(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0045921
(43) 공개일자 2024년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 10/85 (2023.01) *C30B 11/00* (2006.01)
C30B 29/02 (2006.01) *H10N 10/01* (2023.01)
H10N 10/10 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 10/852 (2023.02)
C30B 11/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0125866
(22) 출원일자 2022년09월30일
심사청구일자 2022년09월30일

(71) 출원인
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
오민욱
대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교
장한휘
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
애비 스탠리
대전광역시 유성구 동서대로 125
(74) 대리인
이원희

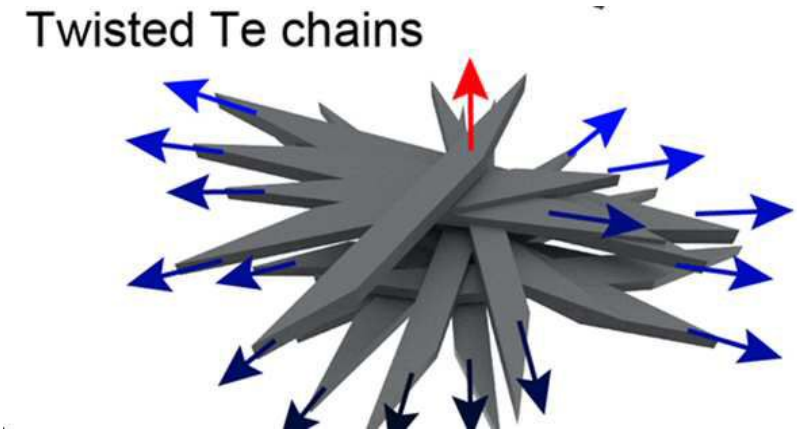
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **텔레륨 열전소재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 텔레륨 열전소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함하는 텔레륨 열전소재로서, 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며, 상기 결정립은 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖는, 텔레륨 열전소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 29/02 (2013.01)
H10N 10/01 (2023.02)
H10N 10/10 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711153235
과제번호	2020M3D1A1110501
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	계산재료과학을 이용한 자유형상 신소재 설계 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖도록 결정립계가 배열된 텔레륨 결정을 포함하는, 텔레륨 열전소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 텔레륨 결정은

2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며,

상기 결정립이 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖는 것인, 텔레륨 열전소재.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 결정립은 면외(out-of-plane) 방향에 대해 (100) 방향으로 우선성장 배향성을 갖는, 텔레륨 열전소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 텔레륨 결정은

텔레륨(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함하는, 텔레륨 열전소재.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 텔레륨 결정은 상기 도펀트를 0.9 원자% 내지 1.5 원자% 포함하는, 텔레륨 열전소재.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 도펀트는 Fe_2As인, 텔레륨 열전소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 텔레륨 열전소재는 550K 내지 700K의 온도에서 무차원 성능지수(ZT)가 1 내지 1.5인, 텔레륨 열전소재.

청구항 8

제1항의 텔레륨 열전소재를 제조하는 방법으로서,

원소 텔레늄(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함하는 원료물질을 관 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후 용융시키는 단계; 및

상기 용융된 용융물을 냉각시켜 잉곳을 형성하는 단계;를 포함하는, 텔레륨 열전소재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 원료물질은 제조되는 텔레륨 결정에 도펀트가 0.9 원자% 내지 1.5원자%함유되도록 도펀트를 포함하는, 텔레륨 열전소재의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 용융시키는 단계는 수직형 전기로에서 수행되는, 텔레륨 열전소재의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 용융시키는 단계는 450℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는, 텔레륨 열전소재의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 냉각은 0.5℃/h 내지 2℃/h의 속도로 냉각시키는 것인, 텔레륨 열전소재의 제조방법.

청구항 13

제1항의 텔레륨 열전소재를 포함하는 열전소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 텔레륨 열전소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 자원 고갈 및 연소에 의한 환경 문제로 인해, 대체에너지 중 하나로 폐열을 이용한 열전 변환 재료에 대한 연구가 가속화되고 있다.

[0004] 이러한 열전 변환 재료의 에너지 변환 효율은, 열전 변환 재료의 열전 성능지수 값인 ZT에 의존한다. 여기서,

ZT는 'ZT=S^2σT/K'에서와 같이 제벡(Seebeck) 계수, 전기 전도도 및 열 전도도 등에 따라 결정된다. 여기서, σ는 전기전도도, S는 제백계수, K는 열전도도를 나타낸다. 상기 식에서와 같이 ZT값을 높이기 위해서는 전기 전도도를 높이거나 열전도도를 낮추는 방안이 있지만, 전기적 특성 및 열적 특성 사이의 경쟁적인 상호작용으로 인해 수십 년 동안 ZT의 상승이 정체되어 있다.

[0005] 한편, 텔레륨(Te)은 다중으로 겹쳐진 전자 밴드 구조 및 자체의 낮은 열전도도 특성을 가져 이를 열전소재로서 사용하고자하는 연구가 진행되어 오고 있다.

[0006] 이와 관련하여 대한민국 등록특허 제10-2198207호에서는 침입형 도핑재 첨가에 의한 복합결정구조가 형성된 Te계 열전소재로서, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3의 텔레륨계 열전소재에 대해 개시한 바 있다.

[0007] 하지만, 종래의 경우 대부분 복잡한 결정구조를 갖는 화합물 형태인 반면 단일 원소 텔레륨을 열전소재로서 사용하고자 하는 연구가 아직 미비한 상태이며 아직까지 달성된 ZT가 1.0 미만으로 낮게 측정되고 있어 실제 응용분야에서 적용하기 위해, ZT값을 향상시키기 위한 연구가 더 필요한 상황이다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 텔레륨 열전소재에 관해 연구하던 중 텔레륨이 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖도록 결정립계가 트위스트된 구조를 가짐으로써, 전기전도도를 높이는 동시에 열전도도를 낮춰 궁극적으로 열전성능을 보다 향상시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2198207호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 일 측면에서의 목적은

[0013] 텔레륨 열전소재 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 일 측면에서는

[0017] 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖도록 결정립계가 배열된 텔레륨 결정을 포함하는, 텔레륨 열전소재가 제공된다.

[0019] 상기 텔레륨 결정은

[0020] 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며,

[0021] 상기 결정립은 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖는 것일 수 있으며,

[0022] 보다 바람직하게는 면외(out-of-plane) 방향에 대해 (100) 방향으로 우선성장 배향성을 가질 수 있다.

[0024] 상기 텔레륨 결정은

[0025] 텔레륨(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 텔레륨 결정은 바람직하게는 0.9 원자% 내지 1.5 원자%의 도펀트를 포함한다.

[0028] 상기 도펀트는 바람직하게는 Fe_2As일 수 있다.

[0030] 상기 텔레륨 열전소재는 550K 내지 700K의 온도에서 무차원 성능지수(ZT)가 1 내지 1.5인 것을 특징으로 한다.

[0032] 다른 일 측면에서는

[0033] 상기 텔레륨 열전소재를 제조하는 방법으로서,

[0034] 원소 텔레늄(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함하는 원료물질을 관 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후 용융시키는 단계; 및

[0035] 상기 용융된 용융물을 냉각시켜 잉곳을 형성하는 단계;를 포함하는, 텔레륨 열전소재의 제조방법이 제공된다.

[0037] 이때 상기 원료물질은 제조되는 텔레륨 결정에 도펀트가 0.9 원자% 내지 1.5 원자% 함유되도록 도펀트를 포함한다.

[0039] 또한, 상기 용융시키는 단계는 수직형 전기로에서 수행된다.

[0040] 또한, 상기 용융시키는 단계는 450℃ 내지 600℃의 온도에서 수행된다.

[0042] 또한, 상기 냉각은 0.5℃/h 내지 2℃/h의 속도로 냉각시키는 것일 수 있다.

[0044] 또 다른 일 측면에서는 상기 텔레륨 열전소재를 포함하는 열전소자.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 텔레륨 열전소재는 종래의 단일 원소 텔레륨 열전소재 대비 높은 제백계수 및 전기전도도를 갖는 동시에 낮은 열 전도도를 나타내며 현저히 향상된 ZT를 갖는 장점을 갖는다.

[0048] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재에 대한 모식도 및 SEM 사진이다

도 2는 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재의 제조방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 일 실시 예에 따라 제조된 텔레륨 열전소재의 면외 방향(out-of plane) 및 면내 방향(in-plane)에 대한 XRD 분석 및 열전물성 측정을 위해 샘플링하는 방법을 나타낸 도면이다.

도 4는 실시 예 및 비교 예에 따른 텔레륨 열전 소재의 면외 방향(out-of plane) 및 면내 방향(in-plane)에 대한 XRD 분석 결과 그래프이다.

도 5는 실시 예 및 비교 예에 따른 텔레륨 열전 소재의 제백 계수(Seebeck coefficient, S)를 측정한 결과 그래프이다.

도 6은 실시 예에 따른 텔레륨 열전 소재에 대해 면외 방향(out-of plane) 및 면내 방향(in-plane)에 대한 2D XRD 패턴 및 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 7은 실시 예 및 비교 예에 따른 텔레륨 열전 소재의 전기전도도(Electrical conductivity, σ)를 측정한 결과 그래프이다.

도 8은 실시 예 및 비교 예에 따른 텔레륨 열전 소재의 파워팩터(power factor, PF)를 측정한 결과 그래프이다.

도 9는 실시 예 및 비교 예에 따른 텔레륨 열전 소재의 총 열전도도(Total thermal conductivity, K_T)를 측정한 결과 그래프이다.

도 10은 실시 예 및 비교 예에 따른 텔레륨 열전 소재의 격자 열전도도(Lattice thermal conductivity, K_L)를 측정한 결과 그래프이다.

도 11은 실시 예 및 비교 예에 따른 텔레륨 열전 소재의 무차원 성능지수(ZT)를 측정한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0053] 일 측면에서는

[0054] 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖도록 결정립계가 배열된 텔레륨 결정을 포함하는, 텔레륨 열전소재가 제공된다.

[0056] 이하, 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재를 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0058] 일 실시 예에 따른 열전소재는

[0059] 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖도록 결정립계가 배열된 텔레륨 결정을 포함한다.

[0060] 보다 구체적으로, 상기 텔레륨 결정은

[0061] 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며,

[0062] 상기 결정립이 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖는 것일 수 있다.

[0064] 도 1은 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재에 대한 모식도 및 SEM 사진로서,

[0065] 도 1의 모식도로 나타낸 바와 같이, 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재는 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구

조를 가지며, 상기 결정립 각각이 성장방향과 수직방향인 면외(out-of-plane) 방향으로는 우선성장 배향성을 가질 수 있고, 바람직하게는 (100)면이 우선배향될 수 있다.

[0066] 또한, 상기 결정립 각각은 성장방향인 면내(in-plane) 방향으로는 우선성장 배향없이 무작위 배향성을 가질 수 있으며, 보다 구체적으로는 도 1에 나타낸 바와 같이, 적층된 각각의 결정립이 면내(in-plane)에서 소정의 각도를 갖도록 뒤틀려 성장되어, 면내 모든 방향에 대해 동일 또는 유사한 확률로 배향성을 가질 수 있다.

[0068] 일 실시 예에 따른 열전소재는 상기와 같이 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 가짐으로써 높은 전기전도도를 갖는 동시에 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 가짐으로써 낮은 열전도도를 가질 수 있으며, 궁극적으로 무차원 성능지수(ZT)를 향상시킬 수 있어 열전소재로서 우수한 성능 나타낼 수 있다.

[0070] 상기 텔레륨 결정은 텔레륨(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 도펀트를 0.9 원자% 내지 1.5 원자%의 도펀트를 포함할 수 있다.

[0071] 이는, 결정립계가 트위스트된 구조, 보다 구체적으로는 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며, 상기 결정립은 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖도록 하기 위한 것이다.

[0072] 만약, 상기 도펀트를 텔레륨 결정 내 0.9 원자% 미만 포함할 경우, 상기 결정립이 면외(out-of-plane) 방향 및 면내(in-plane) 방향 모두에서 우선 성장 배향성을 가질 수 있고 이로 인해 열전도도를 낮추는 효과가 미비해서 궁극적으로 열전성능(ZT) 향상 효과가 없거나 미비할 수 있다. 또한, 상기 도펀트를 텔레륨 결정 내 1.5 원자% 초가하여 포함할 경우, 우선 성장 배향성이 면외 (out-of-plane) 방향 및 면내 (in-plane) 방향 모두에서 나타나지 않아 물질의 전기 전도도가 낮게 측정되어 열전성능(ZT) 향상 효과가 없거나 미비할 수 있다.

[0074] 이때, 상기 도펀트는 Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상일 수 있으나 바람직하게는 Fe_2As일 수 있다.

[0076] 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재는 종래의 단일 원소 텔레륨 열전소재 대비 높은 제백계수 및 전기전도도를 갖는 동시에 낮은 열 전도도를 나타내어 현저히 향상된 무차원 성능지수(ZT)를 갖는 장점을 가지며, 구체적으로는 550K 내지 700K의 온도에서 1이상, 보다 바람직하게는 1 내지 1.5, 보다 바람직하게는 1 초과 내지 1.5, 보다 바람직하게는 1.1 내지 1.5로 현저히 높은 무차원 성능지수(ZT)를 가질 수 있다.

[0078] 다른 일 측면에서는

[0079] 상기 텔레륨 열전소재를 제조하는 방법으로서,

[0080] 원소 텔레늄(Te)과, 및 Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함하는 원료물질을 관 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후 용융시키는 단계; 및

[0081] 상기 용융된 용융물을 냉각시켜 잉곳을 형성하는 단계;를 포함하는, 텔레륨 열전소재의 제조방법이 제공된다.

[0083] 이하, 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재의 제조방법의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0085] 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재의 제조방법의 제조방법은 원소 텔레늄(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함하는 원료물질을 관 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후 용융시키는 단계를 포함한다.

[0087] 상기 원료물질은 텔레늄(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상의 도펀트를 포함하되, 보다 바람직하게는 제조되는 텔레륨 결정에 도펀트가 0.9 원자% 내지 1.5 원자%로 포함되도록 상기 도펀트를 포함할 수 있다.

[0088] 이는, 결정립계가 트위스트된 구조, 보다 구체적으로는 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며, 상기 결정립은 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖도록 하기 위한 것이다.

[0090] 또한, 상기 도펀트는 텔레늄(Te)과, Sb, Bi, Se 및 Fe_2As 중 1종 이상일 수 있으나 바람직하게는 Fe_2As일 수 있으며 이를 통해 Fe_2As 및 원소 텔레륨(Te)으로 이루어진 텔레륨 열전소재를 제조할 수 있다.

[0092] 상기 용융시키는 단계는 상기 원료물질을 관 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후, 전기로 바람직하게는 수직형 전기로를 이용하여 상기 원료물질을 용융시킬 수 있다.

[0093] 이때 상기 용융은 상기 전기로에서 상기 원료물질을 원소 텔레륨(Te)의 용융점 이상의 온도, 바람직하게는 450℃ 내지 600℃의 온도로 가열하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0095] 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재의 제조방법의 제조방법은 상기 용융된 용융물을 냉각시켜 잉곳을 형성하는 단계를 포함한다.

[0096] 이때 상기 냉각은 0.5℃/h 내지 2℃/h의 느린 속도로 냉각시키는 것이 바람직하며, 이를 통해 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며, 상기 결정립은 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖는 텔레륨 열전소재를 형성할 수 있다.

[0098] 또 다른 일 측면에서는

[0099] 상기 텔레륨 열전소재를 포함하는 열전소자가 제공된다.

[0100] 일 실시 예에 따른 열전소재는 전기전도도가 높고 동시에 열전도도가 낮아, 높은 전기전도도가 요구되는 열전분야 및 낮은 열전도도가 요구되는 열전분야 모두에서 다양하게 활용될 수 있다.

[0102] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0103] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0105] <실시 예 1>

[0106] 도 2는 일 실시 예에 따른 텔레륨 열전소재의 제조방법을 모식적으로 나타낸 도면으로 도 2에 나타낸 바와 같이 이하의 방법으로 텔레륨을 제조하였다.

[0107] 단계 1: 도 2 좌측에 나타낸 바와 같이, 끝이 뾰족한 석영관에 텔레륨 결정 내 1 원자%의 Fe_2As(도펀트)가 첨가되도록, 원소 텔루륨 펠렛과 Fe_2As 펠렛을 첨가하고 진공하(~10^{-6} Torr)에서 토치를 이용해 석영관을 실링하였다.

[0108] 단계 2: 도 2의 우측에 나타낸 바와 같이, 수직형 전기로에 상기 석영관을 넣고 온도를 텔루륨의 융점(약 450℃)까지 승온시켜 용융시켰다.

[0109] 단계 3: 이후 약 1℃/h의 속도로 상온으로 냉각시켜 텔레륨 열전소재 잉곳을 형성하였다.

[0111] <비교 예 1>

[0112] 도펀트가 첨가되지 않은 원소 텔레륨(Te)을 준비하였다.

[0114] <비교 예 2>

[0115] 상기 실시 예 1의 단계 1에서, 텔레륨 결정 내 0.2 원자%의 Fe_2As가 첨가되도록, Fe_2As 펠렛을 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 텔레륨 열전소재 잉곳을 형성하였다.

[0117] <비교 예 3>

[0118] 상기 실시 예 1의 단계 1에서, 텔레륨 결정 내 0.8 원자%의 Fe_2As가 첨가되도록, Fe_2As 펠렛을 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 텔레륨 열전소재 잉곳을 형성하였다.

[0120] <비교 예 4>

[0121] 상기 실시 예 1의 단계 1에서, 텔레륨 결정 내 2 원자%의 Fe_2As가 첨가되도록, Fe_2As 펠렛을 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 텔레륨 열전소재 잉곳을 형성하였다.

[0123] <실험 예 1>

[0124] 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 텔레륨 열전소재의 미세구조 및 결정구조를 분석하였다.

[0125] 구체적으로, 잉곳의 면외(out-of-plane) 방향 및 면내(in-plane) 방향의 결정 배향성을 확인하기 위하여, 도 3에 도시한 바와 같이 실시 예 1, 비교 예 1 내지 4에서 제조한 잉곳을 절단하여 성장방향과 수직한 방향의 면 및 성장방향 면에 대한 X-선 회절 분석(XRD)을 수행하고 그 결과를 도 4에 나타내고, 실시 예 1의 미세구조 분석을 위해 2D XRD 분석 및 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고 그 결과를 도 5에 나타내었으며, 저각도 암시야 주사형 투과전자현미경(LAADF-STEM)을 통해 미세구조 분석를 분석하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0127] 도 4를 통해 실시 예 1의 경우, 성장방향의 수직방향 즉, 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 (100)면이 우세하게 성장한 반면, 성장방향 즉, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 성장 배향성 없이, 여러 결정면들이 고루 성장한 것을 확인할 수 있다.

[0128] 반면, 비교 예 2 및 3의 경우, 성장방향의 수직방향 즉, 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 (110)면이 우세하게 성장하고 성장방향 즉, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 (003)면이 우세하게 성장하여 면외(out-of-plane) 방향 및 면내(in-plane) 방향 모두에서 우선성장 배향성이 나타남을 확인할 수 있다.

[0129] 또한, 비교 예 4의 경우, 우선성장 배향성없이 면외(out-of-plane) 방향 및 면내(in-plane) 방향 모두에서 무작위 배향성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0131] 또한, 실시 예 1에 대해 2D XRD 및 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 결과, 도 5에 나타난 바와 같이 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조의 미세구조를 나타내며, 상기 XRD 결과와 같이 성장방향의 수직방향 즉, 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우세성장 배향된 면이 존재하는 반면, 성장방향 즉, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 다결정과 같은 회절 패턴이 나타남을 확인할 수 있으며, 이를 통해 여러 결정면들이 고루 성장한 것을 확인할 수 있다.

[0133] 상기 결과로부터 실시 예에 따라 제조된 텔레륨 열전소재는 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며, 상기 결정립 각각은 성장 방향과 수직방향인 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 (100)면으로 우선성장된 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖는 반면 성장방향인 면내(in-plane) 방향에 대

해서는 우선성장 배향없이 무작위 배향성을 가지며, 구체적으로는 도 1에 나타낸 바와 같이, 적층된 각각의 결정립이 면내(in-plane)에서 소정의 각도를 갖도록 뒤틀려 성장되어, 면내 모든 방향에 대해 동일 또는 유사한 확률로 배향성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0135] <실험 예 2>

[0136] 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 텔레륨 열전소재의 열전 소재 성능을 확인하기 위하여, 실시 예 1, 비교 예 1 내지 4에서 제조한 텔레륨 열전소재 각각의 성장 방향에 대하여, 제백 계수(Seebeck coefficient, S), 전기전도도(Electrical conductivity, σ), 파워팩터(power factor, PF), 총 열전도도(total thermal conductivity, K_T), 격자 열전도도(Lattice thermal conductivity, K_L) 및 무차원 성능지수(ZT)를 측정하였으며 그 결과를 도 5 내지 도 10에 나타내었다.

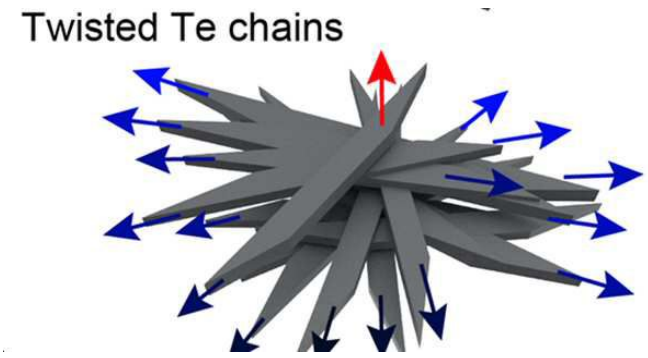
[0137] 도 5 내지 도 7을 통해 도펀트를 첨가하지 않은 텔레륨 열전소재(비교 예 1, pure) 대비 Fe_2As 도펀트를 0.2 원자% 내지 2 원자% 첨가한 텔레륨 열전소재(실시 예 1, 비교 예 2 내지 4)의 제백 계수(Seebeck coefficient, S), 전기전도도(Electrical conductivity, σ) 및 파워팩터(power factor, PF)이 현저히 높음을 확인할 수 있으며, 그 중 전기전도도(Electrical conductivity, σ) 및 파워팩터(power factor, PF)는 Fe_2As 도펀트를 0.2 원자% 내지 1 원자% 첨가한 경우(비교예 2, 3, 실시 예 1) 보다 높게 나타나며, 0.8 원자% 내지 1 원자% 첨가한 경우(비교 예 3, 실시 예1)이 보다 더 높게 나타남을 확인할 수 있다.

[0138] 또한, 도 8 및 도 9를 통해, 도펀트를 첨가하지 않은 텔레륨 열전소재(비교 예 1, pure) 대비 Fe_2As 도펀트를 1 원자% 내지 2 원자% 첨가한 경우(실시 예 1, 비교 예 4)에 총 열전도도(total thermal conductivity, K_T), 격자 열전도도(Lattice thermal conductivity, K_L)를 보다 낮출 수 있음을 확인할 수 있으며, 도 9를 통해 궁극적으로 무차원 성능지수(ZT)는 보다 높은 전기전도도 및 낮은 열전도도를 갖는 Fe_2As 도펀트를 1 원자% 첨가한 경우(실시 예 1) 현저히 높게 나타남을 확인할 수 있다.

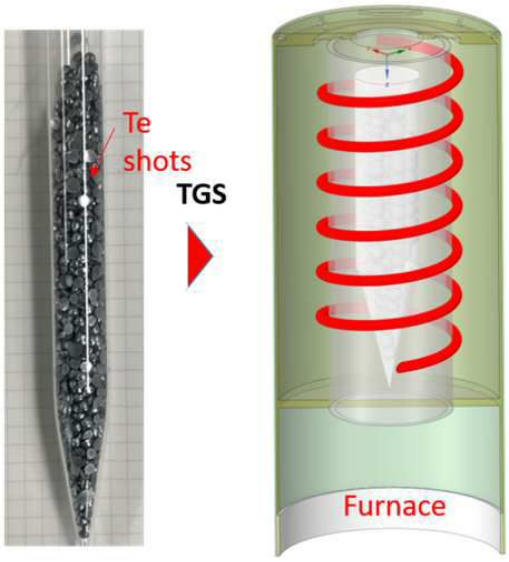
[0139] 상기 실험 예 1 및 2의 결과를 통해 2개 이상의 결정립이 적층된 층상 구조를 가지며, 상기 결정립이 면외(out-of-plane) 방향에 대해서는 우선성장 배향성을 갖고, 면내(in-plane) 방향에 대해서는 무작위 배향성을 갖는 구조를 갖도록 텔레륨에 Fe_2As 도펀트를 첨가할 경우, 현저히 우수한 열전 성능을 갖도록 설계할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

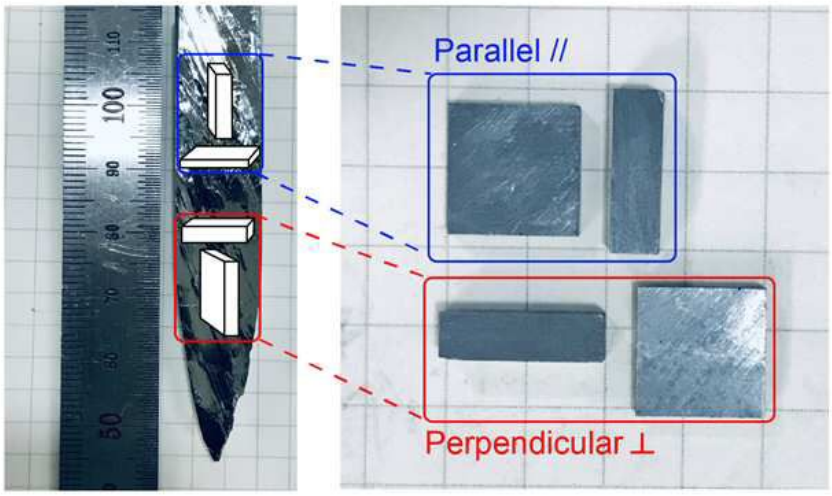
도면1



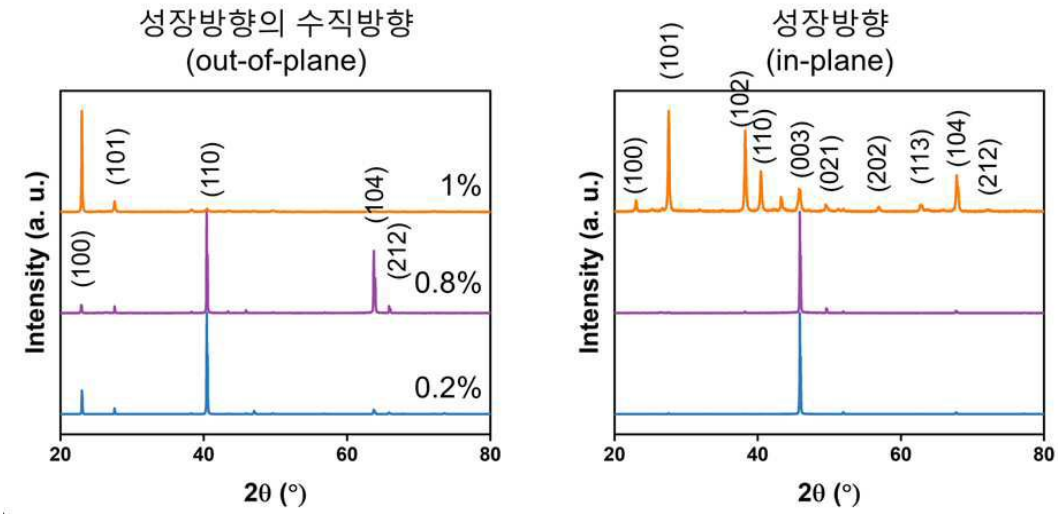
도면2



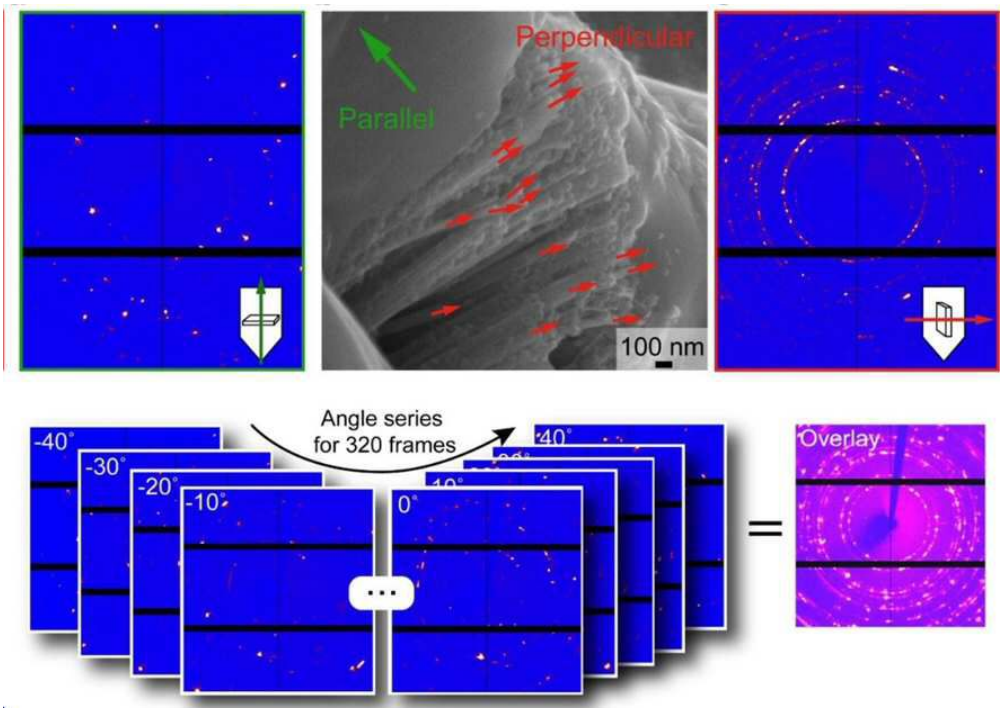
도면3



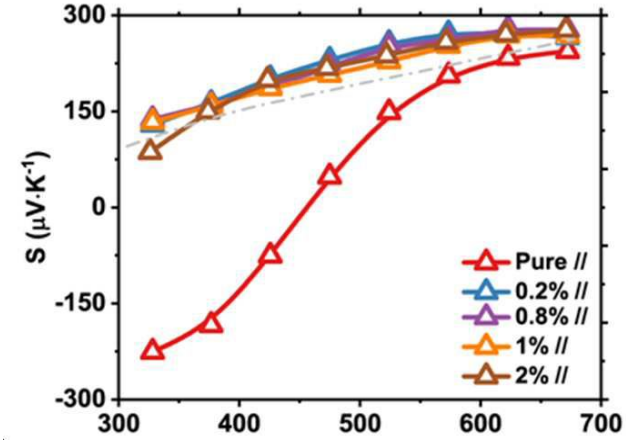
도면4


성장방향의 수직방향
(out-of-plane)
Intensity (a. u.)
(100)
(101)
(110)
(104)
(212)
1%
0.8%
0.2%
20
40
60
80
2θ (°)
성장방향
(in-plane)
(101)
(102)
(100)
(110)
(003)
(021)
(202)
(113)
(104)
(212)
Intensity (a. u.)
20
40
60
80
2θ (°)

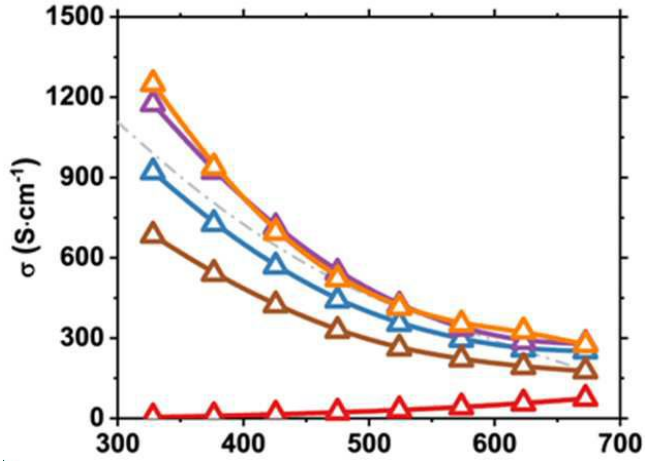
도면5


Parallel
Perpendicular
100 nm
Angle series
for 320 frames
-40°
-30°
-20°
-10°
0°
Overlay

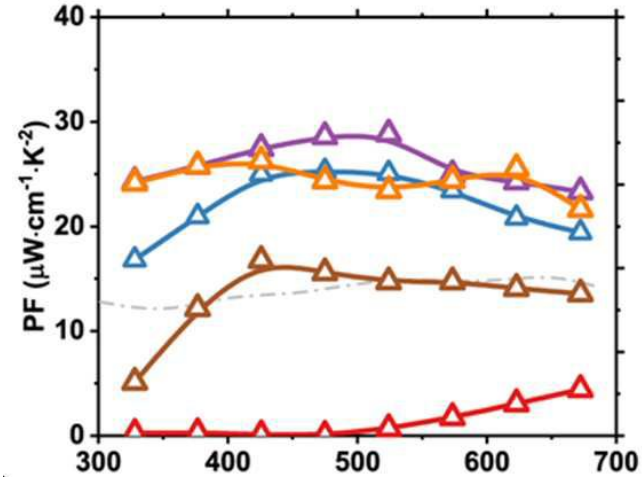
도면6


S (μV·K⁻¹)
300
150
0
-150
-300
300
400
500
600
700
Pure //
0.2% //
0.8% //
1% //
2% //

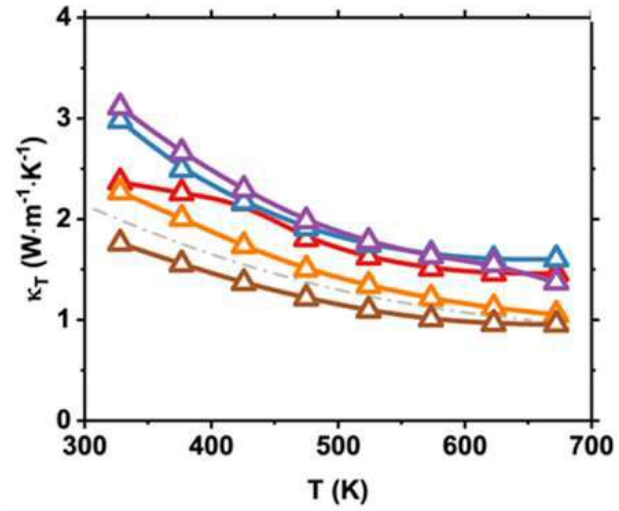
도면7


σ (S·cm⁻¹)
1500
1200
900
600
300
0
300
400
500
600
700

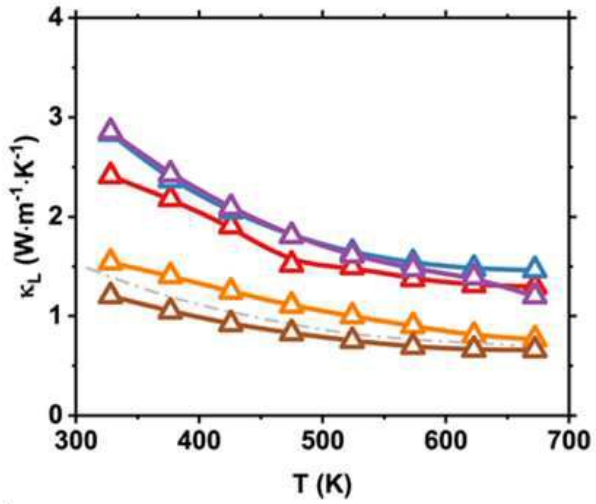
도면8


PF (μW·cm⁻¹·K⁻²)
40
30
20
10
0
300
400
500
600
700

도면9



도면10



도면11

