

MA-PDS 방법으로 제조된 Ag 첨가된 $\text{Bi}_1\text{Sb}_3\text{Te}_6$ 열전재료에서 압출온도가 열전특성에 미치는 영향

Influence of thermo-mechanical heat treatment on the thermoelectric properties of Ag added $\text{Bi}_1\text{Sb}_3\text{Te}_6$ alloys prepared by MA-PDS process

부산대학교 황성두* , 민왕기, 박익민, 박용호

1. 서론

$(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 계 열전재료는 실온부근에서 사용되는 열전냉각소자로서 기대되어 많은 연구가 실시되고 있다. 열전재료의 성능은 성능지수 $Z=S^2\sigma/k$ 로 나타내고 Z 가 클수록 열전 재료로써의 성능이 높아진다. 지금까지 성능 지수를 향상시키기 위하여 Dopant를 첨가한 전기전도율 향상, 중원소를 첨가한 열전도율의 저하 등의 방법이 시도되어 왔다. 또한 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 의 제조 방법으로 소결법을 사용하여 기계적 강도의 향상과 결정립 미세화에 의한 열전도율의 체감도 병행하여 실시하였다. 지금까지 연구에 의하면 분말 야금법의 일종인 기계적 합금화법(MA)과 펄스통전 가압소결법(PDS)을 조합한 MA-PDS법에 의하여 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}_3$ 의 조성을 변화하여 검토한 결과 $X=0.75\sim 0.8$ 에서 실온에서의 성능 지수가 최대를 나타내는 것을 알았다. 본 연구에서는 $\text{Bi}_1\text{Sb}_3\text{Te}_6$ 조성의 배향제어가 열전재료의 성능향상과의 관계에 대하여 검토하였다.

2. 실험 방법

$\text{Bi}(-80\text{mesh})$, $\text{Sb}(-100\text{mesh})$, $\text{Te}(-100\text{mesh})$ 분말(순도 99.999%)을 $\text{Bi}_1\text{Sb}_3\text{Te}_6$ 조성이 되도록 칭량하여 0.02mass%Ag와 혼합한 후 Ar분위기에서 200시간 진동 불밀링을 하였다. 불과 분말의 중량비를 75:1로 하였고 용기는 스테인리스, 불은 ZrO_2 를 사용하였다. 밀링한 분말은 Ar분위기의 glove box에서 35미크론의 체를 이용하여 분리하였다. 분말을 graphite mold에 장입하여 소결과 동시에 압출을 하였다. 압출온도는 345°C, 365°C, 385°C, 405°C, 425°C, 압출비 10:1, 분당 1mm의 속도로 직경 10mm의 압출재를 제조하였다. 제조한 시료는 XRD측정, SEM관찰 및 Seebeck계수, 전기전도율, 열전도율, Hall계수 등을 측정하였다.

3. 결론

PDS를 사용하여 제조된 Ag가 첨가된 $\text{Bi}_1\text{Sb}_3\text{Te}_6$ 조성의 압출재의 압출 온도에 따른 영향을 조사한 결과, 재결정에 의하여 405°C 이상의 압출온도에서는 결정립의 크기가 조대해졌다. 385°C까지 (110)면의 XRD intensity는 증가하다 405°C 이상에서는 감소하였다. 이러한 현상은 압출을 하는 동안 재결정이 일어나서 원자 배열과 (110)면의 XRD intensity에 영향을 준 것으로 사료된다.

PDS법으로 압출된 시편은 단순 PDS법만으로 제조된 시편보다 성능지수가 높았다. 이것은 조 직제어, 즉 배향성의 증가로 전기전도도가 개선되어 열전특성 향상에 영향을 준다고 사료된다.

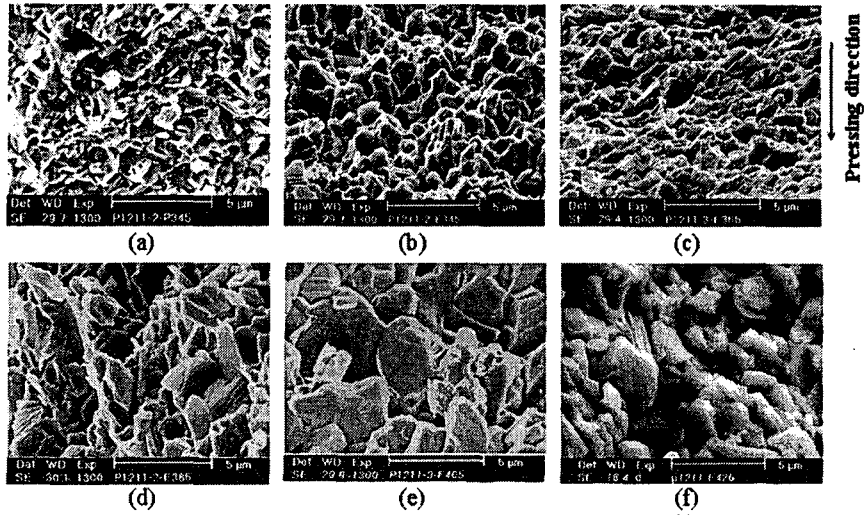


Fig. 1. The Fractographs observed on the perpendicular section of the $\text{Bi}_1\text{Sb}_3\text{Te}_5$ added with Ag alloy PDSe at (a) 345°C and hot-extruded at various temperature, (b) 345°C , (c) 365°C , (d) 385°C , (e) 405°C and (e) 425°C

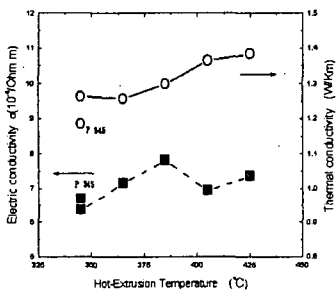


Fig. 2. Extrusion temperature dependence of electric conductivity and thermal conductivity

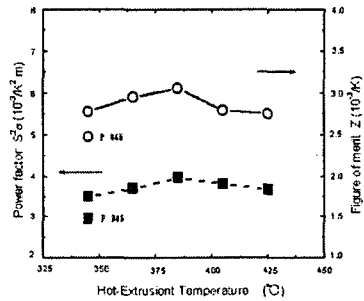


Fig. 3. Extrusion temperature dependence of electric conductivity and thermal conductivity