

기계적합금화 공정에 의해 제조된 PbTe 소결체의 열전특성

이길근 · 정해용 · 이병우
부경대학교 공과대학 재료공학부

Thermoelectric Properties of PbTe Sintered Body Fabricated by Mechanical Alloying Process

Gil-Geun Lee, Hae-Yong Jeong and Byung-Woo Lee

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

(Received December 22, 2000)

Abstract To investigate the effect of mechanical alloying process to thermoelectric properties of PbTe sintered body, Pb-Te mixed powder with Pb : Te = 1 : 1 composition was mechanically alloyed using tumbler-ball mill. Thermoelectric properties of the sintered body were evaluated by measuring of the Seebeck coefficient and specific electric resistivity from the room temperature to 500°C. Sintered body of only mechanically alloyed PbTe powder showed p-type behavior at the room temperature, and occurred type transition from p-type to n-type at about 300°C. PbTe sintered body which was fabricated using heat treated powder in H₂ atmosphere after mechanical alloying showed stable n-type behavior under 500°C. N-type PbTe sintered body fabricated by mechanical alloying process had 4 times higher power factor than that fabricated by the melt-crushing process. Application of a mechanical alloying process to fabricate of n-type PbTe thermoelectric material seemed to be useful to increase the power factor of PbTe sintered body.

1. 서 론

열전 에너지변환은 열전재료(thermoelectric material)를 이용하여 열에너지와 전기에너지를 직접 상호변환시키는 고체상태(solid state)의 에너지 변환이다.¹⁾ 이 에너지변환 기술은 저품위의 열도 비교적 쉽게 직접 전기로 변환시킬 수 있기 때문에 각종 폐열의 회수가 용이하며, 시스템의 기본구성을 변화시키지 않고 역으로 열전모듈에 전기를 흘려줌으로써 냉각도 가능하며, 에너지의 효율적 이용기술로서 새롭게 주목을 받고 있다. 열전 에너지변환의 에너지변환 효율은 에너지변환 소자로 사용되는 열전재료의 에너지변환 효율에 의존하며, 열전재료의 에너지변환 효율은 그 재료의 열전성능지수(thermoelectric figure of merit)¹⁾에 좌우된다. 열전재료의 열전성능지수는 $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ (α : Seebeck 계수, ρ : 전기비저항, κ : 열

전도도)로 나타내며, 높은 성능지수의 재료를 얻기 위해서는 Seebeck 계수를 크게 하던지 혹은 전기비저항과 열전도도를 감소시켜야 한다.²⁾ 열전재료의 열전성능지수를 향상시키기 위하여, 재료의 전기적 특성의 향상에 주안점을 두어 합금설계와 설계된 합금을 단결정 성장법으로 제조하는 방법이 이용되어져 왔다. 그러나 이 방법으로 제조된 열전재료는 기계적 강도가 낮고 열전특성이 이방성을 가지고 있어, 열전모듈 제조를 위한 후속 공정에 많은 제한적 요소가 있는 것이 문제점으로 지적되어 왔다.¹⁾ 이러한 문제점을 극복하기 위하여 분말야금공정(용해 + 응고 + 분쇄 + 소결)에 의해 열전재료가 제조되고 있으나, 단순 분말야금공정에 의해 제조된 열전재료는 높은 전기비저항을 가져 열전특성이 저하하는 단점이 있다.^{3,4)} 이러한 분말야금공정의 단점을 극복하기 위하여, 급냉응고법,⁵⁾ 나노입자 첨가,⁶⁾ 비균질 구조화,⁷⁾ 기계적합금화^{8,9)} 등

과 같은 새로운 공정기술이 시도되고 있다.

분말야금공정에 의해 열전특성이 우수한 다결정 열전재료를 제조하기 위해서는 합금설계에 의한 새로운 재료개발뿐만 아니라, 재료의 조직제어개념에 기초하여 전기적/열적특성의 독립적 제어가 가능한 제조공정 기술의 확립이 매우 중요하다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 열전재료의 제조와 조직제어를 위한 한 수단으로서 저에너지 불밀에 의한 기계적합금화공정을 채택하여, 중온(200°C~500°C)영역에 있어서 열전발전용으로 그 응용이 기대되는 PbTe 소결체를 제조한 후, 공정조건에 따른 PbTe 소결체의 열전특성의 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

Pb(99.9%, 75 μm)와 Te(99.9%, 150 μm)의 원료 분말을 원자비로 1:1 조성이 되게 칭량한 후 내경 70 mm, 길이 100 mm의 스테인레스제 밀용기와 직경 6 mm의 스테인레스제 볼을 이용하여 회전식 불밀에서 Ar 분위기 중에서 최대 100시간 기계적합금화하였다. 기계적합금화시 볼 장입량은 밀 용기 체적의 50%, 볼과 분말의 장입 중량비는 50:1로 하였다. 또한 기계적합금화 후 열처리가 열전특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 기계적합금화된 분말을 400~600°C에서 1~10시간 수소 분위기에서 열처리하였다. 기계적합금화된 분말과 기계적합금화 후 열처리된 분말을 각각 금형 다이스를 이용하여 98 MPa의 성형압력으로 직경 22 mm, 높이 5 mm의 원주형 성형체를 성형하였다. 그 후 얻어진 성형체를 hot press를 이용하여, 50 MPa의 압력으로 750°C에서 Ar 분위기 중에서 가압소결하였다. 기계적합금화와 열처리에 따른 분말과 소결체의 상(phase) 및 조성의 변화를 알아보기 위하여, X선 회절분석과 EPMA 분석을 하였다. 또한 소결체의 결정립 크기 변화를 알아보기 위하여, 광학현미경과 주사전자현미경으로 소결체의 미세조직을 관찰하였다.

소결체로부터 3.5 × 3.5 × 3 mm 크기의 시편을 채취하여, 연마지 #2000으로 표면 연마한 후 시편 양단의 온도차를 20°C로 제어하여, 아르곤 분위기 중에서 상온에서 500°C까지 Seebeck 계수를 측정하였다. 이때 시편의 온도는 시편 양단의 온도의 평균으로 하였다. 또한 소결체로부터 3.5 × 3.5 × 9.5 mm

크기의 시편을 채취하여, 직렬상배열 4단자법¹¹⁾으로 아르곤 분위기 중에서 상온에서 500°C까지 전기비저항을 측정하였으며, 측정시에는 Peltier 효과에 의해 발생하는 열기전력의 영향을 제거하기 위하여 가능한 작은 직류 전류(10 mA)를 방향을 바꾸어 흘려 얻어진 값의 평균을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 기계적합금화 시간에 따른 밀링분말의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 밀링 6시간에 Pb 회절 피크의 강도가 급격히 감소함과 동시에, 40°와 50°부근에 새로운 회절피크가 나타난다. 이 새로운 회절피크들은 각각 PbTe의 (220)면, (222)면에 해당하는 회절피크로써, 밀링시간의 증가와 함께 이 회절 피크들의 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 밀링시간 72시간에 원료분말인 Pb와 Te의 회절피크가 거의 사라지고, 밀링 100시간에 밀링분말의 회절패턴은 NaCl 결정구조를 가지는 PbTe 단상의 회절패턴을 나타낸다. 따라서 본 실험의 기계적합금화 조건에서는 밀링 100시간 이후에는 단상의 PbTe 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 100시간 기계적합금화한 PbTe 분말의 평균입径은 약 5 μm였다.

그림 2에 100시간 기계적합금화한 분말을 이용하여 750°C에서 가압소결한 소결체의 파단면의 SEM 사진을 나타내었다. 결정립의 크기는 약 5 μm 정도를 나타내었으며, 입계에 등축형의 기공이 일부 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 소결체의 밀도는 이론밀

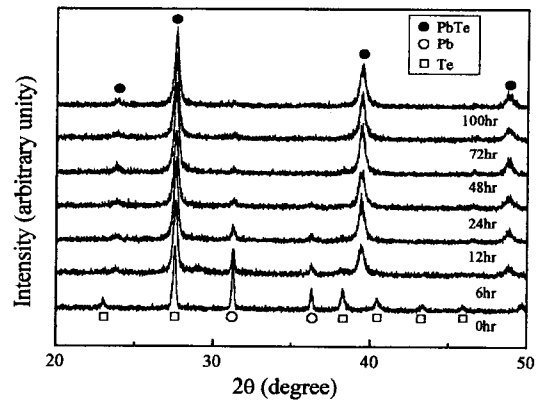


Fig. 1. Changes of X-ray diffraction patterns of the mechanical alloyed Pb-Te mixed powder with milling time.

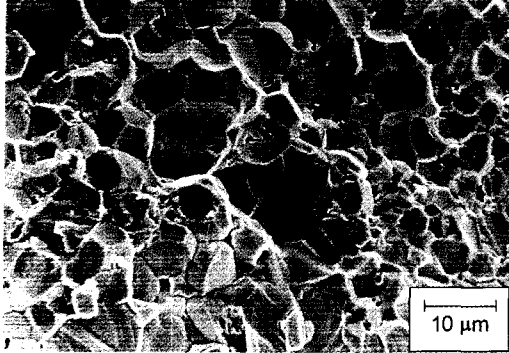


Fig. 2. SEM micrograph of fracture surface of PbTe sintered body of mechanical alloyed powder for 100 hours.

도의 약 98.5%를 나타내었다. 이러한 기공들은 X선 회절분석에서는 검출되지 않았으나, 기계적합금화 과정 중에 형성되었을 가능성이 있는 미량의 표면 산화물(PbO 등)이 입자들의 치밀화를 방해하였기 때문에 잔존하는 것으로 생각된다. 이러한 기공들은 소결체의 열전특성에 영향을 미칠 것으로 생각되어, 기계적합금화된 분말을 수소분위기에서 열처리하였다. 열처리는 400~600°C 범위에서 1~10시간 하였다. 열처리 조건을 예상되는 표면산화물의 환원제거 온도(400°C)¹²⁾보다 높은 장시간으로 한 것은 기계적합금화 후 열처리에 의한 분말의 소둔(annealing) 효과가 소결체의 열전특성에 미치는 영향을 동시에 검토하기 위해서이다.

그림 3에 400°C/1시간, 600°C/10시간 수소분위기에서 열처리한 분말을 이용하여 가압소결한 소결체의 파단면의 SEM 사진을 나타내었다. 400°C/1시간 열처리한 분말의 소결체(a)의 경우에는 결정립의 크기가 약 10 μm, 600°C/10시간 열처리한 분말 소결체(b)의 경우에는 약 15 μm를 나타내어, 열처리에 의해 결정립의 크기가 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결정립 크기의 증가는 분말의 열처리 중에 분말입자 상호간의 응집 및 소결시의 기공의 결정립성장 억제 효과의 감소에 의한 것으로 생각된다. 또한 400°C/1시간 열처리에 의해 SEM 상으로는 소결체에서 기공의 존재를 확인 할 수 없었으며, 소결체의 밀도도 이론밀도의 약 99.8% 이상을 나타내어, 기계적합금화 후 분말의 환원처리에 의해 소결성이 양호한 PbTe 분말을 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

그림 4에 100시간 기계적합금화한 PbTe 분말 및

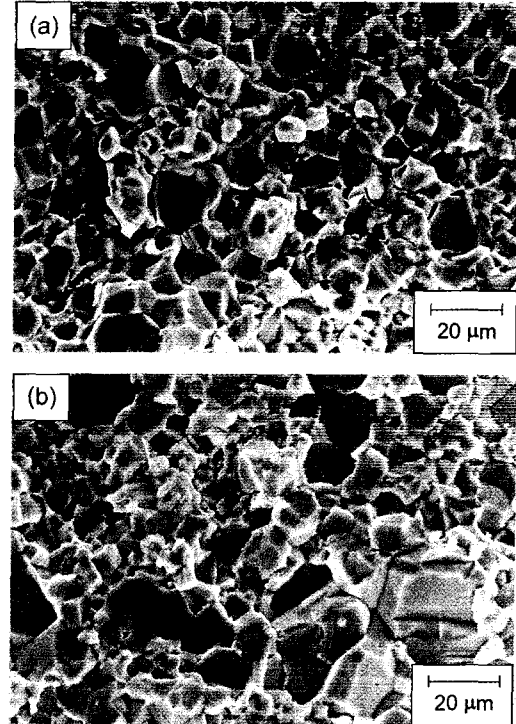


Fig. 3. SEM micrographs of fracture surface of PbTe sintered body of heat treated powder (a) at 400°C for 1 hour and (b) at 600°C for 10 hours in H₂ atmosphere after mechanical alloying for 100 hours.

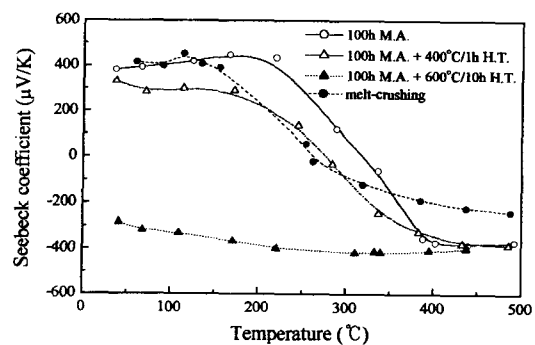


Fig. 4. Variations of the Seebeck coefficient with temperature for PbTe sintered bodies of mechanical alloyed, heat treated after mechanical alloying and melt-crushed powder.

100시간 기계적합금화한 후 400°C/1시간, 600°C/10시간 열처리한 PbTe 분말의 가압 소결체의 Seebeck 계수의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 비교를 위해 용해 + 분쇄법으로 제조된 PbTe 분말(일본 고순도 화

학연구소, 평균입경 $100\ \mu\text{m}$)을 본 실험의 성형/소결 조건으로 가압소결한 소결체의 결과도 함께 나타내었다. 100시간 기계적합금화한 분말의 소결체의 경우에는 상온에서 약 $400\ \mu\text{V/K}$ 의 양(+)의 Seebeck 계수 값을 나타내어, 상온에서 p형의 거동을 나타내고, 측정온도 200°C 부근까지는 Seebeck 계수 값의 큰 변화를 나타내지 않으나, 200°C 부근부터 Seebeck 계수 값이 저하하기 시작하여, 약 300°C 부근에서 Seebeck 계수가 0을 나타낸다. 또한 300°C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수가 부(-)의 값으로 증가하여, n형 거동을 나타내고, 400°C 부근에서 약 $-350\ \mu\text{V/K}$ 을 나타낸 후 그 이상의 온도에서는 큰 변화를 보이지 않음을 알 수 있다. 기계적합금화 후 $400^\circ\text{C}/1\text{시간}$ 열처리한 분말의 소결체의 경우에도, 열처리하지 않은 경우와 같이, 상온에서 양(+)의 Seebeck 계수 값인 약 $300\ \mu\text{V/K}$ 을 나타낸 후 180°C 부근에서 감소하기 시작하여 280°C 부근에서 0값을 나타낸 후, 온도증가와 함께 부(-)의 값으로 증가하여 400°C 부근에서 약 $-350\ \mu\text{V/K}$ 으로 포화되는 것을 알 수 있다. 그러나 기계적합금화 후 $600^\circ\text{C}/10\text{시간}$ 열처리한 분말의 소결체의 경우에는 상온에서 부(-)의 값인 약 $-300\ \mu\text{V/K}$ 을 나타내어 n형 거동을 나타내고, 온도증가와 함께 완만하게 부(-)의 값으로 증가하여 300°C 부근에서 최대값인 약 $-400\ \mu\text{V/K}$ 을 나타낸 후 500°C 까지 크게 변화하지 않았다. 용해+분쇄된 분말의 소결체의 Seebeck 계수의 온도에 따른 변화는, Seebeck 계수의 절대값과 변화온도의 약간의 차이는 있으나, 100시간 기계적합금화한 분말의 소결체와 기계적합금화 후 $400^\circ\text{C}/1\text{시간}$ 열처리한 분말의 소결체의 변화거동과 같은 변화거동을 나타내었다.

이와 같이 기계적합금화한 PbTe 분말의 소결체는 상온에서는 p형 거동을 나타내나, 측정온도가 증가함에 따라 n형으로 형전이(type transition)를 일으키고, 이 기계적합금화한 PbTe 분말을 고온에서 장시간 열처리한 분말의 소결체는 상온과 고온에서 모두 n형으로 거동하는 것을 알 수 있다. $400^\circ\text{C}/12\text{시간}$ 열처리 조건 이상의 열처리 온도와 열처리 시간에서 열처리한 분말의 소결체는 모두 상온과 고온에서 n형 거동을 나타내어, 그림 4에 나타낸 것과 같은 형전이는 일으키지 않았다.

PbTe는 Pb와 Te의 화학양론조성 $\text{Pb:Te} = 1:1$ 보

다 Pb가 많으면 n형, Te가 많으면 p형을 나타내고, 도핑(doping)원소들 중 Na, Au, Tl, O 등은 어셉터(acceptor)로 작용하고, Zn, Cd, In, Bi, Cl 등은 도너(donner)로 작용한다.^{13,14)} 일반적으로 용해+분쇄 공정으로 PbTe를 제조할 경우에는 원료의 기화에 의한 조성변화를 방지하기 위하여, 화학양론조성보다 과잉의 Pb와 Te를 첨가하여 밀폐 분위기내에서 용해, 응고시킨다.¹⁵⁾ 그러나, 일반적으로 완전한 $\text{Pb:Te} = 1:1$ 의 조성을 유지하기가 어려워, 도핑원소를 첨가하지 않고 용해+분쇄공정으로 제조한 PbTe의 경우에는 제조조건에 따라 n형 혹은 p형으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 본 실험에서 비교를 위해 사용한 PbTe 용해+분쇄 분말은 상온에서 p형을 나타내어 $\text{Pb:Te} = 1:1$ 의 조성보다 Te가 약간 많을 것으로 유추되나, EPMA 분석결과 Te 과잉을 확인할 수 없었을 뿐만 아니라 E.Miller 등¹⁶⁾의 단결정 성장법으로 제조된 PbTe의 경우에는 Pb가 약간 많은 조성의 부분도 상온에서 p형 거동을 나타내어 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 용해에 따른 조성의 변화를 방지하기 위하여, 고상공정인 기계적합금화공정을 채택하여, 도핑원소를 첨가하지 않고 Pb와 Te 분말을 $\text{Pb:Te} = 1:1$ 의 화학양론조성으로 칭량하여 기계적합금화하였으나, 제조된 소결체는 그림 4에서와 같이 상온에서 p형 거동을 나타내었다. 이 요인으로는 기계적합금화 과정 중의 조성의 변화와 불순물 혼입 및 재료내부에 도입된 격자결함 등을 생각할 수 있다. 즉 불 밀을 사용하여 기계적합금화시 보다 연성재료인 Pb가 먼저 불과 밀 용기 표면에 코팅¹⁷⁾되어, 밀 용기내의 분말혼합상태에서 Te가 상대적으로 많이 될 수 있고, 기계적합금화 도중 혹은 기계적합금화 후 분말처리에 분말의 산소흡착(기계적합금화된 분말의 평균크기는 약 $5\ \mu\text{m}$)에 의한 산소의 영향을 생각할 수 있다. 이러한 조성의 변화를 분석하기 위하여 밀링시간에 따른 소결체 단면의 EPMA분석을 하였으나, Pb와 Te의 양의 변화는 $0.5\ \text{wt.}\%$ 이내에 있어, Pb와 Te의 상대적인 양의 밀링시간에 따른 차이는 명확히 확인할 수 없었다. 그러나 산소의 경우에는 100시간 기계적합금화한 분말의 소결체에서 약 $0.5\ \text{wt.}\%$ 검출되어 기계적합금화한 분말의 경우에는 산소가 흡착되어 있을 가능성을 확인할 수 있었다.

한편 기계적합금화에 의해 재료내부에 다량의 격

자결합들이 형성되어, 이 격자결합들이 어셉터와 도너로 작용할 가능성이 있다. PbTe의 경우 형성 가능한 격자결합은 Pb 공공(vacancy), Te 공공, 침입형 Pb, 침입형 Te를 생각할 수 있다. 이들 중에서 Pb 공공은 어셉터로 작용하고, Te 공공은 도너, 침입형 Pb는 이중으로 이온화된 도너, 침입형 Te는 중성 혹은 약한 도너로 작용한다.^{18,19} PbTe는 NaCl 결정구조로서 주로 Frenkel 결함이 형성되어, PbTe의 결정 내부에 격자결합들이 형성되면 격자결합들에 의해 형성되는 에너지 준위는 어셉터보다는 도너의 경향이 강하게 되어,^{16,18,20} 일반적으로 n형 거동을 나타내게 된다.

따라서 100시간 기계적합금화한 분말의 소결체가 상온에서 p형 거동을 나타낸 것은, 어셉터로 작용하는 산소의 혼입에 의한 것으로 사료된다. 그러나 EPMA 분석결과 산소가 검출되지 않은 용해+분쇄분말의 소결체와 400°C/1시간 열처리한 분말의 소결체도 상온에서 p형 거동을 나타내어, 본 실험에서는 확인할 수 없었으나 Pb:Te의 농도비와 화학양론비간의 상관관계에 대한 추가 검토가 필요하리라 생각된다.

한편 600°C/10시간 열처리한 분말의 소결체의 경우에는 상온에서 n형 거동을 나타내었는데, 이것은 기계적합금화한 분말을 수소분위기 중에서 열처리함으로써 어셉터로 작용하는 불순물 산소의 영향이 제거되어, 전술한 기계적합금화과정 중에 PbTe 내부에 도입된 격자결합의 영향이 나타난 것으로 생각된다. 또한 열처리시에는 기계적합금화된 분말내부에 다량으로 존재하는 전위(dislocation)의 이동과 상호교차에 의해 조그(jog)가 발생하고, 이들 조그의 열적활성화된 이동에 동반하여 공공이나 침입형 원자가 증가하게 되어, n형(도너) 격자결합의 농도가 증가¹⁹하였을 것으로 판단된다.

한편 100시간 기계적합금화한 분말의 소결체와 400°C/1시간 열처리한 분말의 소결체 및 용해+분쇄분말의 소결체는 측정온도가 증가함에 따라 p형에서 n형으로 형전이를 일으켰다. 측정온도에 따른 조성의 변화는 없으므로, 이러한 형전이는 온도가 증가함에 따라 n형(도너)의 격자결합들이 열적으로 활성화됨을 의미한다.^{16,21} 즉 상온에서는 Pb 공공에 의해 어셉터의 농도가 고정되는 extrinsic의 p형 반도체가 되지만, 온도가 높아지면 intrinsic의 전하의 농도가 Pb 공공의 농도보다 크게되어, Seebeck 계수가 0인 진

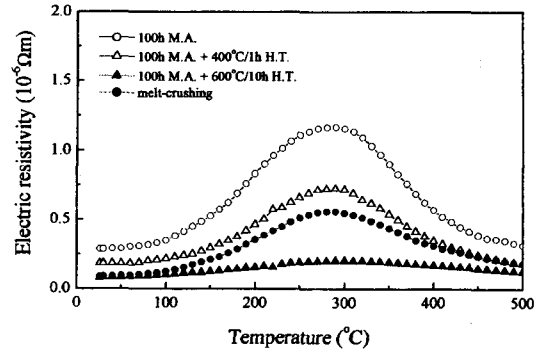


Fig. 5. Variations of the specific electric resistivity with temperature for PbTe sintered bodies of mechanical alloyed, heat treated after mechanical alloying and melt-crushed powder.

성(intrinsic) 반도체의 거동을 나타내고, 더욱 온도가 높아지면 도너의 농도와 이동도가 어셉터의 농도와 이동도보다 커지게 되어 n형으로 전이하게 된다.

그림 5에 100시간 기계적합금화한 PbTe 분말 및 100시간 기계적합금화한 후 400°C/1시간, 600°C/10시간 열처리한 PbTe 분말의 가압 소결체의 전기비저항의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 비교를 위해 용해+분쇄공정으로 제조된 PbTe 분말(일본 고순도 화학연구소, 평균입경 100 μm)의 가압 소결체의 결과도 함께 나타내었다. 소결체 모두 온도가 증가함에 따라 전기비저항이 증가한 후 Seebeck 계수가 0인 진성반도체의 거동을 나타내는 약 300°C 부근에서 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

불순물을 도핑한 불순물 반도체²²의 경우 가전대(valance band)와 도전대(conduction band) 사이에 불순물 에너지 준위(도너 준위 혹은 어셉터 준위)를 형성하여, 온도가 증가하면 전도에 기여하는 전자(n형) 또는 홀(p형)을 형성한다. 이렇게 불순물 에너지 준위에 의해 전자 또는 홀을 형성하는 것을 이온화라고 하며, 이온화할 수 있는 상태의 온도영역을 freeze-out 영역이라 하고, 모든 전자 혹은 홀이 모두 이온화되어 있는 상태의 온도영역을 이온화 영역(ionized range)이라 한다. freeze-out 영역에 해당하는 온도구간에서는 온도가 증가함에 따라 전자 혹은 홀이 이온화되므로 전하(carrier)의 농도가 증가하여 전기비저항이 감소하나, 이온화 영역에 해당하는 온

도구간에서는 온도가 증가함에 따라 더 이상의 전자와 홀이 이온화되지 않아 전하의 농도는 변화가 없으나 결정에 전하가 산란될 확률이 증가하여 전하의 이동도가 작아져서 전기비저항이 커진다. 이온화 영역 이상의 온도에서는 가전대에서 전도대로 전자의 이동이 가능해져 전기비저항이 다시 감소한다 (intrinsic 영역).

본 실험에서 제조된 PbTe 소결체는 상온에서 Seebeck 계수가 부(-)의 값 혹은 정(+의) 값을 나타내어, 불순물을 도핑한 일종의 불순물 반도체로 취급할 수 있다. 따라서 상온 ~300°C 구간에 있어서 온도증가에 따른 전기비저항의 증가는, 제조된 PbTe 소결체 모두 이 온도 구간에서는 이온화 영역에 해당하여, 전하의 농도는 변화가 없고 전하의 이동도가 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 300°C 이상의 온도구간에서 온도증가에 따른 전기비저항의 저하는, 300°C 이상에서는 Seebeck 계수가 모두 부(-)의 값을 나타내었으므로, 도너의 열적활성화에 의한 전하농도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 전술한 PbTe 결정내의 각각의 격자결합들이 가지는 에너지 준위의 온도에 따른 열적 활성화의 정도를 정량화하기 위해서는, 기계적합금화 과정이 PbTe의 에너지 밴드 구조에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하리라 생각된다.

또한 기계적합금화 후 열처리한 분말의 소결체가 기계적합금화만 한 분말의 소결체 보다 낮은 전기비저항을 나타내었다. 이것은 수소분위기 중에서의 열처리에 따른 불순물 산소농도의 감소와 소결성의 향상 및 결정립 크기 증가로 인한 전하의 결정입계에

서의 산란 감소에 의한 것으로 사료된다.

그림 6에 본 실험에서 제조된 PbTe 소결체의 측정된 Seebeck 계수 값과 전기비저항 값으로부터 계산된 출력인자(power factor)¹⁾의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 출력인자는 α^2/ρ (α : Seebeck 계수, ρ : 전기비저항)로 주어지며, 성능지수 Z와 함께 열전재료의 성능을 판단하는 한 척도로 사용되며, 출력인자의 값이 클수록 열전재료의 에너지 변환 효율이 크다. 또한 열전재료를 에너지변환소자로 사용할 경우, 사용온도에 따른 출력인자 값의 변동이 작을수록 넓은 온도범위에서 안정적으로 높은 에너지변환효율을 얻을 수 있으므로, 측정온도에 따른 출력인자 값의 변화는 열전재료의 실제 사용에 있어서 매우 중요하다.

온도에 따라 형전이가 일어나는 100시간 기계적합금화한 분말의 소결체와 기계적합금화 후 400°C/1시간 열처리한 분말의 소결체 및 용해+분쇄된 분말의 소결체의 출력인자는 온도증가와 함께 감소하여 약 300°C 부근에서 최소치를 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 즉 이들 소결체들은 p형으로 사용 가능한 300°C 이하에서는 온도가 증가함에 따라 출력인자가 감소하였으며, n형으로 사용 가능한 300°C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 출력인자가 증가하였다. 그러나 기계적합금화 후 600°C/10시간 열처리한 분말의 소결체의 출력인자는 n형으로 사용 가능한 상온~500°C 구간에서 큰 변화를 나타내지 않았다.

또한 본 실험에서 기계적합금화 공정으로 제조된 p형의 PbTe 소결체들은 300°C 이하에서는 용해+분쇄공정으로 제조된 p형의 PbTe 소결체보다 낮은 출력인자를 나타내었으나, n형 거동을 하게 되는 300°C 이상에서는 용해+분쇄공정으로 제조된 PbTe 소결체 보다 높은 출력인자를 나타내었다. 특히 기계적합금화 후 600°C/10시간 열처리한 분말의 소결체의 경우에는 상온에서 500°C까지 안정적인 n형의 특성을 나타내었으며, 용해+분쇄된 분말의 소결체가 n형 거동을 나타내는 300°C 이상의 온도구간에서도 용해+분쇄공정으로 제조된 PbTe 보다 약 4배 높은 출력인자 값을 나타내었다. 따라서 중온(200~500°C) 영역에 있어서의 열전발전용으로 그 응용이 기대되는 PbTe 열전재료 제조에 있어서, 기존의 용해+분쇄공정 대신에 기계적합금화 공정을 도입함으로써

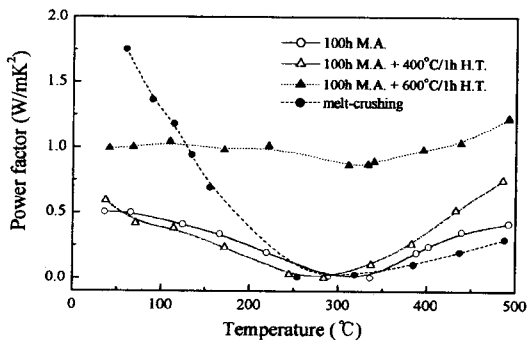


Fig. 6. Variations of the power factor with temperature for PbTe sintered bodies of mechanical alloyed, heat treated after mechanical alloying and melt-crushed powder.

300°C 이상의 온도에서 n형의 열전재료로써 우수한 특성을 나타내는 PbTe 소결체를 제조할 수 있으며, 기계적합금화 후 PbTe 합금분말을 열처리함으로써 상온~500°C 구간에서 안정적으로 n형 특성을 나타내는 우수한 PbTe 열전재료를 제조할 수 있음을 알았다.

4. 결 론

기계적합금화 공정으로 제조된 PbTe 소결체의 열전특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Pb와 Te를 원료분말로 하여 저에너지 회전볼밀을 사용하여 기계적합금화시 밀링 100시간 이후에 평균 입자크기 약 5 μm의 단상의 PbTe 열전재료 분말을 합성할 수 있었다.
- 2) 기계적합금화한 분말의 소결체는 상온에서는 p형 거동을 하였으며, 약 300°C 이상에서는 n형 거동을 하였다. 이러한 형전이는 재료내부에 존재하는 격자결함의 열적활성화에 의한 것으로 판단된다.
- 3) 기계적합금화된 분말을 수소분위기에서 고온/장시간 열처리함으로써 상온~500°C에서 안정적으로 n형 거동을 나타내는 PbTe 소결체를 얻을 수 있었다.
- 4) 기계적합금화 공정으로 제조된 n형 PbTe 소결체가 용해 + 분쇄공정으로 제조된 n형 PbTe 소결체보다 약 4배 정도의 높은 출력인자 값을 나타내어, 기계적합금화 공정은 n형 PbTe 소결체의 출력인자를 향상시킬 수 있는 유효한 수단으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. K. Uemura and I. Nishida : *Thermoelectric Semiconductor and its Application*, Nikkankougyo Shinbunsha, Tokyo (1985) 13
2. C. Wood : *Energy Convers. Mgmt*, **24** (1984) 317
3. K. Masui, Y. Kanamitsu, S. Hotta and K. Nakayoshi : *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1993) 155
4. J. S. Hwang, D. B. Hyun, T. S. Oh, H. W. Lee and J. D. Shim : *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **36** (1998) 601
5. I. S. Kim, C. W. Hwang and B. S. Chun : *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **35** (1997) 258
6. G. G. Lee, M. Miyajima, G. H. Ha, B. K. Kim and D. W. Lee : *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **37** (1999) 64
7. G. G. Lee and H. I. Park : *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **7** (2000) 6
8. M. Miyajima, K. Takagi, H. Okamura, G. G. Lee, Y. Noda and R. Watanabe : *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1996) 18
9. M. Miyajima, G. G. Lee, A. Kawasaki and R. Watanabe : *Proc. of the 4th Int. Sym. on Functionally Graded Materials* (1996) 527
10. J. Schilz : *Proc. of the 1st Southeast Asian Symposium on Thermophysical Properties* (1995) 1
11. D. E. Vanhan : *Brit. J. App. Phys.*, **12** (1961) 414
12. J. S. Choi, T. S. Oh and D. B. Hyun : *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **36** (1998) 606
13. R. F. Brebrick and R. S. Allgaier : *J. Chem. Phys.*, **32** (1960) 1826
14. D. M. Rowe : *CRC handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, New York (1995) 257
15. D. M. Rowe : *ibid*, 83
16. E. Miller, K. Komarek and I. Cadoff : *J. Appl. Phys.*, **32** (1961) 2457
17. G. G. Lee, H. Hashimoto and R. Watanabe : *J. Japan Inst. of Met.*, **58** (1994) 1331
18. N. J. Parada and G. W. Pratt : *Physical Review Letters*, **22** (1969) 180
19. R. Breschi and V. Fano : *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 2990
20. M. P. Gomez, D. A. Stevenson and R. A. Huggins : *J. Phys. Chem. Solids*, **32** (1971) 334
21. B. D. Song and M. G. Kim : *J. Kor. Cera. Soc.*, **27** (1990) 481
22. S. Kaneko : *Electric Material*, Japan Inst. of Met., Sendai (1993) 38