

## 분할접합비에 따른 $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Te}/(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 경사기능소자의 열전발전특성

이광용 · 현도빈\* · 오태성†

홍익대학교 공과대학 신소재공학과

\*한국과학기술연구원 금속공정센터

### Thermoelectric Power Generation Characteristics of the $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Te}/(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ Functional Gradient Materials with Various Segment Ratios

Kwang-Yong Lee, Dow-Bin Hyun\*, and Tae-Sung Oh†

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

\*Center for Materials Processing, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(2002년 11월 23일 받음, 2002년 12월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ -doped  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  and  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  powders were fabricated by mechanical alloying process. 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ -doped  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  powders were charged at one end of mold and  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  powders were charged at the other end of a mold. Then these powders were hot-pressed to form p-type  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  functional gradient materials with the segment ratios (the ratio of  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  to  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ ) of 1:2, 1:1, and 2:1. Power generation characteristics of the  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  were measured. When the temperature difference  $\Delta T$  at both ends of the specimen was larger than  $300^\circ\text{C}$ , the  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  with the segment ratios of 1:2 and 1:1 exhibited larger output power than those of the  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  and 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ -doped  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  alloys. The maximum output power of the  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  predicted with the measured Seebeck coefficient and the estimated electrical resistivity was in good agreement with the measured maximum output power.

**Key words**: thermoelectronics, functional gradient materials,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ , figure of merit

### 1. 서 론

열전재료를 이용한 열전발전은 온도차만 부여하면 발전이 가능하여  $100^\circ\text{C}$  미만의 저열원에서  $1000^\circ\text{C}$  정도의 고열원에 걸쳐 이용가능한 열원의 종류가 다양하며, 구조가 간단하고 소음이 없으며 신뢰성이 높기 때문에 산업폐열을 이용한 열전발전기, 대체독립전원 등의 분야로 경제적 용도가 크게 확대되고 있다.<sup>1~4)</sup> 열전발전 시스템의 효율은 열전재료의 성능지수에 의존하나 열전재료의 성능지수는 온도 의존성이 매우 크기 때문에, 한 종류의 열전재료를 사용하여서는 고온단과 저온단 사이에 큰 온도 기울기를 갖는 열전발전 시스템의 효율 향상이 어려웠다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 최근 각 온도 영역에서 성능지수가 가장 우수한 열전재료들을 분할접합하여 경사기능소자 함으로써, 시스템 양단간의 온도 범위에서 열전발전소자의 성능지수를 증가시켜 에너지 변환효율을 향상시키고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>5~8)</sup>

열전발전 시스템에는 다양한 열원의 이용이 가능하나, 이중에서도 특히 소각로 배열이나 화석연료 배열을 이용한 중

온용 열전발전 시스템이 저온이나 고온용 발전 시스템에 비해 소규모로 적용이 가능하기 때문에 실용화가 용이하다. 중온용 열전발전에 사용하기 위한 경사기능 열전발전소자로는 고온단은  $200\sim 500^\circ\text{C}$  영역에서 최적 성능지수를 나타내는  $\text{PbTe}$ 계 재료, 저온단은  $100^\circ\text{C}$  까지의 온도 영역에서 최적 성능지수를 나타내는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 재료로 구성하는 것이 가장 적합하다.<sup>1)</sup>

본 연구에서는 기계적 합금화 공정을 사용하여 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$ 와  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  합금 분말을 제조 후, 몰드의 한 끝에는 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$ 를 장입하고 다른 끝에는  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 를 장입하여 가압소결함으로써 p형  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  경사기능소자를 제조하였다. Acceptor dopant로서  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 0.5 at% 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$ 는 p형  $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Te}$  중에서 중온영역에서 가장 우수한 성능지수를 나타내는 조성이었으며,  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 는 상온에서 가장 우수한 열전재료 중의 하나이다.<sup>9,10)</sup> 본 연구에서는 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$ 와  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 의 비를 각기 1:2, 1:1 및 2:1로 변화시킨  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/$

† E-mail: ohts@hongik.ac.kr

$(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  경사기능소자들의 양단간의 온도차  $\Delta T$ 를 변화시키며 열전발전출력 특성을 측정하였으며, 이를 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$ 와  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  가압소결체들의 열전발전출력 특성과 비교하였다.

## 2. 실험 방법

p형  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  경사기능소자를 제조하기 위해 기계적 합금화 공정을 사용하여 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  합금분말과  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  합금분말을 제조하였다. 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  합금분말을 제조하기 위해 순도 99.99% 이상으로 크기 1~5 mm인 granule 형태의 Pb, Sn, Te를  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  조성에 맞게 칭량하고 acceptor dopant로  $\text{Na}_2\text{Te}$ 를 0.5 at% 첨가한 후, 불과 원료의 무게비 10:1로 강구와 함께 공구강 바이엘에 장입하였다. 공구강 바이엘 내를 Ar 분위기로 유지하며 Spex mill을 사용하여 10시간 동안 기계적 합금화를 행하였다. X-선 회절분석으로 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  합금분말의 결정상을 분석하여 기계적 합금화의 완료를 확인하였다. 기계적 합금화 공정으로 제조한  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  합금분말을 환원처리하지 않고 가압소결시에는 가압소결체가 매우 취성을 나타내며 또한 흑연 몰드에 달라붙어 이를 분리시 가압소결체에 박리가 발생하였다. 이를 방지하기 위해 기계적 합금화 공정으로 제조한 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  합금분말을 (50%  $\text{H}_2$ +50% Ar) 분위기 중에서 400°C의 온도에서 24시간 환원처리하여 분말 표면의 산화층을 제거하였다.

기계적 합금화 공정으로  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  합금분말을 제조하기 위해 크기 1~5 mm, 순도 99.99% 이상인 Bi, Sb와 Te granule들을  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  조성에 맞게 칭량하고 불과 원료의 무게비 5:1로 강구 (SUJ2)와 함께 공구강 용기에 장입 후, Spex mill을 사용하여 Ar 분위기 중에서 5시간 바이엘로 밀링하였다.

0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  및  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  합금분말을 냉간압축하여  $5 \times 5 \times 10$  (mm) 크기의 단일소자용 성형체들을 제조하였다.  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  경사기능소자를 제조하기 위해, 각기 1:2, 1:1 및 2:1의 부피분율에 맞게 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$ 와  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  합금분말을 칭량하였다. 공구강 몰드 내에 기름종이를 사용하여 부피분율 1:2, 1:1 및 2:1에 맞게 격벽을 형성 후, 격벽 양쪽에 각기 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  분말과  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  분말을 분리하여 장입하였다. 공구강 몰드 내의 격벽을 제거한 후, 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  분말과  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  분말들을 함께 냉간압축하여  $5 \times 5 \times 10$  (mm) 크기의  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  분할접합 성형체를 제조하였다. 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  및  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  단일성형체와  $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Te}/(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$  분할접합 성형체를 흑연 몰드에 장입하고  $10^{-5}$  torr의 진공중에서 500°C로 1시

간 유지하여 가압소결하였다.

0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$ 와  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  가압소결체의 Seebeck 계수, 전기비저항을 상온에서부터 400°C 범위에서 측정하였다. Seebeck 계수 ( $\alpha$ )는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 양단간의 온도차  $\Delta T$ 를 20°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차  $\Delta V$ 를 측정하여 구하였다. 열전효율의 척도인 성능지수 ( $Z$ )는 Harman법<sup>13)</sup>을 이용한 Z-meter로 측정하였으며, 열전도도 ( $\kappa$ )는 측정된 Seebeck 계수 ( $\alpha$ ), 전기비저항 ( $\rho$ ), 성능지수 ( $Z$ )를 이용하여  $Z = \alpha^2/(\rho \cdot \kappa)$ 의 관계식으로부터 구하였다.

0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  가압소결체와  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  가압소결체 및  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}/(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  경사기능소자의 양단간에 50~320°C 범위의 온도차 ( $\Delta T$ )를 인가하여 이에 따른 열전발전출력을 측정하였다. 이때 측정장비의 성능상 시편 양단간에 인가할 수 있는 최대 온도차는 320°C로 제한되었다. 시편의 저온단에 냉각수를 흘려주는 냉각블록을 설치하여 저온단의 온도를  $\Delta T$ 에 무관하게 항상 실온으로 유지하였다. 경사기능소자의 열전발전출력 측정시에는  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  부위를 저온단에 위치시켰으며, 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  부위를 고온단에 위치시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  가압소결체 및  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  가압소결체에 대해 측정된 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도 및 성능지수의 온도 의존성을 나타내었다. Fig. 1(a)와 같이, 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  가압소결체 및  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  가압소결체의 Seebeck 계수는 온도 증가에 따라 증가하다, 최대값에 도달한 후 감소하는 경향을 나타내었다. Seebeck 계수가 최대값을 나타낸 온도 이하에서 온도 증가에 따른 Seebeck 계수의 증가는 전하포화영역에서 페르미 에너지의 감소에 기인한 것이며, Seebeck 계수가 최대값을 나타낸 온도 이상에서 온도 증가에 따른 Seebeck 계수의 감소는 혼합전도의 발생에 기인한 것이다.<sup>12)</sup> 혼합전도는 가전자대에서 전도대로 열적으로 여기되는 전자들의 수가 증가함에 따라 전도대의 전자와 가전자대의 정공에 의해 발생하며, 이때 Seebeck 계수는 식(1)과 같이 표현된다.<sup>12)</sup>

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

식(1)에서  $\alpha_h$ 와  $\alpha_e$ 는 각기 정공과 전자에 의한 Seebeck 계수 성분이며,  $\sigma_h$ 와  $\sigma_e$ 는 각기 정공과 전자에 의한 전기전도도 성분이다. 따라서, 혼합전도 영역에 있는 p형 열전재료의 경우 온도 증가시 Seebeck 계수에 미치는 전자 기여도가 증가함으로써 Seebeck 계수가 감소하게 된다. Fig. 1(a)와 (b)의 결과를 비교시 전기비저항에 비해 Seebeck 계수가 더 혼합전도에 민감하게 반응함을 알 수 있다. 0.5 at%  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 첨가된  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{Te}$  가압소결체와

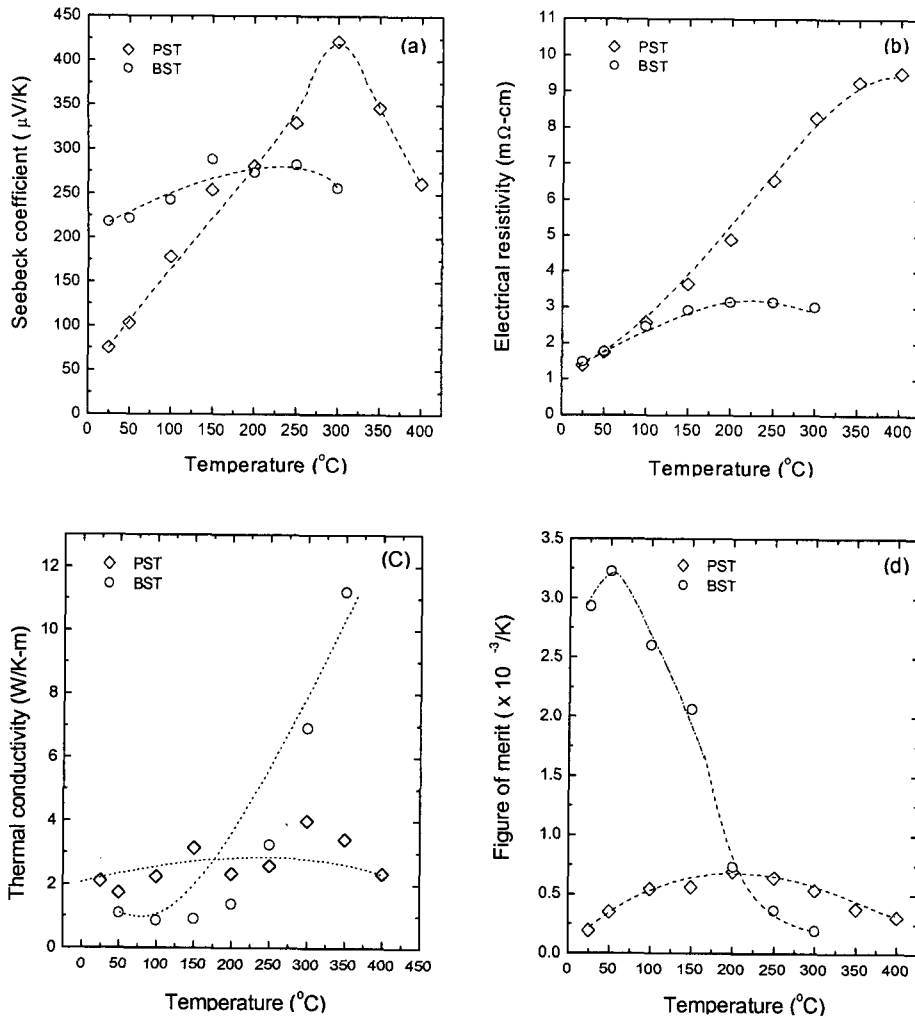


Fig. 1. Temperature dependence of the thermoelectric properties of the 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te-doped (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te (PST) and (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (BST); (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity, (c) thermal conductivity, and (d) figure-of-merit.

(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체는 각기 300°C와 150°C에서 Seebeck 계수의 최대값을 나타내어, 각기 이들 온도 부근에서 혼합전도가 발생함을 알 수 있다. 그러나, 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체의 전기비저항은 400°C까지 온도가 증가함에 따라 계속 증가하였으며, (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체의 전기비저항은 200~250°C의 온도 범위에서 최대값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 혼합전도의 발생 초기에는 온도 증가에 의해 가전자대에서 전도대로의 전자 여기에 의한 전하 농도의 증가보다는 전하 산란에 의한 전하 이동도의 감소가 더 크게 작용하는데 기인한다.<sup>14)</sup> Fig. 1 (c)과 같이 200°C 이하의 온도에서는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체가 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체보다 더 높은 열전도도를 나타내었으나, 200°C 이상의 온도에서는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체의 열전도도가 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체보다 저하하였다.

Fig. 1 (d)와 같이 200°C 이하의 온도에서는 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체가 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)

Te 가압소결체보다 높은 성능지수를 나타내었으나, 200°C 이상의 온도에서는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체가 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체보다 우수한 성능지수를 나타내었다. 이와 같은 결과에서, 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체와 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체를 분할접합 후, 고온단인 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 부위와 저온단인 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 부위 사이에 큰 온도차 ΔT를 유지함으로써 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 및 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자에 비해 열전 에너지 변환성능을 향상시킬 수 있다고 판단할 수 있다.

0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체 및 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체와 이들을 각기 1 : 2, 1 : 1 및 2 : 1의 비율로 분할접합시킨 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자의 양단간의 온도차 ΔT에 따른 열전발전특성을 측정하였으며, 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다. ΔT가 50~200°C인 경우에는, 저온에서 가장 우수한 열전특성을 나타내었던 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체가

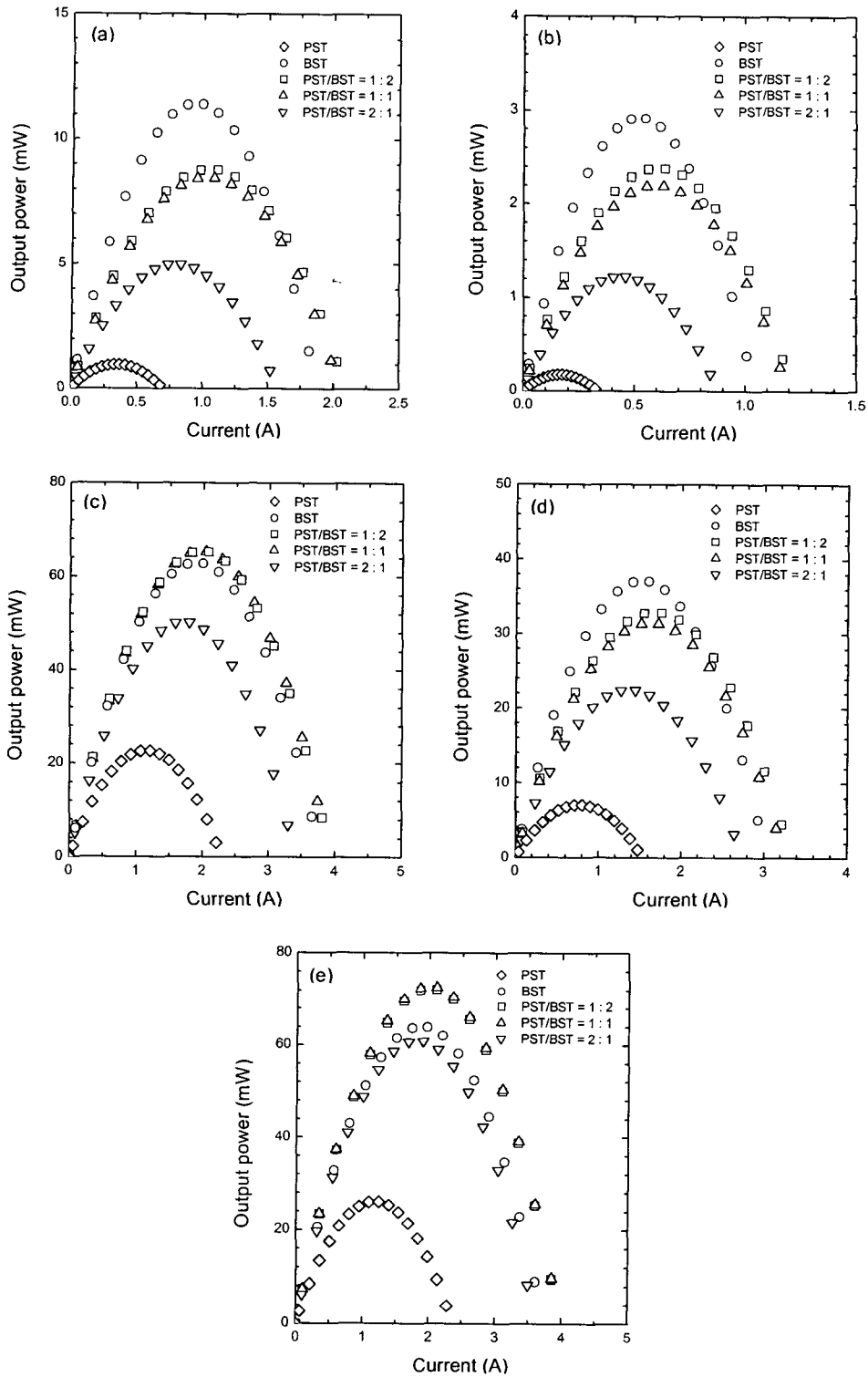


Fig. 2. Output power of the 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te-doped (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te (PST), (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (BST), and (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (PST/BST) FGMs at ΔT of (a) 50°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, and (e) 320°C.

(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/(Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 경사기능소자 및 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te보다 높은 열전발전출력을 나타내었다. 그러나, ΔT를 300°C 이상으로 증가시키에 따라, 분할접합비가 1 : 2 및 1 : 1 인 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자들은 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소 결체보다 높은 발전출력을 나타내었다. 분할접합비가 1 : 2

와 1 : 1 인 경사기능소자의 최대출력은 각기 65.23 mW, 65.29 mW로 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자의 최대 발전출력 62.77 mW보다 4% 정도 향상된 높은 값을 나타내었으며, 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 단일소자의 최대 발전출력 22.6 mW에 비해 150% 정도 향상되었다. ΔT = 320°C 의 조건에서는 분할접합비가 1 : 2 및 1 : 1 인 경

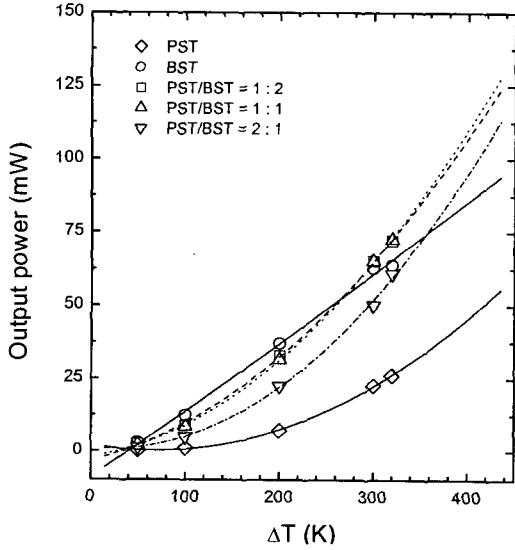


Fig. 3. Maximum Output power of the 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te-doped (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te (PST), (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (BST), and (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (PST/BST) FGMs as a function of ΔT.

사기능소자들은 각기 72.11 mW와 72.55 mW의 최대발전출력을 나타내었으며, 이에 비해 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 및 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자들은 각기 26 mW와 63.86 mW의 최대발전출력을 나타내었다.

Fig. 3에 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자 및 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자와 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 단일소자에서 측정된 ΔT에 따른 최대발전출력을 나타내었다. 이 결과에서, 분할접합비 1 : 2 및 1 : 1의 경사기능소자들은 ΔT가 270 °C 이상으로 증가시 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자보다 더 큰 최대발전출력을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3의 결과로부터 350 °C 이상의 ΔT에서는 분할접합비 2 : 1의 경사기능소자의 발전출력특성도 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자보다 향상된다는 것을 예측할 수 있다.

열전재료의 최대발전출력 ( $P_{g,max}$ )은 식 (2)와 같이 표현할 수 있다. 식 (2)에서  $\alpha_e$ 와  $r_e$ 는 각기 열전소자의 Seebeck 계수와 저항이며, ΔT는 소자 양단간의 온도차이다.<sup>12)</sup>

$$P_{g,max} = \frac{1}{4} \frac{\alpha_e^2 \Delta T^2}{r_e} \quad (2)$$

ΔT에 따른 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자의 최대발전출력을 예측하기 위하여, ΔT에 따른 경사기능소자의 Seebeck 계수를 측정하고 전기비저항을 예측하였다. 경사기능소자의 Seebeck 계수는 소자 양단간에 50 ~ 350 °C 범위의 ΔT를 인가하며 측정하였다. 이 때 시편의 저온단에 냉각블록을 부착함으로써, 시편 저온단의 온도를 ΔT와 무관하게 항상 25 °C로 유지하였다. Fig. 4에 ΔT를 50 °C에서 350 °C 범위에서 변화시키며 측정된 경사기능소자 및 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자와 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 단일소자의 Seebeck 계수를 나타내었다. ΔT가 작은 경우에는 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자

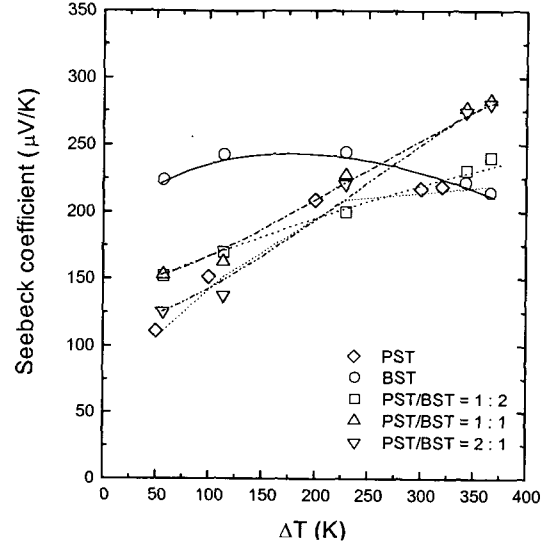


Fig. 4. Seebeck coefficients of the 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te-doped (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te (PST), (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (BST), and (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (PST/BST) FGMs as a function of ΔT.

T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>	T <sub>8</sub>	T <sub>9</sub>	T <sub>10</sub>
ρ <sub>1</sub>	ρ <sub>2</sub>	ρ <sub>3</sub>	ρ <sub>4</sub>	ρ <sub>5</sub>	ρ <sub>6</sub>	ρ <sub>7</sub>	ρ <sub>8</sub>	ρ <sub>9</sub>	ρ <sub>10</sub>

Fig. 5. Schematic illustration of a specimen divided to 10 segments.

가 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 소자 및 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자보다 높은 Seebeck 계수를 나타내었다. ΔT가 300 °C 이상으로 증가함에 따라, (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자가 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>보다 큰 Seebeck 계수를 나타내었다. ΔT가 350 °C 인 경우에도, 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 단일소자는 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>보다 낮은 Seebeck 계수를 나타내었는데, 이는 시편 저온단의 온도를 ΔT에 무관하게 항상 25 °C로 유지한데 기인한다. Fig. 1 (a)에서와 같이 상온 부근의 온도에서 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체보다 훨씬 큰 Seebeck 계수를 나타낸다.

식 (2)를 이용하여 열전소자의 최대발전출력을 예측하기 위해서는 ΔT에 따른 전기비저항이 요구된다. 그러나, Seebeck 계수와는 달리 시편 양단간에 온도차 ΔT를 가하면서 전기비저항을 측정하는 것은 용이하지 않다. 따라서, 본 실험에서는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te와 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체에 대해 25 ~ 350 °C의 온도 (T)에서 측정된 전기비저항 (Fig. 1 (b))을 이용하여 시편 양단간의 온도차 ΔT에 따른 단일소자들과 경사기능소자의 전기비저항을 예측하였다. Fig. 5와 같이 열전소자를 10 등분하면 전체 소자의 양단간의 온도차가 ΔT일 때 소자의 각 segment에서의 온도 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, ..., T<sub>10</sub>를 구할 수 있다. 이 때 시편 저온단의 온도는 항상 25 °C로 하였으며, 고온단에서 저온단까지 온도 기울기가 직선적이라고 가정

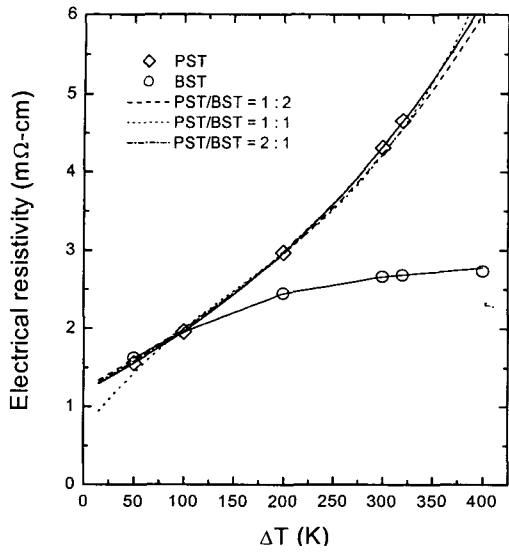


Fig. 6. Estimated electrical resistivities of the 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te-doped (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te (PST), (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (BST), and (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (PST/BST) FGMs as a function of ΔT.

하였다. 10등분된 열전소자의 각 segment의 재료와 온도에 해당하는 전기비저항  $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots, \rho_{10}$ 을 Fig. 1(b)에 있는 단일소자들에 대해 측정된 전기비저항으로부터 구하였다. 이 값들을 식(3)에 대입하여 양단간의 온도차 ΔT에 따른 전기비저항을 예측하였으며, 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

$$\rho = (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + \dots + \rho_{10}) / 10 \quad (3)$$

ΔT에 따른 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자의 전기비저항은 분할접합비에 무관하게 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체와 거의 같은 값을 나타내었으며, 이는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체와 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체 사이의 큰 전기비저항의 차이에 기인한다. (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자에서는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te와 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>가 직렬 연결된 형상이기 때문에, 경사기능소자의 전기비저항이 더 큰 전기비저항을 갖는

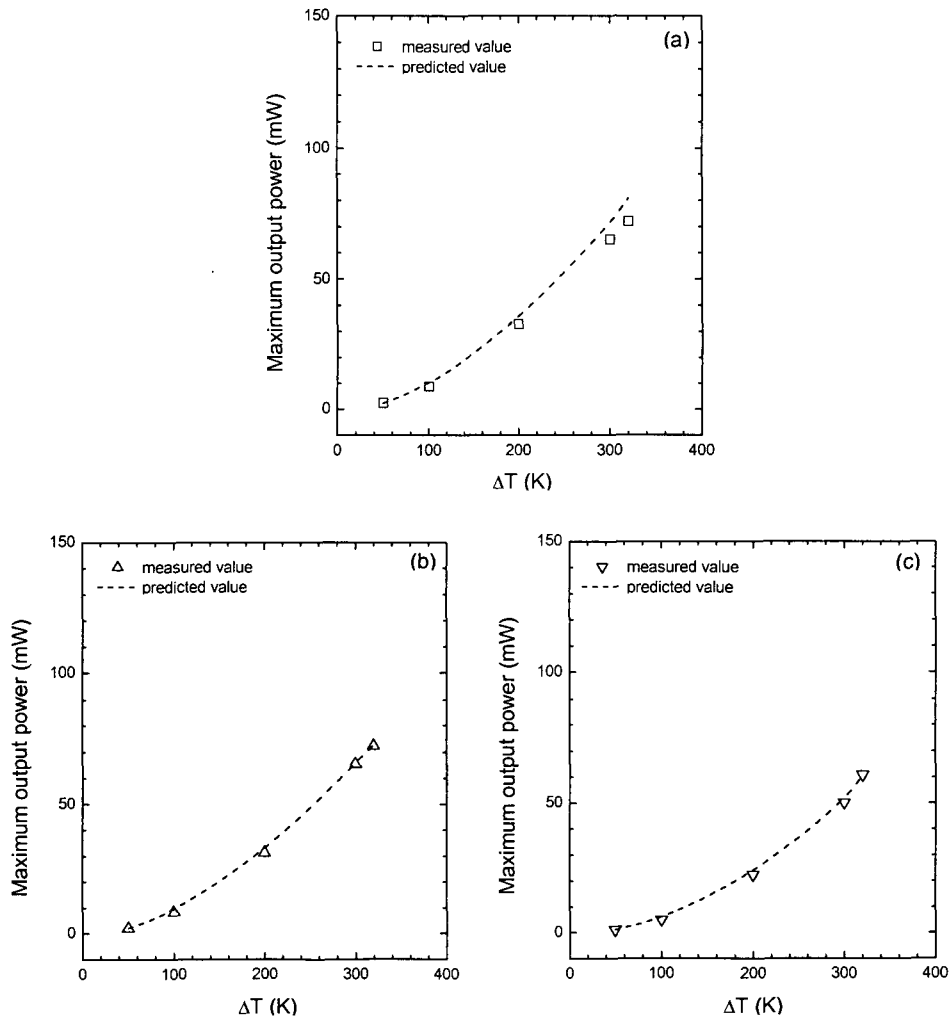


Fig. 7. Comparison of the measured maximum output power with the estimated one as a function of ΔT; (a) 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te-doped (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te, (b) (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> FGMs with the segment ratio of (c) 1 : 2, (d) 1 : 1, and (e) 2 : 1.

0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te의 전기비저항에 주로 의존한다.

Fig. 7에 분할접합비가 1 : 2, 1 : 1 및 2 : 1 인 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자에 대해 Seebeck 계수의 측정값과 전기비저항의 계산값을 이용하여 예측한 최대발전출력을 실제 측정값과 비교하였다. 이 결과에서와 같이 최대발전출력의 예측값이 실제 측정값과 잘 일치하였으며, 이로부터 ΔT에 따른 경사기능소자의 최대발전출력의 예측과 더불어 특정 ΔT에서 최적 분할접합비의 예측도 가능하다고 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

1) 기계적 합금화 공정으로 제조한 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 분말과 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 분말을 부피분율에 맞게 몰드의 양단에 장입하고 가압소결함으로써 분할접합비가 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 인 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자를 제조하였다.

2) 200℃ 이상의 온도에서는 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 가압소결체가 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 가압소결체보다 우수한 성능지수를 나타내었으며, 이로부터 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te와 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>를 분할접합함으로써 열전에너지 변환효율의 향상을 이룰 수 있다는 것을 알 수 있다.

3) ΔT가 300℃ 이상인 경우, 분할접합비 1 : 2 및 1 : 1 인 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자는 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자 및 0.5 at% Na<sub>2</sub>Te가 첨가된 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te 단일소자보다 더 우수한 열전발전 특성을 나타내었다. 분할접합비 2 : 1 인 경사기능소자의 경우에도 ΔT가 350℃ 이상으로 증가시 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 단일소자보다 높은 최대발전출력을 나타낼 것으로 예측되었다. ΔT에 따른 Seebeck 계수의 측정값과 전기비저항의 계산값을 이용하여 예측한 p형 (Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>)Te/(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 경사기능소자의 최대발전출력은 실제 측정값과 잘 일치하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년도 기초전력공학공동연구소 과제를 통한 한국전력의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Tsuno, M. Sakai, H. Watanabe, and M. Shinmei, in Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics (Yokohama, Japan, November 1993). ed. K. Matsuura (International Thermoelectric Society, 1993) p.252
2. H. Arashi and H. Naito, in Proceedings of the 12th Inter-

- national Conference on Thermoelectrics (Yokohama, Japan, November 1993). ed. K. Matsuura (International Thermoelectric Society, 1993) p.447
3. V.L. Kuznetsou, in Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics (Pasadena, CA, March 1996). ed. T. Caillat, A. Borshchevsky, and J.-P. Fleurial (International Thermoelectric Society, 1996) p. 142
4. T. Kajikawa, in Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics (Pasadena, CA, March 1996). ed. T. Caillat, A. Borshchevsky, and J.-P. Fleurial (International Thermoelectric Society, 1996) p. 343
5. Y.S. Kang, M. Niino, I.A. Ishida, and J. Yoshino, in Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics (Nagoya, Japan, May 1998). ed. K. Kuomoto (International Thermoelectric Society, 1998) p.429
6. M. Koshigoe, Y. Kudo, M. Hashimoto, I. Shiota, and I.A. Nishida, in Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics (Nagoya, Japan, May 1998). ed. K. Kuomoto (International Thermoelectric Society, 1998) p.479
7. I. Shiota and I. A. Nishida, in Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics (Dresden, Germany, August 1997). ed. J. Schumann (International Thermoelectric Society, 1997) p.364
8. J. Schilz, Y. Noda, L. Chen, Y.S. Kang, A. Mori, and T. Hirai, in Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics (Dresden, Germany, August 1997). ed. J. Schumann (International Thermoelectric Society, 1997) p.375
9. J.S. Choi, J.S. Lee, K.W. Lee, D.B. Hyun, H.W. Lee, and T.S. Oh, J. Kor. Mater. Res. Soc., **8**(11) 1055 (1998).
10. H.J. Kim, B.Y. Jung, D.B. Hyun, and T.S. Oh, J. Korean Inst. Metals and Mater., **36** (1998) 416
11. T.C. Harman, J.H. Cahn and M.J. Logan, J. Appl. Phys., **30**, 9 (1959).
12. N. Fuschillo, J.N. Bierly, and F.J. Donahoe, J. Phys. Chem. Solids, **8**, 430 (1959).
13. K. Uemura and I. Nishida, Thermoelectric Semiconductors and Their Applications, p.29, Nikkan-Kygyo Shinbun Press, Tokyo, Japan (1988).
14. J.P. Schaffer, A. Saxena, S.D. Antolovich, T.H. Sanders, S.B. Warner, The Science and Design of Engineering Materials, p.443, Irwin, Chicago, USA (1995).