

압축응력에 의한 박막 위 나노선 성장법을 이용한 Bi-Te 코어/셸 열전 나노선 합성

강주훈 · 함진희 · 노종욱 · 노진서 · 이우영*

연세대학교 신소재공학과

Bi-Te Core/Shell Nanowires Synthesis Based on On-Film Formation of Nanowires Method for Thermoelectric Applications

Joohoon Kang, Jinhee Ham, Jong Wook Roh, Jin-Seo Noh, and Wooyoung Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Abstract : For an enhanced thermoelectric performance, one-dimensional heterostructure nanowires were created that consisted of a Bi core and Te shell. The structure was fabricated by depositing Te *in-situ* onto a Bi nanowire grown by our unique OFF-ON (on-film formation of nanowires) method. After examining a cross-sectional TEM image, it was found that diffusive interface was formed between Bi and Te. Selected area electron diffraction revealed that the crystallinity of the Te shell was some what lower compared to the highly single-crystalline Bi core. The Bi-Te core/shell nanowires can be a smart structure that suppresses phonon transport by several scattering mechanisms, making the OFF-ON method the simplest way to realize that structure.

(Received October 29, 2009)

Keywords : nanostructured materials, thermoelectric materials, microstructure, thermal conductivity, deposition

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈에 따른 다양한 에너지원의 개발과 급증하고 있는 환경 문제를 극복하기 위한 방안의 일환으로 우수한 열전특성을 갖는 새로운 열전재료를 찾고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다 [1-4]. 열전 효과(Thermoelectric effect)는 Seebeck 효과와 Peltier 효과를 이용하여 열에너지와 전기에너지를 직접적으로 상호 변환하는 현상으로 각종 열기관의 폐열을 이용한 친환경적인 발전 및 광통신 소자나 고집적회로의 국부적인 냉각 등 다양한 분야에서 그 응용이 모색되고 있다. 열전 현상의 에너지 변환효율은 열전 성능지수(figure of merit, ZT)인 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 로 평가되는데 여기서 S는 Seebeck 계수, σ 는 전기전도도(electrical conductivity), κ 는 열전도도(thermal conductivity), T는 절대온도를 나타낸다. 기존의 상용화된 열기관의 에너지 변환효율은 30~35% 정도이며 이를 열전소자로 대체하기 위해서는 3 이상의 ZT 값이 요

구되지만 현재 상용화된 열전재료의 무차원(dimensionless) 성능지수는 1 내외에 머물러 있어 다양한 열전재료 개발에 대한 연구가 진행 중이다 [5].

비스무스(Bismuth, Bi)는 낮은 캐리어 농도(carrier concentration)와 이방성을 갖는 3차원 페르미면(Fermi surface), 긴 자유행정거리(mean free path), 매우 작은 전자 유효질량(effective mass) 등의 특이한 물성으로 고효율 열전재료로서 매우 각광받고 있는 물질이다 [6-8]. 또한 텔루륨(Tellurium, Te)과의 합금 조성인 Bi_2Te_3 는 지난 열전 연구를 통하여 가장 이상적인 열전재료로서의 가능성을 보여 주었다. 그럼에도 불구하고 3차원(three-dimensional) 벌크에서 열전 성능지수의 한계($ZT < 1$)를 보여 Bi_2Te_3 를 이용한 열전소자 응용이 매우 제한적이었다 [5]. 하지만 최근 나노기술의 발전과 함께 낮은 차원에서 고전적인 크기 효과(classical size effect)와 양자 구속효과(quantum confinement effect) 등을 통하여 열전 성능지수가 높아질 수 있다는 이론적 결과가 보고되면서 [9] 이를 극복하기 위한 박막, 나노선과 같은 나노 크기 단위의 열전재료를 이용한 연구가 진행 중이다 [10].

*Corresponding author : Wooyoung Lee

[Tel: +82-2-2123-2834, E-mail: wooyoung@yonsei.ac.kr]

아울러 재료의 고유물성을 극복하기 위한 다양한 나노구조의 연구가 진행되고 있으며 초격자 박막 구조(super-lattice thin-film structure) [11], 양자점(quantum dot)이 포함된 박막 구조 [12] 등의 2차원 이종구조(2D hetero-structure)에서 ZT~2의 높은 열전 성능지수가 보고되었다.

이러한 연구 동향을 통해 낮은 차원수를 갖는 이종구조에서 높은 열전 성능지수가 기대되지만 1차원 이종구조는 제조 방법이 까다로워 연구에 많은 어려움이 있었다. 그러나 최근 본 연구팀에서 개발한 기판에 가해진 응력을 나노선 성장의 원동력으로 이용하는 박막 위 나노선 성장법(On Film Formation of Nanowires) [13,14]을 이용하여 손쉽게 단결정 Bi 나노선을 얻을 수 있었으며 이를 응용하여 다양한 1차원 이종구조의 합성이 가능한 것을 확인하였다.

본 연구에서는 압축응력에 의한 박막 위 나노선 성장법을 이용하여 성장시킨 단결정 Bi 나노선에 in-situ로 Te을 증착함으로써 1차원 이종구조 중 하나인 Bi-Te 코어(core)/셸(shell) 나노선을 얻을 수 있음을 확인하였고 다양한 분석 장비를 이용하여 완성된 코어/셸 나노선의 구조적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

코어의 역할을 하는 단결정 Bi 나노선을 성장시키기 위하여 박막 위 나노선 성장법 [13,14]을 사용하였다. 표면에 열산화층(thermally oxidized layer)을 갖는 (100) 방향의 실리콘(Si) 기판 위에 RF 스퍼터링(RF magnetron sputtering)을 이용하여 4×10^{-8} Torr의 높은 진공도에서 Bi 박막을 증착하였다. Bi 박막이 증착된 실리콘 기판을 270 °C에서 5시간 동안 열처리하면 Bi 박막($13.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)과 기판($(0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})/(2.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$) 사이의 열팽창계수(thermal expansion coefficient) 차이로 압축 응력(compressive stress)이 작용하게 된다. 압축 응력은 구성 원소의 확산(diffusion)이 충분히 확보되는 고온 열처리 시간 중 안정구조로의 변태를 통해 이완되는데 원소의 확산성(diffusivity)이 클수록, 표면 자유에너지(surface free energy)가 낮을수록, 용융온도가 낮을수록 보다 완전한 구조의 나노선을 형성하기 쉽다. Bi는 이러한 조건들을 충족시키기 때문에 쉽게 고결정도의 나노선을 형성할 수 있을 것으로 예상되었고 실제로 열처리 후에 실리콘 기판위에 [110] 방향으로 성장한 단결정 Bi 나노선을 확인할 수 있었다.

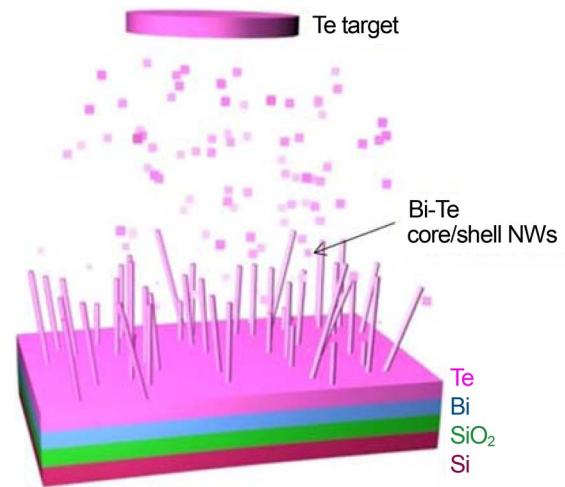


Fig. 1. Schematic image of Bi-Te core/shell nanowires synthesis.

성장한 Bi 나노선 표면의 산화층 형성을 막기 위하여 RF 스퍼터링을 이용하여 in-situ로 Te을 증착하였다. 고진공 상태에서 Bi 나노선이 있는 기판 위에 Te을 증착하여 Bi 나노선 표면에 Te 셸을 형성하였다(그림 1).

형성된 Bi-Te 코어/셸 나노선의 거친 표면은 주사식 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy)과 투과식 전자 현미경(field emission transmission electron microscopy) 분석을 통하여 확인하였고, 집속 이온 빔(focused ion beam)을 이용하여 나노선 단면 투과식 전자 현미경 시편을 제작함으로써 Bi와 Te간 계면에 대한 고배율 투과식 전자 현미경 이미지를 촬영하고 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi-Te 코어/셸 나노선의 단면 구조를 관찰하기 위해 집속 이온 빔을 이용한 투과 전자 현미경 단면 시편을 제작하였다. 투과 전자 현미경 시편을 만드는 과정에서 나노선의 모양이 변형되는 것을 막기 위해 단면을 관찰하고자 하는 나노선 위에 백금(Platinum, Pt)을 두껍게 증착하였다. 증착된 Pt 양 쪽에서 이온빔으로 Pt와 실리콘 기판을 식각(etching)하여 투과 전자 현미경 시편을 제작하였다. 제작한 시편을 집속 이온 빔의 팁(tip)에 붙여 실리콘 기판으로부터 떼어낸다. 그림 2는 완성된 시편의 모습으로 시편 중앙에 Bi-Te 코어/셸 나노선이 있는 것을 확인할 수 있다. 시편의 두께는 약 40 nm이며 이는 원자량이 높은 Bi의 단면을 관찰하기에 적절한 두께이다. 그림 3a는 이러한 방식으로 제작한 시편에 대한 투과 전자 현미경 이미지로 중앙에 Bi 코어가 위치하고 있고 이를 둘러싸고

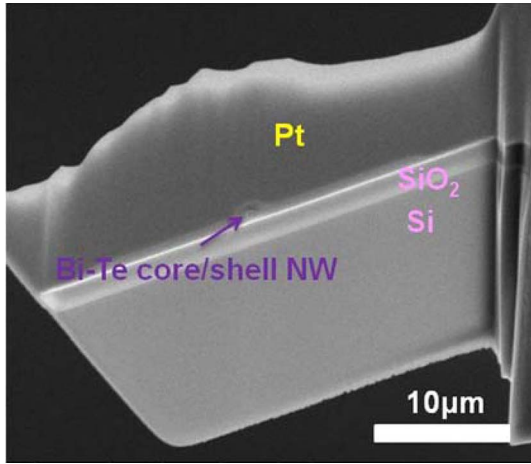


Fig. 2. Cross-section of a Bi-Te core/shell nanowire-including TEM sample.

Te 셸이 형성된 것을 확인할 수 있다. 주목할 만 한 점은 Bi 코어는 결정질로 추정되는 균일상으로 구성된 반면 Te 셸은 비정질 상이 혼재되어 나타나고 확산계면이 존재 한다는 점인데, 특별히 확산계면(diffusive interface)은 Te 증착 초기 Bi와 Te의 코스퍼터(co-sputter) 효과 및 상호 확산(interdiffusion)에 기인하는 것으로 추정된다 [15]. 동일 시편에 대한 전자 회절 패턴(selected area electron diffraction pattern)을 통해 Bi 코어는 균일한 단결정성을 보임을 알 수 있는 반면, Te 셸은 Bi에 비해 불분명한 패턴을 보이는 것을 확인하였다(그림 3b). 이는 그림 3a의 투과 전자 현미경 이미지에서 Te 셸 층 내에 국부적으로 결정성 파괴 영역이 존재하며, Bi와의 계면 및 바깥쪽 표면에서 불규칙성(irregularity) 및 표면 거칠기(surface roughness) 증가가 관찰되는 현상과 상호 부합한다. 그림

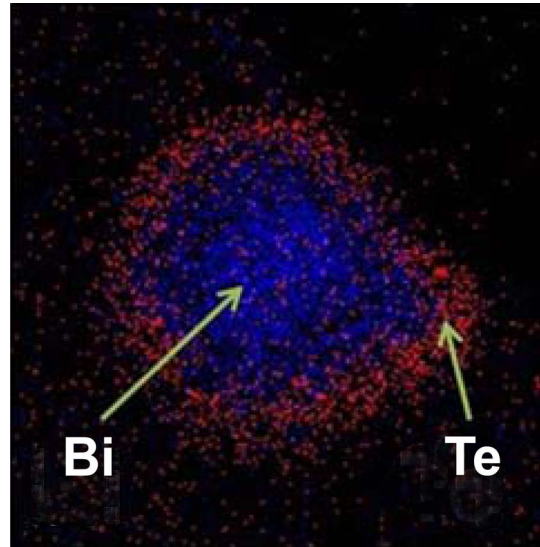


Fig. 4. Analysis of element distribution across a Bi-Te core/shell cross-section using EDS (Blue: Bi, Red: Te).

4는 스캐닝 투과 전자 현미경 방식(scanning TEM)과 에너지 분산형 엑스선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 코어와 셸 부분의 성분을 분석한 결과로 Bi와 Te은 각각의 영역에 고르게 분포하나 Bi/Te 및 Te 표면이 다소 거칠며 불규칙적임을 알 수 있다 [15].

본 연구의 Bi-Te 코어/셸 나노선은 Bi 단일 나노선 대비 증진된 열전 성능지수를 보일 것으로 예상된다. 이는 상온 Te 증착에 의해 형성된 불규칙한 Bi//Te이 포논(phonon)의 주 진행경로(main propagation path)로 작동하는 Bi 코어에서 경계 산란(boundary scattering) 빈도를 높이고, Te 셸 층에서는 내부의 결함(defects)에 의한 결함

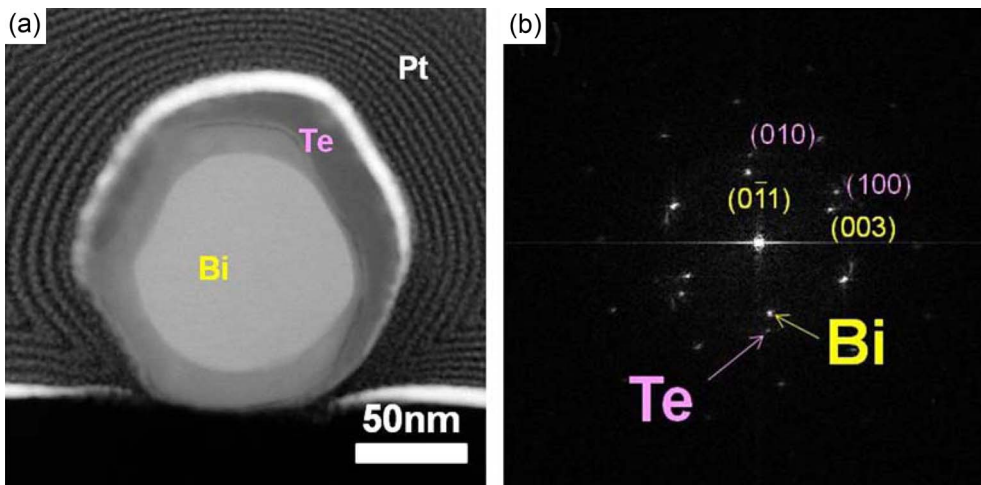


Fig. 3. (a) TEM image of a cross-sectional Bi-Te core/shell nanowire, (b) SAED pattern of Bi and Te.

산란(defect scattering)이 유발되며, 계면 및 표면 모두에서 발생하는 거칠기 산란(roughness-induced scattering)이 복합적으로 열전달을 차단하여 열전도도(κ)를 크게 낮출 수 있기 때문이다. 이러한 복합적 포논 산란 효과에 의한 열전도도 감소는 부양 마이크로 소자(suspended microelectromechanical systems)를 이용한 단일 나노선 열전도도 측정을 통하여 확인하였으며 측정된 462 nm의 직경을 가진 Bi-Te 코어/셸 나노선의 열전도도는 1.41 W/m·K이다 [15].

4. 결 론

본 연구에서는 박막 위 나노선 성장법을 이용하여 이상적인 열전재료인 Bi 단결정 나노선을 만들고 Te을 물리적으로 증착하여 표면이 거친 Bi-Te 코어/셸 나노선을 합성하였다. 투과 전자 현미경 분석을 통해 나노선의 단면을 관찰한 결과 Bi 코어와 Te 셸 사이의 계면과 Te의 표면에서 원자의 결정성이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한 에너지 분산형 엑스선 분광기를 이용한 성분 분석을 통하여 Bi와 Te가 코어/셸 구조를 가지고 분포한 것을 확인하였다. Bi-Te 코어/셸 구조는 전기전도도와 무관하게 열전도도의 감소를 가져올 것이라 기대되며 실제로 이중 나노선의 열전도도 측정 결과 Bi 단일 나노선의 열전도도에 비해 크게 감소하였음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 한국연구재단의 대학중점연구소 지원 사업(2009-0093823), 21세기 프론티어 연구개발 사업인 ‘나노소재 기술개발 사업단’(04K1501-01210), 2007년

도 한국연구재단의 기초연구사업(KRF-2007-314-C00107) 및 서울시 연구사업개발 사업(10816)에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boca Raton, Sections E & G. (1995).
2. B. C. Sales, *Science* **295**, 1248 (2002).
3. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science* **320**, 634 (2008).
4. T. M. Tritt, *Science* **272**, 1276 (1996).
5. H. J. Goldsmid, CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boca Raton, p.19 (1995).
6. J. Heremans, C. M. Thrush, Y. Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M. S. Dresselhaus, and J. F. Mansfield, *Phys. Rev.* **B61**, 2921 (2000).
7. Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, and J. Heremans, *Phys. Rev.* **B61**, 4850 (2000).
8. F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Science* **284**, 1335 (1999).
9. Y. M. Lin, X. Sun, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B62**, 4610 (2000).
10. M. W. Oh, H. Inui, M. C. Kim, M. H. Oh, and D. M. Wee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **44**, 373 (2006).
11. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Nature* **413**, 597 (2001).
12. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. Laforge, *Science* **297**, 2229 (2002).
13. W. Y. Shim, J. H. Ham, K. I. Lee, W. Y. Jeung, Mark Johnson, and W. Y. Lee, *Nano Letters* **9**, 18 (2009).
14. J. H. Ham, W. Y. Shim, D. H. Kim, S. H. Lee, J. W. Roh, S. W. Sohn, K. H. Oh, P. W. Voorhees, and W. Y. Lee, *Nano Letters* **9**, 2867 (2009).
15. J. H. Kang, J. W. Roh, J. H. Ham, and W. Y. Lee, *Nature Materials*, submitted.