

기계적 밀링공정에 의해 제조된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 소결체의 열전특성

이길근* · 신승철 · 김우열 · 하국현^a

부경대학교 공과대학 신소재공학부, ^a한국기계연구원

Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ Sintered Body Fabricated by Mechanical Grinding Process

Gil-Geun Lee*, Sung-Chul Shin, Woo-Yeol Kim and Gook-Hyun Ha^a

Division of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aKorea Institute of Machinery and Materials, 66, Sangnam-dong,
Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received July 10, 2006; Accepted September 30, 2006)

Abstract The present study is to analyze the thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ thermoelectric materials fabricated by the mechanical grinding process. The $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ powders were prepared by the combination of mechanical milling and reduction treating methods using simply crushed pre-alloyed $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ powder. The mechanical milling was carried out using the tumbler-ball mill and planetary ball mill. The tumbler-ball milling had an effect on the carrier mobility rather than the carrier concentration, whereas, the latter on the carrier concentration. The specific electric resistivity and Seebeck coefficient decreased with increasing the reduction-heat-treatment time. The thermal conductivity continuously increased with increasing the reduction-heat-treatment time. The figure of merit of the $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ sintered body prepared by the mechanical grinding process showed higher value than one of the sintered body of the simply crushed powder.

Keywords : Thermoelectric, Bismuth telluride Powder, Mechanical grinding

1. 서 론

열전재료는 열에너지와 전기에너지를 상호변환시키는 재료로서 최근의 신재생에너지의 이용 및 무공해 냉각재로서 그 이용이 새롭게 부각되고 있다.¹⁻³⁾ 열전재료의 에너지변환특성은 일반적으로 성능지수로 평가된다.⁴⁾ 열전재료의 성능지수는 $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ (α : Seebeck계수, ρ : 전기비저항, κ : 열전도도)로 나타내며, 높은 효율을 가진 열전모듈(소자)의 제조를 위해서는 높은 Seebeck 계수와 낮은 전기비저항 및 낮은 열전도도를 가지는 열전재료가 요청된다.⁵⁾ 그러나 이들 물성들은 재료의 물질상수로서 서로 독립적이지 않고, 어느 한 물성치의 변화는 다른 물성치에 영향을 미친

다.^{6,7)} 열전재료의 성능을 좌우하는 물성치(Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도)들과 재료 내부의 전하와 격자진동 거동의 상호관계^{6,7)}는, 성능지수가 우수한 열전재료를 제조하는데 장애요인으로 작용하고 있다. 최근에는 이러한 전하거동과 격자진동 거동을 독립적으로 제어하기 위하여, skutterudite⁸⁾, 양자구속효과를 위한 나노구조화⁹⁾, 초격자구조¹⁰⁾ 등에 대한 연구가 시도되고 있으나, 이들 연구들은 아직 실험실 수준에 머물러 있다.

한편 열전재료는 주로 단결정성장법과 분말법(용해+응고+분쇄+소결)으로 제조되어 왔다. 단결정성장법은 열전재료의 성능(특히 전기적 성질)의 제어가 용이하여 단결정성장법을 이용한 열전재료 개발이 이

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-620-1664; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

루어져 왔으나, 많은 열전재료(특히 Bi-Te계)가 취약한 벽개면을 가지고 있어 모듈화를 위한 기계가공의 어려움이 단점으로 지적되어 왔다. 분말법으로 제조된 열전재료는 분말공정의 특성상 재료 내부구조가 다결정 구조를 가지고 있다. 이러한 다결정 구조는 단결정구조에 비하여 많은 격자결함을 가지고 있을 뿐만 아니라 결정의 방위성을 제어하는데 어려움이 있어, 열전재료의 성능제어에 한계가 있어 왔다. 그러나 분말법으로 제조된 열전재료가 단결정성장법으로 제조된 열전재료에 비하여 기계가공을 이용한 모듈화가 용이하여 현재에는 많은 열전재료의 제조가 분말법으로 시도되고 있다. 분말법의 단결정성장법에 대한 상대적 단점에도 불구하고 분말법이 가진 조성 제어의 용이성, 조직제어의 용이성, 가공의 용이성 등의 많은 장점에 의해 분말법에 기초한 신타금 개발 및 새로운 공정 개발(기계적합금화, 기계적 밀링, 급냉 응고법 등) 연구 등이 시도되고 있다.¹¹⁻¹⁸⁾ 특히 최근에는 정밀기기의 국부적 온도제어를 위한 냉각용 소형 냉각모듈에 대한 요구가 증대되고 있다. 소형 모듈의 효율적 제조를 위해서는 가능한 작은 크기(1 mm×1 mm×0.5 mm 이하)의 열전재료를 제조하여야 하나, 전술한 바와 같이 기계가공에 어려움이 있는 단결정 성장법으로는 소형 열전재료를 제조하기 곤란하다. 그러나 분말법은 기계가공의 문제점을 극복할 수 있을 뿐만 아니라, 기계가공 없이 단일공정으로 소형 열전재료의 제조가 가능하여 모듈의 소형화에 적합한 공정으로 판단된다. 분말법으로 치밀한 소형 열전재료를 제조하기 위해서는 열전재료 분말의 특성(조성, 입자크기, 표면특성, 소결성 등)제어가 매우 중요하다. 특히 소형/후막 형태의 치밀한 열전재료를 분말법으로 효율적으로 제조하기 위해서는, 소결시 치밀화의 촉진을 위해 열전재료 분말의 입자크기의 미세화가 매우 중요하다. 그러나 소형/후막형 열전모듈 제조를 위한 열전재료 분말의 특성제어에 관한 연구는 거의 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 소형/후막형 열전모듈제조를 위한 기초 연구로서, 실온부근에서 가장 높은 성능지수를 나타내는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라 현재 냉각용 모듈의 열전소재 재료로 이용되고 있는 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 상용 열전재료를 선택하여 기계적 밀링 공정을 이용하여 열전재료 분말의 특성 변화(특히 입자 미세화)를 시도한 후 기계적 밀링 공정(원료분말

특성)변화에 따른 소결체의 열전특성 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

초기원료로서 벌크 형태의 Bi(순도 99.999%), Sb(순도 99.999%), Te(순도 99.999%)를 사용하여 목적 조성인 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃의 조성으로 칭량하여 혼합한 후 석영관내에 넣고 진공 봉입하였다. 이때 용해 및 후속공정에 있어서의 증기압이 높은 Te의 증발 손실을 보전하기 위하여 4wt.%의 Te를 추가로 첨가하였다. 각각의 원료성분의 균일한 혼합과 고용을 위하여 진공 봉입된 석영관을 양 끝단이 상하로 움직이는 관상로(rocking furnace)에 장입하여 700°C에서 1시간 용해 한 후 냉각하여 원주형 형태의 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 합금을 제조하였다. 제조된 원주형 형태의 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 합금을 내경 70 mm, 길이 100 mm의 스테인레스제 밀용기와 직경 6 mm의 스테인레스제 볼을 이용하여 회전식 볼밀에서 아르곤 가스 분위기 중에서 6시간 분쇄하여 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 열전재료 분말을 제조하였다. 이때 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 합금과 볼의 장입량은 무게비로 1:7이 되도록 하였다.

용해+응고+분쇄 방법으로 제조된 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 초기 열전재료 분말의 입자특성변화(입자 미세화)를 위하여, 본 실험에서는 회전식 볼밀과 유성 볼밀을 이용한 두 가지의 기계적 밀링방법을 채택하였다. 회전식 볼밀을 사용한 경우에는 분쇄과정의 회전식 볼밀에서 사용한 것과 같은 크기의 밀 용기와 볼을 사용하여 열전재료 분말과 볼의 장입량을 무게비로 1:13으로 하여 아르곤 가스 분위기 중에서 24시간 기계적 밀링처리 하였다. 이때 분말입자들의 과도한 응집을 억제하고 입자 미세화를 촉진시키기 위하여 헥산을 첨가하였다. 유성 볼밀의 경우에는 Fritsch사의 유성 볼밀(planetary mono mill pulverisette 6)과 내경 70 mm, 길이 40 mm의 스테인레스제 밀용기와 직경 6 mm의 스테인레스제 볼을 이용하여 회전수 500 rpm으로 아르곤 가스 분위기 중에서 24시간 기계적 밀링 처리하였다. 이때 열전재료 분말과 볼의 장입비는 무게비로 1:13으로 하였으며, 회전 볼밀을 이용한 기계적 밀링 처리의 경우와 같이 헥산을 첨가하였다. 밀링처리 후 기계적 밀링 처리된 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 열전재료 분말의 표면 산화물을 제거하고 환원처리에 따른 열

전특성의 변화를 알아보기 위하여, 기계적 밀링 처리된 열전재료 분말을 수소 가스 분위기의 350°C 에서 최대 2시간 열처리를 하였다.

기계적 밀링 및 환원 열처리된 분말을 금형 다이스를 이용하여 98 MPa의 성형압력으로 직경 22 mm, 높이 3 mm의 원주형 성형체를 성형하였다. 그 후 얻어진 성형체를 플라즈마 활성 소결기를 이용하여 40 MPa의 압력으로 250°C 에서 1분간 유지한 후 350°C 에서 3분간 기압 소결하였다. 이때 승온 속도는 $1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 로 일정하게 하였다.

제조된 소결체로부터 상온에서의 전기비저항, 열전도도, Seebeck 계수, Hall 효과를 각각 측정하였다. 전기비저항은 소결체로부터 $18 \times 4 \times 1.5$ mm의 시편을 채취하여 연마지 #2000으로 표면연마 후 직렬상 배열 4단자법¹⁾을 이용하여 측정하였다. 열전도도는 소결체로부터 $8 \times 8 \times 1$ mm의 시편을 채취하여 표면을 경면 연마한 후 laser flash법²⁾(Netzsch Co., LFA-437)을 이용하여 열확산율을 측정하여, 열확산율, 비열 및 시료 밀도의 곱으로부터 계산하였다. Seebeck 계수는 소결체로부터 $4 \times 4 \times 1.5$ mm의 시편을 채취하여 연마지 #2000으로 표면 연마한 후 Seebeck 계수 측정기((주)제펠, SPZ-002)를 이용하여, 시편 양단의 온도를 각각 10°C , 30°C 로 일정하게 유지하여 측정하였다. 또한 소결체로부터 $8 \times 8 \times 1.5$ mm의 시편을 채취하여 표면을 경면연마한 후 van der Pauw법(Ecopia, HMS-3000)으로 Hall 효과를 측정하여 전하의 농도 및 전하의 이동도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 3차원적으로 복잡한 형태를 가진 소형의 치밀한 소재를 분말공정에 의해 후속 공정(절삭공정 등) 없이 효율적으로 제조하기 위해서는, 소결시 치밀화를 용이하게 유도하기 위해 사용하는 원료 분말 입자의 크기가 가능한 작은 것이 좋다. 그러나 열전재료의 경우에는 우수한 열전특성을 나타내기 위해 요구되는 물리적 성질 들이 서로 상반된 입자크기의 원료 분말을 요구^{6,7)}하므로 원료분말 입자의 크기를 무조건 작게 하는 것은 바람직하지 못할 것으로 생각된다. 본 연구에서는 기계적 밀링방법으로 원료분말의 입자크기를 조절하기 위하여 일반적으로 사용되고 있는 밀링기 중에서 밀링 에너지의 차이가 현

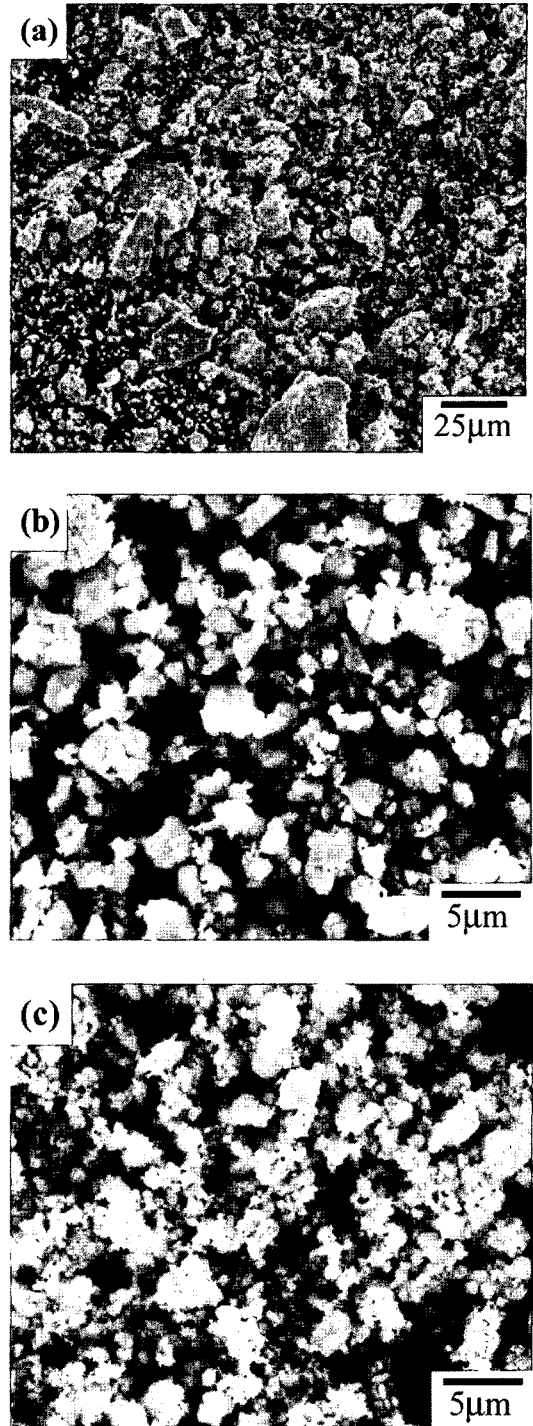


Fig. 1. SEM micrographs of (a) simply crushed pre-alloyed $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ powder, (b) tumbler-ball milled $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ powder and (c) planetary-ball milled $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ powder.

격히 큰 것으로 알려져 있는 회전식 볼밀과 유성 볼밀을 사용하여 합금화된 열전재료 분말을 각각 밀링 처리하여 이에 따른 열전특성의 변화를 상호 비교하고자 하였다.

그림 1에 용해+응고+분쇄 방법으로 제조된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 열전재료 분말(a)과 제조된 분말을 회전식 볼밀(b)과 유성 볼밀(c)로 각각 24시간 밀링 처리한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 밀링 처리 시간을 24시간으로 일정하게 한 것은 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 합금은 c-축에 수직방향으로 벽개면을 가지고 있어 밀링 시 쉽게 분쇄되어 24시간의 밀링 처리만으로 소형 열전재료의 제조에 충분한 크기로 쉽게 분쇄될 것으로 생각되었을 뿐만 아니라, 밀링 방식의 차이에 따른 소결체의 열전 특성 변화를 상호 비교하기 위해서이다. 용해+응고+분쇄 방법으로 제조된 분말은 약 $50\ \mu\text{m}$ 이하의 입자크기를 가지며 각진 형상을 가지고 있다. 회전식 볼밀과 유성 볼밀로 밀링 처리한 분말은 약 $5\ \mu\text{m}$ 이하의 입자크기를 가지며, 유성 볼밀로 밀링 처리한 분말이 회전식 볼밀로 밀링 처리한 분말보다 약간 작은 입자크기를 가지고 있다. 일반적으로 밀링 에너지가 낮은 것으로 알려진 회전식 볼밀로 24시간의 밀링 처리만으로도 $5\ \mu\text{m}$ 이하의 입자크기를 쉽게 얻을 수 있어, 본 연구의 밀링 처리 방법으로 소형 열전재료의 제조에 필요한 미립 Bi-Sb-Te 계 열전재료 분말의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

그림 2에 용해+응고+분쇄 방법으로 제조된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 열전재료 분말을 회전식 볼밀과 유성 볼

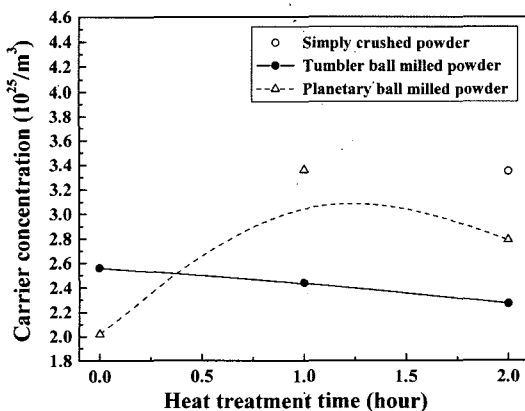


Fig. 2. Variations of the carrier concentration of the sintered $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bodies with reduction heat treatment time for the various powder preparation methods.

밀을 사용하여 각각 24시간 기계적 밀링 처리한 후 350°C 의 수소분위기에서 환원 처리하여 소결한 소결체의 환원 처리 시간에 따른 전하농도의 변화를 나타내었다. 비교를 위해 밀링 처리 되지 않고 본 실험에서 용해+응고+분쇄 공정으로만 제조된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 합금 분말을 350°C 의 수소분위기에서 2시간 환원 처리한 후 소결한 소결체의 전하농도도 함께 나타내었다. 소결체의 전하농도는 밀링 처리에 의해 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원 처리한 분말의 소결체와 환원 처리하지 않은 분말의 소결체가 비슷한 전하농도를 나타내었다. 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원 시간이 증가함에 따라 전하농도가 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 Bi-Sb-Te 계에서 조성의 변화가 생기면 anti-structure 결함이 생기는 것으로 알려져 있다.^{20,21} 즉 휘발성분이 강한 Te가 휘발되면 Te가 빈자리에 Bi 혹은 Sb이 치환되어 정(+)의 전하가 생성된다. 또한 격자내의 Te 공공은 donor로 작용하여 부(-)의 전하농도를 증가시키고, 불순물로 혼입되는 산소는 donor dopant로 작용하여 부(-)의 전하농도를 증가시킨다. 밀링 처리에 의해 p-형 전도에 기여하는 정(+)의 전하농도가 감소하는 것은 밀링 처리에 따른 조성변형에 의해 격자내에 형성된 Te 공공의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 부(-)의 전하를 가지는 Te 공공의 증가는 정(+) 전하를 가지는 전하의 전하농도의 상대적 감소를 유발시킬 것으로 생각된다. 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우보다 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우의 전하농도가 환원 열처리 시간에 더욱 민감하게 변화하는 것은 상대적으로 밀링 에너지가 큰 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우가 격자변형과 입자미세화에 따른 산소 흡착이 상대적으로 심하게 일어나서 이러한 격자변형의 완화와 흡착 산소의 감소가 환원 열처리 과정 중에 더욱 크게 일어나기 때문으로 판단된다. 한편 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우 환원 열처리 시간에 따라 전하농도에 큰 변화가 없고, 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우 환원 열처리 시간의 증가와 함께 전하농도가 계속 증가하지 않는 것으로 보아 본 실험의 실험 조건 범위 내에서는 수소 분위기에서의 환원 열처리 시 Te 성분의 휘발에 따른 전하농도의 변화는 크게 관찰되지 않는 것으로 판단된다.

그림 3에 제조된 소결체의 환원 시간에 따른 전하

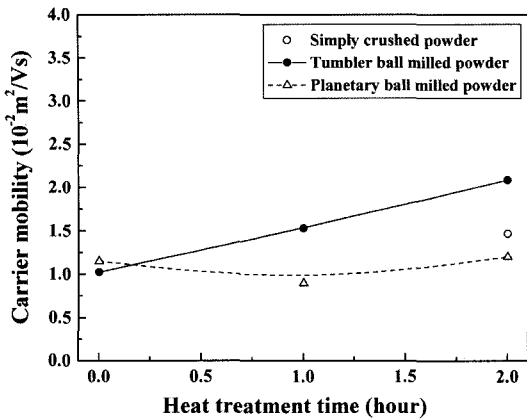


Fig. 3. Variations of the carrier mobility of the sintered $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bodies with reduction heat treatment time for the various powder preparation methods.

이동도의 변화를 나타내었다. 전하 이동도는 밀링처리에 의해 큰 변화는 없으나 전체적으로 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원시간이 증가함에 따라 전하 이동도가 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 유성볼밀로 밀링 처리한 경우에는 전하농도는 환원시간이 증가함에 따라 약간 감소 후 증가하였으나, 환원처리 시간에 무관하게 거의 일정한 경향을 나타내었다. 이상과 같이 용해+응고+분쇄된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 열전재료 분말의 소결체는 밀링처리 방식과 환원 열처리 시간에 따라 소결체 내의 전하거동의 변화가 달라지는 것을 알 수 있었다. 이러한 전하거동의 차이는 밀링처리시 분말 내부에 축적된 격자결함, 불순물 혼입 및 환원/소결시의 조성변화에 따른 격자결합 형성 등에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 4에 각각의 밀링방식으로 밀링 처리하여 환원 열처리한 후 소결한 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 소결체의 환원 열처리 시간에 따른 전기비저항의 변화를 나타내었다. 밀링처리에 의해 소결체의 전기비저항은 증가하였다. 회전식 볼밀과 유성 볼밀로 밀링처리 한 경우 모두 환원 열처리에 의해 전기비저항이 감소하는 경향을 나타내었다. 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원 열처리 시간이 증가함에 따라 전하농도에는 큰 변화가 없고 전하의 이동도가 크게 증가하여 (그림 2, 3 참조), 환원 열처리 시간의 증가에 따른 전기비저항의 감소는 전하이동도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 유성 볼밀로 밀링처리 한 경우

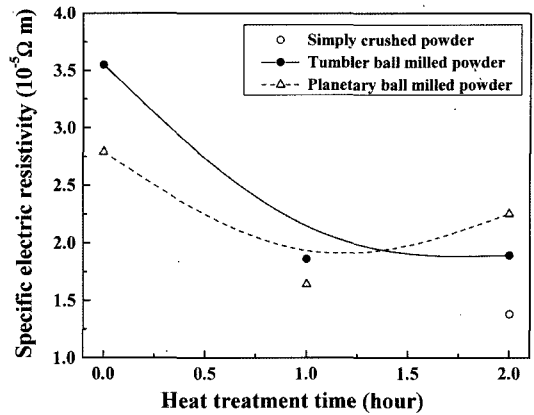


Fig. 4. Variations of the specific electric resistivity of the sintered $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bodies with reduction heat treatment time for the various powder preparation methods.

에는 환원 열처리 시간이 증가함에 따라 전하 농도가 증가한 반면 전하 이동도가 크게 변화하지 않아 (그림 2, 3 참조), 환원 열처리 시간의 증가에 따른 전기비저항의 감소는 환원 열처리 시간에 따른 전하농도의 변화에 의한 것으로 생각된다. 이와 같이 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 소결체의 전기비저항은 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 전하 이동도에 크게 의존하고, 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 전하농도에 크게 의존하는 것을 알 수 있었다. 즉 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 열전재료의 전기적 특성을 좌우하는 전하농도와 전하의 이동도 중에서 회전식 볼밀에 의한 밀링 처리는 전하 이동도에 크게 영향을 미치고, 유성 볼밀에 의한 밀링 처리는 전하 농도에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

그림 5에 밀링 처리와 환원 열처리 후 소결과정을 거쳐 제조된 소결체의 환원시간에 따른 Seebeck 계수의 변화를 나타내었다. 소결체의 Seebeck 계수는 밀링처리에 의해 크게 증가하였으며, 환원 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원 열처리 시간에 따른 Seebeck 계수의 변화가 적으나, 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원 열처리 시간이 증가함에 따라 Seebeck 계수가 크게 감소하였다. Seebeck 계수는 일반적으로 전하농도의 역수에 비례한다. 밀링처리와 환원처리에 따른 Seebeck 계수의 변화는 전술한 전하농도의 변화에 일치하는 것을 알 수 있다(그림 2 참조). 즉 밀링처리에 의해 전하농도

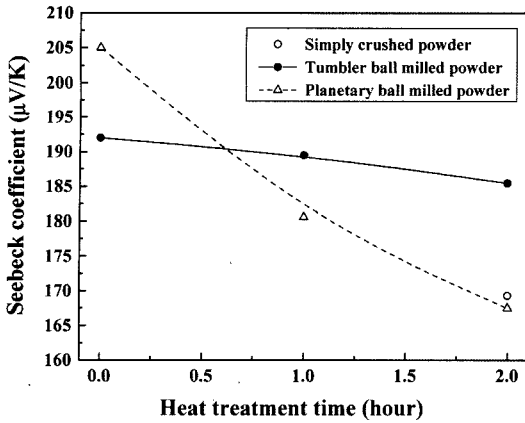


Fig. 5. Variations of the Seebeck coefficient of the sintered $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bodies with reduction heat treatment time for the various powder preparation methods.

가 감소하여 Seebeck 계수가 증가하였으며, 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원 열처리에 따른 전하농도의 큰 변화가 없어 Seebeck 계수도 큰 변화를 나타내지 않았다. 또한 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우에는 환원 열처리에 따라 전하농도가 크게 증가하여 Seebeck 계수가 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 환원 열처리에 따른 Seebeck 계수의 변화의 폭이 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우가 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우보다 큰 것은 전술한 바와 같이 유성 볼밀로 밀링 처리하는 경우가 회전식 볼밀로 밀링 처리하는 경우보다 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 소결체의 전하 농도에 더 큰 영향을 미치기 때문이다.

그림 6에 밀링 처리와 환원 열처리 후 소결과정을 거쳐 제조된 소결체의 환원시간에 따른 열전도도의 변화를 나타내었다. 밀링처리에 의해 열전도도는 감소하였으며, 환원 열처리 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 유성 볼밀로 밀링 처리한 경우가 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우보다 상대적으로 낮은 열전도도를 나타내었다. 열전재료의 열전도도는 전하에 의한 전도와 격자진동(phonon)에 의한 전도의 합으로 나타나며, 전하에 의한 전도는 재료의 전기비저항에 반비례한다.⁷⁾ 따라서 환원 열처리 시간이 증가함에 따라 열전도도가 증가한 것은 전기비저항이 환원 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하였기 때문으로 판단된다. 그러나 환원 열처리 시간의 증가에 따른 열전도도의 증가 거동이 전기비저항의 감소 거동보다 현저하고, 전기비저항과는 달리 유

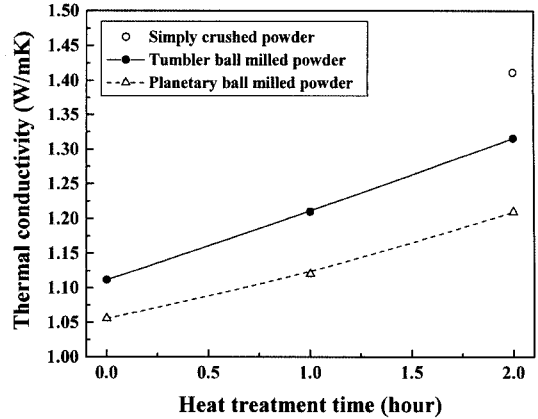


Fig. 6. Variations of the thermal conductivity of the sintered $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bodies with reduction heat treatment time for the various powder preparation methods.

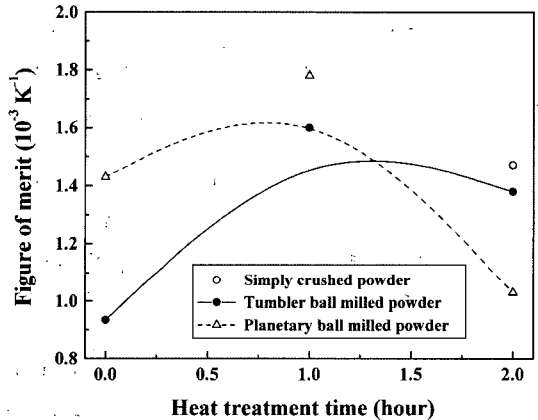


Fig. 7. Variations of the figure of merit of the sintered $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bodies with reduction heat treatment time for the various powder preparation methods.

성 볼밀로 밀링 처리한 경우가 회전식 볼밀로 밀링 처리한 경우보다 전반적으로 열전도도가 낮은 거동을 나타내어, 격자진동에 의한 열전도를 무시할 수 없을 것으로 생각된다. 따라서 전하에 의한 전도와 격자진동에 의한 전도의 분리 고찰이 추후 필요할 것으로 판단된다.

그림 7에 측정된 전기비저항, Seebeck 계수, 열전도도로부터 계산한 소결체의 성능지수(figure of merit)의 환원 열처리 시간에 따른 변화를 나타내었다. 성능지수는 전반적으로 밀링처리에 의해 감소하는 경향을 나타내었으나, 환원 열처리를 1시간 한 경우에는 밀링방법에 무관하게 밀링처리하지 않은 경

우보다 높은 성능지수를 나타내었다. 또한 밀링처리한 경우에는 환원 열처리 시간의 증가와 함께 성능지수가 증가한 후 감소하는 것을 알 수 있다. 밀링처리 후 환원 열처리 하지 않은 소결체의 경우 높은 Seebeck 계수와 낮은 열전도도에도 불구하고 낮은 성능지수를 나타내는 것은 밀링처리에 따른 높은 전기비저항에 기인한다. 환원 열처리를 1시간 한 소결체가 환원 열처리를 2시간 한 경우보다 높은 성능지수를 나타내는 것은 환원 열처리 시간의 증가에 따른 Seebeck 계수의 감소와 환원 열처리 1시간 이후에는 큰 변화가 없는 전기비저항 및 환원 열처리 시간의 증가에 따른 열전도도의 증가에 기인한다. 즉 환원 열처리를 1시간 한 경우와 환원 열처리를 2시간 한 경우를 상호 비교하면 전기비저항에는 큰 차이가 없으나, Seebeck 계수는 환원 시간의 증가와 함께 계속 감소하고 열전도도는 환원 열처리 시간의 증가와 함께 지속적으로 증가하고 있다(그림 4-6 참조). 한편 밀링처리 후 1시간 환원 열처리한 경우가 밀링처리하지 않은 경우보다 높은 성능지수를 나타내고 있다. 이것은 밀링처리에 따른 전기비저항의 증가분보다 밀링처리에 따른 Seebeck 계수의 증가와 열전도도의 감소에 의한 것으로 판단된다. 또한 밀링처리 후 1시간 환원 열처리한 소결체 중에서 유성 불필로 밀링 처리한 경우가 회전식 불필로 밀링 처리한 경우보다 높은 성능지수를 나타내고 있다. 유성 불필로 밀링 처리한 경우가 회전식 불필로 밀링 처리한 경우보다 낮은 Seebeck 계수를 가지고 전기비저항은 비슷한 값을 가져 전기적 성질만을 고려하면 회전식 불필로 밀링 처리한 경우보다 낮은 특성을 나타낼 것으로 생각된다. 그러나 유성 불필로 밀링 처리한 경우가 회전식 불필로 밀링 처리한 경우보다 약 10% 정도 낮은 열전도도를 나타내었다. 이러한 낮은 열전도도 특성에 의해 유성 불필로 밀링 처리한 경우가 상대적으로 약간 높은 성능지수를 나타내는 것으로 판단된다.

이와 같이 밀링처리 방법과 환원 열처리 조건에 따라 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 열전재료의 성능지수가 크게 변화하는 것을 알 수 있었다. 특히 일반적으로 분말의 입자특성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려진 기계적 밀링의 밀링방법 이외에도 밀링 후의 환원 열처리에 의해 열전특성이 크게 변화하는 것을 알 수 있었다. 따라서 기계적 밀링 공정을 이용하여 입자 미세화에 의한 소형/후막형 열전재료를 제조할 경우에는 기계

적 밀링 공정의 확립뿐만 아니라 분말입자 표면의 산화물 제거를 위한 환원 열처리 공정에 대한 검토가 반드시 있어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

기계적 밀링 공정과 환원 열처리 공정을 이용하여 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 열전재료 분말의 입자의 미세화를 시도하여, 이에 따른 열전특성 변화를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 회전식 불필을 이용한 밀링처리는 전하의 이동도에 크게 영향을 미쳤으며, 상대적으로 밀링 에너지가 높은 유성 불필을 이용한 밀링 처리는 전하 농도에 크게 영향을 미쳤다.
- 2) 밀링 처리에 의하여 Seebeck 계수와 전기비저항은 증가하였으며, 열전도도는 감소하였다.
- 3) 밀링 처리 후 환원 열처리 과정의 열처리 시간이 증가함에 따라 Seebeck 계수, 전기비저항은 감소하는 경향을 보였으며, 열전도도는 증가하는 경향을 나타내었다.
- 4) 단순 분말법(용해+응고+분쇄+소결)으로 제조된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 소결체보다 기계적 밀링과 수소 환원 공정을 거쳐 제조된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 소결체가 높은 성능지수를 나타내었다

참고문헌

1. A. Majumdar : Science, **303** (2004) 777.
2. C. B. Vining : Nature, **413** (2001) 577.
3. B. C. Sales : Science, **295** (2002) 1248.
4. K. Uemura and I. Nishida : *Thermoelectric Semiconductor and its Application*, Nikkankogyo Shinbunsha, Tokyo (1985) 13.
5. C. Wood : Energy Convers. Mgmt, **24** (1984) 317.
6. G. Wiedemann and R. Franz : Ann. Phys., **89** (1853) 497.
7. K. Uemura and I. Nishida : *Thermoelectric Semiconductor and its Application*, Nikkankogyo Shinbunsha, Tokyo (1985) 149.
8. J. P. Fleuria, A. Borshchevsky and T. Caillat : *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics* (edited by T. Caillat), IEEE, Piscataway (1996) 91.
9. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus : Phy. Rev., **B47** (1993) 12727.
10. R. Venkatasubramanian : Nature, **413** (2001) 519.
11. I. S. Kim, C. W. Hwang and B. S. Chun : J. Kor. Inst. of

- Met. & Mater., **35** (1997) 258.
12. G. G. Lee, M. Miyajima, G. H. Ha, B. K. Kim and D. W. Lee : J. Kor. Inst. of Met. & Mater., **37** (1999) 64.
 13. G. G. Lee and H. I. Park : J. Kor. Powder Metall. Inst., **7** (2000) 6.
 14. M. Miyajima, K. Takagi, H. Okamura, G. G. Lee, Y. Noda and R. Watanabe : *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics* (edited by T. Caillat), IEEE, Piscataway (1996) 18.
 15. M. Miyajima, G. G. Lee, A. Kawasaki and R. Watanabe : *Proc. of the 4th Int. Sym. on Functionally Graded Materials* (edited by I. Shiota and Y. Miyamoto), Elsevier, Amsterdam (1997) 527.
 16. J. H. Yu, S. C. Bae, G.G.Ha, B.K.Kim and G.G.Lee : J. Kor. Powder Metall. Inst., **12** (2005) 387.
 17. K. Hasezaki, Y. Morisaki, H. Araki, H. Kitagawa and E. Tanabe : Mater. Trans., **47** (2006) 383.
 18. Y. Horio and A. Inoue : Mater. Trans., **47** (2006) 1412.
 19. D. E. Vanghan : Brit. J. App. Phys., **12** (1961) 414.
 20. J. S. Benjamin and T.E. Volin : Metal. Trans., **5** (1974) 1876.
 21. H. Scherrer and S. Scherrer : *CRC Handbook of Thermoelectrics* (edited by D. M. Roew), CRC Press, New York (1995) 211.