

단결정 PbTe 단일 나노선의 열전도도

노종욱¹ · 장소영² · 강주훈¹ · 이승현¹ · 노진서¹ · 박정희^{2,*} · 이우영^{1,*}

¹연세대학교 신소재공학과

²고려대학교 신소재화학학과

Thermal Conductivity in Individual Single-Crystalline PbTe Nanowires

Jong Wook Roh¹, So Young Jang², Joohoon Kang¹, Seunghyun Lee¹,
Jin-Seo Noh¹, Jeunghee Park^{2,*}, and Wooyoung Lee^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

Abstract : We investigated the thermal conductivity of individual single-crystalline PbTe nanowires grown by chemical vapor transport method. Suspended MEMS was utilized to precisely measure the thermal conductivity of an individual nanowire. The thermal conductivity of a PbTe nanowire with diameter of 292 nm was measured to be 1.8 W/m·K at 300 K, which is about two thirds of that of bulk PbTe. This result indicates that the thermal conduction through a PbTe nanowire is effectively suppressed by the enhanced phonon boundary scattering. As the diameter of a PbTe nanowire decreases, the corresponding thermal conductivity linearly decreases.

(Received November 16, 2009)

Keywords : PbTe, thermoelectric materials, thermal conductivity, crystal growth, focused ion beam

1. 서 론

제백(Seebeck) 효과(1821년)와 펠티어(Peltier) 효과(1834년)가 발견된 이래 열전(thermoelectrics)현상은 친환경 경성, 저비용, 높은 온도 정확성, 무소음 등의 장점으로 인하여 에너지 변환소자 응용을 위하여 많은 관심을 받아왔다. 이러한 열전현상을 실제 에너지 변환기기에 적용하고자 하는 연구는 1950년경 Abram Ioffe가 도핑된 반도체의 제백 계수가 금속에 비해서 약 100배 이상 높은 것을 실험적으로 관찰하면서 본격적으로 시작되었다. 그러나 열전소자의 뛰어난 장점에도 불구하고 열전재료의 효율성을 나타내는 열전 성능지수(thermoelectric figure of merit, $ZT=(S^2\sigma T)/\kappa$)의 제한으로 인하여 그 응용이 제한되어 왔다. 여기서 S 는 제백 계수(Seebeck coefficient), σ 는 전기전도도(electrical conductivity), T 는 절대온도, 그리고

κ 는 열전도도(thermal conductivity)를 나타낸다. 특히 벌크(bulk) 물질에서 상기 세 인자(parameter)는 각각 서로 연관된 상보적 관계에 있으며, 이러한 상보적 관계는 고효율의 열전 물질의 개발을 저해하는 주요한 요인이 되어왔다. 그러나 1993년 미국 MIT 대학의 Dresselhaus 교수가 [1] 나노재료를 사용하면 열전 성능지수를 이루는 각각의 인자(S , σ , κ)간 상호의존성이 크게 완화되어 인자들을 독립적으로 조절함으로써 열전 성능지수를 비약적으로 높일 수 있다는 이론 논문을 발표하면서 나노물질을 이용한 열전소자에 관한 이론적, 실험적 연구가 급속히 진행되고 있다 [2-4]. 특히 열전 성능지수에 크게 영향을 미치는 열전도도의 경우, 크기 효과(size effect)로 인하여 벌크 물질에 비하여 강화된 포논 경계산란(phonon boundary scattering)이 유발되어 나노물질에서 매우 낮은 값을 가질 것으로 예측되어 왔다. 이러한 예측은 단결정 Si 나노선, Si/SiGe 초격자 나노선, 거친 표면을 가지는 Si 나노선 등에서 이미 실험적으로 증명되었다 [5-7].

중고온 열전재료로서 대표적인 PbTe의 경우 높은 원자량(atomic weight)으로 인하여 낮은 열전도도가 예측되어

*Co-Corresponding authors : Wooyoung Lee

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

Jeunghee Park

[Tel: +82-41-860-1336, E-mail: parkjh@korea.ac.kr]

왔으며, molecular beam epitaxy(MBE) 법에 의해 성장된 PbSeTe/PbTe 양자점 초격자 구조(quantum dot superlattice)에서 $ZT \sim 2$ 의 높은 열전 성능지수를 보임으로써 그 관심이 높아지고 있다 [8]. 이러한 관심과 더불어 PbTe 나노선 역시 높은 열전 성능지수를 가질 것으로 예측되어 왔으나 [9], PbTe 나노선에서 크기 효과로 인한 열전도도의 감소에 관한 체계적인 연구가 진행된 적은 없다.

본 연구에서는 suspended MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)를 이용하여 chemical vapor transport 법으로 성장된 단결정 PbTe 단일 나노선의 열전도도를 측정하였으며, 이를 통하여 단결정 PbTe 나노선에서 크기 효과로 인한 열전도도 감소를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 단결정 PbTe 나노선의 성장

본 연구에서는 단결정 PbTe 나노선의 성장을 위하여 chemical vapor transport 법을 이용하였다. 1:1 mol 비율로 혼합된 lead(II) chloride ($PbCl_2$, 99.999%)와 tellurium(Te, 99.8%) 분말을 quartz tube reactor에 위치시켜 PbTe source로 사용하였다. PbTe source로부터 10 cm 떨어진 거리에 3 nm의 Au 박막이 증착된 Si 기판을 놓은 후 $1100^\circ C$ 에서 300 sccm의 Ar을 흘려주면서 2시간 동안 열처리하였다. 그림 1에 상기 방법으로 성장된 PbTe 나노선의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지가 나타나 있다. 열처리 후 Si 기판 위에 성장된 PbTe 나노선의 결정학적 특성을 분석하기 위하여 전

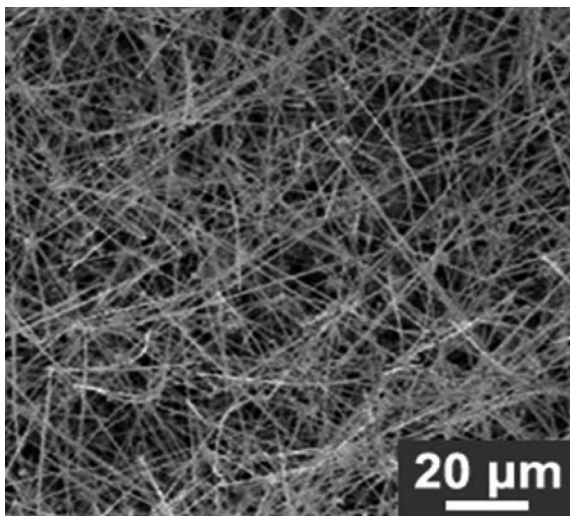


Fig. 1. A SEM image of PbTe nanowires grown by chemical vapor transport method.

계 투과전자현미경(field-emission transmission electron microscopy, FE-TEM)과 high-resolution x-ray diffraction (XRD)을 이용하였다. TEM 분석 결과 나노선은 매우 고른 표면을 가진 단결정 구조를 가지고 있었으며, selected-area electron diffraction(SAED) pattern 분석 결과 PbTe 나노선은 $[100]$ 방향으로 성장되었음을 확인할 수 있었다 [10]. 또한 XRD 분석을 통하여 성장된 PbTe 나노선이 PbTe 상으로 구성되어 있음을 알 수 있었다 [10].

2.2. 단일 나노선 열전도도 측정을 위한 suspended MEMS 제작

단일 나노선의 열전도도 측정을 위해서는 나노선을 통한 열전달 외에 나노선이 분산된 기판을 통한 열전달을 완전히 차단시켜야 한다. 이를 위하여 그림 2(a)에 보인 것과 같이 기판을 통한 열전달이 배제될 수 있는 micro-heater가 결합된 suspended MEMS를 제작하였다 [11].

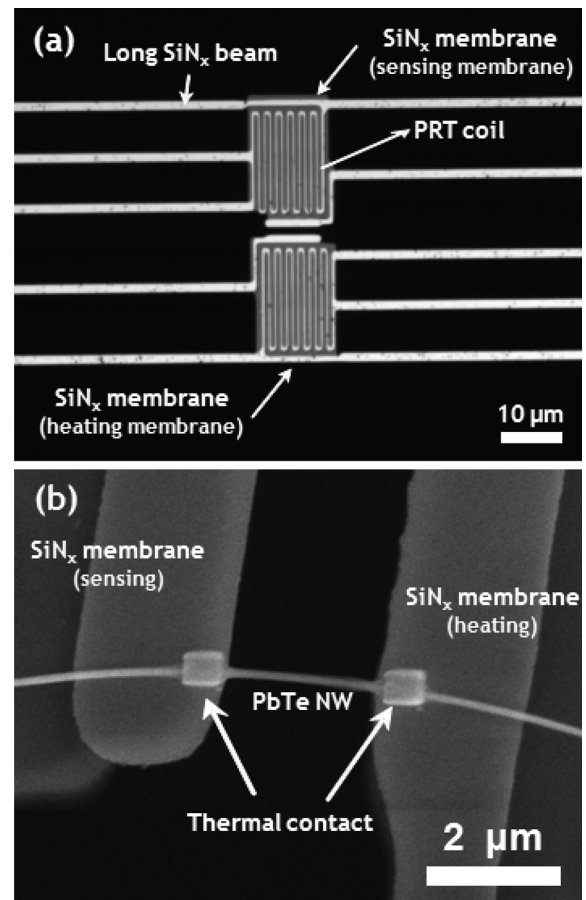


Fig. 2. (a) An optical microscope image of the suspended MEMS for measuring the thermal conductivity of a PbTe nanowire. (b) A SEM image of a PbTe nanowire sitting on the membranes. The Pt/C thermal contacts were locally deposited using dual-beam FIB.

제작된 suspended MEMS는 다섯 개의 긴 silicon nitride(SiN_x) beam에 의해 지탱되어 부양되어 있는 두 개의 SiN_x 멤브레인(membrane)으로 구성되어 있다. 두 개의 SiN_x 멤브레인은 각각 나노선에 온도구배를 형성할 수 있는 heating 멤브레인과 나노선을 통해 전달된 열을 감지하는 sensing 멤브레인으로 구별된다. 각각의 멤브레인 위에는 Platinum resistance thermometer(PRT) coil이 패팅되어 있으며, PRT coil의 폭과 두께는 각각 300 nm와 30 nm이다. PRT coil은 멤브레인의 온도를 올리기 위한 micro-heater와 멤브레인의 온도를 측정할 수 있는 thermometer의 역할을 동시에 수행할 수 있도록 설계되었다.

Suspended MEMS의 두 멤브레인 사이에 PbTe 나노선을 위치시키기 위하여 drop-casting 법이 이용되었다. PbTe 나노선이 성장된 Si 기판을 isopropanol 1 ml에 넣어 sonication을 이용하여 나노선을 분산시킨 후, 이를 suspended MEMS 위에 떨어뜨려 PbTe 나노선을 MEMS의 멤브레인 사이에 위치시켰다. 그림 2(b)의 주사전자현미경(SEM) 이미지에서 나타난 것과 같이 PbTe 나노선과 멤브레인 사이의 열저항을 최소화시키기 위하여 dual-beam focused ion beam(dual-beam FIB)를 이용하여 Pt/C composite를 국부적으로 증착하여 thermal contact을 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

단일 PbTe 나노선의 열전도도 측정은 시스템의 온도를 일정하게 유지할 수 있는 cryostat 내에서 수행되었다. 또한 모든 측정은 열대류(heat convection)로 인한 열손실을 막기 위하여 5×10⁻⁶ Torr 이하의 진공 중에서 수행되었다. 이 때 heating 멤브레인과 sensing 멤브레인 사이의 유일한 열에너지 전달체는 PbTe 나노선이다. Direct current (DC) voltage가 heating 멤브레인의 PRT coil에 인가되어 Joule 열(Joule heat)을 발생시키게 되고, heating 멤브레인의 온도(T_h)가 상승하게 된다. 이 때 heating 멤브레인의 PRT coil에 의해 발생된 Joule 열 중 특정량이 열적 안정상태(thermally steady state) 하에서 단일 PbTe 나노선을 통하여 sensing 멤브레인으로 전달된다. PRT coil에 의한 Joule 열과 PbTe 나노선을 통해 전달된 열로 인하여 각각 heating 멤브레인의 온도(T_h)와 sensing 멤브레인의 온도(T_s)가 상승하고 동시에 두 멤브레인의 저항(R_h, R_s)도 상승하게 된다. 이때 T_h와 T_s는 각각 4 단자법으로 측정된 R_h와 R_s를 이용하여 PRT coil의 저항 온도계수

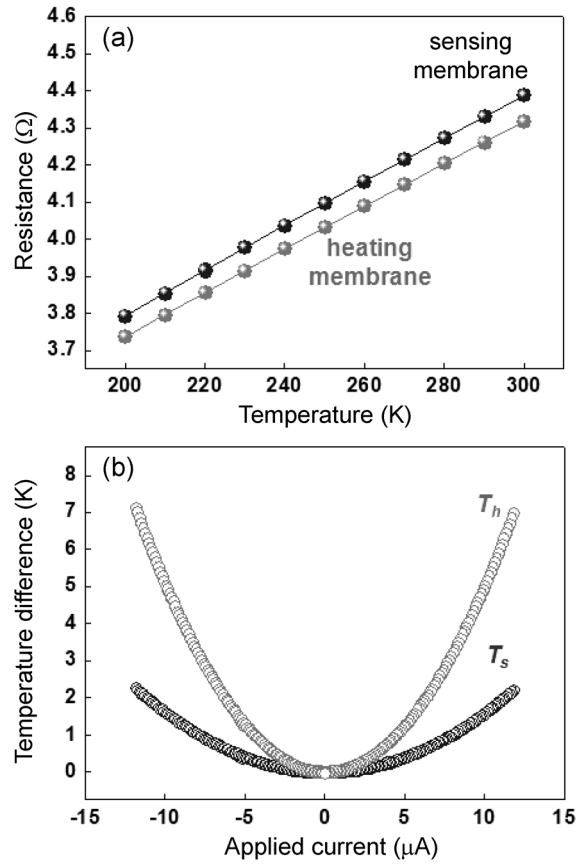


Fig. 3. (a) The measured temperature coefficient of resistance of the PRT coil in a heating membrane and a sensing membrane, respectively. (b) The temperature rise at 300 K in a heating membrane and a sensing membrane, respectively, as a function of the applied current.

(temperature coefficient of resistance, TCR)로부터 계산되어진다. 그림 3(a)에 heating 멤브레인과 sensing 멤브레인 각각의 PRT coil에 대한 저항 온도계수가 나타나 있다. Heating 멤브레인과 sensing 멤브레인의 PRT coil의 저항 온도계수가 약간의 차이를 보이는 것은 PRT coil 패터닝시 발생한 형상 차이에 의한 것이다. 그림 3(b)는 앞서 언급한 시스템 온도 300 K에서 4 단자법으로 측정된 R_h, R_s와 PRT coil의 저항 온도계수를 이용하여 계산된 각각의 멤브레인의 온도변화를 보여준다. 그림 3(b)에서 heating 멤브레인과 sensing 멤브레인 사이에는 온도차가 최대 약 5 K 정도 존재함을 알 수 있으며, heating 멤브레인에서 발생한 Joule 열 중 일부가 PbTe 나노선을 통하여 sensing 멤브레인으로 전달되었음을 확인할 수 있다. PbTe 나노선의 열전도량(thermal conductance, G_w)는 제작된 suspended MEMS의 열전달식(heat transfer equation)으로부터 얻어진 식 (1)을 이용하여 계산되어진다 [5,10].

$$G_w = \frac{P}{\Delta T_h - \Delta T_s} \left(\frac{\Delta T_s}{\Delta T_h + \Delta T_s} \right) \quad (1)$$

여기서, $P=I^2(R_h+R_l/2)$ 이며 R_l 은 heating 멤브레인 위의 PRT coil과 연결된 SiN_x beam에 패터닝된 Pt 선의 저항이다. 나노선의 열전도도(κ)는 $\kappa=G_w \cdot L/A$ 에 의해 계산되어진다. 여기서 L 과 A 는 각각 멤브레인에 증착된 thermal contact간 거리와 측정된 나노선의 단면적이다.

상기 방법으로 292 nm 직경의 단결정 PbTe 나노선의 열전도도를 시스템온도 300 K부터 340 K까지 5 K 간격으로 측정하여 그 결과를 그림 4에 도시하였다. 직경 292 nm의 PbTe 나노선의 열전도도는 상온에서 약 1.8 W/mK로 측정되었다. PbTe 나노선의 열전도도는 350 K에서 저온으로 갈수록 상승하는 경향을 보이고 있는데 이러한 온도 경향성은 bulk PbTe의 경우와 유사하다 [12]. Bulk PbTe의 경우, 10 K 이상에서 Umklapp phonon-phonon 산란에 기인하여 온도 감소함에 따라 열전도도가 증가하는 반면 10 K 이하에서는 경계 산란과 불순물 산란과 같은 다른 산란 요인에 의해 온도 감소함에 따라 열전도도 역시 감소하는 경향을 보인다 [13]. 본 PbTe 나노선의 경우에서도 Debye 온도 이상인 300~340 K에서 전형적인 Umklapp phonon-phonon 산란 경향성을 보이나 bulk 상태에서와는 달리 경계 산란으로 대변되는 size effect가 복합적으로 작용할 가능성이 높다. 이는 온도 증가에 따라 phonon의 파장은 감소하고 wave vector는 증가하여 phonon-phonon 산란이 지배적으로 작동하나 나노선의 크기 감소는 추가적인 경계 산란을 유발하여 열전도도를 강하시키는 효과를 불러오기 때문이다 [14]. 실제로 그림 4에 나타낸 직경 292 nm 나노선의 열전도도를 bulk PbTe

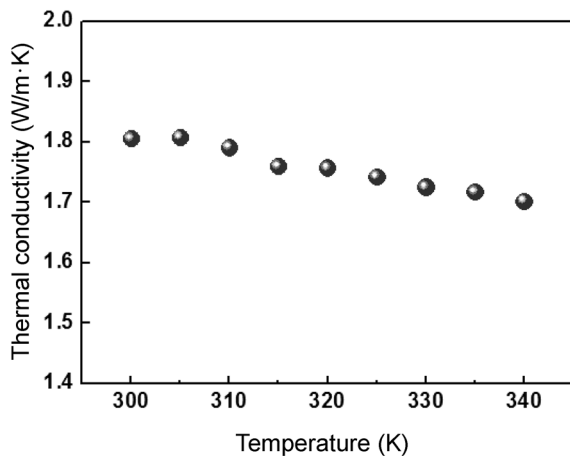


Fig. 4. Thermal conductivity of an individual PbTe nanowire with $d=292$ nm.

(열전도도: 2.5 W/mK at 300 K)와 비교하면 상온에서 약 30% 감소된 수치를 보인다. 이는 강화된 포논의 경계 산란(phonon boundary scattering)에 의해 PbTe 나노선에서 phonon에 의한 열전달이 억제되어 발생한 결과로 해석된다 [5-7,14].

4. 결 론

Suspended MEMS를 이용하여 chemical vapor transport 법으로 성장된 단결정 PbTe 단일 나노선의 열전도도를 측정하였다. 단결정 PbTe 나노선과 suspended MEMS의 멤브레인간의 열저항을 최소화시켜 나노선을 통한 열전달을 측정하기 위하여 dual-beam FIB를 이용하여 Pt/C thermal contact을 형성하였다. 직경 292 nm의 단결정 PbTe 나노선의 열전도도는 상온에서 1.8 W/mK로 측정되었으며, 이는 bulk PbTe의 열전도도와 비교하였을 때 약 70% 수준의 열전도도를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 크기 효과(size effect)로 인하여 포논의 경계 산란(boundary scattering)에 의한 열전도도 감소가 일어났기 때문이다. 본 연구 결과는 차세대 초고효율 열전재료로서 단결정 PbTe 나노선의 사용 가능성을 보여준다. 향후 단일 나노선의 열전도도, 전기전도도, 제백 계수를 동시에 측정가능한 4단자 전극을 가진 suspended MEMS 구조를 제작하고 단결정 PbTe 나노선의 종합적인 열전특성측정에 관한 연구를 수행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업(2009-0093823), 특정기초연구(2007-0047991), 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'(과제번호: 04K1501-01210)의 지원으로 수행되었음. MEMS 구조 제작에 도움을 준 University of California, Berkeley의 Arun Majumdar 교수에게 감사함.

REFERENCES

1. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **45**, 16631 (1993).
2. M. Kim, K. Park, and T. Oh, *J. Kor. Inst. Met. & Mater* **47**, 248 (2009).
3. D. Lee, S. Misture, H. Kwon, Y. Kwon, S. Park, and J. C. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 1119 (2009).

4. J. Zhou, C. Jin, J. H. Seol, X. Li, and L. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 133109 (2005).
5. D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2934 (2003).
6. D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3186 (2003).
7. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, *Nature* **451**, 163 (2008).
8. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, *Science* **297**, 2229 (2002).
9. M. Fardy, A. I. Hochbaum, J. Goldberger, M. M. Zhang, and P. Yang, *Adv. Mater* **19**, 9047 (2007).
10. S. Y. Jang, H. S. Kim, J. Park, M. Jung, J. Kim, S. H. Lee, J. W. Roh, and W. Lee, *Nanotechnology* **20**, 415204 (2009).
11. L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim, and A. Majumdar, *J. Heat Transfer* **125**, 881 (2003).
12. J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **18**, 4993 (2006).
13. D. Greig, *Phys. Rev.* **120**, 358 (1960).
14. D. Abouelaoualim, *Acta. Phys. Pol. A* **112**, 49 (2007).