

熱電素子를 利用한 히트펌프에 關한 研究

(A study of thermoelectric Heat Pump device)

* 朴 昌 燁
(Park, Chang Yub)

要 約

이 研究는 熱電裝置에서 펠티어 효과를 利用한 實驗으로 電氣抵抗 $\rho_n=3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, $\rho_p=1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, 熱起電力 $\sigma_n=-207 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$, $\sigma_p=228 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$, 熱傳導度 $K_n=0.9 \times 10^{-2} \text{W}/\text{cm}^\circ\text{K}$, $K_p=1.1 \times 10^{-2} \text{W}/\text{cm}^\circ\text{K}$ 인 BiTe의 n型素子 및 p型素子로 構成된 熱電裝置를 만들어 熱電冷却 및 熱電加熱試驗을 하였다. 眞空속에서 高溫部에 對한 抵溫部의 溫度를 測定한 結果 42 degree C의 差가 되었다.

Abstract

Experiments have been made on alloys to determine the practicability of using the Peltier effect in a thermoelectric devices. The cooling and heating results of thermoelectric material composed of n and p type BiTe are used, whose properties are: $\rho_p: 1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, $\sigma_p: 228 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$, $K_p: 1.1 \times 10^{-2} \text{W}/\text{cm}^\circ\text{K}$, $\rho_n: 3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, $\sigma_n: -207 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ and $K_n: 0.9 \times 10^{-2} \text{W}/\text{cm}^\circ\text{K}$ where ρ : electrical resistivity, σ : thermoelectric power, and K : thermal conductivity. The temperature of the cold part has been measured in vacuum with respect to the temperature of the hot part. The experiment result agreed fairly with expectation such as ΔT_{max} was 42 degree C.

(I) 序 論

周圍溫度 以下로 冷却하는 펠티어(Peltier)接合의 理論은 1911년에 알텐킬크(Altenkirch)가 單一素子를 利用한 冷却理論을 完成하였으나 應用面으로서는 現在 많은 研究가 進行되어 왔고 또 進行되고 있다. (1), (2), (3), (4), (5).

每價의 素子를 接合했을때 接合部로 吸收 發熱하는 펠티어熱은 줄(Joule)熱보다 적으므로 特別한 熱電素子를 利用치 않고는 冷却效果가 微少하므로 어떤 素子를 使用하느냐에 따라 冷却效果가 決定된다. 熱電冷却에 使用할수 있는 熱

電材料로서는 Bi-Te化合物이 適當하다는 것은 이미 實驗되었다. (6) 外國에서도 Bi_2Te_3 , Sb 및 Bi等에 依한 冷却實驗의 結果가 報告되었다. (5), (6), (7), (8). 本研究에서는 Bi_2Te_3 와 비스머스에 비테리움을 과잉 混合시켜서 p型 및 n型 熱電半導體의 素子를 만들어 冷却 및 加熱특性에 關하여 研究하였다.

(II) 單一素子에 依한 冷却理論

外來性(extrinsic) 半導體中 不純物 原子가 結合格子의 結合에 要하는 以上の 價電子를 갖고 半導體에 充分히 가까운 位置에 도나(Donor)準位를 占해 電子가 이 準位에 멈추는 한 不純物 原子에 屬하나 熱에너지가 약간 주어지면 比較的 低溫에서 勵起하여 傳導帶로 移動하여 自由

* 延世理工大 電氣工學科

Dept. of Electrical Engineering, Yonsei Univ.

接受日字: 1938年 4月 24日

電子가 생기도록 n型 半導體를 만들고 不純物原子가 結合格子의 結合에 要하는 價電子에 充滿되지 않을때 價電子帶 (Valence Band) 가 사이에 액셉타 (acceptor) 準位를 주면 熱勵起에 依하여 電子는 價電子帶에서 이 準位로 移動하여 價電子帶에 正孔을 만들고 正孔은 正의 電荷를 갖는 自由電子와 같은 動作을 하는 p型 半導體를 만들어 이를 그림1과 같이 金屬에 接合시킬때 金屬에서 半導體와의 接合部를 통하여 正孔이 移動하기 위해서는 金屬中에서 平均에너지 즉 페르미 (Fermi)

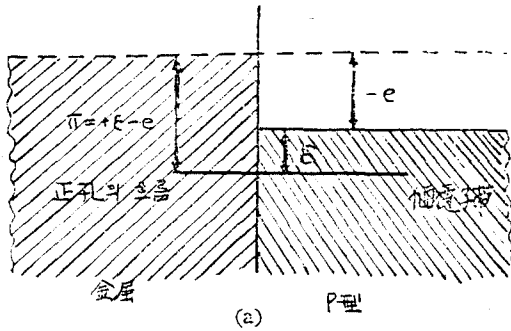


그림 1. (a) 金屬과 半導體의 結合帶
Fig. 1 (a) Band between metal and semiconductor

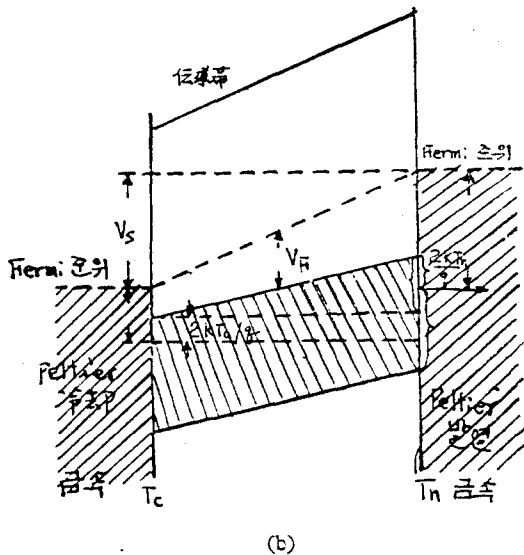


그림 1. (b) p 型 半導體의 熱電現象
Fig. 1 (b) Thermoelectric phenomena containing p type

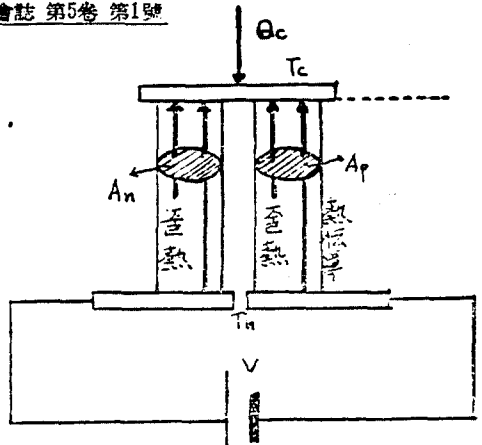


그림 2. 基本的인 熱電冷却裝置

Fig. 2 Basics of thermoelectric cooling device

準位의 에너지보다 적어도 $-e=qV_F$ 만큼 큰 에너지를 가져야만한다. 接合部를 통한 一部의 正孔은 平均하여 $\epsilon=2kT$ 인 에너지를 半導體로 傳達하고 $\epsilon-e$ 의 에너지를 金屬에서 벗어난다. 이 結果 金屬內의 正孔의 에너지 分佈가 깨트려져 金屬은 이를 挽回하려고 金屬格子의 熱에너지를 消費할때 冷却이 된다. 이 理論에 따라 n型 및 p型 半導體를 그림2와 같이 抵抗이 없는 第3의 金屬에 接合시켜서 直流電源을 갖는 熱電回路를 만들어 주면 電流가 n型 半導體에서 p型 半導體로 흐를때 正孔이 左에서 右로 移動할 경우 上部의 接合部에서는 冷却이 되고 下部의 接合部에서는 發熱이 된다. 이리 高溫側을 T_h 低溫側을 T_c 라 한다. 等質의 n型 및 p型 熱電素子의 特性을 다음과 같이 나타낸다.

- $\sigma_p, \sigma_n [\mu V/^{\circ}C]$: P型 및 N型 素子의 熱起電力
- $\rho_p, \rho_n [\Omega \cdot cm]$: " 抵抗率
- $K_p, K_n [W/cm^{\circ}C]$: " 熱傳導率
- $A_p, A_n [cm^2]$: " 斷面積
- $L_p, L_n [cm]$: " 길이

熱電素子에 一定 直流電流를 흐르게 할때 素子가 熱的으로 定常狀態에 있을 경우 素子의 길이에 面하여 그림3과 같이 x軸을 定하던 素子의 兩端에서의 溫度는

$$x=0 \text{ 때 } T=T_h, \quad x=l \text{ 때 } T=T_c$$

가 된다. 電流가 흐르지 않는 狀態에서 x方向의 熱流 Q를 생각하면 素子의 斷面中 어디나 一定

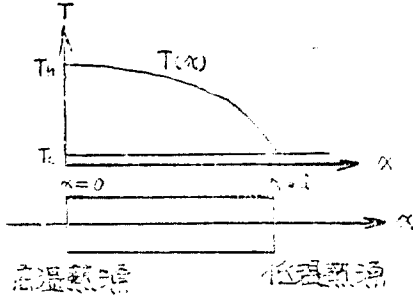


그림 3. 熱電素子에서의 溫度分佈

Fig 3. Temperature distribution on the element

하고 單位時間當

$$Q = -KA \frac{dT}{dx} \text{ 이고}$$

電流 I가 흐르고 있을 경우 素子內에 發生하는 熱 (Joule) 熱 Q_p는 單位時間當

$$Q_p = \frac{I^2}{A} \int_0^l \rho dx \text{ 가 된다.}$$

電流方向에 따라 湯遜效果에 依한 吸熱 또는 發熱을 알수있으므로 湯遜係數 τ의 부호는 試料의 溫度가 낮게되는 方向으로 正의 電流가 흐르고 試料가 加熱될때 正이므로 이 경우 單位時間의 發熱量 Q_τ는 τ > 0라고 하고

$$Q_\tau = -I \int_{T_c}^{T_h} \tau dT \text{ 가 된다.}$$

熱電冷却 및 熱電加熱은 熱적으로 定常狀態에 있는 熱電回路에서 低溫接合部에서의 熱의 流入量의 總합은 零이므로

$$Q + \frac{1}{2}Q_p + Q_k - Q_\tau = 0 \dots\dots\dots (1)$$

이고 다음과 같이 나타낸다.

$$Q = \alpha_{pn}IT_c - K(T_h - T_c) - \frac{1}{2}I^2r \dots\dots\dots (2)$$

여기서

- Q : 吸熱量
- Q_p : 熱電素子內에서 發生하는 湯熱
- Q_k : 熱傳導에 依하여 低溫部(高溫部)에서 흘러 들어가는 熱量
- Q_τ : 低溫(高溫)接合部를 通過하는 電流에 依한 펠티어熱
- α_{pn} : 熱電對의 시백크(Seebeck)係數
- K : 熱電回路의 熱전도단스

한편 熱電回路가 消費하는 電力은

$$W = VI = \{Ir + \alpha_{pn}(T_h - T_c)\}I \dots\dots\dots (3)$$

이고 여기서 V 및 I는 熱電素子에 加하는 電壓 및 電流이고 Ir은 熱電對에서 溫度差가 없을때 印加電壓과 같고 이를 V₀라 둔다.

熱電冷却回路의 成績係數(Coefficient of Performance)는 φ = $\frac{Q}{W}$ 이다.

(2)式 (3)式에서

$$\phi = \frac{\alpha_{pn}IT_c - K(T_h - T_c) - \frac{1}{2}I^2r}{I^2r + \alpha_{pn}(T_h - T_c)I} \dots\dots\dots (4)$$

또는

$$= \frac{\alpha_{pn}T_cV_0 - Kr(T_h - T_c) - \frac{1}{2}V_0^2}{V_0^2 + \alpha_{pn}(T_h - T_c)V_0} \dots\dots\dots (5)$$

Kr을 最少로 하는 條件은 $\frac{K_p l_p}{K_n l_n} = \left(\frac{A_n l_r}{A_p l_r}\right)^2$ 이고

이를 5式에 代入하여

$$\phi = \frac{\alpha_{pn}T_cV_0 - \frac{1}{2}V_0^2 - (T_h - T_c) \left(\sqrt{\frac{K_p}{\rho_p}} + \sqrt{\frac{K_n}{\rho_n}} \right)^2}{\alpha_{pn}(T_h - T_c)V_0 + V_0^2} \dots\dots\dots (6)$$

φ를 最大로하는 V₀는

$$V_0(\phi_{max}) = \frac{\alpha_{pn}(T_h - T_c)}{\sqrt{1 + Z \frac{T_h + T_c}{2}} - 1} = \alpha_{pn}(T_h - T_c) \frac{1}{M - 1} \dots\dots\dots (7)$$

여기서

$$Kr = \left(\sqrt{\frac{K_p}{\rho_p}} + \sqrt{\frac{K_n}{\rho_n}} \right)^2$$

$$Z = \frac{\alpha_{pn}^2}{Kr} = \frac{\alpha_{pn}^2}{\left(\sqrt{\frac{K_p}{\rho_p}} + \sqrt{\frac{K_n}{\rho_n}} \right)^2}$$

$$M = \sqrt{1 + \frac{1}{2}Z(T_h + T_c)}$$

熱電素子에 加하는 電壓은

$$V(\phi_{max}) = V_0(\phi_{max}) - \alpha_{pn}(T_h - T_c) = \alpha_{pn}(T_h - T_c) \frac{M}{M - 1} \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{또는 } V = (\alpha_{pn} \Delta T w) / w - 1$$

$$w = (1 + Z \bar{T})^{1/2}$$

$$I = \alpha_{pn} \Delta T / (R(w - 1)), \quad I_{max} = \frac{\alpha_{pn} T_c}{R}$$

$$R = \rho_n / \tau_n + \rho_p / \tau_p$$

τ_p, τ_n는 길이에 對한 단면적의 비

$$\therefore \phi_{max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{M - (T_h / T_c)}{M + 1} \dots\dots\dots (9)$$

위의 關係에서 式(1), 式(2)를 참고하여 冷却裝置에서 有效한 熱量을 다음 그림4와 같이 나

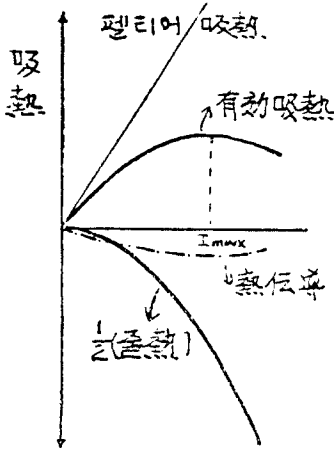


그림 4. 冷却装置에서 有効熱量

Fig 4. Effective heat at the cooling device

타낼 수 있다.

實驗 및 結果

單結晶製作

熱電冷却의 實驗에 使用한 熱電材料의 原資材는 99.9999%의 純度를 갖는 Bi 및 Te로서 이를 깨끗이 닦은 cut로 잘게 깨트려서 天平으로 正確히 測量한 후, 窒酸으로 씻어서 몇시간 두었다가 증류수로 다시 씻은후 完全히 乾燥시킨 외경이 11mm인 vycor 管속에 넣고 10^{-5} mmHg(日本

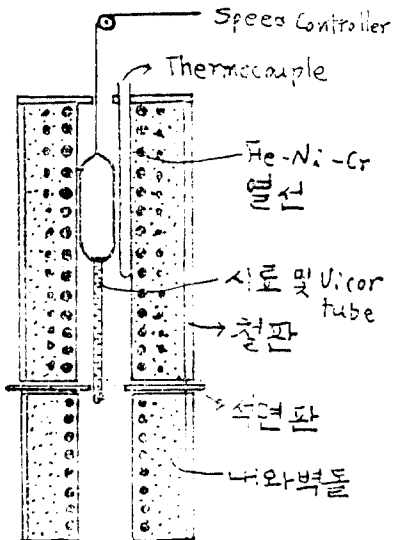


그림 5. (a) 單結晶用 電氣爐

Fig 5 (a) Furnace used for single crystal growing

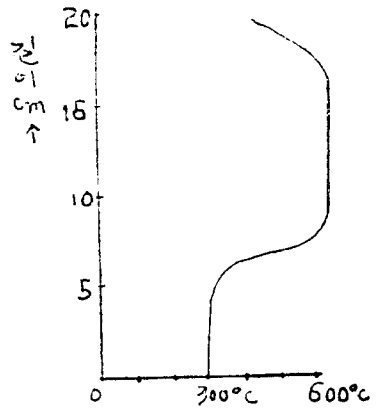


그림 5. (b) 電氣爐의 內部溫度

Fig 5 (b) Temperature level in the furnace

眞空技術株式會社製品인 ionization gauge tube 와 Japan Vaccum Engineering Co. 製品인 測定器 G1-T로 測定하였고 眞空裝置에 使用된 眞空펌프 (rotary vaccum pump)는 日本의 YAMATO Scientific Co 製品으로 Ph-2型이고 확산펌프(diffusion pump)는 고려과학제품이다)인 眞空속에서 유리관을 밀폐한후 스톡바그 (Stockbargar) 方法으로 Fe-Ni-Cr 熱線을 使用하여 그림5와 같이 爐를 만들어 650°C (日本NEW제인 溫度計 및 日本TAJIRI제 熱電對로 測定)되는 部分에서 完全 混合되도록 10분마다 흔들어 준후 5時間 繼續 爐속에 넣어서 完全 化合物이 되도록 한다.

爐의 溫度는 一定值를 維持하도록 하기 위하여 爐속에 二重熱線을 別個로 만들어 一捲線은 繼續 一定電壓을 걸어두고 다른 하나의 捲線은 아르메쿠 크롬멜 (Alummel-Chromel) 熱電對用 溫度調整器(日本 CHINO社 製品인 E530型)를 連結하여 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 溫度差로 爐를 欲動시켰다. 이렇게하여 먼저 만든 (試料를 넣고 眞空밀폐한) 유리관을 白金線으로 速度可變裝置에 매달아서 600°C~650°C되는 爐속에 넣고서 2時間 두었다가 2.5mm/h의 速度로 下向시켰다. 이때 試料를 넣은 유리관이 通過하는 爐의 溫度는 600°C에서 500°C로 急變할때 出現한 單結晶이되다. 이와 같은 過程을 6~7回 反復하여 마지막 단계에는 爐속에서 爐를 停止시킨 狀態에서 徐徐히

冷却시킨 후 유리관을 파드리고 單結晶된 試料
를 들어낸다. 이렇게 만든 試料는 不純物混入을
最大로 防止하였으나 試料의 上部에 酸化물이
附屬해 버렸다. 이와 같은 方法으로 p型은 寬
이 8cm 직경이 9mm n型은 寬이 8cm 직경이
7mm의 試料를 下向速度 2.5mm/h, 4mm/h,
8mm/h, 12mm/h의 速度마다 2個씩 만들어
출을 길이 1.5cm되게 밑부분에서 부터 절단하여
페퍼 (Sand paper) 1,000번으로 곱게 研磨하여
A, B, C, D의 名稱을 붙였다. p型 및 n型의 單
結晶製作은 成分配合만 다르게 하고 單結晶方法
은 같게 하였다.

特性試驗

A, B, C, D의 n型 및 p型 試料를 c軸과 直角
인 劈開面으로 잘라서 300번 페퍼로 研磨한 후
다시 1,000番 샌드페이퍼 곱게 研磨하여 길이
1.5cm 두께 0.037cm 넓이 0.32cm인 試料를
만들어 純粹한 아세톤에 다시 씻어서 濕氣가 없
도록 乾燥시켜 손이 닿지않게 핀셋으로 집어서
 10^{-5} mmHg의 眞空속에서 300°C로 8時間 熱處
理하여 조심히 집어내어 다시 아세톤속에 保管
하였다.

이 試料의 特性을 求하기 위하여 試料에 微小
直電流을 通할때 兩端에 생기는 塞티어 효과에 依
한 放熱 및 發熱 때문에 생기는 溫度差 T_h, T_c 및
 V_T, I 를 求할수 있는 가장 간편한 方法인 하만
(Harman)의 Z測定法(9)을 利用한다. 이때 試
料에는 그림 6(a)와 같이 2個의 熱電對와 2個의
電流端子를 스틱(Chmic)接觸을 시킨다. 接觸할
때 半導體에 다른 金屬이 생길 結果되지 않으므

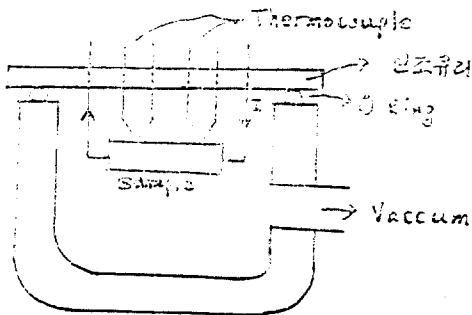


그림 6. (a) 시료의 시험장치
Fig 6 (a) Apparatus for testing of sample

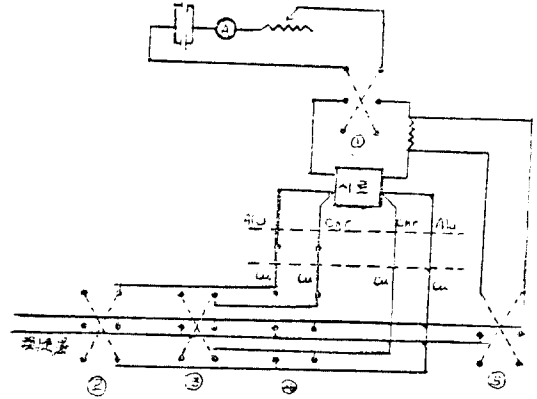


그림 6. (b) 시료의 시험장치
Fig 6 (b) Sample test circuit

로 99.9%의 純度를 갖는 Bi에 Sn를 10% 加하여
眞空속에서 350°C의 溫度로 合金을 만들어 솔더
(Solder)로 使用하고 $ZnCl_2$ 에 NH_4Cl 와 $SnCl_2$ 를
1:1의 HCl水溶液에 加한 것을 flux(Flux)로
使用하였다. 이렇게 만든 試料를 그림 6(a)와 같
은 眞空裝置속에 넣고 그림 6(b)와 같은 裝置를
만들어 6V의 電池를 連結하여 다음과 같은 試
驗을 하였다. 開閉器1은 언제나 一定히 두고 開
閉器 2, 3, 4, 5를 한번씩 上下로 놓고서 測定한
다. 開閉器1을 上下로 놓았을때 아르메트-크롬
렐 (Alummel-Chromel) 熱電對間的 起電力을 測
定하여 ΔT 또는 T 를 求한다.

開閉器3을 上下로 놓았을때 Chromel-Sample-
Chromel間的 起電力을 測定한다. 開閉器5를 閉
함으로서 標準抵抗의 電壓降下를 測定하여 試料
의 흐르는 電流를 알수있다. 이와 같은 方法으로
다음과 같은 値를 얻었다.

- + V_T (Alummel) : Alummel-Sample-Alummel
間的 正方向 總直電壓
- V_T (Alummel) : Alummel-Sample-Alummel
間的 逆方向 總直電壓
- + V_T (Chromel) : Chromel-Sampe -Chro-
mmel間的 正方向 總直電壓
- V_T (Chromel) : Chromel-Sample-Chro-
mmel間的 逆方向 總直電壓

- p型 +V_T(Alummel)⁺ : 50μV
- n型 +V_T(Alummel)⁺ : 64μV
- p型 -V_T(Alummel)⁻ : -32μV
- n型 -V_T(Alummel)⁻ : -54μV
- p型 +V_T(Chrommel)⁺ : 20μV
- n型 +V_T(Chrommel)⁺ : 17μV
- p型 -V_T(Chrommel)⁻ : -64μV
- n型 -V_T(Chrommel)⁻ : 80μV
- V_P+V_C: 試料間の 電壓
- p型 V_P+V_C : 180μV
- n型 V_P+V_C : 210μV

$$\Delta T = \frac{V_T(Al) - V_T(Al)^- - V_T(Al)^+ - V_T(Ch)^-}{2 \sigma Ch - Al}$$

에서

p型 $\Delta T: 0.775^\circ K$

n型 $\Delta T: 0.91^\circ K$

$$V\alpha = \pm \left[\frac{V_T(Al)^+ + V_T(Al)^-}{2} - (V_P + V_C) \right]$$

+σAl ΔT

$$V\alpha = \pm \left[\frac{V_T(Ch)^+ + V_T(Ch)^-}{2} - (V_P + V_C) \right]$$

+σCh ΔT에서

p型 V_{α_p} : 176μV

n型 V_{α_n} : -188.4μV

위에서 求한 값으로 (溫度는 300°K에서)

$$\sigma_s = \frac{V\alpha}{\Delta T} \text{에서}$$

p型 $\sigma_{SP} : 228\mu V / ^\circ K$

n型 $\sigma_{SN} : -207\mu V / ^\circ K$

$$Z = \frac{\sigma^2}{K\rho} = \frac{V\alpha}{V_P T} \text{에서}$$

p型 Z_P : 3.2 × 10⁻³ / °K

n型 Z_N : 2.9 × 10⁻³ / °K

$$K = \frac{\sigma_s I \bar{T}}{\Delta T} \frac{L}{A} \text{에서}$$

p型 K_P : 1.1 × 10⁻² W/cm² °K

n型 K_N : 9 × 10⁻³ W/cm² °K

$$\rho = \frac{A}{L} R \text{에서}$$

p型 ρ_P : 1.4 × 10⁻³ Ω-cm

n型 ρ_N : 3 × 10⁻³ Ω-cm

Heat Pump의 實驗

가로 3.5cm, 세로 3.4cm, 두께 0.5cm인 銅版을 샌드페이퍼로 샌딩한 후 그림7과 같이 直徑이 6mm인 冷却銅管 및 電流端子를 이 基板에 銅熔接한 후 Ni 鍍金을 하였다. 이 基板을 300°C 程度되는 爐위에 올려놓고 加熱한 후 solder를 녹여서 p型 및 n型 半導體에 flux를

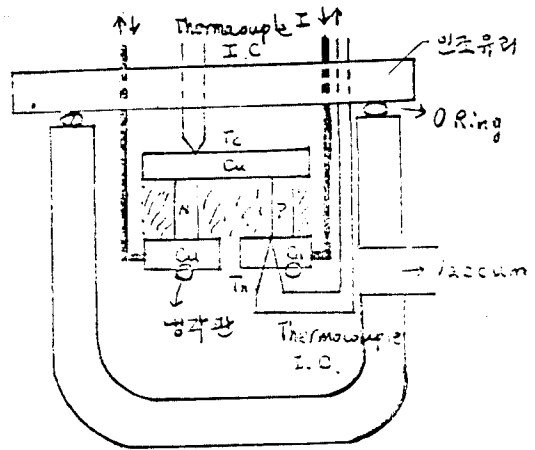


그림7 히트펌프의 시험장치

Fig 7. Apparatus for test of heat pump

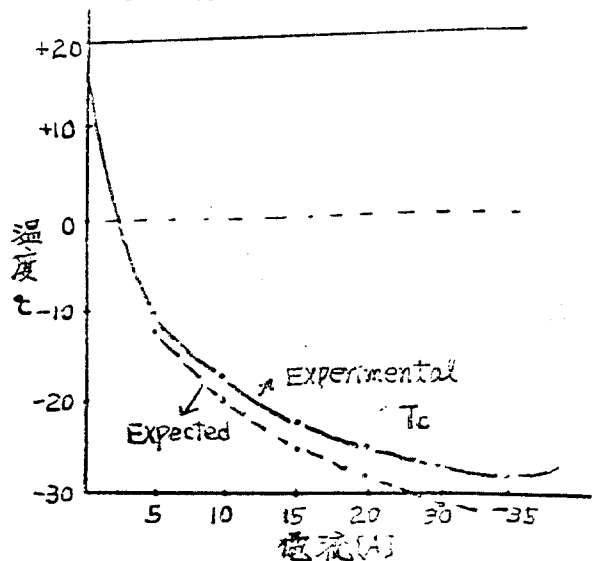


그림 8. 히트펌프의 냉각특성

Fig 8. Cooling characteristic curve of the heat pump 발라서 스틱접속하고 熱傳導를 차단하기 위하여 고무스폰지로 空間을 메우고 아이언 콘스탄탄熱電對를 高溫部 및 低溫部에 溶접 供給하였다. 이것을 인조 유리에 그림7과 같이 고정하여 接觸제(Araldite)로 接觸 응고 시켜 10⁻⁵mmHg인 眞空속에 넣고 冷却水を 계속 供給하면서 高溫部の 溫度 및 低溫部の 溫度를 直流通電流 增加에 따라 값을 求하여 그림8을 그리고 同時에 時間에 對한 溫度變化를 그림9와 같이 얻었다. 加熱試驗은 電流가 上昇함에 따라 眞空차폐물(Araldite)의 強度가 약해지고 試料間に 넣은 熱傳導차폐

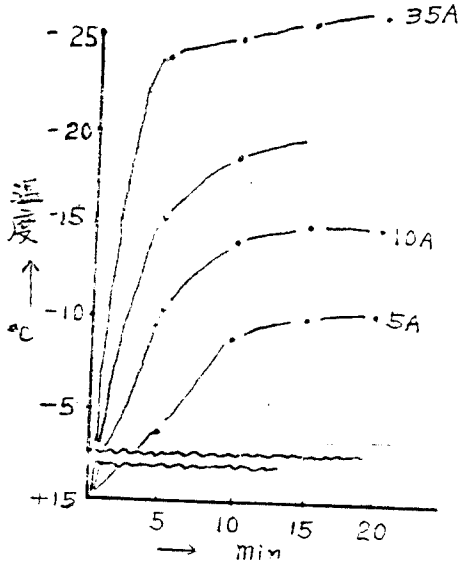


그림 9. 時間에 따른 히트펌프의 냉각특성
Fig 9 Cooling characteristic curve v.s time of the heat pump.

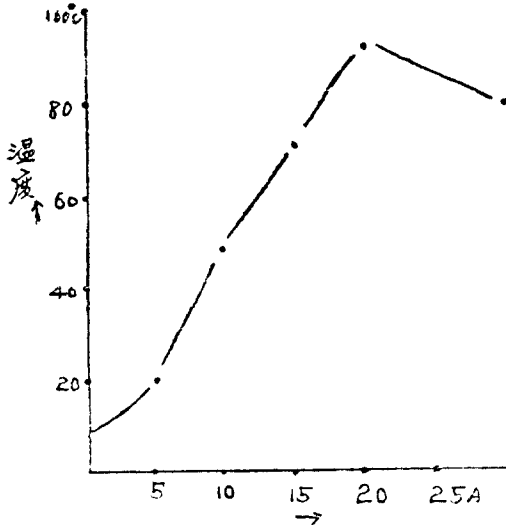
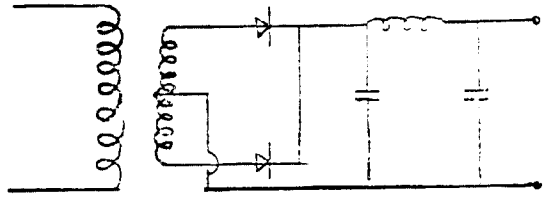


그림 10. 히트펌프의加熱特性
Fig 10 Heating characteristic curve of the heat pump

용 合成樹脂가 녹기 始作하여 차츰 溫度가 低下 되어 그림10과 같은 結果를 얻었다. 이 實驗에 使用한 直流電源은 그림11과 같이 부릿지 全波型으로 80A 20V의 定格을 갖게 하였고 測定器는 Hewlet Packard제품인 425A型 DC Micro-Volt-Ammeter를 使用하였다. ϕ 및 ϕ_{max} 는



熱電素子の 電力供給裝置

그림 11. 熱電裝置의 供給電源
Power supply for the thermoelectric device

式(4), 式(9)에서 0.3, 0.6이다

結 論

理論的 溫度差는 式(8) 및 式(9)에서 30A때 最大溫度差가 생기지만 實驗上으로는 45A때 最大溫度差가 생겼다. 그 原因은 試料와 第3의 金屬間에 熱傳導에 依한熱의 손실과 直流電源裝置의 脈動電流에 기인 한것으로 믿는다. 대체로 이 實驗은 平均온도 14°에서 ΔT_{max} 가 42°C로서 理論과 거의 一致한다고 볼 수 있다.

참고문헌

- 1) H. J. GOLDSMID, and R. W. DOUGLAS, Brit. J. Appl. Phys. Vol. 5. No. 11 P386, 1954
- 2) THEODORE S. SHILLIDAY, Journal Applied Physics Vol. 28 No. 9 P1305 1935
- 3) C. B. SATTERTHWAITTE and R. W. LIRE. Physical Review Vol. 108 No. 5 P1164, 1957
- 4) B. J. OBRIEN, C. S. WALLACE, J. Appl. Phys, Vol. 27 No. 7 P823, 1956
- 5) 青木昌治 應用物理 第28卷 第2號, 1959
- 6) W. C. White Electrical Engineering, July 1951
- 7) MARIA TELKES J. Appl Phys. Vol. 25 No. 6 P763, 1954
- 8) S. T. SHILLIDAY J. Appl. Phys. Vol. 28 No. 9 P1035, 1957
- 9) T. C. Harman, J. H. Cahn J. Appl. Phys. Vol. 30 No. 9 P1341, 1959

(※이 연구는 문교부의 연구조성비 지급에 의한)