(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0115548
(43) 공개일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/06 (2022.01) *B22F 9/04* (2006.01)
B22F 9/08 (2006.01) *B22F 9/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/06 (2023.08)
B22F 9/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0008017
(22) 출원일자 2023년01월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김경태
부산광역시 북구 금곡대로 240 롯데캐슬멤버스
정수호
경상남도 창원시 성산구 단정로44번길 26
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

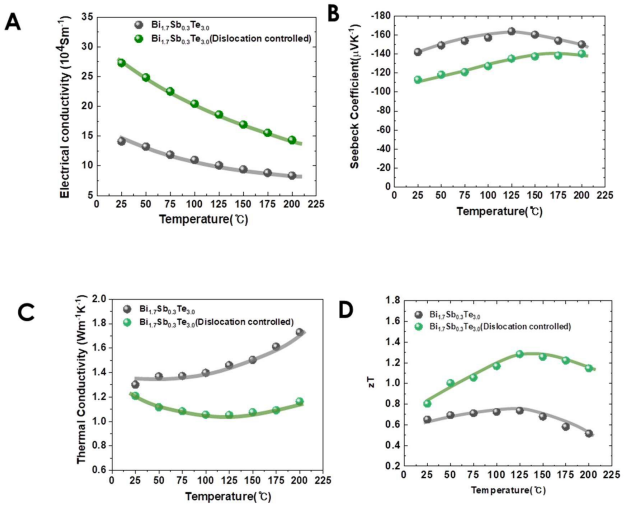
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말, 이를 이용하여 제조된 BiTe계 n형- 열전재료 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말, 이를 이용하여 제조되는 BiTe계 n형-열전재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, Bi, Sb 및 Te를 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 1.5<x<1.9임)의 조성을 갖되 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는, BiTe계 분말로서, 결정립 및 결정립계에 과량의 Te가 함유된, BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말, 및 이를 이용하여 제조되는 BiTe계 n형-열전재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
B22F 9/14 (2013.01)
B22F 2009/041 (2013.01)
(72) 발명자
조승기
서울특별시 성북구 삼선교로10나길 6

박정민
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 창원가음한화꿈에그린

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711160000
과제번호	PNK8290
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국재료연구원
연구사업명	한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명	준안정 미세구조 기반 열전소재 기술개발(5/6)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155198
과제번호	2021M3C1C3097540
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	STEAM연구
연구과제명	물성 재단형 메타계면 열전소재기술 개발(1단계)(2/2)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

$Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하는 BiTe계 다결정의 분말로서, 상기 결정립 사이에 Te가 채워져 있는, BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말.

청구항 2

제1항의 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말을 방전 플라즈마 소결하여 제조되며, $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되 원자 결함 및 선결함을 갖는, BiTe계 n형-열전재료.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 BiTe계 다결정의 n형-열전재료는

반자리 결함(Anti-site defect) 및 결정립(grain) 또는 결정립계(grain boundary)에 형성된 전위 네트워크(dislocation network)를 포함하는, BiTe계 n형-열전재료.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 반자리 결함(Anti-site defect)은 Bi 또는 Sb 자리에 Te가 치환되어 위치하는 것인, BiTe계 n형-열전재료.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 전위 네트워크는 복수의 전위(dislocation)가 서로 연결되어 그물 구조를 갖는, BiTe계 n형-열전재료.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 BiTe계 n형-열전재료는 상온 내지 300℃에서 n형-열전 특성을 나타내는, BiTe계 n형-열전재료.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 BiTe계 n형-열전재료는

상온에서 20×10^4 S/m 내지 30×10^4 S/m의 전기 전도도를 나타내는, BiTe계 n형-열전재료.

청구항 8

$Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하는 다결정의 n형 분말 소재를 제조하는 단계; 및

상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재를 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하는 단계;를 포함하며, 제1항의 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말을 형성하는, BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말의 제조방법.

청구항 9

$Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq <x \leq <1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하는 n형 분말 소재를 제조하는 단계;

상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te분말을 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하여 필름형 분말을 형성하는 단계; 및

상기 필름형 분말을 분쇄 후 방전 플라즈마 소결 공정을 수행하여 제2항의 BiTe계 n형-열전재료를 형성하는 단계;를 포함하는, BiTe계 n형-열전재료의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 n형 분말 소재를 제조하는 단계는,

Bi, Sb, Te 및 이들 중 1종 이상을 포함하는 화합물을 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성에 맞도록 칭량하여 혼합한 후 진공봉입하는 단계;

상기 진공봉입된 혼합물 또는 상기 혼합물의 잉곳을 파쇄하여 분말을 형성하는 단계;를 포함하는, BiTe계 n형-열전재료의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 분말 소재 및 과량의 Te 소재의 혼합은 상기 분말 소재 및 과량의 Te 소재의 혼합물 전체 중량에 대하여 5 내지 30중량%의 Te 소재를 혼합하는 것인, BiTe계 n형-열전재료의 제조방법.

청구항 12

제2항의 BiTe계 n형-열전재료를 포함하는 열전소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 열전소자는 열전 발전소자 또는 열전 냉각-가열 소자인, 열전소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말, 이를 이용하여 제조된 BiTe계 n형-열전재료 및 이의 제조방법에

관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 열전소재는 배·폐열에너지 등 버려지는 열원을 이용한 전기에너지 생산이 가능한 동시에 전기에너지를 이용하여 능동냉각과 가열이 가능한 열전현상이 구현되는 소재를 일컫는다. 이에 열전현상을 이용하여 선박이나 공장 폐열 및 자동차 폐열을 이용한 열전발전, IoT소자의 자가발전용 에너지하베스터 등 분야에 적용하거나 정밀한 온도 제어 및 무소음 냉장고, 정수기 및 전기자동차 HVAC 시스템에 적용하여 에너지 효율을 높이는 분야에 적용 가능하며, 이에 상기와 같은 응용 분야에서 이용하기 위한 열전소재의 물성을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

[0004] 한편, 열전 현상을 구현하기 위해서는 P형과 N형 열전반도체가 교번하여 배열되는 구성이 필요하다. 현재 상용화되고 있는 열전소재로서 Bi-Te계 열전소재가 대표적이며, P형 열전소재로서 Sb가 합금화된 Bi-Sb-Te계 열전소재는 매우 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 현재 p형 Bi-Sb-Te는 재료내부에 전위(dislocation)를 형성시켜 다양한 파장영역대의 포논(phonon) 산란을 활성화시킴에 따라 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 극소화함으로써 아래의 식으로 표시되는 무차원 성능지수(ZT)값이 1.86에 이르는 매우 우수한 값을 확보한 상태이다(science 348 ISSUE 6230, p109-114).

[0005] $$ZT=\frac{\sigma \alpha^{2}}{\kappa} T$$

[0006] (σ: 전기전도도, κ: 열전도도, α: 제벡계수, T: 절대온도)

[0007] 그러나 이에 비해 N형 열전소재로는 주로 사용되는 n형 도펀트 소재인 Se이나 Te소재의 높은 휘발성으로 인한 조성변화에 민감하고 조성에 따른 전기전도도 등의 변화 폭이 커 열전물성이 p형보다 상대적으로 낮으며, Se가 합금화된 Bi-Te-Se계 열전소재가 가장 대표적이나, 상기 열전소재는 p형 소재에서 활용한 방법이 적용되기 어려워 ZT값이 전반적으로 0.8 수준 또는 그 미만에 머무르는 상태이며, 이에 이를 개선하기 위한 기술개발이 필요한 상황이다. 또한 상기 기존 p형 소재의 제조공법으로는 열전도도는 극소화시켜 열전 성능지수(ZT)를 향상시킬 수 있으나, 열전발전에서 효율을 증가시키는 핵심항목인 전기전도도 향상에는 제한이 있었다.

[0009] 이에, 본 발명자들은, 종래의 Bi-Te-Se계 n형 열전소재를 대체할 수 있는, 새로운 n형 열전소재를 개발하기 위해 연구하던 중, Bi-Te소재에서 Te 원자 자리에 Bi 또는 Sb 원자가 치환되는 반결함(antisite defect)이 많아질수록 홀(hole)이 형성되어 P형 특성을 나타내는 반면, Te의 공공(vacancy)결함이 생길 경우 전자가 발생하여 N형 특성을 나타낼 수 있고, 특정한 변형이 주어지는 조건이나 조성에서는 Bi 또는 Sb 원자 자리에 Te 원자가 치환되는 반결함(antisite defect)이 생성되어 전자가 추가로 형성됨을 발견하였다. 전자가 형성되는 반결함을 재료 내부에 다량 형성시킬 경우 전하 밀도(carrier density) 증가를 통해 전기 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 원자결함이 재료내부에 다량 형성되면 원자결함 처리를 하지 않은 재료에 비하여 포논(phonon)의 산란이 더욱 활발해지므로 격자진동에 의한 열전도도(lattice thermal conductivity) 감소효과를 확보할 수 있다. 이와 동시에, 결정립계(grain boundary)또는 결정립 내에 선결함(line defect)의 한 종류인 전위 네트워크(dislocation network)를 열전재료에 형성시켜 다양한 파장대역의 열 포논 산란 효과를 극대화시켜 열전도도를 더욱 감소시킴으로써 궁극적으로 열전특성을 보다 향상시킨 BiTe계 n형-열전재료를 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) Science 348 ISSUE 6230, p109-114

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 일 측면에서의 목적은

[0013] BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말, 이를 이용하여 제조된 BiTe계 n형-열전재료 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 일 측면에서는,

[0017] $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하는 BiTe계 다결정의 분말로서, 상기 결정립 사이에 Te가 채워져 있는, BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말이 제공된다.

[0019] 다른 일 측면에서는

[0020] 상기 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말을 방전 플라즈마 소결하여 제조되며, $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되 원자 결함 및 선결함을 갖는, BiTe계 n형-열전재료가 제공된다.

[0022] 상기 BiTe계 다결정의 n형-열전재료는 반자리 결함(Anti-site defect) 및 결정립(grain) 또는 결정립계(grain boundary)에 형성된 전위 네트워크(dislocation network)를 포함한다.

[0024] 이때 상기 반자리 결함(Anti-site defect)은 Bi 또는 Sb 자리에 Te가 치환되어 위치하는 것이다.

[0026] 또한, 상기 전위 네트워크는 복수의 전위(dislocation)가 서로 연결되어 그물 구조를 갖는 것이다.

[0028] 상기 BiTe계 n형-열전재료는 상온 내지 300℃에서 n형-열전 특성을 나타낼 수 있다.

[0029] 상기 BiTe계 n형-열전재료는 상온에서 20×10^4 S/m 내지 30×10^4 S/m의 전기 전도도를 나타낼 수 있다.

[0031] 또 다른 일 측면에서는,

[0032] $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되, 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 다결정의 n형 분말 소재를 제조하는 단계; 및

[0033] 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재를 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하는 단계;를 포함하며, 상기 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말을 형성하는, BiTe계 n형-열전분말의 제조방법이 제공된다.

[0035] 또 다른 일 측면에서는,

[0036] $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq < x \leq < 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되, 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 n형 분말 소재를 제조하는 단계;

[0037] 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te분말을 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하여 필름형 분말을 형성하는 단계; 및

[0038] 상기 필름형 분말을 분쇄 후 방전 플라즈마 소결 공정을 수행하여 상기 BiTe계 n형-열전재료를 형성하는 단계;를 포함하는, BiTe계 n형-열전재료의 제조방법이 제공된다.

[0040] 이때 상기 n형 분말 소재를 제조하는 단계는,

[0041] Bi, Sb, Te 및 이들 중 1종 이상을 포함하는 화합물을 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성에 맞도록 칭량하여 혼합한 후 진공봉입하는 단계; 및

[0042] 상기 진공봉입된 혼합물 또는 상기 혼합물의 잉곳을 파쇄하여 분말을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 분말 소재 및 과량의 Te소재의 혼합은 상기 분말 소재 및 과량의 Te소재의 혼합물 전체 중량에 대하여 5 내지 30중량%의 Te 소재를 혼합하는 것일 수 있다.

[0046] 다른 일 측면에서는

[0047] 상기 BiTe계 n형-열전재료를 포함하는 열전소자가 제공된다.

[0049] 상기 열전소자는 열전 발전소자 또는 열전 냉각-가열소자이다.

발명의 효과

[0051] 본 발명의 BiTe계 n형-열전재료는 향상된 전기 전도도를 갖는 동시에 낮은 열 전도도를 구현할 수 있어, 궁극적으로 우수한 열전 특성을 나타내는 장점이 있다.

[0052] 본 발명의 BiTe계 n형-열전재료의 제조방법은 Bi-Te계 열전 재료의 원자결함을 이용하여 전하의 양을 증가시키는 동시에 선결함을 재료 내부에 분산시켜 포논 산란을 활성화시키는 효과를 구현할 수 있는 특징에서 기인한다.

[0053] 이에, 본 발명의 BiTe계 n형-열전재료는 선박폐열회수, 에너지하베스팅등에 활용, 태양광 하이브리드 에너지하베스터의 핵심소재로 사용가능하며, 정밀한 온도제어가 필요한 정수기, 전기차 저전력 온도제어 부품 반도체 웨이퍼 온도제어기기, 무소음 냉장고, 와인셀러, 전기차 배터리 온도제어 및 고효율 HVAC (Heating Ventilating and Air conditioning)등에 사용되는 열전소자의 n형 열전소재로서 사용할 경우, 열전소자의 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0055] 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

[0057] 도 1은 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료 제조공정 흐름도이다.

도 2의 A는Bi-Sb-Te소재의 결정구조를 이루고 있는 단위셀을 모식적으로 나타낸 그림이고, 도 2의 B는 $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ 의 조성에서 Te의 양이 열역학적으로 허용되는 최소양(Te-poor)에서 압축 변형을 주면 형성되는 다양한 원자결함들의 형성에너지를 페르미 준위(Fermi level)에 따라 계산하여 비교한 그래프이고, 도 2의 C는 $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ 의 조성에서 Te의 양이 열역학적으로 허용되는 최대양 (Te-rich)에서 압축 변형을 주면 형성되는

다양한 원자결함들의 형성에너지를 페르미 준위에 따라 계산하여 비교한 그래프이다.

도 3은 실시 예에 따라 제조한 BiTe계 n형-열전재료용 분말의 개략적 모식도 및 이의 부분 확대도이다.

도 4는 실시 예에 따라 제조한 BiTe계 n형-열전재료용 분말의 표면 및 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 5는 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의표면 및 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 6은 실시 예 및 비교 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의 열전 물성을 비교한 데이터이다.

도 7은 실시 예 및 비교 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의 전하밀도 및 전하이동도를 비교한 데이터이다.

도 8 및 도 9는 실시 예 및 비교 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료에 형성된 전위 네트워크를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한사진이다.

도 10은 실시 예에 따라 BiTe계 n형-열전재료의 첨가된 Te 함량에 따른 무차원 성능지수를 비교한 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 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. 또한, 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.

[0060] 일 측면에서는,

[0061] $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하는 BiTe계 다결정의 분말로서, 상기 결정립 사이에 Te가 채워져 있는, BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말이 제공된다.

[0063] 이하, 일 측면에 따른 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말을 상세히 설명한다.

[0064] 도 3은 실시 예에 따라 제조한 BiTe계 n형-열전재료용 분말의 개략적 모식도 및 이의 부분 확대도이다.

[0065] 도 3을 참조하면, 일 실시 예에 따른 분말은 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하고, 상기 결정립 사이에 과량의 Te가 함유된 것을 특징으로 한다.

[0066] 상기 분말은 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하는 다결정의 n형 분말 소재와 과량의 Te소재를 혼합 후 형성한 성형체를 용융 방사(melt-spinning)하여 형성한 필름형(리본형) 분말(MS)일 수 있다.

[0067] 상기 필름형 분말은 가로 및 세로가 각각 30-300㎛이고, 두께가 5 내지 50㎛인 다각형 형태일 수 있다.

[0069] 일 실시 예에 따른 분말은 이하에서 설명하는 BiTe계 n형-열전재료를 제조하기 위한 분말로서, 상기 결정립 사이에 과량의 Te가 채워져 있는 것을 특징으로 한다.

[0071] 상기 분말은 Te 공공(vacancy)을 주요한 원자결함으로 가질 수 있다.

[0073] 상기 분말의 상기 결정립 사이에 채워진 과량의 Te는 열전재료 제조를 위한 소결 공정 중 몰드 외부로 빠져나가면서 상기 열전재료에 반자리 결함(Anti-site defect) 및 전위 네트워크(dislocation network)를 형성할 수 있다.

[0074] 보다 구체적으로, $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)조성의 BiTe계 분말이 과량의 Te가 함유된 조건을

만족하고, 가압소결에 의해 압축변형이 가해지면, 열역학적으로 가장 안정한 원자결함인, 원자결함인 Bi나 Sb자리에 Te이 채워지는 반자리 결함(antisite defect)의 형성되고(도 2 참조), 상기 반결함이 다수 형성되면 열전재료 내에 전자의 밀도를 증가시키므로 향상된 전기전도도를 갖는 열전재료를 형성할 수 있다. 또한, 결정립 사이에 존재하던 과량의 Te은 방전 플라즈마 소결공정 중 액체상태로 변환되어 압력에 의해 결정립 사이에서 몰드 외부로 빠져나가게 되므로 순간적으로 상기 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ 결정립이 서로 접합되며 소결이 진행되며, 이때 소결을 보다 빨리 이루는 방전 플라즈마 소결 공정을 수행하여 격자간 변형에너지를 가진 채 결정립 사이에 접합이 일어나 선결함인 전위가 쉽게 형성될 수 있다. 이렇게 형성된 전위는 포논 산란을 활성화시키는 효과를 구현할 수 있어 낮은 열전도도를 갖는 열전재료를 형성할 수 있다.

[0076] 다른 일 측면에서는,

[0077] 상기 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말을 방전 플라즈마 소결하여 제조되는 Bi, Sb 및 Te를 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되 원자 결함 및 선결함을 갖는, BiTe계 다결정의 n형-열전재료가 제공된다.

[0079] 이하, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료를 상세히 설명한다.

[0081] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 원자 결함 및 선결함을 갖되, 상기 원자 결함은 반자리 결함(Anti-site defect)을 포함할 수 있고, 상기 선결함은상기 결정립(grain) 또는 결정립계(grain boundary)에 형성된 전위 네트워크(dislocation network)를 포함할 수 있다.

[0083] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 Bi, Sb 및 Te를 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는, BiTe계 n형-열전재료이다.

[0085] 상기 결정립은 Bi, Sb 및 Te를 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 가질 수 있다.

[0086] 일례로, 상기 n-형 열전재료의 조성은 $Bi_{1.9}b_{0.1}Te_{3.0}$일 수 있고, $Bi_{1.7}b_{0.3}Te_{3.0}$일 수 있고, $Bi_{1.5}b_{0.5}Te_{3.0}$일 수 있으나 바람직하게는 $Bi_{1.7}b_{0.3}Te_{3.0}$일 수 있다.

[0088] $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임) 결정구조의 열전소재는, Te자리에 Bi 또는 Sb가 치환되는 경우 홀(hole)이 형성되어 P형 특성을 나타내는 반면, Te 공공(vacancy) 결함을 가질 경우 전자가 발생하여 N형 특성을 나타낼 수 있다(아래 식 참조).

[0089] $$2V_{Bi}''' + 3V_{Te}^{\bullet\bullet} + Bi_{Te}' \rightarrow V_{Bi}''' + Bi_{Te}^{x} + 4V_{Te}^{\bullet\bullet} + 6e'$$

[0091] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 보다 많은 Te 공공(vacancy) 결함을 가짐으로써 향상된 전기 전도도 특성을 나타낼 수 있다.

[0092] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 약 $10 \times 10^{19} cm^{-3}$이상, 바람직하게는 10 내지 $12 \times 10^{19} cm^{-3}$의 전자밀도(n) 또는 약 220 내지 260 $cm^2/V \cdot s$의 전하이동도(μ)를 가질 수 있다.

[0094] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 보다 높은 열전 특성을 갖기 위하여 반자리 결함(Anti-site defect)

및 결정립계(grain boundary)에 형성된 전위 네트워크(dislocation network)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0095] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 상기 반자리 결함(Anti-site defect) 및 결정립계(grain boundary)에 형성된 전위 네트워크(dislocation network)를 포함함으로써, 이를 포함하지 않는 경우(pristine) 대비 증가된 전기 전도도 및 전하 농도를 나타내는 동시에 상반된 특성인 감소된 열 열전도도를 나타낼 수 있어, 궁극적으로 현저히 높은 무차원 지수(ZT)를 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0096]

[0097] 이때 상기 반자리 결함(Anti-site defect)은 Bi 또는 Sb 자리에 Te가 치환되어 위치하는 것으로서, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 상기 반자리 결함(Anti-site defect)을 가짐으로써, 전자를 더욱 발생시켜 전하 밀도를 증가시킴으로써 전기 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0099] 또한, 상기 결정립 및 결정립 사이의 결정립계(grain boundary)에 형성된 전위 네트워크는 복수의 전위(dislocation)가 서로 연결되어 그물 구조를 가지며, 상기 그물 구조는 다각형, 일례로 육각형의 공극을 가질 수 있고, 지그재그 형태로 연결될 수 있다. 또한, 상기 전위 네트워크는 복수의 전위가 100 nm 내지 500 nm의 폭 및 10 μm 내지 500μm의 길이로 연결된 구조를 가질 수 있다.

[0101] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 상기 전위 네트워크를 통해 포논 산란에 의해 열 전도도를 더욱 감소시킬 수 있다.

[0103] 상기 BiTe계 n형-열전재료는 상온에서 20 $\times 10^4$ S/m 내지 30 $\times 10^4$ S/m의 전기 전도도를 나타낼 수 있고, 바람직하게는 25 $\times 10^4$ S/m 내지 30 $\times 10^4$ S/m의 전기 전도도를 나타낼 수 있으며, 이에 상기 높은 전기 전도도 특성을 활용하여 열전 발전 소자를 구현하는 데 사용될 수 있다.

[0105] 또한, 상기 BiTe계 n형-열전재료는 상온에서 -100 μV/K 내지 -140μV/K의 제백계수를 나타낼 수 있다.

[0106] 또한, 상기 BiTe계 n형-열전재료는 상온에서 1.3 W/m·K내지 1.0 W/m·K의 열 전도도를 나타낼 수 있고, 1.2 W/m·K내지 1.0 W/m·K의 열 전도도를 나타낼 수 있다.

[0107] 또한, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 무차원 성능지수(Z)가 1 이상, 바람직하게는 1 내지 1.3일 수 있고, 1.1 내지 1.3 일 수 있고, 1.2 내지 1.3일 수 있다.

[0108] 또한, 상기 BiTe계 n형-열전재료는 상온에서 전기전도도의 조절에 의해 열전도도를 1.0 W/m·K이하까지도 확보할 수 있으며 이를 통해 무차원 성능지수 역시 1.3 이상의 수준까지도 조절 가능하다.

[0110] 이에, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 선박폐열회수, 에너지하베스팅등에 활용, 태양광 하이브리드 에너지하베스터의 핵심소재로 사용가능하며, 정밀한 온도제어가 필요한 정수기, 전기차 저전력 온도제어 부품 반도체 웨이퍼 온도제어기기, 무소음 냉장고, 와인셀러, 전기차 배터리 온도제어 및 고효율 HVAC (Heating Ventilating and Air conditioning)등에 사용되는 열전소자의 n형 열전소재로서 사용할 경우, 열전소자의 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0112] 다른 일 측면에서는,

[0113] $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함되, 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 다결정의 n형 분말 소재를 제조하는 단계; 및

[0114] 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재를 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하는 단계;를 포함하며, 상기 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말을 형성하는, BiTe계 n형-

열전재료 제조용 분말의 제조방법이 제공된다.

[0116] 이하, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0118] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말의 제조방법은 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되 n형 열전소재를 제조하기 위해, 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 n형 분말 소재를 제조하는 단계를 포함한다.

[0119] 이때 n형 분말 소재는 소결 이후 약 $-1 \times 10^{19} cm^{-3}$ 이상, 바람직하게는 -2 내지 $-10 \times 10^{19} cm^{-3}$의 전하의 밀도(n) 또는 약 120 $cm^2/V \cdot s$이상, 바람직하게는 약 120 내지 280 $cm^2/V \cdot s$의 전하의 이동도(μ)를 가질 수 있다.

[0120] 이를 위해, 상기 n형 분말 소재를 제조하는 단계는,

[0121] Bi, Sb, Te 및 이들 중 1종 이상을 포함하는 화합물을 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성에 맞도록 칭량하여 혼합한 후 진공봉입하는 단계; 및

[0122] 상기 진공봉입된 혼합물 또는 상기 혼합물의 잉곳을 파쇄하여 분말을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0123] 다음, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말의 제조방법은 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재를 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하여 필름형 분말을 형성하는 단계를 포함한다.

[0125] 상기 단계를 통해 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5<x<1.9$임)의 조성을 갖는 결정립 사이에 과량의 Te가 함유된 형태를 갖는 필름형 분말을 형성할 수 있다.

[0127] 이를 위해, 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재를 혼합된 혼합분말을 가압 성형의 방법으로 성형될 수 있고, 상기 성형체는 비활성 분위기의 챔부 내에서 용융되고 이후 30 내지 100 m/s로 회전하는 롤러에 분사될 수 있으며, 상기 과정을 통해 Bi, Sb 및 Te를 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립의 입계면(grain boundary)에 과량의 Te가 함유된 형태를 갖는 필름형(리본형) 분말(MS)을 형성할 수 있다.

[0129] 이때 상기 분말 소재 및 과량의 Te소재의 혼합은 상기 분말 소재 및 과량의 Te소재의 혼합물 전체 중량에 대하여 5 내지 30중량%의 Te 소재를 혼합하는 것일 수 있고, 10 내지 30중량%, 또는 20 내지 30중량%의 Te 소재를 혼합하는 것일 수 있다.

[0131] 또 다른 일 측면에서는,

[0132] $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하는 다결정의 n형 분말 소재를 제조하는 단계;

[0133] 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재를 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하여 필름형 분말을 형성하는 단계; 및

[0134] 상기 필름형 분말을 분쇄 후 방전 플라즈마 소결 공정을 수행하여 상기 BiTe계 n형-열전재료를 형성하는 단계;를 포함하는, BiTe계 n형-열전재료의 제조방법이 제공된다.

[0136] 이하, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0137] 도 1은 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의 제조방법으로 제조되는 BiTe계 n형-열전재료의 제조과정을 모

식적으로 나타낸 도면이다.

[0138] 도 1을 참조하면, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의 제조방법은 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립을 포함하되 n형 열전소재를 제조하기 위해, 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 n형 분말 소재($Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$ (n-BST) powders)를 제조하는 단계를 포함한다.

[0139] 이때 n형 분말 소재는 약 $-1 \times 10^{19} cm^{-3}$ 이상, 바람직하게는 -2 내지 $-10 \times 10^{19} cm^{-3}$의 전하의 밀도(n) 또는 약 120 $cm^2/V \cdot s$이상, 바람직하게는 약 120 내지 280 $cm^2/V \cdot s$의 전하의 이동도(μ)를 가질 수 있다.

[0141] 이를 위해, 상기 n형 분말 소재를 제조하는 단계는,

[0142] Bi, Sb, Te 및 이들 중 1종 이상을 포함하는 화합물을 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성에 맞도록 칭량하여 혼합한 후 진공봉입하는 단계; 및

[0143] 상기 진공봉입된 혼합물 또는 상기 혼합물의 잉곳을 파쇄하여 분말을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0145] 다음, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말의 제조방법은 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재를 혼합 후 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 용융 방사(melt-spinning)공정을 수행하여 필름형 분말을 형성하는 단계를 포함한다.

[0147] 도 1을 참조하면, 상기 단계를 통해 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5<x<1.9$임)의 조성을 갖는 결정립 사이에 과량의 Te가 함유된 형태를 갖는 필름형(또는 리본형) 분말(Melt spun [$Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$ (n-BST)+Te] Ribbon-type Powders, MS)을 형성할 수 있다.

[0149] 이를 위해, 상기 n형 분말 소재 및 과량의 Te소재가 혼합된 혼합분말을 가압 성형의 방법으로 성형할 수 있고, 상기 성형체는 비활성 분위기의 챔부 내에서 용융되고 이후 30 내지 100 m/s로 회전하는 롤러에 분사될 수 있으며, 상기 과정을 통해 Bi, Sb 및 Te를 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(상기 식에서, x는 $1.5 \leq x \leq 1.9$임)의 조성을 갖는 결정립 사이에 과량의 Te가 함유된 형태를 갖는 필름형(또는 리본형) 분말(MS)을 형성할 수 있다.

[0151] 이때 상기 분말 소재 및 과량의 Te소재의 혼합은 상기 분말 소재 및 과량의 Te소재의 혼합물 전체 중량에 대하여 5 내지 30중량%의 Te 소재를 혼합하는 것일 수 있고, 10 내지 30중량%, 또는 20 내지 30중량%의 Te 소재를 혼합하는 것일 수 있다.

[0153] 다음, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의 제조방법은 상기 필름형 분말을 분쇄 후 방전 플라즈마 소결 공정을 수행하여 상기 BiTe계 n형-열전재료를 형성하는 단계를 포함한다.

[0155] 상기 단계는, 제조되는 n형-열전재료 내의 원자결함을 조절하고 전위 네트워크를 형성시킴으로써, 보다 향상된 열전특성을 갖는 BiTe계 n형-열전재료(Bulk $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$ (n-BST) with Dislocations and $Te_{Bi,\ Sb}$)를 제조하기 위한 단계일 수 있다.

[0157] 상기 단계에서 방전 플라즈마 소결 공정은 450 ℃ 내지 550℃의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 470℃ 내지 490℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 30 내지 80MPa의 압력에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 40 내지 60MPa의 압력에서 수행할 수 있다. 또한, 3분 내지 15분 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 4분 내지 8분동

안 수행할 수 있다.

[0158] 상기 조건에서 방전 플라즈마 소결을 수행함으로써, 전기 전도도를 보다 증가시키고 동시에 열 전도도를 보다 감소시킬 수 있다.

[0160] 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료의 제조방법은 상기 방전 플라즈마 소결 공정을 수행하여, Te 공공(vacancy)결함의 양을 증가시키고, 복수의 전위(dislocation)가 서로 연결되어 그물 구조를 갖는 전위 네트워크를 형성하며, 아울러 Bi 자리에 Te가 치환되어 형성되는 반결함(Te_{Bi}) 및 Sb 자리에 Te가 치환되어 형성되는 반결함(Te_{Sb})함으로써 전기 전도도를 보다 향상시키면서도 열 전도도를 보다 낮춰, 궁극적으로 열전 성능이 현저히 향상된 BiTe계 n형-열전재료를 제조할 수 있다.

[0161] 도 2의 A는 Bi-Sb-Te소재의 단위셀을 모식적으로 나타낸 그림이고, 도 2의 B 와 C는 Bi-Sb-Te에서 형성되는 원자결함을 확인하기 위한 제1원리 계산 결과이다. 도2의 B는 $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ 의 조성에서 Te의 양이 열역학적으로 허용되는 최소양(Te-poor)에서 압축 변형을 주면 형성되는 다양한 원자결함들의 형성에너지를 페르미 준위(Fermi level)에 따라 계산하여 비교한 그래프이고, 도 2의 C는 $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ 의 조성에서 Te의 양이 열역학적으로 허용되는 최대양 (Te-rich)에서 압축 변형을 주면 형성되는 다양한 원자결함들의 형성에너지를 페르미 준위에 따라 계산하여 비교한 그래프이다.

[0162] 도 2의 B를 참조하면 Te가 부족한 경우, Te빈자리에 Sb이 채워지는 반결함(antisite defec)발생이 가장 에너지적으로 안정함을 확인할 수 있고, 이때 홀(hole)이 발생될 수 있다. 또한, 도 2의 C에서는 Bi의 빈자리에 Te이 채워지는 반결함(antisite defect)이 발생하는 것이 에너지적으로 가장 안정함을 확인할 수 있고, 이때 전자(electron)가 발생될 수 있다.

[0164] 또한, 도 2C를 참조하면, Te가 과량 첨가했을 때 Bi 자리에 Te가 치환되어 형성되는 반결함(Te_{Bi}) 및 Sb 자리에 Te가 치환되어 형성되는 반결함(Te_{Sb})의 형성 에너지가 낮은 것을 확인할 수 있으며, 이에, Te_{Bi} 및 Te_{Sb}가 형성될 수 있다.

[0165] 또한, 상기 단계에서, Te 공공(vacancy)결함의 양이 증가됨은 아래의 실험 예 1 및 도 4를 통해 확인할 수 있고, 상기 전위 네트워크가 형성됨은 도 8 및 도 9를 통해 확인할 수 있다.

[0167] 다른 일 측면에서는

[0168] 상기 BiTe계 n형-열전재료를 포함하는 열전소자가 제공된다.

[0170] 상기 열전소자는 열전 발전소자 또는 열전 냉각-가열 소자일 수 있다.

[0172] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0173] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0175] <실시 예 A> BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말 제조

[0176] 단계 1: Bi, Sb 및 Te를 $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$의 조성에 맞도록 칭량하여 혼합하고 이후 석영관에 장입한 후 2×10^{-5} torr로 진공 봉입하였다. 이후 상기 석영관을 교반로에 투입하여 750℃에서 10회/분의 속도로 2시간 동안 교반한 후, 노냉함으로써 잉곳을 형성하였다. 이후, 상기 잉곳을 고에너지 볼 밀링 장치를 이용하여 10시간 분쇄하여 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 n형 분말 소재(Pristine)를 제조하였다.

[0177] 단계 2: 상기 n형 분말 소재 및 전체 혼합분말의 25 중량%가 되도록 Te소재를 혼합한 후 10 MPa의 압력으로 가압하여 펠렛을 형성하였다. 이후 상기 펠릿을 히팅 노즐이 형성된 석영관에 넣고 용융 방사(melt-pinning) 장치에 장착하였다. 이후 상기 석영관 내부 챔버는 상기 잉곳이 용융되는 동안 산화되는 것을 방지하기 위해 Ar(0.04MPa)로 채웠다. 이후, 상기 히티 노즐에 의해 상기 잉곳을 용융시키고, 상기 용융물은 40kPa의 Ar 압력 펄스 하에서 45m/s의 선형 속도로 회전하는 구리 롤러 위로 배출시켰다. 이러한 급속 응고 과정을 통해 필름형(리본형) 분말(MS)을 형성하였다.

[0179] <실시 예 B-1> BiTe계 n형-열전재료 제조 (Te 25%)(1)

[0180] 도 1은 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료 제조공정 흐름도이다. 도 1을 참조하여 이하의 방법으로 BiTe계 n형-열전재료를 제조하였다.

[0181] 단계 1: Bi, Sb 및 Te를 $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$의 조성에 맞도록 칭량하여 혼합하고이후 석영관에 장입한 후 2×10^{-5} torr로 진공 봉입하였다. 이후 상기 석영관을 교반로에 투입하여 750℃에서 10회/분의 속도로 2시간 동안 교반한 후, 노냉함으로써 잉곳을 형성하였다. 이후, 상기 잉곳을 고에너지 볼 밀링 장치를 이용하여 10시간 분쇄하여 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 n형 분말 소재(Pristine)를 제조하였다.

[0182] 단계 2: 상기 n형 분말 소재 및 전체 혼합분말의 25 중량%가 되도록 Te소재를 혼합한 후 10 MPa의 압력으로 가압하여 펠렛을 형성하였다. 이후 상기 펠릿을 히팅 노즐이 형성된 석영관에 넣고 용융 방사(melt-pinning) 장치에 장착하였다. 이후 상기 석영관 내부 챔버는 상기 잉곳이 용융되는 동안 산화되는 것을 방지하기 위해 Ar(0.04MPa)로 채웠다. 이후, 상기 히티 노즐에 의해 상기 잉곳을 용융시키고, 상기 용융물은 40kPa의 Ar 압력 펄스 하에서 45m/s의 선형 속도로 회전하는 구리 롤러 위로 배출시켰다. 이러한 급속 응고 과정을 통해 필름형(리본형) 분말(MS)을 형성하였다.

[0183] 단계 3: 상기 용융 방사된 필름형 분말을 미세 분말로 분쇄한 후 480 ℃ 및 50 MPa에서 5분간 방전 플라즈마 소결(spark plasma-sintering, SPS)을 수행하여 응축된 벌크 형태(웨이퍼 형태)의 BiTe계 n형-열전재료 ($Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$+25wt% Te)를 형성하였다.

[0185] <실시 예 B-2> BiTe계 n형-열전재료 제조 (Te 15%)(2)

[0186] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 혼합되는 Te 분말의 함량을 전체 혼합분말의 15 중량%가 되도록 변경한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 BiTe계 n형-열전재료($Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$+15wt% Te)를 형성하였다.

[0188] <실시 예 B-3> BiTe계 n형-열전재료 제조 (3)

[0189] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 500 ℃ 및 50 MPa에서 5분간 방전 플라즈마 소결(spark plasma-sintering, SPS)을 수행하는 것으로 록 변경한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 BiTe계 n형-열전재료 ($Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$+15wt% Te)를 형성하였다.

[0191] <실시 예 B-4> BiTe계 n형-열전재료 제조 (4)

[0192] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 480 ℃ 및 50 MPa에서 3분간 방전 플라즈마 소결(spark plasma-sintering, SPS)을 수행하는 것으로 록 변경한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 BiTe계 n형-열전재료 ($Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$+15wt% Te)를 형성하였다.

[0194] <실시 예 B-5> BiTe계 n형-열전재료 제조 (5)

[0195] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 480 ℃ 및 50 MPa에서 10분간 방전 플라즈마 소결(spark plasma-sintering, SPS)을 수행하는 것으로 록 변경한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 BiTe계 n형-열전재료

($Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$+15wt% Te)를 형성하였다.

[0197] <비교 예 1>

[0198] 단계 1: Bi, Sb 및 Te를 $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$의 조성에 맞도록 칭량하여 혼합하고 이후 석영관에 장입한 후 2×10^{-5} torr로 진공 봉입하였다. 이후 상기 석영관을 교반로에 투입하여 750℃에서 10회/분의 속도로 2시간 동안 교반한 후, 노냉함으로써 잉곳을 형성하였다. 이후, 상기 잉곳을 고에너지 볼 밀링 장치를 이용하여 10시간 분쇄하여 다량의 Te 공공(vacancy) 결함을 갖는 n형 분말 소재를 제조하였다.

[0199] 단계 2: 상기 n형 분말 소재를 미세 분말로 분쇄한 후 480 ℃ 및 50 MPa에서 5분간 방전 플라즈마 소결(spark plasma-sintering, SPS)을 수행하여 응축된 벌크 형태(웨이퍼 형태)의 BiTe계 n형-열전재료((Pristine)를 형성하였다.

[0201] <실험 예 1> BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말에 대한 미세구조 분석일 실시 예에 따라 제조된 BiTe계 n형-열전재료 제조용 분말에 대한 미세구조 분석을 위하여, 실시 예 A에서 제조한 분말에 대하여 주사전자현미경(SEM)으로 표면 및 단면을 관찰하고, 에너지분산형 분광분석장치(EDS)로 성분분석을 수행하였으며 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0202] 도 4의 A 는 실시 예 A에서 제조한 필름형 분말의 표면사진이고, B는 A사진의 흰박스 부분을 확대한 사진이고, C는 상기 B사진 영역에 대한 EDS 성분분석 사진이고, D. 말의 실시 예 A에서 제조한 필름형 분말의 단면 사진이다.

[0203] 도 2를 통해, 일 실시 예에 따른 방법으로, Bi, Sb 및 Te 조성을 갖는 필름형 분말이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0205] <실험 예 2> 미세조직 분석

[0206] 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 n형-열전재료의 미세 조직을 분석하기 위하여, 실시예 B-1 및 B-2, 및 비교 예 1에서 제조된 n형-열전재료의 미세조직 분석을 위해 주사전자현미경(SEM)으로 표면 및 단면을 분석하였으며, 고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0207] 도 5에서 A 및 D 각각은 비교 예 1에서 제조한 n형-열전재료(Pristine)의 단면 및 표면 사진이고, B 및 E 각각은 실시 예 2에서 제조한 n형-열전재료(Te 15%)의 단면 및 표면 사진이고, C 및 F 각각은 실시 예 1에서 제조한 n형-열전재료(Te 25%)의 단면 및 표면 사진이다.

[0208] 상기 도 5를 통해, BiTe계 n형-열전재료가 형성됨을 확인할 수 있다.

[0210] <실험 예 3> 열전 물성 평가

[0211] 일 실시 예에 따라 제조된 BiTe계 n형-열전재료의 열전 특성을 확인하기 위하여, 실시 예 B-1(Te 25%, Dislocation cintrolled) 및 비교 예 1(Pristine)에 의해 제조한 BiTe계 n형-열전재료에 대하여 온도에 따른 전기 전도도, 전하 농도(n), 열 전도도, 및 무차원 성능지수(ZT)를 측정하고 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0212] 도 6의 A는 전기전도도를 비교한 데이터로서, 도 6의 A에 나타난 바와 같이, 실시 예 B-1에서 제조한 BiTe계 n형-열전재료는 25℃ 상온에서 전기전도도가 약 27×10^{4} S/m 이상으로, 현저히 우수한 전기 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이는 비교 예 1의 n형 열전 소재(Pristine) 대비 약 2배 이상 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0213] 상기 결과는 과량의 Te를 첨가하여 용융 방사 공정을 수행하는 단계 및 이후의 방전 플라즈마 소결 공정을 통해 Te 공공(vacancy) 결함 및 Bi 또는 Sb 자리에 Te가 치환되어 위치하는 반자리 결함(Anti-site defect)이 형성됨에 따라 전자 농도가 향상되었기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0214] 또한, 도 6의 B는 제백 계수를 비교한 데이터로서, 도 5의 B에 나타난 바와 같이, 실시 예 B-1에서 제조한 BiTe

계 n형-열전재료는 상온 내지 200℃ 범위에서 유사한 범위의 제백계수값을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0215] 또한, 도 6의 C는 열전도도를 비교한 데이터로서, 도 5의 C에 나타난 바와 같이, 실시 예 B-1에서 제조한 BiTe계 n형-열전재료는 25℃ 상온에서는 비교 예 1의 n형 열전 소재(Pristine)과 동일 또는 유사한 열 전도도를 갖는 반면, 비교 예 1의 n형 열전 소재(Pristine)는 고온으로 갈수록 열전도도가 증가하지만 실시 예 B-1에서 제조한 BiTe계 n형-열전재료는 증가되지 않고, 낮은 값을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이에, 실시 예 B-1에서 제조한 BiTe계 n형-열전재료는 상온 내지 200℃ 범위에서 보다 낮은 열 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0216] 상기 결과는 과량의 Te를 첨가하여 용융 방사 공정을 수행하는 단계 및 이후의 방전 플라즈마 소결 공정을 통해 형성된 전위 네트워크에 의한 포논 산란 효과에 의한 것으로 볼 수 있다.

[0217] 또한, 도 6의 C는 무차원 성능지수(ZT)를 비교 데이터로서 도 5의 C에 나타난 바와 같이, 실시 예 B-1에서 제조한 BiTe계 n형-열전재료는 상온 내지 200℃의 범위에서 비교 예 1에서 제조한 열전 소재(Pristine)보다 현저히 우수한 열전 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 최대 1.26으로 비교 예 1에서 제조한 n형 분말 소재(Pristine)보다 150%이상 현저히 높은 무차원 성능지수(ZT)를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0218] 상기 결과를 통해, 일 실시 예에 따라 제조된 BiTe계 n형-열전재료는 향상된 전기 전도도를 갖는 동시에 낮은 열 전도도를 가질 수 있어, 궁극적으로 우수한 열전 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0220] <실험 예 4> 전하밀도 및 전하이동도 평가

[0221] 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 n형-열전재료의 전하밀도 및 전하이동도 를 평가하기 위하여, 실시예 B-1 및 비교 예 1에서 제조된 n형-열전재료의 전하밀도 및 전하이동도를 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0222] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 B-1 및 비교 예 1에서 제조된 n형-열전재료의 전하밀도를 비교한 결과, 실시 예 B-1의 열전재료는 비교예 1의 열전재료 대비 전하밀도 및 전하 이동도가 현저히 높음을 확인할 수 있다.

[0223] 보다 구체적으로는 실시 예 B-1에서 제조한 BiTe계 n형-열전재료는 약 11 ea/10^{19} cm^{-3}의 전자밀도(n) 및 약 220 내지 260 $cm^2/V \cdot s$의 전하이동도(μ)를 가짐을 확인할 수 있다.

[0224] 상기 결과로부터, 일 실시 예에 따른 BiTe계 n형-열전재료는 용융 방사 및 방전 플라즈마 소결을 수행함으로써 보다 큰 전하 밀도 및 전하 이동도를 가질 수 있음을 확인할 수 있다.

[0226] <실험 예 5> 전위 네트워크 분석

[0227] 실시 예에 따라 제조된 n형-열전재료 내부에 형성된 전위 네트워크를 확인하기 위하여, 투과전자현미경(TEM)으로 실시예 B-1에서 제조한 n형-열전재료 내부를 관찰하였으며, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0228] 도 8의 A는 실시예 B-1에서 제조한 n형-열전재료 내부를 촬영한 TEM 사진이고, B는 전위 네트워크의 상세관찰을 위해 A사진의 붉은색부분을 'Two beam dark field 이미지'모드로 촬영한 TEM사진이고, C는 상기 열전소재 내부 다른 부위를 촬영한 TEM사진이고, D는 전위 네트워크의 상세관찰을 위해 C의 2개의 결정립 사이의 계면을 'Two beam dark field 이미지'모드로 촬영한 TEM사진 이고, E는 TEM vector에 따라 기하학적으로 달리 관측되는 전위 네트워크 사진이다.

[0229] 상기 결과를 통해 결정립 및, 결정립과 결정립 사이에 복수의 전위(dislocation)가 서로 연결된 그물 구조 형태의 전위 네트워크가 형성됨을 확인할 수 있고, 또한 육각형의 공극을 형성하거나, 지그재그 형태로 연결된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 8의 C 및 D 사이에 도시한 결정구조 모식도에서와 같이 (015), (225), (210)면이 서로 기하학적 구조를 이루면서 전위 네트워크를 형성하는 것으로 확인할 수 있다.

[0231] 또한 도 9의 A는 결정립과 결정립을 보여주는 TEM사진이고, 도 9의 B는 결정립과 결정립 사이에 존재하는 전위 네트워크 어레이를 보여주는 STEM사진으로, 도 9에 나타난 바와 같이, 전위 네트워크는 열전소재 내의 결정립 및 결정립 사이에서 서로 연결되어 어레이를 이룸을 확인할 수 있다.

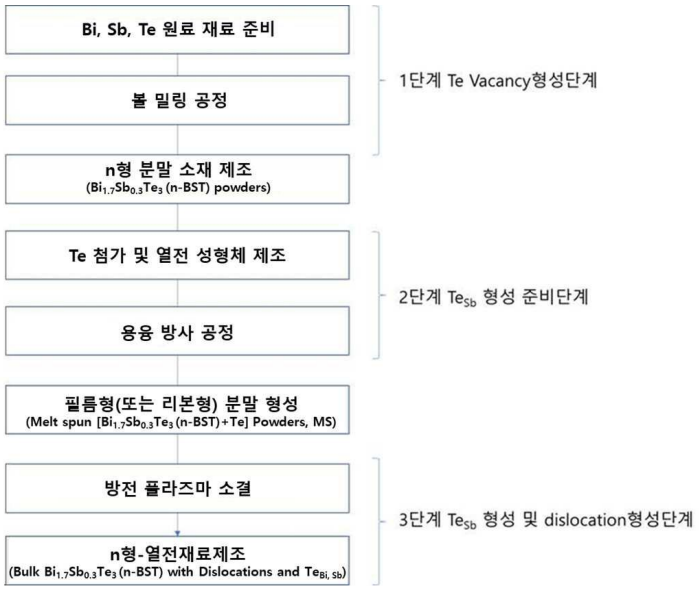
[0233] <실험 예 6> Te 함량에 따른 열전 물성 평가

[0234] 일 실시 예에 따라 BiTe계 n형-열전재료를 제조하되, 첨가하는 Te 함량에 따른 열전 물성을 확인하기 위하여, 실시 예 B-1(Te 25%), 실시 예 B-2(Te 15%), 및 비교 예 1(Pristine)에 의해 제조한 BiTe계 n형-열전재료에 대하여 온도에 따른 무차원 성능지수(ZT)를 측정하고 그 결과를 도 10에 나타내었다.

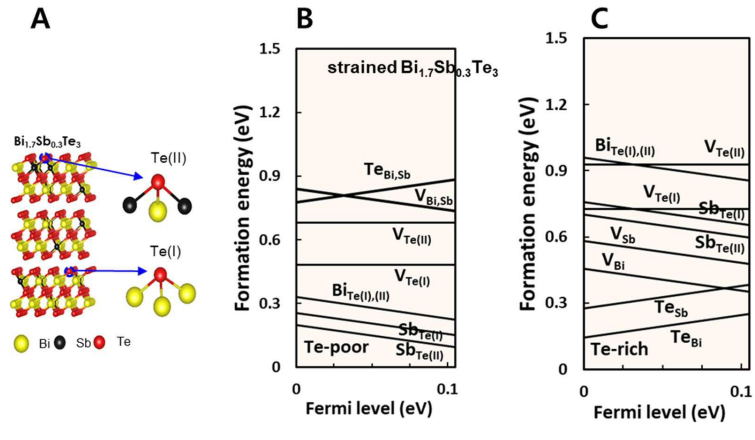
[0235] 도 10에 나타난 바와 같이, 실시 예 B-1(Te 25%), 실시 예 B-2(Te 15%), 및 비교 예 1(Pristine)에 의해 제조한 BiTe계 n형-열전재료에 대한 무차원 성능지수(ZT)를 비교한 결과, 25중량%로 Te를 첨가한 실시 예 B-1에서 특히 더 우수한 성능지수(ZT)를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도면

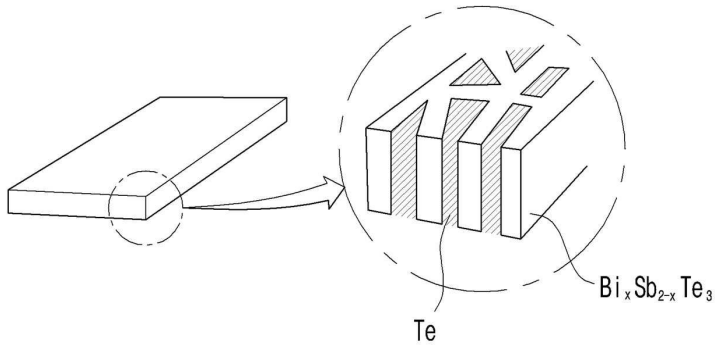
도면1



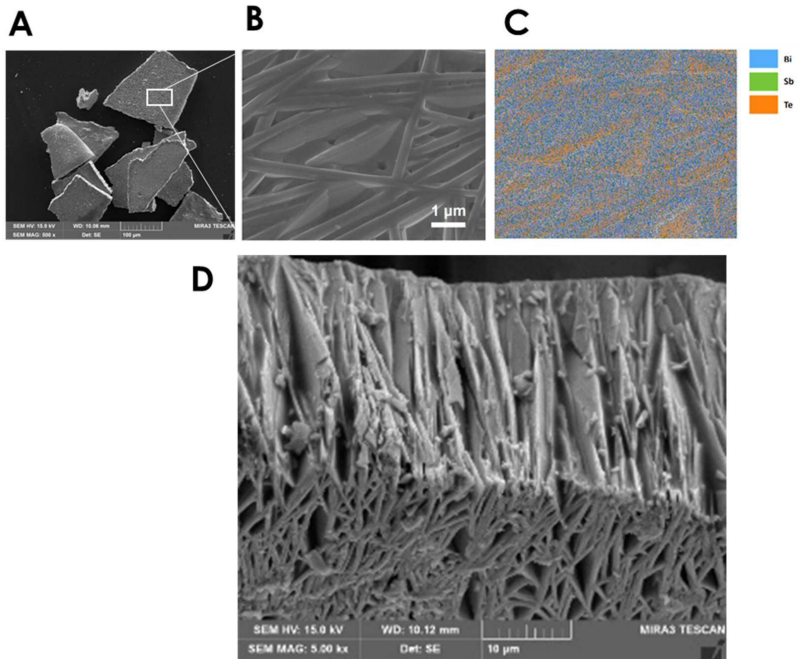
도면2



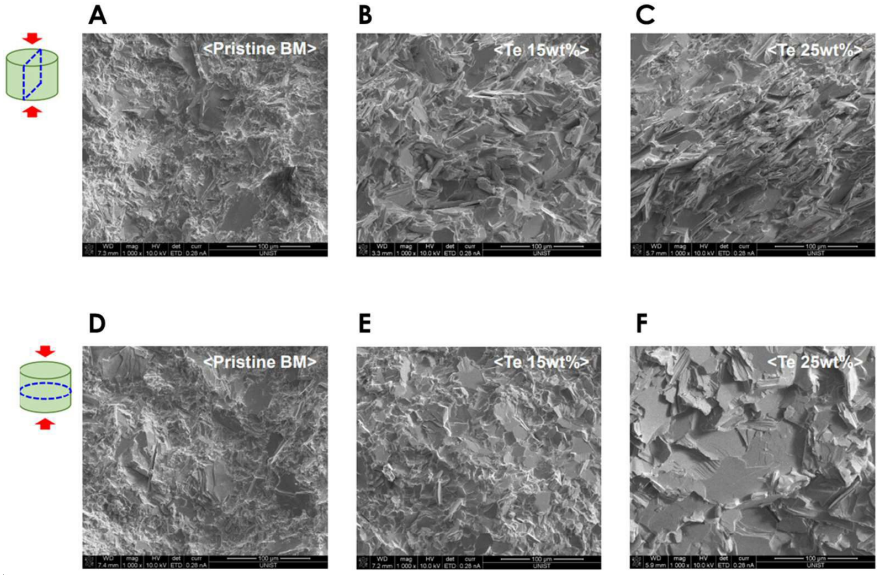
도면3


Bi x Sb 2-x Te 3
Te

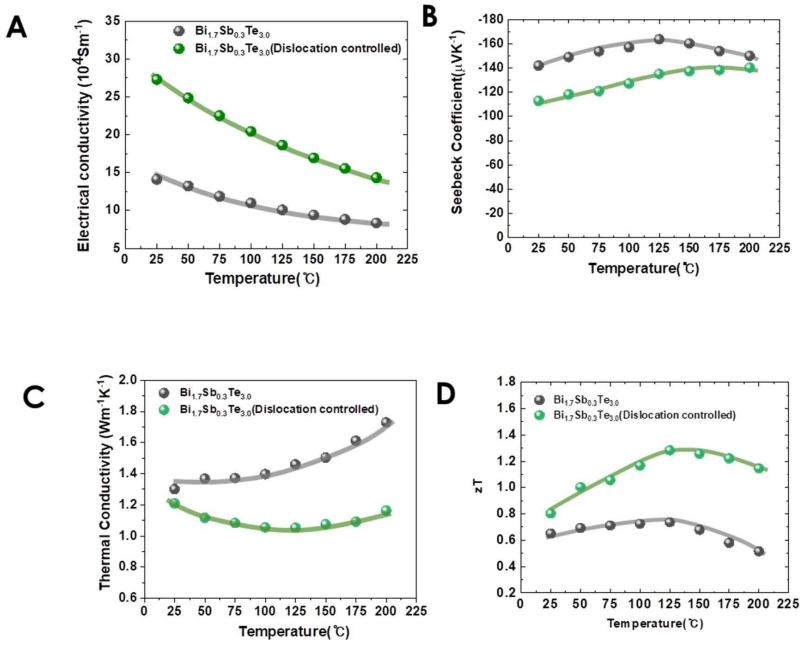
도면4


A
B
C
D
1 μm
Bi
Sb
Te
SEM HV: 15.0 kV
WD: 10.12 mm
MIRAS TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: SE
10 μm

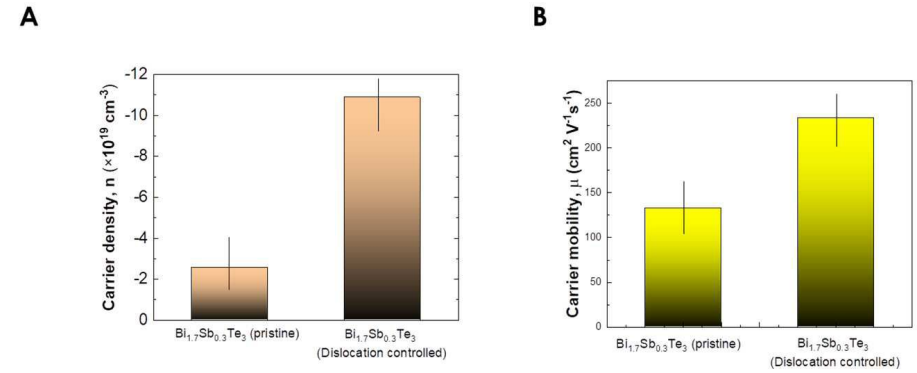
도면5


A
<Pristine BM>
B
<Te 15wt%>
C
<Te 25wt%>
D
<Pristine BM>
E
<Te 15wt%>
F
<Te 25wt%>

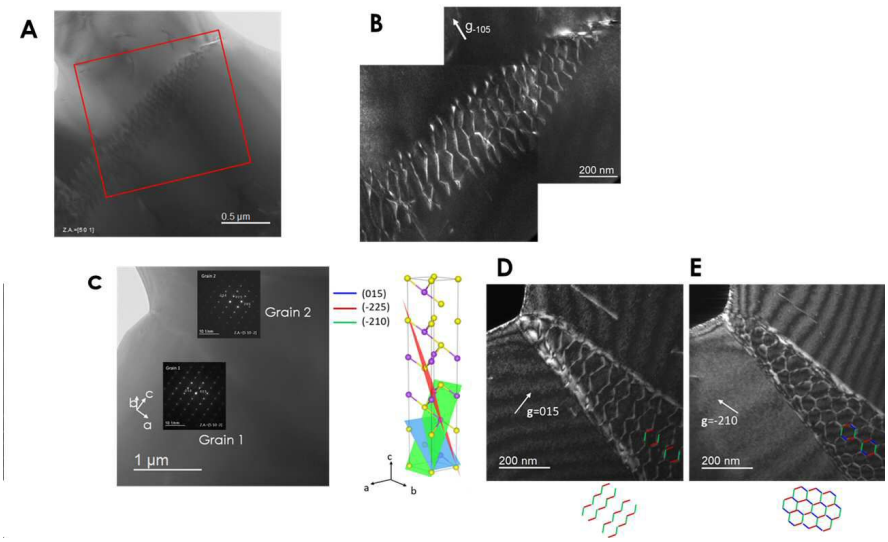
도면6


A
Electrical conductivity (10^4Sm^{-1})
$Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$
$Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_{3.0}$(Dislocation controlled)
Temperature(℃)
B
Seebeck Coefficient(μVK^{-1})
Temperature(℃)
C
Thermal Conductivity (Wm^{-1}K^{-1})
Temperature(℃)
D
zT
Temperature(℃)

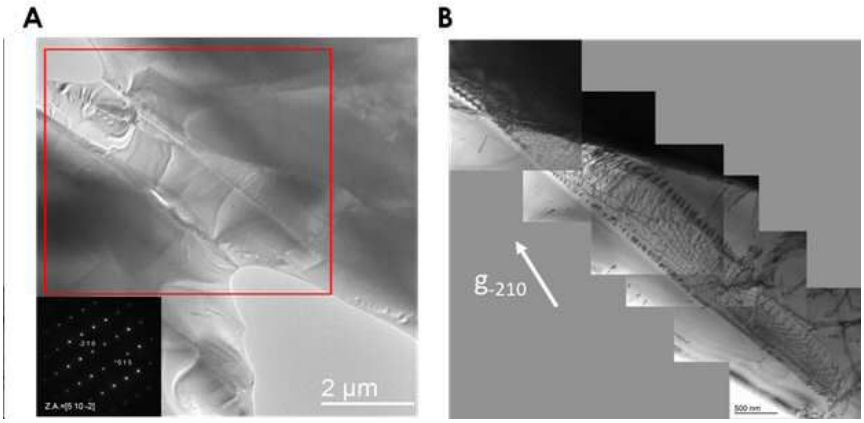
도면7


A
B
Carrier density, n (×10^19 cm^-3)
-12
-10
-8
-6
-4
-2
0
Bi1.7Sb0.3Te3 (pristine)
Bi1.7Sb0.3Te3
(Dislocation controlled)
Carrier mobility, μ (cm^2 V^-1 s^-1)
250
200
150
100
50
0
Bi1.7Sb0.3Te3 (pristine)
Bi1.7Sb0.3Te3
(Dislocation controlled)

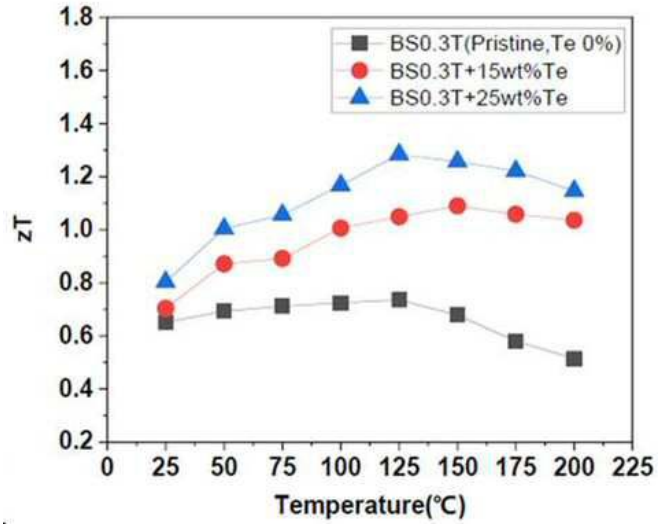
도면8


A
0.5 μm
B
g-105
200 nm
C
Grain 2
Grain 1
1 μm
(015)
(-225)
(-210)
D
g=015
200 nm
E
g=-210
200 nm

도면9


A
2 μm
B
g-210

도면10


BS0.3T(Pristine,Te 0%)
BS0.3T+15wt%Te
BS0.3T+25wt%Te
zT
Temperature(℃)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225