

<연구논문>

(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ 熱電薄膜素子の 作動特性

김일호 · 이동희

연세대학교 금속공학과
(1994년 6월 28일 접수)

Performance of (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ Thin Film Thermoelectric Modules

Il-Ho Kim, Dong-Hi Lee

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749
(Received June 28, 1994)

요 약 - 순간증착법(flash evaporation)으로 p형 (Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃)과 n형 (Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}) 열전박막을 제조하여 상온에서 Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전성능지수를 측정하였다. 또한 금속재 mask를 이용하여 다중접점 박막형 열전소자(module)를 제작하고 그 작동특성을 조사하였다. 이때 소자의 고온부와 저온부의 온도를 직접 측정하기 위하여 copper/constantan 박막을 접점부에 증착하여 열전쌍이 되게 하였다. p/n 접점이 5쌍인 소자의 경우 Peltier 효과에 의해 생성된 최대 온도차는 22 K이었다.

Abstract - Thin films of p-type (Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃) and n-type (Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}) thermoelectric materials were deposited on Corning glass substrates by flash evaporation technique. Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermoelectric figure of merit were measured at room temperature. Thin film thermoelectric modules were fabricated using thin metallic masks, and their performances were investigated. Peltier temperature difference developed between hot and cold junctions of module having 5 p/n couples was recorded up to 22 K.

1. 서 론

최근 대부분의 전자기기들은 소형화되는 추세이다. 그러나 전자기기를 보다 더 소형화하고 고집적화 시키는데 가장 큰 문제점은 기기 내부에서 발생하는 열에 의한 noise와 작동 불안정성이다. 따라서 기기 내부에서 발생한 열을 적절히 외부로 방출시키는 것이 중요하므로, 열전박막소자를 제작하는 것은 이러한 전자기기의 열적 안정성과 소형화에 대한 해결책이 될 수 있다[1].

이러한 관점에서 몇몇 연구자들은 스퍼터링[2], 동시증착[3], 고상반응법[4], MBE[5], 진공증착[6,7] 등의 방법으로 Bi₂Te₃계 열전박막 및 박막소자의 제

작과 특성에 관한 실험적인 자료를 보고하였다. 이중 진공증착은 화합물 반도체의 박막을 제조하는데 가장 많이 이용되는 방법중의 하나이다. 그러나 다성분계 박막을 재현성 있게 제조하는 것은 쉬운 일이 아니며, 특히 Bi₂Te₃계와 같이 chalcogenide 열전재료를 각 성분원소의 휘발성이 상당히 다르므로 박막의 조성을 조절하기가 쉽지 않다. 이러한 문제점을 극복하는 한가지 수단으로 순간증착법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 순간증착법으로 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}계 열전박막을 제조하고 그 물성을 조사하였다. 또한 소형 전자부품의 온도를 측정·조절할 수 있는 소자를 제작하기 위한 연구의 일환으로, p형 및 n형 열전박막의 접점의 수를 달리한 소자를 제작하여

그 작동특성을 평가하였다.

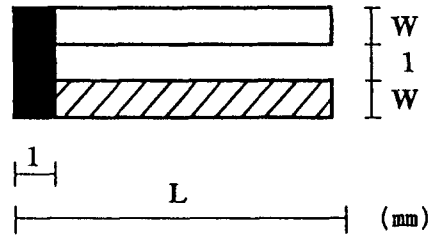
2. 실험 방법

고순도(99.999%)의 Bi, Sb, Te, Se를 칭량하여 석영관 안에서 진공 용해하였다. 이때 조성의 균일화를 위해 1073 K에서 24시간 동안 용융체를 기계적으로 진동시켰다. 순간증착용 시료를 얻기 위해 이렇게 제조된 잉곳을 glove box안에서 파쇄하여 입도 약 250 μm의 분말로 만들었다. 증착용 substrate로는 Corning glass #2865와 #2935를 사용하였고, 증착시 약 423 K의 온도를 유지하였다. Substrate holder는 10개의 substrate를 동시에 지지할 수 있도록 설계되었으며, 각 시편의 두께와 조성의 균일화를 위해 180 rpm의 속도로 회전시켰다.

Seebeck 계수와 전기전도도는, 각각 일정온도구 배법(constant temperature gradient method)과 4-단자법(4-probe method)으로 측정하였고, 열전성능 지수는 Harman technique[8]으로 평가하였다. 박막의 조성은 energy dispersive spectroscopy(EDS)로, 존재상과 결정방위는 low angle X-ray diffractometer(LAXRD)로 분석하였다.

소자 제조시 전극 접촉부위와 p형 및 n형 박막의 증착을 위한 mask는 두께 200 μm의 청동판을 이용해 통상적인 photoetching 방법으로 제조하였다. 즉 ① 감광재(positive photoresist, AZ-Fix #1) 도포, ② 건조, ③ 자외선 조사, ④ 감광재 현상 및 세척의 순으로 하였다.

열전소자의 냉각특성에 미치는 p형 및 n형 박막의 형상에 따른 영향을 알아보기 위하여 각 leg의 길이대 폭의 비(length-to-width; L/W ratio)를 변화시키면서, p/n 단일접점 시편(그림 1)과 다중접점 시편(그림 2)에 대해 냉각특성을 조사하였다. 열전물성에 미치는 박막두께 의존성에 관한 연구[9]의 결과로부터 p형 및 n형 박막의 두께를 본 실험에서는 1 μm으로 하였다. 다중접점 열전박막소자는 전술한 금속재 mask를 이용해 다음의 순서로 제조하였다. 즉 ① n형 leg의 증착, ② p형 leg의 증착, ③ 진공 어닐링, ④ copper 전극과 lead wire의 증착, ⑤ constantan lead wire의 증착의 순으로 하였다. 이때 copper/constantan 박막[10-13]은 열전소자의 고·저온부의 온도를 직접 측정하기 위한 열전쌍이다.



▨ n-type □ p-type ■ junction

specimen	A	B	C
L	20	20	20
W	1	2	3

Fig. 1. Mono-couple specimens and dimensions

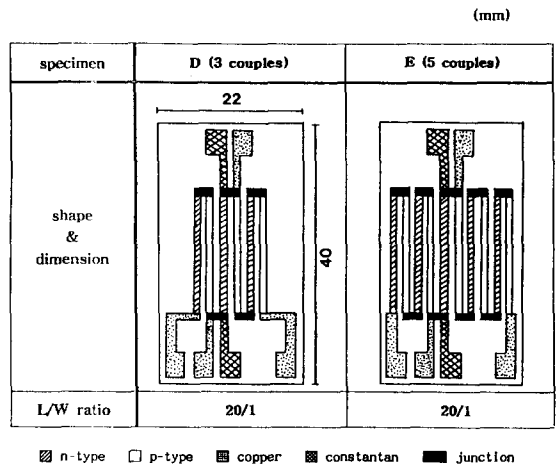


Fig. 2. Multi-couple specimens and dimensions

3. 실험결과 및 고찰

3.1. p형 및 n형 열전박막의 물성

본 실험에서 얻은 박막 제조의 최적 조건을 표 1에 보였다. 열전재료와 constantan 박막은 각 성분의 증기압 차이에 기인한 성분변화를 최소화 하기 위하여 순간증착법으로 제조하였고, copper 박막은 일반적인 진공증착법으로 제조하였다. 또한 박막의 열전물성을 향상시키고자 473 K에서 1시간 동안 진공 어닐링 하였다.

표 2는 순간증착법에 의해 제조된 p형과 n형 박

Table 1. Thin film fabrication conditions.

	p-type	n-type	copper	constantan
evaporation method	flash		thermal	flash
film thickness	1 μm		0.3 μm	
substrate temp.	413~443 K		293~313 K	
deposition rate	2000 $\text{\AA}/\text{min}$		500 $\text{\AA}/\text{min}$	
evaporation power	80 W		150 W	
annealing	473 K, 1 hr		None	
mask	200 μm /bronze plate			
substrate	150 μm /Corning glass # 2865, # 2935			

Table 2. Compositions of thin films.

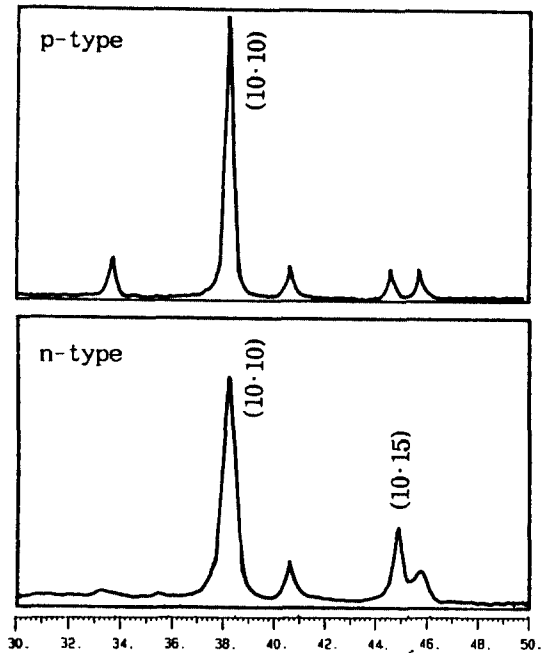
(at %)	p-type Bi _{10.5} Sb _{1.5} Te ₃	n-type Bi ₂ Te _{2.4} Se _{0.6}
Bi	9.80 (10)	39.78 (40)
Sb	27.54 (30)	—
Te	62.66 (60)	47.84 (48)
Se	—	12.38 (12)

(): stoichiometric composition

막에 대한 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. n형 박막의 조성은 39.78 at% Bi, 47.84 at% Te, 12.38 at% Se로 화학량론에 가까운 조성이었지만, p형 박막은 약간의 Sb 결핍과 Te 과잉의 조성을 보였다. 그러나 Sb와 Te의 원자번호가 51과 52로 서로 근접해서 EDS peak이 서로 중첩되고, 모든 p형 박막에 대해 (Sb+Te)/Bi의 원자비가 똑같은 점으로 보아 p형 박막도 화학량론 조성에 근사한 것으로 생각되며, 측정된 열전물성치도 이를 뒷받침하였다.

그림 3은 증착후 어닐링한 박막의 LAXRD 분석 결과이다. p형과 n형 박막 모두 주 성장면이 (10·10)면인 결정이었다. (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃ 재료의 열전물성(특히 전기전도도)은 이방성을 갖고 있기 때문에 박막의 주 성장면이 열전물성에 큰 영향을 미친다. 박막의 결정방위는 제조조건(증착방법, 증착속도, substrate 종류 및 온도, 어닐링 조건 등)에 따라 달라질 수 있다. 그러나 본 연구에서는 제조조건에 결정방위에 큰 영향을 미치지 않는 것임은, 어닐링 전후의 XRD peak을 비교한 결과[9], 어닐링후에 peak의 강도가 커지고 반가폭이 감소한 것으로 보아 결정립이 성장하였다는 것을 알 수 있었다.

박막의 열전물성은 어닐링 과정에 따라 크게 좌우되기 때문에 박막의 구조와 물성을 향상시키기 위해서 적절한 열처리가 요구된다. 따라서 열전물성에 미치는 어닐링 효과를 조사해 본 결과 473 K에서 1시

**Fig. 3.** Low-angle XRD patterns of the annealed films.

간 동안 진공 어닐링을 한 경우 열전물성이 월등히 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다[6,7,14]. 어닐링한 박막의 열전물성을 표 3에 나타내었다. 박막의 Seebeck 계수는 160 $\mu\text{V}/\text{K}$ (p형)와 -200 $\mu\text{V}/\text{K}$ (n형)로 bulk 단결정의 값과 유사하였지만, 전기전도도는 610 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (p형)과 510 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (n형)으로 bulk 단결정의 값보다 작게 나타났다. 이것은 carrier가 결정립에 산란되어 단결정의 경우보다 이동도가 감소하였기 때문이다. 전기전도도의 감소로 인해 열전성능지수 또한 $1.50 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (p형)과 $1.92 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (n형)으로 bulk 단결정보다 작은 값을 보였다.

3.2. 온도감지 특성

그림 4는 열전박막소자의 고·저온부간의 온도차에 대한 Seebeck 전압의 변화를 나타낸 것이다. 이때 저온부의 온도(T_{cold})를 298 K로 일정하게 유지하였으며, 비교를 위해 통상적인 K-type(chromel/alumel) 열전쌍에 대한 data(dashed line)를 함께 나타내었다. Seebeck 전압의 변화는 온도차에 대해 거의 직선적인 관계를 보였으며, 시편 E는 L/W ratio가 20/1인 단일점접시편(시편 A)에 비해 couple수가 5배이므로, 동일 온도차에 대해 Seebeck 전압 또한 5배가 증

Table 3. Thermoelectric properties of the annealed films (thickness=1 μm).

	p-type	n-type
Seebeck coeff. (μV/K)	160 (180)	-200 (-190)
Electrical cond. (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	610 (1000)	510 (800)
Figure of merit (10 ⁻³ K ⁻¹)	1.50 (2.5)	1.92 (2.3)

(): bulk single crystal properties

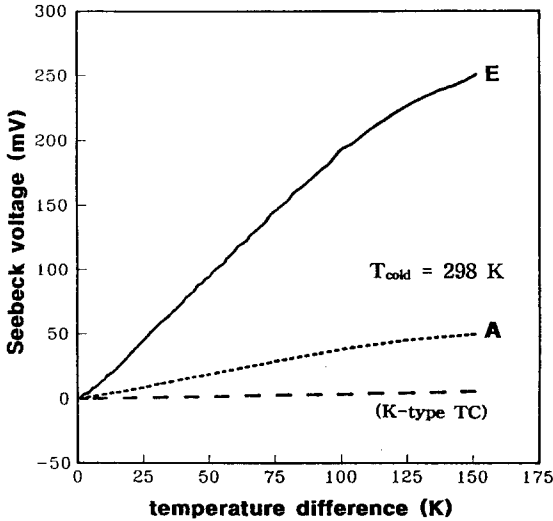


Fig. 4. Variations of Seebeck voltage of thin film thermoelectric modules (TFTEM) as a function of temperature difference.

가하였다. 시편 E의 경우 온도차가 150 K일 때 Seebeck 전압이 250 mV이었으며, 이것은 단위 온도차당 Seebeck 전압(1.67 mV/K)이 K-type 열전쌍의 경우 (40 μV/K)에 비해 약 40배 큰 값이다. 표 3에 나타난 p형과 n형 박막의 Seebeck 계수로부터 계산한 이 박막 열전쌍의 couple당 Seebeck 계수는 360 μV/K 이므로, 온도차가 150 K일 때 5쌍 소자의 Seebeck 전압은 270 mV 정도여야 하나 측정된 값(250 mV)은 이보다 약간 적다. 이는 Seebeck 계수 자체가 온도에 의존하기 때문이다. 따라서 열전박막소자를 온도 감지용 센서로 이용하기 위해서는, 사용온도 범위내에서 각 온도에 해당하는 Seebeck 전압을 측정하여 보정식을 구하여야 한다. 298 K~448 K의 온도 범위에서 시편 E에 대해 구한 보정식을 식 (1)에 나타내었다.

$$T(K) = \sum_{i=0}^5 A_i E^i \text{ (mV)} + 273 \quad (1)$$

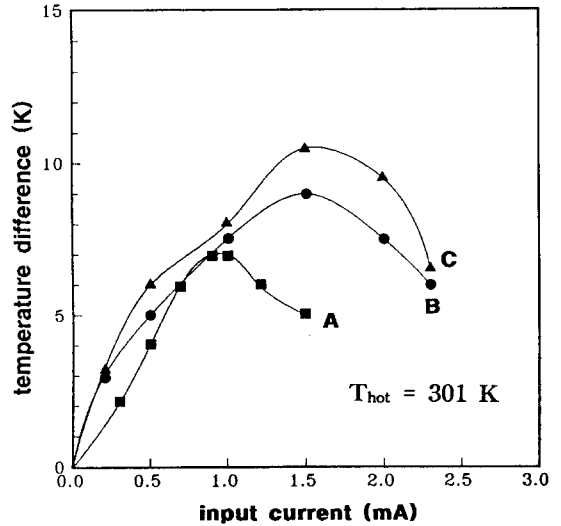


Fig. 5. Variations of temperature difference of mono-couple specimens as a function of input current.

이 때 $A_0 = -5.977 \times 10^{-1}$, $A_1 = 3.95437$, $A_2 = -1.98731 \times 10^{-1}$, $A_3 = 1.103431 \times 10^{-2}$, $A_4 = -2.70104 \times 10^{-4}$, $A_5 = 2.44266 \times 10^{-6}$ 이고, T:온도, E:Seebeck 전압, 기준접점=298 K이다.

3.3. 열전냉각 특성

단일접점 시편에 대해 각 leg의 L/W ratio를 달리하면서 입력전류를 함수로 하여 측정된 온도차를 그림 5에 나타내었다. 그림 1에 나타난 바와 같이 시편 A, B, C는 leg의 길이가 20 mm로 같고 폭이 각각 1, 2, 3 mm인 것이다. 이에 대한 냉각특성은 그림 5에서 알 수 있듯이 어떤 입력전류에 대해 최대값을 가지며, 이 최대 온도차(ΔT_{max})와 그때의 최적전류(I_{opt})는 L/W ratio에 따라 다르게 나타났다.

진공중에서 온도를 측정하였기 때문에 복사과 대류 열전달을 무시하면, 저온부에서의 흡열량(Q_c)[15-22]은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 단, Peltier 효과에 의해 저온부에서 고온부로 열을 강제적으로 빼내기(heat pumping) 때문에 열이 1차원적으로만 흐른다고 가정하였다.

$$Q_c = \alpha T_{cold} I - \frac{1}{2} I^2 R - K \Delta T \quad (2)$$

여기서 Seebeck 계수 $\alpha = \alpha_p - \alpha_n$, 전기저항 $R = R_p + R_n$, $K = K_p + K_n$, 점부 온도차 $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$ 를 나타내며, 아래첨자 p와 n은 각각 p형 및 n형 박막을

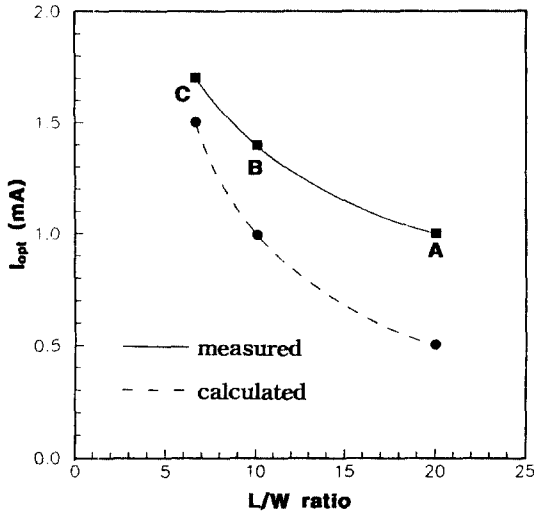


Fig. 6. Variations of optimum current of mono-couple specimens as a function of length-to-width ratio.

의미한다. p형과 n형 재료를 그림 1과 같이 접점을 이룰 경우 전기적으로는 직렬로 연결되어 있지만, 열적으로는 병렬 상태이므로 전기저항과 열전도는 전술한 바와 같다. 식 (2)의 제1항은 전류에 의해 p/n 접점부에서 발생하는 Peltier 열로서 흡열 또는 발열이 가역적으로 일어난다. 제2항은 흐르는 전류가 저항을 받아 발생하는 Joule 열로서, 저온부와 고온부로 각각 ½씩 분배하여 흐른다고 생각한 것이다. 제3항은 재료를 통하여 고온부에서 저온부로 흐르는 열전도량을 나타낸다. 제2항과 제3항은 에너지를 손실하는 비가역 과정이다. 접점부간의 온도차가 최대(ΔT_{max})가 되는 전류(I_{opt} [15,16,18,21,22])는 흡열량이 더 이상 없는 조건($Q_c=0$)에서 식 (2)의 ΔT 를 전류에 대해 미분하면 구할 수 있다.

$$I_{opt} = \frac{\alpha(T_{cold})_{min}}{R} \quad (3)$$

식 (3)의 저항과 전류와의 관계식으로부터 소자의 저항이 작을수록(L/W ratio가 클수록) 큰 I_{opt} 가 요구된다는 것을 알 수 있다. 그림 6에 L/W ratio의 변화에 따른 최적전류를 나타내었다. 실선은 실제로 측정된 값이고, 점선은 식 (2)에 의해 계산된 값을 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 L/W ratio가 클수록 그때 필요한 최적전류가 감소하고 있다. 한편 그림 6에서 측정치와 계산치와의 차이는 소자에

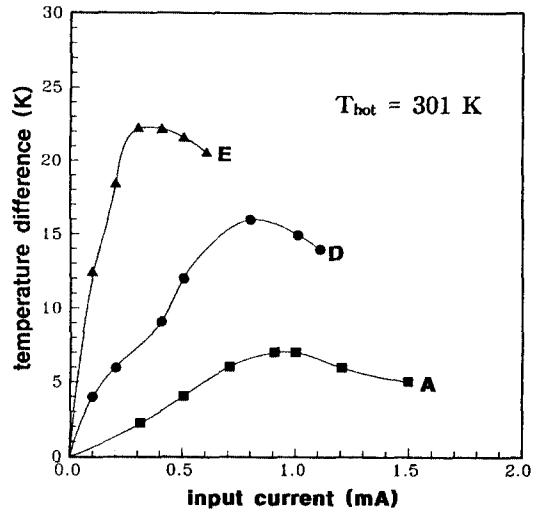


Fig. 7. Variations of temperature difference of multi-couple specimens as a function of input current.

전류를 공급해 주는 lead wire와 열전재료와의 접촉부위 및 p/n 접점부에서 발생하는 접촉저항과, substrate와 lead wire를 통해 흐르는 열전달에 의한 T_{cold} 의 변화에 기인한 것으로 생각된다.

그림 7은 다중접점 열전소자의 입력전류에 따른 온도차를 나타낸 그림이다. 시편 D와 E는 각각 p/n 접점이 3쌍, 5쌍으로 이루어진 소자이며, 각 leg의 크기는 시편 A와 같이 L/W=20/1으로 동일하다. 그림 7에서 보는 바와 같이 접점수가 증가할수록 같은 입력전류에서 온도차가 커지며, I_{opt} 는 감소하였다. 시편 E로부터 얻은 최대온도차는 입력전류 0.4 mA에서 22 K이었다. 접점수가 많으면 Peltier 효과에 의한 흡열량이 그만큼 증가하기 때문에 단일접점의 경우보다 냉각특성이 우수하다. 따라서 소자의 작동 특성은 소자의 총 전기저항과 p/n 접점의 수 및 p형과 n형 leg의 dimension에 의존하므로, L/W ratio를 잘 조절해서 전기저항을 조절함과 동시에 단위 면적당 p/n 접점수를 증대시키는 연구가 요망되어 현재 연구중에 있다.

단일 및 다중접점 시편의 냉각특성을 그림 8과 표 4에 요약하여 나타내었다. 단일접점 시편의 경우 L/W ratio가 작을수록 최대 온도차가 증가하였고, 이를 유발하는데 보다 많은 전류가 요구되었다. 그러나 단위 입력전력(P_{in})당 발생하는 최대 온도차는 접점

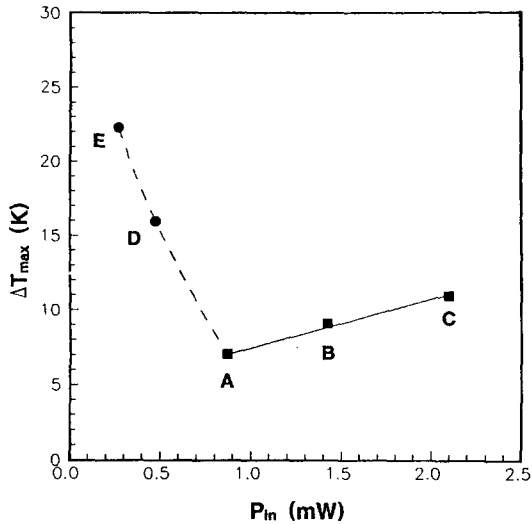


Fig. 8. Variations of maximum temperature difference of TFTEMs as a function of input power.

Table 4. Performance of TFTEMs.

Specimens	L/W Ratio	No. of Couple	ΔT_{max} (K)	I_{opt} (mA)	P_{in} (mW)	$\Delta T_{max}/P_{in}$ (K/mW)
A	20/1	1	7.0	1.1	0.87	8.0
B	20/2	1	8.9	1.4	1.42	6.3
C	20/3	1	11.0	1.7	2.09	5.3
D	20/1	3	16.0	0.8	0.47	34.0
E	20/1	5	22.3	0.4	0.27	82.6

감소하였다. 이는 L/W ratio가 감소함에 따라 냉각은 많이 되지만, 냉각효율은 오히려 감소한다는 것을 의미한다. 한편 다중접점 시편은 접점수가 많을수록 최대 온도차가 증가하였으며, 또한 단위 입력전력당의 최대 온도차도 함께 증가하였다. 즉 L/W ratio가 동일한 상태에서 접점수가 증가할수록 냉각효율이 증가하였다. 따라서 냉각소자를 설계할 때 온도차, 냉각효율, 소비전력 등을 고려하여 소자의 dimension 및 p/n 접점수를 결정하여야 한다.

4. 결 론

국부 온도조절 및 미세온도 감지용 소자로서 그 응용성을 알아보기 위하여, 상온에서 열전성능이 우수한 $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ 를 박막화 및 소자화하여, 이에 대한 열전물성과 작동특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 순간증착법으로 제조한 박막을 473 K에서 1시간

동안 진공 어닐링한 p형과 n형의 Seebeck 계수와 전기전도도는 각각 $160 \mu V/K$, $610 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 및 $-200 \mu V/K$, $510 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 이었다.

2) 열전성능지수는 p형 박막의 경우 $1.50 \times 10^{-3} K^{-1}$, n형 박막의 경우 $1.92 \times 10^{-3} K^{-1}$ 이었다.

3) 열전박막소자의 Seebeck 전압은 고·저온부간의 온도차가 증가함에 따라 직선적으로 증가하여 5쌍 소자의 경우 온도차 150 K에 대해 250 mV를 나타내었으며, 단위 온도차당 Seebeck 전압은 $1.67 mV/K$ 이었다.

4) 단일접점 시편의 경우 소자의 dimension에 따라 온도차와 냉각효율이 달라짐을 확인하였다.

5) p/n 접점수가 증가할수록 최대 온도차와 냉각효율이 모두 증가하였으며, 5쌍 소자의 경우 Peltier 냉각에 의한 최대 온도차는 22 K이었다.

감사의 글

본 연구는 RETCAM을 통한 과학재단의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Il-Ho Kim and Dong-Hi Lee, Proc. 12th ICT 328 (1993).
2. D. K. Benson and C. E. Tracy, Proc. 4th ICTEC, 11 (1982).
3. J. George and B. Pradeep, Solid State Comm. 56, 117 (1985).
4. J. Przulski *et al.*, Proc. 3rd ICTEC, 205 (1980).
5. E. Charles *et al.*, J. Mat. Sci. Lett. 7, 575 (1988).
6. J. Przulski and K. Borkowski, Proc. 6th ICTEC, 100 (1986).
7. Y. A. Boikov *et al.*, Proc. 8th ICTEC, 18 (1989).
8. J. U. Trefny, Proc. 4th ICTEC, 79 (1982).
9. 김일호, 이동희, 재료학회지(투고중)
10. 구명권, 이상엽, 이동희. 응용물리 3, 73 (1990).
11. 명재민, 이상엽, 이동희, 응용물리 3, 195 (1990).
12. 이상엽, 이동희, 대한금속학회지 28, 627 (1990).
13. 이상엽, "열전 Cu/Constantan 박막의 열전 현상 및 전자기동특성에 관한 연구", 연세대학교 박사학위논문 (1990).
14. F. Volklein *et al.*, Thin Solid Films 187, 253 (1990).
15. D. M. Rowe and C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics* (Holt, Rinehart and Winston Ltd., 1983)

- p. 9-14.
16. R. R. Heikes and R. W. Ure, Jr., *Thermoelectricity* (Interscience Publishers, 1961) p. 463-474.
 17. H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* (Plenum Press, 1964) p. 171-183.
 18. T. C. Harman and J. M. Höning, *Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications* (McGraw-Hill Book Company, 1967) p. 291-294.
 19. P. H. Egli, *Thermoelectricity* (John Wiley & Sons, Inc., 1960) p. 30-32.
 20. 太田時男, 半導體熱電氣 (日刊工業新聞社, 1964) p. 247-251.
 21. 上村欣一, 西田勲夫, 熱電半導體とその應用(日刊工業新聞社, 1988) p. 18-26.
 22. I. B. Cadoff and E. Miller, *Thermoelectric Materials and Devices* (Reinhold Publishing Corp., 1960) p. 250-257.