

Synthesis and characterization of thermoelectric $Zn_{1-x}Ag_xSb$ compounds

In-Ki Kim, Han-Jun Oh and Kyung-Wook Jang[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

(Received July 17, 2017)

(Revised August 1, 2017)

(Accepted August 4, 2017)

Abstract Thermoelectric compounds of $Zn_{1-x}Ag_xSb$ with $x=0\sim 0.2$ were prepared by vacuum melting and quenching process and their crystal phases and thermoelectric properties were examined. It was found that free metallic Sb phases were formed in the compound with $x=0.05$, leading to increasing the electrical conductivities. The power factors were significantly affected by the electrical conductivity rather than Seebeck coefficient. When $x > 0.05$, the peak intensities of Ag_3Sb phases in XRD patterns were increased and those of free Sb phases were weakened. These changes of second phases resulted in decreasing the electrical conductivities and the power factors and became more obvious in the compound with $x=0.2$.

Key words Thermoelectric, $Zn_{1-x}Ag_xSb$, Ag, ZnSb, Power factor

열전재료 $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 의 제조와 특성

김인기, 오한준, 장경욱[†]

한서대학교 신소재공학과, 서산, 31962

(2017년 7월 17일 접수)

(2017년 8월 1일 심사완료)

(2017년 8월 4일 게재확정)

요약 $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 에서 Ag의 함량이 0~0.2인 열전화합물을 진공용해법으로 제조하여 결정상과 열전물성을 조사하였다. $x=0.05$ 에서는 금속성 free Sb 상이 많이 생성되었고 이로 인해 전기전도도와 power factor가 크게 증가하였고 power factor는 제벡계수보다는 전기전도도에 의해 더 큰 영향을 받았다. $x=0.1$ 이상에서는 Ag_3Sb 상이 현저하게 늘어났고 free Sb 피크는 약화되었다. 이에 따라 전기전도도와 power factor는 감소하기 시작하였고 이러한 경향은 더 많은 Ag가 첨가되면서 더욱 뚜렷하게 나타났다.

1. 서론

친환경적이고 화석연료를 대체할 수 있는 발전 방법에 대한 다양한 연구와 개발이 진행되고 있다. 제벡 효과(Seebeck effect)를 이용하여 열에너지를 전기에너지로 변환시키는 열전발전은 그러한 요구에 부응하는 방법의 하나이다. 열전발전의 효율을 높이기 위해서는 제벡계수(Seebeck coefficient, α)와 전기전도도(σ), 열전도도(κ)가 최적화된 재료가 필요하다. 일반적으로 열전발전의 효율은 무차원성능지수($ZT = \alpha^2\sigma T/\kappa$, T 는 절대온도)로 평가되며, 제벡계수와 전기전도도가 크고 열전도도가 낮을수록 향상된다. 이들 열전물성은 캐리어의 농도와 이

동도에 영향을 받기 때문에 독립적으로 제어하기 어렵지만 반도체의 열전도도가 캐리어 이외에 격자진동 즉 포논의 영향을 받는다는 점에 착안하여 격자열전도도를 감소시켜 무차원성능지수를 높이고자 하는 시도가 진행되고 있다.

II-V족 화합물인 ZnSb은 p형 반도체 특성을 보이며 Bi와 같은 금속 계 열전재료에 비해 성능지수가 커서 1900년대 초부터 열전발전에 사용되기도 하였으나[1] 높은 제벡 계수에 비해 전기전도도가 낮고 홀의 이동도가 커서 열전도도가 상대적으로 높게 나타난다[2]. 이러한 이유로 1960년대 이후 개발된 Bi_2Te_3 계 화합물이나 PbTe 계 화합물, $CoSb_3$ 계 화합물 등과 같은 열전재료에 비해 무차원성능지수가 작게 나타난다는 단점이 있어 최근까지 크게 주목을 받지 못하였다[1]. 하지만 ZnSb 화합물은 Bi_2Te_3 계 화합물에 비해 자원이 풍부하고, 비교적 저

[†]Corresponding author

E-mail: kwjang@hanseo.ac.kr

가의 원료로 구성되어 경제적이고, PbTe계 화합물과는 달리 유해 금속을 사용하지 않아 친환경적이라는 점 때문에 수년 전부터 나노 크기의 분말을 이용하여 열전특성을 향상시키려는 연구가 다시 주목받기 시작했다[3-5].

ZnSb 화합물의 전기전도도가 낮은 것은 캐리어 농도가 10^{19} cm^{-3} 이하로 다소 작기 때문인 것으로 알려져 있다[2, 6]. 그래서 최근의 연구들은 Zn을 Cu나 Ag 등으로 치환하여 캐리어 농도를 크게 하여 전기전도도를 높이고, 다른 한편으로는 나노 크기의 분말을 이용한 소결체를 제조하여 포논의 결정입계 산란을 일으켜 격자열전도도를 줄여 무차원성능지수를 향상시키려는 연구들이 시도되고 있다. Cu를 도핑한 ZnSb 화합물 소결체에 대해 0.93의 무차원성능지수를 얻었고[7-9] Xiong 등은 ZnSb 화합물에 Zn을 Ag로 치환하여 몰비로 2%까지 도핑하여 열간소결한 소결체에 대해 600 K에서 $ZT \sim 1.15$ 를 얻었다고 보고하였다[6]. 한편 ZnSb에 Te을 2 at% 정도 도핑하여 n형 반도체 특성을 얻었다는 것도 보고되고 있는데[5] 이는 동일한 화합물로도 p형-n형의 열전쌍을 만들 수 있어 일정 온도 구간에서 안정적인 열전발전이 가능하다는 것을 의미하기 때문에 향후 ZnSb계 화합물에 대한 연구가 더욱 기대되고 있다.

본 연구에서는 ZnSb 화합물에 미량의 Ag를 첨가하여 제벡계수와 전기전도도에 미치는 영향을 조사한 기존의 연구와는 달리 더 많은 양의 Ag가 Zn 대신 치환되었을 때 어떠한 결과가 얻어지는 알아보기 위하여 Zn_{1-x}Ag_xSb에 대해 Ag를 x = 0~0.2로 달리하면서 진공용해법으로 Zn_{1-x}Ag_xSb 화합물을 제조하였고 이들의 결정상의 변화와 열전 물성을 조사하였다.

2. 실험 방법

열전재료인 Zn_{1-x}Ag_xSb 화합물을 제조하기 위해 사용된 출발원료는 순도 99.99%의 5 mm의 Zn 펠렛, 순도 99.99%인 325 mesh 이하의 Ag 분말, 순도 99.999%의 1~3 mm Sb shot이었고, ZbSb 조성에서 Zn 일부를 몰비로 0~0.2 범위에서 Ag로 대체하여 전체 성분 금속 혼합물이 20 g이 되도록 하였다. 혼합물은 내경 1 cm의 석영관에 넣고 내부의 압력이 10^{-3} Torr가 되도록 진공으로 유지한 상태에서 석영튜브의 끝단을 가열하여 밀봉시켰다. 이후 밀봉 처리된 석영관을 전기로에서 1023 K에서 2 h 동안 가열하여 조성물을 용융시켰다. 용융물이 들어있는 석영관을 전기로에서 꺼내자마자 수냉법으로 급냉시켜 냉각 중 다른 특정 상이 형성되지 않도록 하였다. 이후 미소편석을 제거하고 균일한 화학조성과 조직을 얻기 위하여 723 K에서 100 hr 동안 열처리하였다.

제조된 시편들은 Cu_{K α} 선을 이용한 Rigaku사의 X선

회절분석(Rigaku RINT2000)기를 사용하여 10~90° 범위에서 4°/min로 스캔하여 상분석을 실시하였다. 제벡계수와 전기전도도는 323 K부터 523 K의 온도범위에서 시차 온도분석방법과 4점법(Ulvac-Rico ZEM2-M8)으로 측정하였다. Power factor(PF)는 전기전도도(σ)와 제벡계수(α)로부터 $PF = \sigma\alpha^2$ 의 식에 의하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Zn의 양을 x = 0.05, 0.10, 0.2 만큼 Ag로 치환해 가면서 진공용해와 수냉법으로 제조한 Zn_{1-x}Ag_xSb 화합물 시편에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. Ag를 첨가하지 않은 ZnSb 시료에서는 XRD 회절 피크 위치는 ZnSb 화합물에서 나타나는 전형적인 위치와 일치하고 있어 ZnSb 화합물이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그렇지만 ZnSb의 각 피크의 상대강도 값들은 ICDD 파일의 데이터 값과 상당히 다르게 나타났다. 이것은 결정격자 내의 결정면들의 발달 정도가 다르게 된 점도 있겠지만 상대강도가 매우 차이가 나는 경우는 일반적으로 시료에서 배향성이 두드러지게 나타났을 경우이다. 본 연구에서의 제작한 시료들은 용해 후 723 K에서 장시간(100 h) 열처리되어 특정방향으로의 결정성장이 일어나 배향성이 커질 가능성이 높았고 X선 회절 분석을 실시할 때 분말이 아닌 고상의 괴상 상태로 시료를 준비하였기 때문에 XRD 도형에서 각 피크들 간의 상대강도가 다르게 나타난 것으로 생각할 수 있다.

Ag의 양이 0.05인 시료에서도 Ag를 첨가하지 않은 시편에서처럼 피크들 간의 상대강도들이 ICDD 파일 데이터와 다르게 얻어져 이 시료 역시 내부구조는 배향성을 가지고 있었다. 하지만 Ag를 첨가하지 않은 시편과 달리 약간의 격자 팽창이 일어났고 ZnSb 상 이외에 free

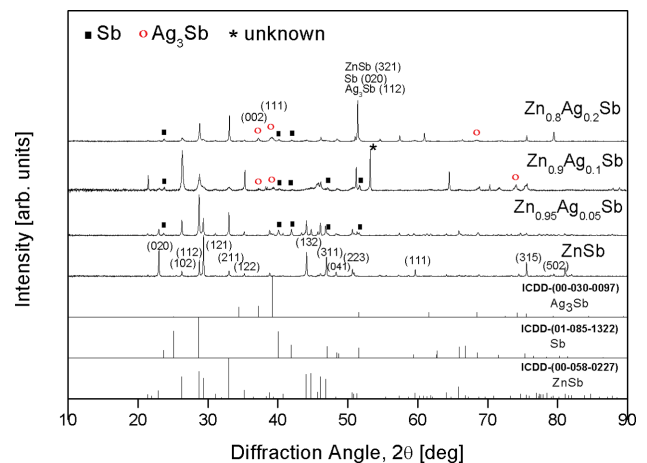


Fig. 1. XRD patterns of Zn_{1-x}Ag_xSb with x = 0~0.2 of Ag.

Sb 상이 뚜렷하게 나타나 Ag가 화학양론적 조성에 큰 영향을 미치고 있었다. Ag의 첨가되면 Ag가 ZnSb 격자 내의 Zn 자리에 고용될 것으로 기대할 수 있는데 원자 크기는 Ag가 Zn보다 크므로 고용 시 격자팽창이 예상된다. Fig. 1의 XRD 결과에서도 ZnSb의 주 피크들이 오른쪽으로 약간 이동하여 이를 확인할 수 있었다. Ag의 첨가량에 따른 피크이동 정도는 큰 변화가 없었는데 이는 Ag의 고용량이 제한적이기 때문이라고 추정된다. Zn과 Ag의 원자반경은 각각 135 Å, 160 Å이고[10] 공유결합 반경은 각각 1.22 Å와 1.45 Å으로[11] 그 크기 차이는 각각 18.5%, 18.9%에 이르고 있다. 일반적으로 원자나 이온의 크기 차이가 15% 이상일 경우 고용이 매우 제한되어 그 양이 1% 이하일 것으로 알려져 있다 [12].

한편 고용되지 못한 잉여의 Ag는 Ag_3Sb 화합물을 형성하거나 그 과정을 알 수 없으나 Zn-Sb간의 결합에 관여하여 Sb가 안정상으로 석출하는데 영향을 미칠 것으로 생각되었다.

Xiong *et al.*[6]은 ZnSb계 Zn 대신 Ag를 적은 양인 $x = 0.002$ 와 $x = 0.02$ 를 첨가하여 ZnSb계 열전재료를 제조하였는데 이들의 XRD 결과를 보면 ZnSb 상 이외에 Ag_3Sb 상과 free Sb의 상이 동시에 나타났다. Fig. 1에 나타난 본 연구 결과에서는 Ag를 $x = 0.05$ 첨가한 시편에서는 Ag_3Sb 상이 나타나지 않았는데 이는 Ag_3Sb 의 피크가 상대적으로 너무 작아 나타낼 수 없었기 때문이다. Fig. 2는 $x = 0.05$ 의 Ag가 첨가된 시편의 회절도형을 확대한 그림이다. Xiong *et al.*[6]의 결과와 마찬가지로 Ag_3Sb 상과 free Sb가 함께 나타난 것을 볼 수 있다. 그렇지만 Ag_3Sb 상이 매우 미소하게 나타났고 Sb는 상대적으로 매우 크게 나타나 이 조성에서 Ag는 자신의 안정상인 Ag_3Sb 형성보다 Sb를 석출시키는데 보다 더

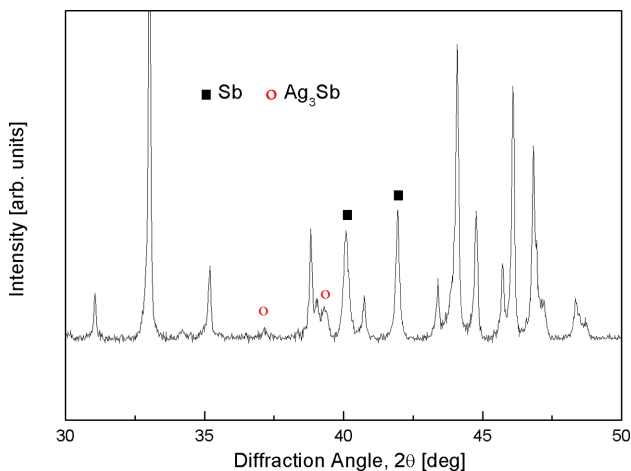


Fig. 2. Magnified XRD patterns for $Zn_{0.9}Ag_{0.1}Sb$ around $2\theta = 40^\circ$ shown in Fig. 1. Solid square and triangle indicates free antimony phase and Ag_3Sb , respectively.

큰 기여를 하고 있다는 것을 알 수 있었다.

Ag를 $x = 0.1$ 치환시킨 경우에는 앞의 시료와 마찬가지로 XRD 도형에서 ZnSb 상과 free Sb 상이 나타났다. Ag를 $x = 0.05$ 첨가한 시료와 다른 점은 free Sb의 피크 강도가 다소 약화되었고 Ag_3Sb 상이 뚜렷하게 나타난 점이다. ZnSb 격자에 잘 고용되지 않은 Ag는 첨가된 양이 충분해지지자 Sb와 결합하여 XRD 도형에서 뚜렷이 나타날 만큼의 Ag_3Sb 를 형성하였고 그 영향으로 free Sb의 생성량이 적어진 것으로 생각할 수 있다.

이러한 경향은 Ag를 $x = 0.2$ 첨가한 시편에서 다시 한번 더 확인할 수 있었다. Ag가 $x = 0.2$ 첨가된 시료의 XRD 도형을 보면 $x = 0.1$ 의 Ag가 첨가된 경우보다 free Sb의 피크 강도가 더욱 작아졌다. 또한 37.2° 와 39° 부근에서 나타난 피크는 Ag_3Sb 결정상의 (002)와 (111) 면에서 회절되어 나온 것으로 $x = 0.1$ 의 Ag가 첨가된 시편보다 피크가 더 잘 발달하였다.

한편 53.2° 에서 나타난 미지의 피크는 일단 SbO_2 로 해석되었는데 이 상이 나타내는 피크들 중에서 상대강도가 작은 값에 속하는 (116)면의 피크에 해당된다. 그렇지만 29° 에서 나타나는 SbO_2 결정상의 주 피크((112)면)와 (116)면 피크보다 상대강도가 크게 나타나는 피크들을 찾아볼 수가 없었다. 더욱이 실험 공정상 Sb가 산화될만한 과정이 없었고 만약 있었다면 다른 Zn이나 Ag의 금속산화물들도 나타났을 것으로 예상되는데 이에 해당하는 피크들도 없었다. 따라서 향후 추가 연구를 통해 이 피크가 나타난 원인을 조사할 필요가 있었다.

이상의 XRD 결과로부터 $x = 0.05$ 이하의 Ag를 첨가할 경우에는 Ag는 확연하게 Ag_3Sb 화합물을 형성시키기보다 Zn-Sb간 결합에 영향을 미쳐 Sb를 많이 석출시키고 $x = 0.1$ 이상 첨가할 경우에는 안정상의 Ag_3Sb 를 형성하는 것을 선호하여 Ag의 양이 늘어나면서 더 많은 양의 Ag_3Sb 가 생성시키게 되었다고 판단된다.

Fig. 3에서는 앞서 제조한 $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 열전재료에 대한 제벡계수, 전기전도도 및 power factor를 나타내었다. 제벡계수는 열전계수의 온도차에 따른 발생 기전력의 크기를 나타내는 계수로 Fig. 3(a)에 나타난 것처럼 Ag가 첨가되지 않은 ZnSb의 시료에서는 제벡계수가 크게 나타났고 온도가 상승하면서 급격히 감소하였다. 이러한 제벡계수 값은 일반적으로 ZnSb 화합물에서 얻어지는 값보다 상당히 큰 값인데 현재 이를 뒷받침할 만한 근거나 배경을 찾지 못하고 있어 추후 후속 실험과 설명이 필요하다.

Ag를 첨가한 시료들은 제벡계수가 323 K에서 약 $100 \mu VK^{-1}$ 정도의 값들을 기록하였고 Ag의 조성에 상관없이 온도가 상승하면 제벡계수도 서서히 증가하였다. 523 K에서는 Ag를 $x = 0.1$ 첨가한 시료가 가장 큰 제벡계수 값 $143 \mu VK^{-1}$ 을 나타내었다. 그렇지만 각 온도구간에서

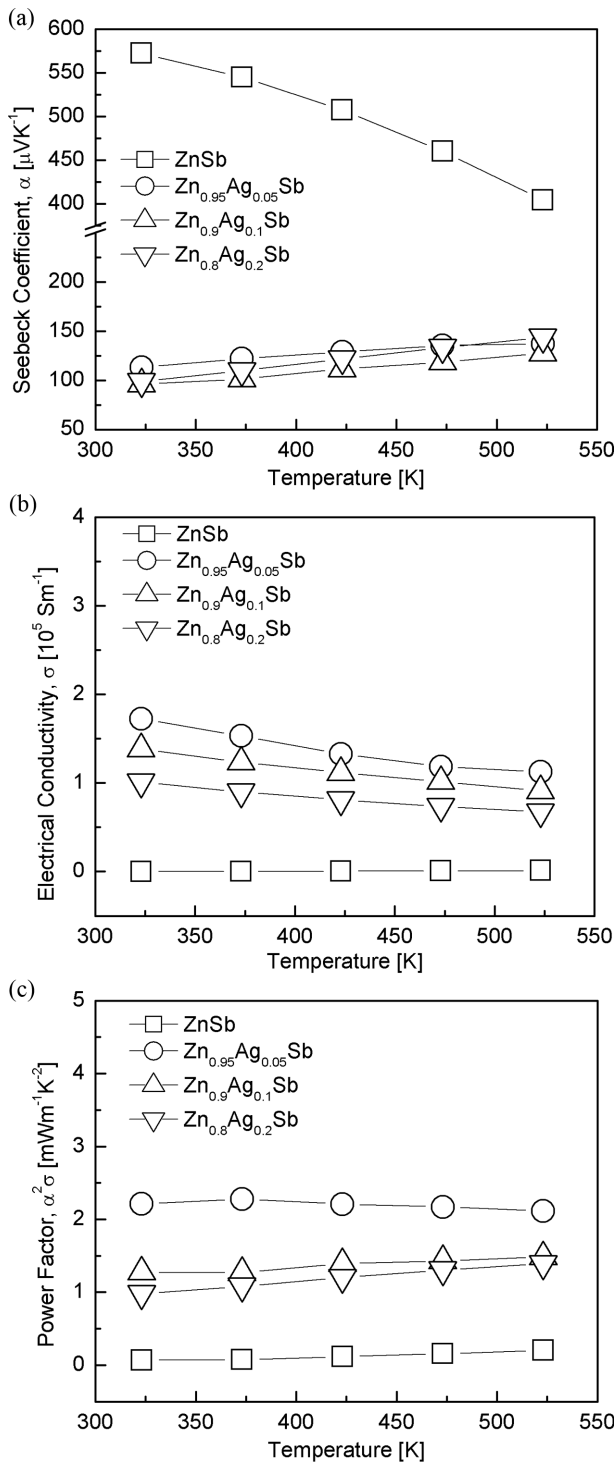


Fig. 3. Temperature dependence of (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) power factor of $Zn_{1-x}Ag_xSb$ ($x=0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$).

Ag의 첨가량에 따른 제벡계수의 크기 간에 뚜렷한 경향을 나타내지 않아 Ag의 첨가가 제벡계수에 의미있는 변화를 가져오지 않는 것으로 판단되었다.

온도에 따른 열전재료 $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 의 전기전도도 변화를 Fig. 3(b)에 나타내었다. Ag를 첨가하지 않은 시편의

전기전도도는 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만 그 절대 값은 매우 작았다. Ag를 $x=0.05$ 첨가한 시료에서는 전기전도도가 특이하게 대폭적으로 증가하였다. 이것은 이 화합물에서 나타난 결정상의 변화 때문인 것으로 해석된다. Fig. 1의 XRD 분석결과에 따르면 Ag가 $x=0.05$ 첨가된 경우에는 free Sb가 가장 많이 나타났는데 Sb는 금속성을 나타낸다. 따라서 전기전도도가 크지 않은 ZnSb 내에 생성되는 free Sb의 양이 많아질수록 전기전도도가 크게 증가하리라는 것을 쉽게 예상할 수 있다. 또한 Fig. 1의 XRD 결과에서 Ag의 함량이 더욱 많아지면 Ag_3Sb 상이 증가하면서 free Sb의 상이 감소하는 것을 확인할 수 있었는데 이로 인해 전기전도도가 다시 감소할 것이라고 추측할 수 있다. 실제로도 Fig. 3(b)에서처럼 Ag 함량이 많아지면서 화합물의 전기전도도가 감소하였고 이는 금속성 Sb의 양이 줄었기 때문이라고 보아야 할 것이다. 열전재료의 성능을 높이기 위해서는 열전도도를 낮추면서 동시에 전기전도도를 높이는 것이 매우 중요하다. $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 에서는 Ag의 첨가량 $x=0.05$ 까지는 상당량의 free Sb 상을 석출시키고 이로 인해 전기전도도 큰 폭으로 상승하여 열전재료의 성능을 높일 수 있는 한계 첨가량 부근이 될 것으로 판단된다.

한편 얻어진 $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 의 power factor의 결과를 Fig. 3(c)에 나타내었다. power factor는 열전재료로서의 전기적 출력을 나타내는 값으로 Ag를 첨가하지 않은 ZnSb 시편의 경우 전 온도 구간에 걸쳐 가장 작은 값을 나타내었다. power factor는 전기전도도와 제벡계수를 이용한 관계식 $PF = \sigma \alpha^2$ 에 따라 계산되는데 Fig. 3(b)에서처럼 ZnSb의 제벡계수가 상당히 컸음에도 불구하고 power factor는 가장 작게 얻어졌다. 즉 전기전도도가 매우 작았기 때문에 나타난 결과이다.

반면 Ag를 첨가한 시료들은 power factor가 대폭적으로 향상되었다(Fig. 3(c)). 이들은 제벡계수 값이 작았음에도 power factor가 커진 것은 금속성 Sb가 석출되면서 전기전도도가 크게 증가했기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 경향은 Xiong *et al.*[6]의 연구에서도 확인할 수 있는데 470 K에서 ZnSb에 Ag를 $x=0.02$ 첨가한 시료는 Ag를 넣지 않은 시료보다 power factor가 약 2배 높아졌다. 본 연구에서는 Fig. 1의 XRD 도형에서 Sb의 석출상이 가장 발달했던 $x=0.05$ 인 시편에서 power factor가 가장 크게 나타났으며 Ag의 첨가량이 들어가면서 power factor는 감소하였다. Sb의 석출상이 다소 감소했던 $x=0.1$ 인 시편에서는 power factor가 1/2 수준으로 크게 낮아졌고 Sb 상이 많지 않았던 $x=0.2$ 의 시편에서 power factor 값은 더욱 작아졌다. 또한 이러한 결과와 Xiong *et al.*[6]의 연구 결과를 종합해 볼 때 power factor를 가장 크게 얻을 수 있는 조성은 Ag가 $x=0.02-0.05$ 범위에 있을 것으로 추정해 볼 수 있었다.

4. 결 론

Ag의 첨가량을 $x = 0 \sim 0.2$ 로 높여서 진공용해법으로 제조한 $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 에 대해 생성된 결정상과 열전물성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Ag를 $x = 0.05$ 첨가한 경우에는 free Sb의 상이 강하게 석출되는 경향을 나타내었고 Ag의 첨가량이 $x = 0.1$, $x = 0.2$ 로 증가하면서 Ag_3Sb 결정상이 발달하였으나 free Sb의 석출상은 감소하여 Ag는 첨가량에 따라 ZnSb 화합물 내에서 그 역할을 달리하고 있었다.

2) $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 의 전기전도도는 Ag 첨가되면서 큰 폭으로 증가하였는데 Ag 함량이 $x = 0.05$ 일 때 가장 컸으며 이후 Ag 함량이 증가하면서 오히려 전기전도도는 감소하였다. 이는 Ag의 첨가가 금속성 free Sb를 석출시켰기 때문이며 Ag 첨가량이 $x = 0.1$, $x = 0.2$ 등으로 많아지면 Sb가 석출하기 보다는 Ag_3Sb 가 형성되면서 전기전도도가 감소했기 때문이었다.

3) Power factor는 Ag를 첨가하면서 증가하였는데 $x = 0.05$ 에서 가장 큰 값을 나타내었고 이후 Ag 첨가량이 늘어나면서 오히려 감소하여 전기전도도에서 경향에서 나타난 경향과 일치하여 $Zn_{1-x}Ag_xSb$ 의 power factor는 전기전도도에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] M.I. Fedorov, L.V. Prokof'eva, D.A. Pshenay-Severin, A.A. Shabaldin and P.P. Konstantinov, "New interest in intermetallic compound ZnSb", *J. Electronic Mater.* 43 (2014) 2314.
- [2] E. Justi, W. Rasch and G. Schneider, "Untersuchungen an zonengeschmolzenen ZnSb-einkristallen", *Advanced Energy Conversion* 4 (1964) 27.
- [3] P.H.M. Böttger, K. Valset, S. Deledda and T.G. Finstad, "Influence of ball-milling, nanostructuring, and Ag inclusions on thermoelectric properties of ZnSb", *J. Electronic Mater.* 39 (2010) 1583.
- [4] C. Okamura, T. Ueda and K. Hasezaki, "Preparation of single-phase ZnSb thermoelectric materials using a mechanical grinding process", *Mater. Trans.* 51 (2010) 860.
- [5] T. Ueda, C. Okamura, Y. Noda and K. Hasezaki, "Effect of tellurium doping on the thermoelectric properties of ZnSb", *Mater. Trans.* 50 (2009) 2473
- [6] D.B. Xiong, N.L. Okamoto and H. Inui, "Enhanced thermoelectric figure of merit in p-type Ag-doped ZnSb nanostructured with Ag_3Sb ", *Scripta Materialia* 69 (2013) 397.
- [7] M.I. Fedorov, L.V. Prokofieva, Y.I. Ravich, P.P. Konstantinov, D.A. Pshenay-Severin and A.A. Shabaldin, "Thermoelectric efficiency of intermetallic compound ZnSb", *Semiconductors* 48 (2014) 432.
- [8] J.L. Cui, H. Fu, D.Y. Chen, L.D. Mao, X.L. Liu and W. Yang, "Thermoelectric properties of Cu-added Zn-Sb based alloys with multi-phase equilibrium", *Mater. Charact.* 60 (2009) 824.
- [9] K. Valset, P.H.M. Bottger, J. Tafto and T.G. Finstad, "Thermoelectric properties of Cu doped ZnSb containing Zn_3P_2 particles", *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 023703.
- [10] E. Clementi and D.L. Raimondi, "Atomic screening constants from SCF functions", *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2686.
- [11] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, "Covalent radii revisited", *Dalton Trans.* (2008) 2832.
- [12] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1976) 134.