



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0133342
(43) 공개일자 2024년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 24/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 24/00 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0027154
(22) 출원일자 2023년02월28일
심사청구일자 2023년02월28일

(71) 출원인
충북대학교 산학협력단
충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
유태수
충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동, 충북대학교)
정지원
충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동, 충북대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 8 항

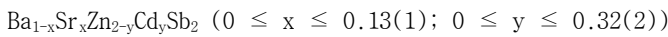
(54) 발명의 명칭 스트론튬이 도입된 진틀화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 삼성분계 화합물인 BaZn_2Sb_2 에 스트론튬(strontium, Sr) 및/또는 카드뮴(cadmium, Cd) 도입을 시도하여 열전물질로 사용 가능한 진틀화합물을 제공하고자 한다.

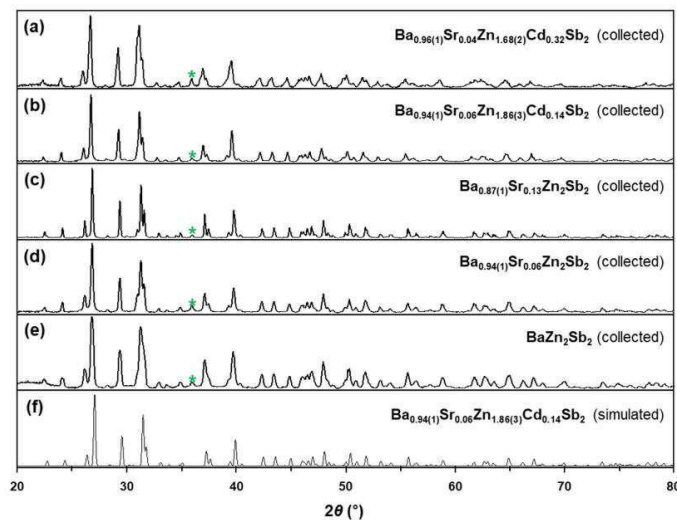
따라서 본 발명의 목적은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공하는 데 있다.

[화학식]



(여기서, 상기 Ba는 바륨(barium)이며; 상기 Sr는 스트론튬(strontium)이며; 상기 Zn는 아연(Zinc)이며; 상기 Cd는 카드뮴(cadmium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)

대표도 - 도1



(72) 발명자

심대원

충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동, 충북대학교)

이규형

서울특별시 서초구 동작대로 108 (방배동, 디오슈페리움2)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711165639
과제번호	2021R1A2C1003661
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	중·고온 열전발전기용 진틀계, 금속계, 산화물계 열전소재의 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충북대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711173136
과제번호	2022M3H4A1A04076667
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	전자주입 효과 양이온 삽입에 의한 격자-하전 동시제어 기반 전이금속-Sb/Bi 계 열전
신물질 개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.04.01 ~ 2026.12.31

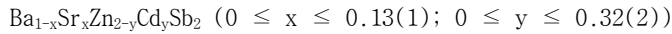
명세서

청구범위

청구항 1

다음의 화학식으로 표시되는 진틀화합물.

[화학식]



(여기서, 상기 Ba는 바륨(barium)이며; 상기 Sr는 스트론튬(strontium)이며; 상기 Zn는 아연(Zinc)이며; 상기 Cd는 카드뮴(cadmium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 진틀화합물은 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$, 또는 $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 인 것을 특징으로 하는 진틀화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$, 또는 $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 는 BaCu_2S_2 -유형상 결정구조를 가지는 것을 특징으로 하는 진틀화합물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$, 또는 $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 의 결정상의 단위셀은 혼합점유 위치를 포함하는 독립적인 총 5개의 원자 위치를 가지는 것을 특징으로 하는 진틀화합물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 혼합점유 위치는 Ba 및 Sr 이 혼합하여 점유하는 위치, 또는 Zn 및 Cd 이 혼합하여 점유하는 위치인 것을 특징으로 하는 진틀화합물.

청구항 6

바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 안티몬(Sb)을 화학양론에 맞게 혼합하여 반응혼합물을 제조하는 제 1 단계; 및

상기 반응혼합물을 용융 Pb-flux 방법으로 하기의 화학식의 진틀화합물을 합성하는 제 2 단계:

[화학식]



를 포함하는 진틀화합물의 제조방법.

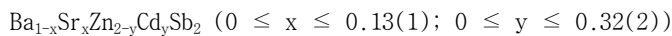
청구항 7

바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 안티몬(Sb) 및 납(Pb)을 포함하는 반응혼합물을 제조하되 상기 납이 최상부와 최하부에 위치하도록 알루미늄이나 도가니에 충전하는 제 1 단계;

상기 반응혼합물이 충전된 알루미늄이나 도가니를 용융 실리카 튜브의 내부에 장착한 후 밀봉하는 제 2 단계;

상기 밀봉된 용융실리카 튜브를 가열하여 하기의 화학식으로 표시되는 진틀화합물을 합성하는 제 3 단계; 및

[화학식]



상기 용융실리카 튜브를 냉각시켜 상기 진틀화합물이 포함된 반응물을 수득한 후 원심분리하여 용융 상태의 납(Pb)을 제거하는 제 4 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 진틀화합물의 제조방법.

청구항 8

제 1 항의 진틀화합물을 포함하는 열전재료용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스트론튬이 도입된 진틀화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 스트론튬 및/또는 카드뮴이 도입된 진틀화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 고갈 문제가 대두되는 사회에서 에너지를 친환경적으로 생산하고 효율적으로 관리하는 것은 중요한 과제로 남아있다. 심각한 문제는 다양한 원천으로부터 생산한 에너지의 대부분은 사용할 수 없는 폐열을 형태로 낭비되어 지고 있다는 점이다. 따라서 폐열을 전기로 변환할 수 있는 열전소재는 에너지 재활용을 통해 에너지 고갈 문제를 해결할 수 있는 핵심적인 대안으로 여겨진다.

[0003] 다양한 열전물질 중 진틀계열 화합물은 열전물질로 활용하기에 알맞은 특성을 갖고 있어, 해당 물질에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 진틀화합물(Zintl phase compound)은 반도체 특성 및 복잡한 결정 구조를 가져 열전성능을 가지므로 열전재료로서 사용될 수 있다.

[0004] 예를 들어 진틀화합물 AM_2Sb_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Yb}$; $M = \text{Zn}, \text{Cd}$) 시스템을 열전재료로서 응용하기 위한 광범위한 연구가 진행되고 있는 실정이며 구조를 보다 복잡하게 하는 새로운 합성방법을 개발하거나 새로운 도펀트를 도입하여 그 구성 및 구조를 복잡하게 하는 방법으로 열전성능을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 삼성분계 화합물인 BaZn_2Sb_2 에 스트론튬(strontium, Sr) 및/또는 카드뮴(cadmium, Cd) 도입을 시도하여 열전물질로 사용 가능한 진틀화합물을 제공하고자 한다.

- [0006] 따라서 본 발명의 목적은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공하는 데 있다.
- [0007] [화학식]
- [0008] $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$)
- [0009] (여기서, 상기 Ba는 바륨(barium)이며; 상기 Sr는 스트론튬(strontium)이며; 상기 Zn는 아연(Zinc)이며; 상기 Cd은 카드뮴(cadmium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)
- [0010] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공한다.
- [0012] [화학식]
- [0013] $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$)
- [0014] (여기서, 상기 Ba는 바륨(barium)이며; 상기 Sr는 스트론튬(strontium)이며; 상기 Zn는 아연(Zinc)이며; 상기 Cd은 카드뮴(cadmium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)

발명의 효과

- [0015] 본 발명은 종래의 삼성분계 화합물인 $BaZn_2Sb_2$ 에 스트론튬(strontium, Sr) 및/또는 카드뮴(cadmium, Cd)을 도입하고 최적화된 용융 Pb-flux 방법을 이용하여 새로운 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 성공적으로 합성하였다. 본 발명에서 양이온인 바륨에 스트론튬을, 전이금속인 아연에 카드뮴을 도입하여 진틀화합물을 합성하였고, 스트론튬과 카드뮴의 도입은 열전도도를 더욱 낮춰 기존에 알려진 삼성분 화합물 $BaZn_2Sb_2$ 보다 높은 열전 성능을 확보하였다.
- [0016] 본 발명에서 양이온과 전이금속에 각각 동일한 산화수를 가지는 원소들을 치환하여 포논의 산란을 증가시켰고, 이를 통해 더욱 낮은 열전도도를 이끌어낼 수 있었다. 결과적으로 스트론튬과 카드뮴을 도입한 화합물들은 도입하지 않았을 때보다 더욱 향상된 열전성능지수를 나타냈다. 특히 해당 화합물은 진틀계열 열전 물질로, 자동차, 항공우주 및 산업 현장 등에 적용하여 발생하는 폐열을 전기로 변환시켜 에너지를 재생시킬 수 있는 친환경 에너지 소재로써의 활용 가능성을 갖는다. 또한 고온의 환경에서 전기를 발생시키는 열전발전기의 소재물질로 활용 가능하므로 다양한 분야에서 에너지 소재로써의 활용 가능성이 매우 높다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$) 시스템에서 5가지 화합물의 PXRD 패턴이고, 도면 내의 별표 표시는 비활성 금속 플럭스로 사용된 잔여 Pb 금속의 피크를 나타낸다.
- 도 2의 (a) 및 (b)는 각각 $BaZn_2Sb_2$ 및 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$ 단결정에 대한 광학 현미경 이미지이고, (c)는 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$ 단결정에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 3은 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ ($BaCu_2S_2$ 유형) 및 $BaCd_2Sb_2$ ($CaAl_2Si_2$ 유형)의 결정 구조의 모식도이다. 여기서, 두 가지 구조 유형의 동형 사면체 $[(Zn/Cd)Sb_4]$ 모이어티는 노란색과 주황색 다면체로 강조 표시되고 ; 각 단위 셀은 검은색 선으로 표시되고 ; Ba(Ba/Sr 혼합 사이트)는 회색으로 표시되고 ; Cd(Zn/Cd 혼합 사이트)는 주황색으로 표시되고 ; Sb는 노란색으로 표시된다.
- 도 4는 1차 및 2차 인접 음이온에 의해 형성되는 배위 다면체로 표현되는 $BaCu_2S_2$ 유형 및 $CaAl_2Si_2$ 유형 상의 양이온 사이트를 비교한 모식도이다. 여기서, Ba(Ba/Sr 혼합 사이트)는 회색으로 표시되고 ; Cd(Zn/Cd 혼합 사이트)는 주황색으로 표시되고 ; Sb는 노란색으로 표시된다.
- 도 5는 $CaAl_2Si_2$ 유형 상에서 $BaCu_2S_2$ 유형 상으로의 구조적 변형을 보여주는 모식도이다.

도 6의 (a) 및 (b)는 BaZn_2Sb_2 의 TDOS, PDOS 및 밴드 구조이고, (c) 및 (d) $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_2$ 의 TDOS, PDOS 및 밴드 구조이다. 여기서, TDOS은 굵은 검정색 윤곽선으로 표시되고; Ba PDOS는 회색 영역으로 표시되고; Sr PDOS는 빨간색 영역으로 표시되고; Zn PDOS는 오렌지 영역으로 표시되고; Cd PDOS는 녹색 영역으로 표시되고; Sb PDOS는 노란색 영역으로 표시되고; E_F (수평 점선)은 0eV에서 에너지 기준으로 설정되며 해당 VEC도 표시된다.

도 7의 (a)는 BaZn_2Sb_2 의 유닛셀의 ELF 다이어그램이고, (b)는 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_2$ 의 유닛셀의 ELF 다이어그램이다.

도 8의 (a)는 본 발명의 진틀화합물의 온도에 따른 전기전도도(σ), (b)는 제백계수(S)를 보여준다.

도 9의 (a)는 본 발명의 진틀화합물의 온도에 따른 총 열전도율(κ_{tot}), (b)는 열전성능지수(ZT)를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 다음의 화학식으로 표시되는 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 제공한다.
- [0019] [화학식]
- [0020] $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_{2-y}\text{Cd}_y\text{Sb}_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$)
- [0021] (여기서, 상기 Ba는 바륨(barium)이며; 상기 Sr는 스트론튬(strontium)이며; 상기 Zn는 아연(Zinc)이며; 상기 Cd은 카드뮴(cadmium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)
- [0022] 본 발명은 종래의 삼성분계 화합물인 BaZn_2Sb_2 에 스트론튬(strontium, Sr) 및/또는 카드뮴(cadmium, Cd)을 도입하고 최적화된 용융 Pb-flux 방법을 이용하여 새로운 사성분계 또는 오성분계 진틀화합물을 성공적으로 합성하였다. 본 발명의 진틀화합물은 양이온인 바륨에 스트론튬을, 전이금속인 아연에 카드뮴을 도입한 것을 특징으로 한다. 스트론튬과 카드뮴의 도입은 열전도도를 더욱 낮춰 기존에 알려진 삼성분 화합물 BaZn_2Sb_2 보다 높은 열전 성능을 확보하였다.
- [0023] 본 발명의 진틀화합물은 상기 x 및 y값의 범위에 해당하는 화학식을 가지며 바람직하게는 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$, 또는 $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 일 수 있다. 여기서, 괄호()안의 숫자는 표준편차값을 나타낸다. 예를 들면, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 는 $\text{Ba}_{0.93}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 내지 $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 일 수 있다. $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 는 $\text{Ba}_{0.86}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 내지 $\text{Ba}_{0.88}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 일 수 있다. $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$ 는 $\text{Ba}_{0.93}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$ 내지 $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$ 일 수 있다. $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 는 $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 내지 $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 일 수 있다.
- [0024] 상기 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$, 또는 $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 는 BaCu_2S_2 -타입상 결정구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$, 또는 $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 의 결정상의 단위셀은 혼합점유 위치를 포함하는 독립적인 총 5개의 원자 위치를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 혼합점유 위치는 Ba 및 Sr 이 혼합하여 점유하는 위치, 또는 Zn 및 Cd 이 혼합하여 점유하는 위치인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에서 양이온과 전이금속에 각각 동일한 산화수를 가지는 원소들을 치환하여 포논의 산란을 증가시켰고, 이를 통해 더욱 낮은 열전도도를 이끌어낼 수 있었다. 결과적으로 스트론튬과 카드뮴을 도입한 화합물들은 도입하지 않았을 때보다 더욱 향상된 열전성능지수를 나타냈다. 특히 해당 화합물은 진틀계열 열전 물질로, 자동차, 항공우주 및 산업 현장 등에 적용하여 발생하는 폐열을 전기로 변환시켜 에너지를 재생시킬 수 있는 친환경 에너지 소재로서의 활용 가능성을 갖는다. 또한 고온의 환경에서 전기를 발생시키는 열전발전기의 소재물질로 활용 가능하므로 다양한 분야에서 에너지 소재로서의 활용 가능성이 매우 높다.

- [0029] 본 발명의 진틀화합물의 제조방법은, 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 안티몬(Sb)을 화학양론에 맞게 혼합하여 반응혼합물을 제조하는 제 1 단계; 및
- [0030] 상기 반응혼합물을 용융 Pb-flux 방법으로 하기의 화학식의 진틀화합물을 합성하는 제 2 단계:를 포함할 수 있다.
- [0031] [화학식]
- [0032] $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$)
- [0034] 본 발명의 진틀화합물의 제조방법은, 용융 금속 플럭스 법을 이용한 방법으로, 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 안티몬(Sb) 및 납(Pb)을 포함하는 반응혼합물을 제조하되 상기 납이 최상부와 최하부에 위치하도록 알루미늄이나 도가니에 충전하는 제 1 단계;
- [0035] 상기 반응혼합물이 충전된 알루미늄이나 도가니를 용융 실리카 튜브의 내부에 장착한 후 밀봉하는 제 2 단계;
- [0036] 상기 밀봉된 용융실리카 튜브를 가열하여 하기의 화학식으로 표시되는 진틀화합물을 합성하는 제 3 단계; 및
- [0037] [화학식]
- [0038] $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$)
- [0039] 상기 용융실리카 튜브를 냉각시켜 상기 진틀화합물이 포함된 반응물을 수득한 후 원심분리하여 용융 상태의 납(Pb)을 제거하는 제 4 단계를 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명은 다음의 화학식으로 표시되는 진틀화합물을 포함하는 열전재료용 조성물을 제공한다.
- [0042] [화학식]
- [0043] $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$)
- [0044] (여기서, 상기 Ba는 바륨(barium)이며; 상기 Sr는 스트론튬(strontium)이며; 상기 Zn는 아연(Zinc)이며; 상기 Cd는 카드뮴(cadmium)이며; 상기 Sb는 안티몬(antimony)이다.)
- [0045] 바람직하게는 본 발명은 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{2}Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_{2}Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$, 또는 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 를 포함하는 열전재료용 조성물을 제공한다.
- [0047] 이하, 본 발명은 실시예에 의해서 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 실시예
- [0050] 모든 샘플 준비는 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스 내에서 수행되었다. 반응원소인 바륨(Ba, rod, 99+ %), 스트론튬(Sr, granules, 99 %), 아연(Zn, shot, 99.99 %), 카드뮴(Cd, shot, 99.95%), 안티몬(Sb, shot, 99.9999%) 및 납(Pb, granules, 99.99 %)는 Alfa Aesar에서 구입하였다. 바륨 및 스트론튬은 표면을 금속 브러시를 이용하여 깨끗하게 하였다. 각 반응물을 알루미늄이나 도가니에 장입한 후, 용융 Pb-flux 방법을 이용하여 $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$, 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 를 합성하기 위해, 반응물인 Ba:Sr:Zn:Cd:Sb:Pb를 각각 1:0:2:0:2:10, 0.8:0.2:2:0:2:10, 0.7:0.3:2:0:2:10, 0.8:0.2:1.5:0.5:2:10, 및 0.9:0.1:1.5:0.5:2:10 의 비율로 혼합하여 본 발명의 진틀화합물을 합성하였다. 반응로 내 고온 반응 과정에서 반응물의 산화를 방지하기 위해 각각의 알루미늄이나 도가니를 용융 실리카 튜브에 넣고 진공 상태에서 밀봉하였다. 그런 다음 반응물을 120K/h의 속도로 1223K까지 가열하고 24시간 동안 유지한 다음, 92시간 동안 823K까지 천천히 냉각시켰다. 반응 공정의 마지막 단계에서 반응 용기를 823K에서 반응로에서 꺼내고 순간적으로 2분 동안 원심분리하여 남아있는 용융 Pb 금속을 결정화된 화합물에서 분리했다.

[0051] 또한, $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$, 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 의 진틀 화합물은 TE 특성 측정에 활용하기 위해 볼 밀링 후 핫 프레스 방법으로 합성했다. 먼저, 표적 화학양론에 기초한 출발 물질의 혼합물을 Ar 충전 글러브 박스 내부에 2개의 0.5인치 및 2개의 0.25인치 스테인리스 스틸 볼이 있는 스테인리스 스틸 용기에 넣었다. 그 다음, 반응 혼합물을 SPEX 8000M을 사용하여 2시간 30분 동안 볼 밀링하였다. 공정 중에 기계를 30분마다 정지하여 분쇄된 반응물 혼합물을 스크랩하고 재혼합하여 균질한 시료를 생성했다. 볼밀 공정을 마친 후, 얻어진 분말 제품을 12.5mm 흑연 몰드에 넣고 873K에서 40MPa로 2시간 동안 핫프레스하였다. 마지막 단계에서 먼저 압력을 해제한 다음 샘플을 실온으로 냉각시켰다.

[0053] 실험예

[0054] 1) X-선 회절 분석

[0055] 실시예에 따라 합성된 $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$) 화합물의 결정구조 및 상순도(phase purity)는 분말 X-선 회절(powder X-Ray diffraction, PXRD) 및 단결정 X-선 회절(single crystal x-ray diffraction, SXRD) 분석을 통하여 분석하였다.

[0056] 각 PXRD 패턴은 영역 검출기 및 단색 Cu K α 1 방사선($\lambda=1.54059 \text{ \AA}$)이 구비된 Bruker D8 회절계를 이용하여 수집하였고, 그 결과는 도 1과 같다. 수집 단계 크기는 $20^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ 범위에서 0.02° 로 설정되었으며 총 노출 시간은 샘플 당 30분으로 하였다. 화합물의 상순도는 PXRD 패턴과 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 의 SXRD 정제를 기반한 시뮬레이션 PXRD 패턴을 비교하여 결정하였다.

[0057] 다섯 개의 패턴은 $BaCu_2S_2$ 타입의 상을 나타내는 시뮬레이션 패턴과 잘 일치했다. 비활성 플럭스로 사용된 Pb 금속으로부터 작은 피크가 $ca. 36^\circ$ 에서 관찰되었다. $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$, 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 의 세가지 화합물의 SXRD 데이터는 Mo K α 1 방사선($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)이 설치된 Bruker SMART BREEZE CCD-기반 회절계를 이용하여 상온에서 수집되었다. 각각의 합성물 배치(batch)에서 금속 광택이 나는 단결정을 몇 개 선택한 후 초기 품질 검사를 수행하였다. 그 후 최상의 단결정에 대하여 Bruker's APEX2 프로그램을 이용하여 전체 데이터를 수집하였다. 데이터의 정리(reduction), 통합(integration) 및 유닛셀 파라미터 정제(unit cell parameter refinement)는 SAINT 프로그램을 이용하였다. 등가물에 기반한 반경험적 흡수보정(semi-empirical absorption correction)은 SADABS 프로그램을 이용하였다. $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$ 및 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 화합물의 SXRD 데이터는 상온에서 포항가속기 연구소의 실리콘(111) 이중결정 모노크로메이터(DCM)가 구비된 BL2D SMC의 Rayonix MX225HS 검출기의 싱크로트론 방사선($\lambda=0.65000 \text{ \AA}$)을 이용하여 수집하였다. 데이터 수집은 PAL BL2D-SMDC 프로그램을 이용하였으며, 데이터의 셀 파라미터 정제(cell parameter refinement), 정리(reduction) 및 흡수 보정(absorption correction)은 HKL3000sm 프로그램을 이용하였다.

[0058] 모든 SXRD 데이터 세트는 사방정계 공간그룹 $Pnma$ (No.62)을 나타내었다. 이방성 변위매개 파라미터(anisotropic displacement parameters, ADP)를 수반하는 원자 위치, 소멸 계수(extinction coefficients), 및 Ba/Sr 또는 Zn/Cd의 혼합 위치 점유 비율을 포함하는 상세한 결정 구조는 F^2 에 대한 전체 행렬 최소제곱법(full-matrix least-squares methods)에 의해 수렴하도록 정제되었다. 원자 위치의 표준화를 위해 구조 미세화의 마지막 단계에서 STRUCTURE TIDY 프로그램을 사용하였다.

[0059] 하기 표 1 내지 3은 중요한 결정학적 데이터, ADP를 포함한 원자 위치 및 선택된 원자간 거리를 보여준다.

[0060] 본 발명의 SXRD 데이터는 The Cambridge Crystallographic Data Centre(www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)에서 확인할 수 있으며 예탁번호는 하기와 같다. $BaZn_2Sb_2$:CCDC-2190545, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$:CCDC-2190541, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$:CCDC-2190543, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$:CCDC-2190544, 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$:CCDC-2190546.

[0062] 표 1은 $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$) 시스템에 대한 SXRD 데이터 및 구조개선 결

과를 보여준다.

[표 1]

empirical formula	BaZnSb ₂	Ba _{0.94(1)} Sr _{0.06} ZnSb ₂	Ba _{0.87(1)} Sr _{0.13} ZnSb ₂	Ba _{0.94(1)} Sr _{0.06} Zn _{1.86(3)} Cd _{0.14} Sb ₂	Ba _{0.96(1)} Sr _{0.04} Zn _{1.68(2)} Cd _{0.32} Sb ₂
space group	<i>Prima</i> (No. 62)				
unit cell dimensions (Å)	<i>a</i> = 10.5498(2) <i>b</i> = 4.5053(1) <i>c</i> = 11.6530(2)	<i>a</i> = 10.548(2) <i>b</i> = 4.4970(9) <i>c</i> = 11.644(2)	<i>a</i> = 10.5464(5) <i>b</i> = 4.4930(2) <i>c</i> = 11.6379(5)	<i>a</i> = 10.587(2) <i>b</i> = 4.5130(9) <i>c</i> = 11.684(2)	<i>a</i> = 10.639(1) <i>b</i> = 4.5360(5) <i>c</i> = 11.744(1)
volume (Å ³)	553.87(2)	552.3(2)	551.46(4)	558.3(2)	566.7(1)
<i>d</i> _{calc} (g/cm ³)	6.135	6.115	6.084	6.125	6.150
data/restraints/parameters	1358/0/32	555/0/33	1254/0/33	548/0/34	1250/0/34
<i>R</i> indices ^a (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0248 <i>wR</i> ₂ = 0.0342	<i>R</i> ₁ = 0.0261 <i>wR</i> ₂ = 0.0985	<i>R</i> ₁ = 0.0221 <i>wR</i> ₂ = 0.0405	<i>R</i> ₁ = 0.0256 <i>wR</i> ₂ = 0.0637	<i>R</i> ₁ = 0.0245 <i>wR</i> ₂ = 0.0479
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.270	1.361	1.272	1.030	1.333
largest diff peak/hole (e/Å ³)	1.835/-1.268	2.234/-1.866	1.365/-1.386	1.359/-1.554	1.076/-2.184

^a*R*₁ = Σ||*F*_o| - |*F*_c||/Σ|*F*_o|; *wR*₂ = {Σ[w(*F*_o² - *F*_c²)/Σw(*F*_o²)]^{1/2}}, where *w* = 1/[σ²*F*_o² + (*A* - *P*)² + *B* - *P*], in which *P* = (*F*_o² + 2*F*_c²)/3 and *A* and *B* are weight coefficients.

표 2는 Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb₂ (0 ≤ *x* ≤ 0.13(1); 0 ≤ *y* ≤ 0.32(2)) 시스템의 SXRD 개선을 통해 확인한 원자 좌표 및 등가 등방성 원자 변위 매개 변수(*U*_{eq}^a)를 보여준다.

[표 2]

atom	Wyckoff site	occupation	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} ^a (Å ²)
BaZn ₂ Sb ₂						
Ba	4 <i>c</i>	1	0.2455(1)	1/4	0.3211(1)	0.0146(2)
Zn1	4 <i>c</i>	1	0.0539(1)	1/4	0.6175(1)	0.0156(2)
Zn2	4 <i>c</i>	1	0.0943(1)	1/4	0.0481(1)	0.0153(2)
Sb1	4 <i>c</i>	1	0.3471(1)	1/4	0.0357(1)	0.0106(1)
Sb2	4 <i>c</i>	1	0.4763(1)	1/4	0.6640(1)	0.0115(1)
Ba _{0.94(1)} Sr _{0.06} Zn ₂ Sb ₂						
Ba/Sr	4 <i>c</i>	0.94(1)/0.06	0.2458(1)	1/4	0.3205(1)	0.0046(4)
Zn1	4 <i>c</i>	1	0.0544(2)	1/4	0.6170(2)	0.0058(4)
Zn2	4 <i>c</i>	1	0.0937(2)	1/4	0.0479(2)	0.0052(4)
Sb1	4 <i>c</i>	1	0.3464(1)	1/4	0.0351(1)	0.0010(3)
Sb2	4 <i>c</i>	1	0.4762(1)	1/4	0.6646(1)	0.0016(3)
Ba _{0.87(1)} Sr _{0.13} Zn ₂ Sb ₂						
Ba/Sr	4 <i>c</i>	0.87(1)/0.13	0.2460(1)	1/4	0.3199(1)	0.0131(2)
Zn1	4 <i>c</i>	1	0.0550(1)	1/4	0.6165(1)	0.0143(2)
Zn2	4 <i>c</i>	1	0.0930(1)	1/4	0.0479(1)	0.0137(2)
Sb1	4 <i>c</i>	1	0.3456(1)	1/4	0.0344(1)	0.0094(1)
Sb2	4 <i>c</i>	1	0.4761(1)	1/4	0.6651(1)	0.0101(1)
Ba _{0.94(1)} Sr _{0.06} Zn _{1.86(3)} Cd _{0.14} Sb ₂						
Ba/Sr	4 <i>c</i>	0.94(1)/0.06	0.2462(1)	1/4	0.3199(1)	0.0105(3)
Zn1/Cd1	4 <i>c</i>	0.92(2)/0.08	0.0553(2)	1/4	0.6165(2)	0.0117(5)
Zn2/Cd2	4 <i>c</i>	0.94(2)/0.06	0.0928(2)	1/4	0.0478(2)	0.0104(5)
Sb1	4 <i>c</i>	1	0.3456(1)	1/4	0.0342(1)	0.0079(3)
Sb2	4 <i>c</i>	1	0.4759(1)	1/4	0.6652(1)	0.0089(3)
Ba _{0.96(1)} Sr _{0.04} Zn _{1.68(2)} Cd _{0.32} Sb ₂						
Ba/Sr	4 <i>c</i>	0.96(1)/0.04	0.2466(1)	1/4	0.3194(1)	0.0157(1)
Zn1/Cd1	4 <i>c</i>	0.84(2)/0.16	0.0562(1)	1/4	0.6163(1)	0.0167(2)
Zn2/Cd2	4 <i>c</i>	0.84(1)/0.16	0.0921(1)	1/4	0.0475(1)	0.0161(2)
Sb1	4 <i>c</i>	1	0.3449(1)	1/4	0.0334(1)	0.0138(2)
Sb2	4 <i>c</i>	1	0.4755(1)	1/4	0.6659(1)	0.0152(2)

^a*U*_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonalized *U*_{ij} tensor.

[0071] 표 3은 $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$) 시스템의 결합거리를 보여준다.

[0072] [표 3]

atomic pair	bond distance (Å)				
	$BaZn_2Sb_2$	$Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$	$Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$	$Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$	$Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$
^a A – ^b M1 (× 2)	3.897(1)	3.888(2)	3.881(1)	3.893(2)	3.903(1)
^a A – ^c M2 (shorter)	3.558(1)	3.557(2)	3.554(2)	3.571(2)	3.591(1)
^a A – ^c M2 (longer, × 2)	3.864(1)	3.865(2)	3.869(1)	3.884(2)	3.907(1)
^a A – Sb1 (shorter)	3.494(1)	3.489(2)	3.485(1)	3.499(2)	3.517(1)
^a A – Sb1 (longer, × 2)	3.505(1)	3.499(2)	3.494(1)	3.508(1)	3.523(1)
^a A – Sb2 (shorter, × 2)	3.704(1)	3.699(2)	3.696(1)	3.712(2)	3.730(1)
^a A – Sb2 (longer, × 2)	3.728(1)	3.720(1)	3.713(1)	3.727(1)	3.739(1)
^b M1 – Sb1 (shorter, × 2)	2.660(1)	2.657(2)	2.657(1)	2.667(2)	2.683(1)
^b M1 – Sb1 (longer)	2.819(1)	2.820(2)	2.821(1)	2.834(2)	2.854(1)
^b M1 – Sb2	2.675(1)	2.674(2)	2.674(2)	2.686(2)	2.698(1)
^c M2 – Sb1	2.670(1)	2.670(2)	2.669(1)	2.681(2)	2.695(2)
^c M2 – Sb2 (shorter, × 2)	2.730(1)	2.728(1)	2.727(1)	2.739(2)	2.756(1)
^c M2 – Sb2 (longer)	2.767(1)	2.767(2)	2.768(2)	2.779(2)	2.796(1)

^aA = Ba for $BaZn_2Sb_2$; Ba/Sr mixed-site for the rest of the compounds

^bM1 = Zn1 for $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$, and $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$; Zn1/Cd1 mixed-site for $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ and $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$

^cM2 = Zn2 for $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_2Sb_2$, and $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$; Zn2/Cd2 mixed-site for $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ and $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$

[0073]

[0075] 2) 전자구조의 계산

[0076] 화합물의 전체 전자구조를 이해하기 위하여, 원자구 근사치(atomic sphere approximation, ASA)를 이용한 TB-LMTO 방법에 의해 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 및 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_2Sb_2$ 의 이상적인 조성을 가진 가상 모델을 사용하여 일련의 DFT 계산을 수행하였다. 비교를 위해 도펀트가 없는 삼원계 화합물 $BaZn_2Sb_2$ 의 전자 구조도 평가했다.

[0077] 구조 모델에 이러한 특정 조성을 적용하기 위해, 대칭은 실험적으로 얻은 공간그룹 Pnma(No. 62)에서 하위 공간그룹 $P12_1/m1$ (No. 11)으로 조정되었다. 격자 파라미터 및 원자 좌표를 포함한 결정학적 정보는 유사한 구성을 가지는 $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$, 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 의 SXRD 개선(refinement) 결과로부터 추출하여 사용하였다. 모든 상대적인 효과는 스핀-궤도 커플링(spin-orbit coupling)을 제외한 스칼라 상대론적 근사를 사용하여 고려되었다. 각각의 Wigner-Seitz (WS) 구내에서 포텐셜의 대칭은 구형으로 간주되었으며 겹치는 부분을 고려하기 위해 결합된 보정이 사용되었다. 각 원자구에 대한 WS 반경은 겹치는 포텐셜이 최대 전위에 대한 최상의 근사치가 되도록 계산되었으며 이는 자동 절차에 의해 결정되었다.

[0078] 사용된 WS 반경은 다음과 같다.

[0079] $BaZn_2Sb_2$ 의 경우, Ba, 2.481 Å; Zn, 1.491-1.505 Å; Sb, 1.747-1.789 Å

[0080] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_2Sb_2$ 의 경우, Ba, 2.472 Å; Sr, 2.472 Å; Zn, 1.491-1.506 Å; Sb, 1.746-1.792 Å

[0081] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 의 경우, Ba, 2.496 Å; Sr, 2.501 Å; Zn, 1.506-1.576 Å; Cd, 1.568 Å; Sb, 1.724-1.805 Å

[0082] 각 원소에 대한 기본적인 오비탈 세트는 다음과 같다.

[0083] Ba의 6s, 6p, 5d, 4f ; Sr의 5s, 5p, 4d, 4f ; Zn의 4s, 4p, 3d; Cd의 5s, 5p, 4d, 4f ; Sb의 5s, 5p, 5d, 4f

[0084] Ba 6p, Sr 5p 및 4f, Cd 4f, Sb 5d 및 4f 오비탈은 Lowdin 다운폴딩기술을 이용하여 처리하였다. 일관된 전하 밀도는 $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_2Sb_2$ 및 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 에 대해 각각 Brillouin 구역에서 442개의 비환원 k-point를 사용하여 얻었다.

[0086] 3) 열중량(TGA) 분석

[0087] $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 의 열안정성은 Netzsch TG 209 F1 Libra 열분석기를 이용한 TGA를 통하여 수행되었다. 20mg의 분쇄된 샘플을 알루미늄 도가니에 넣은 후 지속적인 N_2 분위기에서 10K/min의 속도로 온도를 1173K까지 상승시켜 가열하였다. 그 후 상온까지 자연 냉

각하였다. 한편, TGA 분석을 통해, 네 가지 화합물 모두 ca.800K까지 열적으로 안정함을 확인하였다.

[0089] 4) 전자전달특성 분석

[0090] 전자전달특성 측정을 위해 막대 모양(3mm × 3mm × 10mm)의 BaZn_2Sb_2 , $\text{Ba}_{0.87(1)}\text{Sr}_{0.13}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$ 및 $\text{Ba}_{0.96(1)}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.68(2)}\text{Cd}_{0.32}\text{Sb}_2$ 을 준비하였다. 기하학적 방법에 따르면 이러한 샘플의 밀도는 90% 이상으로 추정되었다. 이들 막대형 샘플의 긴 방향은 전기전달특성을 측정하는 방향과 일치하였다. 전기 전도도 (σ)와 제백계수(S)는 ULVAC-RIKO ZEM-3 기기시스템을 사용하여 303 내지 673K의 He 분위기에서 동시 측정되었다.

[0092] 5) 열전도도 분석

[0093] 열확산률(thermal diffusivity, D)은 네 가지 디스크 모양의 샘플에 대하여 303 내지 673K의 불활성 가스 분위기에서 Netzsch LFA 467 HT Hyper Flash 기기를 이용하여 플래시 확산 방법을 사용하여 측정하였다. 플래시 확산법에서는 디스크의 전면에 짧은 에너지 광 펄스를 조사하고 그에 따른 후면의 온도 변화를 IR 검출기로 기록 및 분석하였다. 열전도율(κ)은 방정식 $\kappa = DC_p\rho$ (D: 열 확산도, C_p : 열용량, ρ : 밀도)를 사용하여 계산되었다. 본 실험예에서는 Dulong-Petit값(3R/원자, R=기체 상수)이 C_p 에 사용되었다. 총 열전도율(κ_{tot})은 격자열전도율(κ_{latt})과 전자열전도율(κ_{elec})의 합으로 구성된다. 상기 전자열전도율(κ_{elec})은 Wiedemann-Franz 법칙($\kappa_{\text{elec}} = L\sigma T$, L: 온도에 따른 Lorenz 수)으로 계산되며 L값은 온도에 따른 제백계수의 단일 포물선 밴드 모델을 사용하여 계산되었다. 따라서 격자열전도율(κ_{latt})은 $\kappa_{\text{latt}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_{\text{elec}}$ 의 관계식에서 계산된다.

[0095] 6) EDS 및 SEM 분석

[0096] 막대 모양의 결정은 도 2에 나와 있다. 도 2의 (a) 및 (b)는 각각 BaZn_2Sb_2 및 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 단결정에 대한 광학 현미경 이미지이고, (C)는 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ 단결정에 대한 SEM 이미지이다. 화합물에 대한 분포 매핑을 포함한 원소 분석은 30kV의 가속 전압을 이용하여 에너지 분산 X-선 분광법(EDS)이 장착된 ULTRA Plus 방출 주사 전자 현미경(SEM) 시스템을 이용하여 수행되었다.

[0097] 용융 Pb-flux 방법에서 잘 형성된 단결정을 선택하여, Ar 분위기에서 양면 전도성 탄소 테이프가 있는 알루미늄 펌에 배치하였다. EDS 분석은 $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.04}\text{Zn}_{1.79}\text{Cd}_{0.11}\text{Sb}_{2.10}$ 의 구성 결과와 $\text{Ba}_{0.94(1)}\text{Sr}_{0.06}\text{Zn}_{1.86(3)}\text{Cd}_{0.14}\text{Sb}_2$ 의 SXRD 정제 결과에 대한 유사한 구성 결과를 나타내었다.

[0099] 실험결과

[0100] 1) 결정구조분석

[0101] $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_{2-y}\text{Cd}_y\text{Sb}_2$ ($0 \leq x \leq 0.13(1)$; $0 \leq y \leq 0.32(2)$) 시스템에 속하는 5개의 진틀상 TE 화합물이 용융 Pb-flux 방법에 의해 성공적으로 합성되었고, PXRD 및 SXRD 분석으로 결정 구조를 분석하였다. 모든 화합물은 사방정계 BaCu_2S_2 -유형 구조($Pnma$, $Z = 4$, Pearson code oP20)를 가졌고, 5개의 독립적인 원자 위치(한 개의 Ba 또는 Ba/Sr 혼합 사이트, 두 개의 Zn 또는 Zn/Cd 혼합 사이트 및 두 개의 Sb 사이트)를 포함한다.

[0102] 표 4를 참고하면, 수많은 알려진 삼원 AM_2Sb_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Yb}$; $M = \text{Zn}, \text{Cd}$) 화합물 중에서 BaZn_2Sb_2 만이 BaCu_2S_2 유형 구조를 채택한 반면, 다른 모든 화합물은 CaAl_2Si_2 유형 구조로 결정화되었다.

[0103] [표 4]

M (anion)	details	A (cation)				
		Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Eu ²⁺	Yb ²⁺
Zn	str. type	CaAl ₂ Si ₂	CaAl ₂ Si ₂	BaCu ₂ S ₂	CaAl ₂ Si ₂	CaAl ₂ Si ₂
	r_+/r_-^a	0.797	0.910	1.037	0.902	0.812
Cd	str. type	CaAl ₂ Si ₂	CaAl ₂ Si ₂	CaAl ₂ Si ₂	CaAl ₂ Si ₂	CaAl ₂ Si ₂
	r_+/r_-^a	0.752	0.858	0.979	0.851	0.766

[0104] ^a r_+/r_- : a radius ratio of cations and anions

[0106] 또한, BaZn₂Sb₂에서 음이온성 Zn이 Cd로 대체됨에 따라 생성된 BaCd₂Sb₂도 원래 구조 유형이 아닌 CaAl₂Si₂ 유형 상으로 결정화되었다. 따라서, 이러한 관찰은 Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb₂ 시스템이 더 자주 관찰되는 CaAl₂Si₂ 유형 상으로 상전이되기 전에 양이온 또는 음이온 도핑 측면에서 BaCu₂S₂ 유형 상에 대해 매우 좁은 위상 폭을 포함해야 함을 의미한다.

[0107] Ca_{2-x}Yb_xCdSb₂ 및 Ca_{5-x}Yb_xAl₂Sb₆ 시스템과 같이 이전에 보고된 다른 진틀 안티몬화물 시스템과 달리 BaCu₂S₂ 유형과 CaAl₂Si₂ 유형 결정 구조 사이에는 직접적인 구조적 관계가 발견되지 않았다. Ca_{2-x}Yb_xCdSb₂ 및 Ca_{5-x}Yb_xAl₂Sb₆ 시스템 모두 밀접하게 관련된 두 가지 동형 구조 유형 사이의 특정 위상 전이를 보여주었다. (Ca_{2-x}Yb_xCdSb₂ 시스템에 대한 Ca₂Cd₃b₂-유형 vs. Yb₂CdSb₂-유형 ; Ca_{5-x}Yb_xAl₂Sb₆ 시스템에 대한 Ca₅Al₂Bi₆-유형 vs. Ca₅Ga₂As₆-유형).

[0108] 따라서 Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb₂ 시스템의 자세한 결정 구조를 추가로 분석했다. 도 3의 (a)를 참고하면, BaCu₂S₂ 유형의 Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb₂ 화합물에서 사면체 [(Zn/Cd)Sb₄] 모이어티는 전체 3D 음이온 프레임워크를 형성하기 위한 빌딩 블럭과 같은 역할을 한다. 도 3의 (b)를 참고하면, [(Zn/Cd)Sb₄] 사면체의 두 모서리는 인접한 두 개의 동일한 사면체에 의해 공유되어 1차원(1D) 음이온 사슬 ¹_∞[(Zn/Cd)Sb_{3/3}Sb_{1/1}]을 형성한다. 특히, 앞선 표 3을 참고하면, Zn1/Cd1 중심의 사면체는 결합 거리가 2.683Å~2.854Å이고 결합 각도가 94.89° ~ 117.95° 인 3개의 Sb1과 1개의 Sb2로 둘러싸여 있다. 한편, Zn2/Cd2 사면체는 결합거리가 2.695Å~2.796Å이고 결합 각도가 106.66° ~ 112.82° 인 하나의 Sb1과 3개의 Sb2로 둘러싸여 있다. 따라서 Zn2/Cd2 중심 사면체는 Zn1/Cd1 중심 정사면체보다 결합 거리와 각도 측면에서 덜 왜곡된다. 또한, 이 두 가지 유형의 1D 음이온 사슬은 모두 b축 방향을 따라 전파되는데, 이는 한 유형의 1D 사슬에서 각 사면체의 4개의 정점을 수직 방향으로 4개의 인접한 다른 유형의 1D 사슬에 있는 것과 공유하기 때문이다. 1D 사슬 사이의 이러한 종류의 복잡한 연결성은 결국 도 3(a)에 표시된 것처럼 3D 음이온 프레임워크를 완성한다. 마지막으로, 양이온성 Ba/Sr 혼합 사이트는 음이온성 ³_∞[(Zn/Cd)Sb_{3/4}Sb_{1/4}] 프레임워크 내의 케이지 모양 공극을 채운다.

[0109] 한편, 도 3(c)를 참조하면, CaAl₂Si₂ 유형의 BaCd₂Sb₂화합물에서는 동일한 형태의 사면체 [CdSb₄] 모이어티가 구조적 빌딩 블럭의 역할도 하지만, 각각의 사면체 단위는 이러한 이웃하는 3개의 사면체와 3개의 모서리를 공유하여 결국 ab-평면 방향을 따라 전파되는 2D 이중 데크(double-deck)와 같은 층 구조를 형성한다. 이러한 음이온성 ²_∞[CdSb_{4/4}] 층은 그 위아래의 음이온층에 의해 더 분리된다. 그 결과, 도 3(d)에서와 같이 c축 방향을 따라 음이온 및 양이온 원소의 2D 층이 교대로 배열된 것을 볼 수 있다.

[0111] 반경 비율 r_+/r_- 에 기반한 위상 선택성을 분석하였다. Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb₂ 시스템에서 BaCu₂S₂ 유형 위상의 좁은 위상 폭을 이해하기 위해 초기에 사용된 양이온 원소의 크기에 주목했다. 도 4를 참고하면, BaCu₂S₂-유형 상의 케이지 모양의 양이온 사이트는 9개의 Zn 및 7개의 Sb 원자로 둘러싸인 16-배위 사이트인 반면, CaAl₂Si₂-유형 상은 6개의 Zn 및 6개의 Sb 원자로 형성된 12-배위 사이트이다. 따라서 더 큰 양이온 사이트를 제공하는 BaCu₂S₂

유형 상이 더 큰 Ba^{2+} 양이온($r(Ba^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$)을 수용하는 데 더 적합한 반면, $CaAl_2Si_2$ 유형 상은 오히려 Sr^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} , 및 Ca^{2+} ($r(Sr^{2+}) = 1.18 \text{ \AA}$, $r(Eu^{2+}) = 1.17 \text{ \AA}$, $r(Yb^{2+}) = 1.02 \text{ \AA}$, $r(Ca^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$)과 같은 상대적으로 더 작은 다른 양이온에 의해 선호된다고 볼 수 있다. 그러나, AM_2Sb_2 계열의 또 다른 Ba 함유 삼원 화합물 $BaCd_2Sb_2$ 가 $CaAl_2Si_2$ 유형 상을 대신 채택하기 때문에, Ba^{2+} 의 상대적으로 더 큰 양이온 크기는 관찰된 상 선택성을 설명하는 유일한 기준이 될 수 없다. 따라서 상대적으로 더 큰 Cd가 음이온 구조에서 $Zn(r(Cd) = 1.41 \text{ \AA}$, $r(Zn) = 1.25 \text{ \AA}$)을 대체함에 따라, $BaCu_2S_2$ 형 상의 3D 음이온 구조 내 케이지 모양 공극의 크기가 알칼리 토금속 중에서 가장 큰 2가 양이온인 Ba^{2+} 도 수용할 수 없을 정도로 커진다고 가설을 세울 수 있다. 결과적으로 $BaCd_2Sb_2$ 는 결국 $CaAl_2Si_2$ 형 구조로 결정화된다.

[0112] 이러한 가설은 실험적 관찰에 의해 더욱 뒷받침된다. 예를 들어, Sr이 $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ 시스템($x \neq 0$; $y = 0$)에서 유일한 도펀트일 때, Ba의 최대 13%가 Sr로 대체되어 4원 $BaCu_2S_2$ 유형 $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$ 를 생성했다. 그러나, 초기 Sr-도핑($x \neq 0$; $y \neq 0$)에 ca. 7%의 Cd도 도입되었을 때, Ba에 대한 Sr-도핑의 6%만 가능하여 5원 $BaCu_2S_2$ -유형 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 를 생성했다. Sr 도핑에 대한 이러한 유형의 낮은 허용 오차는 Cd 함유 화합물의 확장된 Zn/Cd-Sb 결합 거리(표 3 참조) 및 3D 케이지 모양 양이온 사이트의 확장에 기인할 수 있다. 따라서 AM_2Sb_2 유형의 $CaAl_2Si_2$ 구조와 $BaCu_2S_2$ 구조 사이의 상 선택성은 양이온과 음이온 사이의 전체 반경 비율(r_+/r_-)에 의해 결정될 수 있다고 볼 수 있다. 흥미롭게도 앞선 표 4에서 $BaCu_2S_2$ 유형 상을 채택한 $BaZn_2Sb_2$ 는 1보다 큰 반경비($r_+/r_- > 1$)를 나타내는 반면, $CaAl_2Si_2$ 유형 상을 채택한 나머지 참조 화합물은 1보다 작은 반경비를 나타낸다. ($r_+/r_- < 1$)

[0113] 따라서 AM_2X_2 계열에서 $BaCu_2S_2$ 유형 구조를 갖는 진틀상 화합물을 얻기 위해서 이러한 반경 비율 기준($r_+/r_- > 1$)을 충족하기 위해 양이온 및 음이온 원소를 신중하게 선택해야 한다.

[0115] $BaCu_2S_2$ 유형과 $CaAl_2Si_2$ 유형 상의 구조적 관계를 분석하였다. 앞서 언급한 바와 같이 $BaZn_{2-x}Cu_xSb_2$ 시스템에서 반지름비 r_+/r_- 를 기준으로 $BaCu_2S_2$ 유형과 $CaAl_2Si_2$ 유형 상 사이에 상 선택성이 존재하므로, 사면체 $[ZnSb_4]$ 모이어티에 구축된 음이온 프레임워크 측면에서 두 상의 구조적 관계를 분석하고자 하였다. 도 5를 참고하면, 이러한 관계는 $CaAl_2Si_2$ 유형에서 $BaCu_2S_2$ 유형 상으로의 구조 변환을 사용하여 설명된다. 도 5의 (a)를 참고하면, 반지름 비율의 임계 조건이 만족됨에 따라(e.g. $r_+/r_- > 1$), 음이온성 2D 이중 테크 층에서 a축 방향을 따라 선택된 일부 Zn-Sb 결합이 절단된 다음 이중 테크의 한쪽 c축 방향으로 교대로 개방된다. 이 단계는 1) 들어오는 양이온을 위한 음이온 프레임워크 내에서 더 큰 공간을 준비하고 2) 도 5 (b)에서 녹색으로 강조 표시된 것처럼 육각형 음이온 층 구조를 의자 형태에서 보트 형태로 변환한다. 그런 다음, 도 5의 (c)를 참조하면, 원래 레이어 바로 아래에 위치한 또 다른 동일한 레이어가 글라이드-평면 대칭 형성에 들어온다. 마지막으로, 도 5의 (d)를 참조하면, 글라이드-평면 대칭에서 두 개의 인접한 음이온 층은 c축 방향을 따라 새로운 중간층 Zn-Sb 결합을 통해 상호 연결되며, 이는 결국 16배위 케이지 모양의 양이온 사이트를 가지는 $BaCu_2S_2$ -유형 상을 형성한다.

[0117] 2) 전자구조 및 전자 국소화 기능(Electron Localization Function, ELF) 분석

[0118] $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ 시스템의 전자 구조에 대한 Sr 및 Cd 도핑의 전반적인 영향을 이해하기 위해 TB-LMTO-ASA 방법으로 일련의 이론적 계산을 수행했다. 하기 세 가지 가상의 구조 모델을 설계했다. 1) 3원계 비교예 화합물 $BaZn_2Sb_2$, 2) Sr 도핑된 4원계 화합물 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_2Sb_2$, 3) Sr- 및 Cd- 도핑된 5원계 화합물 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$.

[0119] 이러한 이상화된 조성을 적용하기 위해, 공간 그룹을 실험적으로 정제된 $Pnma$ (No.62)에서 5진 및 4진 모델의 하위 그룹 $PI2_1/mI$ (No. 11)으로 낮추었다. 그런 다음 $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$ 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$

각각의 SXRD 데이터에 대한 구조적 정제 결과로부터 격자 파라미터 및 원자 위치를 포함한 구조적 세부 사항을 추출했다. 포괄적인 이론적 조사를 바탕으로 1) 오비탈 분포와 E_F 부근의 공명 피크를 이해하기 위한 DOS 곡선 및 밴드 구조, 2) 원자 간 상호 작용을 조사하기 위한 COHP 곡선, 3) 3D 음이온 프레임워크에서 극성 변화를 조사하기 위한 ELF 다이어그램을 조사하였다.

[0120] 먼저, 도 6의 (a) 및 (c)를 참고하면, $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 두 가지 구조 모델의 전체 DOS (TDOS) 및 부분 DOS (PDOS)의 형상은 전체 에너지 창에 걸친 복잡한 오비탈 혼합을 포함하여 서로 유사하다. 특히, E_F 아래에서 모든 구성요소의 s-state로부터의 강한 오비탈 기여는 -7 eV 미만에서 관찰되며, 세 가지 음이온 원소 (Zn, Cd, 및 Sb)의 p-state로부터 눈에 띄는 오비탈 기여는 ca. -6eV 내지 0eV(E_F) 사이의 에너지 창에서 지배적이다. 도 6의 (c)를 참고하면, 5원 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 의 TDOS 곡선에서 작은 공진 피크가 E_F 근처에서 눈에 띈다. 도 6의 (d)를 참고하면, 작지만 무시할 수 없는 이 공진 피크는 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 의 두 대칭점 Γ 와 Z 사이, 그리고 Γ 와 X 사이의 E_F 근처에 상대적으로 플랫 밴드에 기인해야 하고, 도 6의 (b)를 참고하면, $BaZn_2Sb_2$ 에서는 눈에 띄게 관찰되지 않는다. 일반적으로 이러한 종류의 플랫 밴드는 특정 에너지 창 내에서 더 많은 수의 오비탈 상태를 나타내므로 밴드 유효 질량이 증가한다. 방정식에 따르면 $m_d^* = N_v^{2/3} m_b^*$ (m_d^* = DOS 유효 질량, N_v = 변질된 밸리(degenerated valleys) 수, m_b^* = 밴드 유효 질량), 상대적으로 큰 밴드 유효 질량은 큰 DOS 유효 질량을 초래하고 최종적으로 공진 피크를 생성한다. 따라서 본 발명의 시스템에서 증가된 유효 질량에서 내려오는 공진 피크는 결국 두 5원 화합물인 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 의 제백 계수를 향상시킨다. 실험적으로 관찰된 제백 계수의 개선에 대해서는 후속 열전 특성 측정 섹션에서 자세히 설명한다.

[0121] 다음으로, 각 구조 모델에서 선택된 3개의 COHP 곡선을 계산하고 비교했다. 흥미롭게도, 5원 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 모델의 Zn/Cd-Sb COHP 곡선은 3원 $BaZn_2Sb_2$ 및 4원 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_2Sb_2$ 모델의 곡선과 비교하여 E_F 에서 가장 작은 반결합 특성을 나타내고, 둘 다 E_F 에서 일정량의 반결합 특성을 나타낸다. 이러한 종류의 반결합 감소는 5원 화합물에서 [(Zn/Cd)Sb₄] 4면체의 약간 늘어난 Zn/Cd-Sb 결합 거리로 인한 것이다(표 3 참조). 또한 세 모델 모두의 Ba(Ba/Sr)-Sb1 및 Ba(Ba/Sr)-Zn2 COHP 곡선은 E_F 에서 거의 최적화되었다. 따라서 5원계 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 모델은 화학결합 측면에서 세 가지 구조 모델 중 에너지적으로 가장 유리한 결정 구조라고 할 수 있다.

[0122] 마지막으로, Cd-dopant가 시스템에 도입됨에 따라 $BaZn_2Sb_2$ 의 Zn-Sb 결합과 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 의 Cd-Sb 결합 사이의 극성 변화를 조사하기 위해, 3원 $BaZn_2Sb_2$ 및 5원 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 모델에 대해 ELF 계산을 수행하였다. 이 두 모델에 대해 중첩된 3D 등가면이 있는 (0 4 0) 슬라이스 평면의 결과 2D 등고선 맵은 도 7에 도시되어 있다. 치환된 Cd의 전기음성도는 Zn의 전기음성도보다 높기 때문에 Cd 도핑 시, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 의 3D 음이온 프레임워크에서 Cd와 Sb의 전기음성도 차이는 $BaZn_2Sb_2$ 의 Zn과 Sb의 차이보다 작아졌다(Cd = 1.69, Zn = 1.65, Sb = 2.05 in Pauling scale). 따라서, Cd 도핑된 5원 모델에서 Cd-Sb 결합의 극성이 감소할 것으로 예상했으며, 이는 결국 음이온 프레임워크를 통한 정공 전하 캐리어 이동성의 증가를 가져왔다.

[0123] 도 7(b)의 ELF 다이어그램에 따르면, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2$ 에서 Cd1이 Zn1을 대체함에 따라 Cd1을 둘러싼 쌍 전자 밀도가 확장되는 반면 Sb1을 둘러싼 쌍 전자 밀도는 $BaZn_2Sb_2$ 에서 Zn 및 Sb 주변에 비해 상대적으로 축소되었고, (도 7(a) 참조) 예상대로 두 개의 음이온 구성 요소 사이의 극성을 줄일 수 있다. 반면에 Sb2 주변의 전자 쌍을 나타내는 어트랙터는 동일한 Cd 도핑으로 인해 훨씬 더 확장되었다. 이 두 가지 모순되는 ELF 변경의 결과로 극성 감소 효과가 예상만큼 크지 않을 수 있으며 캐리어 이동도가 개선되지 않을 수 있다. 또한, Zn/Cd 혼합으로 인한 원자 무질서는 3D 음이온 프레임워크를 통한 캐리어 이동성을 훨씬 더 방해했다. 이러한 계산 결과는 두 5원 화합물의 감소된 전기 전도도를 합리화할 수 있다.

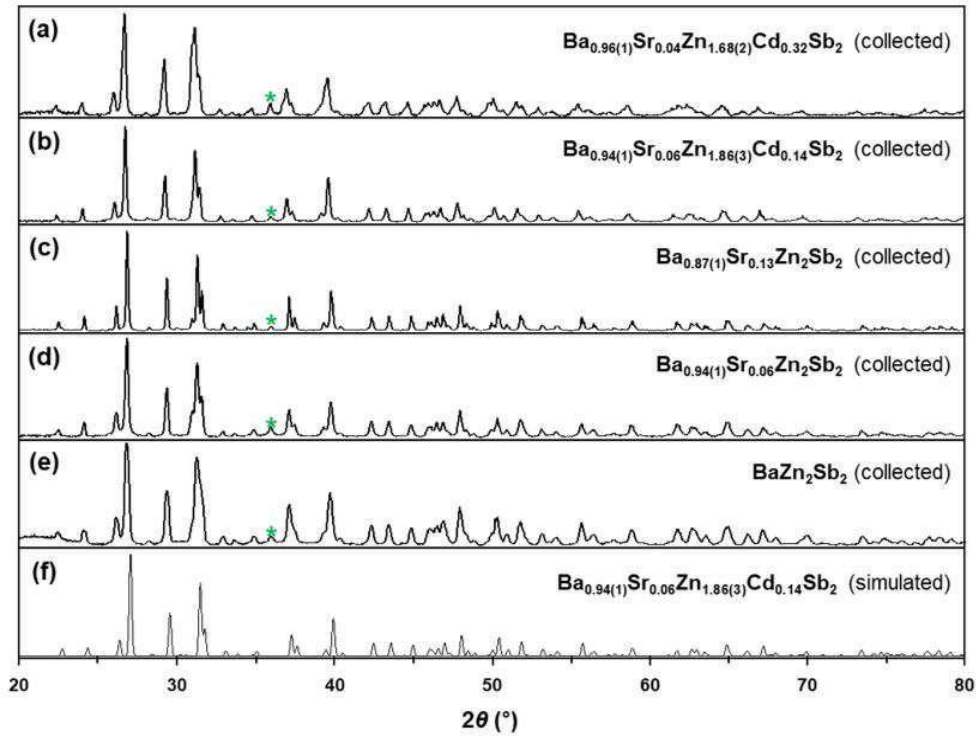
[0125] 3) 열전특성 측정

- [0126] $Ba_{1-x}Sr_xZn_{2-y}Cd_ySb_2$ 시스템에서 TE(Thermoelectric) 특성에 대한 Sr 및 Cd 도핑의 영향을 이해하기 위해 전기 전도도 σ , Seebeck 계수 S 및 열 전도도 κ 를 300 내지 673K의 온도 범위에서 4개의 화합물에 대해 측정했다.
- [0127] 먼저, 도 8의 (a)를 참고하면, 4개의 화합물의 온도 의존적 전기 전도도 σ 는 ca. 573K 까지 전반적인 감소 패턴을 보여주고, 이 온도를 초과하면 일반적인 반도체 거동에 따라 σ 값이 증가한다. 이러한 종류의 σ 값 이동은 캐리어 여기로 인한 바이폴라 효과로 인해 결국 캐리어 농도가 증가하기 때문이다. 동일한 유형의 σ 값 이동은 삼원 $BaZn_2Sb_2$ 에 대해 이미 알려져 있다. 관찰된 최대 σ 값은 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$, $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$, 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 에 대해 각각 167, 162, 128 및 121 S/cm이다. 매우 흥미롭게도, Sr-도핑으로 인한 정공 캐리어 농도 n 의 약간의 증가에도 불구하고, 전체 σ 값은 4원 및 5원 화합물에서 감소한다. n 과 σ 사이의 이러한 종류의 불일치는 1) 음이온 프레임워크에서 Zn/Cd 혼합물에 의해 증가된 음이온 무질서 및 2) DOS 곡선에서 공명 피크로 표시되는 E_F 근처의 향상된 유효 질량(도 6(c))으로 인한 감소된 이동도 μ 에 기인할 수 있다.
- [0128] 다음으로, 4가지 화합물의 온도 의존적 제백 계수 S 가 도 8(b)에 도시되어 있다. 일반적으로 S 는 캐리어 농도 n 에 반비례한다. 따라서 치환이 없는 3원 $BaZn_2Sb_2$ 와 Sr- 및 Cd- 도핑이 모두 있는 2개의 5원 화합물에 대한 S 값의 순서는 σ 값의 순서와 반대이다. 3개의 화합물의 S 는 ca. 560 K까지 점차 증가하고, $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$, $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 에 대해 최대값 264, 252 및 230 $\mu V/K$ 을 나타낸다. $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$ 에 대한 222 $\mu V/K$ 의 최대 S 는 더 높은 온도인 ca. 607 K에서 관찰되었다. 이 지점을 넘어서면 S 값이 점차 감소하는데, 이러한 현상 역시 양극성 효과에 기인한다고 볼 수 있다. 또한 측정된 온도 범위 내에서 양의 S 값은 p형 정공이 시스템의 주요 전하 캐리어임을 나타낸다.
- [0129] 한편, 도 9 (a)는 네 가지 화합물에 대한 온도 의존 열전도율 κ_{tot} 를 보여준다. 흥미롭게도 세 가지 화합물인 $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 는 κ_{tot} 가 ca. 573K까지 감소하는 패턴을 보인 다음 값이 약간 올라갔다. 따라서 $BaZn_2Sb_2$, $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 에 대한 최소 κ_{tot} 는 ca. 573K에서 각각 0.82, 0.68 및 0.64 W/mK 이다.
- [0130] 반면, 4원계 $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$ 는 ca. 623 K까지 감소하는 패턴을 보였고, 최소 κ_{tot} 는 0.49 W/mK 이다. 특히, 3개의 도핑된 화합물의 κ_{tot} 값은 도핑되지 않은 3원 화합물의 값보다 낮으며, 이는 양이온 및 음이온 무질서가 κ_{tot} 를 낮출 수 있음을 나타낸다. 흥미롭게도, Sr 도핑된 4원 화합물의 κ_{tot} 값은 2개의 Sr 및 Cd 도핑 5원 화합물보다 작다. 이러한 결과는 양이온 무질서(Ba/Sr-혼합)가 음이온 무질서(Zn/Cd-혼합)보다 κ_{tot} 에 더 큰 영향을 미치는 것을 의미하는 4차 화합물의 Sr-도펀트 양이 더 많기 때문이라고 예상된다. 일반적으로 총 열전도율 (κ_{tot})은 격자열전도율(κ_{latt})과 전자열전도율(κ_{elec})의 합이다. κ_{elec} 는 Wiedemann-Franz 법칙($\kappa_{elec} = L\sigma T$, L = Lorenz 수, σ 는 전기전도도, T 는 절대온도)을 이용하여 구할 수 있고, 격자열전도율(κ_{latt})은 $\kappa_{latt} = \kappa_{tot} - \kappa_{elec}$ 의 관계식에서 계산된다. 한편, 실험 평가에 따르면 κ_{tot} 에 대한 κ_{elec} 기여는 미미하다.
- [0131] 도 9의 (b)를 참고하면, 네 가지 화합물의 온도 의존 ZT 값이 도시되어 있다. 향상된 S 및 감소된 κ_{tot} 의 영향으로 인해 두 개의 Sr 및 Cd 도핑된 5원 화합물인 $Ba_{0.94(1)}Sr_{0.06}Zn_{1.86(3)}Cd_{0.14}Sb_2$ 및 $Ba_{0.96(1)}Sr_{0.04}Zn_{1.68(2)}Cd_{0.32}Sb_2$ 는 도핑되지 않은 3원 화합물 $BaZn_2Sb_2$ 에 비해 개선된 ZT 값을 나타냈다. 흥미롭게도, Sr이 도핑된 4원계 $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$ 의 S 가 4개의 화합물 중에서 가장 낮았지만, 이 화합물의 κ_{tot} 도 가장 작아서 도핑되지 않은 3원계 화합물의 거의 절반에 달했다. 그 결과 ca. 570K 이상의 고온 영역에서 $Ba_{0.87(1)}Sr_{0.13}Zn_2Sb_2$ 4원계의 ZT는 2개의 5원계 화합물의 ZT보다 높았고, 673K에서 최대값 0.64를 나타냈다.
- [0133] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에

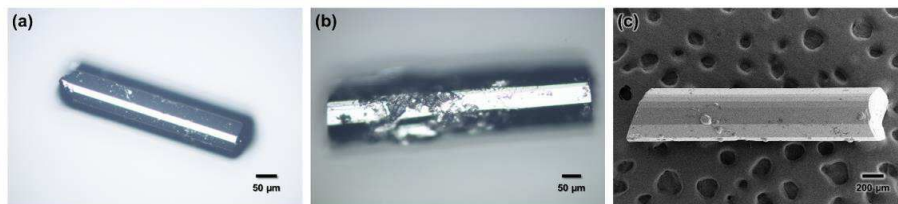
있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

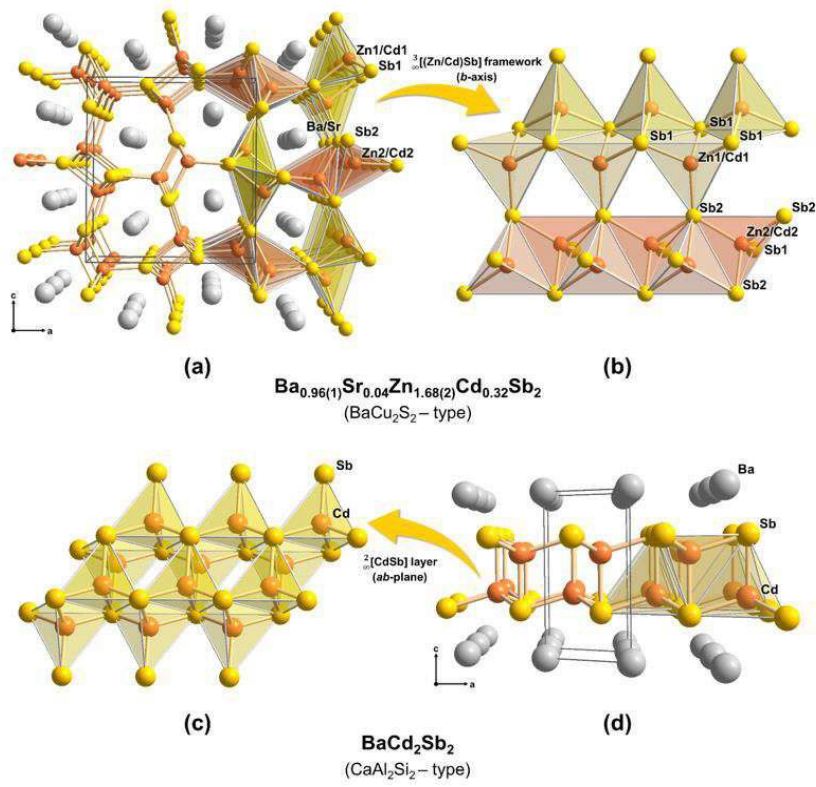
도면1



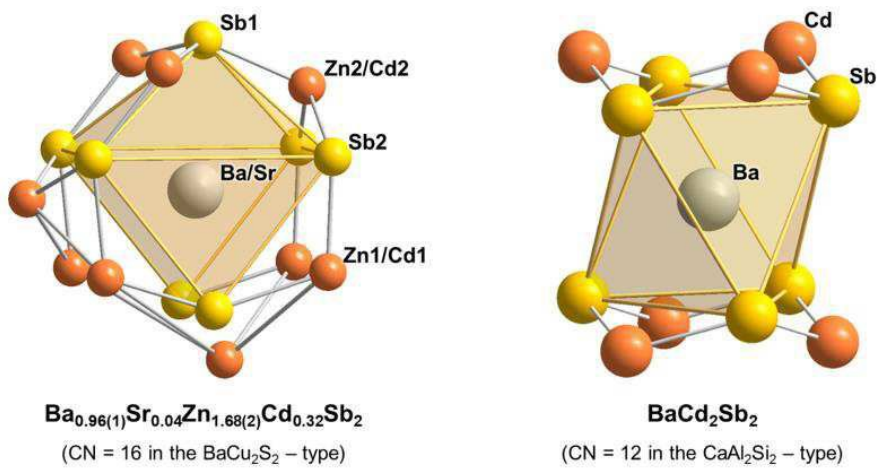
도면2



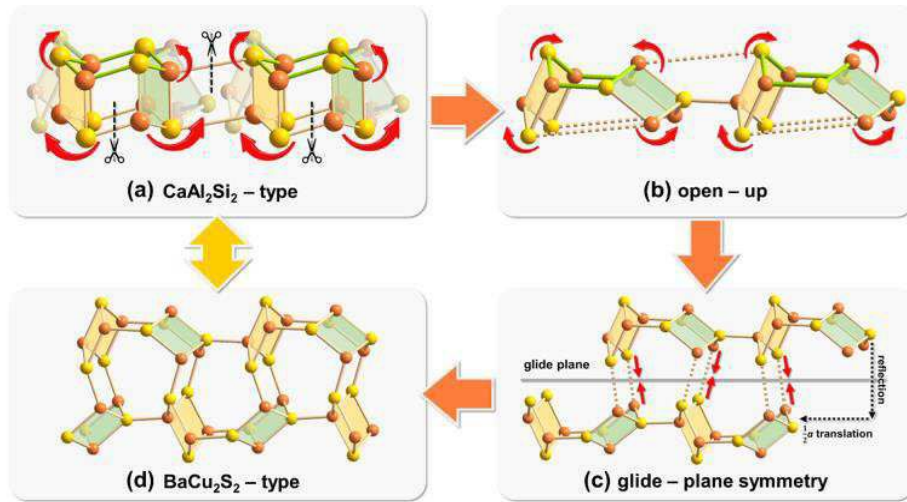
도면3



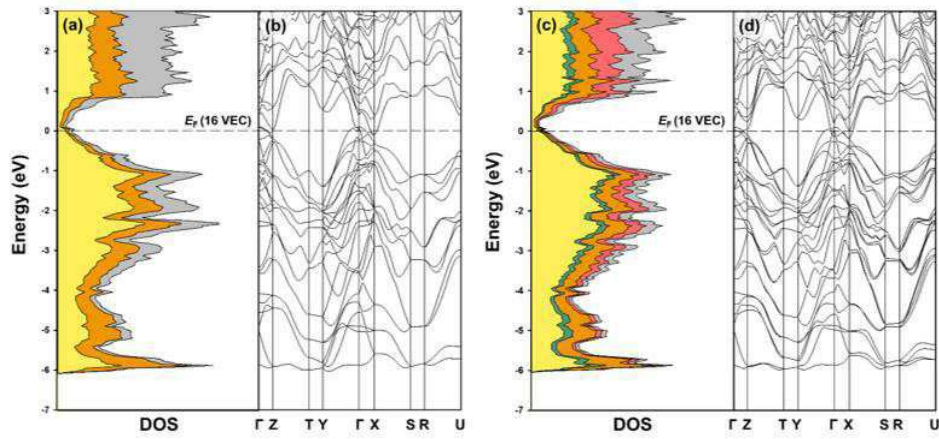
도면4



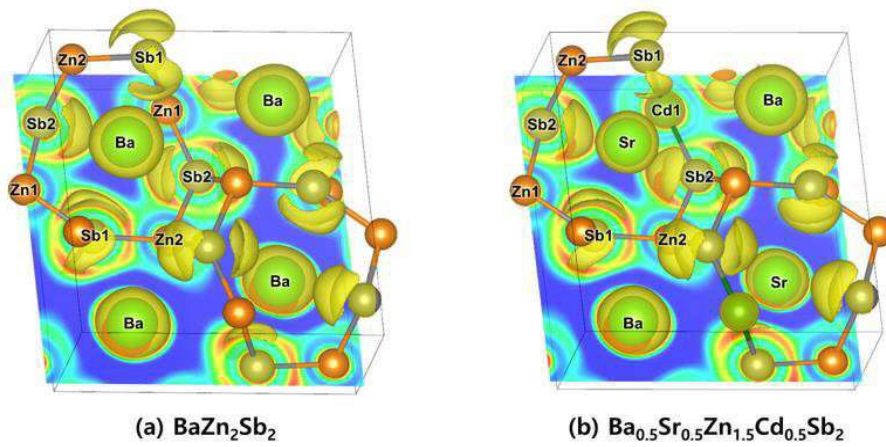
도면5



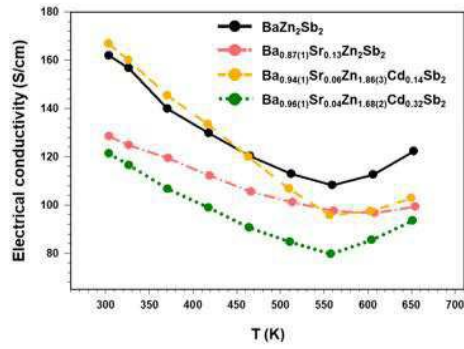
도면6



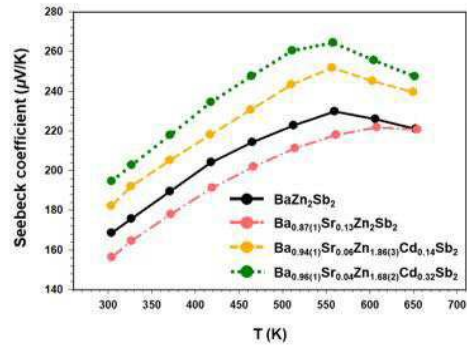
도면7



도면8

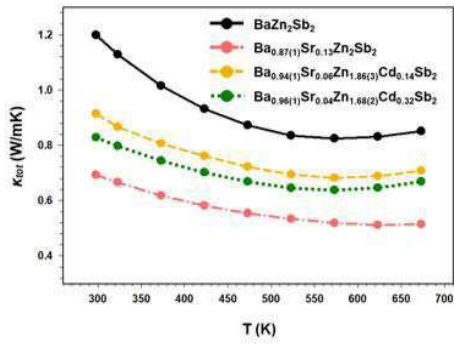


(a)

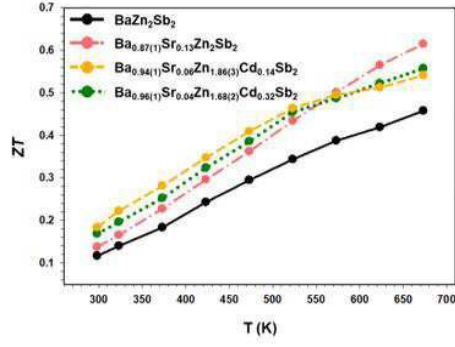


(b)

도면9



(a)



(b)