



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월11일

(11) 등록번호 10-2612880

(24) 등록일자 2023년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10N 10/01 (2023.01) H10N 10/85 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10N 10/01 (2023.02)

H10N 10/852 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0125865

(22) 출원일자 2022년09월30일

심사청구일자 2022년09월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170055833 A

(73) 특허권자

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

오민욱

대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교

장한휘

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

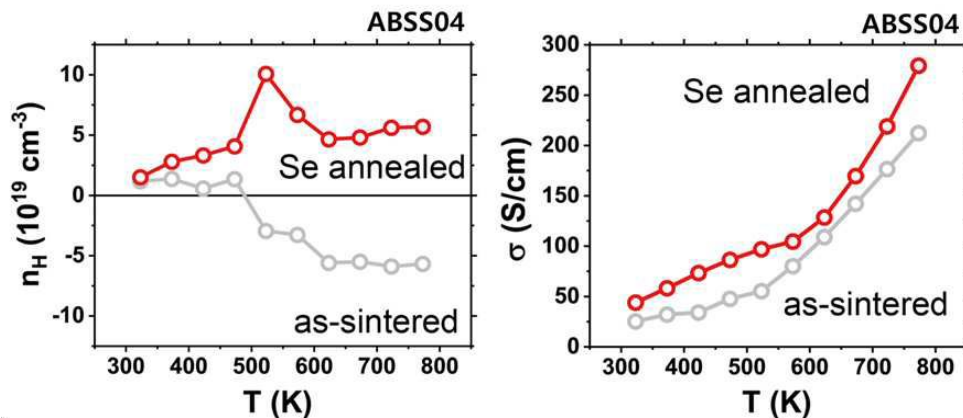
심사관 : 박세웅

(54) 발명의 명칭 셀레늄 증기 열처리를 이용한 P형 Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 P형 Ag-Bi-Se계 열전소재 및 열전소자

(57) 요약

셀레늄 증기 열처리를 이용한 P형 Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 P형 Ag-Bi-Se계 열전소재 및 열전소자에 관한 것으로 보다 상세하게는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법에 있어서, GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 셀레늄 증기가 공급되는 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 P형 Ag-Bi-Se계 열전소재 및 열전소자에 관한 것이다.

대표도 - 도5



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
공지예외적용 : 있음	

명세서

청구범위

청구항 1

P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법에 있어서,

GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 셀레늄 증기가 공급되는 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는

상기 소결체 및 셀레늄 증기의 전구체를 관(tube) 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후 열처리하여 셀레늄 증기를 생성시키는 방법으로 수행되는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열처리는 450℃ 내지 700℃의 온도에서 수행되는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 열처리는 상기 온도에서 20시간 내지 60시간 동안 수행되는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 합금화된 Ag-Bi-Se계 열전소재는 아래의 화학식 1로 표시되는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법:

<화학식 1>

$(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{ASe})_x$ (여기서, $x=0.2$ 내지 0.8 , A는 Ge 또는 Sn)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 합금화된 Ag-Bi-Se계 열전소재는 입방(Cubic) 구조를 갖는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 제조하는 단계;를 더 포함하는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 소결체를 제조하는 단계는,

은(Ag), 비스무스(Bi) 및 셀레늄(Se)과, 게르마늄(Ge) 및 주석(Sn) 중 1종 이상을 포함하는 원료물질들을 혼합 후 용융시키는 단계;

상기 용융으로 얻어진 용융물을 냉각하여 잉곳을 형성하는 단계; 및

상기 잉곳을 분쇄 후 소결하는 단계;를 포함하는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 소결은 450℃ 내지 700℃의 온도 및 30MPa 내지 70MPa의 압력으로 열간 가압(hot press)하는 방법으로 수행되는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법으로 제조되며 입방정계(Cubic) 결정구조를 갖는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 아래의 화학식 1의 조성을 갖는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재:

<화학식 1>

$(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{ASe})_x$ (여기서, $x=0.2$ 내지 0.8 , A는 Ge 또는 Sn)

청구항 12

제10항의 열전재료를 포함하는 열전소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 셀레늄 증기 열처리를 이용한 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재 및 열전소자에 관한 것이다.

배경 기술

[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 ' $ZT=S^2\sigma T/K$ '에서와 같이 제백(Seebeck) 계수, 전기 전도도 및 열 전도도 등에 따라 결정된다. 여기서, σ 는 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, PbTe는 열전 변환 효율이 우수한 소재이나 환경에 유해한 Pb를 포함하고 있기 때문에 Pb를 대체하기 위해 세계적으로 삼원 ABX_2 (A=Cu, Ag, Au; B=Sb, Bi; X=S, Se, Te 등)유형의 화합물이 친환경 열전소재로서 주목 받아왔다.
- [0006] 한편, 상기 ABX_2 유형의 화합물은 B-사이트 양이온의 고립쌍 전자는 강한 포논-포논 상호작용에 기여하고 격자 열전도율을 낮추기 때문에 기존 열전 재료와 달리 온도 독립적인 열전도도를 나타내어 전기적 속성과 열적 속성 간의 복잡한 균형 관계에서 상대적으로 자유롭기 때문에 더 많은 자유도로 전자 속성을 변경할 수 있는 장점을 가지며, 특히 $AgBiSe_2$ 등의 Ab-Bi-Se계 열전소재는 희귀 원소인 Te를 포함하지 않아 위의 목적에 부합하는 열전 소재로서 주목받고 있다.
- [0007] 하지만 ABX_2 유형의 화합물은 B-사이트 양이온이 제백 계수의 부호를 결정해, Sb 기반 ABX_2 화합물은 대부분 p형을 나타내고 Bi 기반 ABX_2 화합물은 대부분 n형을 나타내며 이렇게 결정된 전하운반자 극성은 도핑을 통해서 반대 타입으로 바꾸기 매우 어렵지만(도 1의 a, b 참조), 열전소자는 n형과 p형 반도체가 모두 필요한 구조이기 때문에 한 종류의 물질에서 두 가지 타입의 전하 운반자 (전자와 정공)를 모두 가지게 하는 양극성 도핑능력이 매우 중요하여, $AgBiSe_2$ 의 경우 P형 물성을 나타내도록 하기 위한 연구가 필요한 실정이다.
- [0008] 한편, 도핑되지 않은 $AgBiSe_2$ 는 육방정계(hexagonal)을 나타내는데 이 구조에서 Bi 원자는 두 개의 서로 다른 결정학적 위치를 차지합니다. 하나는 Se와 직접 결합하고 다른 하나는 두 개의 Ag-Bi-Se 층 사이에 삽입된다. 그러나 이러한 Bi 원자는 온도 의존적 상전이로 인해 가열 시 결합 환경이 크게 변화하여 점결합의 형성 에너지 및 전반적인 전기적 특성에 급격한 변화가 발생하게 된다. 이에 $AgBiSe_2$ 는 합성 조건에 따라 -450 내지 250 μ V/K로 제백 계수가 변화하는 등 온도에 따른 물성 안정도가 낮으며 예를 들어, Na로 도핑된 과량의 Se와 함께 p형 $AgBi_{0.98}Na_{0.02}Se_{2.12}$ 가 형성될 수 있으나, 이러한 구조는 500℃이상의 고온에서 p형 특성을 잃어 n형 반도체로 비가역적으로 변경되어, P형 물성을 안정적으로 나타내지 못해, 이러한 문제를 해결하기 위한 연구개발이 더욱 필요한 상황이다(도 1의 c, J. Mater. Chem. A, 2021,9, 4648-4657 참조).
- [0010] 이에 본 발명자들은, P형 Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조하기 위한 방법에 대해 연구하던 중, GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 제조하고 이를 셀레늄 증기가 공급되는 분위기에서 열처리함으로써, 상(phase) 안정성 및 P형 물성 안정성이 우수하여 궁극적으로 열전 특성 및 열전 특성 안정성을 현저히 향상된 P형 Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 일 측면에서의 목적은
- [0013] 셀레늄 증기 열처리를 이용한 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0016] 일 측면에서는,
- [0017] P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법에 있어서,
- [0018] GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 셀레늄 증기가 공급되는 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법이 제공된다.

- [0020] 이때 상기 열처리하는 단계는 상기 소결체 및 셀레늄 펠렛을 관(tube) 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후 열처리하여 셀레늄 증기를 생성시키는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 열처리하는 단계는 바람직하게는 450℃ 내지 700℃의 온도에서 수행되며 보다 바람직하게는 상기 온도에서 20시간 내지 60시간 동안 수행된다.
- [0024] 상기 합금화된 Ag-Bi-Se계 열전소재는 아래의 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0025] <화학식 1>
- [0026] $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{ASe})_x$ (여기서, $x=0.2$ 내지 0.8 , A는 Ge 또는 Sn)
- [0028] 상기 합금화된 Ag-Bi-Se계 열전소재는 입방정계(Cubic) 결정구조를 갖는다.
- [0029]
- [0030] 상기 GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있고,
- [0031] 상기 소결체를 제조하는 단계는,
- [0032] 은(Ag), 비스무스(Bi) 및 셀레늄(Se)과, 게르마늄(Ge) 및 주석(Sn) 중 1종 이상을 포함하는 원료물질을 혼합 후 용융시키는 단계;
- [0033] 상기 용융으로 얻어진 용융물을 냉각하여 잉곳을 형성하는 단계; 및
- [0034] 상기 잉곳을 분쇄 후 소결하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0036] 이때 상기 소결은 450℃ 내지 700℃의 온도 및 30MPa 내지 70MPa의 압력으로 열간 가압(hot press)하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0038] 다른 일 측면에서는
- [0039] 상기 제조방법으로 제조되며 입방정계(Cubic) 결정구조를 갖는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재가 제공된다.
- [0041] 이때 상기 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 바람직하게는 아래의 화학식 1의 조성을 가질 수 있다:
- [0042] <화학식 1>
- [0043] $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{ASe})_x$ (여기서, $x=0.2$ 내지 0.8 , A는 Ge 또는 Sn)
- [0045] 또 다른 일 측면에서는
- [0046] 상기 열전소재를 포함하는 열전소자가 제공된다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명은 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0049] 본 발명에서 제조된 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 상(phase) 안정성이 우수하고 열처리에 따른 P형 물성 안정성이 우수한 장점을 갖는다.
- [0050] 본 발명에서 제조된 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 열전 특성 및 열전 특성 안정성이 우수한 장점을 갖는다.
- [0052] 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

- [0054] 도 1은 종래의 ABX₂구조의 화합물로서, ABX₂구조에서 B-사이트 양이온이 Sb인 경우(도 1a) 및 Bi인 종래의 화합물이 갖는 제백 계수(도 1b) 및 AgBiSe₂ 및 AgBi_{0.98}Na_{0.02}Se_{2.12}의 온도에 따른 제백 계수 변화를 나타낸 그래프(도 1c)를 나타낸 도면이다.

도 2는 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 일 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 Ag-Bi-Se계 열전소재에 대한 XRD 상분석 결과 및 DSC 결과 그래프이다.

도 4는 일 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 Ag-Bi-Se계 열전소재의 온도에 따른 제백 계수 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 일 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 Ag-Bi-Se계 열전소재의 온도에 따른 전하운반자 변화 및 전기전도도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 6은 일 실시 예에 따라 제조된 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 물성 재현성 및 안정성을 평가한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 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.
- [0057] 일 측면에서는
- [0058] P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법에 있어서,
- [0059] GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 셀레늄 증기가 공급되는 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법이 제공된다.
- [0061] 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 상기 열처리를 통해 상기 소결체 내에 셀레늄(Se)을 추가 공급함으로써, 상온 및 고온에서 P형 물성을 안정적으로 나타내는 Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0062] 보다 구체적으로 종래의 ABX₂ 유형의 Ag-Bi-Se계 화합물 및 이의 합금은 일반적으로 결정 내 셀레늄(Se)이 부족한 상태 즉, 셀레늄(Se) 공공(vacancy)를 갖는 상태로 존재하며, 또한 가열에 의해 결정 내 셀레늄(Se)이 휘발되어, 상온 및 고온에서 N형을 나타내거나 또는 상온에서 P형을 나타내더라도 고온 가열 후 다시 상온으로 회복되었을 때 N형으로 변화는 물성을 나타낸다.
- [0063] 이에, 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 상온 및 고온에서 안정적으로 P형을 나타내는 Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조하는 방법으로서, ABX₂ 유형의 Ag-Bi-Se계 화합물을 GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화하여 안정적인 입방정계(Cubic) 결정구조를 갖도록 하고, 셀레늄 증기 열처리를 통해 상기 결정 내에 셀레늄(Se) 함량을 증가시키고 온도 변화에도 상기 결정 내 증가된 셀레늄(Se)이 휘발되는 것을 방지함으로써 P형 물성을 나타내면서 동시에 이를 안정적으로 유지할 수 있는 Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0065] 이하, 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0067] 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 셀레늄 증기가 공급되는 분위기에서 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0069] 이때, 상기 열처리하는 단계는 바람직하게는 상기 소결체 및 상기 셀레늄 증기의 전구체 물질, 일례로 셀레늄 펠렛을 관(tube) 내에 장입하고 감압 분위기로 밀폐한 후 열처리하여 셀레늄 증기를 생성시키는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0070] 도 2는 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.
- [0071] 도 2에 도시한 바와 같이, 셀레늄 증기의 전구체 물질로서 셀레늄 펠렛을 사용하고 열처리하는 관(tube)로서 임의 길이의 석영관을 사용하여, 상기 석영관에 소정의 셀레늄 펠렛을 채우고, 상기 펠렛 상부에 석면 또는 세라

믹 울과 같은 다공성 물질을 배치하고 상기 다공성 물질 상부에 상기 소결체를 배치함으로써 상기 셀레늄 펠렛이 바닥에 고정되도록 하면서 상기 소결체와 분리되도록 배치시킬 수 있고, 이후, 상기 석영관을 감압 분위기 또는 진공 분위기에서 실링하여 밀폐시킨 후 열처리하여, 상기 석영관 내부에 셀레늄 증기를 발생시킬 수 있으며 이를 통해 GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 셀레늄 증기가 공급되는 분위기에서 열처리할 수 있다.

- [0073] 이때 상기 열처리는 450℃ 내지 700℃의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 500℃ 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0074] 만약, 상기 열처리를 450℃미만의 온도에서 수행할 경우, 상기 소결체에 셀레늄(Se)이 충분히 공급되지 못해, P형 물성이 나타나지 않거나 또는 P형 물성이 안정적으로 나타나지 않는 문제가 발생될 수 있고, 또한 셀레늄 펠렛으로부터 증기를 형성하고자 할 경우, 상기 셀레늄 펠렛으로부터 증기가 발생되지 않아 상기 소결체에 셀레늄(Se)을 공급하는 공급원이 제공되지 않는 문제가 발생될 수 있다. 또한 상기 열처리를 700℃를 초과하는 온도에서 수행할 경우, 가열 과정에서 소결체가 용융되는 등의 문제가 발생될 수 있다.
- [0076] 또한, 상기 열처리는 상기 온도에서 20시간 이상, 바람직하게는 20시간 내지 60시간, 보다 바람직하게는 40시간 내지 50시간 동안 수행될 수 있다.
- [0077] 이는 상기 열처리에 의해 상기 소결체 내 셀레늄(Se)이 추가 공급되도록 하기 위한 것으로, 만약 상기 열처리 20시간 미만으로 수행할 경우 상기 소결체에 셀레늄(Se)이 추가 공급되지 못해, P형 물성이 나타나지 않거나 또는 P형 물성이 안정적으로 나타나지 않는 문제가 발생될 수 있고, 또한 상기 열처리를 60시간을 초과하는 시간 동안 수행할 경우, 불필요하게 과도한 에너지가 사용되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0079] 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 상기 열처리 후 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이때 상기 냉각은 급속 냉각(quenching)을 위해 수냉 또는 공냉의 방법으로 수행할 수 있다.
- [0081] 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 상기 합금화된 Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조하며, 이는 안정상인 입방정계(Cubic) 결정구조를 가질 수 있으며, 이를 통해 온도 변화에 따른 물성 안정성 및 재현성이 우수한 장점을 나타낼 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 열전소재는 바람직하게는 아래의 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0084] <화학식 1>
- [0085] $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{ASe})_x$ (여기서, $x=0.2$ 내지 0.8 , A는 Ge 또는 Sn)
- [0087] 이때 상기 x 는 0.2 내지 0.8 이고, 바람직하게는 0.3 내지 0.7 이고, 보다 바람직하게는 0.3 내지 0.5 일 수 있다. 이는 제조된 Ag-Bi-Se계 열전소재가 안정상이 입방정계(Cubic) 결정구조를 나타내는 동시에 P형으로서 물성 안정성 및 재현성을 높이기 위한 것으로 만약, x 가 0.2 미만이거나 0.8 을 초과하는 경우, 육방정계(Hexagonal) 또는 (orthorhombic)를 나타내고, 온도에 따른 상 안정성 및 물성 안정성이 낮아 P형 물성을 안정적으로 나타내지 못하는 문제가 발생될 수 있다.
- [0089] 한편, 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 GeSe 및 SnSe 중 1종 이상과 합금화된 Ag-Bi-Se계 소결체를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 소결체를 제조하는 단계는,
- [0092] 은(Ag), 비스무스(Bi) 및 셀리늄(Se)과, 게르마늄(Ge) 및 주석(Sn) 중 1종 이상을 포함하는 원료물질을 혼합 후 용융시키는 단계;
- [0093] 상기 용융으로 얻어진 용융물을 냉각하여 잉곳을 형성하는 단계; 및
- [0094] 상기 잉곳을 분쇄 후 소결하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 혼합은 은(Ag), 비스무스(Bi) 및 셀리늄(Se)과, 게르마늄(Ge) 및 주석(Sn) 중 1종 이상을 포함하는 원료물질을 혼합하는 것이되, 바람직하게는 제조되는 열전재료가 $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{ASe})_x$ (여기서, $x=0.2$ 내지 0.8 , A는 Ge 또는 Sn)의 조성을 갖도록 정량된 원료물질을 혼합하는 것일 수 있다.
- [0097] 상기 용융은 상기 혼합된 원료물질을 감압 또는 진공 분위기, 또는, 아르곤(Ar), 헬륨(He) 또는 질소(N₂) 등의 비활성 분위기에서 열처리하는 방법으로 수행될 수 있다.

- [0098] 일례로, 상기 혼합된 원료물질을 석영관에 넣고 10^{-4} Torr이하의 진공 분위기에서 밀봉한 후 약 1000℃에서 약 12시간 동안 열처리하여 용융시킬 수 있다.
- [0099] 이후 상기 잉곳을 형성하는 단계는 상기 용융물을 수냉 또는 공냉의 방법으로 급냉하여 잉곳을 형성할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 당업자에게 공지된 종래의 방법이 사용될 수 있다.
- [0100] 상기 분쇄는 막자 사발을 이용한 분쇄 방법 또는 볼 밀링으로서 진동 볼 밀, 회전 볼 밀, 유성 볼밀(planetary ball mill), 어트리션 밀(attrition mill), 스펙스 밀(SPEX mill) 또는 제트 밀(jet mill)등의 방법이 사용될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 당업자에게 공지된 종래의 방법이 사용될 수 있다.
- [0102] 상기 소결은 상기 분쇄된 분말 또는 이의 성형체를 450℃ 내지 700℃의 온도 및 30MPa 내지 70MPa의 압력으로 열간 가압(hot press)하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0103] 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 상기와 같이 열간 가압으로 소결함으로써, 화학적으로 균일한 소결체를 제조할 수 있다.
- [0105] 한편, 다른 일 측면에서는
- [0106] 상기 제조방법으로 제조되며 입방정계(Cubic) 결정구조를 갖는, P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재가 제공된다.
- [0108] 이때 상기 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 바람직하게는 아래의 화학식 1의 조성을 가질 수 있다:
- [0109] <화학식 1>
- [0110] $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{ASe})_x$ (여기서, $x=0.2$ 내지 0.8 , A는 Ge 또는 Sn)
- [0112] 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 Pb를 포함하지 않는 친환경 열전소재로서 희귀 원소인 Te를 포함하지 않아 제조 및 사용이 용이한 장점을 갖는다.
- [0113] 또한, 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 종래와 달리 P형을 나타내므로, 종래의 N형 Ag-Bi-Se계 열전소재와 함께 우수한 특성의 열전 소자를 구현할 수 있다.
- [0114] 또한, 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재는 상온 및 고온, 예를 들어, 20℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 P형 물성을 안정적으로 유지할 수 있으며, 가열 후 냉각할 경우에도 P형 물성이 유지되는 물성 재현성이 우수하며, 보다 향상된 전기전도도를 가져, 열전소재로서의 성능이 우수한 장점을 갖는다.
- [0116] 또 다른 일 측면에서는
- [0117] 상기 열전재료를 포함하는 열전소자가 제공된다.
- [0119] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0120] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0122] <실시 예1>
- [0123] 단계 1(합성): 다결정 $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (여기서, $x=0.3$)(이하, ABSS03) 합금 합성을 위해 용융 및 응고 방법을 사용하였다.
- [0124] 구체적으로 은(Ag) 펠렛(99.99%, Alfa Aesar), 비스무스(Bi) 펠렛(99.999%, 5N Plus), 주석(Sn) 펠렛(99.999%, American Elements) 및 셀레늄(Se) 펠렛(99.999%, Alfa Aesar)의 원료물질을 화학양론적 양으로 칭량하여 혼합한 후 탄소 코팅된 석영 튜브에 넣고 튜브를 고진공($\leq 10^{-4}$ Torr) 하에서 토치를 이용하여 밀봉시켰다. 이후 수직 튜브로를 이용하여 1000℃에서 6시간 동안 열처리하여 상기 원료물질을 용융시키고 500℃에서 24시간 동안 열처리한 후 수냉하여 실온으로 냉각시켜 잉곳을 형성하였다.
- [0125] 단계 2(치밀화): 상기 잉곳은 마노 절구와 막자를 사용하여 분쇄하고, 분쇄된 분말은 아르곤 분위기에서 10분 동안 500℃에서 50MPa의 일축 압력으로 압축하는 열간 가압(hot press)방법으로 소결체를 제조하였다.
- [0126] 단계 3(셀레늄 증기 열처리): 50mg의 셀레늄(Se) 펠렛을 직경 12.7mm, 길이 10cm의 석영관에 넣고, 상기 펠렛 상에 석영솜을 넣은 후 상기 소결체를 상기 석영솜상에 배치시켜 상기 셀레늄(Se) 펠렛 및 소결체가 분리되도록

배치하였다.

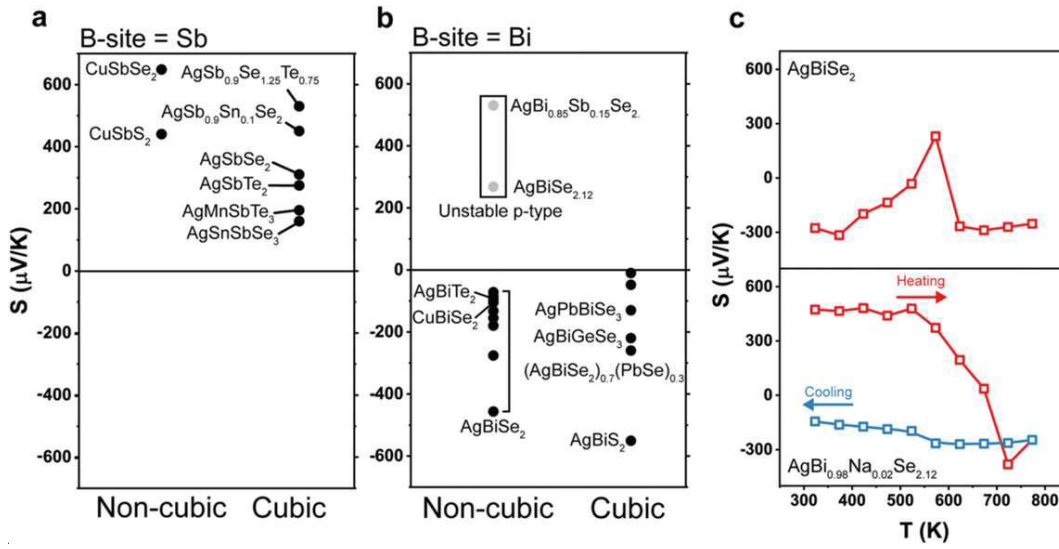
- [0127] 이후, 상기 석영관을 고진공($\leq 10^{-4}$ Torr) 하에서 토치를 이용하여 밀봉시켰다. 이후 500℃에서 24시간 이상 열처리한 후 수냉하여 실온으로 냉각시켰다.
- [0129] <실시 예 2>
- [0130] 상기 실시 예 1에서, $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (여기서, $x=0.4$)(이하, ABSS04)을 생성하도록 칭량 후 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 ABSS04 열전소재를 제조하였다.
- [0132] <실시 예 3>
- [0133] 상기 실시 예 1에서, $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (여기서, $x=0.5$)(이하, ABSS05)을 생성하도록 칭량 후 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 ABSS05 열전소재를 제조하였다.
- [0135] <실시 예 4>
- [0136] 상기 실시 예 1에서, $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (여기서, $x=0.7$)(이하, ABSS07)을 생성하도록 칭량 후 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 ABSS07 열전소재를 제조하였다.
- [0138] <비교 예 1>
- [0139] 상기 실시 예 1의 단계 3(셀레늄 증기 열처리)을 수행하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 ABSS03 열전소재를 제조하였다.
- [0141] <비교 예 2>
- [0142] 상기 실시 예 2의 단계 3(셀레늄 증기 열처리)을 수행하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 2와 동일한 방법을 수행하여 ABSS04 열전소재를 제조하였다.
- [0144] <비교 예 3>
- [0145] 상기 실시 예 1에서, $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (여기서, $x=0.1$)(이하, ABSS01)을 생성하도록 칭량 후 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 ABSS01 열전소재를 제조하였다.
- [0147] <비교 예 4>
- [0148] 상기 실시 예 1에서, $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (여기서, $x=0.9$)(이하, ABSS09)을 생성하도록 칭량 후 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 ABSS09 열전소재를 제조하였다.
- [0150] <실험 예 1>
- [0151] 합금화되는 SnSe의 함량에 따른 결정구조 변화를 확인하기 위하여, 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 3 및 4에서 제조된 Ag-Bi-Se계 열전소재에 대하여 X-선 회절분석(XRD)을 이용하여 결정구조를 분석하고, 시차 주사 열량계(DSC) 분석을 수행하였으며 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0153] 도 3의 좌측 그래프는 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 3 및 4에서 제조된 Ag-Bi-Se계 열전소재에 대하여 X-선 회절분석(XRD)이고, 우측 그래프는 시차 주사 열량계(DSC) 결과이다. 도 3의 XRD 및 DSC 결과로부터, 도핑되지 않은 순수한 AgBiSe_2 는 상온에서 육방정계(hexagonal)를 나타내지만 500K에서 육방정계(hexagonal)에서 능면체(rhombohedral)로 전이되고 570K에서 능면체(rhombohedral)에서 입방정계(cubic) 전이됨을 확인할 수 있다.
- [0154] 한편, 비교 예 3(ABSS01)은 불안정상인 육방정계(hexagonal)를 나타내고, 비교 예 4(ABSS09)는 불안정상인 능면체(rhombohedral)를 나타내는 반면 실시 예 1 내지 4(ABSS03, ABSS05, ABSS07)은 안정상인 입방정계(cubic)를 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0155] 상기 결과로부터 $(\text{AgBiSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$ 의 합금을 제조하되, x 가 0.2 내지 0.8이 되도록, 보다 바람직하게는 0.3 내지 0.7이 되도록 합금화 함으로써, 안정상을 가질 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0157] <실험 예 2>
- [0158] 셀레늄 증기 열처리에 따른 열전 특성 변화를 확인하기 위하여, 실시 예 1, 실시 예 2 및 비교 예 1 및 2에서

제조한 열전소재에 대하여 온도 변화에 따른 제백 계수(Seebeck coefficient, S), 홀 전하 농도(Hall carrier concentration, n_H) 및 전기 전도도(electrical conductivity, σ)를 측정하고 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

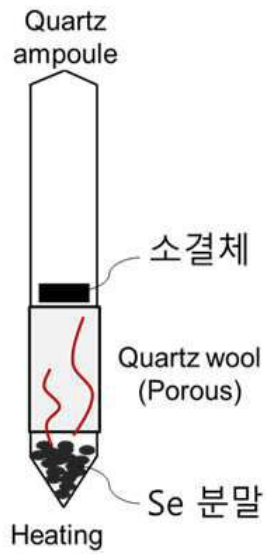
- [0159] 도 4는 온도 변화에 따른 제백 계수(Seebeck coefficient, S) 측정 결과로서 도 4의 좌측은 실시 예 1(적색 곡선) 및 비교 예 1(회색 곡선)에서 제조한 열전소재의 온도 변화에 따른 제백 계수(Seebeck coefficient, S) 변화를 측정한 그래프이고 도 4의 우측은 실시 예 2(적색 곡선) 및 비교 예 2(회색 곡선)에서 제조한 열전소재의 온도 변화에 따른 제백 계수(Seebeck coefficient, S) 변화를 측정한 그래프이다.
- [0160] 도 4에 나타난 바와 같이, 셀레늄 증기 열처리를 하지 않은 비교 예 1 및 비교 예 2의 경우, 상온을 포함하는 27℃(300K) 내지 227℃(500K)에서는 양의 제백 계수값을 갖지만 227℃(500K)이상의 고온에서는 음의 제백 계수값으로 변화하는 반면, 셀레늄 증기 열처리를 수행한 실시 예 1 및 실시 예 2의 경우, 27℃(300K) 내지 227℃(500K)의 상온 및 고온 환경에서 모두 양의 제백 계수값을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0161] 또한, 셀레늄 증기 열처리를 하지 않은 비교 예 1 및 비교 예 2의 경우, 고온 가열 후 냉각 시, 본래의 양의 제백 계수값으로 회복되지 못하고 음의 제백 계수값을 갖게되는 반면 셀레늄 증기 열처리를 수행한 실시 예 1 및 실시 예 2의 경우, 고온 가열 후 냉각 시에도 양의 제백 계수를 가지며, 상온에서의 제백 계수값이 동일 또는 유사한 값으로 회복됨을 확인할 수 있으며, 특히 실시 예 2의 경우, 고온 가열 후 냉각 시 가열 전과 거의 동일한 제백 계수값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0163] 도 5는 실시 예 2(적색 곡선) 및 비교 예 2(회색 곡선)에서 제조한 열전소재에 대한 온도 변화에 따른 홀 전하 농도(Hall carrier concentration, n_H) 및 전기 전도도(electrical conductivity, σ) 측정 결과이다.
- [0164] 도 5의 좌측에 나타난 바와 같이, 셀레늄 증기 열처리를 하지 않은 비교 예 2의 경우, 상온을 포함하는 27℃(300K) 내지 227℃(500K)에서는 주요 전하운반자가 정공(Hall)인 반면 227℃(500K)이상의 고온에서는 전자(electron)으로 변화하는 반면, 셀레늄 증기 열처리를 수행한 실시 예 2의 경우, 27℃(300K) 내지 227℃(500K)의 상온 및 고온 환경에서 주요 전하운반자가 모두 정공(Hall)으로 동일함을 확인할 수 있다.
- [0165] 또한, 도 5의 우측에 나타난 바와 같이, 셀레늄 증기 열처리를 하지 않은 비교 예 2 대비 셀레늄 증기 열처리를 수행한 실시 예 2의 전기 전도도가 보다 높음을 확인할 수 있으며, 이는 열처리를 통한 결정립 성장으로 인한 것으로 예상된다.
- [0167] 상기 결과를 통해 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 셀레늄 증기 열처리를 통해 전기 전도도를 향상시킨 동시에 P형 물성 안정성 및 물성 재현성을 모두 현저히 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0169] <실험 예 3>
- [0170] 일 실시 예에 따라 제조된 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 물성 재현성 및 안정성을 평가하기 위하여, 50℃(323K)에서 500℃(773K)로 가열 및 500℃(773K)에서 50℃(323K)로의 냉각을 반복 수행하며 50℃(323K) 및 500℃(773K)에서의 제백 계수를 측정하고 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0171] 도 6에 나타난 바와 같이, 가열 및 냉각을 반복 수행한 이후 50℃(323K) 및 500℃(773K)의 온도에서 제백 계수는 $109 \pm 2.1 \mu\text{V/K}$ 및 $39.75 \pm 3.3 \mu\text{V/K}$ 로 제백 계수값이 각각의 온도에서 오차범위 내에서 일정하게 유지됨을 확인할 수 있다.
- [0173] 상기 결과를 통해 일 실시 예에 따른 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재의 제조방법은 셀레늄 증기 열처리를 통해 물성 안정성 및 물성 재현성이 현저히 우수한 P형(P-type) Ag-Bi-Se계 열전소재를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

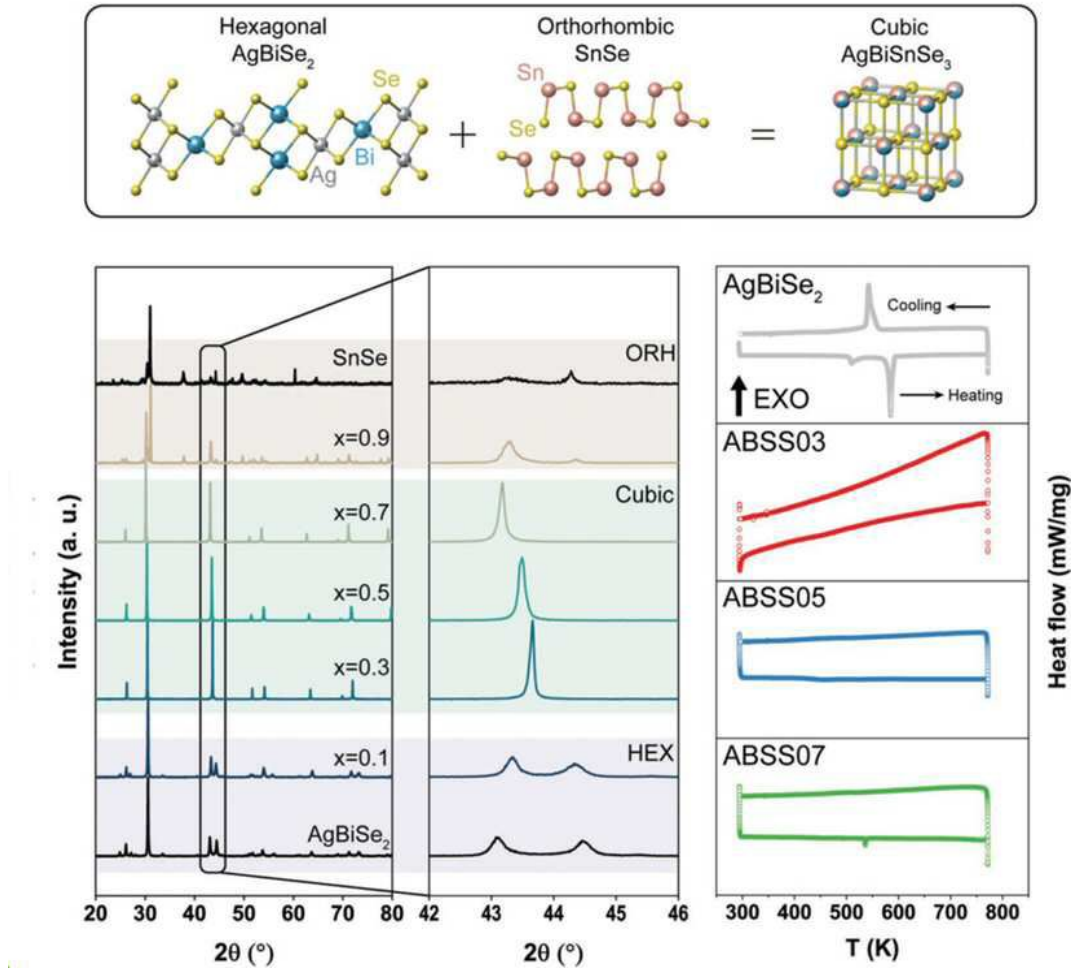
도면1



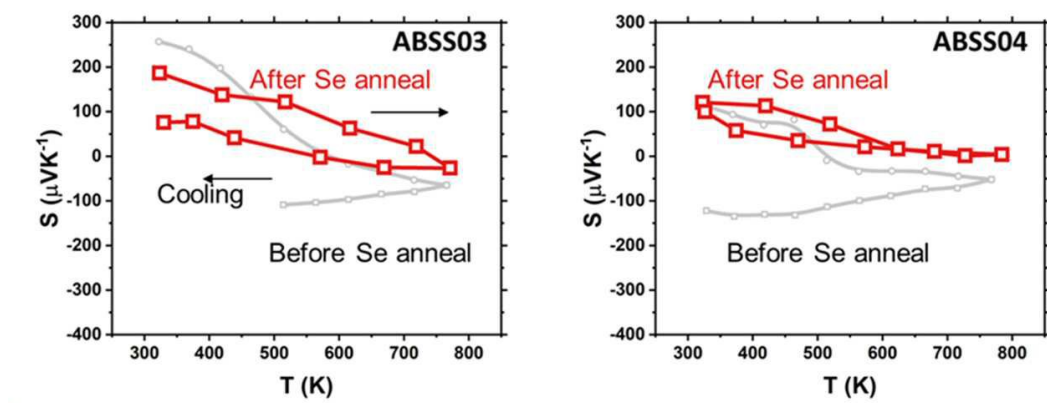
도면2



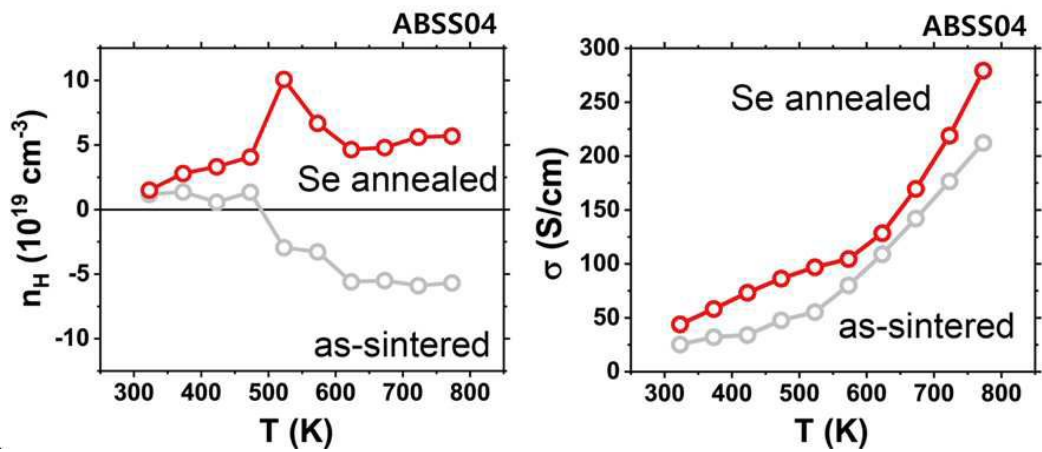
도면3



도면4



도면5



도면6

