

기계적 합금화에 의한 Zn_4Sb_3 열전소재의 합성 및 열전 특성

어 순 철[†]

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

Synthesis and Thermoelectric Properties of Zn_4Sb_3 by Mechanical Alloying Process

Soon-Chul Ur[†]

Dept. of Materials Science & Engineering/Nano Technology Lab., Chungju National University,
Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2004년 5월 31일 받음, 2004년 8월 3일 최종수정본 받음)

Abstract Thermoelectric Zn_4Sb_3 alloy powders were synthesized from elemental powders by mechanical alloying process and consolidated by hot pressing under controlled atmosphere. Single phase Zn_4Sb_3 was not obtained using a nominal stoichiometric composition, but near single phase Zn_4Sb_3 with remnant elemental Zn having a relatively high density was produced using a nominally 11.7 at.% Zn rich powders. Phase transformations during mechanical alloying were systematically investigated using XRD and SEM. Thermoelectric and transport properties were evaluated for the hot pressed specimens and compared with results of analogous studies.

Key words mechanical alloying, thermoelectric, hot pressing, Zn_4Sb_3 .

1. 서 론

Zn_4Sb_3 는 중온 영역 (450~650 K)에서 매우 높은 열전효율을 나타내는 잠재력이 풍부한 차세대 열전재료로 큰 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 또한 Zn_4Sb_3 는 상대적으로 저렴한 원료비의 장점을 가지고 있으며, 현재 고효율 특성으로 인해 널리 사용되고 있지만 유해한 Pb 성분을 채택하고 있는 Pb-Te 합금계를 대체할 수 있는 소재이다.^{2,3)} Zn_4Sb_3 는 내성 p-형 반도체 특성을 나타내고 있으며, 673 K에서 열전성능지수 (ZT)가 1.3을 상회하는 값을 나타내고 있다.^{1,2)} 여기에서 열전성능지수(dimensionless figure of merit)란 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda = \theta T / \lambda \rho$ 정의되며, α 는 Seebeck 계수, σ 는 전기전도도, λ 는 열전도도, θ 는 열전 성능 인자(thermoelectric power factor) 그리고 T는 절대온도이다.

Zn_4Sb_3 를 제조하기 위한 방법으로는 진공봉입된 퀴츠 앰플에서 용해하여 파쇄한 후 열간 성형하는 방법과,^{1,3)} 진공용해법,²⁾ 기계적 합금화법(MA),⁴⁾ 벌크 기계적 합금화법(BMA)⁵⁾ 등이 소개된바 있다. 그러나 벌크형태의 다결정 ϵ - Zn_4Sb_3 의 합성에는 복잡한 공정이 수반되어야 하고, 특히 공정 중 orthorhombic구조의 β -ZnSb상 및 고

온상인 δ - Zn_4Sb_3 등의 불필요한 상들이 빈번하게 출현하고 있어, 부품화를 위하여는 보다 많은 연구가 요구되고 있다.^{1,3)} 또한 용해 또는 결정성장 등의 고온 공정 중에는 765 K에서의 ϵ 과 δ 상 사이의 상변화에 따르는 체적변화에 의해 미세 크랙 또는 기공이 자주 발생하여 문제점으로 대두되고 있다. 더욱이 매우 느린 공식변태 특성에 의해 Zn_4Sb_3 의 형성이 어려울 뿐만 아니라, 고온에서 상의 안정성이 떨어져 공정 중 조성변화에 의해 $Zn_4Sb_3 \rightarrow ZnSb + Zn$ 의 상분해가 쉽게 일어나는 문제점이 있다.^{3,5,6)} 이와 같은 문제점을 개선하기 위한 방안으로 $\epsilon \leftrightarrow \delta$ 동소변태점 이하의 온도(673~723 K)에서, 장시간 노출하여 안정상변화를 유도하는 고상 반응 합성(solid state reaction)이 제시되었다.³⁾ 고상 상변태를 이용한 금속간 화합물의 합성법은 기계적 합금화법,^{7,8)} 벌크 기계적 합금화법,⁵⁾ 반복적인 냉간 압연과 풀림 처리의 혼합 공정법⁹⁾ 등이 널리 이용되고 있다.

고상 반응 합금합성법의 하나인 기계적 합금화공정은 냉간압압과 파쇄의 반복적인 과정에 의해 합금화를 이루고, 미세 결정립과 상의 균질화를 이루게 하는 독특한 공정으로 잘 알려져 있다.^{7,8)} 또한 기계적 합금화 방법에 의해 과포화 고용체, 준안정상의 금속간 화합물, 비정질상 등의 비평형상의 소재의 제조도 가능하다. 최근 기계적 합금화 공정을 기능성 재료의 제조에 응용되고 있으

[†]E-Mail : scur@chungju.ac.kr

며, 기계적 합금화 소재의 미세조직 특성인 극미세 결정립에 기인한 격자 열전도도(λ)가 감소하여 열전특성이 증가함을 보여주고 있어 금속간 화합물계 열전 반도체 제조에 잠재력이 이 큰 공정으로 부각되고 있다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 짧은 확산거리를 제공하여 상변화와 균질화를 촉진시킬 수 있게 하는 극미세 구조의 Zn_4Sb_3 열전소재를 제조하기 위해, Sb와 Zn 분말을 사용한 기계적 합금화공정과 열간 압축(hot pressing)법에 의한 성형을 고려하였다. 그러나 이 혼합 분말은 고온에서 노출될 때 Zn의 증발에 의한 다소의 화학 양론비의 변화가 예상되므로,⁵⁾ Zn의 증발을 보상하기 위한 잉여 Zn를 갖는 조성의 혼합 분말과, 이와 비교하기 위한 화학 양론비 조성의 혼합 분말을 각각 준비하여 기계적 합금화 공정에 응용하였다. 밀링 시간, Zn 첨가, 열간 성형공정 변수가 ϵ - Zn_4Sb_3 의 상합성에 미치는 영향을 조사하였으며, 물리적 성질 및 열전 특성을 측정하고 최근의 연구 결과¹⁾와 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

순도 99.9%, -325 mesh 이하의 Zn와 Sb 분말을 사용하여 Zn_4Sb_3 화학양론비 조성의 혼합분말과, 기계적 합금화 및 열간 압축 공정 중의 Zn의 손실을 보전하기 위해 2.3~11.7 at.%의 잉여 Zn를 추가한 혼합분말을 Table 1과 같이 준비하였다. Table 1에서 시편명은 MAHP1의 경우 MAHP는 기계적 합금화와 핫프레스를 나타내며 연이은 숫자는 화학양론비상의 Zn의 함량에 더해진 추가의 Zn의 양(at.%)을 나타낸다.

혼합 분말은 Szegavari type의 고에너지 어트리터를 사용하여 Ar 분위기 하에서 최대 회전속도 400 rpm으로 기계적 합금화 공정을 48시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 50 g으로 하였고, 직경 5 mm의 zirconia 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다. 공정 분위기중 산소의 함량이 50 ppm 이하가 되도록 하였으며, 기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소분말간의 연성충돌에 의한 점착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다. 기계적 합금화가 끝난 분

말은 325 mesh 이하로 분급한 후, 내경 31.75 mm의 고강도 graphite die에 봉입하여, 673 K에서 70 MPa의 압력으로 2시간 동안 Ar 분위기 하에서 열간 압축성형을 실시하였다. 기계적 합금화 과정, 열간성형 및 항온열처리 과정에서의 합금화 또는 상변태 과정을 조사하기 위하여, as-milled 분말, 열간 압축성형 시편에 대해 X-선 회절 시험(XRD)을 실시하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산 원소 분석기(EDS)를 활용하여 미세조직과 상분석을 실시하였으며, 헬륨 피크노미터(helium pycnometer)를 이용한 미세경도시험을 병행하여 기계적 성질변화와 상변태의 상관관계를 조사하였다.

열간성형 시편들에 대한 열전특성을 상온~600 K의 온도범위에 대해 측정하였다. 전기전도도(σ)는 4단자법(4-point probe) 방법으로 측정하였으며, 점접 단자는 인듐 단자와 gold wire를 사용하였다. Seebeck 계수 (α)는 시편의 한쪽 끝단을 heat sink로 하여 일정한 낮은 온도를 유지시키고 다른 한쪽 끝단은 소형 열원을 부착하여 가열하는 방식의 일정 온도 구배 방법을 이용하여 온도구배에 의해 발생하는 열기전력(emf)을 측정하여 계산하였다. 이때 직경 0.3 mm의 T-type 열전대를 이용하여 시편 양쪽의 냉·온 부분의 온도를 측정하고 구리 단자 쪽에서 열기전력을 기록 측정하였다. 열전 성능인자(thermoelectric power factor; $\theta = \alpha^2 \sigma$)는 구하여진 Seebeck계수와 전기전도도를 토대로 계산하였다. 또한 본 시편의 전자의 이동 특성을 평가를 하였으며, Hall 계수(R_H), 운반자 농도(p), 운반자 이동도(μ) 등을 Van der Pauw 방법을 이용하여 1.64T, 10 mA의 조건 하에서 측정하였다.

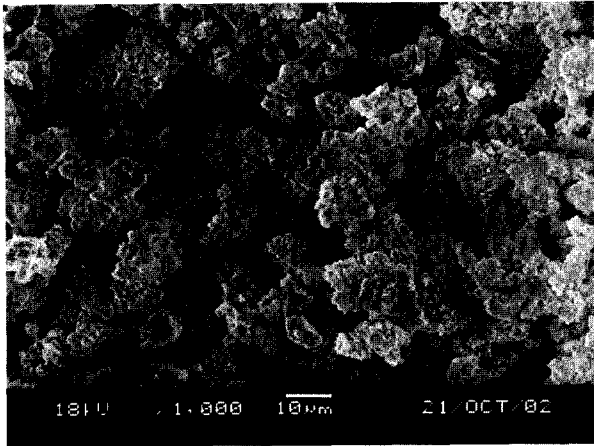
3. 결과 및 고찰

48시간 기계적 합금화가 진행된 as-milled 분말의 입도는 직경 10 μm 이하로 관찰되었으며, 기계적 합금화 과정 전후의 분말의 형상변화를 Fig. 1에 나타내었다. 참고로 Fig. 1(a)에서 불규칙 형태의 굵은 입자는 Sb이며, 구형의 가는 입자는 Zn이다.

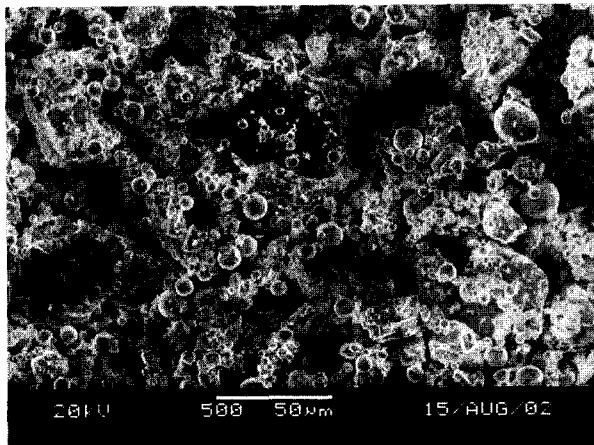
화학 양론비 조성의 혼합분말에 대한 밀링 시간에 따르는 X선 회절 시험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 기계적 합금화 과정에서 전형적으로 보여지는 합금화 발전 단계,⁸⁾ 즉 원소 peak이 사라짐과 아울러 새로운 합금상의 초격자 peak의 출현 과정이 잘 나타나고 있다. 4시간 밀링 이후부터 Zn_4Sb_3 와 ZnSb 상이 출현하기 시작하고, 밀링시간이 증가함에 따라 합금화 반응이 계속 진행되어, 24시간의 밀링 후부터는 Sb와 Zn의 원소피크가 더 이상 나타나지 않았다. 소형 유성 볼밀을 사용한 기계적합금화 결과 5시간의 밀링 이후에 ZnSb의 상이 출현하기 시작하고 연이어 Zn_4Sb_3 상이 생성되어, 48시간의 밀링 후에는 Zn_4Sb_3 , ZnSb 및 잔류 Sb, Zn의 상이 얻어졌다

Table 1. Sample designations and nominal compositions used in MA process.

Sample	Zn (at.%)	Sb (at.%)	Excess Zn (at.%)
MAHP0	57.14	42.86	0
MAHP1	58.14	41.86	2.3
MAHP3	60.14	39.86	7.0
MAHP4	61.14	38.86	9.3
MAHP5	62.14	37.86	11.7



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of stoichiometric powders: (a) as-mixed, (b) mechanically alloyed for 48 hrs.

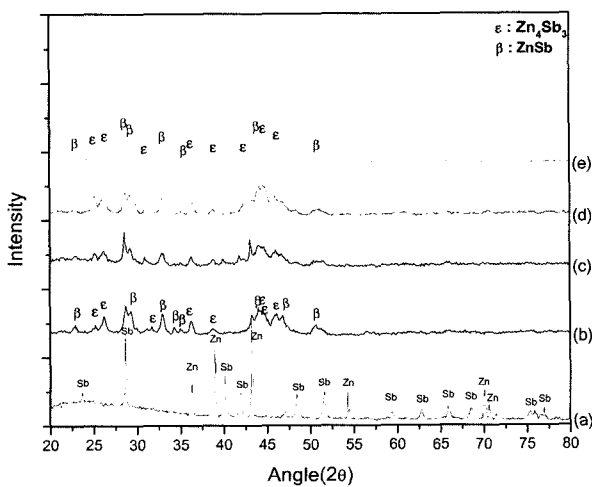


Fig. 2. XRD patterns of powders with nominal stoichiometric composition during MA; (a) as-mixed, (b) MA for 4 hrs, (c) MA for 16 hrs, (d) MA for 24 hrs, and (e) MA for 48 hrs.

유사결과가 보고된 바 있다.⁶⁾ 여기에서 상합성에 약간의 차이점이 있으나 기계적 합금화는 장치, 회전 속도, 볼/분말 혼합비, 분위기 등의 공정 변수에 따른 영향이 크므로 합금화 이력을 직접 비교하기 어려우나 개략적인 합금화 경향은 유사한 결과를 보여주고 있다. 그러나, X-선 회절 분석결과 본 공정에서 48시간의 밀링 후에도 단상의 Zn_4Sb_3 는 얻을 수 없었다. 본 공정에서 밀링이 완료된 후에도 일부 상이 Zn_4Sb_3 상으로 변화되지 않고 $ZnSb$ 상으로 변태된 이유는 기계적 합금화 과정 중 상대적으로 무른 Zn분말이 파쇄(fracturing)보다는 불이나 vial 부위에 선택적으로 냉간 압접(cold welding)되는 경향이 더 큰 때문으로 사료되며, 이 결과 as-milled 분말에 Zn의 손실이 생긴 것으로 추측된다.

화학 양론비 조성의 기계적 합금화 분말은 70 MPa의 압력으로 673 K에서 2시간 동안 열간 압축 성형하였으며, 소결 후의 X-선 회절 시험결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. Zn_4Sb_3 와 $ZnSb$ 각 상의 회절강도를 비교하면 Zn_4Sb_3 가 주된 상으로 나타났으나, 일부분이 공정 중의 Zn의 손실에 의해 $ZnSn$ 상으로 변태되는 것을 알 수 있었다. 열간 압축 시편의 소결밀도는 이론밀도의 89.1%로 측정되었으며, Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 크랙이 없는 미세조직을 얻을 수 있었다. 다만, 약간의 기공과 잔류산소와의 반응에 의한 ZnO 의 형성을 배제할 수는 없었다. Fig. 4(a)에서 그림에서 명도 대비에 의한 Zn_4Sb_3 와 $ZnSb$ 상의 구분을 하기 어려웠으며, 이는 두상이 기계적 합금화 공정 특성상 예측되는 극미세 층상조직(lamella)의 형태로 공존하는 때문으로 추측할 수 있었다.^{7,8)}

공정 중의 Zn의 손실을 보상하기 위해, 화학 양론비 조성의 혼합분말에 11.7 at.%까지 Zn를 첨가하여, 같은 조

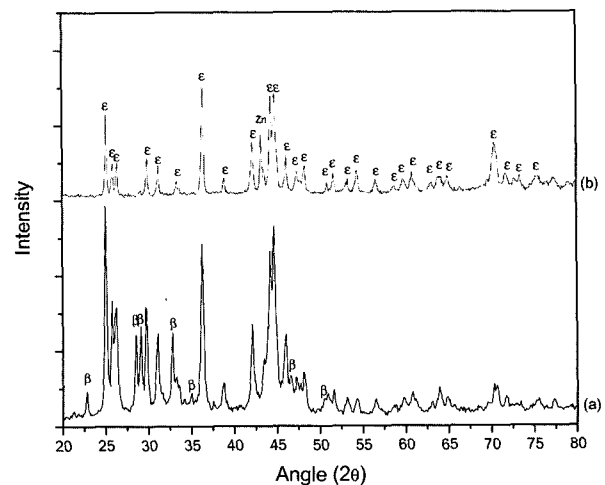
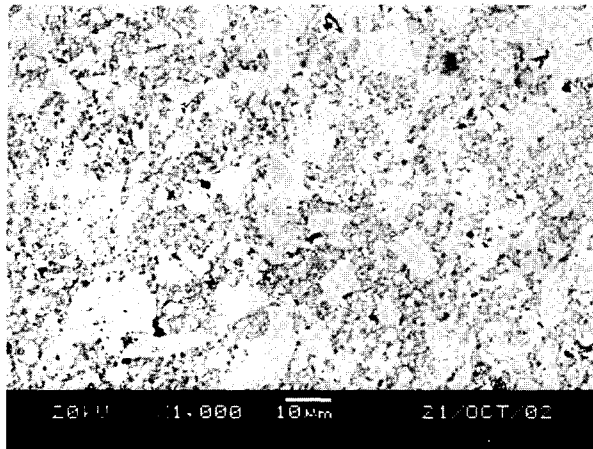
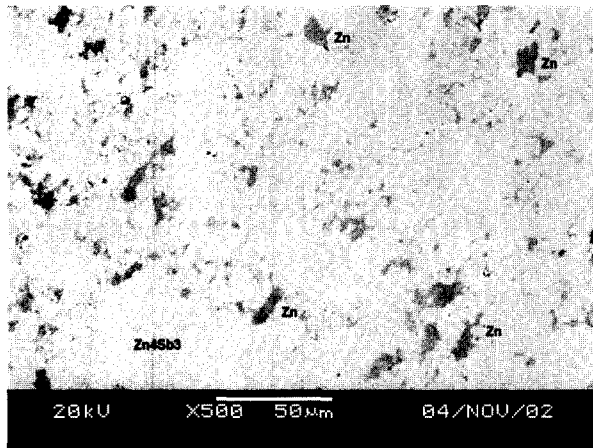


Fig. 3. XRD patterns of compacts processed by hot pressing for 2 hrs at 673 K after 48 hrs of mechanical alloying; (a) nominally stoichiometric composition and (b) nominally 11.7 at.% Zn rich composition.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of hot pressed MA compacts; (a) nominally stoichiometric composition and (b) nominally 11.7 at.% Zn rich composition.

건으로 기계적 합금화와 열간 압축성형을 실시하였다. 48 시간의 밀링 후 생성상은 X-선 회절 시험 결과 모두 Zn_4Sb_3 , $ZnSb$, Zn 의 혼합상으로 관찰되었다. 또한 Zn 의 함량의 증가에 따라 Zn_4Sb_3 의 회절강도가 증가하였다. 열간 압축성형 후의 생성상은 Table 2에 나타난 바와 같이 9.3 at.% 잉여 Zn 함량까지 Zn_4Sb_3 , $ZnSb$ 상이 관찰

되어 열간성형 공정 중에도 Zn 의 증발이 일어나는 것을 알 수 있었다. 본 연구 범위에서는 기계적 합금화 공정 중의 열간 압축 또한 열간 압축 성형 중의 Zn 증발 등에 의해 단상의 Zn_4Sb_3 의 합성을 이룰 수는 없었으나, Fig. 3(b)와 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 11.7 at.% 잉여 Zn 시편에서는 약간의 미변태 Zn 가 잔류하는 Zn_4Sb_3 를 합성할 수 있었다. 따라서 잉여 Zn 의 함량 9.3~11.7 at.%의 범위 내에서 단상의 Zn_4Sb_3 의 합성이 가능하리라 판단되었다. 준단상(near single phase)의 Zn_4Sb_3 (MAHP5)는 98.8%의 비밀도를 갖는 치밀한 미세조직으로 관찰되었다. Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 잔류 Zn 는 기계적 합금화 공정상 예측되는 기지 조직내에 미세하게 분산되지 않고 군집체(agglomerates)의 형태로 초기 분말 입자 경계(prior particle boundary)의 모서리에 존재하는 것으로 관찰되었으며 이는 Zn 의 용점 근처의 온도에서의 성형 공정과 제한된 고용한도 때문으로 사료된다. 조성별 열간 압축 MA 시편에 대한 상온에서의 열전특성을 평가하여, 밀도와 미세경도(Hv)특성과 함께 Table 2에 제시하였다. 열전 특성 비교를 위해 미국 제트추진연구소(JPL)의 Caillat 등에 의해 최근 연구된 진공 용해 및 열간 압축법으로 성형한 단상 Zn_4Sb_3 의 연구결과 특성¹⁾을 삽입하여 기준자료로 활용하였다.

조성별 시편의 밀도 변화를 살펴보면 전반적으로 완전 치밀화가 이루어지지 않은 것으로 판단되며, 이는 $ZnSb$ 또는 Zn 의 영향을 배제할 수는 없지만, 비교적 짧은 열간성형 시간에 기인한 것으로 사료되었다. 모든 시편의 Seebeck 계수(α)는 양의 값을 나타내고 있어 p-형 열전반도체로 판단할 수 있었다. $\epsilon+\beta$ 혼합상(MAHP1~MAHP4)의 Seebeck 계수는 ϵ 상 분율이 증가함에 따라 증가하고 전기전도도는 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며, 전반적인 전기전도도는 기준자료¹⁾에 비해 상대적으로 낮은 것을 알 수 있었다. β - $ZnSb$ 상은 p-형 성질을 나타내고 Zn_4Sb_3 에 비해 작은 전기전도도와 높은 Seebeck 계수를 보이므로,¹²⁾ Seebeck 계수는 일반적으로 β 상의 분율이 감소함에 따라 감소하고, 전기전도도는 증가하는 것으로 예측할 수 있으나, 열전특성은 미세결함, 운반자의 종류, 농도, 이동도 등에 의해 예민하게 영향을 받으므로

Table 2. Thermoelectric and other properties at room temperature in hot consolidated specimens processed by mechanical alloying.

Sample	$\alpha(\mu V/K)$	$\sigma(\Omega^{-1}cm^{-1})$	$\theta(\mu V/cmK^2)$	Relative density(%)	Hv	Phases
Ref.1)	113	500	6.4	96-98	-	ϵ
MAHP0	74.4	219.3	1.2	89.1	174.3	$\epsilon+\beta$
MAHP1	84.0	228.9	1.6	90.3	172.8	$\epsilon+\beta$
MAHP3	113.8	23.1	0.3	86.2	113.7	$\epsilon+\beta$
MAHP4	133.7	169.2	3.0	91.6	130.8	$\epsilon+\beta$
MAHP5	86.8	621.2	4.7	98.8	243.6	$\epsilon+Zn$

일반적인 경향을 도출하기에는 다소의 어려움이 있다고 판단된다. 또한 이러한 경향의 불일치에는 잔류 기공, 입계 등의 미세결함 또는 고온 공정 중 Zn와 잔류산소와의 반응에 의한 n-형의 자생 형성 ZnO 입자에¹³⁾ 의한 영향도 있을 것으로 사료되었다.

약간의 잉여 Zn를 포함하는 준단상 Zn₄Sb₃(MAHP5)의 Seebeck 계수는 조건별 실험시편과 비교할 때 전반적으로 낮은 값을 보이고 있으며, 기준자료¹⁾에 비해서도 낮은 값을 보이고 있으나, 전기전도도는 기준자료¹⁾에 비해 다소 높은 값을 보이고 있다. Seebeck 계수와 전기전도도는 원자결함 (vacancy, grain boundary, antistructure defect) 등에 의한 운반자의 농도변화 및 산란 효과에 의해 변화하지만,¹⁴⁾ 본 연구에서는 잉여 Zn가 미세 분산이 아닌 균집체로 존재하므로 운반자의 산란 효과는 거의 없을 것으로 예상된다. 그러나 Zn가 p-형 열전소재이므로,¹⁵⁾ Zn의 존재로 인한 hole의 농도가 변화될 수 있으므로 유사 연구와 같이,¹²⁾ 운반자의 변화에 따라 Seebeck 계수와 전기전도도가 변화한 것으로 추정할 수 있었다. 이러한 현상에 대한 이해의 일환으로 준단상 시편(MAHP5)의 운반자 이동특성 (transport properties)을 측정하였으며 이를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 양의 값을 갖는 홀계수 (Hall coefficient)는 이 소재의 주운반자가 정공인 p-형임을 나타내고 있으며, 홀이동도 (Hall mobility)가 기준자료¹⁾와 유사한 값을 나타내지만, 정공의 농도가 더 크므로, 본 시편이 상대적으로 높은 전기전도도와 낮은 Seebeck 계수를 갖는 것을 알 수 있었다.

위에서 얻어진 Seebeck 계수와 전기전도도를 토대로 열전 성능인자 (thermoelectric power factor ; $\theta = \alpha^2 \sigma$)를 계산할 수 있었다. $\epsilon + \beta$ 혼합상(MAHP1~MAHP4)의 경우, 잔류 ZnSb상과 미진한 소결에 의해 전반적으로 낮은 열전성능인자 값을 보여주고 있다. 준 단상 시편(MAHP5)의 경우 기준자료의 74%에 미치는 성능을 보여주고 있으며, 이는 잉여 Zn의 혼입에 의한 영향으로 판단되며, 단상의 시편을 제조된다면 성능인자는 더욱 향상될 수 있으리라 믿어진다.

온도의 영향을 조사하기 위해 상온에서부터 600 K까지 열전물성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Caillat 등은 단상 Zn₄Sb₃의 경우 623 K까지 온도증가에 따라 Seebeck

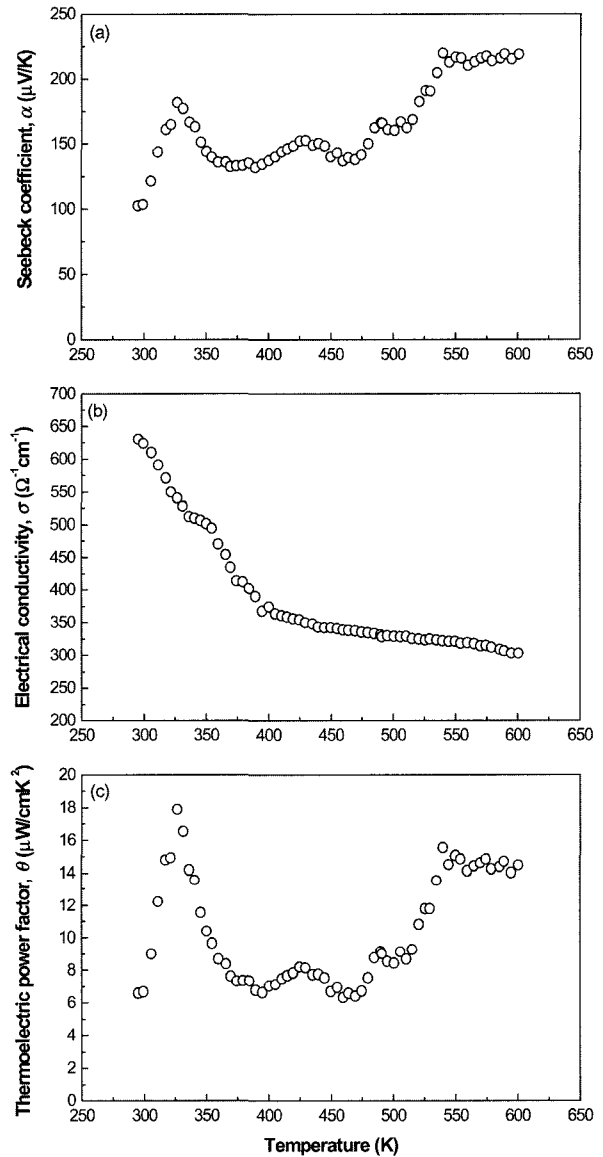


Fig. 5. Thermoelectric properties as a function of temperature in hot pressed MAHP5 specimen; (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity and (c) thermoelectric power factor.

계수는 증가하고 전기전도도는 감소한다고 발표한바 있다.¹⁾ MAHP5시편의 경우 Fig. 5에 나타난 바와 같이 600 K까지의 온도범위에서 전반적으로 전기전도도는 감소하고, Seebeck 계수는 증가하는 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나 중간 영역 (325~575 K)에서 Seebeck계수가 비선형 거동을 보여주고 있고, 이 구간에 대응한 전기전도도 곡선에서도 기울기의 작은 변화가 나타나고 있으며, 이 영향으로 Fig. 6(c)와 같이 열전성능인자도 같은 구간에서 비선형 거동이 보여지고 있다. 이러한 비선형 거동은 일반적으로 단상의 Zn₄Sb₃의 경우 나타나지 않는데,^{1,2)} 이에 대한 원인을 조사하기 위해 600 K까지의 열전물성 측정이 완료된 시편에 대해 내부 외부의 X-선

Table 3. Transport properties at room temperature in hot pressed MA Zn₄Sb₃ (MAHP5).

Sample	Hall coefficient R_H (cm^3/C)	Hall mobility μ (cm^2/Vsec)	Carrier concentration p (cm^{-3})
Reference ¹⁾	-	30	9×10^{19}
MAHP5	0.0483	30	1.29×10^{20}

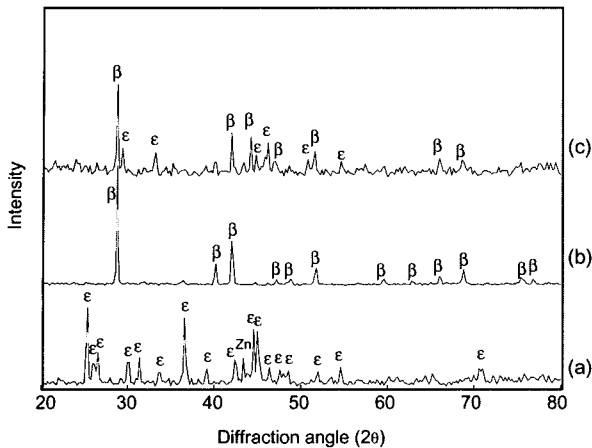


Fig. 6. XRD patterns of MAHP5; (a) as-hot pressed, (b) after measurement of thermoelectric power factor up to 600 K (surface) and (c) after measurement of thermoelectric power factor up to 600 K (inside).

회절시험을 행하여 상변화 유무를 조사하였다. 흥미로운 사실은 Fig. 6(b)-(c)에 나타난바와 같이 표면에서는 시험전후에 큰 변화가 없으나 시편내부에는 상분해가 일어난 것을 알 수 있었는데, Zn_4Sb_3 합금은 고온에 노출될 때 상대적으로 열적 안정성이 부족하여 ZnSb와 Zn로 분해되는 경향이 있으나,^{3,5)} 치밀 소결체의 경우에는 이런 현상이 거의 없어지는 바,¹⁾ 본 연구의 경우 공정 특성상 상대적으로 큰 내부표면적의 미세결합에 의해 상분해가 쉽게 일어날 수 있었다고 판단되었다. 그러나 상분해 후 잔류 가능한 Zn의 존재는 파악할 수 없었으며, 이는 분해된 Zn가 고온노출시 증발되었거나, X-선 회절 피크에는 검출이 되지 않았지만, 잔류산소와 반응하여 ZnO로의 변태가능성에 의한 것으로 추정되었다. 따라서 본 시편의 경우 치밀도가 다소 부족하여 ZnSb+Zn으로의 상분해가 쉽게 일어나고, Zn의 증발, n-형의 ZnO의 생성 등 상변화가 수반되어, 운반자 농도의 변화, 전도형태(conduction type)의 혼재 등에 의한 복합적인 물성의 변화가 수반되었다고 사료된다. 또한 시편의 제조과정에서 수반된 결함이, 물성측정시 승온에 따라 결함의 재배치(원자의 이동) 또는 소멸에 따른 운반자 농도의 변화도 예측된다. 본 실험결과만으로 기계적 합금화와 열간 압축성형에 의해 Zn_4Sb_3 를 합성하는 것이 내부적인 미세결합의 제어가 미진하여, 아직은 다소 부적절한 공정으로 생각할 수 있으나, 적정범위의 잉여 Zn를 첨가하고, 소결시간과 분위기를 조절하면 미세결합의 농도를 크게 줄여 상당부분의 상분해를 억제할 수 있으리라 믿으며 나아가 보다 효율이 높은 소재를 합성할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

(1) 기계적 합금화에 의해 Zn_4Sb_3 계 열전 소재를 합성하여, 열간 압축 방법으로 성형하였다. 화학양론비 조성의 초기 분말 혼합체로는 공정 중 Zn의 손실에 의해 단상의 Zn_4Sb_3 를 얻을 수 없었다. 화학양론비 조성에 2.3~11.7 at.%의 잉여 Zn를 혼합한 초기분말을 사용하여 같은 공정으로 합성 및 소결을 진행하였으며, 2.3~9.7 at.%의 잉여 Zn를 혼합한 초기분말의 경우 Zn_4Sb_3 와 ZnSb상의 혼합상이 얻어졌으며, 잉여Zn의 함량의 증가에 따라 ZnSb상의 양이 줄어들었다. 11.7 at.%의 잉여 Zn를 혼합한 초기분말을 사용하여 약간의 Zn가 포함된 준단상의 Zn_4Sb_3 를 합성할 수 있었다. 그러나 전반적으로 미세경도와 비밀도는 다소 낮게 나타났으며 이는 미진한 소결공정에 의한 것으로 판단되었다.

(2) 열간 압축성형 시편에 대한 열전물성 및 운반자 이동 특성을 조사하였다. $\epsilon+\beta$ 혼합상에서의 상온 열전성능인자는 전반적으로 낮게 나타났다. 준단상 시편의 경우 상온에서의 Seebeck 계수는 기준자료에 비해 다소 낮게 나타났고, 전기전도도는 다소 높은 값을 보였다. 이는 운반자 이동 특성 분석 결과, 정공의 농도가 증가한 때문으로 판단되었다. 준단상 시편의 상온 열전성능인자는 기준자료의 74%에 이르는 성능을 보여주고 있으며, 이는 잉여 Zn의 혼입에 의한 영향으로 판단되었다. 준단상 시편은 600 K까지의 온도범위에서 전반적으로 전기전도도는 감소하고, Seebeck 계수는 증가하는 경향을 보여주고 있으나, 중간 온도 영역(325~575 K)에서 시편 내부에서의 상분해에 의해 Seebeck계수와 전기전도도에 비선형 거동이 나타났다. 본 공정을 통해 보다 치밀한 단상의 시편을 제조한다면 성능인자는 더욱 향상될 수 있으리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**(7), 1119 (1997).
2. T. J. Zhu, X. B. Zhao, M. Yan, S. H. Hu, T. Li and B. C. Chou, *Mater. Lett.*, **46**(1), 44 (2000).
3. M. Tapiero, S. Tarabichi, J. G. Gies, C. Noguét, J. P. Zielinger, M. Joucla, J. L. Loison and M. Robino, *Solar Energy Materials*, **12**, 257 (1985).
4. V. Izard, M. C. Record and J. C. Tedenac, *J. Alloys Comp.*, **345**, 257 (2002).
5. T. Aizawa and Y. Iwaisako, *Proc. of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, September 1999), IEEE, pp. 173-176.
6. V. Izard, M. C. Record, J. C. Tedenac and S. G. Fries, *Calphad*, **25**(4), 567 (2001).
7. C. C. Koch, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 121 (1989).
8. S. C. Ur, P. Nash and G. T. Higgins, *Scripta Mater.*, **34**(1),

- 53 (1996).
9. L. Battezzati, P. Pappalepore, F. Dubiano and I. Gallino, *Acta Mater.*, **47**(6), 1901 (1999).
 10. D. M. Rowe and V. S. Schuka, *J. Appl. Phys.*, **52**(12), 7421 (1981).
 11. S. C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim, *J. Alloy. Compd.*, **361**(1), 84 (2003).
 12. L. T. Zhang, M. Tsutsui, K. Ito and M. Yamaguchi, *J. Alloy. Compd.*, **358**, 252 (2003).
 13. H. Maeda, Y. Nakao, K. Tsuchida and J. Hojo, 17th International Conference on Thermoelectrics, (Nagoya, Japan, May 1998). ed. by K. Koumoto (IEEE, NJ, 1998) p. 614-617.
 14. D. M. Lowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, p. 43-45, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, (1995).
 15. H. Kamimura and K. Nishida, *Thermoelectric Semiconductors and Their Applications*, p. 3, The Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, Japan, (1988).