

AC 통전식 Hot Press 법에 의해 제조된 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 열전반도체의 물성

신병철 · 황창원* · 오수기 · 최승철** · 백동규**

아주대학교 분자과학기술학과

*(주) 써모텍

**아주대학교 재료공학과

Thermoelectric Properties of the $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ Sintered by AC Applied Hot Pressing

Byong Cheol Shin, Chang Won Hwang*, Soo Ki Oh, Seung Chul Choi**
and Dong Kyu Paek**

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University

*Thermotek Co.

**Department of Materials Science and Technology, Ajou University

초 록 : 열전반도체 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 를 AC 통전 가압법으로 제조하여 그 물성에 대해서 연구하였다. 균질성 향상과 구성 성분의 휘발방지에 유효한 진동분쇄공정으로 기계적 합금화를 시켰다. Sn 함량이 증가함에 따라 합금화에 요구되는 기계적 합금화 시간이 증가되었다. AC 통전 hot press법으로 873~923 K에서 1~4분간 150 kgf/cm²의 압력으로 소결하였다. 단시간의 소결은 Te의 증발을 억제할 수 있었다. $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 밀도는 소결 시간보다 소결온도에 더 영향을 받았다. Sn첨가량이 10 mol% 이하일때 온도 상승에 따라 p-n전이 현상이 일어났으나 그 이상의 함량에서는 p-type반도성이 그대로 유지됨이 관찰되었다. 열기전력은 500 K, x=0.2일때 250 μ V/K의 최대치를 나타내었다. Sn 함량의 증가에 따라 최대치는 낮아졌으며, 그 온도는 고온측으로 이동하였으며, 전기전도도의 최대치는 온도가 상승함에 따라 저하되었다.

Abstract : Properties of AC applied hot pressed $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ thermoelectrics were investigated. Mechanical alloying process used to produce alloyed powder to reduce the inhomogeneity and to avoid vaporization of constituents. It showed an increase in the mechanical alloying time with increasing of Sn contents in $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$. $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ were sintered at 873 to 923K for 1-4 minutes, under 150 kgf/cm² by AC applied hot pressing method. The short sintering time of AC applied hot pressing process could reduce the vaporization of Te. The density of $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ was more dependent on the sintering temperature than the sintering time. The p-n transition was observed at x=0.1, but only p type conduction behavior was observed at more than 20 mol% of Sn compositions. The maximum value of Seebeck coefficient is 250 μ V/K for x=0.2 at 500K. As the amount of Sn increases, the peak value of Seebeck coefficient drops and shifts to higher temperature and the peak value of electrical conductivity decreased with increasing temperature.

1. 서 론

열전모듈을 이용한 냉각방식은 열응답 속도가 높으며 국부적으로 선택적 냉각이 가능하고 운동체부분이 없어 구조가 간단하기 때문에 고출력 power transition, laser diode와 같은 전자부품의 국부냉각에 실용화되고 있다. 그리고 냉매의 사용없이 냉각이 가능한 열전

재료를 이용한 각종 냉각 시스템의 개발도 활발히 진행되고 있다.

열전모듈용 소자는 열입력을 크게 하기 위하여 일반적으로 얇은 판상으로 사용하기 때문에 가공시 열전재료의 높은 기계적 강도가 요구된다. 단결정 열전재료는 기계적으로 취약하기 때문에, 이를 얇은 판상의 소자로 제조시 수율 저하가 가장 큰 문제점으로 되고 있다. 따라

서 열전모듈용 재료로는 가압 소결법으로 제조하여 기계적 강도가 우수한 고밀도 소결체의 다결정 열전재료가 가격·성능 면에서 수월성이 있다.

본 연구에서 제조공정에 적용한 기계적 합금화 공정은 원료분말이 고에너지 볼-밀 내에서의 반복적인 파괴와 압접에 의해 합금 분말로 변화되는 상온공정이기 때문에, 이를 사용하여 다결정 열전재료를 제조시 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 용해 및 분쇄법과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있고, 특정 성분의 휘발에 의한 조성 불균일, 또는 휘발성 도펀트 첨가시의 문제점을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

열전재료는 온도 범위에 따라 선택적으로 사용되며, 500~850 K의 온도범위에서는 PbTe-GeTe 및 PbTe-SnTe의 PbTe 계 고용체 합금의 열전특성이 가장 우수하다. 이 중에서 PbTe는 Sn의 첨가량에 따라 band gap을 조절할 수 있어서 laser나 적외선 감지소자로서 많은 연구대상이 되어왔고¹⁻³⁾, 특히 중온 영역의 열전반도체 재료로서도 주목을 받아왔다. 본 연구에서는 Sn의 첨가량이 PbTe의 열전특성에 미치는 영향을 조사하였고, 기계적 합금화 공정으로 합성된 분말을 사용하여 AC 통전 hot press 법으로 열전반도체를 제조하고, 그 물성을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 원료 분말

본 연구에서는 크기가 1~5 mm의 Pb, Sn,과 Te 분말 (Aldrich, 99.99%)을 출발 물질로 사용하였다. Pb와 Sn 분말은 질산 수용액에서, Te 분말은 염산 수용액에서 세척하여 표면산화층을 제거한 후, 초음파 세척을 거쳐서 진공오븐에서 건조하였다.

2-2. 기계적 합금화

(Pb_{1-x}Sn_x)Te의 기계적 합금화에 요구되는 공정시간을 결정하기 위하여 Sn 함량에 따른 (Pb_{1-x}Sn_x)Te 합금의 기계적 합금화 거동을 조사하였다. Pb, Sn과 Te의 각각의 분말들을 (Pb_{1-x}Sn_x)Te (0 ≤ x ≤ 0.3) 조성에 맞게 칭량하여 강구(SUJ2)와 원료의 중량비를 5 : 1로 하여, 진동밀 (Spex, 8000 mixer/mill)을 사용하여 0.5~7 h동안 진동분쇄로 기계적 합금화를 실시하였다. 기계적 합금화 법으로 제조한 (Pb_{1-x}Sn_x)Te 합금분말을 AC 통전 가압소결 공정 전에 산화층을 제거하기 위하여 (50% H₂+50% N₂) 혼합가스의 환원분위기중에서 473K, 24시간 동안 환원처리 하였다. 진동 분쇄법에 의한 (Pb_{1-x}Sn_x)Te 열전반도체의 기계적 합금화 거동은 X-선 회절 분석(Mac Sci-

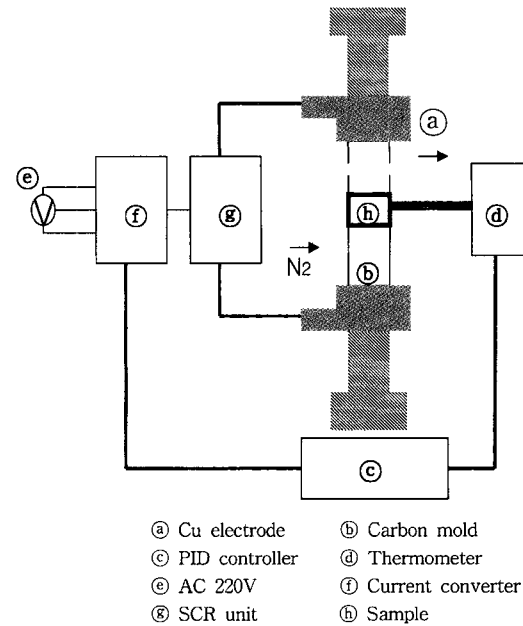


Fig. 1. Schematic diagram of AC applied hot pressing unit.

ence, MXP3)으로 행하였다.

2-3. AC 통전 가압소결

기계적 합금화가 완료된 (Pb_{1-x}Sn_x)Te 합금분말을 상온에서 900 MPa의 압력으로 냉간압축하여 5×5×12 mm 크기의 성형체를 제조한 후, 가압된 성형체를 고온 윤활제인 BN spray로 코팅된 흑연 몰드에 넣고, 각각 873 K와 923 K의 온도에서 150 kgf/cm²의 가압, 20~30 A의 교류 통전으로 1, 2, 3, 4분간 가압소결 하였다.

Fig. 1에서와 같은 AC 통전 hot press법은 시편에 직접 교류 전원을 통전시킴으로써 균일한 열분포를 얻을 수 있고, Joule 열에 의한 가열이므로 전류 밀도를 조절하므로써 쉽게 온도를 조절할 수 있고 소결시간을 단축시킬 수 있다. 시편의 정확한 온도 조절을 위하여 흑연 몰드에서 시편까지 구멍을 뚫어 K-type 열전대를 삽입하여 측정하였다. 또한 가압소결시에 산화를 최소화시키기 위하여 질소 분위기 속에서 행하였다. 가압 소결된 시편의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며, 조성분석은 X-선 회절분석을 통하여 확인하였다.

2-4. 열전특성의 측정

열기전력은 heat pulse 법⁵⁾으로 측정하였다. 진공 상태에서 시편의 한쪽에 heater를 설치하여 외부에서 전류 필스를 주어 가열할 때 순간적으로 생긴 온도차에 의해 시편 양단에 발생한 전위차로부터 열기전력을 측정하는

방법이다.

전기전도도는 Harman⁶⁾ 법을 이용한 Z-meter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 의 기계적 합금화 거동

1 ~ 5 mm입자 크기의 원료를 원료와 볼의 무게비 1 : 5로 고정시킨 다음, $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 합금을 기계적 합금화한 후 결정상의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 진동분쇄 시간의 증가에 따라 PbTe 합금분말로의 기계적 합금화가 더욱 진행됨을 확인할 수 있었다. Fig. 2에서 $x=0.1$ 일 경우 4시간 진동분쇄로 Pb 및 Te, Sn의 회절피크가 나타나지 않아 $(Pb_{0.9}Sn_{0.1})Te$ 의 합성을 확인할 수 있었으나, Fig. 3의 $x=0.3$ 의 경우는 기계적 합금화 공정에 필요한 진동분쇄 시간이 7시간이 되었다. Fig. 4는 본 실험의 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 의 Sn 함량에 따른 기계적 합금화에 소요되는 진동분쇄 시간을 나타내었다.

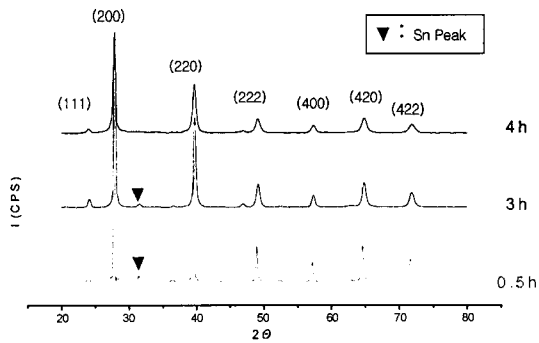


Fig. 2. XRD patterns of mechanically alloyed $(Pb_{0.9}Sn_{0.1})Te$ powders.

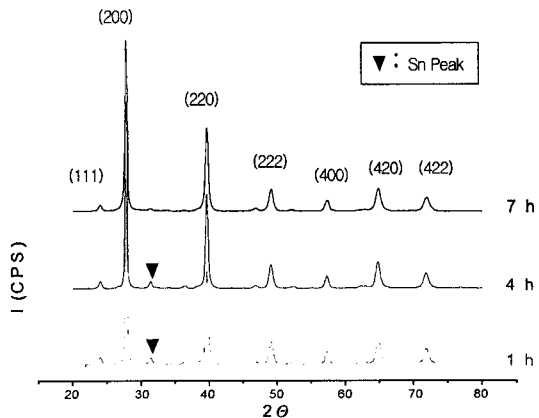


Fig. 3. XRD patterns of mechanically alloyed $(Pb_{0.7}Sn_{0.3})Te$ powders.

이 기계적 합금화 공정은 고 에너지 밀내에서 원료 금속들이 반복되는 파괴와 냉간압접에 의해 미세 혼합되어 상호확산 함으로써 진행된다. 따라서, 원료 금속들중의 일부가 높은 연성을 지니고 있어 진동분쇄 공정 중 파괴가 용이하게 발생하지 않을 경우 원료 금속들의 미세 혼합이 느리게 진행되므로 기계적 합금화가 완료되는데 더 긴 분쇄시간이 요구 될 것이다. Pb와 Sn의 인장강도는 각각 20.7 MPa 과 14.5 MPa으로 Pb에 비해 Sn이 더 연성이 높다.⁷⁾ 따라서 진동분쇄 공정 중 Pb에 비해 Sn 분말이 미분쇄되는 것이 용이하지 않기 때문에 Sn 함량이 증가함에 따라 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 가 기계적 합금화에 요구되는 공정시간이 증가되는 것으로 생각된다.

3.2 AC 통전 가압소결 특성

기계적 합금화법으로 제조된 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 분말의 성형

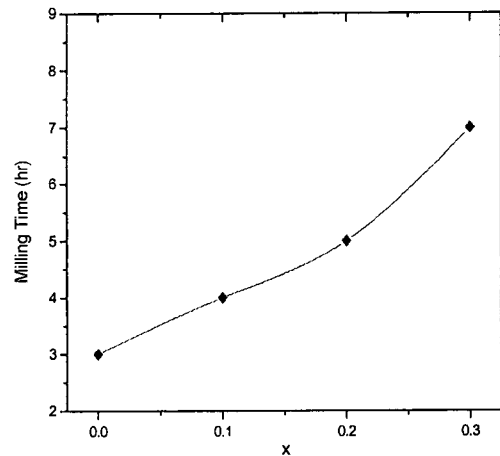


Fig. 4. Processing time for complete formation of $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ with Sn content(x).

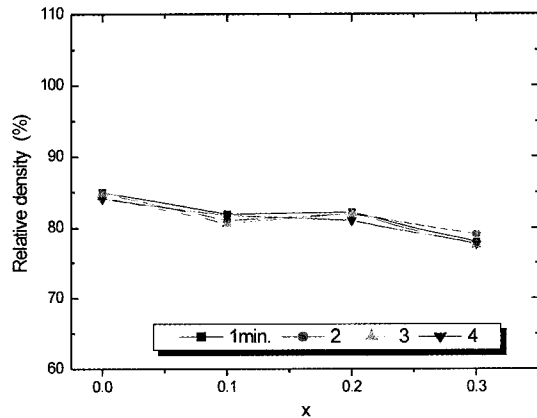


Fig. 5. Relative density of $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$, AC applied hot pressed at 873 K.

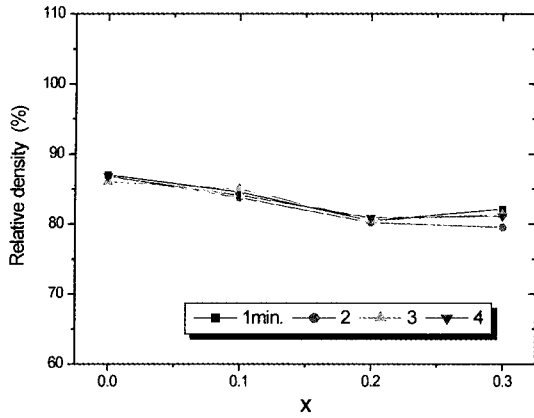


Fig. 6. Relative density of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$, AC applied hot pressed at 923 K.

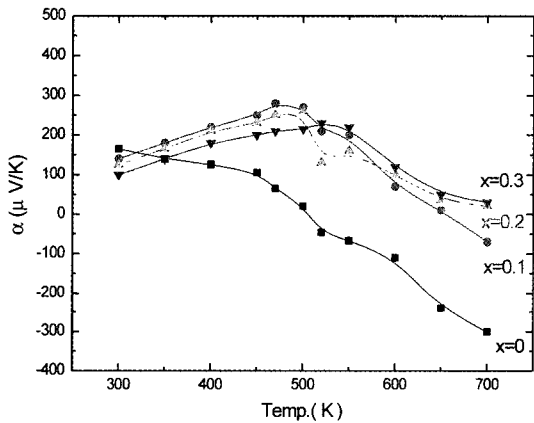


Fig. 7. Temperature dependence of the Seebeck coefficients for the AC hot pressed $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$.

체를 AC 통전 가압소결법을 이용하여 873 K와 923 K의 각 온도에서 150 kgf/cm²의 압력하에 소결하였다. 가압 소결 시간은 1, 2, 3, 4분으로 설정하였다. 그 결과 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$ 의 가압소결온도와 시간에 따른 상대밀도 변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 AC 통전 가압소결 온도 873 K에서의 상대밀도가 PbTe의 이론밀도(8.25 g/cm³)의 80~85%인데 비해 923 K에서는 상대밀도 85~90%로 AC 통전 가압소결에서 소결 온도 증가에 따라 상대밀도가 증가함을 알 수 있다.

또한 각 소결온도에서 1~4분간의 AC 통전 시간에 따른 밀도의 변화는 극히 미미하였다. 이로써 AC 통전 가압 소결법에서 요구되는 짧은 소결 시간의 범위 내에서의 시간 변화는 소결체 특성에 거의 영향을 주지 않는다고 생각된다.

마이크로전자 및 패키징학회지 제7권 제4호 (2000)

3.3. 열전 특성 변화

AC 통전 가압소결체 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$ 합금의 온도 변화에 따른 열기전력의 변화는 Fig. 7과 같다. 500 K 전후에서 극대값, 즉 최대값을 보이는 것이 전반적인 특색이며 조성별로는 Sn함량이 높을수록 이 최대값이 저하하고, 그에 해당하는 온도는 점차 고온측으로 이동한다. 아울러 $x \leq 0.1$ 의 조성 범위에서는 열기전력 값이 양에서 음으로 변화하는 p-n전이가 관찰되었으나, $x \geq 0.2$ 의 조성에서는 이 전이현상이 관찰되지 않았다. 일반적인 반도체 물질들의 전기적 성질들이 주로 doping에 의하여 결정되는데 비해 화합물 반도체는 대부분의 경우 stoichiometry로부터 얼마나 벗어나느냐에 따라 결정된다.⁸⁻¹¹⁾ PbTe는 Pb가 과량인 경우 n-type, Te가 과량인 경우는 p-type을 나타내는 반도체이다. PbTe의 Pb일부가 Sn으로 치환된 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$ 는 Sn 양이 적을 때는 n-type 또는 p-type을 가질 수 있으나 Sn양이 어느 수준 이상이 되면 p-type으로만 존재한다.^{4,11)} 본 연구의 결과도 이와 같았으며, 측정 온도범위에서 열기전력 값들이 극대치를 보이는 부분은 이 온도영역이 extrinsic 전도에서 intrinsic 전도로의 전이가 진행되는 mixed conduction 온도영역임을 의미한다. Mixed conduction은 온도가 증가함에 따라 가전자대에서 전도대로 열적으로 여기하는 전자가 점차 발생하여 전도대의 전자와 가전자대의 정공 모두가 운반자로 되는 현상으로 이때의 열기전력은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.¹²⁾

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

식 (1)에서 α_e 와 α_h 는 전자와 정공에 의한 열기전력이며, σ_e 와 σ_h 는 전자와 정공에 의한 전기전도도이다. 따라

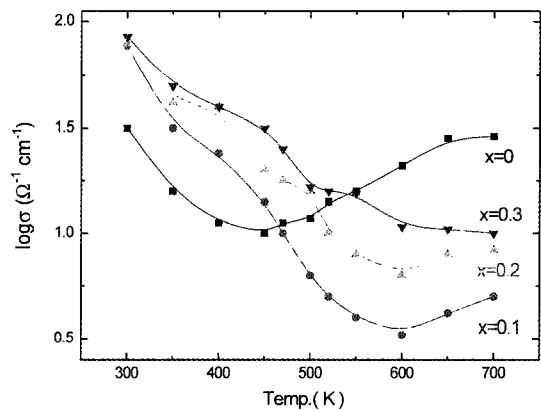


Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity for the AC hot pressed $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}$.

서 열전재료에서 intrinsic 전도가 발생하면 전자뿐만 아니라 정공에 의한 Seebeck 효과가 발생하여 열기전력이 감소하게 된다.

AC 통전 가압소결체 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 합금의 전기전도도와 온도와의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 전반적으로 극소치, 즉, 온도가 상승할 때 어느 지점까지는 전기전도도가 감소하여 최소치를 보였다가 다시 증가하는 특성이 있으며, $x=0$ 인 경우를 제외하고는 x 값이 클수록 전기전도도가 높고 온도에 따른 변화율이 작으며 최소값을 보이는 온도도 높다. 전기전도도의 온도 상승에 따른 극소치의 존재는 열기전력의 극대치 존재와 함께 본 실험의 온도 범위가 mixed conduction 영역임을 의미하며 phonon 산란으로 설명된다. 즉, $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 의 경우 extrinsic 영역에서의 전도는 nonstoichiometry로 인한 hole에 기인하는 것으로서 운반자의 농도는 거의 고정되어 있으나 온도가 상승함에 따라 phonon에 의한 산란이 커져서 전도도가 감소한다.¹³⁾ 그러나 고온으로 올라가면 열 에너지로 인한 intrinsic 운반자의 증가로 전도도가 다시 상승된다.

4. 결 론

기계적 합금화법과 AC 통전 hot press법으로 제조한 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 열전반도체의 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기계적 합금화 공정을 사용하여 휘발성이 높은 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 열전반도체 분말을 용융 공정없이 합성하였다. 합금분말을 제조시, Sn 함량이 증가에 따라 기계적합금화의 완료에 요구되는 진동분쇄 시간이 증가하였다.

2) AC 통전 hot press의 일반적인 소결시간인 1~4분의 짧은 시간범위에서 밀도 변화는 거의 없었고, 923 K에서 밀도가 높은 다결정 $(Pb_{1-x}Sn_x)Te$ 를 소결할 수 있었다. $x=0.2$, 500 K에서 Seebeck 계수가 $250 \mu V/K$ 의 최대치를 나타내었다. AC 통전 hot press의 짧은 소결시간은 구성성분의 휘발을 막고, 생산성이 우수한 공정이다.

3) Sn 함량이 $x \geq 0.2$ 범위에서 p-n 전이 없이 p-type으로 존재하는 열전반도체를 제작할 수 있었다. 그리고 Sn 함량이 증가할수록 열기전력의 최대값이 고온측으로 이동하는 특성이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 아주대학교 산학연 공동 연구소 과제지원에 의해 이루어졌습니다.

5. 참고문헌

1. T. C. Harman, J. Phys. Chem. Solids, 32, 363 (1971)
2. I. Melngailis and T. C. Harman, "Semiconductor and Semimetals". vol. 5. Eds. R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, N, Y., 1970, p111.
3. E. M. Logothesis and H. Holloway, J. Appl. Phys., 43, 256 (1972)
4. A. A. Machonis and I. B. Cadoff, Trans. Metall. Soc. AIME, 230, 333 (1964)
5. 심재동, "에너지 변환용 열전재료 개발", 3차년도 보고서, KIST, (1990)
6. T. C. Harman, "Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties", Battelle Memosal Institute, Columbus, Ohio, May (15, 1958)
7. P. Walker and W. H. Tarn, CRC Handbook of Metal, Etchants, CRC Press, Boca Raton, p.746 & p.1242 (1991)
8. T. C. Harman, J. Nonmetals 1, 183 (1973)
9. R. F. Brebrick, J. Phys. Chem. Sol., 24, 27 (1963)
10. C. R. Hewes, M. S. Adler and S. D. Senturia, J. Appl. Phys., 44, 1327 (1973)
11. A. R. Calawa, T. C. Harman, M. Finn and P. Youtz, Trans. Metal. Soc. AIME, 242, 374 (1968)
12. R. Breschi, and V. Fano, J. Mater. Sci., 20 (1985) 2990
13. 오승모 "에너지 변환용 열전재료", 한국과학재단, 532 (1991)