



등록특허 10-2489417



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월18일

(11) 등록번호 10-2489417

(24) 등록일자 2023년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10N 10/85 (2023.01) C01B 19/00 (2006.01)

H10N 10/01 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/16 (2013.01)

C01B 19/007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0059999

(22) 출원일자 2021년05월10일

심사청구일자 2021년05월10일

(65) 공개번호 10-2022-0152723

(43) 공개일자 2022년11월17일

(56) 선행기술조사문헌

US08759662 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김성진

경기도 고양시 일산서구 일현로 70, 104동 302호 (탄현동, 탄현마을1단지아파트)

황준필

서울특별시 강동구 천호대로 1057, 1316호 (천호동, 오피스텔트레벨)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

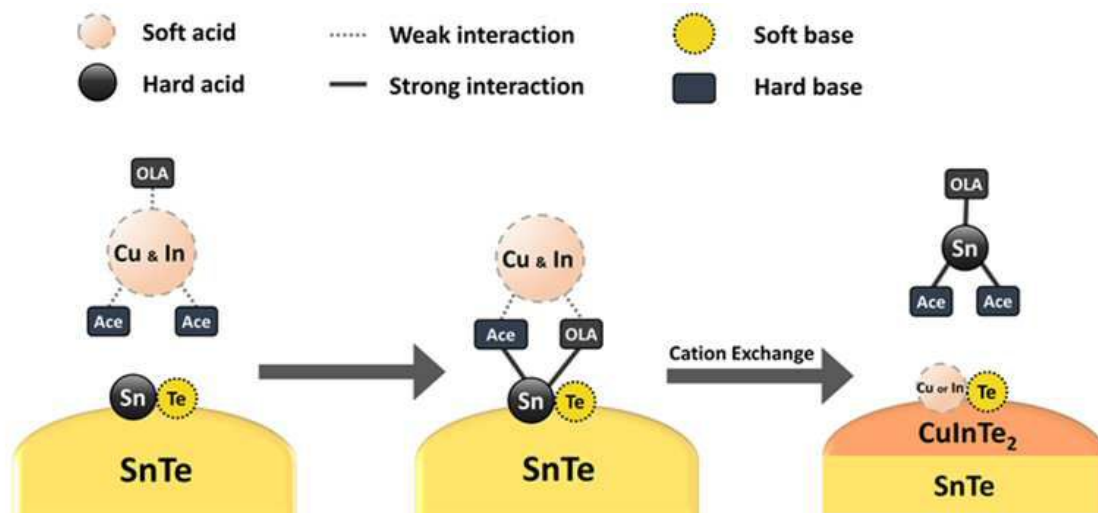
심사관 : 이양근

(54) 발명의 명칭 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 열전 소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본원은, 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 열전 소재, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/34 (2021.01)

C01P 2004/84 (2013.01)

(72) 발명자

한미경

광주광역시 북구 용봉로 77, 107호 (용봉동)

이민주

서울특별시 서대문구 이화여대2나길 21, 302호 (대현동)

김우철

서울특별시 강남구 선릉로 221, 206동 1901호 (도곡동, 도곡렉슬아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114383
과제번호	2018R1A2B2005455
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	태양광 에너지 하베스트를 위한 LSC용 무기-폴리머 혼성 형광체 소재 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 열전 소재로서,
상기 삼원계 물질 코팅층은 칼코젠 물질, 제 1 치환 물질, 및 제 2 치환 물질을 포함하고,
상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질은 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 금속과 상이하고,
상기 삼원계 물질은 CuInTe_2 이며,
상기 이원계 칼코제나이드 물질은 SnTe 인 것인,
열전 소재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 삼원계 물질 코팅층의 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질은 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 양이온 치환물인 것인, 열전 소재.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 삼원계 물질 코팅층의 두께는 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 직경의 3% 내지 20%인 것인, 열전 소재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 열전 소재는 도펀트로서 Bi, Ag, Cu, Cr, Sb, Zn, Se, S, In, Cd, Mg, Hg, Mn 및 Ca 중에서 선택되는 하나 이상을 추가 포함하는 것인, 열전 소재.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 코팅층 사이에서 에너지 포텐셜 장벽이 형성되고, 상기 에너지 포텐셜 장벽의 크기는 100 meV 내지 200 meV인 것인, 열전 소재.

청구항 9

이원계 칼코제나이드 물질 코어를 준비하는 단계;

제 1 치환 물질 전구체 및 제 2 치환 물질 전구체를 포함하는 삼원계 물질 전구체를 준비하는 단계; 및

상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 전구체를 혼합하고 양이온 치환 반응시켜 열전 소재를 획득하는 단계

를 포함하는, 열전 소재의 제조 방법으로서,

상기 삼원계 물질은 CuInTe_2 이며,

상기 이원계 칼코제나이드 물질은 SnTe 인 것인,

열전 소재의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 치환 물질 전구체 및 상기 제 2 치환 물질 전구체는 아세테이트(acetate) 계, 브로마이드(bromide) 계, 및 아이오다이드(iodide) 계 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 열전 소재의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 치환 물질 전구체 및 상기 제 2 치환 물질 전구체의 함량은 상기 이원계 칼코제나이드 물질 1 몰에 대하여 각각 n 몰 및 m 몰인 것인, 열전 소재의 제조 방법:

상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수임.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 양이온 치환 반응은 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 전구체를 혼합하고 가열하여 수행되는 것인, 열전 소재의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 양이온 치환 반응은 180℃ 내지 250℃ 온도 범위에서 수행되는 것인, 열전 소재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본원은, 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 열전 소재, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 열전 소자는 열과 전기를 직접적으로 변환할 수 있는 소자로서, 폐열 회수 시스템 분야 등에서 사용되어 왔다. PbTe 합금 열전 소재는 중온 범위에서 우수한 열전 성능 지수를 가지므로 폐열 회수 분야에서 많이 사용되어 왔고, 최근에는 SnTe 등의 친환경 원소로 구성된 열전 소재의 연구가 활발히 진행되어 왔다.

[0003] 한편, 열전 소자의 변환 효율은 열전 성능 지수라고 불리는 무차원 지수의 함수로서 $zT = S^2 \sigma T / (\kappa_L + \kappa_e)$ 로 나타낼 수 있다 (S: 제백 계수, σ : 전기 전도도, κ_L : 격자 열전도도, κ_e : 전자 열 전도도). 열전 성능 지수를 향상시키기 위한 전략으로 파워팩터(powerfactor, $S^2 \sigma$)를 증가시키거나 열전도도($\kappa_L + \kappa_e$)를 감소시키는 것이 제안되어 왔다. 그러나 제백 계수 및 전기 전도도는 역수 관계이기 때문에 파워팩터를 증가시키는 것은 어렵다. 하기 식 1의 볼츠만 수송 방정식(Boltzmann transport equation)으로부터 제백 계수는 DOS(density of state, $D(E)$), 산란 시간($\tau(E)$) 및 페르미-디랙 분포(Fermi-Dirac distribution) 등의 함수로써 유도될 수 있다:

[0004] [식 1]

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial E} D(E) (E - E_F) E \tau(E) dE}{\int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial E} D(E) E \tau(E) dE}$$

[0005]

[0006] 여기서, E는 전자 에너지, τ 는 산란 시간, D는 상태 밀도, F는 페르미-디랙 분포 함수이다. 상기 식 1의 분모는 전기 전도도이다. 그러므로, 제백 계수 및 전기 전도도를 벌크(bulk) 물질에서 동시에 향상시키는 것은 매우 어렵다.

[0007] 그리고, 전기 전도도를 최소화 시키면서 동시에 제백 계수를 향상시키고자 하는 많은 나노 기술적 시도가 진행되어 왔다. 제백 계수는 페르미 준위(Fermi level) 근처에서 $D(E)$ 및 $\tau(E)$ 를 조절함으로써 향상될 수 있고, $D(E)$ 의 조절은 공명 도핑 또는 양자 구속 효과에 의해 실행될 수 있으며, $\tau(E)$ 은 에너지 필터링 효과에 의해 조절될 수 있다. 상기 에너지 필터링은 분산된 나노 입자불순물(embedded impurity)의 포텐셜 장벽(potential barrier)에 의해 유도될 수 있다. 또한, 분산된 나노 입자 불순물은 단-중 파장대 포논에 대한 효과적인 포논 산란제(phonon scatterers)로 작용함으로써, κ_L 을 줄이는 효과적인 방법 중 하나로 보고되어 왔다. 그러나, 나노 입자 불순물이 분산된 구조에서는 일부 캐리어만이 장벽을 만날 기회를 가지므로 에너지 필터링 효과가 낮고, 포논 산란제로서의 역할을 하기에 밀도가 충분히 높지 않다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 논문 Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors, Journal of Solid State Chemistry 2012, 193, 19-25.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본원은, 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 열전 소재를 제공하고자 한다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원의 제 1 측면은, 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 열전 소재로서, 상기 삼원계 물질 코팅층은 칼코젠 물질, 제 1 치환 물질, 및 제 2 치환 물질을 포함하고, 상기 제 1 치환 물질 및

상기 제 2 치환 물질은 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 금속과 상이한, 열전 소재를 제공한다.

[0012] 본원의 제 2 측면은, 이원계 칼코제나이드 물질 코어를 준비하는 단계, 제 1 치환 물질 전구체 및 제 2 치환 물질 전구체를 포함하는 삼원계 물질 전구체를 준비하는 단계, 및 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 전구체를 혼합하고 양이온 치환 반응시켜 열전 소재를 수득하는 단계를 포함하는, 열전 소재의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원의 구현예들에 따른 열전 소재는, 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 것으로서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 코팅층 사이의 현저한 에너지 포텐셜 장벽으로 인하여 에너지 필터링 효과가 발생됨으로써 열전 소재의 제백 계수가 향상되고 이에 따른 열전 성능 지수가 향상된 특징이 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 열전 소재는, 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 것으로서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어와 상기 삼원계 물질 코팅층의 음향 임피던스 불일치로 인하여 간섭적 포논 산란이 강화되어 열전 소재의 격자 열전도도가 감소되고 이에 따른 열전 성능 지수가 향상된 특징이 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따른 열전 소재는, 상기 삼원계 물질 코팅층이 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 표면에 균일하게 형성됨으로써 상기 에너지 필터링 효과 및 간섭적 포논 산란 강화 효과가 효과적으로 발생된 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 양이온 치환 반응의 메커니즘 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다.

도 3의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 결정립 계면(코팅층)을 확대하여 측정된 고분해능 TEM 사진이다.

도 3의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 결정립 계면(코팅층)의 고속푸리에변환(fast Fourier transform, FFT) 패턴 사진이다.

도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 XRD 측정 결과이다.

도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, CuInTe_2 및 SnTe 의 결정 구조 모식도이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 STEM-EDS(Scanning TEM-Electron Dispersive Spectroscopy)를 사용한 조성 분석 결과이다.

도 6의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 비저항 그래프이다.

도 6의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 제백 계수 그래프이다.

도 6의 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 파워팩터 그래프이다.

도 6의 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 CuInTe_2 및 SnTe 의 밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다.

도 6의 e는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 비저항 그래프이다.

도 6의 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 제백 계수 그래프이다.

도 6의 g는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 파워팩터 그래프이다.

도 7의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 열전도도 그래프이다.

도 7의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 격자 열전도도 그래프이다.

도 7의 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 열전도도 그래프이다.

도 8의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 열전 성능 지수 그래프이다.

도 8의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체 및 선행 문헌의 열전 구조체의 열전 성능 지수 비교 그래프이다.

도 8은 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 열전 성능 지수 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, "양이온 치환 반응"의 기재는, 열전 소재의 제조 과정에서, 열전 소재의 금속을 상기 열전 소재의 금속과 상이한 금속으로 치환하는 것을 의미하며, 양이온 치환물이란 상기 치환되는 상이한 금속을 의미한다.
- [0027] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 제 1 측면은, 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 삼원계 물질 코팅층을 포함하는 열전 소재로서, 상기 삼원계 물질 코팅층은 칼코젠 물질, 제 1 치환 물질, 및 제 2 치환 물질을 포함하고, 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질은 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 금속과 상이한, 열전 소재를 제공한다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 삼원계 물질 코팅층의 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질은 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 양이온 치환물인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 삼원계 물질 코팅층은 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 표면에서 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 금속이 양이온 치환 반응을 통해 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질로 치환되어 형성되는 것일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 치환 물질은 Cu, Cs 및 Ag 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 제 2 치환 물질은 Bi, Sb, Ga 및 In 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제

한되지 않을 수 있다.

- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질은 용해도곱(K_{sp})을 고려하여 선정된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질과 상기 칼코젠 물질 간의 용해도곱은 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 용해도곱에 비해 작은 것일 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 용해도곱(K_{sp})은 양이온 치환 반응을 예측할 수 있는 열역학적 요소로서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 용해도곱 보다 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질과 상기 칼코젠 물질 간의 용해도곱이 작음으로써, 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 금속은 자발적으로 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질로 치환되어, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 표면에 상기 삼원계 물질 코팅층이 형성될 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질은 HSAB(hard and soft acid and bases) 이론을 고려하여 선정된 것일 수 있다. 구체적으로, HSAB(hard and soft acid and bases) 이론은 강 산(hard acid) 양이온은 강 염기(hard base)와 강하게 결합하고, 약 산(soft acid) 양이온은 약 염기(soft base)와 강하게 결합한다는 것을 추론할 수 있다. 일례로서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질은 SnTe이고 상기 삼원계 물질은 CuInTe₂일 경우, 구리 아세테이트(copper acetate, Cu(Ac)₂), 인듐 아세테이트(indium acetate, In(Ac)₃), 및 올레일아민(oleylamine, OLA)을 포함하는 용액을 SnTe와 혼합하면, SnTe 표면에서 Sn과 Cu 및 In 양이온 간의 양이온 치환 반응이 발생할 수 있다. HSAB 이론에 따르면, 상기 구리 아세테이트 및 인듐 아세테이트는 이온화되기 쉬우므로 Cu²⁺ 및 In³⁺이 생성되기 쉽고, 상기 SnTe의 Sn²⁺은 강 산이므로 주입된 금속(Cu²⁺ 및 In³⁺)에 비해 아세테이트(Ac⁻)와 더 안정적인 산-염기 쌍을 형성하기 때문에, 쉽게 금속 아세테이트(metal acetate) 복합체를 형성할 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 삼원계 물질은 CuInTe₂, AgInTe₂, CuBiTe₂, AgBiTe₂, CuSbTe₂, 및 AgSbTe₂ 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어의 직경은 약 100 nm 내지 약 3000 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어의 직경은 약 100 nm 내지 약 3000 nm, 약 100 nm 내지 약 2000 nm, 약 100 nm 내지 약 1000 nm, 약 200 nm 내지 약 3000 nm, 약 200 nm 내지 약 2000 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 1000 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 삼원계 물질 코팅층의 두께는 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 직경의 약 3% 내지 약 20%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 삼원계 물질 코팅층의 두께는 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 직경의 약 3% 내지 약 20%, 약 3% 내지 약 15%, 약 3% 내지 약 10%, 약 4% 내지 약 20%, 약 4% 내지 약 15%, 약 4% 내지 약 10%, 약 5% 내지 약 20%, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 5% 내지 약 10%인 것일 수 있다. 상기 삼원계 물질 코팅층의 두께가 상기 범위를 벗어날 경우, 포논의 간접적 산란 효과가 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 삼원계 물질 코팅층은 삼원계 물질의 나노 입자가 균일하게 묻혀져 형성된 균일층인 것일 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 삼원계 물질의 결정 구조는 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 결정 구조와 유사한 것일 수 있다. 일례로서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질은 SnTe이고 상기 삼원계 물질은 CuInTe₂일 경우, 상기 SnTe는 Te²⁻ 음이온을 포함하는 공간군(space group)이 Fm3m인 FCC 암염(rock salt) 구조이고, 상기 CuInTe₂는 공간군(space group)이 I42d 인 정방형(tetragonal) 구조인 것을 확인할 수 있다. 따라서, 정방형(tetragonal) CuInTe₂는 Te 음이온이 FCC 케이지(cage)를 이루고 Cu⁺ 및 In³⁺ 양이온이 사면체(tetrahedral site)에 있는 구조로서, SnTe 결정 구조와 유사한 구조임을 확인할 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열전 소재는 도펀트로서 Bi, Ag, Cu, Cr, Sb, Zn, Se, S, In, Cd, Mg, Hg, Mn 및 Ca 중에서 선택되는 하나 이상을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 도펀트는 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 페르미 준위(Fermi level) 근처의 공명 상태를 만들거나, 가전자대 오프셋(valance band offset)을 줄이고 제백 계수를 증가시키는 역할을 할 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질은 SnTe, SnSe, SnS, PbTe, PbSe, PbS, ZnTe,

ZnSe, ZnS, ZnO, GeTe, Cu₂Te, 및 Cu₂Se 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열전 소재는 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 코팅층 사이에서 에너지 포텐셜 장벽이 형성될 수 있고, 상기 에너지 포텐셜 장벽의 크기는 약 100 meV 내지 약 200 meV인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 에너지 포텐셜 장벽의 크기는 약 100 meV 내지 약 200 meV, 약 100 meV 내지 약 190 meV, 약 100 meV 내지 약 180 meV, 약 100 meV 내지 약 170 meV, 약 100 meV 내지 약 160 meV, 약 100 meV 내지 약 150 meV, 약 100 meV 내지 약 140 meV, 약 100 meV 내지 약 130 meV, 약 100 meV 내지 약 120 meV, 또는 약 100 meV 내지 약 110 meV일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 코팅층 사이에서 형성된 에너지 포텐셜 장벽은 전도 캐리어를 차단하여 에너지 필터링 효과를 발생시킬 수 있다. 상기 에너지 필터링 효과는 제백 계수의 향상을 초래하며, 상기 제백 계수 향상에 대한 계산은 볼츠만 수송 방정식을 기반으로 수행되는 것일 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어와 상기 삼원계 물질 코팅층의 음향 임피던스 불일치로 인하여 간섭적 포논 산란이 강화되므로 열전 소재의 격자 열전도도가 감소되고 따라서 열전 성능 지수가 향상될 수 있다. 구체적으로, 이동하는 포논(traveling phonon) 위상이 상기 삼원계 물질 코팅층을 통과할 때 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 코팅층의 음향 임피던스 차이로 인해 포논의 위상 지연이 발생하고, 이러한 다중 포논의 위상 지연은 간섭을 일으키므로 강력한 포논 산란을 유발할 수 있다. 상기 간섭적 포논 산란은 넓은 포논 스펙트럼 내에서 짧은 포논 평균 자유 행로(mean free path)를 만들므로 열전 분야에서 강력한 이점으로 작용할 수 있다.

[0045] 본원의 제 2 측면은, 이원계 칼코제나이드 물질 코어를 준비하는 단계, 제 1 치환 물질 전구체 및 제 2 치환 물질 전구체를 포함하는 삼원계 물질 전구체를 준비하는 단계, 및 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 전구체를 혼합하고 양이온 치환 반응시켜 열전 소재를 수득하는 단계를 포함하는, 열전 소재의 제조 방법을 제공한다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어를 준비하는 단계는 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어를 분말 형태로 만드는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 치환 물질 전구체 및 제 2 치환 물질 전구체를 포함하는 삼원계 물질 전구체를 준비하는 단계는 상기 삼원계 물질 전구체를 용액 상으로 제조하고, 상기 용액의 산소 및 수분을 제거하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 삼원계 물질 전구체 용액은 유기 리간드로서 올레일아민(oleylamine, OLA), 올레산(oleic acid), 트리옥틸포스핀(trioctyl phosphine, TOP), 및 트리부틸포스핀(tributyl phosphine, TBP) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 용매로서 옥타데센(1-octadecene, 1-ODE), 메틸사이클로헥산(methyl cyclohexane) 및 톨루엔(toluene) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 치환 물질 전구체 및 제 2 치환 물질 전구체는 아세테이트(acetate) 계, 브로마이드(bromide) 계, 및 아이오다이드(iodide) 계 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 일례로서, 상기 제 1 치환 물질 전구체는 구리 아세테이트(Cu(Ac)₂)일 수 있고, 상기 제 2 치환 물질 전구체는 인듐 아세테이트(In(Ac)₃)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온 치환 반응은 용해도곱을 고려하여 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 용해도곱(K_{sp})은 양이온 치환 반응을 예측할 수 있는 열역학적 요소로서, 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질과 칼코젠 물질 간의 용해도곱은 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 용해도곱에 비해 작음으로써, 상기 이원계 칼코제나이드 물질의 금속은 자발적으로 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질로 치환되어, 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 표면에 상기 삼원계 물질 코팅층이 형성될 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온 치환 반응은 HSAB(hard and soft acid and bases) 이론을 고려하여 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, HSAB(hard and soft acid and bases) 이론은 강 산(hard acid) 양이온은 강 염기(hard base)와 강하게 결합하고, 약 산(soft acid) 양이온은 약 염기(soft base)와 강하게 결합한다는 것을 추론할 수 있다. 일례로서, 상기 이원계 칼코제나이드 물질은 SnTe이고 상기 삼원계 물질은 CuInTe₂일 경

우, 구리 아세테이트(copper acetate, $\text{Cu}(\text{Ac})_2$), 인듐 아세테이트(indium acetate, $\text{In}(\text{Ac})_3$), 및 올레일아민(oleylamine, OLA)을 포함하는 용액을 SnTe와 혼합하면, SnTe 표면에서 Sn과 Cu 및 In 양이온 간의 양이온 치환 반응이 발생할 수 있다. HSAB 이론에 따르면, 상기 구리 아세테이트 및 인듐 아세테이트는 이온화되기 쉬우므로 Cu^{2+} 및 In^{3+} 이 생성되기 쉽고, 상기 SnTe의 Sn^{2+} 은 강 산이므로 주입된 금속(Cu^{2+} 및 In^{3+})에 비해 아세테이트(Ac^-)와 더 안정적인 산-염기 쌍을 형성하기 때문에, 쉽게 금속 아세테이트(metal acetate) 복합체를 형성할 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 치환 물질 전구체 및 상기 제 2 치환 물질 전구체의 함량은 상기 이원계 칼코제나이드 물질 1 몰에 대하여 각각 n 몰 및 m 몰일 수 있고, 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 치환 물질 및 상기 제 2 치환 물질의 전구체의 함량은 상기 이원계 칼코제나이드 물질 1 몰에 대하여 각각 1 몰 내지 6 몰, 1 몰 내지 5 몰, 1 몰 내지 4 몰, 1 몰 내지 3 몰, 1 몰 내지 2 몰, 2 몰 내지 6 몰, 2 몰 내지 5 몰, 2 몰 내지 4 몰, 2 몰 내지 3 몰, 3 몰 내지 6 몰, 3 몰 내지 5 몰, 3 몰 내지 4 몰, 4 몰 내지 6 몰, 4 몰 내지 5 몰, 또는 5 몰 내지 6 몰일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n은 상기 m과 같거나 상기 m 보다 작은 정수일 수 있다. 상기 n과 상기 m이 같을 때 열전 소재의 제벡 계수가 가장 높게 나타날 수 있으며, 상기 n이 상기 m 보다 약간 작을 때 열전 소재의 신뢰성이 높을 수 있다. 구체적으로 상기 n 과 상기 m의 비(n:m)는 3:5 내지 5:5인 것일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온 치환 반응은 상기 이원계 칼코제나이드 물질 코어 및 상기 삼원계 물질 전구체를 혼합하고 가열하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온 치환 반응은 약 180℃ 내지 약 250℃ 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 양이온 치환 반응은 약 180℃ 내지 약 250℃, 약 180℃ 내지 약 240℃, 약 180℃ 내지 약 230℃, 약 180℃ 내지 약 220℃, 약 180℃ 내지 약 210℃, 약 180℃ 내지 약 200℃, 약 180℃ 내지 약 190℃, 약 190℃ 내지 약 250℃, 약 190℃ 내지 약 240℃, 약 190℃ 내지 약 230℃, 약 190℃ 내지 약 220℃, 약 190℃ 내지 약 210℃, 약 190℃ 내지 약 200℃, 약 200℃ 내지 약 250℃, 약 200℃ 내지 약 240℃, 약 200℃ 내지 약 230℃, 약 200℃ 내지 약 220℃, 약 200℃ 내지 약 210℃, 약 210℃ 내지 약 250℃, 약 210℃ 내지 약 240℃, 약 210℃ 내지 약 230℃, 약 210℃ 내지 약 220℃, 약 220℃ 내지 약 250℃, 약 220℃ 내지 약 240℃, 약 220℃ 내지 약 230℃, 약 230℃ 내지 약 250℃, 약 230℃ 내지 약 240℃, 또는 약 240℃ 내지 약 250℃ 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0058] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0060] [실시예]

[0061] <실시예 1: $\text{CuInTe}_2/\text{SnTe}$ 나노구조체의 제조>

[0062] 1) 올레일아민(oleylamine, OLA)(Alfa Aesar, 70%, tech grade) 25 mL 및 옥타데센(1-octadecene, 1-ODE)(Alfa Aesar, 90%, tech grade) 175 mL 혼합 용액에 CuInTe_2 의 전구체인 구리 아세테이트($\text{Cu}(\text{Ac})_2$) 및 인듐 아세테이트($\text{In}(\text{Ac})_3$)(Sigma-Aldrich, hydrate, 98% reagent grade)를 용해시킨 뒤, 500 mL 용량의 삼구 플라스크(three-neck flask)에서 100℃, 진공 조건에서 1 시간 동안 산소 및 수분을 제거하였다. $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 및 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 는 SnTe 1 몰에 대해 각각 1 몰, 3 몰, 5 몰, 및 7 몰의 비로 첨가하여 다양한 몰 비의 전구체로 코팅된 나노구조체 샘플을 만들었으며, 상기 나노구조체 샘플은 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 및 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 전구체의 몰 비에 따라 CG-Cu:In/x:y로 명명하였다 (x: 구리아세테이트의 몰 비, y: 인듐아세테이트의 몰 비). 또한, SnTe 1 몰에 대하여 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 및 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 를 각각 3 몰 및 5 몰 첨가하고 (CG-Cu:In/3:5), $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 및 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 를 각각 5 몰 및 3 몰 첨가하여 (CG-Cu:In/5:3), 나노구조체 샘플을 제작하였다.

[0063] 2) 1)의 용액에 볼 밀 처리된(ball-milled) SnTe 분말 6 g을 첨가하고 180℃까지 가열하여 양이온 치환 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 어두운 색을 띠는 용액을 대기에서 상온까지 식힌 후, 침전물을 톨루엔 및 아세

톤으로 세척하고 원심 분리하여 모았다. 침전물을 진공 조건에서 12 시간 동안 건조시켜 CuInTe₂/SnTe 분말을 제조하였다.

[0064] 3) 2)에서 제조된 CuInTe₂/SnTe 분말의 잔여 유기물을 제거하기 위하여 진공 조건, 450℃에서 30 분 동안 어닐링(annealing)하였다. 어닐링된 분말을 핫프레스에서(Hot-press)에서 600℃, 1 시간 동안 소결시켜 펠렛을 만들고, 이것을 550℃에서 다시 어닐링한 뒤 측정을 위한 적당한 모양으로 잘랐다.

[0065] 상기 Cu(Ac)₂ 및 In(Ac)₃은 용해도곱(K_{sp}) 및 HSAB 이론을 고려하여 친환경 원소 중 가장 용이한 전구체로 선정되었다. 용해도곱(K_{sp})은 양이온 치환 과정의 원동력으로 고려되었다. 용해도곱은 용액 내 이온의 고체 및 용해 상태 사이의 평형 상수이다. 양이온 치환 반응의 자발성은 호스트 칼코게나이드 금속과 유입된 칼코게나이드 금속 간의 용해도 차이를 통해 예측할 수 있다. Sn보다 낮은 K_{sp}를 갖는 칼코게나이드 금속은 자발적으로 Sn²⁺ 양이온을 용해하는 양이온 치환 과정을 거쳐 SnTe 표면에 금속 칼코게나이드 코팅층을 형성할 것이라고 예측할 수 있다. 하기 표 1은, G.D. Moon 등이 언급한 다양한 칼코게나이드 금속에 대한 용해도곱을 나타낸 표이다. K_{sp}를 고려하였을 때, SnTe의 자발적 양이온 치환 반응에 대한 후보로서 Bi, Ag, Cu, Cd, Hg, Pb, Pt, In 및 Sb을 고려할 수 있다. Pearson의 HSAB(hard and soft acid and bases) 이론은 용매, 리간드 및 이온의 상호 작용을 예측하는 도구로 사용하였다. HSAB 이론으로부터 강 산(hard acid) 양이온 (예: Zn²⁺, Sn²⁺)은 강염기(예: I⁻)와 더 강하게 결합하고, 약 산(예: Cd²⁺, Ag⁺, Cu⁺) 양이온은 약염기(예: Ac⁻)와 강하게 결합한다는 것을 추론할 수 있다. 도 1을 참조하여 설명하면, SnTe의 CuInTe₂로의 양이온 치환 반응은, 양이온이 쉽게 방출될 수 있고 Sn²⁺은 주입된(ingoing) 금속(Cd²⁺, Ag⁺ 및 Cu⁺)보다 Ac⁻와 더 안정적인 산-염기 쌍을 형성하기 때문에, Cd²⁺, Ag⁺ 및 Cu⁺ 아세테이트와 같은 약 산 콤플렉스(complex)에 의해 우선되는 반응이다. 호스트 양이온(Sn²⁺)과 리간드(OLA, Ac⁻)의 높은 친화도는 입자 표면으로부터 양이온이 방출되도록 할 수 있다. 본원에서는, 독성 문제로 인하여 Cu(Ac)₂ 및 In(Ac)₃를 선택했다. 하기 표 1을 참고하면, In³⁺는 강 산으로 간주되지만 Sn²⁺보다 K_{sp}가 현저히 낮음을 확인할 수 있다.

표 1

solid	E = S	E = Se	E = Te
CuE	5 × 10 ⁻³⁶	2 × 10 ⁻⁴⁰	-
In ₂ E ₃	6 × 10 ⁻⁷⁶	-	-
CdE	1 × 10 ⁻²⁸	4 × 10 ⁻³⁵	1 × 10 ⁻⁴²
SnE	1 × 10 ⁻²⁶	5 × 10 ⁻³⁴	-
ZnE	3 × 10 ⁻²⁵	1 × 10 ⁻²⁷	-

[0066]

[0067] 도 2는, CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도 2의 a 및 b로부터 결정립 계면에 코팅층이 형성되었음을 확인할 수 있고, 도 2의 c)로부터 수십 nm 크기의 나노 입자가 뭉쳐서 코팅층을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0068] 도 3의 a는, CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 결정립 계면(코팅층)을 확대한 고분해능 TEM 사진이고, 도 3의 b는, 도 3의 a영역의 고속푸리에변환(fast Fourier transform, FFT) 패턴 사진이며, 도 4a는 CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 XRD 측정 결과이다. 도 3의 b로부터CuInTe₂ 및 SnO₂ 상을 확인했으며, 이는 도 4a의 XRD 데이터에서 CuInTe₂ 및

SnO₂ 상이 관찰된 결과와 일치한다. 도 4b를 참조하면 XRD의 강한 피크는 Te²⁻ 음이온을 포함하는 공간 그룹(space group) Fm3m를 갖는 SnTe의 FCC 암염(rock salt) 구조와 명확하게 일치함을 확인할 수 있다. 그러나 약 25° 및 40° (2θ) 부근에서, space group I42d 인 정방형(tetragonal) CuInTe₂의 약한 피크가 관찰되었다. 이를 통해 정방형의 CuInTe₂는 SnTe의 결정 구조와 유사성을 가지며, Te 음이온은 Cu⁺와 In³⁺ 양이온이 tetrahedral site에 있는 FCC 구조임을 확인하였다.

[0069] 도 5는, CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 STEM-EDS(Scanning TEM-Electron Dispersive Spectroscopy)를 사용한 조성 분석 결과로서, CuInTe₂ 코팅층이 CuInTe₂의 물비와 유사한 Cu, In 및 Te 원자를 대부분 포함하고 있음을 나타냈다. 종합하면, 고해상도 TEM, FFT 패턴 및 EDS 분석 결과로부터, SnTe 결정립계에서 양이온 치환 반응을 통해 CuInTe₂ 나노 입자로 이루어진 균일한 코팅층이 형성된 것을 확인하였다.

[0071] <실험예 1: CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 전기적 특성 측정>

[0072] 실시예 1에서 제작된 다양한 물 비의 전구체로 제작된 CuInTe₂/SnTe 나노구조체 샘플 및 코팅되지 않은 SnTe 샘플의 전기적 특성을 측정하였다 (도 6). 구체적으로, Cu(Ac)₂ 및 In(Ac)₃를 SnTe 1 몰에 대해 각각 1 몰 및 1 몰(CG-Cu:In/1:1), 3 몰 및 3 몰(CG-Cu:In/3:3), 5 몰 및 5 몰(CG-Cu:In/5:5), 7 몰 및 7 몰(CG-Cu:In/7:7), 3 몰 및 5 몰(CG-Cu:In/3:5), 및 5 몰 및 3 몰(CG-Cu:In/5:3) 첨가하여 다양한 물 비의 전구체로 코팅된 나노구조체 샘플을 제작하였다. 도 6의 a 및 e는, 비저항 그래프이고 도 6의 b 및 f는, 제백 계수 그래프이고 도 6의 c 및 g는, 파워팩터 그래프이며 도 6의 d는, CuInTe₂ 및 SnTe의 밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다. 비저항과 제백 계수는 전구체 물 비에 대한 명확한 추세를 나타냈다. CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 저항 및 제백 계수는 코팅되지 않은 SnTe에 비하여 향상됨을 확인하였으며, 구체적으로 전구체의 물 비가 증가함에 따라 저항 및 제백 계수가 증가함을 확인하였다.

[0073] 하기 표 2의 홀 효과 측정 결과에서는 CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 캐리어 농도 및 이동도가 코팅되지 않은 SnTe 보다 감소했음을 나타냈다. 이것은 주로 CuInTe₂의 포텐셜 장벽에 의한 전도 캐리어 차단으로 인해 발생하는 에너지 필터링 효과에 의한 것으로, 제백 계수의 증가 또한 CuInTe₂의 포텐셜 장벽에 의한 에너지 필터링으로 인해 발생한다. 도 6의 d를 참조하면, SnTe는 180 meV의 좁은 밴드갭을 갖지만, CuInTe₂는 약 1 eV의 밴드갭을 갖는다. 제백 계수의 모델링을 통해 포텐셜 장벽을 약 100 meV정도로 예측할 수 있다.

[0074] 구체적으로, 제백 계수 향상에 대한 계산은 볼츠만의 수송방정식을 기반으로 수행되었다. 도 6의 b를 참조하여 설명하면, 검은 실선은 코팅층이 없는 SnTe의 계산 결과이다. CuInTe₂ 코팅층에 의한 에너지 필터링을 모델링하기 위해 이종(heterophases) 상 사이의 포텐셜 장벽을 통한 전송 확률(transmission probability)을 설명하는 문헌의 하기 식 2를 참고하였다:

[0075] [식 2]

$$T_B = \frac{4E(E_B - E)}{E_B^2 \sinh^2 \left(2w_B \sqrt{2m^* (E_B - E) / \hbar} \right) + 4E(E_B - E)}, \quad (E < E_B)$$

$$= \frac{4E(E - E_B)}{E_B^2 \sinh^2 \left(2w_B \sqrt{2m^* (E - E_B) / \hbar} \right) + 4E(E - E_B)}, \quad (E > E_B)$$

[0076]

[0077] 상기 식 2에서 E_B는 장벽 높이, m^{*}은 유효 질량, w_B는 장벽 두께(코팅층 두께)이다. 전송 확률 T_B는 식 1의 Fermi-Dirac 적분의 적분으로 구해진다. 결과는 도 6의 b에 나타났다. 약 100 meV의 장벽 높이는 CG-Cu:In/7:7 나노구조체 샘플에 가장 적합했다. 상기 결과는 CuInTe₂와 SnTe 사이의 포텐셜 장벽 높이가 약 100 meV임을 나타낸다. 그러나 다양한 코팅층 두께(w_B)는 계산에서 무시할만한 차이를 만들었다. 상기 제백 계수의 계산을 위하

여, 피팅 파라미터 fraction factor(f_v)를 사용하였다. 상기 fraction factor는 전체 결정립 수에 대한 코팅된 결정립의 수를 가정하여 구한 값으로서, CG-Cu:In/5:5 샘플의 경우 f_v 값 0.7, CG-Cu:In/7:7 샘플의 경우 f_v 값 1로 하여 계산한 것이 가장 잘 맞았다. 따라서, 제백 계수의 향상은 CuInTe₂ 코팅층을 통한 에너지 필터링에서 기인함을 확인할 수 있었다. 제백 계수 향상으로 인해, CG-Cu:In/5:5 샘플의 파워팩터는 코팅되지 않은 SnTe의 파워팩터 값인 약 1.8 mW/mK²로부터 약 2.1 mW/mK²까지 증가하였다.

표 2

샘플	캐리어 농도 (cm ⁻³)	이동도 (cm ² /Vs)
uncoated SnTe	4.781×10^{19}	6.976×10^2
CG-Cu:In/1:1	4.481×10^{19}	5.640×10^2
CG-Cu:In/3:3	3.147×10^{19}	6.933×10^2
CG-Cu:In/5:5	4.448×10^{19}	3.823×10^2
CG-Cu:In/7:7	3.504×10^{19}	3.270×10^2

<실험예 2: CuInTe₂/SnTe 코어셸 나노구조체의 열적 특성 측정>

실시에 1에서 제작된 다양한 몰 비의 전구체로 제작된 CuInTe₂/SnTe 나노구조체 샘플 및 코팅되지 않은 SnTe 샘플의 열적 특성을 측정하였다 (도 7). 도 7의 a 및 c는, 열전도도 그래프이고, 도 7의 b는, 격자 열전도도 그래프이다. 모든 코팅된 입자 샘플의 총 열전도율은 코팅되지 않은 SnTe보다 감소했다. 총 열전도도(κ_t)를 전자와 포논의 기여로 나누기 위해, Wiedemann Franz 법칙, $\kappa_e = L\sigma T$ 를 사용하였고, 총 열전도도 (κ_{total})에서 전자 열전도도 (κ_e)를 뺐다. 격자 열전도도(κ_L)는 도 7의 b에 표시된 것과 같이 크게 감소하였으며 거의 최소 열전도도를 기록하였다. Cahill의 모델에 따르면 SnTe의 최소 열전도율은 0.44 W/mK로 알려져 있다. 도 7의 b에 따르면, 본원의 대부분의 나노구조체 샘플에서 격자 열전도도는 약 0.4 내지 약 1.5 W/mK였으며, 최고 온도에서 격자 열전도도는 최소 열전도도에 가까웠다. 이러한 격자 열전도도의 감소는 간접적 포논 산란에 의한 것으로 추정된다. 불순물 상이 결정립계에 위치하면 이동하는 포논(traveling phonon)의 위상이 불순물을 통과할 때 불순물과 모재의 음향 임피던스 차이로 인해 포논의 위상 지연이 발생하고, 이러한 다중 포논의 위상 지연은 간섭을 일으키므로 강력한 포논 산란을 유발할 수 있다. 상기 간접적 포논 산란은 넓은 포논 스펙트럼에서 짧은 포논 평균 자유 행로(mean free path)를 만들며, 이것은 열전 분야에서 강력한 이점으로 작용할 수 있다. 도 7의 b에서 나타난 바와 같이 결정립 코팅된 샘플의 격자 열전도감소는 본 발명자의 이론적 계산 결과와 일치하였다. 또한, 도 7의 b를 참고하면, SnTe 및 CuInTe₂를 포함하는 비균질 매질의 Klemens 이론에 기반하여 계산된 열전도도는 SnTe 보다 비슷하거나 훨씬 높은 것으로 나타났으며, 이는 CuInTe₂의 열전도도가 SnTe 보다 높기 때문이다. 따라서, 결정립 코팅된 CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 격자 열전도도 감소는 전통적인 복합 재료 이론을 사용하여 설명할 수 없으며, 초저 격자 열전도도 값은 간접적 포논 산란에 의한 것이라고 추정할 수 있다.

<실험예 3: CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 열전 성능 지수(zT) 측정>

실시에 1에서 제작된 다양한 몰 비의 전구체로 제작된 CuInTe₂/SnTe 나노구조체 샘플 및 코팅되지 않은 SnTe 샘플의 열전 성능 지수(zT)를 실험예 1 및 2의 측정값을 바탕으로 계산하였다 (도 8). 도 8의 a는, 열전 성능 지수 그래프로서, CuInTe₂/SnTe 코어셸 나노구조체의 열전 성능 지수는 823K에서 1.68, 측정 온도 구간에서 평균 0.7 정도로서 해당 물질과 온도 대역에서 가장 높은 값을 가짐을 확인하였다. 열전 성능 지수는 CG-Cu:In/1:1 샘플부터 CG-Cu:In/5:5 샘플까지 증가했으며, CG-Cu:In/7:7 샘플은 낮은 파워팩터(823K에서 1.8 mW/mK²)로 인해 CG-Cu:In/5:5보다 열전 성능 지수가 낮았다. CG-Cu:In/7:7의 높은 전기 저항은 코팅되지 않은 SnTe에 필적하는 낮은 파워팩터를 초래했다. 따라서, CG-Cu:In/5:5 샘플이 823K에서 1.68의 최고 열전 성능 지수 값을 가졌다.

또한, 열전도도 및 제백 계수를 시간 차를 두고 반복 측정한 결과로부터, CG-Cu:In/5:5 샘플 및 CG-Cu:In/3:5 샘플의 데이터의 변화 폭이 CG-Cu:In/5:3 샘플보다 적은 것을 확인할 수 있었다. 따라서, Cu 및 In의 함량이 같거나 Cu의 함량이 In 함량 보다 약간 적은 것이 Cu 함량이 In 함량 보다 많은 것에 비해 열전 소재 물성이 더 안정적인 것을 확인하였다. 다른 선행 문헌의 열전 구조체와의 열전 성능 지수 비교는 도 8의 b에 나타났다. CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체의 823K에서 zT 값이 목록 중 가장 높았다. CdS 또는 Cu₂Te 나노분말이 분산된 SnTe 나노구조체는 CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체에 비해 열전 성능 지수가 낮았다. 이는 결정립 코팅된 CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체의 구조가 기존의 나노 분말이 분산된 SnTe 나노구조체보다 열전 성능 지수를 향상시키는데 있어서 더 효율적임을 시사한다. 동등한 비교를 위한 예로서, CuInTe₂ 나노 분말이 분산된 SnTe 나노구조체는 열전 성능 지수가 873K에서 1.0 zT으로 기록되었으나, 총 열전도도는 873K에서 2.0 W/mK로, 823K에서 1.09 W/mK인 본원의 실시예 값 보다 현저히 높았다. 이것은 구조적 차이가 열전 성능의 향상을 초래할 수 있음을 시사한다. 도 8의 b를 참고하면, 종래 기술의 CdTe/SnTe 코팅 입자와 비교하여, 본원의 CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 823K에서의 zT 값 및 온도 구배(약 370K 내지 약 823K)에서의 평균 zT 값이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 본원의 CuInTe₂/SnTe 나노구조체의 온도 구배(약 370K 내지 약 823K)에서의 평균 zT 값은 상기 다른 선행 문헌의 열전 구조체의 값보다 높음을 확인할 수 있다.

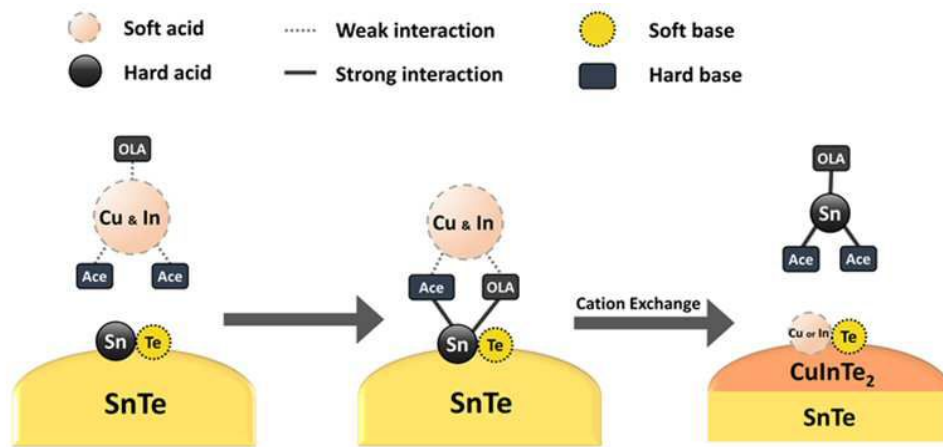
[0086] 종합하면, 본원 실시예에서의 결정립 코팅된 구조를 갖는 열전 CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체는 SnTe 입자 표면에서 양이온 치환에 의해 CuInTe₂ 층을 형성하여 합성되었다. HSAB 이론, 열역학적 팩터 및 두 이종상의 구조적 유사성은 양이온 치환 공정에서 중요한 것으로 밝혀졌다. CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체의 열전 성능은 캐리어 에너지 필터링 및 코팅된 결정립계에 의해 유도되는 간접적 포논 산란에 의해 향상되었다. CuInTe₂ 코팅층에 의한 포텐셜 장벽은 저에너지 캐리어(홀)를 산란시켜 제백 계수를 향상시킨다. 볼츠만 수송 방정식을 기반으로 한 계산에 따르면 SnTe와 CuInTe₂ 사이의 장벽 높이는 약 100 meV이다. 결정립 코팅된 CuInTe₂/SnTe 나노복합체의 제백 계수는 코팅되지 않은 SnTe 보다 약 40% 내지 약 50% 향상되었다. 파워팩터는 CG-Cu:In/5:5 나노복합체의 경우 약 1.8에서 약 2.1 mW/mK²로 향상되었다. 격자 열전도도는 파동 유사 포논의 간섭에 의한 포논 산란 강화로 인해 코팅되지 않은 SnTe에서 감소했다. CuInTe₂ 코팅층과 SnTe 모재의 음향 임피던스 불일치는 포논 위상 지연을 일으켜 다중 포논의 간섭을 일으킨다. 결정립 코팅된 CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체의 격자 열전도도는 거의 최소 열전도도인 약 1.4 내지 약 0.4 W/mK로 기록되었다. 간접적 포논 산란에 의한 격자 열전도도의 대폭 감소로 인해 결정립 코팅된 CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체의 총 열전도율은 823K에서 약 1.09 W/mK로 기록되었으며, 이는 SnTe에 비해 상당히 낮은 값이다. CG-Cu:In/5:5 나노복합체의 열전 성능 지수는 코팅되지 않은 SnTe의 2 배 이상인 823K에서 1.68을 기록했다. 결정립 코팅된 CuInTe₂/SnTe 코어셀 나노구조체의 엄청난 기능적 향상은 캐리어 에너지 필터링과 일관된 포논 산란의 시너지 효과로 인해 발생함을 확인하였다.

[0088] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

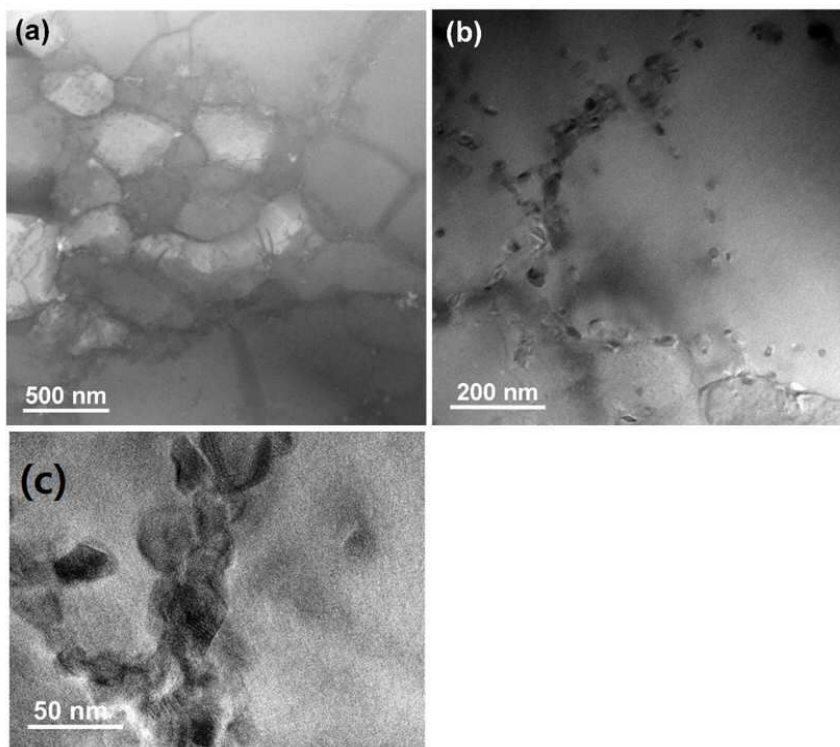
[0089] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

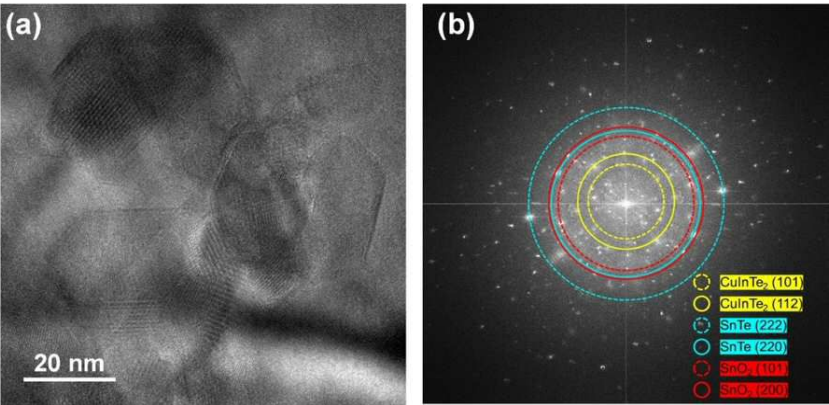
도면1



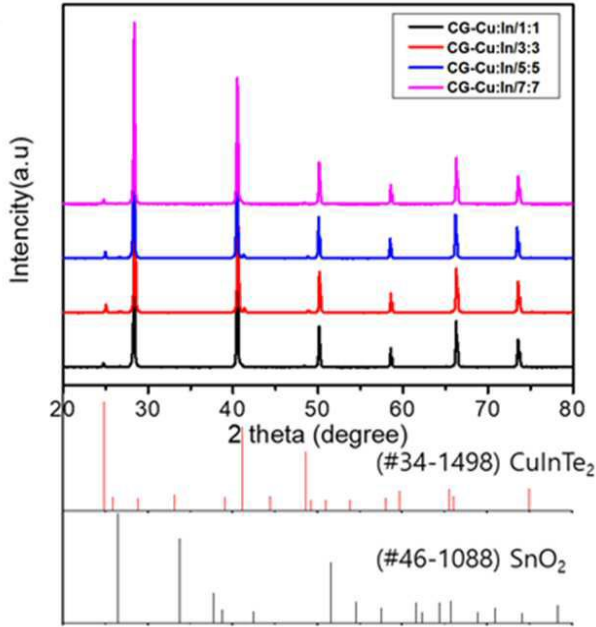
도면2



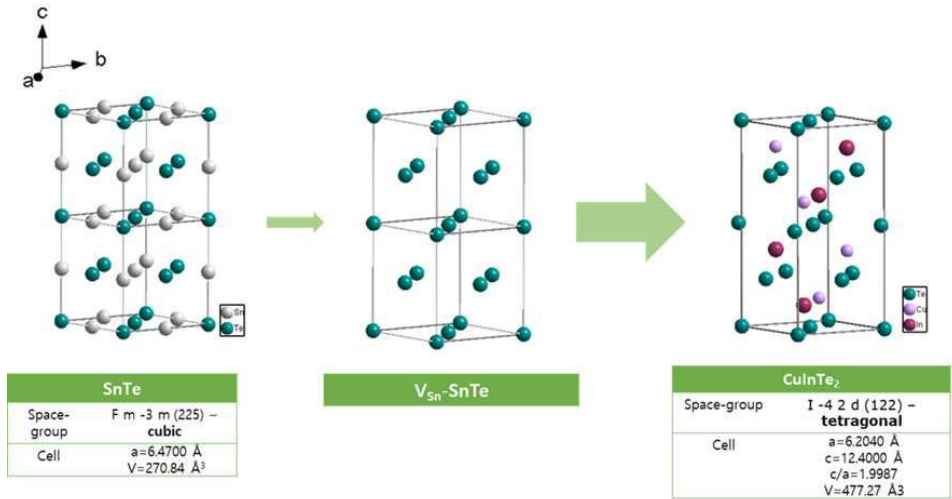
도면3



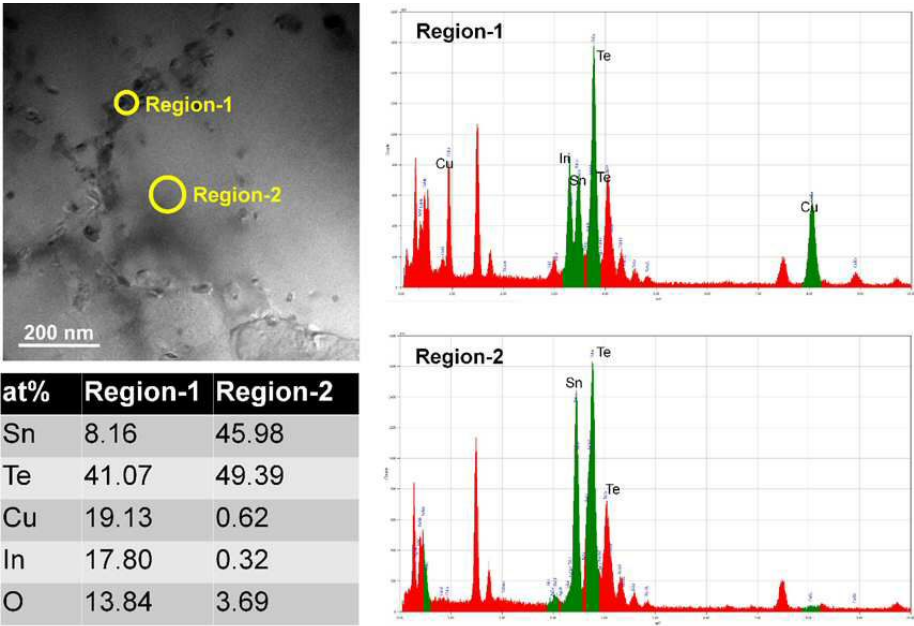
도면4a



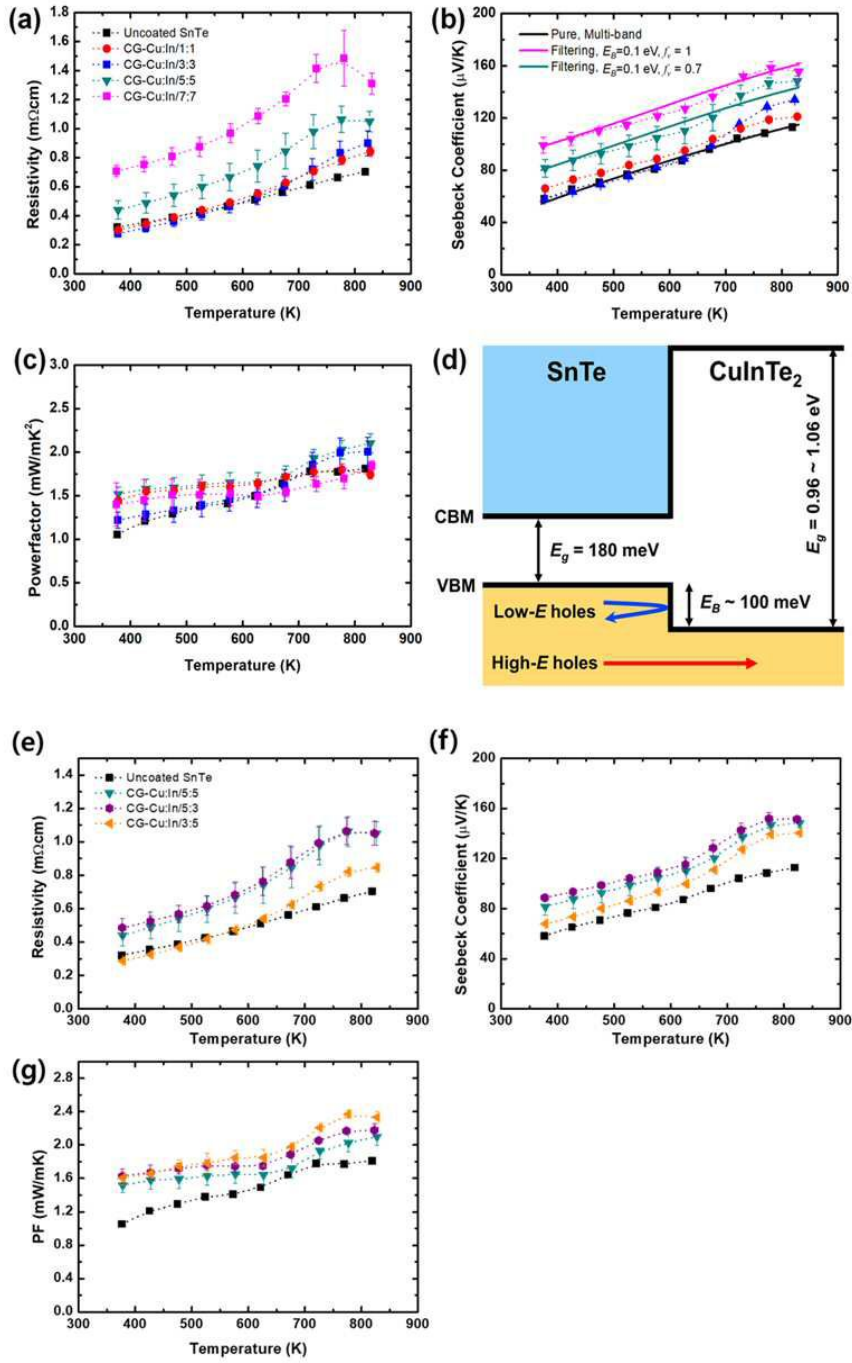
도면4b



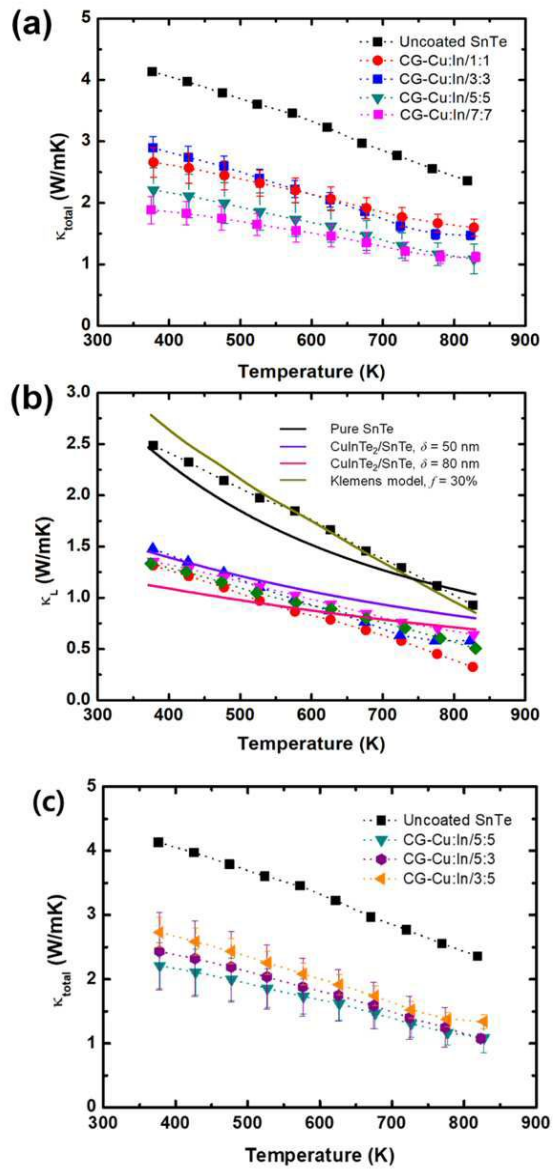
도면5



도면6



도면7



도면8

