

Photo-Seebeck 측정 플랫폼 구축을 위한 노이즈-프리 레이저 가열 변조 열전 측정 시스템

Laser Heating Modulated Low Noise Level Thermoelectric Measurement System for Photo-Seebeck Test Bed

김 유 성 · 박 병 남

Yu-Seong Kim · Byoung-nam Park

요 약

본 연구에서는 LSPR(localized surface plasmonic resonance) 효과에 의한 광학적 게이팅 Photo-Seebeck 측정을 위한 시스템 구축에 집중했다. 플랫폼으로 선택한 ZnO@Ag 박막(~80 nm)의 Seebeck 계수를 히터를 통해 온도를 유지한 채로 측정했을 때 잡음 수준은 100 μ V로 신호의 15 % 수준으로 빛에 의한 변화를 관찰하기에는 높은 수준이다. 이를 해결하기 위해 기존에 AC 히터를 통한 가열 시스템이 아닌 레이저 국부 가열을 통해 잡음 없이 열 전압(thermoelectric voltage)을 측정하는 시스템에 대하여 고찰했다. 레이저 출력을 1 W/cm²로 가열했을 때, 3 % 내외로 잡음 수준이 낮아진 것을 확인했다. 이번 실험을 통해 저잡음 레이저 가열 Seebeck 측정 시스템을 구축했으며, 이를 통해 추후 진행될 LSPR 광학 게이팅 Photo-Seebeck 효과의 탐구를 위한 플랫폼으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract

In this study, we focused on building a system for the Photo-Seebeck effect through localized surface plasmonic resonance (LSPR) effect-induced optical gating to increase the Seebeck coefficient independently by increasing the degree of freedom of the system using light. The noise level of the thermoelectric voltage of the ZnO@Ag thin film (~80 nm) using an AC heater as a platform for observing Photo-Seebeck, is 100 μ V, which is 20 % of the signal. We considered a system that measures the thermoelectric voltage without noise through local laser heating so as to improve the system. Through this research, a low-noise Seebeck measurement system was developed, and it is expected to be used as a test bed for LSPR optical gating.

Key words: Photo Seebeck, LSPR Effect, Seebeck Coefficient, Laser Heating System

「This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (2016R1D1A1B03933262, NRF-2019R1F1A10600 and NRF-2020R1A2C1007258) and by the Ministry of Education (2015R1A6A1A03031833). This work was also supported by the 2020 Hongik Faculty Research Support Fund.」

홍익대학교 신소재공학과(Department of Material Science & Engineering, Hongik University)

· Manuscript received November 15, 2021 ; Revised December 21, 2021 ; Accepted December 29, 2021. (ID No. 20211115-004S)

· Corresponding Author: Byoung-nam Park (e-mail: metalpbn@gmail.com)

I. 서론

열전 효율을 높이기 위한 종래의 많은 기술이 적용되고 있지만, 획기적인 효율증가를 위해서는 전기적 특성과 Seebeck 계수를 독립적으로 증가시켜야 한다. 열전재료의 성능을 평가하는 열전성능지표(ZT value)는 식 (1)을 따른다.

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

가장 큰 변수는 Seebeck 계수(s)와 전기전도도(σ)인데, 재료의 전하 운반자 농도에 따라 위 두 변수는 보상 관계를 갖는다^[1]. Seebeck 계수만을 독립적으로 증가시키기 위해서는 열전재료의 전기적 구조를 보존하면서 전하 운송자의 추가적인 주입이 필요하다. 그러한 전략 중 하나로 빛에 의한 전하 주입을 이용한 Photo-Seebeck 효과에 대한 보고들이 이어지고 있다^{[2],[3]}. 본 연구진은 LSPR 효과에 기인한 광 여기자 주입을 이러한 Photo-Seebeck의 증폭 기제로 주의 깊게 관찰하고 있다. 그러나 LSPR 효과에 의한 광 여기를 통한 Seebeck 계수 변화는 금속입자와 반도체 계면에서의 전하 농도뿐만 아니라, 전하 산란과 같은 복잡한 캐리어 운송 메커니즘이 얽혀 있어 체계적인 제어를 위한 방법에 관한 연구가 필요하다. 이러한 복합적인 메커니즘의 분리를 위해 빛에 의한 열 전압 변화에 대한 민감한 변화를 탐지할 플랫폼이 절실한 실정이다. 기존에 Seebeck coefficient 측정 장치는 양단의 온도 차이를 조성하기 위해 열원으로 히터를 사용하는 것이 보편적이었^[4]. 하지만 Photo-Seebeck 효과를 나타내는 물질 중 대다수가 광 투과성이 있는 물질로, 굉장히 높은 저항을 보이며 높은 저항 때문에 외부 신호에 의한 전압 잡음(voltage noise)을 반영할 가능성이 크고, 이는 빛에 의한 열 전압 변화를 감지하는데 큰 장애물로 작용한다. 게다가 기존에 가열을 위해 사용하는 히터는 AC 인가전압을 통해 열을 발생시키므로 온도가 AC 신호의 파형을 일부 반영하기 때문에 실제 측정되는 열 전압이 온도변화에 대한 파형을 반영하여 잡음이 발생한다. 이러한 한계를 해결하기 위해 본 실험에서는 레이저로 국부적인 가열을 통해 열 전압을 측정하는 시스템에 대하여 고찰했다.

II. 실험방법

2-1 ZnO@Ag 시편제작

ZnO 박막 형성은 용액공정으로 많은 실험에서 사용되는 sol-gel 공정을 이용하였다. ZnO 입자의 과성장을 방지하기 위해 ethanolamine을 안정제로써 2-methoxyethanol에 첨가하고, 이것을 용매로 하여 zinc-acetate를 첨가하여 1.6 M sol-gel 용액을 제작하여 ZnO 입자들이 성장할 수 있도록 48시간 동안 실온 숙성한다. 제작한 용액을 spin coating 공정을 통해 UV ozone 세척을 진행한 기판에 3,200 RPM으로 증착하고, 250°C에서 30분 열처리한다. 위에 증착된 박막을 RTA(rapid thermal annealing) 공정을 통해 산소 분위기에서 500°C에서 1시간 소결해 박막을 제작한다.

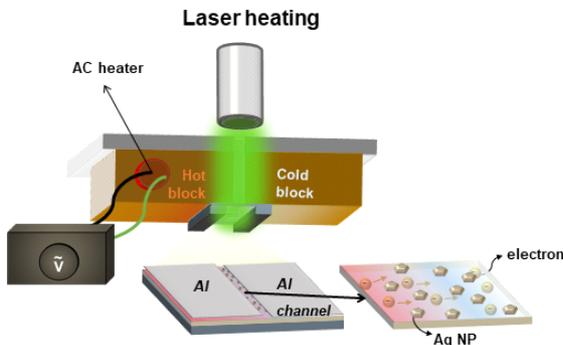
Seebeck 측정을 위한 시편은 유리기판, 전기전도도를 계산하기 위한 소자 제작은 200 nm SiO₂가 증착되어 있는 Si기판에 각각 제작하였다. Seebeck용 시편은 1 mm×2.5 cm 채널을 형성시켰고, 전기전도도 탐색을 위한 Si 소자는 30 μm×3 mm 채널을 형성시킨 후 알루미늄을 150 nm 열증착(thermal evaporation)한다. 위에 제작한 RTA ZnO 박막에 열증착을 이용해 Ag 나노입자를 형성시켰다.

2-2 전기전도도 측정

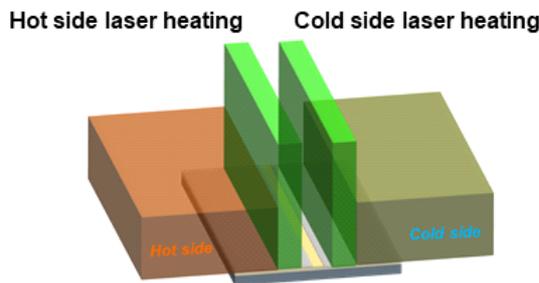
측정은 대기 중의 기체에 영향을 방지하기 위해 N₂ 분위기 글러브 박스에서 진행되었다. Parameter analyzer HP4145B를 통해 전기전도도를 측정하였다.

2-3 Seebeck 계수 측정

전기전도도 측정과 마찬가지로 측정은 글러브 박스에서 진행되었으며, 빛을 비추면서 동시에 Seebeck 계수를 측정하기 위해 그림 1(a)와 같은 시스템을 구축하였다. AC 히터를 통한 가열을 진행할 경우, 제작한 +극성 측정 구리블록에 AC 히터를 삽입한 후 AC 전원장치를 사용·가열하여 양단의 온도 차이를 형성하였다. 레이저를 통한 가열을 진행할 경우 1 W/cm² 세기의 녹색광 레이저를 사용하였으며, 그림 1(b)와 같이 레이저 조사 위치를 전극 양단에 번갈아 가며 측정하여 신뢰성을 확보했다. Seebeck



(a) AC 히터를 이용한 Seebeck 계수 측정 모식도와 레이저 조사 모식도.
 (a) A schematic diagram of Seebeck coefficient measurement using an AC heater and a schematic diagram of laser irradiation



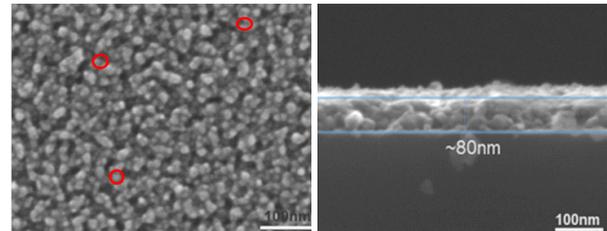
(b) 실험에서 진행한 위치에 따른 레이저 가열 모식도
 (b) Schematic diagram of laser heating according to the position specified in the experiment

그림 1. Photo-seebeck 측정 모식도
 Fig. 1. Schematics of photo-seebeck.

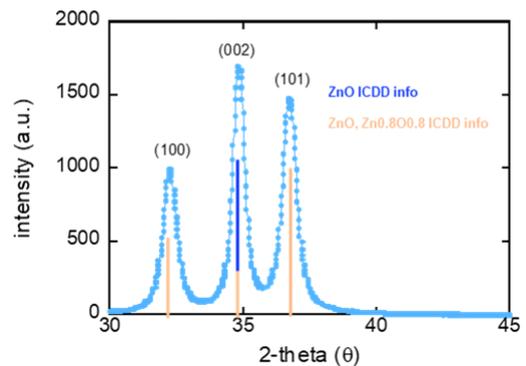
측정은 digital multimeter keithley2000 모델을 사용하여 제작한 프로그램을 통한 모드 스위칭으로 실시간으로 온도 차이와 온도를 동시에 측정하였다. 온도는 양단의 구리블록에 k-type 열전대를 설치하여 실시간 온도를 관찰했다.

III. 실험결과 및 고찰

제작한 ZnO 박막은 그림 2(b)의 단면 SEM을 통해 확인해 보았을 때, 약 80 nm의 두께를 가졌다. 그림 2(c) XRD를 통해 확인해 본 결과, ZnO 상이 잘 형성된 것을 확인할 수 있었으며, Ag 나노입자의 경우 ZnO 박막 위에 약 10~15 nm 지름을 가진 결정으로 성장해 있는 것을 그림 2(a) SEM 사진을 통해 확인할 수 있었다. ZnO는 큰 밴드



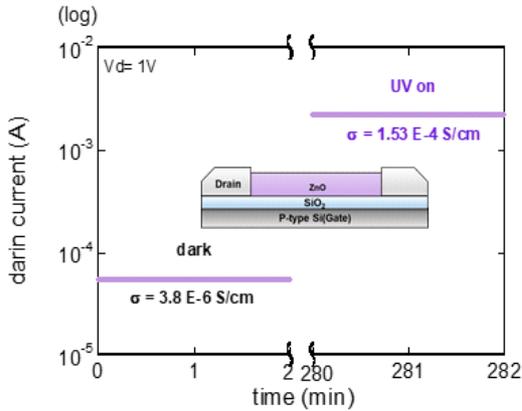
(a) ZnO@Ag 박막 top view SEM image
 (b) ZnO@Ag 박막 단면 SEM image
 (a) ZnO@Ag thin film top view SEM image
 (b) ZnO@Ag thin film cross-section SEM image



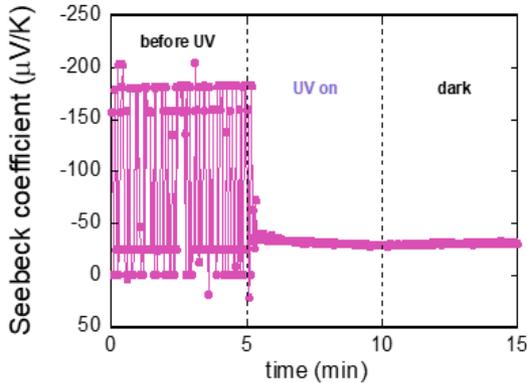
(c) ZnO 박막 XRD
 (c) XRD data of ZnO thin film

그림 2. ZnO@Ag NP 박막 형태 및 결정구조 특성
 Fig. 2. ZnO@Ag thin film morphological and structure characteristics.

갭을 가진 반도체 물질로 UV(385 nm)를 비추면 표면흡착 O_2^- 라디칼을 제거되어 박막 표면에 흡착전자가 해방되어 전기전도도가 높아지는 특성이 있다^[5]. 이러한 현상은 Ag 나노입자가 증착된 ZnO에서도 동일하게 발생했다. 그림 3(b)를 보면 ZnO 박막 전기전도도 변화에 따른 열전 신호에 변화를 확인할 수 있다. UV에 노출되기 전 시편은 그림 3(a)와 같이 3.8×10^{-6} 수준의 전기전도도를 보여주는데, UV에 노출되면 1.5×10^{-4} 수준으로 약 40배의 전기전도도가 증가하는 효과를 보였다. 이러한 효과가 열전 신호 민감도에 영향을 미친 것으로 보이며, 우리가 제작한 측정 플랫폼이 시편의 전기전도도 변화를 반영한다는 사실을 알 수 있다. 질소 분위기에 글러브 박스에서 측정을 진행했기 때문에 UV로 표면흡착 산소들을 제거한 후에는 추가적인 흡착의 진행이 매우 느리고 이 때문에 전



(a) ZnO@Ag 박막 UV 조사 전후 정전압인가 전기전도도 변화
 (a) ZnO@Ag thin film changes in electrical conductivity before and after UV irradiation



(b) Seebeck coefficient 신호 변화
 (b) Seebeck coefficient signal change before and after UV irradiation of ZnO@Ag thin film

그림 3. UV에 의한 ZnO의 신호 변화 특성
 Fig. 3. Signal change characteristics of ZnO by UV.

기전도도와 Seebeck 신호의 안정성은 UV에 노출 후에도 수 시간 동안 유지되는 것을 확인했다. 하지만 UV를 통한 전기전도도 증폭에도 불구하고, AC 히터를 사용했을 때 AC 히터에 의한 전압 신호의 잡음이 발생했다.

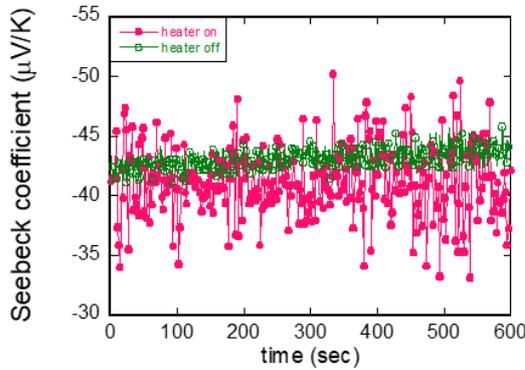
AC 히터 작동 유무에 따라 Seebeck coefficient 신호 안정성을 확인해 보았더니, 그림 4(a)에서 보이듯이 히터 작동시키지 않았을 때, 평균 $-42.2 \mu\text{V/K}$ 수준에서 $\pm 1.5 \mu\text{V/K}$ 수준의 잡음을 확인했으며, 히터를 작동시킨 경우는 평균 $-41.8 \mu\text{V/K}$ 수준에서 $\pm 5.5 \mu\text{V}$ 수준으로 더 큰 것으로 확인됐다. 하지만 그림 3(b)에서 확인했듯이 히터를 작동

시키지 않아 측정되는 열전 신호가 작아지면 전압 잡음 수준이 급격하게 증가했다. 양단의 온도 차이가 4°C 이하로 떨어졌을 때 잡음 신호의 수준이 본 신호와 비슷한 수준으로 열에 의한 전압의 정확한 신호를 얻기 힘들었다.

Photo-Seebeck을 탐구하기 위해서는 잡음 수준이 낮아야 하고, 장시간 동안 온도 차이를 정확히 유지할 수 있어야 한다. AC 신호가 섞이지 않은 열원으로써 레이저를 사용했을 때 안정적인 신호가 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 그림 4(c), 그림 4(d)는 각각 +전위 검출부(hot side)와 -전위 검출부(cold side)에 각각 1 W/cm^2 녹색광 레이저를 비췄을 때 검출된 전위차 결과다. 레이저를 각각의 양단에 비췄을 때 비교적 안정적인 전압 신호를 얻을 수 있었으며, 레이저가 비춘 면적의 위치가 바뀌면 신호 방향이 바뀌는 것으로 보았을 때, 레이저를 통해 국부적인 가열이 일어난 것을 유추할 수 있다. 발생한 전압을 그림 4(b)의 $10\sim 9^\circ\text{C}$ 사이에서 측정된 평균 Seebeck coefficient에 대해 발생한 온도를 역추적해 보면 $4.6 \pm 0.25^\circ\text{C}$ 수준에 온도가 발생된 것으로 보인다. 이는 그림 4(b)에서 보였던 안정적인 Seebeck coefficient를 측정할 수 있는 충분한 온도 차이 범위 안에 드는 수치다. 이로써 레이저 가열을 통해 열전 전압을 검출해 내기에 충분한 온도 차이를 보였다.

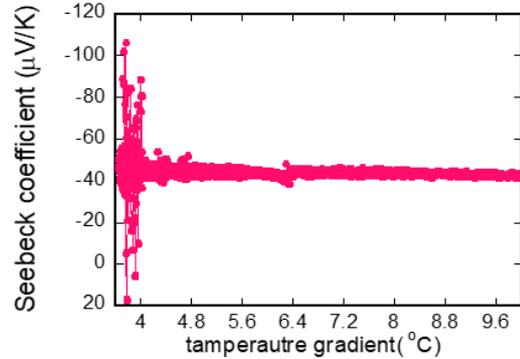
IV. 결 론

저항이 큰 ZnO 박막에서 빛에 의해 발생한 DC 전위의 안정적인 신호검출을 위해서는 노이즈-프리 시스템의 구축이 필수적이다. 우리는 이번 실험을 통해 레이저 국부 가열을 통한 새로운 Seebeck 측정 시스템을 제시했다. 종래의 AC 가열시스템을 통해 열 전압을 측정했을 때, 히터와 전위측정 적극이자 온도구배 스테이지로 사용한 구리블록을 완벽하게 전기적으로 절연했음에도 불구하고, AC 입력 전력소스에 의한 전압 잡음이 신호에 삽입되어 검출되었다. 그러나 레이저 국부 가열을 통해 양단의 온도 차이를 조성했을 때 검출된 전압은 3% 내외의 낮은 잡음만이 포함되어 있는 안정적인 신호를 확인할 수 있었으며, 양단 온도구배는 약 5°C 로 안정적인 Seebeck coefficient 측정이 가능한 수준으로 판단된다. 이러한 노이즈-프리 열



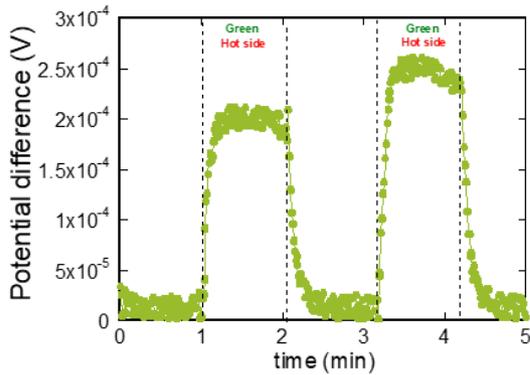
(a) ZnO@Ag AC 히터 작동 유무에 따른 Seebeck coefficient 신호잡음 변화

(a) Seebeck coefficient with or without ZnO@Ag AC heater operation signal noise change

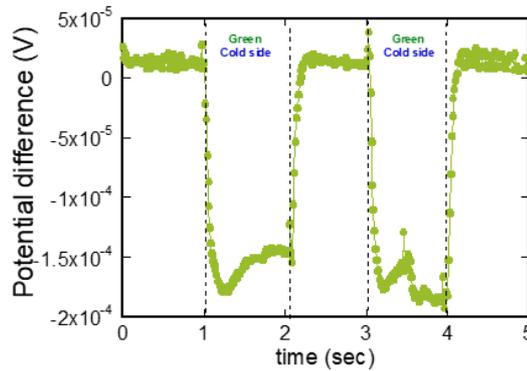


(b) 히터 미작동 시 양단 온도 차이에 따른 Seebeck 신호 변화 (3.6°C~10°C) 레이저 가열에 의한 전압 차이 발생

(b) Seebeck signal change due to temperature difference at both ends when heater is not working (3.6°C~10°C) voltage difference due to laser heating



(c) Hot side 레이저 가열에 의한 전압 차이 발생
(c) Voltage difference caused by hot side laser heating



(d) Cold side 레이저 가열에 의한 전압 차이 발생
(d) Voltage difference caused by cold side laser heating

그림 4. Laser heating을 통해 발생된 thermo-voltage 신호
Fig. 4. Thermo-voltage signal generated through laser heating.

전압 측정 시스템의 구축을 통해 작은 Seebeck coefficient를 가진 물질의 안정적인 열 전압 신호의 측정이 가능할 것으로 보이며, 추후 이 시스템을 응용하여 수 분여간 온도 차를 유지하며 실시간으로 빛에 의해 검출되는 Photo-Seebeck coefficient의 추적이 가능할 것으로 기대된다.

References

[1] A. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, "Bulk nanostructured thermoelectric materials: current

research and future prospects," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 5, pp. 466-479, 2009.

[2] R. Okazaki, A. Horikawa, Y. Yasui, and I. Terasaki, "Photo-seebeck effect in ZnO," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 81, no. 11, p. 114722, Oct. 2012.

[3] K. Tanabe, "Influence of carrier diffusion on photo-seebeck effect in zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 3, p. 035108, Jul. 2018.

[4] X. Li, J. Yin, J. Zhou, Q. Wang, and W. Guo, "Exceptional high seebeck coefficient and gas-flow

-induced voltage in multilayer graphene," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 18, p. 183108, Apr. 2012.
[5] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. Aplin,

and J. Park, et al., "ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain," *Nano Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 1003-1009, Apr. 2007.

김 유 성 [홍익대학교 신소재공학과/석사과정]

<https://orcid.org/0000-0001-5080-2317>



2020년 9월: 홍익대학교 신소재공학과 (공학사)

2020년 9월~현재: 홍익대학교 신소재공학과 석사과정

[주 관심분야] Photo Seebeck, LSPR Effect, Seebeck Coefficient, Laser Heating System

박 병 남 [홍익대학교 신소재공학과/교수]

<https://orcid.org/0000-0002-3744-9536>



2013년 1월~ 현재 : 홍익대학교 신소재공학과 교수 재직

[주 관심분야] Photo Seebeck, LSPR Effect, Seebeck Coefficient, Laser Heating System