

기계적 합금화 공정으로 제조된 P 형 PbTe 소결체의 열전특성
(Thermoelectric Properties of p-type PbTe Sintered Bodies Fabricated
by Mechanical Alloying)

부경대학교 이동진*, 이길근, 정해용

1. 서론

열전 반도체 재료의 에너지 변환효율은 성능지수(figure of merit : $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$; α :Seebeck계수, ρ :전기비저항, κ :열전도도)에 의존하며, 변환특성을 향상시키기 위하여 성능지수를 지배하는 3가지 열, 전기적 특성중 Seebeck계수를 높이고, 전기비저항과 열전도도를 저하시키고자 하는 방안들이 시도 되어져 왔다. 종래에는 열전 반도체의 전기적 특성의 향상에 주안점을 두고서 전기적 특성을 지배하는 전하농도를 조절하기 위해 제3원소를 첨가시키는 합금설계와 이 설계된 합금을 단결정 성장법으로 제조하는 방법이 주로 연구되어져 왔다. 그러나 단결정 성장법으로는 열전 반도체의 전기적 성질과 열적 성질의 독립적 제어가 곤란하며 열전모듈 제작을 위한 후속 공정인 절단 공정시 재료의 손실이 큰 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 기계적 특성이 우수한 벌크 열전 반도체의 제조가 용이하고, 열전특성과 전기적 특성의 독립적 제어가 가능할 것으로 기대되는, 분말법 중 기계적 합금화 방법을 채택하여 PbTe 열전 반도체의 제조를 시도하였다.

2. 실험방법

Pb, Te 분말을 회전불밀을 사용하여 최대 100시간까지 기계적 합금화 방법으로 밀링한 후, XRD 분석과 SEM 관찰을 통하여 원료 분말(Pb, Te)의 PbTe로의 합금화 과정을 검토하였다. 또한, 소정의 시간 밀링한 분말을 400~700℃ 온도범위에서 1~24시간까지 열처리하여 열처리에 따른 분말 특성의 변화를 검토하였다. 기계적 합금화된 분말과 기계적 합금화+열처리된 분말을 98MPa로 성형 후, Hot Press를 사용하여 750℃, 45MPa로 1시간동안 가압 소결하였다. 얻어진 소결체로부터 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도 측정시편을 채취하여 상온에서 각각의 특성을 측정하여, 기계적 합금화와 열처리에 따라 PbTe 열전특성을 비교 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Pb와 Te를 원료분말로 하여 저에너지 회전 불밀을 이용하여 기계적 합금화 한 경우, 밀링시간 72시간 이후에 p형의 PbTe 열전 반도체 분말을 얻을 수 있었으며, 밀링시간에 따른 소결체의 열전특성을 평가한 결과, 밀링 72시간 이후에는 열전특성(성능지수)에 있어서 큰 차이는 나타나지 않았다. 또한, 100시간 기계적 합금화 처리된 분말을 H₂ 분위기에서 열처리 한 경우, 400℃ 12시간까지는 p형을 유지하였으나, 24시간 이후에 p형에서 n형으로 전이가 일어났으며, 이러한 형(type)의 전이현상은 열처리 시간과 온도가 증가함에 따라 촉진되는 경향을 나타내었다.