

## 기계적 합금화 공정으로 제조한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$ 가압소결체의 열전특성

이준수 · 최재식 · 이광응 · 현도빈\* · 이희웅\*\* · 오태성

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과

\*한국과학기술연구원 금속연구부

\*\*한국전기연구소 전기재료연구부

### Thermoelectric Properties of the Hot-Pressed $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$ Fabricated by Mechanical Alloying

Jun Soo Lee, Jae Shik Choi, Kwang Eung Lee, Dow-Bin Hyun\*, Hee Woong Lee\*\*, and Tae Sung Oh

Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791

\*Div. of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

\*\*Div. of Electrical Mater., Korea Electrotechnology Research Institute, Kyungnam 641-120

(1998년 8월 31일 받음, 1998년 10월 2일 최종수정본 받음)

**초 록** 기계적 합금화 공정과 가압소결법으로  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 합금을 제조하여 SnTe 함량에 따른 열전특성을 분석하였다. PbTe와  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{Te}$  가압소결체는 각기 200°C와 300°C에서 p형에서 n형으로 천이되었으나, SnTe를 0.2몰 이상 함유한 가압소결체는 450°C까지의 온도범위에서 p형 전도를 나타내었다. Extrinsic 전도 영역에서 SnTe 함량이 증가함에 따라  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하였다. SnTe 함량이 증가함에 따라  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체의 최대성능지수를 나타내는 온도가 고온으로 이동하였으며,  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{Te}$  가압소결체는 200°C에서  $0.68 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 최대성능지수를 나타내었다.

**Abstract** Thermoelectric properties of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) alloys, fabricated by mechanical alloying and hot pressing, were investigated with variation of the SnTe content. For the hot-pressed PbTe and  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{Te}$ , transition from p-type to n-type occurred at 200°C and 300°C, respectively. However, the specimens containing SnTe more than 0.2mole exhibited p-type conduction up to 450°C. In extrinsic conduction region, the Seebeck coefficient and electrical resistivity of the hot-pressed  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  decreased with increasing the SnTe content. The temperature at which the hot-pressed  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  exhibited a maximum figure-of-merit was shifted to higher temperature with increasing the SnTe content. The hot-pressed  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{Te}$  exhibited a maximum figure-of-merit of  $0.68 \times 10^{-3}/\text{K}$  at 200°C.

## 1. 서 론

열전재료를 이용한 열전발전은 초기에는 군사용 전원장치를 비롯한 특수 소형전원장치에의 응용을 위해 개발되었으나, 온도차만 부여하면 발전이 가능하여 100°C 미만의 저열원에서 1000°C 정도의 고열원에 걸쳐 이용가능한 열원의 종류가 다양하며, 구조가 간단하고 소음이 없으며 신뢰성이 높기 때문에 산업폐열을 이용한 열전발전기, 대체 독립전원 등의 분야로 경제적 용도가 크게 확대되고 있다.<sup>1~4)</sup>

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.<sup>1,5)</sup> 열전재료의 성능지수는 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도에 의해 결정된다. Ioffe 등은 열전재료를 고용체화하여 격자 열전도도를 감소시킴으로써 성능지수를 향상시킬 수 있다고 제안하였으며,<sup>6)</sup> PbTe와 SnTe가 고용체화된  $(\text{Pb,Sn})\text{Te}$ 의 경우에도 원자 무게와

크기의 차이에 기인한 격자 변형의 발생으로 phonon 산란이 증가하여 격자 열전도도가 감소할 것으로 예측되었다.<sup>7)</sup>

이제까지 다결정 열전재료를 제조하기 위한 합금분말은 주로 용해/분쇄법으로 제조되었으나, 최근 기계적 합금화 공정을 다결정 열전재료의 제조에 응용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>8~13)</sup> 원료분말이 고에너지 볼-밀 내에서의 연쇄적인 파괴와 압접에 의해 합금분말로 변화되는 기계적 합금화 공정은 상온공정이기 때문에, 이를 사용하여 다결정 열전재료를 제조시 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 용해/분쇄법과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다. 이에 따라  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계<sup>8~11)</sup> 및  $\text{SiGe}$ 계<sup>12,13)</sup> 열전재료에서는 기계적 합금화 공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나, PbTe계 열전재료에서는 기계적 합금화 공정과 관련된 보고<sup>14)</sup>가 매우 미미한 실정이다.

본 연구에서는 기계적 합금화 공정을 사용하여  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 합금분말을 제조 후 가압소결하여, SnTe 함량에 따른 열전특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

순도 99.999% 이상인 크기 ~5mm의 Pb, Sn과 Te granule들을 질산수용액 및 염산수용액, 아세톤, 증류수의 순서로 초음파 세척하여 표면 산화층을 제거하였다. 이때 Pb와 Sn granule은 질산수용액, Te granule은 염산수용액에서 세척하였다. Pb, Sn과 Te granule들을  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 조성에 맞게 칭량하여 밀링 media로서 SUJ2 강구와 함께 불과 원료의 무게비 5 : 1로 공구강 vial에 장입 후, Spex mill을 사용하여 바이브로 밀링하였다. 이때 vial 내의 분위기는 기계적 합금화 공정중 원료금속의 산화를 억제하기 위해 Ar 분위기로 유지하였다. 바이브로 밀링시간에 따른 분말의 결정상을 X-선 회절분석하므로써 SnTe 함량에 따른  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$ 의 기계적 합금화 거동을 분석하였다.

기계적 합금화가 완료된  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  합금분말을 상온에서 475 MPa의 압력으로 냉간압축하여  $5 \times 5 \times 10$  (mm) 크기의 성형체를 제조하였다. 성형체를 흑연 몰드에 장입하여  $10^{-5}$  torr의 진공분위기 중에서  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로  $650^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지하여 가압소결하였다. X-선 회절분석으로  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  가압소결체의 결정상과 격자상수를 분석하였다.

$(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  가압소결체의 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도를 상온에서부터  $450^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 측정하였다. 측정시 고온에서 시편의 산화와 대류에 의한 열전도를 줄이기 위하여 측정장치의 챔버 내를  $10^{-5}$  torr의 진공으로 유지하였다.  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  가압소결체의 Seebeck 계수 ( $\alpha$ )는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차  $\Delta T$ 를  $20^\circ\text{C}$  정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차  $\Delta V$ 를 측정하여 구하였다. 전기비저항 ( $\rho$ )과 열전도도 ( $\kappa$ )는 Harman법<sup>15)</sup>을 이용한 Z-meter로 측정하였다. Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정값으로부터  $Z = \alpha^2/(\rho \cdot \kappa)$ 의 관계식을 이용하여 상온에서  $450^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  가압소결체의 성능지수 Z를 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

기계적 합금화 공정을 사용하여  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  합금분말을 제조시, SnTe 함량이 증가함에 따라 기계적 합금화의 완료에 요구되는 바이브로 밀링시간이 증가하였다. 불과 원료의 무게비 5 : 1로 기계적 합금화시 PbTe 조성은 1시간 45분 바이브로 밀링함에 따라 합금분말의 형성이 완료되었으나,  $(Pb_{0.6}Sn_{0.4})_2Te$  조성의 합금분말 형성에는 5시간의 바이브로 밀링이 요구되었으며  $(Pb_{0.6}Sn_{0.4})_2Te$  및  $(Pb_{0.6}Sn_{0.4})_2Te$  조성은 각기 7시간과 10시간의 바이브로 밀링에 의해 기계적 합금화가 완료되었다. SnTe 형성에 대한 Gibbs 자유에너지 변화  $\Delta G_f$ 는  $-61.716\text{kJ/mole}$ 로 PbTe의  $\Delta G_f$ 인  $-67.353\text{kJ/mole}$ <sup>16)</sup>과 거의 동일하기 때문에, SnTe 함량에 따른  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$ 의 기계적 합금화 거동은  $\Delta G_f$ 의 차이에 기인한다기 보다는 주로 Pb와 Sn의 기계적

성질의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 기계적 합금화 공정은 고 에너지 밀 내에서 원료 금속들이 반복되는 파괴와 냉간압접에 의해 미세혼합되어 상호확산 하므로써 진행된다.<sup>17,18)</sup> 따라서 원료 금속들중의 일부가 높은 연성을 지니고 있어 바이브로 밀링공정중 파괴가 용이하게 발생하지 않을 경우에는 원료 금속들의 미세혼합이 느리게 진행되기 때문에 기계적 합금화의 완료에 더 긴 밀링시간이 요구된다. Pb와 Sn의 인장강도는 각기 20.7MPa과 14.5MPa로 Pb에 비해 Sn이 더 고연성이다.<sup>19)</sup> 따라서 바이브로 밀링공정중 Pb에 비해 Sn granule이 미분쇄되는 것이 용이하지 않기 때문에 Sn 함량이 증가함에 따라  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  합금분말로의 기계적 합금화에 요구되는 공정시간이 증가하는 것으로 판단된다. 실제로 Pb, Sn 및 Te granule을  $(Pb_{0.6}Sn_{0.4})_2Te$  조성으로 혼합하여 바이브로 밀링한 분말에서는 5시간 바이브로 밀링시에도 최대 2mm 정도 크기의 Sn 덩어리가 일부 잔존하고 있는 것이 관찰되었다.

그림 1에 1시간 45분 기계적 합금화하여 제조한 PbTe 분말과 10시간 기계적 합금화하여 제조한  $(Pb_{0.6}Sn_{0.4})_2Te$  합금분말의 X-선 회절패턴을 나타내었다. 이 결과에서 기계적 합금화에 의해 단일상의  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 합금분말의 형성이 완료되었음을 확인할 수 있었다. 기계적 합금화가 완료된  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  합금분말들을 진공중에서  $650^\circ\text{C}$ 의 온도로 1시간 동안 가압소결하였으며, 그림 2에 SnTe 함량에 따른  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  가압소결체의 격자상수를 나타내었다. PbTe 가압소결체는 단결정에서 보고된 0.646 nm의 격자상수<sup>20)</sup>를 나타내었으며, SnTe 함량이 0.4몰까지 증가함에 따라 격자상수가 0.642 nm로 거의 직선적으로 감소하였다. 이와 같은 SnTe 함량에 따른 격자상수의 변화로부터 기계적 합금화 공정으로 제조한  $(Pb_{1-x}Sn_x)_2Te$  가압소결체에서 PbTe와 SnTe의 완전한 고용체화가 이루어졌다고 판단할 수 있었다. PbTe-SnTe 의이원계 합금은 전율고용체를 형성한다고 보고되고 있다.<sup>21)</sup>

그림 3에 상온에서  $450^\circ\text{C}$ 까지의 측정온도에 따른  $(Pb_{1-x}$

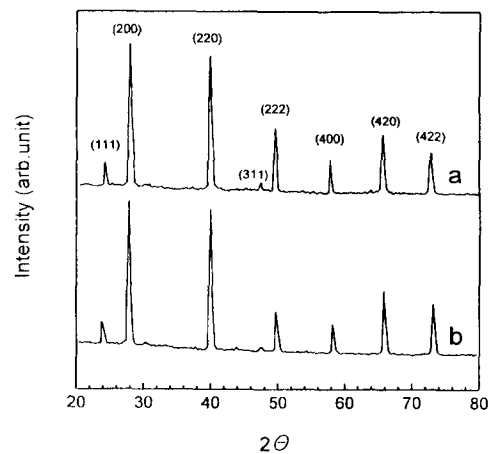


Fig. 1. XRD patterns of (a) PbTe powders mechanically alloyed for 1 hour and 45 minutes, and (b)  $(Pb_{0.6}Sn_{0.4})_2Te$  powders mechanically alloyed for 10 hours.

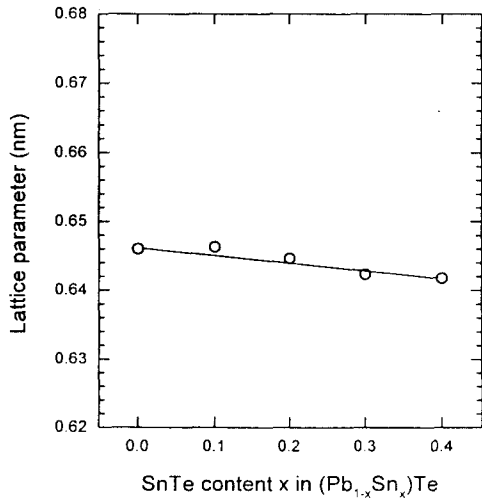


Fig. 2. Lattice parameter of the hot-pressed  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  as a function of the SnTe content.

$\text{Sn}_x\text{Te}$  가압소결체의 Seebeck 계수를 나타내었다.  $\text{PbTe}$  가압소결체는 상온에서 p형 전도를 나타내었으나  $200^\circ\text{C}$  에서 n형으로 전이되었다. SnTe 함량이 증가함에 따라  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체의 p-n 전이온도가 증가하여  $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{Te}$  가압소결체에서는  $300^\circ\text{C}$  에서 p-n 전이가 발생하였으며, SnTe를 0.2몰 이상 첨가한 가압소결체에서는  $450^\circ\text{C}$  까지의 측정온도 영역에서 p형 전도를 나타내었다. 이와 같이  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체는 SnTe 함량이 증가할수록 p형 특성을 나타내었으며, 이는  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  단결정에 보고된 결과<sup>22)</sup>와 잘 일치한다.  $\text{PbTe}$  단결정은  $-200^\circ\text{C}$  이하의 저온에서부터 n형 전도를 나타내며,  $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{Te}$  단결정과  $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})\text{Te}$  단결정에서는 p-n 전이가 각기  $-170^\circ\text{C}$  와  $180^\circ\text{C}$  부근에서 발생한다고 보고되고 있다.<sup>22)</sup> 또한  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  및  $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})\text{Te}$  단결정은  $330^\circ\text{C}$  까지의 측정온도 구간에서 p형 전도를 나타낸다고 보고되었다.<sup>22)</sup> 본 연구에서  $\text{PbTe}$  및  $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{Te}$  가압소결체에서 p-n 전이는 각기  $200^\circ\text{C}$  와  $300^\circ\text{C}$  에서 발생하였으며  $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{Te}$  가압소결체는  $450^\circ\text{C}$  까지의 온도구간에서 p형 전도를 유지하였다. 이와 같이  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체가 단결정에 비해 p-n 전이온도가 증가한 이유로는 기계적 합금화 공정으로 합금분말을 제조시 발생한 분말의 표면산화에 기인하는 것으로 판단된다.  $\text{PbTe}$  격자내에서 산소 원자는 acceptor로 작용하는 것으로 보고되고 있다.<sup>23, 24)</sup> 이를 확인하기 위하여 기계적 합금화로 제조한  $\text{PbTe}$  분말을 50%  $\text{H}_2$  + 50%  $\text{Ar}$ 의 환원분위기 중에서 24시간 열처리하여 가압소결 후 Seebeck 계수를 측정하였다. 그 결과, 그림 4와 같이  $\text{PbTe}$  가압소결체는 상온에서  $450^\circ\text{C}$  까지의 측정 온도구간에서 음의 Seebeck 계수를 나타내어 상온 이하의 온도에서부터 n형 전도가 발생한다는 것을 알 수 있으며, 이는 합금분말의 환원처리에 의해 표면 산화층이 제거됨으로써  $\text{PbTe}$ 에서 acceptor로 작용<sup>23, 24)</sup>하는 산소 농도가 감소하는데 기인한다.

그림 3에서  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체의 Seebeck 계수

는 측정온도의 증가에 따라 증가하다가 최대값에 이른 후 감소하는 경향을 나타내었으며, SnTe 함량이 증가할수록 Seebeck 계수가 최대값을 나타내는 온도가 증가하였다. 이와 같이 저온 영역에서 Seebeck 계수가 온도에 따라 증가하는 것은 extrinsic 전도 영역에서 정공의 이동도가 감소하여 전기비저항이 증가하기 때문이며, 고온 영역에서 Seebeck 계수가 최대값을 보인 후에 감소하는 것은 반도체의 intrinsic 영역에서 전하의 혼합전도에 기인한다. p형 열전반도체에서 혼합전도가 발생할 경우 Seebeck 계수는 식 1과 같이 표시된다.<sup>25)</sup>

$$\alpha = \frac{\sigma_h \cdot \alpha_h - \sigma_e \cdot \alpha_e}{\sigma_h + \sigma_e} \quad (1)$$

식 1에서  $\alpha_h$ 는 정공에 의한 Seebeck 계수,  $\alpha_e$ 는 전자에 의한 Seebeck 계수,  $\sigma_h$ 는 정공에 의한 전기전도도이며  $\sigma_e$ 는 전자에 의한 전기전도도이다. 따라서 p형 열전반도체의 경

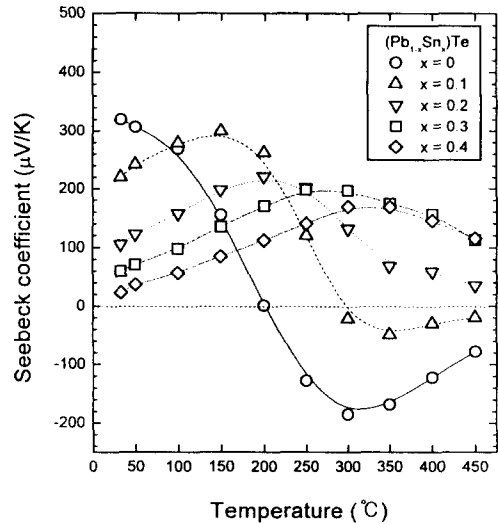


Fig. 3. Temperature dependence of Seebeck coefficient for the hot-pressed  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$ .

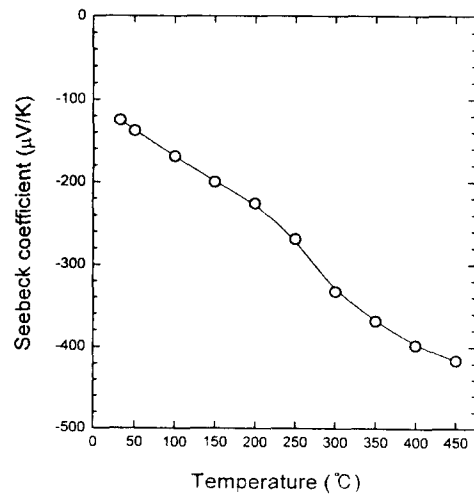


Fig. 4. Temperature dependence of Seebeck coefficient for the hot-pressed  $\text{PbTe}$ . ( $\text{PbTe}$  powders were annealed at  $400^\circ\text{C}$  for 24 hours in 50%  $\text{H}_2$  + 50%  $\text{Ar}$  atmosphere before hot pressing.)

우 intrinsic 전도영역에서 전자에 의한 Seebeck 계수 또는 전기전도도의 기여가 커지면 총 Seebeck 계수가 감소하며, 온도 증가에 의해 전자에 의한 전도가 정공에 의한 전도보다 커질 경우에는 p형에서 n형으로 전도기구가 천이하게 되는데 그림 3의 결과는 이러한 해석과 잘 일치한다.

그림 5에  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체의 온도에 따른 전기비저항의 변화를 나타내었다. 온도 증가에 따라 가압소결체의 전기비저항이 증가하다가 고온영역에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 저온 영역에서는 전하가 포화되어 있으므로, 저온 영역에서 온도 증가에 따라 전기비저항이 증가하는 것은 주로 전하 이동도의 온도의존성에 의한 것으로서 온도 증가에 따라서 격자진동에 의한 산란 단면적이 증가하여 전하 이동도가 감소하기 때문이다.<sup>25)</sup> 고온영역에서 온도 증가에 따른 전기비저항의 감소는 전하의 intrinsic 거동, 즉 가전자대에서 전도대로 열적으로 여기하는 전자농도의 증가에 기인하며, intrinsic 거동이 나타나는 온도는 SnTe 함량이 증가할수록 고온으로 이동하였다. 그림 3과 그림 5

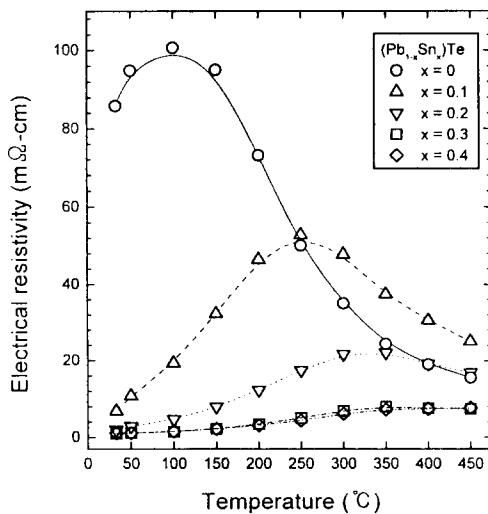


Fig. 5. Temperature dependence of electrical resistivity for the hot-pressed  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ .

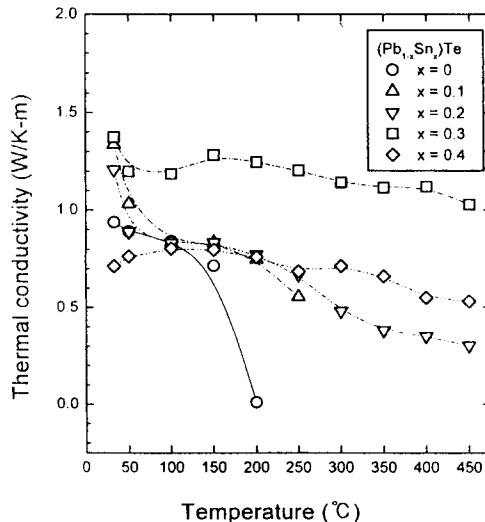


Fig. 6. Temperature dependence of thermal conductivity for the hot-pressed  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ .

에서와 같이 온도 증가에 따라 Seebeck 계수와 전기비저항이 증가하는 extrinsic 전도 영역에서는 SnTe 함량이 증가할수록  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하였다.

그림 6에 온도에 따른  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체의 열전도도를 나타내었다. 그림 6과 같은 총 열전도도는  $\kappa_{tot} = \kappa_{ph} + \kappa_{el} + \kappa_{amp}$ 의 관계식으로 표현할 수 있다.<sup>26)</sup> 여기서  $\kappa_{ph}$ 은 격자 열전도도이고  $\kappa_{el}$ 은 전하에 의한 열전도도의 기여이며,  $\kappa_{amp}$ 은 intrinsic 영역에서 ambipolar 효과에 의한 열전도도의 기여이다. 열전반도체의 extrinsic 영역에서는  $\kappa_{amp}$ 를 무시할 수 있으므로<sup>26)</sup>  $\kappa_{tot} = \kappa_{ph} + \kappa_{el}$ 으로 표현할 수 있으며, 전하에 의한 열전도도  $\kappa_{el}$ 은  $\kappa_{el} = L\sigma T$  ( $L$ : Lorenz number,  $\sigma$ : 전기전도도)의 관계식으로부터 계산할 수 있다.<sup>26)</sup>  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체가 extrinsic 전도를 나타내는 온도 구간, 즉, 그림 3에서 온도 증가에 따라 Seebeck 계수가 증가하는 온도 구간에서  $\kappa_{ph} = \kappa_{tot} - \kappa_{el}$ 의 관계식을 이용하여  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체의 격자 열전도도  $\kappa_{ph}$ 을 구하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 이때 PbTe 가압소결체는 상온에서부터 온도 증가에 따라 Seebeck 계수가 감소하는 intrinsic 거동을 나타내었으므로  $\kappa_{ph}$ 을 구하지 않았다. 그림 7에서  $(Pb_{0.7}Sn_{0.3})Te$  조성은 이상 거동을 나타내었으나 이를 제외하고는 SnTe 함량이 증가할수록  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체의  $\kappa_{ph}$  값이 감소하였으며, 이는 PbTe와 SnTe의 고용체화에 따른 격자 변형에 기인하는 것으로 판단된다.<sup>7, 22)</sup>  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 단결정의 경우에는 상온에서 250°C까지의 온도범위에서 1~5W/K·m의 격자 열전도도를 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>22)</sup> 그림 7과 같이  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체는 단결정에서 비해 매우 낮은 격자 열전도도를 나타내었으며, 이는 결정립계에서의 phonon 산란에 기인하는 것으로 판단된다.<sup>27)</sup>

Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정값으로부터  $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 관계식을 이용하여 분석한  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체의 온도에 따른 성능지수의 변화를 그림 8에 나타내었다. SnTe 함량이 증가할수록  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  가압소결체가 최대성능지수를 나타내는 온도가 고온으로 이동하여  $(Pb_{0.5}Sn_{0.5})Te$ 는 25°C에서  $0.54 \times 10^{-3}/K$ ,  $(Pb_{0.5}Sn_{0.2})Te$ 는 100°C에서  $0.65 \times 10^{-3}/K$ ,  $(Pb_{0.5}Sn_{0.3})Te$ 는 200°C에서  $0.68 \times 10^{-3}/K$ ,  $(Pb_{0.5}Sn_{0.4})Te$ 는 250°C에서  $0.66 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었다. p형  $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$  단결정의 경우에는  $(Pb_{0.5}Sn_{0.2})Te$ 가 -73°C에서  $1.0 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내나 온도 증가에 따라 성능지수가 급격히 저하하여 177°C에서는  $2 \times 10^{-5}/K$ 의 매우 낮은 값을 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>22)</sup> 또한  $(Pb_{0.5}Sn_{0.3})Te$  단결정은 상온에서 100°C 사이의 온도에서  $1.2 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내나 273°C에서는 성능지수가  $1.1 \times 10^{-4}/K$ 로 크게 저하하며,  $(Pb_{0.5}Sn_{0.4})Te$  단결정은 127°C에서  $1.3 \times 10^{-4}/K$ 의 매우 낮은 최대성능지수를 나타낸다고 보고되었다.<sup>22)</sup> PbTe계 열전재료는 100°C~500°C의 온도에서 열발전용으로 사용된다. 따라서 이 온도 범위에서 높은

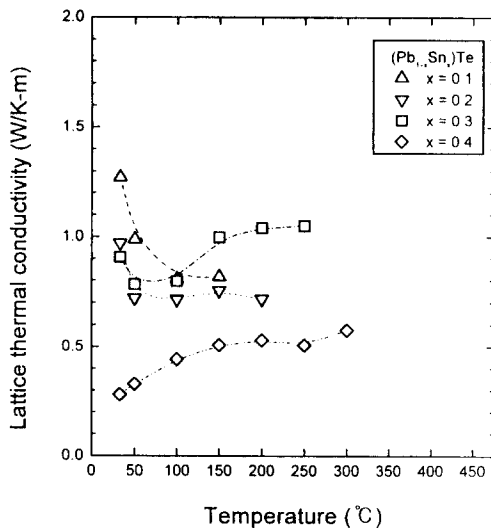


Fig. 7. Temperature dependence of lattice thermal conductivity for the hot-pressed  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  in the extrinsic conduction region.

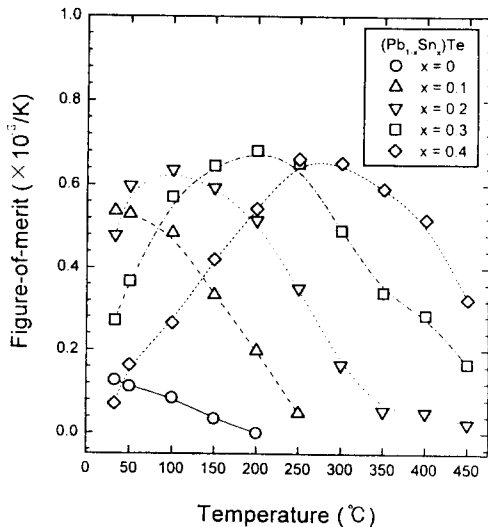


Fig. 8. Temperature dependence of figure-of-merit for the hot-pressed  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$ .

성능지수를 얻을 수 있어야 하며 또한 온도에 따른 성능지수의 변화가 작아야 하기 때문에, 기계적 합금화 공정으로 제조한  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체가 단결정보다 열전발전용 소재로 더 적합한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1) SnTe 함량이 증가함에 따라  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ )의 기계적 합금화의 완료에 요구되는 공정시간이 증가하였다.  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체의 격자상수는 SnTe 함량이 0.4몰까지 증가함에 따라 0.646nm에서 0.642nm로 거의 직선적으로 감소하였다.

2) SnTe 함량이 증가함에 따라  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체에서 p-n 천이가 발생하는 온도가 증가하여 PbTe 가압소결체는 200°C에서 p형에서 n형으로 천이되었으며  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{Te}$  가압소결체에서는 300°C에서 p-n 천이가 발생하였으나, SnTe를 0.2몰 이상 함유한 가압소결체는 450°C

까지의 측정온도 구간에서 p형 전도를 나타내었다.

3) SnTe 함량이 증가함에 따라 extrinsic 전도 영역에서  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하였다.

4) SnTe 함량이 증가함에 따라  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체의 격자열전도도  $\kappa_{ph}$ 이 감소하였으며, 이는 고용체화에 따른 격자 변형에 기인하는 것으로 판단된다.

5) SnTe 함량이 증가할수록  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체에서 최대성능지수를 나타내는 온도가 고온으로 이동하였으며,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$  가압소결체중  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  조성에서 가장 높은 성능지수를 얻을 수 있었다.  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  가압소결체는 200°C에서  $0.68 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전기연구소의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### References

1. T. Tsuno, M. Sakai, H. Watanabe, and M. Shinmei, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1993) 252
2. H. Arashi and H. Naito, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1993) 447
3. V.L. Kuznetsou, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1996) 142
4. T. Kajikawa, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1996) 343
5. D.M. Rowe (ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton (1995) p.257
6. A.F. Ioffe, S.V. Airapetiants, A.V. Ioffe, N.V. Kolomoets, and L.S. Stil'bans, *Dokl. Akad. Naruk. SSSR*, **106** (1956) 981
7. D.R. Rowe and C.M. Bhandari, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 255
8. F. Fukuda, A. Onodera, and H. Haga, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1993) 24
9. A. Yanagitani, S. Nishikawa, Y. Kawai, S. Hayashimoto, N. Itoh, and T. Kataoka, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1993) 281
10. B.Y. Jung, S.E. Nam, D.B. Hyun, J.D. Shim, and T. S. Oh, *J. Korean Inst. Metals and Mater.*, **35** (1997) 153
11. H.J. Kim, J.S. Choi, D.B. Hyun, and T.S. Oh, *J. Korean Inst. Metals and Mater.*, **35** (1997) 223
12. B.A. Cook, B.J. Beaudry, J.L. Haringa, and W. J. Barnett, *Proc. 9th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1990) 234
13. J.L. Haringa and B.A. Cook, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1996) p.137
14. T.S. Oh, J.S. Choi, and D.B. Hyun, *Scripta Metall.*

- Mater.*, **32** (1995) 595
15. T.C. Harman, J.H. Cahn and M. J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 9
  16. I. Brain, *Thermochemical Data of Pure Substance*, VCH, New York (1989) p.1163 & p.1410
  17. J.S. Benjamin, *Sci. Amer.*, **40** (1976) 234
  18. P.S. Gilman and W.D. Nix, *Metall. Trans.*, **12A** (1981) 813
  19. P. Walker and W.H. Tarn, *CRC Handbook of Metal Etchants*, CRC Press, Boca Raton (1991) p.746 & p.1242
  20. S.J. Siverman and M. Levinstein, *Phys. Rev.*, **94** (1954) 871
  21. N.Kh. Abrikosov, V.F. Bankina, L.V. Poretskaya, L.E. Shelimova, and E.V. Shudnova, *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds*, Plenum Press, New York (1969) p.127
  22. A.A. Machonis and I.V. Cadoff, *Trans. Metall. Soc. of AIME*, **230** (1964) 333
  23. R. Breschi, and V. Fano, *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 2990
  24. W.D. Lawson, *J. Appl. Phys.*, **23** (1952) 495
  25. N. Fuschillo, J.N. Bierly, and F.J. Donahoe, *J. Phys. Chem. Solids*, **8** (1959) 430
  26. D.R. Rowe and C.M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*, Holt, Rinehart and Wiston, London (1983) p. 18
  27. J. Jaklovzsky, *Phys. Status Solidi(A)*, **27** (1975) 329