



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월22일

(11) 등록번호 10-1514233

(24) 등록일자 2015년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 35/12 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0149102
 (22) 출원일자 2013년12월03일
 심사청구일자 2013년12월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130130461 A*
 JP2005133202 A
 JP2007146283 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국교통대학교산학협력단
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
 (72) 발명자
 김일호
 충청북도 충주시 이류면 대학로 50, 신소재공학과
 (충주대학교)
 유신욱
 충북 충주시 거룡2길 17, 9동 508호 (용산동, 주
 공1단지아파트)
 (74) 대리인
 특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 노영철

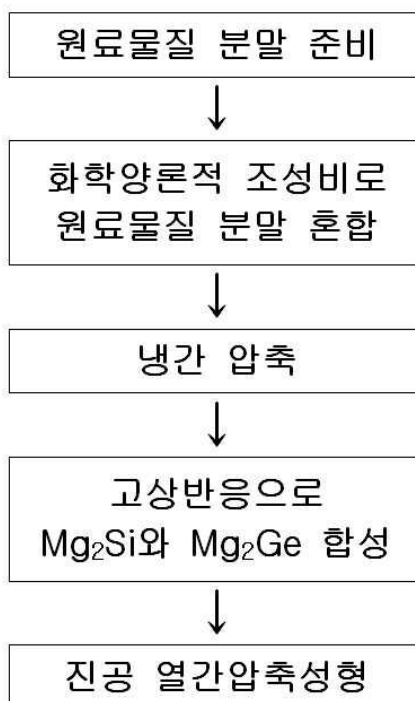
(54) 발명의 명칭 **고용체 열전재료의 제조방법 및 열전재료**

(57) 요약

본 발명은 열전재료의 제조방법에 관한 것으로, Mg₂Si와 Mg₂Ge의 원료물질 분말을 준비하는 단계; 상기 원료물질 분말을 화학양론적 조성비에 따라 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 원료물질 분말을 열처리를 통해 고체 상태에서 반응시켜 Mg₂Si와 Mg₂Ge를 고상합성하는 단계;를 포함하며, 상기 고상합성하는 단계에서 합성된 Mg₂Si와 Mg₂Ge가

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



고용체 상태로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 열전재료는, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합된 것을 특징으로 하며, 이러한 열전재료는 원료분말을 고체상태에서 반응시켜서 제조된 것일 수 있다.

본 발명의 열전재료는, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합함으로써, 열전성능을 향상 시킬 수 있는 효과가 있다. 또한, 상기한 열전재료의 제조방법은, 원료분말을 혼합하여 고체상태에서 반응시키는 공정만으로 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합된 열전재료를 제조할 수 있기 때문에, 낮은 제조비용으로 성능이 향상된 열전재료를 제조할 수 있는 효과가 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	B0009047
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술진흥원
연구사업명	지역혁신센터 조성사업
연구과제명	친환경 에너지 부품소재센터
기여율	1/1
주관기관	한국교통대 산학협력단
연구기간	2013.03.01 ~ 2014.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

Mg₂Si와 Mg₂Ge의 원료물질 분말을 준비하는 단계;

상기 원료물질 분말을 화학양론적 조성비에 따라 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 원료물질 분말을 열처리를 통해 고체 상태에서 반응시켜 Mg₂Si와 Mg₂Ge를 고상합성하는 단계;를 포함하며,

상기 고상합성하는 단계에서 합성된 Mg₂Si와 Mg₂Ge가 고용체 상태로 혼합되는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 고상합성하는 단계가 773~973K의 온도범위에서 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 고상합성하는 단계가 1~10시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 고상합성하는 단계 뒤에 진공상태에서 열간압축성형을 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 열간압축성형을 수행하는 단계가, 10~100MPa의 압력과 973~1173K의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 고상합성하는 단계를 수행하기 전에, 상기 혼합된 원료물질 분말을 냉간압축하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 냉간압축 공정이 10~1000MPa의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 고상합성하는 단계를 수행하기 전에, 도핑원소를 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 고상합성하는 단계를 수행한 이후에, 도핑원소를 도핑하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전재료의 제조방법 및 열전재료에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 열전성능이 향상된 Mg₂X계 열전재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 500K에서 800K까지의 중온 영역에서 우수한 열전특성을 보이는 Mg₂X (X = Si, Ge, Sn)는 성분원소가 독성이 없고, 매장량이 많아 친환경적이고 경제적인 열전 재료로 각광받고 있다.

[0003] 열전재료의 성능지수(figure of merit, $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$)를 향상시키기 위해서는 높은 제벡계수(Seebeck coefficient, α)와 전기전도도(electrical conductivity, σ), 그리고 낮은 열전도도(thermal conductivity, κ)가 필수적이며, 재료인자 $\beta = (m^* / m_e)^{3/2} \mu \kappa_L^{-1}$ (m^* 는 density-of-states effective mass이고, m_e 는 the mass of electron이고, μ 는 the carrier mobility이며, κ_L 는 the lattice thermal conductivity이다.)에 의존하므로 결과적으로 높은 성능지수를 얻기 위해서는 낮은 열전도도(thermal conductivity)와 높은 캐리어 이동도(carrier mobility)를 가져야 한다. 열전재료의 β 를 비교해 보면, SiGe는 1.2~2.6, FeSi₂는 0.05~0.8인데

비해 Mg_2X 는 3.7~14의 높은 값을 가지며, 또한 전기비저항의 감소와 함께 포논 스캐터링(phonon scattering)에 의한 열전도도의 감소를 기대해 볼 수 있다.

[0004] 이에 따라서 Mg_2X 계 열전재료의 열전성능을 향상시키는 방법에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0005] 한편, 높은 열전성능지수를 가진 물질 중에 현재 많이 사용되고 있는 물질은 Bi_2Te_3 및 그의 고용체(solid solution)물질들이다. 특히 고용체 열전재료의 경우에는 점 결함에 의한 포논 스캐터링의 영향으로 열전도도가 감소하여 성능지수를 향상시킬 수 있는 효과가 있으나, 균일한 고용체를 형성하지 못하여 편석이 발생하는 경우에는 오히려 열전성능이 크게 감소하는 문제가 있기 때문에 균일한 고용체를 형성하려는 기술이 개발되고 있다.(등록특허 제10-0440268호)

[0006] 또한, Mg_2X 계 열전재료에 대해서도 고용체 열전재료를 제조하려는 노력이 이어지고 있으나, Mg가 산화하는 특성과 원료물질들의 녹는점이 일정하지 않은 등의 이유로 만족할만한 특성을 갖는 고용체 열전재료를 제조하지 못하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-0440268호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 열전성능이 향상된 Mg_2X 계 열전재료 및 그 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 열전재료의 제조방법은, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 원료물질 분말을 준비하는 단계; 상기 원료물질 분말을 화학양론적 조성비에 따라 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 원료물질 분말을 열처리를 통해 고체 상태에서 반응시켜 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 를 고상합성하는 단계;를 포함하며, 상기 고상합성하는 단계에서 합성된 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0010] 고용체(solid solution)는 고체의 결정 속에 다른 원소의 원자 또는 분자가 혼입해서 균일하게 분포하여, 어느 부분에서나 동일한 조성을 보이는 용액의 경우와 같은 상태로 된 것을 말한다.

[0011] Mg_2Si 와 Mg_2Ge 는 모두 Mg의 화합물로서 열전성능을 나타내는 물질이지만, 조성설계 및 구조와 성능을 조절하는 것에 어려움이 있고, Mg가 산화하거나 휘발하는 특성이 있으며, Mg, Si, Ge의 녹는점(melting point)이 일정하지 않아 증력으로 인한 편석과 반응하지 않은 원소들이 나타나게 되는 등의 문제로 인하여 고용체를 제조하기 어려우며, 따라서 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 고용체로 구성된 열전재료를 제조하는 기술은 사용되지 않고 있었다.

[0012] 본 발명의 발명자들은 고상반응법으로 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 고용체 상태에 있는 열전재료를 제조하는 방법을 발명하였다. 물론, 고체 상태의 물질을 반응시키는 고상반응법은 종래에도 사용되던 공정이지만, Mg와 Si 및 Ge의 원료물질 분말을 혼합한 뒤에 고상반응을 수행하는 경우에 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 각각 형성될 뿐만 아니라 이들이 자연적으로 고용체를 구성하여 열전재료의 성능이 향상되는 점은 종래에는 예측하지 못하였던 내용이다.

[0013] 이때, 고상합성하는 단계는 773~973K의 온도범위에서 1~10 시간동안 수행되는 것이 바람직하다. 이들 범위보다 낮은 온도에서 짧은 시간동안 고상합성하는 경우에는 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 완전하게 합성되지 않아서 고용체를 형성할 수 없으며, 이 범위보다 높은 온도에서 오랜 시간동안 고상합성하는 경우에는 제조비용이 향상되는 단점이

있고, 더 심할 경우에는 제2상이 형성되거나 Mg가 산화 또는 휘발하는 문제가 있다.

- [0014] 고상합성에 의해서 분말형태로 제조된 고용체 열전재료는 진공상태에서 열간압축하여 성형할 수 있으며, 이러한 열간압축 성형은 10~100MPa의 압력과 973~1173K 의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 범위보다 낮은 압력과 온도에서 열간압축하는 경우에는 원하는 밀도로 성형할 수 없으며, 이 범위보다 높은 압력과 온도에서 열간압축하는 경우에는 제조비용이 높아지고 제2상이 형성되는 등의 문제가 발생한다.
- [0015] 또한 고상합성 단계를 수행하기에 앞서서 혼합된 원료물질 분말을 냉간압축하는 것이 좋으며, 이러한 냉간압축은 10~1000MPa의 압력의 범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 냉간압축 공정은 원료물질 분말들이 접촉하는 면적을 넓힘으로써 이후의 고상반응 과정에서 원료물질 분말 사이의 확산을 촉진시키기 위한 것이며, 냉간압축 공정을 수행하지 않는 경우에는 고상반응이 부분적으로 진행되어 전체적으로 균질한 합성 결과를 얻을 수 없고 반응되지 않은 원료물질이 남는 문제가 생길 수 있다. 이 압력보다 낮은 압력에 냉간압축을 수행할 경우에는 냉간압축에 의한 고상반응 및 확산의 촉진 효과를 얻을 수 없으며, 이보다 높은 압력에서 냉간압축을 수행할 경우에는 비용이 높아지는 단점이 있다.
- [0016] 나아가 제조된 고용체 열전재료의 전기전도도와 제백계수를 최적화하기 위하여 도핑원소를 도핑할 수 있으며, 이를 위하여 고상합성하는 단계를 수행하기 전에 도핑원소를 첨가하거나 고상합성하는 단계를 수행한 이후에 도핑원소를 도핑할 수 있다.
- [0017] 그리고 상기 목적을 달성하기 위한 열전재료는, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합된 것을 특징으로 하며, 이러한 열전재료는 원료분말을 고체상태에서 반응시켜서 제조된 것일 수 있다.
- [0018] 이때, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합된 열전재료에는 도펀트가 도핑될 수 있으며, 전기전도도와 제백계수를 최적화하는 도펀트를 도핑함으로써 열전성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0019] 또한, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 몰 비율이 8:2~4:6인 경우에 고용체 열전재료의 열전성능이 좋다.

발명의 효과

- [0020] 상술한 바와 같이 구성된 열전재료는, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합함으로써, 열전성능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0021] 또한, 상기한 열전재료의 제조방법은, 원료분말을 혼합하여 고체상태에서 반응시키는 공정만으로 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체 상태로 혼합된 열전재료를 제조할 수 있기 때문에, 낮은 제조비용으로 성능이 향상된 열전재료를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 열전재료의 제조공정을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 고상반응 공정을 수행한 뒤의 분말에 대한 X선 회절분석 결과이다.
- 도 3은 진공 열간압축성형을 수행한 시편에 대한 X선 회절분석 결과이다.
- 도 4는 제조된 시편의 격자상수의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5 내지 도 9는 제조된 시편의 미세구조를 촬영한 전자현미경 사진이다.
- 도 10은 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 전기전도도를 측정한 결과이다.
- 도 11은 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 제백계수를 측정한 결과이다.
- 도 12는 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 열전도도를 측정한 결과이다.
- 도 13은 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 무차원 열전성능지수를 계산한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 열전재료의 제조공정을 나타낸 순서도이다.

- [0025] 먼저, 원료물질인 Mg (99.99%, <math><45\mu\text{m}</math>), Si (99.99%, <math><45\mu\text{m}</math>) 및 Ge (99.99%, <math><45\mu\text{m}</math>)의 분말을 준비하였다.
- [0026] 그리고 화학양론적 조성비에 맞추어 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 몰 비율이 각각 3:7, 5:5 및 7:3이 되도록 원료물질 분말을 혼합하였으며, 비교를 위하여 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 만으로 구성된 원료분말도 준비하였다.
- [0027] 상기한 비율로 혼합된 원료물질 분말을 600MPa의 압력으로 냉간압축을 수행하였다. 이러한 냉간압축 공정을 수행함으로써, 원료물질 분말들이 접촉하는 면적을 넓힘으로써 이후의 고상반응 과정에서 원료물질 분말 사이의 확산을 촉진시킬 수 있다. 냉간압축 공정을 수행하지 않는 경우에는 고상반응이 부분적으로 진행되어 전체적으로 균질한 합성 결과를 얻을 수 없고, 반응되지 않은 원료물질이 남는 문제가 생길 수 있다.
- [0028] 다음으로 알루미늄이나 도가니에 장입한 뒤에 773K의 온도에서 6시간 동안 고상반응 공정을 수행하여, Mg_2Si 와 Mg_2Ge 를 합성하였다.
- [0029] 합성된 분말을 내경이 10mm인 고강도 흑연 다이에 장입한 뒤에 1073K의 온도에서 70MPa의 압력으로 2시간 동안 진공 열간압축성형을 수행하여 시편을 제조하였다.
- [0030] 그리고 상기한 과정으로 제조된 시편들에 대하여 다양한 물리적 특성을 측정하였다.
- [0031] 도 2는 고상반응 공정을 수행한 뒤의 분말에 대한 X선 회절분석 결과이고, 도 3은 진공 열간압축성형을 수행한 시편에 대한 X선 회절분석 결과이다. 편의에 따라서 제조된 열전재료의 조성을 몰 비율에 따라서 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$)로 표시하였다.
- [0032] 아래쪽에 표시된 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 표준 회절피크와 비교할 때, 도 2에서는 고상반응 공정을 수행한 분말에서는 Mg_2Si 및/또는 Mg_2Ge 에 해당하는 피크만이 관찰되어 고상반응에 의한 합성이 성공적으로 수행된 것을 확인할 수 있으며, 도 3에서는 진공 열간압축성형을 수행하는 과정에서 다른 2차상이 형성되지도 않은 것을 확인할 수 있다. 이와같이, 본 실시예에서 열처리에 의한 고상반응 공정만으로 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 완전하게 합성된 것은, 열처리에 의한 고상반응을 수행하기에 앞서서 냉간압축 공정을 수행함으로써 원료물질 분말들의 반응 및 확산을 촉진하였기 때문이다.
- [0033] 다만, Ge의 첨가량이 많을수록 회절피크가 낮은 쪽으로 조금씩 이동하여, 격자상수가 증가한 것으로 나타났다.
- [0034] 도 4는 제조된 시편의 격자상수의 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0035] 도 4는 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 에서 x 의 분률, 즉 Ge의 분률을 기준으로 표시한 것이며, Ge 함량이 증가할수록 격자상수가 0.635nm에서 0.639nm로 선형적으로 증가하였다. 이는 선행연구들에서 확인된 Mg_2Si (0.6352nm)와 Mg_2Ge (0.6392nm)의 격자상수 범위에 속하는 것이며, 결과적으로 베가드의 법칙을 만족시키고 있는 것으로부터 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 서로 잘 고용된 구조임을 확인할 수 있다.
- [0036] 결국 고상반응 공정 이후에 합성된 분말 및 진공 열간압축성형 공정을 거친 시편은 모두 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 고용체인 것을 확인할 수 있으며, Mg_2Ge 이 Mg_2Si 에 고용됨에 따라 격자상수가 증가하였다.
- [0037] 도 5 내지 도 9는 제조된 시편의 미세구조를 촬영한 전자현미경 사진이다. 도 5는 Mg_2Si 단독으로 구성된 시편이고, 도 6 내지 도 8은 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 비율이 각각 7:3, 5:5 및 3:7인 시편이며, 도 9는 Mg_2Ge 단독으로 구성된 시편이다.
- [0038] 진공 열간압축성형을 통해, 모든 시편에서 이론밀도 98%이상의 치밀한 성형체를 얻을 수 있었다. 도 5의 Mg_2Si 는 어두운 회색을 나타냈고, 도 9의 Mg_2Ge 는 밝은 회색을 나타냈으며, 도 6 내지 도 8은 Ge의 양에 따라서 밝은 부분과 어두운 부분의 두 개 영역으로 구분된 구조인 것을 확인할 수 있다.
- [0039] 표 1은 도 7에 도시된 시편에서 1로 표시된 밝은 부분과 2로 표시된 어두운 부분에 대하여 EDS분석으로 원소분

석을 수행한 결과이다.

표 1

[0040]

Region	Element	Composition (at%)
1	Mg	62.2
	Si	3.7
	Ge	34.1
2	Mg	67.7
	Si	28.1
	Ge	4.2

[0041]

상기 표에 나타난 것과 같이, 1로 표시된 밝은 부분은 Ge가 많이 포함된 부분이고 2로 표시된 어두운 부분은 Si가 많이 포함된 부분임을 확인할 수 있다.

[0042]

이상의 결과에서 본 실시예에 따라서 제조된 시편은 역형석(antifluorite) 구조를 나타내어 2개의 상이 공존하지만, 각 상은 모두 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 고용체상임을 확인할 수 있으며, 상기한 X선 회절분석 결과에서 확인한 결과와 동일하다.

[0043]

표 2는 본 실시예에서 제조된 시편에 대한 실온에서의 전자이동특성을 측정된 결과이다.

표 2

[0044]

Specimen	Hall coefficient (cm^3/C)	Mobility (cm^2/Vs)	Carrier concentration (cm^{-3})
Mg_2Si	-210.6	104	3.0×10^{16}
$Mg_2Si_{0.7}Ge_{0.3}$	-15.4	113	4.0×10^{17}
$Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$	-8.4	28	7.3×10^{17}
$Mg_2Si_{0.3}Ge_{0.7}$	5.5	4	1.1×10^{18}
Mg_2Ge	6.8	14	9.1×10^{17}

[0045]

Mg_2Si 의 경우 캐리어농도는 $3.0 \times 10^{16} cm^{-3}$ 이었고, Mg_2Ge 를 고용시킴에 따라 캐리어 농도는 증가하여 $Mg_2Si_{0.3}Ge_{0.7}$ 의 경우 $1.1 \times 10^{18} cm^{-3}$, Mg_2Ge 의 경우 $9.1 \times 10^{17} cm^{-3}$ 의 값을 나타내었으며, 이동도는 감소하는 경향을 보였다. $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ 로 표시된 고용체에서 $x=0-0.5$ 까지는 n-형 전도특성을 나타내었으나 $x \geq 0.7$ 에서는 p-형으로 전이되었다. 이것은 Ge의 함량이 증가할수록 Mg_2Ge 의 특성이 강하게 나타나기 때문으로 판단된다.

[0046]

도 10은 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 전기전도도를 측정된 결과이다.

[0047]

모든 조성에서 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하였고, 비축퇴 반도체 특성을 보였다. $Mg_2Si_{0.7}Ge_{0.3}$ 시편이 상온에서 가장 높은 전기전도도를 보였고, Mg_2Si 가 가장 낮은 값을 보였다.

[0048]

모든 시편은 조성에 따라 각기 다른 전기전도도를 나타냈다. 이것은 결정구조 내에서 Ge 원자가 Si 원자의 자리를 차지하게 되고 또한 Ge의 고용량 변화에 따라서 전기전도 형태가 변화되어, 전자의 이동과 정공의 이동이 혼재된 2극 전도(bipolar conduction)가 발생하기 때문이다. Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체를 형성함에 따라서 캐리어 농도와 이동도, 유효질량이 달라지기 때문으로 판단된다.

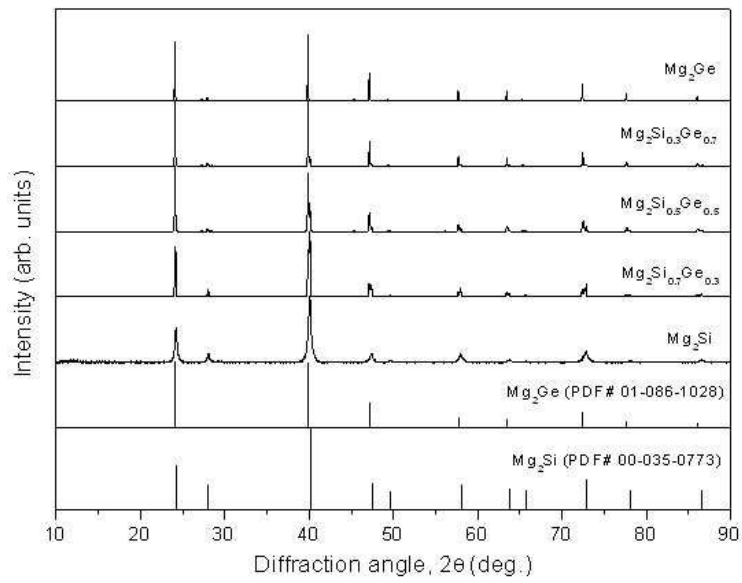
- [0049] 도 11은 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 제백계수를 측정된 결과이다.
- [0050] Ge의 함량이 증가할수록 상온에서의 제백계수는 $-537\mu V/K$ 에서 $565\mu V/K$ 로 크게 변화하였고, 제백계수의 부호는 표 2의 홀 계수(Hall coefficient)와 일치하였다. 즉 전기전도(electrical conduction)에 기여하는 주요 캐리어가 전자(n-type)에서 정공(p-type)로 변화되었다. 결과적으로 $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ 고용체는 원소조성에 따라 상당히 민감한 열전재료라 할 수 있다.
- [0051] Ge 함량의 증가와 온도가 증가할수록 열 활성화 캐리어의 증가로 인해 제백계수의 절대 값은 감소하였으며, 이는 $|\alpha| = r - c \ln n$ ($|\alpha|$: 제백계수 절댓값, r : 스캐터링 파라미터, c : 상수, n : 캐리어 농도) 식에 따라 Ge 함량이 증가할수록 n이 증가하게 되고, 결국 $|\alpha|$ 는 감소하게 된다. 모든 조성에서 온도가 증가할수록 캐리어 농도가 증가하여 $|\alpha|$ 는 감소하고 포화되는 경향을 보인다. 또한 $x \geq 0.7$ 인 경우 상온에서는 p-형 전도특성을 나타내지만, 고온에서는 n-형 전도특성으로 전환되었다. 이것은 Ge의 첨가에 따라 페르미 에너지가 변하게 되고 이에 따라 전자구조의 변화가 발생한 것에 기인한 것으로 보인다.
- [0052]
- [0053] 도 12는 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 열전도도를 측정된 결과이다.
- [0054] 상온에서 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 열전도도보다 $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ 고용체의 열전도도가 현저히 낮다. 고용된 원자가 포논 스캐터링의 중심으로 작용하여 열전도도가 감소하는 전형적인 합금 효과의 결과이다. 623K 이상에서 고용체보다 Mg_2Si 의 열전도도가 낮은 이유는 Mg_2Si 의 캐리어 농도가 10배 ~ 100배 작기 때문에 열전도도에 미치는 전자의 기여량이 작기 때문으로 판단된다. 모든 조성에서 온도가 증가함에 따라 열전도도가 감소하다가 723K 이상에서 진성 전도에 의해 열전도도가 증가하였다. $Mg_2Si_{0.7}Ge_{0.3}$ 과 $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ 의 경우는 모든 측정온도 범위에서 2.2 ~ 3.5 W/mK의 매우 낮은 열전도도를 보였다.
- [0055] 도 13은 제조된 시편에 대하여 온도에 따른 무차원 열전성능지수를 계산한 결과이다.
- [0056] 본 실시예에 따라 제조된 고용체 시편의 경우에 온도가 상승함에 따라 성능지수가 증가하는 경향을 보였고, 특히 $Mg_2Si_{0.7}Ge_{0.3}$ 의 경우 중간 온도 범위에서 응용 가능성이 가장 높은 것으로 나타났다.
- [0057] 이상에서 살펴본 것과 같이, 본 실시예에 따른 고상반응법에 의해서 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 고용체로 구성되는 열전재료를 쉽게 제조할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 본 실시예에 따라 제조된 열전재료는 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 가 고용체를 형성함에 의해서 열전도도가 감소하여 고용체 형성에 따른 열전성능의 향상을 확인할 수 있다.
- [0058] 본 실시예에서는 Mg_2Si 와 Mg_2Ge 의 고용체 형성에 따른 열전성능의 향상을 확인하기 위하여 도핑을 수행하지 않았지만, 전기전도도와 제백계수를 최적화하기 위한 도핑을 수행하는 경우에 열전성능은 더욱 향상될 것이다.
- [0059] 한편 열전성능 향상을 위한 도핑은, 본 실시예에 따른 제조과정에 있어서 원료물질의 혼합단계에서 도핑원소를 함께 혼합할 수도 있고, 고상반응을 통해서 고용체 분말을 형성한 이후에 도펀트를 도핑하는 방법을 적용할 수도 있다. Mg_2X 계 열전재료의 전기전도도와 제백계수를 최적화하기 위해 사용되는 도펀트에 대해서는 다양한 연구가 진행되었으며, 본 발명의 본질을 해하지 않는 경우라면 제한 없이 사용이 가능하므로 도펀트에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [0060] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

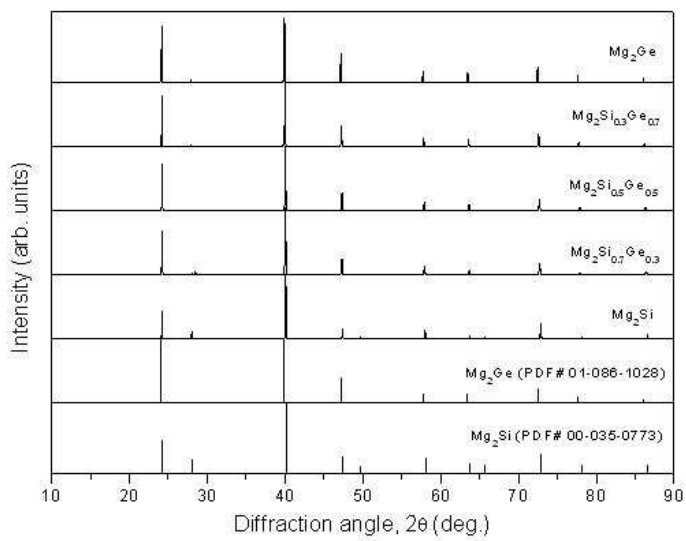
도면1



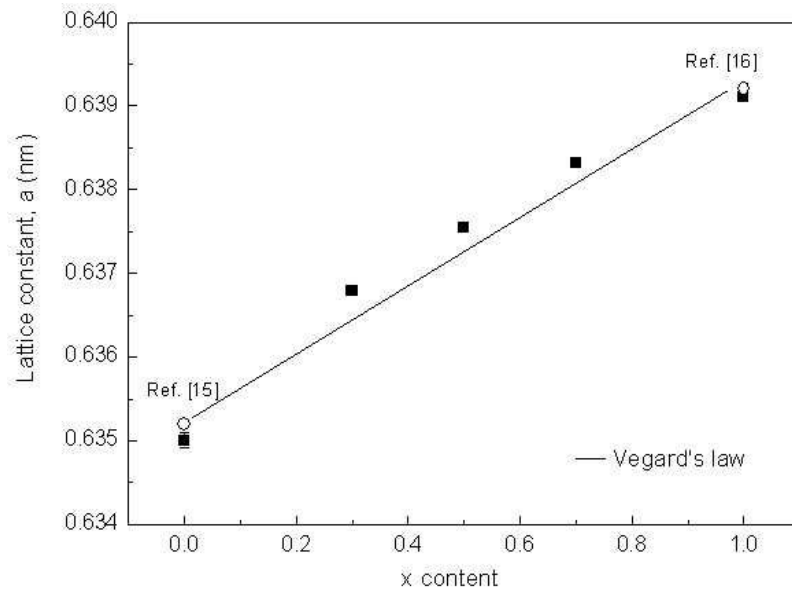
도면2



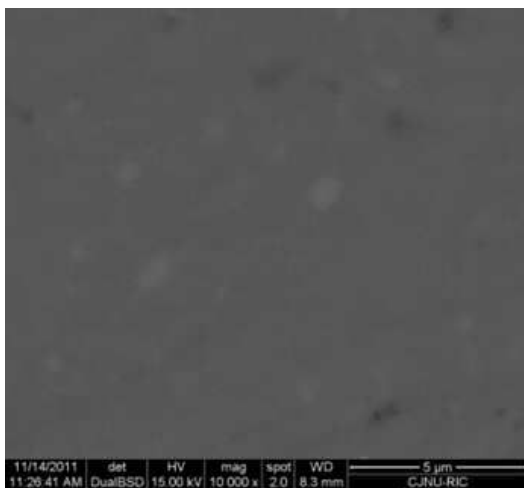
도면3



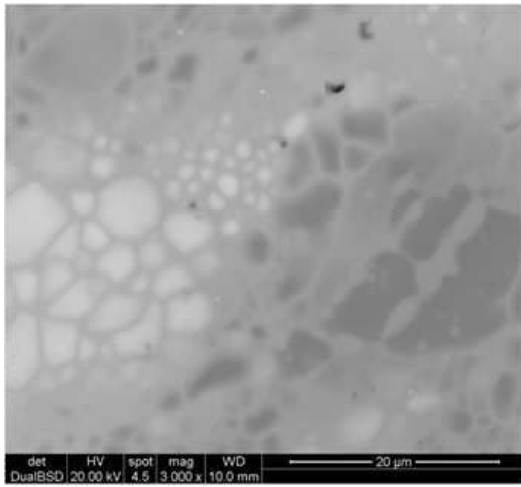
도면4



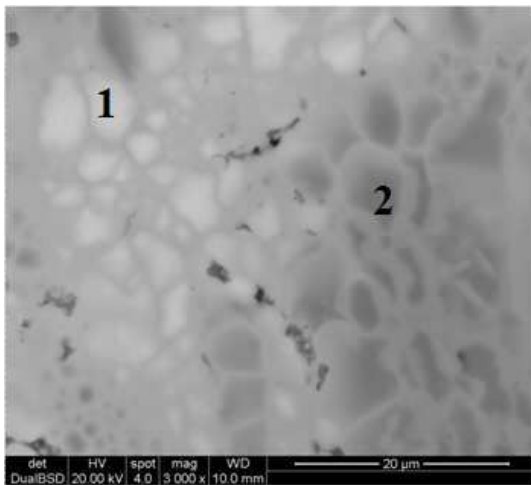
도면5



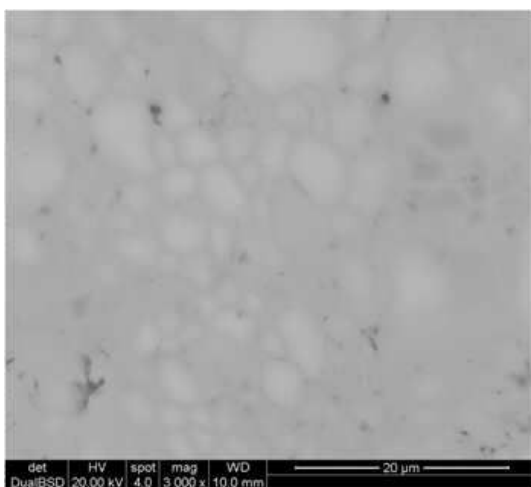
도면6



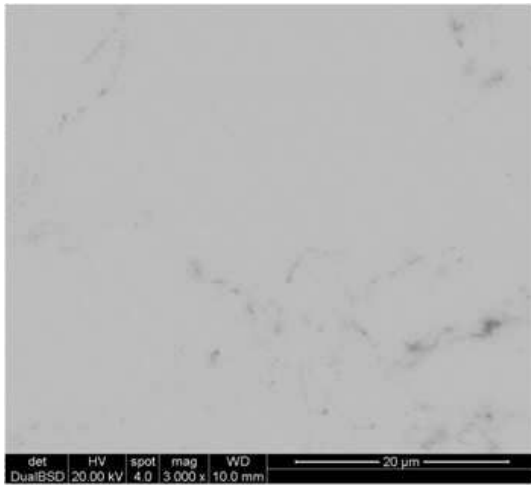
도면7



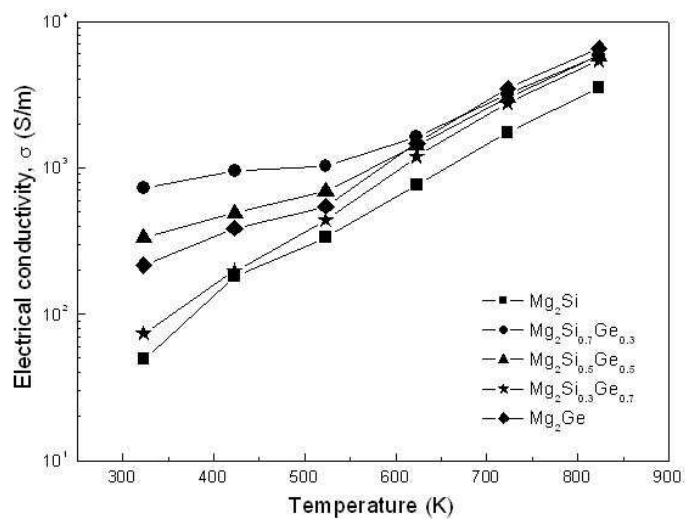
도면8



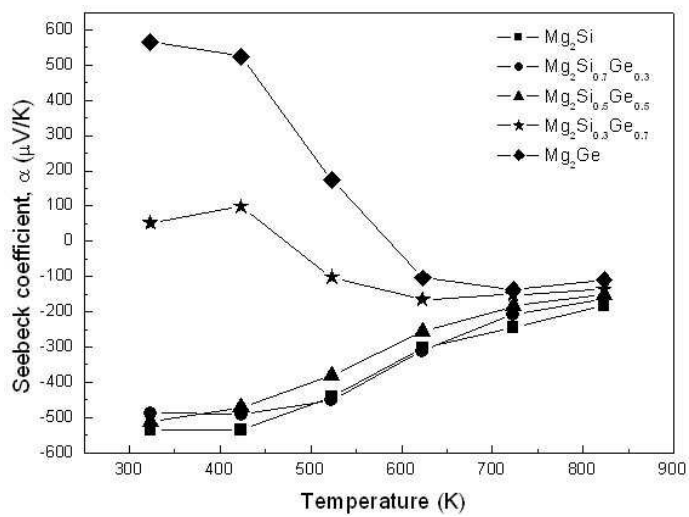
도면9



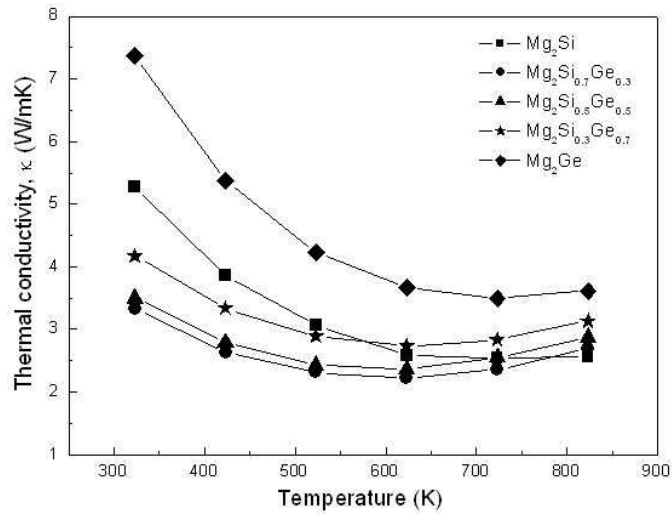
도면10



도면11



도면12



도면13

