, 시간, 압력 등)에 의존할 것으로 생각된다. 그러나 종래의 보고들은 주로 방전플라즈마소결을 단순히 치밀 공정기술로 이용하고 있으며, 방전플라즈마 소결공정변수에 따른 열/전기적 특성의 변화에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 초미립 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 열전분말을 사용하여 방전플라즈마 소결의 소결공정변수인 소결온도와 소결시간에 따른 소결체의 열/전기적 특성의 변화를 검토하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 재료의 열/전기적 특성

재료에 전압을 인가하였을 때, 전류가 잘 흐르는 재료에서부터 거의 흐르지 않는 재료까지 여러 가지가 있다. 전기전도도(electric conductivity)는 재료내부의 전류를 운반할 수 있는 정도를 나타내며, 전기저항의 역수이고, 단위는 $1/\Omega\text{m}$ 를 사용한다. 전기저항은 옴의 법칙에 의해 식 (2.1)로 나타낸다.

$$V = IR \quad (2.1)$$

여기서 V 는 전압, I 는 전류, R 은 전기저항이다. 재료의 비저항을 ρ 라 하면, 전기저항 R 과 비저항 ρ 의 관계식은 식 (2.2)와 같다.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (2.2)$$

여기서 L 은 재료의 길이, A 는 재료의 단면적을 나타낸다. 비저항은 전자의 이동에 대한 재료의 특성을 나타낸다. 전자가 재료 내부를 통과할 때, 주변과의 충돌로 인해 이동하는 속도가 계속 증가하지 못하고 일정하게 유지된다. 이 속도의 평균값은 재료마다 일정하여 재료의 특성이 된다. 이 전자의 평균속도는 전기전도도와 비례하며, 전기전도도의 역수인 비저항도 재

료마다 일정한 값을 갖게 된다. 이 전자의 평균속도는 온도에 따라 달라지며 비저항도 온도에 따라 다르게 나타난다. 일반적으로 금속의 경우 비저항 값이 $10^{-8} \sim 10^{-5} \Omega\text{m}$ 이고, 절연체는 $10^8 \sim 10^{18} \Omega\text{m}$ 의 범위에 걸쳐있다. 그 중간의 비저항은 반도체이다. 전기전도는 전하를 가진 carrier와 그 이동을 생각함으로써 이해할 수 있다. 금속, 반도체, 절연체에서 전기전도에 기여하는 carrier 밀도가 약 10^{28} m^{-3} 이면 금속이고, 전기전도에 기여하는 캐리어가 거의 없으면 절연체이다.

재료의 열전도에는 격자진동과 자유전자가 중요한 역할을 담당하고 있다. 금속에서는 자유전자의 열전도 기여가 크지만 반도체나 절연체에서는 자유전자에 의한 열전도보다 격자진동에 의한 열전도가 지배적이다. 자유전자에 의한 열전도는 재료 내부의 온도가 높아지면 높은 에너지를 갖는 전자가 늘어나게 되고, 낮은 에너지를 갖는 전자는 줄어들게 된다. 에너지가 다른 자유전자의 분포로 인해 재료내부는 온도차이가 생기고, 시간과 함께 재료내부는 온도평형을 이루게 된다. 이 때, 에너지는 고온측에서 저온측으로 흐르게 되는데, 이것이 전자에 의한 열전도이다. 격자진동에 의한 열전도는 phonon의 개념을 이용하면 쉽게 이해된다. phonon은 격자진동을 입자로 간주하여 그 에너지를 양자화 한 것이다. 기체분자운동론에 의하면 phonon에 의한 열전도도 κ_{ph} 는 아래의 식 (2.3)과 같이 주어진다[19].

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} c \Lambda_{ph} v_{ph} \quad (2.3)$$

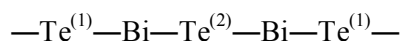
여기서 c 는 단위체적당 격자비열, Λ_{ph} 는 phonon의 평균자유행로, v_{ph} 는 phonon의 속도를 나타낸다. 격자비열 c 는 Debye의 T^3 법칙을 따르기 때문에 phonon에 의한 열전도도는 T^3 에 비례한다[19].

2.2. 열전재료

서로 다른 이종재료가 접합하여 있을 때, 한쪽을 가열하고 다른 한쪽은 냉각상태로 유지하면 접합부 양단의 온도차에 의해 열기전력(thermoelectric power)이 발생되는데, 이를 Seebeck 효과라고 한다[2,20]. 그리고 이종재료의 양 접합부에 전류가 흐르고 있을 때, 열의 방출 또는 흡수현상이 일어나는데, 이를 Peltier효과라고 한다[2,20](그림 2.1). 열전재료는 Seebeck효과를 이용한 열전발전이나 Peliter효과를 이용한 열전냉각에 쓰이는 재료이며, 그림 2.2와 같이 열전재료는 사용되는 온도에 따라 성능지수가 다르다.

2.2.1. Bi-Te계 열전재료

열전재료 중, Bi_2Te_3 계 열전재료는 상온에서 매우 높은 성능지수를 가지는 재료이며, 열전발전뿐만 아니라 열전냉각에도 활용할 수 있어 가장 대표적인 열전재료로 알려져 있다. Bi_2Te_3 계 화합물의 결정구조는 그림 2.3과 같이 공간군 $R3m$ 에 속하는 능면체구조로서, 일반적으로 결정방위는 육방정계로 원자들은 다음과 같은 결정구조 순서로 c 축에 수직하게 적층된 구조를 가지고 있다[21-22].



위의 5층이 적층된 구조를 quintet라고 하며 육방정계는 3개의 quintet로

구성되어 있다. 여기서 위 첨자들은 결정구조 순서를 구분하기 위하여 표시하였다. 각 층간의 거리는 대략 $10\text{\AA}$ 이고, c축의 격자 상수는 $30.18\text{\AA}$ 이다. 각 층은 ABC순서로 적층되어 있으며, $-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-$ 결합면은 이온-공유결합, $-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-$ 결합면은 공유결합을 이루고 있다. $-\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}-$ 의 결합면은 반데르발스 결합을 하고 있어 내부의 결합력 보다 훨씬 약한 결합력을 가진다. 약한 결합력 때문에 c축에 수직인 기저면(basal plane)을 형성하고, 기저면을 따라 벽개면이 존재하므로 기계적 강도가 상당히 약하다.

열전 모듈로 이용하기 위해서는 p형과 n형 형태로 제조해야 하며, Bi_2Te_3 합금에 Sb이나 Se를 도핑시켜 p형과 n형으로 제조된다. 종래의 Bi-Te계 합금은 전기적 특성제어를 통한 성능향상에 주안점을 두어 응고공절 기술에 기반을 둔 단결정성장법으로 제조되어왔다[8]. 그러나 최근 분말재료공정 기술을 접목시켜 Bi-Te계 열전재료의 조직을 초미세화 함으로써 열전재료의 성능지수를 좌우하는 전기적 특성과 열적특성을 독립적으로 제어할 수 있는 가능성이 제시되었다[9].

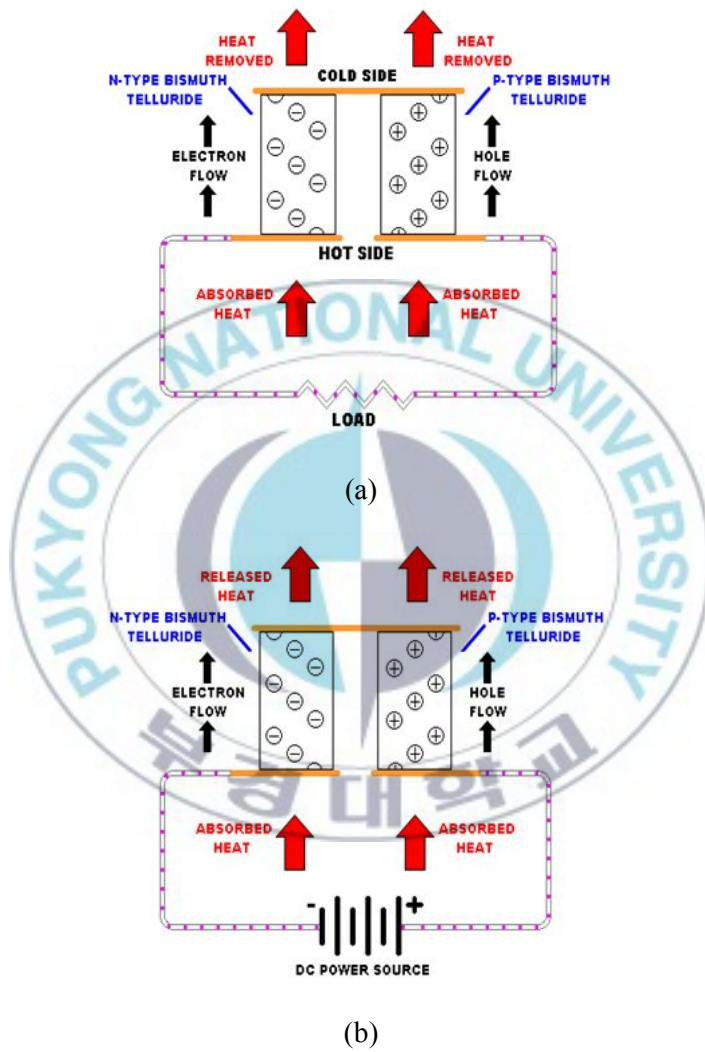


Fig. 2.1. Basic concepts of (a) Seebeck and (b) Peltier effect

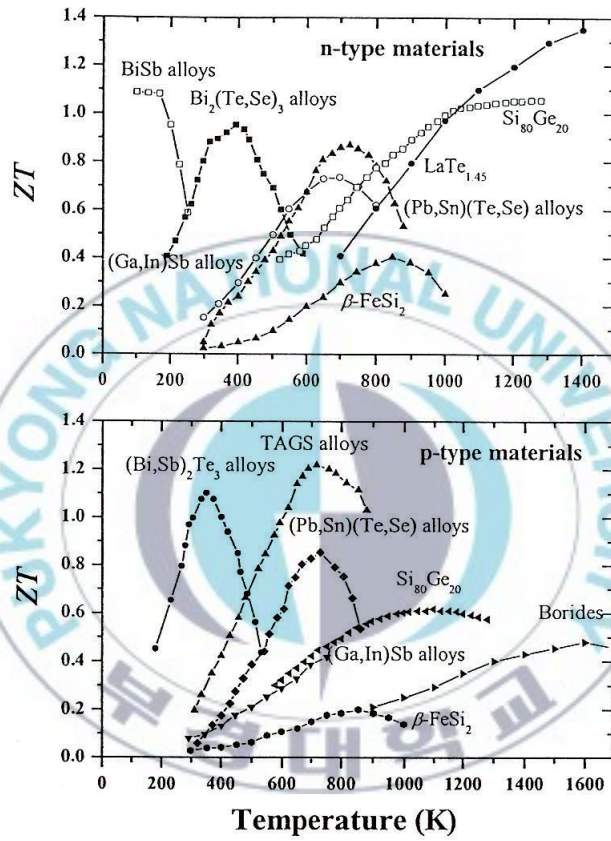


Fig. 2.2. variation of figure of merit with temperature.

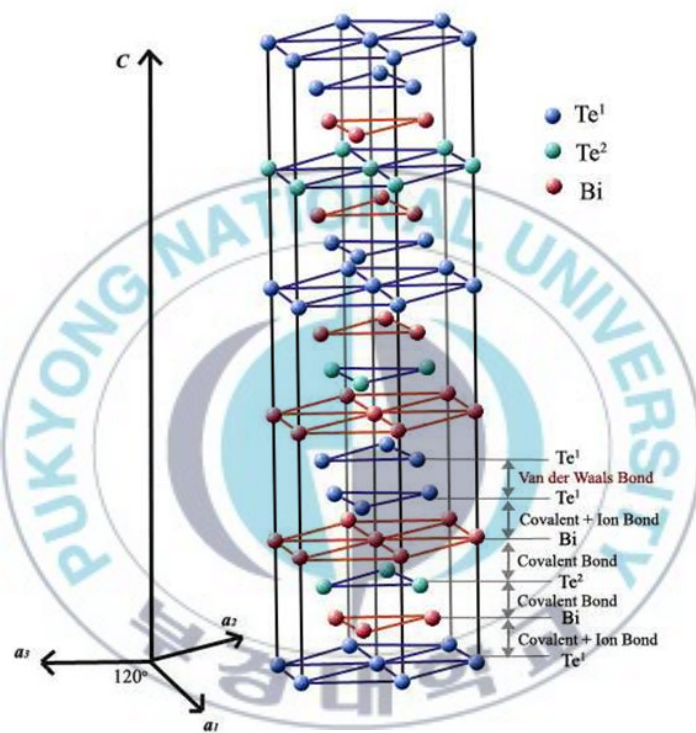


Fig. 2.3. Crystal structure of Bi_2Te_3 .

2.2.2 열전성능의 최적화

열전재료는 성능지수로 평가되며, 성능지수(ZT)는 다음의 식 (2.4)로 나타낼 수 있다[23].

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.4)$$

여기서 α , σ , T , κ 는 각각 Seebeck 계수, 전기전도도, 절대온도, 열전도도를 나타낸다. 식 (2.4)에서 알 수 있는 바와 같이 성능지수 ZT를 크게 하기 위해서는 온도차에 의한 열기전력 α 가 커야하며, 전기를 전하는 능력인 전기전도도 σ 가 커야한다. 또한 양단의 온도차를 유지하기 위하여 열전도도 κ 는 작아야한다. 각각의 조건을 동시에 만족할 때 가장 큰 성능지수 ZT를 얻을 수 있으나 성능지수를 결정하는 α , σ , κ 는 그림 2.4와 같이 캐리어 농도에 의존하는 재료의 물성이므로 상호 연관성이 있어 각각을 독립적으로 제어하는 것은 어렵다[6]. 예를 들어 캐리어농도가 증가할수록 전기전도도는 증가하지만 동시에 Seebeck 계수는 감소하며, 전자가 열을 이동시키는 carrier가 되어 열전도도는 상승하게 된다. 이와 같은 종속적인 관계는 열전성능지수가 뛰어난 고효율의 열전재료의 개발을 저해하는 요인이 되어 왔다.

우수한 열전재료는 열의 기울기에 의한 열전달을 방지하기 위하여 낮은 열전도도 특성을 나타내어야 한다. 대부분의 열전도에 관한 연구는 전기적 성능지수인 $\alpha^2 \sigma$ 에 영향을 주지 않고 열전도도를 감소시킬 수 있는 방안에 대하여 연구가 진행되어 왔다[24-25]. 열전도는 격자진동과 전도전자에

의해 열이 전달되다. 열전도도는 격자진동을 입자화 한 포논(phonon)에 의한 열전도도성분(κ_{ph})과 전도전자에 의한 열전도도성분(κ_{el})으로 나눌 수 있고 Wiedemann-Franz-Lorenz [9] 법칙을 이용하여 식 (2.5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} = LT\sigma + \kappa_{ph} \quad (2.5)$$

여기서 L 은 로렌츠 상수이고, T 는 절대온도이다. 전도전자에 의한 열전도도는 전기전도도 σ 와 비례관계가 있어 독립적인 제어가 불가능 하지만 phonon에 의한 열전도도는 독립적으로 제어가 가능하다. phonon에 의한 열전도도를 감소시키는 산란기구는 다른 포논에 의한 산란, 격자결함, 전자 및 정공, 결정입계에 의한 산란 등이 있다[26]. 이 중 결정입계에 의한 산란은 미세 결정립을 이용하여 phonon 산란을 유도하는 방법으로 열전도도를 감소시키는데 가장 일반적인 방법이다. 비교적 큰 결정입경을 가지는 다결정체는 결정입계간의 거리가 phonon의 평균자유 행로(mean free path)보다 크기 때문에, Debye온도 이상에서 대부분의 열을 운반하는 저진동 phonon의 입계산란의 영향이 작아 격자 열전도율의 감소는 작다. 그러나 미세 결정립의 다결정체 또는 소결체는 입계산란에 의한 열전도율의 감소효과가 매우 크기 때문에 현재 개발되는 대부분의 열전재료에 이러한 효과를 이용한 것이 주류를 이루고 있다[3,25,27]. 그러나 아주 미세한 결정립을 가지는 재료에서는 결정립의 크기가 전도전자(carrier)의 평균자유 행로(mean free path)보다 작아 전기전도도를 저하시킬 수 있으므로 재료 설계에 있어서 세심한 주의가 필요하다.

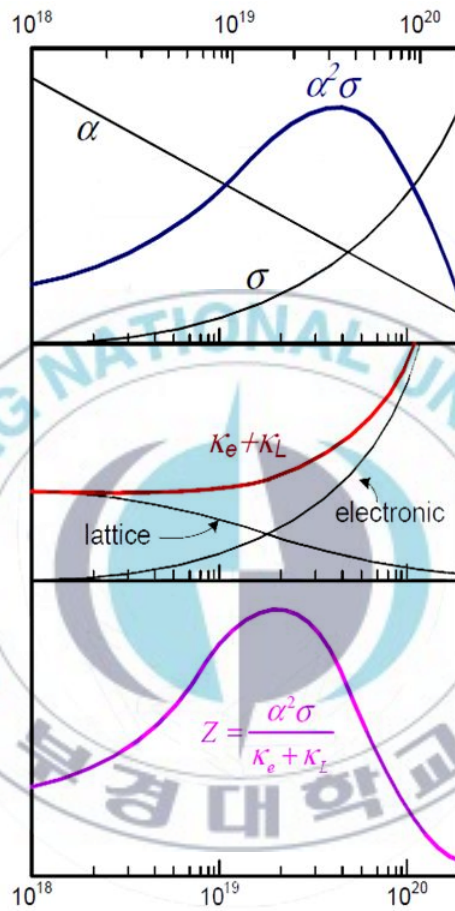


Fig. 2.4. The relationship between thermoelectric properties and carrier concentration.

2.3. 방전플라즈마 소결법

1930년대 초 미국의 Taylor[28]에 의해 금속분말에 직접 전기를 통과시켜 소결하는 방법을 제안하였고, 1960년대 일본의 Inoue[29]박사가 통전과 방전을 조합시킨 전원을 이용한 분말의 단시간 소결법에 관한 연구에 착수한 후 방전소결(spark sintering)법을 개발하였다. 그 후 1990년에 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)이란 명칭으로 소결장치를 개발·보급하기 시작함에 따라 현재에는 학계와 산업계에서도 활발한 연구들이 진행 중에 있다.

방전플라즈마 소결법은 분말입자 사이에 저전압으로 pulse상태의 대전류를 투입하여 방전에 의해 순간적으로 발생하는 고온 플라즈마(방전 플라즈마)의 고 에너지를 이용한 것으로 저온에서 2000°C 이상의 초고온 영역까지 소결이 가능하다. 종래의 소결방법에 비해 200~500°C 정도 낮은 온도 영역에서 승온 및 유지시간을 포함해서 대략적으로 5~20분 정도의 단시간에 소결을 완료한다[30].

기존의 소결법에 비해 소결공정이 간단하고, 에너지효율이 높으며, 균일한 특성의 소결체를 얻을 수 있다. 또한 방전플라즈마 소결법은 치밀화를 촉진시켜 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다. 치밀화를 촉진시키는 이유는 방전에 의해 분말표면의 산화피막 및 흡착 오염층의 제거를 통한 표면청정화 작용과 접촉부에서의 전류 집중에 의한 국부적 발열 및 기계적인 압력으로 인한 목성장의 촉진 등의 효과로 보고되고 있다[31]. 분말의 표면청정화로 인해 활성화가 쉽게 일어나고, 고속물질이동(확산), 고밀도 에너지 공급이 가능하여 기존의 난소결 재료의 소결이 가능하고, 저온, 단시간 소결이 가능하여 결정립 성장이 억제되는 장점이 있다.

그림 2.5는 방전플라즈마소결기의 모식도를 나타낸 그림이다. 방전플라즈마소결기는 ON-OFF DC pluse 접압를 가해주는 전기적 소결기술이고, pluse generator에 의해 분말입자에 저전압, 대전류를 인가해준다. 소결 중 pluse를 인가해 주면 초기상태에서 Spark plasma, Spark impact pressure, Joule heat, An electrical field diffusion effect 현상이 일어나 소결이 촉진된다[31].



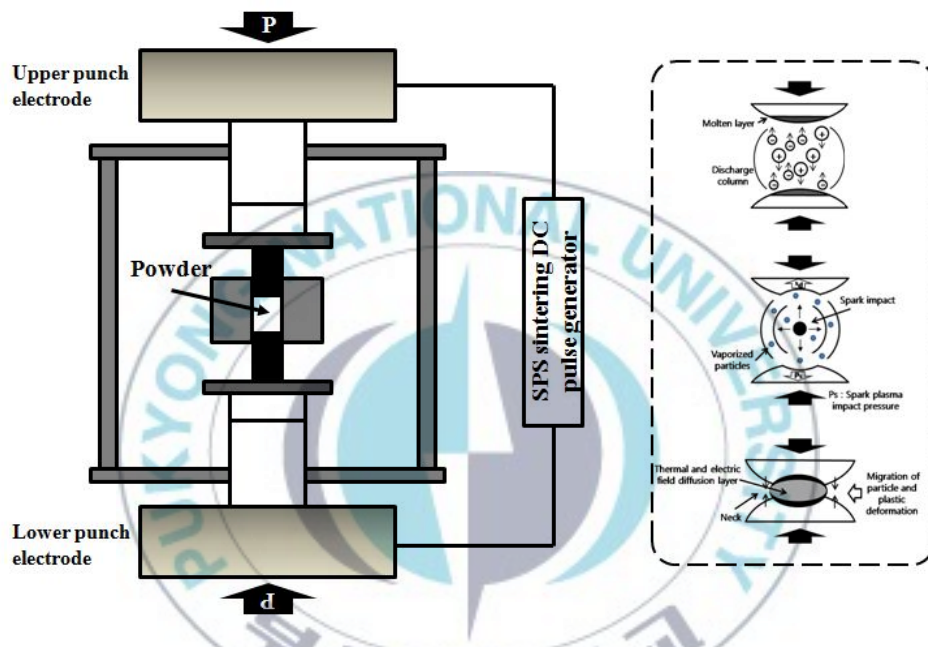


Fig. 2.5. Schematic diagrams of spark plasma sintering.

3. 실험방법

3.1. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 열전분말의 소결

본 연구에서는 고에너지 밀링법으로 제조된 Bi-Sb-Te계 초미립 열전분말을 벌크 상태로 제조하기 위하여 방전플라즈마 소결(spark plasma sintering)공정을 사용하였다.

Bi(순도 99.999%), Sb(순도 99.999%), Te(순도 99.999%)을 원료로 하여 rocking furnace를 이용하여 진공 주조된 잉곳을 기계적 밀링법으로 분쇄하여 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (입자크기 : $1\mu\text{m}$ 이하) 분말을 제조하였다.(그림 3.1)

기계적 밀링법으로 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분말을 승온 속도 2.5°C/s , 압력 70MPa로 graphite 몰드를 이용하여 진공분위기에서 방전 플라즈마 소결(SPS)하여, 직경 25mm, 두께 2mm의 원판형 소결체를 제조하였다. 이때 소결온도의 영향을 알아보기 위하여 소결온도를 250°C , 300°C , 350°C , 370°C 로 변화시켰으며, 소결시간의 영향을 알아보기 위하여 소결시간을 30초, 180초, 600초, 1200초로 변화시켰다.

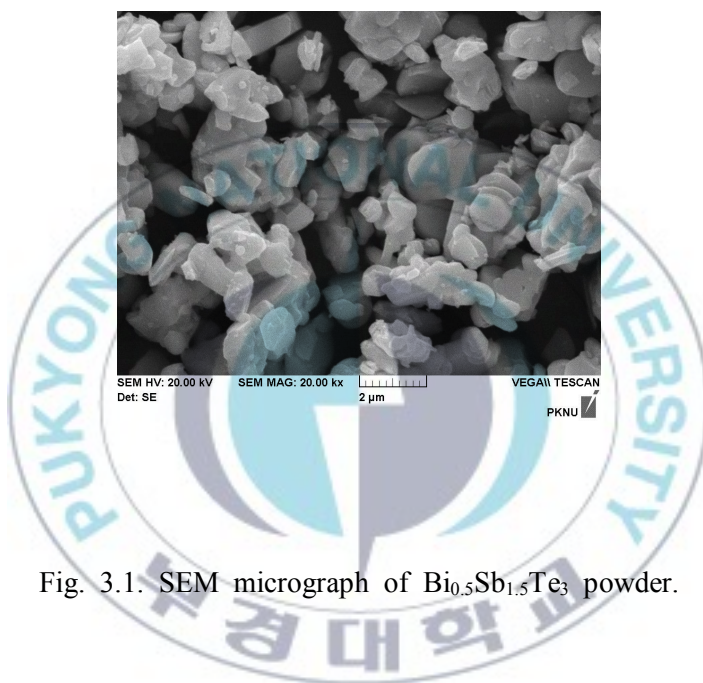


Fig. 3.1. SEM micrograph of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ powder.

3.2. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 특성평가

XRD (X'Pert-MPD System, Philips)와 SEM (S-2700, Hitachi)을 이용하여 소결체의 상 구조와 소결체 파단면의 미세조직을 관찰하였다. 소결체의 미세조직을 정량화하기 위하여 소결체의 파단면의 SEM 사진으로부터 서클법 [32]을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다.

제조된 소결체로부터 $12 \times 4 \times 1 \text{ mm}$ 크기의 시험편을 채취하여 연마지 #2000으로 표면연마 후 직렬상배열 4단자법 (ZEM-3, Ulvac-Riko)으로, 소결 압력방향의 수직방향으로 상온 Seebeck계수와 전기비저항을 측정하였다. 또한 소결체로부터 $8 \times 8 \times 1 \text{ mm}$ 의 시편을 채취하여, 소결압력방향과 평행한 방향으로 열전도도를 측정하였다. 이때 열전도도는 laser flash법 (Netzsch Co., LFA-437)을 이용하여 열확산율을 측정한 후, 열확산율과 시료의 비열 ($0.186 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$) 및 밀도와의 곱으로부터 계산하였다. 비열은 DSC (Diamond, Pyris 1, Perkin Elme)로 측정하였으며, 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 미세조직

그림 4.1에 소결시간을 180초로 일정하게 하여 소결온도 300°C , 350°C , 370°C 로 각각 소결한 소결체의 파단면 SEM사진을 나타내었다. 소결체는 벽개면을 따라 파괴가 일어나는 취성파괴 거동을 나타내었다. 소결온도가 300°C 에서 370°C 로 증가함에 따라 벽개면의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 파단면의 벽개면의 크기가 증가하는 것으로 보아 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 결정립 크기가 증가하였을 것으로 유추된다.

그림 4.2에 소결온도 370°C 로 일정하게 하여 소결시간 180초, 600초, 1200초로 각각 소결한 소결체의 파단면 SEM사진을 나타내었다. 소결시간이 180초에서 1200초로 증가함에 따라 벽개면의 크기가 증가하였으므로 소결체의 결정립 크기가 증가하였을 것으로 유추된다.

그림 4.3에 소결체의 파단면 사진으로부터 서클법을 이용하여 측정한 겉보기 평균 결정립크기(apparent mean grain size)를 소결시간과 소결온도의 변화에 따라 나타내었다. 겉보기 평균 결정립크기는 그림 4.1과 4.2의 소결체 파단면의 벽개면 크기의 평균치를 나타낸 것이다. 일반적으로 취성파괴를 일으키는 재료의 경우 결정립의 크기가 작을수록 파단면의 벽개면이 작은 경향을 나타낸다. 벽개면 크기의 절대치는 실제 결정립크기의 절대 값과는 차이가 나지만, 벽개면 크기의 변화 거동은 결정립크기의 변화거동을 나타내는 것으로 생각된다. 본 연구의 대상재료인 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체는 일

반적으로 벽개면을 가지는 취성과괴 거동을 나타내는 것으로 알려져 있어, 과단면으로부터 측정된 벽개면 크기의 변화는 결정립크기의 변화거동을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 소결시간을 180초로 일정하게 하여 소결한 경우, 소결온도가 300°C에서 370°C로 상승함에 따라 측정된 겉보기 결정립의 평균크기가 약 1.5배 증가하였다. 소결시간을 600초로 일정하게 하여 소결한 경우, 소결온도 350°C에서 370°C로 상승할 때의 겉보기 결정립의 크기 변화가 소결시간 180초의 350°C에서 370°C로 상승할 때의 겉보기 결정립 크기 변화율과 비슷한 경향을 보였다. 본 실험의 고온영역인 370°C에서 소결한 경우에는 소결시간이 180초에서 1200초로 약 6배 이상 증가하였지만, 겉보기 결정립 크기는 크게 증가하지 않는 경향을 나타내었다. 이와 같이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분말의 방전플라즈마 소결 시 결정립 성장에는 소결 시간보다 소결온도가 더 큰 영향을 미침을 알았다.

다결정체의 입자성장을 다루는 데는 입계에너지가 입계방위에 따라 다르고 입계이동도도 다르기 때문에 이론적으로 다루는 데에는 한계가 있다. 그러나 소결 속도식은 일반적으로 어떤 물질의 확산정도를 나타내는 확산계수로 표현되기 때문에 확산계수는 다음의 식(4.1)과 같이 온도가 높아짐에 따라 지수적으로 커진다[33].

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = D_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (4.1)$$

여기서, D_0 는 지수함수의 계수부분, Q 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. 소결을 좌우하는 증발-응축, 점성유동, 고상확산 기구 등이 모두 온도에 지수적으로 의존하는 확산식을 따른다. 입자성장의 기초적인 이해를 위해 입계에너지가 일정하다고 가정하여 전개되는 고전이론에 따르면 다음의 식(4.2)로 나타낼 수 있다.

$$\overline{G_t^2} - \overline{G_{t_0}^2} = \frac{4D_b^+ \gamma_b V_m}{\beta R T \omega} t \quad (4.2)$$

여기서 D_b^+ , γ_b , β , ω 는 각각 입계에서 입계에 수직인 방향으로의 원자확산계수, 입계에너지, 비례상수, 입계층의 두께이다. 따라서 단순모델에서 입자성장은 시간의 1/2승에 비례한다. 위의 식 4.1과 4.2에서 온도와 시간에 따른 입자성장 식에 의해 소결시간보다 소결온도가 입자성장에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다.



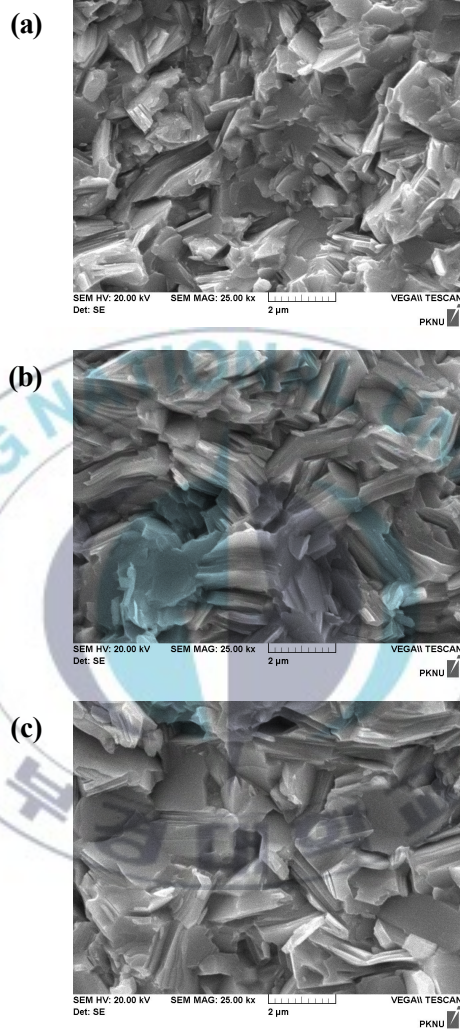


Fig. 4.1. SEM micrographs of fracture surface of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies for 180seconds at (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 370°C.

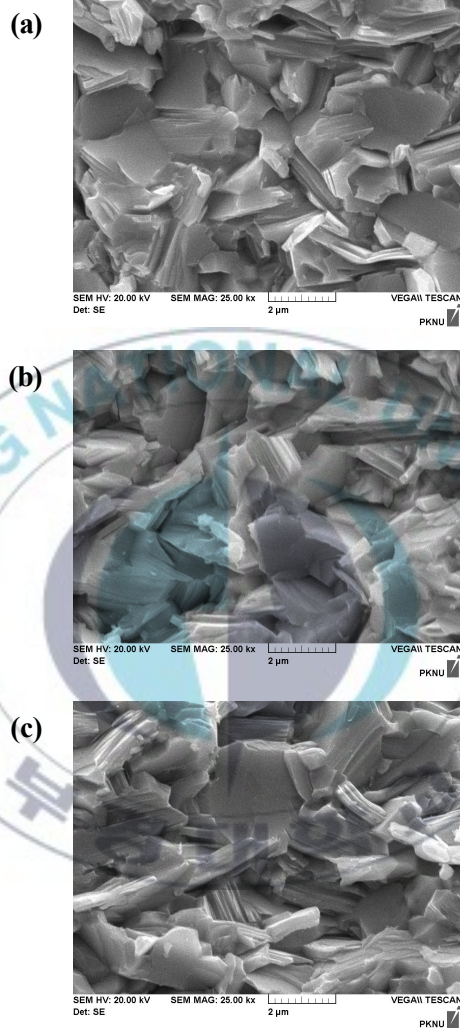


Fig. 4.2. SEM micrographs of fracture of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies at 370°C for (a) 180sec, (b) 600sec and (c) 1200sec.

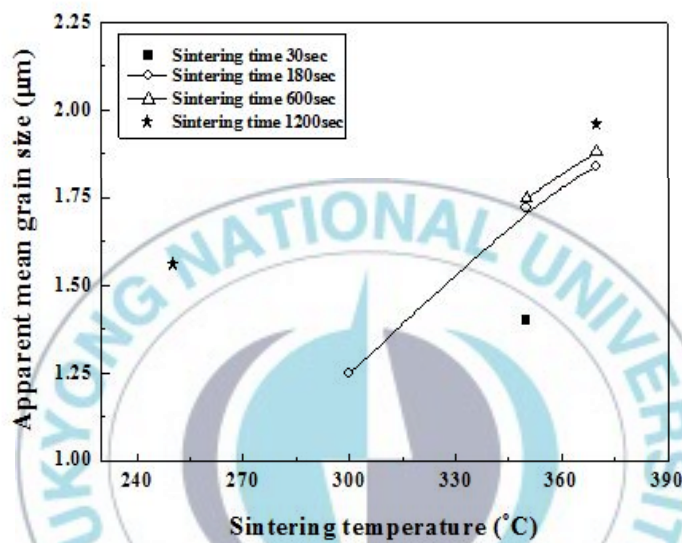


Fig. 4.3. Variation of apparent mean grain size of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature and time.

4.2. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 전기적 특성

열전재료의 전기적 특성은 재료내부를 통해 전기를 전하는 능력인 전기 전도도 σ 와 재료의 전자구조와 관련된 본질적인 성질인 Seebeck계수로 평가된다. 다결정재료에서 결정립이 성장할수록 재료의 전기전도도는 상승하게 되고, Seebeck계수는 전기전도도의 상승으로 인한 캐리어 농도의 증가로 감소하게 된다.

4.2.1. 소결온도에 따른 전기적 특성변화

그림 4.4에 소결온도에 따른 소결체의 상온 전기저항의 변화를 나타내었다. 전기저항은 방전플라즈마 소결 시 가압방향과 수직인 방향으로 측정하였다. 소결시간을 180초로 일정하게 하여 소결온도를 300°C에서 370°C로 증가한 경우에는 전기저항은 약 $1.08 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 에서 약 $0.95 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 로 약 12%정도 감소하였다. 소결시간을 600초로 일정하게 하여 소결온도를 350°C에서 370°C로 증가한 경우에는 전기저항은 약 $0.94 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 에서 약 $0.90 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 로 약 9%정도 감소하였다. 소결온도가 350°C에서 370°C로 증가할 때, 전기저항의 감소율은 소결시간에 관계없이 비슷한 경향을 보였다. 소결시간을 1200초로 일정하게 하여 소결온도 250°C와 370°C에서 소결한 소결체의 전기저항은 $1.4 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 에서 $0.85 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 로 약 16%정도 감소하였다. 이러한 소결온도의 증가에 따른 전기저항의 감소는 소결온도의 증가에 따른 결보기 결정립크기의 증가에 의한 것으로

생각된다. 즉, 겔보기 결정립크기의 증가는 재료내부의 결정립크기의 증가를 대변하므로, 이러한 전기저항 감소는 결정립크기 증가에 따른 전하의 결정립계에서의 산란효과 감소로 판단된다.

그림 4.5에 소결온도에 따른 소결체의 상온 Seebeck 계수 값을 나타내었다. Seebeck 계수는 방전플라즈마 소결시 가압방향의 수직인 방향으로 측정하였다. Seebeck 계수의 변화는 소결온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 전기저항의 변화와 비슷하였다. 그러나 본 실험의 고온영역인 370°C에서의 Seebeck 계수는 소결시간이 증가하여도 큰 변화가 없었다. 이는 370°C에서의 전기저항이 소결시간이 증가할수록 감소하는 경향과 다른 변화를 보였다. 소결시간을 180초로 일정하게 하여 소결온도를 350°C에서 370°C로 증가한 소결체의 Seebeck 계수는 감소하였으나, 소결시간을 600초로 일정하게 하여 소결온도를 350°C에서 370°C로 증가한 소결체의 Seebeck 계수는 비슷한 값을 나타내었다. Seebeck 계수는 전기저항과 캐리어농도와 상관관계를 가진다. Boltzmann 분포에 의하면 p형 열전반도체의 Seebeck 계수는 식 (4.3)과 같이 나타낸다[34].

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

식 (4.3)에서 T, κ_B , e, s, m^* , p, h는 각각 온도, Boltzmann 상수, 전자의 전하량, 산란인자, 유효질량, 캐리어(정공)농도, Plank 상수이다. Seebeck 계수는 캐리어 농도가 감소할수록 증가한다. 따라서 Seebeck 계수와 캐리어와의 상관관계를 알아보기 위하여 각 소결체의 Hall 효과를 측정하여 캐리어 농도와 이동도의 평균값을 그림 4.6과 4.7에 나타내었다. 소결온도가 증가할수록 캐리어 농도는 증가하다가 소결온도 370°C에서 캐리

어농도의 변화는 거의 없었다. 소결온도가 증가할수록 캐리어 농도가 증가하는 이유는 캐리어의 산란에 영향을 미치는 인자들이 소멸되는 과정이라 생각된다. 캐리어의 산란에 영향을 미치는 인자들은 격자산란, 결함에 의한 산란등이 있다[26]. 결보기 결정립의 크기가 증가할수록 결정립계의 산란 효과의 감소되고, 산란효과의 감소로 인해 캐리어 농도가 증가한 것으로 생각된다. 그림 4.6의 캐리어 농도와 그림 4.5의 Seebeck 계수를 비교해 보면, 캐리어 농도의 증가함에 따라 Seebeck 계수 감소하게 되는 변화가 일치하였다. 전기저항과 Seebeck 계수의 변화가 본 실험의 고온영역에서 비슷한 변화를 나타나지 않은 이유는 캐리어 이동도 때문으로 생각된다. 소결온도 370°C에서 소결한 소결체들의 캐리어농도가 비슷함에도 불구하고 이동도가 증가하여 전기저항이 감소되었을 것이라 생각된다. 따라서 본 실험의 고온영역인 370°C에서 캐리어 농도와 관계없이 캐리어 이동도에 영향을 주는 요인이 있을 것이라 생각된다.

그림 4.8에 전기적특성의 출력인자인 $\text{power factor}(\alpha^2/\rho)$ 를 나타내었다. 소결시간이 180초로 일정할 때, 소결온도의 증가에 따라 power factor 는 감소하였다. 반면, 소결시간이 600초와 1200초로 일정할 때, 소결온도의 증가에 따라 power factor 는 증가하였다. power factor 의 출력인자를 나타내는 Seebeck 계수의 감소보다 전기저항의 감소가 더 큰 영향이 있어 전기적특성인 power factor 값이 증가하였을 것이라 생각된다. 전기저항을 감소시키는 캐리어 이동도에 영향을 주는 원인이 가압방향의 수직한 방향으로 발생하여 전기적특성이 향상되었을 것이라 생각된다.

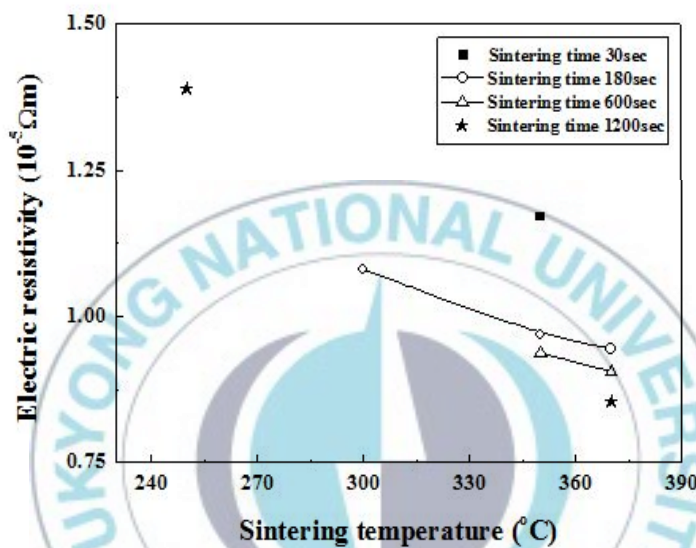


Fig. 4.4. Variation of electric resistivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature at room temperature.

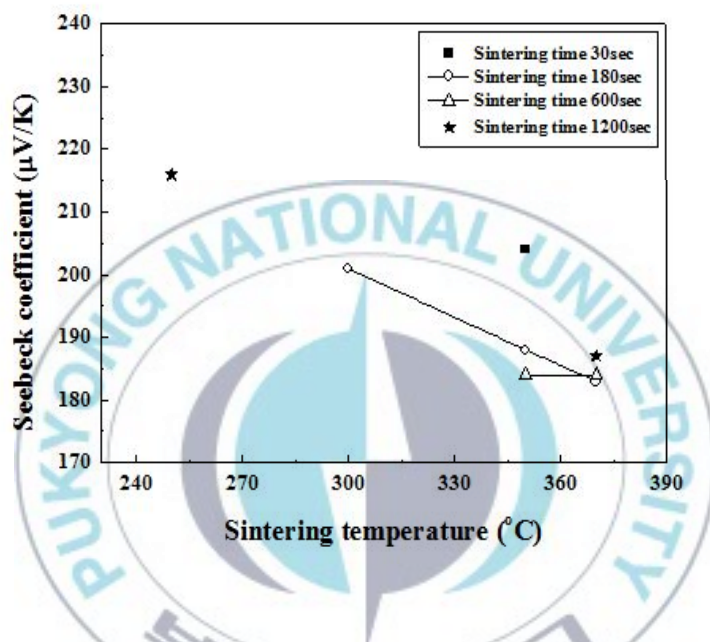


Fig. 4.5. Variation of Seebeck coefficient of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature at room temperature.

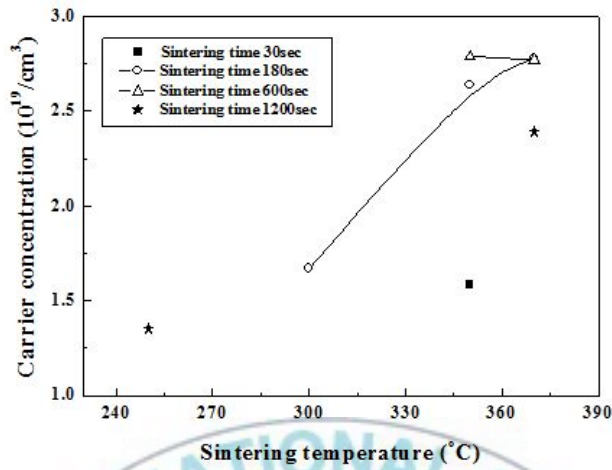


Fig. 4.6. Variation of carrier concentration of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature.

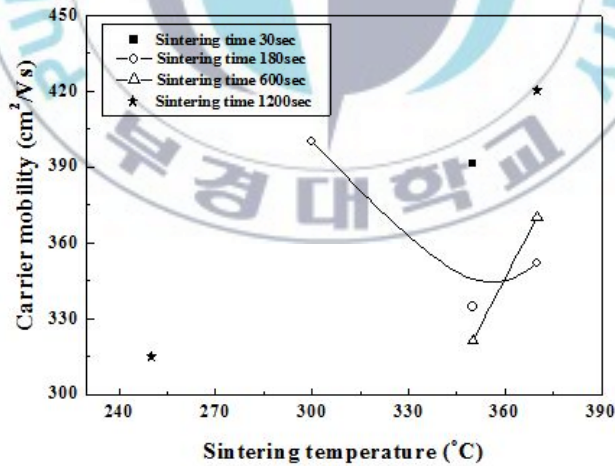


Fig. 4.7. Variation of carrier mobility of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature.

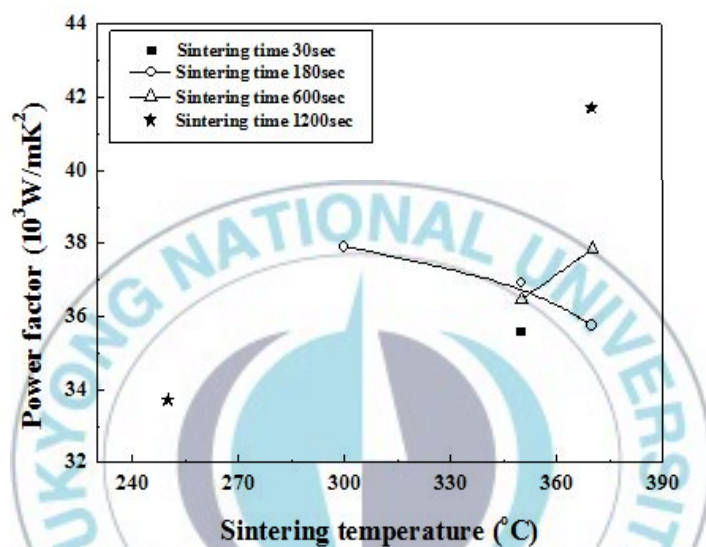


Fig. 4.8. Variation of power factor of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature at room temperature.

4.2.2. 소결시간에 따른 전기적 특성변화

그림 4.9에 소결시간에 따른 소결체의 상온 전기저항의 변화를 나타내었다. 소결온도를 350°C로 일정하게 하여 소결시간을 30초에서 180초로 증가한 경우에는 전기저항은 약 $1.15 \times 10^{-5} \Omega m$ 에서 약 $0.95 \times 10^{-5} \Omega m$ 로 약 12%정도 감소하였다. 소결시간이 증가할수록 전기저항이 감소한 이유는 겔보기 결정립 크기의 증가에 의한 것으로 생각된다. 즉, 겔보기 결정립 크기의 증가로 인해 재료내부의 전하의 결정립계에서의 산란효과가 감소되어 전기저항이 감소하였을 것이라 생각된다. 소결시간 1200초에서 250°C의 소결체에 비해 370°C의 소결체가 전기저항이 더 낮은 이유는 소결시간에 의한 결정립 성장보다 소결온도에 의한 결정립성장의 영향이 더 크기 때문으로 생각된다.

그림 4.10에 소결시간에 따른 소결체의 상온 Seebeck 계수 값을 나타내었다. 소결온도 350°C로 일정하게 하여 소결시간을 30초에서 180초로 증가한 경우에는 Seebeck 계수가 감소하였다. 그러나 소결온도 370°C로 일정하게 하여 소결시간을 180초에서 1200초로 증가한 경우에는 Seebeck 계수가 증가하였다. Seebeck 계수, 전기저항, 캐리어와의 상관관계를 알아보기 위하여 캐리어 농도와 이동도의 평균값을 소결시간에 따라 나타내었다.(그림 4.11과 4.12) 소결온도 350°C에서는 캐리어농도는 소결시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 소결온도 370°C에서 캐리어농도는 소결시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 캐리어농도와 Seebeck 계수의 변화가 일치하였다. 소결온도 350°C에서 소결시간이 증가함에 따라 캐리어를 산란시키는 결정립계가 감소하였기 때문에 캐리어농도가 증가한 것으로 생각된다. 그러나 고온영역에서 소결시간에 따른 전기저항의 변화가

Seebeck 계수의 변화와 다른 이유는 캐리어의 이동도가 증가하기 때문이다. 일반적으로 캐리어농도가 감소함에 따라 Seebeck계수가 증가하여 Boltzmann 분포에 의한 식 4.3에 의해 전기저항 값이 증가할 것이라고 예상하였으나, 소결온도 370°C에서 소결시간이 증가함에 따라 캐리어의 이동도가 증가하여 전기저항이 감소되었다. 따라서 고온영역에서 소결시간에 따른 캐리어의 이동도를 증가시키는 원인이 있을 것이라 생각된다.

그림 4.13에 소결시간에 따른 power factor(α^2/ρ)를 나타내었다. 소결온도가 350°C에서 소결한 소결체의 power factor는 소결시간 30초에서 600초까지 증가하여도 전기적 특성은 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 소결온도 370°C에서 소결시간을 180초에서 1200초로 증가할수록 소결체의 power factor는 크게 증가되었다. 본 실험의 고온영역(370°C)에서 전기저항의 감소가 Seebeck 계수의 감소보다 더 큰 영향이 있기 때문에 전기적특성이 증가하였다. 고온영역에서 캐리어이동도가 증가되었기 때문에 전기저항이 크게 감소하였을 것이라 생각된다.

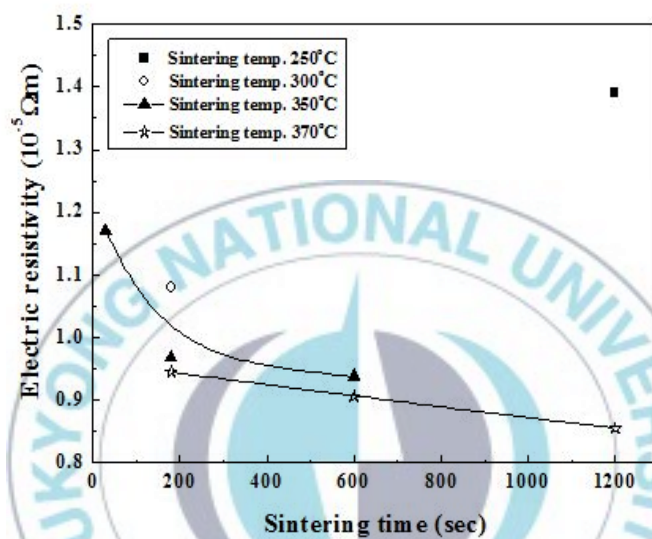


Fig. 4.9. Variation of electric resistivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering time at room temperature.

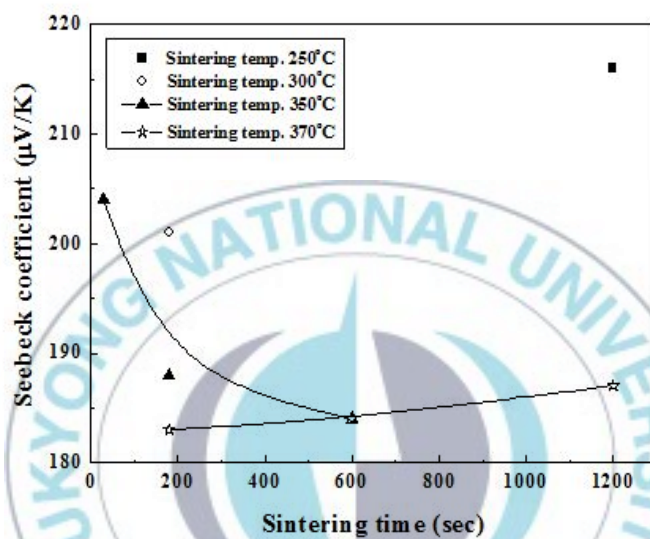


Fig. 4.10. Variation of Seebeck coefficient of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering time at room temperature.

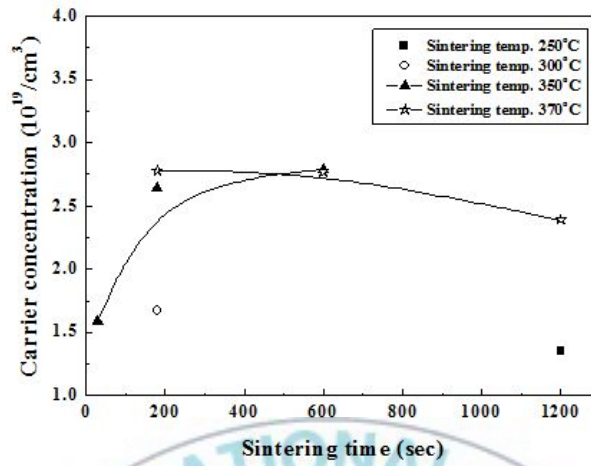


Fig. 4.11. Variation of carrier concentration of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering time.

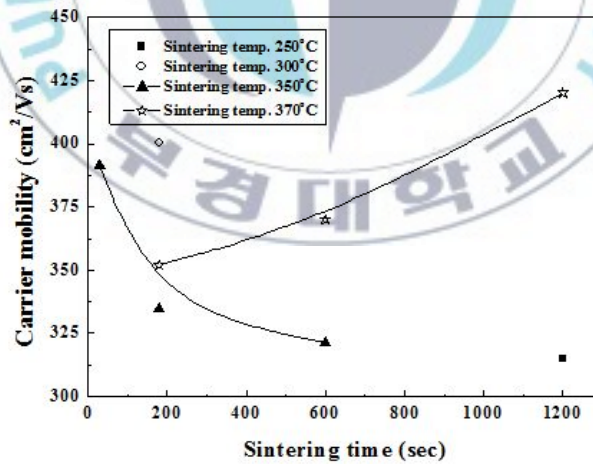


Fig. 4.12. Variation of carrier mobility of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering time.

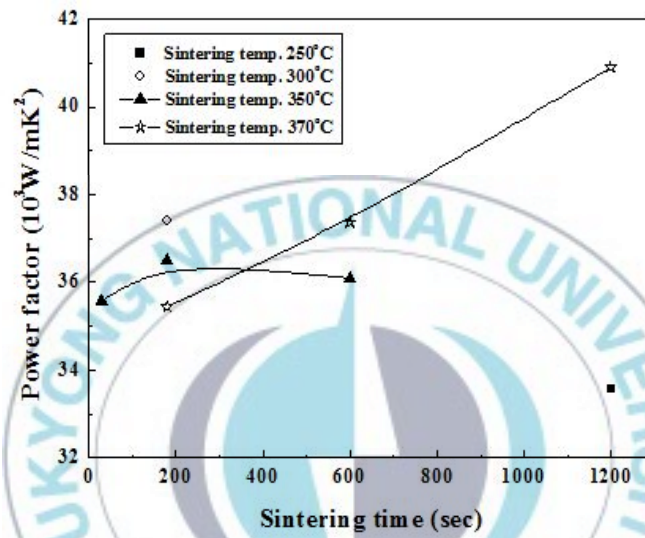


Fig. 4.13. Variation of power factor of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering time at room temperature.

4.3. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 열적 특성

열전 재료의 열적 특성은 열전도도로 평가되며, 물질 내에서 온도가 위치에 따라 달라지면 고온부에서 저온부 열류가 발생되는데, 이 열류를 열전도라고 한다.

4.3.1. 소결온도에 따른 열적 특성변화

그림 4.14에 소결온도에 따른 소결체의 상온 열전도도의 변화를 나타내었다. 열전도도는 방전플라즈마 소결 시 가압방향과 평행한 방향으로 측정하였다. 소결시간을 180초로 일정하게 하여 소결온도를 300°C 에서 370°C 로 증가한 경우 열전도도는 약 0.97W/mK 에서 약 1.12W/mK 로 약 1.1배 정도 증가하였다. 소결시간이 일정할 때, 모든 소결체에서 소결온도가 증가할수록 열전도도는 상승하였다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립크기가 증가하여, 결정립계의 산란효과를 감소시켜 열전도도가 상승되었다고 생각된다.

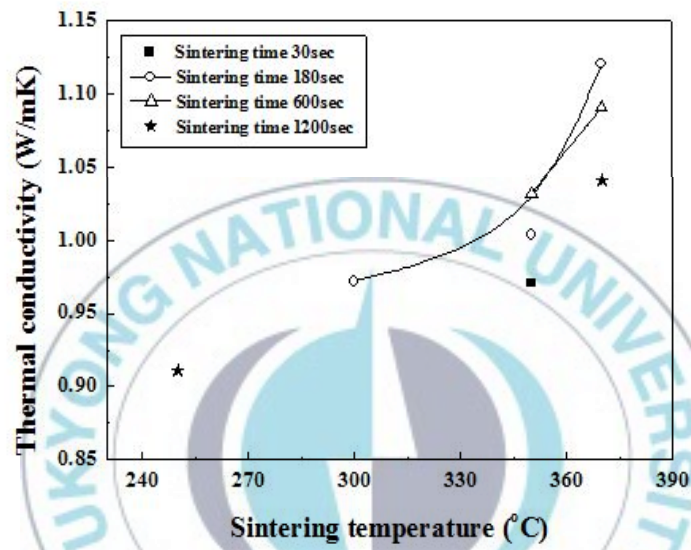


Fig. 4.14. Variation of thermal conductivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature at room temperature.

4.3.2. 소결시간에 따른 열적 특성변화

그림 4.15에 소결시간에 따른 소결체의 상온 열전도도의 변화를 나타내었다. 소결온도를 350°C로 일정하게 하여 소결시간을 30초에서 600초로 증가한 경우 열전도도는 증가하였다. 소결시간이 증가할수록 결정립크기가 증가하여, 결정립계의 열전도 산란효과를 감소시켜 열전도도가 상승되었다고 생각된다. 소결온도를 370°C로 일정하게 하여 소결시간을 180초에서 1200초로 증가한 경우 열전도도는 감소하였다. 소결온도 370°C에서 소결한 소결체의 평균 결보기 결정립의 크기변화가 크지 않아, 소결온도 370°C에서 소결한 소결체의 열전도도는 소결시간이 증가함에 따라 일정하거나 증가할 것으로 예상하였으나 오히려 감소하였다. 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 열적특성이 등방성을 가진다면 방전플라즈마 소결 시 가압방향에 무관하게 열적특성의 변화가 같은 거동을 나타내어야 한다. 일반적으로 소결온도가 일정할 때, 소결시간이 증가함에 따라 결정립크기가 증가함으로 열전도도는 증가한다. 그러나 본 실험의 고온영역(370°C)에서 소결시간이 증가함에 따라서는 열전도도가 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 앞의 그림 4.9에서 전기저항은 소결체의 결보기 결정립 크기의 변화에 비해 370°C영역에서 더 감소되었다. 전기저항 측정방향과 열전도도 측정방향이 서로 수직 관계에 있으므로, 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체는 이방적 특성을 나타내는 것으로 판단된다. Bi-Te계 화합물의 결정구조는 능면체구조로서 결정방위는 육방정계로 a축에 비해 c축이 거의 7배나 더 긴 구조를 가진다. c축으로 $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}$ 의 적층구조를 가지며 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 사이에 약한 van der waals 결합을 가지고 있으며, a축 방향으로 강한 공유결합과 이온결합을 가지고 있다. 이러한 결정구조의 특징으로 a축방향이 c축방향에 비하여 전기전도도는 약

4배, 열전도도는 약 2배 높은 값을 나타내는 것으로 알려져 있다[35].

그림 4.16은 각 소결체의 XRD를 분석한 결과를 나타내었다. XRD 회절 분석은 방전플라즈마 소결 시 가압방향에 수직한 면에 대하여 이루어졌다. XRD 회절패턴은 모든 소결체에서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 회절피크를 나타내었다. XRD 회절패턴에서 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 (110)면의 회절 피크의 상대강도가 감소하고 (0015)면의 회절피크의 상대강도가 증가하는 경향을 나타내었다. (110)면은 Bi-Te계 화합물의 결정구조에서 a축에 수직한 면을 나타내고, (0015)면은 c축에 수직한 면을 나타낸다. 따라서 소결이 진행됨에 따라 방전플라즈마 소결 시 가압방향의 수직한 면과 같은 c축에 수직한 면이 많이 배향됨을 알 수 있다. 즉, 소결조건에 따라 소결체의 결정배향성이 달라짐을 알 수 있다. 이러한 소결체의 결정배향성의 정도를 상호 비교하기 위하여, 소결온도와 소결시간을 변화시켜 제조된 소결체의 XRD 회절패턴으로부터 (0015)면의 회절피크강도($I_{(0015)}$)와 (110)면의 회절피크강도($I_{(110)}$)의 상대강도 비를 구하였다.

그림 4.17과 4.18에 XRD 회절피크의 상대강도 비($I_{(0015)}/I_{(110)}$)의 소결온도와 소결시간에 따른 변화를 나타내었다. 이때 XRD 회절분석은 모든 소결체에서 방전플라즈마 소결 시 가압방향의 수직한 면에서 이루어졌다. 상대강도비가 클수록 가압방향으로 c축이 배향됨을 나타낸다. 소결시간을 180초로 일정하게 하고 소결하였을 경우, 소결온도가 증가함에 따라 상대강도 비는 큰 변화를 나타내지 않았다. 그러나 소결온도를 370°C 로 일정하게 하고 소결시간을 증가시켰을 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 상대강도비가 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 본 실험의 단시간 소결 조건에서는 소결체의 결정배향성에 소결온도는 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나 고온소결조건에서는 소결시간이 증가함에 따라 소결체의 결정배향성이 증가하여 소결 시 가압방향으로 c축이 배향됨을 알 수 있다. 이러한

결정배향은 소결 시 결정립 성장과 압력효과로 생각할 수 있다. 따라서 소결체내부에서 결정배향이 이루어지면, 방전플라즈마 소결 시 가압방향으로 c축이 배향되어, 소결체의 열, 전기적특성에 이방성이 나타나게 된다. 즉, 가압방향으로 c축이 배향되면, 가압방향과 수직한 방향의 전기저항은 감소하고, 가압방향과 평행한 방향의 열전도도는 감소하게 된다. Bi-Te계 열전분말의 ingot extrusion이나 shear extrusion 실험에서도 가압방향에 수직한 방향으로 결정면이 배향되는 연구들이 보고되고 있다[36,37]. 일축방향의 가압력이 있을 때, Bi-Te계 열전분말이 가압방향으로 c축이 배향되는 이유는 명확하게 나타나지는 않지만, 그림 2.3의 결정구조의 특성 때문인 것으로 생각된다. 상대적으로 약한 반데르발스 결합력이 c축에 존재하기 때문에, c축 방향으로 원자들이 결합하는 안정성보다 c축에 수직한 방향으로 공유 및 이온결합을 이루는 것이 더 안정하여 결정립이 성장되는 것으로 생각된다.

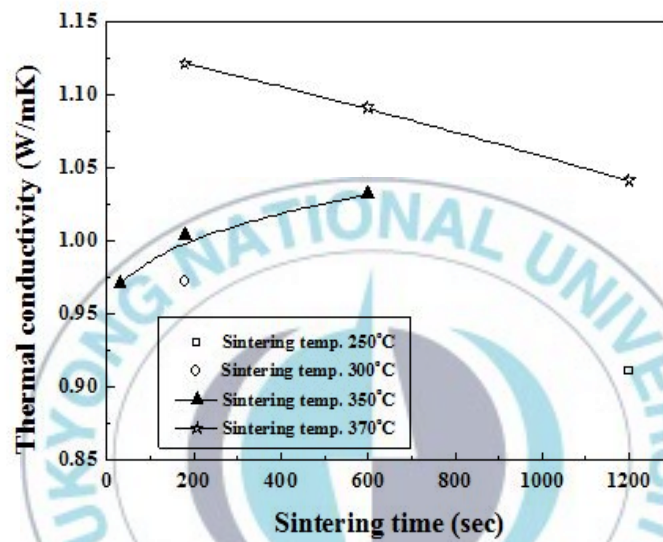


Fig. 4.15. Variation of thermal conductivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering time at room temperature.

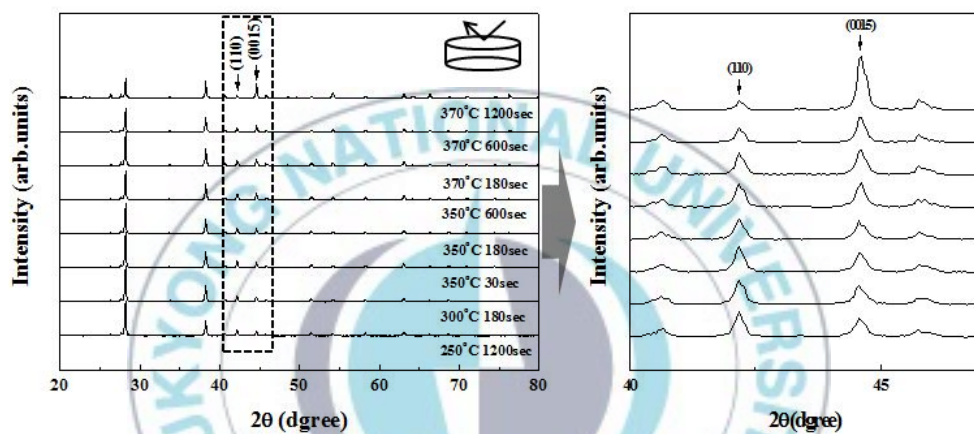


Fig. 4.16. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with different sintering temperature and time.

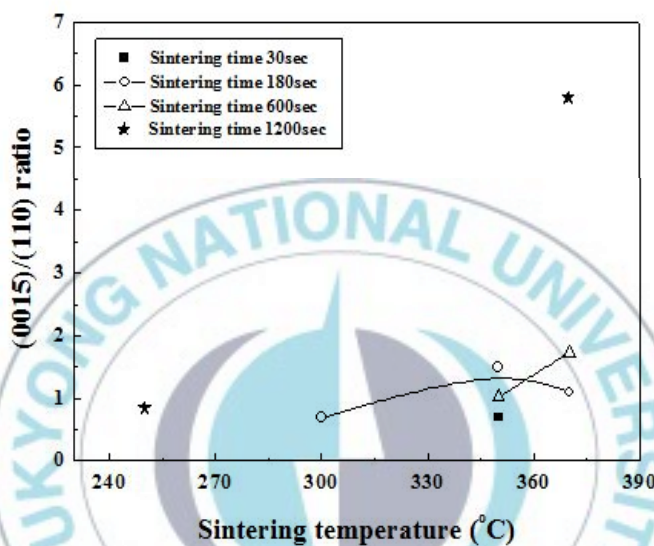


Fig. 4.17. Variation of (0015)/(110) ratio of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering temperature.

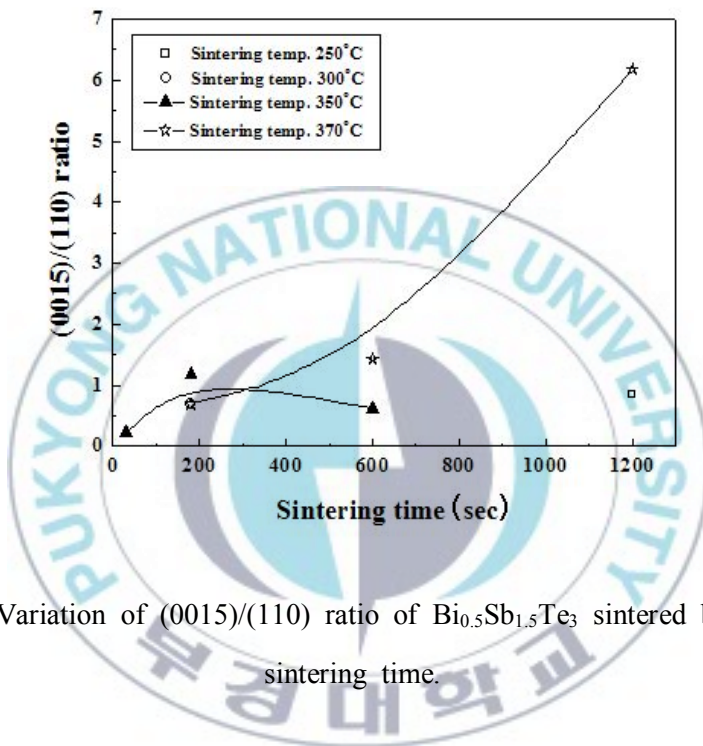


Fig. 4.18. Variation of (0015)/(110) ratio of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered bodies with sintering time.

5. 결론

방전플라즈마 소결 시 소결공정변수인 소결온도와 소결시간이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 열/전기특성에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 결정립 크기는 증가하였으며, 결정립 성장에는 소결온도가 소결시간보다 큰 영향을 미쳤다.
- 2) 방전플라즈마 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체는 전기적특성과 열적특성에 이방성을 나타내었다. 이러한 열/전기적특성의 이방성은 결정방위 이방성에 의한 것으로 판단된다.
- 3) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 결정방위 이방성은 소결온도와 소결시간이 증가할수록 증가하였다.
- 4) 소결온도와 소결시간이 증가할수록 방전플라즈마 소결시 가압방향에 수직인 방향의 Seebeck계수와 전기저항은 감소하였다.
- 5) 소결온도와 소결시간이 증가할수록 방전플라즈마 소결시 가압방향에 평행한 방향의 열전도도는 감소하였다.

6. 참고문헌

- [1] L. P. Eubanks : Chemistry in Context - Applying Chemistry to society, 5th ; American Chemical Society (2006) 110-152.
- [2] H. J. Goldsmid : Thermoelectrics : basic principles and new materials developments, Springer, Berlin ; New York (2001) 1-14.
- [3] A. Majumdar : Sci., 303 (2004) 777-778.
- [4] C. B. Vining : Nat., 413 (2001) 577-578.
- [5] B. C. Sales : Sci., 295 (2002) 1248-1249.
- [6] J. Schilz : Proc. of the 1st Southeast Asian Symposium on Thermophysical Properties, (1995) 71-74.
- [7] D. M. Rowe : CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York (1995) 211-237.
- [8] H. Scherrer, R. Martin-Lopez, B. Lenoir, A. Dauscher, and S. Scherrer : 20th Inter. conf. thermoelectrics (2001) 13-17.
- [9] D. M. Rowe : CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York (1995) 67-73.
- [10] D. B. Hyun, J. S. Hwang, J. D. Shim, T. S. Oh : J. Mat. Sci., 36 (2001)

1285-1291.

- [11] I. Ohnaka, H. Yasuda, I. Yamuchi, R. Koike : Proc. 12th Inter. conf. Thermoelectrics (1993) 121.
- [12] P. Pierrat, et al. : J. Mater. Sci., 32 (1997) 3653-3657.
- [13] R. M-Lopez, B. Lenoir, A. Dauscher, X. Devaux, W. Dummmler, H. Sherrer : Scr. Mat., 37 (1997) 219-226.
- [14] J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao : J. Alloy. Comp., 390 (2005), 208-211.
- [15] T. S. Kim, B. S. Chun : J. Alloy. Comp., 437 (2007) 225-230.
- [16] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, T. Hatayama : Consolidation Process in Spark Sintering, Proceedings of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials, (1999) 127-133.
- [17] G. G. Lee, M. Miyajima, G. H. Ha, B. K. Kim, and D. W. Lee : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37 (1999) 64-69.
- [18] K. J. Lee, J. W. Xu, C. H. Lim, and W. S. Cho : J. Metals and Materials Inter., 14 (2008) 433-436.
- [19] H. W. Kwon : 電子材料學 2nd Ed, Pukyong National University, 75-77.
- [20] D. M. Rowe : CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York (1995) 7-17.

- [21] J. R. Weise, L. Muldower : J. Phys. Chem. Sol., 15 (1972) 1121.
- [22] R. Ionescu, J. Jaklovszky, N. Nistor, A. Chiculita : Phys. Stat. Sol. (a), 27 (1975) 329.
- [23] D. M. Rowe : CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York (1995) 19-25.
- [24] D. Rinisetty, R. V. Devireddy : Acta Mat., 58 (2010) 570-576.
- [25] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren : Sci., 320 (2008) 634-638.
- [26] D. M. Rowe : CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York (1995) 57-61.
- [27] X. B. Zhao, et al., : Appl. Phys. Lett., 86, 062111 (2005) 1-3.
- [28] G.F. Taylor : U.S. Patent No. 1,896,854
- [29] K. Inoue : “electric-Discharge sintering”, U.S. Patent No. 3,241,956, (1963) Oct 29
- [30] N. Tamani : “Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of silicon carbide”, J. Ceram. Soc. of Japan, 103(7) (1995) 746-742.
- [31] M. Tokita : “Development of Large-size Ceramic/metal Bulk FGM

- Fabricated by Spark Plasma Sintering.” Proc. 5th int. Symp. on FGM,
(1998) 71-76.
- [32] J. G. Kim, K. Y. Kim, H. W. Park : “금속 현미경 조직학” , (1999)
556-557.
- [33] A. D. Le. Claire : Act. Meta 1 (1953) 438-447.
- [34] D. M. Rowe : CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York
(1995) 43-53.
- [35] Fleurial J.P. : J. Phys. Chem. Solids., 49 (1988) 1237-1247.
- [36] J. Seo, D. Cho, K. Park, C. Lee : Mater. Res. Bull. 35 (2000)
2157-2163.
- [37] S. S. Kim, T. Aizawa : Meta. & Mat. Inter. 12(4) (2006) 317-322.

감사의 글

먼저 부족한 저를 지도해 주신 이길근 교수님께 감사드립니다. 지난 2년 동안 대학원생으로 가져야 할 생각과 생활을 많이 가르쳐 주셔서 감사하고 존경합니다. 조교를 하며 시간이 부족하였지만, 아낌없는 조언으로 석사과정을 무사히 마칠 수 있게 해 주셔서 다시 한 번 감사드립니다. 또한 제가 소재프로세스 공학과 교수님들을 만나지 못했다면 지금의 연구자로서 가져야 할 마음가짐이나 태도는 만들어 질 수 없었습니다. 항상 부족한 점을 일깨워 주신 김우열 교수님, 따뜻한 격려로 힘을 주신 박홍일 교수님, 언제나 웃음으로 조언해 주신 김성규 교수님, 도전정신을 가르쳐주신 조상명 교수님, 인격적이고 칭찬을 아끼지 않으셨던 이병우 교수님, 공학자의 생각을 가르쳐 주신 방국수 교수님, 용기를 북돋아 주신 서원찬 교수님께 진심으로 감사합니다.

항상 후배들에게 아낌없는 조언을 해주시고 멘토가 되어주신 한상선배님, 실험적인 조언을 아끼지 않았던 경주선배, 취업에 큰 도움을 준 태훈선배 감사합니다. 선배 같은 동기 성현, 진짜 동기이자 조력자 배건, 항상 편안했던 두수야 너희들이 없었다면 중도에 포기했을 꺼다. 진심으로 고맙다. 실험실 후배 창석, 철민, 주혜, 해영, 지은아 열심히 해서 실험실을 빛내주길 바란다. 못난 선배 도와준다고 수고했다.

마지막으로 저를 위해 항상 걱정해 주시는 외할머니, 새벽잠을 설쳐가며 보살펴 주시고 헌신하는 아버지, 어머니 정말 사랑합니다. 꼭 효도하겠습니다. 동생 영민아, 네가 있어 난 자랑스럽다. 모든 가족들 정말 감사드립니다.

2011년 12월 17일

최영훈 올림