

기계적 합금화 공정으로 제조한 Bi_2Te_3 계 합금의 분말특성과 열전특성 (Powder Characteristics and Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 Alloys Fabricated by Mechanical Alloying Process)

홍익대학교 정 부양, 김 회정, 오 태성, 한국과학기술연구원 현 도빈

Peltier 효과를 이용한 열전소자는 열응답 감도가 좋고 선택적 냉각이 가능하며 무소음, 무진동 및 소형화의 장점으로 각종 전자부품의 국부냉각소자로 응용되고 있다. 또한 최근 냉매의 사용없이 냉각이 가능한 연진재료를 이용한 자동차나 가정용 에어컨 및 냉장고 등의 각종 냉방시스템의 개발도 크게 주목을 받고 있다. 기존의 Bi_2Te_3 계 단결정 열전재료는 성능지수는 우수하나, 기계적 취약성에 기인하여 소자가공시 수율 저하가 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 최근 단결정에 비해 기계적 강도가 우수한 다결정 열전재료의 제조공정에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 그 일환으로 기계적 합금화법을 이용한 열전재료의 제조공정이 연구되고 있다.

원료금속이 고 에너지 불-밀 내에서의 연쇄적인 파괴와 압접에 의해 합금분말로 변화되는 기계적 합금화 공정은 상온공정으로 이를 사용하여 다결정 열전재료를 제조시 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 "용해 및 분쇄법"과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 전자냉각소자용 열전재료로서 상온부근에서 성능지수가 가장 우수한 p형 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 및 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 합금분말을 기계적 합금화 공정으로 제조하여 분말 특성을 분석하였으며, 가압소결 후 열전특성의 변화거동을 연구하였다.

순도 99.99% 이상인 Bi, Sb, Te, Se granule을 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 조성에 맞게 칭량하여 불과 분말의 무게비 5 : 1로 강구와 함께 공구강 vial에 장입 후, Spex mixer/mill을 이용하여 기계적 합금화 하였다. 기계적 합금화 공정으로 제조한 분말에 대한 X-선 회절분석과 시차 열분석으로 합금화 정도를 분석하였다. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 합금분말을 10^{-5} torr의 진공중에서 $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 의 온도로 30분간 가압소결하였다. 가압소결체의 파단면에서의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 상온에서 가압소결체의 열전특성을 측정하였다.

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 의 기계적 합금화에 요구되는 공정시간은 Sb_2Te_3 함량에 따라 증가하여 $x = 0.5$ 조성에서는 4 시간 45분, $x = 0.75$ 조성에서는 5 시간, $x = 1$ 조성에서는 6 시간 45분의 vibro 밀링이 요구되었다. n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 합금분말의 제조에 요구되는 밀링시간 역시 Bi_2Se_3 함량 증가에 따라 증가하였으며 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 합금분말의 제조에는 2시간, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 및 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 합금분말의 형성에는 3시간의 vibro 밀링이 요구되었다. 기계적 합금화로 제조한 p형 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 및 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체는 각기 $2.9 \times 10^{-3}/\text{K}$ 및 $2.1 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 우수한 성능지수를 나타내었다.

기계적 합금화 공정으로 제조한 Bi_2Te_3 계
합금의 분말특성과 열전특성

정부양¹, 김희정¹, 오테성¹, 현도빈²

¹홍익대학교 금속·재료공학과

²한국과학기술연구원 금속연구부

발 표 순 서

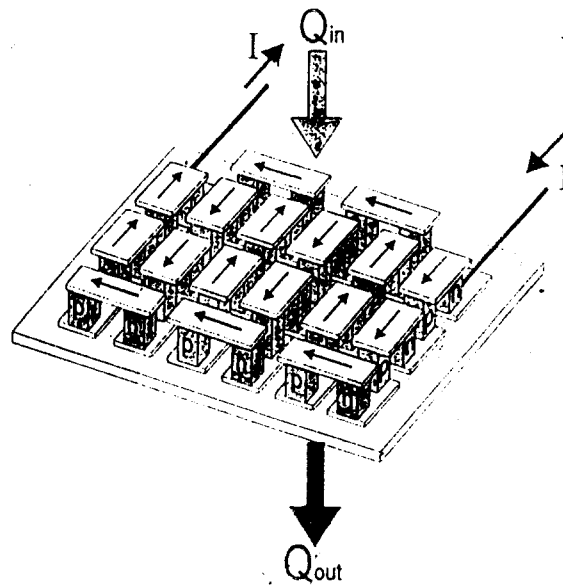
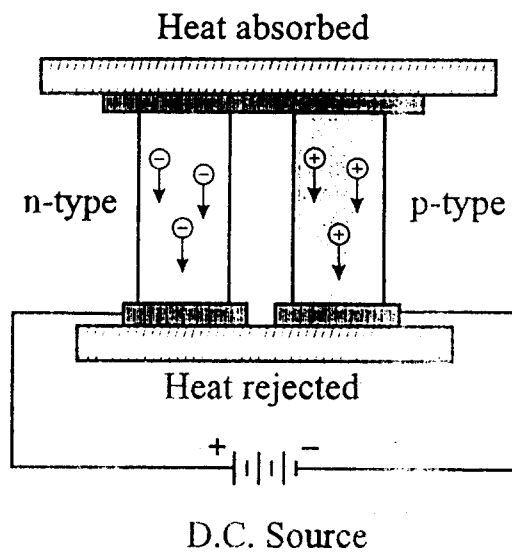
1. 열전재료의 개요

2. 기계적 합금화 거동, 분말특성 및 열전특성
 - Bi_2Te_3
 - p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 합금
 - n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 합금

3. 요약

전자냉각 모듈

Peltier 효과 : 전기 → 시편 양단의 온도차

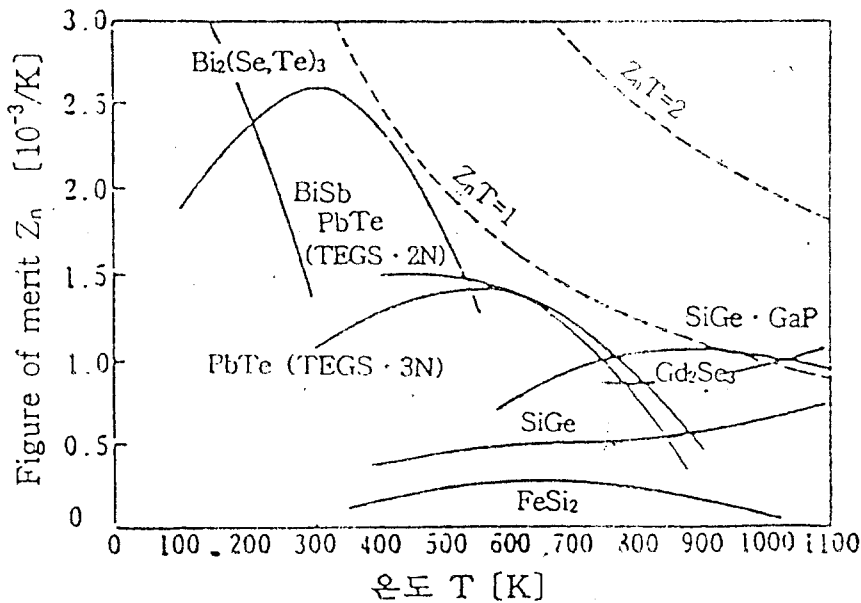
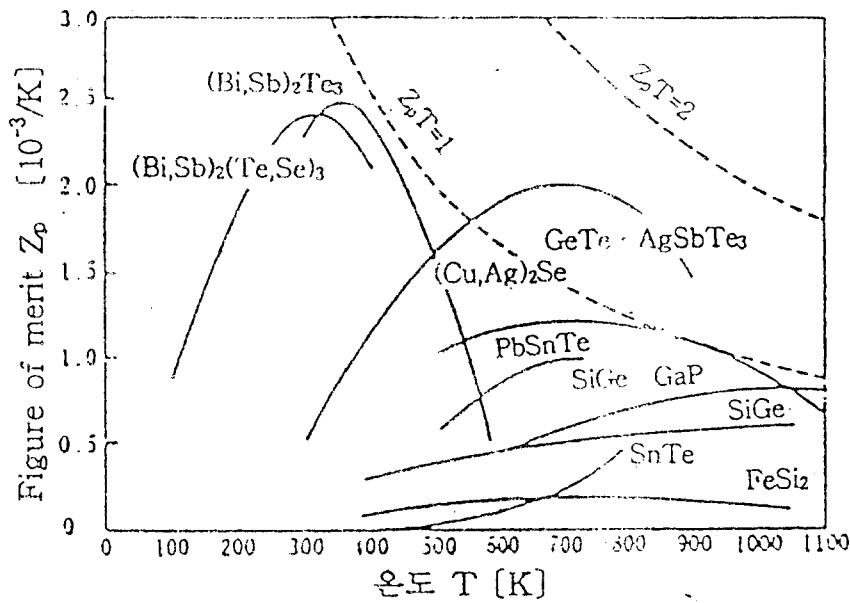


열전재료의 응용제품

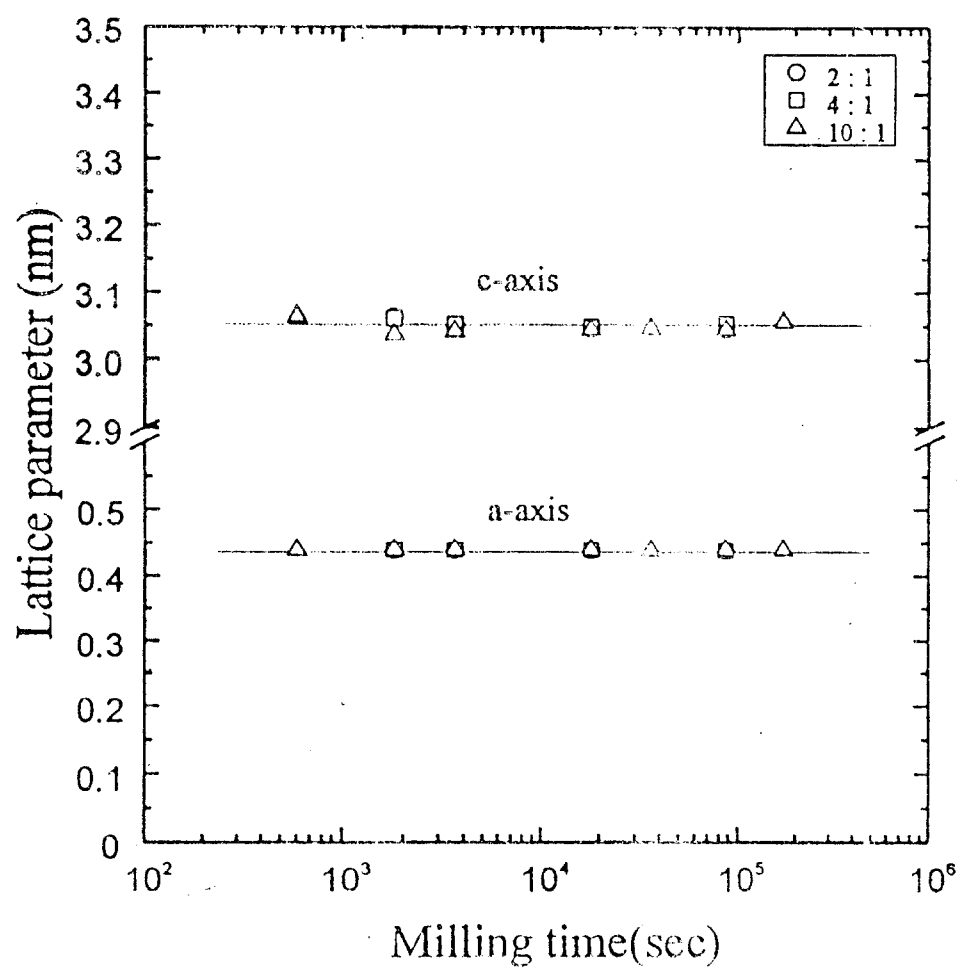
| 응용분야 | 제 품 | 용 도 |
|------|---------|--|
| 전자냉각 | 국부냉각모듈 | IC칩, 광증폭기, CCD, 적외선 센서 |
| | 냉 방 장 치 | 냉정수기, 자동차 냉장박스, 자동차 에어컨, 가정용 에어컨 |
| | 항온유시장치 | 정밀 항온항습조, 에칭용액조, 현상용액조, 세균배양기 |
| | 온 도 센 서 | 가스 안전장치, 화재경보기 |
| 열전발전 | 대형 발전기 | 폐온수 발전기, 소각로 발전기, 태양열 발전기, 핵폐기물 발전기 |
| | 소형 발전기 | 인공위성 및 우주선 발전기, 폐열발전기, 온풍히터 |

전자냉각모듈용 열전재료

성능지수 (figure of merit) $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$



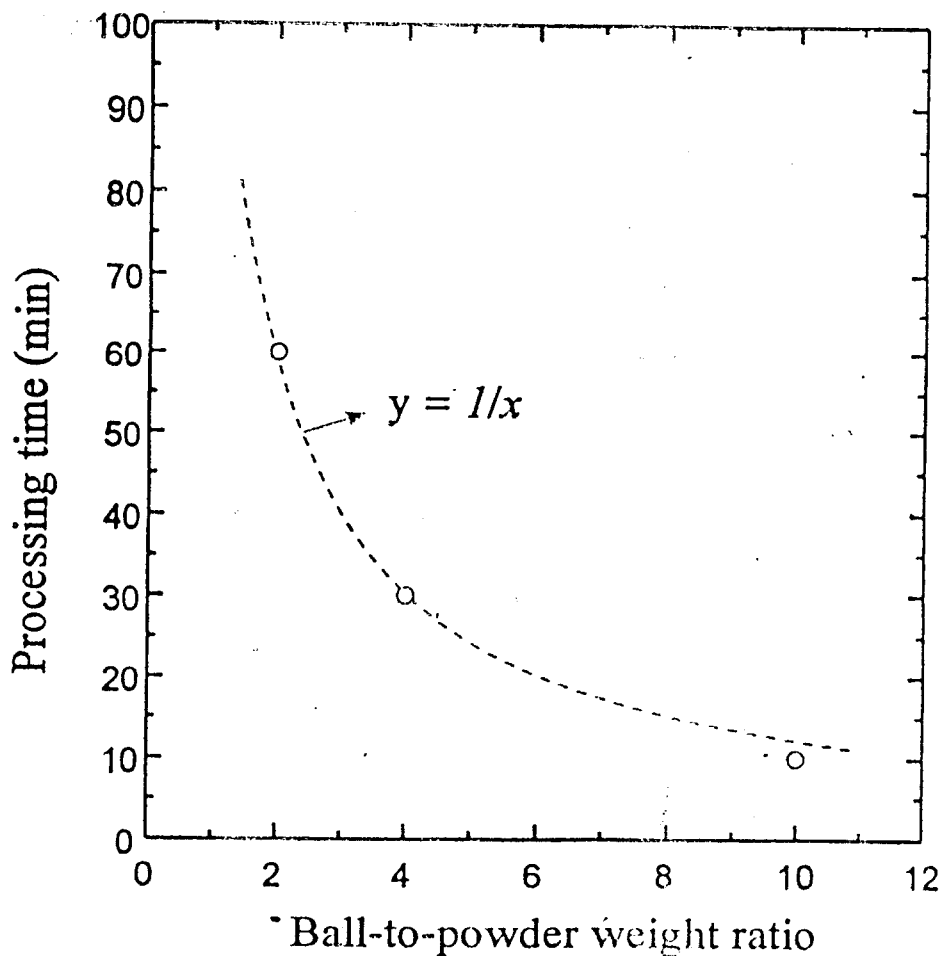
p형 재료 : $(Bi,Sb)_2Te_3$, n형 재료 : $Bi_2(Te,Se)_3$

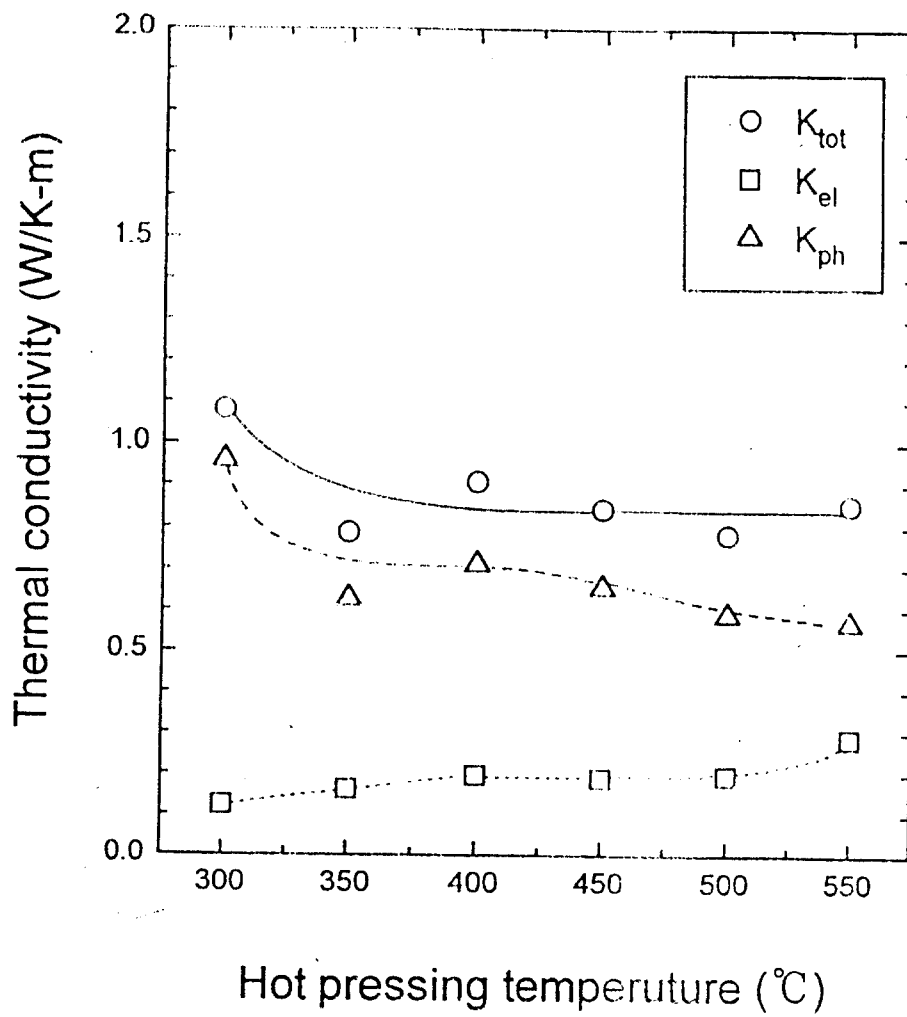


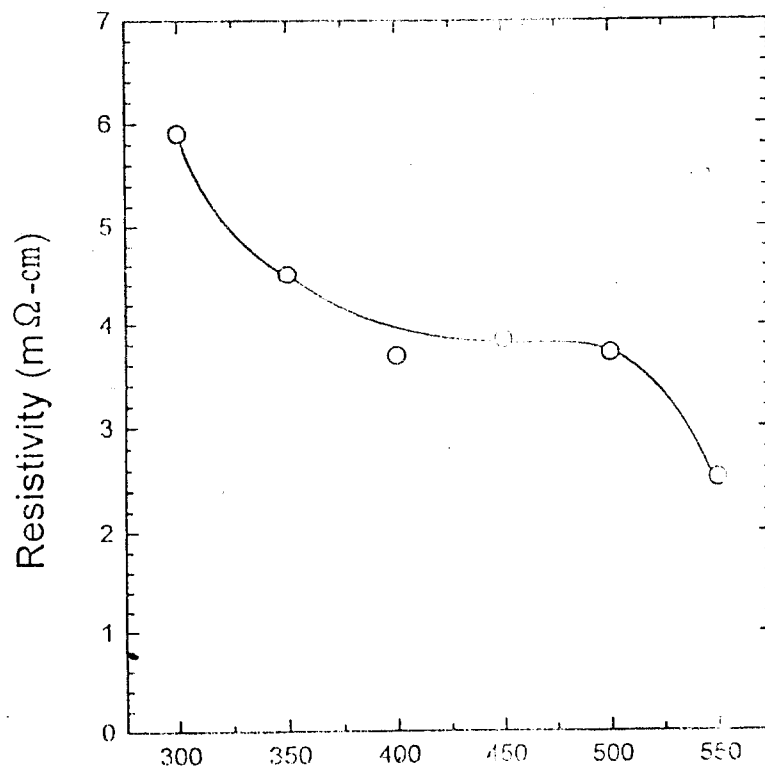
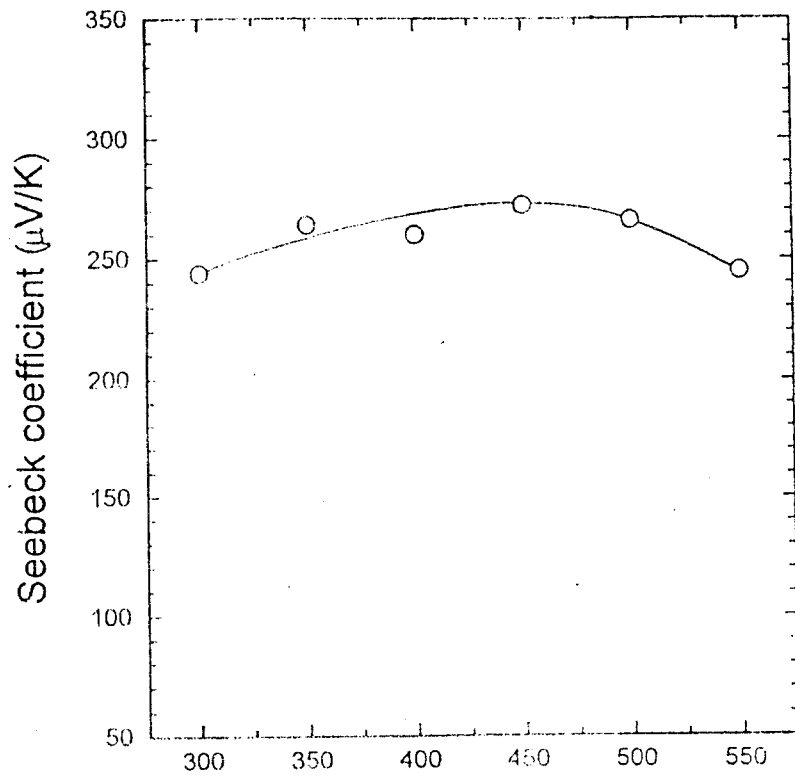
○ ball과 원료금속의 무게비 증가

➔ 단위시간당 collision events 증가

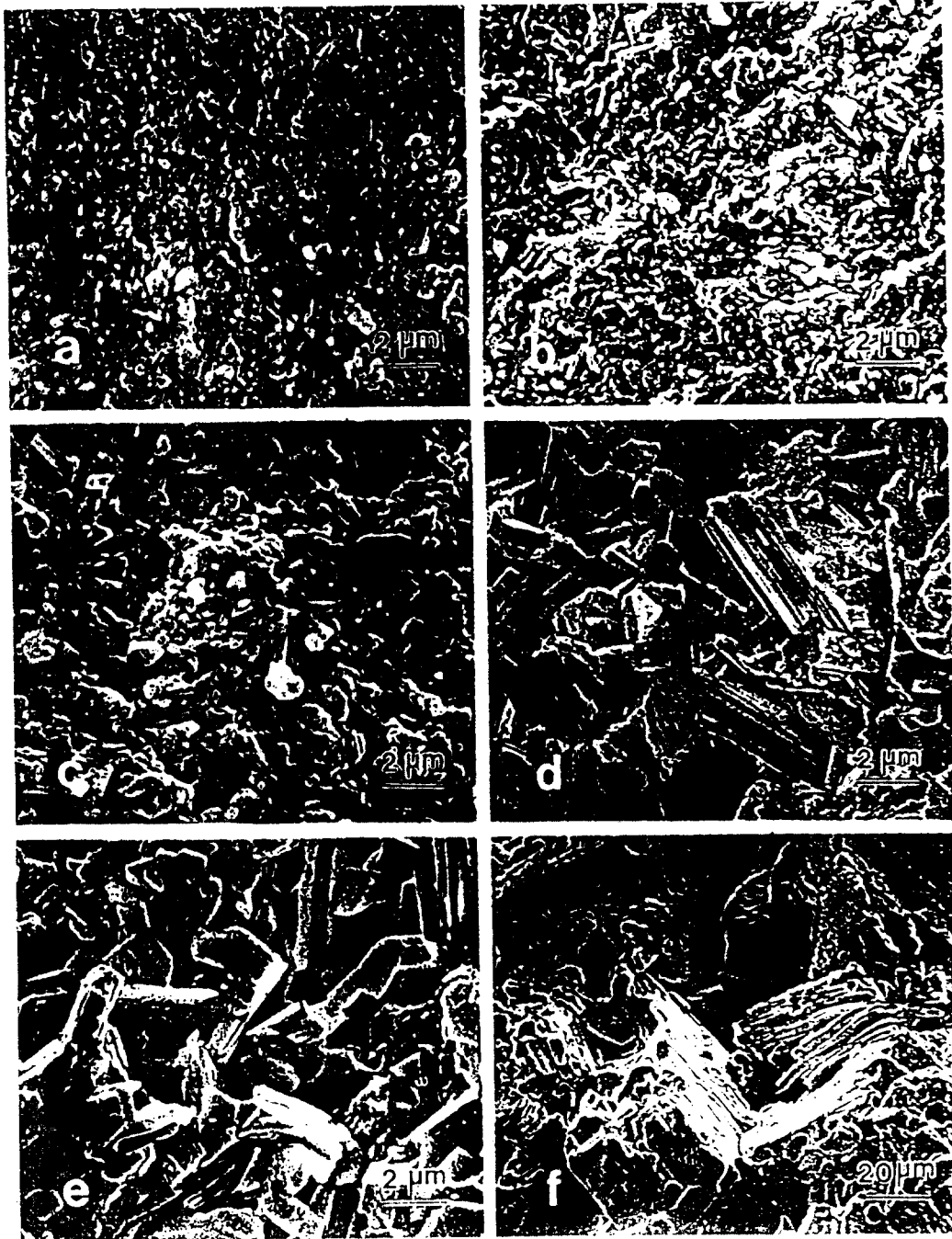
$$\text{processing time} \propto \frac{1}{\text{ball-to-material weight ratio}}$$







Hot pressing temperature ($^{\circ}\text{C}$)



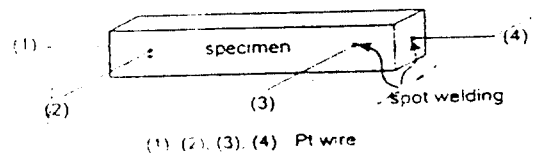
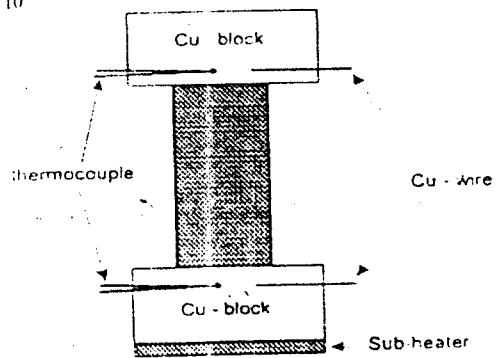
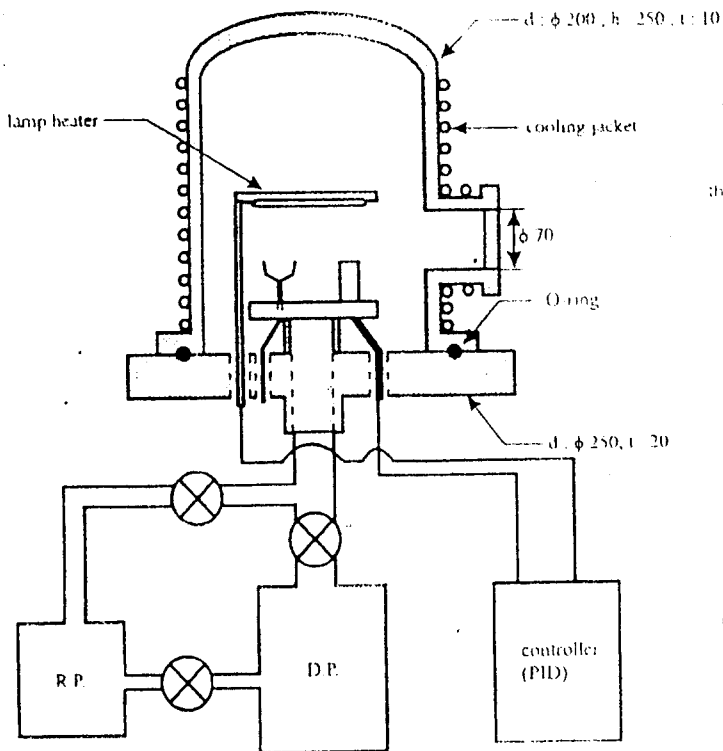
(a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C,

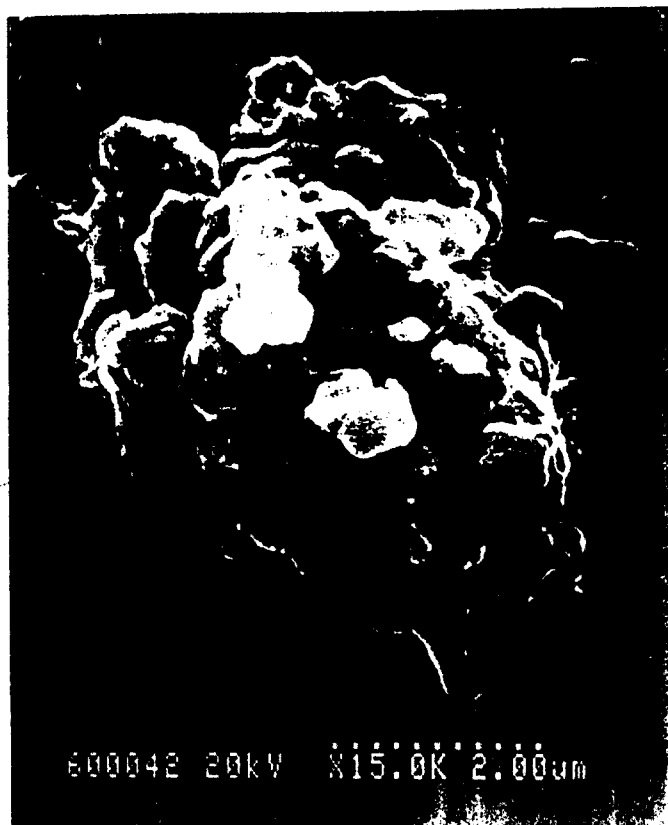
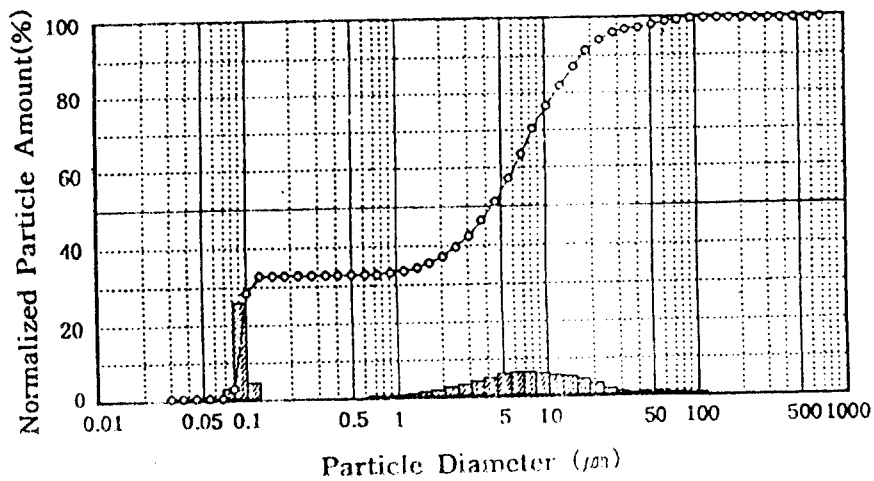
(d) 450°C, (e) 500°C, (f) 550°C

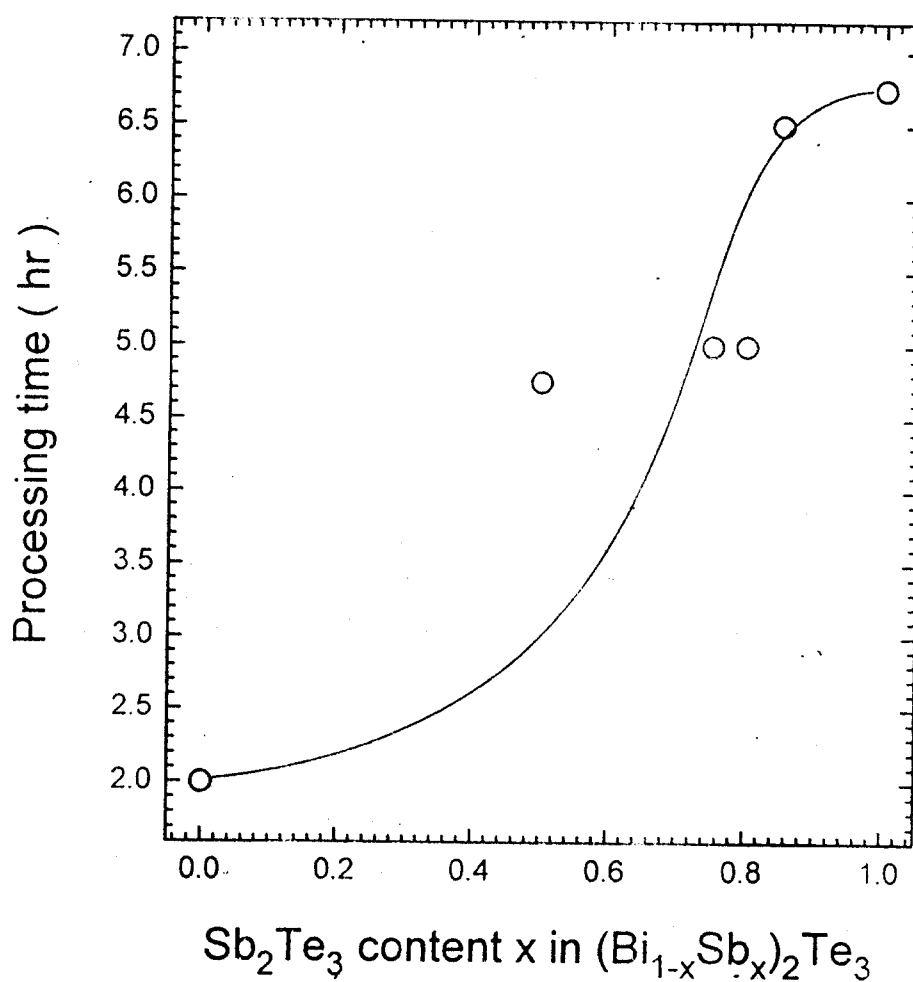
열전특성 측정장치

α ($= \Delta V / \Delta T$), ρ , κ 측정

(unit : mm)

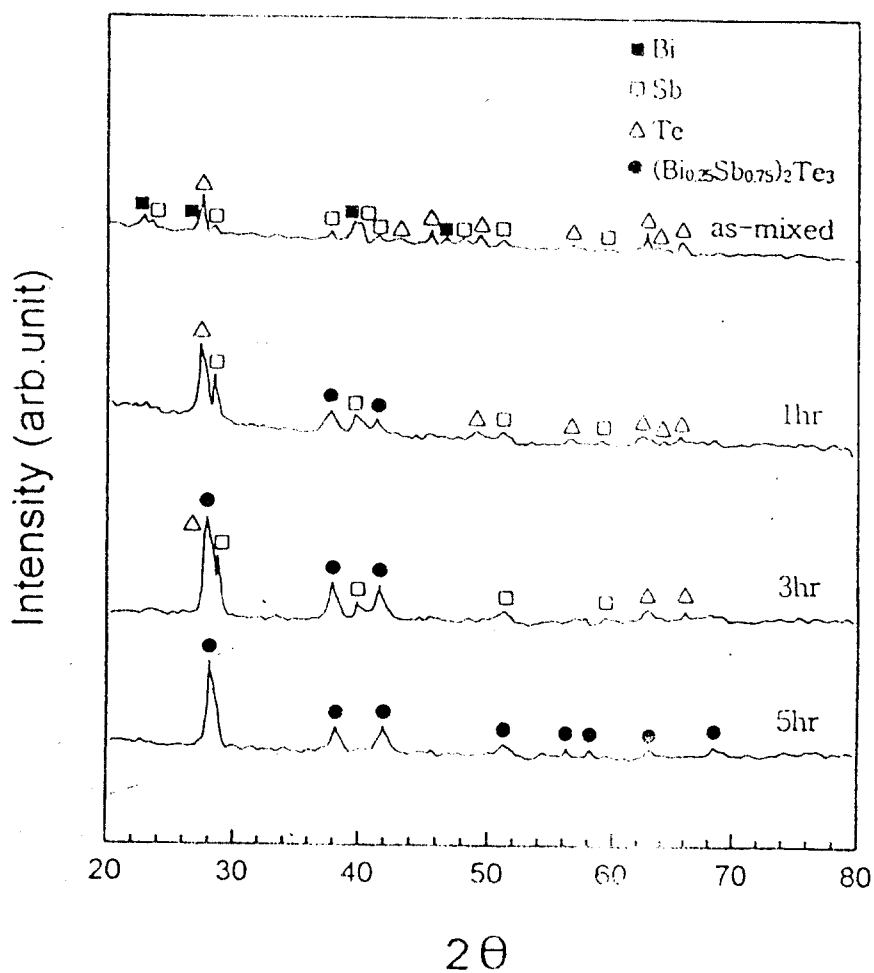


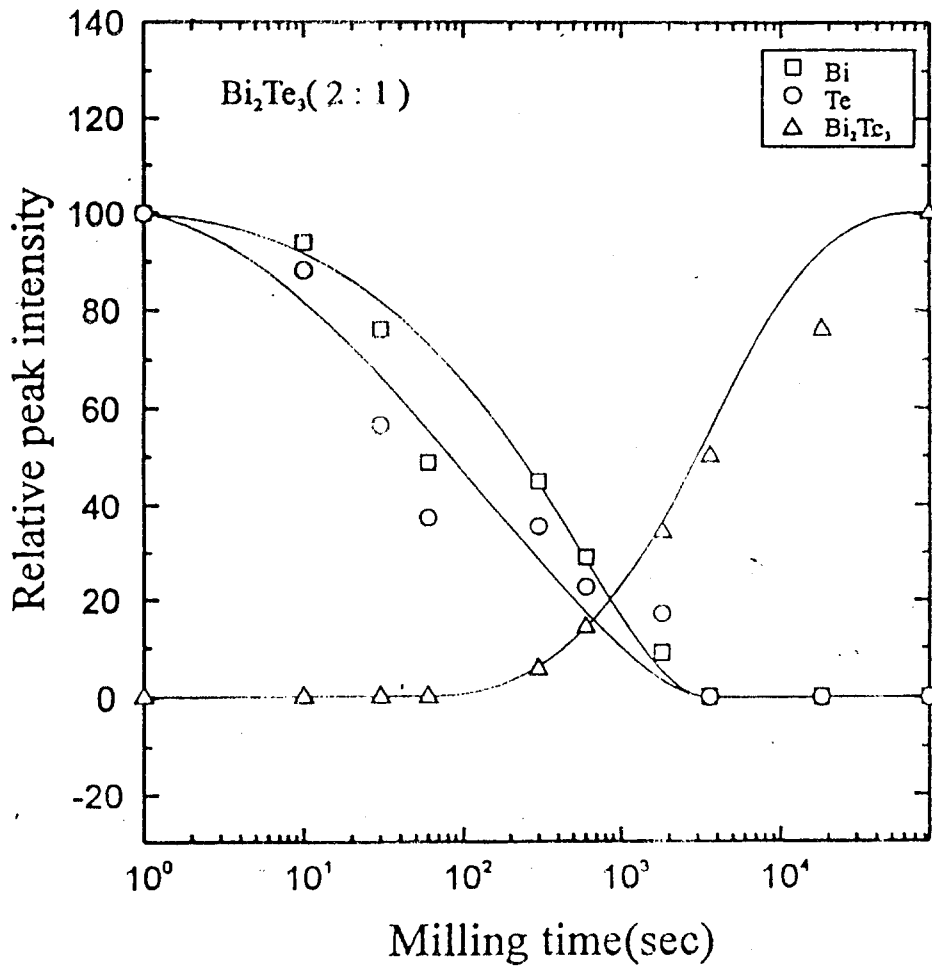


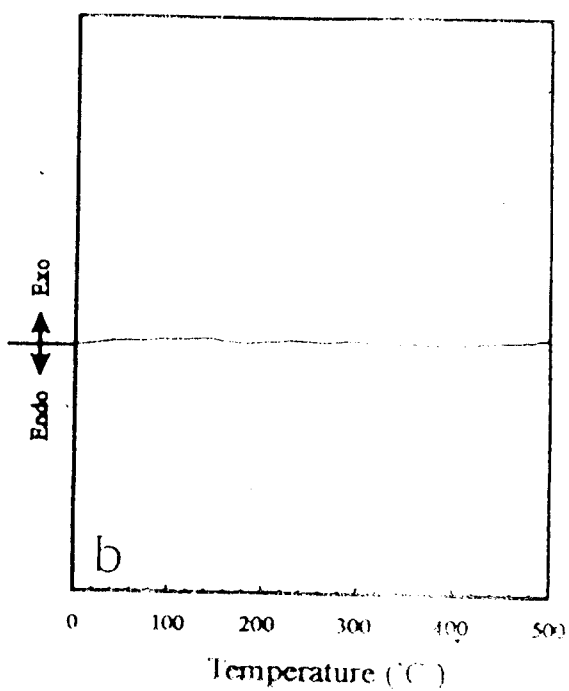
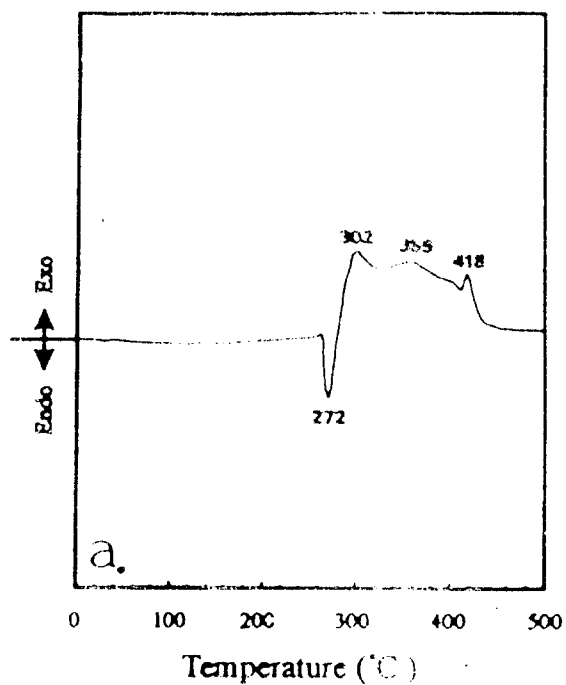


p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.75 \leq x \leq 0.85$)

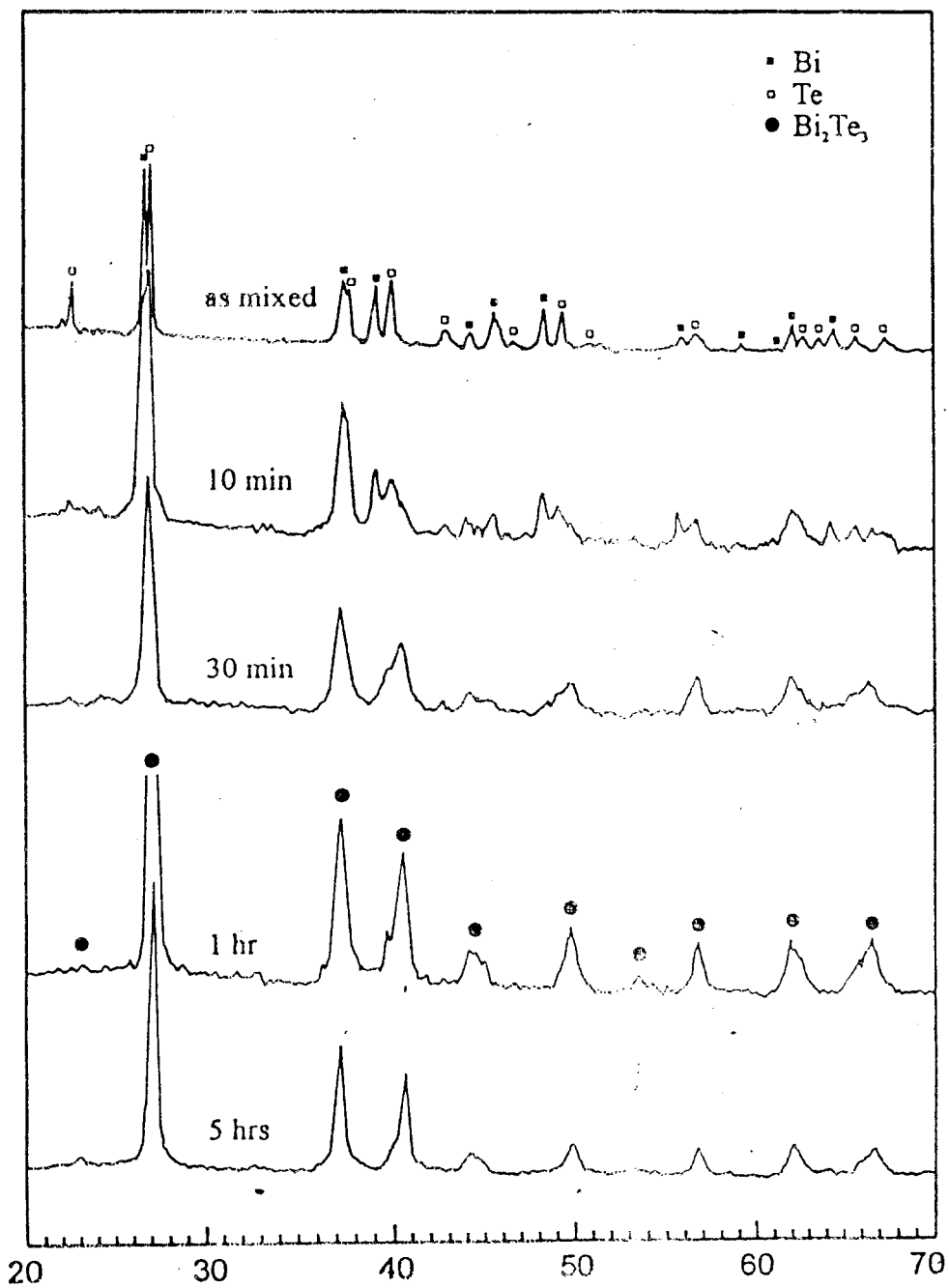
○ $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$





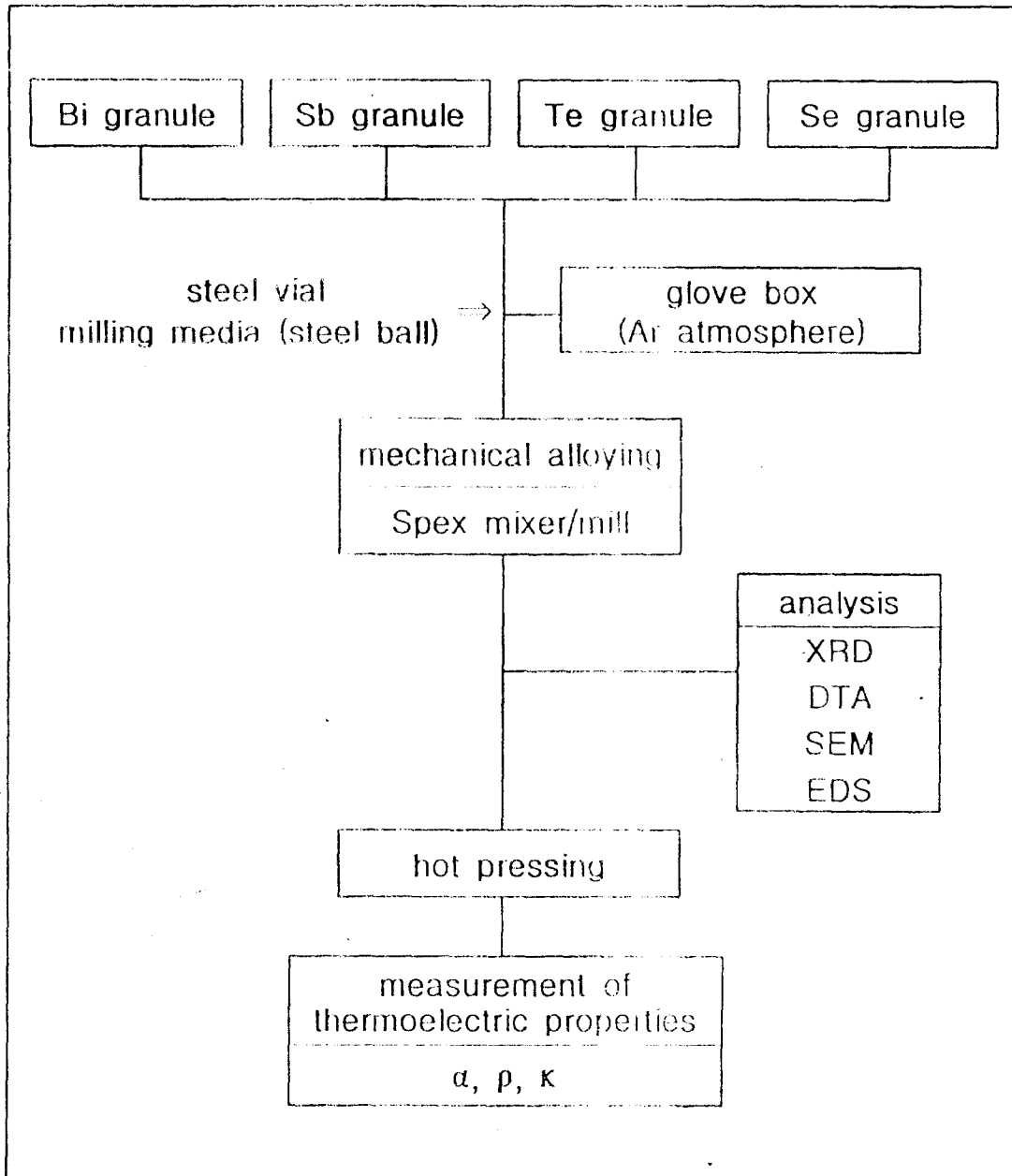


Bi_2Te_3

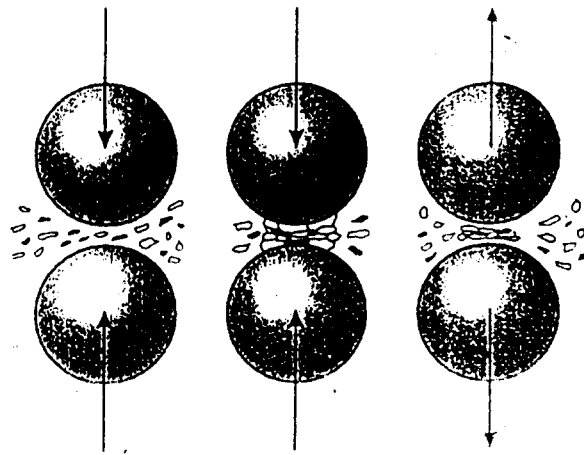
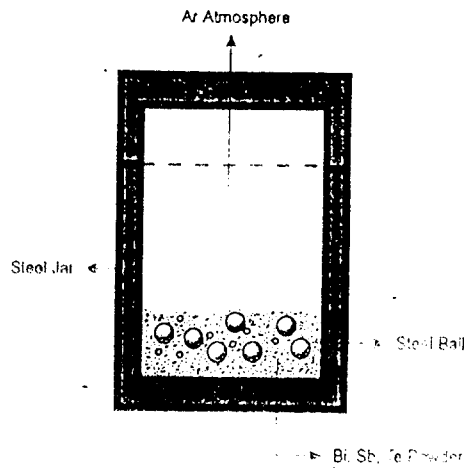


20

실험 방법



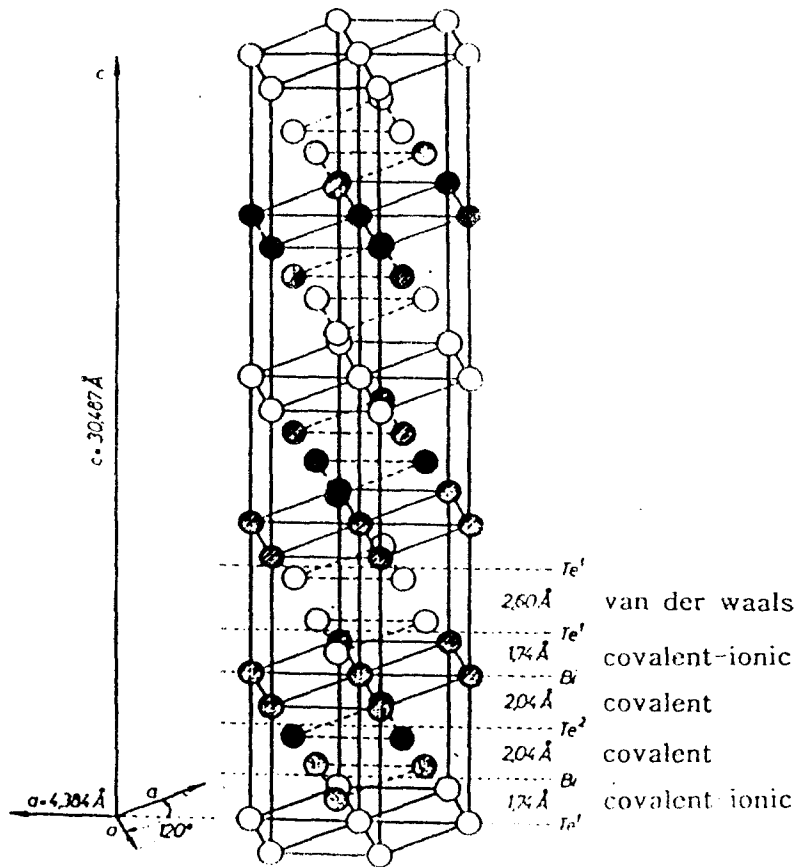
기계적 합금화 공정



상온공정 →

- “용해 및 분쇄법”에 비해 제조단가 절감
- Te 휘발에 의한 조성편차 및 편석 방지

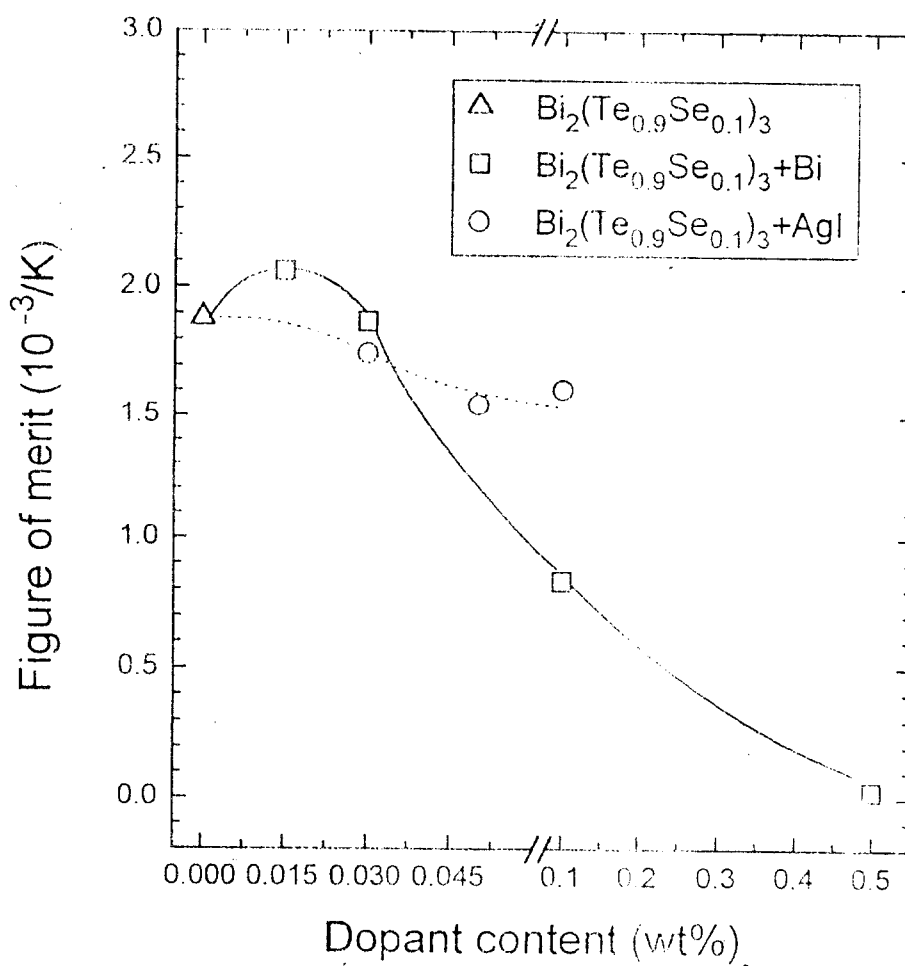
Bi_2Te_3 계 열전재료



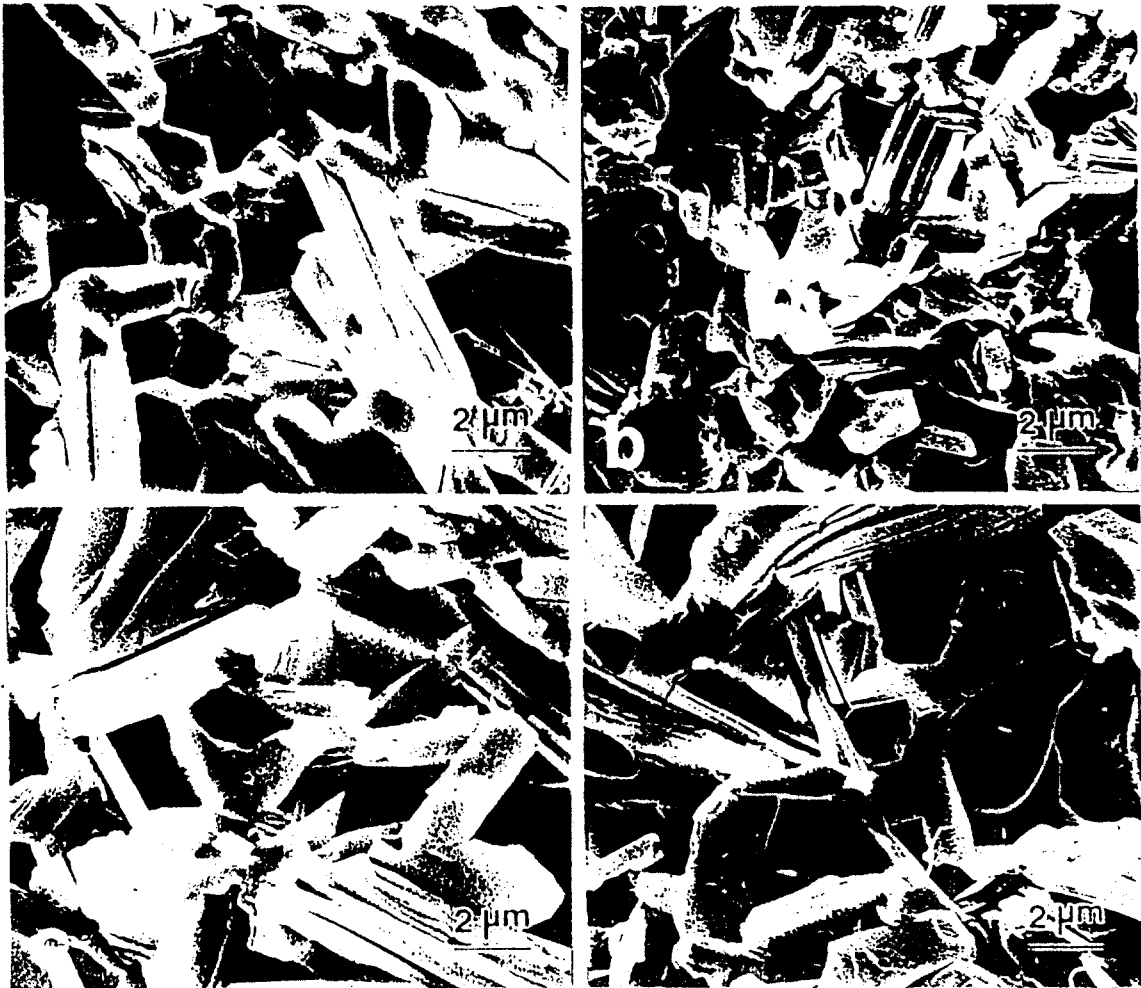
○ 단결정 : 기계적 취약성으로 소지가공시 수율저하

➔ 다결정 열전재료 개발

- 용해 및 분쇄법
- 기계적 합금화 공정

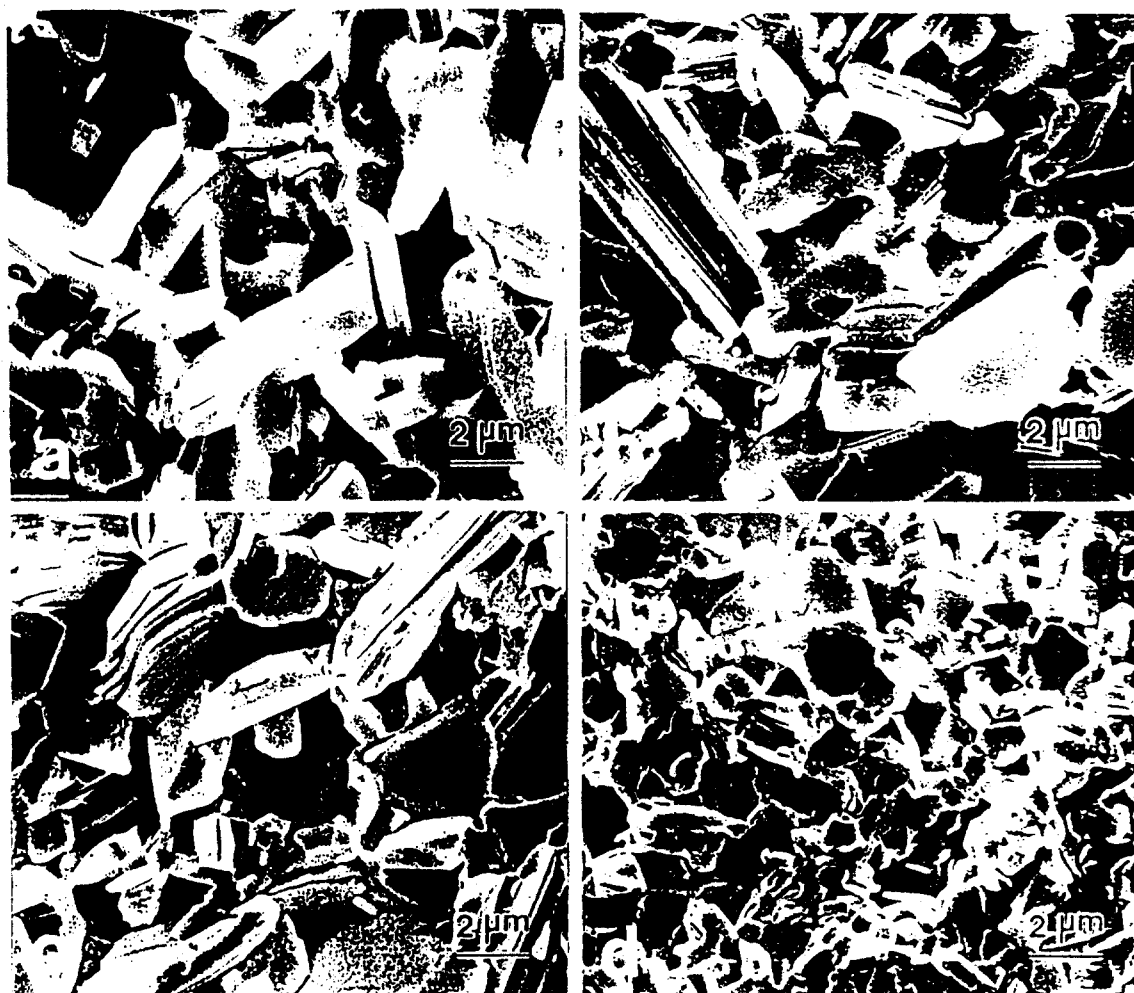


○ AgI 첨가 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

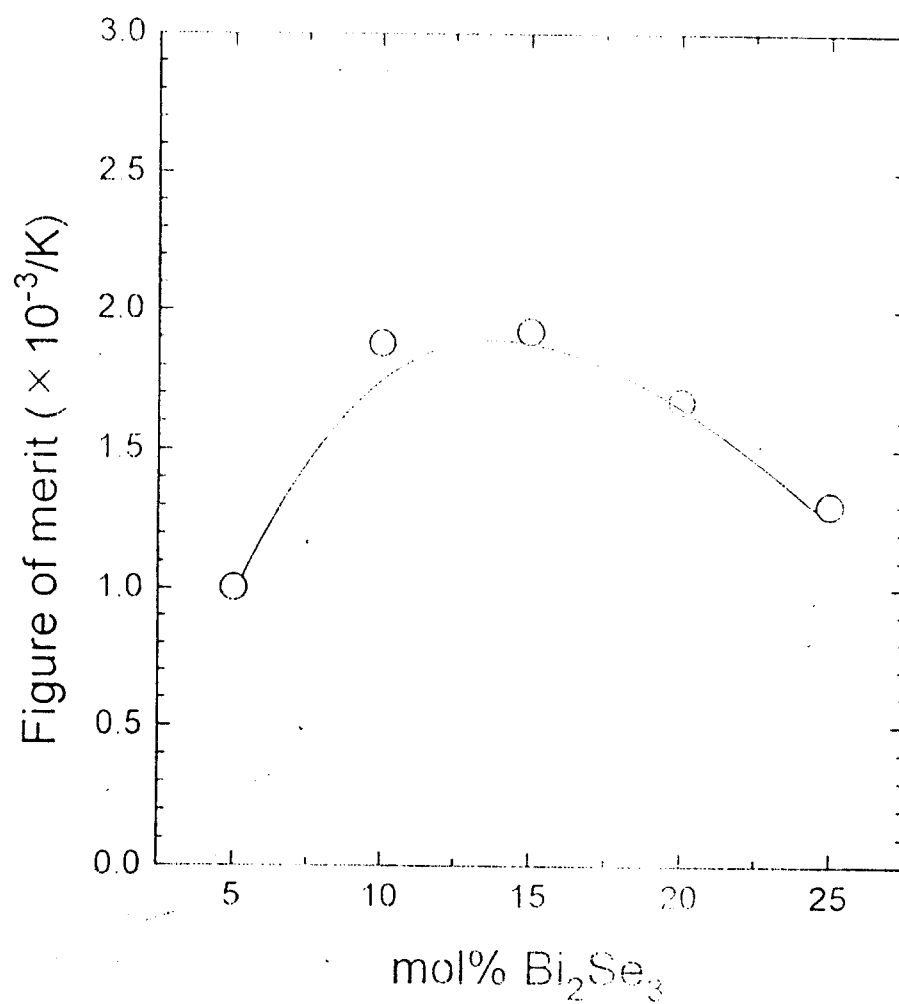


AgI 첨가량 : (a) 0, (b) 0.03, (c) 0.05, (d) 0.1 wt%

○ Bi 첨가 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

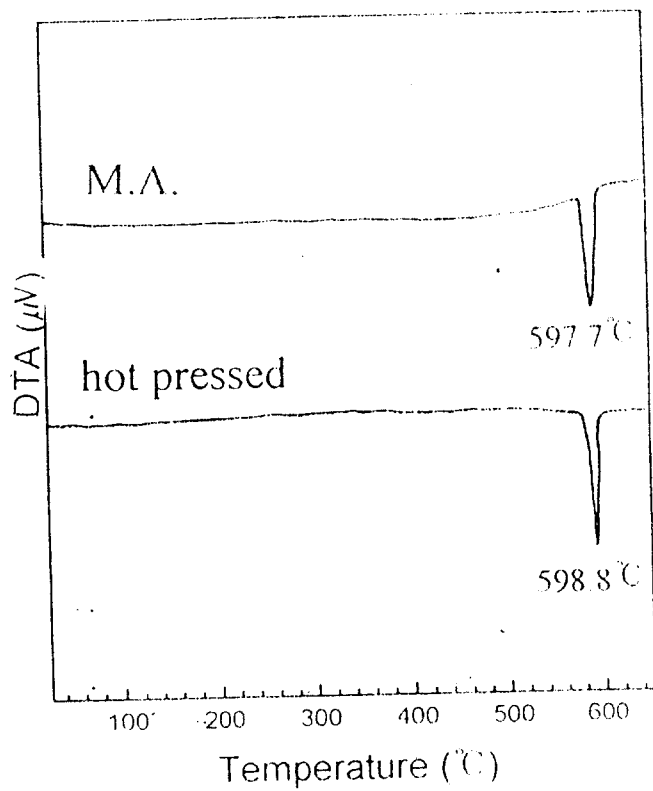


Bi 첨가량 : (a) 0.015, (b) 0.03, (c) 0.1, (d) 0.5 wt%

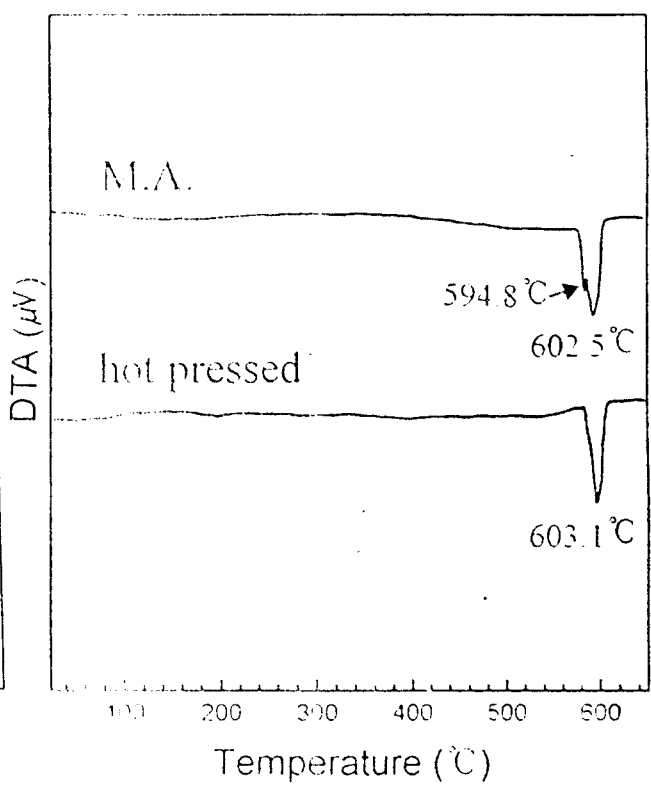




(a) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$, (b) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, (c) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$,
(d) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_3$, (e) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_3$

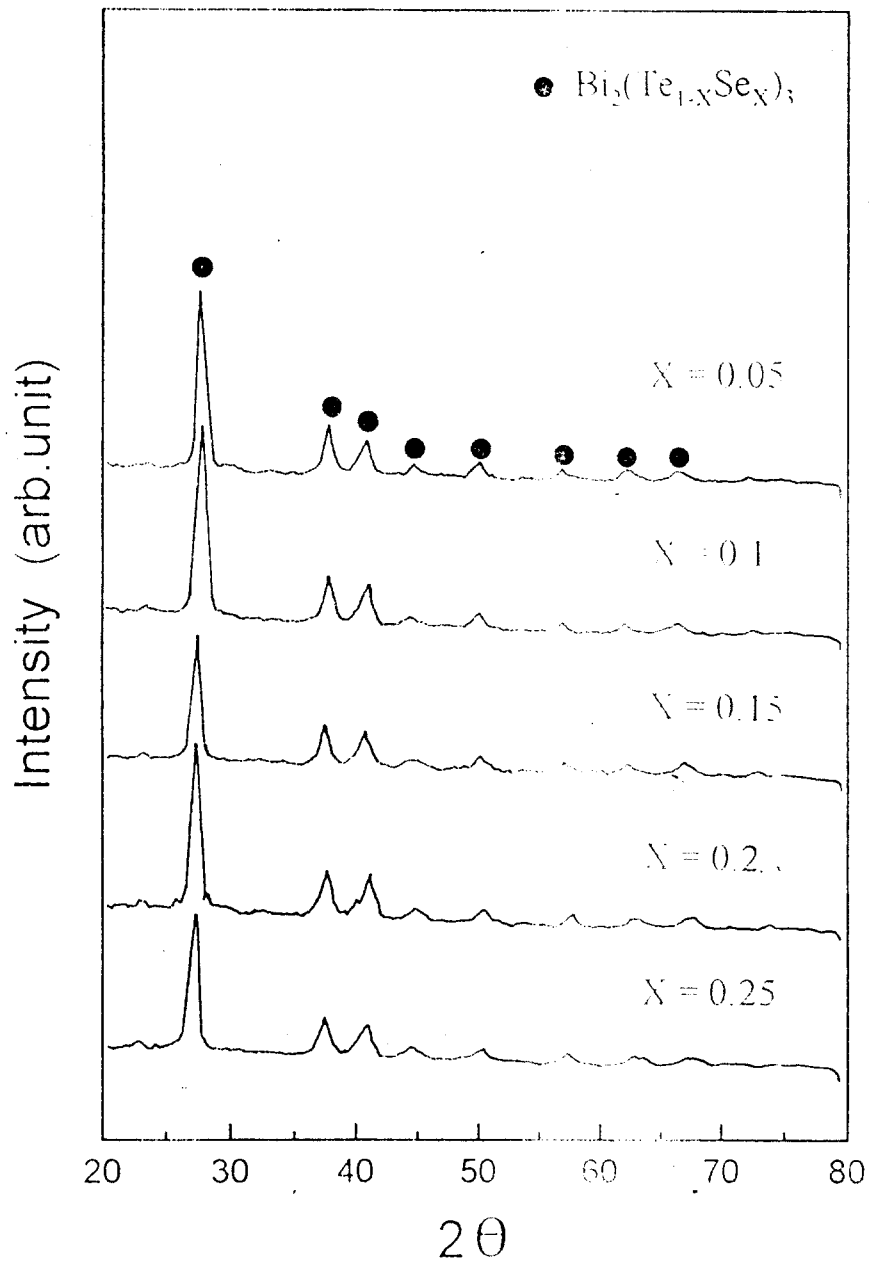


$X \leq 0.15$

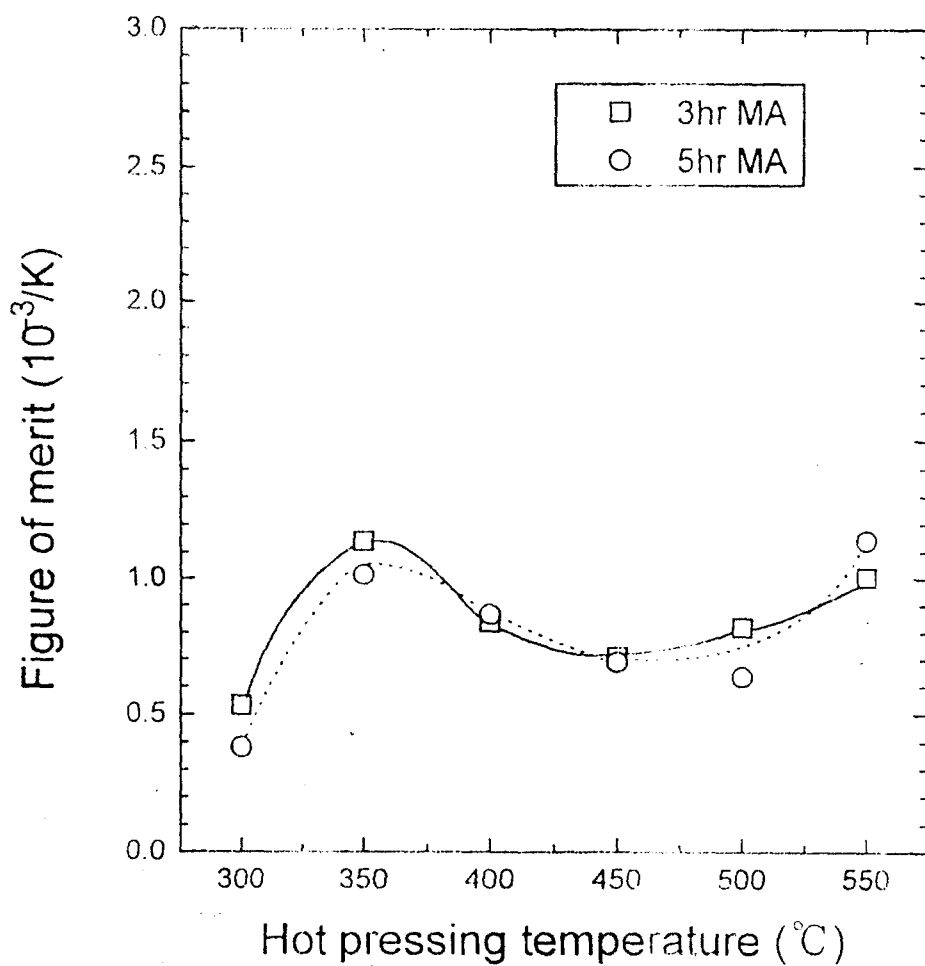


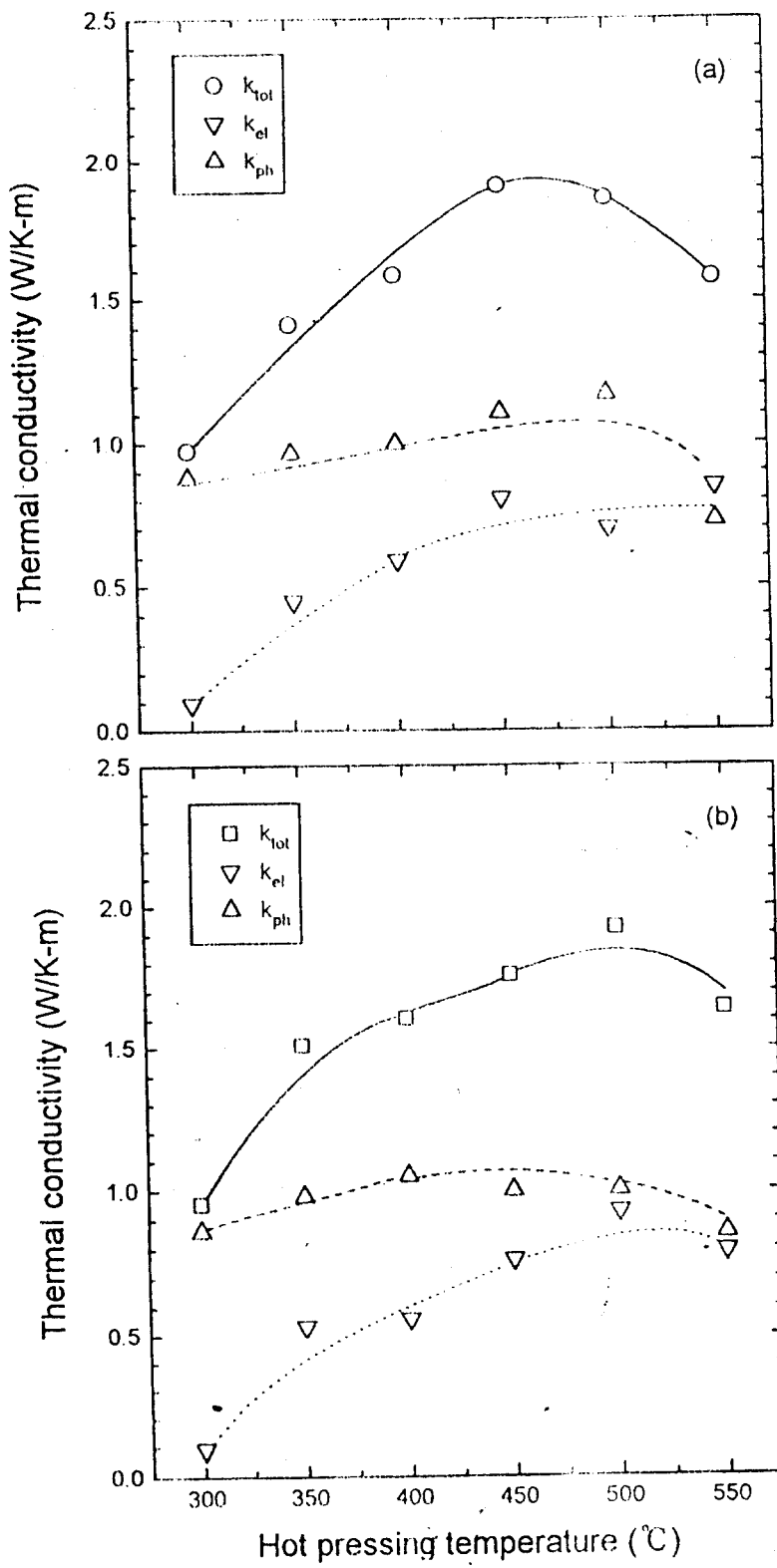
$X \geq 0.2$

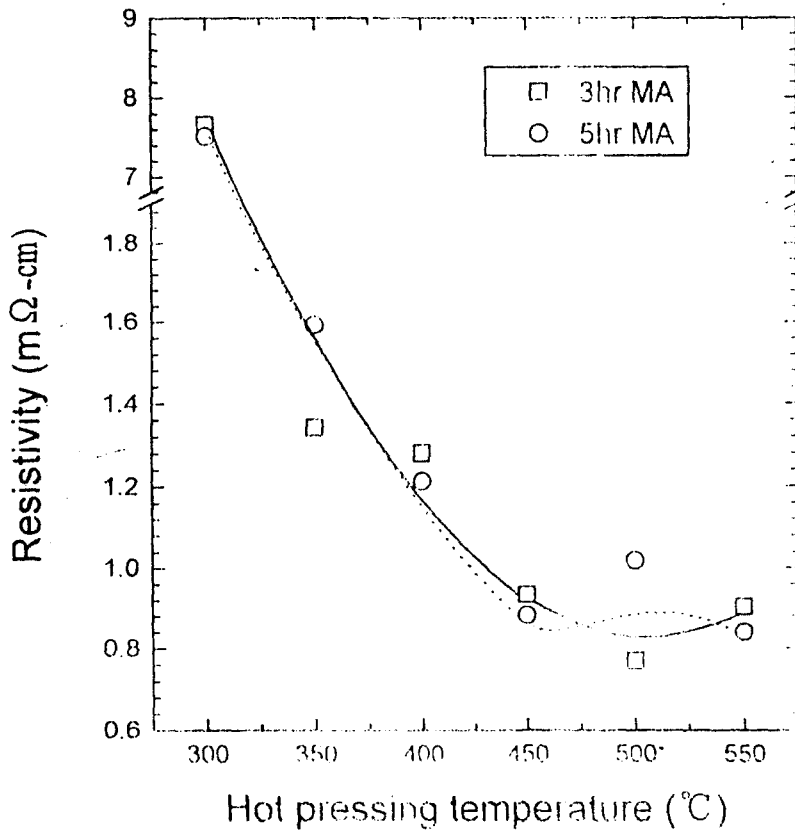
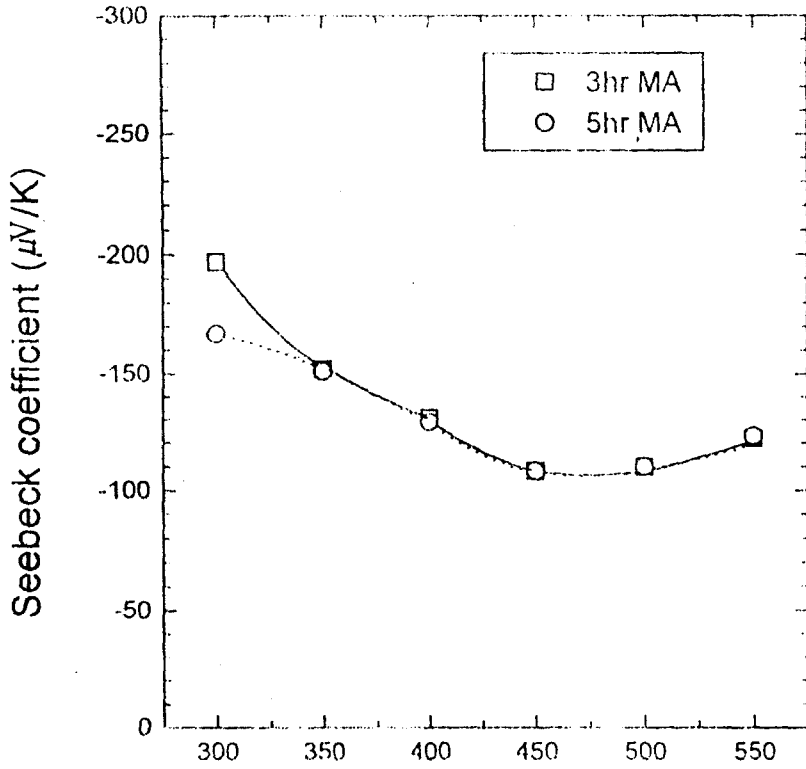
기계적 합금화 시간 : 3 시간

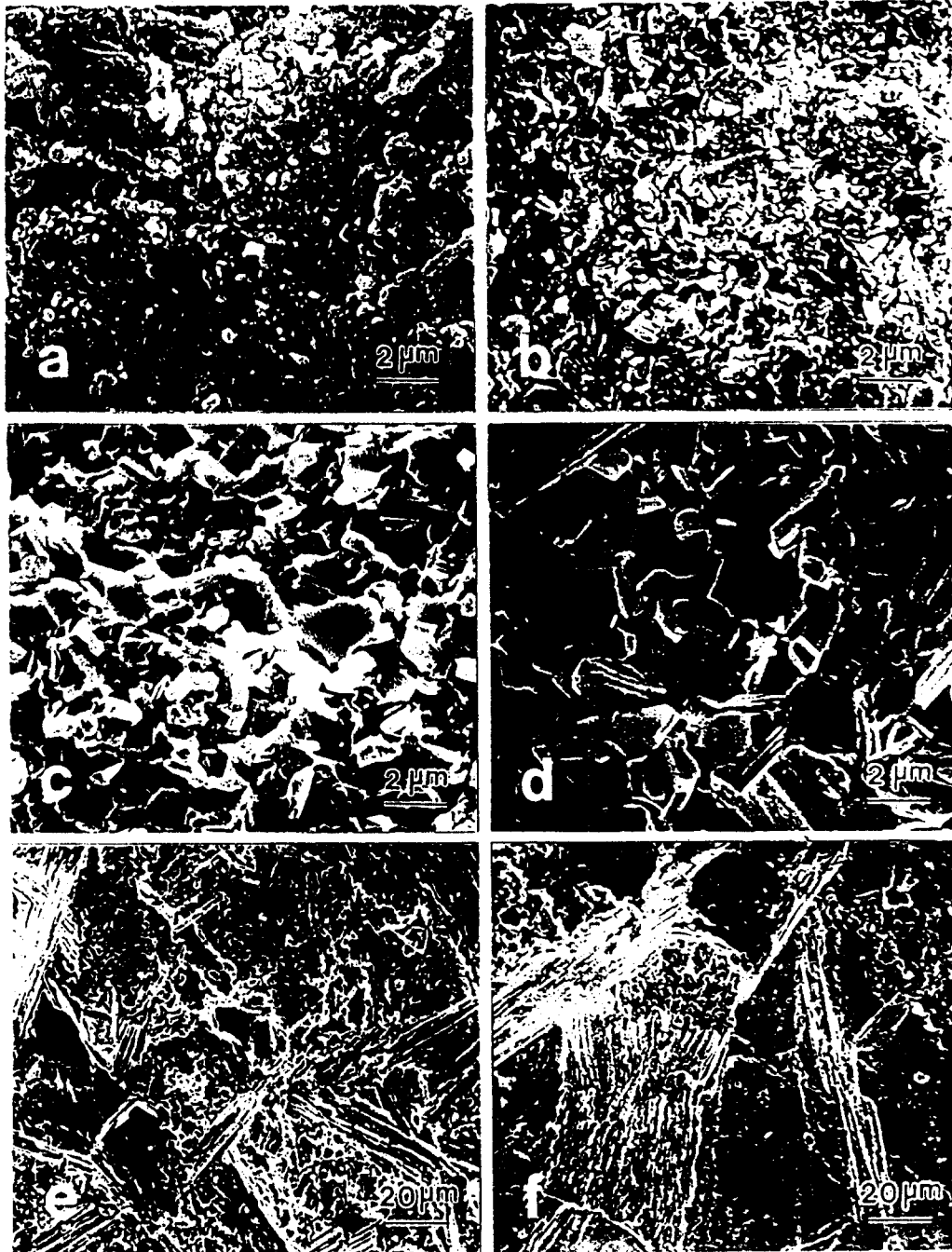


기계적 합금화 시간 : 3 시간

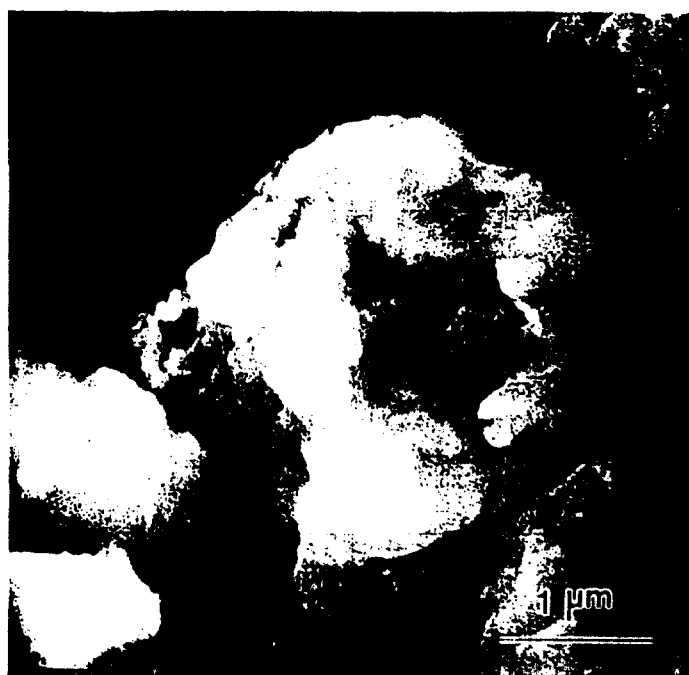




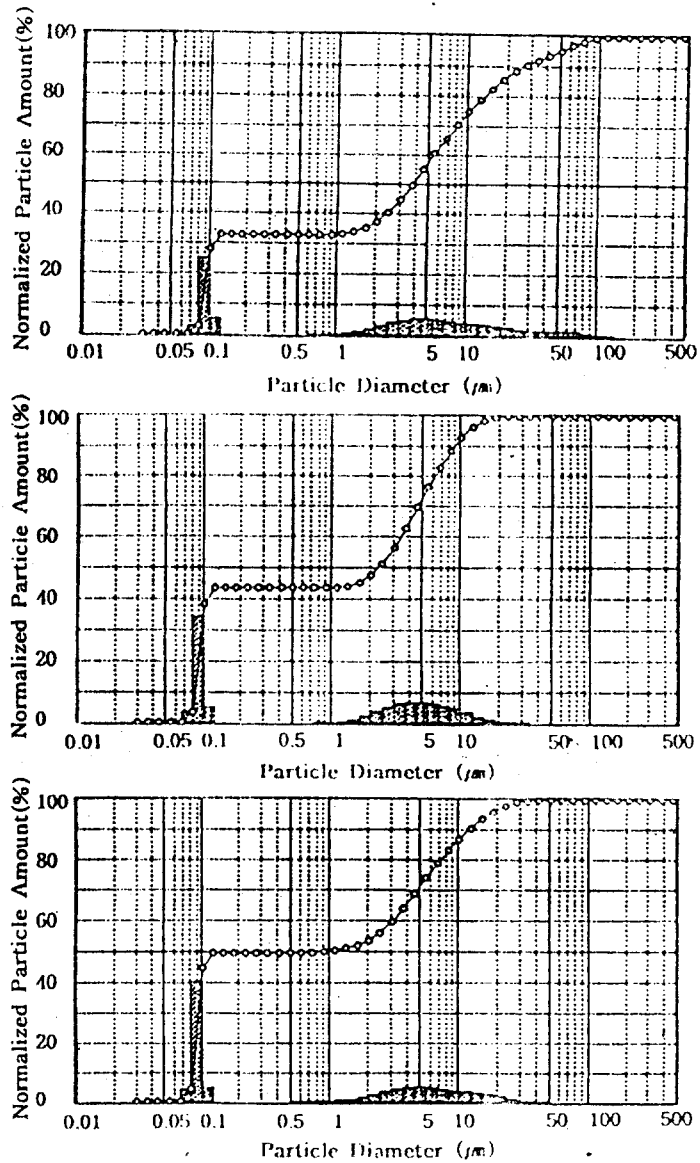




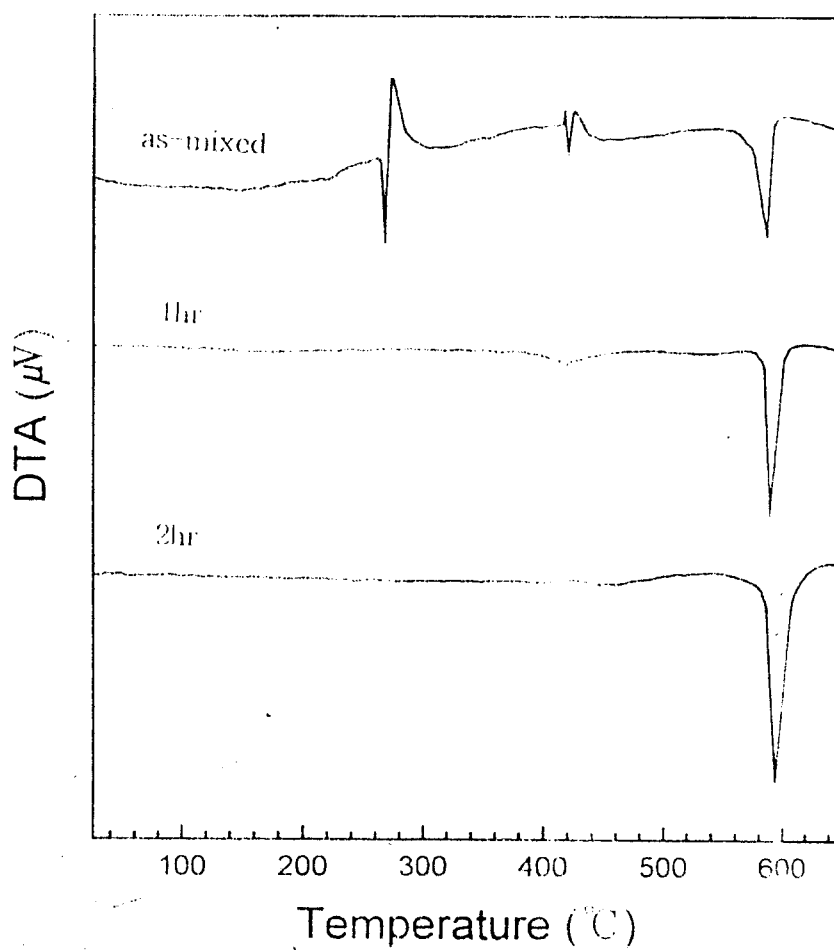
가압소결 온도 (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C,
(d) 450°C; (e) 500°C, (f) 550°C



5 시간 기계적 합금화한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 분말

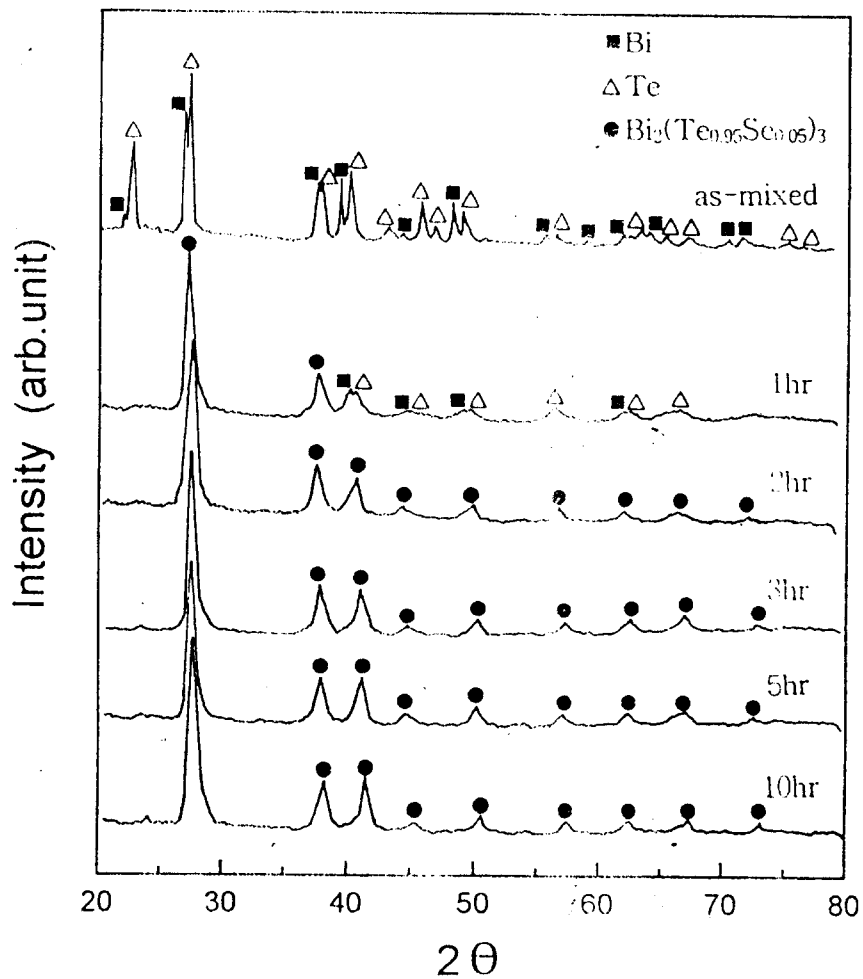


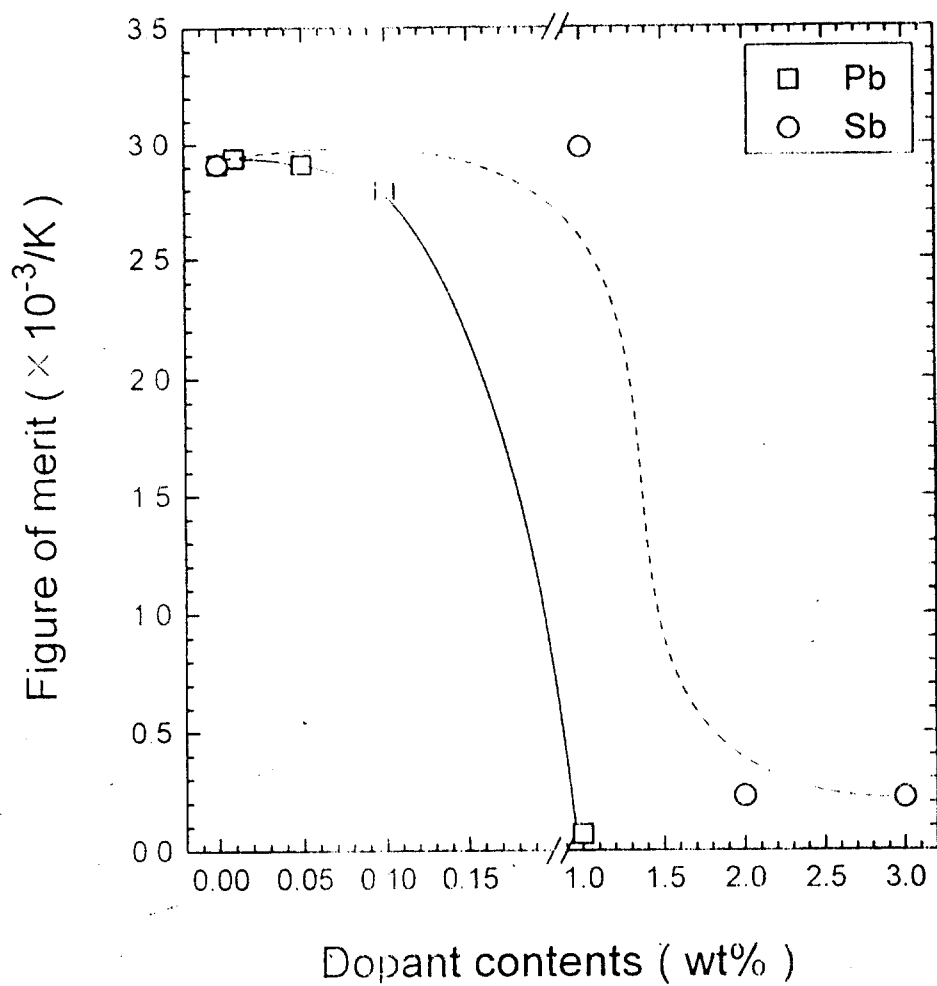
기계적 합금화 시간 (a) 1 시간, (b) 3 시간, (c) 5 시간

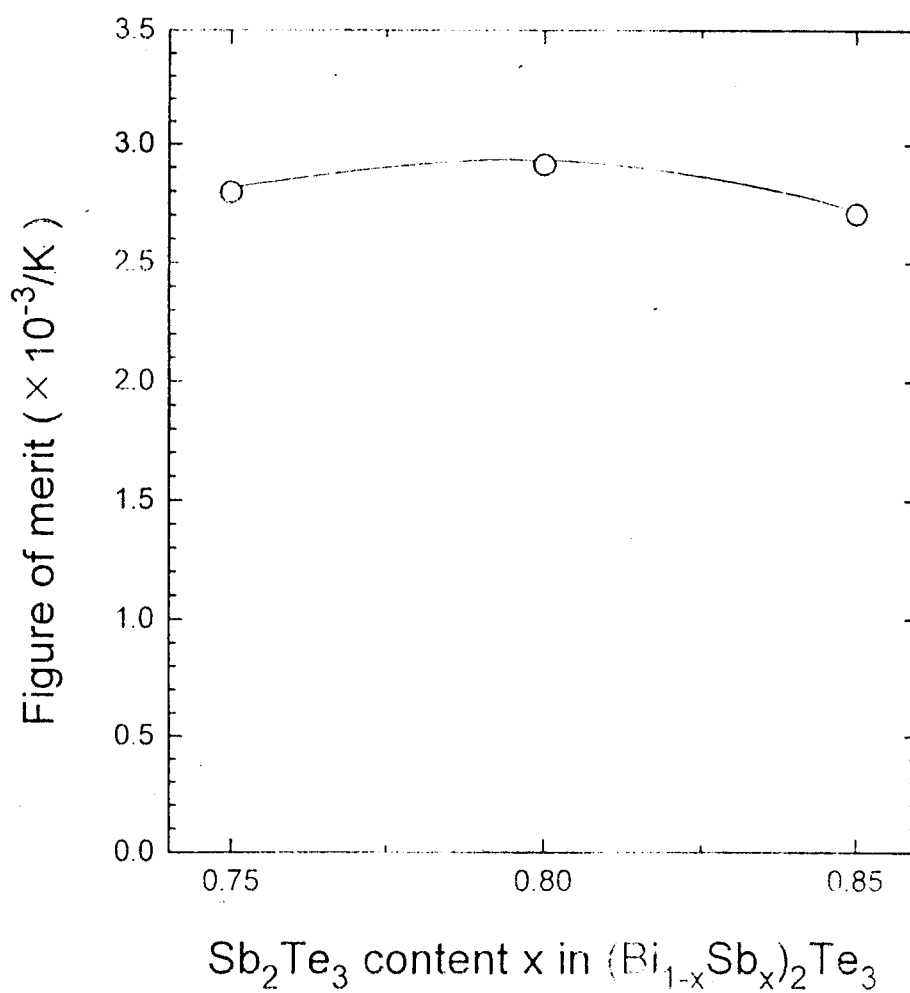


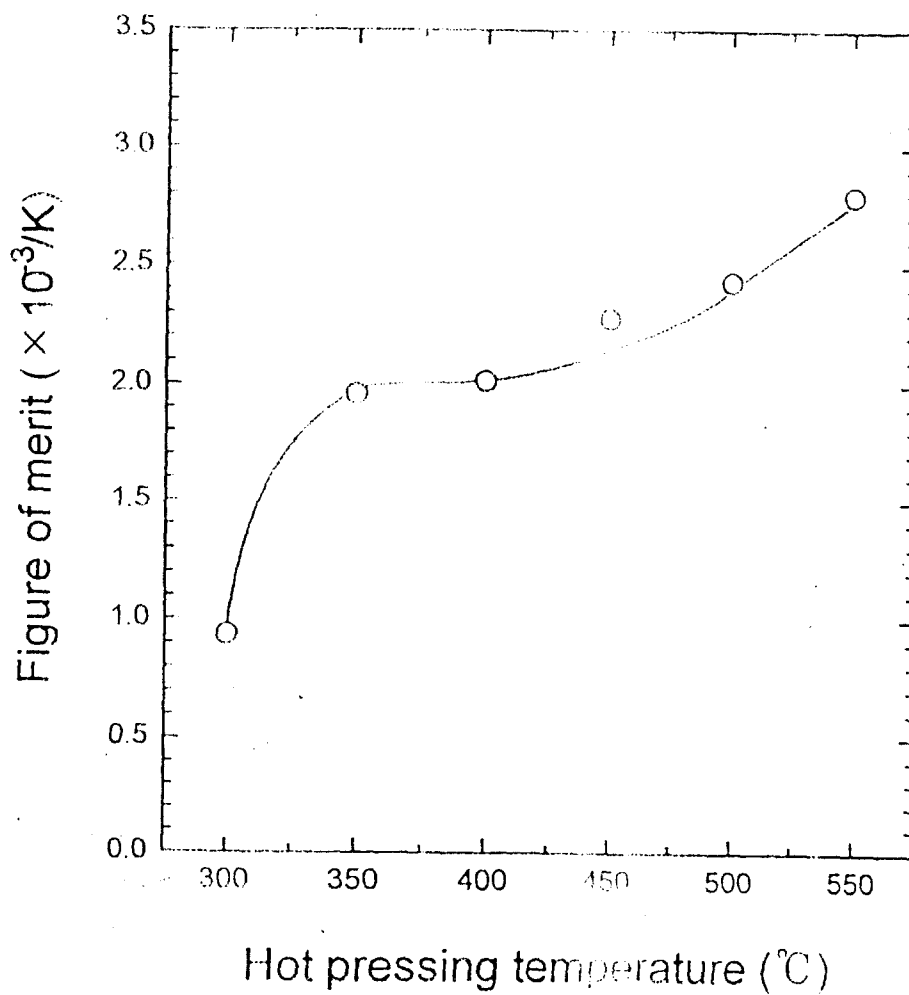
n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$)

○ $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$









요 약

1. 기계적 합금화 공정으로 전자냉각모듈용 p형 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 및 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 합금분말 제조
2. 기계적 합금화 시간 : Sb_2Te_3 및 Bi_2Se_3 함량 증가에 따라 증가
 - p형 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 의 합금화 시간 : 5 시간
 - n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 의 합금화 시간 : 3 시간
3. p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.25$) 가압소결체
 - $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 에서 최적성능지수 : $2.92 \times 10^{-3}/\text{K}$
 - 1 wt% Sb 첨가 조성 : $2.97 \times 10^{-3}/\text{K}$
4. n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) 가압소결체
 - $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 에서 최적성능지수 : $1.92 \times 10^{-3}/\text{K}$
 - $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 의 성능지수 : $1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$
 - 0.015 wt% Bi 첨가 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$: $2.1 \times 10^{-3}/\text{K}$