



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0017240

(43) 공개일자 2016년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/28 (2006.01)

H01L 35/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0099041

(22) 출원일자 2014년08월01일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

에스케이이노베이션 주식회사

서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이종수

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

(74) 대리인

특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 12 항

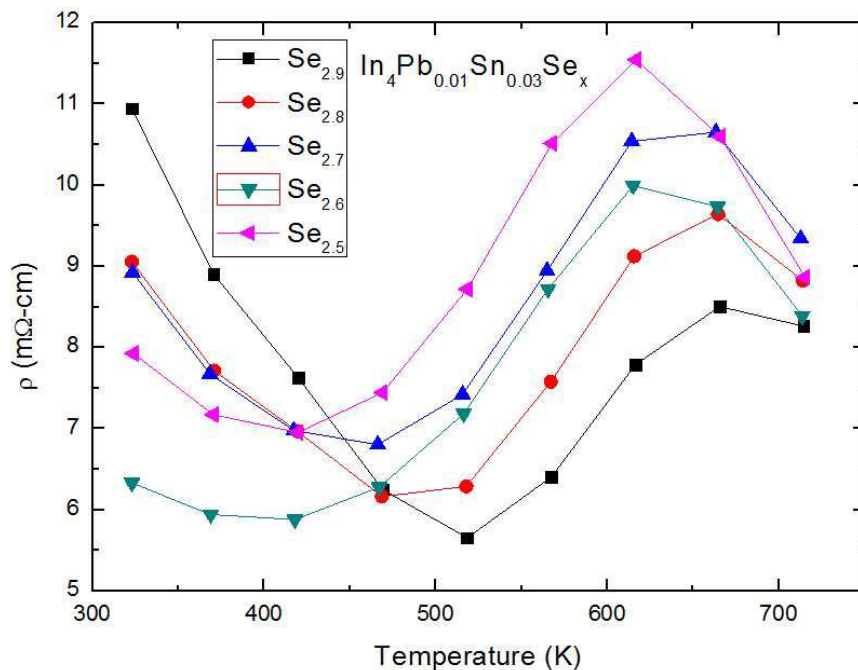
(54) 발명의 명칭 열전재료, 이를 포함하는 열전모듈 및 열전장치

(57) 요약

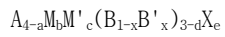
본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 열전재료에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



<화학식 1>



식 중,

상기 A는 13족 원소를 나타내고,

상기 M 및 M'은 서로 상이하고, M 및 M'은 14족 또는 전이금속 원소를 나타내고,

상기 B 및 B'은 서로 상이하고, B 및 B'은 칼코겐족 원소를 나타내고,

상기 X는 할로젠 원소를 나타내며,

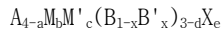
상기 a는 $-1 < a < 1$ 이고, 상기 b는 $0 < b < 1$ 이고, 상기 c는 $0 < c < 1$ 이고, 상기 x는 $0 \leq x < 1$ 이고, 상기 d는 $0 \leq d < 1$ 이며, 상기 e는 $0 \leq e < 1$ 이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 열전재료:

<화학식 1>



식 중,

상기 A는 13족 원소를 나타내고,

상기 M 및 M'은 서로 상이하고, M 및 M'은 14족 또는 전이금속 원소를 나타내고,

상기 B 및 B'은 서로 상이하고, B 및 B'은 칼코겐족 원소를 나타내고,

상기 X는 할로겐 원소를 나타내며,

상기 a는 $-1 < a < 1$ 이고, 상기 b는 $0 < b < 1$ 이고, 상기 c는 $0 < c < 1$ 이고, 상기 x는 $0 \leq x < 1$ 이고, 상기 d는 $0 \leq d < 1$ 이며, 상기 e는 $0 \leq e < 1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 d는 $0.1 \leq d \leq 0.5$ 인 열전재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 e는 $0 \leq e \leq 0.06$ 인 열전재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 in-plane 방향으로 불규칙 배열을 갖고, out-of-plane 방향으로 규칙 배열을 갖는 층상 구조를 나타내는 열전재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 in-plane 방향으로 공유 결합을 형성하고, out-of-plane 방향으로 이온 결합 및/또는 반데르발스(Van der Waals) 결합을 형성하는 열전재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 전류 밀도에 의한 격자왜곡을 갖는 열전재료.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전류 밀도는 10^{16} cm^{-3} 내지 10^{20} cm^{-3} 인 열전재료.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 상온에서 2W/mK 이하의 열전도도를 갖는 것인 열전재료.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 다결정 구조 또는 단결정 구조를 가지는 열전재료.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 이론밀도의 80% 내지 100%에 해당하는 밀도를 갖는 것인 열전재료.

청구항 11

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재된 열전소자를 구비하며,

상기 열전소자가 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 열전재료를 포함하는 열전모듈.

청구항 12

열공급원, 상기 열공급원으로부터 열을 흡수하는 열전소자, 상기 열전소자와 접촉하도록 배치된 제1 전극, 및 상기 제1 전극과 대향하도록 배치되며 상기 열전소자와 접촉하는 제2 전극을 구비하는 열전모듈을 구비하며,

상기 열전소자가 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 열전재료를 포함하는 열전장치.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전재료, 이를 포함하는 열전모듈 및 열전장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 열전재료는 펠티어 효과(Peltier effect) 및/또는 제벡 효과(Seebeck effect)를 이용하여 능동냉각 및 폐열발전 등에 응용할 수 있는 재료이다.

[0003] 상기 펠티어 효과를 보여주는 도면이 도 1에 도시된다. 도 1을 참조하면, 상기 펠티어 효과는 외부전원에서 DC

전압을 가해주었을 때 p-type 재료의 정공과 n-type 재료의 전자가 이동함으로써 재료 양단에 발열과 흡열을 일으키는 현상이다.

[0004] 상기 제백 효과를 보여주는 도면이 도 2에 도시된다. 도 2를 참조하면, 외부열원에서 열을 공급 받을 때 전자와 정공이 이동하면서 재료에 전류의 흐름이 생겨 발전(發電)을 일으키는 현상을 말한다.

[0005] 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각은 소자의 열적 안정성을 개선시키고 진동과 소음이 없으며 별도의 응축기와 냉매를 사용하지 않아 부피가 작고 환경 친화적인 방법으로서 인식되고 있다. 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각의 응용 분야로서는 무냉매 냉장고, 에어컨, 각종 마이크로 냉각 시스템 등에 사용할 수 있으며, 특히, 각종 메모리 소자에 열전소자를 부착시키면 기존의 냉각방식에 비해 부피는 줄이면서 소자를 균일하고 안정한 온도로 유지시킬 수 있으므로 소자의 성능을 개선할 수 있다.

[0006] 한편 제백 효과를 이용하여 열전재료를 열전발전에 활용하면 폐열(waste heat)을 에너지원으로 활용할 수 있어서 자동차 엔진 및 배기장치, 쓰레기 소각장, 제철소 폐열, 인체 열을 이용한 인체 내 의료기기의 전원 등 에너지의 효율을 높이거나 폐열을 수거하여 사용하는 다양한 분야에 응용할 수 있다.

[0007] 이와 같은 열전재료의 성능을 측정하는 인자로는 다음 수학적 식 1과 같이 정의되는 무차원 성능지수 ZT값을 사용한다:

[0008] <수학적 식 1>

$$[0009] ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$$

[0010] 식 중, S는 제백계수, σ 는 전기전도도, T는 절대온도, k 열전도도이다.

[0011] 상기 무차원 성능지수 ZT값을 증가시키기 위해서는 제백계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 낮은 재료를 찾아야 한다.

[0012] 그러나, 일반적인 Indium Selenide $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ 열전소재는 ZT 1.48을 갖는 n-type 결정소재로써 전류밀도가 10^{18} cm^{-3} 정도이다. 이 정도의 전류밀도는 열전소재의 최적화된 전류밀도인 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 에 미치지 못하는 것으로써 열전물성 최적화가 이루어지지 않았다.

[0013] 전자도핑을 통해 전류밀도를 향상시키기 위하여 chlorine을 도핑한 Indium Selenide $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}\text{Cl}_{0.03}$ 열전소재는 전류밀도가 10^{19} cm^{-3} 으로 향상되어 최고 ZT값이 1.53으로 향상되고 저온에서 특성에 크기 개선되어 넓은 작동온도를 갖게 되었다.

[0014] 그러나 Boltzmann transport 계산으로부터 $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ (0.22 eV)와 $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}\text{Cl}_{0.03}$ (0.34 eV) 모두 최적의 파워팩터 S2 σ 를 갖는 영역(0.8 eV)으로부터 많이 떨어져 있어 전자 도핑이 더 많이 이루어져야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 제백계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 매우 낮은 열전재료, 이를 포함하는 열전모듈 및 열전장치를 제공하고자 한다.

[0016] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 열전재료를 제공한다:

[0018] <화학식 1>

- [0019] $A_{1-a}M_bM'_c(B_{1-x}B'_x)_{3-d}X_e$
- [0020] 식 중,
- [0021] 상기 A는 13족 원소를 나타내고,
- [0022] 상기 M 및 M'은 서로 상이하고, M 및 M'은 14족 또는 전이금속 원소를 나타내고,
- [0023] 상기 B 및 B'은 서로 상이하고, B 및 B'은 칼코겐족 원소를 나타내고,
- [0024] 상기 X는 할로젠 원소를 나타내며,
- [0025] 상기 a는 $-1 < a < 1$ 이고, 상기 b는 $0 < b < 1$ 이고, 상기 c는 $0 < c < 1$ 이고, 상기 x는 $0 \leq x < 1$ 이고, 상기 d는 $0 \leq d < 1$ 이며, 상기 e는 $0 \leq e < 1$ 이다.
- [0026] 상기 d는 $0.1 \leq d \leq 0.5$ 일 수 있다.
- [0027] 상기 e는 $0 \leq e \leq 0.06$ 일 수 있다.
- [0028] 상기 화학식 1의 화합물은 in-plane 방향으로 불규칙 배열을 갖고, out-of-plane 방향으로 규칙 배열을 갖는 층상 구조를 나타낼 수 있다.
- [0029] 상기 화학식 1의 화합물은 in-plane 방향으로 공유 결합을 형성하고, out-of-plane 방향으로 이온 결합 및/또는 반데르발스(Van der Waals) 결합을 형성할 수 있다.
- [0030] 상기 화학식 1의 화합물은 전류 밀도에 의한 격자왜곡을 갖을 수 있다.
- [0031] 상기 화학식 1의 화합물은 10^{16} cm^{-3} 내지 10^{20} cm^{-3} 일 수 있다.
- [0032] 상기 화학식 1의 화합물은 상온에서 2W/mK 이하의 열전도도를 갖는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 화학식 1의 화합물은 다결정 구조 또는 단결정 구조를 가질 수 있다.
- [0034] 상기 화학식 1의 화합물은 이론밀도의 80% 내지 100%에 해당하는 밀도를 갖는 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 구현예로, 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재된 열전소자를 구비하며, 상기 열전소자가 상기 열전재료를 포함하는 열전모듈을 제공한다.
- [0036] 본 발명의 다른 구현예로, 열공급원, 상기 열공급원으로부터 열을 흡수하는 열전소자, 상기 열전소자와 접촉하도록 배치된 제1 전극, 및 상기 제1 전극과 대향하도록 배치되며 상기 열전소자와 접촉하는 제2 전극을 구비하는 열전모듈을 구비하며, 상기 열전소자가 상기 열전재료를 포함하는 열전장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따른 열전재료는 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소를 첨가하거나, 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소와 할로젠 원소를 첨가한 것을 특징으로 하는바, 제백계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 매우 낮아, 성능지수가 우수하다. 따라서, 무냉매 냉장고, 에어컨, 폐열발전, 군사 항공 우주용 열전 핵발전, 마이크로 냉각 시스템 등에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 펠티어 효과에 의한 열전냉각을 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 제백 효과에 의한 열전발전을 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 In_4Se_3 의 결정 구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 전기저항을 나타내는 그림이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 제백계수를 나타내는 그림이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 파워팩터($S^2\sigma$)를 나타내는 그림이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 열전도도를 나타내는 그림이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 무차원 성능지수(ZT)값을 나타내는 그림이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 온도에 따른 전기저항을 나타내는 그림이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 온도에 따른 제벡계수를 나타내는 그림이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 온도에 따른 파워팩터($S^2\sigma$)를 나타내는 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명자들은 열전재료를 제조함에 있어, 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소를 첨가하거나, 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소와 할로젠 원소를 첨가함으로써 제벡계수와 전기전도도가 높아지고 열전도도가 매우 낮아짐을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0040] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0041] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 열전재료를 제공한다:

[0042] <화학식 1>

[0043] $A_{1-a}M_bM'_c(B_{1-x}B'_x)_{3-d}X_e$

[0044] 식 중,

[0045] 상기 A는 13족 원소를 나타내고,

[0046] 상기 M 및 M'은 서로 상이하고, M 및 M'은 14족 또는 전이금속 원소를 나타내고,

[0047] 상기 B 및 B'은 서로 상이하고, B 및 B'은 칼코겐족 원소를 나타내고,

[0048] 상기 X는 할로젠 원소를 나타내며,

[0049] 상기 a는 $-1 < a < 1$ 이고, 상기 b는 $0 < b < 1$ 이고, 상기 c는 $0 < c < 1$ 이고, 상기 x는 $0 \leq x < 1$ 이고, 상기 d는 $0 \leq d < 1$ 이며, 상기 e는 $0 \leq e < 1$ 이다.

[0050] 구체적으로, 본 발명에 따른 열전재료는 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소를 첨가하거나, 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소와 할로젠 원소를 첨가한 것을 특징으로 한다.

[0051] 이때, 상기 A는 13족 원소를 나타내는 것으로, In 또는 Ga인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0052] 상기 M 및 M'은 서로 상이하고, M 및 M'은 14족 또는 전이금속 원소를 나타내는 것으로, Pb 또는 Sn인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0053] 상기 B 및 B'은 서로 상이하고, B 및 B'은 칼코겐족 원소를 나타내는 것으로, S, Se 또는 Te인 것이 바람직하고, Se 또는 Te인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0054] 상기 X는 할로젠 원소를 나타내는 것으로, Cl 또는 I인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0055] 또한, 상기 a는 $-1 < a < 1$ 인 것으로, 바람직하게는 $0 \leq a < 1$ 일 수 있다.

[0056] 상기 b는 $0 < b < 1$ 이고, 상기 c는 $0 < c < 1$ 인 것으로, 본 발명에 따른 열전재료는 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소를 첨가한 것을 특징으로 한다.

[0057] 상기 d는 $0 \leq d < 1$ 인 것으로, 바람직하게는 $0.1 \leq d \leq 0.5$ 일 수 있다.

- [0058] 상기 e 는 $0 \leq e < 1$ 인 것으로, 바람직하게는 $0 \leq e \leq 0.06$ 일 수 있다.
- [0059] 상기 화학식 1의 화합물은 in-plane 방향으로 불규칙 배열을 갖고, out-of-plane 방향으로 규칙 배열을 갖는 층상 구조를 나타낼 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 in-plane 방향으로 공유 결합을 형성하고, out-of-plane 방향으로 이온 결합 및/또는 반데르발스(Van der Waals) 결합을 형성할 수 있어, 열전도도가 매우 낮다.
- [0061] 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 전류 밀도에 의한 격자왜곡을 갖을 수 있고, 이때, 상기 전류 밀도는 10^{16} cm^{-3} 내지 10^{20} cm^{-3} 일 수 있다.
- [0062] 상기 화학식 1의 화합물은 격자왜곡을 갖지 않을 수 있으나, 전류 밀도의 변화에 따라 격자왜곡을 갖을 수 있다. 특히, 전류 밀도가 증가하면 적정 영역에서 전자와 주변 원자들과의 강한 상호작용으로 상기 화합물의 격자를 왜곡시켜 열전도도를 감소시키게 되므로, 보다 바람직하다.
- [0063] 즉, 상기 전류밀도가 10^{16} cm^{-3} 미만인 경우에는 전류 밀도에 의한 격자왜곡을 갖지 않으나, 상기 전류밀도가 10^{16} cm^{-3} 내지 10^{20} cm^{-3} 인 경우에는 전류 밀도에 의한 격자왜곡을 갖을 수 있다.
- [0064] 상기와 같이 전류 밀도를 증가시켜 격자왜곡을 유발하는 방법으로는 상기 화학식 1의 화합물의 합성방법 상의 조건을 변화시켜 물성을 변화시키는 방법, 도핑 원소를 첨가하는 방법 또는 흠결(defect)을 유도하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 물성 변화를 위한 제조 공정 상의 조건으로서는 소성 공정에서 소성 온도 또는 소성 시간을 조절하거나 압력 조건 등을 변화시킬 수 있으며, 상기 흠결을 유도하는 방법으로는 상기 화학식 1의 화합물의 제조시 원료 물질인 M 성분 및/또는 B 성분을 화학양론보다 부족하게 첨가함으로써 수행할 수 있다.
- [0066] 상기와 같이 전류밀도를 변화시킴으로써 상기 화학식 1의 화합물은 in-plane 방향으로 불규칙 배열을 갖고, out-of-plane 방향으로 규칙 배열을 갖는 층상 구조를 나타낼 수 있어, 낮은 열전도도를 나타낸다.
- [0067] 상기 화학식 1의 화합물은 격자 구조 내에서 A 성분이 거의 일차원적으로 배열되어 이 경로를 따라 전자 또는 홀이 이동하므로 저차원 전도특성에 의해 제백계수가 향상된다.
- [0068] 상기 화학식 1의 화합물에서 기본 성분인 M 성분 및 B 성분에 도핑 성분이 M' 성분 및 B' 성분이 선택적으로 첨가되어 전기전도도가 개선됨으로써 하기 수학적 1의 ZT값이 증가하게 된다:
- [0069] <수학적 1>
- [0070]
$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$$
- [0071] 식 중, S는 제백계수, σ 는 전기전도도, T는 절대온도, k 는 열전도도이다.
- [0072] 도핑 성분인 상기 M' 성분 및 B' 성분은 1성분계, 2성분계 또는 3성분계의 형태로 첨가될 수 있으며, 2성분계인 경우 그 몰비는 1:9 내지 9:1의 비율로 첨가될 수 있으며, 3성분계의 경우 그 몰비는 1:0.1-0.9:0.1-0.9의 비율로 첨가될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0073] 이와 같은 화학식 1의 화합물을 구성하는 각 성분은 서로 결합하여 층상의 구조를 형성하며, 이들 층상 구조에서 in-plane 상으로는 공유결합을 형성하며, 이들 층(plane)간 결합은 이온결합 및/또는 반데르발스 결합을 형성한다.
- [0074] 일반적으로 열전도도(k_{tot})는 $k_{\text{tot}} = k_{\text{el}} + k_{\text{ph}}$ 와 같이 격자진동에 의한 열전도도(k_{ph})와 전자에 의한 열전도도(k_{el})로 구별할 수 있으며, 전자 열전도도는 아래 수학적 2와 같이 비데만-프란츠(Wiedemann-Frantz) 법칙에 의해 전기전도도(ρ)와 온도(T)에 비례하기 때문에 전자 열전도도는 전기전도도의 종속변수이다.
- [0075] <수학적 2>
- [0076] $K_{\text{el}} = LT / \rho$

- [0077] 식 중, T는 온도이고, ρ 는 전기전도도이고, $L = 2.44 \times 10^{-8} \Omega W/K^2$ 이며, K는 절대온도이다.
- [0078] 따라서 좋은 열전재료는 낮은 격자 열전도도를 가져야 하며 이는 격자 구조의 제어를 통해 얻을 수 있다.
- [0079] 상기 화학식 1의 화합물에 M성분 및 B성분 부족분이 생성되게 되면 전류밀도가 증가하고 증가한 전류밀도는 주변 원자들과의 상호작용으로 격자를 왜곡시켜 열전도도를 감소시키게 된다. 상기 격자 왜곡은 전자와 격자진동의 강한 상호작용으로 인해 발생하고, 열전도도를 저감시키는 역할을 수행하게 된다.
- [0080] 따라서, 상기 화학식 1의 화합물에서 in-plane 방향의 각 층은 격자 왜곡이 존재하는 상태에서 공유결합에 의해 강한 결합을 형성하고, 층간 결합, 즉 out-of-plane 방향으로서는 이온결합 또는 반데르발스 결합을 하여 약한 결합을 형성하고 있으므로 out-of-plane 방향으로서는 포논(phonon)의 전달이 어렵고, in-plane 에서는 격자왜곡으로 인해 in-plane과 out-of-plane 방향으로 모두 열전도도가 낮아지게 된다. 예를 들어 상기 화학식 1의 화합물은 상온에서 2W/mK 이하의 열전도도를 갖는 것일 수 있다.
- [0081] 또한 상기 화학식 1의 화합물은 A성분, 예를 들어 In이 1차원적으로 배열되는 특성을 가지므로 이들에 의해 저차원 전도특성을 나타내게 되어 제벡계수 특성도 향상되는 효과를 갖게 된다.
- [0082] 일반적으로 저차원 전도특성을 가질수록 페르미 레벨에서 에너지 상태밀도가 높아진다고 알려져 있고, 에너지 상태밀도(density of state)가 뾰족한 특이점을 가지면 하기의 수학적 식 3과 같이 제벡계수가 증대하게 된다:
- [0083] <수학적 식 3>
- $$S \sim \left. \frac{d^2 \ln \varepsilon}{dk^2} \right|_{E=E_F}$$
- [0084]
- [0085] 식 중, S는 제벡계수, ε 은 에너지, E_F 는 페르미 에너지이다.
- [0086] 상기 화학식 1의 화합물은 그 격자 구조 내에서 저차원적인 전기 특성을 가짐에 따라 페르미 레벨에서 에너지 상태 밀도가 높아지고, 이와 같은 높아진 에너지 상태 밀도에 높은 제벡계수를 갖게 된 것으로 해석할 수 있다.
- [0087] 상기 화학식 1의 화합물은 낮은 열전도도를 나타냄과 동시에 전자의 저차원의 전도특성으로 인해 제벡계수가 증가하게 된다. 따라서 열전재료로서 요구되는 특성을 만족시키게 된다.
- [0088] 상기 화학식 1의 화합물은 상술한 바와 같은 격자 왜곡을 포함하면서 단결정 구조 또는 다결정 구조를 가질 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물을 열전재료로 사용시 이와 같은 단결정 구조 또는 다결정 구조는 상기 열전재료의 특성에 영향을 미칠 수 있게 된다.
- [0089] 또한, 상기 화학식 1의 화합물을 열전재료로 사용하는 경우, 이들은 소정 형상으로 절단되어 사용하게 되는 바, 그 절단 방향에 따라 다른 특성을 가질 수 있다. 예를 들어 상기 화합물이 단결정 구조를 갖는 경우, 열전소자 형성시 그 절단 방향이 성장방향에 수직 방향인 것이 바람직하다.
- [0090] 상기 열전재료는 다결정 구조 또는 단결정 구조를 가지는 것으로, 상기 화학식 1의 화합물의 합성방법은 다결정 합성법과 단결정 성장법으로 나뉜다.
- [0091] 먼저 다결정 합성법을 보면, 앰플(Ampoule) 이용법, 아크 용융(Arc melting)법, 고상 반응법(Solid state reaction) 등이 있으며 이들을 간단히 설명하면 다음과 같다.
- [0092] (1) 앰플(Ampoule) 이용법: 원료원소를 석영관 또는 금속으로 만든 앰플에 넣고 진공으로 밀봉하여 열처리하는 단계를 포함하는 방법;
- [0093] (2) 아크 용융(Arc melting)법: 원료원소를 챔버에 넣고 비활성기체 분위기 속에서 아크를 방전시켜 원료원소를 녹여 시료를 만드는 단계를 포함하는 방법;
- [0094] (3) 고상 반응법(Solid state reaction): 분말을 잘 섞어 단단하게 가공한 뒤 열처리하거나, 혼합분말을 열처리한 다음 가공하고 소결하는 단계를 포함하는 방법.
- [0095] 다음으로 단결정 성장법을 보면, 금속 플럭스(Metal flux)법, 브릿지맨(Bridgeman)법 등이 있으며, 이들을 간단히 설명하면 다음과 같다.
- [0096] (1) 금속 플럭스(Metal flux)법: 원료원소와 원료원소가 고온에서 결정으로 잘 성장할 수 있도록 분위기를 제공

하는 원소를 도가니에 넣고 고온에서 열처리하여 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 방법;

- [0097] (2) 브릿지맨(Bridgeman) 법: 원료원소를 도가니에 넣고 도가니 끝 쪽에서 원료원소가 용해 될 때까지 고온으로 가열한 다음, 고온영역을 천천히 이동시켜 시료를 국부적으로 용해시키면서 시료 전체를 고온영역으로 통과하게 하여 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 방법;
- [0098] (3) 광학 유동 영역법(Optical floating zone): 원료원소를 막대 형상으로 씨드 로드(seed rod)와 피드(feed rod)로 만든 다음 피드 로드를 램프의 빛을 한 초점에 모아 국부적으로 고온으로 시료를 용해시키면서 용해부분을 위쪽으로 천천히 끌어올려 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 방법;
- [0099] (4) 증기 전송(Vapor transport) 법: 원료원소를 석영관 아래쪽에 넣고 원료 원소 부분을 가열하고 석영관 위쪽은 낮은 온도로 두어 원료원소가 기화되면서 낮은 온도에서 고상반응을 일으키며 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 방법.
- [0100] 상기 화학식 1의 화합물의 합성방법에서, 선택적인 원소도핑을 통해 전류밀도를 최적화시킴으로써 전자와 홀이 공존하는 2밴드 전도(2 band conduction)가 일어나는 경우, 전자 또는 홀 중 하나만 전도특성이 일어나게 함으로써 파워팩터가 크고 열전도도가 매우 작은 열전재료를 만들게 된다.
- [0101] 이와 같은 도핑원소의 도핑 공정은 상기 다결정 성장법 혹은 단결정 성장법 중 원료원소의 일부로서 첨가하여 행해질 수 있다.
- [0102] 한편 상기 도핑원소의 도핑 공정 외에 다결정 화합물의 경우 추가적으로 고밀도화 공정을 수행하는 것도 가능하다. 이와 같은 고밀도화 공정에 의해 추가적인 전기전도도의 개선이 가능해진다.
- [0103] 상기 고밀도화 공정으로서는 하기 3가지 공정을 예로 들 수 있다:
- [0104] (1) 핫 프레스법: 대상체인 분말 화합물을 소정 형상의 몰드에 가하고 고온, 예를 들어 300 내지 800℃ 및 고압, 예를 들어 30 내지 300 MPa에서 성형하는 방법;
- [0105] (2) 스파크 플라즈마 소결법: 대상체인 분말 화합물에 고전압 전류, 예를 들어 50 내지 500 A를 통전하여 짧은 시간에 재료를 소결하는 방법;
- [0107] (3) 핫 포징법: 대상체인 분말에 가압성형시 고온, 예를 들어 300 내지 700℃을 가하여 압출소결하여 가공하는 방법.
- [0108] 상기 고밀도화 공정에 의해 상기 열전재료는 이론밀도의 80% 내지 100%에 해당하는 밀도를 갖을 수 있고, 이론밀도의 95% 내지 100%에 해당하는 밀도를 갖는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 상기 열전재료의 밀도에 따라 보다 증가된 이온전도도를 나타낼 수 있다.
- [0109] 상기 화학식 1의 화합물은 격자 구조의 제어를 통해 낮은 열전도도를 나타낸과 동시에, 선택적인 도핑 처리에 의해 전자 및 홀을 주입하여 전자-홀의 제백계수 상쇄현상을 개선시켜 제백계수를 증대시키고 전류밀도를 최적화하여 전기전도성이 개선될 수 있으므로 높은 열전성능을 기대할 수 있어, 우수한 열전재료로서 용도를 갖게 된다.
- [0110] 상기 열전재료를 절단 가공 등의 방법으로 성형하여 열전소자를 형성할 수 있고, 상기 열전소자는 p형 열전소자 또는 n형 열전소자일 수 있다. 이와 같은 열전소자는 열전재료를 소정의 형상, 예를 들어 직육면체의 형상으로 형성한 것을 의미한다.
- [0111] 한편, 상기 열전소자는 전극과 결합되어, 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있는 소자 또는 온도차에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있는 소자일 수 있다.
- [0112] 본 발명의 일 구현예로, 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재된 열전소자를 구비하며, 상기 열전소자가 상기 열전재료를 포함하는 열전모듈을 제공한다.
- [0113] 본 발명의 다른 구현예로, 열공급원, 상기 열공급원으로부터 열을 흡수하는 열전소자, 상기 열전소자와 접촉하도록 배치된 제1 전극, 및 상기 제1 전극과 대향하도록 배치되며 상기 열전소자와 접촉하는 제2 전극을 구비하는 열전모듈을 구비하며, 상기 열전소자가 상기 열전재료를 포함하는 열전장치를 제공한다.
- [0114] 본 발명에 따른 열전재료는 두 종류 이상의 14족 또는 전이금속 원소를 첨가하거나, 두 종류 이상의 14족 또는

전이금속 원소와 할로젠 원소를 첨가한 것을 특징으로 하는바, 제벡계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 매우 낮아, 성능지수가 우수하다. 따라서, 무냉매 냉장고, 에어컨, 폐열발전, 군사 항공 우주용 열전 핵발전, 마이크로 냉각 시스템 등에 유용하게 사용할 수 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예

본 발명의 일 실시예를 위하여 열전재료용 화합물 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ ($3-d = 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9$)와 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ ($e = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$)을 다음과 같은 방법으로 다결정법을 이용하여 합성하였다.

① In, Se, Pb, Sn 원소와 InCl_3 분말을 조성비에 따라 각각 칭량하고 수정관에 넣고 진공 봉입하였다.

② 1100°C 에서 24 시간, 560°C 에서 24 시간 열처리하였다.

③ 균일한 조성비를 위하여 잉곳을 아게이트 유발(agate mortar)에 넣고 분말로 만든 다음 다시 수정관에 넣고 560°C 에서 24 시간 열처리하였다.

④ 잉곳을 다시 agate mortar에 넣고 분말로 만든 후 분말을 탄소몰드에 넣고 450°C 의 온도에서 70MPa의 압력하에 5분간 핫 프레스법(hot press sintering)을 수행하여 소결체를 제작하였다.

⑤ 소결체를 표준 규격에 맞게 가공하여 열전물성을 측정하였다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 전기저항을 나타내는 그림이다. 도 4를 참조하면, 상온에서 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 전기저항은 Se 결함의 증가할수록 감소하는 경향을 보였고, 고온에서 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 전기저항은 복잡한 양상을 보였다. 이는 결함 유도에 따른 전자/홀의 공존일 가능성과 전하 밀도에 의한 경쟁에 의해 복잡한 양상이 일어난 것으로 추정된다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 제벡계수를 나타내는 그림이다. 도 5를 참조하면, $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 제벡계수는 Se 결함에 따라 크게 변하지 않았다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 파워팩터($S^2\sigma$)를 나타내는 그림이다. 도 6을 참조하면, 파워팩터는 제벡계수의 측정으로부터 얻어지는 결과인 것으로, 약 520 K에서 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 파워팩터는 Se 2.8일 때 약 $1.15 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 으로 가장 높은 값을 보였고, 고온에서 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 파워팩터는 온도에 민감하지 않는 경향을 보였다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 열전도도를 나타내는 그림이다. 도 7을 참조하면, $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 열전도도는 Se 결함이 증가할수록 증가하는 경향을 보였고, 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 온도에 따른 무차원 성능지수(ZT)값을 나타내는 그림이다. 도 8을 참조하면, 약 725K에서 $\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{3-d}$ 의 ZT값은 Se 2.9일 때 약 1.2로 가장 높은 값을 보였다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 온도에 따른 전기저항을 나타내는 그림이다. 도 9를 참조하면, $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 전기저항은 Cl 도핑량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 온도에 따른 제벡계수를 나타내는 그림이다. 도 10

을 참조하면, $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 제벡계수는 Cl 도핑량에 따라 크게 변하지 않았다.

[0131]

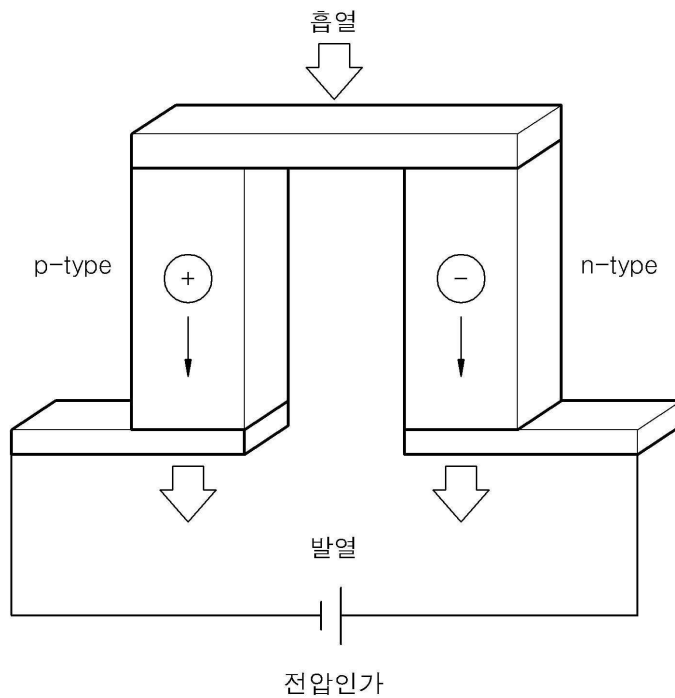
도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 온도에 따른 파워팩터($S^2\sigma$)를 나타내는 그림이다. 도 11을 참조하면, 파워팩터는 제벡계수의 측정으로부터 얻어지는 결과인 것으로, $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 파워팩터는 Cl 도핑량이 증가할수록 감소하나, 고온에서 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 파워팩터는 Cl 0.02 및 Cl 0.04일 때 증가하는 경향을 보였다. 또한, 약 520 K에서 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 파워팩터는 Cl 0일 때 약 $1.0 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 으로 가장 높은 값을 보였고, 고온에서 $\text{In}_4\text{Pb}_{0.01}\text{Sn}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Cl}_e$ 의 파워팩터는 온도에 민감하지 않는 경향을 보였다.

[0132]

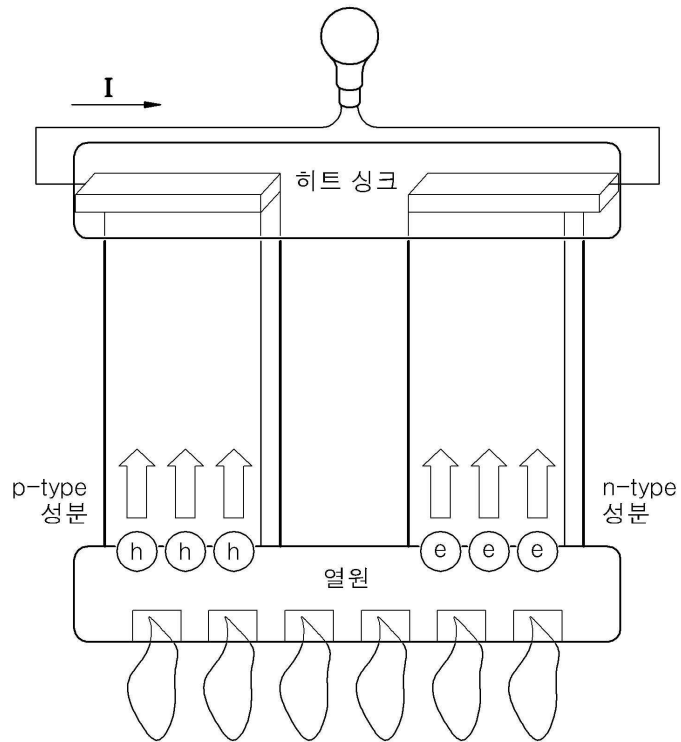
전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

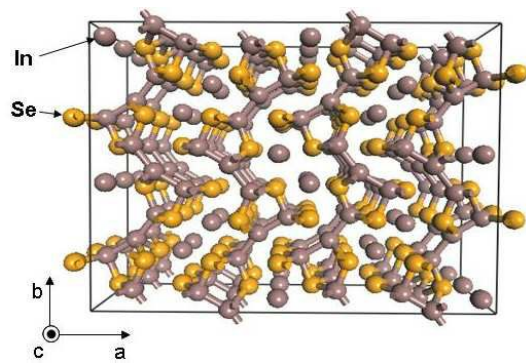
도면1



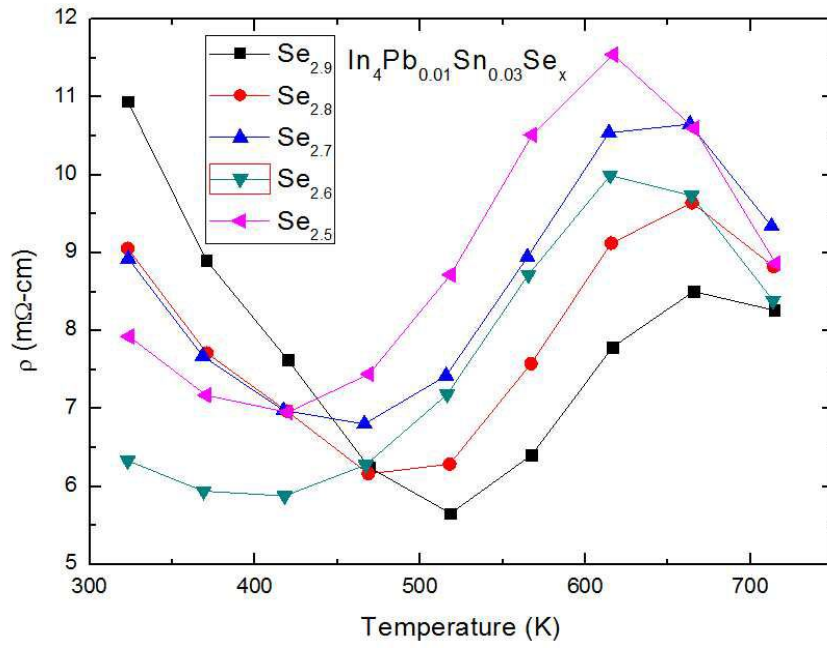
도면2



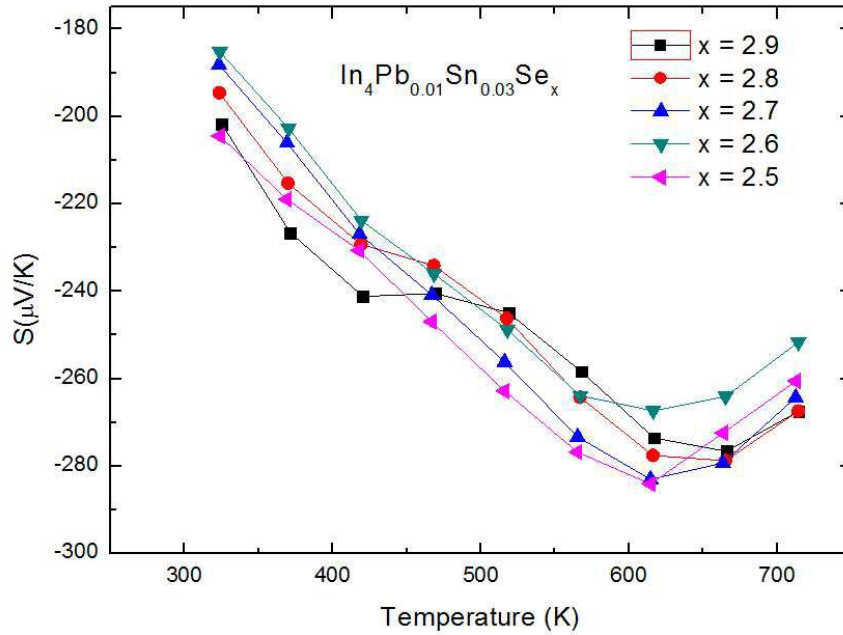
도면3



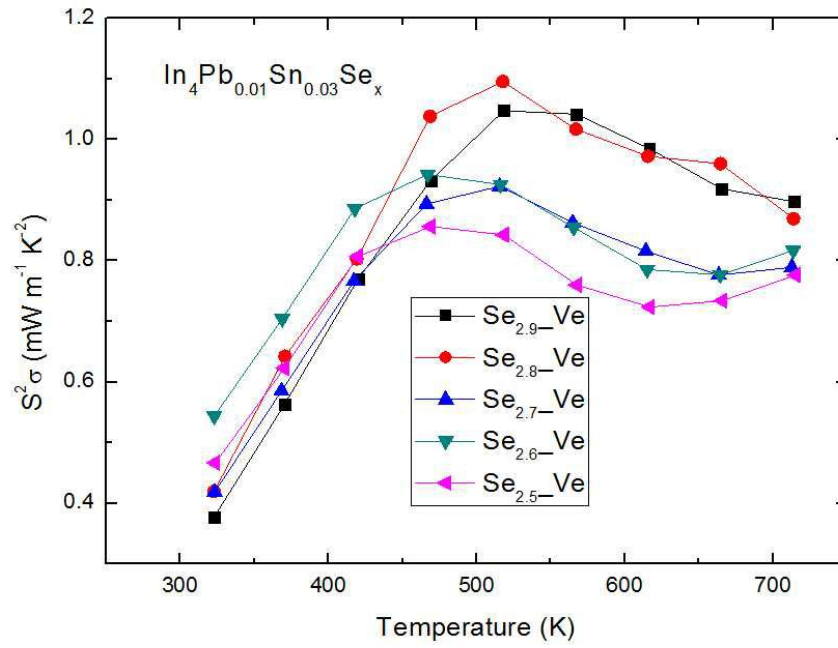
도면4



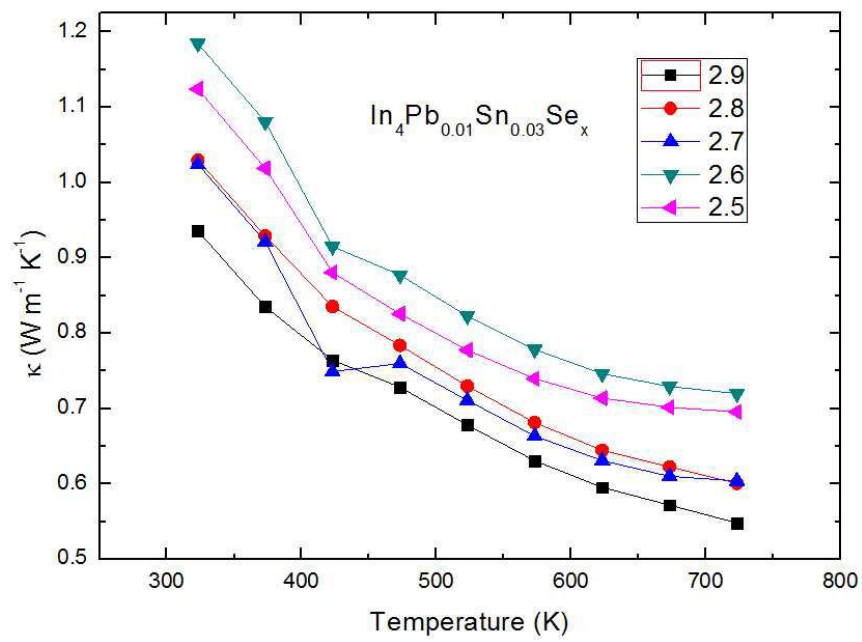
도면5



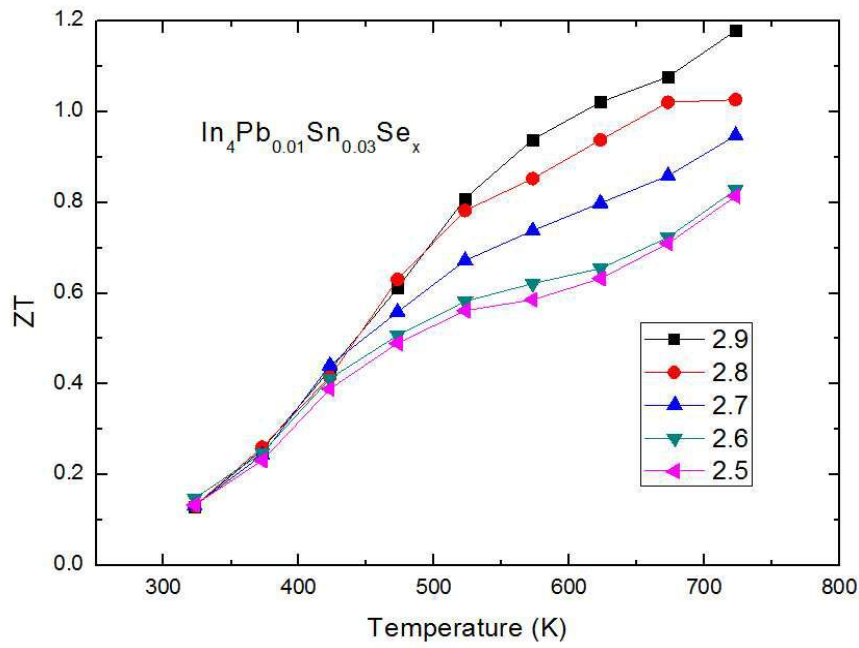
도면6



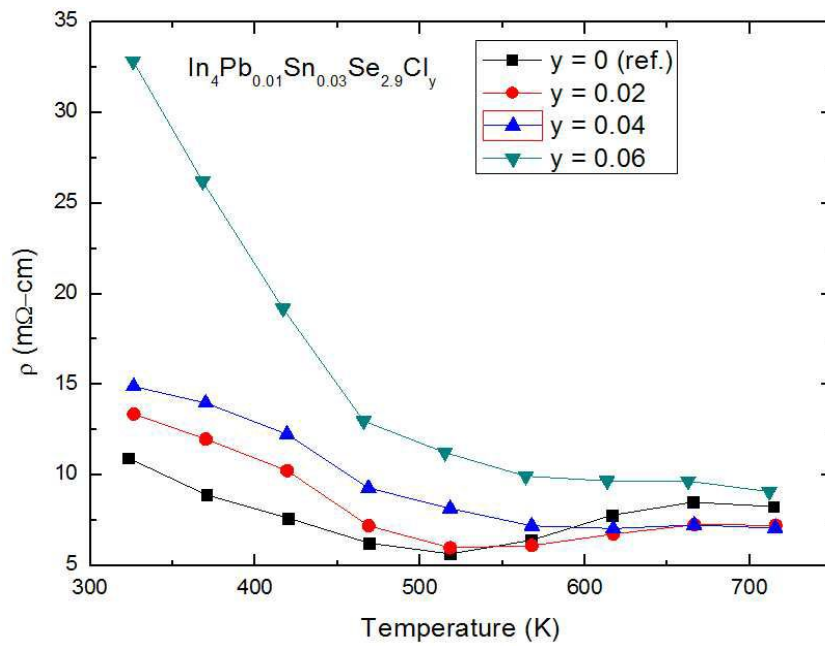
도면7



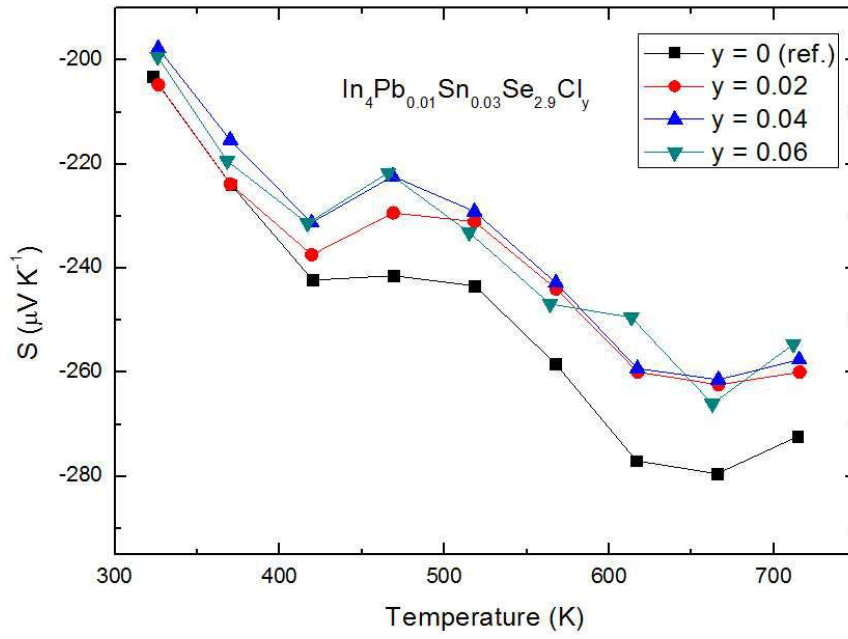
도면8



도면9



도면10



도면11

