

기계적 합금화 공정으로 제조한
PbTe-SnTe 합금의 열전특성
(Thermoelectric Properties of PbTe-SnTe Alloys
Fabricated by Mechanical Alloying)

홍익대학교 금속·재료공학과 이준수, 이광응, 오태성

한국과학기술연구원 금속연구부 현도빈

한국전기연구소 전기재료연구부 이희웅

1. 서론 : 열전재료는 사용온도 범위에 따라 상온용, 중온용 및 고온용으로 나눌 수 있으며, 이중 100°C ~ 500°C의 온도범위에서 사용하기 위한 열전발전용 재료로는 PbTe계 합금이 가장 적합하다. 열전재료의 성능지수는 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도에 의해 결정된다. Ioffe 등은 열전재료를 고용체화하여 격자 열전도도를 감소시킴으로써 성능지수를 향상시킬 수 있다고 제안하였으며, PbTe와 SnTe가 고용체화된 PbTe-SnTe 합금의 경우에도 원자 무게와 크기의 차이에 기인한 격자 변형의 발생으로 phonon 산란이 증가하여 격자 열전도도가 감소할 것으로 예측되었다. 본 연구에서는 기계적 합금화 공정을 사용하여 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 합금분말을 제조 후 가압소결하여, SnTe 함량에 따른 열전특성을 분석하였다.

2. 실험방법 : 순도 99.999% 이상인 Pb, Sn과 Te granule을 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 조성에 맞게 칭량하여 밀링 media로서 SUJ2 강구와 함께 공구강 vial에 장입 후, Spex mill을 사용하여 바이브로 밀링하였다. 기계적 합금화가 완료된 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 합금분말을 상온에서 냉간압축 후, 성형체를 진공중에서 650°C에서 1시간 유지하여 가압소결하였다. X-선 회절분석으로 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 가압소결체의 결정상과 격자상수를 분석하였으며, 가압소결체의 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도를 진공중에서 25°C ~ 450°C 범위에서 측정하였다. $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 가압소결체의 Seebeck 계수 (α)는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차 ΔT 를 20°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 ΔV 를 측정하여 구하였다. 전기비저항 (ρ)과 열전도도 (κ)는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였다. Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정값으로부터 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 관계식을 이용하여 상온에서 450°C의 온도 범위에서 가압소결체의 성능지수 Z를 평가하였다.

3. 실험결과 : PbTe와 $(Pb_{0.9}Sn_{0.1})Te$ 가압소결체는 각기 200°C와 300°C에서 p형에서 n형으로 천이되었으나, SnTe를 0.2몰 이상 함유한 가압소결체는 450°C 까지의 온도범위에서 p형 전도를 나타내었다. Extrinsic 전도 영역에서 SnTe 함량이 증가함에 따라 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하였다. SnTe 함량이 증가함에 따라 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 가압소결체의 최대성능지수를 나타내는 온도가 고온으로 이동하였으며, $(Pb_{0.7}Sn_{0.3})Te$ 가압소결체는 200°C에서 $0.68 \times 10^3 / K$ 의 최대성능지수를 나타내었다.