



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

선택적 산화 그래핀의 첨가가  
비스무스 텔루라이드계 열전 필름의  
전기적 물성에 미치는 효과

Effect of Edge-Oxidized Graphene on electrical properties  
of Bi-Te based Thermoelectric thick films

울산대학교 대학원

첨단소재공학부

이기승

선택적 산화 그래핀의 첨가가  
비스무스 텔루라이드계 열전 필름의  
전기적 물성에 미치는 효과

지도교수 김병기

이 논문을 석사학위 논문으로 제출함

2020년 2월

울산대학교 대학원  
첨단소재공학부  
이기승

이기승의 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 김 지 순 (인)

심사위원 김 병 기 (인)

심사위원 김 경 태 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2020 년 02 월

## 국문 요약

열전 소재 중에서 상온 영역에서 타소재에 비해 열전 변환 에너지 효율이 높은 비스무스 텔루라이드(Bi-Te)계 소재는 실제 상용화에 가장 근접해 있는 합금으로 알려져 있다. 열전 현상은 p 형과 n 형의 열전 소재를 정렬한 열전 소자 제작을 통해 구현되며, 열과 전기 에너지 변환 효율은 무차원 성능지수( $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T$ ,  $\alpha$ : 제벡 계수,  $\sigma$ : 전기 전도도,  $\kappa$ : 열 전도도,  $T$ : 온도)에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.

열전 소자는 두께에 따라 수 mm 급의 벌크 소자, 수  $\mu\text{m}$ 급의 박막 소자 및 수백  $\mu\text{m}$  급의 후막형 소자로 구분된다. 최근 경박단소화되는 전자소자 등의 열 관리와 자가발전을 위한 독립 전원의 요구가 증대됨에 따라 후막형 소자의 필요성이 크게 확대되고 있다. 하지만, 후막형 필름 형태의 열전 소자는 제조공정 중에서 발생하는 많은 기공의 존재로 인해 낮은 전기적 특성을 가지게 되며, 이로 인하여 열전 특성 또한 저하된다. 실제로 벌크형 소자의 경우 두께로 인하여 온도 차이의 유지가 쉬운 편이지만 형상 자유도에 제한이 있으며, 박막 소자의 경우 얇은 두께로 인하여 온도 차이 유지가 어려워 낮은 열전 물성이 응용의 제약사항이 되고 있다. 따라서, 박막형과 벌크형의 사이의 크기인 후막형(수백  $\mu\text{m}$ ) 열전 소자에 대한 관심이 증가하고 있다.

후막형 열전 소자의 경우 대부분 분말과 유기물 바인더가 혼합된 페이스트를 형성한 후 프린팅 후 소결하는 공정으로 주로 제조된다. 이 과정에서 소결된 필름 내부에 형성되는 다량의 기공으로 인하여 전기 전도도와 제벡 계수 등의 전기적 물성의 저하가 필연적으로 발생한다. 후막형 소자를 실용화하기 위해서는 적어도 벌크형 소재에 준하는 수준의 전기적 물성 특히 전기 전도도와 제벡 계수 공급의 곱인 파워 팩터(Power factor)의 확보가 필요하다.

본 논문에서는 기존의 후막형 열전소자에서 나타나는 낮은 전기적 물성을 해결하기 위하여 모서리 부분이 선택적으로 산화되어 그 자체가 우수한 전기 전도도를 나타내는 그래핀 (Edge Oxidized Graphene: EOG)을 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 첨가하여 전기적 물성을 향상시키고자 하였다. 이때 사용되는 열전 소재는 상온영역에서 가장 상용화가 가까운 것으로 알려진 Bi-Te 계 소재를 선정하였다. Bi-Te 계 소재중에서도 열전 물성 향상에 어려움을 겪고 있는 n 형 열전 소재를 주요한 소재로 결정하였다. 더불어 본 연구에서는 전기전도도의 추가적인 향상을 위하여 구리 (Cu)를 N 형 Bi-Te 계 소재에 도핑하였다. 더욱 중요한 부분은 EOG 첨가를 통해 본 연구에서는 전하의 이동도를 향상시켜 전기전도도를 향상시키고자 하였던 점이다. 기존의 결과에서는 대부분 도핑 공정을 이용하여 전하 밀도를 증가시키고 이를 통해 전기전도도를 향상시키고자 한점과 비교하여 본 연구의 차별성이 있다. N 형 열전 필름의 에너지 변환 효율을 높이기 위해 Bi-Te-Se(BTS) 분말에 구리가 도핑되고 모서리 부분이 선택적으로 산화된 그래핀 (Edge Oxidized Graphene: EOG)의 첨가를 통해 열전 특성이 변화하는 경향을 연구하였다.

먼저, Bi-Te-Se(BTS) 분말에 유기 바인더를 90 : 10, 88 : 12, 86 : 14의 비율로 혼합하여 페이스트를 제조하여 열전 후막 필름을 제작하였다. 유기 바인더의 함량 변화에 따라 필름의 성형성 및 전기적 특성을 분석하였다. 그 결과, BTS 분말과 유기 바인더가 88 : 12 비율이 최적 조건을 가짐을 확인할 수 있었다.

BTS 분말에 유기 바인더 및 EOG를 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 혼합하여 EOG/BTS 페이스트를 제조하였으며, 프린팅 공정으로 EOG/BTS 열전 후막 필름을 제작하였다. 필름의 특성을 분석한 결과, EOG는 필름 내에 분산되어 있으며 전기적 특성에서는 0.5wt% EOG를 첨가한 필름이 첨가하지 않은 필름보다 파워 팩터가 약 3.39배 증가하였다. EOG의 첨가로 전하 이동도와 제벡 계수가 향상됨을 확인할 수 있었다.

Cu가 도핑된 Bi-Te-Se(BTS(Cu)) 분말에 유기 바인더 및 EOG를 혼합하여 EOG/BTS(Cu) 페이스트를 제조한 후 프린팅 공정을 통해 두께 약  $400\mu\text{m}$ 의 열전 후막 필름을 EOG의 첨가량에 따라 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%의 함량로 제작하였다. EOG의 첨가량의 변화에 따라 전하의 이동도와 전하 밀도에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과, EOG가 필름 내에 균일하게 분산이 되어있음을 관찰하였고, XPS 분석을 통하여 EOG에 존재하는 산소가 매개체가 되어 BTS(Cu) 기지와 화학적으로 결합을 이루고 있는 것을 확인하였다. 그 결과, Cu의 첨가로 전기 전도도가 향상되었고, EOG는 캐리어의 이동도를 향상시킴을 확인할 수 있었다.

결론적으로 0.5wt% EOG/BTS(Cu) 필름은 EOG가 첨가되지 않은 필름보다 전기전도도 및 캐리어 이동도가 증가하여 파워 팩터가 약 2.4배 높은  $1.54 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$ 임을 확인하였다. 본 실험 결과로부터, EOG를 첨가하는 것이 N형 BTS(Cu) 열전 필름의 전기적 물성의 향상에 크게 기여하는 부분임을 확인할 수 있었다. 따라서, 후막형 열전소자를 구성함에 있어서 EOG가 포함된 BTS(Cu) 열전 필름의 제조가 향후 열전 모듈의 상용화에 핵심기술로 활용될 수 있음을 또 확인하였다.

# 목차

1	서론.....	9
1.1	연구 배경 및 동향.....	9
1.2	연구 목표.....	15
2	이론적 배경.....	18
2.1	열전 효과.....	18
2.1.1	제벡 효과.....	18
2.1.2	펠티어 효과.....	19
2.2	열전 성능지수.....	21
2.2.1	열전 성능지수 정의.....	21
2.2.2	제벡 계수.....	23
2.2.3	전기전도도.....	24
2.2.4	파워 팩터.....	26
2.3	Bi-Te 계 열전 재료.....	28
2.3.1	결정 구조.....	28
2.3.2	특성.....	28
2.4	선택적 산화 그래핀 (Edge-Oxidized Graphene: EOG).....	31
2.5	열전 소자(Thermoelectric element) 및 기술적 이슈.....	34
3	실험 방법.....	36
3.1	Bi-Te-Se(BTS) 및 EOG/BTS 열전 후막 필름 제조.....	37
3.1.1	BTS 열전 분말 제조.....	37



3.1.2	BTS 및 EOG/BTS 열전 페이스트(paste) 제조.....	37
3.1.3	BTS 및 EOG/BTS 열전 후막 필름 제작 .....	38
3.2	EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름 제조 .....	41
3.2.1	BTS(Cu) 열전 분말 제조.....	41
3.2.2	EOG/BTS(Cu) 열전 페이스트(paste) 제조.....	41
3.2.3	EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름 제작 .....	42
3.3	측정, 분석 및 평가.....	45
4	실험 결과 및 고찰.....	49
4.1	BTS 열전 후막 필름의 특성 평가.....	49
4.1.1	BTS 열전 분말 합성 및 특성 평가 .....	49
4.1.2	BTS 열전 후막 필름 제조 및 특성 평가.....	51
4.1.3	EOG/BTS 열전 후막 필름 제조 및 특성 평가.....	53
4.2	BTS(Cu) 열전 후막 필름의 특성 평가.....	60
4.2.1	BTS(Cu) 열전 분말 합성 및 특성 평가.....	60
4.2.2	EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름 제조 및 특성 평가.....	62
4.3	EOG 특성 분석 결과 .....	76
5	결론.....	78
6	참고문헌 .....	80

# 1 서론

## 1.1 연구 배경 및 동향

열 에너지를 전기 에너지로, 전기 에너지를 열 에너지로 가역적 변환하는 열전 소재는 새로운 에너지원으로 각광받고 있다. 이 소재의 열전 효과의 열과 전기 에너지의 관계는 두 가지로 나뉘어진다. 먼저, 전기 에너지를 열 에너지로 변환하는 효과인 펠티어 효과(Peltier effect)는 온도 조절이 필요한 소자 제작에 적용된다. 이 효과를 이용한 소자는 정밀한 온도 조절이 가능하며, 진동 및 소음이 없다. 이러한 장점으로 각종 가전제품부터 우주산업까지 다양한 산업 분야에 적용되고 있다. 그리고 열 에너지를 전기 에너지로 변환하는 효과인 제벡 효과(Seebeck effect)는 산업 및 생활에서 발생하는 폐열을 회수하여 에너지 효율을 향상시키는 목적으로 개발되고 있다. 열전 변환 효율은 아래 식과 같은 무차원 성능 지수인 ZT 로 나타낼 수 있다.

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

식(1)에서  $\alpha$  는 제벡 계수(Seebeck coefficient),  $\sigma$  는 전기 전도도(Electrical conductivity),  $\kappa$  는 열 전도도(Thermal conductivity),  $T$  는 절대 온도이다 [1-3]. 열전 소재의 조성과 온도 구간에 따라서 에너지 변환 효율 성능이 영향을 받는다. 저온 구간에서 높은 에너지 변환 효율을 가지는 소재는 Bi-Te 계 소재이다. 대부분의 산업 폐열 에너지는 150°C 이하이며, 체온 발전을 가능하도록 하기 위해 저온 구간에서 높은 효율을 가지는 소재인 Bi-Te 계가 적합하며, 많은 연구 개발이 필요하다. 열전 소재의 에너지 변환 효율을 향상시키는 방법으로는 식 (1)에서 분자인 파워 팩터( $\alpha^2\sigma$ )의 증가가 되어야 하며, 분모인 열 전도도를 감소시켜야 하나 ZT 를 증가시키기 위한 방법은 한계점이 존재하며, 이는 전기 전도도, 제벡 계수는 전하 밀도에 의존하며, 이는

트레이드 오프 관계이다. [4] 따라서 전하 밀도로 인한 파워 팩터의 향상은 제한적이다. 무차원 성능 지수(ZT)를 향상시키기 위해서는 최적의 캐리어 밀도 제어하여 파워 팩터의 향상과 전기 전도도가 감소하지 않고 열 전도도를 감소시키는 연구 개발이 필요하다.

현재 열전 소재의 에너지 변환 효율의 향상 연구와 공정 개발 연구가 활발하게 진행되고 있다. 먼저 한국의 M.H. Kwak et al.은 에어로졸 증착 방법으로 N형 열전 후막 필름을 제작하는 논문에서 제작된 N형 열전 후막 필름은 기공이 존재하지 않는 치밀한 형태를 나타내고 있음을 밝힌 바있다. 제작된 열전 필름은 두께는  $557\mu\text{m}$ 이며, 전기 전도도는  $0.7 \times 10^4 \text{Sm}^{-1}$ , 제벡 계수는  $-178\mu\text{VK}^{-1}$ , 파워 팩터는  $0.21 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$  로 벌크소재 대비 비교적 낮은 열전 특성을 나타내었다. 그림 1.1 (a)에서는 열전 필름 제작에 사용된 에어로졸 방법이며, 그림 1.1 (b,c)는 제작된 N형 열전 필름의 미세조직을 나타낸다. [49]

인도의 C. Lei et al.은 비스무스 텔루라이드 후막 필름을 폴리비닐 알코올로 제작하는 방법을 보고하였다. 보고된 방법은 폴리비닐 알코올이 존재하는 가운데 니켈에 2M 질산에서 Bi 및 Te 이산화물을 함유한 용액으로부터 상온 펄스와 전위차 전착을 통해  $600\mu\text{m}$  두께를 가지는 열전 후막 필름을 제작한 방법이다. 두꺼운 층 형성을 촉진하기 위해 전해질을 첨가하고, 전착 물의 구조, 형태 및 조성에 대한 영향을 연구하였다. 이 방법으로 제작된 열전 필름은 전기 전도도는  $4.0 \times 10^4 \text{Sm}^{-1}$ 을 나타내었다. 제벡 계수는 최대  $-200\mu\text{VK}^{-1}$ , 파워 팩터는  $1.60 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 열전 특성을 나타내었다. 그림 1.2는 제작된 필름의 미세조직을 보여준다. [50]

마지막으로 미국의 D. Madan et al.은 인쇄된 Se를 도핑한 MA N형 비스무스 텔루라이드 열전 후막 필름을 제작하는 방법을 보고하였다. 이 방법은 인쇄된 증착 기법을 통해 저비용의 확장이 가능한 마이크로 에너지 장치를 제조할 수 있다. 제작된

열전 필름의 파워 팩터 값은  $1.49 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-2}$ 의 값을 나타낸다. 그림 1.3 (a)는 제작 공정의 모식도이며, (b)에서는 제작된 열전 필름의 미세조직을 보여준다. [51]

최근 열전 분야는 열전 소재의 경우 에너지 변환 효율을 향상시키는 연구가 활발하게 진행되고 있으며 열전 모듈의 경우 웨어러블 및 플렉시블 소자를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 상용화가 된 열전 모듈은 평평하고 단단한 기판을 사용하기 때문에 곡면에서 열원과 온도를 제어할 구간과의 접촉이 국부적이며 에너지 변환 효율의 저하된다는 단점이 존재한다. 따라서 곡면과 접촉되는 면을 증가시켜 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있는 플렉시블(Flexible)한 열전 모듈의 개발이 요구되며, 최근에는 기존 열전 소재를 페이스트(paste)로 제작하는 방법과 열전 효과를 가지는 열전 폴리머 개발하는 연구도 진행되고 있다. 그러나, 폴리머 소재의 경우 기존 무기물계 소재에 비해 성능향상에 한계가 있는 것으로 알려져 있어, 상용화에 근접한 Bi-Te계 소재를 사용한 기술 개발에 대한 관심이 더욱 증가하고 있다.

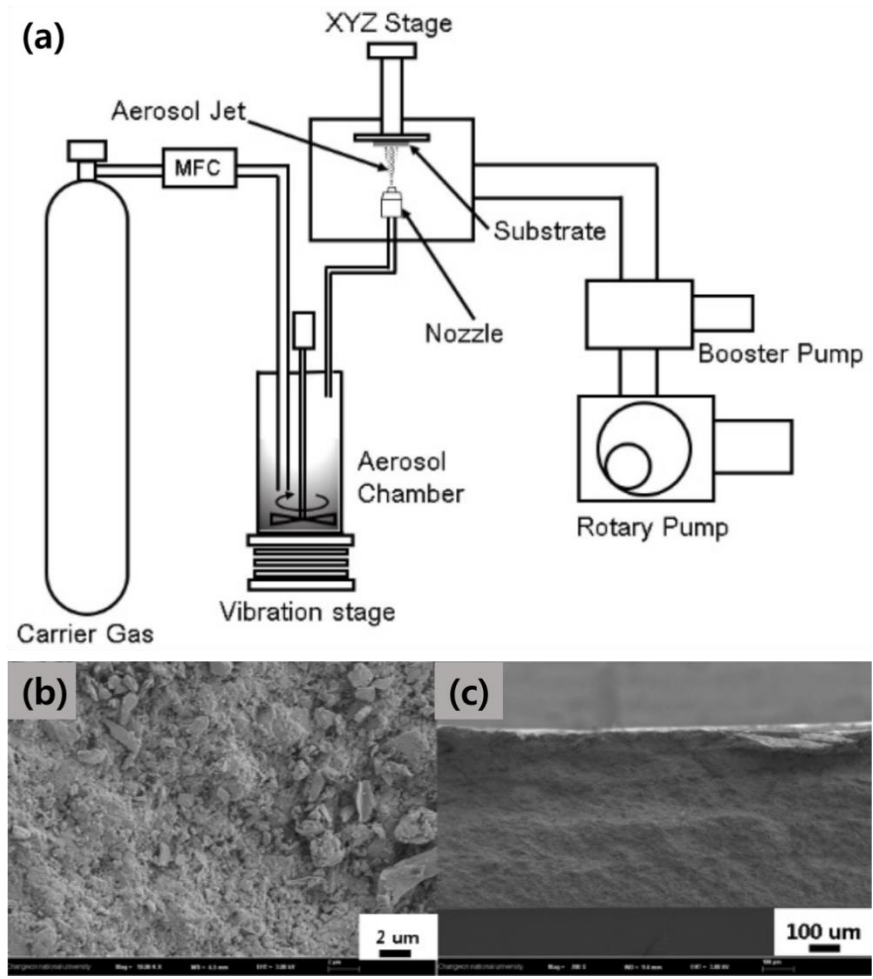


그림 1.1 에어로졸 증착 방법 및 제작된 열전 필름의 미세조직 [49]

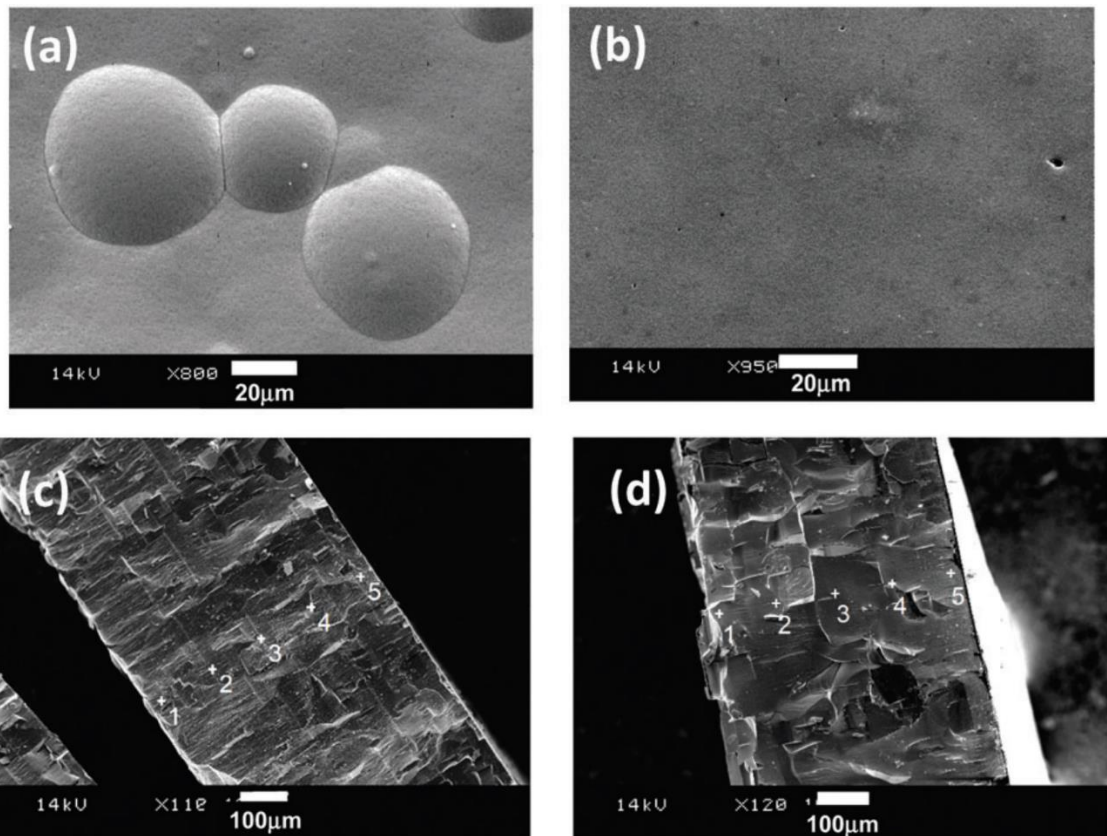


그림 1.2 폴리비닐 알코올로 제작된 열전 필름의 미세조직 [50]

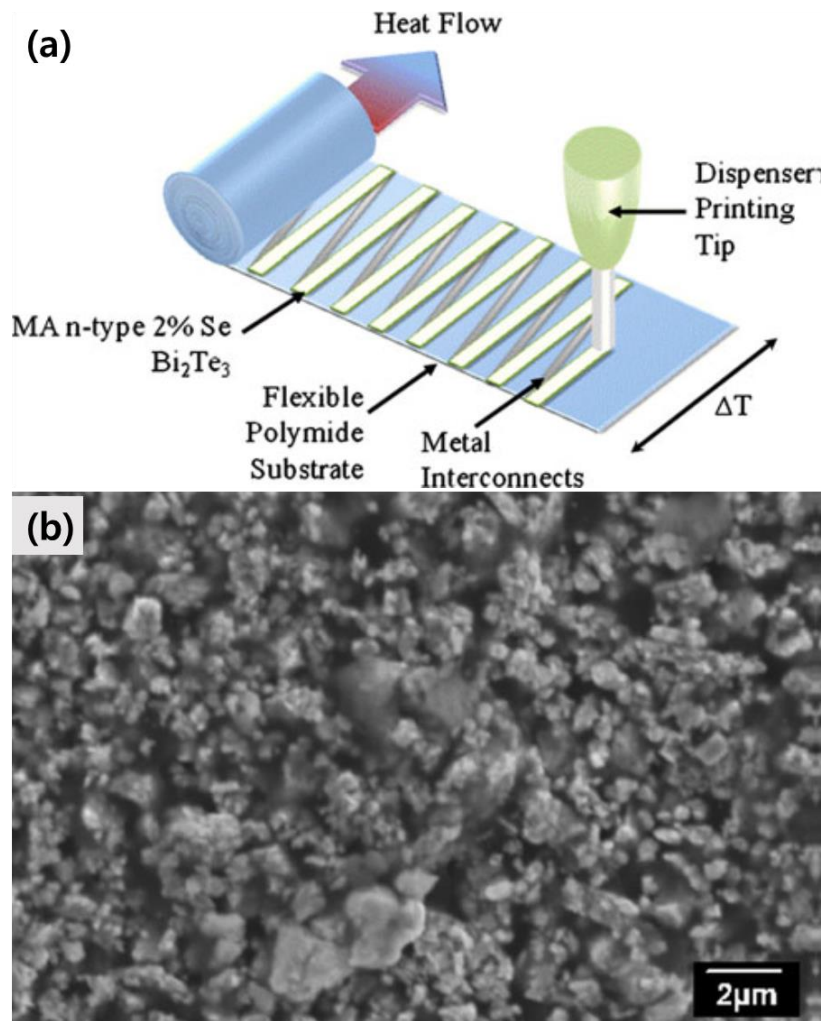


그림 1.3 (a) 열전 필름의 인쇄 모식도 및 (b) 제작된 열전 필름 미세조직 [51]

## 1.2 연구 목표

앞 절에서 확인한 바와 같이, 현재 플렉시블 열전 모듈 및 열전 잉크에 적용되고 있는 고분자 소재의 열전 재료를 무기물 소재로 대체하기 위해 열전 잉크의 페이스트 개발과 플렉시블 열전 모듈을 생산하는 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 플렉시블 열전 모듈의 제조에 사용되는 소재는 열전 분말과 바인더를 혼합하여 페이스트 형태로 제조되어야 한다. 혼합되는 바인더는 대부분 유기 바인더를 사용하여 열처리 공정 중 증발되어 기공을 형성하여 낮은 밀도를 가지게 된다. 또한 유기 바인더의 특성은 전기 전도성이 낮아 제작된 열전 필름 내에 잔존하게 된다면 치명적으로 물성이 저하된다. 이 요인으로 인해 벌크로 제작된 소재보다 전기적 물성이 저하되며, 결론적으로는 소재의 에너지 변환 효율도 저하한다[12,13]. 그러므로, **벌크 소재 물성만큼 물성을 얻기 위해서는 열전 후막 필름의 전기적 특성을 향상에 대한 연구 및 개발이 필요하다.** 앞서 서술한 바와 같이 본 논문에서는 후막형 열전 소자를 구현함에 있어서 나타나는 기술적인 이슈를 해결하고자 하였다. 후막형 열전 소자 제조의 핵심은 열전 분말 내에 유기물 바인더로 인하여 발생하는 기공 문제와 전기전도도 저감문제이다.

본 연구에서는 제조된 **열전 페이스트를 후막 필름으로 성형하기 위하여 열처리 공정 기술 개발을 수행**하고자 하며, 이를 통해 열전 후막 필름을 최종적으로 제작할 예정이다. 열전 페이스트 제조에 쓰이는 유기 바인더는 필름 내에 남게 되면 열전 특성을 저하의 요인이 된다. 열전 필름의 균열을 최소화, 밀도 향상 및 완벽하게 유기 바인더를 증발을 목적으로 2 단계 열처리를 진행하였다. 이 공정을 통해서 최종적으로 제조될 것으로 예상되는 EOG 가 분산된 BTS 필름의 미세조직은 그림 1.4 와 같이 표현할 수 있다.



본 연구에서는 상온에서 높은 효율을 가지는 Bi-Te 계를 사용하여 곡면 등 다양한 표면에 적용이 가능한 열전 소자를 제작하고, 또한 필름 형태로 벌크 열전 소자의 에너지 변환 효율을 가지는 소자를 개발하는 것을 목표로 한다. P 형의 물성 향상 효과가 비교적 N 형에 비해 수월하기 때문에, 기존 연구에서는 대부분 P 형 Bi-Te 계 소재를 이용하여 후막 필름을 제조하였다. 따라서, 성능 향상이 어려운 N 형 Bi-Te 계 소재를 사용할 예정이며, 페이스트로 제작 후 열전 필름 형태로 성형 및 소결을 진행할 것이다. 전기 전도도 및 캐리어 이동도의 향상 연구를 통해 최종적으로 파워 팩터를 향상시키는 연구를 진행할 예정이다. 먼저 N 형 Bi-Te 계  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ (BTS)인 분말을 기계적 합금화 공정을 통해 제조하며, 추가적으로 구리를 첨가하여 BTS(Cu) 분말을 제조할 것이다. 제조된 분말과 유기 바인더를 혼합하여 열전 페이스트를 제작한 후 필름 형태로 성형 및 소결하는 방법을 사용하고자 한다. 모서리 부분이 선택적으로 산화된 그래핀인 EOG 는 그래핀 옥사이드 (GO)보다 두배 높은 전기 전도도를 가지며 우수한 전자 이동도를 가지기 때문에 주로 전기적 물성 향상을 목적으로 탄소재에 첨가하는 경우가 많다.

따라서 본 연구에서는 EOG 를 열전 페이스트에 첨가하여 Bi-Te-Se(BTS) 소재에 균일하게 분산하고 EOG 의 가장 자리에 반응성이 높은 카르복실기와 Bi 및 Te 의 화학적인 결합을 통해 전기 전도도 향상을 목표로 한다. **전기 전도도의 향상을 위해 N 형 도핑 원소인 Cu 를 첨가하고, 캐리어 이동도의 향상을 위해 Edge-Oxidized Graphene(EOG)을 첨가하여 열전 필름 제작한 후 열전 특성을 평가한다.** [14] BTS(Cu) 필름의 경우 EOG 의 첨가로 인해 캐리어 이동도 및 전기 전도도가 향상됨을 확인할 예정이며 파워 팩터 향상 유무를 확인하고자 한다.

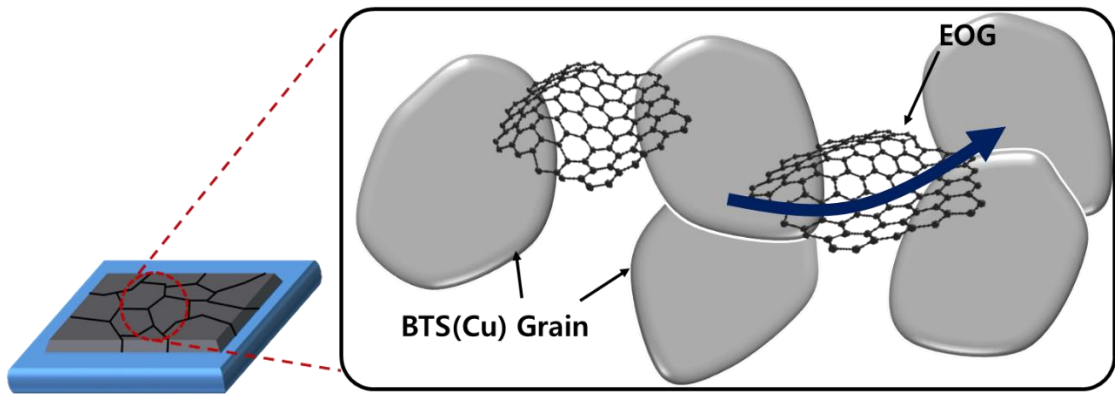


그림 1.4. EOG 첨가 Bi-Te-Se 열전 필름의 개념도 [7]

## 2 이론적 배경

### 2.1 열전 효과 (Thermoelectric effect)

열전 효과는 제벡 효과, 펠티어 효과, 톰슨 효과로 세가지로 구성되어 있으며, 모든 열과 전기 에너지의 상관관계를 나타낸다. 제벡 효과는 독일의 Thomas Johan Seebeck 이 발견한 효과이며, 닫힌 회로에 다른 종류의 전도 물질을 이용하여 만들고, 각각 다른 온도를 인가해주게 되면 전류가 흐르는 효과를 말한다.

펠티어 효과는 프랑스의 Jean Charles Athanase Peltier 가 발견한 효과이며, 닫힌 회로에 다른 종류의 전도 물질을 이용하여 만들고, 전류를 흘려주면 접합부에서 흡열과 발열 반응이 발생하는 효과를 말한다. 톰슨 효과는 영국의 윌리엄 톰슨이 열역학 법칙을 활용하여 제벡과 펠티어 효과의 상관성을 찾았으며, 여기서 한 종류의 전도성 물질 내에 전위차가 발생하여도 흡열과 발열 반응이 도체의 양끝에서 발생하는 효과이다.

#### 2.1.1 제벡 효과 (Seebeck effect)

제벡 효과(Seebeck effect)는 물체의 양 끝에 온도 차이를 주면 기전력이 생기는 현상이다. 즉, 폐회로에서 양 끝에 온도 구배가 존재할 때 이로 인해 전위차가 생성되는 것을 열기전력이라고 한다. 식 (2)는 다른 소재의 양 끝에 온도 구배에 대한 기전력의 변화를 나타낸다.

$$S_{ab} = S_a - S_b = \frac{V_0}{\Delta T} \quad (2)$$

식 (2)에서  $S_a$ 와  $S_b$ 는 각 물질에 대한 제벡 계수로 절대값을 가지며,  $S_{ab}$ 는 다른 두 소재에 대한 상대적인 제벡계수이다.  $V_0$ 은 열기전력이며,  $\Delta T$  는 양 끝의 온도 차이이다.

소재 전체에 온도 차이가 존재하면 제벡 효과로 인해 발생한 기전력의 값이 제벡 계수이며 온도와 기전력의 비율로 나타낼 수 있다.

### 2.1.2 펠티어 효과 (Peltier effect)

다른 두 도체에 전류를 가해주면 한쪽 끝은 발열 반응, 다른 한쪽 끝은 흡열 반응이 발생하는 것을 발견하였다. 이때 발생하는 열은 식(5)와 같이 나타낼 수 있으며,  $\Pi(V)$ 는 물질에 의해 결정되는 비례상수로 펠티어 계수,  $I(A/m^2)$ 는 가해진 전류를 나타낸다.  $Q(W/m^2)$ 는 열유동밀도로 가해진 전류에 비례한다. [18]

$$Q = \Pi I \quad (5)$$

펠티어 계수는 단위 전하 당 전달되는 열을 알 수 있으며, 다른 두 도체의 펠티어 계수가 다른 경우 불연속적인 열의 흐름을 나타낸다. 온도 차가 존재하는 회로에서 제벡 효과로 전류가 흐르면 이 전류를 펠티어 효과로 인해 고온에서 저온으로 열을 전달할 것이다.

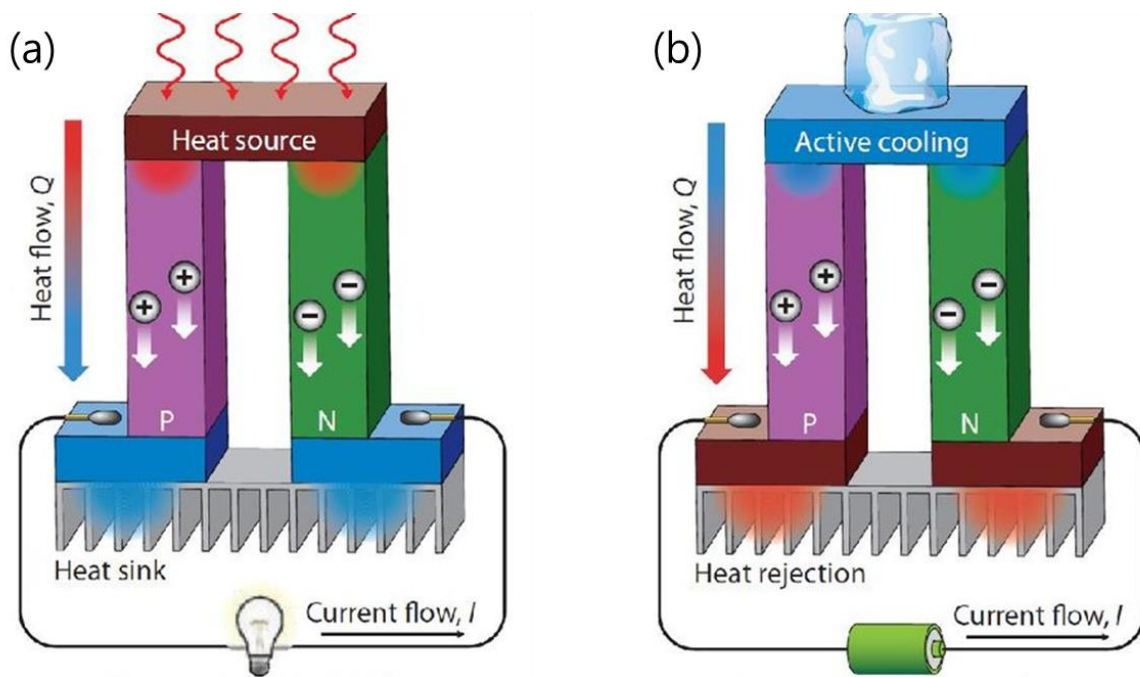


그림 2.1. (a) 제벡 효과(Seebeck Effect)를 나타내는 개념도 (b) 펠티어 효과(Peltier Effect)를 나타내는 개념도 [23-24]

## 2.2 열전 성능지수 (Thermoelectric Parameter)

### 2.2.1 열전 성능지수 정의 (Definition of Thermoelectric Parameter)

온도의 변화로 인해 기전력 발생으로 인해 전위차가 일어나거나 전위의 차이로 인해 온도 변화가 발생하는 현상을 열전 현상이라 한다. 전기 전도도( $\sigma$ ), 제벡 계수( $\alpha$ )에 의해 결정되는 파워 팩터( $\alpha^2\sigma$ )와 열 전도도( $k$ ) 및 온도( $T$ )가 추가된 성능 지수( $ZT$ )값으로 나타낼 수 있다. 열전 소자 효율은  $ZT$  값으로 나타내며, 다음 식 (9)과 같이 나타낼 수 있다.

$$ZT = \frac{\alpha^2\sigma T}{k} \quad (9)$$

$\alpha$  는 제벡 계수이며,  $\sigma$ 는 전기 전도도,  $T$  는 온도,  $k$  는 열 전도도를 나타낸다. 제벡 계수의 제곱과 전기 전도도의 곱인  $\alpha^2\sigma$  을 파워 팩터라고 말한다. [22] 이것은 열전 소자 효율을 나타낸다. 일반적인 열전 소자는 N 형과 P 형 반도체로 이루어져 있으며, 이 발전의 효율은 카르노 효율과 무차원 성능 지수인  $Z\bar{T}$  값으로 식 (8)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \eta_c \left[ \frac{(1+Z\bar{T})^{\frac{1}{2}} - 1}{(1+Z\bar{T})^{\frac{1}{2}} + (T_c / T_H)} \right] \quad (8)$$

$\eta_c$  는 카르노 효율로  $\eta_c = (T_H - T_c) / T_H$  식으로 변환 효율을 나타내며,  $T_H$  와  $T_c$  는 열전 소재의 냉각 또는 가열된 부분의 온도이다.  $\bar{T}$  는 냉각과 가열된 온도의 평균 온도이다. 열전 모듈에서는 무차원 성능 지수인  $ZT$  값이 중요한 인자이며, 그림 2.2 에서 보이듯 상온영역에서 다른 소재보다 비교적 높은 에너지 효율을 가지는 소재는 Bi-Te 계 합금 소재이다.

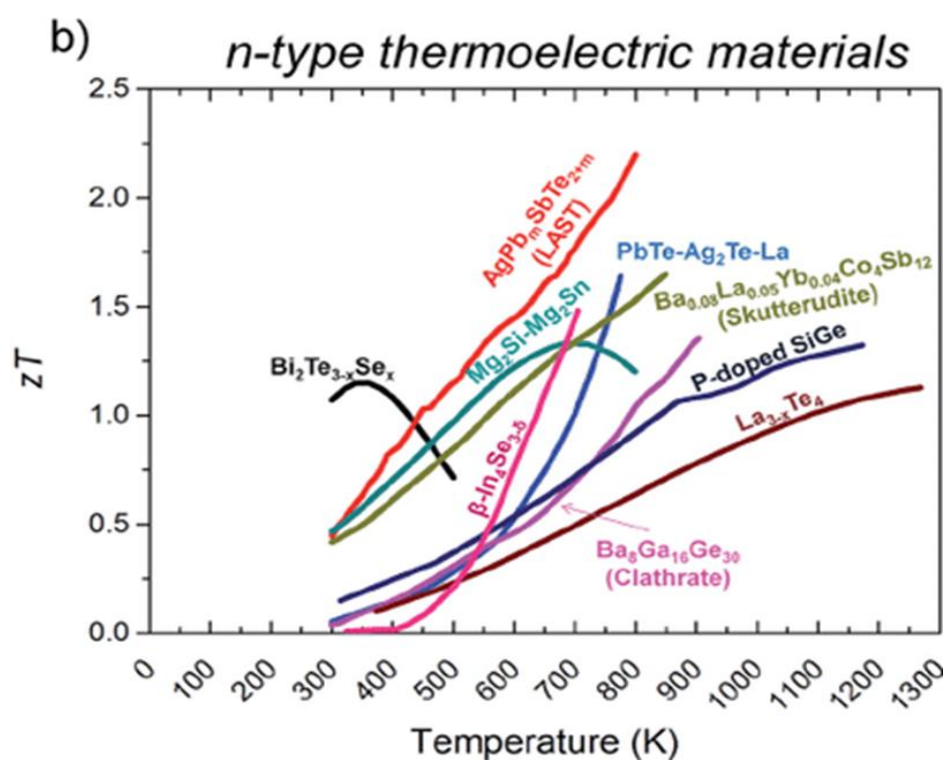
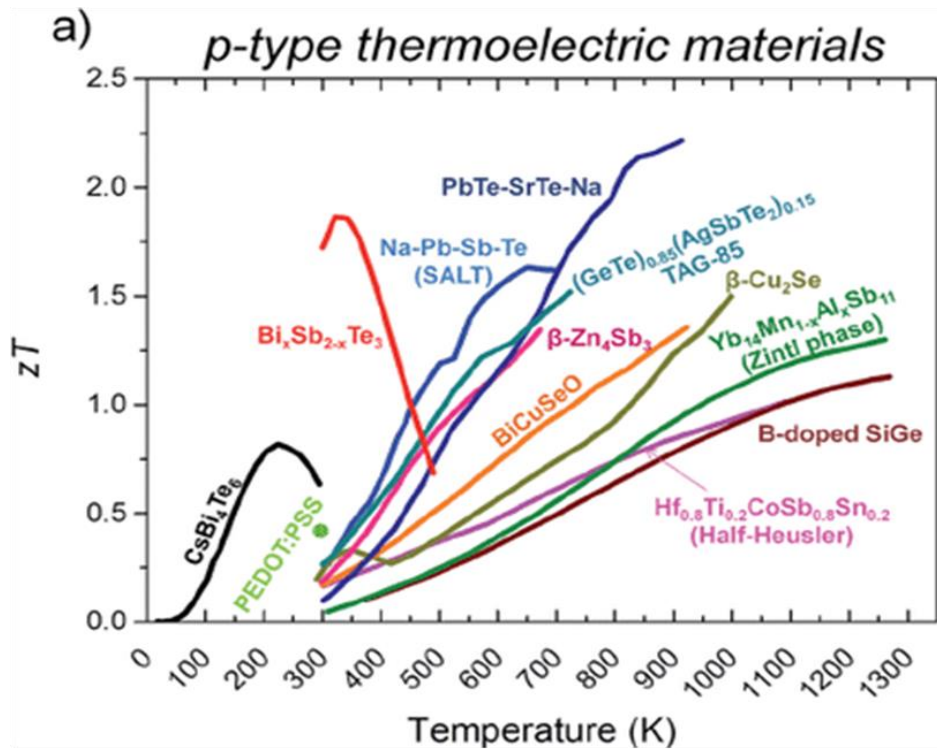


그림 2.2. 다양한 열전 소재의 ZT; (a)p-type 열전 소재 ZT, (b)n-type 열전 소재 ZT [22]

### 2.2.2 제벡 계수 (Seebeck coefficient)

앞에서 설명하였듯이 온도 차이로 유도된 제벡 효과로 기전력이 나타난다. 제벡 계수의 SI 단위는 V/K 이며, 열전 발전 및 냉각의 효율을 향상 시키기 위해 제벡 계수가 높아야 한다. 제벡 계수의 부호는 전하의 종류에 따라서 양수 또는 음수를 가지게 되며, 크기는 단위 전하 당 엔트로피에 의해 주어지는 값이다. 전하의 열역학적 위치 에너지의 차이는 기전력의 차이로 전압 차이 내에서 전류 방향은 입자가 높은 쪽으로 흐르는 열역학 과정으로 결정되며, 옴의 법칙으로 전류 방향은 열역학적 시간 위치 에너지로 인해 전하 이동 방향에 의해 결정된다. 전하는 도체 내에서 균일하게 확산되며, 흡열과 발열로 인해 전하의 일부는 높은 에너지로 다른 일부는 낮은 에너지로 이동하는 현상을 나타낸다. 전압과 온도의 차이가 없을 경우 전하 확산은 균일하게 발생한다. 전하의 밀도 및 종류는 제벡 계수에 영향을 미치며, Mott formular 는 이를 수식으로 나타낸 것이다. 일반적인 도체와 반도체와의 수식은 다르며, 식 (11)은 반도체에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{semicon} = \frac{k_B}{-e} \left[ \frac{E_{semicon} - \mu}{k_B T} + a_{semicon} + 1 \right] \quad (11)$$

식 (12)는 전자의 운반체인 전자나 정공의 에너지 분포가 축퇴한 페르미 디랙 분포를 이루는 반도체에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (12)$$

식 (12)에서 볼츠만 상수( $k_B$ ), 전하량( $e$ ), 플랑크 상수( $h$ ), 유효 질량( $m^*$ ), 전하 밀도( $n$ )으로 이루어져 있다. 즉, 전하 밀도, 유효 질량은 제벡 계수에 영향을 미치며, 유효 질량은 비례, 전하 밀도는 반비례 관계를 확인할 수 있다. [26-27] 열전 소재의 대부분은 반도체의 성질을 나타내며, 일반적으로 도핑 원소의 첨가, 내부 결함 및 도펀트



첨가로 전하 밀도를 조절할 수 있다. 유효 질량과 전하 밀도는 서로 trade-off 관계이며, 전하 밀도를 조절하여 최적의 제벡 계수를 얻는 것은 중요하다.

### 2.2.3 전기 전도도 (Electrical conductivity)

전기 전도도는 소재에 일정한 전기장 또는 전압을 가해주면 전류가 흐르게 된다. 이때 전류 밀도는 전기장에 비례하고 그 비례상수는 전기전도도이다. 전기 저항의 역수이다. 소재에 전류가 흐를 때 전기 저항이 전류를 막는 것을 정량화하여 나타낸 것이다. 저항이 낮으면 쉽게 전류가 흐르므로 높은 전기 전도도를 갖는 소재이다.

전도대에서는 자유 전도 전자를 발생시키는 페르미 준위가 존재하며 이는 금속에 해당된다. 이와 다르게 반도체에서는 밴드 갭 안에 페르미 준위가 있으며, 컨덕터 밴드와 밸런스 밴드 사이의 갭의 크기에 따라 전기적 특성에 영향을 주게 된다. 절대영도라고 가정한다면, 전하가 없으므로 저항은 무한이 된다. 절대영도 이상에서는 전하가 열 에너지를 받아 밸런스 밴드에서 컨덕터 밴드로 이동하게 되며, 자유 전하가 존재하게 된다. 즉, 컨덕터 밴드에서 전하 밀도가 증가하며 저항은 감소하게 된다. 진성 반도체에 미량의 불순물을 첨가한 불순물 반도체는 N형 반도체에선 도펀트 원자로 컨덕트 밴드에 잉여 전자를 발생시켜주고 P형 반도체에선 밸런스 밴드에 잉여 홀을 형성시켜 전하 농도를 증가시켜준다. 불순물 원자를 도핑하면 저항이 감소하며, 식 (13)으로 전기 전도도를 나타낼 수 있다.

$$\sigma = ne\mu \quad (13)$$

식 (13)에서 전기 전도도( $\sigma$ )는 전하 밀도( $n$ ), 전하량( $e$ ), 전하 이동도( $\mu$ )의 곱으로 이루어져 있다. 즉, 전기 전도도는 전하 밀도와 전하 이동도에 비례하며 영향을 받는 것을 알 수 있다. [28-30]

전하 이동도( $\mu$ )는 반도체에 전기장을 가할 때, 전하 입자의 움직임이 쉽게 움직이는 정도를 나타낸다. 전기장이 재료에 가해지면 전하는 평균 이동 속도로 이동하게 되는데, 이 때 전하 이동도는 식(15)와 같이 나타낼 수 있다. [30] 전하의 평균 이동 속도는 드리프트 속도( $v_d$ )이며 전기장을 가할 때 전하가 움직이는 속도이다. 이 때 전하의 이동도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$v_d = \mu E \quad (15)$$

식 (15)에서  $v_d$  는 전하의 이동 속도의 평균 속도이며,  $E$  는 가해진 자기장의 세기이다. 즉, 전하의 평균 이동 속도는 전하 이동도와 자기장의 곱이다. 전하 밀도가 같다고 가정한다면, 전기 전도도는 전하 이동도에 영향을 받게 된다. 반도체 소재는 도핑 원소의 농도, 결함 등으로 인해 전하 이동도가 달라진다. [33]

전하의 산란 시간은 드리프트 속도를 결정하는 중요한 인자이다. 산란 시간은 전하의 운동 에너지 및 방향을 변화시키는 것에 충돌하여 산란이 일어날 때까지 전기장의 에너지로 인해 가속될 수 있는 시간이다. [34] 이온화된 불순물이 많을수록 단위 시간 당 전하 이동이 산란될 가능성은 높아지며, 전하의 평균 자유 시간이 줄어들며 이동도가 감소하게 된다. [34-35] 이동도는 많은 인자들로 인해 결정이 되며, 각 인자들에 의해 산란되는 전하의 이동도를 측정하는 것에는 많은 어려움이 존재한다. 이를 분석하기 위해 Matthiessen 법칙이 개발되었으며, 각 산란 인자에 따라 이동도를 분석하는 방법이다. 이 법칙은 다음과 같이 나타낼 수 있다. [39]

$$\frac{1}{\mu_{total}} = \frac{1}{\mu_{impurities}} + \frac{1}{\mu_{lattice}} + \frac{1}{\mu_{defects}} + \dots \quad (19)$$

식(19)는 각 산란 인자에 대한 이동도를 나타내며, 이들의 역수 합은 재료의 전체 이동도의 역수와 같다. [39]

#### 2.2.4 파워 팩터 (Power Factor)

열전 모듈에 사용된 소재의 유용성을 결정하기 위한 지수이다. 무차원 성능 지수의 분자이며, 식 (14)와 같이 제벡 계수 및 전기 전도도로 계산할 수 있다. .

$$\text{Power Factor} = \alpha^2 \sigma \quad (14)$$

파워 팩터인 식 (14)은 제벡 계수(S)의 제곱과 전기 전도도( $\sigma$ )의 곱이다. 파워 팩터의 값을 높이기 되면 같은 용량일 때, 파워 팩터가 높은 소재가 더 많은 에너지를 생성하며 더 넓은 응용분야를 가지게 된다.

전하 밀도는 제벡 계수와 전기 전도도의 공통 변수이다. 제벡 계수에서는 전하 밀도가 증가하면 제벡 계수가 감소하는 반비례적 관계이며, 전기 전도도에서 전하 밀도가 증가하면 전기 전도도 또한 증가하는 비례적 관계를 가진다. 즉, 전기 전도도와 제벡 계수는 전하 밀도에 대해 트레이드 오프(trade-off) 관계를 가지게 된다. 따라서 최대의 파워 팩터 값을 얻기 위해서는 전하 밀도의 변화로 제벡 계수와 전기 전도도의 최적화가 요구된다. 전하 유효 질량은 제벡 계수와 전하 이동도에 영향을 주는 인자이다. 전하 이동도가 높을수록 전기 전도도는 증가하게 된다. 이 때 전하의 상대적인 질량 즉, 유효 질량은 낮아지게 되며, 제벡 계수는 감소된다. 그림 2.6 에서 나타낸 것과 같이 전하 밀도 및 이동도를 최적화하여 파워 팩터 및 ZT 값의 최적화를 해야 한다.

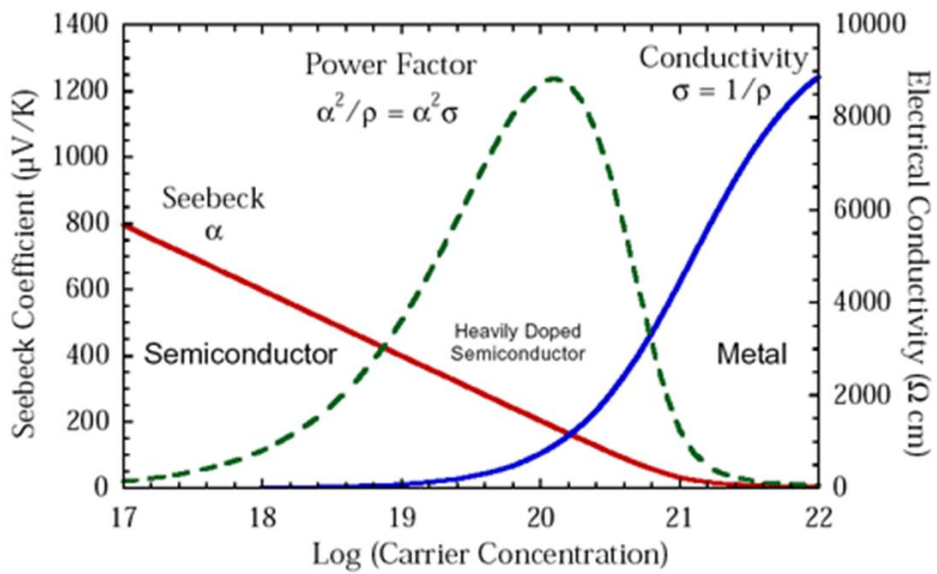
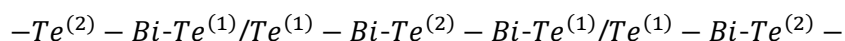


그림 2.3. 전하 밀도, 전기 전도도, 제벡 계수가 파워 팩터에 미치는 영향 [9]

## 2.3 Bi-Te 계 열전 재료

### 2.3.1 결정 구조 (Crystal structure)

열에 민감하게 영향을 받는 열전 소재는 소재마다 높은 에너지 변환 효율을 나타내는 온도 범위가 존재한다. 상온에서 우수한 성능을 나타는 소재로는 Bi-Te 계 소재가 있으며  $Bi_2Te_3$  조성의 화합물이다. 이 화합물은 그림 2.4 에서 볼 수 있듯이 것과 같이 능면체 격자 (Rhombohedral lattice) 구조를 가지며, c 축과 수직하게 적층되는 육방정계 격자 (hexagonal lattice) 구조를 가진다.



한 층이  $Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)}$  로 구성되며 5 개의 층이 반복적으로 적층된 구조를 가진다.  $Bi - Te^{(1)}$  층은 이온-공유 결합이며,  $Bi - Te^{(2)}$  층에서 공유결합을 나타낸다.  $Te^{(1)}$  층에서는 반데르 발스 결합을 이룬다. 반데르 발스 결합을 이루는 층은 상대적으로 약하게 결합하고 있으므로 c 축과 수직인 기저면(basal plane) 방향에 대해 낮은 기계적 강도와 전기적 특성 및 열적 특성에 대해 이방성을 가지게 된다. 이로 인해 a 축 방향이 더 높은 전기적 특성 및 열적 특성을 나타낸다. [3]

### 2.3.2 특성 (Properties)

$Bi_2Te_3$  소재는 상온 열전 소재로 알려진 소재이다. 열 전도도는  $3 W/mK$ , 밴드 갭은  $0.21 eV$ , 전자 이동도는  $1140 cm^2/Vs$ , 홀 이동도는  $680 cm^2/Vs$ 의 값을 나타낸다.  $Bi_2Te_3$  소재는 내부 결함으로 인해 전하를 발생하며 가장 많이 존재하는 내부 결함은  $Te^1$  또는  $Te^2$  에 Bi 가 치환되는 것,  $Te^1$  또는  $Te^2$ 가 증발되어 공공을 만드는 것과 Bi 가 증발되어 공공을 만드는 것이 있다. Bi 가 치환되는 내부 결함은 하나의 결함이 하나의 공공을

형성한다. Te 이 증발하는 내부 결함은 하나의 결함이 2 개의 전자를 형성하며, Bi 가 증발하는 내부 결함은 하나의 결함이 3 개의 공공을 형성한다. [39] 내부 결함의 원인은 Bi 와 Te 의 증발 에너지 차이로 발생하며, Bi 의 증발 에너지는 104.8kJ/mol이므로 Te 의 증발 에너지인 52.6kJ/mol 보다 높기에 Bi 공공의 내부 결함의 발생할 가능성보다 Te 공공의 내부 결함의 발생 가능성이 높다. Te 의 증발로 공공이 발생하게 되면 Bi 는 이 공공에 치환되고, 이로 인해 Bi 공공이 발생하는 내부 결함이 형성될 수 있다. 식 (21)은 이 현상에 대해 설명해준다.



식 (21)은 Te 의 공공으로 전자 2 개를 형성되는 것을 설명해준다. 상대적으로 쉽게 Te 공공이 발생하는 것과 Te 는 2.10 의 전기 음성도와 Bi 는 2.02 의 전기 음성도로 작은 차이로 Bi 가 Te 공공에 쉽게 치환하는 것으로 인해 내부 결함 하나 당 공공 하나를 형성하기에 단결정  $Bi_2Te_3$  소재는 P 형 반도체의 성질을 나타낸다. 결정립계에선  $Bi_2Te_3$  구조가 끊어져 있는 땀글링 본드(dangling bonds)로 인해 위와 같은 Bi 가 Te 공공에 치환되는 내부 결함이 생기기 어려워 Te 공공인 내부 결함이 존재하기 쉽다. 따라서 전자의 생성이 많아지며 N 형 반도체의 성질을 나타낸다. [42] 기존 Bi 및 Te 과 Se 및 Sb 로 치환하여 새로운 소재를 형성할 수 있다. N 형의 경우 Se 을 첨가하며 Se 의 증발 에너지는 37.70kJ/mol로 Te 의 증발 에너지보다 낮으므로 Se 은 공공을 Te 보다 쉽게 형성하게 된다. 또한 Bi 는 2.02 의 전기 음성도와 Se 는 2.55 의 전기 음성도를 가지며, 그 차이는 Bi 와 Te 의 전기 음성도 차이보다 높기 때문에 Bi 는 Se 공공 자리로 치환되기 어렵게 되므로 전자를 쉽게 형성할 수 있다. 그리고 P 형의 경우 Sb 를 첨가하며 내부 결함을 더 활발히 형성시켜 정공을 많이 만들게 된다. Te 는 Bi 보다 Sb 와의 전기 음성도 차이가 작기에 쉽게 Te 공공 자리로 쉽게 이동하게 된다.

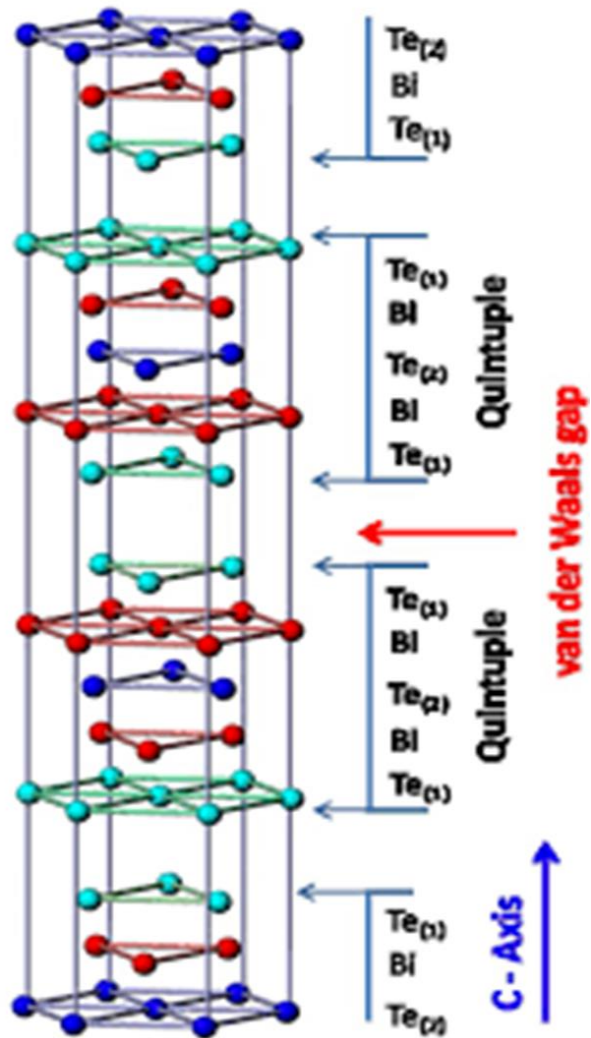


그림 2.4. 비스무스 텔루라이드(Bismuth telluride, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)의 구조 [5]

## 2.4 선택적 산화 그래핀 (Edge Oxidized Graphene)

그래핀은 탄소 원자 하나의 두께를 가지고 있는  $sp^2$  탄소 구조로 구성되어있다. 2004 년에 흑연을 스카치 테이프를 이용해 그래핀을 얻었다. 그래핀은 우수한 전기적인 특성을 나타내어 투명전극, 고분자 복합체 등 여러 분야에서의 연구되었다. 그래핀 옥사이드 (Graphene Oxide: GO)는 그래핀의 산화물이며, 독특한 화학적 성질을 보여준다.

그림 2.6 은 선택적 산화 그래핀 (Edge-Oxidized Graphene: EOG)을 나타낸다. 이 선택적 산화 그래핀은 박리 후 분산 안정성을 향상시키기 위한 전처리 방법으로 제조된다. EOG 의 카르복실기는 주로 그래핀 옥사이드의 가장자리에서 형성되고 하이드록실 및 에폭 사이드기는 주로 그래핀 옥사이드의 기저 평면에서 생성되는 것으로 알려져있다. 따라서, 흑연의 가장 자리에 카르복실기를 형성시키고 기저면보다 높은 반응성을 가지므로써, 컨쥬게이션 상태의 파괴를 줄이면서 분산 안정성을 향상시킨다. [48] 그래핀 옥사이드는 66,800 S/m 의 전기 전도도를 나타내며, EOG 는 그래핀 옥사이드의 약 2 배인 120,000 S/m 의 전기 전도도를 가진다. 선택적 산화 그래핀은 끝부분만 옥사이드를 형성하고 있고 중간 부분에는 그래핀 상태로 존재하기 때문에 전체가 산화된 그래핀 소재보다 우수한 전기전도도가 구현되는 특징이 있다.

전기전도도 향상의 핵심은 EOG 의 표면에서 전하가 높은 이동도가 구현된다. 이를 이용하여 Bi-Te 계 열전 후막 필름의 빈 공간에 EOG 를 배치시킴으로써 전하가 이동할 수 있는 통로를 만들어주게 된다. 다음은 전기 전도도를 나타낸 식이다.

$$\sigma = ne\mu$$



전기 전도도( $\sigma$ )는 전하 밀도( $n$ ), 전하량( $e$ )와 전하 이동도( $\mu$ )의 곱으로 나타난다. 즉, 열전 후막 필름에 첨가된 EOG 가 전하의 이동 경로를 확보하여 전하 이동도를 향상시키며 향상된 전하 이동도로 인하여 전기 전도도 또한 향상될 것이다.

EOG 자체는 2 차원의 나노 소재이기 때문에 그 자체로 활용되기보다 **금속이나 세라믹 또는 고분자 등 다른 소재와 융합되어 사용될 때 기존 소재의 우수한 물성을 발현시키기에 매우 유리하다고 알려져 있다.** 따라서, 열전 소재 등에도 선택적 산화 그래핀을 활용하는 연구가 일부 진행되어왔다. [6]

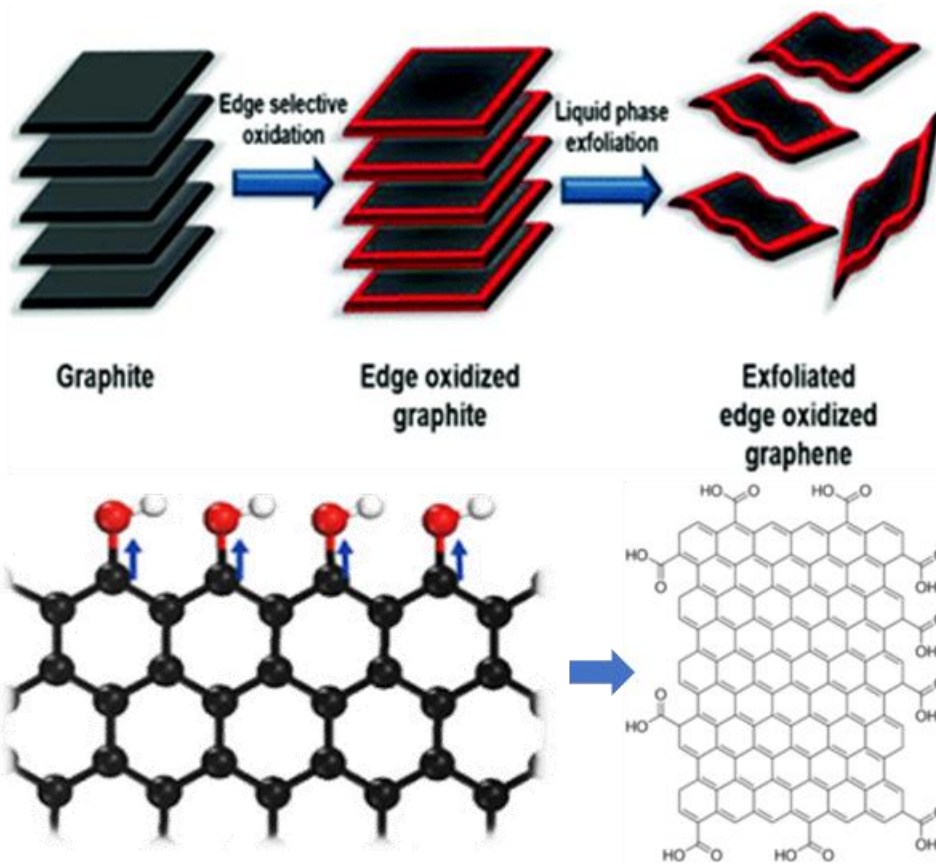


그림 2.6. 선택적 산화 그래핀의 구조 [48]

## 2.5 열전 소자(Thermoelectric element) 및 기술적 이슈

열전 소자의 두께에 따라서 벌크형, 후막형, 박막형으로 분류된다. 열전 소자의 두께가 1000  $\mu\text{m}$  이상인 경우는 벌크형이라고 정의하고 있다. 벌크 형태의 열전 소자는 상대적으로 두꺼운 두께로 양 면에 온도 차이가 발생하면 비교적 온도 차이를 유지한다. 따라서, 벌크 형태의 열전 소자는 높은 에너지 변환 효율(ZT) 값을 나타낸다. 하지만, 두꺼운 두께로 인해 유연성이 낮기 때문에 곡률이 있는 면에 적용하기 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 박막 형태의 소자 연구가 진행되고 있다.

수십  $\mu\text{m}$  이하인 박막 형태 열전 소자는 얇은 두께로 인해 큰 유연성을 가진다. 그러므로 다양한 곡면에서 적용이 가능하다. 하지만, 얇은 두께로 양 면에서 발생하는 온도 차이를 유지하는 시간이 매우 짧기 때문에 에너지 변환 효율이 낮다.

열전 필름은 100-500  $\mu\text{m}$ 의 두께일 경우 일반적으로 열전 후막 필름으로 정의하고 있으며 벌크형 열전 소자보다 높은 유연성을 가지며 곡률이 있는 면에 적용이 가능하다. 또한 박막형 열전 소자보다 두꺼운 두께가 온도 차를 유지할 수 있으며 박막형보다 높은 에너지 변환 효율을 가진다. 최근의 모바일 및 웨어러블 기기의 발전으로 독립적인 전원이 요구되어 후막 열전 소자를 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. [6]

그러나, 일반적으로 페이스트 제작에 사용되는 유기 바인더는 낮은 전기적 특성을 가지며, 소결 이후에도 필름 내에 잔류하면 전하 이동을 방해하여 전기 전도도가 감소되는 문제가 발생한다. 그리고 열처리 공정에서 제거되어야 할 유기 바인더가 일부 응집되어 있던 구간에는 열처리 이후 그 부분이 기공으로 남을 수 있다. 이로 인하여 필름의 밀도가 저하되고 결론적으로 열전 물성이 감소하게 된다. 이 문제가 해결되어야만 후막 필름의 상용화가 가능하다.

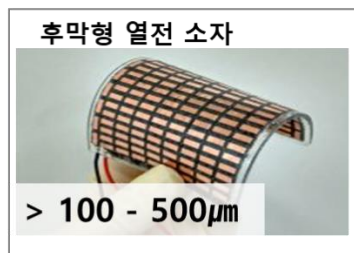
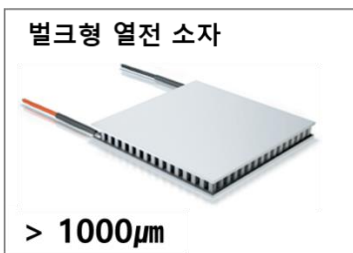
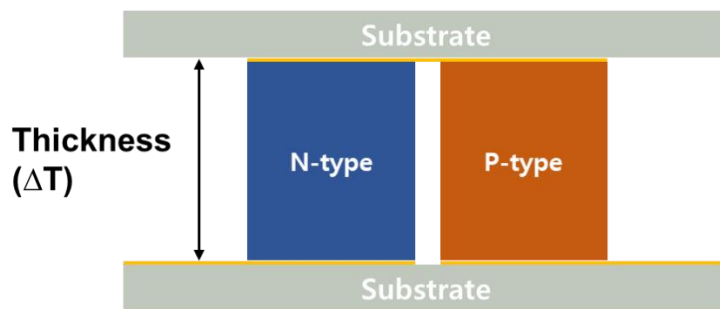


그림 2.5. 열전 소자(Thermoelectric element)의 종류

### 3 실험 방법

본 연구에서의 실험은 먼저, Bi, Te, Se 을 1 차 고 에너지 볼 밀링을 350rpm 으로 8 시간 동안 진행하여 통해 BTS 분말을 제조하였다. 0.1wt%의 Cu 분말의 첨가 및 분말 입도의 균일성을 확보하기 위해 2 차 고 에너지 볼 밀링을 350rpm 으로 4 시간 동안 진행하여 BTS 분말과 BTS(Cu) 분말을 제조하였다.

첫 번째는 구리 도핑하지 않은 분말(BTS)과 유기 바인더의 최적의 비율을 찾기 위한 실험을 진행하였다. 비율이 90 : 10, 88 : 12, 86 : 14 로 3 가지 조건으로 열전 페이스트를 제조하여 핸드 프린팅 공정으로 성형하였다. 그 다음, 2 단계 열처리 공정을 통해 소결을 하여 3 개의 열전 후막 필름을 제작하였다.

두 번째는 앞서 진행한 실험에서 최적화된 비율인 88 : 12 로 구리 도핑하지 않은 분말(BTS)과 유기 바인더를 혼합하여, EOG 를 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 첨가해 xEOG/BTS 페이스트(x = 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%)를 제조하였다. 제조된 4 가지 조건의 열전 페이스트를 핸드 프린팅 공정을 통해 성형하였다. 성형된 열전 필름을 2 단계 열처리를 통해 소결하여 4 가지 조건의 xEOG/BTS 열전 후막 필름을 제작하였다.

세 번째는 0.1wt%의 구리를 도핑한 분말(BTS(Cu))과 유기 바인더를 88 : 12 인 비율로 혼합하였고, EOG 를 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 첨가해 xEOG/BTS(Cu) 페이스트를 제조하였다. 제조된 열전 페이스트는 앞에 공정들을 진행하여 4 가지 조건의 xEOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름을 제작하였다.

### 3.1 BTS 및 EOG/BTS 열전 후막 필름 제조

#### 3.1.1 BTS 열전 분말 제조

분말을 제조하기 위해서 Bi, Te, Se 를 Shot 또는 분말 형태의 소재를 준비하였고, 목표 성분인  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 로 분말 및 합성을 하기 위해 고에너지 볼 밀링 공정을 하였다. 추가적으로 고 에너지 볼 밀링 공정으로 분말 입도의 균일성을 확보하였다. Bi, Te, Se 소재는 순도 99.999%인 Alfa Aesar 사의 분말을 사용하였다. 고 에너지 볼 밀링은 독일 Pulverisette 사의 Fritsch Monomill 을 사용하였다. 고에너지 볼 밀링 공정은 350rpm 에서 8 시간 후 체질을 통하여 분급하였고, 추가적으로 350rpm 에서 3 시간을 더 진행하였다. 제조된 분말은 대기 중에서 높은 에너지를 가함으로 인해 산화가 발생한다. 이는 열전 소재의 전기적 물성을 저하하는 요인이 된다. 그러므로 산화된 것을 제거하기 위해 수소 분위기에서 350°C 로 1 시간 동안 환원을 하였다.

분말 특성을 확인하기 위해 분석을 진행하였다. 먼저 입도 분포를 확인하기 위해 건식 입도 분석기(Laser particle size analyzer, BECKMAN COULTER, INC., USA)로 입도 분포를 확인하였다. 분말의 조성을 확인하기 위해 XRD 분석(D/Max 2500, RIGAKU, Japan)을 통해 상 분석을 진행하였다. 또한 분말의 형상 및 미세조직을 확인하기 위해 FE-SEM(MIRA3 LM, TESCAN, Czech Republic)을 통해 분석하였다.

#### 3.1.2 BTS 및 EOG/BTS 열전 페이스트(paste) 제조

고에너지 볼 밀링과 수소 열처리 공정을 통해 BTS 열전 분말을 제조하였고, 유기 바인더와 혼합하여 열전 페이스트를 제작하였다. 유기 바인더는 용매로는  $\alpha$ -terpineol 을 사용하였고, 용질로는 ethyl cellulose 를 이용하여 제조하였다. 페이스트의 최적의 점도를

찾기 위해 열전 분말과 유기 바인더의 비율을 90 : 10, 88 : 12, 86 : 14 로 BTS 열전 페이스트를 제조하였다. 추가적으로 열전 분말과 유기 바인더의 최적 비율인 88 : 12 로 페이스트를 제조하였고, EOG 를 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 첨가하여 EOG/BTS 열전 페이스트를 제조하였다.

### 3.1.3 BTS 및 EOG/BTS 열전 필름 제작

BTS 및 EOG/BTS 열전 후막 필름의 제작 흐름도를 그림 3.1 에 나타내었다. BTS 열전 페이스트를 그림 3.2 의 방법으로 핸드 프린팅 공정으로 필름을 후막 두께로 성형하였다. 핸드 프린팅 공정에 사용된 마스크의 크기는 가로, 세로가 10mm x 10mm, 두께 500 $\mu$ m로 제작하였다. 성형된 열전 필름은 유기 바인더의 제거 및 필름을 소결하기 위해 그림 3.4 와 같이 열처리 공정을 하였다. 먼저, 60°C에서 12 시간 동안 열처리를 진행하여  $\alpha$ -terpineol 을 제거하였다. 그 다음 수소분위기의 로에서 약 400°C로 5 시간 이상 열처리를 진행하여 잔류하는 유기 바인더의 제거와 필름을 소결하여 분말과 유기 바인더의 비율이 90 : 10, 88 : 12, 86 : 14 인 3 가지의 BTS 열전 후막 필름을 제작하였고, 또한 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%의 4 가지의 EOG/BTS 열전 후막 필름을 제작하였다.

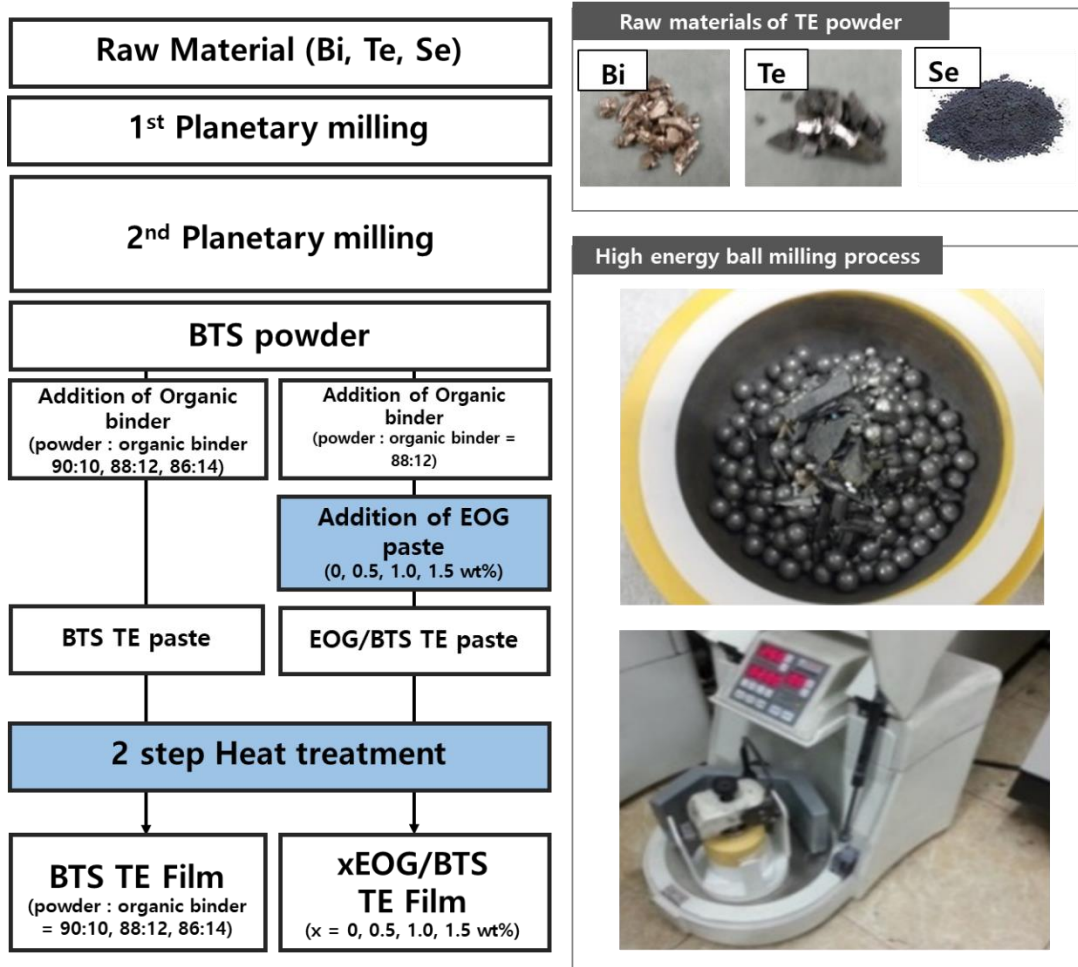


그림 3.1. EOG/BTS 열전 필름 제작 흐름도



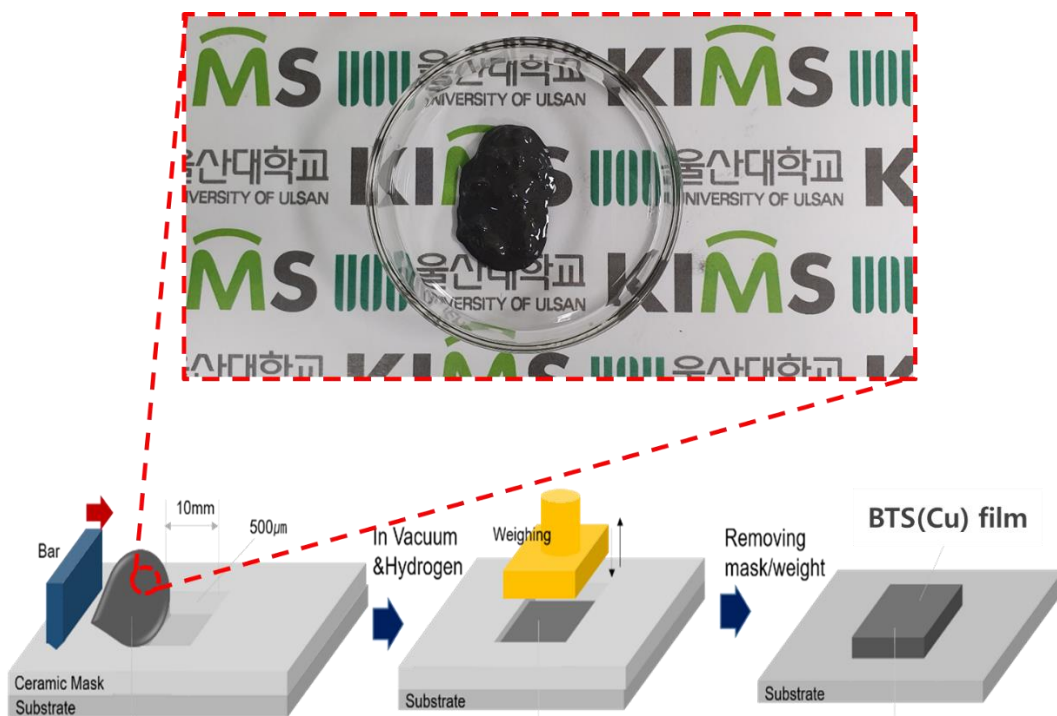


그림 3.2. EOG 첨가 Bi-Te 계 열전 후막 필름 제작 개요도 [7]

## 3.2 EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름 제조

### 3.2.1 BTS(Cu) 열전 분말 제조

분말을 제조하기 위해서 Bi, Te, Se 를 Shot 또는 분말 형태의 소재를 준비하였고, 목표 성분인  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 로 분말 및 합성을 하기 위해 고에너지 볼 밀링 공정을 하였다. 추가적으로 Cu 를 0.1wt%로 첨가하여 분말을 제조하였다. Bi, Te, Se 소재는 순도 99.999%인 Alfa Aesar 사의 분말을 사용하였으며, Cu 소재는 SigmaAldrich 사의 분말을 사용하였다. 고 에너지 볼 밀링은 독일 Pulverisette 사의 Fritsch Monomill 을 사용하였다. 고에너지 볼 밀링 공정은 350rpm 에서 8 시간 후 체질을 통하여 분급하였고, 350rpm 에서 3 시간을 더 진행하였다. 제조된 분말은 대기 중에서 높은 에너지를 가함으로 인해 산화가 발생한다. 이는 열전 소재의 전기적 물성을 저하하는 요인이 된다. 그러므로 이를 제거하기 위해 수소 분위기에서 350°C 로 1 시간 동안 환원을 하였다.

분말 특성을 확인하기 위해 분석을 진행하였다. 먼저 입도 분포를 확인하기 위해 건식 입도 분석기(Laser particle size analyzer, BECKMAN COULTER, INC., USA)로 입도 분포를 확인하였다. 분말의 조성을 확인하기 위해 XRD 분석(D/Max 2500, RIGAKU, Japan)을 통해 상 분석을 진행하였다. 또한 분말의 형상 및 미세조직을 확인하기 위해 FE-SEM(MIRA3 LM, TESCAN, Czech Republic)을 통해 분석하였다.

### 3.2.2 EOG/BTS(Cu) 열전 페이스트(paste) 제조

EOG/BTS(Cu)는 그림 3.2 와 같이 핸드 프린팅공정으로 제조되었다. 제조된 BTS(Cu) 열전 분말을 유기 바인더의 최적 비율인 88 : 12 로 혼합하였고, EOG 를 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 첨가시켜 열전 페이스트를 제작하였다. EOG 를 넣지 않고 제작한 경우와 동일하게

유기 바인더는 용매로는  $\alpha$ -terpineol 을 사용하였고, 용질로는 ethyl cellulose 를 이용하여 제조하여 혼합하였다. 열전 후막 필름 성능의 가장 높은 성능을 가지는 필름의 제조 공정 조건 및 EOG 함량을 확인하고자 EOG 를 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 첨가되어 분산시켜 EOG/BTS(Cu) 열전 페이스트를 제조하였다.

### 3.2.3 EOG/BTS(Cu) 열전 필름 제작

BTS(Cu) 및 EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름의 제작 흐름도는 그림 3.3 에 나타내었다. 열전 필름의 제작은 BTS 및 EOG/BTS 열전 후막 필름을 제작법과 동일하게 제작하였다. 핸드 프린팅 공정을 이용하여 제조된 EOG/BTS(Cu) 열전 페이스트를 후막 두께를 가지는 필름 형태로 성형하였다. BTS(Cu) 필름의 크기와 동일한 가로, 세로가 10mm x 10mm, 두께 500 $\mu$ m의 크기로 제작하였다. 성형된 열전 필름은 유기 바인더의 제거, 소결을 하기 위해 BTS(Cu) 필름과 동일하게 그림 3.4 와 같이 열처리 공정을 진행하였다. 열처리 공정은 60°C에서 12 시간 동안 열처리를 진행하여  $\alpha$ -terpineol 을 제거하였다. 그 다음 수소분위기의 로에서 약 400°C로 5 시간 이상 열처리를 진행하여 잔류하는 유기 바인더의 제거와 필름을 소결하였다. EOG 페이스트는 MExplorer 사의 페이스트를 사용하였으며, 제조된 BTS(Cu) 페이스트에 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 첨가하여 총 4 가지 조건의 EOG/BTS(Cu) 페이스트를 제작하였다. 이를 핸드 프린팅을 이용하여 필름 형태로 성형하였고, 열처리 공정 절차에 따라 소결하여 제작하였다.

4 가지 조건으로 제작된 열전 필름의 조성을 확인하기 위해 XRD 분석(D/Max 2500, Rigaku, Japan)을 통해 상 분석을 하였고, FE-SEM(MIRA3 LM, TESCAN, Czech Republic)을 통해 필름의 미세조직 분석을 하였다. 열전 특성은 Hall measurement(Model AHT55T3, Ecopia, South Korea)로 전기적 특성을 분석하고 파워 팩터를 계산하여 확인하였다.

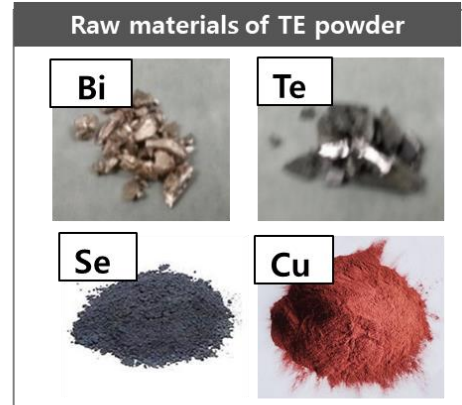
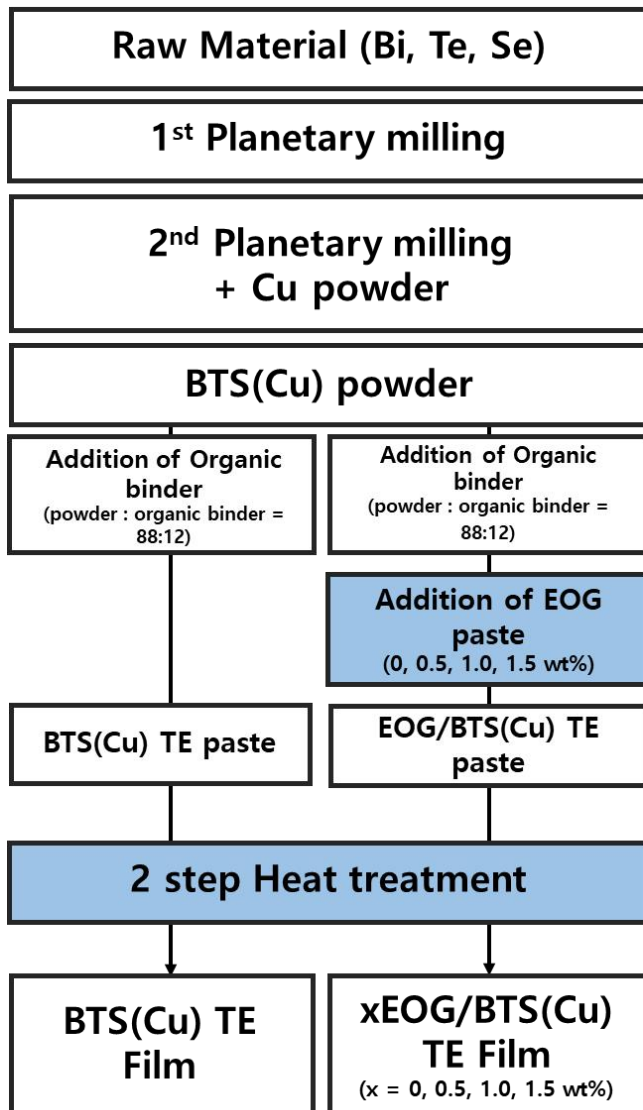


그림 3.3. EOG/BTS(Cu) 열전 필름 제작 흐름도

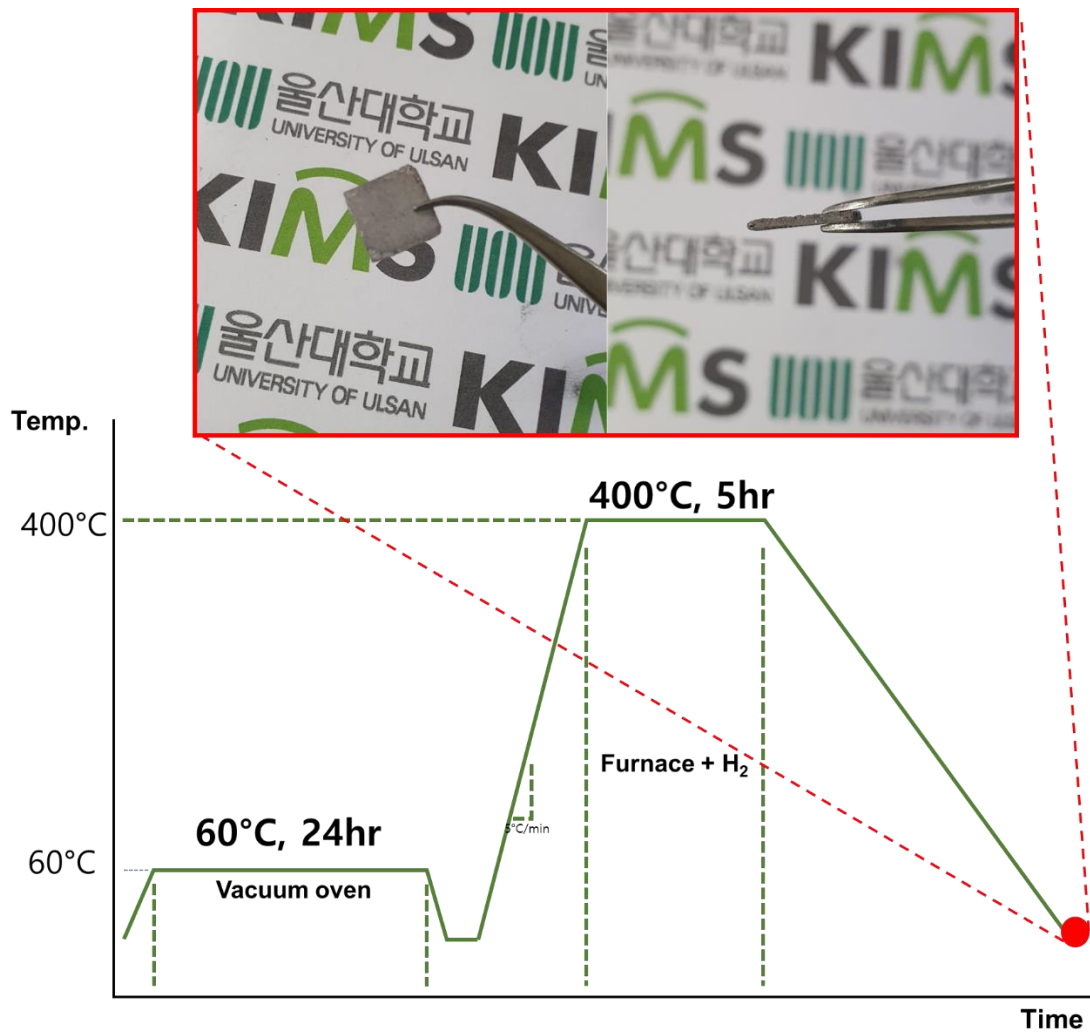


그림 3.3. 열전 필름 열처리 곡선

### 3.3 측정, 분석 및 평가

본 연구에서 제조한 N 형 Bi-Te 계 열전 분말의 기본 물성 분석을 하였다. 분말의 크기, 형상 등은 소결체 물성에도 많은 영향을 미치게 되므로 분말 물성 분석은 중요하다. 그림 3.5 (a)은 입도 분포를 분석하기 위해서 건식 레이저 방식의 장비를 사용하였다. 기기의 원리는 분말을 전용 용기에 채워 장입하여, 진공 펌프를 이용하여 분말을 빨아들일 때, 레이저가 분말을 비춤으로 인해 레이저의 산란이 발생하는 것으로 입도가 분석된다.

제조된 분말 및 필름의 표면 분석을 위해 그림 3.5 (b)의 전계 방출 주사전자현미경을 사용하였으며, 분말의 형상 및 크기와 필름의 미세조직, 결정립 크기와 첨가물의 확인 등을 분석할 수 있다. 주사전자현미경은 전자를 고속으로 가속시켜 시편에 조사시켜 전자가 표면에 충돌 후 발생하는 2 차 전자로 상을 확인한다. 이 2 차 전자는 높은 전압으로 인해 빛을 발생시키며, photo multiplier tube 를 통과해 전자 신호로 바뀌고 이미지로 나타낸다. 전자를 이용한 분석 방법으로 전도성을 나타내야 하며, 부도체의 경우 전도성을 가지는 금(Au) 또는 백금(Pt)을 코팅하여 분석한다. 일반적인 주사전자현미경은 열전자총을 이용하는 반면에 전계 방출 주사전자현미경은 Field Emission 전자총에서 가속된 전자빔을 시편에 조사하여 이미지를 얻는 장치이므로 높은 초점심도와 분해능을 가진다.

그림 3.5 (c)은 XRD 분석 장비(D/Max 2500, Rigaku, Japan)와 XRD 원리를 나타낸다. 이 장비를 이용하여 열전 분말 및 필름의 상 분석을 하였다. 장비 원리는 X 선을 물질에 조사하게 되면 X 선 회절 패턴을 통해 상을 분석할 수 있다. 브래그 법칙은 XRD 장비의 기본이 되는 법칙이며 일정한 구조인 결정에 대해 일정한 X 선을 다양한 각도에서

조사시키면, 특정 각도에서 강한 반사가 일어나는 것을 관측할 수 있다. 브래그 조건은  $2d\sin\theta = n\lambda$ 로  $d$  는 결정면의 간격,  $\theta$ 는 결정면과 입사된 X 선 사이의 각도,  $\lambda$ 는 X 선의 파장이다. 이 공식으로 입사각을 알게 되면 결정면 간의 간격을 구하여 소재의 상 분석을 할 수 있다.

Hall measurement 분석(Model AHT55T3, Ecopia, South Korea)은 열전 필름의 전기적 특성을 분석하는 장비이다. 그림 3.6 (a)는 장비를 보여주며, 홀 효과를 기반으로 한 분석 방법이다. 이 효과는 전류가 흐르는 도체에 자기장이 가해졌을 때, 전하의 움직임에 대한 효과이다. 전류의 방향에 수직으로 자기장이 가해지면, 도체 내에 전하들은 로렌츠 힘에 영향을 받아 한 면으로 이동하게 된다. 따라서 한 면에는 전자가 모여 음으로 대전이 되며, 다른 한 면은 양으로 대전된다. 이 때 전기장은 도선을 가로질러 존재하는 것을 전기장이며, 전기장은 도선을 가로지르는 전위차를 측정할 수 있다. 따라서 **전하 이동도, 전하 밀도 및 저항 등의 전기적 물성의 측정이 가능하다.**

Bi-Te-Se/EOG 열전 후막 필름의 화학적 결합 에너지는 XPS 분석 장비(Axis-SUPRA, Kratos, UK)로 분석하였으며 그림 3.6 (b)에서 보여준다. 이 장비는 시편 표면에서 100Å 까지 분석이 가능하다. X 선을 시편에 주입을 시켜주면 광전자들이 결합을 끊고 방출되며 방출된 광전자의 운동 에너지를 측정할 수 있으며, 운동 에너지로 binding energy 를 알 수 있다. Binding energy 는 원자의 고유한 성질을 나타낸다. 따라서 원소의 정량 및 정성 분석이 가능하며, 화학 결합 상태를 분석할 수 있다.

열전 N 형 Bi-Te 후막 필름의 제벡 계수는 그림 3.6 (c)에서 나타낸 장비로 분석하였다. 이 장비의 측정 방식은 시편에 전압을 가하면 형성되는 시편 양 면의 온도 차이를 통해 가해진 전압의 차이와 양 면의 온도 차이부터 제벡 계수를 분석할 수 있다.

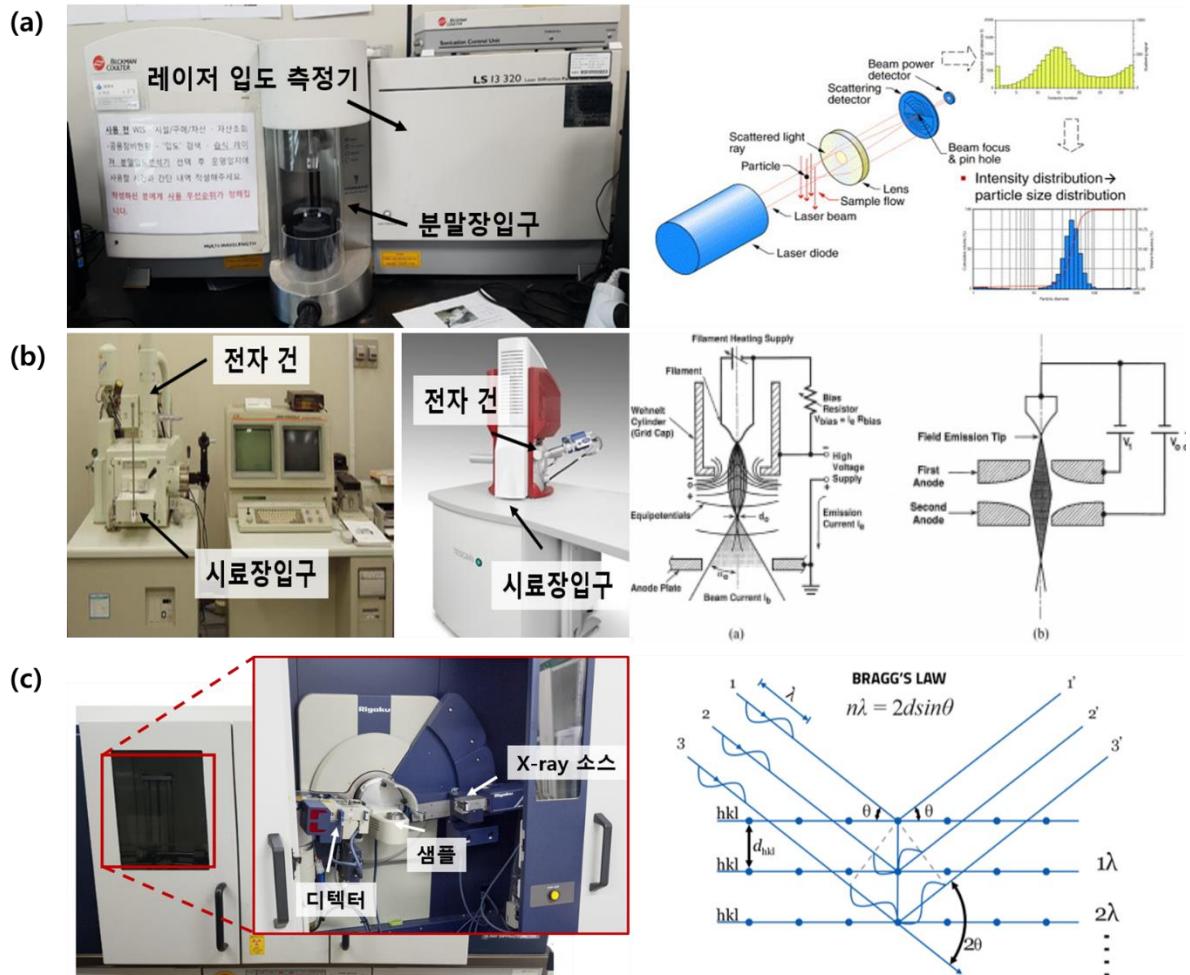


그림 3.5. (a) 입도 분석기 및 원리(KIMS 보유 장비) [42] (b) 주사전자현미경 (JSM-5800, Jeol, Japan, KIMS 보유 장비) 사진 및 전계방출 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, MIRA3 LM, TESCAN, Czech Republic, 경남과학기술대 보유 장비) 및 원리 (c) XRD(D/Max 2500, Rigaku, Japan, KIMS 보유 장비) 및 원리 [44]



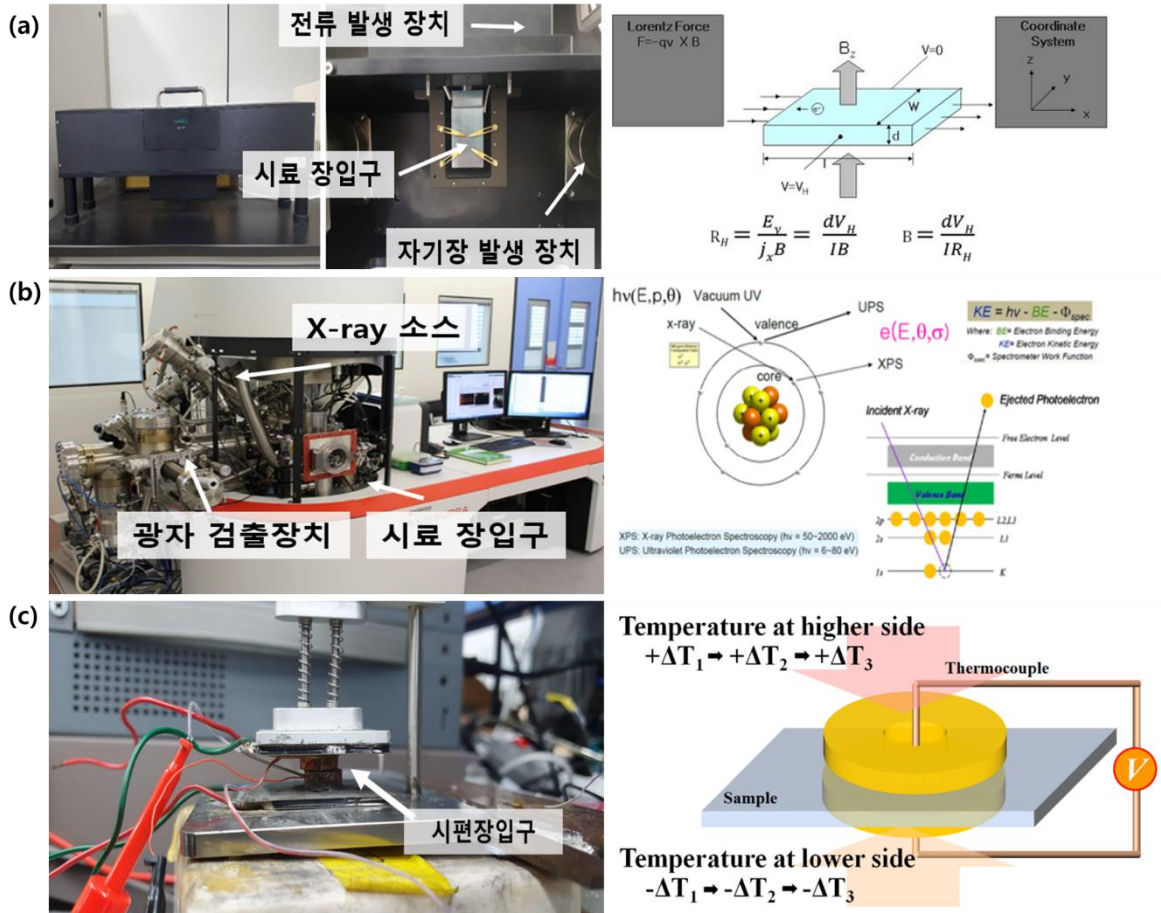


그림 3.6. (a) Hall measurement (Ecopia, Model AHT55T3, South Korea, KIMS 보유 장비) 및 원리 [45] (b) XPS 분석 장비 사진 (AXIS-SUPRA, Kratos, UK, KBSI 보유 장비) 및 원리 [46] (c) 제벡 계수 분석 장비 (UNIST 보유 장비) 및 원리

## 4 실험 결과 및 고찰

### 4.1 BTS 열전 후막 필름의 특성 평가

#### 4.1.1 BTS 열전 분말 합성 및 특성 평가

고에너지 볼 밀링 공정으로 BTS 분말을 1 차 밀링으로 제조하고 체질하여 2 차 밀링을 통해 제조였다. 분말의 입도는 건식 레이저 입도 분석 장비로 입도 분포를 확인하였고, 그 결과 그림 4.1 (a)과 같은 분포를 확인 할 수 있다. 분말 입도는 100nm 에서 10 $\mu$ m까지 분포를 가지며, D10 에서 1.08 $\mu$ m, D50 에서 4.28 $\mu$ m, D90 에서 11.67 $\mu$ m 로 분말이 제조됨을 확인할 수 있었다. 바이모델(bi-model)의 분포를 보이고 있다.

분말의 조성이 목표하였던 조정으로 제조됨을 확인하기 위해 XRD 분석을 통해 상 분석을 하였다. 그림 4.1 (b)는 상 분석에 대한 결과이다. 분말의 수소 환원 처리 공정의 전과 후의 Peak 을 나타내며, PDF number: 50-0964 인  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 으로 제조됨을 확인할 수 있었다. 수소 환원 처리를 한 분말의 경우 환원 처리를 하지 않은 분말에 비해 Peak 이 좁은 것을 확인할 수 있으며, 수소 환원 처리 중 결정 방향으로의 성장이 분말 내부에 발생하였을 것으로 예상된다.

제조된 분말의 형상과 입도를 확인하기 위해 SEM 분석을 하였다. 그림 4.1 (c, d)는 수소 환원 처리 전과 후의 분말 형상을 확인할 수 있다. 수소 환원 처리를 진행한 분말의 경우 열처리로 인해 처리하지 않은 분말보다 작은 입자의 양을 줄었을 것으로 예측되며, 둥근 형상을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 열이 가해짐에 따라 안정한 형상으로 변형된 것으로 예상된다.

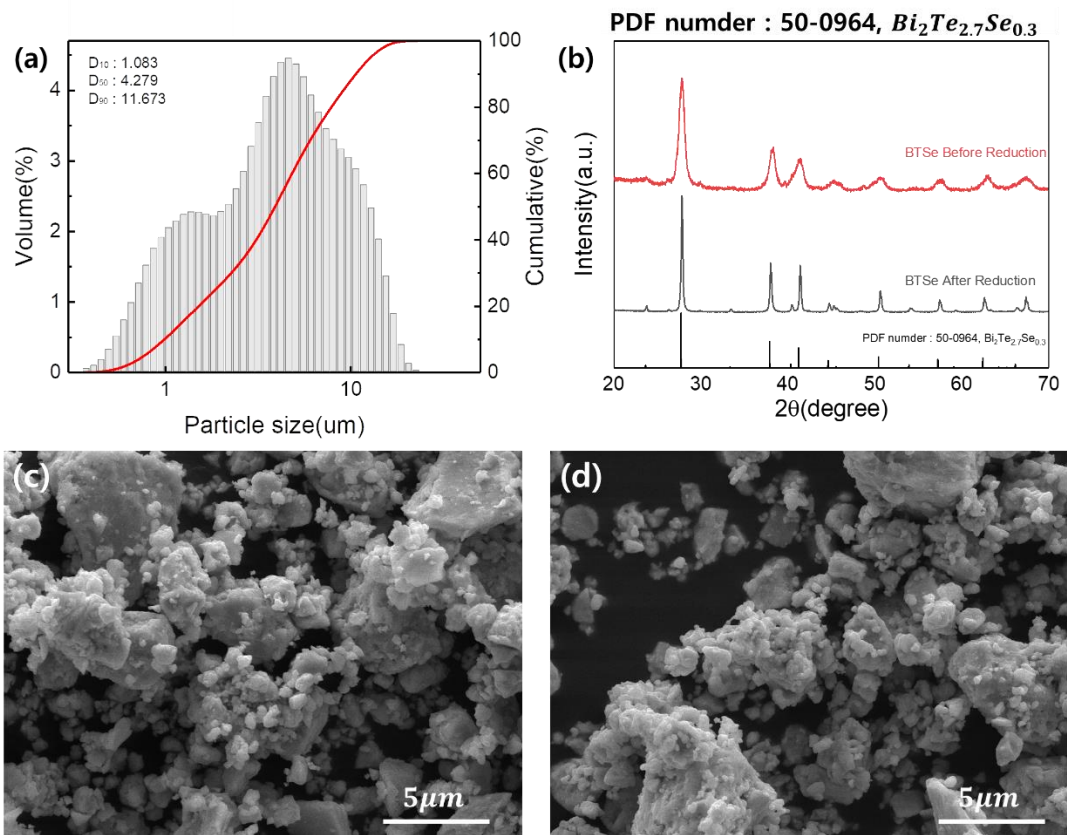


그림 4.1. 분말 분석결과

#### 4.1.2 BTS 열전 후막 필름 제조 및 특성 평가

그림 4.2 (a)에선 분말과 유기 바인더의 비율에 따른 전하 밀도와 전하 이동도를 보여준다. 전하 밀도는 86 : 14의 비율인 필름에서  $-1.74 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 으로 가장 높으며 88 : 12의 비율인 필름에서  $-1.44 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 의 값을 가지며 90 : 10의 비율인 필름에서  $-1.23 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 으로 가장 낮은 값을 보여준다. 또한 전하 이동도도 86 : 14의 비율에서는  $61.14 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 으로 가장 높은 값을 나타내며, 88 : 12의 비율에서는  $48.72 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 나타낸다. 90 : 10의 비율에서는  $40.01 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 값으로 가장 낮은 값을 나타낸다.

그림 4.2 (b)에서 보이듯이 86 : 14의 비율인 필름에서는 비교적 많은 유기 바인더가 첨가되었다고 생각된다. 이 유기 바인더는 열처리 과정 동안 증발하면서 빈 공간을 형성을 다른 비율보다 상대적으로 많이 형성시킨다고 판단된다. 그 결과, 필름의 형태를 유지하기 어렵게 되어 적합하지 않다고 사료된다. 다른 필름의 비해 어두운 색을 나타내는 90 : 10의 비율인 필름은 낮은 전하 밀도와 전하 이동도로 인해 적합하지 않는다고 생각된다. 따라서, 분말과 유기 바인더가 88 : 12의 비율인 필름으로 연구를 진행하고자 하였다.

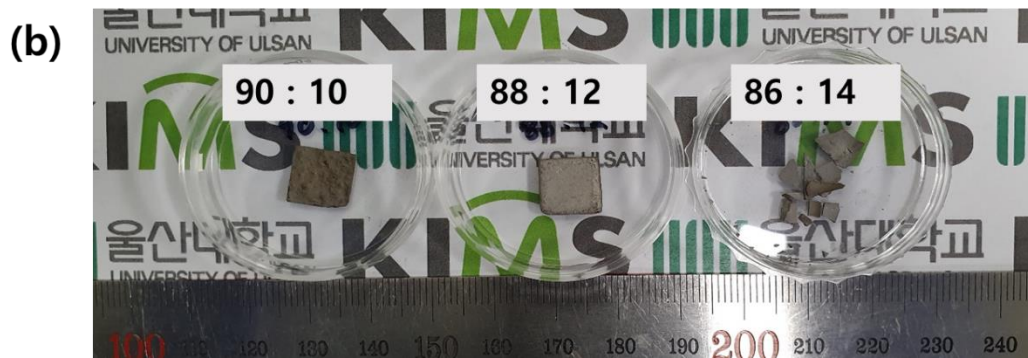
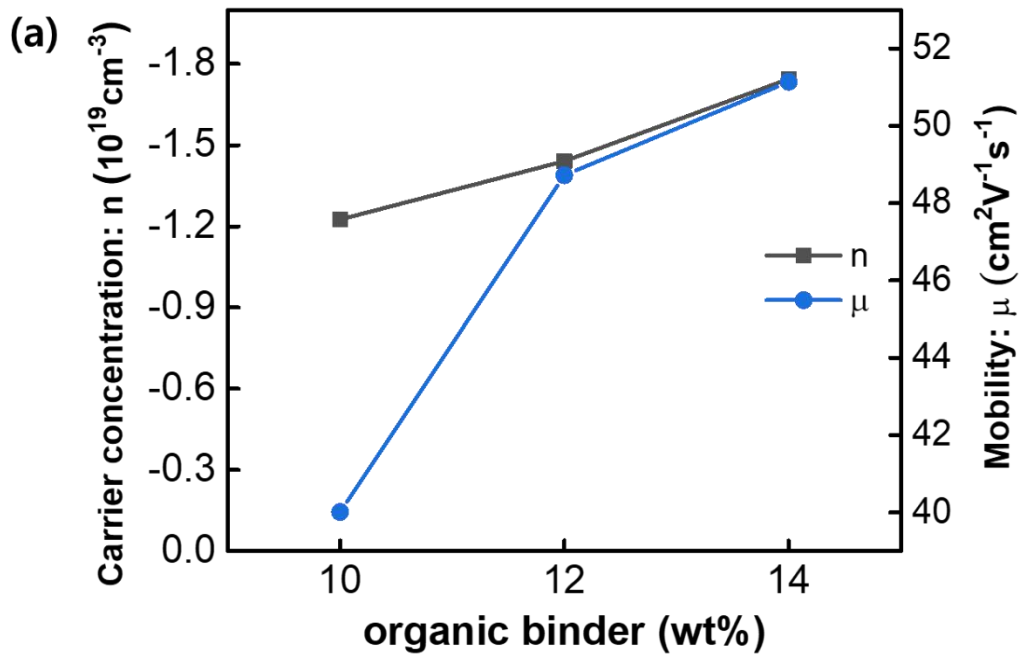


그림 4.2. (a) 유기 바인더의 비율에 따른 BTS 열전 후막 필름의 전하 밀도 및 이동도 및 (b) 제조된 BTS 열전 후막 필름

### 4.1.3 EOG/BTS 열전 후막 필름 제조 및 특성 평가

#### ① EOG/BTS 열전 필름 구조 분석

그림 4.3 는 BTS 필름과 EOG/BTS 필름의 XRD 분석 결과이다. 제작된 열전 필름은  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 의 조성인 PDF number 50-0964 패턴에 일치함을 확인할 수 있다. 이 결과로 고에너지 볼 밀링으로 목표 조성으로 제작된 BTS 분말이 EOG의 첨가와 열처리 공정에서 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. EOG가 첨가되었지만, 소량의 첨가로 인해 peak가 확인되지 않는다고 예상된다.

그림 4.4 는 제작된 BTS 필름과 EOG/BTS 필름의 미세조직을 확인할 수 있다. 그림 4.5 (a)는 시편은 EOG를 첨가하지 않은 열전 필름의 미세조직이며, EOG의 첨가로 나타나는 전기적 특성의 변화를 비교하기 위해 제작되었다. BTS 필름의 미세조직은 액상이 존재하지 않고 분말의 확산으로 인해 소결된 고상 소결이 진행되었다는 것을 예측할 수 있으나 완전하게 소결이 진행되지 않았다고 예측된다. 그림 4.5 (b-d)는 EOG/BTS 필름의 미세조직이며, 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%로 EOG paste를 첨가하였다. EOG가 첨가되지 않은 필름보다 소결이 더 진행된 것으로 예측한다.

그림 4.5 (a)은 0.5wt% EOG의 열전 필름의 미세조직을 50,000 배 확대한 것을 보여준다. 사진에 보이는 기공은 유기 바인더가 열처리 공정 중에 증발되어 빈 공간을 형성한 것으로 사료된다. 결정립을 이어주는 투명막이 존재하며, 또한 전체적으로 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 이 투명한 막에 분말 형태가 붙어있는 것을 확인할 수 있다. 이어주고 있는 것의 성분을 분석하기 위해 EDS 분석을 하였고, 그림 4.5 (b)에서 확인할 수 있다. 첨가된 Bi, Te, Se를 확인할 수 있었고, C가 전체적으로 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

PDF number : 50-0964,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

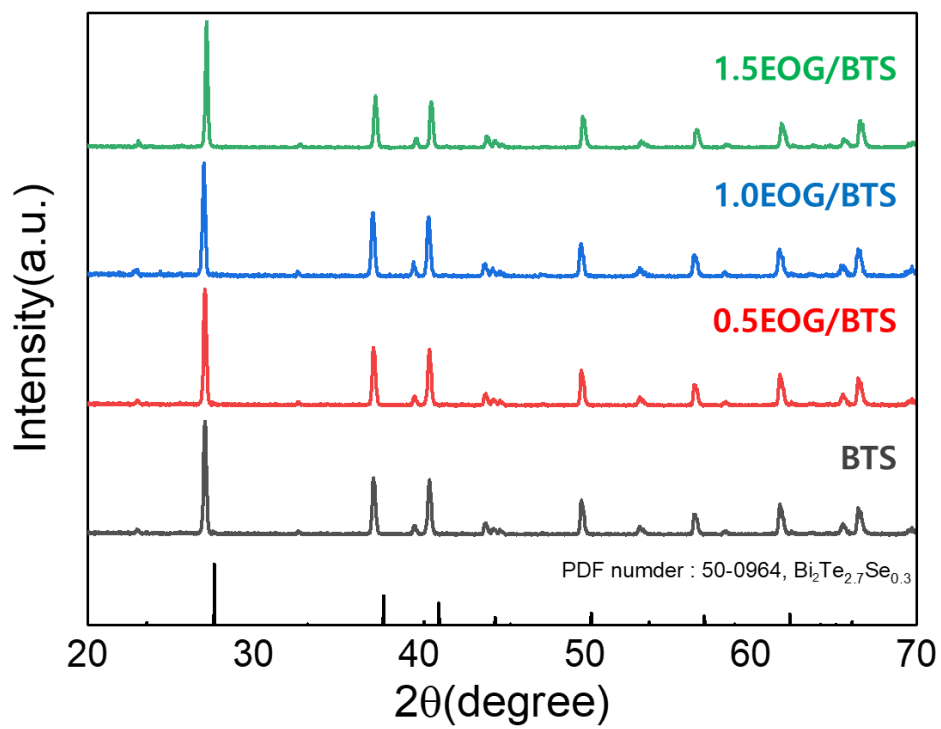


그림 4.3. EOG/BTS 열전 후막 필름 XRD 분석 결과

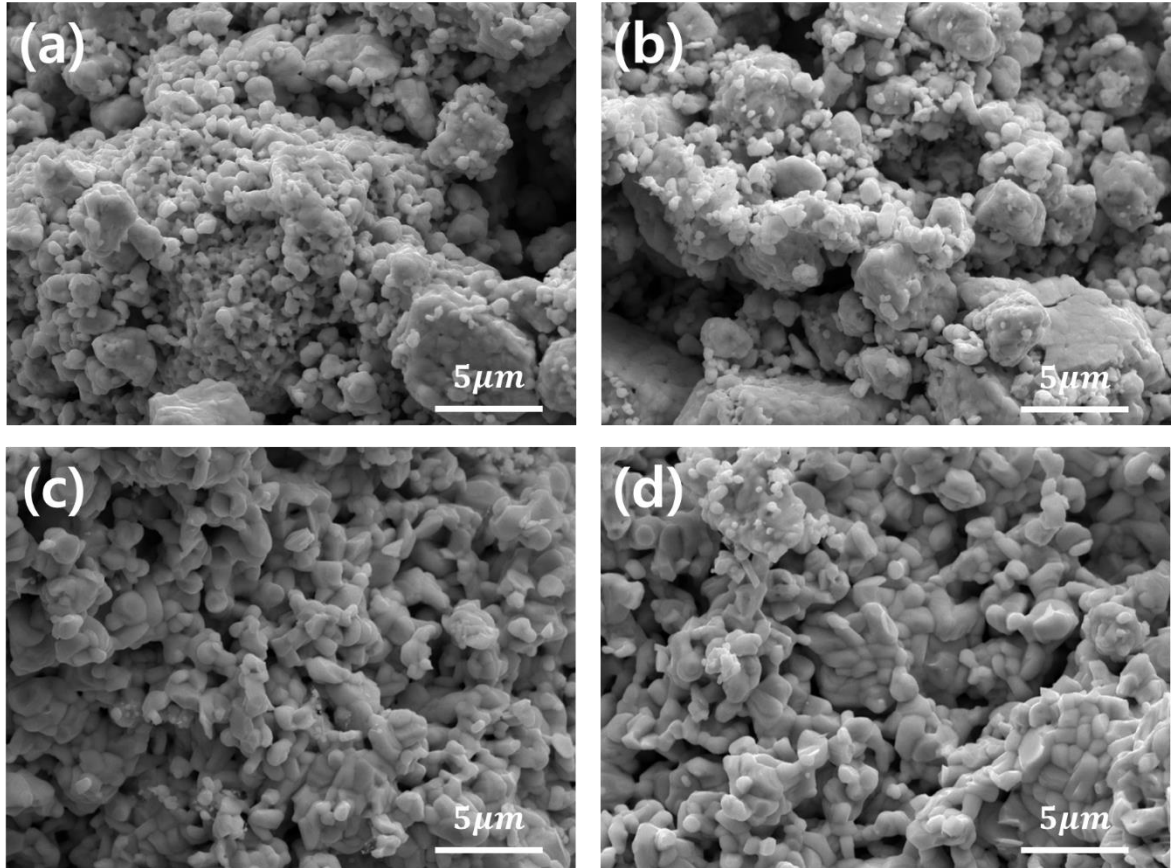


그림 4.4. EOG/BTS 열전 필름의 SEM image (a) BTS 열전 필름, (b) 0.5EOG/BTS 열전 필름, (c) 1.0EOG/BTS 열전 필름, (d) 1.5EOG/BTS 열전 필름



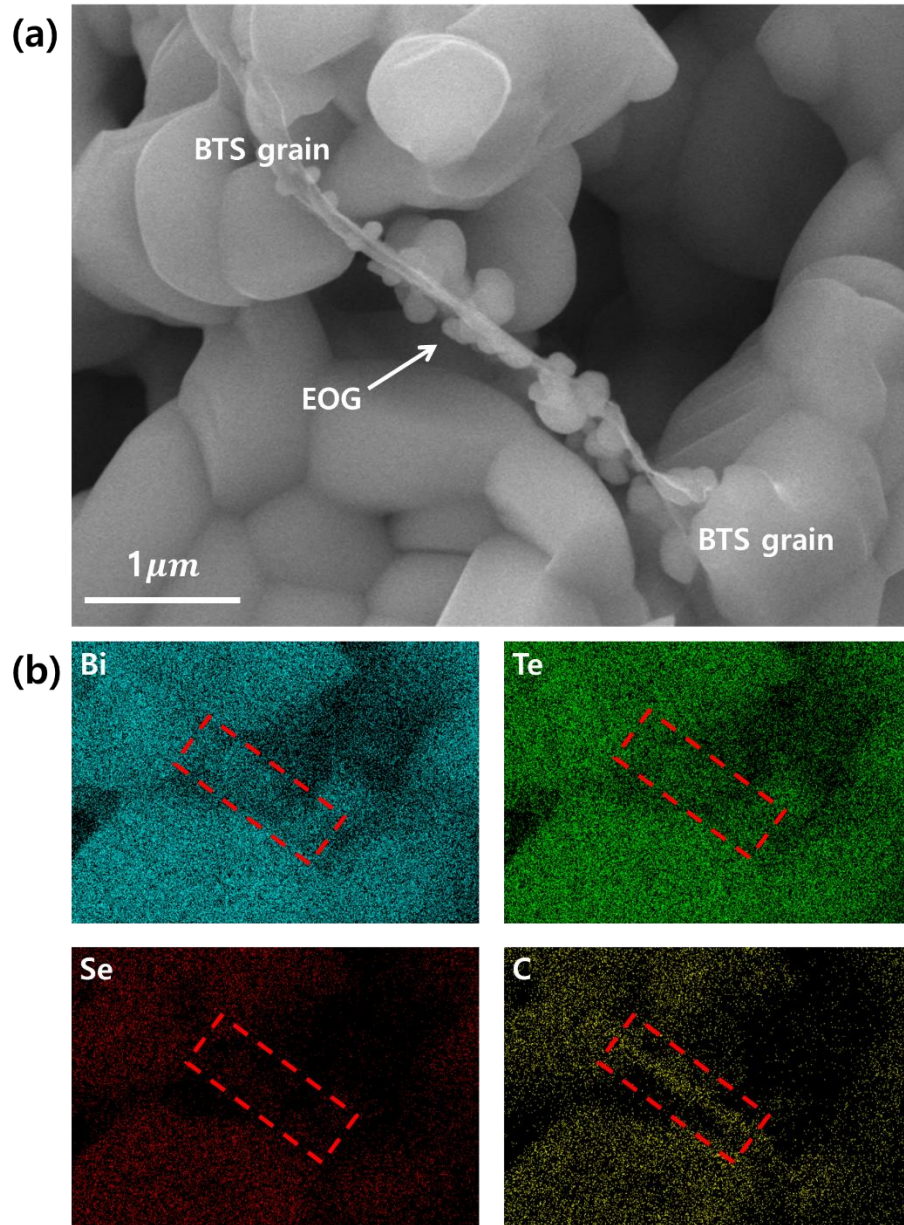


그림 4.5. 0.5wt% EOG/BTS 열전 필름의 (a) 표면 SEM image, (b) EDS 분석 결과

## ② EOG/BTS 열전 후막 필름 전기적 물성 평가

그림 4.6 (a)에선 EOG의 첨가에 따른 전하 밀도 및 이동도를 나타낸다. 전하 밀도는 EOG를 첨가하지 않은 필름에서  $-1.05 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 로 가장 높으며 1.5wt% EOG를 첨가한 필름에서  $-0.82 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 로 가장 낮은 값을 보여준다. 0.5wt% EOG 필름에서  $98.44 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 가장 높은 값을 나타냈으며, EOG 첨가의 목적을 달성하였다고 판단된다.

그림 4.6 (b)에선 상온에서 EOG의 첨가에 따른 전기 전도도와 제벡 계수를 보여준다. 0.5wt% EOG를 첨가한 필름은 첨가되지 않은 필름에 비해  $0.48 \times 10^4 \text{S/m}$ 에서  $1.30 \times 10^4 \text{S/m}$ 로 약 2.7 배 증가하였으나, 1.5wt% EOG 필름에서 오히려 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 제벡 계수는 0.5wt% EOG 필름에서 첨가하지 않은 필름에 비해  $-238.4 \mu\text{V/K}$ 에서  $-264.4 \mu\text{V/K}$ 로 약 1.11 배 증가하였고, EOG의 첨가로 전하 밀도가 감소하고 전하 이동도는 증가하였다. 전하 밀도의 감소는 전기 전도도의 감소와 제벡 계수의 증가가 되며, 전기 전도도의 증가와 제벡 계수의 감소가 되었으며, 결론적으로 EOG의 첨가로 전하 밀도의 감소로 제벡 계수는 증가되었다.

그림 4.7 (a)는 전하 밀도와 제벡 계수의 관계를 통해 계산한 유효 질량 나타낸 Pisarenko 곡선이다. EOG 첨가에 따라서 유효 질량의 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. 즉, 유효 질량의 영향보다 전하 밀도의 감소로 제벡 계수가 증가한 것으로 예측된다. [43]

그림 4.7 (b)는 전기 전도도와 제벡 계수를 통해 파워 팩터를 계산하여 나타낸 것이다. EOG의 첨가로 0.5wt% EOG/BTS 열전 후막 필름에서 첨가되지 않은 필름에 비해  $0.28 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-3}$ 에서  $0.95 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-3}$ 로 약 3.39 배 향상이 되었던 것을 확인할 수 있으며, 이는 전하 밀도의 감소, 전기 전도도와 제벡 계수를 동시에 향상으로 인해 파워 팩터가 향상된 것으로 예상된다.

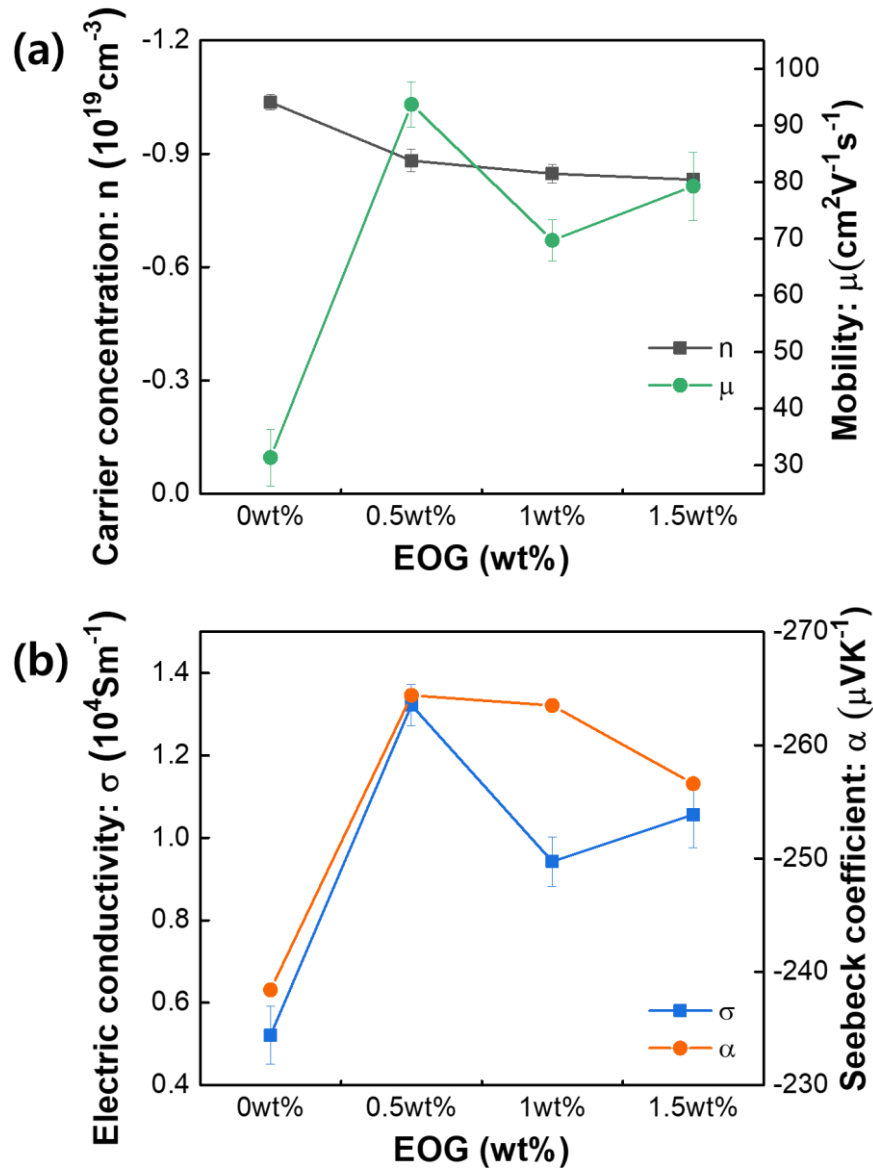


그림 4.6. (a) EOG/BTS 열전 필름의 전하 밀도 및 이동도 (b) 전기 전도도 및 제벡 계수

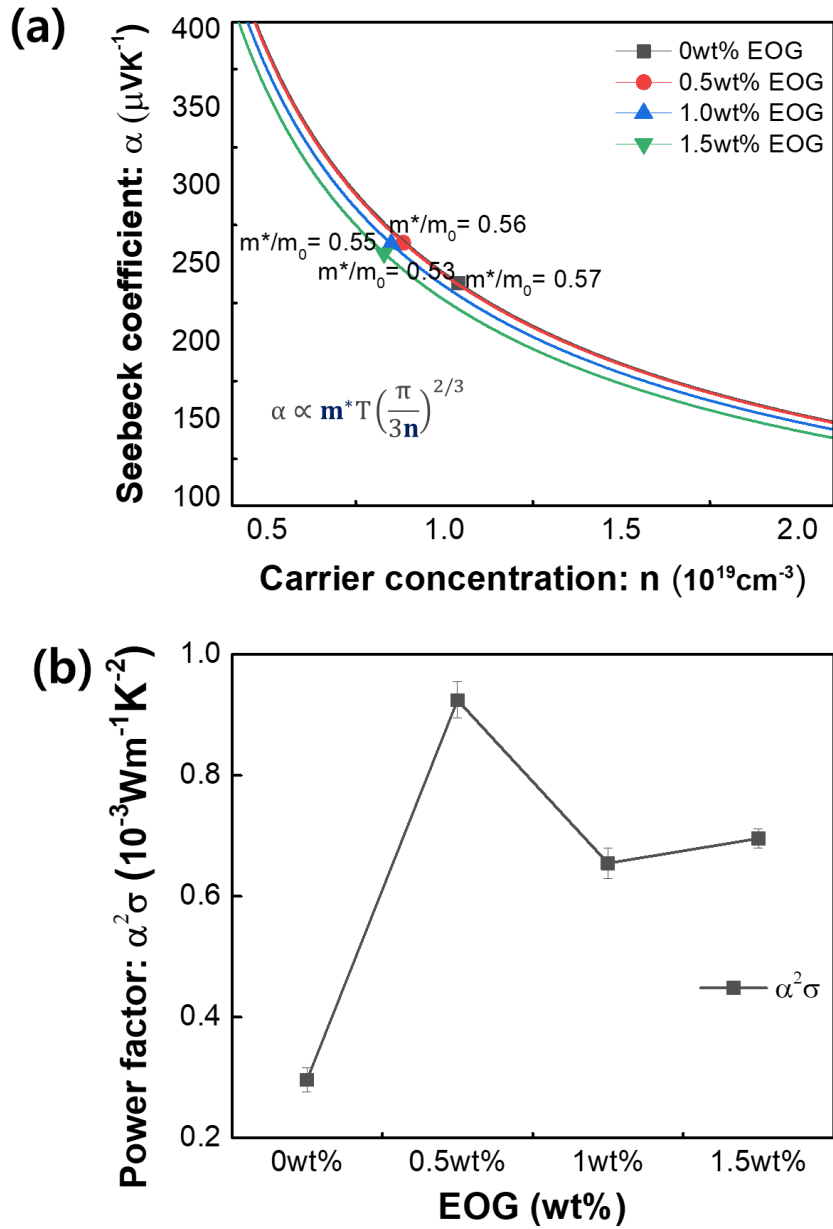


그림 4.7. EOG/BTS 열전 필름의 (a) pissarenko plot, (b) 파워 팩터

## 4.2 BTS(Cu) 열전 후막 필름의 특성 평가

### 4.2.1 BTS(Cu) 열전 분말 합성 및 특성 평가

고에너지 볼 밀링 공정으로 BTS 분말을 1 차 밀링으로 제조한 후 0.1wt% 구리를 첨가하고 2 차 밀링을 통해 제조하였다. 분말의 입도는 건식 레이저 입도 분석 장비로 입도 분포를 확인하였고, 그 결과 그림 4.8 (a)과 같은 분포를 확인할 수 있다. 분말 입도는 100nm 에서 10 $\mu$ m까지 분포를 가지며, D10 에서 0.93 $\mu$ m, D50 에서 3.20 $\mu$ m, D90 에서 6.90 $\mu$ m 으로 분말이 제조됨을 확인할 수 있었다.

분말의 조성이 목표하였던 조정으로 제조됨을 확인하기 위해 XRD 분석을 통해 상 분석을 하였다. 그림 4.8 b)는 상 분석에 대한 결과이다. 분말의 수소 환원 처리 공정의 전과 후의 Peak 을 나타내며, PDF number: 50-0964 인  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 으로 제조됨을 확인할 수 있었다. 수소 환원 처리를 한 분말의 경우 환원 처리를 하지 않은 분말에 비해 peak 이 좁은 것을 확인할 수 있으며, 구리를 첨가하지 않은 분말과 비슷한 peak 를 가짐을 확인할 수 있다. 구리에 대한 peak 을 확인할 수 없었다. 그 이유로는 구리가 0.1wt%으로 소량 첨가가 되었기 때문에 분석되지 않았을 것으로 예측된다.

제조된 분말의 형상과 입도를 확인하기 위해 SEM 분석을 하였다. 그림 4.8 (c, d)는 수소 환원 처리 전과 후의 분말 형상을 확인할 수 있다. 수소 환원 처리를 진행한 분말의 경우 열처리로 인해 처리하지 않은 분말보다 둥근 형상을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 열이 가해짐에 따라 안정한 형상으로 변형된 것으로 예상된다.

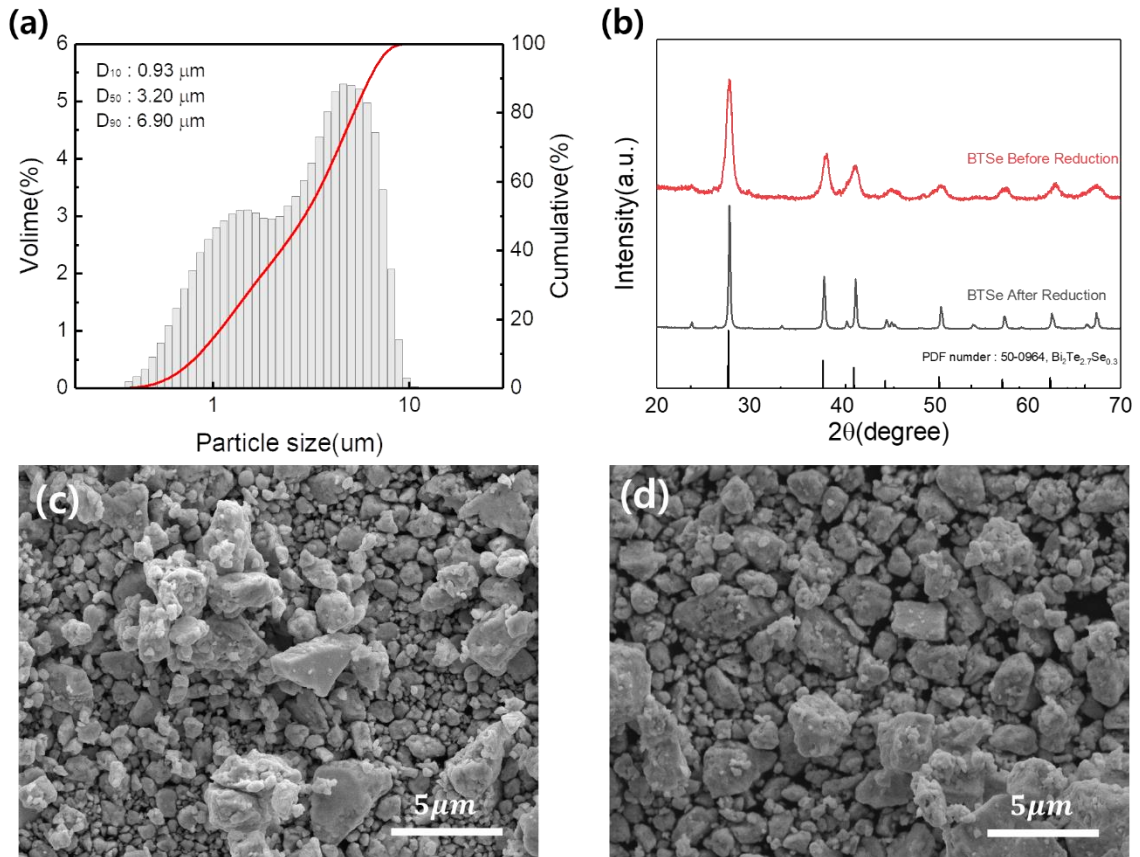


그림 4.8. (a)BTS(Cu) 열전 분말 입도 분포, (b)BTS(Cu) 열전 분말의 XRD 분석 결과, (c) BTS(Cu) 열전 분말의 환원 처리 전/후 SEM 사진

## 4.2.2 BTS(Cu) 열전 후막 필름 제조 및 특성 평가

### ① Cu 첨가한 N 형 Bi-Te 계 열전 후막 필름 구조 분석

그림 4.9 는 BTS(Cu) 필름과 EOG/BTS(Cu) 필름의 XRD 분석 결과이다. 제작된 열전 필름은  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 의 조성인 PDF number 50-0964 패턴에 일치함을 확인할 수 있다. 이 결과는 목표 조성으로 제작된 BTS(Cu)분말이 EOG 의 첨가와 열처리 공정의 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있다. 분말의 XRD 분석 결과와 동일하게 구리의 peak 를 확인할 수 없었다. EOG 또한 소량 첨가되어 peak 가 확인되지 않는다고 예측된다.

그림 4.10 는 알루미나( $Al_2O_3$ ) 기판 위에서 핸드 프린팅을 이용하여 제작된 BTS(Cu) 필름과 EOG/BTS(Cu) 필름의 미세조직을 확인할 수 있다. 그림 4.11 (a)는 필름의 단면 사진으로 목표했던 후막 두께로 제작되었다. 그림 4.11 (b)는 시편은 EOG 를 첨가하지 않은 열전 필름의 미세조직이며, BTS(Cu) 필름의 미세조직은 액상이 존재하지 않고 확산으로 인해 소결된 고상소결이 일어남을 예측할 수 있다. 그림 4.11 (c-e)는 EOG/BTS(Cu) 필름의 미세조직이며, 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%로 EOG 를 첨가하였다. EOG 가 첨가되지 않은 필름과는 다른 소결형태를 보이며, 결정립이 성장한 것을 확인할 수 있다.

그림 4.11 (a)은 0.5wt% EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 미세조직을 50,000 배 확대한 것을 보여준다. 결정립의 사이 빈 공간인 기공은 유기 바인더가 열처리 공정 중에 증발되어 빈 공간을 형성한 것으로 예측된다. 이 빈 공간을 이어주는 투명막이 존재하며, 또한 전체 결정을 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 이 투명한 막에 분말이 붙어있는 것을 확인할 수 있다. 이 것의 성분을 분석하기 위해 EDS 분석을 하였고, 그림 4.12 (b)에서 확인할 수 있다. 첨가된 Bi, Te, Se, Cu 를 확인할 수 있었고, C 가 전체적으로 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

PDF number : 50-0964,  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$

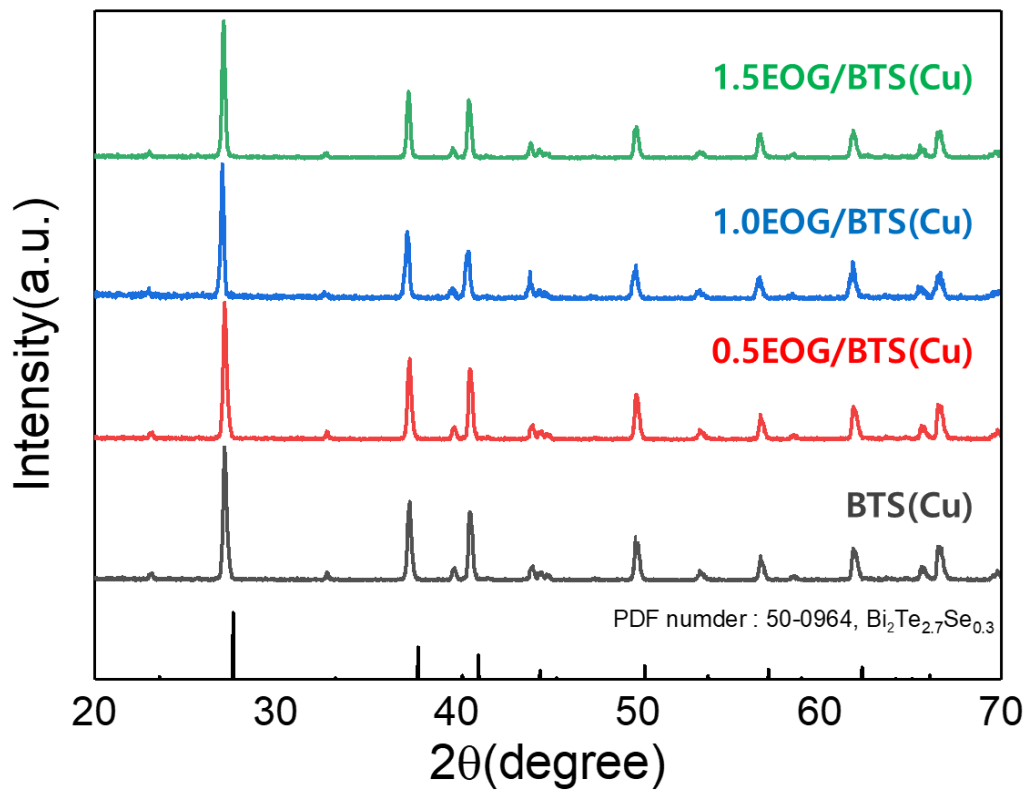


그림 4.9. EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름의 XRD 분석 결과



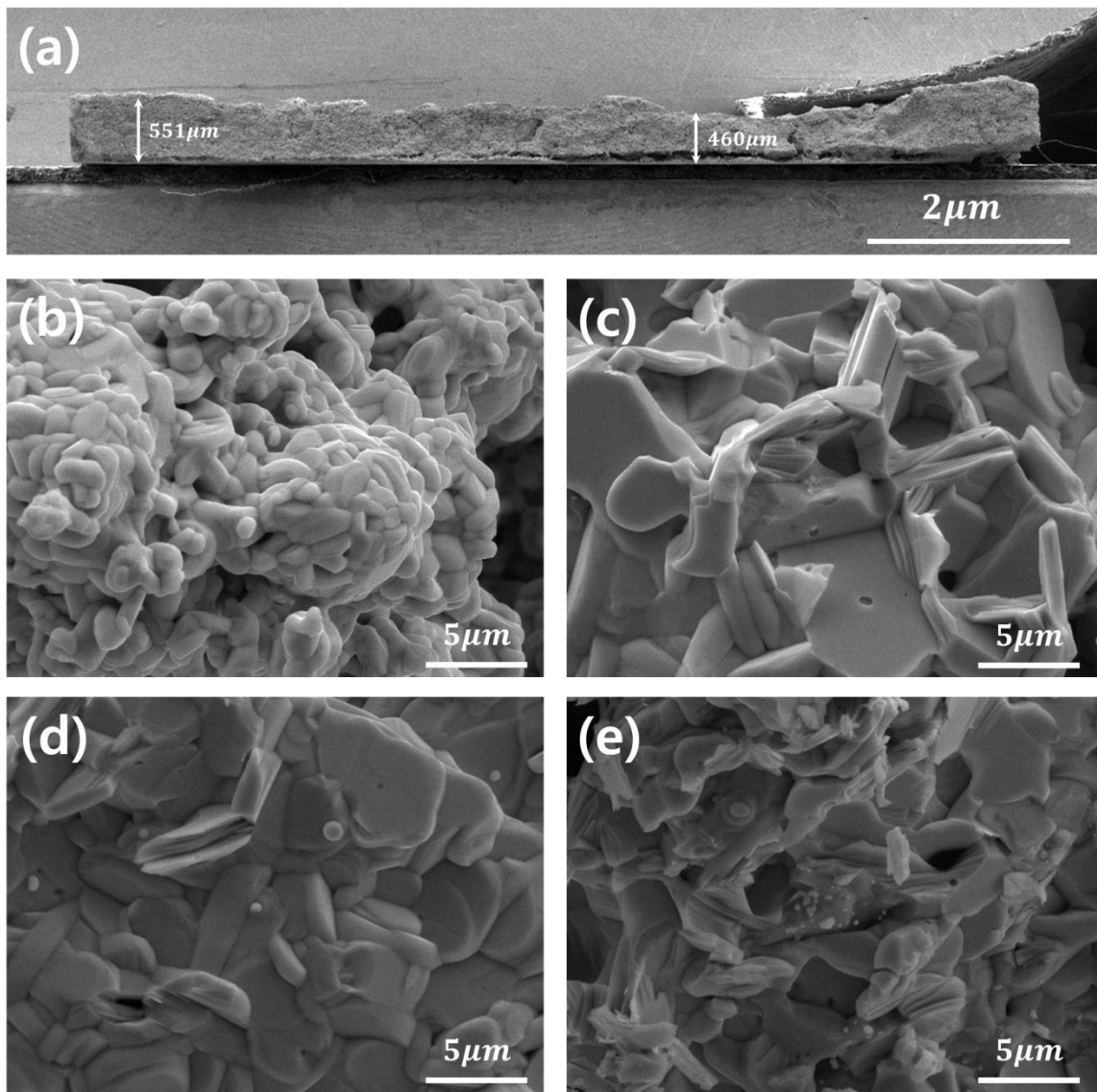


그림 4.10. EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 SEM image (a) 열전 필름 측면 (b) BTS(Cu) 열전 필름, (c) 0.5EOG/BTS(Cu) 열전 필름, (d) 1.0EOG/BTS(Cu) 열전 필름, (e) 1.5EOG/BTS(Cu) 열전 필름

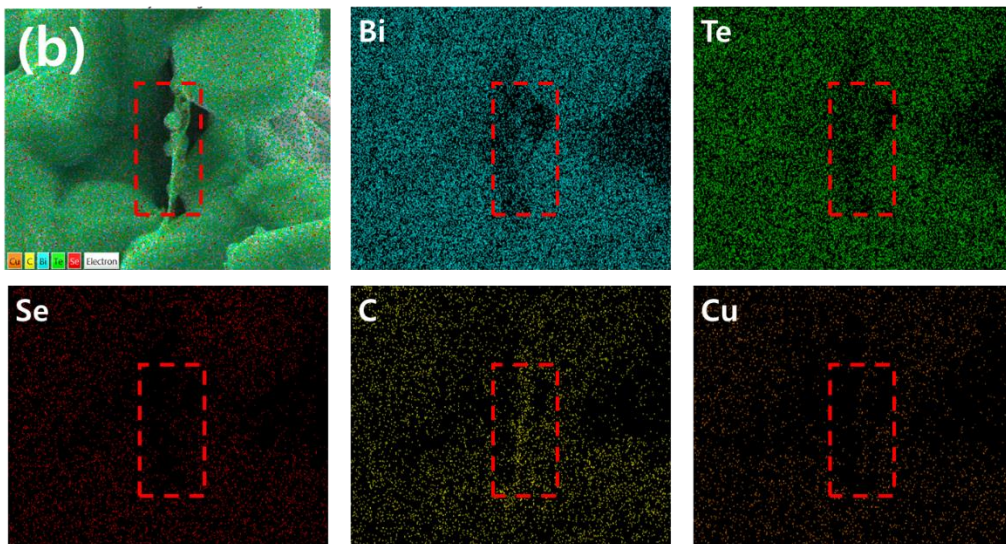
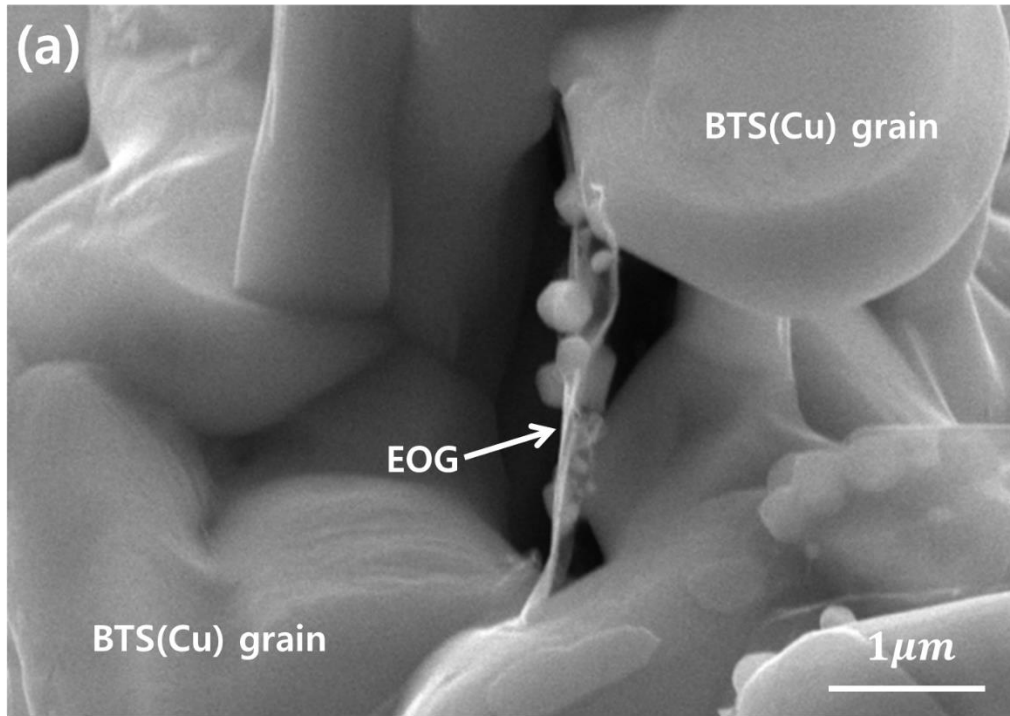


그림 4.11. 0.5wt% EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 (a) 표면 SEM image, (b) EDS 분석 결과

정확한 분석을 위해 line-EDS 분석하였고, 그 결과는 그림 4.12 로 확인할 수 있다. 결정립과 결정립 사이에 기공과 투명한 막을 포함한 A-B 선을 따라 line-EDS 를 분석하였다. 투명한 막이 있는 곳에서 Bi, Te, Se 원소의 분율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면에 C 원소의 분율은 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, FE-SEM 사진, EDS 분석 결과를 통해 EOG 가 결정립 사이를 이어주는 것을 확인할 수 있었고, line-EDS 분석을 통해 투명한 막이 EOG 인 것을 확인할 수 있다.

XPS 분석을 통해 열전 필름의 결정에 존재하는 EOG 의 Functional group 을 분석하여 그림 4.13 에 나타내었다. 그림 4.13 (a)에서 원소에 대한 peak 와 다른 peak 가 존재함을 확인할 수 있다. 즉, Bi 가 산소와 결합하여  $Bi_2O$  를 이루는 것을 확인할 수 있으며, 이는 oxygen functional group 을 가지므로 일어나는 현상이다. 또한 다른 functional group 이 존재하지 않는 것을 확인할 수 있다. 그림 4.13 (b)와 (c)도 산소와 결합한 peak 을 확인할 수 있어 oxygen functional group 을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 4.13 (d)는 탄소에 대한 분석 결과이며, C-C peak 와 C-O-C peak 을 확인할 수 있었다.

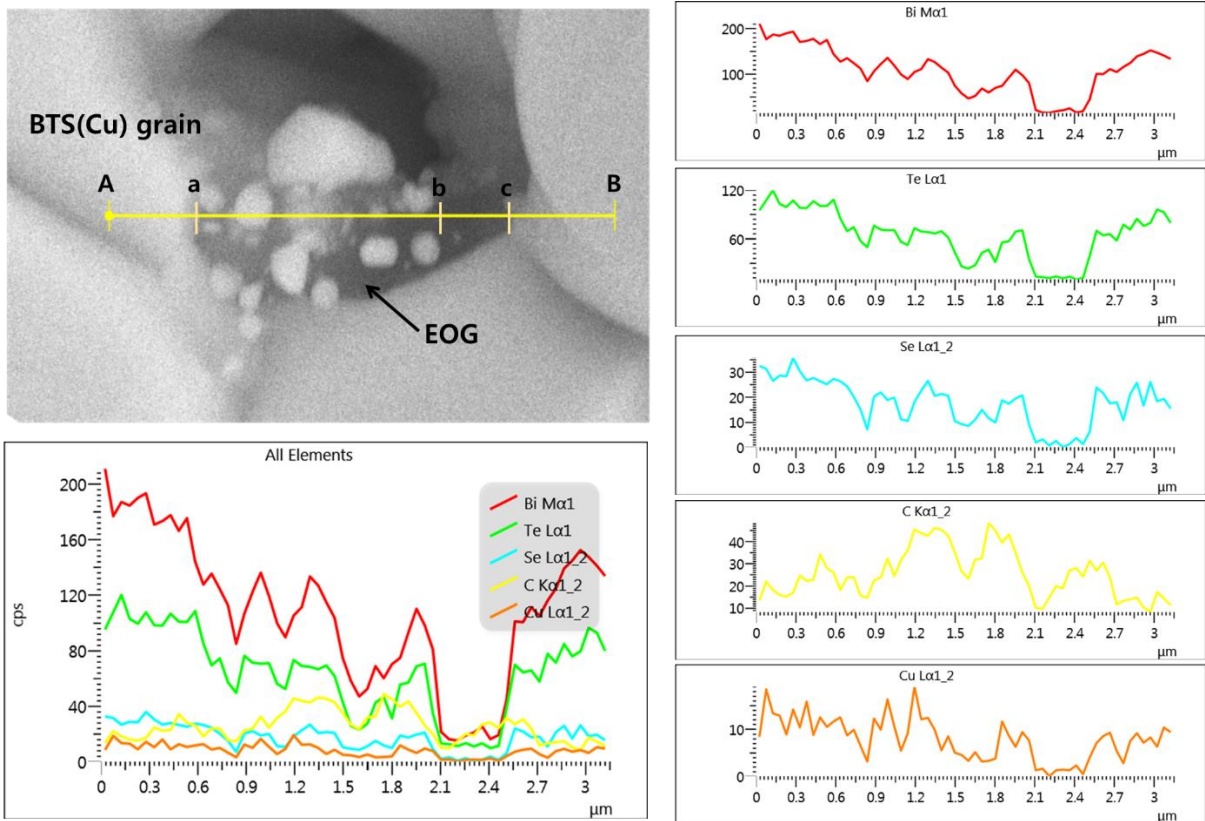


그림 4.12. 0.5wt% EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 Line EOG 분석 결과

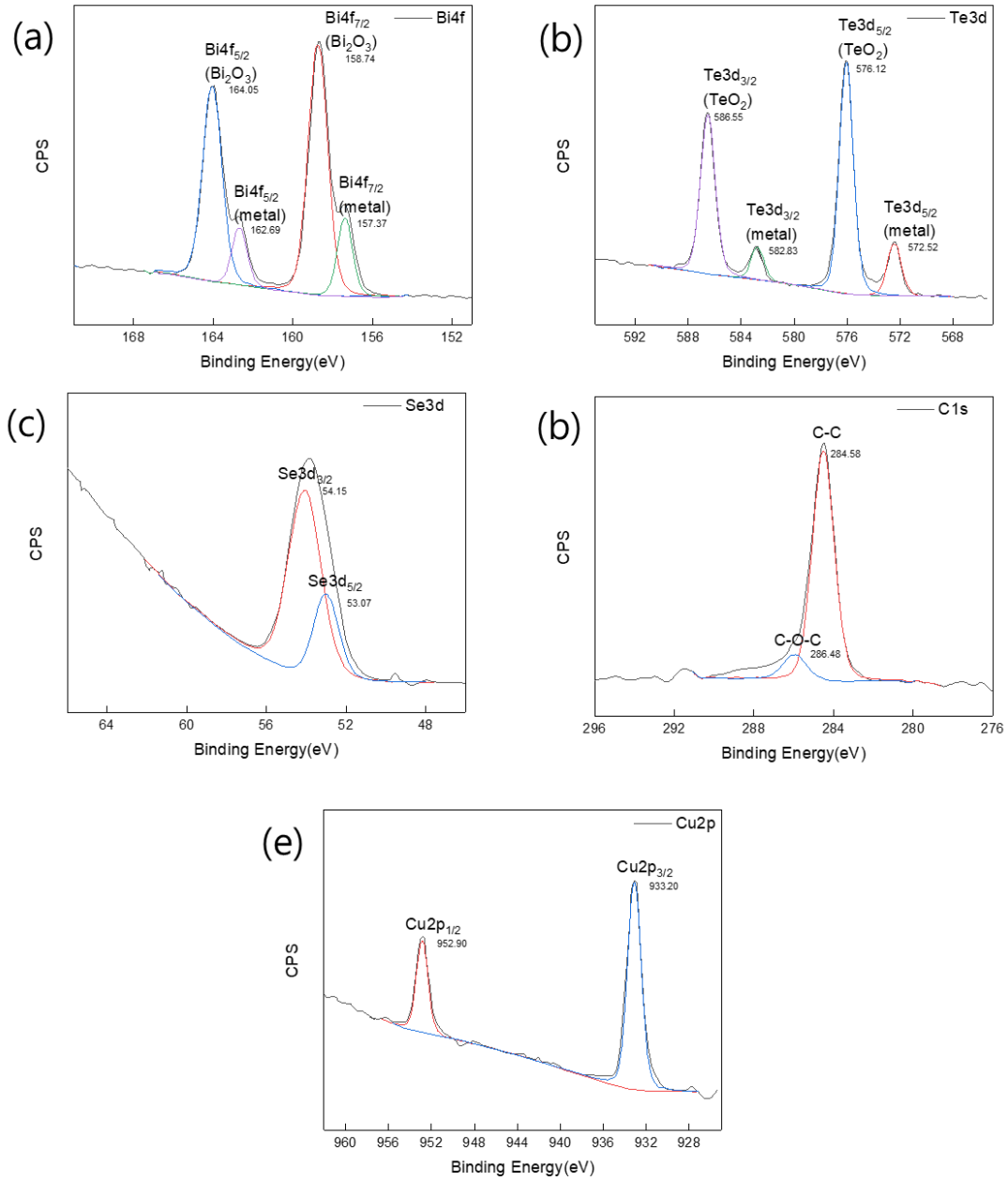


그림 4.13. 0.5wt% EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 XPS 분석 결과에 대한 각 원소의 peak deconvolution

## ② Cu 첨가한 N 형 Bi-Te 계 열전 후막 필름 전기적 물성

그림 4.14 에선 EOG 의 첨가에 따른 전하 밀도 및 이동도를 보여준다. 전하 밀도는 EOG 를 첨가하지 않은 필름에서  $-2.06 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  으로 가장 높으며 1.5wt% EOG 를 첨가한 필름에서  $-1.38 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  으로 가장 낮은 값을 보여준다. 하지만 전하 이동도는 EOG 가 첨가로 약 2 배 정도 증가함을 볼 수 있다. 0.5wt% EOG 필름에서는 첨가하지 않은 열전 필름에 비해  $45.48 \text{cm}^2/\text{Vs}$  에서  $96.35 \text{cm}^2/\text{Vs}$  로 약 2.1 배 증가하였다. 구리를 첨가하지 않은 EOG/BTS 열전 후막 필름의 결과와 동일하게 EOG 첨가의 목적인 전하 이동도를 향상시켰다고 예측된다.

그림 4.15 에선 상온에서 EOG 의 첨가에 따른 전기 전도도와 제벡 계수를 보여준다. 그림 4.15 (a)에선 1.0wt% EOG 를 첨가한 필름은 첨가되지 않은 필름에 비해  $1.50 \times 10^4 \text{S/m}$  에서  $2.60 \times 10^4 \text{S/m}$  로 약 1.7 배 증가하였으나, 1.5wt% EOG 필름에서 오히려 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 그림 4.15 (b)에서 나타난 제벡 계수는 0.5wt% EOG 필름에서 첨가하지 않은 필름에 비해  $-208.9 \mu\text{V/K}$  에서  $-243.5 \mu\text{V/K}$  로 약 1.17 배 증가하였고, 1.5wt% EOG 필름에선 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. EOG 의 첨가로 전하 밀도가 감소하고 전하 이동도는 증가하였다. 전하 밀도의 감소는 전기 전도도의 감소와 제벡 계수의 증가가 되며, 전하 이동도의 증가로 전기 전도도의 증가와 제벡 계수의 감소가 동시에 일어났다. 즉, EOG 첨가로 전하 밀도의 감소로 제벡 계수는 증가되었고, 전하 이동도의 증가로 전기 전도도가 향상됨을 확인하였다. 구리의 첨가됨으로 전기 전도도는 2 배 이상 향상되었으며, 제벡 계수는 약 20%가 감소됨을 확인할 수 있다.

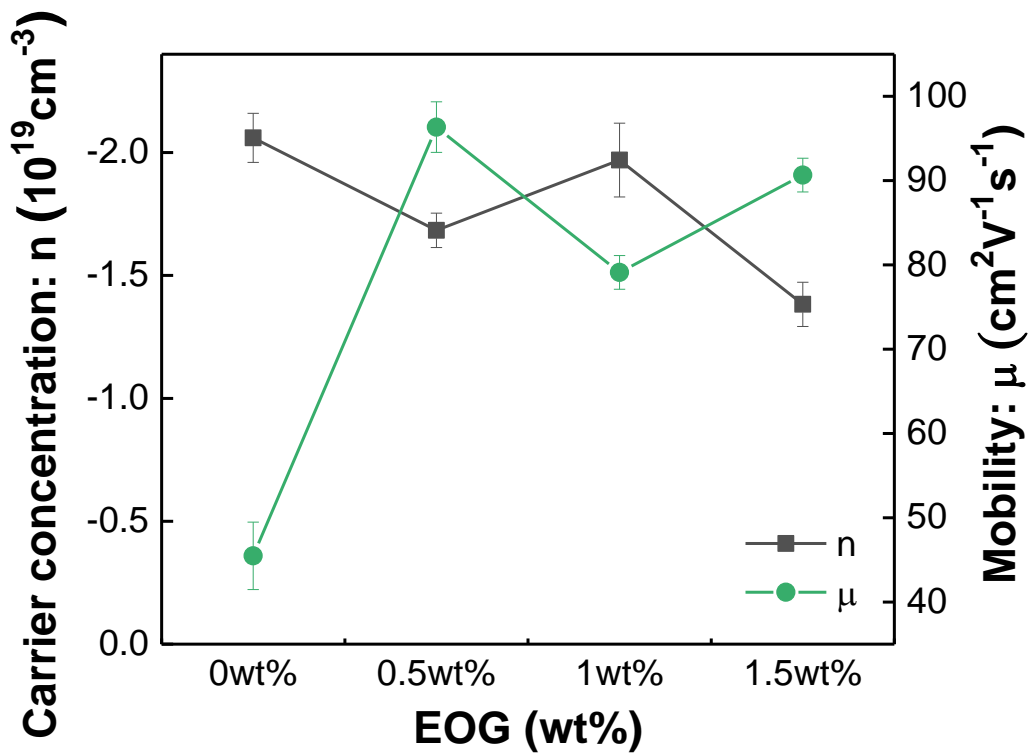


그림 4.14. EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 전하 밀도 및 이동도

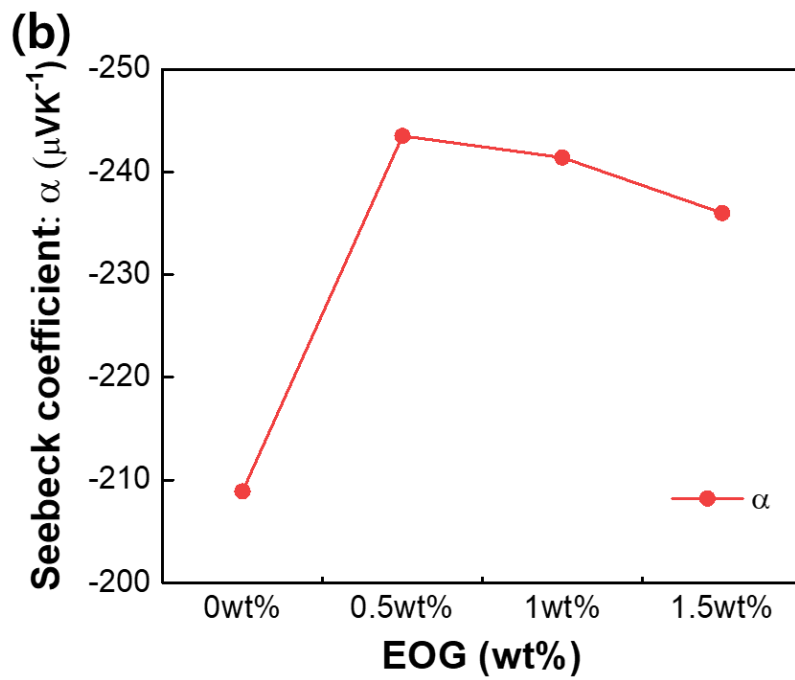
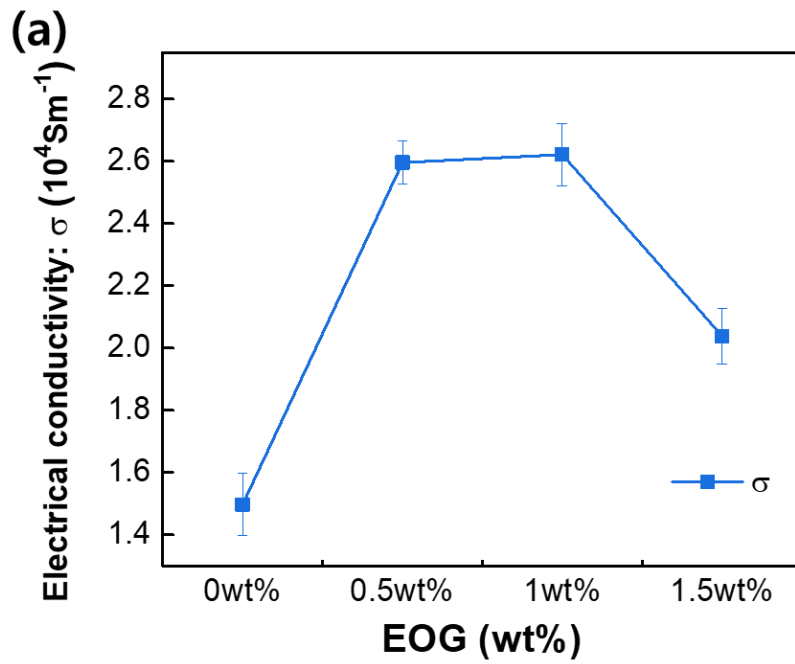


그림 4.15. EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 (a)전기전도도 및 (b)제벡 계수



그림 4.16 는 전하 밀도와 제벡 계수의 관계를 통해 계산한 유효 질량 나타내는 Pisarenko 곡선을 보여준다. EOG 의 첨가로 0.5, 1.0wt% EOG 필름에선 유효 질량이 증가하였지만, 1.5wt% EOG 예선 오히려 감소한 것을 볼 수 있었다. 유효 질량이 감소됨에도 불구하고 제벡 계수는 증가하였다. 이 것은 유효 질량의 영향보다 전하 밀도의 감소로 인한 것으로 예측된다. [43]

그림 4.17 는 전기 전도도와 제벡 계수를 통해 파워 팩터를 계산하여 나타낸 것이다. EOG 의 첨가로 0.5wt% EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름에서 첨가되지 않은 필름에 비해  $0.65 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 에서  $1.54 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 로 약 2.39 배 향상이 되었는데 이를 확인할 수 있으며, 이는 전하 밀도의 감소와 전하 이동도의 향상으로 인한 전기 전도도와 제벡 계수를 동시에 향상시킴으로 인해 파워 팩터가 향상된 것을 확인할 수 있다. 또한 구리가 첨가되지 않은 EOG/BTS 열전 후막 필름보다 약 1.6 배 향상된 파워 팩터를 나타냄을 확인하였다. 하지만 1.5wt% EOG/BTS(Cu)에서는 파워 팩터가 값이 감소되었다. 그 이유는 EOG 가 1.5wt%가 첨가되면 분산되어 결정립 사이를 이어주는 것이 아니라 서로 응집되어 그 역할을 수행할 수 없었음을 FE-SEM 분석으로 확인하였다.

그림 4.18 에서는 ref. 49, 50, 51 에서 제작된 열전 필름과 비교한 그래프를 나타내었다. BTS 열전 후막 필름에 0.5wt% EOG 를 첨가한 0.5EOG/BTS 는  $0.30 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 에서  $0.92 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 로 약 3.07 배 증가함을 확인하였으며, 0.1wt% Cu 도핑한 BTS(Cu) 열전 후막 필름은  $0.65 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 로 약 2.17 배 증가함을 확인할 수 있었다. Cu 도핑과 0.5wt% EOG 를 첨가한 0.5EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름은 BTS 열전 후막 필름의 비해 약 5.13 배 증가된  $1.54 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 의 파워 팩터를 나타낸다. 즉, Cu 도핑과 EOG 의 첨가로 열전 성능이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

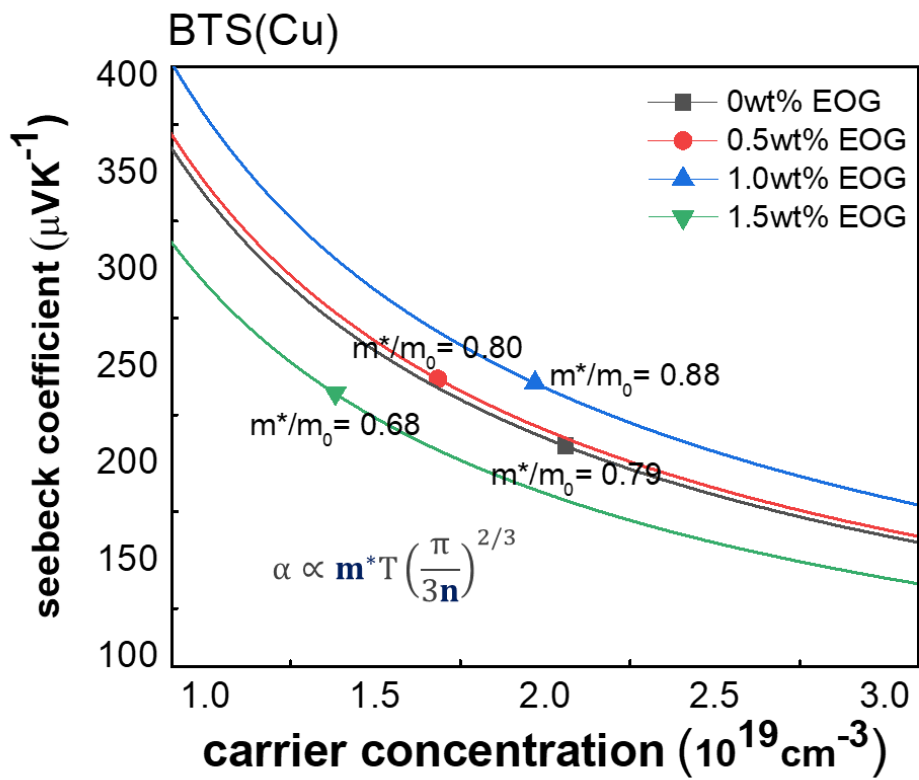


그림 4.16. EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 pissarenko plot

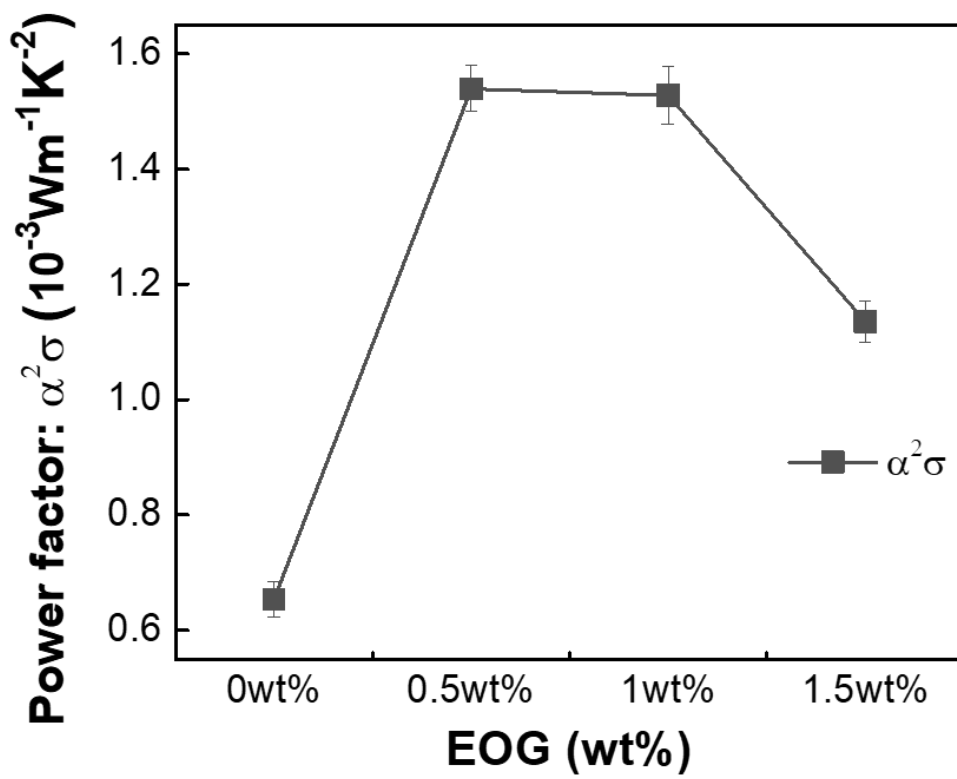


그림 4.17. EOG/BTS(Cu) 열전 필름의 파워 팩터

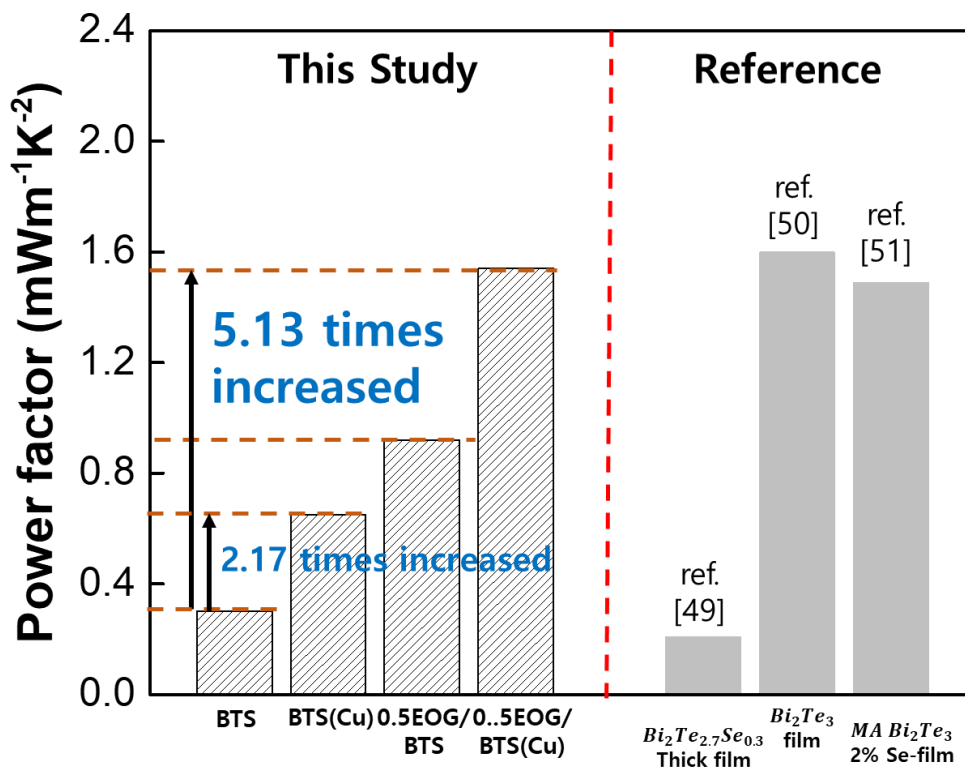


그림 4.18. 열전 필름의 파워 팩터 비교

### 4.3 EOG 특성 분석 결과

그림 4.19 (a)는 EOG paste 를 건조하여 형상을 FE-SEM 으로 분석한 결과이다. SEM 이미지 사진을 통해 EOG 의 형상을 관찰할 수 있으며, EOG 가 하나로 분산되어 있지 않다. 그 이유는 페이스트 상태에서는 분산이 유지되고 있는 것으로 보이나, 관찰을 위해 건조하는 과정에서 재응집이 일어난 것으로 예측된다. SEM 분석 결과에서 나타낸 바와 같이 EOG 의 크기로 수  $\mu m$  정도로 관찰되나 SEM 에서는 정확한 두께를 측정하기 어렵지만 EOG 가 약 10 개 층 정도로 이루어져 있다. 제조사인 한국 Mexplore 사에서 확인해준바있다. 그림 4.19 (b)는 EOG 에 대한 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. XRD 분석 결과로 볼 때 주 피크는 (002)와 (102)면으로 분석되었다. 피크를 통해 그래핀 옥사이드와 흑연의 상을 확인할 수 있다. 흑연 피크는 그래핀 옥사이드의 피크보다 intensity 가 높게 나타났다. 즉, 산소와 결합하고 있는 functional group 이 적다는 것을 말하며, 대부분  $sp^2$  결합인 흑연으로 존재한다는 것을 알 수 있다.

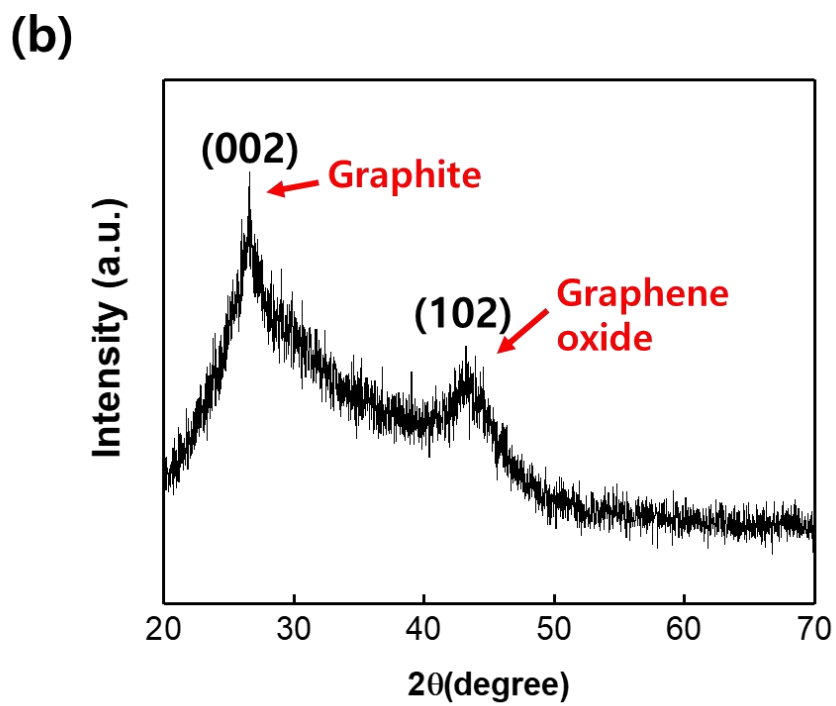
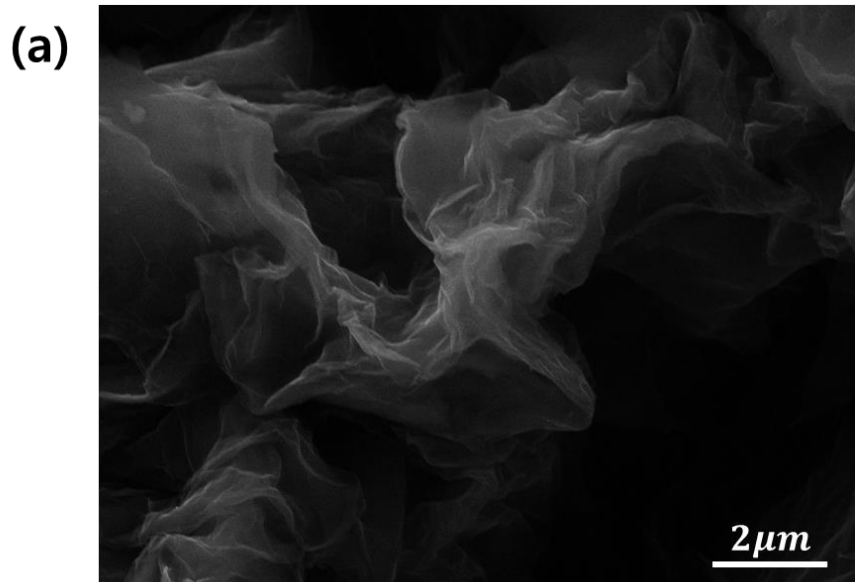


그림 4.19. (a) EOG의 SEM image (b) EOG의 XRD 분석 결과

## 5 결론

본 연구에서는 Edge-Oxidized Graphene(EOG)를 첨가하여 열전 필름 제작 및 특성 향상 연구를 시도하였다. 먼저, EOG 의 첨가하기 전, 핸드 프린팅 공정의 최적 비율을 찾기 위해 90 : 10, 88 : 12, 86 : 14 인 3 가지 조건으로 열전 필름을 제작하여 열전 특성을 분석하였다. 그 결과, 분말과 유기 바인더의 비가 88 : 12 인 조건에서 형상을 유지하는 것과 적절한 열전 물성을 나타내는 최적점을 확인할 수 있었다. 열전 분말과 유기 바인더의 최적 비율인 88 : 12 로 N 형 BTS 열전 분말에 EOG 를 0.5, 1.0, 1.5wt%로 첨가하여 EOG/BTS 열전 후막 필름을 제작하였다. 제작된 EOG/BTS 열전 후막 필름의 미세구조를 확인한 결과, BTS 결정립을 EOG 가 이어주는 것을 확인할 수 있었다. 열전 후막 필름의 열전 물성을 분석한 결과, 전하 밀도는 감소하며, 전하 이동도는 증가함을 확인할 수 있었다. 결과적으로 파워 팩터는  $0.95 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 로 EOG 를 첨가하지 않은 BTS 열전 후막 필름에 비해 약 3.07 배 향상됨을 확인하였다.

N 형 BTS 열전 필름의 효율을 향상시키기 위해 전기 전도도의 향상을 목표로 N 형 도핑 원소인 구리를 첨가하여 BTS(Cu) 열전 후막 필름을 제작하였다. 또한 BTS(Cu) 페이스트에 0.5, 1.0, 1.5 wt%의 EOG 를 첨가하여 제작된 EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름의 미세조직을 확인한 결과 EOG/BTS 에서와 동일하게 BTS(Cu) 결정립을 EOG 가 이어주는 것을 확인할 수 있었다. EDS 분석을 통해 구리가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. XPS 분석을 통해 EOG 가 분해되지 않고 BTS 내에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 EOG 의 oxygen functional group 과 BTS(Cu)의 각 원소들과 화학적으로 결합되어 결정 표면에 존재하는 것을 확인하였다. EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름의 물성을 분석한 결과 0.5wt% EOG/BTS(Cu) 필름에서 파워 팩터는  $1.54 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-3}$ 로 EOG 를 첨가하지

않은 필름보다 약 2.39 배 향상됨을 확인하였다. 최종적으로 BTS 열전 후막 필름에서 0.5wt% EOG 를 첨가한 0.5EOG/BTS 열전 후막 필름은 파워 팩터가 약 3.07 배, 0.1wt% Cu 도핑한 BTS(Cu) 열전 후막 필름에서는 약 2.17 배로 파워 팩터가 향상됨을 확인하였다. Cu 도핑과 0.5wt% EOG 가 첨가된 0.5EOG/BTS(Cu) 열전 후막 필름에서는 약 5.13 배로 파워 팩터가 향상되었음을 확인하였고, Cu 도핑 효과와 EOG 첨가 효과가 동시에 일어났음을 예측할 수 있었다.

본 연구에서는 동시에 Cu 와 EOG 를 첨가하였으며, 전하 밀도와 전하 이동도를 조절하여 전기 전도도와 제벡 계수를 조절하였다. 이를 통해 최적화된 열전 필름의 파워 팩터는 Bulk 형태의 소자의 파워 팩터에 준하는 값을 나타내는 것을 확인하였다. 즉, 본 연구의 결과를 통해 열전 필름의 특성을 향상됨을 확인할 수 있었고, 플렉시블 소자 개발에 중요한 자료가 될 것으로 사료된다.



## 참고문헌

1. P. E. Ruiz-Ortega, M. A. Olivares-Robles and A. F. Garcia Ruiz, Thermoelectric cooling: The Thomson Effect in Hybrid Two-Stage Thermoelectric Cooler Systems with Different Leg Geometric Shapes, *Bringing Thermoelectricity into Reality*, 289 (2018)
2. YM Cho and KT Kim, The role of edge-oxidized graphene to improve the thermopower of p-type bismuth telluride-based thick films, *Applied Surface Science*, 476 (2019) 533
3. KT Kim, TS Min and DW Kim, Investigation on the Thermoelectric Properties of Bismuth telluride matrix Composites by Addition of Graphene Oxide Powders, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 23 (2016) 263)
4. Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen and Z. Ren, Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach, *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 357
5. D. Teweldebrhan, V. Goyal and A. A. Balandin, From Graphene to Bismuth Telluride: Mechanical Exfoliation of Quasi-2D Crystals for Applications in Thermoelectrics and Topological Insulators, *arXiv preprint arXiv*, 1003 (2010) .
6. A. Chen, D. Madan, P. K. Wright and J. W. Evans, Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators, *J Micromech Microeng*, 21 (2011) 8
7. YM Cho, KT Kim, GS Lee and SH Kim, The role of edge-oxidized graphene to improve the thermopower of p-type bismuth telluride-based thick films, *App Surf Sci*, 476 (2019) 533-538
8. D. S. Maddison, R. B. Roberts and J. Unsworth, Thermoelectric power of polypyrrole, *Synth*,

Met., 26 (1989) 281

9. F. Yakuphanoglu, B. F. Şenkal and A. Sarac, Electrical Conductivity, thermoelectric Power, and Optical Properties of Organo-Soluble Polyaniline Organic Semiconductor, *Journal of Electronic Materials*, 37 (2008) 930
10. I. Le´vesque, P. O. Bertrand, N. Blouin, M. Leclerc, S. Zecchin, G. Zotti, C. I. Ratcliffe, D. D. Klug, X. Gao, F. Gao and J. S. Tse, Synthesis and Thermoelectric Properties of Polycarbazole, Polyindolocarbazole, and Polydiindolocarbazole Derivatives, *Chem. Mater*, 19 (2007) 2128
11. Q. Wei, M. Mukaida, K. Kiriwara, Y. Naitoh and T. Ishida, Polymer thermoelectric modules screen-printed on paper, *RSC Advances*, 54 (2014)
12. M. Mustapha, F. Ismail and O. Mamat, Empirical, Relationship between Relative Electrical Conductivity and Relative Density of the Al-Foam Fabricated through Pressure Assisted Sintering/Dissolution Process, *Mater. Sci. Eng.*, 17 (2011)
13. S. Ghosh, A. D. Burman, G. C. De and A. R. Das, Interfacial and Self-Aggregation of Binary Mixtures of Anionic and Nonionic Amphiphiles in Aqueous Medium, *The Journal of Physical Chemistry B*, 38 (2011) 115
14. J. Park, Y.S. Kim, S.J. Sung, T. Kim and C.R. Park, Highly dispersible edge-selectively oxidized graphene with improved electrical performance, *Nanoscale*, 4 (2017)
15. C. Goupil, Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements, In Goupil, Christophe, ISBN 9783527413379. (2016) pp. 2-4
16. M. El-Genk, H. Saber and T. Caillat, Efficient segmented thermoelectric uncouples for space power applications, *Energy Conversion and Management*, 44 (2003) 1755
17. X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W. S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y. Lan, D. Wang, G. Chen and Z. F.

- Ren, Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structure of n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>, *Nano Lett*, 10 (2010) 3373
18. C. Yang, L. Di, Z. Fu-Yun and T. Jian-Feng, Performance analysis and assessment of thermoelectric micro cooler for electronic devices, *Energy Conversion and Management*, 124 (2016) 203
19. A. F. Ioffe, L. S. Still'bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya and A. Gelbtuch, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, *Physics Today*, 12 (1957) 42
20. C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Muller and G. J. Snyder, Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications, *Entropy*, 13 (2011) 1481
21. L. Onsager, Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. *Phys.* 38 (1931) 2265
22. M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernandez and M. Martin-Gonzalez, Skutterudites as Thermoelectric Material: Revisited, *RSC Adv*, 5 (2015)
23. K. M. Chaturvedi, Synthesis and Investigation of Thermo-Electric properties of skutterudites CoSb<sub>3</sub>/Graphene particles nanocomposite, Springer Nature, (2014)
24. S. Kennedy and N. Oswald, PCR Troubleshooting and Optimization (2011)
25. Thomson, William, On a mechanical theory of thermo-electric currents, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*. 42 (1851) 91
26. J. R. Sootsman, D. Y. Chung Dr. and M. G. Kanatzidis, New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, *Angewandte Chemie*. (2009)
27. Cutler, M.; Mott, N, Observation of Anderson Localization in an Electron Gas *Physical Review*. 181 (3): 1336. (1969)

28. Lowrie, Fundamentals of Geophysics, Cambridge University Press. (2007) 254
29. N. Kumar, Comprehensive Physics XII, Laxmi Publications. (2003) 282
30. E. Bogatin, Signal Integrity: Simplified, Prentice Hall Professional. (2004) 114
31. Geophysics for Practicing eoscientists  
([https://gpg.geosci.xyz/content/physical\\_properties/physical\\_properties\\_conductivity.html](https://gpg.geosci.xyz/content/physical_properties/physical_properties_conductivity.html))
32. B. Van Zeghbroeck, Chapter 2: Semiconductor Fundamentals (2011)
33. V. Mitin, V. A. Kochelap and M. A. Stroscio, Quantum heterostructures: microelectronics and optoelectronics, Cambridge University Press, (2011) 307
34. Ferry, K. David, Semiconductor transport. London: Taylor & Francis, (2000).
35. Ibach, Harald. ; Luth, Hans, An introduction to principles of materials science, Solid-state physics, (2009)
36. Bulusu and D.G. Walker, Review of electronic transport models for thermoelectric materials, Superlattices and Microstructures, 44 (2008) 1
37. Peter Y. Yu, Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties, (2011) 205
38. Y. Takeda and T.P. Pearsall, Failure of Mattheissen's Rule in the Calculation of Carrier Mobility and Alloy Scattering Effects in  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ ", Electronics Lett. 17 (1981) 573
39. A. Luque and S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley and Sons., 3.58 (2011) 79
40. M. J. Smith, R. J. Knight, C. W. Spencer, Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  Alloys, J. Applied Physics, 33 (1962) 2186

41. R. Ionescu, J. Jaklovszky, N. Nisotr and A. Chiculita, Grain size effects on thermoelectrical properties of sintered solid solutions based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *Phys. Stat., Sol.* (1975) 27
42. W. S. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, G. Chen and Z. Ren, Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> Nanocomposites, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 577
43. J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder, Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states, *Science*, 321 (2008) 554
44. Sohncke and L. Probable, Nature of the Internal Symmetry of Crystals, *Nature*, 29 (1884) 383
45. Ramsden and Edward, *Hall-Effect Sensors*, Elsevier Inc. pp. xi. ISBN 978-0-7506-7934-3. (2006)
46. Turner, D. W. Jobory and M. I. Al, Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement, *The Journal of Chemical Physics*. 37 (1962) 3007
47. L. Zhao, B. Zhang, W. Liu and J. F. Li, Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> compound, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009)
48. JS Park, YS Kim, SJ Sung, TH Kim and CR Park, Highly dispersible edge-selectively oxidized graphene with improved electrical performance, *Nanoscale*, 4 (2017)
49. MH Kwak, SB Kang, JH Kim, JW Lee, SM Lee, WJ Kim and SE Moon, Aerosol deposition of thermoelectric p-type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> and n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> thick films, *JCPR.*, 18 (2017) 731
50. C. Lei, M.R. Burton and I.S. Nandhakumar, Facile production of thermoelectric bismuth

telluride thick films in the presence of polyvinyl alcohol, RSC., 18 (2016) 14164

51. D. Madan, A Chen, P.K. Wright and J.W. Evans, Printed Se-doped MA n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick film thermoelectric generators, JEM., (2012)

## Abstract

Among thermal materials, bismuth telluride (Bi-Te) based materials, which have higher thermoelectric conversion energy efficiency in the normal temperature range than other materials, are known as the closest alloys to actual commercialization. Thermoelectric phenomena are implemented through thermoelectric element fabrication with p-type and n-type thermoelectric materials arranged, and thermoelectric elements are bulk elements of several millimeters, thin film elements of several micrometers, and hundreds of micrometers depending on thickness Class thick film type elements. The need for an independent power source for thermal management and private power generation, such as electronic devices that have recently become lighter and shorter, has increased, and the need for thick film devices has greatly expanded. However, the thick film-type thermoelectric element has low electrical characteristics due to the presence of many pores generated in the manufacturing process, and the thermoelectric characteristics are also deteriorated. In the case of bulk type elements, it is easier to maintain the temperature difference depending on the thickness, but there is a limit to the degree of freedom in shape, and in the case of thin film elements, it is difficult to maintain the temperature difference due to the thin thickness. It is a restriction. Accordingly, there is an increasing interest in thick film type (several hundred  $\mu\text{m}$ ) thermoelectric elements that are between the thin film type and the bulk type. However, in the case of a thick film type thermoelectric element, it is mainly manufactured by forming a paste in which most powders and an organic binder are mixed and then sintering after printing. The miracle physical properties

are inevitably lowered due to the large number of pores formed in the sintered film in this process. In order to put the thick film type device into practical use, it is necessary to secure at least a level of electrical properties equivalent to that of the bulk type material. In this paper, we tried to improve the electrical properties by adding graphene (EOG) with selectively oxidized corners to solve the low electrical properties displayed on conventional thick film thermoelectric devices. At this time, the Bi-Te-based material, which is known to be the most commercialized in the room temperature range, was selected as the thermoelectric material to be used. Among Bi-Te materials, n-type thermoelectric materials that have experienced difficulties in improving thermoelectric properties have been selected as the main materials. In this study, EOG was added to some doped N-type Bi-Te materials to confirm the effect of copper (Cu) for additional improvement of electrical conductivity. In order to increase the energy conversion efficiency of N-type thermoelectric film, Cu-nano-powder to Bi-Te-Se (BTS) powder: Effect of CuNP doping and addition of graphene with selectively oxidized corners on thermoelectric properties the effect was studied.

For copper doping, a method was selected in which copper was prepared in Cu nano powder: CuNP form and mixed with Bi-Te powder. A Bi-Te-Se (BTS) powder was mixed with CuNP, an organic binder, and EOG to produce an EOG / BTS (Cu) paste, which was then printed at a thickness of about 400 nm. We are trying to increase the charge density by doping Cu into the BTS base via the addition of CuNP. The more important part is that through the addition of EOG, in this study, the charge mobility was improved and the electrical conductivity was improved. In existing results, there is a differentiation in this



study compared to the point where we want to increase the charge density by utilizing almost the doping process and thereby improve the electrical conductivity. Through the addition of EOG, the electrical properties were increased through the improvement of charge mobility. In addition, EOG was uniformly dispersed in the film, and XPS analysis confirmed that oxygen present in EOG was chemically bonded to the BTS base. As a result, it was confirmed that the addition of CuNP improved the electrical conductivity, and that EOG improved the carrier mobility.

In conclusion, 0.5EOG/BTS(Cu) film is  $1.54 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$  with increased electrical conductivity and carrier mobility and about 2.4 times higher power effector than film without added EOG did. From the results of this experiment, it was confirmed that the addition of EOG contributes greatly to the improvement of the electrical properties of N-type BTS thermoelectric film. Therefore, we confirmed that the production of BTS thermoelectric film containing EOG will be utilized as an important technology for practical application of thermoelectric modules in the future in the construction of thick film type thermoelectric elements.