



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0086988
(43) 공개일자 2017년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01)

H01L 35/20 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/14 (2013.01)

H01L 35/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0006707

(22) 출원일자 2016년01월19일

심사청구일자 2016년01월19일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이중수

경기도 화성시 영통로50번길 14, 206동 904호(반월동, 반달마을두산위브아파트)

디안타 긴팅

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 우정원 기숙사 2320C(서천동, 경희대학교)

(74) 대리인

김연권

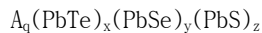
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 열전소재

(57) 요약

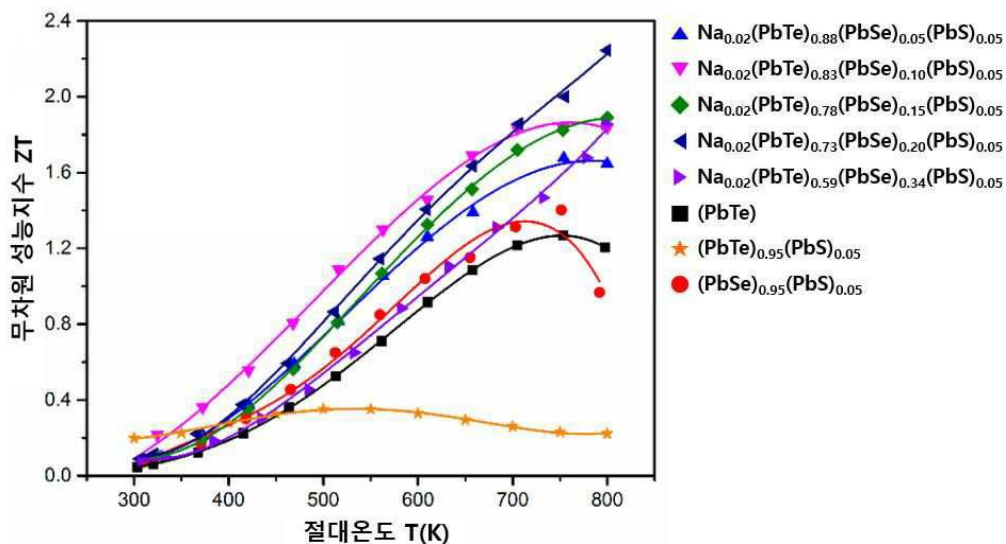
본 발명은 열전소재를 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 하기 화학식 1의 조성을 갖는다.

<화학식 1>



(화학식 1에서, 상기 q, x, y 및 z는 몰분율이고, 상기 q, x, y 및 z 각각은 0이 아니며, 상기 z는 $0.01 \leq z \leq 0.10$ 이다.)

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

H01L 35/20 (2013.01)

H01L 35/34 (2013.01)

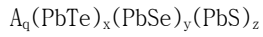
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구성을 갖는 열전소재.

<화학식 1>



(화학식 1에서, 상기 q, x, y 및 z는 몰분율이고, 상기 q, x, y 및 z 각각은 0이 아니며, 상기 z는 $0.01 \leq z \leq 0.10$ 이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 y는 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 인 열전소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 x는 $0.10 \leq x \leq 0.95$ 인 열전소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 q는 $0.01 \leq q \leq 0.10$ 인 열전소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 할로겐 원소인 것을 특징으로 하는 열전소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 PbS는 상기 열전소재 상에 나노닷(nanodot) 구조로 포함되는 것을 특징으로 하는 열전소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열전소재는 벌크(bulk)형인 것을 특징으로 하는 열전소재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열전소재는 800 K의 온도에서 $2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 내지 $3.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 범위의 열전도도를 갖는 열전소재.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열전소재는 800 K의 온도에서 1.5 내지 2.3 범위의 무차원 성능지수 ZT 값을 갖는 열전소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전소재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다원소 도핑을 통해 낮은 열전도도를 벌크 화합물에서 구현한 고효율 열전소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 열전소재는 펠티어 효과(Peltier effect) 및 제벡효과(Seebeck effect)를 이용하여 능동냉각 및 폐열(waste heat) 발전 등에 응용할 수 있는 재료이다. 상기 펠티어 효과는 외부에서 DC 전압을 가해주었을 때 p형(p-type) 재료의 정공과 n형(n-type) 재료의 전자가 이동함으로써 재료 양단에 발열과 흡열을 일으키는 현상을 말한다. 상기 제벡 효과는 외부 열원에서 열을 공급 받을 때 전자와 정공이 이동하면서 재료에 전류의 흐름이 생겨 발전(發電)을 일으키는 현상을 말한다.

[0004] 열전소재를 이용한 능동냉각은 소자의 열적 안정성을 개선시키고 진동과 소음이 없으며 별도의 응축기와 냉매를 사용하지 않아, 부피가 작고 환경 친화적인 방법으로서 인식되고 있다. 이와 같은 열전소재를 이용한 능동냉각은 응용분야로서 무냉매 냉장고, 에어컨, 각종 마이크로 냉각 시스템 등에 사용할 수 있고, 특히, 각종 메모리 소자에 열전소재를 부착시키면 기존의 냉각방식에 비해 부피는 줄이면서 소자를 균일하고 안정한 온도로 유지시킬 수 있으므로, 소자의 성능을 개선할 수 있다.

[0005] 한편, 제벡효과를 이용하여 열전소재를 열전발전에 활용하면 폐열을 에너지 원으로 활용할 수 있어, 자동차 엔진 및 배기장치, 쓰레기 소각장, 제철소 폐열, 인체열을 이용한 인체 내 의료기기의 전원 등 에너지의 효율을 높이거나 폐열을 수거하여 사용하는 다양한 분야에 응용할 수 있다.

[0006] 열전소재의 성능을 측정하는 인자로는 하기 수학적 식 1과 같이 정의되는 무차원 성능지수 ZT 값을 사용한다.

[0007] <수학적 식 1>

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

[0009] (수학적 식 1에서, S는 제벡계수, σ 는 전기전도도, T는 절대온도, κ 는 열전도도이다.)

[0010] 열전소재의 성능을 향상시키기 위해서는 상기 무차원 성능지수 ZT 값을 증가시켜야 하고, 상기 무차원 성능지수 ZT 값을 증가시키기 위해서는 제벡계수(S)와 전기전도도(σ)가 높고 열전도도(κ)가 낮은 재료가 요구된다.

[0011] 최근 PbTe(Lead telluride; 텔루르화 납) 계열 소재에서 높은 열전성능이 보고된 바 있다(Nature vol. 473, p. 66, 2011, Nature vol. 489, p. 414, 2012). 이에 따르면 Yan Zhong Pei 등은 PbTe에 Se(Selenium; 셀레늄)를 도핑할 경우 온도에 따라 에너지 밴드 중첩도가 최대가 되게 함으로써 850 K에서 ZT 1.5를 가능하게 하였고, K. Biswas 등은 PbTe와 SrTe(Strontium telluride; 텔루르화 스트론튬)를 계층적으로 미세조직(microstructure)을 제어함으로써 915 K에서 ZT 2.2를 달성하였다.

- [0012] 그러나 PbTe에 Se를 도핑하여 ZT 1.5를 달성한 $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 소재의 경우 밴드 모듈레이션을 기반으로 추가적인 격자 모듈레이션을 통해서 열전성능 증대가 가능하고, Na(Natrium; 나트륨)이 도핑된 PbTe 내에 SrTe를 계층적으로 모듈레이션하여 미세조직을 제어한 경우는 계층적 모듈레이션의 적절한 구조 제어 공정을 수반한다.
- [0013] 따라서 $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 열전소재의 기본 성능을 최대화하고 계층적 모듈레이션을 조절함으로써 ZT 값을 최대한 향상시키는 것이 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) Nature vol. 473, p. 66, 2011
(비특허문헌 0002) Nature vol. 489, p. 414, 2012

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 실시예는 열전 성능이 향상되고, 용이하게 벌크화가 가능하며, 저가로 대량 생산이 가능하고, 상업적으로 활용이 가능한 고효율 열전소재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 하기 화학식 1의 조성을 갖는다.
- [0019] <화학식 1>
- [0020] $A_q(\text{PbTe})_x(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_z$
- [0021] $A_q(\text{PbTe})_x(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_z$
- [0022] (화학식 1에서, 상기 q, x, y 및 z는 물분율이고, 상기 q, x, y 및 z 각각은 0이 아니며, 상기 z는 $0.01 \leq z \leq 0.10$ 이다.)
- [0023] 상기 y는 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 일 수 있다.
- [0024] 상기 x는 $0.10 \leq x \leq 0.95$ 일 수 있다.
- [0025] 상기 q는 $0.01 \leq q \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [0026] 상기 A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0027] 상기 PbS는 상기 열전소재 상에 나노닷(nanodot) 구조로 포함되는 것을 특징으로 하는 열전소재.
- [0028] 상기 열전소재는 벌크(bulk)형일 수 있다.
- [0029] 상기 열전소재는 800 K의 온도에서 $2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 내지 $3.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 범위의 열전도도를 가질 수 있다.
- [0030] 상기 열전소재는 800 K의 온도에서 1.5 내지 2.3 범위의 무차원 성능지수 ZT 값을 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 알칼리 (토)금속 또는 알칼리 원소, PbTe, PbSe 및 PbS를 포함함에 따라, 열전 성능이 향상될 수 있다.

- [0033] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 용이하게 벌크화가 가능하고, 저가로 대량 생산이 가능하며, 상업적으로 활용이 가능하다.
- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 능동냉각, 무냉매 냉장고, 마이크로 냉각 시스템, 에어컨, 열전발전, 폐열발전, 군사 항공 우주용 열전 핵발전, 연료전지 등의 차세대 에너지 병합발전 등에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 X선 회절의 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 격자상수의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 제백계수의 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 전기저항의 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 파워팩터의 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 열전도도의 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 격자 열전도도의 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 무차원 성능지수 ZT 값의 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 다른 일 측에 따른 열전소재의 고분해능 투과전자현미경의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예에 열전소재를 상세하게 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0038] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0040] 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 하기 화학식 1의 조성을 갖는다.
- [0041] <화학식 1>
- [0042] $A_q(PbTe)_x(PbSe)_y(PbS)_z$
- [0043] 화학식 1에서, 상기 q, x, y 및 z는 몰분율이고, 상기 q, x, y 및 z 각각은 0이 아니다. 상기 q는 $0.01 \leq q \leq 0.10$ 이고, 상기 x는 $0.10 \leq x \leq 0.95$ 이며, 상기 y는 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 이고, 상기 z는 $0.01 \leq z \leq 0.10$ 이다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어서, 화학식 1에서, 상기 q는 $0.01 \leq q \leq 0.10$ 이고, 바람직하게는 $0.01 \leq q \leq 0.05$ 이며, 보다 바람직하게는 $0.01 \leq q \leq 0.02$ 이다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어서, 화학식 1에서 상기 A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 상기 A로서 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함할 경우, 정공에 의해 전기 전도를 하는 p형(p-type) 반도체의 성질을 갖게 된다. 반면, 본 발명의 일 측에 따른 열전소재가 상기 A로서 할로젠 원소를 포함할 경우, 과잉 전자에 의해 전기 전도를 하는 n형(n-type) 반도체의 성질을 갖게 된다.
- [0048] 구체적으로, 상기 A는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 프랑슘(Fr)으로 이루어진 그룹

으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 알칼리 금속일 수 있고, 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 베릴륨(Be) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 알칼리 토금속일 수 있다. 나아가, 상기 A는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 조합일 수도 있다.

[0049] 또한, 상기 A는 플루오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 할로젠 원소일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 바람직하게는, 상기 A로서 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 나트륨(Na), 포타슘(K), 칼슘(Ca) 또는 스트론튬(Sr)일 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 화학식 1의 조성 내에 A를 포함함으로써 고체 내 전자의 가장 높은 에너지 준위인 페르미 레벨(Fermi level)의 조절이 가능하다.

[0052] 상세하게는, 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 화학식 1에서 A를 포함하지 않는 경우, 진성 반도체의 성질을 가져 페르미 레벨이 에너지 갭의 중앙에 있고, A로서 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 경우, p형 반도체의 성질을 가져 페르미 레벨이 억셉터 레벨(acceptor level) 아래에 있으며, A로서 할로젠 원소를 포함하는 경우, n형 반도체의 성질을 가져 페르미 레벨이 도너 레벨(donor level) 위에 있게 된다.

[0053] 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 화학식 1에서 A를 포함함으로써, p형 열전소자 또는 n형 열전소자로 이용할 수 있고, 바람직하게는 p형 열전소자로 이용할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어서, 화학식 1에서 상기 x는 $0.10 \leq x \leq 0.95$ 이고, 바람직하게는 $0.50 \leq x \leq 0.95$ 이다.

[0056] 또한, 상기 y는 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 이고, 바람직하게는 $0.10 \leq y \leq 0.30$ 이며, 보다 바람직하게는 $0.15 \leq y \leq 0.25$ 이다.

[0057] 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 PbTe 및 PbSe의 함량 조절을 통하여 에너지 밴드의 조절이 가능하다. 상세하게는, PbTe 및 PbSe의 함량을 조절하여 PbTe 및 PbSe의 에너지 밴드 중첩도를 최대가 되도록 조절함으로써 열전 성능을 향상시킬 수 있다. 일례로, 열전소재가 $(\text{PbTe})_{0.80}(\text{PbSe})_{0.20}$ 의 조성을 가질 경우, 비교적 가장 낮은 전기저항 특성을 보인다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어서, 화학식 1에서 상기 z는 $0.01 \leq z \leq 0.10$ 이고, 바람직하게는 $0.01 \leq z \leq 0.05$ 이며, 보다 바람직하게는 $0.02 \leq z \leq 0.05$ 이다.

[0060] 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 화학식 1의 조성 내에 PbS를 포함함으로써 낮은 열전도도를 가져 열전 성능을 향상시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 일 측면에 따른 화학식 1의 조성을 갖는 열전소재는 낮은 열전도도를 가지므로, 열전도도와 반비례하는 무차원 성능지수 ZT는 높은 값을 갖게 되어 열전 성능이 향상된 고효율 열전소재로서의 사용이 가능하다.

[0061] 구체적으로, 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 800 K의 온도에서 $2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 내지 $3.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 범위의 열전도도를 가질 수 있다(도 6 및 도 7 참조). 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 800 K의 온도에서 1.8 내지 2.3 범위의 무차원 성능지수 ZT 값을 가질 수 있다(도 8 참조).

[0063] 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 화학식 1의 PbTe, PbSe 및 PbS이 각각 화합물 형태로 혼합 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 즉, 화합물 형태의 PbTe, PbSe 및 PbS이 각각 x, y 및 z의 몰분율을 가지고 혼합 형성되어 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재를 구성한다.

[0064] 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 열전소재는 열전소재 상에 PbS를 나노닷(nanodot) 구조로 포함할 수 있다. 즉, PbS는 PbTe 및 PbSe로 구성된 열전소재 상에 나노닷(nanodot) 구조로 포함될 수 있다.

[0065] 일례로, 본 발명의 일 측면에 따라 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.73}(\text{PbSe})_{0.20}(\text{PbS})_{0.05}$ 의 조성을 가지는 열전소재는, 도 9에 도시된 고분해능 투과전자현미경의 사진과 같이, PbS가 10 nm 수준의 나노닷 형태로 삽입된 구조를 가질 수 있다.

- [0067] 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 있어서, PbTe 및 PbSe은 각각 20nm 내지 100nm 범위의 직경을 갖는 크기일 수 있고, PbS 나노닷은 상기 PbTe 및 PbSe 보다 작은 1nm 내지 50nm 범위의 직경을 갖는 크기일 수 있으며, 바람직하게는 1nm 내지 20nm 범위의 직경을 가질 수 있다. 열전소재 매트릭스(Matrix) 내에 내생적인 결맞는 나노닷 형성으로 인해 포논의 산란으로 열전도도 저감을 기대할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 벌크(bulk) 형태일 수 있고, 용도에 적합한 소정 형상의 벌크 형태일 수 있다. 구체적으로, 직육면체, 원통형 또는 다각봉형 등 용도에 적합한 다양한 형상을 갖는 벌크일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 분말화 및 가압 성형에 의해, 용도에 따라 보다 복잡한 형상을 가질 수도 있다. 나아가, 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 분말상일 수 있고, 이러한 분말상은 에너지 인가에 의해 얻어지는 열전소재를 분쇄하여 획득될 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 열전소재의 분말화, 분말화된 열전소재를 포함한 용액의 도포 및 도포막의 열처리 등의 통상적인 방법을 통해 박막 형상으로 제조될 수 있고, 다공성 템플릿(template)등의 주형체를 이용하여 1차원 나노와이어 및/또는 나노튜브를 포함하는 1차원 나노구조로 제조될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 다결정체 또는 단결정체일 수 있고, 상세하게, 다결정체의 벌크, 다결정체의 박막, 다결정체의 1차원 나노구조, 단결정체 벌크, 단결정체의 박막 또는 단결정체의 1차원 나노구조일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 화학식 1의 조성을 가짐에 따라, 밀도가 극히 높을 수 있는데, 구체적으로, 화학식 1에 따른 이론밀도를 기준으로 70 내지 100%, 구체적으로 95 내지 100%의 밀도를 가질 수 있다. 이론밀도는 분자량을 격자상수를 이용한 몰당 부피로 나누어 계산할 수 있다. 이러한 높은 밀도에 의해 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 보다 우수한 전기 전도도를 가질 수 있고, 보다 안정적인 열적 및 전기적 특성을 유지할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 미량 불순물인 도핑 원소(도핑 불순물)를 더 포함할 수 있다. 이러한 도핑 원소는 전자와 홀이 공존하는 2 밴드 전도(2 band conduction)를 방지하여, 전자 또는 홀의 전도가 주로 일어나게 함으로써, 파워 팩터를 향상시킬 수 있고, 열전도도를 보다 감소시킬 수 있다.
- [0078] 이하, 본 발명의 일 측에 따른 열전소재의 제조방법을 설명한다.
- [0079] 본 발명에 따른 열전소재는 예를 들어, 앰플(Ampoule)을 이용한 방법, 고상 반응법(Solid State Reaction), 아크 용융법, 기상이송법, 초크랄스키법 또는 브릿지맨법 등을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0080] 상세하게, 앰플을 이용한 방법은 원료원소를 석영관 또는 금속으로 만든 앰플에 넣고 진공으로 밀봉하여 열처리하는 방법을 포함할 수 있다.
- [0081] 상세하게, 고상 반응법은 원료 분말을 혼합한 후, 가압 성형하여 성형체를 제조한 후, 이러한 성형체를 열처리하거나, 원료 분말의 혼합물을 열처리하는 방법을 포함할 수 있다. 이때, 고상 반응법은 스파크 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering) 또는 핫 프레스 소결법(Hot Press Sintering)을 포함할 수 있으며, 방향성 소결법을 포함할 수 있다. 방향성 소결법은 고온 가압 소결 또는 압출 소결을 포함할 수 있으며, 방향성 있게 가해진 압력에 의해 잔류하는 잔류 응력을 해소하기 위한 어닐링을 더 포함할 수 있다.
- [0082] 상세하게, 아크 용융법은 원료원소를 반응챔버에 장입한 후, 비활성 기체 분위기에서 아크 방전을 시켜 원료원소를 용융시킨 후 냉각하는 방법을 포함할 수 있다.
- [0083] 상세하게, 기상이송법은 열처리 로의 일 영역에 원료원소를 장입하고, 원료원소에 열을 가하여 기화시킨 후, 기화된 원료원소를 캐리어 가스로 보다 저온 영역으로 이송시켜 저온 영역에서 기화된 원료원소들을 결정화 및 성장시키는 방법을 포함할 수 있다.

- [0084] 상세하게, 쇼크랄스키법은 기 제조된 단결정체의 열전소재를 시드(seed)로 하여, 용융된 원료원소가 담긴 도가니와 시드를 접촉시킨 후, 시드를 천천히 인상시켜 단결정체의 열전소재(잉곳)을 제조하는 방법을 포함할 수 있다.
- [0085] 상세하게, 브릿지맨법은 원료원소를 도가니에 장입한 후, 도가니의 일 끝에서 대향하는 끝으로 고-액계면이 순차적으로 이동하도록 도가니의 온도를 부분적으로 조절하여 단결정체의 열전소재를 제조하는 방법을 포함할 수 있다.
- [0086] 이때, 상술한 방법 중 둘 이상의 방법이 병행될 수 있다. 일례로, 애플을 이용하여 다결정체의 열전소재 잉곳을 제조한 후, 이를 분쇄하여 분말화하고, 다결정체 열전소재 분말을 성형하여 플라즈마 소결 또는 핫 프레스 소결하거나, 다결정체 열전소재 분말을 압출 소결하여 벌크상의 열전소재를 제조할 수 있다.
- [0088] 이하, 실시예를 기반으로 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 이는 본 발명을 실험적으로 입증하기 위해 제시된 것일 뿐이며, 본 발명에서 제시되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 실시예
- [0091] $\text{Na}_q(\text{PbTe})_x(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_z$ 의 조성 갖되, 상기 q , x , y 및 z 를 조절하였다(표 1 참조). Na, PbTe, PbSe 및 PbS 분말을 칭량하여 수정관에 넣은 후, 수정관을 진공 봉입하였다. 이후, 진공 봉입된 수정관을 590에서 12시간 열처리한 후, 800로 승온하여 800에서 24시간 동안 열처리한 후, 흐르는 물속에 급속 냉각시켜 다결정체의 열전소재 잉곳을 제조하였다.
- [0092] 이후, 제조된 잉곳을 아게이트 유발(agate mortar)을 이용하여 분말화한 후, 제조된 분말을 탄소 몰드에 넣은 후, 500의 온도에서 70MPa의 압력하에 5분동안 스파크 플라즈마 소결을 수행하여 소결체를 제조하였다.
- [0093] 제조된 소결체는 제백계수/전기전도도 측정을 위해 길이가 7 mm 내지 10 mm, 넓이가 3x4 mm²의 크기로 가공하였고, 열전도도 측정을 위해 두께가 1 mm, 지름이 10 mm의 디스크로 가공하였다.
- [0095] 정리하면 아래의 표 1과 같다.

표 1

	조성
실시예 1	$\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.88}(\text{PbSe})_{0.05}(\text{PbS})_{0.05}$
실시예 2	$\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.83}(\text{PbSe})_{0.10}(\text{PbS})_{0.05}$
실시예 3	$\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.78}(\text{PbSe})_{0.15}(\text{PbS})_{0.05}$
실시예 4	$\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.73}(\text{PbSe})_{0.20}(\text{PbS})_{0.05}$
실시예 5	$\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.59}(\text{PbSe})_{0.34}(\text{PbS})_{0.05}$

- [0098] 비교예
- [0099] 비교 물질로, 각각 PbTe, $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}$ 및 $(\text{PbSe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}$ 의 조성을 만족(표 2 참조)하도록, 각각의 해당 분말을 칭량하여 실시예와 동일한 방법으로 소결체를 제조하며 동일한 규격으로 가공하였다.
- [0101] 정리하면 아래의 표 2와 같다.

표 2

[0102]

	조성
비교예 1	(PbTe)
비교예 2	(PbTe) _{0.95} (PbS) _{0.05}
비교예 3	(PbSe) _{0.95} (PbS) _{0.05}

[0104]

특성 평가

[0105]

실시에 및 비교예에 대한 특성 평가에 대한 내용을 정리하면 아래의 표 3과 같다.

표 3

[0106]

	조성	제백계수 (μ V/K) (800K)	저항률 ($m\Omega$ cm) (800K)	파워팩터 (μ W/cmK ²) (800K)	열전도도 (W/mK) (800K)	격자 열전도도 (W/mK) (800K)	ZT 값 (800K)
실시예 1	Na _{0.02} (PbTe) _{0.88} (PbSe) _{0.05} (PbS) _{0.05}	252.9	2.57	25.86	2.96	1.43	1.65
실시예 2	Na _{0.02} (PbTe) _{0.83} (PbSe) _{0.10} (PbS) _{0.05}	245.7	2.11	28.10	2.82	1.31	1.83
실시예 3	Na _{0.02} (PbTe) _{0.78} (PbSe) _{0.15} (PbS) _{0.05}	239.6	2.00	28.77	2.45	1.12	1.89
실시예 4	Na _{0.02} (PbTe) _{0.73} (PbSe) _{0.20} (PbS) _{0.05}	257.0	2.58	25.53	2.19	1.00	2.25
실시예 5	Na _{0.02} (PbTe) _{0.59} (PbSe) _{0.34} (PbS) _{0.05}	242.2	2.50	2.50	2.13	0.96	1.86
비교예 1	(PbTe)	247.77	3.05	3.05	4.26	2.83	1.20
비교예 2	(PbTe) _{0.95} (PbS) _{0.05}	222.24	2.66	2.66	3.36	1.96	1.97
비교예 3	(PbSe) _{0.95} (PbS) _{0.05}	243.00	12.00	12.00	1.43	1.01	1.21

[0108]

이하에서는 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대하여 도 1 내지 도 8 및 표 3을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다. 보다 상세하게는, 도 1 내지 도 8 및 표 3을 참조하여, 본 발명의 일 측에 따른 Na_{0.02}(PbTe)_{0.93-y}(PbSe)_y(PbS)_{0.05} (y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34)의 조성을 갖는 열전소재에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0110]

도 1은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 X선 회절(X-ray diffraction)의 결과를 나타내는 그래프이다. 보다 상세하게, 도 1은 Na_{0.02}(PbTe)_{0.93-y}(PbSe)_y(PbS)_{0.05} (y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34)의 조성을 갖는 열전소재에 대한 X선 회절의 결과를 나타내는 그래프이다. 여기서, X선 회절이란 X선이 나타내는 회절 현상으로, X선은 현저히 회절하기 때문에 물질 구조의 해석을 위해 널리 사용되고 있다.

[0111]

도 1 및 표 3을 참조하면, PbSe의 도핑량이 증가함에 따라 메인 피크(main peak)가 화살표 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 열전소재 상에 PbSe가 잘 도핑된 것을 알 수 있다.

- [0113] 도 2는 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 격자상수의 변화를 나타내는 그래프이다. 보다 상세하게, 도 2는 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 조성을 갖는 열전소재에 대한 격자상수의 변화를 나타내는 그래프이다. 여기서, 격자상수란 똑같은 형태와 구조의 분자가 모여있는 결정 내 원자간의 가로, 세로 및 높이와 같은 간격을 의미한다.
- [0114] 도 2 및 표 3을 참조하면, 정량적인 격자상수 그래프에 있어서 PbSe의 도핑량이 증가함에 따라 선형적으로 격자상수가 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 열전소재는 고체상 반응을 통해 합성된 것을 알 수 있다.
- [0116] 도 3은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 제백계수(Seebeck coefficient)의 결과를 나타내는 그래프이다. 보다 상세하게, 도 3은 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 조성을 갖는 열전소재의 온도에 따른 제백계수를 나타내는 그래프이다. 여기서, 제백계수란 제백 기전력을 2종류의 금속 또는 반도체의 접합점에서의 온도차로 나눈 값의 온도차가 0에 접근한 극한의 값을 의미한다.
- [0117] 도 3 및 표 3을 참조하면, PbSe의 도핑량이 증가함에 따라 제백계수 값이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 즉, PbSe의 도핑량이 증가할수록 제백계수가 약간 감소하기는 하나, 고온에서의 제백계수는 모재인 PbTe와 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.
- [0119] 도 4는 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 전기저항의 결과를 나타내는 그래프이다. 보다 상세하게, 도 4는 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 조성을 갖는 열전소재의 온도에 따른 전기저항(저항률)을 나타내는 그래프이다.
- [0120] 도 4 및 표 3을 참조하면, 온도에 따른 저항률이 600 K 내지 700 K 부근까지는 증가하는 것을 확인할 수 있고, 저항률이 750 K 부근에서 $2.00 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $2.60 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 범위의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, PbSe의 도핑량이 적을 때에는 변곡점(저항률이 낮아지는 지점)이 나타나지만, PbSe의 도핑량이 많을 때($\text{PbSe}_{0.20}$ 및 $\text{PbSe}_{0.34}$)에는 변곡점이 나타나지 않음을 알 수 있으며, 이를 통해 PbSe의 도핑량에 따라 변곡점이 고온으로 이동됨을 알 수 있다. 나아가, 실시예 1 내지 실시예 5에서의 저항률이 비교예 1 내지 비교예 3에서의 저항률보다 낮음을 알 수 있다. 다만, 700 K 이상의 고온에서는 저항률이 일부 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0122] 도 5는 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 파워팩터(Power factor)의 결과를 나타내는 그래프이다. 보다 상세하게, 도 5는 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 의 조성을 갖는 열전소재의 온도에 따른 파워팩터를 나타내는 그래프이다. 여기서, 파워팩터란 (제백계수)²/전기저항으로 정의한다.
- [0123] 도 5 및 표 3을 참조하면, PbSe의 도핑량이 증가함 따라 파워팩터가 500 K 내지 600 K 부근까지는 증가하는 것을 확인할 수 있고, 파워팩터가 800 K 부근에서 $20 \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 내지 $30 \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 범위의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 다만, 600 K 이상의 고온에서는 파워팩터가 일부 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0125] 도 6은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 열전도도(thermal conductivity)의 결과를 나타내는 그래프이다. 보다 상세하게, 도 6은 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 조성을 갖는 열전소재의 온도에 따른 열전도도를 나타내는 그래프이다.
- [0126] 도 6 및 표 3을 참조하면, PbSe의 도핑량이 증가함 따라 열전도도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 4에 도시된 바와 같이, 전기저항의 큰 변화 없이 열전도도가 감소한 것은 격자 열전도도의 저감에 의한 것으로 이해할 수 있다. 본 발명의 일 측에 따른 열전소재는 800 K의 온도에서 $2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 내지 $3.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 범위의 열전도도를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0128] 도 7은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 격자 열전도도의 결과를 나타내는 그래프이다. 보다

상세하게, 도 7은 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 조성을 갖는 열전소재의 온도에 따른 격자 열전도도를 나타내는 그래프이다. 여기서, 격자 열전도도란 전체 열전도도에서 Wiedemann-Franz 법칙에 따른 전기에 의한 열전도도를 뺀 값을 의미한다.

[0129] 도 7 및 표 3을 참조하면, 실제로 격자 열전도도를 계산해 본 결과, 800 K에서 $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이하의 매우 작은 격자 열전도도 값을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 격자 열전도도의 저감은 PbSe 및 PbS의 고체상 반응에 따른 점 결함 산란(point defect scattering)과 PbS의 나노닷 형성에 의한 결정립계 포논 산란(grain boundary phonon scattering)을 통해 포논 산란이 증대되었기 때문인 것으로 이해할 수 있다.

[0131] 도 8은 본 발명의 일 측에 따른 열전소재에 대한 무차원 성능지수 ZT 값의 결과를 나타내는 그래프이다. 보다 상세하게, 도 8은 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 조성을 갖는 열전소재의 온도에 따른 무차원 성능지수인 ZT를 나타내는 그래프이다. 여기서, 무차원 성능지수 ZT란 열전소재의 성능을 측정하는 인자를 의미하고, ZT의 값이 클수록 열전소재의 성능이 좋으며, ZT 1.5 정도가 상용화된 값이다.

[0132] 도 8 및 표 3을 참조하면, PbTe의 조성을 갖는 열전소재 및 $(\text{PbSe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}$ 의 조성을 갖는 열전소재에 비해, $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.93-y}(\text{PbSe})_y(\text{PbS})_{0.05}$ ($y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.34$)의 조성을 갖는 열전소재의 무차원 성능지수 ZT가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이 중, $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.73}(\text{PbSe})_{0.20}(\text{PbS})_{0.05}$ 의 조성을 갖는 열전소재의 ZT는 800 K에서 2.3 정도로 매우 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 상기 ZT 2.3은 상용화 값인 1.5에 비해 매우 큰 값을 알 수 있다.

[0134] 이하에서는 본 발명의 다른 일 측에 따른 열전소재에 대하여 도 9를 참조하여 설명하기로 한다.

[0135] 도 9는 본 발명의 다른 일 측에 따른 열전소재의 고분해능 투과전자현미경의 사진이다. 보다 상세하게, 도 9는 $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.73}(\text{PbSe})_{0.20}(\text{PbS})_{0.05}$ 의 조성을 갖는 열전소재의 고분해능 투과전자현미경(high resolution TEM)의 사진이다.

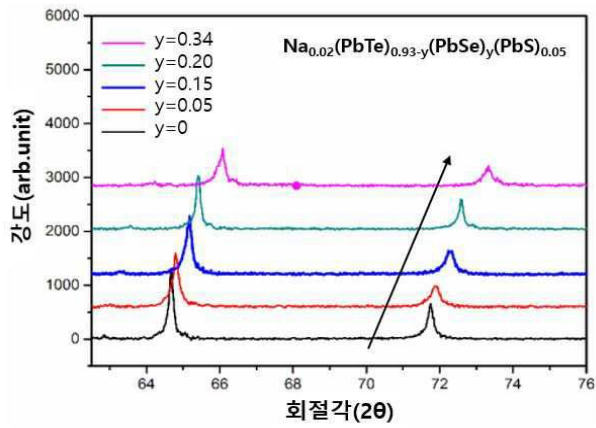
[0136] 도 9를 참조하면, $\text{Na}_{0.02}(\text{PbTe})_{0.73}(\text{PbSe})_{0.20}(\text{PbS})_{0.05}$ 의 조성을 갖는 열전소재에는 점선의 원으로 표시된 부분과 같이, 10 nm 정도의 PbS 나노 입자가 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0138] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

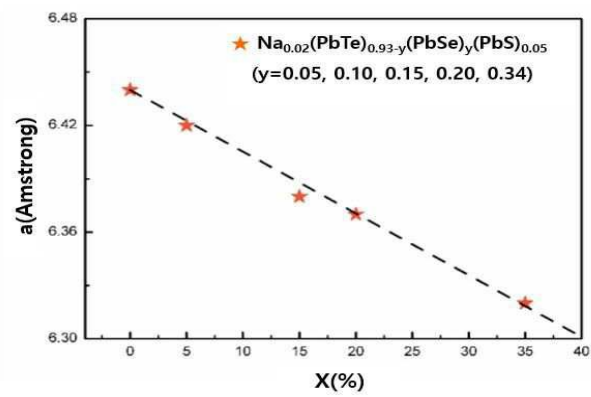
[0139] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

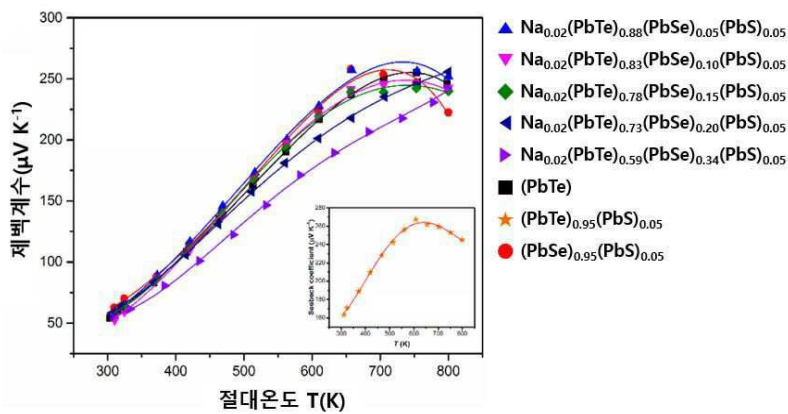
도면1



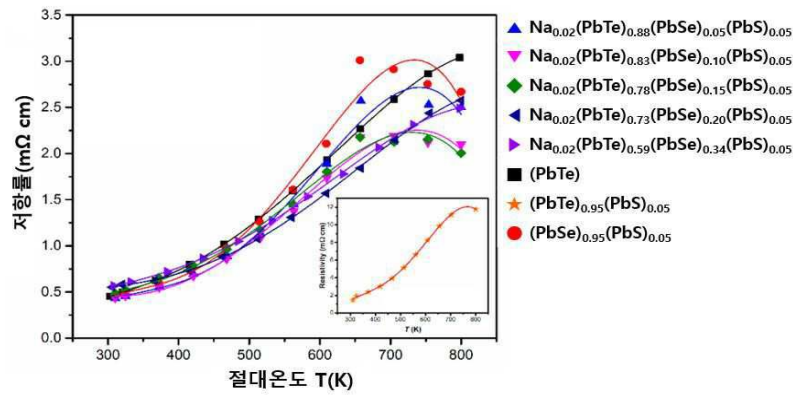
도면2



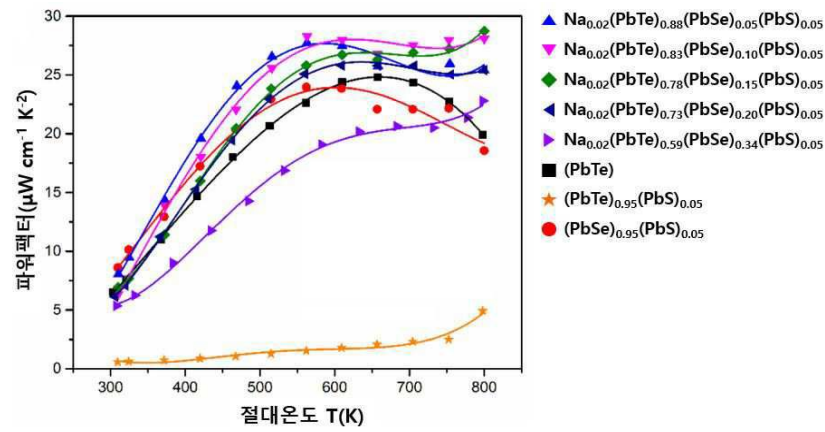
도면3



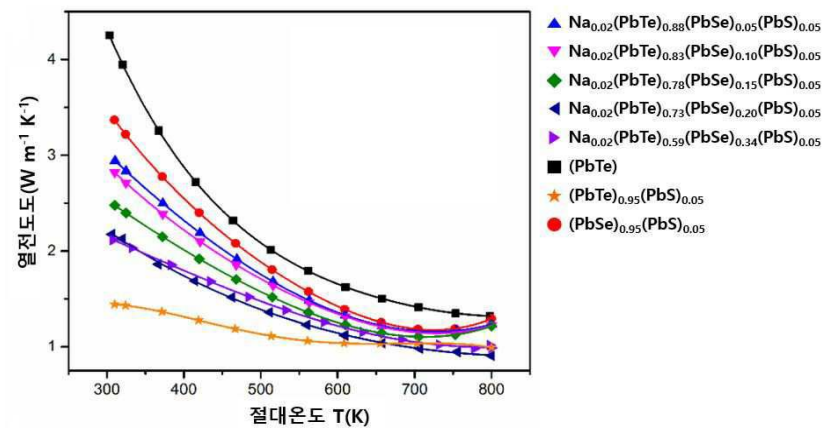
도면4



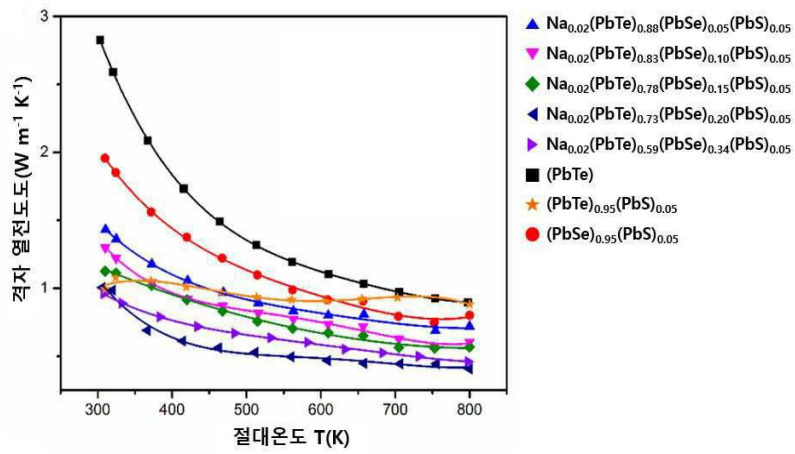
도면5



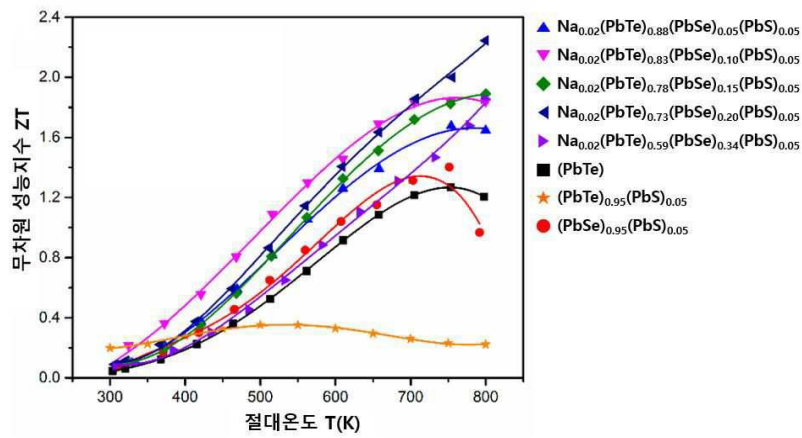
도면6



도면7



도면8



도면9

