

## 기계적 합금법으로 제조한 $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ 의 열전물성

김인기 · 장경욱<sup>†</sup> · 김일호\*

한서대학교 신소재공학과, \*한국교통대학교 신소재공학과

### Thermoelectric Properties of $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ Fabricated by Mechanical Alloying

In-Ki Kim, Kyung-Wook Jang<sup>†</sup> and Il-Ho Kim\*

Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, 360 Daegok-ri, Haemi-myeon, Seosan, Chungnam 356-706, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea

(2013년 1월 9일 접수 : 2013년 1월 21일 최종수정 : 2013년 1월 28일 채택)

**Abstract**  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  powders with  $x=0-1.2$  were fabricated by mechanical alloying in a planetary ball mill with a speed of 350 rpm for 24 hrs and then hot pressed under a pressure of 70 MPa at 773 K for 2 hrs. It was found that there were systematic shifts in the X-ray diffraction peaks of  $Mg_3Sb_2$  ( $x=0$ ) toward a higher angle with increasing Zn for both the powder and the bulk sample and finally the phase of  $Mg_{1.86}Zn_{1.14}Sb_2$  was formed at the Zn content of  $x=1.2$ . The  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  compounds had nano-sized grains of 21-30 nm for the powder and 28-66 nm for the hot pressed specimens. The electrical conductivity of hot pressed  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  increased with increasing Zn content and temperature from  $33 \text{ Sm}^{-1}$  for  $x=0$  to  $13,026 \text{ Sm}^{-1}$  for  $x=1.2$  at 323 K. The samples for all the compositions from  $x=0$  to  $x=1.2$  had positive Seebeck coefficients, which decreased with increasing Zn content and temperature, which resulted from the increased charge carrier concentration. Most of the samples had relatively low thermal conductivities comparable to the high performance thermoelectric materials. The dimensionless figure of merit of  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  was directly proportional to the Zn content except for the compound with  $Zn=1.2$  at high temperature. The  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  compound with  $Zn=0.8$  had the largest value of  $ZT$ , 0.33 at 723 K.

**Key words** mechanical alloying, thermoelectric,  $Mg_3Sb_2$ , zinc.

## 1. 서 론

열전발전은 태양열, 내연기관의 배열이나 각종 폐열 등 무한하고 다양한 열에너지를 회수하여 전기에너지로 변환할 수 있어<sup>1)</sup> 친환경적 에너지 생산 기술이며 태양열 발전 등 기존의 발전 시스템과 복합화가 가능하다는 장점이 있으나 발전 효율이 낮아 제한적인 분야에 적용되고 있다.<sup>2)</sup> 열전발전의 효율은 열전소자를 구성하는 열전 재료의 열 및 전기적 특성에 의해 결정되며, 무차원 열전성능지수( $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$ )를 이용하여 평가한다. 여기서

$\alpha$ 는 Seebeck 계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\kappa$ 는 열전도도,  $T$ 는 절대온도이다.<sup>3)</sup> 일반적으로 반도체 특성을 갖는 재료의 열전도도는 전하에 의한 기여( $\kappa_e$ )와 격자진동 즉 포논에 의한 기여( $\kappa_L$ )의 합으로 구성된다. 따라서  $ZT$ 를 높이는 방법은 Seebeck 계수와 전기전도도를 높게 유지한 채  $\kappa_L$ 을 최소화하는 것으로 구체적으로는 결정격자에 주기성이 없는 질량 섭동(합금 산란)을 도입하기 위해 고용체를 형성하거나, 결정립 미세화를 통해 포논의 입계 산란을 크게 하거나, 결정구조 안에 큰 공간(cage)에 작은 원자를 침입형으로 고용시켜 진동할 수 있도록 하는 것

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : kwjang@hanseo.ac.kr (K. -W. Jang, Hanseo Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

등이 있다.

$Mg_3Sb_2$  화합물은 비교적 큰 Seebeck 계수와 낮은 열전도도를 갖는 것으로 알려져 중온영역(373~700 K)에서 활용할 수 있는 열전재료<sup>4)</sup>로서 최근 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>5-8)</sup> Kajikawa 등은 냉간가압성형(cold pressing) 후 1213~1273 K에서 열간가압성형(hot pressing)한  $Mg_3Sb_2$  화합물에 대해 300~773 K에서 열전특성을 측정하여 600 K에서  $ZT=0.55$ 를 얻었다고 보고한 바 있다.<sup>5)</sup> 한편 Condron 등은 873 K에서 열간가압성형한  $Mg_3Sb_2$  화합물의  $ZT$ 는 875 K에서 최댓값 0.21을 나타내는 것으로 확인하였고 Kajikawa 등과의 전기전도도와 Seebeck 계수의 차이를 hot pressing 온도의 차이에 따른 MgO 형성 가능성과 잔류 Sb에 기인하는 것으로 분석하였다.<sup>6)</sup>  $Mg_3Sb_2$  화합물은  $Mg_2Sb_2^{2-}$  층과  $Mg^{2+}$  층간의 이온 결합으로 인해 매우 낮은 전기전도 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup>  $Mg_3Sb_2$  화합물의 열전도도가  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , PbTe,  $Bi_2Te_3$ ,  $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$  등에 필적한다고<sup>9)</sup> 알려져 있어 전기전도 특성 개선을 통해 열전특성의 향상을 기대할 수 있을 것으로 본다.

본 연구에서는  $Mg_3Sb_2$  화합물에 대한 Zn의 최대 고용 한도로 알려진 46 at% 부근인<sup>8)</sup>  $Mg_{2.8}Zn_{1.2}Sb_2$  까지 Mg를 Zn으로 대체하여 이온 결합 특성을 완화시켜  $Mg_3Sb_2$  화합물의 전기전도도를 향상시키는 동시에 고용체 형성으로 기대되는 열전도도의 감소를 통해  $ZT$ 값을 높이고자 하였다. 이를 위해 나노 분말의 제조가 가능하고 합금 원소의 고용도를 최대화할 수 있는 기계적 합금법<sup>10-12)</sup>(MA, mechanical alloying)으로  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물 분말을 제조하여 결정립 미세화와 Mg 대신 치환되는 Zn의 고용 효과에 의한 포논 산란을 유도하여 열전도도를 낮추고자 하였다. 또한  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물에 대해서 중요한 온도영역이지만 아직 보고되지 않은 323~723 K 부근에서의 열전물성을 조사 분석하였다.

## 2. 실험 방법

$Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물을 제조하기 위한 출발 원료는 LTS Chemical Inc.사(USA)의 순도 99.99%의 Mg(149  $\mu$ m)와 High Purity chemicals 사(Japan)의 순도 99.9%의 Zn(75  $\mu$ m 통과분)와 99.9%의 Sb(45  $\mu$ m 통과분) 금속 분말을 사용하였다. 이들 분말 금속들은  $x=0\sim 1.2$ 의 조성 범위에서 칭량하여 총 30 g이 되도록 하였다. 준비된 원료들을 스테인레스강 재질의 직경 0.5 cm 볼 400 g과 함께 내경 10 cm 크기의 스테인레스강 재질의 용기에 넣은 후 비산화성 분위기를 유지시키기 위하여  $10^{-3}$  Torr까지 감압한 후 순도 99.999%의 Ar 가스를 채웠다. 감압 및 Ar가스 충전 과정을 10회 반복하였다. 이후 planetary ball mill(Fritsch Pulverisette 5)에서 350 rpm으로 24시

간 동안 볼밀링하여 기계적 합금화를 실시하였다. 볼밀링을 마친 후 생성된 상을 확인하기 위하여  $Cu_{K\alpha}$  선을 이용한 X선회절분석기(XRD: Rigaku RINT2000)를 사용하였다. 제조된 화합물 입자의 크기,  $D$ 는 다음과 같은 Hall-Williamson 관계식에 따라 구하였다.<sup>13)</sup>

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

여기서  $\beta$ 는 피크 반가폭,  $\theta$ 는 회절각,  $\lambda$ 는 X선 파장,  $\varepsilon$ 는 스트레인이다.

MA 법으로 합성된 화합물의 열전물성을 측정하기 위하여 합성된 분말을 내경 1 cm의 흑연 몰드에 장입한 후 분위기 온도를 773 K로 유지하여 2시간 동안 70 MPa의 압력으로 열간가압성형하여 소결체를 제조하였다. 전하의 이동특성을 평가하기 위해 van der Pauw 방법을 이용하여 상온에서 1 T의 자장과 50 mA의 전류를 인가해서 Hall 계수를 측정하였고 이로부터 전하의 종류와 밀도, 이동도를 계산하였다. 열전특성을 평가하기 위해 ZEM-3(Ulvac-Riko)를 이용하여 323~723 K에서 Seebeck 계수와 전기전도도를 He 분위기 하에서 측정하였으며, TC-9000H(Ulvac-Riko)를 이용하여 레이저 섬광법(laser flash) 방법으로 열확산도를 측정하고, 비열은 시차주사열량계(DSC, Netzsch, STA409PC)로, 밀도는 아르키메데스법으로 측정하여 열전도  $\kappa = \alpha C_p d$  ( $\alpha$ : 열확산도,  $C_p$ : 비열,  $d$ : 밀도)를 구하였다.  $ZT$  값은 앞서 언급한 식을 사용하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ 화합물의 제조와 XRD 분석

$Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ 에서 Zn의 양을 0, 0.4, 0.8, 1.2로 하여 350 rpm으로 24시간 동안 볼밀링하여 얻은 화합물의 X선 회절분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. Zn을 첨가하지 않은 시료에서는 전형적인  $Mg_3Sb_2$ 의 상이 관찰되었고 미량의 Sb 금속상이 남아있었다. 일반 합금제조법에 의해서는 Mg와 Sb를 3:2로 하여  $Mg_3Sb_2$ 을 제조할 때 금속 Sb 상이 나타나게 되는데 Condron 등은 Mg와 Sb를 3.5:2의 비율에서 Sb가 없는  $Mg_3Sb_2$  상을 얻었다.<sup>6)</sup> MA법의 경우에는 큰 기계적 에너지가 가해지는 실험조건에 따라 안정상의 Sb가 나타나지 않기도 한다.<sup>8,14)</sup> Zn의 양을 0.4로 첨가하였을 때의 결정상은 역시  $Mg_3Sb_2$  상이었으나 피크들이 전체적으로 미세하게 고각쪽으로 이동하였다.  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ 는  $Mg_3Sb_2$ 와 같이 anti- $La_2O_3$  구조를 가지는데 Mg가 자리 잡게 되는 위치는 사면체 자리와 팔면체 자리 두 군데이고 Zn이 고용될 때는 사면체 자리에 해당하는  $Mg_2Sb_2^{2-}$  층에 자리 잡게 된다. 그리고 Zn 원자

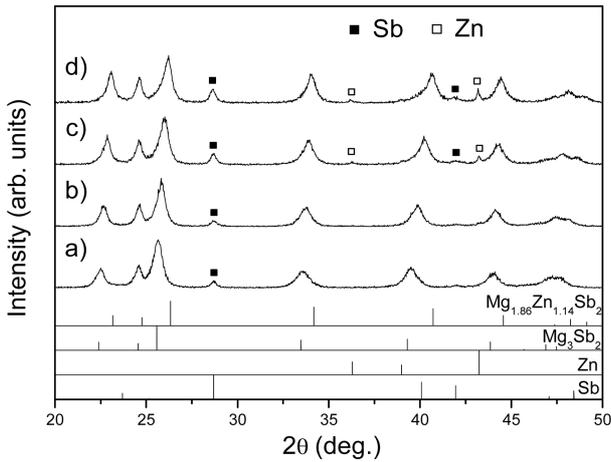


Fig. 1. XRD patterns of the mechanically alloyed powder samples with the composition of (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.4$ , (c)  $x = 0.8$  and (d)  $x = 1.2$  in  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ .

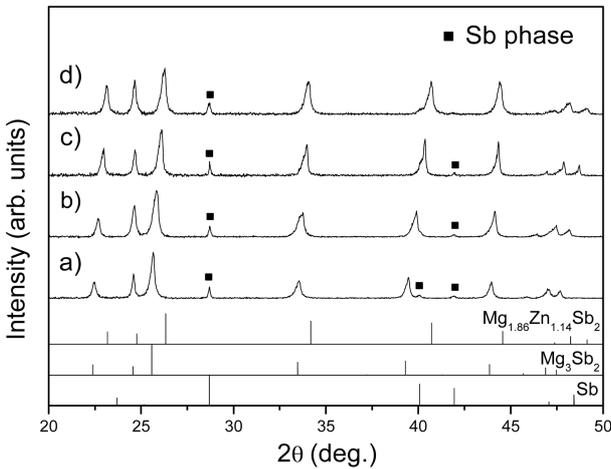


Fig. 2. XRD patterns of the bulk samples with the composition of (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.4$ , (c)  $x = 0.8$  and (d)  $x = 1.2$  in  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ .

반경(1.35 Å)는 Mg 원자반경(1.5 Å) 보다 작아 격자 간격이 좁아지게 된다.<sup>7)</sup> 이러한 이유로 인해서 Zn를 첨가함에 따라 X선 회절 피크들이 고각쪽으로 이동되었다고 생각할 수 있고 X<sub>in</sub> 등에 의해서도 확인되고 있다.<sup>14)</sup> Zn의 양을 0.8으로 늘렸을 때 좀 더 피크가 이동하였고 아울러 미반응 Zn 피크가 나타났다. 이것은 본 연구의 MA 조건에서는 이 조성부터 Zn이 M 격자에 충분히 고용되지 않았다는 것을 의미한다. Zn을 1.2로 하였을 때 free Sb와 Zn 피크가 좀 더 강하게 나타났지만 특이하게도 주 결정상은  $Mg_{1.86}Zn_{1.14}Sb_2$  상(JCPDS 04-0849)과 잘 일치하였다. F. Ahmadpour는 같은 조성에서 얻은 화합물을 리트벨트 법으로 분석한 결과  $Mg_{1.96}Zn_{1.04}Sb_2$  이었고 2.77%의 Sb가 이차상으로 존재하는 결과를 얻었는데<sup>7)</sup> 이 시료는 MA법이 아닌 1173 K에서 용융법으로 얻은 것이었다.

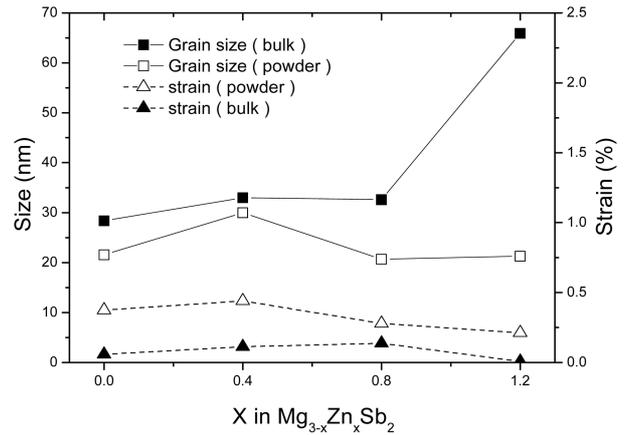


Fig. 3. Variations of grain size and lattice strain of  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  with Zn content (open shapes : MA powders, solid shapes: sintered bulk samples).

Fig. 2는 MA법으로 합성된 분말을 723 K의 온도에서 2시간 동안 70 MPa의 압력으로 열간가압성형하여 얻은 소결체의 X선 회절분석 결과이다. Fig. 1의 화합물과 비교해볼 때 회절 피크들이 날카로워지고 섬세한 피크들이 나타나 결정성이 좋아졌음을 알 수 있었으나 상변화는 일어나지 않았다. 조성이  $x = 0$ 에서  $x = 1.2$ 로 변화할 때의 주 상들은 Fig. 1의 화합물 상과 정확히 일치하고 있었다. 또한 Fig. 1에서 나타났던 Zn 상은 완전히 사라졌고 Zn의 양이 많은 조성에서 free Sb의 피크가 약화된 점으로 보아 Zn과 Sb들이 반응하여  $Mg_{1.86}Zn_{1.14}Sb_2$  상으로 융합되어 들어간 것으로 보여 진다. 이러한 점으로부터 Zn의 양을 변화시켜가면서 MA법으로 얻은 결정상들은 꽤 안정한 고용체 상이며 Zn이 0에서 1.2로 늘어남에 따라  $Mg_{1.86}Zn_{1.14}Sb_2$  상을 향해 안정적이면서 연속적으로 전이되어 간다고 볼 수 있다. 한편 이들 소결체의 밀도를 측정 한 결과,  $Mg_3Sb_2$  화합물의 경우  $4.333 \text{ gcm}^{-3}$ 였고,  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물들은 Zn 치환량  $x$ 가 0.4, 0.8, 1.2로 커지면서  $4.652, 4.652, 4.977 \text{ gcm}^{-3}$  으로 증가하였다. 문헌에 보고된  $Mg_3Sb_2$  화합물의 밀도는  $4.038$ 과  $4.174 \text{ gcm}^{-3}$  이고  $Mg_{2.36}Zn_{0.64}Sb_2$  에 대해  $4.453 \text{ gcm}^{-3}$  와 비교해 볼 때<sup>7,15)</sup> 본 실험의 소결체 밀도가 보다 커서 미세조직적으로 더 치밀한 상태임을 간접적으로 알 수 있었다.

Fig. 3에서 X선회절분석 결과로부터 얻어진 화합물의 입자크기와 스트레인을 보여주고 있다. 볼밀링을 마친 후 얻어진 화합물의 입자크기는 나노크기인 21~30 nm의 범위에 있었고 스트레인은 0.21~0.44%의 범위에 있었다. 큰 변화는 아니지만 Zn의 양이 늘어감에 따라 대체적으로 입자크기와 스트레인이 감소하였는데 이러한 경향성은 X<sub>in</sub> 등이 MA법으로 보고한 결과와 매우 유사하다.<sup>14)</sup> 볼밀링 후 이를 773 K에서 70 MPa의 압력으로 2시간 소결하여 얻은 소결체의 입자크기는 분말일 때보다 약간 커졌다.

Zn = 0.8까지는 28~33 nm에 머물다가 Zn = 1.2의 조성에서는 큰 폭으로 증가하여 66 nm으로 되었다. 이와는 반대로 스트레인의 경우는 분말에 비해 소결체에서 크게 감소하였는데 이는 소결과정에서 어닐링 효과에 의해 스트레인이 해소되었기 때문으로 판단된다. 소결체의 경우 스트레인은  $x = 0.8$ 까지 스트레인이 약간 증가하는 경향을 보였으나 입자성장이 많이 일어난  $x = 1.2$  조성에서 스트레인은 0.007 %로 매우 작은 값을 나타내어 포논 산란이 크게 감소할 것으로 예상되었다.

### 3.2 열전특성

Fig. 4에서  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물에 대해 323~723 K의 온도 범위에서  $x$  값에 따른 전기전도도의 변화를 보여 주고 있다. Zn 치환량이 증가할수록 전기전도도는 증가하는 경향을 보였다.  $Mg_3Sb_2$  화합물의 경우 323 K에서  $33 \text{ Sm}^{-1}$  이었고 Zn 치환량이 0.4, 0.8, 1.2로 커지면서 304, 1418,  $13026 \text{ Sm}^{-1}$ 로 크게 증가하였다. 이것은 Zn 치환량이 높아짐에 따라 Table 1에 나타난 바와 같이 캐리어 농도가  $1.92 \times 10^{17}$ ,  $6.30 \times 10^{17}$ ,  $8.88 \times 10^{18}$ ,  $5.10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 으로 증가하기 때문이다. 323 K에서 전기전도도 값은 1073 K에서 Condron 등이 직접반응법으로 제조한  $Mg_3Sb_2$  화합물에서 얻은  $20 \text{ Sm}^{-1}$  와 유사한 값이지만<sup>6)</sup> Xin 등이 보고한 기계적합금으로 제조한  $(Mg_{1-x}Zn_x)_3Sb_2$

화합물의 Zn 치환량에 따른 전기전도도( $x = 0$ 에서  $0.3 \text{ Sm}^{-1}$ ,  $x = 0.3$ 에서  $0.7 \text{ Sm}^{-1}$ ,  $x = 0.96$ 에서  $532 \text{ Sm}^{-1}$ ,  $x = 1.17$ 에서  $1757 \text{ Sm}^{-1}$ )와는 많은<sup>8)</sup> 차이를 보이고 있다. 이처럼 유사한 조성에서 전기전도도 값이 큰 차이를 보이는 것은 기계적 합금법이나 열간가압성형법에서 시편 제조 방법의 차이에 따른 소결체의 밀도, Sb 잔류량, 산화물과  $MgC_2$  등 불순물 함유량의 차이와 같은 다양한 원인 때문인 것으로 추정된다.

본 실험에서 얻어진 화합물은 전 조성에서 온도가 높아짐에 따라 전기전도도가 증가하는 경향을 보였다. 이는  $Mg_2ZnSb_2$  화합물이 금속성 전도특성을 보인다는 Ahmadpour 등의 보고와는 다르지만 Xin 등이 얻은 결과와는 일치하고 있다.<sup>7,14)</sup> 일반적으로 비축퇴(non-degenerate) 반도체의 경우 비저항  $\rho$ 는  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$ 의 관계가 있다. 여기서  $\rho_0$ 는 잔류비저항,  $E_a$ 는 전도활성화 에너지(conduction activation energy),  $k$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 절대온도이다. 본 실험의 화합물들은 Fig. 4에서처럼  $\log \sigma \sim T$ 의 관계가 있으므로 비축퇴 반도체 거동을 보이고 있다고 판단된다. 또한 기울기로부터 Zn 양이 많아질수록 전도활성화에너지가 감소한다는 것을 알 수 있다. 이는 Mg가 Zn로 치환되면서 고용체를 형성할 때 이온적 등가성(+2가) 때문에 직접적으로 캐리어 농도를 변화시키는 도너나 억셉터 역할은 못하지만  $Mg_2Sb_2^{2-}$  층과  $Mg^{2+}$  층간의 이온 결합 특성을 약화시켜 밴드 갭 크기가 작아지게 되고<sup>7)</sup> 이에 따라 캐리어 농도가 증가, 전기전도도가 커져 양의 온도의존성을 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 5는 323~723 K에서 Zn의 양에 따른  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물들의 Seebeck 계수의 온도 의존성을 측정된 결과를 보여주고 있다.  $x = 0 \sim 1.2$  범위의 모든 화합물이 양(+)의 Seebeck 계수를 보여 p형 반도체 특성을 보였고

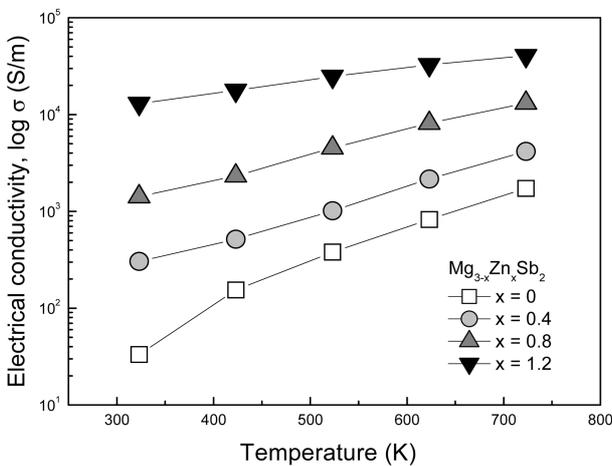


Fig. 4. Electrical conductivity of  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  as a function of temperature.

Table 1. Hall mobility and carrier concentration of  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  compounds.

	$\mu_H(\text{cm}^2/\text{Vsec})$	$n(\text{cm}^{-3})$
$Mg_3Sb_2$	$1.08E + 01$	$1.92E + 17$
$Mg_{2.6}Zn_{0.4}Sb_2$	$3.01E + 01$	$6.30E + 17$
$Mg_{2.2}Zn_{0.8}Sb_2$	$9.97E + 00$	$8.88E + 18$
$Mg_{1.8}Zn_{1.2}Sb_2$	$1.59E + 01$	$5.10E + 19$

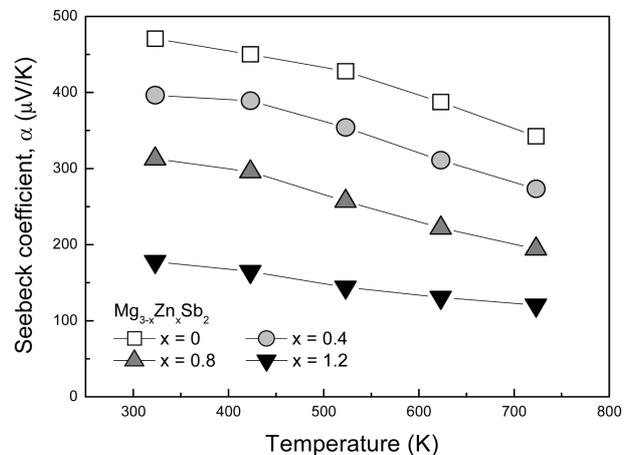


Fig. 5. Seebeck coefficient of  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  as a function of temperature.

이는 Hall 계수 측정과 같은 결과였다. 같은 온도에서는 Zn 첨가량이 증가할수록 Seebeck 계수가 감소하는 경향을 보였는데, 323 K에서  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  화합물의 경우  $470 \mu\text{VK}^{-1}$  이었으나 Zn의 양이 0.4, 0.8에서  $396, 312 \mu\text{VK}^{-1}$  그리고 Zn=1.2에서는  $178 \mu\text{VK}^{-1}$  으로 크게 감소하였다. 이는 Table 1에 보인 바와 같이 캐리어 농도가 증가했기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 경향은 캐리어 농도와 Seebeck 계수는 반비례 한다는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  에 대한 실험 결과와 일치한다.<sup>16)</sup>  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  화합물에 대해 323 K 부근에서 측정된 Seebeck 계수 값은 연구자에 따라 상당한 차이를 보이는데 Kajikawa 등은  $\sim 250 \mu\text{VK}^{-1}$ , Condon 등은  $\sim 25 \mu\text{VK}^{-1}$ , Ahmadpour 등은  $363 \mu\text{VK}^{-1}$  이었다. 한편 Seebeck 계수는 모든 조성에서 온도 상승에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적인 p 형 반도체의 경우 극저온을 제외하고는 Seebeck 계수( $\alpha$ )는  $\alpha = k/e\{E_F/kT - (r + 5/2)\}$ 로 주어진다.<sup>17)</sup> 여기서  $k$  는 볼츠만 상수,  $e$  는 전하량,  $E_F$  는 페르미 에너지,  $r$  은 산란 인자이다. 이 식에 따르면 Seebeck 계수는 온도에 반비례하여 감소하는 경향을 나타내게 된다.

Fig. 6은 323~723 K에서 Zn 양에 따른  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$  화합물들의 열전도도 변화이다. 323 K에서 측정된 열전도도는  $x=0, 0.4, 0.8, 1.2$ 에서 각각  $1.53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}, 1.08 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}, 0.94 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}, 1.06 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  이었다. 이들은  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  열전재료에 필적하는 상당히 작은 값에 해당되며 최소값은  $x=0.4$  인 경우 623 K에서  $0.81 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  이었다. 따라서 MA 법에 의해 나노입자가 형성되어 입계산란에 의한 포논 산란 효과가 증대되어 나타난 결과라고 판단되었다. 또한 Zn이 치환된 경우가 그렇지 않은 경우( $x=0$ )보다 열전도도가 작다는 점이 확연하게 나타나므로 Zn의 고용에 따른 포논 산란 효과도 확인할 수 있었다. 온도가 상승함에 따른 조성간의 열전도도 변화

양상은 다소 차이를 보였다.  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$  화합물의 열전도도는  $x=0$ 와  $x=0.4$ 에서 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 보였고,  $x=0.8$ 에서는 온도에 따라 큰 변화는 없었다. 이후  $x=1.2$ 에서는 열전도도가 온도 증가에 따라 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 전체적으로는  $x$  값이 커짐에 따라 열전도도는 온도에 대해 음의 의존성을 나타내다가  $x=0.8$  부근에서 양의 의존성으로 전환되는 경향이 있다는 것을 알 수 있다. 반도체의 열전도도는 전하운송자(charge carrier)와 포논의 기여의 합으로 구성된다( $\kappa = \kappa_c + \kappa_L$ ). Wiedmann-Franz 법칙에 의해  $\kappa_c = L\sigma T$ 로 주어지며, 여기서  $L$  은 Lorenz 상수이고,  $\sigma$  는 전기전도도로  $\kappa_c$ 는 전기전도도에 비례하여 증가한다. 또한  $\kappa_L$  은 상온 이상에서 일반적으로  $T^{-1}$  에 비례하는 것으로 알려져 있다. 이런 점을 고려해 볼 때  $x=0.8$  조성은 높은 온도 영역에서 전하 운송자 기여가 포논 기여를 앞지르기 시작하는 전환점이라고 볼 수 있다. 본 실험결과와 마찬가지로 Xin 등의 실험에서도  $x=0.92$ 이하의 조성과  $x=1.35$ 이상의 조성의 열전도도 경향성이 확연하게 구분되고 있다.<sup>8)</sup> 한편  $x=1.2$ 에서 열전도도가 크게 증가하였는데 이는 Fig. 3에서와 같이 스트레인이 큰 폭으로 감소하여 포논 산란이 줄어든 것과 관련있는 것으로 생각된다.

Fig. 7은  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$  화합물들의 전기전도도, Seebeck 계수, 열전도도로부터 구한 323~723 K에서의 무차원 열전성능지수(ZT)를 나타낸 것이다. 무차원 열전성능지수(ZT)는 전 조성에서 온도상승에 따라 증가하였다. 저온에서는 Zn의 치환량에 비례하여 ZT 값이 증가하였고  $x=1.2$  인 조성을 제외하고 이러한 경향성은 높은 온도에서도 유지되었다.  $x=1.2$ 의 조성은 열전도도의 온도 의존성이 컸기 때문에 높은 온도에서 ZT의 증가 폭이 상대적으로 둔화되었다. ZT 값은  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  화합물은 723 K

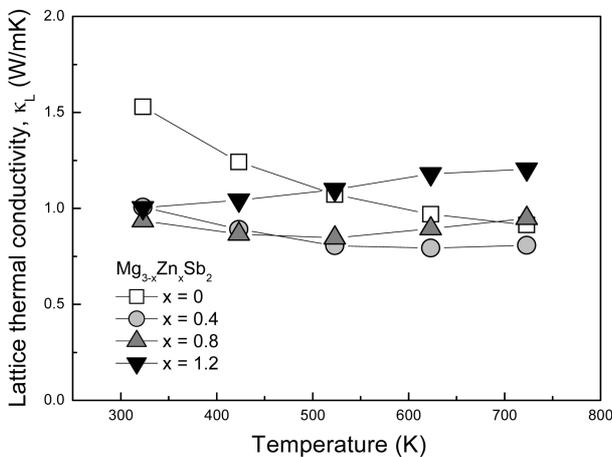


Fig. 6. Thermal conductivity of  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$  as a function of temperature.

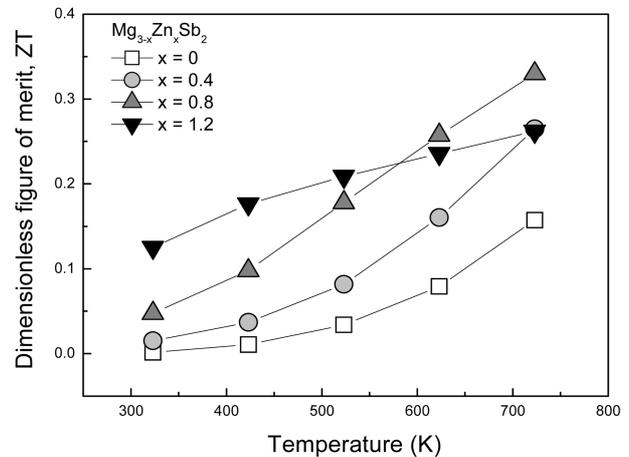


Fig. 7. Dimensionless figure of merit(ZT) of  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$  as a function of temperature.

에서 0.16을 보였고 Zn가 0.8일 때 최대값 0.33이 얻어졌다. 이는 Kajikawa 등이  $Mg_3Sb_2$  화합물에서 650 K일 때 얻은  $ZT=0.55$ 에 비해 낮으나, Condrion 등이  $Mg_3Sb_2$  화합물에서 850 K 일 때 얻은  $ZT=0.21$ 에 비해서는 1.5 배 높다. 본 연구와 마찬가지로 MA 법을 적용한 Xin 등<sup>8)</sup>의 가장 좋은 결과(323 K, Zn=0.6에서  $ZT \approx 0.0064$ )와 비교해 보아도 본 연구의 결과(323 K, Zn=0.8에서  $ZT=0.0476$ )가 7배 이상 더 큰 값이었다.

#### 4. 결 론

Zn의 고용효과와 결정립 미세화를 통해  $Mg_3Sb_2$  화합물의 열전물성을 높이고자 기계적 합금법과 열간가압성형법으로  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물 소결체를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 기계적합금법으로 얻어진  $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$  화합물 분말의 결정립 크기는 20-30 nm의 범위에 있었고 소결 후 약간 더 커졌다. 화합물의 주 결정상은  $Mg_3Sb_2$  화합물로 소결 전후 모두 같았고 결정성에만 차이가 있었다. Zn이 치환됨에 따라  $Mg_3Sb_2$  상에서  $Mg_{1.86}Zn_{1.14}Sb_2$  상으로 전이되는 양상을 보였다. Zn 치환량이 많아짐에 따라 전기전도도가 증가하였는데 Zn 증가에 따른 캐리어 농도가 커졌기 때문이었다. 또 전기전도도는 온도에도 큰 영향을 받아 323 K에서  $Mg_3Sb_2$  화합물의  $33 \text{ Sm}^{-1}$ 에서 Zn=1.2 일 때  $13026 \text{ Sm}^{-1}$ 로 크게 증가하였다. Seebeck 계수는 전 조성에서 양(+)의 값을 나타내어 p 형 반도체 특성을 가지고 있었고 Zn 첨가량이 증가할수록 Seebeck 계수가 감소하였는데 이는 캐리어 농도의 증가에 기인한 것으로 판단되었다. 열전도도는 전체적으로 낮게 측정되어 MA법에 의한 나노입자들이 생성되어 포논 산란효과가 컸던 것을 알 수 있었고 323 K에서  $Mg_3Sb_2$  조성을 제외한 나머지 화합물에서 열전도도가 낮게 측정된 점으로 보아 Zn의 고용효과도 확인할 수 있었다. 323~723 K에서의 무차원 열전성능지수(ZT)는 전 조성에서 온도상승에 따라 증가하였고 Zn가 0.8일 때 723 K에서 최대값 0.33을 얻었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2010년도 한서대학교 교비 학술연구 지원 사업에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial and T. Caillat, *Int. Mater. Rev.*, **48**, 45 (2003).
2. S. B. Riffat and X. Ma, *Appl. Therm. Eng.*, **23**, 913 (2003).
3. C. Wood, *Rep. Progr. Phys.*, **51**, 459 (1988).
4. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7**, 105 (2008).
5. T. Kajikawa, N. Kimura and T. Yokoyama, in *Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics (LaGrande Motte, France, 2003)*, p. 305.
6. C. L. Condrion, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin and G. J. Snyder, *J. Solid State Chem.*, **179**, 2252 (2006).
7. F. Ahmadpour, T. Kolodiazhnyi and Y. Mozharivskyj, *J. Solid State Chem.*, **180**, 2420 (2007).
8. H. X. Xin, X. Y. Qin, J. H. Jia, C. J. Song, K. X. Zhang and J. Jang, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **42**, 165403 (2009).
9. V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Y. Samunin and M. V. Vedernikov, *Phys. Rev. B*, **74**, 045207 (2006).
10. C. Suryanarayana, E. Ivanov and V. V. Boldyrev, *Mater. Sci. Eng. A*, **304-306**, 151 (2001).
11. J. Eckert and I. Borner, *Mater. Sci. Eng. A*, **239-240**, 619 (1997).
12. T. Raghu, R. Sundaresan, P. Ramakrishnan and T. R. R. Mohan, *Mater. Sci. Eng. A*, **304-306**, 438 (2001).
13. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953).
14. H. X. Xin, X. Y. Qin, X. G. Zhu and Y. Liu, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **39**, 375(2006).
15. J. Tani, M. Takahashi and H. Kido, *Phys. B*, **405**, 4219 (2010).
16. H. J. Goldsmid, *Electronic Refrigeration*, p.96, Pion Limited, London, England (1986).
17. T. M. Tritt, *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, p.10, Academic Press, Sandiego, USA (2001).