

열간압축 성형법으로 제조한 Zn_4Sb_3 의 저온 열전특성

박종범 · 어순철 · 김일호[†]

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터

Low-Temperature Thermoelectric Properties of Zn_4Sb_3 Prepared by Hot Pressing

Jong-Bum Park, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University
123 Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

(2005년 5월 23일 받음, 2005년 6월 27일 최종수정본 받음)

Abstract Single phase Zn_4Sb_3 with 98.5% of theoretical density was successfully produced by direct hot pressing of elemental powders containing 1.2 at% excess Zn for compensating the evaporation during the process. Temperature dependences of thermoelectric properties were investigated from 4 K to 300 K. Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity as well as thermoelectric figure of merit showed the discontinuity in variation at 242 K, indicating the α - β phase transformation. Interestingly, it was found that lattice thermal conductivity by phonons is dominant in total thermal conductivity of Zn_4Sb_3 . Therefore, it is expected that thermoelectric properties can be improved by reduction of lattice thermal conductivity inducing lattice scattering centers by doping and solid solution.

Key words Zn_4Sb_3 , thermoelectric, hot pressing.

1. 서 론

열-전기 직접 에너지 변환재료인 열전재료의 실용화를 목표로 열전 변환효율의 향상과 더불어 신소재의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. Zn_4Sb_3 는 450~650 K의 중온영역에서 우수한 열전 성능지수($ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$)를 나타내는 재료로 대두되어, 이에 대한 합성공정 및 특성평가에 대한 연구가 진행중이다.^{1,2)} 여기서 열전 성능지수를 좌우하는 인자로서 α 는 Seebeck 계수, σ 는 전기전도도, T 는 절대온도 및 κ 는 열전도도를 의미한다.

Zn_4Sb_3 에는 α 상(263 K 이하에서 안정), β 상(263~765 K에서 안정) 및 γ 상(765 K 이상에서 안정)의 3가지 상이 존재하며,³⁾ 이중 β - Zn_4Sb_3 (ϵ - Zn_4Sb_3 라 칭하는 연구자도 있음)는 육방능면체(hexagonal rhombohedral) 결정구조를 갖고 있고, 격자상수가 $a = 12.231 \text{ \AA}$, $c = 12.428 \text{ \AA}$ 로 공간군 R3C에 속하는 물질로서,^{3,4)} 우수한 열전특성을 보이는 반도체상이다. β 상에 대한 연구는 상온에서 중온영역까지의 열전특성 최적화에 관한 것이 대부분이고,^{1,2,5,6)} α 상과 β 상의 상변태 온도(263 K)를 고려한 300 K 이하의 저온 특성에 관한 연구는 거의 없다. V. I. Pasarev

등⁷⁾이 100 K까지 Zn_4Sb_3 의 도핑에 따른 전기적 특성을 조사한 바 있으며, T. Souma 등⁸⁾이 GF(gradient freezing)법과 SPS(spark plasma sintering)방법으로 제조한 α - 및 β - Zn_4Sb_3 에 대한 저온 열전특성을 비교·연구한 바 있다. Zn_4Sb_3 의 상온 및 저온 응용 가능성 검토 및 기초 물성 자료의 확보차원에서 이에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

Zn_4Sb_3 는 진공용해법,⁶⁾ GF법,⁸⁾ SPS법,⁸⁾ 기계적 합금화,⁹⁾ 소결-단조법,¹⁰⁾ 열간압축 성형법²⁾ 등으로 제조되고 있으며, 이중 실용화를 목표로 기계적 강도를 부여하는 열간 압축성형법이 각광 받고 있다. 본 연구에서는 열간 압축 성형법으로 제조된 Zn_4Sb_3 에 대하여 4~300 K의 저온 열전특성을 조사하였으며, α - Zn_4Sb_3 와 β - Zn_4Sb_3 의 상변태에 따른 열전특성의 변화를 비교·평가하였다.

2. 실험 방법

원소 상태의 -325 mesh Sb(99.9%) 분말과 -325 mesh Zn(99.9%) 분말을 이용하여 혼합분말을 준비하였다. 이때 선행 연구결과²⁾로부터 열간압축 공정중 Zn의 휘발에 의한 손실을 보전하기 위해 화학량론 조성인 Zn_4Sb_3 에 1.2 at%의 잉여 Zn을 추가하였다. 내경 31.75 mm의 고

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

강도 graphite die에 혼합분말을 장입하여, 673 K에서 70 MPa의 압력으로 24시간 동안 Ar 분위기 하에서 열간압축 성형을 실시하였다.

열간압축 성형으로 제조된 Zn_4Sb_3 의 합성 및 상변화를 조사하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 상분석을 하였다. X-선의 타겟은 Cu $K\alpha$ (40 kV, 30 mA)를 사용하였고, 회절각(2θ) 20~80°, 주사속도 3°/min, 주사간격 0.05°의 조건으로 회절분석을 하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하였고 헬륨 피크노미터를 이용하여 성형체의 밀도를 측정하였다.

열전특성(Seebeck 계수, 전기전도도, 열전도도, 성능지수)은 일본의 JAIST (Japan Advanced Institute Science and Technology)에서 보유하고 있는 Quantum Design PPMS(Physical Property Measurement System) 장비를 이용하여 측정하였다. 액체 헬륨을 이용하여 4 K까지 냉각 후 안정화를 위해 10분간 유지한 다음 300 K까지 승온시키면서 열전특성을 측정하였다. 방전 가공에 의해 $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$ 의 크기로 측정용 시편을 준비한 후, 2개의 고·저온부 온도측정용 열전대 및 전류공급과 전압측정용 4개의 전극단자가 장착되어 있는 시편 홀더 키트에 시편을 접합하여 PPMS 장비에 장입하였다. 한편 열전특성에 미치는 캐리어의 이동(transport) 특성을 조사하기 위하여 Van der Pauw 방법으로 300K에서의 Hall 계수(R_H)를 측정하였다. 이때 1.64T의 자장과 100 mA의 전류를 공급하였으며, 측정용 시편의 크기는 $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 이었다. Zn_4Sb_3 는 p-type 전도특성을 보이며, 따라서 측정된 Hall 계수로부터 $p=1/R_H e$ 의 관계식에 의해 정공(hole)의 농도(p)를 구하였다. 이때 e는 전하량이며, 단일 캐리어 산란(single carrier scattering)이라 가정하여 산란인자를 1로 고정하였다. 또한 PPMS 장비에 의해 측정된 전기전도도(σ)로부터 캐리어 이동도($\mu_H= \sigma R_H$)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 673 K에서 24시간 동안 열간압축 성형한 Zn_4Sb_3 의 미세조직을 나타낸 것이다. 분말 경계의 흔적을 찾아 볼 수 있으며, 입자 경계 주변에 약간의 공극(void)과 ZnO로 추정되는 산화물이 관찰되었다. 그러나 미세균열이 없는 아주 건전한 소결체를 얻을 수 있으며, 이론밀도의 98.5%에 해당하는 소결밀도를 나타내었다. 열간압축 성형법은 원소분말로부터 직접적으로 원하는 상을 합성하는 동시에 후속 열처리 공정까지 병행할 수 있으므로, 다른 합성공정보다 효율적인 방법이라 판단된다.

Fig. 2는 열간압축 성형 전후의 상변화를 X-선 회절 분석한 결과이다. Fig. 2(a)는 화학량론 조성에 해당하는 원소 분말의 혼합상태에 대한 회절분석 결과로서 당연히

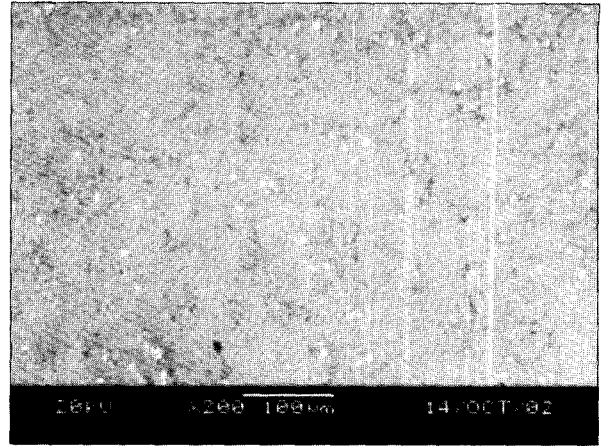


Fig. 1. SEM micrograph of the hot pressed specimen using nominally 1.2 at% Zn-rich compositions.

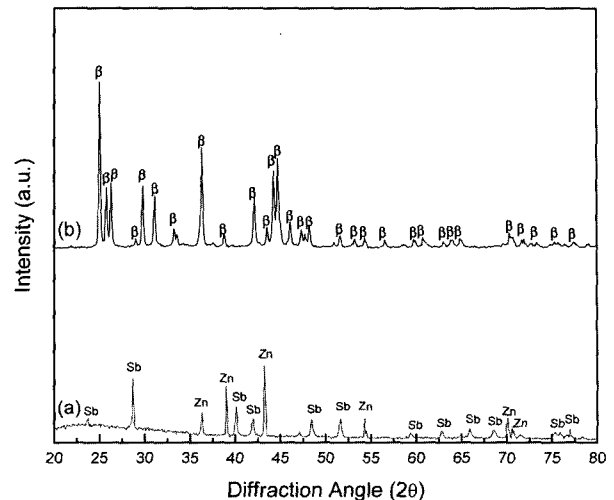


Fig. 2. XRD patterns of (a) stoichiometric powder mixture and (b) hot pressed specimen using nominally 1.2 at% Zn-rich composition.

원소 상태의 Zn와 Sb만 분석되었다. Fig. 2(b)는 화학량론 조성에 1.2 at%Zn를 과잉으로 첨가하여 673 K에서 24시간 열간압축 성형한 후 소결체에 대한 회절분석 결과로서 모두 β - Zn_4Sb_3 단상으로 이루어졌음을 알 수 있다. 선행 연구결과 화학량론 조성의 원소 분말만을 혼합하여 열간압축 성형할 경우, 공정온도에서 Zn의 휘발이 발생하여 $Zn_4Sb_3 \rightarrow 3ZnSb + Zn \uparrow$ 의 반응으로 ZnSb상이 생성되어,²⁾ 본 연구에서는 Zn를 과잉 첨가하여 열간압축 성형후 Zn_4Sb_3 단상으로의 합성을 유도하였다. Zn의 과잉 첨가는 금속상의 존재로 인한 열전특성의 저하가 예측되지만, Zn_4Sb_3 상의 합성률 증대, 기계적 강도 및 소결밀도의 증가 측면에서 장점이 기대된다.

300 K에서 측정된 열전특성과 이동특성을 Table 1에 나타내었다. 이때 비교를 위해 T. Caillat 등¹⁾이 연구한 자

Table 1. Thermoelectric and transport properties of hot pressed Zn_4Sb_3 at 300K.

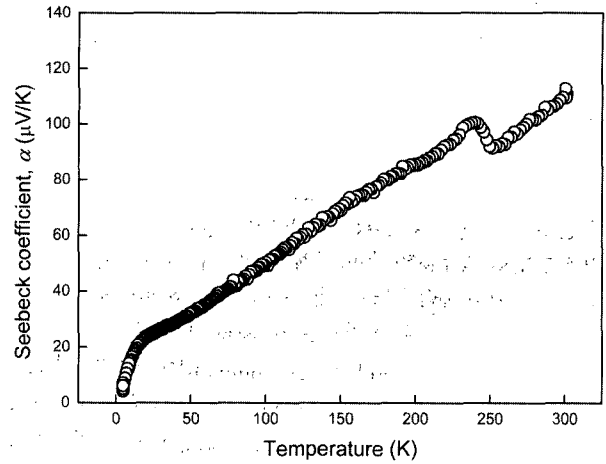
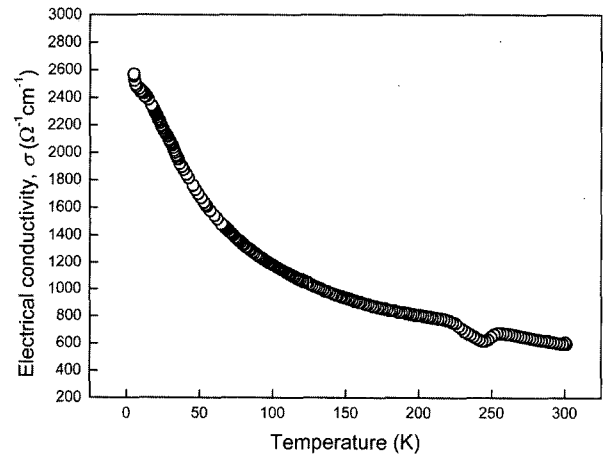
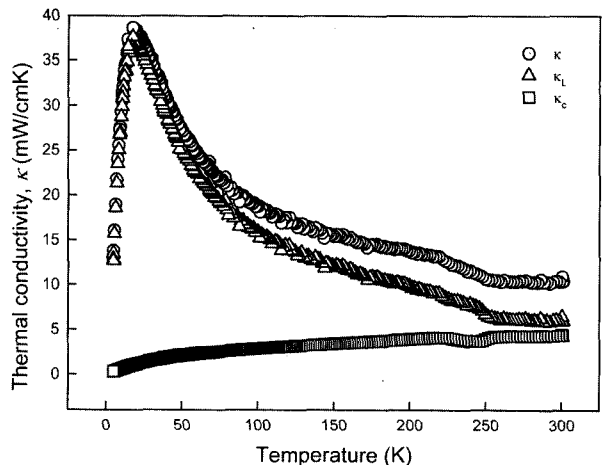
Property	Unit	β - Zn_4Sb_3	Ref.[1]
Conductivity type	-	p	p
Seebeck coefficient	$\mu V/K$	112.8	113
Electrical conductivity	$\Omega^{-1}cm^{-1}$	606.1	500
Thermal conductivity	mW/cmK	10.9	9
Dimensionless figure of merit	-	0.21	0.21
Hall coefficient	cm^3/C	0.106	0.069
Hall mobility	$cm^2/Vsec$	47.6	30
Carrier concentration	cm^{-3}	5.9×10^{19}	9×10^{19}

료를 함께 제시하였다. Seebeck 계수 및 Hall 계수의 부호로부터 β - Zn_4Sb_3 의 전도특성은 p-type이며, 기타 열전 특성 및 이동특성이 모두 T. Caillat 등이 연구한 결과와 유사하여 β - Zn_4Sb_3 상의 합성공정 및 PPMS 장비에 의한 측정의 신뢰성을 확보하였다고 판단된다. β - Zn_4Sb_3 의 정공농도가 $5.9 \times 10^{19}/cm^3$ 로서 Bi_2Te_3 , PdTe, FeSi₂, Si-Ge계 등 우수한 열전특성을 보이는 재료와 같이 고농도로 도핑된 축퇴 반도체(heavily doped degenerate semiconductor) 특성을 나타내었다.

Fig. 3은 4~300 K까지 측정된 Seebeck 계수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 4 K에서 $4.3 \mu V/K$ 의 아주 작은 값을 보였으며, Seebeck 계수는 이론적으로 0 K에서 $0 \mu V/K$ 의 값을 갖는다. 온도가 상승함에 따라 Seebeck 계수가 증가하여 242 K에서 peak를 보인 후 251 K까지 감소하였다가 다시 증가하는 결과를 보였다. 242 K에서 Seebeck 계수의 불연속이 나타나는 이유는 α - Zn_4Sb_3 에서 β - Zn_4Sb_3 로의 상변화에 기인하는 것으로 해석되며, 상변화 온도영역에서 약 $10 \mu V/K$ 의 Seebeck 계수 차이를 보였다. α - β 상변태 온도는 263 K로 보고되고 있으며,³⁾ 상변태 온도에 대한 불일치의 원인은 아직 의문이다. T. Souma 등⁸⁾의 연구결과에 따르면 성분이 동일하더라도 제조 방법(공정)에 따라 열전특성 뿐만 아니라 α - β 상변태 온도에도 차이가 난다고 보고하고 있다. GF법으로 제조한 Zn_4Sb_3 의 경우 α - β 상변태 온도가 257 K, SPS법으로 제조한 경우 237 K로 나타났으며, 본 연구결과와 마찬가지로 H.W. Mayer 등³⁾이 보고한 263 K보다 낮은 온도이다.

Fig. 4는 온도변화에 따른 Zn_4Sb_3 의 전기전도도를 나타낸 것이다. 4 K에서 $2570 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 의 높은 값을 보였으나 온도가 상승함에 따라 계속 감소하여 300 K에서 $606 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 의 값을 나타내었다. 또한 Seebeck 계수의 변화와 마찬가지로 α - β 상변태 온도영역에서 peak가 존재하는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 Zn_4Sb_3 의 열전도도에 대한 온도 의존성을 조사한 것이다. 4 K에서 $13.1 mW/cmK$ 의 열전도도가 21 K

**Fig. 3.** Variation of Seebeck coefficient with temperature of hot pressed Zn_4Sb_3 .**Fig. 4.** Variation of electrical conductivity with temperature of hot pressed Zn_4Sb_3 .**Fig. 5.** Variation of thermal conductivity with temperature of hot pressed Zn_4Sb_3 .

까지 급상승하여 37.7 mW/cmK를 보였으며, 이후의 온도 상승에 의해 계속 감소하여 300 K에서는 10.9 mW/cmK의 낮은 값을 보였다. 재료의 열전도도(κ)는 전자 열전도도(κ_c)와 격자 열전도도(κ_l)의 합으로 이루어져 있으며, Wiedemann-Franz 법칙($\kappa_c=L\sigma T$)에 의해 두 성분을 분리할 수 있다. 여기서 L 은 Lorenz 상수이다. Fig. 4의 전기전도도 측정자료로부터 전자 열전도도를 구한 후 격자 열전도도와 분리하여 Fig. 5에 함께 나타내었다. Zn_4Sb_3 의 경우 격자 열전도도가 대부분을 차지하며, 특히 극저온으로 갈수록 격자 열전도도가 지배적이다. 이는 저온에서 격자진동이 억제되어 포논(phonon)에 의한 열전달이 용이한 당연한 결과이다. 한편 전자 열전도도는 온도가 상승함에 따라 점차 증가하였고 300 K에서는 전체 열전도도의 약 40%를 차지하였다. 300 K에서 구한 격자 열전도도와 전자 열전도도는 각각 6.5 mW/cmK 및 4.4 mW/cmK이었고, 4 K에서는 각각 12.8 mW/cmK 및 0.3 mW/cmK이었다.

Debye 관계식($\kappa=Cv_m\lambda/3$)을 이용하여 포논의 평균 자유 행로(phonon mean free path, λ)를 조사하였다. 여기서 C 는 비열, v_m 은 평균 음속을 의미한다. 300 K에서 $\kappa=10.9$ mW/cmK, $C=0.22$ J/gK,¹⁾ $v_m=2.31\times 10^5$ cm/sec¹⁾의 자료로부터 구한 포논의 평균 자유 행로는 약 8.7Å으로서 β - Zn_4Sb_3 의 격자상수,³⁾ $a=12.231$ Å 및 $c=12.428$ Å 보다 작다. 따라서 A.F. Ioffe¹¹⁾가 지적한 바와 같이 열의 전달이 한 원자에서 다른 원자로의 hopping(격자진동)에 의해 발생할 수 있다.

Fig. 3, 4 및 5에서 구한 Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전도도로부터 무차원 열전 성능지수(ZT)를 구하여 Fig. 6에 나타내었다. ZT는 열전재료의 성능을 종합적으로 평가하는 인자로서, 본 연구에서 열간압축 성형된 Zn_4Sb_3 의 ZT는 4 K에서 0.18×10^{-4} 의 값을 보였으나 온도가 상승함에 따라 300 K에서 0.21의 값을 보였다. 다

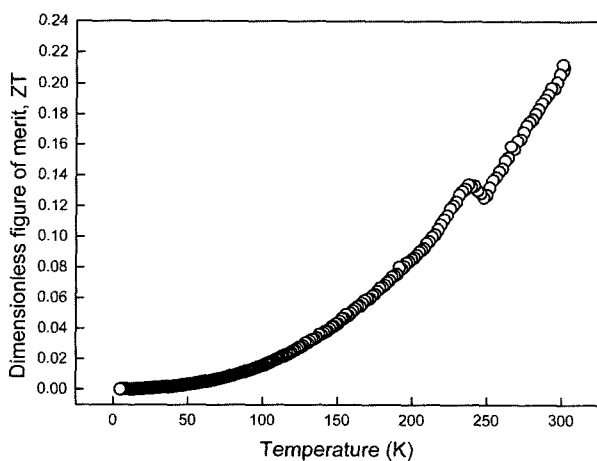


Fig. 6. Variation of dimensionless thermoelectric figure of merit with temperature of hot pressed Zn_4Sb_3 .

른 열전특성과 마찬가지로 α - β 상변태 온도영역에서 peak가 관찰되었다.

4. 결 론

원소 분말을 혼합하여 열간압축 성형법에 의해 Zn_4Sb_3 를 합성하여, 이에 대한 저온 및 상온 열전특성을 조사하였다. 열간압축 공정중 발생하는 Zn의 휘발손실을 보전하기 위하여 1.2 at%Zn를 추가한 혼합분말을 사용하여 β - Zn_4Sb_3 단상을 합성하는데 성공하였다. 미세균열이 없고 이론밀도의 98.5%에 해당하는 소결밀도를 갖는 아주 견직한 소결체를 얻을 수 있었으며, 상온에서의 열전특성과 이동특성이 타 연구자들이 발표한 연구결과와 유사하여 합성공정과 측정장비의 신뢰성을 확보하였다. 4 K에서 300 K까지 열전특성의 온도 의존성을 조사한 결과, Seebeck 계수, 전기전도도, 열전도도, 성능지수 모두 242 K 불연속(peak)이 나타났으며, 이는 α - β 상변태에 기인한 결과이다. Zn_4Sb_3 의 열전도도는 포논에 의한 격자 열전도도가 지배적이기 때문에 도핑, 고용 등 격자산란을 유도하여 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성의 향상이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터육성사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**(7), 1119 (1997).
2. S.-C. Ur, I.-H. Kim and P. Nash, *Mater. Lett.*, **58**, 1232 (2004).
3. H. W. Mayer, I. Mikhail, K. Schubert, *J. Less Common Metals*, **59**, 43 (1978).
4. M. Tapiero, S. Tarabichi, J. G. Gies, C. Noguét, J. P. Zielinger, M. Joucla, J. L. Loison and M. Robino, *Solar Energy Mater.*, **12**, 257 (1985).
5. T. Koyanagi, K. Hino, Y. Nagamoto, H. Yoshitake, K. Kishimoto, *Proc. 16th Intl. Conf. Thermoelectrics*, 463 (1997).
6. T. J. Zhu, X. B. Zhao, M. Yan, S. H. Hu, T. Li and B. C. Chou, *Mater. Lett.*, **46**(1), 44 (2000).
7. V. I. Pasarev, N.L. Kostur, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz.*, **10**, 34 (1967).
8. T. Souma, G. Nakamoto, M. Kurisu, *J. Alloys Comp.*, **340**, 275 (2002).
9. S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **38**(17), 3553 (2003).
10. S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim, *Mater. Lett.*, **58**, 2973 (2004).
11. A. F. Ioffe, *Sov. Phys. Solid State*, **1**, 141 (1959).