

## 고상 합성과 진공 압축 성형에 의한 $Zn_4Sb_3$ 의 제조 및 열전특성

어 순철<sup>†</sup>

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장 소재 및 부품개발 연구센터

### Synthesis of $Zn_4Sb_3$ by Solid State Reaction and Hot Pressing, and Their Thermoelectric Properties

Soon-Chul Ur<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable ECo-Devices  
and Materials (ReSEM), Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2005년 6월 17일 받음, 2005년 7월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** Thermoelectric  $Zn_4Sb_3$  alloys were synthesized by a conventional powder metallurgy process consisting of solid state reaction and hot pressing. Single phase  $Zn_4Sb_3$  was successfully produced by the annealing of cold compact starting with the mixed elemental powders, and subsequent hot pressing yielded single phase bulk specimens without microcracks. Phase transformations in this alloy system during synthesis were investigated using XRD, SEM and EDS. Thermoelectric properties as a function of temperature were investigated from room temperature to 600 K and compared with results of analogue studies. Transport properties at room temperature were also evaluated. Thermoelectric properties of single phase  $Zn_4Sb_3$  materials produced by this process are comparable to the published data. Synthesis by solid state reaction and hot pressing offers a potential processing route to produce a bulk  $Zn_4Sb_3$ .

**Key words** solid state reaction, hot pressing, thermoelectric,  $Zn_4Sb_3$

## 1. 서 론

중온 영역 (450~650 K)에서 매우 높은 열전효율을 나타내는  $Zn_4Sb_3$ 는 원료 가격이 저렴하고, 현재 널리 활용되고 있으나 환경에 유해한 Pb 성분을 채택하고 있는 Pb-Te 합금계를 대체할 수 있어 잠재력이 풍부한 차세대 열전소재로서 최근 많은 연구자들로부터 주목을 받고 있다.<sup>1-3)</sup>  $Zn_4Sb_3$ 는 내성 p-형 반도체 특성을 나타내고 있으며, 673 K에서 열전성능지수 (ZT)가 1.3을 상회하는 값을 나타내고 있다.<sup>2,4)</sup> 여기에서 열전성능지수(dimensionless figure of merit)란  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda = \theta T / \lambda$ 로 정의되며,  $\alpha$ 는 Seebeck 계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\lambda$ 는 열전도도,  $\theta$ 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,<sup>1,3)</sup> 기계적 합금화법(MA)<sup>5,6)</sup> 등이 소개된바 있다. 그러나 다결정  $\epsilon$ - $Zn_4Sb_3$ 의 합성에는 복잡한 공정이 수반되어야 하고, 특히 공정 중 orthorhombic구조의  $\beta$ -ZnSb상 및 고온상인  $\delta$ - $Zn_4Sb_3$  등의 불필요한 상들이 빈번하게 출현하

고 있어, 부품화를 위하여는 보다 많은 연구가 요구되고 있다.<sup>1-3,5)</sup> 또한  $Zn_4Sb_3$ 의 제조를 위한 용해 또는 단결정 성장 등의 고온 공정 중에는 765 K에서의  $\epsilon$ 과  $\delta$ 상사이의 상변화에 따르는 체적변화에 의해 미세 크랙 또는 기공이 자주 발생하여 문제점으로 대두되고 있다.<sup>1)</sup> 더욱이 매우 느린 공석변태 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.<sup>7,8)</sup> 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.<sup>1)</sup> 고상 상변태를 이용한 금속간 화합물의 합성법은 기계적 합금화법,<sup>5,9)</sup> 직접 반응법,<sup>10)</sup> 반복적인 냉간 압연과 풀림 처리의 혼합공정법<sup>11)</sup> 등이 알려져 있다.

본 연구에서는 미세크랙이 없으며 균일한 상분포와 미세조직을 갖는 벌크 시편을 제조하기 위하여 고상 반응 합성의 하나인 통상적인 분말야금 공정을 고려하였으며, 원소분말을 혼합하여 냉간 성형한 시편을 어닐링하여 상변화를 유도하고 이를 열간압축법으로 성형하는 공정을 통해 시편을 제조하였다. 그러나 초기 혼합재료가 고온 공정에 노출되게 되면 Zn의 증발이 쉽게 일어나 조성의

<sup>†</sup>E-Mail : scur@chungju.ac.kr

변화가 자주 발생하게 되는데,<sup>6)</sup> 이를 보상하기 위하여 초기 분말 재료의 혼합시 잉여의 Zn를 화학양론비의 조성 에 첨가하였다. 성형된 시편에 대한 열전 특성을 상온에 서부터 600 K까지의 온도범위에 걸쳐 조사하였으며, 최근 발표된 유사연구 결과와 비교 분석하였다. 또한 상온 에서의 물리적 특성과 전자 이동 특성을 평가하여 열전 물성의 상관관계를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

순도 99.9%, -325 mesh 이하의 Zn와 Sb 분말을 사용 하여 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 화학양론비 조성의 혼합분말과, 열간 공정 중의 Zn의 손실을 보전하기 위해 3.5~7.0 at.%의 잉여 Zn를 추가한 혼합분말을 Table 1과 같이 준비하였다. 혼합분말은 직경 25.4 mm의 스테인레스강재 다이를 사용하여 70 MPa의 압력으로 냉간 성형 압분체를 제조하였 으며, 이 압분체는 Ar 분위기의 튜브로에서 673 K의 온 도로 24시간동안 고상 합성을 위해 어닐링처리 하였다. 어닐링과정 중 본 시편은 상변화에 따르는 체적변화에 의 해 쉽게 부서지는데, 이를 파쇄하여 -270메쉬 이하로 분 급한 다음 직경 25.4 mm의 고강도 그라파이트 다이를 사 용하여 Ar 분위기에서 673 K의 온도로 70 MPa의 압력 으로 2~24시간에 걸쳐 열간 압축 성형하였다. Table 1 에서 시편명은 SC는 solid state reaction of cold compact를 나타내고 연이은 숫자는 화학양론비상의 Zn 의 함량에 더해진 추가의 Zn의 양(at.%)을 나타내며, 다음 의 HP2 또는 HP24는 hot pressing과 성형시간을 나 타낸다.

공정중의 상변화 거동을 조사하기 위하여 어닐링전후 의 분말과 열간성형 시편에 대해 X-선회절시험을 실 시하였다. 주사전자현미경과 에너지 분산 원소분석기(EDS) 를 사용하여 미세조직특성과 원소의 함량변화를 조사하 였다. 또한 열간압축성형시편에 대해 He pycnometer를 사용하여 비밀도를 측정하였고, Micro Vickers 미세 경 도시험을 실시하였다.

열간성형 시편들에 대한 열전특성을 상온~600 K의 온 도범위에 대해 측정하였다. 전기전도도( $\sigma$ )는 4단자법(4-

point probe) 방법으로 측정하였으며, 접점 단자는 인듐 단자와 gold wire를 사용하였다. Seebeck 계수( $\alpha$ )는 시 편 의 한쪽 끝단을 heat sink로 하여 일정한 낮은 온도를 유지시키고 다른 한쪽 끝단은 소형 열원을 부착하여 가 열하는 방식의 일정 온도 구배 방법을 이용하여 온도구 배에 의해 발생하는 열기전력(emf)을 측정하여 계산하였 다. 이때 직경 0.3 mm의 T-type 열전대를 이용하여 시편 양쪽 의 냉·온 부분의 온도를 측정하고 구리 단자 쪽 에서 열기전력을 기록 측정하였다. 열전 성능인자(thermo electric power factor;  $\theta = \alpha^2 \sigma$ )는 구하여진 Seebeck계수 와 전기전도도를 토대로 계산하였다. 또한 본 시편의 전 자의 이동 특성을 평가를 하였으며, Hall 계수(RH), 운반 자 농도(p), 운반자 이동도( $\mu$ ) 등을 Van der Pauw 방법<sup>12)</sup> 을 이용하여 1.64 T, 10 mA의 조건 하에서 측정하였다.

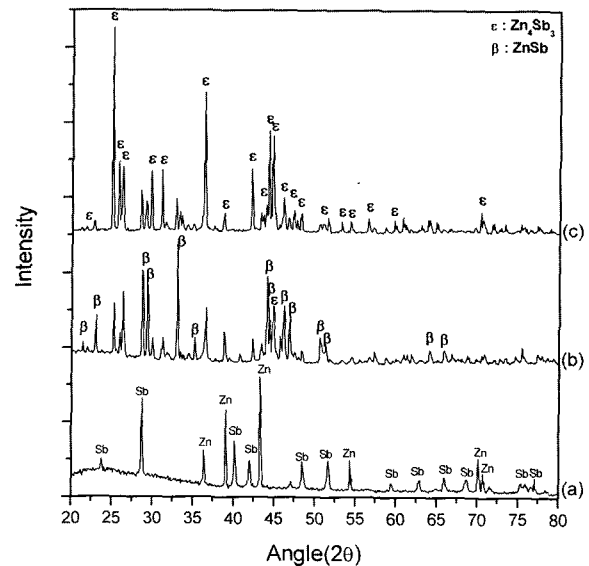
### 3. 결과 및 고찰

화학양론비조성의 혼합 분말을 냉간 압축 성형한 시편 은 4~24시간의 어닐링처리 후 공정중의 상변화 거동을 조사하기 위하여 X-선 회절시험을 실시하였다. 어닐링후 의 시편은 체적변화로 인해 쉽게 부서지므로 분말화한 다음 X-선 회절시험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난바와 같이 673 K에서 4시간 의 소결과정 중  $\epsilon$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>의 상변태가 일어났으나, 대부분 은  $\beta$ -ZnSb로 상변태되었고 일부 잔류 Zn가 존재함을 알 수 있다. 같은 온도에서 24시간의 어닐링처리 후에는 대부분  $\epsilon$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>의 상변태가 일어났으나, 약간의  $\beta$ -ZnSb가 잔존하는 것을 알 수 있는데, 이는 공정 중 Zn

**Table 1.** Sample designations and nominal compositions used in the solid state reaction of cold compacts and hot pressing

Sample	Zn (at.%)	Sb (at.%)	Excess Zn (at.%) over stoichiometry
SC0	57.1429	42.8571	0.0
SC3	58.6429	41.3571	3.5
SC7	60.1429	39.8571	7.0

Note: SC stands for the solid state reaction of cold compact and numbers after that are excess Zn percentages.



**Fig. 1.** XRD patterns of cold pressed samples of stoichiometric Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>; (a) as-mixed, (b) annealed at 673 K/4hrs, (c) annealed at 673 K/24hrs.

의 증발에 의한 것으로 판단되었다. 이와 같이 Zn-Sb 합금계의 열간 공정에서는 Zn의 손실이 불가피한바, 적정량의 잉여 Zn를 화학양론비 조성에 혼합하여 이후의 어닐링공정 및 열간성형공정에 적용하였다. 단상의 ε-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>를 합성하기 위해 3.5 at.%의 잉여 Zn를 첨가한 혼합분말을 냉간성형하여 673 K에서 2~24시간동안 어닐링처리하였다. 어닐링 후의 시편은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 공정중의 상변화에 의해 체적 팽창이 일어났으며 기계적 강도를 잃어 쉽게 분말로 부서지는 경향을 보이고 있다. 어닐링 후 부서진 분말은 Fig. 3과 같이 대부분 270메쉬 이하의 분말로서, Fig. 4(a)의 X-선 회절시험결과 단상의 ε-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>로 상변화한 것을 알 수 있었다. 잉여의 Zn는 어닐링공정 중 증발되는 Zn를 보상하여 단상의 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>로의 상변태가 유도된 것으로 판단된다. 또한 7 at.%의 잉여 Zn를 첨가한 혼합분말의 압분체를 673 K에서 2~24시간동안 어닐링처리 하였으며, X-선 회절시험결과를 Fig. 5에 제시하였다. 어닐링처리 후 파쇄분말은 대부분 ε-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>로 상변태가 일어났으며, Zn 증발 보

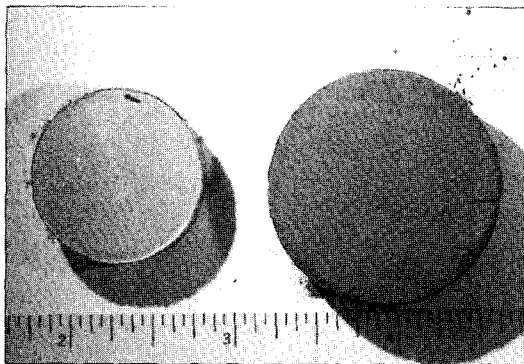


Fig. 2. Photographs of compacts using nominally 3.5 at.% Zn rich powder mixtures; before annealing (left) and after annealing (right) at 673 K/24hrs.

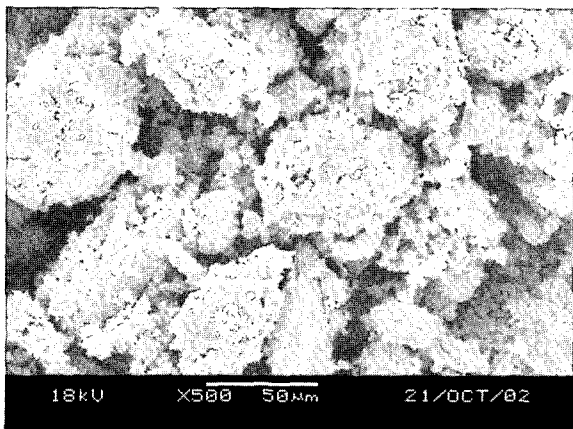


Fig. 3. SEM micrograph of annealed powders processed from the cold compacted 3.5 at.% Zn rich powder mixtures.

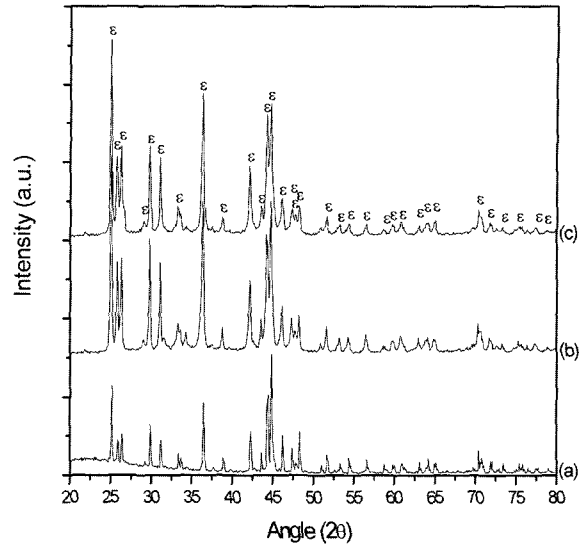


Fig. 4. XRD patterns of cold compacts using normally 3.5 at.% Zn rich powder mixture; (a) crushed powders after annealing at 673 K/24hrs, (b) hot pressed at 673 K/2hrs using annealed powders and (c) hot pressed at 673 K/24hrs using annealed powders.

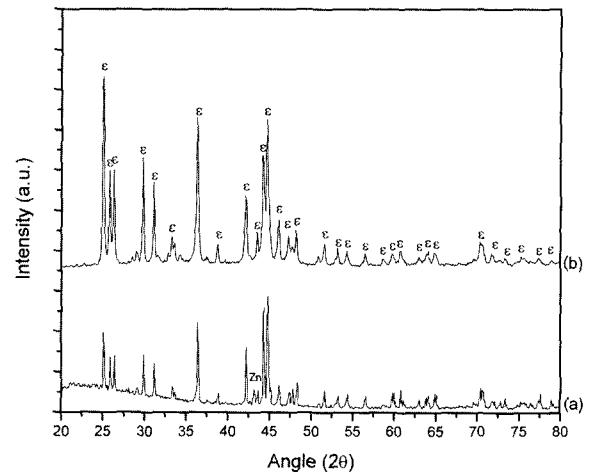


Fig. 5. XRD patterns of cold compacts using normally 7.0 at.% Zn rich powder mixture; (a) crushed powders after annealing at 673 K/24hrs, (b) hot pressed at 673 K/2hrs using annealed powders.

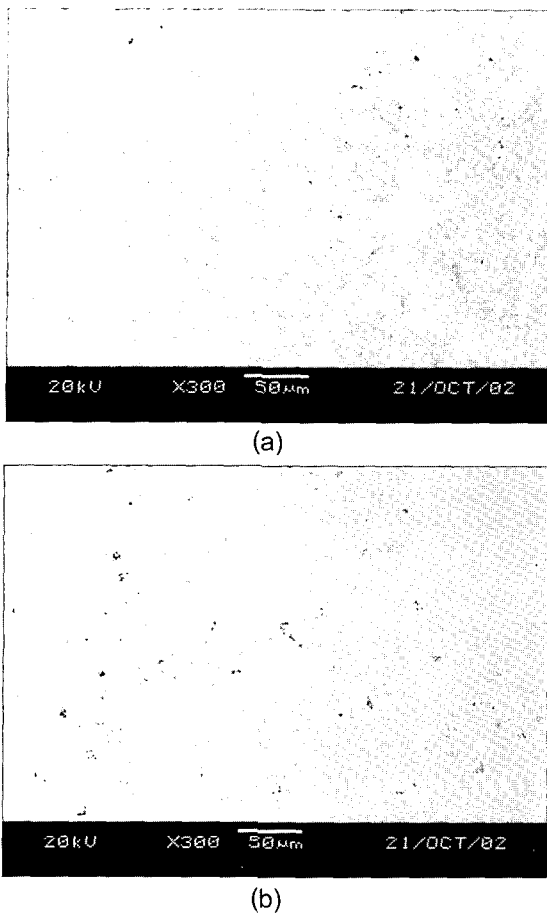
상량 이상의 초과된 잔류 Zn가 존재하는 것을 알 수 있었다.

어닐링 처리 후 파쇄분말은 673 K에서 2~24시간 동안 열간 압축 성형을 실시하였으며, 각 시편의 상대밀도, 미세경도를 이후 논의할 열전물성과 함께 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 열간 압축 성형시간이 짧을수록 비밀도가 작게 나타났으며, 3.5 at.% 잉여 Zn 혼합분말을 사용하여 24시간 동안 성형한 시편의 경우 이론 밀도의 94.7%의 건전한 조직을 얻을 수 있었다. Fig. 6에 열간

**Table 2.** Thermoelectric properties at room temperature for specimens produced by the solid state reaction of cold compacts and hot pressing.

Sample	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma$ ( $\text{O}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\theta$ ( $\mu\text{W/cmK}^2$ )	Relative density(%)	Hv	phases	remarks
Ref.[2]	113	500	6.4	96-98	-	$\epsilon$	
SC0						$\epsilon$	powder
SC0HP2	50.2	139.6	0.35	93.6	145.0	$\epsilon+\beta$	HP/2hrs
SC3						$\epsilon$	powder
SC3HP2	85.4	498.8	3.6	86.1	135.3	$\epsilon$	HP/2hrs
SC3HP24	98.2	463.7	4.5	94.7	181.6	$\epsilon$	HP/24hrs
SC7						$\epsilon+\text{Zn}$	powder
SC7HP2	60.6	281.1	0.8	93.3	122.0	$\epsilon+\text{Zn}$	HP/2hrs

Note: HP stands for hot pressing, and numbers after HP represent are hot pressing time in hours.



**Fig. 6.** SEM micrograph of hot pressed specimen using annealed powders with nominally 3.5 at.% Zn rich powders; (a) hot pressed at 673 K/2hrs and (b) hot pressed at 673 K/24hrs.

압축 성형 시편의 미세조직을 나타내었으며, 약간의 미세 기공이 잔류하고 있는 것을 알 수 있었다. 3.5 at.% 잉여 Zn 혼합분말을 사용하여 24시간 동안 열간 압축 성형한 시편은 X-선 회절 시험결과 Fig. 4(c)와 같이 단

상의  $\epsilon\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 로 확인되었으며, EDS 분석결과 기저조직 전반에 걸쳐 Zn와 Sb의 함량이  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 의 화학양론비를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 7 at.% 잉여 Zn 혼합분말을 사용하여 2시간동안 열간 압축 성형한 시편은 93.3%의 비밀도를 나타내고 있으며, X-선 회절 시험결과 Fig. 5(b)와 같이 주 상으로서  $\epsilon\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 이 확인되었으며, 잔류 Zn는 거의 사라진 것을 알 수 있는데, 열간 압축 성형 중 잉여 Zn가 지속적으로 증발한 것으로 판단되었다.

Table 2에 각 시편에 대한 상온에서의 열전물성과 참고자료로서 진공용해 후 열간압축하여 제조한 단상의  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 에 대한 물성<sup>2)</sup>을 함께 제시하였다. Seebeck 계수는 모두 양의 값으로서 p-형 전도성을 나타내고 있다. Table 2에서 24시간 열간 압축 성형한 단상의  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  (SC3HP24)는 여타 시편에 비해 높은 비밀도, 최대 경도와 함께 높은 Seebeck계수와 전기전도도를 나타내고 있으며, 열전 변환능력의 척도로 사용되는 열전 성능 인자 (thermoelectric power factor;  $\theta(\mu\text{W/cmK}^2)$ )도 본 연구에서의 시편 중 가장 높은 값을 보여주고 있으며, 기 발표된 참고자료<sup>2)</sup>와 유사한 값을 나타내고 있다. 준단상의  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  (SC7HP2)의 Seebeck 계수와 전기전도도는 상대적으로 작게 나타났는데 이는 잔류 Zn의 영향으로 판단되었다.<sup>13)</sup> 또한  $\epsilon+\beta$  복합상(SC0HP2)의 경우 Seebeck 계수와 전기전도도도 낮게 나타났는데, 이 또한 ZnSb의 존재에 의한 것으로 사료되었다.<sup>13)</sup> 예측한바 대로 작은 비밀도의 시편에서 낮은 열전 성능인자를 나타내고 있으며, Zn나 ZnSb의 존재가  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 에서의 열전물성을 크게 저하시키는 것을 알 수 있다.<sup>13)</sup> 참고로 3 at.%의 잉여 Zn까지는 반도체의 성질이 그 이상에서는 금속성 전도성으로 변화한다는 유사 연구 보고도 있다.<sup>2)</sup>

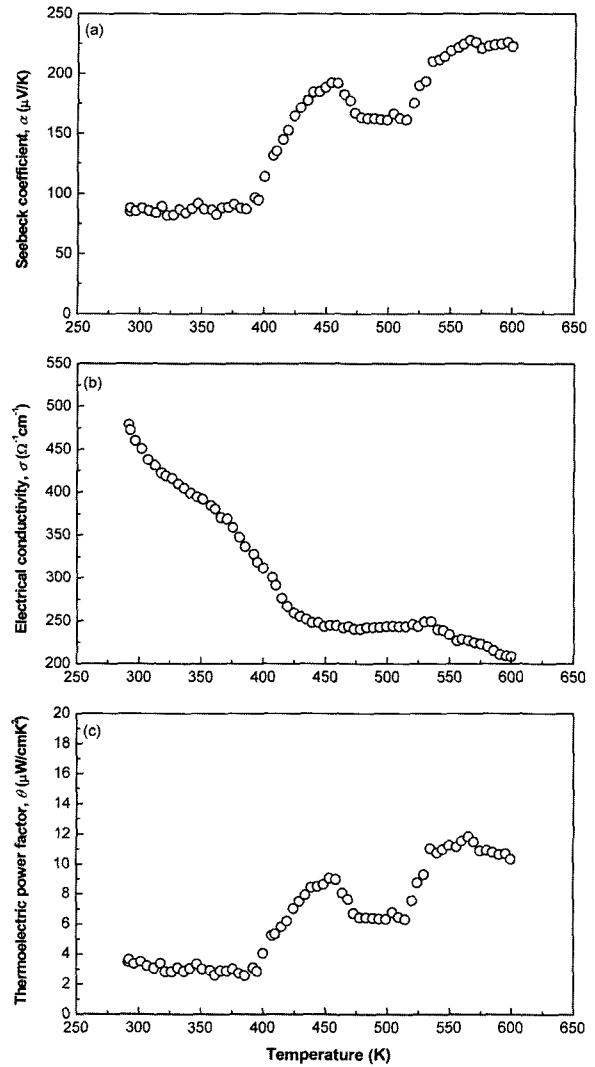
단상  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ (SC3HP2 and SC3HP24)와 준단상(SC7HP2) 시편의 상온에서의 운반자 이동 특성(transport properties)을 측정하여 Table 3에 제시하였다. 양의 Hall 계수 값

**Table 3.** Transport properties at room temperature for the Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> processed by the solid state reaction of cold compacts and hot pressing.

Sample	Hall coefficient R <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> /C)	Hall mobility μ (cm <sup>2</sup> /Vsec)	Carrier concentration p (cm <sup>-3</sup> )
Ref.[2]	-	30	9 × 10 <sup>19</sup>
SC3HP2	0.0223	11.12	2.80 × 10 <sup>20</sup>
SC3HP24	0.0635	29.47	9.83 × 10 <sup>19</sup>
SC7HP2	0.0318	8.93	1.97 × 10 <sup>20</sup>

은 본 재료군이 모두 p-형 전도성을 갖는다는 것을 다시 확인하고 있다. 높은 비밀도 시편(SC3HP24)의 경우 Hall 이동도는 참고 자료<sup>2)</sup>와 유사한 값을 보이고 있다. 다만 정공 운반자의 농도가 약간 높아 상대적으로 근소한 차이의 Seebeck 계수를 나타낸 것을 알 수 있다. 또한 SC3HP24시편의 정공 농도가 비교소재<sup>2)</sup>에 비해 다소 높지만 전기전도도는 다소 낮은 것으로 측정되었는데, 이는 Table 1과 같이 비교소재에 비해 다소 낮은 비밀도에 기인한 것으로 사료되었다. 낮은 비밀도의 단상 시편과(SC3HP2)과 준단상(SC7HP2)시편의 경우 낮은 Hall 이동도를 보이고 있다. 본 실험군내에서 단상의 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (SC3HP2 and SC3HP24)의 경우 전기전도도는 비밀도의 차이에 둔감한 것으로 조사되었으나, 상대적으로 낮은 밀도의 SC3HP2시편의 경우 Seebeck 계수가 SC3HP24에 비해 다소 낮게 나타났는데, 이는 상대적으로 높은 운반자의 농도에 기인한 것으로 판단되었다. SC3HP2와 SC7HP2 시편의 운반자 농도는 ~10<sup>20</sup>에 육박하여 정상적인 열전 반도체의 그것에 비해 다소 높은 것을 알 수 있는데, 이 결과 상대적으로 낮은 Seebeck 계수를 보인 것으로 판단되었다. 이상과 같은 논의를 통해 본 공정을 통하여 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>를 제조할 경우 높은 비밀도와 단상을 유도하는 방안이 높은 열전성능을 보장할 수 있으리라 판단되었다.

단상 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(SC3HP2 and SC3HP24)시편의 열전특성을 600 K까지의 온도변화의 함수로 측정하여 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. Seebeck 계수와 전기전도도는 온도의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 양극전도성(bipolar conduction)으로 설명되고 있으며, Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>시스템에서 유사하게 나타나는 결과이다.<sup>2)</sup> 그러나, 낮은 비밀도 시편(SC3HP2)의 경우 Fig. 7(a)와 Fig. 8(a)에 나타난바와 같이 중간 온도 영역에서 Seebeck계수의 불안정함을 보이고 있고, 이에 따라 열전성능인자도 마찬가지로의 현상을 보이고 있다. 이러한 요동 현상은 높은 비밀도 시편(SC3HP24)과 참고시편 등에서 보이지 않고 있는 반면,<sup>2,3)</sup> 본 연구실에서 수행한 기계적 합금화로 제조한 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>중 낮은 비밀도의 경우 이와 같은 현상이 일어나고 있는데, 이는 600 K까지의 열전 물성 측



**Fig. 7.** Thermoelectric properties as a function of temperature in SC3HP2 specimen ; (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity and (c) thermoelectric power factor.

정과정에서 많은 기공을 포함하고 있는 저밀도의 시편에서 상대적으로 높은 비표면적에 의해 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>가 ZnSb+Zn로 분해되는 경향 때문으로 판단되고 있다.<sup>13)</sup> 이러한 불안정 요동현상은 Fig. 8과 같이 고밀도 시편에서 크게 억제되고 있어, 밀도를 향상시키는 것이 소자 응용에 있어 고온에서의 열적 안정성에 기여할 것으로 판단되었다. 단상의 고밀도 시편((SC3HP24)의 600 K까지의 온도의존성 열전특성은 참고재료<sup>2)</sup> 그것에 비해 근소하게 낮게 나타났으며, ZT값의 경향도 유사할 것으로 사료되었다. 본 실험에서는 열전도도측정이 이루어지지 않아 본 재료에 대한 ZT값의 산정 및 유사연구와의 직접 비교는 어렵다고 판단되나, 본 온도구간에서의 열전도도가 기존 발표된 단상 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>의 열전도도와<sup>2)</sup>와 크게 다르지 않다고 가정하여, 본 공정으로 제조한 단상시편들에 대해 ZT값

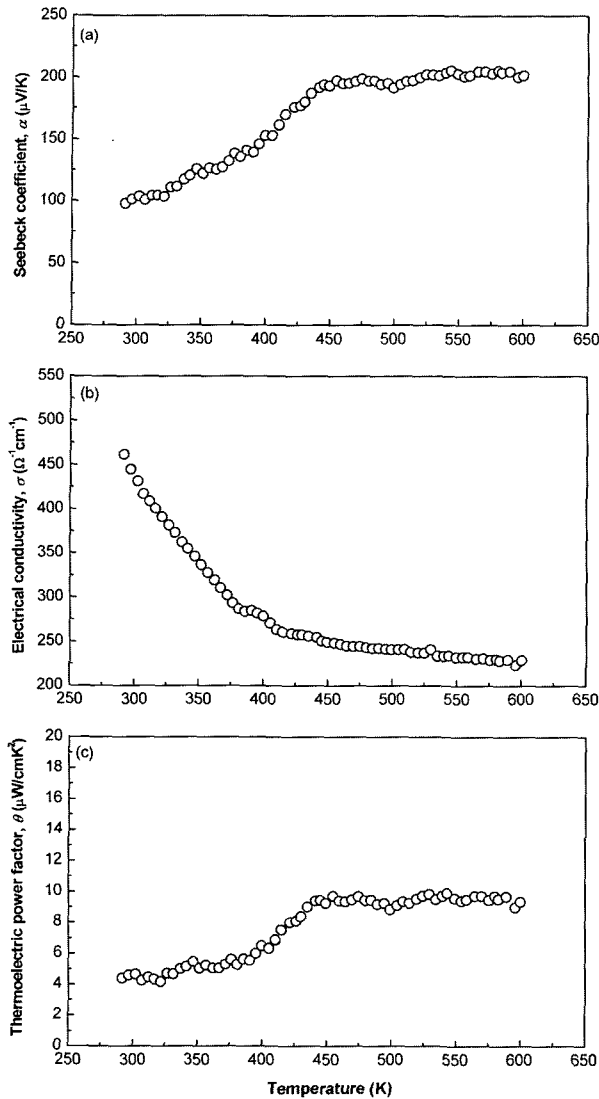


Fig. 8. Thermoelectric properties as a function of temperature in SC3HP24 specimen ; (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity and (c) thermoelectric power factor.

을 계산하여 Table 3에 제시하였다. 본 공정으로 제조한 단상의 고밀도 시편(SC3HP24)의 600 K에서의 ZT는 0.8로 예측되었으며, 열전성능지수가 가장 높은 것으로 발표된 진공 용해후 파쇄 및 열간 압축 성형한 시편의 특

성에<sup>2)</sup> 매우 근접한 결과를 나타내고 있어, 단순 진공 용해하여 얻은 시편의 경우<sup>3)</sup>보다는 매우 우수한 열전 특성을 갖는 것으로 조사되었다.

#### 4. 결 론

열전소재로 잠재력이 풍부한  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  합금을 통상적 분말야금 공정에 의해 제조 하고 특성을 평가하였다. 합금 구성 원소의 단순혼합분말을 냉간 성형하여 압분체로 제조한 후 어닐링처리를 거쳐 단상의 분말을 합성하였고, 이를 열간 압축 성형하여 미세 크랙이 거의 없는 단상의 벌크  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 를 성공적으로 제조하였다. 열간 합성 및 성형 공정 중 증발하는 Zn를 보상하기 위하여 화학양론 비 조성의 초기 혼합분말에 잉여의 Zn를 첨가하여 단상과 준단상의 시편을 제조하여 열전특성을 평가하였다. 고밀도, 단상의  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 시편은 연구 대상 시편 중 가장 높은 비밀도, 최대 경도와 함께 높은 Seebeck계수와 전기전도도, 열전 성능 인자를 나타내고 있으며, 기 발표된 참고자료와 유사한 값을 나타내었다. 상온에서의 운반자 이동특성을 평가하여, 본 시편의 열전특성을 운반자의 농도, 이동도의 관계로서 설명할 수 있었다. 또한 준단상 시편 군 ( $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ +잔류 Zn,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ +ZnSb)등의 열전물성은 Zn 또는 ZnSb상의 존재로 인해 열전물성이 크게 저하되었다. 단상  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 시편의 Seebeck 계수와 전기전도도는 유사연구와 마찬가지로 온도의 증가에 따라 감소하는 현상을 나타내었다. 그러나 600 K까지의 열전물성 측정영역에서 열적으로 안정한 고밀도의 시편과는 달리, 저밀도의 시편에서는 높은 비표면적에 의해  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 가 ZnSb + Zn로 분해되어 중간 온도영역에서 불안정한 요동현상이 나타났다. 본 공정으로 제조한 단상의 고밀도 시편의 600 K에서의 열전 성능지수(ZT)를 예측할 수 있었으며 0.8로 계산되었다. 이는  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  중 가장 높은 열전 성능지수를 갖는 것으로 발표된 진공용해 및 열간 압축 성형법으로 제조한 시편의 특성에 매우 근접한 결과로서, 단순 진공 용해하여 얻은 시편의 경우보다는 매우 우수한 열전 특성을 갖는 것으로 조사되었다. 본 공정을 통하여  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 를 제조할 경우 높은 비밀도와 단상을 유도하는 방안이 높은 열전성능을 보장할 수 있는 것으로 판

Table 4. Thermoelectric properties of specimens processed by the solid state reaction of cold compact and hot pressing (at 600 K)

Sample	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma$ ( $\text{O}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\theta$ ( $\mu\text{W/cmK}^2$ )	$\lambda$ ( $\text{mW/cmK}$ )	ZT	remarks
Ref.[2]	185	330	11.3	7	1	Measured
Ref.[3]	205	88	3.7	7*	0.32	Estimated
SC3HP2	222.6	208.4	10.32	7*	0.88	Estimated
SC3HP24	201.9	229.1	9.34	7*	0.80	Estimated

\*denotes that  $\lambda$  was estimated from the graph of thermal conductivity as a function of temperature in reference 2.

단되었다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. 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).
2. T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky, *J. Phy. Chem. Solids*, **58**(7), 1119 (1997).
3. T. J. Zhu, X. B. Zhao, M. Yan, S. H. Hu, T. Li and B. C. Chou, *Mater. Letters*, **46**(1), 44 (2000).
4. H. W. Mayer, I. Mikhail and K. Schubert, *J. of Less Common Metals*, **59**, 43 (1978).
5. V. Izard, M.C. Record and J. C. Tedenac, *J. Alloys Comp.*, **345**, 257 (2002).
6. T. Aizawa and Y. Iwaisako, 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, Maryland, USA, August 29-September 2, 73 (1999).
7. T. Souma, G. Nakamoto and M. Kurisu, *J. Alloys Comp.*, **340**(1/2), 275 (2002).
8. L. C. Prasad and A. Mikula, *J. Alloys Comp.*, **299**, 175 (2000).
9. C. C. Koch, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 121 (1989).
10. Q. Guo and O. J. Kleppa, *J. Alloys and Comp.*, **221**(1/2), 45 (1995).
11. L. Battezzati, P. Pappalepore, F. Dubiano and I. Gallino, *Acta Mater.*, **47**(6), 1901 (1999).
12. L. J. Van der Pauw, *Philips Res Reports*, **13**(1), 1 (1958).
13. S.-C. Ur, Philip Nash and I.-H. Kim, *J. of Mater. Sci.*, **38**(17), 3553 (2003).