

기계적 합금화로 제조한 n형  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 의 수소환원 처리에 따른 열전특성  
(Thermoelectric Properties of n-Type  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ , Fabricated by  
Mechanical Alloying, with Reduction Treatment in  $\text{H}_2$  Ambient)

홍익대학교 김희정 최계식 오태성  
한국과학기술연구원 현도빈

1. 서론 : 최근 전자부품의 국부냉각용 Peltier cooling module에 적용하기 위한 다결정 열전재료의 개발이 활발히 진행되고 있으며, 그 일환으로 기계적 합금화법을 이용한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 열전재료의 제조공정이 연구되고 있다. 기계적 합금화 공정을 사용하여 제조한 n형  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  가압소결체는 합금분말 제조과정중 형성되는 표면 산화물에 기인하여 단결정 및 “용해 및 분쇄법”으로 제조한 가압소결체와 서로 다른 열전특성을 나타내었다. 본 연구에서는 n형  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  열전소자를 기계적 합금화 공정과 가압소결법으로 제조하여, 합금분말의 수소 환원처리와 donor dopant인 AgI 첨가량에 따른 소결특성과 열전특성의 변화거동을 분석하였다.

2. 실험방법 : 순도 99.99% 이상인 ~ 4 mm 크기의 Bi, Te, Se granule을  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  조성에 맞게 칭량하여 볼과 분말의 무게비 5 : 1로 강구와 함께 공구강 vial에 장입 후, Spex mixer/mill을 이용하여 기계적 합금화하였다. 기계적 합금화 공정으로 제조한 분말에 대한 X-선 회절분석과 시차 열분석으로 합금화 정도를 분석하였다. 기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  분말을 100°C ~ 400°C의 온도로 수소 분위기중에서 24 시간 환원처리를 하여 cold press 후,  $10^{-5}$  torr의 진공중에서 550°C의 온도로 30분간 가압소결하였다. X-선 회절분석으로  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  가압소결체의 결정상을 분석하였으며, 파단면에서의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였다.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 Seebeck 계수는 상온에서 시편 양단의 온도차  $\Delta T$ 를 10°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차  $\Delta V$ 를 측정하여 구하였다. 전기전도도와 열전도도는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰 : 상온에서 3 시간의 기계적 합금화에 의해  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말의 형성이 가능하였다. Donor dopant를 첨가하지 않은  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  단결정에서  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  함량 ~ 22%까지는 p형 전도를 나타낸다는 보고와 달리, 기계적 합금화로 제조한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체는 donor dopant의 첨가없이도 n형 전도를 나타내었다. 100°C ~ 300°C에서 수소 환원처리한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  합금분말을 가압소결한 시편은 n형 전도를 나타내었으며, 환원처리하지 않은 시편과 비교하여 Seebeck 계수도 거의 변화하지 않았다. 그러나 400°C에서 수소 환원처리후 가압소결한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 는 p형 전도로 전이되었다. 400°C에서 환원처리한  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$  가압소결체의 성능지수는 donor dopant인 AgI를 0.1 wt% 이상 첨가시 비저항 감소에 기인하여 증가하는 경향을 나타내었다.