

## 열간 압축 공정에 의한 $Zn_4Sb_3$ 의 직접 고상 반응 합성 및 열전특성

어 순 철\*

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환, 저장소재 및 부품개발 연구센터

### Direct Solid State Synthesis of $Zn_4Sb_3$ by Hot Pressing and Thermoelectric Properties

Soon-Chul Ur\*

Dept. of Materials Science & Engineering/Research Center for Sustainable ECo-Device & Materials,  
Chungju National University, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

(Received June 8, 2005; Accepted August 5, 2005)

**Abstract** Direct solid state synthesis by hot pressing has been applied in order to produce high efficiency  $Zn_4Sb_3$  bulk specimens. 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. Thermoelectric properties as a function of temperature were investigated from room temperature to 600 K and compared with results of other studies. Transport properties at room temperature were also evaluated. Thermoelectric properties of single phase  $Zn_4Sb_3$  materials produced by direct synthesis were measured and are comparable to the published data. Direct solid state synthesis by hot pressing provides a promising processing route in this material.

**Key words** : Direct syntheses, Thermoelectric, Hot pressing, Phase transformation,  $Zn_4Sb_3$

## 1. 서 론

$Zn_4Sb_3$ 는 육방 능면정(hexagonal rhombohedral)구조로서 단위정에 6개의 원자를 포함하고 있으며, R3C 결정군에 속하는 금속간 화합물이다<sup>1,4)</sup>. 또한  $Zn_4Sb_3$ 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.

$Zn_4Sb_3$ 는 중온 영역 (450~650 K)에서 매우 높은 열전효율을 나타내고 있을 뿐 아니라 원료 가격이 저렴하여 최근 차세대 열전소재 후보재료로서 큰 주목을 받고 있다<sup>1,2)</sup>. 또한  $Zn_4Sb_3$ 는 현재 고효율 특성으로 인

해 널리 사용되고 있지만 유해한 Pb 성분을 채택하고 있는 Pb-Te 합금계를 대체할 수 있는 소재이다<sup>1,2)</sup>.

$Zn_4Sb_3$  제조하기 위한 방법으로는 진공 봉입된 석영관에서 용해하여 파쇄한 후 열간 성형하는 방법과<sup>1,4)</sup>, 진공 용해법<sup>2)</sup>, 기계적 합금화법<sup>5)</sup>, 벌크 기계적 합금화법<sup>6)</sup> 등이 시도된바 있다. 그러나 다결정  $\epsilon$ - $Zn_4Sb_3$ 의 합성에는 복잡한 공정이 수반되어야 하고, 특히 합성 공정 중 orthorhombic구조의  $\beta$ - $ZnSb$ 상 및 고온상인  $\delta$ - $Zn_4Sb_3$  등의 불필요한 상들이 자주 나타나고 있어, 열전소자로의 활용을 위하여는 추가의 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다<sup>1,2,4)</sup>. 또한  $Zn_4Sb_3$ 의 제조를 위한 용해법 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 공식변태 특성에 의해  $Zn_4Sb_3$ 를 형성하는데 어려움이 있으며,

\*Corresponding Author : [Tel : +82-43-841-5385; E-mail : scur@chungju.ac.kr]

고온에서 상의 안정성이 크게 저하되어 공정 중  $Zn_4Sb_3 \rightarrow ZnSb + Zn$ 의 상분해가 쉽게 일어나는 문제점 등이 있다<sup>7,8)</sup>. 이와 같은 문제점들을 개선하기 위한 방안으로  $\epsilon \rightarrow \delta$  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>9)</sup>, 직접 반응법<sup>10)</sup>, 반복적인 냉간 압연과 풀림 처리의 혼합공정법<sup>11)</sup> 등이 알려져 있다. 특히 고상 반응 합성 등과 같은 직접 합성법에는 상변화를 촉진하고 균일 미세조직을 유도하기 위해 초미세 원료 분말이 주로 사용되고 있다.

이 연구에서는 미세크랙이 없으며 균일한 상분포와 미세조직을 갖는 벌크 시편을 제조하기 위하여 고상 반응 합성의 하나인 열간 압축 성형 공정을 고려하였으며, 혼합 분말의 열간 압축시 상합성과 소결이 동시에 이루어지는 효율적인 공정 개발을 시도하였다. 그러나 초기 혼합 재료가 고온 공정에 노출되게 되면 Zn의 증발이 쉽게 일어나 조성이 자주 변하게 되는데<sup>6,7)</sup>, 이를 보상하기 위하여 화학양론비 조성의 초기 혼합 분말에 적정량의 잉여 Zn를 첨가하였다. 성형 시편에 대한 열전 특성을 상온에서부터 600 K까지의 온도범위에 걸쳐 조사하였으며, 최근 발표된 유사연구 결과와 비교 분석하였다. 또한 상온에서의 물리적 특성과 운반자 이동 특성을 평가하여 열전물성과의 상관관계를 조사하였다.

## 2. 실험방법

순도 99.9%, 325 mesh 이하의 Zn와 Sb 분말을 사용하여  $Zn_4Sb_3$  화학양론비 조성의 혼합 분말과, 열간 공정 중의 Zn의 손실을 보전하기 위해 1.2~3.5 at.%의 잉여 Zn를 추가한 혼합 분말을 표 1과 같이 준비하였다. 각 혼합 분말에 대하여 균일혼합을 유도하기 위해 최대 회전속도 100 rpm으로 2시간 동안

볼밀링하였다. 볼밀링시 일회 분말 장입량은 50 g으로 하였고, 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 혼합 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 2:1로 하였다. 볼밀링이 끝난 분말은 325 mesh 이하로 분급한 후, 직경 25.4 mm의 고강도 graphite 다이를 사용하여 673 K에서 70 MPa의 압력으로 Ar 분위기하에서 24시간 동안 열간 압축 성형하였다.  $Zn_4Sb_3$ 의 상변화 거동을 조사하기 위하여 시차주사열분석(DSC)을 시행하였으며, 각 공정별로 분말과 성형시편에 대해 X-선 회절 분석시험을 시행하였다. 주사전자현미경과 에너지분산형 분광분석기(EDS)를 사용하여 미세조직특성과 원소의 함량변화를 조사하였다. 또한 헬륨 pycnometer를 사용하여 열간 압축 성형시편에 대한 밀도를 측정하였고, Micro Vickers 미세 경도시험을 병행하여 기계적 성질변화와 상변태의 상관관계를 조사하였다.

열간 성형 시편에 대한 열전특성을 상온~600 K의 온도범위에 걸쳐 측정하였다. 전기전도도( $\sigma$ )는 4 단자법(4-point probe) 방법으로 측정하였으며, 점접 단자는 인듐 단자와 금선을 사용하였다. Seebeck 계수( $\alpha$ )는 시편의 한쪽 끝단을 heat sink로 하여 일정하게 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 측정 기록하였다. 열전 성능 인자(thermoelectric power factor;  $\theta = \alpha^2 \sigma$ )는 구하여진 Seebeck계수와 전기전도도를 토대로 계산하였다. 또한 본 시편의 운반자의 이동 특성을 평가를 하였으며, Hall 계수(RH), 운반자 농도(p), 운반자 이동도( $\mu$ ) 등을 Van der Pauw 방법<sup>12)</sup>을 이용하여 1.64T, 10 mA의 조건 하에서 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

$Zn_4Sb_3$ 의 화학양론비 조성 근방에서의 상변화 거동을 조사하기 위하여 화학양론비 조성의 혼합분말 압분체를 준비하여 DSC 실험을 실시하였으며, 10 K/min의 승온속도로 900 K까지의 상변화를 관찰하여 그림 1(a)에 나타내었다. DSC곡선에서 411 K와 502

Table 1. Sample designations and nominal compositions used in direct synthesis by hot pressing

Sample	Zn (at.%)	Sb (at.%)	Excess Zn (at.%) over stoichiometry
DS0	57.1429	42.8571	0.0
DS1	57.6429	42.3571	1.2
DS3	58.6429	41.3571	3.5

K에서 두개의 발열 피크가 관찰되었으며, 이들의 생성 원인을 확인하기 위하여 두 온도보다 약간 높은 온도에서 같은 조건으로 열처리한 시편의 X선 회절 시험을 실시하였다. 첫 번째 피크는 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>의 상합성에 의한 것임을 알 수 있었고, 두 번째 피크는 ZnSb의 상합성에 해당하는 것으로 판단되었다<sup>13)</sup>. 다른 흡열피크들은 Izard 등이 발표한 Zn-Sb 상태도<sup>5)</sup>와 일치하고 있다. 그러나 이들 상변태 온도는 화학양론비 조성에서 약간 Zn-rich방향으로 치우친 조성의 변화를 보이고 있다. 예를 들어 798 K에 나타난 피크는 β+δ에서 β+δ'로의 상변태에 해당하고, 819 K는 β+δ에서 L+δ'로의 상변태에 해당하는데, 이는 DSC 실험 중의 고온노출과정에서 Zn가 증발되고 있다는 것을 나타내고 있다.

우선 화학양론비 조성의 혼합분말을 사용하여 열간 압축 성형에 의한 직접 반응 합성을 시도하였고 공정중의 상변태 과정을 이해하기 위하여 X선 회절 시험을 실시하였다. 423 K에서 24시간 열간 압축 성형한 시편에서는 그림 2(b)와 같이 ε-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, β-ZnSb 상과 잔류 Sb 및 Zn가 검출되었으며, 623 K에서 24시간 열간 압축 성형한 시편에서는 그림 2(c)와 같이 ε-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, β-ZnSb 혼합상이 나타났고, 잔류 원소 피크가 더 이상 검출되지 않았다. 이는 원소간의 확산에 의한 상변화가 423 K 이상의 온도에서 서서히 시작하여 623 K 근방에서 합금화가 완료되지만, 단상의 ε-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>가 얻어지지 않고 β-ZnSb가

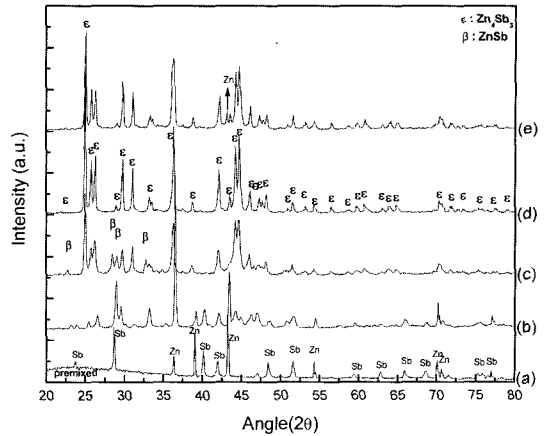


Fig. 2. XRD patterns of directly hot pressed specimens; (a) stoichiometric powder mixture, (b) hot pressed with stoichiometric composition at 423K/24 hrs, (c) hot pressed with stoichiometric composition at 673K/24hrs, (d) hot pressed with 1.2 at.% Zn rich composition at 673K/24hrs, (e) hot pressed with 3.5 at.% Zn rich composition at 673K/24hrs.

생성되는 것은 623 K 근방의 온도가 Zn-Sb 시스템을 고려해 볼 때 비교적 높은 온도로서 이 때 증기압이 상대적으로 큰 Zn의 증발로 인해 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> → ZnSb + Zn↑의 반응이 일어난 것으로 사료되었다. 이와 같은 결과를 토대로 단상의 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>를 유도하기 위해 화학양론비 조성에 잉여의 Zn를 1.2~3.5 at.% 첨가하여 열간 압축 성형에 의한 고상 직접반응을 유도하였다. 이 결과 1.2 at.%의 잉여 Zn를 포함한 혼합 분말을 사용한 경우, 그림 2(d)와 같이 단상의 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>를 합성할 수 있었으며, DSC 실험 결과 그림 1(b)에 나타난바와 같이 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 단상의 상변화 거동과<sup>5)</sup> 잘 일치함을 알 수 있었다. 3.5 at.%의 잉여 Zn를 포함한 혼합 분말의 경우에는 그림 2(e)에 나타난 바와 같이 공정 중 증발하는 Zn를 상쇄한 나머지의 잔류 Zn가 포함된 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>가 합성되었다.

직접 고상 반응법에 의해 합성 및 성형한 시편의 소결밀도는 1.2 at.%의 잉여 Zn 조성의 경우 이론밀도의 98.5%로 측정되었으며, SEM 관찰 결과 그림 3에 나타난 바와 같이 미세크랙이나 기공이 거의 없는 건전한 미세조직을 얻을 수 있었다. 3.5 at.%의 잉여 Zn 조성의 경우에는 이론 밀도의 98.8%에 달하는 매우 치밀한 조직을 얻을 수 있었으나, 위에서 언급한 바와 같이 잔류 Zn가 포함되어 있다. 잔류

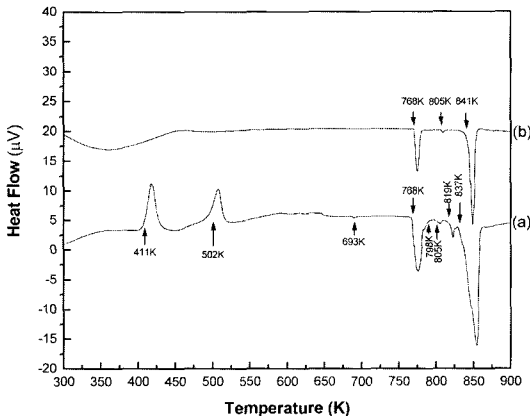


Fig. 1. DSC results on heating; (a) cold pressed compact of stoichiometric composition of Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, (b) directly hot pressed at 674K/24hrs using nominally 1.2 at.% Zn rich composition.

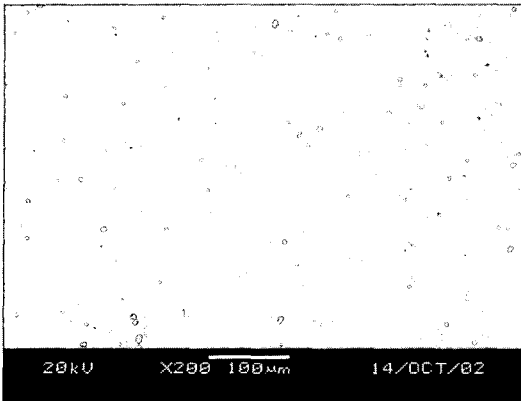


Fig. 3. SEM micrograph of directly hot pressed specimen using nominally 1.2 at.% Zn rich composition at 673K/24 hrs.

Zn는 기지 조직 내에 미세하게 분산되지 않고 미세 군집체의 형태로 원래의 입자 경계(prior particle boundary)의 모서리에 존재하는 것으로 관찰되었으며 이는 Zn의 용접 근처의 온도에서의 고온 성형공정과 제한된 고용한도 때문으로 사료되었다. 다만, 그림 3에 나타난 바와 같이 약간의 기공과 잔류 산소와의 반응에 의한 ZnO의 형성(흰색 입자)을 배제할 수는 없었다.

각 조성별 제조시편에 대하여 상온에서의 열전특성을 평가하여, 상분석 결과와 함께 표 2에 나타내었으며, 현재까지 열전성능지수가 가장 높은 것으로 발표된 진공 용해 및 열간 압축으로 성형한  $Zn_4Sb_3$  시편의 열전 특성을<sup>4)</sup> 비교자료로 사용하기 위하여 함께 제시하였다. 모든 시편의 Seebeck 계수( $\alpha$ )는 양의 값을 나타내고 있어 p-형 전도성을 갖는 것을 확인할 수 있다.  $\epsilon+\beta$  혼합상(DS0)의 Seebeck 계수와 전기 전도도는 문헌자료<sup>4)</sup> 포함한 단상의  $\epsilon$ (DS1)과 준단상( $\epsilon+Zn$  혼합상; DS3)에 비해 상대적으로 낮게 나타났다.  $\beta$ -ZnSb상은 p-형 성질을 나타내고  $Zn_4Sb_3$ 에

Table 2. Thermoelectric properties of directly synthesized specimens at room temperature

Sample	$\alpha$ ( $\mu V/K$ )	$s$ ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ )	$\theta$ ( $\mu W/cmK^2$ )	Phases
Ref.[4]	113	500	6.4	$\epsilon$
DS0	75.3	146.7	0.8	$\epsilon+\beta$
DS1	141.6	302.2	6.0	$\epsilon$
DS3	146.6	241.5	5.2	$\epsilon+Zn$

비해 낮은 전기전도도와 높은 Seebeck 계수를 보이므로<sup>14)</sup>, Seebeck 계수는  $\beta$ 상의 혼입에 따라 증가하고, 전기전도도는 감소하는 것으로 예측할 수 있으나, 열전특성은 미세결합, 운반자의 종류, 농도, 이동도 등에 의해 예민하게 영향을 받으므로 일반적인 경향을 도출하기에는 다소의 어려움이 있다고 판단된다. 또한 이러한 경향의 불일치에는 잔류 기공, 입체 등의 미세결합 또는 고온 공정 중 Zn와 잔류산소와의 반응에 의한 n-형의 자생 형성 ZnO 입자에 의한 영향도 있을 것으로 사료되었다. 단상(DS1)과 준단상(DS3)의 Seebeck계수는 모두 문헌자료에<sup>4)</sup> 비해 높게 나타난 반면, 전기전도도는 낮은 값을 보이고 있다. 단상 시편(DS1)의 열전성능 인자(thermoelectric power factor;  $\theta$ )는 문헌자료에 상당하는 우수한 특성을 나타내고 있으며, 준단상(DS3)의 열전성능 인자는 다소 낮게 나타났는데 이는 잉여 Zn의 영향에 의한 것으로 사료되었다. 참고로 3 at.%의 잉여 Zn까지는 반도체의 특성을 나타내나 그 이상에서는 금속성 전도성으로 변화한다는 유사 연구 보고가 있으며<sup>6)</sup>, 기계적 합금화법으로 제조한  $Zn_4Sb_3$ 시편에서는 잉여 Zn의 함량이 3.5 at.%를 초과하는 경우 열전특성이 급격하게 저하한다는 연구결과도 있다<sup>13)</sup>.

단상(SC1)과 준단상(SC3)시편의 상온에서의 운반자 이동 특성(transport properties)을 측정하여 표 3에 제시하였다. 양의 Hall 계수 값은 본 재료 군이 모두 p-형 전도성을 갖는다는 것을 다시 확인하고 있다. 단상시편의 Hall 이동도는 문헌자료<sup>4)</sup>에 비해 다소 높게 나타난 반면, 운반자의 농도는 다소 낮은 것을 알 수 있는데, 이러한 연유로 본 시편이 상대적으로 낮은 전기전도도와 높은 Seebeck계수를 갖는 것으로 판단되었다. 준단상 시편(SC3)의 경우 운반자의 농도가 더 낮게 나타났는데, 이는 잔류 Zn가 전하상쇄(charge compensation)등을 유발한 때문으로 사료되며, 이 결과 낮은 열전 성능 인자를 보이고 있음

Table 3. Transport properties of directly hot pressed  $Zn_4Sb_3$  at room temperature

Sample	Hall coefficient $R_H$ ( $cm^3/C$ )	Hall mobility $\mu$ ( $cm^2/Vsec$ )	Carrier concentration $p$ ( $cm^{-3}$ )
Ref.[4]	-	30	$9 \times 10^{19}$
DS1	0.106	47.55	$5.89 \times 10^{19}$
DS3	0.160	38.63	$3.91 \times 10^{19}$

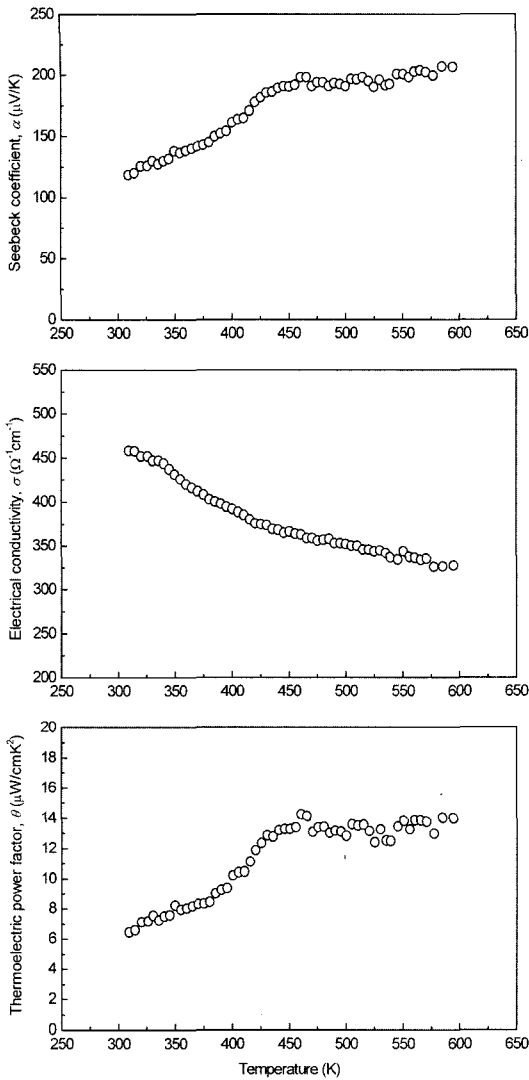


Fig. 4. Thermoelectric properties as a function of temperature in directly hot pressed(DS1) specimen; (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermoelectric power factor.

을 알 수 있다.

단상 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(SC1)의 열전특성을 600 K까지의 온

도변화의 함수로 측정하여 그림 4에 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 현상이다<sup>4)</sup>. 단상의 고밀도 시편(SC1)의 600 K까지의 열전 성능인자는 문헌자료보다 다소 높은 것으로 조사되었으며, 열전성능지수(ZT)의 경향도 유사할 것으로 추정되었다. 이 연구에서는 열전도도 측정이 이루어지지 않아 ZT값의 산정 및 유사연구와의 직접 비교는 어렵다고 판단되나, 600 K까지의 온도구간에서 기존 발표된 단상 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>의 열전도도<sup>2)</sup>와 크게 다르지 않다고 가정하여, 직접 반응 성형 공정으로 제조한 단상 시편들에 대해 600K에서의 열전성능지수를 계산하여 표 4에 제시하였다. 단순 열간 압축 성형 공정으로 제조한 단상의 고밀도 시편(SC1)의 600K에서의 열전성능지수는 1.2로 계산되었으며, 이는 현재까지 Zn-Sb 합금계에서 열전성능지수가 가장 높은 것으로 발표된 진공 용해 및 열간 압축 성형으로 제조한 시편의 특성보다<sup>4)</sup> 이 온도에서는 오히려 높고, 진공 용해하여 제조한 단상 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>보다<sup>2)</sup> 월등한 열전 특성을 갖는 것으로 추정되었다.

고상 반응 합성법의 일종인 열간 압축 성형에 의한 직접 반응 성형 공정은 용융법, 분말야금법 중 가장 간단한 공정으로서 매우 경제적이고 효율적이며 불필요한 상발생을 억제하고 치밀한 조직을 얻을 수 있어, 고품위 벌크소자의 대량생산에 매우 적합한 기술로 판단된다.

#### 4. 결 론

미세크랙이 없으며 균일한 상분포와 미세조직을 갖는 단상의 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 벌크 시편을 제조하기 위하여 고상 반응 합성의 하나인 열간 압축 성형 공정을 고려

Table 4. Thermoelectric properties of directly synthesized specimens at 600K

Sample	$\alpha$ (mV/K)	$\sigma$ (W <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\theta$ (mW/cmK <sup>2</sup> )	$\lambda$ (mW/cmK)	ZT	Remarks
Ref.[4]	185	330	11.3	7	~1	Measured
Ref.[2]	205	88	3.7	7*	0.32	Estimated
DS1	206.7	327.4	13.98	7*	1.2	Estimated

\*denotes that  $\lambda$  was estimated from the graph of thermal conductivity as a function of temperature in reference 4.

하였으며, 원소 혼합분말의 열간 압축시 상합성과 소결이 동시에 이루어질 수 있는 효율적인 공정을 통해  $Zn_4Sb_3$ 를 성공적으로 제조하여 열전물성을 평가하였다.

1. 화학양론비 조성의 혼합 분말을 사용하여 열간 압축 성형에 의해 직접 반응합성을 시도하였으나 고온 노출에 의한 Zn의 증발로 인해 단상을 합성할 수 없었다. 따라서 화학양론비 조성에 잉여의 Zn를 첨가하여 단순 열간 압축 성형을 시도하였으며, 1.2 at.%의 잉여 Zn를 포함한 조성분말의 경우 이론 밀도의 98.5%에 달하는 치밀하고 건전한 단상의  $Zn_4Sb_3$ 를 합성할 수 있었고, 3.5 at.%의 잉여 Zn를 포함한 조성분말의 경우에는 잔류 Zn가 포함된  $Zn_4Sb_3$ 를 합성할 수 있었다.

2. 모든 시편의 Seebeck 계수와 Hall계수는 양의 값을 나타내고 있어 p-형 전도성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.  $\epsilon+\beta$  혼합상과  $\epsilon+Zn$  혼합상의 열전 특성은 단상  $\epsilon$ 에 비해 낮은 것으로 조사되었으며, 잔류 Zn 또는 ZnSb의 영향으로 판단되었다. 단순 열간 압축 성형 공정으로 제조한 단상시편의 Seebeck 계수는 문헌자료에 비해 높게 나타났고, 전기전도도는 낮게 나타났으며, 단상의 열전성능인자는 문헌자료와 매우 유사한 성능을 보여주고 있다. 또한 단상 고밀도 시편의 600 K까지의 열전 성능인자는 문헌자료보다 다소 높은 것으로 조사되었으며, 600 K에서의 열전성능지수는 약 1.2로 계산되어, 기 발표된 유사 연구에 비해 매우 높은 열전 특성을 갖는 것으로 판단되었다.

3. 열간 압축 성형에 의한 직접 반응 성형 공정은 용융법, 분말야금법 등의 기존 공정에 비해 매우 간단한 공정으로 매우 경제적이고 효율적이며 불필요한 상발생을 억제하고 치밀한 조직을 얻을 수 있어, 고품위 벌크소자의 대량생산에 매우 적합한 기술로

판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. M. Tapiero, S. Tarabichi, J. G. Gies, C. Noguét, J. P. Zielinger, M. Joucla, J. L. Loison and M. Robino: *Solar Energy Materials*, **12** (1985) 257.
2. J. Zhu, X. B. Zhao, M. Yan, S. H. Hu, T. Li, B. C. Chou : *Materials Letters*, **46** (2000) 44.
3. H. W. Mayer, I. Mikhail and K. Schubert: *J. Less Common Metals*, **59** (1978) 43.
4. T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky: *J. Phy. Chem. Solids*, **58** (1997) 1119.
5. V. Izard, M. C. Record and J. C. Tedenac: *J. Alloys and Comp.*, **345** (2002) 257.
6. T. Aizawa and Y. Iwaisako: *Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics*, Baltimore, Maryland, USA, IEEE (1999) 173.
7. T. Souma, G. Nakamoto and M. Kurisu: *J. Alloys Comp.*, **340** (2002) 275.
8. L. C. Prasad and A. Mikula: *J. Alloys and Comp.*, **299** (2000) 175.
9. C. C. Koch : *Annu Rev Mater. Sci.*, (1989) 121.
10. Q. Guo and O. J. Kleppa: *J. Alloys and Comp.* **221** (1995) 45.
11. L. Battezzati, P. Pappalepore, F. Dubiano and I. Gallino: *Acta Mater.*, **47** (1999) 1901.
12. L. J. Van der Pauw : *Philips Res. Reports* **13** (1958) 1.
13. S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim: *J. Alloys and Comp.* **361** (2003) 84.
14. L.T. Zhang, M. Tsutsui, K. Ito and M. Yamaguchi: *J. of Alloys and Comp.*, **358** (2003) 252.