

## 칼코제나이드 나노입자와 유리섬유를 이용하여 제작된 열전모듈의 발전 특성

류호현, 조경아<sup>a</sup>, 최진용, 김상식<sup>b</sup>

고려대학교 전기전자공학과

### Thermoelectric Characteristics of a Thermoelectric Module Consisting of Chalcogenide Nanoparticles and Glass Fibers

Hohyeon Ryu, Kyoungah Cho<sup>a</sup>, Jinyoung Choi, and Sangsig Kim<sup>b</sup>

Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received January 27, 2015; Revised March 23, 2015; Accepted March 24, 2015)

**Abstract:** In this study, we fabricated a thermoelectric module made of nanoparticles (NPs) and glass fibers investigated its thermoelectric characteristics. P-type HgTe and n-type HgSe NPs synthesized by colloidal method were used as thermoelectric materials and glass fibers were used as spacers between the hot and cold electrodes of the thermoelectric module. In the module, the average Seebeck coefficients of the HgTe and HgSe NPs were 1260 and -628  $\mu\text{V/K}$ , respectively. The p-n module generated about a voltage of 11.9 mV and showed a power density of  $1.6 \times 10^{-5} \mu\text{W/cm}^2$  at a temperature difference of 7.5 K.

**Keywords:** Thermoelectric, Chalcogen nanoparticle, Glass fiber, p-n module

### 1. 서론

최근 대체에너지 기술로 재조명 받고 있는 분야는 양단에 온도 차가 존재하면 기전력이 발생하는 열전재료의 제백 효과를 이용하는 열전발전이다 [1-3]. 열전발전은 자연에너지뿐만 아니라 산업분야의 폐열을 이용할 수 있는 열원이 다양하므로 녹색에너지 기술로 인지되어 왔으나, 낮은 효율로 인해 크게 각광받지는 못했다. 높은 열전효율을 얻기 위해서는 열전재료가 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 가져야 하나, 벌크상태

에서는 전기전도도와 열전도도를 독립적으로 제어할 수가 없기 때문이다.

열전재료를 나노재료로 적용하게 되면 전하운반체와 포논의 전달을 독립적으로 조절할 수 있어 열전효율이 향상될 수 있다는 가능성이 제시되었다 [4,5]. 나노재료 중에서도 나노입자(nanoparticles, NPs)는 용액상에서 용이하게 합성할 수 있으며, 낮은 열전도도를 가지기 때문에 열전재료로 주목받고 있으나, 대부분의 경우가 단일 타입의 박막이나 펠렛의 열전 특성만 확인하였다. p-형 과 n-형의 나노입자를 채널층으로 사용한 열전모듈에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다. 열전모듈은 p-형 과 n-형의 열전재료를  $\Pi$ 형으로 접합하여 구성되며 p-n 소자 한 쌍이 그 기본 단위이다. 열전모듈에서 고온부와 저온부의 온도 차이가 존재하기 위해서는 어느 정도의 간격이 필요하기 때문에 나노입자 박막만으로는 고온부와 저온부를 연결시켜 열전모듈을 제작하기

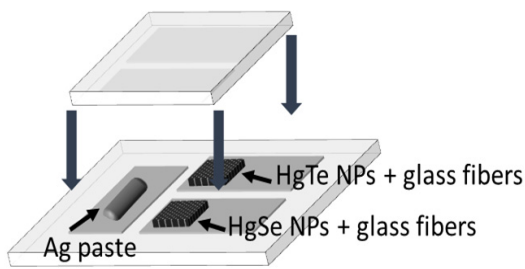
a. Corresponding author; [chochem@korea.ac.kr](mailto:chochem@korea.ac.kr)

b. Corresponding author; [sangsig@korea.ac.kr](mailto:sangsig@korea.ac.kr)

에는 어려움이 있다. 따라서 본 논문에서는 콜로이드 방식으로 합성한 p-형 HgTe와 n-형 HgSe 나노입자를 열전재료로 사용하고 유리섬유를 고온부와 저온부의 스페이서(spacer)로 이용하여 열전모듈을 제작하고 열전 특성을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

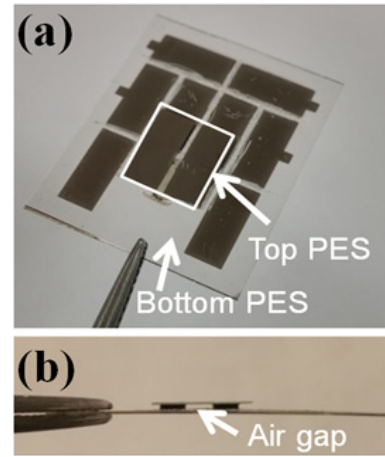
그림 1은 본 실험의 열전모듈 제작에 대한 모식도로, 먼저 상부전극과 하부전극을 형성하기 위하여 3.5 mm×8 mm의 Pt를 스퍼터를 이용하여 플라스틱기판 위에 증착하였다. 다음으로 채널층을 형성시키기 위해 하부전극 위에 유리섬유를 2 mm × 2 mm의 크기로 잘라 위치시킨 후, 콜로이드 방식으로 합성한 HgTe와 HgSe 나노입자 용액을 2  $\mu$ L씩 각각 적었다. 그 다음에 상부전극은 Pt가 증착된 별도의 기판을 덮어 모듈을 완성하였다. 그리고 p-형과 n-형 각각의 열전 특성을 확인하기 위하여 상부전극을 Ag 페이스트를 사용하여 다른 하부전극과 연결시킨 후, 열전모듈의 전기적 특성을 측정하기 위해 핫척과 Keithley 4200를 이용하여 측정하였다. 고온부와 저온부의 온도 차는 FLIR A645SC IR 카메라의 이미지를 이용하여 측정하였으며, 유리섬유에 코팅된 나노입자들은 주사전자 현미경(FE-SEM; Quanta 250 FEG, FEI)을 이용하여 확인하였다. 모든 측정은 대기 중에서 수행되었다.



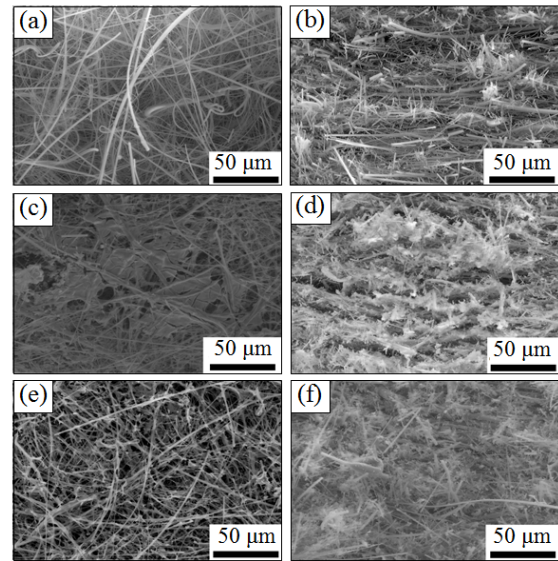
**Fig. 1.** Schematic of the thermoelectric module consisting of chalcogenide nanoparticles and glass fibers.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 완성된 소자의 전면(a)과 측면(b)의 이미지를 보여주고 있다. 측면 이미지에서 보면 고온부와 저온부 사이에 공기층이 있는 것을 알 수 있다. 이러한



**Fig. 2.** (a) Top and (b) side-view optical images of the thermoelectric module.



**Fig. 3.** Top- and side-view SEM images of glass fibers (a, b), HgTe NP-coated glass fibers (c, d), and HgSe NP-coated glass fibers (e, f).

공기층은 열방출부 역할로 열전모듈의 상부전극과 하부전극 사이의 온도 차를 극대화시킬 수 있다.

나노입자를 채운 유리섬유의 SEM 이미지는 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a), (b)는 유리섬유의 전면과 측면 이미지이다. 본 연구에서 사용한 유리섬유 가닥의 두께는 대략 1.2  $\mu$ m이고, 높이는 대략 300  $\mu$ m의 유리섬유 층을 사용하였다. 그림 3(c), (d)는 HgTe 나노입자

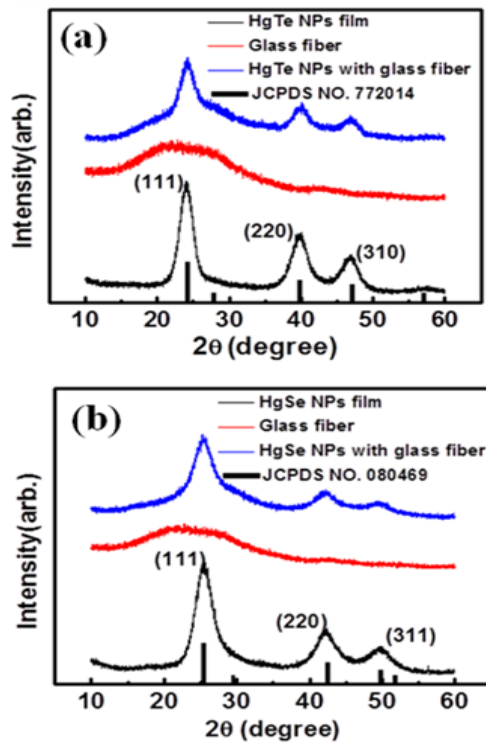


Fig. 4. XRD patterns of HgTe NP-coated glass fibers (a) and HgSe NP-coated glass fibers (b).

를 포함한 유리섬유의 전면과 측면 이미지이고, 그림 3(e), (f)는 HgSe 나노입자를 포함한 유리섬유의 전면과 측면 이미지이다. 그림 3(c), (e)를 보면 나노입자들이 얇은 막의 형태로 유리섬유 가닥을 따라 주로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있고, 그림 3(d), (f)에서는 나노입자들이 겉면에만 형성되지 않고 유리섬유 안쪽까지 형성 되어있음을 알 수 있다.

그림 3에서 SEM 이미지로 확인한 유리섬유 위에 형성된 나노입자 채널층은 그림 4와 같이 X선 회절패턴으로도 각각 확인하였다. 따라서 나노입자들이 유리섬유에 고르게 코팅되어 HgTe, HgSe 나노입자 채널층을 형성한 것을 알 수 있다. 전하운반체의 경우, 유리섬유 막대를 따라 코팅된 나노입자 채널층을 통해 전달이 될 수 있으나, 열의 경우, 유리섬유가 절연체이기 때문에 전달이 어렵다. 유리섬유의 열전도도는  $0.046 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이며, HgTe와 HgSe 벌크에서의 열전도도는  $100\sim 300 \text{ K}$ 에서 각각  $30\sim 2.7$ ,  $9.9\sim 3.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [6,7]로 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 열전소재는 벌크상태가 아니라 나노입자 채널층이므로 벌크보다는 낮은 열전도도를 가

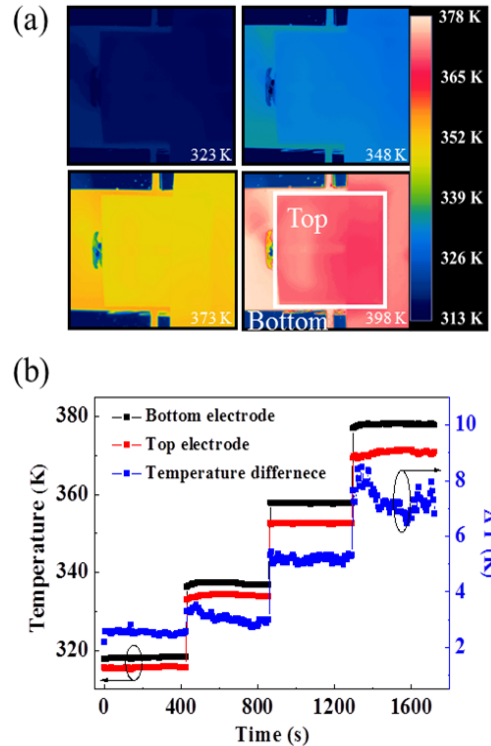
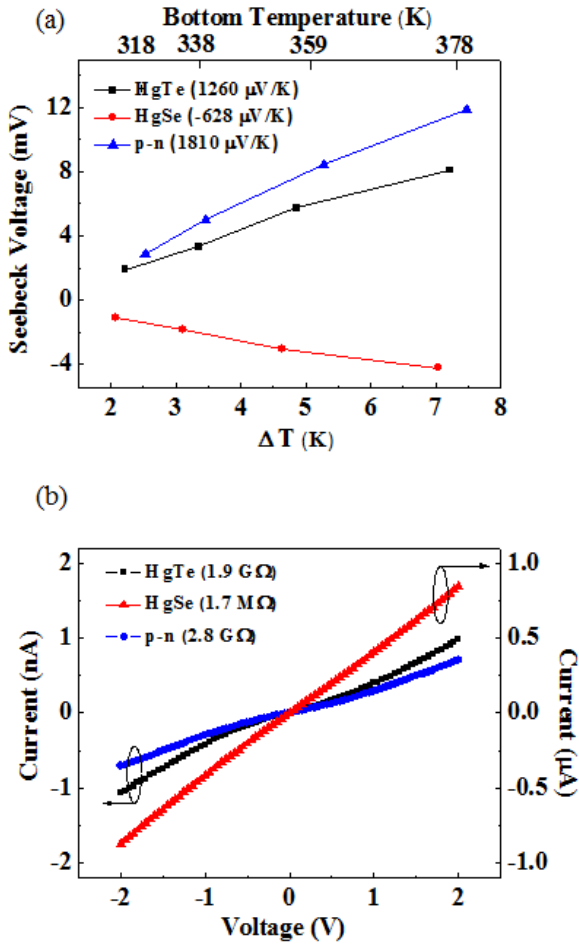


Fig. 5. (a) The representative thermal images of the thermoelectric module under the heating and (b) stepwise increase of the temperatures of bottom and top electrodes and the temperature difference at given heat source powers.

진다고는 하나, 열전도도와 전기전도도가 상호 의존적이라는 것을 고려하면, 열전달은 절연체인 유리섬유를 통해서가 아니라 반도체 특성을 보이는 나노입자 채널층을 통해서 이루어졌다고 볼 수 있다. 유리 섬유는 상부전극과 하부전극 사이 나노입자들을 고정시키는 역할을 하고, 하부전극과 상부 전극 사이 거리를 증가시켜 온도 차 발생을 가능하게 하는 역할을 한다.

열전모듈의 열전 특성을 측정하기 위해 상온(298 K)에서 25 K씩 온도를 상승시켜, 하부의 온도가 323, 348, 373, 398 K가 되도록 핫척으로 하부를 가열하였다. 열원에 따른 상부전극과 하부전극의 온도는 열영상 이미지 촬영을 통해 구했으며 동시에 전기적 특성을 측정하여 열전 특성을 확인하였다. 열영상 이미지를 통한 온도측정 방식은 기존 저항을 이용한 온도 계산 방법에 비해 교정 과정이 필요하지 않고, 상압에서도 측정 가능하며, 낮은 오차율로 인해 정확한 온도 차를 구할 수 있는 장점이 있다 [8]. 그림 5(a)는 열원의 세기에 따른



**Fig. 6.** (a) Seebeck voltages of the thermoelectric module for p-type HgTe, n-type HgSe, and p-n channels as a function of temperature difference and (b) electrical characteristics of the thermoelectric module for p-type HgTe, n-type HgSe, and p-n channels.

열전모듈의 열영상 이미지이다.

열영상 이미지의 색상 차이를 통해 상부와 하부의 온도 차를 확연히 알 수 있다. 이는 유리섬유를 이용하여 생긴 공기층의 역할로 하부전극의 열이 상부전극으로 전달되는 것을 방지한다. 열영상 이미지는 p-형, n-형, p-n 모듈 각각에 대하여 측정하였고, 그림 5(b)에는 p-n 모듈을 대표로 시간에 따른 온도 그래프를 나타내었다. 열원의 세기가 증가함에 따라 온도 차는 대략 2, 3, 5, 7.5 K로 증가하였다. 그림 6(a)는 제작된 열전모듈의 온도 차에 따른 전압 특성을 나타내었다. HgTe 나노입자 채널층의 생성된 전압은 온도 차가

증가함에 따라 1.9, 3.3, 5.8, 8.1 mV로 점점 증가하였고, HgSe 나노입자 채널층의 생성된 전압은 1.1, 1.9, 3.1, 4.2 mV로, pn 모듈의 경우에는 2.8, 5.0, 8.4, 11.9 mV로 측정 되었다. 평균 제백계수는 그림 6(a)의 기울기로 HgTe 나노입자 채널층은 1,260  $\mu\text{V/K}$ 으로 계산되었고, HgSe 나노입자의 경우에는 -628  $\mu\text{V/K}$ 으로 계산되었다. HgTe, HgSe 벌크 상태에서의 제백계수는 600, -400  $\mu\text{V/K}$  정도로 나노입자 채널층의 제백계수는 비교적 높은 값을 갖는다 [9,10]. 이는 열전물질이 나노입자의 크기로 줄어들게 되면서 양자구속효과로 인해 제백계수가 증가한 것이다 [4]. 또한 제백계수에 관한 식은 다음과 같이 나타낸다.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^2 \quad (1)$$

여기서  $k_B$ 는 볼츠만 상수,  $e$ 는 단위전자의 전하량,  $h$ 는 플랑크 상수,  $m^*$ 은 유효질량,  $T$ 는 절대온도, 그리고  $n$ 은 전하밀도를 나타낸다 [11]. 식 (1)을 통해 제백계수가 물질의 유효질량에 비례하는 것을 알 수 있다. HgTe의 정공 유효질량은 0.552이고, HgSe의 전자 유효질량은 0.098로 HgTe 보다 5.5배 정도 높은 것을 알 수 있다 [12]. 따라서 측정된 HgTe 나노입자 채널층의 제백계수가 HgSe 나노입자 채널층의 제백계수보다 2배 정도 높은 것이며, 5.5배가 아닌 이유는 전하밀도의 차이로 예상된다. p-n 모듈의 평균 제백계수는 HgTe 나노입자와 HgSe 나노입자 제백계수의 단순 합보다 대략 80  $\mu\text{V/K}$  낮은 1,810  $\mu\text{V/K}$ 으로 측정되었다. 이는 사용된 Pt 전극과 나노입자 채널층의 접촉 저항에 의한 손실로 예상된다. 또한 온도 차가 최대일 때 기울기가 대략 16% 감소하였다. 이는 열원의 온도가 398 K로 하부전극의 온도를 375 K까지 올리게 되어 나노입자 채널층의 나노입자들이 소결 과정이 진행되어 나노입자 크기 증가에 의한 제백계수 감소로 예상된다. 전기적 특성은 그림 6(b)에 나타내었다. HgTe 채널층의 저항이 HgSe 나노입자에 저항에 비해  $10^3$ 배 정도 크게 측정되었는데, 이는 유효질량이 큰 전하운반체가 느리게 이동하여 낮은 모빌리티를 가지게 되고, 이것으로 인해 전기전도도가 낮은 것으로 여겨진다.

HgSe 나노입자 채널의 단위면적 당 출력밀도를 계산해보면 7.5 K의 온도 차에서  $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{W/cm}^2$ 로 계산되었고, HgTe 나노입자의 경우  $2.1 \times 10^{-5} \mu\text{W/cm}^2$ 로 계산되었다. HgTe 나노입자는 HgSe 나노입자에 비해 큰 제백계수를 갖지만, 높은 저항으로 인해 낮은 출

력밀도를 갖게 된다. p-n 모듈의 출력밀도를 계산해보면 7.5 K의 온도 차이에서  $1.6 \times 10^{-5} \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 계산되며, G Delaizir의 그룹에서 제작한 나노입자 모듈의 출력밀도  $2.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에 비해 매우 낮은 수치이다 [13]. 그 이유는 HgTe 나노입자 채널층의 저항이 GΩ 단위로 매우 크기 때문에 모듈의 저항도 커져 출력밀도가 낮아지게 된 것으로 여겨진다. 따라서 모듈 전체 저항을 낮추게 되면 보다 높은 출력밀도를 얻을 수 있으리라 사료된다. 모듈 전체 저항을 낮출 수 있는 방법으로는 Ag 나노입자의 혼합으로 나노입자 채널층의 전도도를 증가시키는 방법, 구조적으로 나노사이즈 그리드를 사용하여 나노입자 수의 밀도를 증가시키는 방법, 또한 나노입자 채널층과 전극 사이 접촉저항을 감소시키는 전극물질 선택 등이 있다 [5,10]. 이러한 최적화 공정 조건을 통해 HgTe의 저항을 크게 낮출 수 있다면, 모듈의 개수 증가로 높은 전압과 출력밀도를 출력하는 열전발전 시스템으로 사용될 수 있을 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 콜로이드 방식을 이용하여 HgTe, HgSe 나노입자를 합성하였고, 이를 채널물질로 한 열전모듈을 제작 및 열전 특성을 확인하였다. 수직 열전모듈을 유리섬유를 이용해 나노입자를 채널층으로 제작하는 방법을 제시하였다. 평균 제백계수를 구해보면 HgTe 나노입자 채널의 경우에는  $1,260 \mu\text{V}/\text{K}$ 으로 측정되었고, HgSe 나노입자 채널은  $-628 \mu\text{V}/\text{K}$ , p-n 모듈의 경우에는  $1,810 \mu\text{V}/\text{K}$ 로 측정되었다. 출력밀도는 7.5 K의 온도 차에서  $1.6 \times 10^{-5} \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 계산되었으며, 최적화된 공정을 통해 저항을 낮추는 연구를 통해 출력밀도를 높일 수 있다면, 보다 향상된 열전발전 시스템을 구현할 수 있으리라 예상된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NRF-2013R1A2A1A03070750).

#### REFERENCES

- [1] S. J. Kim, J. H. We, and B. J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1959 (2014).
- [2] I. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 10 (2011).
- [3] M. Oh and S. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 14 (2011).
- [4] J. Chen, T. Sun, D. Sim, H. Peng, H. Wang, H. Fan, and Q. Yan, *Chem Mat.*, **22**, 3086 (2010).
- [5] J. Martin, L. Wang, L. Chen, and G. S. Nolas, *Phys. Rev. B*, **79**, 115311 (2009).
- [6] F. P. Incropera, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer (6th ed.)* (John Wiley & Sons, New York, 1990) p. 936.
- [7] B. Ray, *II-VI Compounds, International Series of Monographs in the Science of the Solid State*, **2** (Pergamon, New York, 1969) p. 224.
- [8] J. Choi, K. Cho, and S. Kim, *Nanotechnology*, **24**, 455402 (2013).
- [9] Z. Dziuba and T. Zakrzewski, *Phys. Stat. Sol.*, **7**, 1019 (1964).
- [10] M. D. Blue and P. W. Kruse, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 577 (1962).
- [11] S. Choi, M. Song, J. Moon, W. Seo, and K. Jang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 10MB06 (2013).
- [12] F. E. H. Hassan, B. A. Shafaay, H. Meradji, S. Ghemid, H. Belkhir, and M. Korek, *Phys. Scr.*, **84**, 065601 (2011).
- [13] G. Delaizir, J. Monnier, M. Soulier, R. Grodzki, B. Villeroy, J. Testard, and C. Godart, *Sens. Actuator A-Phys.*, **174**, 115 (2012).