

**수소 환원처리가 기계적 합금화로 제조한 P형
(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃의 열전특성에 미치는 영향**
(Effects of Reduction Treatment in H₂ Atmosphere on Thermoelectric
Properties of p-Type (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ Fabricated by Mechanical Alloying)

홍익대학교 김함중 최계식 김희정 오대성
한국과학기술연구원 현도빈

1. 서론 : 최근 Peltier 효과를 이용한 전자부품의 국부냉각소자에 응용하기 위하여 다결정 Bi₂Te₃계 열전재료에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 기계적 합금화는 상온공정이기 때문에 이를 이용하여 다결정 Bi₂Te₃계 열전소자를 제조시 기존의 “용해 및 분쇄법”과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 p형 (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ (0.75 ≤ x ≤ 0.85) 열전소자를 기계적 합금화 공정과 가압소결법으로 제조하여, 합금분말의 수소 환원처리와 donor dopant인 excess Te 첨가량에 따른 소결특성과 열전특성의 변화거동을 분석하였다.

2. 실험 방법 : 순도 99.99% 이상인 ~ 4 mm 크기의 Bi, Te, Se granule을 산세하여 표면 산화물을 제거후, (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ (0.75 ≤ x ≤ 0.85) 조성에 맞게 칭량하여 볼과 원료의 무게비 5 : 1로 강구와 함께 공구강 vial에 장입하였다. Spex mixer/mill을 이용하여 (Bi_{0.15}Sb_{0.85})₂Te₃는 6 시간 30 분, (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃와 (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃는 5 시간 기계적 합금화하였다. 기계적 합금화 공정으로 제조한 분말에 대한 X-선 회절분석과 시차 열분석으로 합금화 정도를 분석하였다. (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 분말을 400°C의 온도로 수소 분위기중에서 24 시간 환원처리를 하여 cold press 후, 10⁻⁵ torr의 진공중에서 550°C의 온도로 30분간 가압소결하였다. X-선 회절분석으로 (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 가압소결체의 결정상을 분석하였으며, 파단면에서의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였다. (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 가압소결체의 Seebeck 계수는 상온에서 시편 양단의 온도차 ΔT를 10°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차 ΔV를 측정하여 구하였다. 전기전도도와 열전도도는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰 : 수소 환원처리를 하지 않은 (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 가압소결체는 Sb₂Te₃ 함량 x = 0.8 조성에서 2.92 × 10⁻³/K의 최대 성능지수를 나타내었으며, acceptor dopant인 Sb를 1 wt% 첨가함에 따라 성능지수가 3 × 10⁻³/K으로 향상되었다. 기계적 합금화로 제조한 분말의 수소 환원처리시 가압소결체의 밀도가 약 5 ~ 10% 증가하였다. 수소 환원처리에 의해 가압소결체의 전기비저항이 크게 감소하였으나 Seebeck 계수도 함께 저하하여 Sb₂Te₃ 함량 x = 0.15, x = 0.2 및 x = 0.25 조성에서 각기 2.4 × 10⁻³/K, 2.5 × 10⁻³/K 및 2.6 × 10⁻³/K의 성능지수를 나타내었다. 수소 환원처리한 분말의 Seebeck 계수를 증가시키기 위해 donor dopant로써 1 wt% Te을 첨가시 (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃ 가압소결체는 3.3 × 10⁻³/K의 높은 성능지수를 나타내었다.