

## 볼밀링한 Bi-Te-Sb계 분말의 열전특성에 관한 연구

유지훈\* · 배승철 · 하국현 · 김병기 · 이길근<sup>a</sup>

한국기계연구원 분말재료연구센터, <sup>a</sup>부경대학교 공과대학 신소재공학과

### Thermoelectric Property of Ball Milled Bi-Te-Sb Powder

Ji-Hun Yu\*, Seung-Chul Bae, Gook-Hyun Ha, Byoung-Kee Kim and Gil-Gun Lee<sup>a</sup>

Powder Materials Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials,  
Changwon 641-010, Korea

<sup>a</sup>Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,  
Pusan 608-739, Korea

(Received October 26, 2005; Accepted November 24, 2005)

**Abstract** The p-type semiconductor Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials were fabricated by melting, milling and sintering process and their thermoelectric properties were characterized. The compound materials were ball-milled with milling time and the powders were sintered by spark plasma sintering process. The ball milled powders had equiaxial shape and appoedmatly 1~3 μm in size. The figure of merit of sintered thermoelectric materials decreased with milling time because of lowered electrical resistivity. The thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> materials have been discussed in terms of electrical property with ball mill process.

**Keywords :** Bi-Te-Sb, Thermoelectric Materials, Ball Mill, Spark plasma sintering

### 1. 서 론

열전재료는 열에너지를 전기에너지로 변화시키거나 반대로 고체내의 직류통전을 통해 냉각 혹은 가열하는 에너지 변환재료로써, 화석연료에서 배출되는 폐열 에너지의 이용이 가능하고, 이산화탄소와 같은 가스를 발생시키지 않는 무공해 냉각제로서 최근 그 이용이 새롭게 대두되고 있다. 이러한 열전재료로는 열전도도가 낮고 전기전도도가 높은 반도체 재료가 사용되어 왔으며, 주로 단결정 성장법에 의해 제조되고 있다<sup>1,3)</sup>. 그러나 단결정 성장법은 기계적 강도가 낮아 소자 제작시 가공이 어려운 단점이 있다. 최근 이러한 가공상의 문제를 해결하기 위하여 기존의 분말야금공정을 이용한 열전재료의 제조가 시도되고 있다. 그러나 분말야금법으로 제조된 열전재료는 재료의 가공성을 향상시킬 수 있는 반면, 다결정 입계의 존재로 인해 높은 비저항을 가짐으로서 열전특성이 저하

된다<sup>3)</sup>.

이러한 단점을 극복하기 위하여 2성분계 합금 고용체를 설계함으로써 결정격자의 변형장 및 결정립계에 의한 격자(phonon) 산란의 증가를 유도하는 방안이 강구되어 왔다. 또한 열전도도가 낮은 절연체 물질을 첨가하거나 격자결함을 생성시킴으로서 금속적 전도를 유발하는 방안도 함께 개발되어 왔다<sup>4)</sup>. 그러나 이러한 방안은 이종의 원소나 물질 첨가에 따른 원래 물질의 열물성 저하를 피할 수 없다.

한편, 열전재료로서 흔히 쓰이고 있는 Bi-Te-Sb계는 소결성이 낮아, 기존의 비가압 성형법으로 완전치밀화를 얻을 수 없으므로 잔류 기공에 따른 열전특성의 열화를 초래한다. 따라서 열전분말재료의 소결성의 향상은 재료에 높은 강도를 부여함으로써 소자 제작시 가공성을 향상시킬 수 있으며, 잔류 기공 및 입계에 의한 광전자의 산란을 효과적으로 제어할 수 있어 열전특성이 향상될 것으로 기대된다.

\*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3576; E-mail : jhyu01@kmail.kimm.re.kr]

본 연구에서는 Bi-Te-Sb계 분말을 볼밀링 함으로써 분말 입자를 미세화하고 방전플라즈마 소결을 통해 치밀화를 향상시킴으로써 열전특성의 향상을 목적으로 Bi-Te-Sb계 열전분말을 볼밀링하여 가압소결한 후 밀링에 따른 소결체의 미세구조와 열전특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

P형 반도체인 Bi-Te-Sb계 분말을 제조하기 위해  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 의 금속간 화합물을 진공용해하여 제조하였다. 금속간 화합물은 5N Plus사의 Bi(순도 99.999%)와 동일 회사의 Te(순도 99.999%)을  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  조성의 화합물을 형성하도록 칭량하여 혼합한 후, 석영관 내에 넣고 진공 봉입하였다. 각 성분금속의 원활한 혼합 및 고용을 위해 양 끝단이 상하로 움직이는 관상로에 넣고 700°C에서 1시간동안 용해한 후 냉각하여  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  화합물을 제조하였다. 또한 상기 회사의 Sb(순도 99.999%)와 Te을  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  조성의 화합물이 형성되도록 칭량하여 상기와 동일한 방법으로 용해하여  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  화합물을 제조하였다. 각 제조된 원료물질을 무게비로 20% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + 80% $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 의 조성이 되도록 무게를 칭량하여 내경 110 mm, 길이 130 mm 크기의 스테인레스 용기에 넣고 볼밀하였다. 이때 소결시 증기압이 높은 Te의 증발손실을 보전하기 위하여 4 wt%의 Te를 추가로 첨가하였다. 볼은 직경 7.76 mm의 스테인리스 볼을 사용하였으며, 분말과 볼은 무게비로 1:7이 되도록 하였고, 밀링시간은 24, 48, 72, 96 및 120시간동안 밀링하였으며, 밀링한 분말은 100 mesh로 체질하였다.

소결에 따른 열전특성의 변화를 살펴보기 위해 밀링한 분말을 Spark Plasma Sintering(SPS-4000, LETEK Co.)로 가압 소결하였다. 각 밀링시간별로 제조된 분말을 2.5 g씩 칭량하여 내경 12 mm의 흑연 몰드에 채워 넣고 50 MPa의 압력으로, 분당 100°C의 승온 속도로 200°C까지 승온후 1분간 유지하고 다시 분당 100°C로 승온하여 350°C에서 5분간 소결하였다. 이때 소결후 흑연몰드와 잘 분리되도록 하기 위해 카본 슈트를 사용하여 몰드와 분말을 분리시켰다. 제조된 분말과 소결체 파면에 대해 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM, Philips XL30S)을 이용하여 미세구조를 분석하였고, EDS로 성분을 분석하였다.

상온에서 소결체의 전기비저항, 열전도도, Seebeck 계수를 측정하였다. 전기비저항은 소결체를 가로 및 세로가 각각 8 mm, 두께 1 mm의 사각형 시편을 제조하여 직렬상배열 4단자법을 이용하여 15~19 mA의 전류를 인가하여 측정하였다<sup>5)</sup>. 또한 상기의 사각형시편에 대해 표면 연마 한후, laser flash 법(LFA-437, Netzsch Co.)을 이용하여 열확산율을 측정하였고<sup>6)</sup>, 열확산율, 비열 및 소결체의 밀도로부터 열전도도를 계산하였다. Seebeck 계수는 소결체로부터 가로 및 세로가 각각 2 mm 및 4 mm인 시편을 제조하여 표면연마한 후 Seebeck 계수 측정기(SPZ-002, 주식회사 제펠)를 이용하여 측정하였다. 또한 측정시 각 소결체 내부의 전하농도와 이동도도 동시에 측정하였다. 측정된 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도로부터 성능지수 (Z)를 계산하였다. 성능지수는  $Z = \alpha^2 / \rho \cdot \kappa$ 의 관계를 가지고 있으며, 여기서  $\alpha$ ,  $\rho$  및  $\kappa$ 는 각각 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도이다<sup>7)</sup>.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 1에 제조된 (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (b)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  및 (c)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$  화합물의 X선 회절결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 각 화합물의 결정상만을 나타내었고, 불순물이나 미처 용해되지 못한 각 단일성분의 상은 관찰되지 않음으로서 진공용해 처리를 통해 각각의 화합물이 잘 형성되었음을 나타낸다. 6시간 밀링한 시편에 대해 SEM-EDS를 이용하여 성분분석한 결과, Sb, Te 및 Bi의 양은 무게비로 각각 31.5%, 57.9% 및 10.6%로 나타났으며, 이들 값은

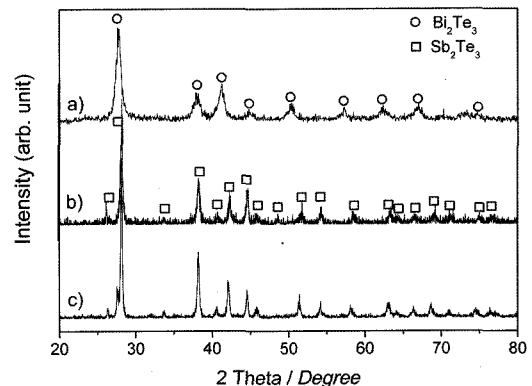


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthesized (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (b)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and (c)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$  compounds.

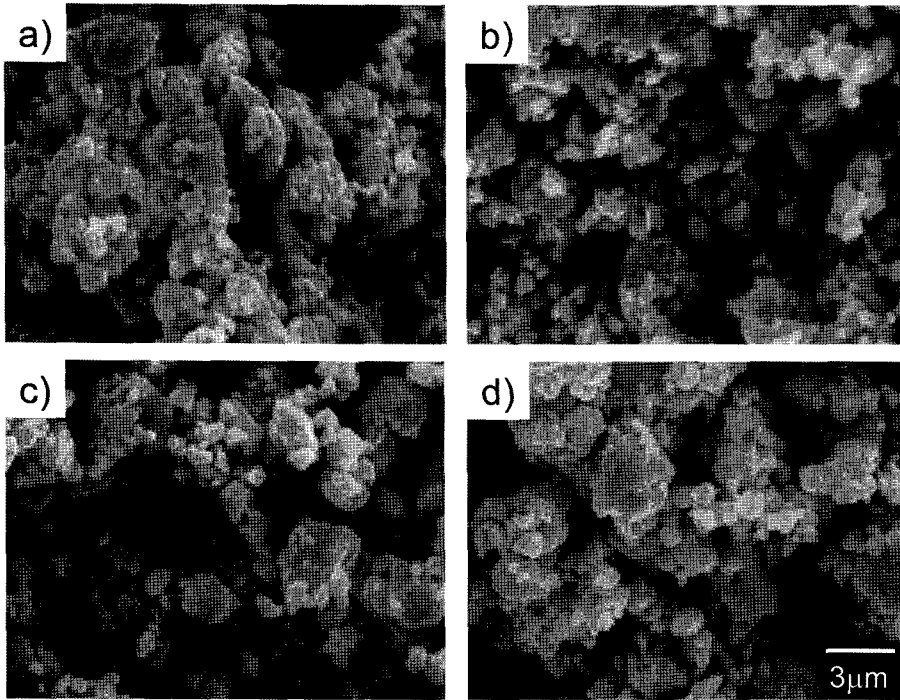


Fig. 2. SEM micrographs of Bi-Te-Sb powder ball-milled for (a) 24 hrs., (b) 48 hrs., (c) 72 hrs. and (d) 120 hrs.

상기조성에서의 이론 무게비인 31.1%, 58.5% 및 10.4%와 거의 유사한 값을 가지므로 원하는 조성의 화합물 복합상을 형성하고 있는 것으로 확인되었다. 또한 EDS 결과에서 6시간 밀링한 분말의 경우 밀링에 따른 불순물의 혼입은 전혀 없는 것으로 나타났다. 이로부터 제조된 분말의 높은 취성으로 인해 장시간 볼밀링하여도 용기와 볼로부터의 불순물의 혼입이 없었던 것으로 판단된다.

그림 2에 밀링시간에 따른 분말의 미세구조를 나타내었다. 그림에서와 같이 밀링시간이 24시간에서 48시간으로 증가하면 분말의 입도가 평균 3 µm에서 1 µm 크기로 약간 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 그 이상의 밀링시간에서는 분말의 입도변화가 거의 없는 것으로 나타났으며, 밀링에 따른 분말 응집화 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 결과에서 분말의 밀링시간은 응집체 크기를 제어할 수 있는 48시간 이내가 적합한 것으로 나타났다.

그림 3에는 각 시간별로 밀링한 분말에 대해 SPS를 이용하여 소결한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진들을 나타내었다. 사진의 가로방향은 분말의 양단성형시 압력이 가해진 방향이며, 각 소결시편들

의 평균 소결밀도는  $91.68 \pm 2.5\%T.D.$ 이다. 일반적으로 용해+밀링+소결법으로 열전재료를 제조할 경우, 밀링시 합금화된 잉곳트가 두께 방향으로 c축을 갖는 판상의 분말입자로 분쇄되어, 1축 분말성형시 c축이 성형 가압방향과 평행한 방향으로 배열됨으로서, 소결후 소결체도 결정방위 이방성을 갖는 것으로 보고되고 있다<sup>8)</sup>. 그러나 본 소결체의 경우, 밀링시간이 증가할수록 소결체의 벽개면이 무질서하게 배향되어 있는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 밀링시간이 증가함에 따라 분말이 조대한 판상의 형태에서 미세한 등축 형태로 분쇄되었기 때문으로 생각된다.

그림 4와 5은 각각 밀링시간에 따른 Seeback 계수와 전기비저항의 변화를 나타내었다. 제조된 소결체의 Seeback 계수는 밀링시간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하였고, 전기비저항도 밀링시간에 따라 증가하여, 120시간 밀링한 소결체의 경우, 짧은 시간 동안 밀링한 시편에 비해 2배 이상의 높은 증가를 보였다. 일반적으로 Seeback 계수는 전하의 농도가 적을수록 큰 값을 나타내며, 전기비저항은 전하농도와 이동도에 의존한다<sup>9)</sup>. 밀링과정에서 밀링시간이 증가하면, 분말입자 내부에 결함이 형성되며, 이 결함

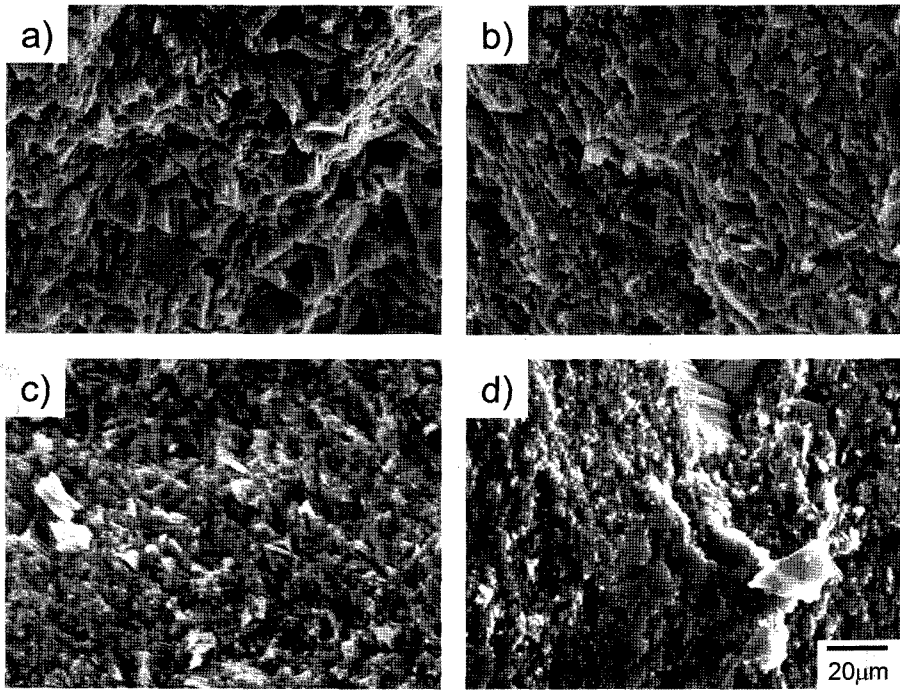


Fig. 3. SEM micrographs of fracture surfaces of Bi-Te-Sb sintered bodies with milling time, ball milled for (a) 24 hrs., (b) 48 hrs., (c) 72 hrs. and (d) 120 hrs.

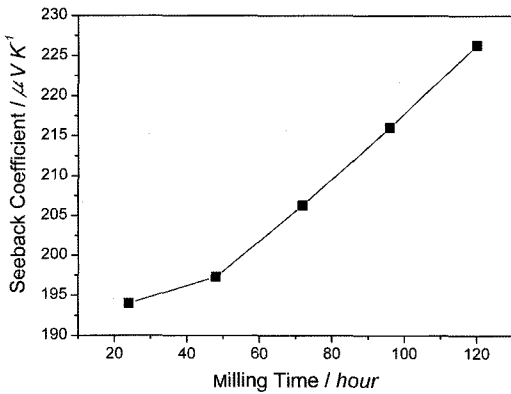


Fig. 4. Variations of Seebeck coefficient of Bi-Te-Sb sintered bodies with milling time.

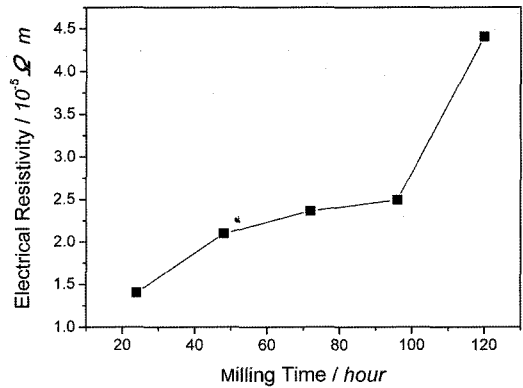


Fig. 5. Variations of electric resistivity of Bi-Te-Sb sintered bodies with milling time.

이 열전재료의 doner로 작용하므로 재료 내의 전하 농도를 증가시킨다. 따라서 밀링시간이 증가할수록 전하의 농도가 증가하므로 Seeback 계수와 전기비저항의 감소를 예상할 수 있으나, 그림 4와 5에서는 오히려 이들이 감소하는 것으로 나타났다. 이에 대해 Lee 등<sup>4)</sup>은 밀링에 의해 형성된 결함이 소결시 회복 과정에 의해 소멸됨으로서 전하의 농도가 감소하기

때문으로 보고하였다. 이러한 현상을 설명하기 밀링 시간에 따른 전하의 농도와 이동도를 측정하였고, 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서와 같이 밀링시간이 증가할수록 전하의 농도는 72시간까지 거의 변화가 없다가 그 이후 급격히 감소하는 것으로 나타났다, 이동도는 72시간까지 크게 감소하다가 이후 약간 다시 증가하는 것으로 나타났다. 이를 종합하면,

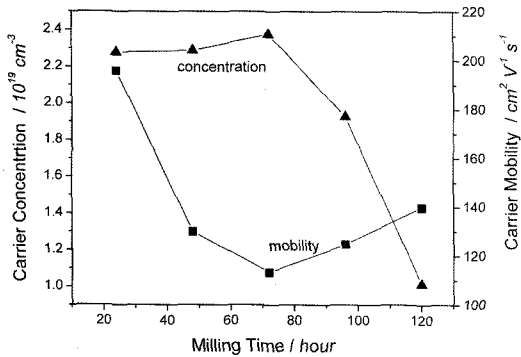


Fig. 6. Variations of carrier concentration and mobility of Bi-Te-Sb sintered bodies with milling time.

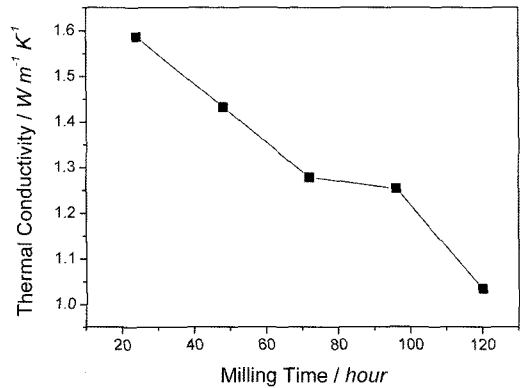


Fig. 7. Variations of thermal conductivity of Bi-Te-Sb sintered bodies with milling time.

밀링시간 72시간까지는 이동도의 급격한 감소에 의해, 그리고 72시간 이상에서는 전하농도의 급격한 감소로 인해 전기비저항이 증가하는 것으로 판단된다.

한편 밀링시간에 따른 열전도도의 변화를 그림 7에 나타내었다. 열전도도는 밀링시간이 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 열전도도는 전도전자의 열전도도( $\kappa_{el}$ )과 phonon에 의한 열전도도( $\kappa_{ph}$ )의 합으로 나타낼 수 있다<sup>10)</sup>. 전도전자에 의한 열전도도는  $\kappa_{el} = L \cdot \sigma \cdot T$  ( $L$ : 로렌츠상수,  $\sigma$ : 전기전도도,  $T$ : 절대온도)의 관계를 가지므로,  $\kappa_{el}$ 은 전기비저항에 반비례한다. 그림 7에서와 같이 열전도도가 밀링시간에 따라 감소하는 이유는 그림 5에서 보는 바와 같이 전기비저항이 밀링시간에 따라 증가하였기 때문이다. 이처럼 Bi-Te-Se계 열전재료의 열전도도는 재료의 전기적 성질에 매우 민감한 특성을 보이는 것으로 관찰되었다.

그림 8에는 측정된 Seeback 계수, 전기비저항, 열전도도의 값으로 계산된 성능지수(Z)를 밀링시간의 변화에 따라 나타내었다. 그림에서와 같이 성능지수는 밀링시간 48시간까지 감소하였다가 다시 증가후, 120시간에서 다시 감소하는 것으로 나타났다. 전체적으로 24시간에서 최대의 성능지수를 가지며, 밀링시간 96시간까지는 약  $1.3 \sim 1.7 \times 10^{-3}$  사이의 값을 가지나 120시간의 과도한 밀링시간에서는 그 이하로 값이 저하됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 Bi-Te-Se계 열전재료의 전기적 특성과 유사한 경향을 보이는 것으로 생각된다. 24시간의 비교적 짧은 밀링시간에서는 높은 전하농도와 이동도를 가지는 반면, 밀링시간의 증가에 따른 전하농도와 이동도의 변화 경향에 따

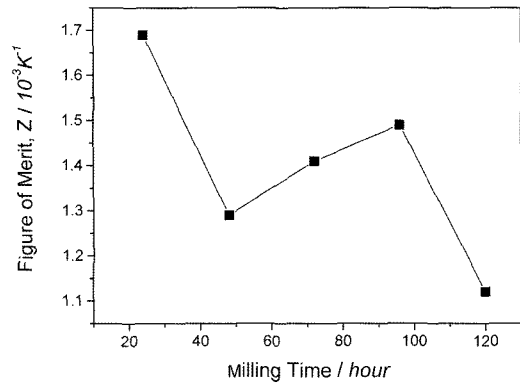


Fig. 8. Variations of figure of merit of Bi-Te-Sb sintered bodies with milling time.

라 성능지수 값이 변화하여, 과도한 밀링이 진행된 120시간에서는 낮은 전하농도와 이동도로 인해 성능지수값이 크게 감소하기 때문이다. 이러한 결과로 유추해 볼 때, p형 반도체인 Bi-Te-Se계 열전재료는 재료의 전기적 특성에 의해 열전특성이 결정되는 것으로 판단된다. 따라서 우수한 열전재료를 얻기 위해서는 재료의 전기적 특성을 효율적으로 제어할 수 있는 공정기술의 확립이 요구된다.

#### 4. 결 론

용해+분쇄+소결 공정을 통하여 p형 반도체인 Bi-Te-Se계 열전재료 소결체를 제조하였고, 이들의 열전특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 각 성분을 혼합, 진공용해한 후 볼밀링함으로써

(20%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+80%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)+4%Te의 조성을 갖는 Bi-Te-Sb계 열전재료를 제조하였다. XRD 및 EDS 결과 3성분계의 화합물로 이루어졌으며, 조성도 이론값과 거의 일치함을 확인하였다.

2) 밀링시간에 따라 분말의 입도는 3 μm에서 1 μm을 감소하였으나, 48시간 이후에는 분말입도의 감소는 관찰되지 않았고, 응집체의 크기가 밀링시간에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 또한 밀링시간 증가에 따른 불순물의 혼입은 거의 없는 것으로 나타났다. SPS 소결한 시편은 평균 91.7%T.D의 소결밀도를 가지며, 소결체 파단면 미세구조를 관찰한 결과 파단면의 벽개면이 무질서하게 배향되어 있는 것을 관찰하였다. 이는 밀링에 의해 분말이 판상의 형태에서 등축 형태로 분쇄되었기 때문이다.

3) 소결체의 열물성을 측정된 결과 짧은 밀링시간에서 높은 성능지수를 가졌으나, 밀링시간이 증가함에 따라 성능지수 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 열전특성은 밀링시간에 따른 전기비저항이 증가하기 때문으로, 전하농도와 이동도에 따라 열전특성이 좌우됨을 알 수 있었다.

이상의 결과에서 볼밀링을 통한 입자미세화는 가압소결시 치밀화의 향상에 크게 영향을 미치지 않았다. 그러나 밀링시간이 증가함에 따라 전기비저항과 Seeback 계수가 감소함으로써 전기적 특성의 저하를

초래하는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. K. Uemura and I. Nishida: Thermoelectric Semiconductor and Its Application, Nikkankougyo Shinbunsha, Tokyo, (1985) 13.
2. C. Wood: Energy Convers. Mgmt., **24** (1984) 317.
3. K. Uemura and I. Nishida: Thermoelectric Semiconductor and Its Application, Nikkankougyo Shinbunsha, Tokyo, (1985) 167.
4. G. G. Lee, M. Miyajima, G. H. Ha, B. K. kim and D. W. Lee: J. of the Korean Institute of Metals and Materials, **37** (1999) 64.
5. D. E. Vaghan: Brit. J. Appl. Phys., **12** (1961) 414.
6. K. Uemura and I. Nishida: Thermoelectric Semiconductor and Its Application, Nikkankougyo Shinbunsha, Tokyo, (1985) 193.
7. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: Modern Thermoelectrics, Holt, Rinehart & Winston Ltd, London, (1983) 113.
8. I. J. Ohsugi, T. I. Kojima and I. A. Nishida: J. Appl. Phys., **68** (1990) 5692.
9. K. W. Jang and D. H. Lee: J. Kor. Inst. of Met. & Mater., **32** (1994) 612.
10. J. R. Drabble and H. J. Goldsmid: Thermal Conduction in Semiconductors, Pergamon Press, New York, (1961) 104.