(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0024689
(43) 공개일자 2018년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/16* (2006.01)
H01L 35/18 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/14 (2013.01)
H01L 35/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0111386
(22) 출원일자 2016년08월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
하국현
부산광역시 북구 금곡대로 166 (화명동, 화명롯데캐슬카이저) 602동 1301호
구혜영
경상남도 창원시 마산회원구 삼호로 151 (양덕동, 한일타운3차아파트) 301동 310호
박민수
경상남도 창원시 의창구 도계로 136 (명서동, 두산위브아파트)
(74) 대리인
김태선

전체 청구항 수 : 총 19 항

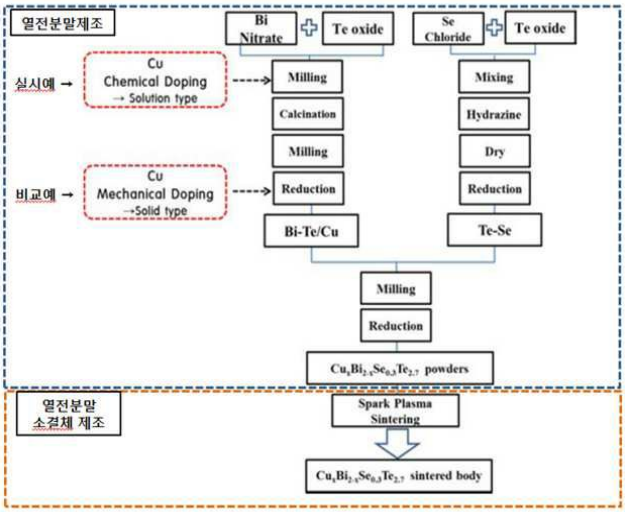
(54) 발명의 명칭 **Bi-Te계 n형 열전분말의 구리 도핑 방법 및 이에 의하여 제조된 구리 도핑된 Bi-Te계 n형 열전분말**

(57) 요 약

본 발명은 Bi-Te계 n형 열전분말의 구리 도핑 방법 및 이에 의하여 제조된 구리 도핑된 Bi-Te계 n형 열전분말에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열전성능을 향상시키기 위하여 화학적 방법으로 Bi-Te계 n형 열전분말의 구리 도핑 방법 및 이에 의하여 제조된 구리 도핑된 Bi-Te계 n형 열전분말에 관한 것이다.

본 발명에 의한 Bi-Te계 n형 열전분말의 구리 도핑 방법은 화학적 방법으로 열전분말 내 구리를 균일하게 분산시켜, 열전분말의 밀도가 높아지고, 도핑된 구리가 열전도도를 제어하고 전기적 특성을 향상시켜, 열전 분말의 전기전도도 및 제벡계수가 상승되어 결과적으로 열전도도가 감소됨으로써 열전분말의 성능지수를 개선하는 효과를 나타낸다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 35/18 (2013.01)
H01L 35/20 (2013.01)
H01L 35/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10051011
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재원천기술개발사업
연구과제명 Bi-Te계 열전복합분말의 10kg/day급 합정, 웨이퍼 제조공정 및 성능지수(Z) 2.8급 대면적 열전모듈 제조기술 개발(2/3)
기 여 율 1/1
주관기관 (주)엠아이서진
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 1로 표시되는, 구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말.

[일반식 1] $Cu_xBi_{2-x}Se_yTe_z$ ($0 \leq X \leq 1.99$, $0 < y \leq 1$, $0 < z \leq 3$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Bi-Te계 n형 열전분말의 크기는 1㎛이하인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 Bi-Te계 n형 열전분말의 캐리어 농도는 2.10 $x10^{19}/m^3$ 이하인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 Bi-Te계 n형 열전분말의 캐리어 이동도는 1.3 m^2V/s 이하인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 Bi-Te계 n형 열전분말의 제백계수는 298K 내지 473K의 온도 범위 내에서 120㎲/K 이상인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 Bi-Te계 n형 열전분말의 무차원 성능지수 ZT 값과 Cu 가 도핑되지 않은 Bi-Te계 n형 열전분말의 무차원 성능지수 ZT 의 비를 나타내는 다음 식의 값이 298K 내지 473K의 온도 범위 내에서 1 내지 2.3 인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말.

$1 \leq ZT\{ Cu_xBi_{2-x}Se_yTe_z(0 \leq x \leq 1.99,\ 0 < y \leq 1,\ 0 < z \leq 3)\}/ZT\{Bi_2Se_{0.3}Te_{2.7}\} \leq 2.3$

청구항 7

Bi-Te-Cu 환원분말을 제조하는 제 1 단계;

Se-Te 환원분말을 제조하는 제 2 단계; 및

상기 제 1 단계에서 제조된 Bi-Te-Cu 환원분말 및 상기 제 2 단계에서 제조된 Se-Te 환원분말을 혼합하는 제 3 단계; 를 포함하는 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 Bi-Te-Cu 환원분말을 제조하는 제 1 단계는

Bi 전구체, Te 전구체 및 Cu전구체를 증류수에 용해하여 Bi-Te-Cu용액을 제조하는 제 1-1 단계;

상기 Bi-Te-Cu용액을 1차 볼 밀링하여 혼합물을 제조하는 제 1-2 단계;

상기 혼합물을 대기 중 1차 열처리하는 제 1-3 단계;

상기 열처리된 분말을 2차 볼 밀링하는 제 1-4 단계; 및

상기 2차 볼 밀링 된 분말을 수소 분위기에서 2차 열처리하는 제 1-5 단계를 포함하는 것인

구리가 도핑된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 Bi 전구체는 Bi, $Bi(NO_3)_3$, $BiCl_4$, $BiBr_3$, BiI_3, $C_6H_9BiO_6$ 및 BiF_3로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 Te 전구체는 Te, TeO_2, $TeCl_4$, H_2TeO_3 및 H_2TeO_4로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 Cu 전구체는 Cu, $Cu(NO_3)_2xH_2O$ 및 $C_6H_6CuO_4$로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 Bi-Te-Cu용액을 1차 볼 밀링하여 혼합물을 제조하는 제 1-2 단계 및 상기 열처리된 분말을 2차 볼 밀링하는 제 1-4 단계에서는 용매로 극성용매를 사용하여 습식 밀링을 수행하는 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 극성용매는 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올, 1,2-에탄디올, 아세톤 및 헵탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 Se-Te 환원분말을 제조하는 제 2 단계는

증류수 및 히드라진의 혼합 용매에 Se 전구체 및 Te 전구체를 투입하여 Se-Te 용액을 제조하는 제 2-1 단계;

상기 Se-Te 용액을 20시간 내지 30시간 교반한 뒤 필터링하여 슬러리를 회수하는 제 2-2 단계;

상기 슬러리를 건조시키는 제 2-3 단계; 및

수소 분위기에서 열처리하여 불순물을 제거하는 제 2-4 단계; 를 포함하는 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 Se 전구체는 Se, $SeCl_4$, H_2SeO_3 및 H_2SeO_4로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 불순물은 S,Cl 또는 N 인 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 Bi-Te계 열전분말을 제조하는 제 3 단계는

상기 제 1 단계에서 제조된 Bi-Te-Cu 환원분말 및 상기 제 2 단계에서 제조된 Se-Te 환원분말을 혼합하는 제 3-1 단계;

상기 혼합 분말을 밀링 하는 제 3-2 단계; 및

상기 수소 분위기 하에서 열처리 하는 제 3-3 단계; 를 포함하는 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

혼합 분말을 밀링 하는 제 3-2 단계는 용매로 극성용매를 사용하여 습식 밀링을 수행하는 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 극성용매는 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올, 1,2-에탄디올, 아세톤 및 헵탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인

구리가 도핑 된 Bi-Te계 n형 열전분말의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Bi-Te계 n형 열전분말의 구리 도핑 방법 및 이에 의하여 제조된 구리 도핑된 Bi-Te계 n형 열전분말에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열전성능을 향상시키기 위하여 화학적 방법으로 Bi-Te계 n형 열전분말의 구리 도핑 방법 및 이에 의하여 제조된 구리 도핑된 Bi-Te계 n형 열전분말에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] TE(Thermo Electric; 열전) 물질은 열 에너지를 전기 에너지로 변환하는 능력 때문에 잠재적인 대체 에너지원으로서 큰 관심을 모으고 있다. 열전발전은 전도체에 온도차를 주면 기전력이 발생한다는 1821년 토마스 제벡(Thomas Seebeck)에 의해 발견된 제벡(Seebeck) 효과를 이용하여 열에너지를 전기에너지로 변환시키는 기술이다. 열전 발전은 별도의 가동부 없이 온도차만 부여하면 발전이 가능하다. 이로 인해 구조가 간단하며, 소음이 없고, 고장이 적어 유지 관리가 수월하고, 100℃에서 1500℃까지 다양한 열원을 사용할 수 있는 이점을 가지고 있어 앞으로 청정에너지 개발 분야에서 집중 투자할 것으로 기대된다.

[0004] 열전 특성의 평가는 무차원 열전성능지수를 통해 이루어지며, 이는 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$로서 표현된다. 여기서 S는 Seebeck계수, σ는 전기전도도, T는 절대온도, κ는 열전도도를 나타낸다. 따라서, 열전재료의 성능지수를 향상시키기 위해서는 높은 제벡계수와 전기전도도 및 낮은 열전전도가 필요하다.

[0005] 한편, 높은 열전성능지수를 가진 물질 중에서 현재 많이 사용되고 있는 물질은 BiTe계 열전 물질이다. 다양한 Bi-Te계 열전물질 중에서, Bi_2Te_3 및 그의 유도체 화합물은 상온 열전 응용에 대한 최고 후보로 오랫동안 고려되었다.

[0006] 일반적으로 Bi-Te계 열전재료는 상온 근방에서의 우수한 열전성능으로 인하여 고집적 소자 및 각종 센서 등의 방열문제를 해결하기 위한 수단으로써 사용되고 있으며, 주로 일방향 응고법이나 단결정성장법에 의해 제조되고 있다. 그러나, 일방향응고법 또는 단결정성장법 등 주조법에 의한 열전소자는 우수한 열전성능에도 불구하고 단위정이 능면체로써 Te-Te 결합이 원자결합 중에서 결합력이 가장 약한 Van der waals 결합으로 이루어져 있기 때문에 그 기저면이 벽개면으로 가공 및 모듈의 제조시 회수율 감소에 의한 제조단가의 상승으로 인하여 고비용

이 드는 단점을 갖고 있다. 아울러 이러한 성질은 Bi_2Te_3계 열전 재료에 있어서 기계적, 전기적 특성에 강한 이방성을 갖게 하여 전기전도도의 경우 a축과 c축간의 값 차이가 약 3배까지 나타나게 된다. 또한 이방성에 기인하여 에너지 변환효율을 향상시키기 위해서는 a축 방향에서 사용해야 하지만 단결정의 경우 재료가 벽개면을 따라 쉽게 쪼개지기 때문에 가공상의 난점이 있으며, 재료의 적지 않는 손실이 수반된다.

[0007] Science, 320, 634(2008)에서 Poudel 등은 볼 밀(ball-mill)과 열간 압축성형에 의해 합성된 나노구조의 p-type Bi2Te3-Sb2Te3 고용체에서, 373K일 때 약 1.4의 성능지수를 보고하였다. J. Alloy. Compd. 509, 4769 (2001) 에서 Venkatasubramanian 등은 p-type Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 초격자에서 2.4의 성능지수를 보고한 바 있다. 반면에 n-type 재료의 최대 성능지수는 여전히 약 1 이하의 한계점을 갖고 있으며, 열전특성이 조성과 캐리어 농도에 매우 민감하게 변한다. 따라서 열전소자(thermoelectric device)의 응용에 있어서 n-type Bi_2Te_3 계 재료의 캐리어 농도 최적화와 함께 성능지수 향상이 필요하다.

[0008] 최근에는, 상기 열전특성을 향상시키기 위해, 도핑에 의한 출력인자의 향상(또는 캐리어 농도의 최적화)과 고용체 형성 등에 의한 열전도도의 저감이 시도되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 n형 Bi-Te계 열전 분말에 화학적 방법을 이용하여 구리를 도핑하는 새로운 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 발명은 또한, 본 발명에 의하여 제조된 화학적 방법으로 구리가 도핑되어 열전분말의 성능지수가 향상된 구리가 도핑된 n형 Bi-Te계 열전 분말을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 n형 Bi-Te계 열전 분말에 화학적 방법을 이용하여 구리를 도핑하는 새로운 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 본 발명은 또한, 본 발명에 의하여 제조된 구리가 도핑되어 열전분말의 성능지수가 향상된 구리가 도핑된 n형 Bi-Te계 열전 분말을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의한 Bi-Te계 n형 열전분말의 구리 도핑 방법은 화학적 방법으로 열전분말 내 구리를 균일하게 분산시켜, 열전분말의 밀도가 높아지고, 도핑된 구리가 열전도도를 제어하고 전기적 특성을 향상시켜, 열전 분말의 전기전도도 및 제벡계수가 상승되어 결과적으로 열전도도가 감소됨으로써 열전분말의 성능지수를 개선하는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Cu 도핑 방법에 따른 실험 공정도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말을 SEM 결과를 나타낸 것이다. (화학적 도핑: (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.05, (d) x=0.1, (e) x=0.15, 기계적 도핑: (f) x=0.1)

도 3는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말에 따른 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말에 따른 상대 밀도에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말에 따른 EDS 측정 결과를 나타낸 것이다. ((a) 화학적 도핑, (b)기계적 도핑)

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말에 따른 제벡계수 및 전기비저항을 측정한 결과를 나타낸 것이다. ((a) 제벡계수, (b)전기 비저항)

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말에 따른 출력인자를 평가하여 결과를 나타낸 것이다.

도 8을 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말에 따른 열전도도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 열전분말에 따른 열전성능지수(ZT)결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서는 본 발명의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 본 발명이 실시예에 의하여 더욱 한정되는 것은 아니다.

[0021] **<실시예> 화학적 혼합방법을 이용한 열전분말 제조**

[0022] **<1 단계>Bi-Te-Cu 환원 분말의 제조**

[0023] Bi,Te,Cu 전구체로서 각각 Bi nitrate, Te oxide, Cu nitrate를 증류수에 용해한 후, 상기 Bi,Te,Cu 전구체가 용해된 용액을 습식 분위기에서 450rpm으로 12시간 동안 볼밀링하였다. 이때, Zr 재질의 밀용기와 볼을 사용하고, 용매로는 H_2O를 사용하였으며, 볼과 분말의 무게비는 1:1로 혼합하여 기계적 밀링하였다.

[0024] 밀링 처리된 혼합물을 대기 중에서 673K에서 2시간 동안 하소 열처리하여 분말을 하였으며, 하소 열처리에 의하여 제조된 분말의 미립화와 균질화를 위해 유성 볼밀을 사용하여 습식분위기에서 450 rpm으로 12시간 동안 밀링을 하였다. 이때 Zr재질의 밀용기와 볼을 사용하였으며, 용매로는 에탄올을 사용하였다. 밀링 처리된 분말을 703K의 수소 분위기에서 7시간 동안 환원 열처리하여 Bi-Te-Cu 환원 분말을 얻었다.

[0025]

[0026] **<2 단계>Te-Se 환원 분말의 제조**

[0027] Se chloride와 Te oxide의 혼합물은 증류수와 Hydrazine과 함께 24시간 동안 교반한 뒤, 슬러리를 필터링을 통해 회수하였다. 그리고 12시간의 건조 이후 염 분말 내에 존재하는 불순물인 S와 Cl성분을 제거하기 위하여 혼합 염 분말을 593K에서 2시간 동안 수소분위기에서 환원 열처리하여 최종 Te-Se 환원 분말을 얻었다.

[0029] **<3 단계>Bi-Te 환원 분말의 제조**

[0030] 앞서 얻어진 Bi-Te-Cu 환원분말과 Te-Se 환원분말을 혼합하여 습식 분위기에서 450 rpm으로 12시간 동안 습식 볼밀링을 하였으며, 이때 용매로는 Ethanol을 사용하였다.

[0031] 밀링 처리된 분말을 볼과 분리한 뒤 채취한 뒤, 채취한 분말을 수소 분위기에서 593K에서 2시간 동안 환원 열처리하여 $Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$(x=0.01, x=0.05, x=0.1, x=0.15) 조성의 최종 분말을 얻었다.

[0033] **<비교예 >**

[0034] 비교예로서 Cu 전구체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일하게 하여 구리가 도핑이 되지 않은 x=0인 $Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$(x=0) 분말을 제조하였다.

[0036] **<비교예 > 기계적 혼합방법을 이용한 열전분말 제조**

[0037] Bi nitrate, Te oxide, Cu nitrate를 증류수에 용해한 후, 상기 Bi,Te가 용해된 용액을 습식 분위기에서

450rpm으로 12시간 동안 볼밀링하였다. 이때, Zr재질의 밀용기와 볼을 사용하였으며, 용매로는 H_2O를 사용하였다. 볼과 분말의 무게비는 1:1로 planetary ball mill을 사용하였다.

[0038] 밀링 처리된 혼합물을 대기 중에서 673K에서 2시간 동안 하소 열처리하여 분말을 하였으며, 하소 열처리에 의하여 제조된 분말의 미립화와 균질화를 위해 볼밀을 사용하여 습식분위기에서 450 rpm으로 12시간 동안 밀링을 하였다. 이때 Zr재질의 밀용기와 볼을 사용하였으며, 용매로는 에탄올을 사용하였다.

[0039] 그 후, 기계적 방법으로 구리를 도핑하기 위하여 구리 전구체인 Cu Nitrate를 분말상태로 첨가하였으며, 밀링 후 구리가 혼합된 분말을 703K의 수소 분위기에서 7시간 동안 환원 열처리하여 Bi-Te-Cu 환원 분말을 얻었다.

[0040] Se 전구체로서 Se chloride와 Te 전구체로서 Te oxide의 혼합물을 용매로서 증류수와 Hydrazine의 혼합물에 용해 시키고, 24시간 동안 교반을 한 뒤, 슬러리를 필터링을 통해 회수하였다.

[0041] 12시간의 건조 이후 염 분말 내에 존재하는 불순물로서 S와 Cl성분을 제거하기 위하여 혼합 염 분말을 593K에서 2시간 동안 수소분위기에서 환원 열처리하여 최종 Te-Se 환원 분말을 얻었다.

[0042] 앞서 얻어진 Bi-Te-Cu 환원분말과 Te-Se 환원분말을 혼합하여 습식 분위기에서 450 rpm으로 12시간 동안 볼밀링을 하였으며, 이때 용매로는 에탄올을 사용하였다. 밀링 처리된 분말을 볼과 분리한 뒤 채취한 뒤, 채취한 분말을 수소 분위기에서 593K에서 2시간 동안 환원 열처리하여 $Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$(x=0.1) 조성의 최종 분말을 얻었다.

[0044] **<실험예 1> 열전분말의 크기 및 형상 측정**

[0045] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 Cu가 첨가된 열전분말의 상 (phase), 크기 및 형상 변화를 주사전자 현미경 (Scanning electron microscope : SEM)을 이용하여 관찰하였고, 이에 대한 결과를 도 2에 나타내었다.

[0046] 도 2를 살펴보면 도핑방법과 조성에 관계없이 미세한 입자들이 응집된 불규칙한 형상을 나타내고 있으며 표면이 매우 거친 것을 확인할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 실시예에 의한 화학적 도핑 방법 및 비교예에 의한 기계적 도핑방법을 이용한 열전분말 모두 응집 현상을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 본 발명의 실시예에 의한 화학적 혼합 방법보다 비교예에 의한 기계적 혼합 방법으로 도핑을한 경우 입자가 더욱 불규칙하게 응집되는 것으로 관찰되었다.

[0048] 또한, 본 발명의 실시예에 의한 화학적 도핑 방법에 의하여 제조된 분말의 평균 입자크기는 약 1㎛ 이하로 관찰되었으며, 이와 같은 결과로부터 기계적 혼합 방법으로 도핑을 한 결과보다 화학적 혼합 방법으로 도핑을 한 결과에서 입자가 더욱 미세하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0050] **<실험예 2> ICP 분석에 의한 조성 측정**

[0051] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 Cu가 첨가된 열전분말의 조성을 확인하기 위하여 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석을 진행하였으며, 이에 대한 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

[0052] 제조된 분말의 성분 분석을 실시한 결과 두 가지 도핑 방법 모두 이론 조성과 0.5% 미만의 오차를 나타내었다. 이론조성과 차이는 존재하지만 Cu함유량이 증가함에 따라 Bi의 함량은 감소하고, Te 및 Se의 함량은 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 목적 조성비와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

[0054]

Elements (wt %)		Bi	Te	Se	Cu
Stoichiometry	$Bi_2Se_{0.3}Te_{2.7}$	53.16	43.82	3.01	-

화학적 도핑	$Bi_2Se0_{.3}Te_{2.7}$	53.16	43.82	3.01	-
	$Cu_{0.01}Bi_{1.99}Se_{0.3}Te_{2.7}$	53.00	43.82	3.02	0.08
	$Cu_{0.05}Bi_{1.95}Se_{0.3}Te_{2.7}$	52.32	43.90	3.04	0.41
	$Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$	51.46	44.65	3.07	0.82
	$Cu_{0.15}Bi_{1.85}Se_{0.3}Te_{2.7}$	50.58	45.07	3.10	1.25
기계적 도핑	$Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$	51.62	44.36	3.06	0.86

[0056] **<실험예 3> X-선 회절 분석**

[0057] X-선 회절 분석기 (X-ray diffractometry: XRD, Rigaku, RINT2200)를 이용하여 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 Cu가 첨가된 열전분말의 X-선 회절분석을 진행하였으며, 이에 대한 결과를 도 3에 나타내었다.

[0058] 도 3에는 도핑방법에 따른 회절패턴을 나타내었으며 관찰된 피크는 점으로 표시하였다. 도 3에서 보는 바와 같이 조성과 공정에 상관없이 모두 $Bi_2Se_{0.3}Te_{2.7}$(PCPDF #50-0954) 상의 표준 패턴과 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 불순물이나 산화물에 의한 상은 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0060] **<제조예> 소결체 제조**

[0061] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 초기열전 분말의 특성을 유지하기 위하여 짧은 시간안에 소결이 가능한 방전 플라즈마 소결기(Spark Plasa Sintering: SPS)를 이용하여 623K, 50MPa의 압력으로 5분간 가압 소결하여 직경 22.5 mm, 두께 약 3 mm의 디스크 형태의 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 초기열전 분말 소결체를 제조하였다. 이때, 승온 속도는 1.5℃/min으로 일정하게 하였다.

[0063] **<실험예 5> 소결체 밀도 측정**

[0064] 상기 제조예에서 제조된 소결체의 구리 함량에 따른 밀도를 측정하였다.

[0065] 상기 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였는데 아르키메데스법은 샘플을 액체속에 집어 넣었을 때 그 샘플이 차지하는 부피만큼 부력이 작용한다는 것을 이용한 고체의 밀도 측정방법으로 mg-ρfVg= F (m: 샘플의 질량, g: 중력 가속도, ρf: 액체의 밀도, V: 샘플의 부피, F: 액체속에 집어 넣은 샘플에 작용하는 힘을 나타내는 것으로 mg는 샘플의 무게, ρfVg는 부력을 나타냄)를 만족하게 된다.

[0066] 상기 아르키메데스법을 이용한 측정밀도와 상대밀도의 비율을 계산하였으며, 이에 대한 결과를 도 4에 퍼센트 밀도로 나타내었다. 도 4에서 보는 바와 같이 구리가 도핑이 된 열전분말의 소결체는 구리의 도핑방법과 관계없이 모두 95% 이상의 고밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0068] **<실험예 6> EDS 에 의한 소결체 내의 구리 균질 분산성 측정**

[0069] 열전재료의 열전변환특성은 합금조성의 균질성에 의존하므로 균질한 조직의 소결체를 얻는 것이 중요하다. 구리의 균질성에 따라 열전특성에 영향을 미치며, 분산이 잘되어 있는 경우 구리가 도펀트로써 열전도도를 제어하고 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0070] 소결체 내에서의 구리 균질 분산성을 알아보기 위하여 상기 제조예에서 제조된 $Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$ 소결체에 대하여 EDS를 측정하였으며, 이에 대한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0071] 도 5(a)는 조성비 x값이 0.1일 때 화학적 혼합 방법을 통하여 구리를 도핑 한 결과이며, 도5(b)는 조성비 x값이 0.1일 때 기계적 혼합 방법을 통하여 구리를 도핑 한 결과를 나타낸다.

[0072] 도 5 에서 화학적 혼합 방법에 의하여 구리가 도핑된 열전 분말의 경우 구리가 응집되지 않고 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 기계적 혼합방법에 의하여 구리가 도핑된 열전분말은 구리가 고르게 분산되지

않고 입자 계면을 따라 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 도핑 방법에 따라 구리의 분포정도에 영향을 미치는 것을 확인 할수 있었다.

[0074] **<실험예 6> 캐리어 농도 및 이동도 측정**

[0075] 상기 제조예에서 제조된 소결체 내에서의 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였으며, 이에 대한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0076] 캐리어 농도와 제벡계수는 반비례 관계를 가지며, 전기전도도의 경우 캐리어 농도와 이동도에 비례관계를 나타내므로, 최적의 캐리어 농도 및 이동도를 찾는 것은 매우 중요하다.

[0077] 표 2를 살펴보면 Cu를 화학적 혼합 방법을 통하여 도핑한 경우 $Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$조성에서 낮은 캐리어 농도 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 기계적 혼합 방법을 통하여 도핑한 경우 캐리어 조성은 같지만 캐리어 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다.

표 2

[0078]

Sample		Carrier Concentration[$10^{19}/m^3$]	Carrier mobility[m^2V/s]
	$Bi_2Se0.3Te_{2.7}$	4.436	1.328
Chemical doping	$Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$	2.064	1.269
Mechanical doping	$Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$	2.577	1.552

[0080] **<실험예 7> 제벡계수 및 전기비저항 측정**

[0081] 상기 제조예에서 제조된 소결체로부터 2 X 10 X 2㎜의 시편을 채취하여 표면 폴리싱 후 ZEM-3 장비를 사용하여 제벡계수, 전기 비저항을 측정하였으며, 이에 대한 결과를 도 6에 나타내었다.

[0082] 도 6(a)는 제벡계수에 대한 결과로 화학적 혼합 방법으로 도핑한 조성비 $Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$의 경우 제벡계수가 약 180 μV/K으로 측정되었다.

[0083] 또한, Cu를 도핑하지 않은 열전분말 및 화학적 방법 또는 기계적 방법을 통하여 구리를 도핑한 열전분말의 제벡계수를 비교해 본 결과 구리를 도핑하였을 때, 도핑을 하지 않았을 때보다 제벡계수 값이 증가하였음을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 도핑이 되지 않은 열전분말보다 구리기 도핑된 열전분말의 열전특성이 더 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다.

[0084] 도6(b)는 전기 비저항값을 측정한 결과로 구리를 기계적 혼합 방법으로 도핑하여 조성비 $Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$ 일때 423-473K에서 가장 높은 저항값을 보였으며, 화학적 혼합 방법으로 도핑하여 조성비 $Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$일 때 298-323K에서 가장 낮은 저항값을 보였다.

[0085] 또한, 상기 표 2 및 도 6을 통하여 실험예 6에서 설명한 바와 같이 캐리어 농도와 제벡계수는 반비례 관계를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 구리를 첨가하면 제벡계수가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0087] **<실험예 8> 출력인자 및 열전도도 측정**

[0088] 상기 제조예에서 제조된 소결체로부터 8 X 8 X 2㎜의 시편을 채취하여 laser flash 장비를 사용하여 열확산율을 측정한 후, 열확산율과 시료의 비열 및 밀도와의 곱으로부터 열전도도를 측정하였으며, 측정한 결과를 이용하여 열전분말의 출력인자를 계산하여 이에 대한 결과를 도 7에 나타내었다. 또한, 앞서 계산한 열전도도에 대하여 측정한 결과를 도 8에 나타내었다.

[0089] 도 7을 통하여 구리 함량에 따른 출력인자의 변화가 제벡계수와 동일한 거동을 나타내는 것을 확인할 수

있었다.

[0090] 또한, 도핑이 되지 않은 열전분말의 소결체와 화학적 방법을 통하여 구리가 도핑된 열전분말의 소결체의 출력인자를 비교하여 보면, 도핑이 되지 않은 열전분말의 경우 1.16×10^{-3}W/m-K의 출력인자를 얻었으며, 구리가 도핑된 $Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$ 조성일 때 3.0×10^{-3}W/m-K^2의 최대 출력인자를 얻는 것으로 구리를 도핑하였을 때 출력인자가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0091] 도 8을 살펴보면 도핑된 구리 함유량이 증가함에 따라 열전도도는 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 열전재료의 성능지수를 크게 하기 위해서는 열전도도가 작을수록 뛰어나며, 화학적 혼합 방법으로 구리가 도핑되어 제조된 열전분말이 기계적 혼합 방법에 의하여 제조된 열전분말에 비하여 낮은 열전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 도 7 및 도 8을 통하여 도핑이 되지 않은 열전분말보다 구리가 도핑이 된 열전분말의 열전특성이 더 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 기계적 방법으로 구리를 도핑하는 경우보다 화학적 방법을 이용하여 구리를 도핑 하였을 때 열전분말의 열전특성이 더 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다.

[0093] **<실험예 9> 무차원 성능지수(ZT) 측정**

[0094] 상기 실험예 7 및 8에 의하여 측정된 제벡계수(α: Seebeck계수), 전기비저항(ρ: 전기비저항) 및 열전도도(κ: 열전도도)의 측정값으로부터 $Z=\alpha^2/\rho\cdot\kappa$(α: Seebeck계수, ρ: 전기비저항 κ: 열전도도)의 관계식을 이용하여 Cu함량에 따른 $Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$ 소결체의 무차원 성능지수(ZT)를 구하고, 이에 대한 결과를 도 9에 나타내었다.

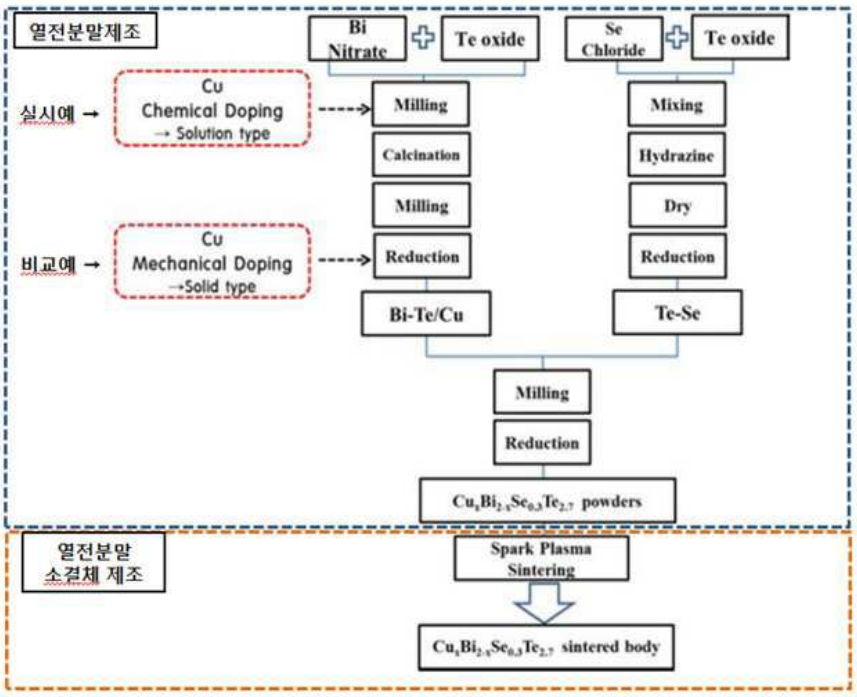
[0095] 도 9를 살펴보면 구리의 함량이 증가함에 따라 무차원 성능지수가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0096] 또한, 도핑을 하지 않은 열전 분말의 소결체의 무차원 성능지수는 0.51 이였으며, 조성이 $Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$ 일 때, 기계적 도핑 방법을 이용하였을 경우 무차원 성능지수는 0.56, 화학적 도핑 방법을 이용하였을 경우 무차원 성능지수가 1.22로 측정되어, 화학적 도핑 방법을 이용하였을 때 가장 높은 무차원 성능지수를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

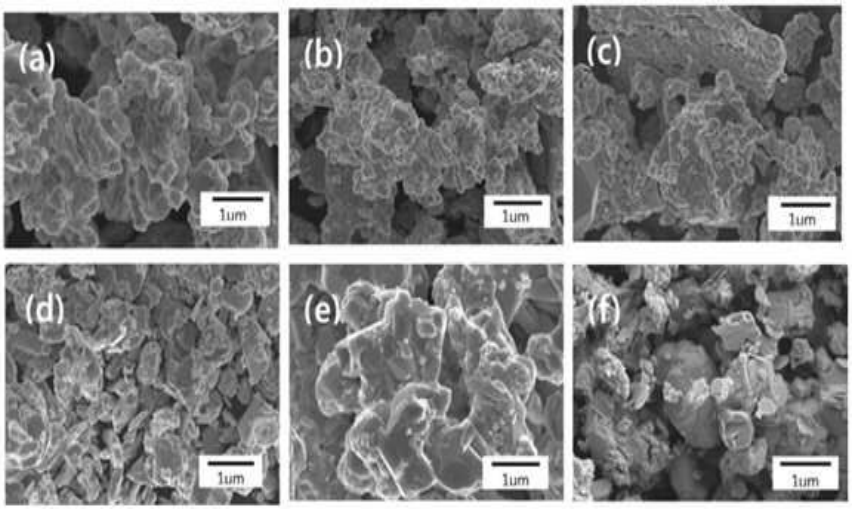
[0097] 이를 통하여 도핑이 되지 않은 열전분말보다 구리가 도핑된 열전분말의 열전성능지수가 더 뛰어나다는 것을 확인할 수 있으며, 또한 기계적 방법으로 구리를 도핑하는 경우보다 화학적 방법을 이용하여 구리를 도핑 하였을 때 열전성능지수가 크게 개선되는 것을 확인할 수 있다.

도면

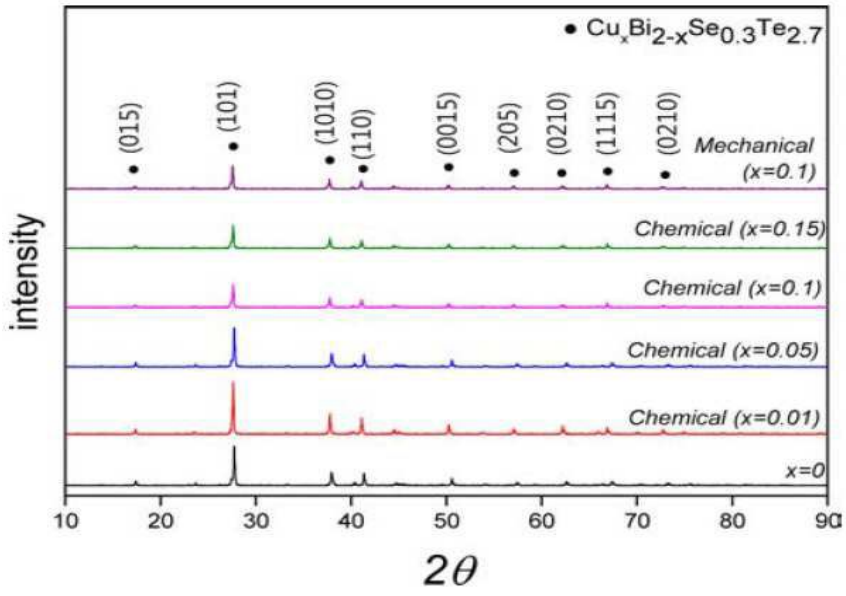
도면1


열전분말제조
Bi Nitrate
Te oxide
Se Chloride
Te oxide
실시예 →
Cu Chemical Doping → Solution type
Milling
Calcination
Milling
Reduction
Bi-Te/Cu
Mixing
Hydrazine
Dry
Reduction
Te-Se
비교예 →
Cu Mechanical Doping →Solid type
Milling
Reduction
$Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$ powders
열전분말 소결체 제조
Spark Plasma Sintering
$Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$ sintered body

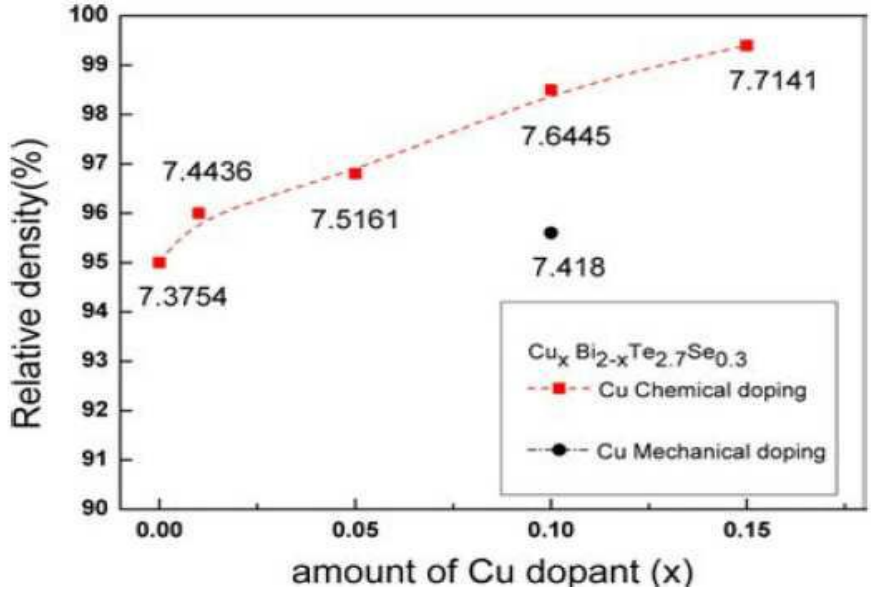
도면2


(a)
1um
(b)
1um
(c)
1um
(d)
1um
(e)
1um
(f)
1um

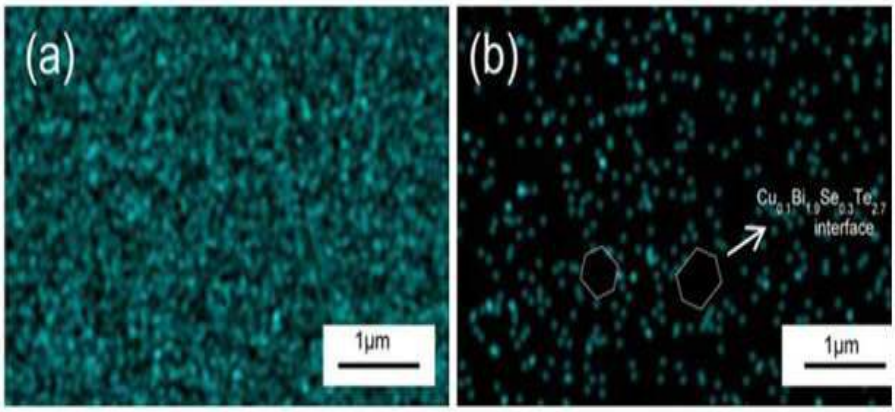
도면3


• $Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$
(015)
(101)
(1010)
(110)
(0015)
(205)
(0210)
(1115)
(0210)
Mechanical (x=0.1)
Chemical (x=0.15)
Chemical (x=0.1)
Chemical (x=0.05)
Chemical (x=0.01)
x=0
intensity
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ

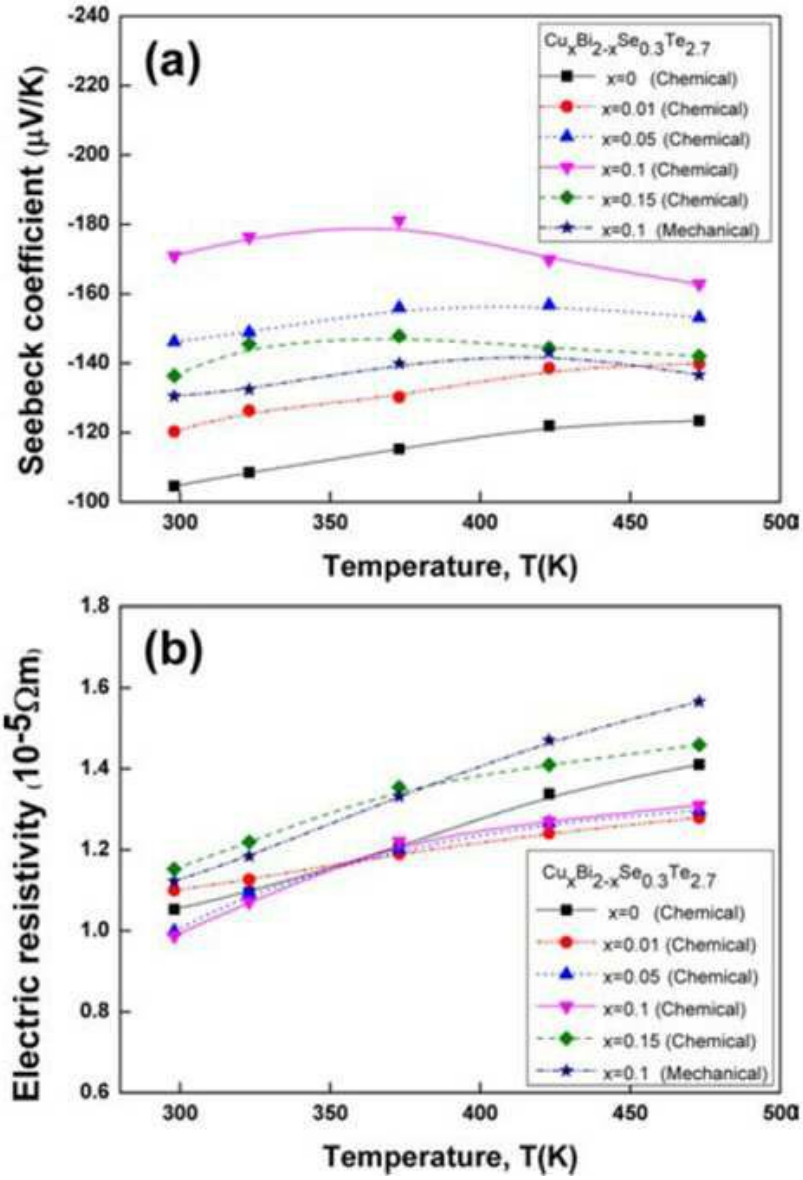
도면4


Relative density(%)
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90
7.3754
7.4436
7.5161
7.418
7.6445
7.7141
$Cu_x Bi_{2-x}Te_{2.7}Se_{0.3}$
Cu Chemical doping
Cu Mechanical doping
0.00
0.05
0.10
0.15
amount of Cu dopant (x)

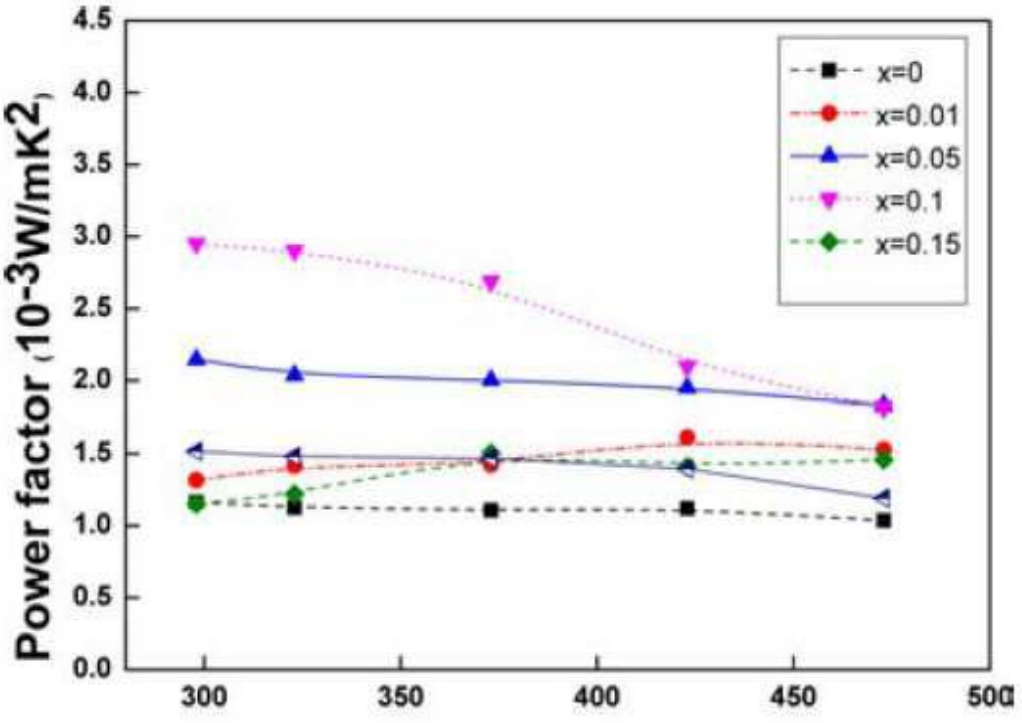
도면5


(a)
1μm
(b)
$Cu_{0.1}Bi_{1.9}Se_{0.3}Te_{2.7}$
interface
1μm

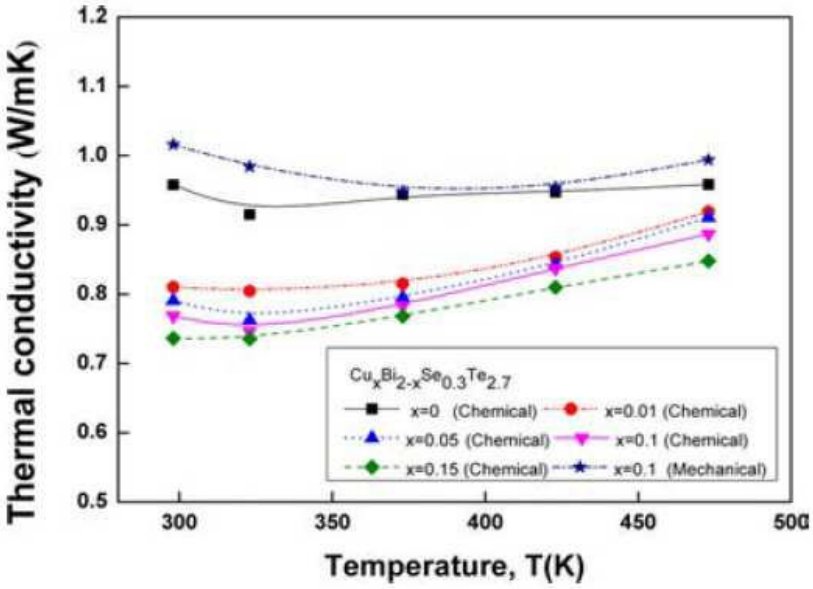
도면6


(a)
Seebeck coefficient (μV/K)
-240
-220
-200
-180
-160
-140
-120
-100
300
350
400
450
500
Temperature, T(K)
$Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$
x=0 (Chemical)
x=0.01 (Chemical)
x=0.05 (Chemical)
x=0.1 (Chemical)
x=0.15 (Chemical)
x=0.1 (Mechanical)
(b)
Electric resistivity ($10^{-5}\Omega m$)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
300
350
400
450
500
Temperature, T(K)
$Cu_xBi_{2-x}Se_{0.3}Te_{2.7}$
x=0 (Chemical)
x=0.01 (Chemical)
x=0.05 (Chemical)
x=0.1 (Chemical)
x=0.15 (Chemical)
x=0.1 (Mechanical)

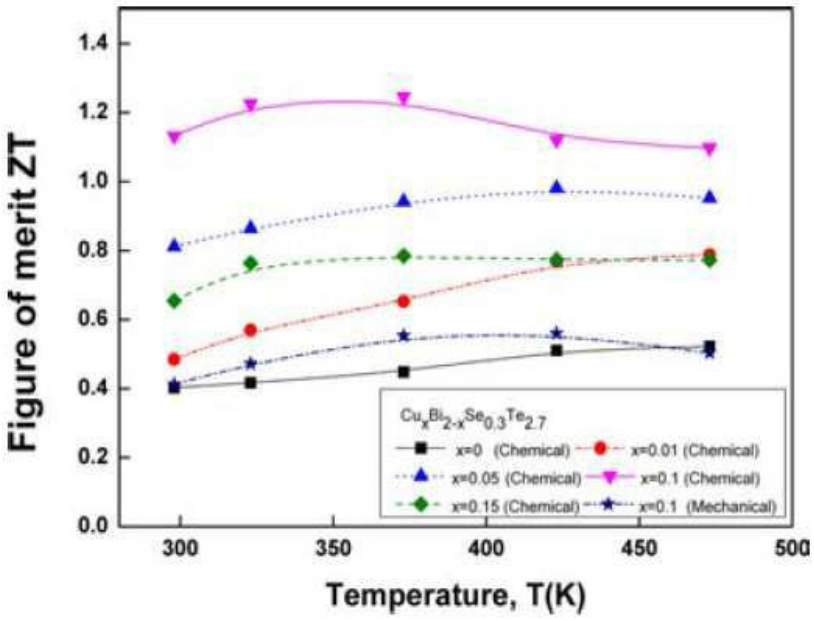
도면7


Power factor (10-3W/mK2)
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
300
350
400
450
500
x=0
x=0.01
x=0.05
x=0.1
x=0.15

도면8


Thermal conductivity (W/mK)
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
300
350
400
450
500
Temperature, T(K)
CuxBi2-xSe0.3Te2.7
x=0 (Chemical)
x=0.01 (Chemical)
x=0.05 (Chemical)
x=0.1 (Chemical)
x=0.15 (Chemical)
x=0.1 (Mechanical)

도면9


Figure of merit ZT
Temperature, T(K)
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
350
400
450
500
Cu$_x$Bi$_{2-x}$Se$_{0.3}$Te$_{2.7}$
x=0 (Chemical)
x=0.01 (Chemical)
x=0.05 (Chemical)
x=0.1 (Chemical)
x=0.15 (Chemical)
x=0.1 (Mechanical)