

## PbTe 계의 열전특성에 대한 미세구조의 영향

송병덕·김문규

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 2월 13일 접수)

### Microstructural Effects on the Thermoelectric Properties of PbTe

Byeong-Deok Song and Moon Gyu Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul National Univ.

(Received February 13, 1990)

#### 요 약

소결조건을 바꾸으로써 텔루르화납 소결체의 미세구조를 바꾸었다. 각 소결조건이 소자의 열전효율에 미치는 영향을 알기 위해, 온도구간 300-650K에서 열전 성능 지수의 결정요소인 세 가지 물성을 측정하였다. 관찰된 결과에 의해 미세구조보다 결함구조가 소결 조건 변화에 대해 더 민감하게 변화하며 이것의 조절이 더 중요함을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

Microstructure of polycrystalline Lead Telluride was controlled by the change of sintering conditions. Three properties which determine the thermoelectric figure of merit of the material were measured in the temperature range of 300-650K in order to investigate the effect of each sintering condition on the thermoelectric efficiency.

Based on the observed experimental results, defect structure is concluded to be more important than microstructure though both can be controlled by processing variables.

#### 1. 서 론

Seebeck 효과와 Peltier 효과를 이용하는 열전발전, 열전냉동의 에너지 변환장치에 있어서, 사용되는 소자의 유용성은 전기전도도( $\sigma$ ), 열기전력( $\alpha$ ), 그리고 열전도도( $k$ )의 물성치들로 구성되는 열전성능지수(Thermoelectric figure of merit,  $Z$ ,  $Z = \sigma\alpha^2/k$ )에 의해 결정되며 이 값이 큰 재료일수록 장치의 효율을 증대시킬 수 있다<sup>1-3)</sup>.

첨가물을 넣지않은 PbTe 계에 대하여 열전성능지수를 증대시키는 방법의 하나로 소결공정의 이용가능성을 검토하여 보았다. 소결온도, 소결시간, HIP 등의 공정변수를 조절하여 결정되는 입경 및 기공의 크기, 기공의 존재유

무 등의 미세구조는 열전도도의 변화에 영향을 줄 것이며, 역시 공정에 의존하는 전기적 접촉함구조도 전기적 성질( $\sigma$ ,  $\alpha$ )에 영향을 줄 것이다. 따라서, 이들의 공정변수, 미세구조 그리고 물성의 변화관계를 검토해 봄으로써 PbTe 를 열전에너지 변환재료로 제조할 때 소결의 유용성을 알아 보고자 한다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 시편제조 및 현미경관찰

원료 분말은 Pb와 Te를 몰비 1:1로 정량하여 이중의 석영 시험관 안에 넣고  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ torr의 진공으로 뽑으며 아세틸렌 가스로 용접하여 밀봉한 다음, 약 950°C에서 한

시간 유지하고 용점(920°C)보다 낮은 850°C에서 12시간 유지한 다음 노냉한 것을 분쇄하여 사용하였다. 용점보다 낮은 850°C에서 PbTe의 조성균일화를 위한 확산시간을 보장해 주지 않으면 저용점의 2차상이 그대로 남는 수가 있다 이렇게 되면 이후 공정에서 성형체가 녹아내려 소결이 불가능하다.

실온에서 석영판을 깨고 얻어진 덩어리는 X-ray diffraction pattern 상으로 PbTe 단상을 보인다. 이때 석영판과의 접촉면이 내용물과 반응하는 경우가 있는데 이는 처음 원료표면에 불가피하게 입혀진 산화납이 SiO<sub>2</sub>와 반응하기 때문으로 보인다. 이렇게 얻어진 덩어리를 agate mortar 및 ball mill 에서 분쇄하여 25 $\mu$ m 이하로 체가름한 다음 지름 12.7mm, 높이 3-5mm의 disc 형으로 163MPa의 정수압 성형(isostatic pressing)을 하고 650°C와 750°C의 두 온도에서 각각 4, 8, 12시간씩 6가지 조건으로 소결하였다. 소결도 용융과 마찬가지로 석영판에 넣고 밀봉하여 처리하는데 산화를 막기 위해 이중석영판 사이에 탄소분말을 같이 넣고 행하였다. HIP 처리는 열전도도에 대한 미세구조 영향으로서 기공의 효과를 보기 위해서 계획되었고, 650°C에서 8시간 pre-sintering 한 것을 다시 알곤 분위기에서 650°C, 1000kg/cm<sup>2</sup>으로 행하였다. 미세구조관찰은 1 $\mu$ m 알루미늄 분말로 최종 polishing 한 후 PbTe 계에서 잘 알려져 있는 Norr<sup>4</sup>의 KOH(20g), H<sub>2</sub>O(45ml), glycerol(30ml), ethanol(20ml)의 혼합용액을 매질로 eletropolishing 하여 입계 거동과 입자크기 등을 광학현미경(Metallurgical Microscope, BMH-313 U, OLYMPUS, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다.

## 2.2. 열전특성 측정

열전도도는 전극접촉으로 일어날 수 있는 오차를 제거하기 위해 4점접법(4 probe method)<sup>5)</sup>을 이용하였다. 시편은 약 3mm×3mm×8mm의 사각기둥으로 절단하여 측정로내에 고정시키는데, 양 끝단에 온도측정과 전류를 흘리는 K형 열전쌍선을 외부전극으로서 납작한 bead 형태로 압착시키고, 전압강하를 측정하기 위한 내부전극은 안쪽에 감아 압착시킨다.

PbTe 계가 가지는 특징으로 인해 전기전도도 측정시 주의하여야 할 사항은 약 200°C 이상 부터 산화를 방지해야 하고 납과의 반응가능성 때문에 구리나 백금선을 전극선으로 사용할 수 없다는 것이다. 산화방지를 위해 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> Torr 가 되도록 진공유지하였고, 검출선은 Alumel 선을 사용하였다. Alumel 자체의 열기전력은 전류 0 mA

때의 전압으로 보정하였다.

전압은 내부전극과 시편 그리고 측정기기로 구성되는 폐회로에 전류가 흐르지 않아야 하므로, High Input Impedence Digital Multimeter(Digital Multimeter, type SC-7404, Iwatsu, Tokyo, Japan)로 측정하였고, 전류는 DC Current Source(DC Voltage Current Standard, Type 2553, YEW, Tokyo, Japan)로 방향을 바꿔가며 0.1mA 간격으로 한 온도당  $\pm(0.1-0.5)$ mA의 10개 data를 취하여 평균하였다. 이 이하의 전류는 전압강하가 작아 검출시의 오차가 크고, 이 이상은 펄터효과에 의한 오차발생가능성을 예상하였는데 적어도  $\pm 10$  mA 정도까지는 값의 차이가 나타나지 않았다.

열기전력은 DC Amp로 증폭된 신호가 판 발열체의 순간적인 온도구배가 시편에 주어지는 동안 그 열기전력에 비례하는 직선을 X-Y 기록계에 그리는 heat pulse 법<sup>6)</sup>을 이용하였다. 본 실험에서는 판 발열체를 여분의 Chromel 선으로 감아 만들고, 전원은 외란(external fluctuation)을 막기 위해 배터리 9V×3를 사용하였으며, 이것에 판 발열체를 연결하여 short시켜 heat pulse를 가하였다. 시편과의 절연은 두께 1.2mm의 알루미늄 plate를 사용하였다.

열전도도는 laser flash (Laser Flash Thermal Constant Analyzer Type TC-7000, SINKU-RIKO, Tokyo, Japan)를 이용하여 열확산도를 구한다음, PbTe의 비열과 밀도를 곱하여 열전도도를 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미세구조

소결후의 미세구조를 관찰한 결과 소결시간에는 입경과 밀도가 큰 변화가 없으며, 디스크형의 시편 표면과 내부의 차이는 없었고, 평균입경은 650°C 소결체가 약 90 $\mu$ m, 750°C가 약 220 $\mu$ m로 소결시간보다 소결온도가 입경에 더 큰 효과가 있음을 알 수 있다. 기공의 크기도 시간보다 온도의 영향을 더 크게 받는다. 입자성장시의 입계이동도가 기공이동도보다 더 커서 기공이 입계를 이탈하는 과정을 보이기도 하고, 입계상이나 입자내에 모두 기공이 존재 가능한 것으로 관찰되어 밀폐된 석영판내에서의 소결로는 기공을 완전히 없애기가 어려울 것으로 예측된다.

따라서, 열전도도에 대한 미세구조의 변수로서 기공의 영향을 보기위해 고압의 HIP 공정으로 기공소멸을 시도

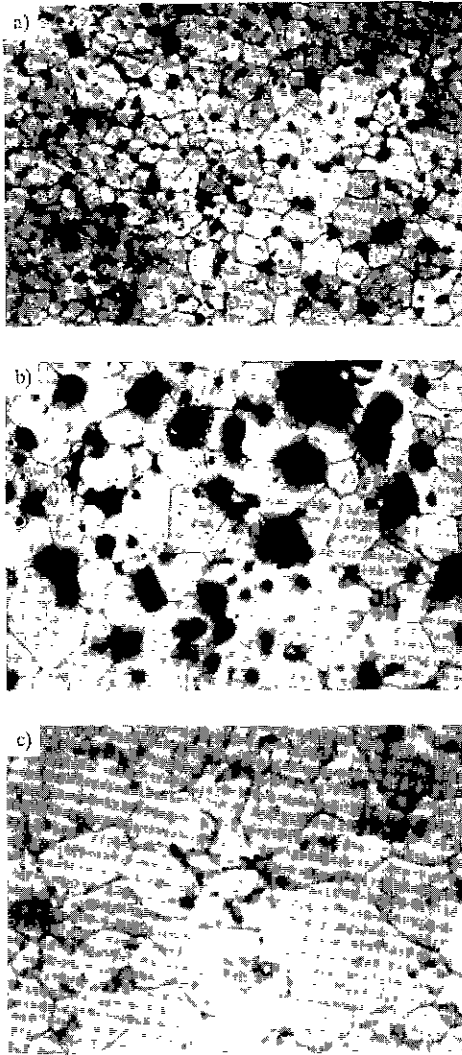


Fig.1. Optical micrographs of PbTe.  
 (a) sintered at 650°C for 8h. in sealed vacuum, (b) sintered at 750°C for 8h. in sealed vacuum, (c) hot isostatically pressed(HIP) at 650°C 1000atm for 1h. in argon after (a).

하였다. 650°C에서 8시간 pre-sintering하고 650°C, 1000kg/cm<sup>2</sup>로 1시간 HIP처리한 시편은 pre-sintering만 한 것과 비교할 때 큰 임경의(평균임경 약 200μm) 기공이 매우 적은 미세구조로 변화되었음을 알 수 있다. 각 소결온도에서 4-12시간의 소결시간에는 미세구조의 변화가 거의 없으므로 두 소결온도에서 얻어진 대표적인 미세구조와 HIP 처리에 의해 나타난 PbTe의 미세구조를 Fig.

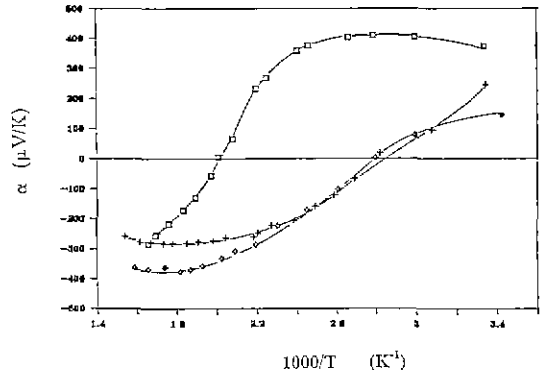


Fig.2. Thermoelectric power of PbTe.  
 □ : sintered at 650°C for 8h. in sealed vacuum  
 + : sintered at 750°C for 8h. in sealed vacuum  
 ◇ : hot isostatically pressed(HIP) at 650°C, 1000atm for 1h. in argon after a).

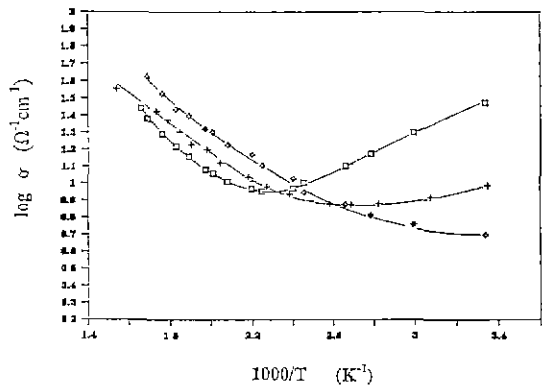


Fig.3. Electrical conductivity of PbTe.  
 (a) sintered at 650°C for 8h. in sealed vacuum, (b) sintered at 750°C for 8h. in sealed vacuum, (c) hot isostatically pressed (HIP) at 650°C, 1000atm for 1h. in argon after a).

1에 비교하였다.

### 3.2. 열기전력과 전기전도도 및 결함구조

Fig.2와 Fig.3에 각각 열기전력과 전기전도도 데이터를 실었다. 이들 전기적 성질도 소결시간에는 차이를 보이지 않아 두 소결온도와 HIP 한 시편에 대해서 실었는데, 그 특징의 첫째는 본 실험에서 제작된 시편의 경우 모두 실온에서 p type을 보이는 것이다.

둘째는 한 시편에 대해서, 일반적으로 비화학양론 산화물(Nonstoichiometric oxide)의 결함구조를 파악하기 위

해 행해지는 열기전력과 전기전도도의 산소분압 의존성 연구결과와 유사한 양상이, PbTe의 온도의존성에서 나타난다는 것이다. 즉, 전기전도도가 최소값을 보이고, 열기전력이 0을 지나면서 부호가 바뀌는 것은 주 전하 운반자의 농도의 역전 즉, 반도체 형(type)의 전이를 의미하는데, 이는 열전 성능 지수의 분자에 속하는 값이 매우 작아져서 열전 효율 자체를 격감시키는 것이기 때문에 중요한 점이다.

세제는 소결온도가 650°C에서 750°C로 높아짐에 따라 그 형전이 온도가 더 낮아지는 것이고, 또 한편 HIP을 행한 시편은 그 온도가 650°C임에도 불구하고, 750°C에서 소결한 것보다 약간 더 전이온도가 저온쪽으로 이동하는 것이다. 시편제조공정에 따른 전이온도의 이동 또한 열전 재료의 동작온도에 제한을 주기때문에 중요한 문제가 된다.

지금까지의 PbTe 계의 전기적 성질에 대한 연구는 주로 Doping에 의한 extrinsic 반도체를 시편으로 하여 측정하는 것이 대부분이어서, 특정온도구간에서 형의 전이를 보이는 예가 없다. 단지, Yu. A. Boikov<sup>7)</sup> 등이 PbTe 박막의 Annealing 연구에서 Annealing 온도와 시간이 증가함에 따라 형이 전이하였음을 보고하였다.

첫째와 둘째 결과인 실온 p형과, PbTe의 형전이에 관하여 김 동래<sup>8)</sup>는 Fig. 4의 결함구조 모델을 제시하였는데 내용은 다음과 같다.

PbTe는 양이온 과량(Pb excess)일 때 n형이고 음이온 과량일 때 p형인 양쪽성 반도체인데, 처음 용융합성시 일어나는 Pb의 손실로 합성된 후의 시편은 실온에서 Pb vacancy에 의해 정공의 농도가 고정되는(extrinsic) p형 반도체가 된다. 온도가 높아지면 intrinsic의 전자, 정공의 농도가 extrinsic 농도들보다 커지고 전자의 운동도(mobility)가 정공의 운동도보다 크므로 n형으로 전이하여 그래프상의 두 직선의 교점이 전이온도가 된다. 이러한 유추를 뒷받침하는 실험은 행하지 않았으나 Pb보다 높은 Te의 포화 증기압, 원료 Pb의 표면에 입혀진 PbO와 SiO<sub>2</sub>의 반응성을 상태로 자료로 제시하였다. 시편의 제조 공정상 차이점이 있으므로 본 실험의 결과와 비교해보면 모델의 확인이 될 것이다.

본 실험의 첫째, 둘째 결과인 형의 전이는 Pb의 손실만 확인되면 김 동래가 제시한 모델로 일단 설명되고, 셋째 결과인 전이온도의 이동은 높은 소결온도에서 Te의 증발이 Pb보다 많아지면, 생성되는 Te vacancy와 기존재하는 Pb vacancy의 결함이 소결이 진행됨에 따라 상쇄되

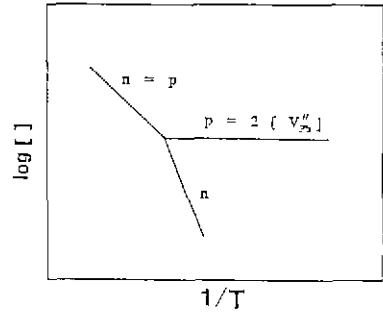


Fig. 4. Schematic representation of defect concentration as a function of temperature.

어 제거되고 이로 인해 결함농도에 의한 extrinsic 캐리어의 유효농도가 감소될 것이므로 Fig. 4의 수평농도선은 아래로 이동하여 전이온도는 우측으로 이동, 즉 낮아지는 것으로 이해할 수 있다.

한편, 소결이 밀폐된 석영관내에서 진행되므로 평형상태에 도달하면 소결시간은 Te 증발에 더 이상 영향을 주지 못할 것이라는 것과 위의 모델로 형전이와 전이온도변화를 설명하면 결국 소결온도만이 결함구조를 지배하는 변수로 되어 650°C에서 HIP한 시편의 더 큰 이동을 설명하기 힘들다. 하지만 HIP의 경우는 기공률이 낮은 미세구조를 보이는 Fig. 1처럼 Te의 증발보다 고압하에서의 치밀화과정동안 Pb vacancy의 소멸이 더 주요한 것으로 생각된다.

위에서 언급한 모델과 측정된 데이터간의 보다 완전한 설명을 위해서는 실온 p형을 설명할 수 있는 합성시의 Pb 손실과 PbTe 화합물내에서의 Te 증발이 Pb 증발보다 더 크다는 것이 확인되어야 하는데, Te의 증발에 관해서는 PbTe 박막의 annealing 효과를 연구한 Yu. A. Boikov<sup>7)</sup> 등이 annealing 과정에서 기상에 Te가 더 많이 존재함과 Te 증발이 우세함을 보고하였으므로 소결과정에서 같은 현상을 예상할 수 있을 것이다. Pb의 손실에 대해서는 합성시에 피할 수 없었던 석영관 내벽에 약간의 반응흔적에 대해, SiO<sub>2</sub>와 반응한 것이 무엇인가를 알아보기 위해 EDS 실험을 통해 확인해 본 결과 Fig. 5와 같이 Pb가 검출됨으로서 처음 1:1 몰비로 정량했지만 용융, 합성과정에서의 Pb 손실로 인해 얻어진 분말은 Te excess로 고정된 p형의 extrinsic 반도체가 됨을 이해할 수 있었다.

이러한 전기적 성질, 결함구조모델의 일치와 그 증거가 될 수 있는 실험들의 결과로부터, 소결과 HIP에 따른

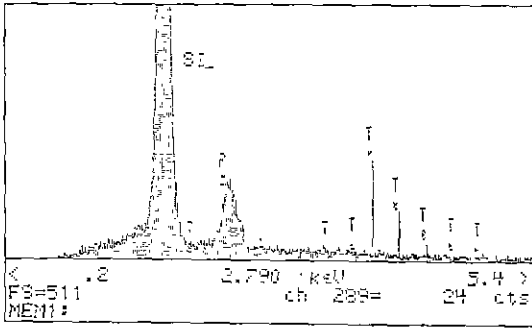


Fig. 5. EDS spectra for inner wall of fused silica tube reacted with lead or lead oxide.

PbTe의 형전이와 전이온도의 이동은 합성시의 Pb 손실 및 소결시의 Te 증발이 그 원인이라고 결론 내릴 수 있다.

3.3. 열전도도의 미세구조의존성

Fig. 6은 laser flash(Laser Flash Thermal Constant Analyzer, Type TC-7000, SINKU-RIKO, Tokyo, Japan)를 이용하여 열확산도를 구한 다음, 여기에 비열과 밀도를 곱하여 계산된 열전도도를 나타낸다<sup>9)</sup>. 계산에 사용된 비열은  $12.2 \pm 0.3 \text{ cal/mloK}$  이고, 밀도는 polishing 한 후 1/100mm 까지 측정가능한 digital micrometer 를 이용, 측정된 bulk density 값을 대입하였다. 이들 계산에 포함되는 측정오차는 열확산도의 오차를 포함하여 4%를 넘지 않는다. 다결정은 단결정보다 열전도기구상의 여러

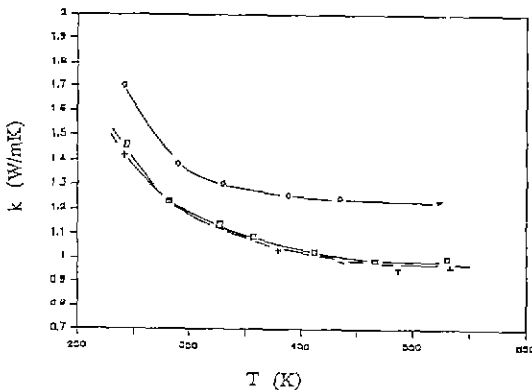


Fig. 6. Thermal conductivity of PbTe measured by laser flash method.

- : sintered at 650°C for 8h. in sealed vacuum
- + : sintered at 750°C for 8h. in sealed vacuum
- ◇ : hot isostatically pressed(HIP) at 650°C, 1000atm for 1h. in argon after a).

가지 산란센터 가지고 있을 가능성이 높기 때문에 그 값도 같거나 약간 작은 것이 일반적이데, 문헌에 기 보고된 PbTe의 열전도도는 그 일치성이 부족하다. 이는 제조 공정과 측정법이 다르기 때문으로 생각된다. 본 실험은 분말의 혼합과정에서 부터 한 배치(batch)의 원료로 전체공정의 일관성에 주의를 기울였으므로 적어도 미세구조에 따른 열전도도 변화경향의 분석은 가능할 것이다. Fig. 6의 측정온도구간은 열전도도의 온도 의존성면에 Debye 온도에서 최대값을 보인 후 감소하기 시작하여 ambipolar diffusion이 일어나 다시 증가하기 직전의 즉,  $1/T$ 의존성을 보이는 구간에 해당된다. 미세구조의존성에 대해서는 Fig.1의 (a)와 (b)에 해당하는 시편의 열전도도가 거의 같게 나타나는 것으로 보아 phonon의 산란 센터로서 입자나 기공크기의 영향은, 이 시편들의 평균입경 크기에 관한한, 거의 없는 것으로 보인다. 입자나 기공이 phonon의 효과적인 산란센터로서 작용하기 위해서는 그 크기가 phonon의 파장과 비슷해야 하는데 (a)와 (b)에서 입경과 기공의 크기는 차이가 있으나 모두 소결시 입성장이 폐진행되어 그 크기로는 이미 효과적인 산란을 할 수 없기 때문으로 보인다. HIP을 하지 않은 6가지 조건의 소결체는 겉보기 비중이 모두 80~85%로서 기공물에 있어서는 큰 차이가 없다.

Fig.1의 (a)와 (b)의 평균 입경보다 큰 입경도 영향이 적을 것으로 가정할 수 있어서 (c)의 HIP 한 시편의 값을 단결정의 열전도도와 비슷한 것으로 본다면 입경이나 기

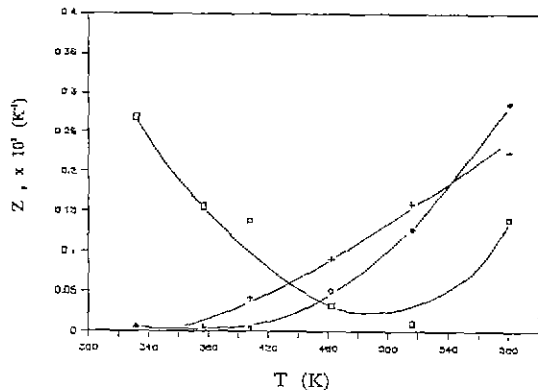


Fig. 7. Thermoelectric figure of merit of PbTe.

- : sintered at 650°C for 8h. in sealed vacuum
- + : sintered at 750°C for 8h. in sealed vacuum
- ◇ : hot isostatically pressed(HIP) at 650°C, 1000atm for 1h. in argon after a).

공의 크기보다는 기공의 존재 자체가 시편을 통한 열전도의 유효단면적을 줄임으로써 소결만 한 시편이 HIP 한 시편보다 더 낮은 열전도도를 보이게 하는 요인으로 추정할 수 있다. 이러한 결과는 열전 성능 지수면에서 부분적으로 작은 성과이기는 하지만 앞에서 얻어진 전기적 성질의 소결공정에 의한 변화를 함께 고려해야 전체적인 결론을 얻을 수 있는 것이다.

#### 3.4. 열전 성능 지수의 변화

측정된 세가지 물성으로 부터 열전 성능 지수를 계산하여 Fig. 7에 그 온도의존성을 표시하였다.

열전 성능 지수의 구성물성 중 분모의 열전도도는 입경보다 기공에 의해 약간의 감소 효과가 있는 반면, 분자의 두 전기적 성질은 합성 및 소결과정에서 결정되는 결함구조로 인해 형질이 온도가 바뀜으로서 성능지수가 큰 온도 구간을 이등시킴을 알 수 있다. 따라서 PbTe를 열전장치의 소자로 쓸 때 합성, 소결공정을 적절히 조정하면 최대의 열전효율을 얻을 수 있는 최적의 동작온도도 조절이 가능할 것으로 보인다. 혹은 특정온도 범위에서 최대효율을 가질 수 있도록 결함농도를 소결과정을 통해 조절할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 PbTe 계에 대하여, 재료의 물성으로서 열전 효율을 결정하는 두 전기적 성질과 열전도도를 측정하여 열전 성능 지수,  $Z$ 가 미세구조 변화에 따라, 즉 미세구조를 결정하는 공정조건에 따라 어떤 변화를 보이는지, 또 이에 따른 열전특성의 개선 가능성이 있는 지에 관심을 두고 연구한 결과, 이들로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, PbTe의 소결체는 소결온도와 HIP 처리를 통해 입경과 기공률을 조절할 수 있었는데 열전도도의 감소효과는 기공에 의한 열전도에 필요한 시편의 유효 단면적 감소에 기인한다. 둘째, Stoichiometric PbTe의 소결체에서 온도증가에 따라 반도체형이 전이되고 그 전이온도도 이동하는 현상은 소결온도와 HIP 처리시의 압력, 그리고 초기원료의 산화상태 등에 기인하는 결함구조에 좌우되며, 이것이 열전소자의 효율의 크기와 동작온도 조절에 있어서 더 중요한 변수라 할 수 있다.

이상에서 미세구조와 결함구조가 모두 공정변수에 의해 조절되는 것이지만 본 실험의 경우 열전효율에 더 큰 영

향을 끼치는 것은 결함구조임을 알 수 있었다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 1988년도 한국과학재단 목적 기초 연구 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. F.E. Jamout, Jr., "Review of Thermoelectric Effects," Ch. 14 in "Direct Conversion of Heat to Electricity," ed. by J. Kaye and J.A. Welsh, John Wiley and Sons (1960).
2. I.B. Cadoff and E. Miller ed., Thermoelectric Materials and Devices, Reinhold Publishing Co. (1960).
3. D.M. Rowe and C.M. Bhandan, "A Review of Lead Telluride Technology at UWIST," in Proc. 6th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, Univ. of Texas, Arlington, Mar 14-16, pp.43-54 (1986).
4. M.K. Norr, "An Electrolytic Polish and Etch for Lead Telluride," *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 433-434 (1962).
5. N.M. Tallan, "Electrical Conductivity in Ceramics and glass," Marcel Dekker, Inc. (1983).
6. P.C. Eklund and A.K. Mabatah, "Thermoelectric Power Measurements Using Analog Subtraction," *Rev. Sci. Instrum.*, **48** (7), 775-777 (1977).
7. Yu.A. Boikov and V.A. Kutasov, "Changes in Electrophysical Properties of Lead Telluride Films Due to Reevaporation of Chalcogen from the Free Surface," *Sov. Phys. Solid. State.*, **28** (1), 164-165 (1983).
8. 김 동래, "PbTe 계 열전반도체 재료의 특성연구," 서울대학교 공학석사 논문 (1989).
9. W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity," *J. Appl. Phys.*, **32** (9), 1679-1684 (1961).