



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0122468
(43) 공개일자 2016년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/02 (2006.01)

H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/14 (2013.01)

H01L 35/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0052387

(22) 출원일자 2015년04월14일

심사청구일자 2015년04월14일

(71) 출원인

엘지전자 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

류병길

서울특별시 금천구 가산디지털1로 51

이종수

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

김진희

경기도 수원시 영통구 영통로290번길 26, 842동 1505호 (영통동, 벽적골주공 휴먼시아8단지)

(74) 대리인

김기문

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈

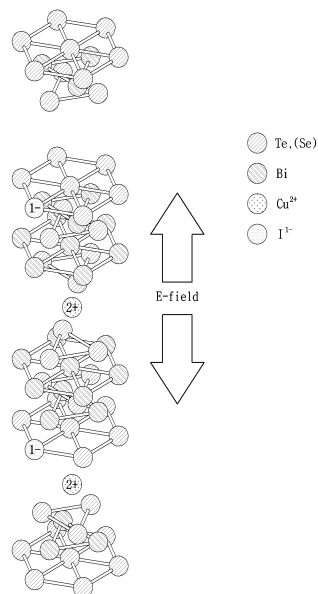
(57) 요약

본 발명은 Bi-Se-Te계 화합물에 이온 원소를 도핑함으로써 열전성능이 증대된 고효율의 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈에 관한 것이다.

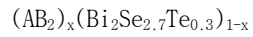
본 발명에 따른 열전소재는 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

상기 A는 2가 양이온 원소이고,

상기 B는 1가 음이온 원소이고,

상기 A와 B는 각각 서로 상이한 원소이고,

상기 x는 $0.0 < x \leq 0.4$ 이다.

또는, 본 발명에 따른 열전소재는 하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함한다.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서,

상기 A는 1가 양이온 원소이고,

상기 B는 1가 음이온 원소이고,

상기 A와 B는 각각 서로 상이한 것이고,

상기 x는 $0.0 < x \leq 0.4$ 이다.

(52) CPC특허분류

H01L 35/16 (2013.01)

H01L 35/18 (2013.01)

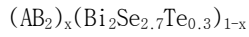
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 열전소재:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

상기 A는 2가 양이온 원소이고,

상기 B는 1가 음이온 원소이고,

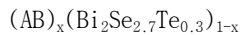
상기 A와 B는 각각 서로 상이한 원소이고,

상기 x는 $0.0 < x \leq 0.4$ 이다.

청구항 2

하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함하는 열전소재:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서,

상기 A는 1가 양이온 원소이고,

상기 B는 1가 음이온 원소이고,

상기 A와 B는 각각 서로 상이한 원소이고,

상기 x는 $0.0 < x \leq 0.4$ 이다.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 A는 전이금속 원소이고,

상기 B는 할로젠족 원소인 열전소재.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 A는 Cu, Ag 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 열전소재.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 B는 I, Br, Cl 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 열전소재.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 화합물은 복수 개의 층을 포함하는 층상구조인 열전소재.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 화합물은

Te 또는 Se를 포함하는 적어도 하나의 제 1층 및

Bi를 포함하고, 상기 제 1층의 상부 및 하부 중 적어도 하나의 부분에 배치되는 적어도 하나의 제 2층을 포함하는 열전소재.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제 1층들 사이에 상기 A 양이온 원소가 삽입되는 열전소재.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 제 1층의 Te 또는 Se 위치에 B 음이온 원소가 치환되는 열전소재.

청구항 10

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 화합물이 단결정구조를 갖는 열전소재.

청구항 11

제 1항 또는 제 2항의 열전소재를 포함하는 열전소자.

청구항 12

제 1전극, 제 2전극 및

상기 제 1전극과 상기 제 2 전극 사이에 배치된 열전소자를 포함하고,

상기 열전소자는 제 1항 또는 제 2항의 열전소재를 포함하는 열전모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 열전능성이 증대된 고효율의 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈에 관한 것이다.

[0002] 보다 상세하게는 제벡계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 낮은 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈이 제공된다.

배경 기술

[0003] 열전현상(Thermoelectric Effect)은 서로 다른 두 개의 금속 도선의 양 끝을 연결하여 폐회로를 구성하고 양단에 온도차를 주면 두 접점 사이에 전위차가 발생하는 것을 의미한다.

[0004] 이러한 열전현상은 재료 양단의 온도차이로부터 발생하는 기전력을 이용하는 제벡 효과(Seebeck effect)와 기전력으로 냉각과 가열을 하는 펠티어 효과(Peltier effect)가 있다.

[0005] 열전소재(Thermoelectric materials)는 제벡 효과 및 펠티어 효과를 이용하여 열에너지를 전기에너지로 변환하거나 전기에너지를 열에너지로 변환하는 소재이다.

[0006] 최근 일상생활에서 버려지거나 소모되는 에너지를 모아 전력으로 재활용하는 에너지 하베스팅(Energy

Harvesting) 기술의 활용과 함께 열전소재가 주목을 받고 있다.

[0007] 제백 효과를 이용하면 폐열(waste heat)을 에너지 원으로 활용할 수 있어서 자동차 엔진 및 배기장치, 쓰레기 소각장, 인체 열을 이용한 의료기기 등 다양한 분야에 활용할 수 있다.

[0008] 또한, 펠티어 효과를 이용하면 냉매가스를 사용하지 않는 무진동, 저소음 냉장고, 에어컨, 각종 마이크로 냉각 시스템 등에 열전소재를 사용할 수 있다. 특히 각종 메모리 소자에 열전소재를 부착시키면 기존의 냉각방식에 비해 부피는 줄이면서 소자를 균일하고 안정한 온도로 유지시킬 수 있으므로 소자의 성능을 개선할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 제백계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 낮은 열전소재에 관한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 열전소재를 포함하는 고효율의 열전소자에 관한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 열전소자를 포함하는 고효율의 열전모듈에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함한다.

[0013] <화학식 1>

[0014] $(AB_2)_x(Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3})_{1-x}$

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] 상기 A는 2가 양이온 원소이고,

[0017] 상기 B는 1가 음이온 원소이고,

[0018] 상기 A와 B는 각각 서로 상이한 원소이고,

[0019] 상기 x는 $0.0 < x \leq 0.4$ 이다.

[0020] 본 발명의 다른 실시예에 따른 열전소재는 하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함한다.

[0021] <화학식 2>

[0022] $(AB)_x(Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3})_{1-x}$

[0023] 상기 화학식 2에서,

[0024] 상기 A는 1가 양이온 원소이고,

[0025] 상기 B는 1가 음이온 원소이고,

[0026] 상기 A와 B는 각각 서로 상이한 원소이고,

[0027] 상기 x는 $0.0 < x \leq 0.4$ 이다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 열전소재는 Bi-Se-Te계 화합물에 이온 원소를 도핑하여 제백계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 낮아서, 무차원 성능지수가 우수하다.

[0029] 또한, 본 발명의 열전소재를 포함하는 열전소자 및 열전모듈은 열전성능이 우수하다.

[0030] 따라서, 본 발명에 따른 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈은 무냉매 냉장고, 에어컨, 폐열발전, 군사항공우주용 열전 핵발전, 마이크로 냉각 시스템 등에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1는 실시예에 따른 열전소재의 결정구조를 도시한 도면이다.
- 도 2는 실시예에 따른 열전소재의 전기 비저항의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 실시예에 따른 열전소재의 제백계수의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예에 따른 열전소재의 파워팩터의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예에 따른 열전소재의 열전도도의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예에 따른 열전소재의 무차원 성능지수의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예에 따른 열전모듈의 평면도를 도시한 도면이다.
- 도 8은 실시예에 따른 열전모듈의 측면도를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명은 열전성능이 증대된 고효율의 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈에 관한 것이다.

[0033] 열전소재의 성능을 측정하는 지표로는 하기 수학적 식 1로 정의되는 무차원 성능지수(ZT)를 사용한다.

[0034] <수학적 식 1>

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

[0035]

[0036] 상기 수학적 식 1에서, ZT는 무차원 성능지수를 나타내며, S는 제백계수를 나타내고, σ 는 전기전도도를 나타내고, T는 절대온도를 나타내고, k는 열전도도를 나타낸다.

[0037] 무차원 성능지수(ZT)를 증가시키기 위해서는 제백계수와 전기전도도, 즉, 파워팩터($S^2 \sigma$)가 높고 열전도도가 낮은 소재가 요구된다. 그러나, 제백계수와 전기전도도는 교환상쇄관계(trade-off)이다.

[0038] 일반적으로 제백계수가 높으려면 전자는 무거운 유효질량을 가져야 하는 반면에, 전기전도도가 높으려면 전자는 가벼운 유효질량을 가져야 한다.

[0039] 즉, 전자의 유효질량을 제어함으로써 교환상쇄관계를 붕괴하기가 어렵기 때문에, 열전 성능을 향상시키는데 제약이 되었다.

[0040] 또한, 열전소재는 에너지 밴드의 중첩도(degeneracy)가 클수록 제백계수가 커지며, 에너지 밴드의 퍼짐성(dispersion)이 클수록 전기전도도가 크다.

[0041] 그러나, 일반적인 열전소재는 에너지 밴드 퍼짐성(Band dispersion)이 작을수록 에너지 밴드 중첩도(degeneracy)가 크기 때문에 열전 성능을 향상시키는데 제약이 되었다.

[0042] 본 발명은 제백계수와 전기전도도가 높고, 열전도도가 낮은 고효율의 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈에 관한 것이다.

[0043] 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0044] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 열전소재는 Bi-Se-Te계 화합물에 이온 원소가 도핑된 것일 수 있다.

[0045] 본 발명의 실시예에 따른 열전소재는 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0046] <화학식 1>



- [0048] 상기 화학식 1에서, 상기 A는 2가 양이온 원소이고, 상기 B는 1가 음이온 원소이고, 상기 A와 B는 각각 서로 상이한 원소이고, 상기 x 는 $0.0 < x \leq 0.4$ 일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 다른 실시예에 따른 열전소재는 하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0050] <화학식 2>
- [0051] $(AB)_x(Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3})_{1-x}$
- [0052] 상기 화학식 2에서, 상기 A는 1가 양이온 원소이고, 상기 B는 1가 음이온 원소이고, 상기 A와 B는 각각 서로 상이한 원소이고, 상기 x 는 $0.0 < x \leq 0.4$ 일 수 있다.
- [0053] 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에서 상기 A는 전이금속 원소일 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 11족의 구리족 원소를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 A는 Cu, Ag 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 Fe, Mn, Co, Cr, V, Nb 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0054] 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에서 상기 B는 17족의 할로젠족 원소를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 B는 I, Br, Cl 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0055] 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에 따른 Bi-Se-Te계 화합물은 평면구조(planar structure)로 된 층을 포함하는 층상구조(layer structure)를 가질 수 있다. 즉, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에 따른 화합물은 복수 개의 층을 포함하는 층상구조를 가질 수 있다.
- [0056] 상기 평면구조는 Te, Se, Bi 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 층상구조는 Te 또는 Se 원소를 포함하는 적어도 하나의 제 1층 및 Bi를 포함하는 적어도 하나의 제 2층을 포함할 수 있다. 상기 제 1층의 Te:Se의 몰비는 1:0 내지 0:1일 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1층의 Te:Se의 몰비는 1:9 내지 9:1일 수 있다.
- [0058] 상기 제 1층의 상부 및 하부 중 적어도 하나의 부분에 제 2층이 배치될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1층의 상부 또는 하부에 제 2층이 배치될 수 있다. 또는, 상기 제 1층의 상부 및 하부에 제 2층이 배치될 수 있다.
- [0059] 상기 제 1층들 사이에 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2의 A 양이온 원소가 삽입될 수 있다. 자세하게, A는 도펀트로써 Te 또는 Se로 이루어진 두 개의 제 1층들 사이에 삽입될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1층들 사이에 A 양이온 원소가 삽입된 샌드위치 형태를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에 따른 화합물은 열전도도가 Bi-Se-Te계 화합물보다 감소될 수 있다.
- [0060] 상기 제 1층의 Te 또는 Se 위치에는 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2의 B 음이온 원소가 치환될 수 있다. 자세하게, B는 도펀트로써 상기 제 1층의 Te 또는 Se 위치에 부분적으로 치환될 수 있다. 예를 들어, 상기 Te 성분의 일부가 B 음이온 원소로 치환될 수 있다. 예를 들어, 상기 Se 성분의 일부가 B 음이온 원소로 치환될 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에 따른 화합물은 전기전도도가 Bi-Se-Te계 화합물보다 증가될 수 있다.
- [0061] 상기 평면구조는 평면 내(in-plane)의 원소 간에 공유결합을 형성할 수 있다. 상기 제 1층은 16족 원소인 Te 또는 Se가 공유결합으로 연결되기 때문에, 강한 결합을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 2층은 15족 원소인 Bi가 공유결합으로 연결되기 때문에, 강한 결합을 형성할 수 있다.
- [0062] 상기 제 1층 및 상기 제 2층은 서로 평행하게 배치될 수 있다. 즉, 상기 제 1층 및 상기 제 2층은 교차되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1층과 상기 제 2층은 번갈아가며 배치될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1층들은 반복적으로 배치될 수 있다.
- [0063] 상기 층상구조는 평면 외(out of plane) 원소 간의 층간결합이 이온결합 및 반데르발스(van der Waals) 결합 중 적어도 하나의 결합을 형성할 수 있다.
- [0064] 상기 평면 외(out of plane)는 상기 평면 내(in-plane)와 수직한 방향에 한정되지 않으며, 서로 다른 층에 위치한 각각의 원소 간의 관계를 포함한다.
- [0065] 자세하게, 상기 제 1층과 상기 제 2층 사이의 결합은 이온결합 및 반데르발스(van der Waals) 결합 중 적어도 하나의 결합을 형성할 수 있다.

- [0066] 예를 들어, Te 또는 Se 원소를 포함하는 제 1층과 Bi를 포함하는 제 2층은 반데르발스 결합을 형성하기 때문에, 약한 결합을 형성할 수 있다.
- [0067] 자세하게, 상기 제 1층들 사이의 결합은 이온결합 및 반데르발스(van der Waals) 결합 중 적어도 하나의 결합을 형성할 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 상기 제 1층들 사이에 상기 A원소가 삽입되고, 상기 제 1층의 Te 또는 Se 위치에 부분적으로 B가 치환되는 경우에는, A 양이온 원소와 B 음이온 원소가 이온결합을 형성할 수 있다.
- [0069] 즉, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 평면 내(in-plane)의 원소 간에 공유결합을 하고 있어서 결합력이 단단하고, 평면 외(out of plane) 원소 간의 층간결합은 이온결합 및 반데르발스(van der Waals) 결합 중 적어도 하나의 결합을 하고 있어서 약한 결합을 가질 수 있다. 이러한 결정 결합력의 이방성은 열전도도를 감소시키므로, 실시예에 따른 열전소재의 열전 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0070] 상기 화학식 1의 화합물에서 상기 AB_2 성분의 몰비(x)는 0을 초과하고 0.4 이하일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1의 화합물에서 상기 $(Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3})$ 성분의 몰비(1-x)는 0.6 이상이고 1 미만일 수 있다. 이 범위 내에서 에너지 밴드의 중첩도가 커서 제백계수가 크며, 에너지 밴드의 퍼짐성 또한 커서 전기전도도가 우수한 효과가 있다.
- [0071] 상기 화학식 2의 화합물에서 상기 AB성분의 몰비(x)는 0을 초과하고 0.4 이하일 수 있다. 또한, 상기 화학식 2의 화합물에서 상기 $(Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3})$ 성분의 몰비(1-x)는 0.6 이상이고 1 미만일 수 있다. 이 범위 내에서 에너지 밴드의 중첩도가 커서 제백계수가 크며, 에너지 밴드의 퍼짐성 또한 커서 전기전도도가 우수한 효과가 있다.
- [0072] 본 발명의 일실시예에 따르면 Te는 화학양론상의 결핍 또는 여분이 존재할 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면 Se은 화학양론상의 결핍 또는 여분이 존재할 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면 상기 열전소재는 도핑 불순물을 더 포함할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 열전소재는 $Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3}$ 에 이온결합 화합물을 도핑하여 형성될 수 있다.
- [0074] 상기 $Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3}$ 의 Bi 원소는 질량이 무겁고, 반데르발스 결합을 하는 층상구조를 가지고 있어서 열전도도가 낮다. 또한, 상기 $Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3}$ 는 에너지 밴드의 중첩도(degeneracy)가 커서 제백계수가 크다. 즉, 축퇴된 밴드(degenerated band)를 가지고 있어서 제백계수가 높다.
- [0075] 그러나, 상기 $Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3}$ 를 비롯한 일반적인 열전소재는 에너지 밴드 퍼짐성이 작을수록 에너지 밴드 중첩도가 크기 때문에 전기전도도와 제백계수를 동시에 향상시키기 어려운 문제가 있었다.
- [0076] 본 발명에 따른 열전소재는 $Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3}$ 에 이온결합 화합물을 도핑하여 결정전기장(crystal field)에 의한 라쉬바 갈라짐(Rashba splitting)을 유도함으로써, 에너지 밴드의 중첩도 및 에너지 밴드의 퍼짐성이 커서, 제백계수와 전기전도도가 동시에 향상된 소재를 제공할 수 있다.
- [0077] 상기 이온결합 화합물은 상기 화학식 1의 AB_2 및 상기 화학식 2의 AB 중 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 $Bi_2Se_{2.7}Te_{0.3}$ 에 상기 이온결합 화합물을 도핑함으로써, Bi-Se-Te계 화합물의 내부에 이온 결정장(ionic crystal field)이 형성될 수 있으며, 이온 결정장으로 인해 고효율의 열전소재를 제공할 수 있다.
- [0079] 자세하게, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2의 화합물은 상기 A 및 상기 B에 의한 전기장으로 인하여 반강유전(antiferroelectric) 상태가 될 수 있다.
- [0080] 예를 들어, 상기 화학식 1은 AB_2 를 포함하며, 상기 화학식 1에서 상기 A는 2가 양이온 원소이고, 상기 B는 1가 음이온 원소이므로 전기쌍극자가 상쇄되어서 화합물 전체의 자발분극은 0이 될 수 있다.
- [0081] 예를 들어, 상기 화학식 2는 AB를 포함하며, 상기 화학식 2에서 상기 A는 1가 양이온 원소이고, 상기 B는 1가 음이온 원소이므로 전기쌍극자가 상쇄되어서 화합물 전체의 자발분극은 0이 될 수 있다.
- [0082] 즉, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2의 화합물은 반강유전성(antiferroelectricity)을 가지는 반강유전체

(antiferroelectrics)일 수 있다.

- [0083] 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 내부에 이온 결정장이 유도됨에 따라, 라쉬바 효과(Rashba effect)를 발생시킬 수 있다. 라쉬바 효과란 2차원의 비자성체에서 전자스핀이 편극하는 현상을 의미한다.
- [0084] 즉, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 상기 $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.7}\text{Te}_{0.3}$ 의 상기 축퇴된 밴드에 라쉬바 갈라짐(Rashba splitting)을 유도하여, 상기 $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.7}\text{Te}_{0.3}$ 의 에너지 밴드보다 더 축퇴된, 즉, 에너지 밴드의 중첩도가 더 커진 열전소재를 제공할 수 있다. 또한, 상기 $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.7}\text{Te}_{0.3}$ 의 에너지 밴드보다 더 분산된(dispersive), 즉, 에너지 밴드의 퍼짐성이 더 큰 열전소재를 제공할 수 있다.
- [0085] 예를 들어, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 디랙-유사 밴드(Dirac-like band)를 생성시킬 수 있다.
- [0086] 이에 따라, 실시예에 따른 열전소재는 에너지 밴드의 중첩도가 커서 제백계수가 높고, 에너지 밴드의 퍼짐성이 커서 전기전도도가 클 수 있다. 또한, 실시예에 따른 열전소재는 이동도가 향상됨으로써 전기전도도가 높아질 수 있다. 또한, 실시예에 따른 열전소재는 전류밀도가 향상됨으로써 전기전도도가 높아질 수 있다.
- [0087] 즉, 실시예에 따른 열전소재는 이온 결정장을 활용하여 라쉬바 갈라짐을 유도함으로써, 파워팩터가 높은 열전소재를 제공할 수 있다.
- [0088] 또한, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 질량이 무거운 Bi 원소를 포함하며, 반데르발스 결합을 하는 층상구조를 가지고 있어서 열전도도가 낮다.
- [0089] 따라서, 본 발명은 무차원 성능지수가 향상된 고효율의 열전소재를 제공할 수 있다.
- [0090] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 이러한 실시예는 본 발명을 더 상세하게 설명하기 위하여 예시로 제시한 것에 불과하다. 따라서 본 발명이 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 실시예
- [0092] Bi, Se, Te, CuI를 몰비에 맞게 정량한 후, 석영관에 넣고 진공에서 봉입하였다. 밀봉된 석영관을 650 °C의 온도를 유지하여 용융시킨 후 시료를 시간당 3mm/h의 속도로 천천히 내려서 시료의 아랫부분부터 결정화 시켜서 $(\text{CuI})_{0.003}(\text{Bi}_2\text{Se}_{2.7}\text{Te}_{0.3})_{0.997}$ 단결정을 성장시켰다.
- [0093] 도 2 내지 도 6은 실시예에 따른 열전소재의 물성 측정결과를 나타낸 그래프이다.
- [0094] 도 2는 실시예에 따른 열전소재의 전기 비저항의 측정결과를 나타낸 그래프이다. 상기 전기 비저항은 평면 내(in-plane)에서 측정되었다. 전기전도도는 전기 비저항(ρ)의 역수이다.
- [0095] 도 2를 참조하면, $(\text{CuI})_{0.003}(\text{Bi}_2\text{Se}_{2.7}\text{Te}_{0.3})_{0.997}$ 단결정은 상온에서 10^3 S/cm 이상의 전기전도도를 가진다. 상온이란 298K만을 의미하는 것은 아니며, 300K 전과 후의 온도범위를 의미할 수 있다. 예를 들어, 상온이란 280K 내지 320K의 온도범위를 포함할 수 있다.
- [0096] 금속은 일반적으로 전기저항이 작아서 전기 전도도가 높다.
- [0097] 실시예는 이온원소의 도핑에 의해 금속 또는 축퇴형 반도체(degenerated semiconductor)의 특성이 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예는 온도가 감소함에 따라 전기저항이 감소하고, 전기 전도도가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0098] 도 3은 실시예에 따른 열전소재의 제백계수의 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 제백계수는 평면 내(in-plane)에서 측정되었다.
- [0099] 도 3을 참조하면, 실시예에 따른 열전소재는 제백계수가 음의 값이므로 n형 열전소재임을 나타낸다. 최대 제백

계수 값은 약 $-220\mu V/K$ 이다. 실시예는 이온원소의 도핑에 의해 제백계수가 증가된 것을 알 수 있다.

- [0100] 도 4는 실시예에 따른 열전소재의 파워팩터의 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 파워팩터는 평면 내(in-plane)에서 측정되었다.
- [0101] 도 4를 참조하면, 실시예에 따른 열전소재는 파워팩터가 상온에서 가장 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 상온에서 약 $5.8mW/mK^2$ 정도로 매우 큰 값을 가진다. 이에 따라, 실시예에 따른 열전소재는 상온 또는 상온과 유사한 체온과 같은 열을 이용한 발전기 등에도 응용할 수 있다.
- [0102] 또한, 매우 넓은 온도 영역에서 높은 파워팩터가 유지될 수 있으므로, 열전소재의 작동온도를 넓히는 효과를 가질 수 있다.
- [0103] 도 5는 실시예에 따른 열전소재의 열전도도의 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 열전도도는 평면 내(in-plane)에서 측정되었다.
- [0104] 도 5를 참조하면, 실시예에 따른 열전소재의 열전도도는 상온에서 약 $1.7W/mK$ 이하이다. 약 370 K에서 열전도도가 최소이며, 상온에서 약 $1.55W/mK$ 정도의 값을 가진다.
- [0105] 실시예에 따른 열전소재는 평면 내(in-plane)의 원소 간에 공유결합을 하고 있어서 결합력이 단단하고, 평면 외(out of plane) 원소의 층간결합은 이온결합 및 반데르발스(van der Waals) 결합 중 적어도 하나의 결합을 하고 있어서 약한 결합을 가질 수 있다. 이러한 결정 결합력의 이방성은 열전도도를 낮추기 때문에, 실시예에 따른 열전소재는 낮은 열전도도를 가질 수 있다.
- [0106] 도 6은 실시예에 따른 열전소재의 무차원 성능지수의 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 무차원 성능지수는 평면 내(in-plane)에서 측정되었다.
- [0107] 도 6을 참조하면, 실시예에 따른 열전소재는 무차원 성능지수가 약 1.0이상의 값을 가진다. 또한, 실시예에 따른 열전소재의 무차원 성능지수는 최대값이 약 1.3으로 측정되었다.
- [0108] 실시예에 따른 n형 열전소재는 상온에서 약 1.1 이상의 무차원 성능지수를 가진다. 즉, 실시예에 따른 n형 열전소재는 Bi-Se-Te계 화합물에 이온 원소를 도핑함으로써 열전성능이 증대된 고효율의 열전소재를 제공할 수 있다.
- [0109] 상기 실시예에 따른 열전소재는 브릿즈만 방법으로 단결정을 성장하였으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0110] 즉, 상기 실시예에 따른 열전소재는 다결정구조 또는 단결정구조를 가질 수 있다. 다결정구조 또는 단결정구조의 합성방법에는 하기와 같은 예가 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0111] 예를 들어, 단결정 구조를 가지는 열전소재의 합성방법에는,
- [0112] 1) 소정 비율의 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(브릿즈만(Bridgeman) 방법)과,
- [0113] 2) 소정 비율의 원료원소와 원료원소가 고온에서 결정으로 잘 성장할 수 있도록 분위기를 제공하는 원소를 도가니에 넣고 고온에서 열처리하여 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 방법(금속 플럭스(Metal flux) 법)과,
- [0114] 3) 소정 비율의 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(광학 유동 영역법(Optical floating zone))과,
- [0115] 4) 소정 비율의 원료원소를 석영관 아래쪽에 넣고 원료원소 부분을 가열하고 석영관 위쪽은 낮은 온도로 두어 원료원소가 기화되면서 낮은 온도에서 고상반응을 일으키며 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 방법(증기 전송(Vapor transport) 법)과,
- [0116] 5) 초크랄스키법(Czochralski method) 등이 있다.
- [0117] 예를 들어, 다결정 구조를 가지는 열전소재의 합성방법에는,
- [0118] 1) 원료원소를 소정의 비율로 석영관 또는 금속으로 만든 앰플에 넣고 진공으로 밀봉하여 열처리하는 단계를 포

합하는 방법(앰플(Ampoule)을 이용한 방법)과,

- [0119] 2) 원료원소를 소정의 비율로 챔버에 넣고 비활성기체 분위기 속에서 아크를 방전시켜서 원료원소를 녹여 시료를 만드는 단계를 포함하는 방법(아크 용융(Arc melting)법)과,
- [0120] 3) 소정 비율의 원료 분말을 잘 섞어 단단하게 가공한 뒤 열처리하거나, 혼합분말을 열처리한 다음 가공하고 소결하는 단계를 포함하는 방법(고상 반응법(Solid state reaction)) 등이 있다.
- [0121] 본 발명은 실시예에 따른 열전소재를 절단 가공 등의 방법으로 성형하여 열전소자를 제공할 수 있다. 실시예에 따른 열전소자는 열전소재를 소정의 형상으로 형성한 것을 의미한다. 예를 들어, 상기 열전소자는 직육면체의 형상, 원기둥의 형상일 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [0122] 도 7 및 도 8은 실시예에 따른 열전모듈을 도시한 도면이다. 실시예에 따른 열전모듈은 상기 열전소자를 포함할 수 있다.
- [0123] 도 7 및 도 8을 참조하면, 실시예에 따른 열전모듈은 p형 열전소자(100), n형 열전소자(110), 제 1전극(120), 제 2전극(130), 제 1기판(140), 제 2기판(150)을 포함할 수 있다.
- [0124] 도 7을 참조하면, 실시예에 따른 열전모듈은 서로 평행하게 배치되는 제 1기판(140) 및 제 2기판(150)을 포함할 수 있다.
- [0125] 냉각용 열전모듈의 경우, 상기 제 1기판(140) 및 상기 제 2기판(150) 중 적어도 하나의 기판은 절연기판일 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1기판(140) 및 상기 제 2기판(150) 중 적어도 하나의 기판은 알루미나(Al_2O_3) 기판일 수 있다. 자세하게, 상기 알루미나 기판은 두께가 30mm 내지 50mm인 것을 사용할 수 있다.
- [0126] 상기 제 1기판(140) 상에 제 1전극(120)이 배치될 수 있고, 상기 제 2기판(150) 상에 제 2전극(130)이 배치될 수 있다. 이에 따라, 상기 제 1전극(120) 및 상기 제 2전극(130)은 서로 평행하게 배치될 수 있다.
- [0127] 상기 제 1전극(120) 및 상기 제 2전극(130) 중 적어도 하나의 전극은 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 금(Au), 티타늄(Ti) 및 이들의 합금 중 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다.
- [0128] 상기 제 1전극(120)과 상기 제 2전극(130) 사이에는 열전소자가 배치될 수 있다. 상기 열전소자는 p형 열전소자(100)와 n형 열전소자(110)를 포함할 수 있다.
- [0129] 예를 들어, 상기 제 1전극(120)은 p형 열전소자(100) 및 n형 열전소자(110)와 직접 접촉하며 배치될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2전극(130)은 p형 열전소자(100) 및 n형 열전소자(110)와 직접 접촉하며 배치될 수 있다.
- [0130] 이에 따라, 상기 제 1전극(120) 및 상기 제 2전극(130)은 열전소자를 전기적으로 연결할 수 있다.
- [0131] 도 8을 참조하면, 실시예에 따른 열전모듈은 복수 개의 p형 열전소자와 복수 개의 n형 열전소자를 포함할 수 있다. 상기 p형 열전소자(100)와 상기 n형 열전소자(110)는 서로 번갈아가며 배치될 수 있다.
- [0132] 상기 p형 열전소자(100) 및 상기 n형 열전소자(110) 중 적어도 하나의 열전소자는 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표현되는 화합물인 열전소재를 포함할 수 있다.
- [0133] 예를 들어, 상기 n형 열전소자(110)는 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표현되는 화합물인 열전소재를 가공하여 형성된 것일 수 있다.
- [0134] 상기 제 1전극(120) 및 상기 제 2전극(130) 중 하나의 전극은 열 공급원에 노출될 수 있다. 또는, 상기 제 1전극(120) 및 상기 제 2전극(130) 중 하나의 전극은 전력 공급원에 전기적으로 연결될 수 있다. 예를 들어, 제 2전극(130)은 회로(160, 170)에 의하여 전력 공급원과 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0135] 자세하게, 실시예에 따른 열전모듈에 회로(160, 170)를 통해서 전류를 공급하면 펠티어 효과가 구현될 수 있다. 더 자세하게, 실시예에 따른 열전모듈은 펠티어 효과를 이용하여 냉각 시스템에 사용될 수 있다. 예를 들어, 김치냉장고, 와인냉장고, 화장품냉장고, 에어컨, 마이크로 냉각 시스템 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0136] 즉, 상기 열전소자는 전극과 결합되어, 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있다. 또는, 상기 열전소자는 열원에 의해 발생된 온도차이에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있다.

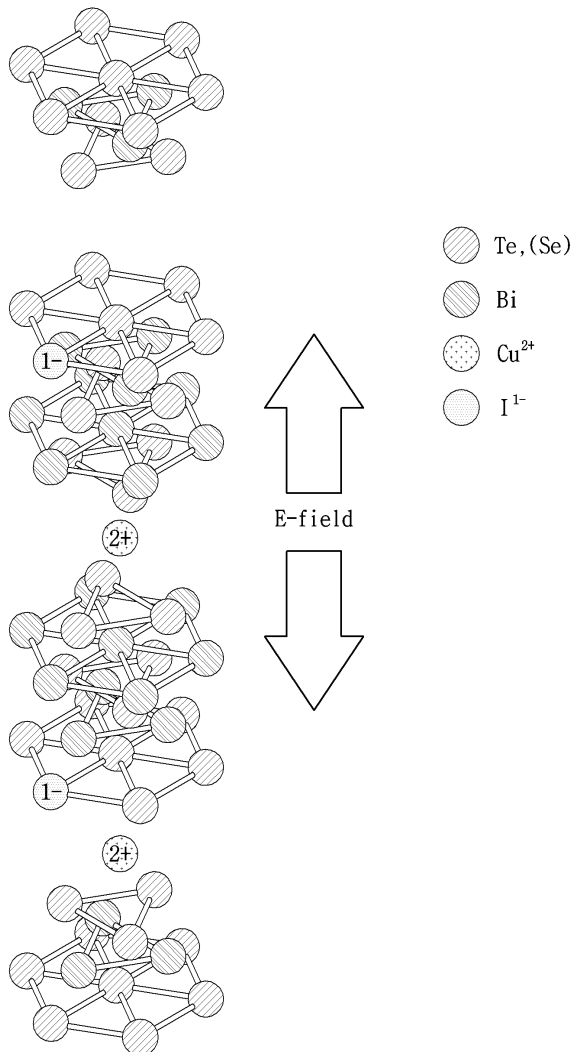
[0137] 따라서, 본 발명에 따른 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자와 열전모듈은 열전냉각시스템 또는 열전발전시스템에 사용될 수 있다.

[0138] 상술한 실시예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

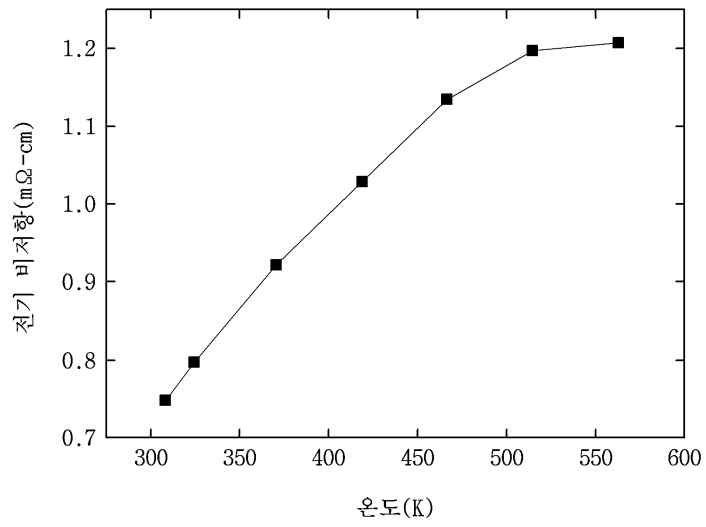
[0139] 또한, 이상에서 실시예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

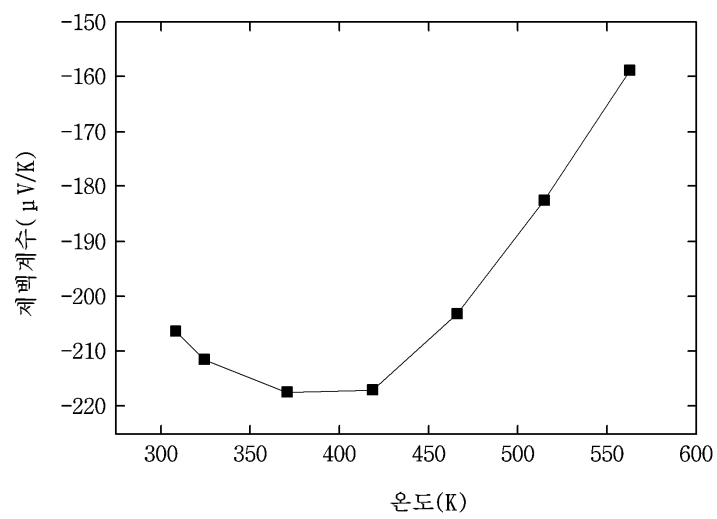
도면1



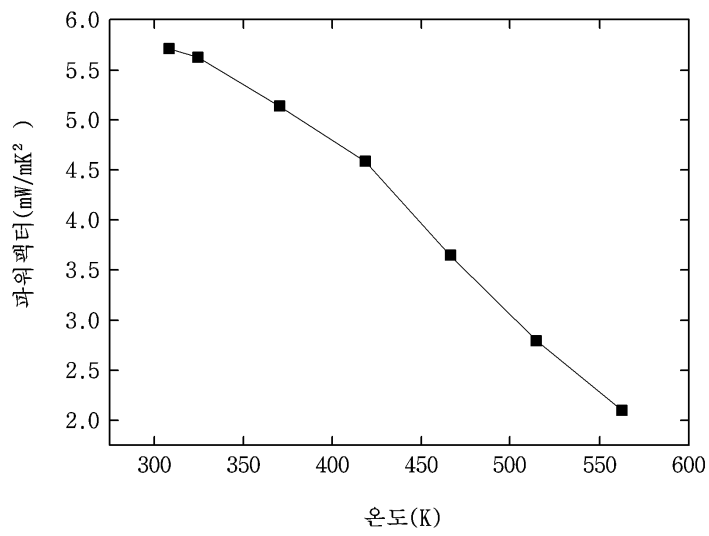
도면2



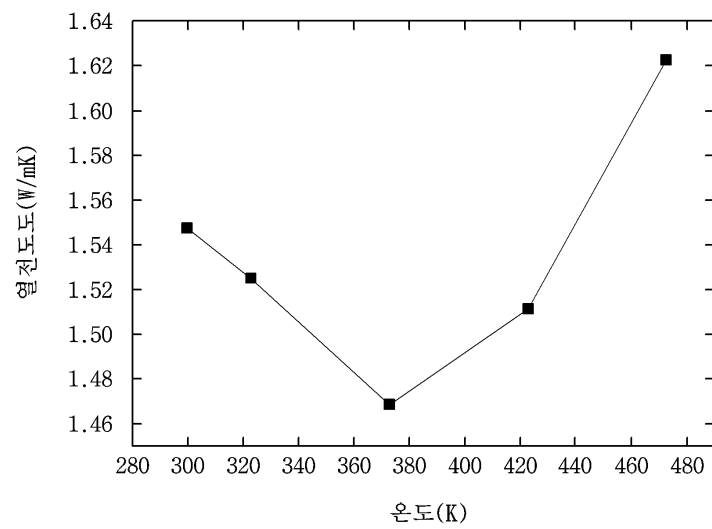
도면3



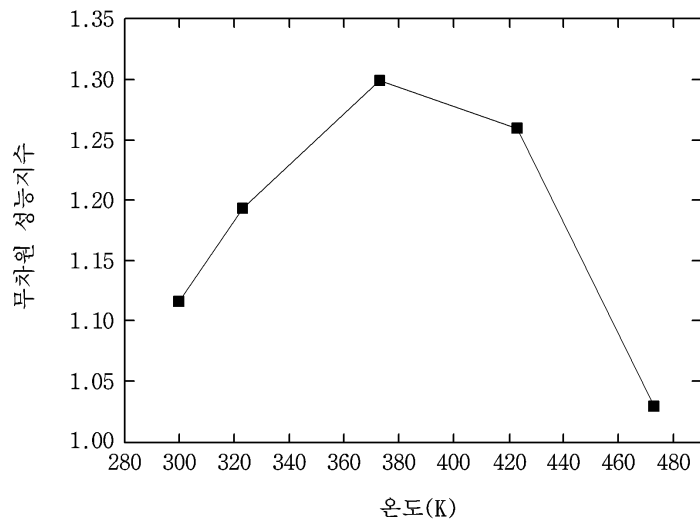
도면4



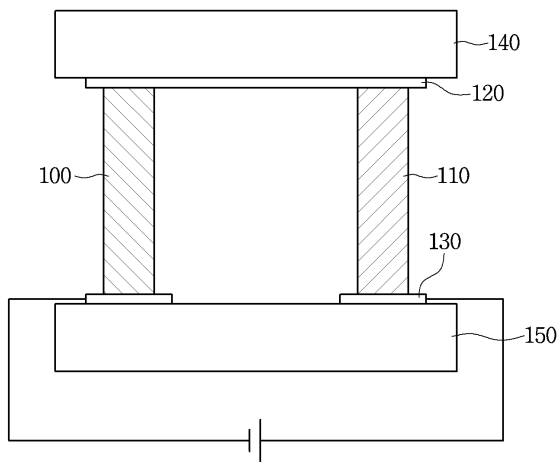
도면5



도면6



도면7



도면8

