

기계적 합금화 공정으로 제조한 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$
열전재료의 미세구조와 열전특성

(Microstructure and Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$
Thermoelectric Materials Prepared by Mechanical Alloying Process)

홍익대학교 김희정 최재식 오태성, 한국과학기술연구원 현도빈

1. 서론 : Peltier 효과를 이용한 열전소자는 열응답 감도가 좋고, 선택적 냉각이 가능하며 무소음, 무진동 및 소형화 등의 장점으로 각종 전자부품의 국부냉각소자로 응용되고 있다. 또한 환경보호를 위해 CFC의 사용이 규제됨에 따라 냉매의 사용없이 냉각이 가능한 열전재료를 이용한 자동차나 가정용 에어컨 및 냉장고 등의 각종 냉방시스템의 개발도 크게 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 기계적 합금화 공정을 사용하여 n형 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 가압소결체를 제조 후, 가압소결온도, Bi_2Se_3 함량 x 및 acceptor dopant Bi 첨가에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하였다.

2. 실험방법 : 순도 99.99% 이상인 granule 형상의 Bi, Te, Se를 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 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. 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 분말을 cold press 후, 10^{-5} torr의 진공중에서 $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 의 온도로 30분간 가압소결하였다. 가압소결체의 파단면에서의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 가압소결체의 열전특성은 상온에서 측정하였다. Seebeck 계수는 시편 양단의 온도차 ΔT 를 10°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차 ΔV 를 측정하여 구하였다. 전기전도도와 열전도도는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰 : $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 의 기계적 합금화에 요구되는 공정시간은 Bi_2Se_3 의 함량 x 가 증가함에 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. 가압소결온도의 증가에 따라 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 가압소결체의 상대밀도가 감소하였으며, 450°C 이상에서 가압소결시 판상구조의 조대한 결정립이 형성되었다. 같은 온도에서 가압소결시 Bi_2Se_3 의 함량이 증가함에 따라 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 가압소결체의 결정립이 미세화되었다. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 의 성능지수는 가압소결온도와 Bi_2Se_3 의 함량 x 에 따라 변화하였다.

4. 결론 : 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 를 550°C 에서 가압소결시 $1.0 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 성능지수를 나타내었으나, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 가압소결체에서는 $1.9 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 성능지수를 얻을 수 있었다.