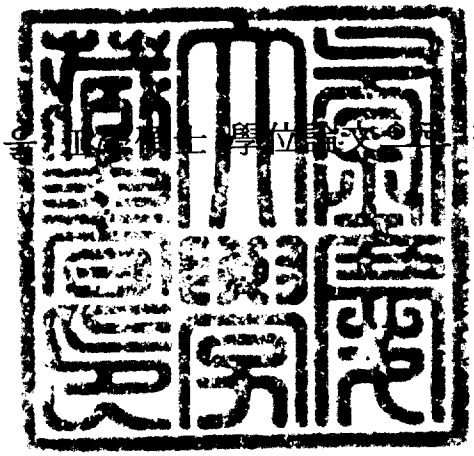
工學碩士 學位論文

PbTe 소결체의 전기적 특성에 관한 연구

指導敎授 朴 興 日



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2002年 8月

釜慶大學校 大學院

生産加工工學科

崔 宰 源

崔宰源의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002년 6월

主 審 工學博士 金 星 圭 印

委 員 工學博士 朴 興 日 印

委 員 工學博士 李 吉 根 印

목 차

Abstract

1. 서론 ---- 1

2. 이론적 배경 ---- 2
   2.1 열전현상 ---- 2
      2.1.1 Seebeck 효과 ---- 2
      2.1.2 Peltier 효과 ---- 3
      2.1.3 Thomson 효과 ---- 3
   2.2 열전재료의 성능 ---- 4
   2.3 PbTe계 열전재료 ---- 6
   2.4 Percolation 천이 ---- 8

3. 실험방법 ---- 9
   3.1 PbTe 분말의 제조 ---- 9
   3.2 PbTe 분말의 분석 ---- 9
   3.3 PbTe 분말의 성형 및 밀도 측정 ---- 10
   3.4 PbTe 소결체 제조. ---- 10
   3.5 PbTe 소결체 분석 ---- 10
   3.6 PbTe 소결체 열전특성 평가 ---- 11
      3.6.1 Seebeck 계수 측정 ---- 11
      3.6.2 전기비저항 측정 ---- 13
   3.7 입자크기가 다른 Al 혼합분말의 성형성 평가 ---- 15

3.8 2차원 입자배열 Simulation ---------- 15

4. 결과 및 고찰 ---------- 18
4.1 기계적 분쇄공정으로 제조된 PbTe 소결체의 특성 ---------- 18
4.2 PbTe 소결체의 전기적 특성 변화 ---------- 23
4.2.1 PbTe 소결체의 Seebeck 계수 변화 .---------- 23
4.2.2 PbTe 소결체의 전기비저항 변화 ---------- 25
4.2.3 PbTe 소결체의 power factor 변화 .---------- 27
4.3 2차원 입자 충진모델에 의한 전기적 특성 변화 해석 ---------- 29
4.3.1 입자크기가 다른 혼합 분말의 충진 모델 .---------- 29
4.3.2 분말 충진 거동에 따른 PbTe 소결체의 전기적 특성 변화 .--40
4.4 2차원 입자배열 Simulation 에 의한 Percolation 예측 .---------- 43

5. 결론 .---------- 46

6. 참고문헌 . ---------- 47

A study on the Electric Properties of PbTe Sintered Body

Jae-Won Choi

Department of Production and Joining Engineering, Graduate School.
Pukyong National University

Abstract

To investigate the effect of microstructure to electric properties of PbTe thermoellectric material, two kinds of pre-alloyed PbTe powders which have a differnt average particle size were prepared by the mechanical grinding process. PbTe sintered bodies were fabricated by the hot press using mixtures of these powder. Electric properties of the sintered body were evaluated by measuring of the Seebeck coefficient and specific electric resistivity from the room temperature to 200℃. Seebeck coefficient of PbTe sintered bodies of mixed powder have a higher values than that of non-mixed powder. Specific electric resistivity of sintered body slowly increased with increasing the amount of small size powder until about 60wt.% of small size powder. At about 60wt.% of small size powder, specific electric resistivity rapidly increased. this transition behavior of specific electric resistinity of PbTe sintered body analyzed by a two-dimensional powder packing model and by a two-dimensional particle arrangement simulation based on the percolation transition due to the microstruction change. Application of the percolation concept to microstructure design of PbTe thermoelectric material seemed to be useful to increase the power factor of PbTe sintered body.

1. 서 론

현대사회는 산업의 발달로 에너지의 이용이 급증함에 따라 대체에너지의 개발과 폐에너지의 유효한 이용 등에 의한 전기 에너지의 절약과 합리적 이용이 요구되고 있다. 이와 같은 요구에 부응하기 위하여 최근 도시배열, 산업배열 및 각종 열기관의 배열을 이용한 발전 혹은 해수온도차나 태양열과 같은 자연에너지를 이용한 대용량 발전을 위해 높은 열전특성을 갖는 열전재료의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 열전재료를 이용한 열전발전은 초기에는 군사용 전원장치를 비롯한 특수 소형전원장치에의 응용을 위해 개발되었으나, 온도차만 부여하면 발전이 가능하여, 100℃미만의 저온열원에서부터 1000℃ 정도의 고열원에 걸쳐 이용가능한 열원의 종류가 다양하며, 구조가 간단하고 소음이 없으며 신뢰성이 높기 때문에 산업폐열을 이용한 열전발전기, 대체 독립전원 등의 분야로 그 용도가 크게 확대되고 있다.

열전재료의 에너지 변환효율은 $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ 에 의존하게 되는 데, 성능지수 Z는 재료의 세가지 재료물성인 seebeck 계수(α), 전기비저항(ρ), 열전도도(κ)에 의해 결정된다.[1,2,3] 즉 seebeck 계수가 크고 전기비저항과 열전도도가 낮은 재료가 우수한 성능의 열전재료로 알려져 있다.

큰 입자와 작은 입자의 혼합시 발생하는 전기비저항의 변화를 잘 이용하면, 낮은 전기비저항을 가지는 재료에서 높은 seebeck 계수를 달성할 수 있을 것이라 착안하여, 물리적 현상중의 하나인 percalation 개념을 도입하였다.

본 연구에서는 PbTe를 사용하여, percolation 설계에 기초한 전기적 특성 제어를 통한 에너지 변환효율 향상방안 및 전기적 특성의 변화를 알아보고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 열전현상

2.1.1 Seebeck 효과[4]

Seebeck 효과는 1821년에 Seebeck에 의해 발견된 현상으로 Fig. 1과 같이 이종 금속 접합부의 양단간에 온도차($\Delta T=T_H-T_C$)가 발생하면 n형 반도체의 경우, 고온부에 있는 전자들이 저온부에 있는 전자들보다 더 높은 운동에너지를 가지게 되어, 고온부의 전자들이 평균적으로 페르미 준위보다 더 높은 에너지 상태로 되기 때문에 고온부에 있는 전자들은 에너지를 낮추기 위해 저온부로 확산하게 된다. 전자들이 저온부로 이동함에 따라 저온부는 "-"로 대전되고 고온부는 "+"로 대전되어 금속 접합부 양단간에 전위차가 발생하며, 이와는 반대로 전하(carrier)가 정공(hole)인 p형 반도체의 경우에는 저온부가 "+", 고온부는 "-"로 대전된다. 이 현상을 seebeck 효과라 하며 열전발전의 원리가 된다. 이 때에 발생하는 전압(ΔV)을 열기전력이라 하는 데, 양단간의 온도차가 매우 적은 범위에서 ΔV는 식 (1)과 같이 양단간의 온도차에 비례한다.

$$\Delta V=a_{ab}\Delta T \qquad (1)$$

비례상수 α_{ab}는 주어진 도체 a, b 간의 상대 seebeck 계수, 상대 열기전력이라 칭한다. 이렇게 온도차이에 의해 발생되는 전위차는 도체의 크기나 모양 또는 온도분포에 상관없이 양단의 온도차와 도체의 종류에 의존하며 다음과 같이 식 (2)로 나타내어진다.

$$\alpha_{ab}=\frac{\Delta V}{\Delta T}=\frac{dV_b}{dT}-\frac{dV_a}{dT}=\alpha_b-\alpha_a \qquad (2)$$

2.1.2 Peltier 효과[5]

Peltier 효과는 1834년 프랑스의 Peltier에 의해 발견된 현상으로 Fig. 1과 같이 서로 다른 두 종류의 금속의 접점사이로 직류 전류를 흘리면 접합부에서는 일정온도를 유지하기 위하여 흡열, 발열 현상이 일어난다. 이 흡열, 발열은 주울(Joule)발열과 달리 전류의 방향을 바꾸면 흡열, 발열도 반대로 된다. Peltier 효과에 의한 흡열, 발열량(Q)은 식 (3)과 같이 전류 I 에 비례하며, 이때에 비례상수 π_{ab} 를 peltier 계수라 한다.

$$Q = \pi_{ab} I \qquad (3)$$

2.1.3 Thomson 효과[6]

조성이 균일하고 온도기울기가 있는 물질에 Fig. 1과 같이 저온단에서 고온단으로 전자들이 이동하도록 전압을 걸어주면, 이동하는 전자들은 자발적으로 막대로부터 열을 흡수하여 열전냉각 효과가 일어난다. 전압을 반대로 가하여 전자가 고온단에서 저온단으로 걸어준 전압에 따라서 이동하면 이 전자들은 막대에 대해서 열을 방출한다. 이러한 현상은 재료의 열전능(α)이 온도에 따라 다르기 때문에 일어나는 현상으로 thomson 효과라고 한다.

온도구배를 dT / dL, 전류밀도를 J라고 하면, 단위체적당 단위시간내에 흡수되거나 발생되는 열량의 절대값 $|Q_T|$ 는 식 (4)와 같다.

$$|Q_T| = \tau J (dT / dL) \qquad (4)$$

식(4)에서 τ는 thomson 계수로써, 열전능(α)와 같은 관계를 가진다.

$$\tau = T \cdot (da / dT) \qquad (5)$$

2.2 열전재료의 성능

열전재료의 성능은 재료의 seebeck 계수, 비저항 및 열전도도를 각각 α, ρ, κ로 하면 식 (6)로 표시되는 성능지수(figure of merit : Z)에 의해 평가된다.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \qquad (6)$$

성능지수 Z를 높이기 위해서는 seebeck 계수(α)를 높히고, 전기비저항(ρ), 열전도도(κ)를 감소시키면 된다. 그러나 일반적인 금속재료의 경우 Wiedemann-Franz 법칙에 의해 $\kappa \times \rho$ = constant 이므로 κ와 ρ를 동시에 낮게 하기는 곤란하다. 하지만 반도체 재료의 경우에는 재료물성 (α, ρ, κ)이 전하농도에 의존하여 성능지수 Z가 최대로 되는 범위가 존재하게 된다. 그러므로 적절한 전하농도 제어에 의해 높은 성능지수 Z를 가지는 재료의 제조가 가능하다.

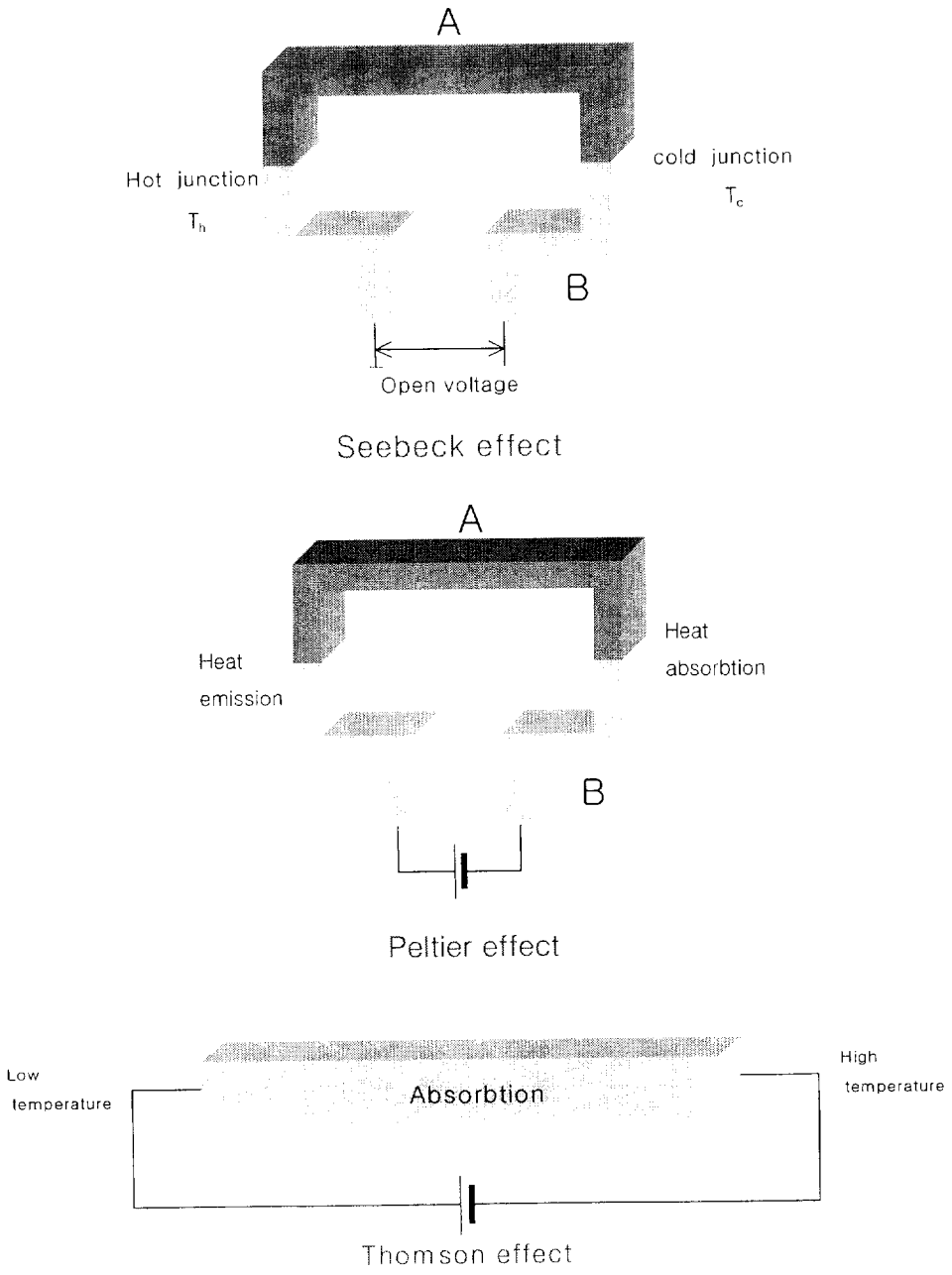


Fig. 1 Seebeck effect, Peltier effect and Thomson effect.

2.3 PbTe계 열전재료

Fig. 2[7]는 Pb-Te 계의 평형상태도이다. PbTe 는 주로 공유결합으로 이루어진 NaCl 구조를 가지는 반도체로써[8] 순수한 PbTe 화합물은 924℃ 의 용융점을 가지며 38.113wt.% 의 Te를 함유하고 있다. PbTe 고용체는 고온에서는 Pb 와 Te 의 상호간의 용해도가 큰 반면에 온도가 낮아지면서 용해도가 감소하는 특성을 나타낸다.[9] 따라서 화학양론적 조성에서 벗어나면서 공공이나 격자간 원자 등 여러 가지 형태의 결함들이 격자 내에 생성되게 되는데 이러한 결함들이 전기전도에 큰 영향을 미친다.

Pb 가 과잉 첨가된 경우 PbTe 는 n 형 특성을 나타내고, Te 를 과잉 첨가했을 경우에는 p 형 특성을 나타낸다.[10] n 형이나 p 형 모두 낮은 전하 농도를 갖기 때문에 K, Na, Ti 같은 p 형 도펀트(dopant)나 Bi, I 같은 n 형 도펀트(dopant)를 첨가하여 전하 농도를 증가시킴으로써 성능지수를 향상시킬 수 있다.

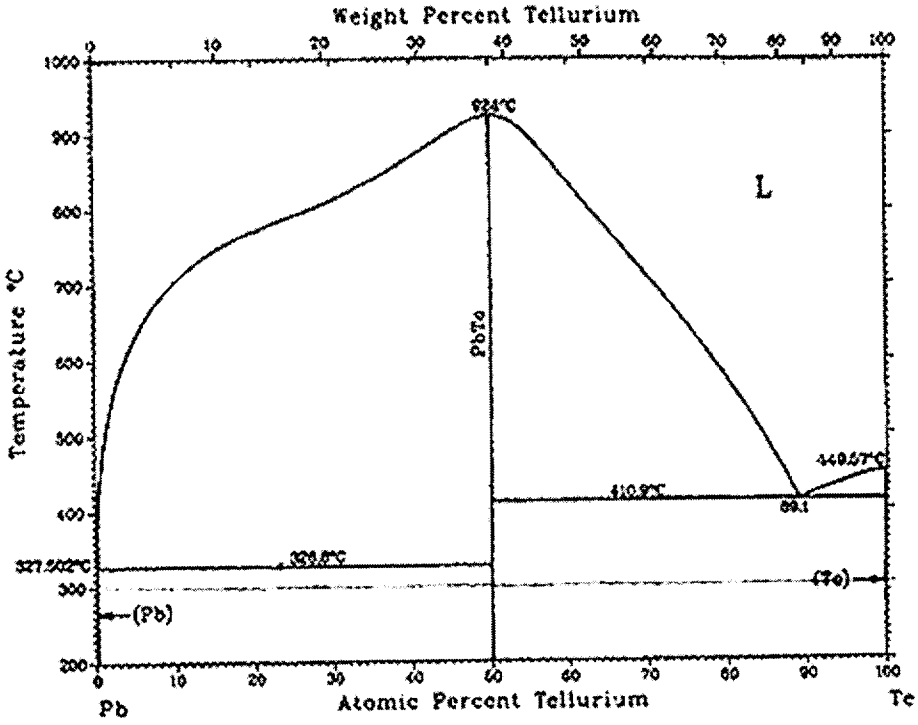
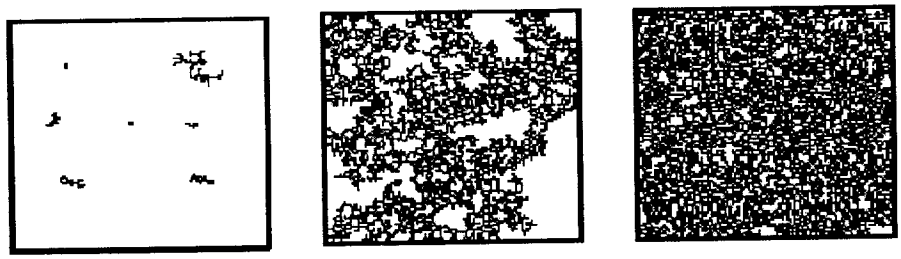


Fig. 2 Equilibrium phase diagram of Pb-Te system.

2.4 Percolation[11] 천이

Broadbent 와 Hammersley 가 기공매질 중에 유체가 침투할 때, 이를 설명하기 위해서 격자 모델을 적용해서 발견하였다. 무질서한 입자의 농도가 증가하면 클러스터(cluster)가 나타나게 되나, 그것의 성장은 다른 클러스터와 연결, 합체의 과정을 반복하면서 가속적으로 빨라지고, 어떤 임계농도에 도달하게 되면, 급격히 계 전체로 확장되는 거대한 클러스터가 형성되게 된다. 이 현상을 percalation 현상이라 하며, 일종의 상전이 현상으로 이와 같은 클러스터의 거동은 물리적 특성에 급격한 변화를 가져오게 된다. Fig. 3은 percalation 거동[12]을 나타내는 개략도이다. 열전재료에 있어서 전기비저항이 큰 재료와 전기비저항이 작은 재료를 혼합하였을 때, 전기비저항이 큰 재료의 혼합비율이 일정수준에 도달하게 되면, 계 내에서 큰 전기비저항을 가진 재료끼리 거대한 클러스터를 형성하여 열전재료의 전기비저항이 커진다. 따라서 큰 전기비저항 값을 가지는 이 열전재료는 식 (6)에 의해 열전에너지 변환효율이 우수한 열전재료가 된다. 이러한 percalation의 예측이 가능하다면 열전재료의 물성제어를 통한 열전재료 설계에 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 판단된다.



(a) (b) (c)

Fig. 3 Percolation behavior.

3. 실험방법

3.1 PbTe 분말의 제조

입자크기가 PbTe 소결체의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 용해 + 분쇄법으로 제조된 PbTe 분말(일본 고순도 화학 연구소, 3N)을 200㎛ 체(sieve)로 1차 분급한 후, 다시 75㎛ 체로 2차 분급을 하여 75㎛ 이상의 큰 입자와 75㎛ 이하의 작은 입자로 분리하였다. 분말의 특성 차이를 더욱 명확히 하기 위하여, 75㎛ 이하의 작은 입자는 내경 70mm, 길이 100mm 의 스테인레스제 밀용기와 직경 6mm 의 스테인레스제 볼을 이용하여 회전식 볼밀을 사용해 Ar 분위기에서 12시간 기계적 분쇄하였다.

3.2 PbTe 분말의 분석

기계적 분쇄 공정으로 제조된 분말의 상분석은 X-선 회절장치(XRD, RIGAGU, D/MAX-2000)와 열분석 장치(MAC-SCIENCE, DSC-3100)를 이용하였다. X-선 회절분석은 Target 은 Cu, tube 전압은 25 kV · 35 mA, 2θ 는 20°~80° 의 범위로 하여 분석하였다. 열분석은 Ar(순도 99.9%) 분위기 중에서 α-Al_2O_3 분말 10mg 을 표준시료로 사용하여 승온속도 10℃/min으로 분말의 융점을 측정하였다.

분말의 입도분포는 레이저 회절법(Shimadzu, SALD-2001)으로 측정하였다. 분말 현탁 매체로 글리세린을 사용하였고, 분말의 응집을 제거하기 위해 30분간 초음파 세척을 한 후에 입도분포를 측정하였다. 분말 형상과 결정립 크기는 주사전자현미경(SEM, HITACHI, S-2700)으로 관찰 하였다.

3.3 PbTe 분말의 성형 및 밀도 측정

75㎛~200㎛ 의 큰 입자와 75㎛ 이하의 작은 입자로 분리한 분말을 작은 입자의 혼합비율이 0, 20, 40, 60, 80 및 100 wt.% 가 되도록 혼합한 6종류의 혼합분말을 제조하였다. 혼합된 각각의 분말을 금형 다이스를 이용해 98 MPa 의 성형압력으로 직경 22mm, 높이 3mm 의 원주형 성형체를 제조하였고, 성형체의 밀도를 측정하였다.

3.4 PbTe 소결체의 제조

제조된 원료분말들의 성형체를 흑연몰드(Graphite mold)에 장입한 후, Hot Press를 이용하여 가압소결을 하였다. 소결시 용기내를 약 10^{-3} Torr 의 진공으로 만들어 준 후, Ar 가스로 치환하여 Ar 분위기 중에서 750℃ 에서 1 시간, 50MPa 의 압력으로 가압소결을 하였다.

3.5 PbTe 소결체 분석

소결체를 절단하여 조직관찰용 연마시편을 제조하였다. 경면 연마된 시편은 Norr[13]가 제안한 전기화학적 에칭(electrochemical etching) 방법을 사용하여, 에칭을 한 후, 광학 현미경(UNION, UNIMET)을 사용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 또한 X-선 회절분석과 열분석을 원료분말의 경우와 동일한 조건으로 행하였다.

3.6 PbTe 소결체 열전특성 평가

3.6.1 Seebeck 계수

Fig. 4에 열기전력 측정을 위한 thermocell의 구조를 나타내었다. 원주형 소결체에서 3.5×3.5×3mm 크기의 시편을 저속시편 절단기(Buehler Isomet No.426-IS-14173)로 절단하여 채취한 후, 연마지 #2000으로 표면 연마하여 heat pulse technique[14]으로 seebeck 계수를 측정하였다. 측정온도 범위는 상온에서 200℃ 까지 측정하였으며, 상부, 하부 양단의 온도차이를 약 10℃ 로 제어하여 측정하였다. 시편의 측정온도는 상부, 하부 온도의 평균으로 계산하였으며, 측정 중의 소결체의 산화를 방지하기 위해 thermocell의 분위기를 순도 99.999% 의 아르곤을 사용하여 불활성 분위기로 한 후 측정하였다. 측정된 열기전력 값 (ΔV)과 온도차(ΔT)로 부터 식 (1)을 이용하여 seebeck 계수 값을 구하였다.

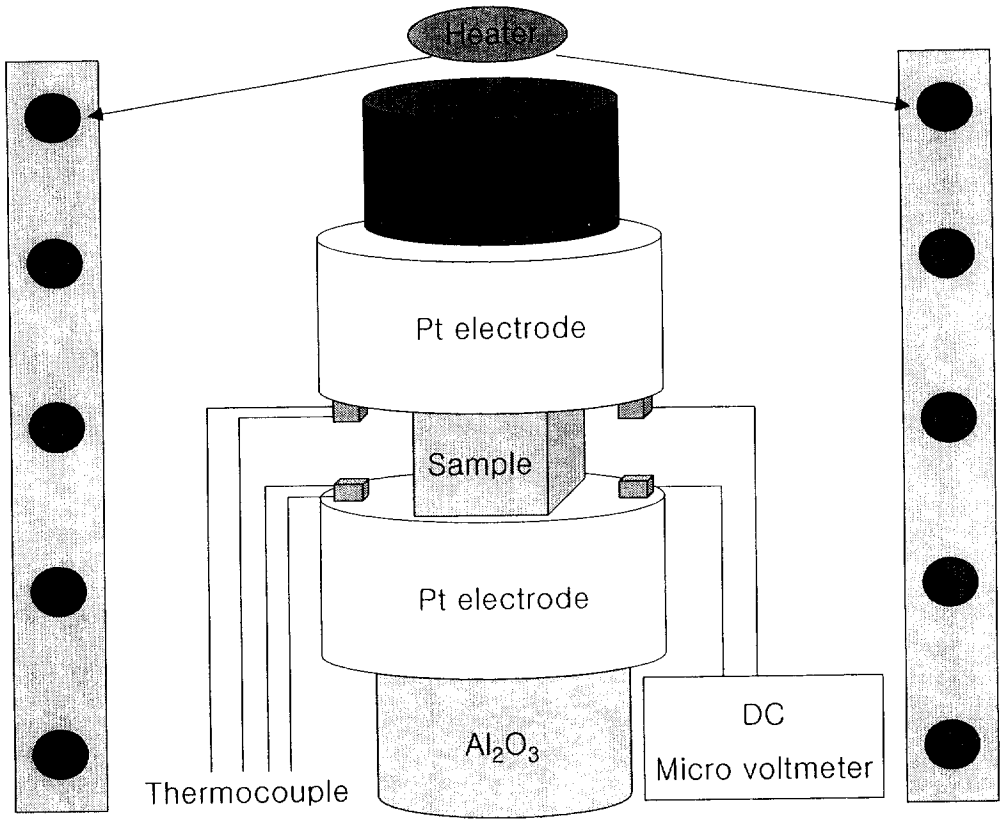


Fig. 4 Schematic diagram of thermocell for measurement of thermoelectric power.

3.6.2 전기비저항 측정

Fig. 5에 전기비저항 측정을 위한 thermocell의 구조를 나타내었다. Seebeck 계수 측정시와 동일한 방법으로 3.5×3.5×9.5mm 크기의 시편을 제작하였다. 측정방법은 DC 4 Probe 법[15]으로, 직류 전류를 흘려주어 내부 전극간의 전압강하를 Digital multimeter로 측정하였으며, 측정시 peltier 효과에 의해 발생하는 열기전력의 영향을 제거하기 위하여 가능한 작은 전류(10mA)를 방향을 바꾸어 흘려 얻어진 값의 평균을 구하였다. Pt/Rh-Pt 열전대로 온도를 제어하여 상온에서 200℃ 까지 측정하였으며, 측정 중의 소결체의 산화를 방지하기 위해 thermocell의 분위기를 순도 99.999%의 아르곤을 사용하여 불활성 분위기로 한 후 측정하였다.

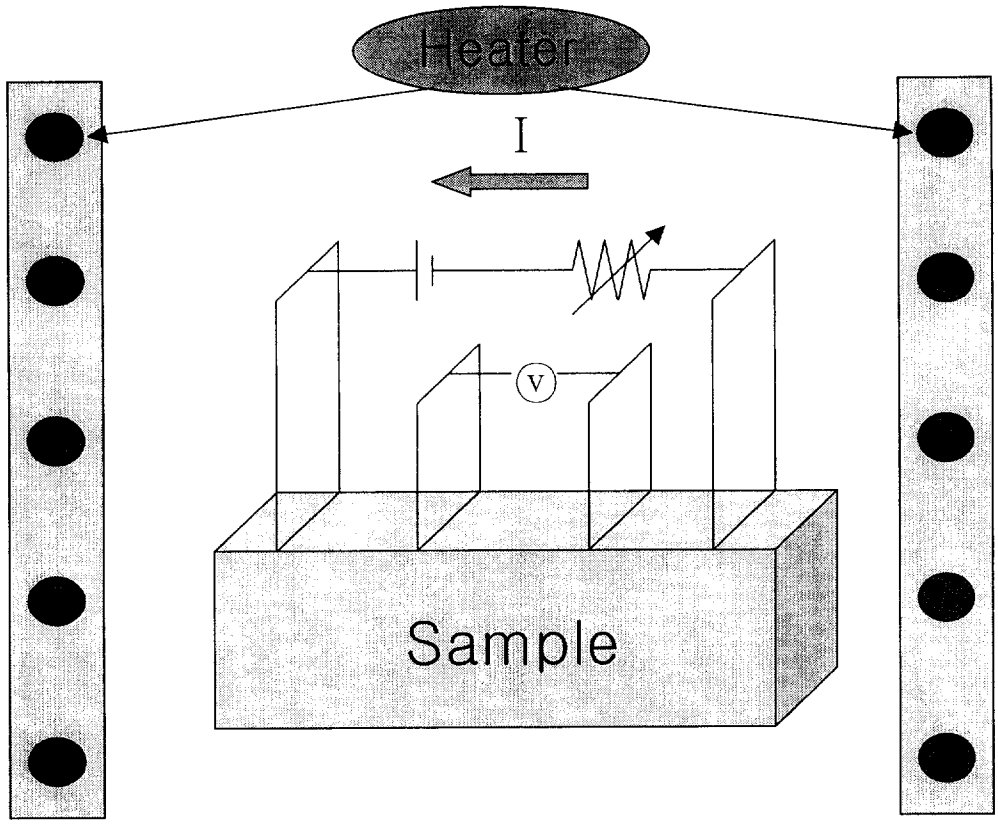


Fig. 5 Schematic diagram of thermocell for measurement of specific electric resistivity.

3.7 입자크기가 다른 Al 혼합분말의 성형성 평가

입자크기가 다른 혼합분말의 성형모델의 적용 가능성을 증명하기 위해 Al 성형성 평가 실험을 하였다. Al 분말은 입자크기가 200~225㎛ 의 큰 입자와 45~75㎛ 의 작은 입자로 분급하여, 큰 입자크기를 가진 분말에 작은 입자크기를 가진 분말의 혼합비가 각각 0, 20, 40, 60, 80 및 100wt.% 가 되도록 혼합하였다. 분말의 입도분포는 레이져 회절법(Shimadzu, SALD-2001)으로 측정하였다. 분말 현탁 매체로 글리세린을 사용하였고, 분말의 응집을 제거하기 위해 30분간 초음파 세척을 한 후에 입도분포를 측정하였다.

혼합된 Al 혼합분말을 각각 98MPa 의 압력으로 성형체를 제조하였고, 광학현미경(UNION, UNIMET)을 사용하여 성형체의 미세구조를 관찰하였다. PbTe 소결체의 전기비저항 측정과 동일한 방법으로 Al 성형체의 전기비저항 값을 측정하였다.

3.8 2차원 입자배열 simulation[16]

Percalation 이론을 사용하여 배위수가 4개인 정방격자를 모델로 한 percalation 예측 simulation 을 행하였다. 최대 100까지의 분포 스케일을 지정(X_val, Y_Val변수)한 후 입력한 확률만큼의 난수를 발생하여 임의의 위치에 분말 입자의 위치를 표시하게 된다. 그리고 각 분말 입자의 위치를 상·하 연결 유무를 파악한 후 다시 좌우 관계를 검사하여 전체적으로 서로 연결된 cluster를 플롯하였다. 10 × 10, 20 × 20, 40 × 40, 60 × 60, 80 × 80 및 100 × 100 의 6 종류의 폼 각각에서 단위 체적당 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 및 100 % 의 난수를 발생시켜 네트워크 발생 빈도를 측정하였다. Fig. 6는 simulation 에 사용된 격자모델과 폼의 형상이다. Fig. 7은 percolation 예측 simulation 의 흐름도이다.

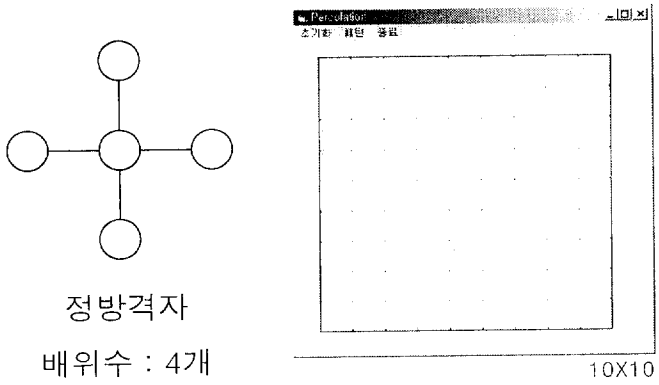


Fig. 6 Shape of lattice model and form.

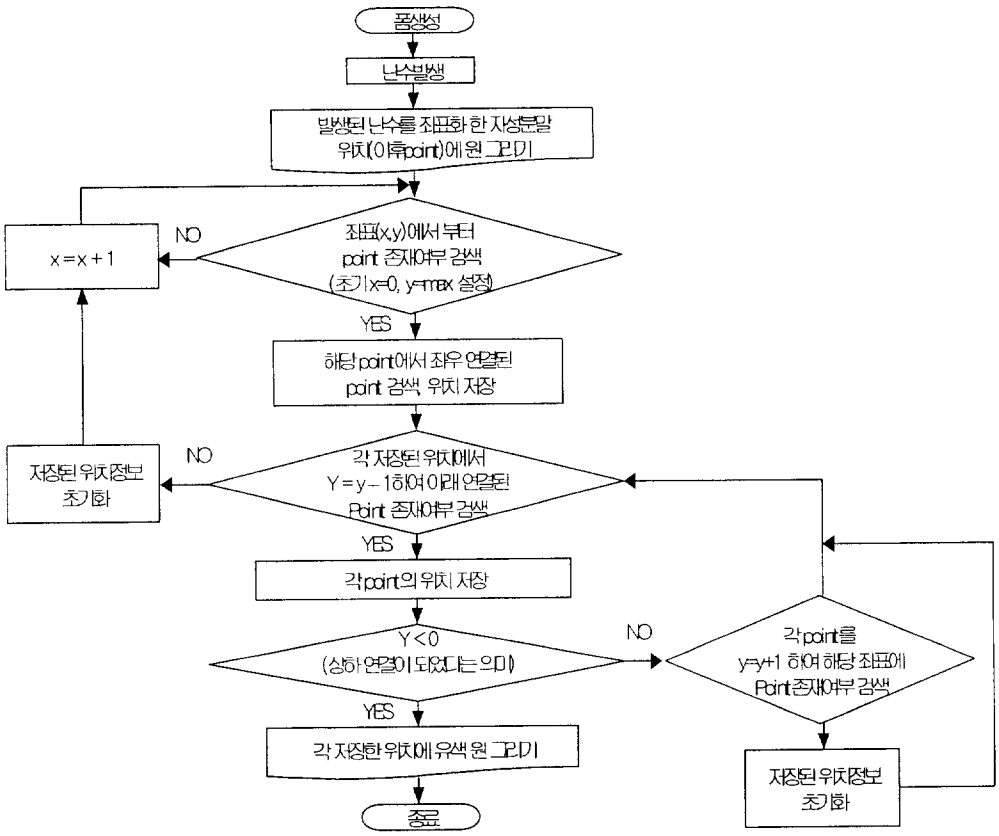


Fig. 7 Flow chart for percolation predict simluation.

4. 결과 및 고찰

4.1 기계적 분쇄 공정으로 제조된 PbTe 소결체의 특성

용해 + 분쇄된 PbTe 원료분말의 합금상을 확인하기 위하여 XRD 분석한 패턴을 Fig. 8에 나타내었다. 원료분말은 PbTe 단상임을 알 수 있었다.

Fig. 9과 Fig 10에 기계적 분쇄공정으로 제조된 두 종류의 PbTe 분말의 입도분석 결과와 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 75㎛ 이하로 분급된 분말들의 입경은 약 0.7~10㎛ 정도이고, 평균입경은 2~3㎛ 이었으며, 75㎛ 이상으로 분급된 분말의 입경은 80~300㎛ 이고 평균 입경은 200㎛ 로 차이가 확연히 보여지며, 형상은 조대한 입자들은 대체로 불규칙한 형태를 나타내고 있고, 작은 입자들은 대체로 원형에 가까운 형태를 나타내고 있었다.

Fig. 11은 이 두 종류의 분말을 작은 분말의 혼합비율이 0, 20, 40, 60 80 및 100wt.% 되도록 혼합 성형 후, 소결한 소결체 단면의 광학 현미경 사진을 나타낸다. 큰 입자들은 대체로 100㎛ 이상이고, 작은 입자들은 3~4 ㎛의 크기를 가진다. 작은 입자의 혼합비가 증가함에 따라 작은 입자들의 분포가 많아짐을 볼 수 있는데, 40wt.% 까지는 아직 큰 입자들끼리 붙어있는 형태(network)를 이루며, 60wt.% 에서부터 큰 입자들은 작은 입자들 위에 떠 있는 형태, 즉 작은 입자들끼리의 네트워크가 형성되고, 큰 입자간의 네트워크가 끊어지는 것을 볼 수 있다. 소결밀도는 모든 시편에서 상대밀도 99% 이상을 나타내었다.

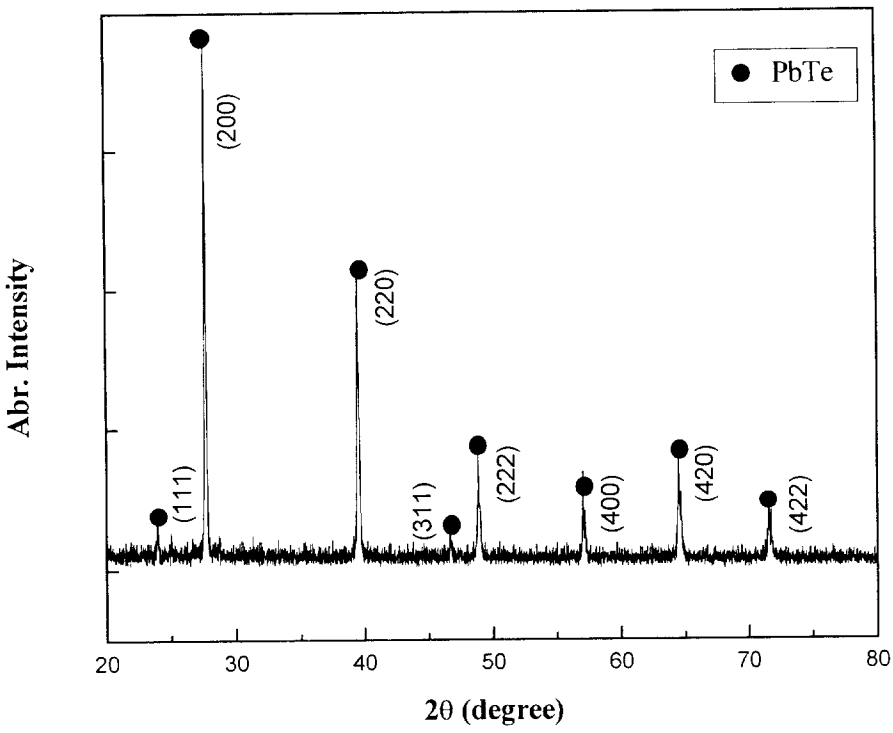


Fig. 8 XRD pattern of the mechanical grinded PbTe pre-alloyed powder.

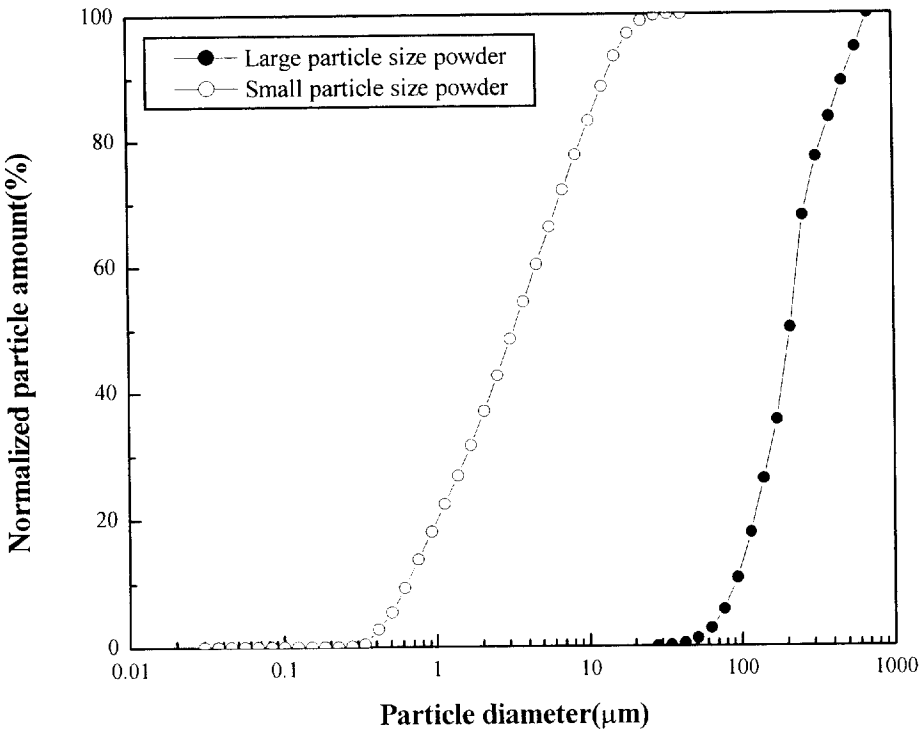


Fig. 9 Particle size distribution of the mechanical grinded PbTe pre-alloyed powder.

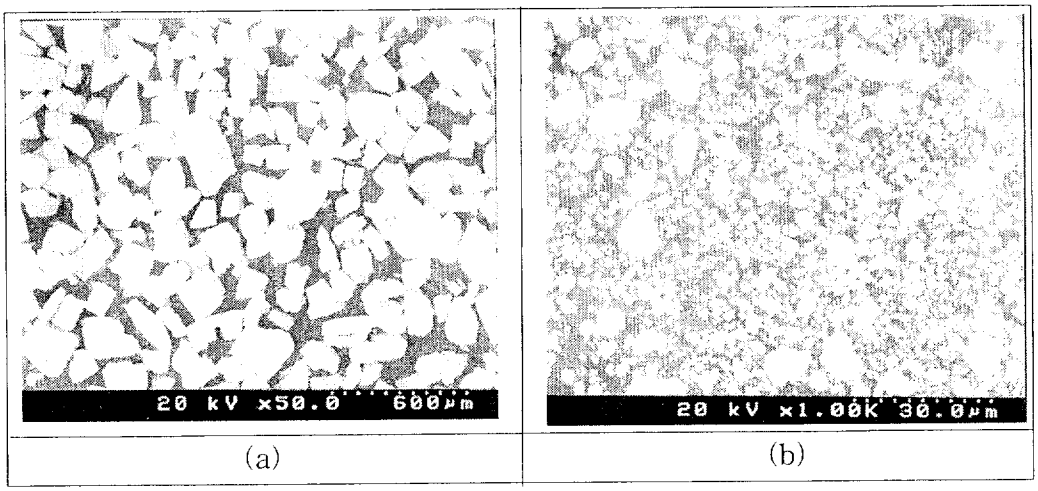


Fig. 10 SEM photographs of the mechanical grinded PbTe pre-alloyed powder.
(a) over 75㎛ powder, (b) below 75㎛ powder

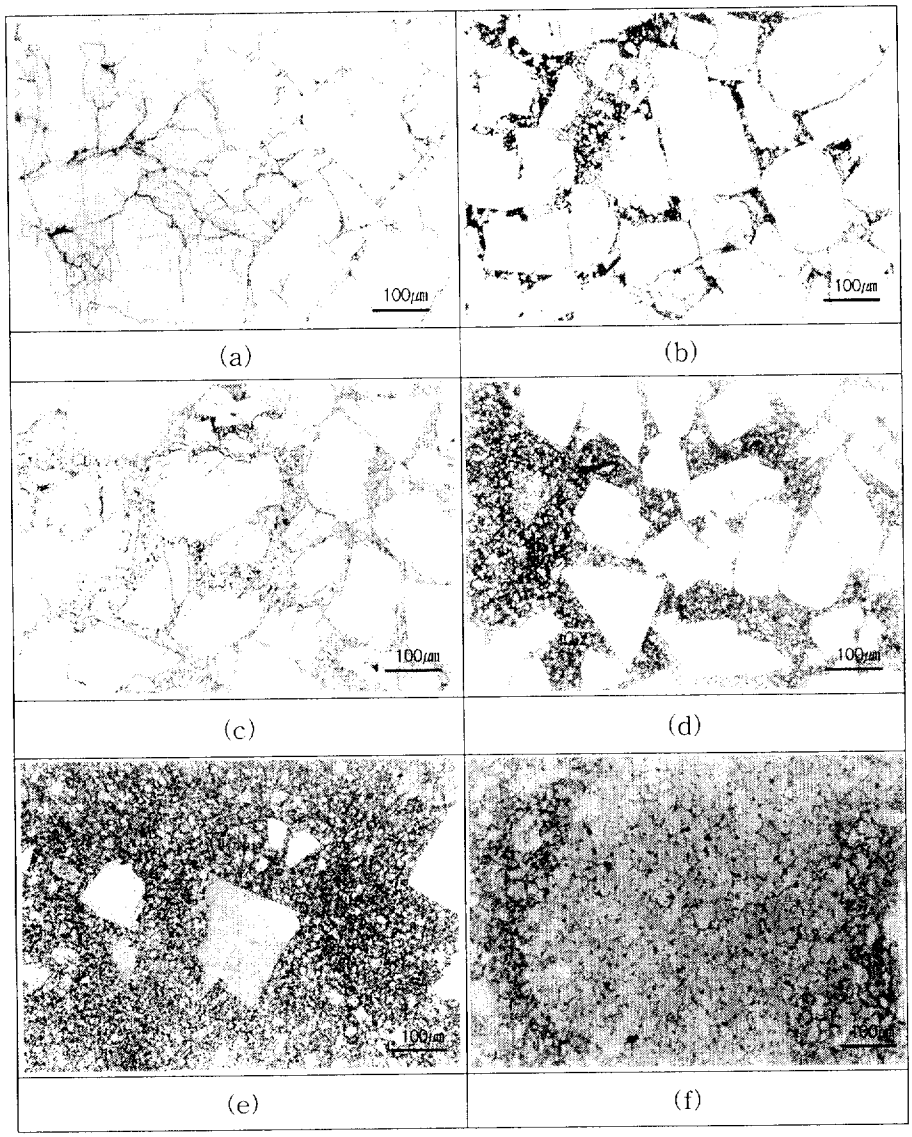


Fig. 11 Optical micrographs of the sintered body fabricated by a mechanical grinding process for various weight fraction of the small size powder.
(a) 0wt.%, (b) 20wt.%, (c) 40wt.%, (d) 60wt.%, (e) 80wt.%, (f) 100 wt.%

4.2 PbTe 소결체의 전기적 특성 변화

4.2.1 PbTe 소결체의 Seebeck 계수 변화

Fig. 12는 기계적 분쇄 공정으로 제조된 PbTe 소결체의 작은 입자 분말의 혼합비에 따른 seebeck 계수 변화를 나타낸것이다. seebeck 계수는 작은 입자 분말의 혼합양에 관계없이 거의 같은 거동을 나타내었고, 단지 큰 입자 분말과 작은 입자 분말을 혼합한 시편들이 혼합하지 않은 균질한 시편들에 비해 seebeck 계수 값이 대체로 높게 나온 것을 볼 수 있다. 균질한 시편의 seebeck 계수 값을 직선으로 이어보면 혼합한 시편들의 seebeck 계수 값이 이 직선 위에 존재하고 있다.

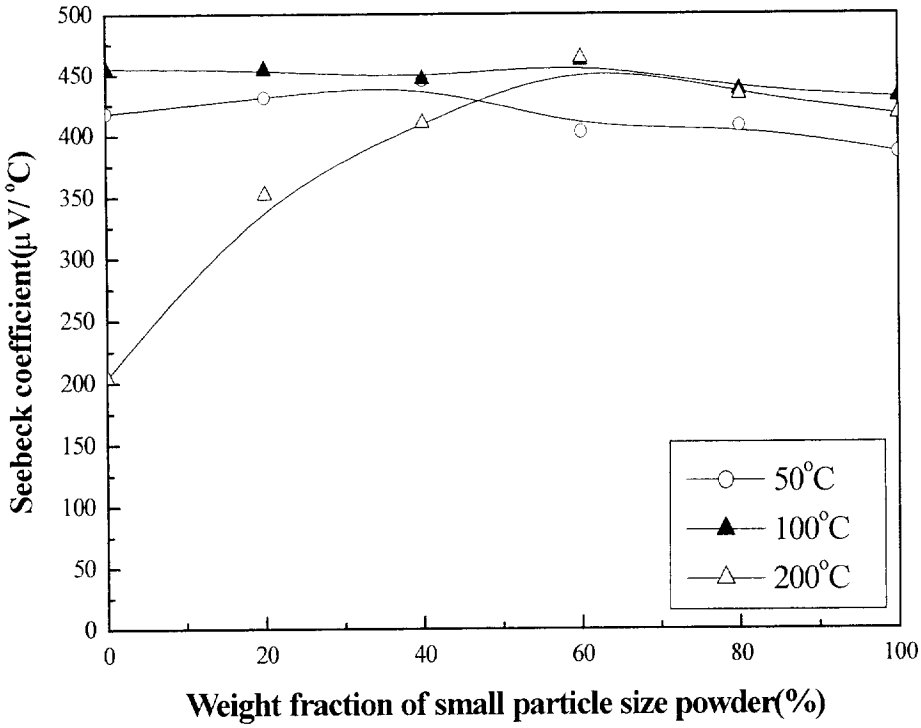


Fig. 12 Variations of the Seebeck coefficiet of PbTe sintered body with weight fraction of small particle size powder.

4.2.2 PbTe 소결체의 전기비저항 변화

Fig. 13에 기계적 분쇄된 분말의 혼합비에 따른 PbTe 소결체의 전기비저항 값의 변화를 나타내었다. 소결체의 전기비저항은 결정입경에 반비례하여 결정입경이 작을수록 높은 값을 나타내고, 작은 입자 크기를 가지는 분말만으로 소결한 경우에 특히 높은 값을 나타내었다. 작은 분말의 혼합양이 50wt.%~65wt.% 이상에서 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는 데 이것은 전기비저항에 입계가 어떻게 기여하는가를 잘 나타내고 있다. 또한 앞서의 조직사진에서도 나타났듯이 50wt.%~60wt.% 의 조성에서 큰 입자들의 네트워크 구조가 끊어지고 작은 입자의 네트워크 구조로 전이해 가는 것으로 생각된다.

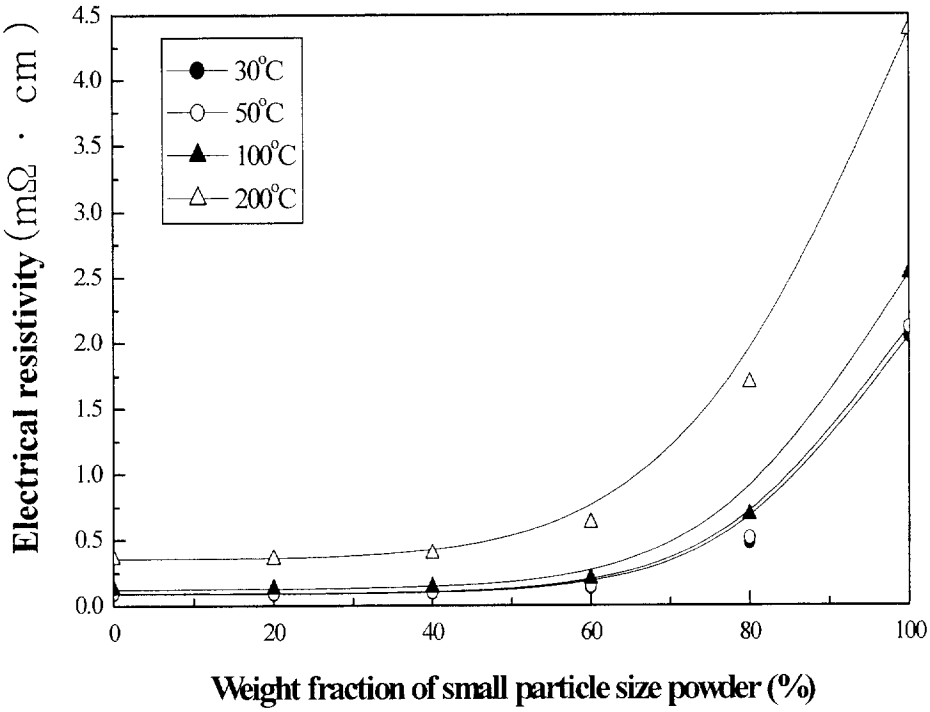


Fig. 13 Variations of the specific electrical resistivity with weight fraction of small particle size powder.

4.2.3 PbTe 소결체의 power factor 변화

Fig. 13은 PbTe 소결체의 power factor를 계산한 결과이다. 열전재료의 열적특성은 배제하고, 우선 전기적 특성만을 고려하여 식 (7)을 사용하여 PbTe 소결체의 power factor를 계산하였다.

$$\text{Power factor} = \alpha^2 / \rho \qquad (7)$$

PbTe 소결체의 power factor는 seebeck 계수와 마찬가지로 혼합하지 않은 균질한 시편들의 power factor 값을 직선으로 이었을 때, 혼합한 시편들의 power factor 값이 더 높게 나왔으며, 큰 입자 크기를 가진 소결체가 작은 입자 크기를 가진 소결체 보다 power factor 가 더 높은 값을 나타내었다. 그리고 작은 입자의 혼합비율이 약 60wt.% 이상부터 power factor 값이 현저하게 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 PbTe 소결체의 전기비저항 값이 50wt.%~65wt.% 의 조성에서 급격히 증가한 것과 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

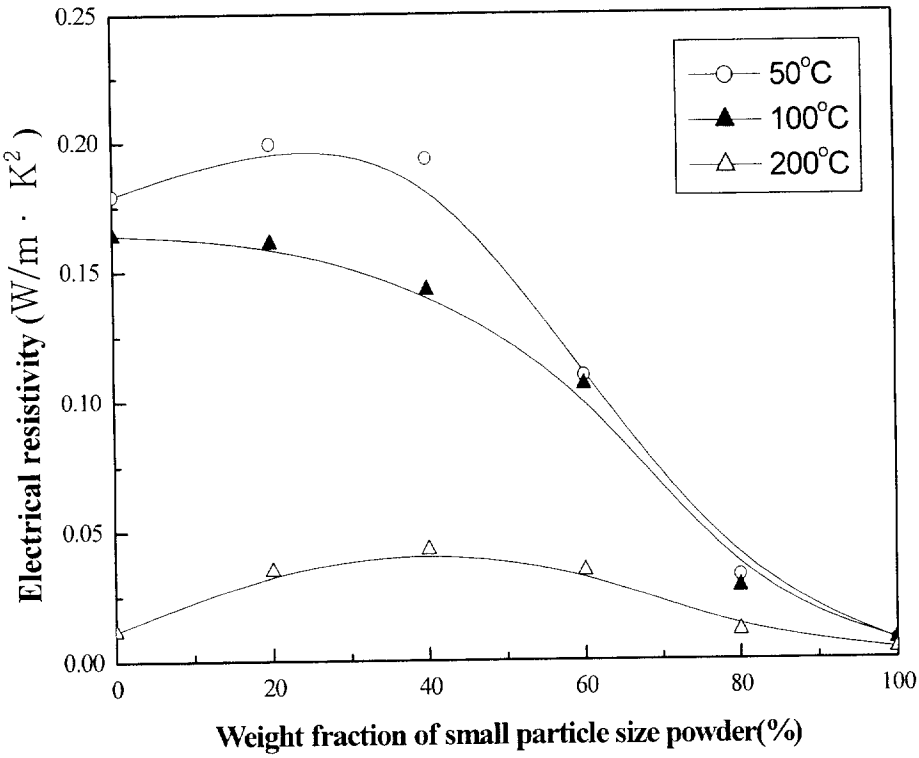


Fig. 14 Variations of the power factor of PbTe sintered body with weight fraction of small particle size powder.

4.3 2차원 입자 충진모델에 의한 전기적 특성 변화 해석

4.3.1 입자크기가 다른 혼합분말의 충진 모델

Percalation 개념의 적용을 위해 구형 입자의 충진모델을 가정하여 전기비저항 값의 percalation 전이점을 예측하여 보았다. 큰 입자에 작은 입자를 혼합할 경우, 충진밀도는 Fig. 15에[17] 나타낸 바와 같이 일정한 값까지 상승하여 최조밀 충진을 이룬 후, 다시 일차지수함수적으로 감소하게 된다. 즉 이것을 단순히 2차원적인 네트워크 구조로 살펴볼 때, 작은 입자의 조성 X^* 까지는 큰 입자의 연결 네트워크 구조를 이루고 있지만, X^* 이상으로 작은 입자를 혼합시 큰 입자들의 연결 네트워크는 점차 끊어져 X^* 이상 어떤 조성에서 완전히 큰 입자들의 연결 네트워크가 끊어지고 작은 입자들의 연결 네트워크 구조로 전이할 것이다. f^* 의 밀도를 가질 때, X^* 의 작은 입자가 혼합이 되었을 때, 즉 크기가 다른 두 입자가 완전 조밀 충진되었을 때가 전기저항 값이 급격히 변화하는 부분으로 percolation 전이점의 예측이 가능하다. X^* 이상으로 작은 입자가 혼합되었을 때에는 전기비저항은 급격하게 증가한다. 이와 같은 경우에 임계조성 X^* 의 값을 구해보면,

$$f^* = f_L + (1 - f_L) f_S \tag{8}$$

$$X^* = \frac{(1 - f_L) f_S}{f^*} \tag{9}$$

f_L : 큰 입자의 충진 분율

f_S : 작은 입자의 충진 분율

이 된다.

전기비저항의 percalation 전이 조성이 f^* 에서 f_S 로 일차지수 함수적으로

감소하는 완만한 곡선위에 존재하는 것을 예측할 수 있다. 따라서 이 곡선의 식을 구하기 위해 한가지 모델을 가정하였다. 이 모델을 Fig. 16에 나타내었다. 여기서 n 의 개념은 구의 조밀 충진일 경우에 존재가능한 큰 입자수에 대한 충진된 큰 입자수의 비로써, 큰 입자와 작은 입자가 혼합되어 최조밀 충진구조를 이룰 때(Fig. 15의 X^* 조성)는 1 이며, 작은 입자만으로 충진된 경우에는 0 이 된다. 큰 입자와 작은 입자를 혼합충진하여 충진밀도가 f^*-f_S 의 곡선위에 존재할 때에는 n 은 1 과 0 사이의 값을 가지게 된다. 따라서 f^*- f_S 의 곡선은 식 (10)과 같이 나타내어지고,

$$f = n f_L + (1-n) f_S + n(1-f_L) f_S \qquad (10)$$

식 (11)을 작은 입자의 wt%(X_S) 의 함수로 정리하면,

$$f = \frac{f_S}{(1-X_S) f_S + X_S} \qquad (11)$$

이 되고,

여기서 $X_S = \dfrac{(1-n) f_S + n(1-f_L) f_S}{f}$ 의 관계가 있다.

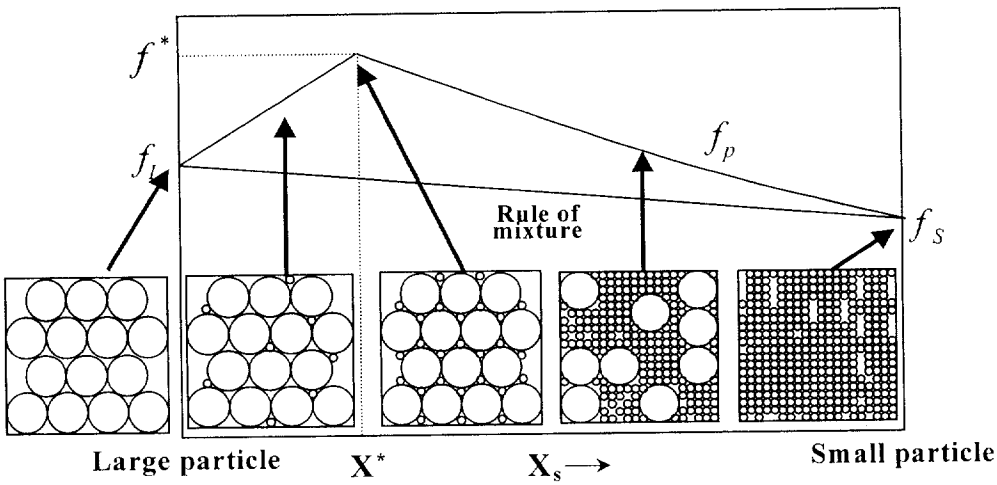
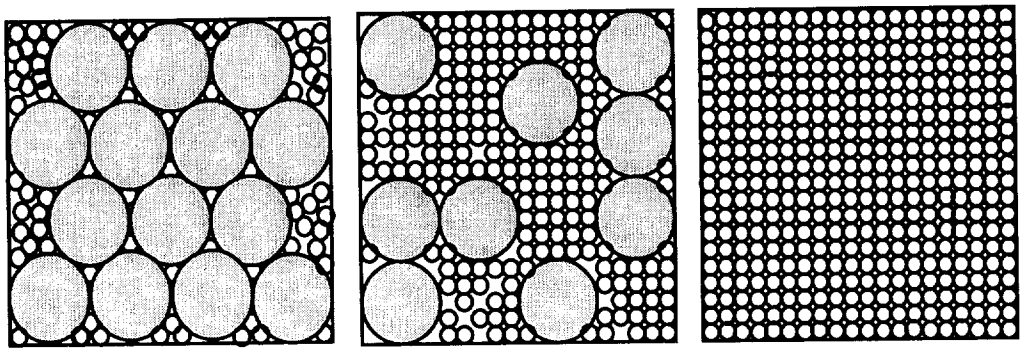


Fig. 15 Change of the packing density with the mixing ratio of the large size particle and small size particle.



$n = 1$ $0 < n < 1$ $n = 0$

Fig. 16 Variation of the packing structure of large particle and small particle with n value

이와 같은 입자 충진모델로서 본 실험에서 제조된 PbTe 소결체의 전기적 특성 변화를 해석하기 위하여, 입자 크기가 다른 두 가지 Al 분말을 이용하여 성형모델 실험을 하였다. Fig. 17과 Fig 18에 Al 분말의 입도분석 결과와 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 45~75㎛ 로 분급된 분말들의 평균입경은 60㎛ 이었으며, 200~255㎛ 로 분급된 분말의 평균 입경은 212㎛ 로 차이가 확연히 보여지며, 형상은 대체로 불규칙한 형태를 나타내고 있다. Fig. 19는 이 두 종류의 분말을 작은 분말의 혼합비율이 0, 20, 40, 60 80 및 100wt.% 가 되도록 혼합한 성형체 단면의 광학 현미경 사진이다.

Fig. 20 은 Al 성형체의 전기비저항 값을 나타낸것이다. Al 성형체의 전기비저항 값은 작은 입자 분말의 혼합비율이 60wt.%에서 급격히 증가하였다. Al 성형체 단면 미세구조에서 확인했듯이 이 구간에서 큰 입자들의 네트웍이 작은 입자들의 네트웍으로 전이하는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 21은 위의 식 (11)를 사용하여 큰 입자와 작은 입자의 성형밀도(Compaction density)를 측정하여 $f^* - f_s$ 의 곡선을 X_S 의 함수로 나타낸것이다. Percalation 전이는 곡선위의 한 점에 발생하므로, 변곡점이 관찰된 성형밀도를 이용하여 그 조성을 예측하기 위해 최조밀 충진일 때와 작은 입자만으로 충진되었을 때의 두 개의 접선을 그어보니 Fig. 22의 결과가 나왔다.

접선의 교점은 percolation 전이가 일어나는 지점으로, 이 교점이 Al 혼합분말의 전기비저항이 급격히 증가하는 조성과 거의 일치하는 것으로 봐서 입자 성형모델로서 입자 크기가 다른 혼합분말로서 성형된 성형체의 전기비저항의 급격한 변화를 어느 정도 설명할 수 있을을 알 수 있었다.

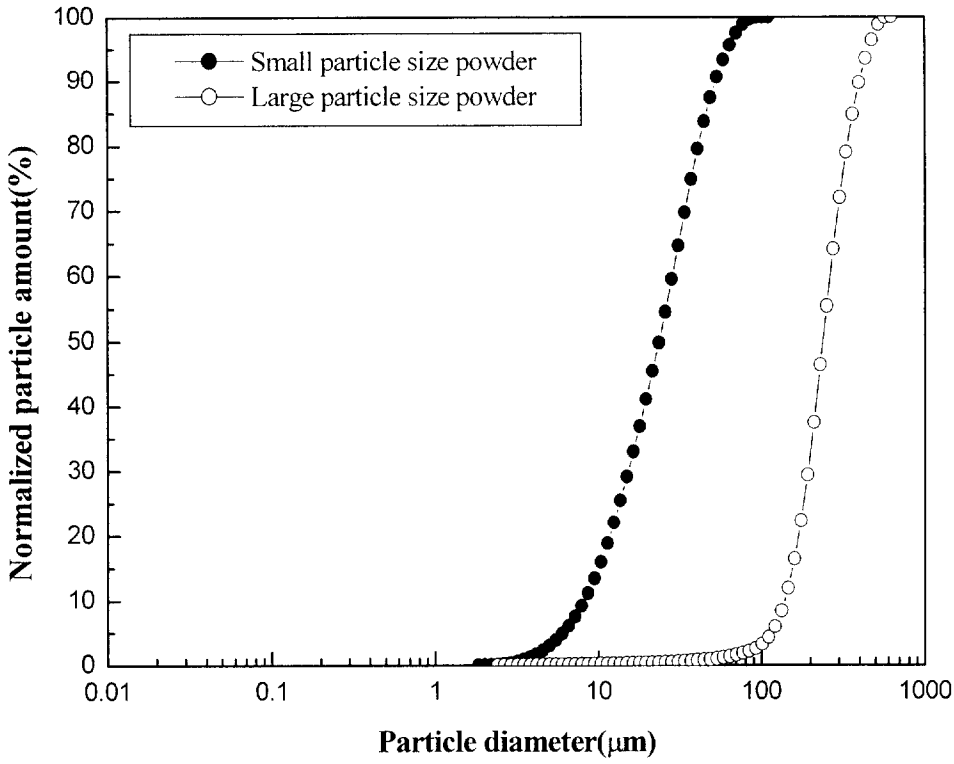


Fig. 17 Particle size distribution of the aluminum powder.

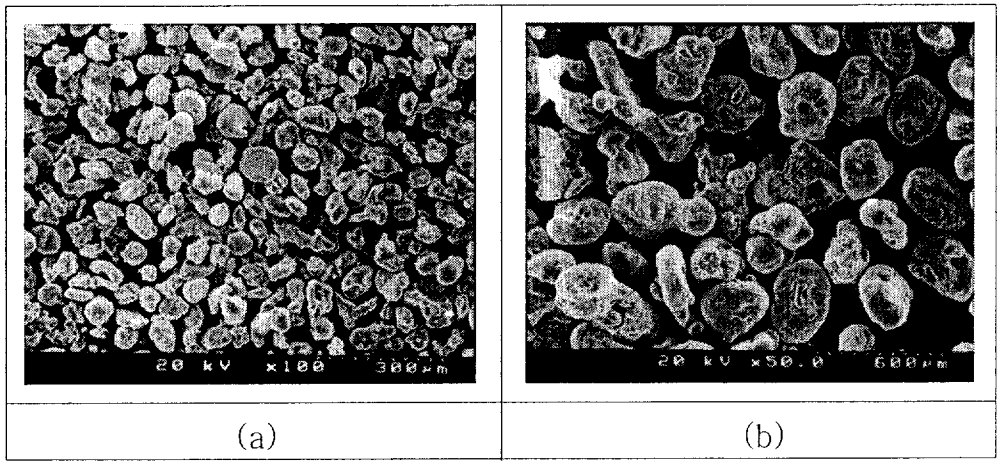


Fig. 18 SEM photographs of the aluminum powder.
(a) 45~75㎛ powder, (b) 200~225㎛ powder

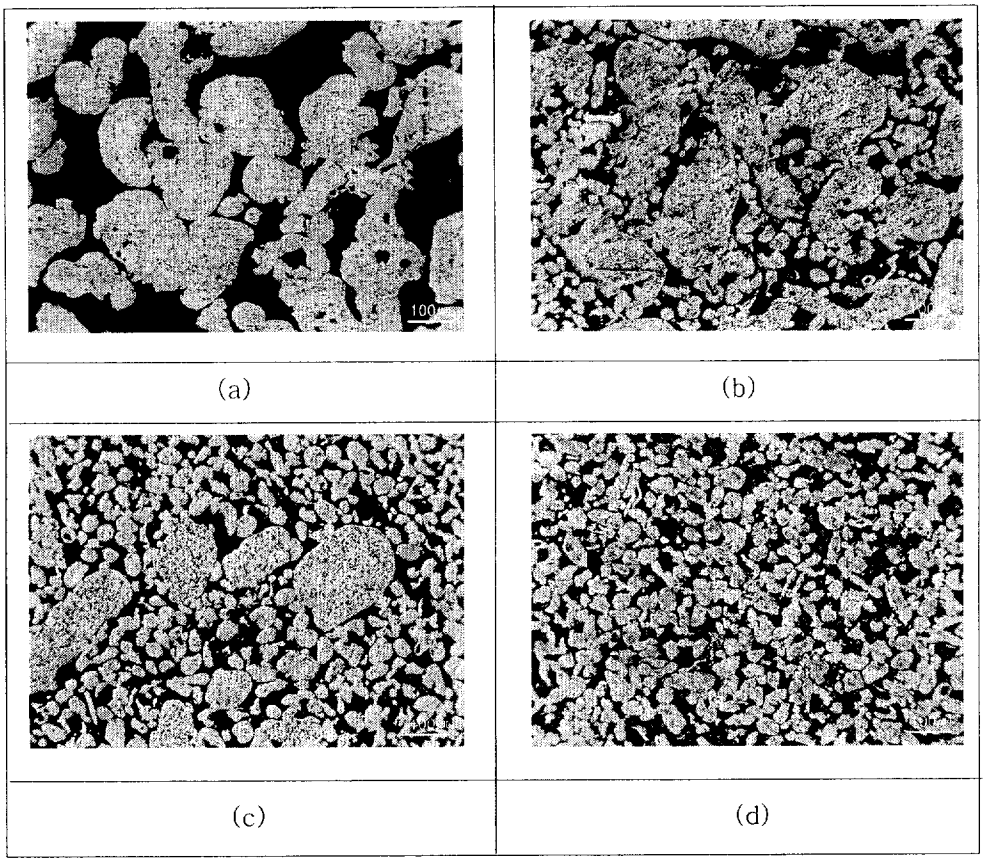


Fig. 19 Optical micrographs of the aluminum powder for various weight fraction of the small size powder.
(a) 0wt.%, (b) 40wt.%, (c) 60wt.%, (d) 100wt.%

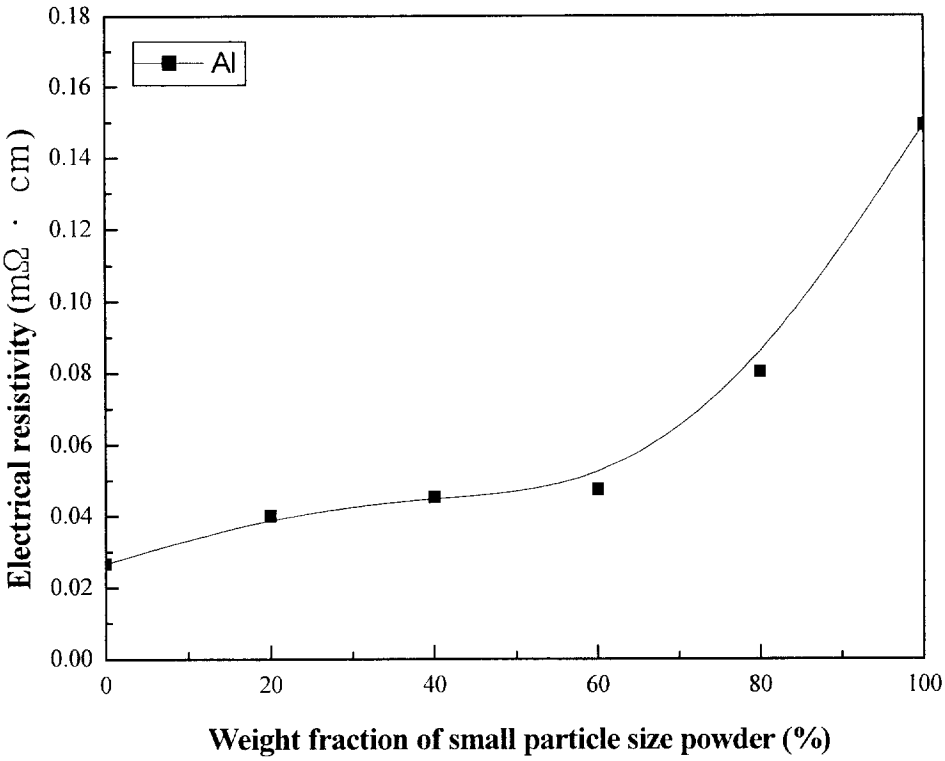


Fig. 20 Variations of the specific electrical resistivity with weight fraction of small particle size powder.

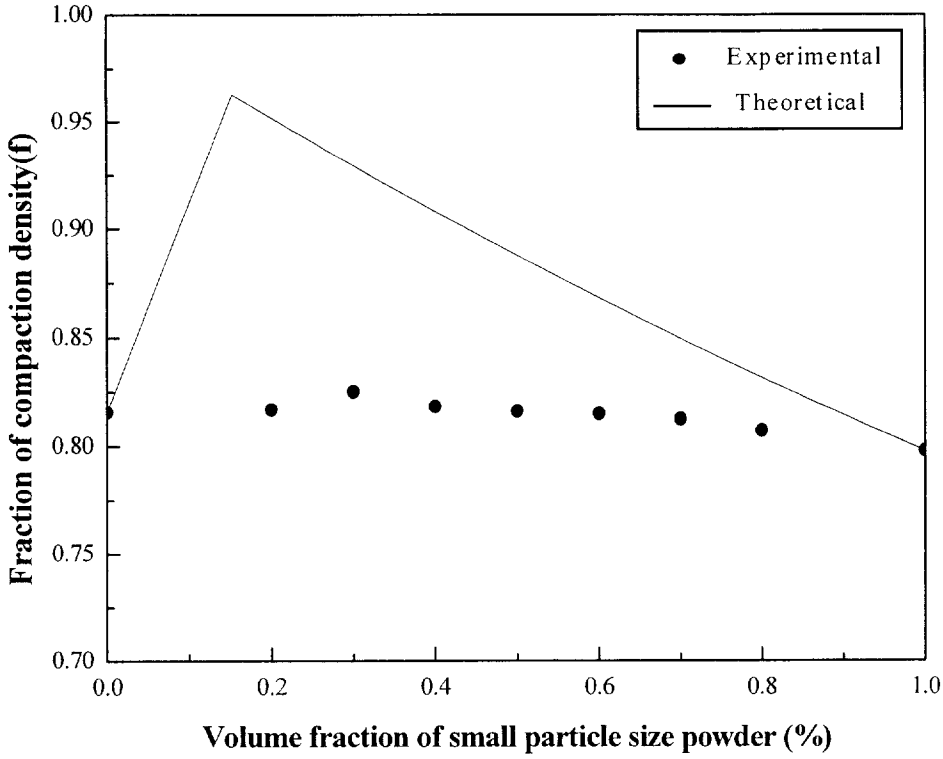


Fig. 21 Variation of fraction of compaction density with weight fraction of small particle size powder.

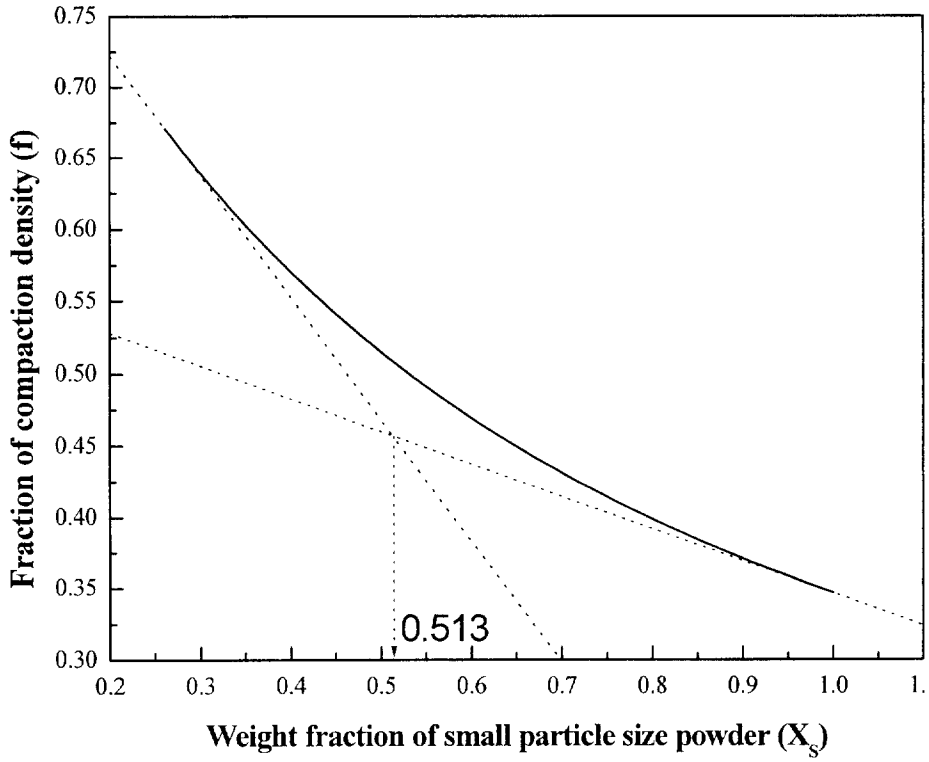


Fig. 22 Prediction of the percolation transition point by the packing model based on compaction density.

4.3.2 분말 충진 거동에 따른 PbTe 소결체의 전기적 특성 변화

Fig. 23은 식 (11)을 사용하여 PbTe 소결체의 큰 입자와 작은 입자의 성형 밀도(Compaction density)를 측정하여 $f^* - f_s$ 의 곡선을 X_S 의 함수로 나타낸 것이다. PbTe 성형체의 최조밀 충진일 때와 작은 입자만으로 충진되었을 때의 두 개의 접선을 그어보니 Fig. 24의 결과가 나왔다.

두 접선의 교점의 조성이 작은 입자의 혼합비가 50wt.% 로 전기비저항 값이 급격한 상승을 하는 조성과 거의 일치하는 경향을 나타내어, PbTe 소결체의 전기비저항의 변화를 2차원 입자 충진모델로 설명할 수 있었다.

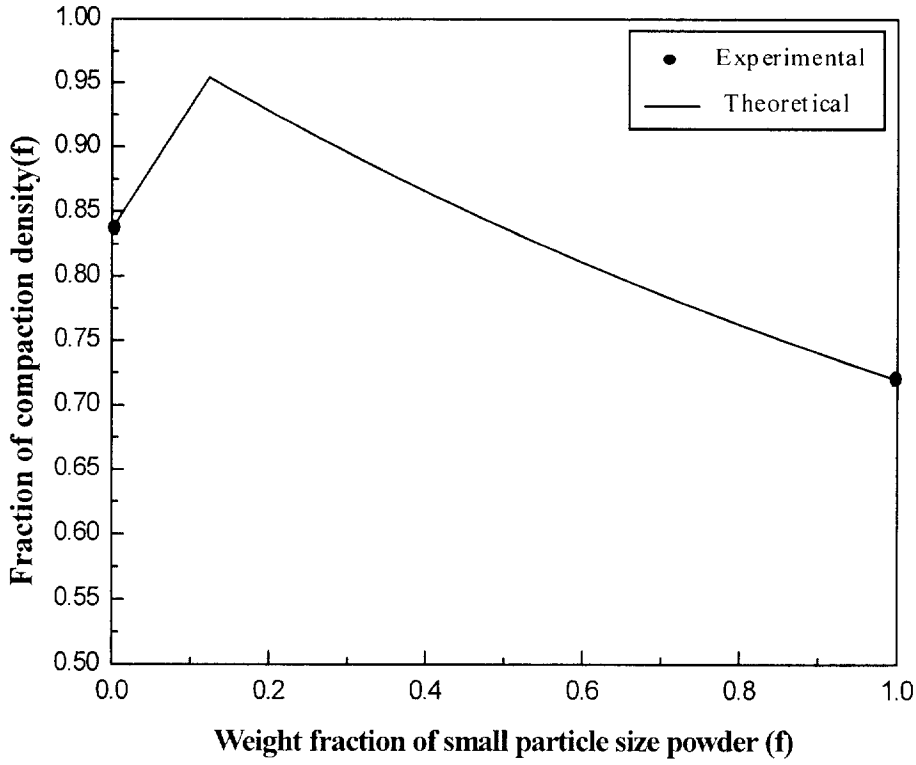


Fig. 23 Variation of fraction of compaction density with weight fraction of small particle size powder.

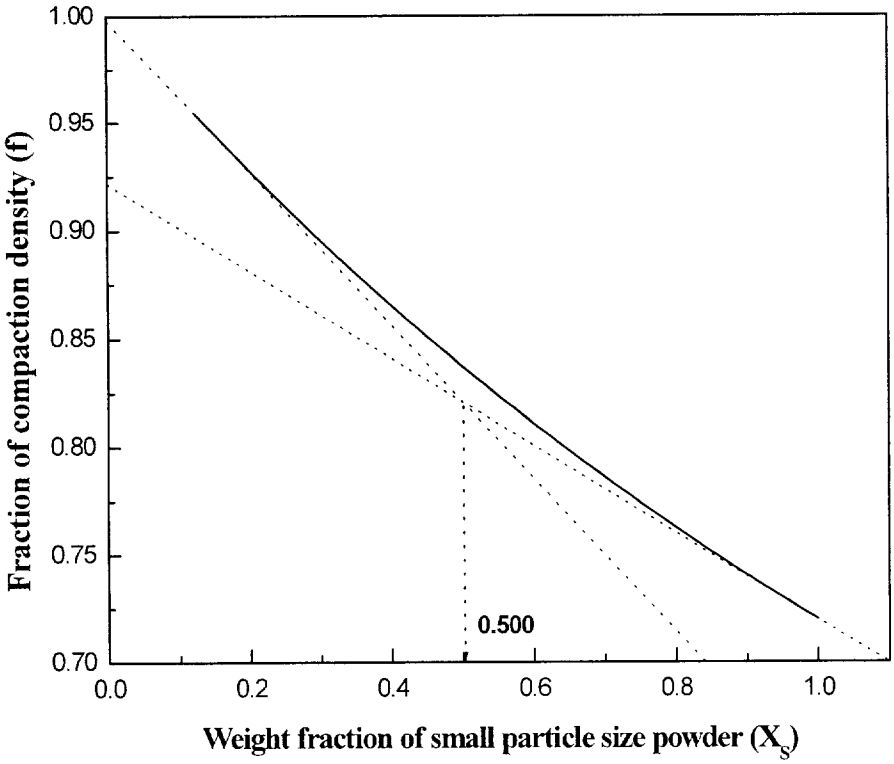


Fig. 24 Prediction of the percolation transition point by the packing model based on compaction density.

4.4 2차원 입자배열 Smulation 에 의한 전기적 특성 변화 해석

Fig. 25는 입자배열 percolation 예측 simulation 결과를 나타낸 것이다. Fig. 25와 같이 폼이 10×10 인 경우 난수 발생 비율이 50% 이었을 때, 네트워크는 형성되지 않았으나, 난수 발생 비율이 65% 일 경우는 네트워크가 형성되고 있다. 난수 발생 비율이 100% 일 때는 폼의 모든 위치점에 입자가 존재하는 것을 의미한다. Fig. 26은 각각의 폼에서 난수 발생 비율에 따른 네트워크 발생 비율을 나타내었다. 네트워크 발생 비율은 시뮬레이션 실행 횟수에 대한 네트워크 형성 비율을 나타낸다. 입자 난수 발생 비율이 약 54~58% 의 구간에서 네트워크 발생 비율이 현저하게 증가하였다. Siumlation 결과는 PbTe 혼합분말 성형체와 Al 혼합분말 성형체의 전기비저항과 거의 흡사한 거동을 하였다. 이상으로 2차원 입자배열 simulation 으로 PbTe 소결체의 전기비저항의 변화를 어느정도 설명할 수 있음을 알 수 있었다.

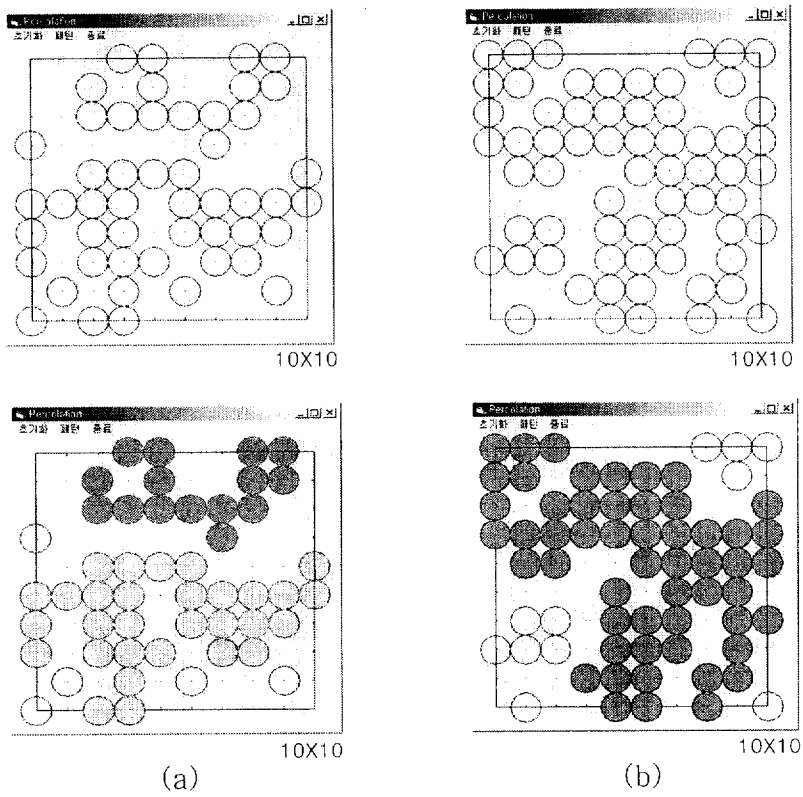


Fig. 25 Percolation prediction by a two dimensional particle distribution simulation

(a) Formation rate of random number : 50 %

(b) Formation rate of random number : 65 %

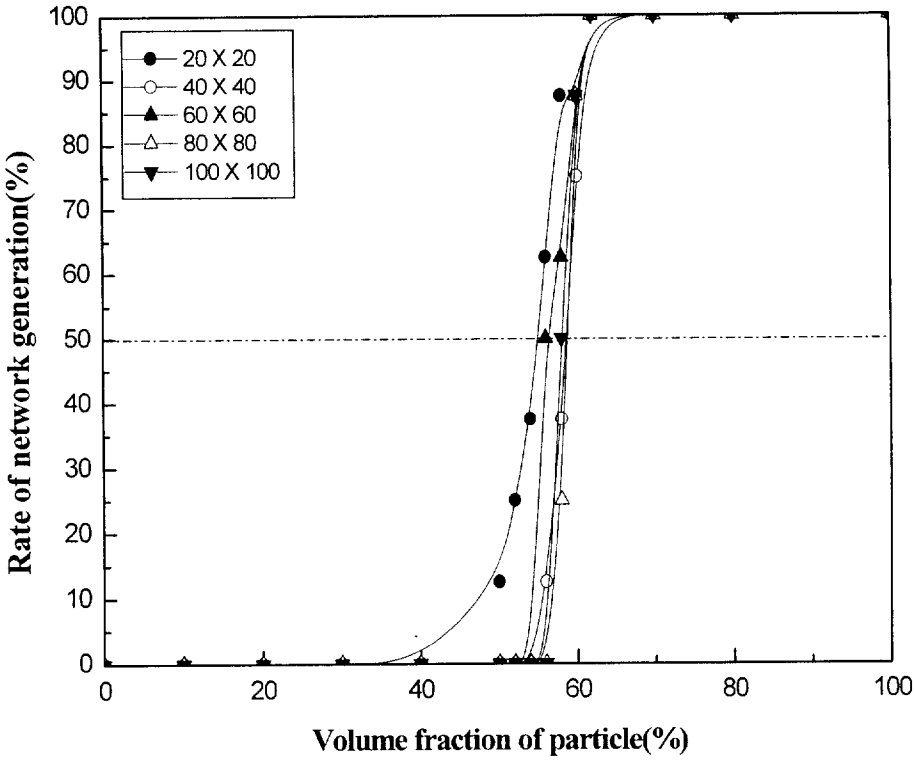


Fig. 26 Rate of network generation of volume fraction of particle.

5. 결론

1. 입자 크기가 다른 두 종류의 PbTe 분말을 혼합하여 제조된 PbTe 소결체는, 특정한 분말 혼합비에서 전기비저항이 Percolation 천이 거동을 나타내었다.

2. 입자 크기가 다른 두 종류의 분말을 혼합한 혼합분말의 성형 모델을 이용함으로써, PbTe 소결체에 있어서의 전기적 특성의 Percolation 천이 거동을 설명할 수 있었다.

3. 정방격자의 2차원 입자배열 시뮬레이션으로 PbTe 소결체에 있어서의 전기적 특성의 Percolation 천이 현상을 예측할 수 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 西田勳夫 : "セうミクス", 21 (1986) p516.

2. 上村欣一, 西田勳夫 : "熱電半導体とその應用", 日刊工業新聞社,(1988).

3. D.M.Rowe and C.M.Bhandari : "Modern Thermoelectrics", eds., Holt, Rinehart and Winston Ltd., London, (1983) p15, ibid p113.

4. T.J.Seebeck : Abhandlungen der Deutschen Alcademic der Wissenshaften zu Berlin, (1822) p265.

5. J.C.A.Peltier : Ann. Chem. Phys., 56(1834) p371.

6. W.Thomson : Proc. Roy. Soc., Edinburgh, (1851) p91.

7. ASM : "Binary Phase Diagram", Vol. 2 (1986) p1850

8. R.W.Fritts : "Lead Telluride Alloys and Junctions", in Thermoelectric Materials and Devices., I.B.Cadoff and E.Miller., Eds., Reinhold Publishing Coporation, (1960) p143

9. M.P,Gomez, D.A.Stevenson and R.A.Huggins : J. Phys. Chem. Solids, Vol.32, (1971) p334

10. R.F.Brebrick and R.S.Allgaier : J. Chem. Phys., 32 (1960) p1826.

11. Published in Journal of the British Interplanetary Society, london, Volume 51, (1998) p163-166

12. D.Stauffer and A.Aharony, Introduction to Percolation Theory, Taylor & Francis, London, 1992

13. M.K.Norr : J. Electrochem. Soc., 109, (1962) p433

14. W.C.Mackrodt and P.M.Woodrow : J. Am. Ceram. Soc., Vol.69, No.3, (1986) p277

15. John P.Mckelvey : "Solid state and semiconductor physics", Harper &

Row Inc., (1966) p380

16. Appeared in Jour. Stat. Phys., vol 67, Nos. 3/4

17. Randall M. German : "Powder Metallugy Science second edition" p167-169