(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월30일
(11) 등록번호 10-1446424
(24) 등록일자 2014년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/12 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0041010
(22) 출원일자 2013년04월15일
심사청구일자 2013년04월15일
(56) 선행기술조사문헌
JP08111546 A
JP2011516370 A
KR1020100027079 A

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
정명화
서울 마포구 백범로 199, 3005호 (신공덕동, 메트로디오빌)
(74) 대리인
이평우

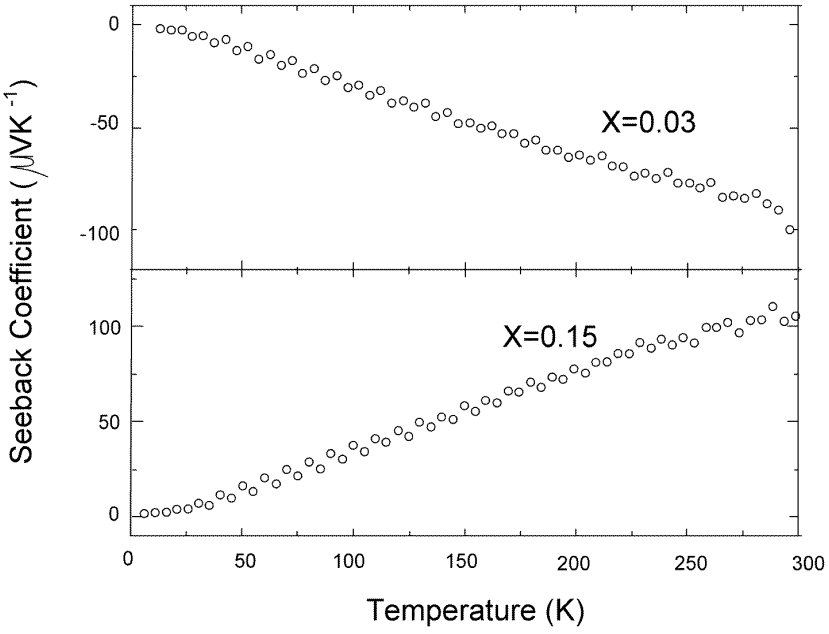
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 **열전 변환 물질**

(57) 요 약

본 발명은 열전 변환 물질을 제공한다. 이 열전 변환 물질은 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형이다.

대 표 도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345192426
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원
연구과제명 자성 불순물이 도입된 위상절연체의 물성 연구
기 여 율 1/1
주관기관 서강대학교
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

$Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형이고,

$0.05 < x < 0.2$ 인 것을 특징으로 하는 열전 변환 물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 열전 변환 물질은 c축으로 정렬된 것을 특징으로 하는 열전 변환 물질.

청구항 4

$Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형인 제1 열전 물질; 및

상기 제1 열전 물질과 직렬 연결되고 운반자가 n형인 제2 열전 물질을 포함하고,

$0.05 < x < 0.2$ 인 것을 특징으로 하는 열전 소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 열전 물질은 c축으로 정렬된 것을 특징으로 하는 열전 소자.

청구항 6

제 4항에 있어서,

n형인 제2 열전 물질은 $Bi_{2-y}Mn_ySe_3$로 구성되고, $0 \leq y < 0.05$ 인 것을 특징으로 하는 열전 소자.

청구항 7

석영 앰플에 화학량론(stoichiometry)인 비율에 맞추어 Bi, Mn, 및 Se 파우더들을 순차적으로 Se, Mn, 및 Bi로 수납하는 단계;

Se, Mn, 및 Bi로 수납된 석영 앰플을 퍼니스(furnace)에서 섭씨 850 도 까지 12 시간에 걸쳐 열처리하는 단계;

상기 석영 앰플의 온도를 섭씨 850도에서 1 시간을 유지하는 단계;

상기 석영 앰플을 섭씨 620 도까지 천천히 온도를 46시간에 걸쳐 냉각하는 단계;

상기 섭씨 620도를 유지한 상태에서 상기 석영 앰플은 상기 퍼니스로부터 배출시키는 단계; 및

상기 석영 앰플을 냉각수에 잠겨서 급랭(quenching)시키는 단계를 포함하고,

생성된 물질은 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형인 것을 특징으로 하는 열전 변환 물질의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열전 변환 물질에 관한 것으로, 더 구체적으로, 단결정이고 p형의 운반자를 가진 Mn 도핑된 Bi_{2-}

$_xMn_xSe_3$에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 통상적인 열전 변환 물질은 BiSe 계열이 주로 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 높은 제벡 계수를 가지는 열전 변환 물질 및 열전 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 변환 물질은 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형이다.

[0005] 본 발명의 일 실시예에 있어서, $0.05 < x < 0.2$ 일 수 있다.

[0006] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 열전 변환 물질은 c축으로 정렬될 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 소자는 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형인 제1 열전 물질; 및 상기 제1 열전 물질과 직렬 연결되고 운반자가 n형인 제2 열전 물질을 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, $0.05 < x < 0.2$ 이고, 상기 열전 물질은 c축으로 정렬될 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, n형인 제2 열전 물질은 $Bi_{2-y}Mn_ySe_3$로 구성되고, $0 \leq y < 0.05$ 미만일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 변환 물질의 제조 방법은 석영 앰플에 화학량론(stoichiometry)인 비율에 맞추어 Bi, Mn, 및 Se 파우더들을 순차적으로 Se, Mn, 및 Bi로 수납하는 단계; Se, Mn, 및 Bi로 수납된 석영 앰플을 퍼니스(furnace)에서 섭씨 850 도 까지 12 시간에 걸쳐 열처리하는 단계; 상기 석영 앰플의 온도를 섭씨 850 도에서 1 시간을 유지하는 단계; 상기 석영 앰플을 섭씨 620 도까지 천천히 온도를 46시간에 걸쳐 냉각하는 단계; 상기 섭씨 620도를 유지한 상태에서 상기 석영 앰플은 상기 퍼니스로부터 배출시키는 단계; 및 상기 석영 앰플을 냉각수에 잠겨서 급랭(quenching)시키는 단계를 포함하고, 생성된 물질은 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 열전 변환 물질은 상온에서 수백 μV/K 정도의 제벡 계수를 보였다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 도핑된 Bi2-xMnxSe3 단결정의 XRD 데이터이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정(x=0.15)의 XAS 데이터이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정(x=0.03, x=0.15)의 제벡(Seebeck) 계수를 나타내는 데이터이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 온도 변화에 따른 비저항을 나타내는 데이터이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 소자를 설명하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 소자를 설명하는 도면이다.

도 7a은 도 6의 열전 소자를 이용하여 측정한 개방 전압을 나타내는 데이터들이다.

도 7b은 도 6의 열전 소자를 이용하여 측정한 단락 전류를 나타내는 데이터들이다.

도 7c은 도 6의 열전 소자를 이용하여 산출한 최대전력을 나타내는 데이터들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 보다 상세히 설명한다. 이하의 도면들에서 동일한 참조부호는 동일한 구성요소를 지칭하며, 도면상에서 각 구성요소의 크기는 설명의 명료성과 편의상 과장되어 있을 수 있다.

[0014] "Simple tuning of carrier type in topological insulator Bi2Se3 by Mn dping", Choi et al, Applied Physics Letters, 101, 152103 (2012)는 본 발명의 일부로 포함된다.

[0015] 에너지와 환경은 현재 인류가 가지고 있는 가장 중요한 문제들이다. 화석 연료의 효율을 낼 수 있으면서 화석 연료가 감당하고 있는 산업 전체를 대체할 수 있는 새로운 에너지원에 대한 연구는 계속 되고 있다. 열전 변환 물질을 이용한 에너지 전환 기술은 열전 냉각 장치와 열 에너지를 전기 에너지로 전환하는 열전 발전기에 사용되고 있다. 열전 냉각 장치는 적외선 센서나 컴퓨터 칩과 같이 작은 영역을 냉각시키기 위하여 사용되고, 열전 발전기는 우주 정거장이나 인공 위성에 사용되고 있다.

[0016] 현재 가장 널리 사용되고 있는 열전 물질은 Bi_2Te_3 과 Bi_2Se_3 계열 합금이다. Bi_2Te_3의 경우, Bi 와 Te의 구성비를 조절하여, 운반자(carrier)는 전자(electron) 또는 정공(hole)으로 변경될 수 있다.

[0017] 한편, Bi_2Se_3에서는 Se 공백(vacancies)이 지배적(dominant)이다. 따라서, Bi_2Se_3는 n형 전하 운반자(n type charge carrier)를 가진다. Bi_2Se_3의 경우, 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg) 도핑에 의하여, Bi_2Se_3 은 운반자(carrier)는 전자(electron) 또는 정공(hole)으로 변경될 수 있다는 것이 보고되었다. 그러나, 열전 소자로 동작하기 위한 성능은 보이지 않고 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Bi_2Se_3에서 Mn doping 농도에 따라, $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 은 n 형 열전 물질에서 p 형 열전 물질로 도전형의 변화를 보였다. 또한, p형 열전 물질은 높은 제벡 계수를 보였으며, 높은 운반자 농도를 보였다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Mn도핑된 Bi_2Se_3은 열전 발전 소자 또는 열전 냉각 소자로 제작될 수 있다. 상기 열전 발전 소자의 전압, 전류, 및 저항을 통해 예상되는 전력량이 계산되었다.

[0020] 대표적인 열전 현상에는 제벡 효과(Seebeck effect), 펠티어 효과(Peltier effect), 그리고 톰슨 효과(Thomson effect)가 있다. 1821년,토마스 요한 제벡(Tomas Johann Seebeck)은 서로 다른 전도 물질 간의 접촉점에 다른 온도를 가해주면, 온도의 차이에 따른 전류 또는 전압이 발생하는 것을 발견했다.

수학식 1

[0021] $$V=S\Delta T$$

[0022] 여기서, V는 열전 전압(thermoelectric voltage)이고, ΔT는 열전 소자의 양단에 인가된 온도 구배(temperature gradient)이고, S는 제벡 계수(Seebeck coefficient)이다.

[0023] 펠티어 효과(Peltier effect)는 제벡효과(Seebeck effect)의 반대 과정으로, 전류나 전압을 걸어주면 두 전도 물질 간의 접점에서 열을 방출하거나 열을 흡수하는 현상이다. 톰슨 효과(Thomson effect)는 단일한 도체의 양 끝에 전위차가 가해지면 양 끝에서 열의 흡수나 방출이 일어나는 현이다.

[0024] 일반적으로 금속에서는 제벡 계수는 수 μV/K의 아주 작은 값을 가지며, 반도체에서는 제벡 계수는 수백 μV/K의 값을 가진다. 또한 각 물질의 열전소자의 특성을 가늠하는 지표로 무차원 성능 지수(dimensionless figure of merit; ZT)가 사용된다.

수학식 2

[0025] $$ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$$

[0026] 여기서, S는 제벡 계수(Seebeck coefficient)이고, σ는 전기 전도도(electrical conductivity)이고, κ는 열전도도(thermal conductivity)이고, 그리고 T는 평균 온도이다.

[0027] 높은 열전효과를 위해서는 ZT 값이 클수록 좋다. 이상적인 열전 물질은 전기 전도도가 높으면서, 열전도도가 나쁜 물질이다.

[0028] 열전도도(κ)는 전자 열전도도(electronic thermal conductivity; κ_e)와 격자 열전도도(lattice thermal conductivity κ_l)의 합으로 결정된다. 금속의 경우, κ_e가 열전도도를 결정하는 인자이며, 자유 전하 밀도가 매우 높기 때문에, 금속의 열전도도는 일반적으로 매우 큰 값을 가진다. 부도체의 경우에는 자유 전하 밀도가 매우 낮기 때문에, κ_l에 의하여 주로 열전도도가 결정된다. 반도체의 경우에는 두 가지의 열전도도 모두가 영향을 미친다. 특히, 금속의 경우에는 열전도도와 전기 전도도는 "Wiedemann-Franz law"에 의해서 표현된다.

수학식 3

[0029] $$\frac{\kappa_e}{\sigma T} = L$$

[0030] 위 식에서 알 수 있듯이, 금속의 경우에는 열전도도와 전기 전도도의 사이에는 비례 관계에 있다. 따라서, ZT 값은 인위적으로 조절되기 힘들다. 반도체의 경우, 높은 ZT 값을 위해서 전기 전도도는 최대로 높이면서, 열전도도는 격자의 열전도도가 자유전하에 의한 열전도도보다 작게 설계하는 것이 바람직하다.

[0031] 열전물질에 온도 차이를 주면, 열전 전압(thermoelectric voltage)이 생성되고, 열전 소자에 로드 저항(load resitor)을 연결하면, 전류가 흐른다. 열전효과를 이용하면, 버려지는 폐열은 전기 에너지로 변환될 수 있다.

[0032] 실생활에 응용되려면 열전 소자의 전력이 높아야 한다. 최대전력은 다음과 같은 식으로 정리된다.

수학식 4

[0033] $$P = \frac{I_{sc}\ V_{oc}}{4}$$

[0034] V_{oc}는 개방 전압(open voltage)이다. 상기 개방 전압은 상기 열전 소자에 전류가 흐르지 않을 때의 최대 전압을 나타낸다.

[0035] 열전 소자의 기능을 최대화하기 위하여, p 형 열전 물질과 n형 열전물질은 직렬 연결될 수 있다. p 형 열전 물질과 n형 열전물질의 위 아래에 도전 블록이 배치되고, 상기 도전 블록의 하부에 상기 도전 블록과 접촉하도록 히터(heater)가 장착된다. p형 열전 물질 및 n형 열전 물질은 온접점과 냉접점을 가진다. 상기 히터는 p 형 열전 물질과 n형 열전물질의 양단에 온도 차이를 인가하여 온점점을 제공한다. p형 열전 물질 및 n형 열전 물질의 타단은 냉각판에 의하여 냉접점을 제공한다. 상기 p형 열전 물질의 온접점과 상기 n 형 열전 물질의 온접점은 전기적으로 연결되고, 상기 p형 열전 물질의 냉점점과 상기 n형 열전 물질의 냉접점은 전기적으로 개방된다. 상기 p형 열전 물질의 냉점점과 상기 n형 열전 물질의 냉접점 사이의 전압은 개방 전압이다. 또한, 상기 p형 열전 물질의 냉점점과 상기 n형 열전 물질의 냉접점을 전기적으로 연결하여 흐르는 전류는 단란 전류(I_{sc})이다. 열전 발전 소자의 전력은 온도 차이(dT)에 대하여 얻을 수 있다.

[0036] [열전 물질의 제조 방법]

[0037] 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정은 석영 앰플(quartz ampoule)에 고순도의 비스무스(Bi), 망간(Mn), 및 Se 파우더를 채우고, 가열하여 얻어질 수 있다.

[0038] 구체적으로, 석영 앰플의 불순물을 제거하기 위하여, 염산과 질산을 섞은 세정액, 아세톤, 및 알코올이 준비된다. 상기 세정액, 아세톤, 및 알코올 각각은 차례로 상기 석영 앰플의 내부를 세정할 수 있다. 상기 석영 앰플은 섭씨 900도 내지 섭씨 1000 도에서 하루 정도 가열되어, 불순물을 제거할 수 있다.

[0039] 다음으로, $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정 성장시키기 위하여, 화학량론(stoichiometry)인 비율에 맞추어 Bi, Mn, 및 Se 파우더들은 불순물을 제거한 상기 석영 앰플에 수납된다. 수납되는 순서는 순차적으로 Se, Mn, 및 Bi로 수납된다. 이에 따라, 석영 앰플의 바닥면에 Se, Mn, 및 Bi이 차례로 적층된다. 이러한 적층 구조로 Se의 베이컨시(vacancy)가 상대적으로 적은 단결정을 만들 수 있다.

[0040] 또한, Se 및 Bi로 Mn을 감싸도록 배치하여, Mn과 상기 석영 앰플의 접촉을 억제하고, Mn이 석영 앰플과 반응하는 것을 억제할 수 있다.

[0041] 실험에 사용된 Se, Mn, 및 Bi이 설명된다. Bi의 순도는 99.999 퍼센트이고, Bi는 바늘 모양의 그레인들(grains)이고, Bi의 길이는 5 mm 내지 10 mm일 수 있다. Se의 순도는 99.999 퍼센트이고, 원형(한쪽 면은 평평하고 다른 쪽 면은 볼록 뛰어나온 모양)이고, 직경은 5 mm이고, 가장 두꺼운 부위의 두께는 1mm이다. Mn의 순도는 99.9 퍼센트이고, 한 변이 2 mm 내지 5mm인 사각형이고, 두께는 1 mm이다.

[0042] 진공 펌프는 상기 석영 앰플의 내부를 배기하여 상기 석영 앰플의 내부에 진공을 제공할 수 있다. 상기 석영 앰플의 압력은 10^{-6} 토르(Torr) 정도일 수 있다. 상기 진공 펌프로의 시료 파우더의 역류를 억제하기 위하여, 퍽은 상기 석영 앰플의 입구를 막을 수 있다. 상기 퍽의 재질은 석영이고, 상기 퍽의 형상은 원기둥 형상이고, 높이는 약 0.7 mm이고, 직경은 0.7 mm이다.

[0043] 단결정 성장을 위하여, 퍼니스(furnace)는 시료가 수납된 석영 앰플의 온도를 섭씨 850도까지 12시간에 걸쳐 올린다. 퍼니스(furnace)는 섭씨 850도에서 1 시간을 유지한 후, 퍼니스(furnace)는 섭씨 620 도까지 천천히 온도를 46시간에 걸쳐 내린다. 이어서, 상기 섭씨 620도를 유지한 상태에서, 상기 석영 앰플은 상기 퍼니스에서 꺼내어지고, 이후 상기 석영 앰플은 냉각수에 잠겨서 급랭(quenching)된다. 생성된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정은 쉽게 쪼개지는 성질을 보였다.

[0044] [성분분석]

[0045] 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정은 XRD(X-ray Diffraction) 실험와 XAS(X-ray absorption spectroscopy) 실험을 수행하여 확인되었다.상기 XRD 실험을 통하여, 상기 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정의 격자구조 및 격자상수가 산출되었다. 또한, XAS실험을 통하여, 상기 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정의 원자가 값(valence value)와 도핑 비율이 산출되었다.

[0046] XRD 실험을 수행한 시료의 사이즈는 약 5 mm x 5 mm이었다. 상기 시료의 두께는 1 mm 내지 2 mm 정도이었다. 상기 시료의 전기적 성질이 먼저 측정된 후, XRD(X-ray Diffraction) 실험와 XAS(X-ray absorption spectroscopy) 실험이 수행되었다. XAS 실험을 수행한 시료의 크기는 약 3 mm x 3 mm, 두께는 1mm 내지 2 mm정도이었다.

[0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 도핑된 Bi2-xMnxSe3 단결정의 XRD 데이터이다.

[0048] 도 1을 참조하면, $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정 (x=0, x=0.03, x=0.15)의 XRD 그래프가표시된다. 회절 봉우리(diffraction peaks)는 밀러 인덱스(Miller index)를 사용하여 (a,b,c)로 표시될 수 있다. 실험 결과에 따르면, 모든 회절 봉우리는 (0,0,l)로 표시되므로, 시료는 모두 c축 방향으로 정렬되었다. 따라서, 모든 시료들(x=0, x=0.03, x=0.15)은 단결정이며, c축으로 정렬되어 있다. XRD 데이터를 분석한 결과에 따르면, 육방정계 설정(hexagonal setting)에 대하여 c축 격자 상수 값이 Mn을 도핑하지 않았을 때에는 28.64 Å(Angstrom)이었다. 또한, x=0.15인 시료에서는 c축 격자 상수 값이 감소하여 28.61Å이었다. 이러한 격자 상수 값의 변화는 Mn이 Bi를 대체하여 삽입되었다는 것을 나타낸다. 왜냐하면, Mn의 이온 반지름이 Bi 보다 작기 때문이다. 더 명백한 증거를 얻기 위해 XAS 실험이 수행되었다.

[0049] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정(x=0.15)의 XAS 데이터이다.

[0050] 도 2를 참조하면, 흡수 봉우리(absorption peaks)는 Mn $L_3(2p_{3/2})$ 및 $L_2(2P_{1/2})$ 상태를 나타낸다. 이것은 Mn의

원자가 값(valence value)이 2+임을 의미한다. XAS의 진폭으로부터, Mn의 치환률(substitution rate)은 0.09인 것으로 분석되었다. XAS의 치환률(0.09)은 시료 제작시 투입한 화학량론(stoichiometry)인 비율(0.15) 보다 작은 것으로 분석되었다.

[0051] Mn^{2+}에서 생성된 적은 개수의 전자들은 Bi^{3+}에서 생성된 전자들을 보상할 수 있다. 이것은 Mn 치환에 의하여 p형 열전 물질의 형성을 유도할 수 있다.

[0052] Bi_2Se_3의 분자식을 보면, 세 개의 Se은 2가(Se^{2-})로 존재하고, 두 개의 Bi는 +3가(Bi^{3+})로 존재하기 때문에, 서로 전자를 주고 받아 절연체가 된다. 여기에 Bi^{3+}을 2가의 Mn(Mn^{2+})으로 대체하게 되면, 3개의 전자가 필요한데 2개의 전자만 내어놓기 때문에 상대적으로 전자가 모자른 상황을 형성할 수 있다. 즉, 정공 운반자(hole)를 도핑하는 효과를 만들게 되고 결국 p형의 전도성을 예측하였다. 다시 말해, Mn 치환에 의하여 p형 열전 물질의 형성을 유도할 수 있다.

[0053] 홀 효과(Hall effect)와 제벡(Seebeck) 계수를 측정하여, 운반자의 종류를 확인할 수 있다.

표 1

[0054]

Material	carrier type	carrier density (cm-3) at 10 Kelvin	carrier density (cm-3) at 300 Kelvin
Bi2Se3	n	5.69 x 10^19	5.83 x 10^19
$Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x=0.03)	n	7.92 x 10^19	8.04 x 10^18
$Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x=0.05)	p	2.89 x 10^18	2.66 x 10^18
$Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x=0.09)	p	1.96 x 10^18	2.09 x 10^18
$Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x=0.15)	p	1.34 x 10^18	1.63 x 10^18

[0055] 표 1을 참조하면, Mn이 도핑되지 않은 Bi_2Se_3 (x=0)의 전자 운반자 밀도는 300 K에서 $5.83x10^{19}$ cm^{-3}이다. $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x=0.03)인 경우, 전자 운반자 밀도는 300 K에서 $8.04x10^{18}$ cm^{-3}이다.

[0056] 한편, $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x=0.05)인 경우, 운반자가 정공으로 변했다. 또한, 정공 운반자 밀도는 도핑농도가 증가함에 따라 감소한다. x=0.05인 경우, 정공 운반자 밀도는 $2.66x10^{18}$ cm^{-3}이었다. 운반자의 종류의 변화는 0.03 < x < 0.05 사이에서 발생할 수 있다.

[0057] 운반자의 종류의 변화를 확인하기 위하여, x=0.03인 경우와 x=0.15인 경우, 제벡(Seebeck) 계수가 측정되었다. 상기 제벡 계수는 홀 저항의 측정 결과와 비교되었다.

[0058] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 단결정(x=0.03, x=0.15)의 제벡(Seebeck) 계수를 나타내는 데이터이다.

[0059] 도 3을 참조하면, 도핑 비율이 x=0.03인 경우, 상기 제벡 계수는 음수로 운반자를 나타낸다. 도핑 비율이 x=0.15인 경우, 상기 제벡 계수는 양수로 운반자가 홀임을 나타낸다. 이 결과는 홀 저항을 측정하여 얻은 실험 결과와 일치하였다.

[0060] $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$(x=0.03)인 경우, 제벡 계수는 음의 값을 보이고, 온도가 증가함에 따라, 제벡 계수의 절대값이 선형적으로 증가한다.

[0061] $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x=0.15)인 경우, 제벡 계수는 양의 값을 보이고, 온도가 증가함에 따라, 제벡 계수의 절대값이 선형적으로 증가한다.

[0062] 또한, 도핑 비율이 x=0.03 및 x=0.15 인 경우, 제벡 계수는 상온(300 K)에서 대하여 100 μV/K 정도로 일정하

다. 또한, 측정 온도가 증가함에 따라, 제벡 계수는 일정한 기울기를 가지고 증가한다. 따라서, Mn이 도핑된 Bi_2Se_3은 열전 응용 가능성을 가지며, 열전소자에 사용될 수 있다.

[0063] Mn도핑이 Bi_2Se_3에 미치는 전기적 성질을 체계적으로 분석하기 위해 온도 변화에 따른 비저항(resistivity; ρ) 특성이 측정되었다.

[0064] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 온도 변화에 따른 비저항을 나타내는 데이터이다.

[0065] 도 4를 참조하면, 전기적 성질 측정은 Quantum Design physical property measurement system (PPMS)을 사용하여 측정하였다. 시료의 사이즈는 약 5 mm x 5 mm 이었으며, 두께는 1mm 내지 2 mm 이다. 전기 저항을 측정하기 위하여, 4 단자법 (4 probe method)를 사용하여 단결정 시료를 연결하였다. 4 단자법은 시료를 작은 직육면체 모양으로 만든 다음, 그 위에 단자선 4 개를 접착시키는 방법이다. 접착은 실버 페이스트(silver paste)를 이용하였다.

[0066] x=0.03인 경우, 온도에 따른 비저항의 기울기는 저온 및 상온에서 양수이다. 따라서, Mn도핑이 Bi_2Se_3(x=0.03)은 금속 성질을 나타낸다.

[0067] 한편, x=0.05, x=0.09, 및 x=0.15인 경우, 온도에 따른 비저항의 기울기는 상온에서 양의 값을 가진다. 따라서, Mn 도핑된 Bi_2Se_3(x=0.05, x=0.09, 및 x=0.15)는 금속 성질을 가진다.

[0068] 하지만, 온도에 따른 비저항의 기울기는 대략 100 켈빈(Kelvin) 이하의 저온에서 음수값을 가진다. 따라서, Mn도핑된 Bi_2Se_3(x=0.05, x=0.09, 및 x=0.15)는 비금속 성질을 갖는다.

[0069] 정공을 운반자를 갖는 시료인 경우, 이러한 특성은 페르미 준위(Fermi level)가 벌크 전자대(bulk eletron band) 최소값과 가전자대(valence band) 최대값 사이에 놓여있다는 것을 뒷받침해준다.

[0070] 비저항은 운반자의 밀도와 운반자의 이동도에 반비례할 수 있다. 따라서, x=0.03 인 경우, 알려진 비저항과 운반자의 밀도로부터, 전자의 이동도(moblility)는 상온에서 983 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 으로 분석되고, x=0.15인 경우, 홀의 이동도는 상온에서 429 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 분석되었다. 높은 Mn 농도에 따른 홀의 이동도 감소는 Mn에 의한 산란에 기인한다고 해석된다.

[0071] 종래의 연구결과에 따르면, Bi_2Se_3에 Ca 또는 Mg을 도핑하면, 운반자의 종류가 변경될 수 있다. Mg의 경우, 3s 오비탈에 2개의 전자가 채워져 있다. Mg는 2+ 이온을 형성한다. 따라서,Mg^{2+} 는 3s가 완전히 비워지고, 최외각 전자 껍질이 채워진 셀(filled shell)이 된다.

[0072] Ca의 경우, 4s 오비탈에 2개의 전자가 채워져 있다. Ca은 2+ 이온을 형성한다. 따라서, Ca^{2+} 는 4s가 완전히 비워져, 최외각 전자 껍질이 채워진 셀(filled shell)이 된다.

[0073] 하지만, Mn의 전자 구조(electron configuration)는 이 $3d^5$ $4s^1$ 이다. Mn^{2+}가 $3d^4$ $4s^0$를 이룬다. 따라서, 최외각 전자 껍질(peripheral electron shell)은 채워지지 않은 셀(unfilled shell)이 된다. 즉, Mg와 Ca의 최외각 전자 껍질은 채워진 셀(filled shell)이 되어 , 자유 이동 전자(free mobile electron)이 없다.

[0074] 한편, Mn의 최외각 전자 껍질은 채워지지 않은 셀(unfilled shell)이 되어, 자유 전자가 존재한다. 상기 자유 전자는 비저항(resistivity; ρ)을 감소시킬 수 있다. 상기 자유 전자는 전자에 의한 열전도도 κ_e 를 증가할 수 있다. 하지만, κ_e는 포논(phonon)에 의한 열전도도 κ_{ph} 보다 작기 때문에, 전자에 의한 열전도도 증가는 무시할 수 있다. 즉, 열전도도가 거의 변화가 없는 상태에서 비저항이 낮아진다면, 높은 무차원 성능지수(ZT)를 얻을 수 있다.

[0075] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 소자를 설명하는 도면이다.

[0076] 도 5를 참조하면, 열전 소자(100)는 p형 운반자를 가진 제1 열전 물질(120)과 n형 운반자를 가진 제2 열전 물질(130)을 포함할 수 있다. 상기 제1 열전 물질(120)과 상기 제2 열전 물질(120)은 서로 직렬 연결되어 개방 전압을 증가시킬 수 있다.

[0077] 상기 열전 소자(100)는 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$로 구성되고 단결정이고 운반자가 p형인 제1 열전 물질(120) 및 상기 제1 열전

물질과 직렬 연결되고 운반자가 n형인 제2 열전 물질(130)을 포함할 수 있다. 상기 제1 열전 물질(120)은 0.05 < x < 0.2 이고, 상기 제1 열전 물질(120)은 c축으로 정렬될 수 있다. 여기서, x는 제1 열전 물질을 합성하기 위하여 제공된 화학량론(stoichiometry)인 비율일 수 있다.

[0078] 제2 열전 물질(130)은 n형의 운반자를 가지는 $Bi_{2-y}Mn_ySe_3$로 구성되고, $0 \leq y < 0.05$ 미만일 수 있다.

[0079] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 상기 제2 열전 물질(130)은 n형의 운반자를 가지는 $Bi_{2-y}Mn_ySe_3$에 한정되지 않고, 다양한 n형의 운반자를 가지는 열전 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 열전 물질(130)은 n형 운반자를 가지는 Bi2Te3, CsBi4Te6, Zn4Sb3, 또는 PbTe일 수 있다.

[0080] 열전 소자(100)는 하부 절연체(111), 상기 하부 절연체(111) 상에 배치된 하부 전극(112), 상기 하부 전극(112) 상에 배치된 제1 열전 물질(120) 및 제2 열전 물질(130), 상기 제1 열전 물질(120) 및 상기 제2 열전 물질(130) 상에 배치된 상부 전극(115), 및 상기 상부 전극(115) 상에 배치된 상부 절연체(116)를 포함할 수 있다. 상기 하부 전극(112)은 이웃한 제1 열전 물질과 제2 열전 물질을 서로 전기적으로 직렬연결할 수 있다. 또한, 상기 상부 전극(115)은 이웃한 제1 열전 물질과 제2 열전 물질을 서로 전기적으로 직렬 연결할 수 있다. 따라서, 상기 상부 전극(115)과 상기 하부 전극(112)은 서로 동일한 구조를 가지나 일정한 간격을 가지고 서로 수평 이동하여 배치될 수 있다.

[0081] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 소자를 설명하는 도면이다.

[0082] 도 6을 참조하면, Mn 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 열전 물질의 열전 특성을 조사하기 위하여, 열전 소자(200)가 제작되었다. 상기 열전 소자(200)는 직렬 연결된 p형 제1 열전 물질(220)과 n형 제2 물질(230)을 포함할 수 있다. 상기 제1 열전 물질(220)은 x=0.05 이상인 Mn 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 이 사용될 수 있다. 또한, 상기 제2 열전 물질(230)은 x=0.05 미만인 Mn 도핑된 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ 이 사용될 수 있다.

[0083] 가열 블록(heating block; 244) 및 냉각 블록(252,254)으로 구리 블록이 사용되었다. 상기 가열 블록(244)의 하부에 가열부(242)가 배치된다. 상기 가열부(242)는 핫 플레이트(hot plate)일 수 있다. 상기 가열 블록(244)은 직사각형 형태이고 구리로 제작되었다. 상기 냉각 블록(246a,246b)은 n형 냉각 블록(246b)과 p형 냉각 블록(246a)을 포함한다.

[0084] n형 열전 물질(230) 및 p형 열전 물질(220)은 박판 형태이고, 상기 n형 열전 물질(230)의 양면은 전기적 접촉을 위하여 전극(232,233)으로 코팅되었다. 상기 전극은 금(Au)일 수 있다.

[0085] 또한, 상기 p형 열전 물질의 양면에 전극(222,223)이 형성될 수 있다. 상기 전극은 금(Au)일 수 있다.

[0086] 상기 n형 열전 물질의 일면 및 상기 p형 열전 물질의 일면은 전극(222,232)을 통하여 가열 블록(244)에 접촉한다. 또한, 상기 n형 열전 물질의 타면은 전극(233) 및 실버 페이스트(231)를 통하여 n형 냉각 블록(246b)에 접촉한다. 또한, 상기 p형 열전 물질의 타면은 전극(223) 및 실버 페이스트(221)을 통하여 p형 냉각블록(246a)에 접촉한다.

[0087] 상기 n형 열전 물질의 타면 상의 전극(233)은 상기 n형 냉각 블록(246b)과 실버 페이스트(silver paste; 상품명 DOTITE D-500; 234)을 통하여 전기적으로 연결되었다.

[0088] 또한, 상기 p형 열전 물질의 타면 상의 전극(223)은 상기 p형 냉각 블록과 실버 페이스트(silver paste; 상품명 DOTITE D-500;224)을 통하여 전기적으로 연결되었다.

[0089] 이어서, 상기 실버 페이스트(224,234)는 약 섭씨 100도 에서 1시간 동안 베이킹(baking)되었다.

[0090] 또한, 상기 n형 냉각 블록(246b)과 상기 p형 냉각 블록(246a) 사이의 전기적 와이어(wire) 연결을 위하여, 구리 와이어 또는 금 와이어는 납땜 및 실버 페이스트를 통하여 연결되었다. 가열 블록(244)에는 제1 온도계(252)가 장착되어 상기 가열 블록(244)의 온도가 측정되었다. 또한, p형 냉각 블록(246a) 및 n형 냉각 블록(246b)에 제2 온도계(254)가 각각 장착되어 냉각 블록(246a,246b)의 온도가 측정되었다.

[0091] 전압은 전압계(상품명: KEITHLEY 2182A)로 2 단자법(2-probe method)으로 측정되었다. 전류는 전류계(상품명: KEITHLEY 2636A)로 측정되었다. 저항은 저항계(multimeter)로 측정되었다.

[0092] 도 7a은 도 6의 열전 소자를 이용하여 측정한 개방 전압을 나타내는 데이터들이다.

[0093] 도 7b은 도 6의 열전 소자를 이용하여 측정한 단락 전류를 나타내는 데이터들이다.

[0094] 도 7c은 도 6의 열전 소자를 이용하여 산출한 최대전력을 나타내는 데이터들이다.

[0095] 도 7a을 참조하면, p형의 제1 열전 물질은 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x = 0.15)가 사용되었고, n형의 제2 열전 물질은 $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x = 0.03)가 사용되었다.

[0096] V1는 구리 와이어(Cu wire)를 이용하여 연결한 온도 차이(dT)에 따른 개방 전압을 나타내는 데이터이다. V2는 구리 와이어(Cu wire)를 사용했다는 점에서는 같지만 실버 페이스를 사용하여 접촉 저항(contact resistance)를 줄였다.

[0097] 제벡 계수는 온도 차이에 따른 전압 특성 곡선에서 기울기이다. 본 실험에서는 가열 블록과 냉각 블록의 온도 차이(dT)가 10 K일 때, 상기 기울기는 거의 일정하다.

[0098] Mn 도핑 농도(x)가 0.03, 0.15인 두 시료의 제벡 계수의 부호는 서로 다르다. 하지만, 상온에서 제벡 계수의 절대값은 약 100 mV/K를 가진다. 따라서 본 실험에서 구성한 열전 소자의 제벡 계수의 차이는 300K에서 약 200 mV/K일 수 있다.

[0099] 온도 차이(dT)가 10 K일 때, 개방 전압은 1.77 mV(V1) 내지 2.5 mV(V2) 사이의 값을 보였다.

[0100] 도 7b를 참조하면, I1는 구리 와이어(Cu wire)를 이용하여 연결한 온도 차이(dT)에 따른 단락 전류를 나타내는 데이터이다. I2는 구리 와이어(Cu wire)를 사용했다는 점에서는 같지만 실버 페이스를 사용하여 접촉 저항(contact resistance)를 줄였다.

[0101] 온도 차이(dT)가 10 K일 때, 단락 전류는 0.6 mA(I1) 내지 0.8 mA(I2) 사이의 값을 보였다.

[0102] 도 7c를 참조하면, P1은 구리 와이어(Cu wire)를 이용하여 연결한 온도 차이(dT)에 따른 전력을 나타내는 데이터이다. P2는 구리 와이어(Cu wire)를 사용했다는 점에서는 같지만 실버 페이스를 사용하여 접촉 저항(contact resistance)를 줄였다. 접촉 저항을 줄이면, 열전 소자에 흐르는 단락 전류가 증가하고, 열전 소자의 전력이 향상될 수 있다.

[0103] 가열 블록의 온도와 냉각 블록의 평균 온도가 증가함에 따라 저항은 증가할 수 있다. 상기 Mn 도핑된 Bi_2Se_3는 상온 이상의 온도에서 금속적인 행동(metallic behavior)를 보인다.

[0104] 표2는 개방 전압과 단락 전류를 이용하여 구한 전력을 나타낸다. 본 발명의 이론치 저항(0.038 Ohm)은 상온에서의 비저항, 시료의 면적, 시료의 두께를 사용하여 산출하였다. $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x = 0.03) 시료의 면적은 7.77 x 10^{-6} m^2이고, 두께는 0.69 mm이다. $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ (x = 0.15) 시료의 면적은 1.91 x 10^{-6} m^2이고, 두께는 0.79 mm이다.

표 2

[0105]

	Nextreme	Ours	Ours-ideal
Vos/2 (V)	3.6 mV	2.02 mV	2.02 mV
R (Ohm)	0.3 Ohm	2.36 Ohm	0.038 Ohm
Pout (W)	43.2 μW	1.73 μW	107.4 μW

[0106] 시중에서 판매되는 Nextreme 사의 전력 발생기(power generator HV56)의 개방전압, 저항, 및 전력이 표시되었다. 또한, 도 6의 구조를 가진 열전 소자의 특성이 표시되었다. 본 발명에 따른 열전 소자는 접촉 저항에 의하여 Nextreme 사의 전력 발생기보다 전력이 낮게 평가되었다. 그러나, 본 발명에 따른 저항은 주로 접촉 저항에 의한 것으로 이론치 저항(0.038 Ohm) 까지 감소시킬 수 있다. 이 경우, 본 발명에 따른 이론치 전력(107.4 μW)는 Nextreme 사의 전력 발생기의 전력(43.2 μW)보다 높게 산출되었다.

[0107] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

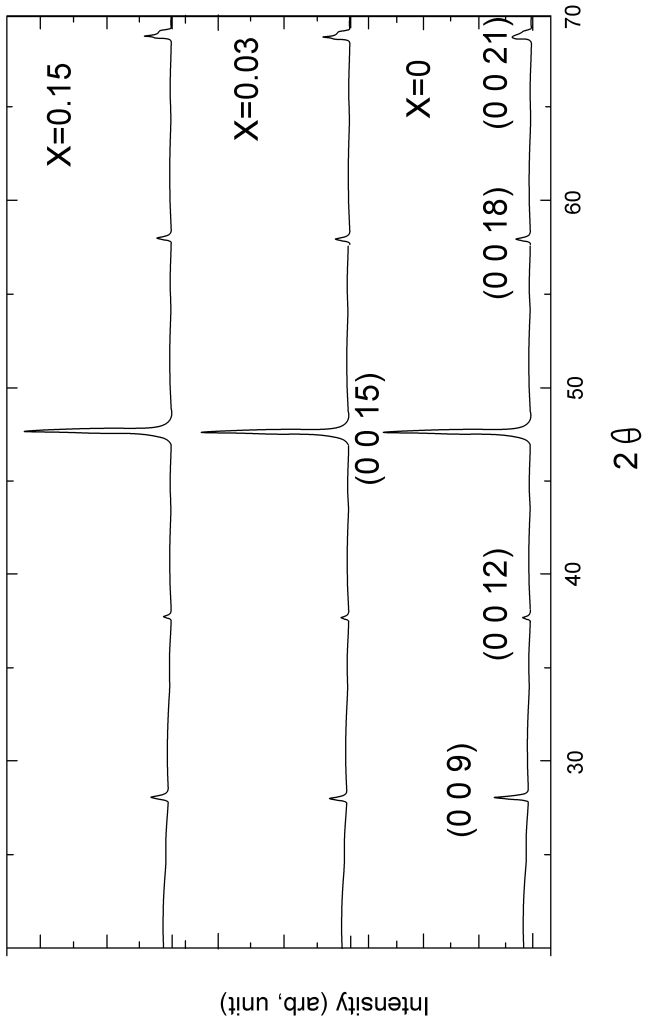
부호의 설명

[0108] 220: 제1 열전 물질

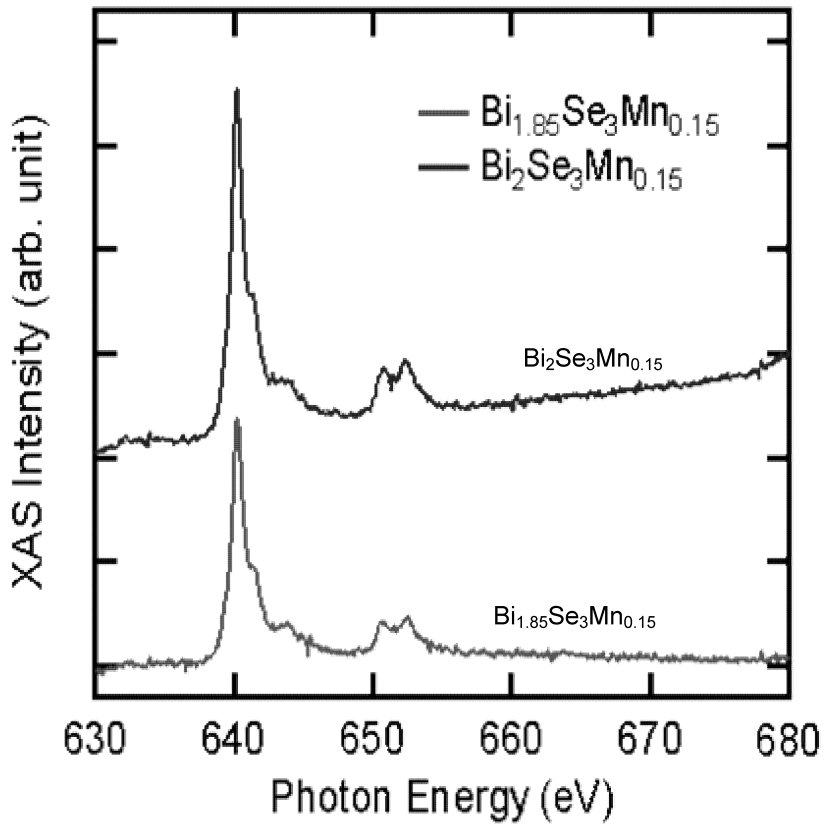
230: 제2 열전 물질

도면

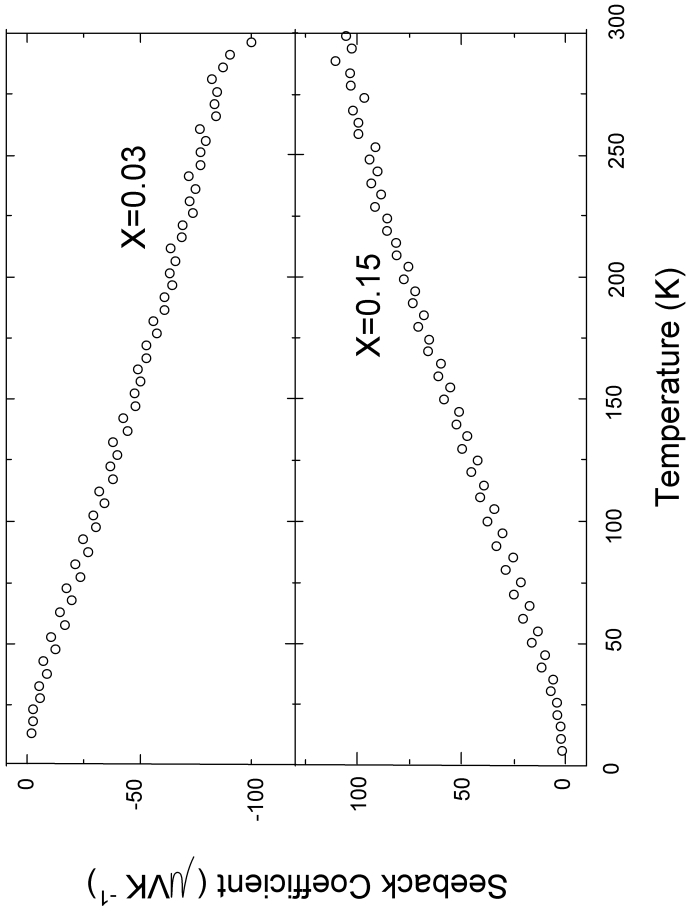
도면1



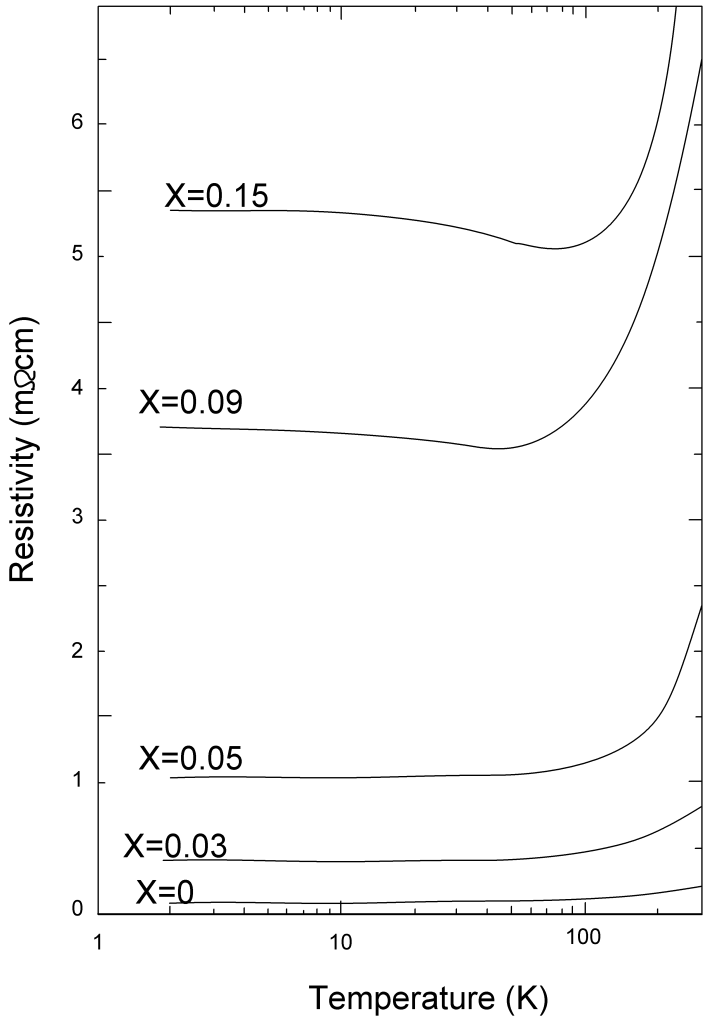
도면2


Bi1.85Se3Mn0.15
Bi2Se3Mn0.15
Bi2Se3Mn0.15
Bi1.85Se3Mn0.15
XAS Intensity (arb. unit)
630
640
650
660
670
680
Photon Energy (eV)

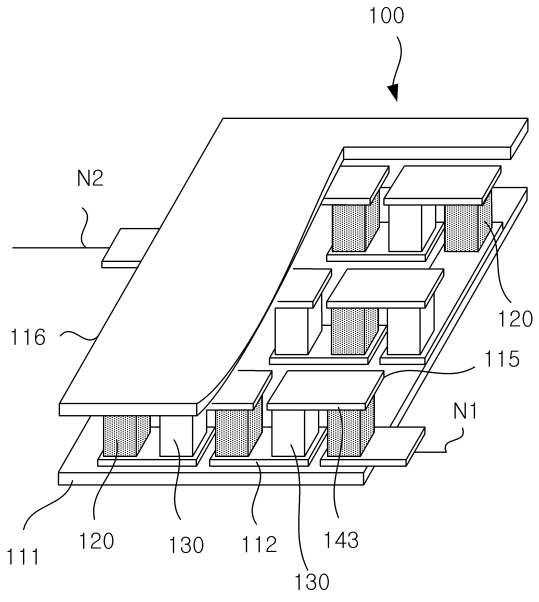
도면3


X=0.03
X=0.15
Seebeck Coefficient (μVK -1)
Temperature (K)
0
-50
-100
100
50
0
0
50
100
150
200
250
300

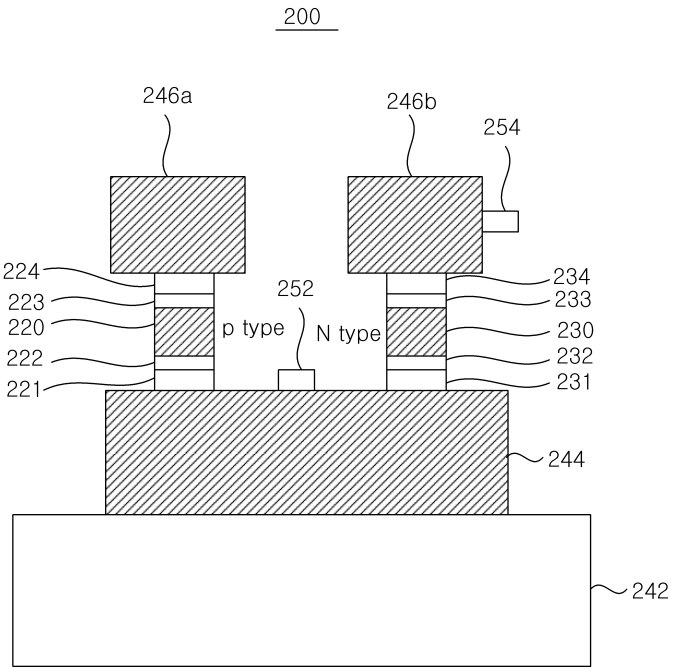
도면4


Resistivity (mΩcm)
Temperature (K)
X=0.15
X=0.09
X=0.05
X=0.03
X=0
0
1
2
3
4
5
6
1
10
100

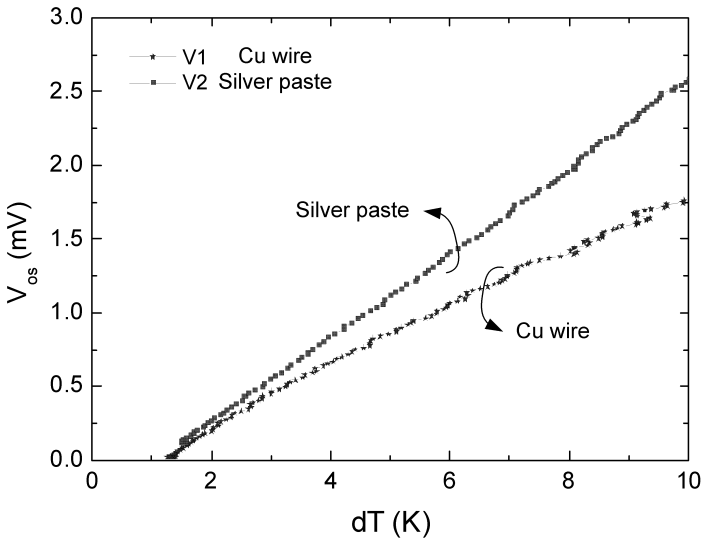
도면5


100
N2
116
120
115
N1
111
120
130
112
143
130

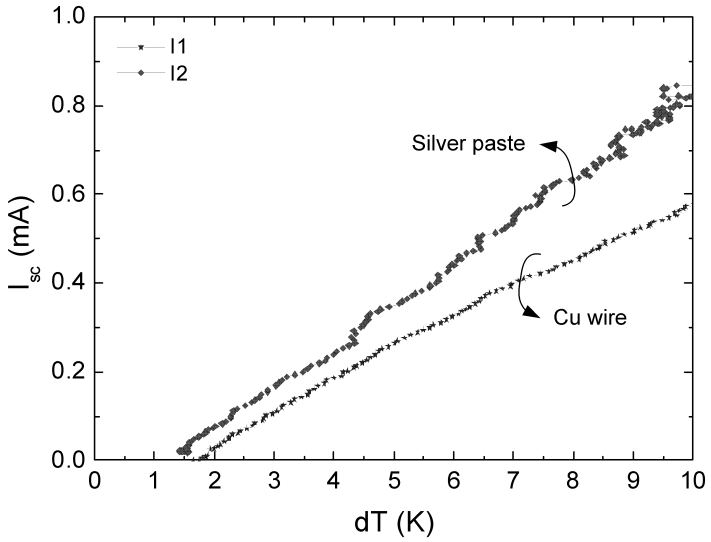
도면6


200
246a
246b
254
224
223
220
222
221
252
p type
N type
234
233
230
232
231
244
242

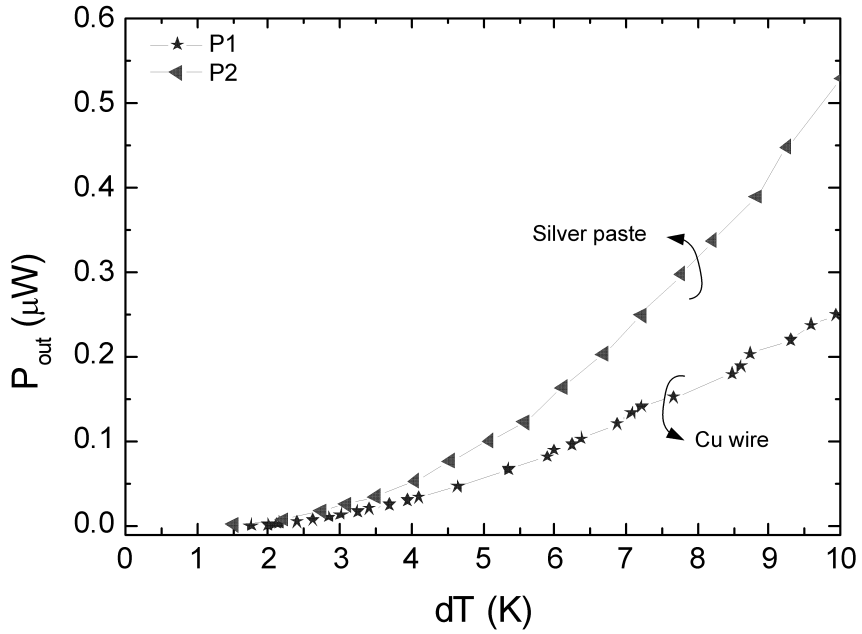
도면7a


V1 Cu wire
V2 Silver paste
Silver paste
Cu wire
V_{os} (mV)
dT (K)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
0
2
4
6
8
10

도면7b



도면7c



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 문단 10

【변경전】

앰플은 상기 퍼니서로부터 배출시키는 단계

【변경후】

앰플은 상기 퍼니스로부터 배출시키는 단계

【직권보정 2】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 문단 43

【변경전】

상기 퍼니서에서 꺼내어지고

【변경후】

상기 퍼니스에서 꺼내어지고

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7항

【변경전】

앰플은 상기 퍼니서로부터 배출시키는 단계

【변경후】

앰플은 상기 퍼니스로부터 배출시키는 단계