

기계적 합금화법으로 제조된 Bi₂Te₃계 열전화합물 분말의 열분석

김봉서, 양준혁*, 오민욱, 박수동, 이희웅, 박규섭*, 배동식*
 한국전기연구원, *창원대학교

Thermal Analysis of Bi₂Te₃ Based Thermoelectric Compound Powder Produced by Mechanical Alloying

Bong-Seo Kim, Jun-Hyeok Yang*, Min-Wook Oh, Su-Dong Park, Hee-Woong Lee, Kyu-Seop Park* and Dong-Sik Bac*
 Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon National Univ.*

Abstract : Bi-Te thermoelectric powder was fabricated by mechanical alloying method for 1 to 10 hours under vacuum in planetary mill. We investigated the properties of mechanically alloyed Bi-Te powder by thermal analysis, X-ray diffractometer and FESEM with EDS. Bi-Te raw material was formed to Bi₂Te₃ phase at condition over 3.5 hours of mechanical alloying time.

Key Words : Bi-Te thermoelectric powder, mechanical alloying, thermal analysis

1. 서론

Bi-Te계 열전재료는 상온부터 약 200°C 영역에서 열전 발전이나 열전냉각용으로 사용되는 대표적인 화합물이다. Bi-Te계 제조법은 크게 2 종류로 대별할 수 있는데, 단결정 성장법으로 제조하는 방법과, 용해법으로 제조된 잉곳(ingot)를 분쇄하여 소결하는 방법이 있다. 단결정 성장법으로 제조하게 된 Bi-Te계 열전재료는 열전 특성이 우수하지만, 기계적 특성이 취약하여 사용상의 많은 제약을 가지고 있다. 반면에 용해-분쇄-소결법으로 제조된 열전재료는 기계적 특성이 용해법으로 제조된 재료에 비해 상대적으로 우수하지만, 열전특성이 나빠지게 된다. 열전특성을 결정하는 성능지수($Z = \alpha^2 / \rho\kappa$, Z=성능지수, α : 열전계수, ρ : 전기비저항, κ =열전도도)는 열전계수와 전기비저항, 열전도도로 구성되어 있다. 특히 이 변수들 중에서 열전도도(κ)를 감소시킴으로서 열전성능을 개선하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 열전도도는 포논 산란에 의해 제어가 가능하기 때문에 열전재료의 입자를 미세화시켜 결정립계에서 가능한 포논 산란을 증가시켜 열전도도를 저하시키는 연구에 초점이 맞추어지고 있다. 이러한 입자 미세화의 방법 중에서 가장 간단한 방법이 기계적 합금화법으로 입자의 크기를 나노 사이즈로 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 기계적 합금화법을 이용하여 Bi-Te계 열전 분말을 제조하고 열분석법을 통하여 그 분말의 특성을 평가하였다.

2. 실험

실험에 사용된 분말은 99.999% 이상의 고순도 Bi와 Te괴를 사용하였다. Bi:Te=2:3의 원자비로 무게를 측정하여 스테인레스제 밀 용기에 스테인레스 볼을 이용하여 300rpm으로 자전과 공전 운동을 동시에 행하여 분말을 제조하였다. 기계적 합금화시간은 1, 3.5, 5, 10시간으로 하였고, 용기내의 분위기를 진공상태로 하여 분말을 제조하

였다. 제조된 분말의 열분석(Differential Scanning Calorimeter, DSC)을 위해 TA사의 SDT를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 620°C까지 승온시켰고, 열분석 셀 내의 분위기는 Ar gas를 100ml/min으로 흘려 불활성 분위기를 유지하였다. 또 제조된 분말의 상분을 위해 X-선 회절실험을 하였고, 분말의 형상을 관찰하기 위해 전계방사 전자현미경(FESEM)을 사용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 기계적 합금화법으로 제조된 Bi-Te계 열전 분말의 열분석(DSC) 결과를 나타내었다. 1시간 동안 기계적 합금화된 분말은 410°C 부근에서 흡열 피크를 관찰할 수 있는데 이것은 Bi-Te의 공정온도를 나타낸 것으로 이 피크가 관찰되는 경우에는 Bi와 Te가 화학양론적으로 안정한 Bi₂Te₃ 분말이 제조되지 않은 상태를 의미한다.

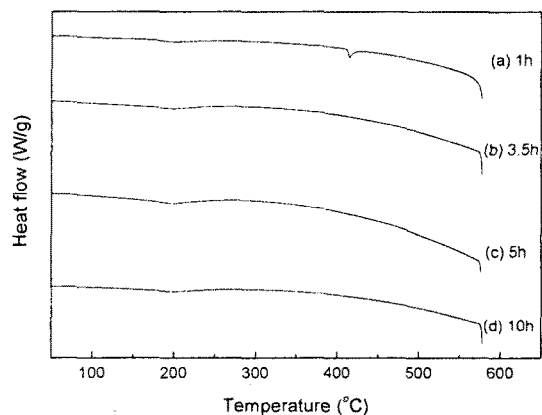


그림 1. 기계적 합금화 시간에 따른 Bi-Te 분말의 DSC
 기계적 합금화 시간이 3.5 시간을 경과하게 되면 410°C 부근에서 관찰되던 공정 반응에 대한 흡열 피크가 관찰되지 않는다. 이것으로부터 3.5시간 이상 기계적 합금화를

하게 되면 Bi와 Te가 균일한 고용체를 형성함을 알 수 있다.

이와 같이 제조된 Bi-Te 분말의 상을 분석하기 위해 X-선 회절 실험한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2는 각각의 기계적 합금화 시간에 따른 변화를 나타낸 것으로 X-선 회절 결과로는 균일한 Bi_2Te_3 화합물이 관찰되었다. 기계적 합금화 시간이 1시간의 단시간에서도 Bi_2Te_3 화합물이 형성됨을 알 수 있었다.

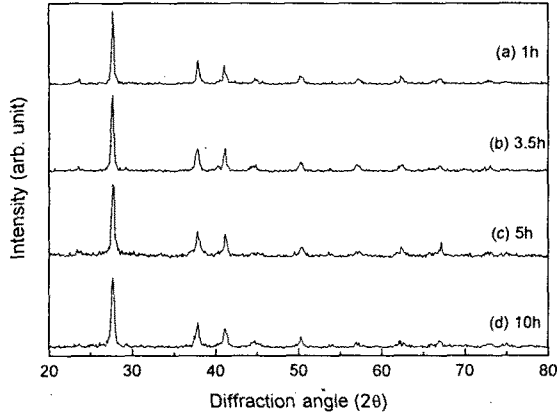
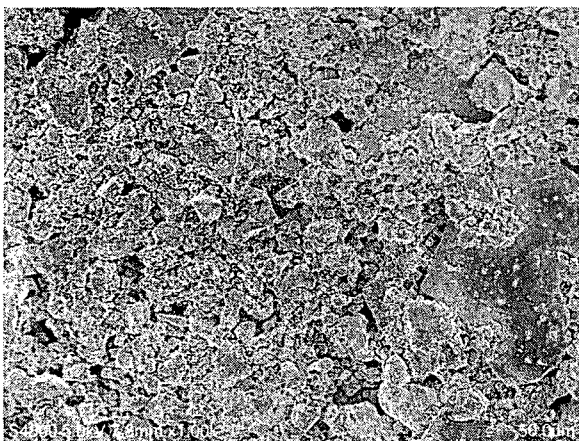


그림 2. 제조된 Bi-Te 분말의 기계적 합금화 시간에 따른 X-선 회절 피크.

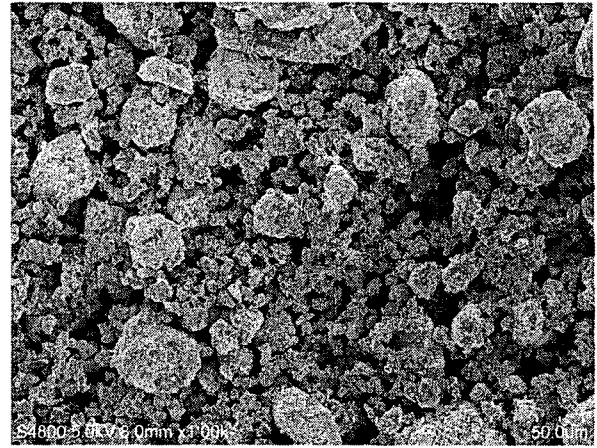
그림 1의 DSC 결과와 그림 2의 XRD 결과를 함께 고찰해 보면 DSC 결과에서는 3.5 시간의 기계적 합금화 시간이 경과해야 Bi_2Te_3 화합물이 형성되는 것을 관찰하였지만, X-선 회절 결과에서는 기계적 합금화 시간이 1시간 정도로 짧은 조건에서도 가능한 것으로 나타났다. 이것은 X-선 회절 실험이 미량 존재하는 경우에는 미량 존재 상의 확인이 어렵기 때문인 것으로 판단된다.

그래서 열분석 결과와 X-선 회절 결과를 함께 고려해 보면 그 3.5 시간의 기계적 합금화 시간이 필요함을 알 수 있다.

그림 3은 FESEM을 이용하여 기계적 합금화 시간에 따른 Bi-Te 분말의 형상을 나타내었다.



(a) 1h



(b) 3.5h

그림 3. 기계적 합금화 시간에 따른 Bi-Te 분말의 형상

기계적 합금화 시간이 1시간에서는 아직 분쇄되지 않은 평판형의 Bi 입자를 관찰할 수 있었고, 3.5시간 동안 기계적 합금화된 분말은 평판형의 Bi 입자가 완전히 분쇄되어 Te 입자와 균일하게 분포함을 알 수 있었다. 분쇄되어 제조된 분말의 형상은 수십~수백 nm 정도의 크기를 가지고 있었고, 기계적 합금화 공정의 반복 충격에 의해 단일 입자로 존재하는 것이 아니라 서로 엉켜 있는 상태로 존재하였다. 또한 제조된 분말의 조성은 Bi:Te=2:3의 원자비를 가지고 있는 것을 EDS를 통하여 그 결과를 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 상온에서 가장 우수한 열전 특성을 가지고 있는 Bi-Te 재료를 기계적 합금화법으로 제조하고, 기계적 합금화 시간에 따른 분말의 열분석 실험을 통하여 그 결과를 관찰하였다. DSC 결과로부터 기계적 합금화법으로 제조된 Bi-Te 분말은 3.5 시간 이상이 되면 Bi-Te의 공정 반응에 해당하는 흡열 피크가 사라지게 되고 균일한 Bi-Te 분말이 제조됨을 알 수 있었다. 또한 제조된 분말은 Bi_2Te_3 분말임을 확인하였다. 이것은 추후에 계속 진행될 n형 또는 p형 Bi-Te계 열전 재료를 제조하는데 있어서 기본적인 자료로 사용될 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] A.F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London, 1957.
- [2] D.M. Rowe, C.M. Bandhri, Modern Thermoelectrics, Holt Technology, 1983.
- [3] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, in: Rep. Prog. Phys., Vol. 51, IOP Publishing Ltd, 1988, p. 251.
- [4] V. Fano, in: D.M. Rowe (Ed.), CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press Inc, New York, 1995.
- [5] Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1996.
- [6] C.C. Koch, Annu. Rev. Sci. 19 (1989) 121.
- [7] J.C. Kim, I.H. Moon, Nanostructured Materials 10 (1998) 2.