

Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}계 박막형 열전발전 소자의 제작과 작동 특성

김일호^{1*} · 장경욱²

¹충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환저장소재 및 부품개발 연구센터, 충주 380-702

²한서대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환저장소재 및 부품개발 연구센터, 서산 356-706

(2005년 11월 17일)

Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}계 박막형 열전발전 소자에 의해 volt 단위의 비교적 고전압에서 microwatt 수준의 출력을 발생시킬 수 있었다. 최대 출력은 온도차와 2차 함수적인 관계가 있었고, 주어진 온도차에서 판형 모듈의 적층수에 비례하여 증가하였다. 판형 모듈의 적층수와 직렬/병렬 연결 조합의 변화에 의해 출력 전압과 전류를 조절할 수 있었다. 온도차에 대한 개회로 전압과 폐회로 전류의 변화는 직선성을 보였다. 개회로 전압은 직렬 연결의 경우 판형 모듈의 수에 의존하였지만, 병렬 연결의 경우에는 의존하지 않았다. 반면, 폐회로 전류는 직렬 연결의 경우 판형 모듈의 적층수와 무관하게 일정한 값을 나타내었고, 병렬 연결의 경우 판형 모듈의 적층수에 비례하여 증가하였다.

주제어 : 열전박막, 열전발전, 제백효과

I. 서 론

1821년 Seebeck은 이종 금속을 접합시킨 폐회로 내에 자침을 두고, 접합부에 온도차를 주면 자침이 회전하는 현상을 발견하여, 각종 금속의 접합에 대해 그 효과를 정리하였다. 이 현상은 온도차에 의해 열 기전력(thermal emf)이 발생하여 폐회로 내에서 전류가 흐르기 때문에 일어나는 것으로, 소위 Seebeck 효과로 알려져 있다 [1]. 열전쌍은 이 Seebeck 효과를 응용한 대표적인 예로서, 주로 금속 및 금속계 합금으로 제조된다. 단위 온도차당 기전력이 크게 발생하는 열전 반도체를 이용할 경우, 직렬 조합에 의해 기전력을 증폭하면 열전발전(thermoelectric generation)을 할 수 있다.

열전발전 소자의 p/n 접합을 가열하고 각 단자 전극을 저온으로 유지하여 온도차를 발생시키면, Seebeck 효과에 의해 p형 전극에 (+), n형 전극에 (-) 전압이 발생한다. 이 전극에 외부 부하를 연결하면 전류가 흐르므로 전력이 발생된다. 열전발전 소자를 전원으로 이용하기 위해서는 다수의 p/n 접합을 직렬로 연결하지만, 큰 전류가 필요

한 경우에는 병렬로 연결하여 사용한다. 열전발전 소자는 고온 접합부의 온도, 즉 동작 온도가 높을수록 효율이 높아지므로 각 온도 영역에서 열전 성능 지수(thermoelectric figure of merit) [2]가 큰 이종 열전 재료를 접합하는 분할형(segmented type) 또는 이종 재료의 소자를 적층하는 적층형(cascaded type)을 사용하기도 한다. 열전발전 소자는 태양열, 해수 온도차, 폐열 등 저급 에너지의 이용을 통한 발전과 이동 발전이 가능하다는 측면에서 가스나 화석 연료 등을 이용한 군사용 전원으로 사용된다. 또한 가동 부위가 없어 진동과 마모가 없으므로 신뢰성이 높고, 무중력 하에서도 작동이 가능하므로 우주선이나 인체용 특수 전원에 사용할 목적으로 방사선 동위 원소의 붕괴 에너지를 이용한 발전(RTG : Radioisotope Thermoelectric Generation) 등에 사용되고 있다 [3].

(Bi,Sb)₂(Te,Se)₃계 열전 재료는 일반적으로 소결에 의해서 제조되며 [4-6], 이 재료의 취약한 성질 때문에 소형 모듈을 만드는데 어려움이 있다. 더욱이 정해진 면적 내에서 배치할 수 있는 p/n couple의 수가 적기 때문에 volt 단위의 비교적

* [전자우편] ihkim@chungju.ac.kr

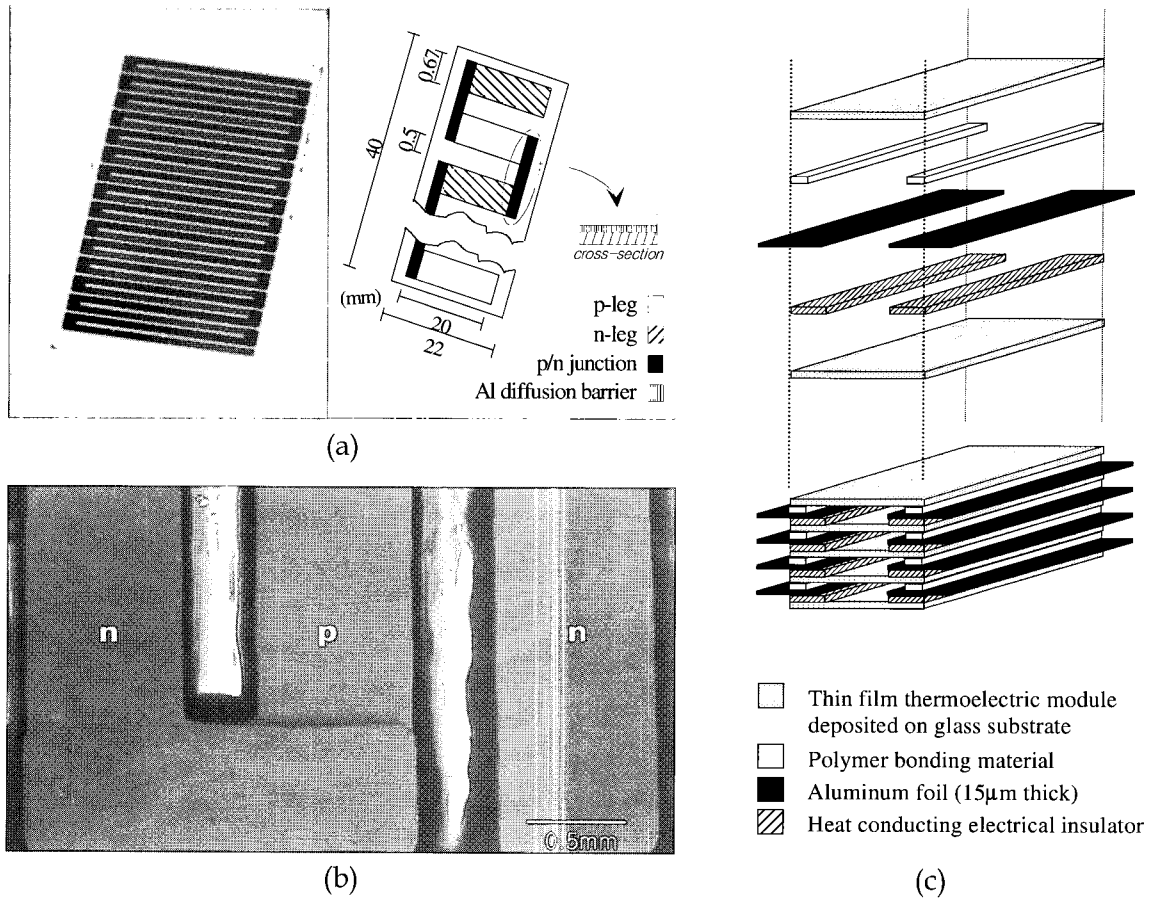


Fig. 1. Illustration of (a) the plate-module, (b) magnified view of p/n junction region of the plate-module and (c) stacking procedure of the TFTEG.

높은 전압을 발생시킬 수 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 박막형 열전 모듈이 제안되었다. 전자 부품의 전원으로 사용 가능한 $\mu\text{W}\sim\text{mW}$ 수준의 출력이 박막 모듈에 의해서 얻어질 수 있다 [7-15]. 본 연구에서는 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}계 박막형 열전발전 소자(TFTEG : Thin Film Thermoelectric Generator)를 제작하고 TFTEG의 전압과 전류를 조절하기 위하여 전기적으로 직렬/병렬 조합에 따른 발전 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃(p형)과 Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}(n형)의 조성을 갖는 모합금을 얻기 위해 순도 99.99%의 Bi, Sb, Te, Se를 석영관 안에서 진공 용해한 후, Ar 분위기에서 약 250 μm 입도의 분말로 만들어 순간 증착용(flash evaporation) 시료로 사용하였다. 기판으로는 Corning glass #2935를 사용하였

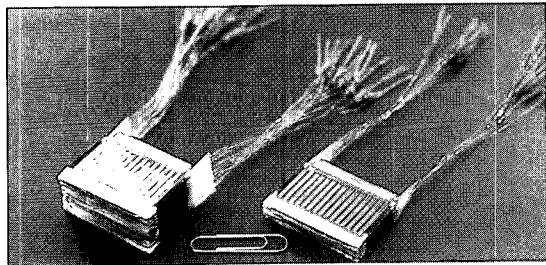
고, 박막과 기판의 밀착성 향상을 위해 413~443 K로 유지하였다. 기판의 지지대는 10 개의 기판을 동시에 지지할 수 있으며, 각 시편의 두께와 조성의 균질화를 위해 180 rpm의 속도로 회전시켰다. P형과 n형 박막의 자세한 제조 조건은 이미 발표한 바와 같다 [8].

소자 제작시 원하는 크기와 모양의 p형 및 n형 박막의 증착을 위한 마스크를 두께 100 μm의 STS(stainless steel) 판을 이용해 통상적인 광부식(photoetching) 방법인, ① 감광재(AZ-Fix #1) 도포, ② 건조, ③ 자외선 조사, ④ 감광재 현상 및 세척, ⑤ 가열·건조의 순으로 제조하였다. 이와 같이 제작된 마스크를 이용하여, ① p형 leg의 증착, ② 확산 방지층(알루미늄)의 증착, ③ n형 leg의 증착, ④ 진공 어닐링(473 K, 1 시간)의 순으로 4 μm-15 couple 판형 모듈(plate-module)을 제조하였다(Fig. 1(a)). Fig. 1(b)는 판형 모듈의 p/n 접합부를 주사전자현미경(SEM)으로 확대하여 관찰한 것으로, 473 K에서 1 시간 동안 어

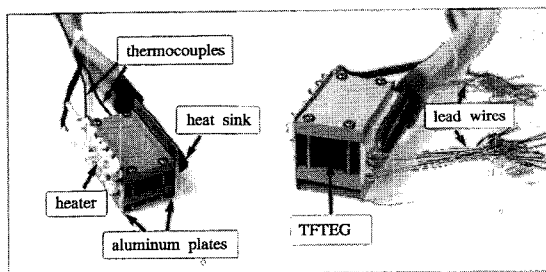
닐링 후 관찰한 결과 leg와 접합의 상태가 양호함을 확인하였다. P형 leg와 n형 leg의 크기는 20 mm(L)×0.67mm(W)×4μm(t)이었고, leg 간격은 0.5 mm이었다.

Fig. 1(c)와 같이 각 판형 모듈(40×22×0.15mm)을 최대 20 층까지 적층한 후, 전기적으로 직렬/병렬 연결을 하여 TFTEG를 제작하였다. Fig. 2(a)는 20 개와 10 개의 판형 모듈, 즉 300 개와 150 개의 p/n couple로 구성된 TFTEG를 나타낸다. 이렇게 제작된 TFTEG에 대하여 직렬 연결한 경우 S로, 병렬 연결한 경우 P로 명명하였고, 적층한 판형 모듈의 수를 S 또는 P 다음의 아래 첨자로 나타내었다.

판형 모듈의 수, 온도차, 연결 방법을 달리하여 내부 전기 저항, 개회로 전압, 폐회로 전류 및 최대 출력을 측정하였다. Fig. 2(b)는 TFTEG의 작동 특성을 평가하기 위한 측정 기구를 보이고 있다. 두 개의 알루미늄 판을 각각 TFTEG의 고온부와 저온부에 달린 알루미늄 fin과 접촉시켰으며, 한쪽은 소형 히터에 의해 가열되었고, 다른 한쪽은 냉각수를 순환시켜 일정 온도로 유지하였다. 이때 각 알루미늄 판의 온도를 T형 열전대를 통해 측정하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) TFTEGs with 20(left) and 10(right) plate-modules and (b) apparatus for the measurement of generating characteristics of the TFTEG.

III. 결과 및 고찰

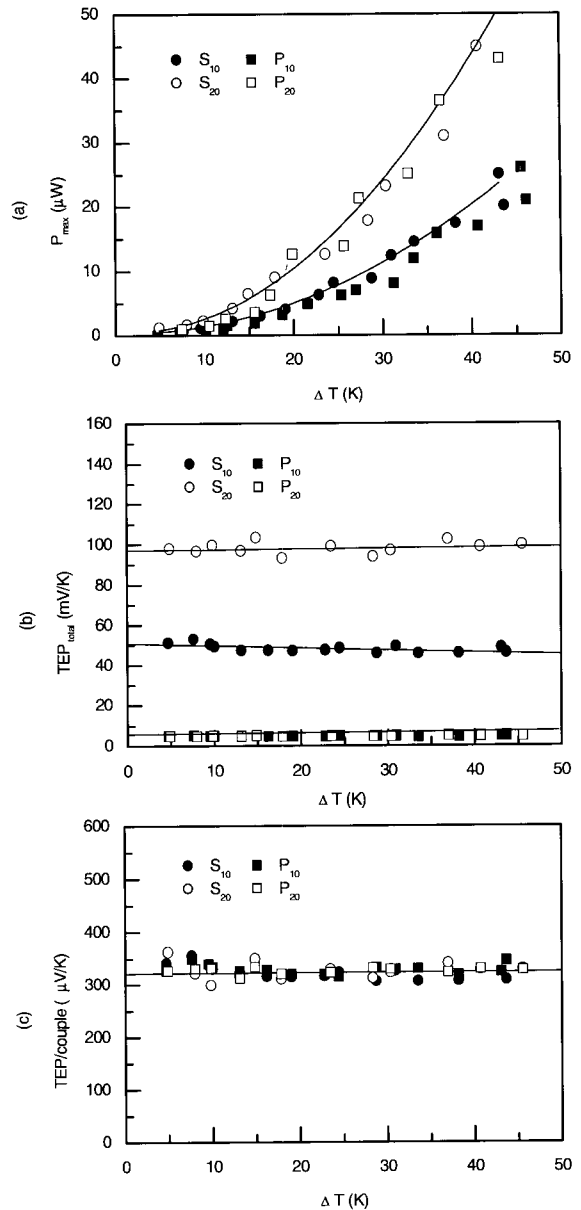


Fig. 3. Variation of (a) maximum output power, (b) total thermoelectric power and (c) thermoelectric power per couple with temperature difference.

온도차에 따른 TFTEG의 최대 출력의 변화를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 최대 출력은 온도차와 2차 함수의 관계가 있었고, 판형 모듈의 수에 따라 직선적으로 증가하였다. 즉, 주어진 온도차에서 S_{20} 또는 P_{20} 에 대한 최대 출력이 S_{10} 또는 P_{10} 에 비해 거의 두배 증가하였다. 온도차에 따른 총 열

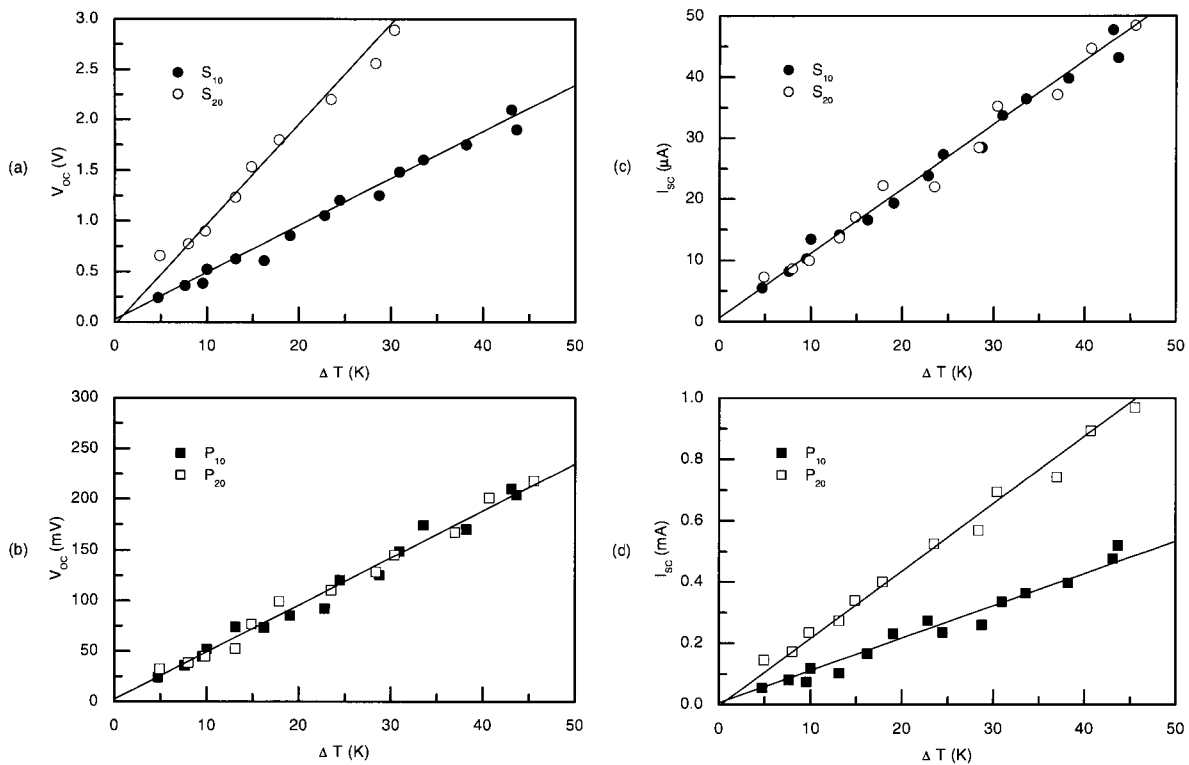


Fig. 4. Variation of output characteristics of the TFTEGs with temperature difference: (a) open circuit voltage for serial connection, (b) open circuit voltage for parallel connection, (c) short circuit current for serial connection (d) short circuit current for parallel connection.

전능(또는 총 Seebeck 계수)의 변화를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 본 실험에서 측정된 온도 범위에서 거의 일정한 값을 유지하였고, S₁₀의 경우 약 50 mV/K, S₂₀의 경우 약 100 mV/K를 나타내었다. 그러나 P₁₀과 P₂₀의 경우 약 5 mV/K밖에 나타내지 못했는데 이는 병렬로 연결할 경우 총 열전능이 판형 모듈의 수와 무관하기 때문이다. 따라서 총 열전능은 판형 모듈 한 개의 열전능과 동일하다. Fig. 3(c)에서 알 수 있듯이 p/n couple 한 개당 열전능(p/n couple의 Seebeck 계수)은 320 μ V/K이었다.

본 실험에서 제작한 TFTEG의 성능을 평가하는 한 방법으로, Chinaglia 등 [12]이 발표한 인공 심장 박동기 전원용 (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃계 박막 전지(SORIN plutonium-238 battery)에 대한 결과와 비교해 보았다. SORIN 전지는 777개의 p/n couple를 직렬로 연결하여 280 mV/K의 열전능을 나타내었고 총저항은 180 k Ω 이었다. 단위 couple 당 그리고 단위 온도차당 발생한 출력을 비교하면, S₂₀의 출력은 3.5 nW/K·couple이었고, SORIN의 출력은 4.3 nW/K·couple이었다. 소자를 구성하

는 열전 박막의 구성과 형상의 차이를 고려하면 두 전지의 출력이 차이가 나는 이유를 이해할 수 있다. SORIN의 조성은 Bi_{0.645}Sb_{1.355}Te_{3.7}(p형)과 Bi₂Te_{2.5}Se_{0.5}(n형)이며, 단위 couple당 Seebeck 계수는 360 μ V/K인 반면, S₂₀의 조성은 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃(p형)과 Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}(n형)이며, 단위 couple당 Seebeck 계수는 320 μ V/K이다. 그리고 SORIN의 p형과 n형 leg의 두께는 각각 4.0 μ m와 2.85 μ m인 반면, S₂₀는 모두 4 μ m로 동일하다.

Fig. 4는 TFTEG의 개회로 전압(V_{OC})과 폐회로 전류(I_{SC})의 변화를 적층된 판형 모듈의 수, 온도차, 직렬/병렬 연결 조합의 함수로서 나타낸 것이다. 온도차에 대한 개회로 전압의 변화는 직선성을 보였지만, 직렬 연결의 경우 그 기울기가 판형 모듈의 수에 의존하는 반면, 병렬 연결의 경우는 의존하지 않았다. 이는 Fig. 3에 나타낸 것처럼 실험한 온도 범위에서 Seebeck 계수의 변화가 거의 없음을 의미한다. 한편 폐회로 전류(I_{SC})는 개회로 전압의 경우와 반대의 거동을 보였다. S₁₀과 S₂₀의 폐회로 전류는 기울기가 동일하였지만, P₁₀과 P₂₀의 폐회로 전류가 변하는 기울기는 서로 달랐다.

직렬 연결의 경우(Fig. 4(a)와 (c)) 개회로 전압의 기울기[$dV_{OC}/d(\Delta T)$]는 S_{10} 의 경우 약 50 mV/K, S_{20} 의 경우 약 100 mV/K이었다. S_{20} 의 경우 온도차가 10 K 이상에서 개회로 전압이 volt 수준으로 도달하였다. 폐회로 전류는 온도차에 비례하여 증가하였으며, 그때의 기울기[$dI_{SC}/d(\Delta T)$]는 약 1 $\mu A/K$ 로 판형 모듈의 수와 무관하였다. 한편, 병렬 연결의 경우 (Fig. 4(b)와 (d)) 개회로 전압은 온도차에 비례하여 증가하였으며 그때의 기울기[$dV_{OC}/d(\Delta T)$]는 약 5 mV/K이었다. 온도차에 대한 폐회로 전류의 변화 기울기[$dI_{SC}/d(\Delta T)$]는 P_{10} 의 경우 약 0.01 mA/K, P_{20} 의 경우 약 0.02 mA/K이었다. P_{20} 의 경우 온도차 50 K에서 milli-ampere 정도의 전류를 발생시켰다.

따라서 주어진 온도차에서, 직렬 연결수를 변화하여 전압을 조절할 수 있었고, 병렬 연결수를 변화하여 전류를 조절할 수 있었다. TFTEG의 발전 특성을 종합적으로 나타내면, S_N 개의 판형 모듈을 직렬로 그리고 P_N 개의 판형 모듈을 병렬로 연결시킬 경우, 개회로 전압(V_{OC}), 폐회로 전류(I_{SC}), 내부 전기저항(R_I) 및 최대출력(P_{max})은 다음과 같다.

$$V_{OC} = S_N V_0 \quad (1)$$

$$I_{SC} = P_N V_0 / R_0 \quad (2)$$

$$R_I = (S_N / P_N) R_0 \quad (3)$$

$$P_{max} = P_N S_N (V_0)^2 / (4R_0) \quad (4)$$

여기서 V_0 와 R_0 는 각각 판형 모듈 한 개의 전압과 내부 저항을 의미하며, 본 연구에서 분석된 R_0 는 약 13.6 k Ω 으로 나타났다.

IV. 결 론

$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3/Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ 계 TFTEG에 의해 μW 수준의 출력을 발생시키는 열전발전이 가능하였다. 최대 출력은 온도차와 2차 함수적인 관계가 있었고, 주어진 온도차에서 판형 모듈의 적층수 즉 p/n couple의 수에 비례하여 증가하였다. 또한 판형 모듈의 적층수와 직렬/병렬 연결 조합의 변화에 의해 출력 전압과 전류를 조절할 수 있었다. 폐회로 전류와 개회로 전압은 온도차에 대하여 직선적인 변화를 보였다. 폐회로 전류는 직렬 연결의 경우 판형 모듈의 적층수와 무관하게 일정한

값을 나타내었고, 병렬 연결의 경우 판형 모듈의 적층수에 비례하여 증가하였다. 반면, 개회로 전압은 직렬 연결의 경우 판형 모듈의 수에 의존하였지만, 병렬 연결의 경우에는 의존하지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신센터사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] T. J. Seebeck, Abhand. Deutsch. Akad. Wisserschaften zu Berlin 265 (1822).
- [2] R. R. Heikes and R. W. Ure, Jr., *Thermo-electricity* (Interscience Pub., New York-London, 1961) Chap. 1.
- [3] R. F. Hartman, *CRC Handbook of Thermo-electrics* (CRC Press, London, 1995) p. 471.
- [4] A. F. Semizorov, *Inorganic Mater.* **31**, 675 (1995).
- [5] 장경욱, 이동희, *대한금속학회지* **32**, 609 (1994).
- [6] H. T. Kaibe, M. Sakata, and I. A. Nishida, Proc. 12th ICT, 165 (1993).
- [7] 김일호, 이동희, *한국진공학회지* **3**, 309 (1994).
- [8] Il-Ho Kim, *Mater. Lett.* **44**, 75 (2000).
- [9] B. Chinaglia, F. Vallana, and G. Bosio, *Energy Conversion* **16**, 55 (1976).
- [10] Il-Ho Kim, Byoung-Gue Min, and Dong-Hi Lee, Proc. 14th ICT, 145 (1995).
- [11] J. H. Kiely, D. V. Morgan, and D. M. Rowe, *Electronics Lett.* **27**, 2332 (1991).
- [12] J. H. Kiely and Dong-Hi Lee, *Meas. Sci. Technol.* **8**, 661 (1997).
- [13] Il-Ho Kim and Dong-Hi Lee, *J. Mater. Res.* **12**, 423 (1997).
- [14] F. V lklein, G. Min, and D. M. Rowe, *Sensors & Actuators A* **75**, 95 (1999).
- [15] S. Yamaguchi, R. Izaki, N. Kaiwa, S. Sugimura, and A. Yamamoto, *Appl. Phys Lett.* **84**, 5344 (2004).

Fabrication and Performance of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ Thin Film Thermoelectric Generators

Il-Ho Kim¹ and Kyung-Wook Jang^{2*}

¹*Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University, Chungju 380-702*

²*Department of Advanced Materials Engineering/ReSEM, Hanseo University, Seosan 356-706*

(Received November 17, 2005)

Microwatt power level at relatively high voltage (order of volt) was produced by $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ thin film thermoelectric generators, and maximum output power varied with temperature difference in the square-law relation. Output voltage and current were possible to control by changing the way of electrical connection as well as the number of stacking plate-modules. Variation of open circuit voltage and short circuit current with temperature difference showed a linear relationship. There were, however, some differences in variations; open circuit voltage were dependent on the number of plate-module when connected in series, but it was not for parallel connection. On the other hand, short circuit current showed the opposite behavior to the case of open circuit current.

Keywords : Thermoelectric thin film, Thermoelectric generation, Seebeck effect

* [E-mail] ihkim@chungju.ac.kr