

기계적 합금화로 제조한 n형 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ 열전재료의 소결특성 및 열전특성
(Sintering Characteristics and Thermoelectric Properties of n-Type
Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ Thermoelectric Materials Fabricated by Mechanical Alloying)

홍익대학교 김희진, 정부양, 최계식, 오태성
 한국과학기술연구원 현도빈

1. 서론

Peltier 효과를 이용한 열전냉각소자는 열응답 감도가 좋고, 선택적 냉각이 가능하며 무소음, 무진동 등의 장점으로 컴퓨터의 IC 칩, CCD 활상소자 등 각종 전자부품의 국부냉각소자로 응용되고 있다. 또한 최근 CFC의 사용이 규제됨에 따라 열전재료를 응용한 각종 냉방시스템도 실용화될 전망이다. 전자냉각소자는 냉각효율을 크게 하기 위해 얇은 판상 형태로 제조되기 때문에 소자가공시 기계적 강도가 요구된다. 단결정 열전재료는 성능지수는 우수하나 기계적으로 취약한 문제점이 있기 때문에, 최근에는 다결정 열전재료의 제조공정 및 열전특성 향상에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 기계적 합금화 및 가압소결법으로 n형 Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ 다결정 합금을 제조하여, 기계적 합금화 거동을 분석하였으며 가압소결 조건에 따른 소결특성과 열전특성의 변화 거동에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

순도 99.99% 이상인 granule 형상의 Bi, Te 및 Se를 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 조성에 맞게 칭량하여 불과 분말의 무게비 5 : 1로 강구와 함께 공구강 vial에 장입 후, Spex 8000 mixer/mill을 이용하여 기계적 합금화를 실시하였다. 기계적 합금화 공정으로 제조한 분말에 대한 X-선 회절분석과 시차열분석으로 합금화 거동을 분석하였으며, 입도분석기를 이용하여 합금분말의 입도 분포를 측정하였다. 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 분말을 cold press 후, 진공 분위기에서 300°C ~ 550°C의 온도 범위에서 30분간 가압소결하였다. 주사전자현미경으로 가압소결체의 미세구조를 관찰하였으며, EDS를 이용하여 가압소결온도에 따른 조성 변화를 분석하였다. Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 열전특성은 상온에서 측정하였으며, 측정시 대류에 의한 오차를 방지하기 위해 분위기를 10⁻⁵ torr 이하의 진공으로 유지하였다. Seebeck 계수는 재료 양단의 온도차에 의해 발생하는 기전력으로 부터 측정하였으며, 전기비저항과 열전도도는 4-point probe 법을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

불과 분말의 무게비 5 : 1에서 3시간의 기계적 합금화 공정에 의해 Bi, Te, Se 원료로부터 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 합금분말의 형성이 완료되었다. Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체의 밀도는 소결온도의 증가에 따라 감소하였으며, EDS 분석 결과 Te의 휘발에 기인한 것으로 판단된다. 가압소결온도의 증가에 따라 소결체의 결정립의 크기가 증가하였으며, 형상이 입방정에서 판상 구조로 변화되었다. Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃의 Seebeck 계수와 전기 비저항은 가압소결온도의 증가에 따라 감소하였으며, 550°C에서 가압소결시 300 K에서 1.142 × 10⁻³/K의 성능지수를 나타내었다.