

Bi-Te 및 Bi-Sb-Te 나노와이어로 구성된 열전소자의 형성공정

김민영 · 임수겸 · 오태성*

홍익대학교 신소재공학과

Fabrication Process of the Thermoelectric Module Composed of the Bi-Te and the Bi-Sb-Te Nanowires

Min-Young Kim, Su-Kyum Lim and Tae-Sung Oh*

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 121-791

초 록 : n형 Bi-Te 박막과 p형 Bi-Sb-Te 박막을 전기도금법으로 형성하여 열전특성을 측정하였으며, Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어의 전기도금 성장거동을 분석하였다. 알루미늄나 템플레이트의 200nm 직경의 나노기공 내에 전기도금으로 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어를 형성시 각기 81%와 77%의 filling 비를 나타내었다. 알루미늄나 템플레이트에 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어를 순차적으로 전기도금하여 열전소자를 구성하였으며, Bi-Te 나노와이어 부위의 Ni 전극과 Bi-Sb-Te 나노와이어 부위의 Ni 전극 사이에서 15 Ω의 저항이 측정되었다.

Abstract : Thermoelectric properties of the n-type Bi-Te and the p-type Bi-Sb-Te films were measured and the growth behaviors of the electrodeposited Bi-Te and Bi-Sb-Te nanowires were characterized. Filling ratios of 81% and 77% were obtained for electrodeposition of the Bi-Te and the Bi-Sb-Te nanowires, respectively, into the nano pores of 200 nm-diameter of an alumina template. A thermoelectric module, composed of the Bi-Te nanowires and the Bi-Sb-Te nanowires was processed by electrodeposition, and a resistance value of 15 Ω was measured between the Ni electrodes formed on the Bi-Te nanowires and the Bi-Sb-Te nanowires of the module.

Keywords: Thermoelectrics, Nanowire, Bismuth telluride, Electrodeposition.

1. 서 론

열전재료는 열전발전이나 전자냉각 분야에 응용하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁻⁴⁾ 최근 에너지원의 다양화와 폐에너지의 유효이용에 대한 필요성이 크게 대두됨에 따라 자동차 폐열발전을 비롯하여 산업폐열과 각종 열기관의 폐열을 이용한 열전발전에 관한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 전자냉각은 열응답 감도가 높고 국부냉각이 가능하며 작동부분이 없어 구조가 간단하

기 때문에, 고집적 IC나 레이저 다이오드 등 고출력 전자부품의 국부냉각소자와 더불어 각종 항온장치에 응용되고 있다.¹⁾

열전재료의 에너지 변환효율은 Seebeck 계수 α , 전기전도도 σ 및 열전도도 κ 에 의해 결정되는 성능지수 $Z (= \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa)$ 에 의존하며, 성능지수의 향상을 위해서는 Seebeck 계수 α 와 전기전도도 σ 의 증가와 더불어 열전도도 κ 의 감소가 요구된다.^{2,4)} 지난 수십년간 열전재료의 성능지수를 향상시키기 위한 연구가 다양하게 진행되어 왔으나, 기존의 벌크 열

*Corresponding author
E-mail: ohts@hongik.ac.kr

전재료들보다 에너지변환효율이 월등히 우수한 소재는 아직 개발되지 않은 실정이다.^{2,4)} 최근 벌크 열전재료에서 봉착한 변환효율의 한계를 극복하기 위해 나노스케일 열전재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁵⁻¹²⁾ 나노스케일 열전재료에서는 양자제한효과 (quantum confinement effect)에 의해 전기전도도를 저하시키지 않으면서 Seebeck 계수의 향상이 가능하며, 나노스케일 계면에서 포논 산란에 의한 격자 열전도도의 저하로 열전변환 효율이 크게 향상된다고 예측된다.⁵⁻⁹⁾

나노스케일 열전소자를 구현하기 위한 방안으로서 2차원 초격자와 더불어 1차원 나노와이어 어레이에 대한 연구가 진행되고 있으며, 궁극적으로는 초격자와 나노와이어가 결합된 0차원의 segmented 나노와이어 형태로 발전할 것으로 예측되고 있다.⁸⁾ 나노와이어 열전소자는 전력밀도의 향상이 가능하고 반응시간이 짧으며, 작은 온도차에 의해서도 높은 전압을 발생시킬 수 있고 시스템과의 일체화가 용이하기 때문에, MEMS와 같은 미세장치의 동력원인 MPG (micro power generator)로 적용이 가능하다.²⁾

전자냉각용으로는 광전부품이나 마이크로 센서의 정밀온도제어용 및 고효율 국부냉각용으로 응용할 수 있다. 이에 따라 최근 Bi₂Te₃계 나노와이어에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 이들 연구들은 거의 대부분 Bi₂Te₃계 나노와이어의 전기도금 형성공정에 국한되어 있을 뿐으로, 나노와이어들로 구성된 마이크로 소자의 형성공정이나 발전특성을 측정할 보고는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.^{8,13-15)}

본 연구에서는 나노와이어 열전소자기술과 관련하여, n형 Bi-Te 박막과 p형 Bi-Sb-Te 박막을 전기도금법으로 형성하여 열전특성을 분석하였으며, 이를 바탕으로 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어로 구성된 열전소자의 형성공정을 연구하였다.

2. 실험 방법

5M 질산에 Bi₂O₃ 분말과 TeO₂ 분말을 용해한 뒤 증류수를 첨가하여 질산의 농도를 1M로 낮추는 방법을 사용하여, Bi³⁺ 이온과 HTeO₂⁺ 이온의 농도의 합이 50 mM인 Bi-Te 도금용액을 제조하였다.

이때 도금용액내 Bi³⁺ 이온과 HTeO₂⁺ 이온의 몰 비율은 5:5로 고정하였다. Si 웨이퍼에 1 μm 두께의 Ti를 스퍼터링하여 전기도금 씨앗층을 형성한 후, 2.5 mA/cm²의 정전류를 인가하여 30 μm 두께의 열전특성 측정용 Bi-Te 박막을 형성하였다. Bi-Te 나노와이어를 형성하기 위해 우선 200 nm 크기의 나노 기공들이 형성되어 있는 50 μm 두께의 알루미늄 템프레이트의 밑면에 1 μm 두께의 Ti와 3 μm 두께의 Cu 층을 순차적으로 스퍼터링하여 전극층을 형성하였다. 이와 같은 알루미늄 템프레이트를 도금용액에 장입하고 2.5~10 mA/cm²의 정전류를 인가하여 알루미늄 템프레이트의 나노 기공들 내에 Bi-Te를 전기도금하여 Bi-Te 나노와이어 어레이를 형성하였다. Bi-Te 나노와이어 어레이가 형성되어 있는 알루미늄 템프레이트를 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰하여 Bi-Te 나노와이어의 성장속도를 분석하였다.

p형 Bi-Sb-Te 나노와이어는 2가지 다른 조성의 도금용액들을 사용하여 형성하였다. 첫번째 도금용액은 2M tartaric acid와 0.2M perchloric acid의 혼합용액에 Bi₂O₃, Sb₂O₃, TeO₂ 분말들을 순차적으로 용해하여 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 조성으로 제조하였다. 두 번째 도금용액으로는 3M tartaric acid와 0.3M perchloric acid의 혼합용액에 Bi₂O₃, Sb₂O₃, TeO₂ 분말들을 용해하여 10 mM Bi-30 mM Sb-20 mM Te 조성으로 형성하였다. 1 μm 두께의 Ti를 스퍼터링한 Si 기판을 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 조성의 도금용액에 장입하고 0.3~0.7 mA/cm²의 정전류를 인가하여 Bi-Sb-Te 박막을 형성하였다. 200 nm 크기의 나노 기공을 갖는 50 μm 두께의 알루미늄 템프레이트의 밑면에 1 μm 두께의 Ti와 3 μm 두께의 Cu 층을 순차적으로 스퍼터링한 후, 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 도금용액에 장입하고 0.3~0.7 mA/cm²의 정전류를 인가하여 나노 기공 내에 Bi-Sb-Te 나노와이어를 형성하였다. 또한 Ti/Cu 층을 형성한 알루미늄 템프레이트를 10 mM Bi-30 mM Sb-20 mM Te 조성의 도금용액에 장입하고 2.5~10 mA/cm²의 정전류를 인가하여 나노기공 내에 Bi-Sb-Te 나노와이어를 형성하였다. Bi-Sb-Te 나노와이어가 형성되어 있는 알루미늄 템프레이트를 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰하여 Bi-Sb-Te 나노와이어

Table 1. Composition and thermoelectric properties of the electrodeposited Bi-Te film

Composition (at%)	Thermoelectric properties		
	Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$)	Electrical resistivity ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	Power factor ($\text{W/K}^2 \cdot \text{m}$)
36% Bi-64% Te	-52	0.8	3.8×10^{-4}

의 성장속도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 2.5 mA/cm^2 의 전류밀도로 전기도금한 Bi-Te 박막의 조성과 열전특성을 나타내었다. Bi-Te 전기도금 박막은 36 at%의 Bi를 함유하고 있는 것으로 분석되었다. Bi-Te 전기도금 박막은 -52

$\mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 음의 Seebeck 계수로부터 n형 전도를 하는 것을 알 수 있다. 이는 Te-과잉 조성의 Bi_2Te_3 는 n형을 나타내며, 반면에 Bi-과잉 조성의 Bi_2Te_3 는 p형 전도를 한다는 보고와 잘 일치한다.¹⁶⁾ Bi-Te 전기도금 박막은 $3.8 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$ 의 출력인자 (power factor)를 나타내었으며, 이는 스퍼터링이나 진공증착법으로 형성한 Bi_2Te_3 계 박막에서 보고된 값과 유사하나 Bi_2Te_3 계 벌크 합금의 출력인자에 비해 1/10 이하의 낮은 값이다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 본 논문에서는 전기도금법으로 형성한 나노와이어 어레이를 이용한 열전소자의 형성공정을 주로 다루고자 하며, 전류밀도에 따른 Bi-Te 전기도금 박막의 조성 및 열전특성의 변화거동은 별도의 논문으로 보고할 예정이다.

Fig. 1에 Bi-Te 나노와이어를 형성하기 전의 알루미늄 템프레이트, 2.5 mA/cm^2 의 전류밀도로 Bi-

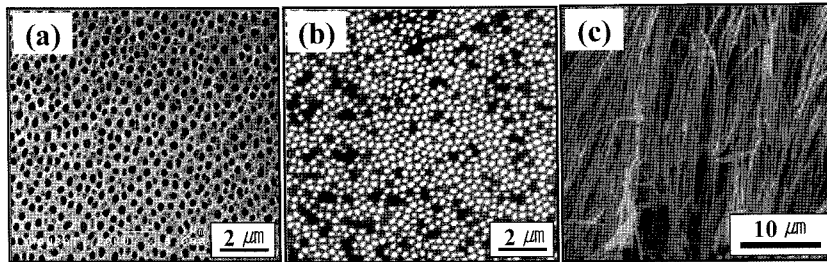


Fig. 1. SEM micrographs of an alumina template (a) before and (b) after electrodeposition of the Bi-Te nanowires, and (c) SEM micrograph of the Bi-Te nanowires.

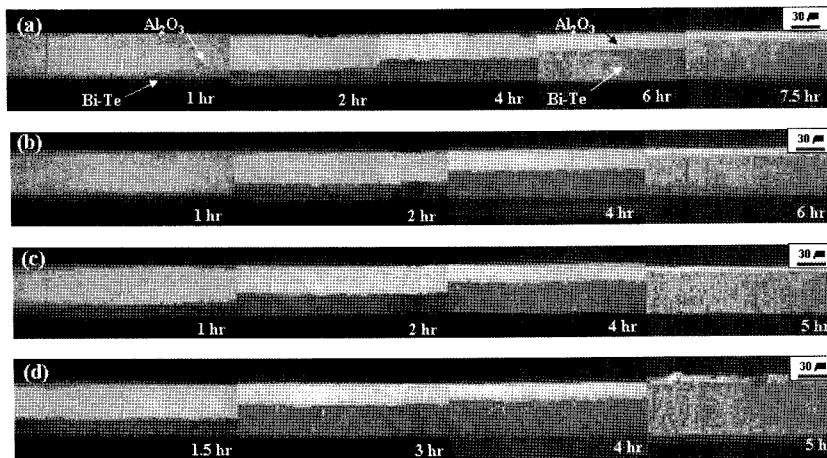


Fig. 2. Cross-sectional optical micrographs of the alumina templates after electrodeposition of the Bi-Te nanowires at current densities of (a) 2.5 mA/cm^2 , (b) 5 mA/cm^2 , (c) 7.5 mA/cm^2 , and (d) 10 mA/cm^2 .

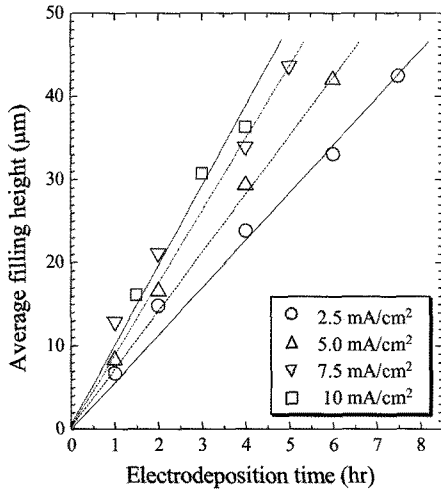


Fig. 3. Average length of the Bi-Te nanowires electrodeposited at various current densities as a function of the electrodeposition time.

Te 나노와이어를 형성한 알루미늄 템프레이트 및 알루미늄 템프레이트를 에칭하여 제거하고 관찰한 Bi-Te 나노와이어의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 1(b)에서 검은 부위는 Bi-Te 나노와이어가 형성되지 않은 부위이며, 흰 부위는 200 nm 크기의 나노기공 내에 Fig. 1(c)와 같은 Bi-Te 나노와이어가 형성된 부위로 81%의 filling 비를 나타내었다.

2.5~10 mA/cm²의 전류밀도를 인가하면서 도금 시간을 변화시키며 Bi-Te 나노와이어를 형성한 알루미늄 템프레이트의 단면 광학사진을 Fig. 2에 나타내었다. 또한 이와 같은 광학현미경 사진 관찰을 바탕으로 분석한 2.5~10 mA/cm² 범위의 각 전류밀도에서 도금시간에 따른 Bi-Te 나노와이어의 평균 성장길이를 Fig. 3에 나타내었다. 도금전류밀도를 2.5 mA/cm²에서 10 mA/cm²로 증가시키며 따라 Bi-Te 나노와이어의 성장속도가 6.1 µm/hr에서

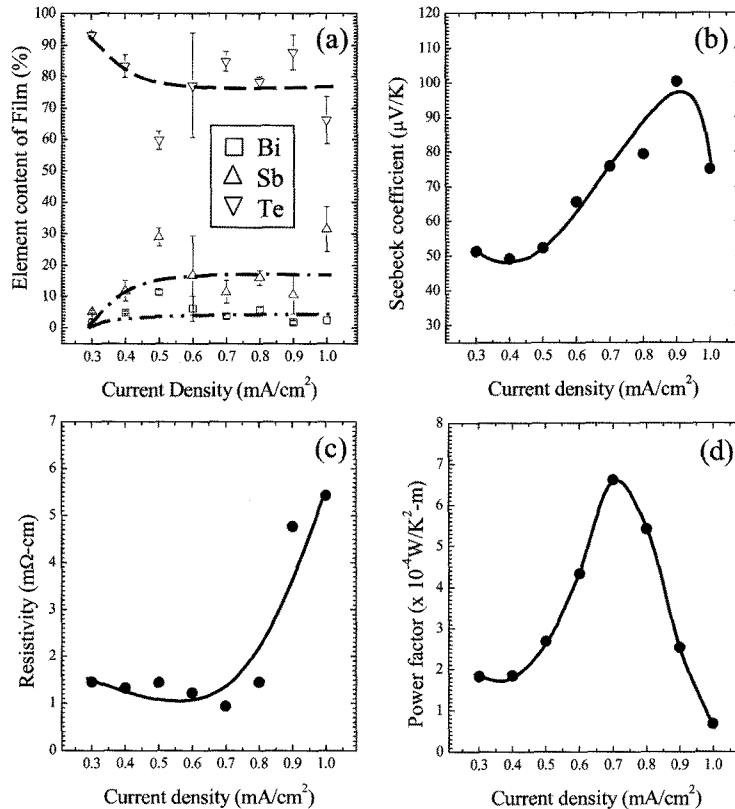


Fig. 4. (a) Compositions, (b) Seebeck coefficients, (c) electrical resistivities, and (d) power factors of the Bi-Sb-Te films electrodeposited in the 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te solutions.

10.6 $\mu\text{m/hr}$ 로 증가하였다.

Fig. 4에 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 조성의 도금용액에서 형성한 Bi-Sb-Te 전기도금 박막의 전류밀도에 따른 조성 및 열전특성의 변화를 나타내었다. Fig. 4(a)와 같이 전류밀도를 0.3 mA/cm²에서 0.6 mA/cm² 까지 증가시키에 따라 Bi-Sb-Te 박막에서 Te 함량이 감소하고 Sb 함량이 증가하였다. 그러나 0.6 mA/cm² 이상의 전류밀도에서는 조성 변화를 크게 관찰할 수 없었으며, 이로부터 이 범위의 전류밀도에서는 전류밀도에 따른 전위의 변화가 거의 발생하지 않는다고 생각할 수 있다. Fig. 4(b)와 같이, Bi-Sb-Te 전기도금 박막은 50~100 $\mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 양의 Seebeck 계수로부터 p형 전도를 하는 것을 알 수 있다. Fig. 4(d)와 같이 0.7 mA/cm²의 전류밀도로 전기도금한 Bi-Sb-Te 박막이 $6.6 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$ 의 최대 출력인자를 얻었다.

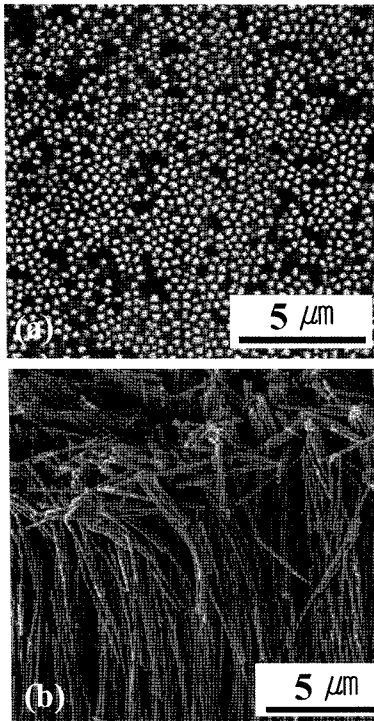


Fig. 5. SEM micrographs of (a) the alumina template after electrodeposition of the Bi-Sb-Te nanowires in the 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te solution and (b) the Bi-Sb-Te nanowires after etching-off the alumina template.

1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 조성의 도금용액에서 0.7 mA/cm²의 전류밀도를 인가하여 p형 Bi-Sb-Te 나노와이어를 형성한 알루미늄 템플레이트 및 알루미늄 템플레이트를 에칭하여 제거하고 관찰한 Bi-Sb-Te 나노와이어의 주사전자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에서 흰 부위는 200 nm 크기의 기공 내에 Fig. 5(b)와 같은 Bi-Sb-Te 나노와이어가 형성된 부위로 77%의 filling 비를 나타내었다. Bi-Sb-Te 나노와이어 filling 전후의 알루미늄 템플레이트에 대해 X-선회절 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 나노와이어 filling 전에는 X-선 회절피크가 나타나지 않아 알루미늄 템플레이트가 비정질임을 알 수 있으며, 나노와이어 filling 후에는 Bi-Sb-Te 회절피크들이 관찰되어 알루미늄 템플레이트의 나노기공들이 Bi-Sb-Te 나노와이어로 filling 되었음을 확인할 수 있었다.

1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 도금용액 내에서 0.7 mA/cm²의 전류밀도를 6시간동안 인가하여 Bi-Sb-Te 나노와이어를 형성한 알루미늄 템플레이트의 단면 광학현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과에서와 같이 Bi-Sb-Te 나노와이어의 성장속도는 약 1.2 $\mu\text{m/hr}$ 로 Fig. 3에 나타낸 Bi-Te 나노와이어의 성장속도에 비해 매우 느렸다. 이와

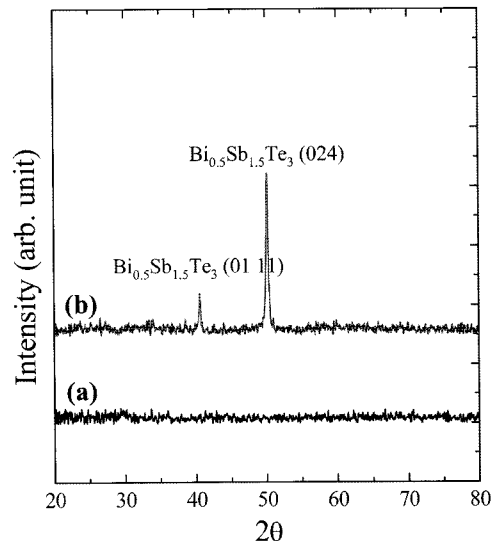


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the alumina template (a) before and (b) after electrodeposition of the Bi-Sb-Te nanowires.

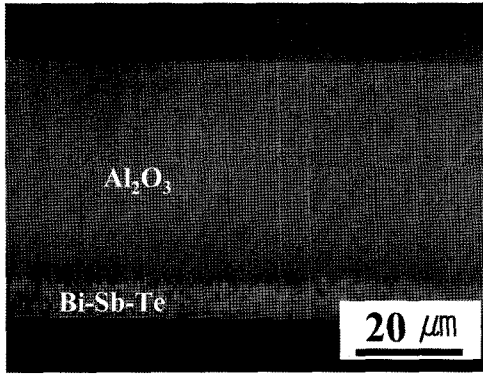


Fig. 7. Cross-sectional optical micrograph of the alumina template after electrodeposition of the Bi-Sb-Te nanowires in the 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te solution at a current density of 0.7 mA/cm² for 6 hours.

같은 문제점을 해결하기 위해 10 mM Bi-30 mM Sb-20 mM Te 조성의 도금용액에서 2.5~10 mA/cm²의 전류밀도를 인가하여 알루미나 템프레이트의 나노기공 내에 Bi-Sb-Te 나노와이어를 성장시켰다. Fig. 8에 10 mM Bi-30 mM Sb-20 mM Te 도금용액에서 2.5~10 mA/cm²의 전류밀도를 인가하면서 도금시간을 변화시키며 Bi-Sb-Te 나노와이어

를 성장시킨 알루미나 템프레이트의 단면 광학사진을 나타내었다. 또한 이와 같은 광학현미경 사진 관찰을 바탕으로 분석한 2.5~10 mA/cm² 범위의 각 전류밀도에서 도금시간에 따른 Bi-Sb-Te 나노와이어의 평균 성장길이를 Fig. 9에 나타내었다. 도금전류밀도를 2.5 mA/cm²에서 10 mA/cm²로 증가시키에 따라 Bi-Sb-Te 나노와이어의 성장속도가 7.7 μm/hr에서 46.3 μm/hr로 증가하였다. 이와 같은 Bi-Sb-Te 나노와이어의 성장속도는 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 도금용액에서 0.7 mA/cm²의 전류밀도로 성장한 경우에 비해 매우 빠른 것으로, 이는 도금용액의 농도와 전류밀도의 증가에 기인한다.

알루미나 템프레이트내에 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어를 전기도금하여 열전소자를 구성하기 위한 공정 모식도를 Fig. 10에 나타내었다. 한 개의 알루미나 템프레이트에서 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어의 전기도금을 각기 별도로 진행하기 위하여 알루미나 템프레이트의 뒷면에서 가운데 3 mm 폭을 제외한 다른 부위에 0.1 μm 두께의 Ti와 3 μm 두께의 Cu를 순차적으로 스퍼터링하여 Ti/Cu 전기도금 씨앗층을 형성하였다. 포토리소그래피로 나노와이어 도금용 패턴을

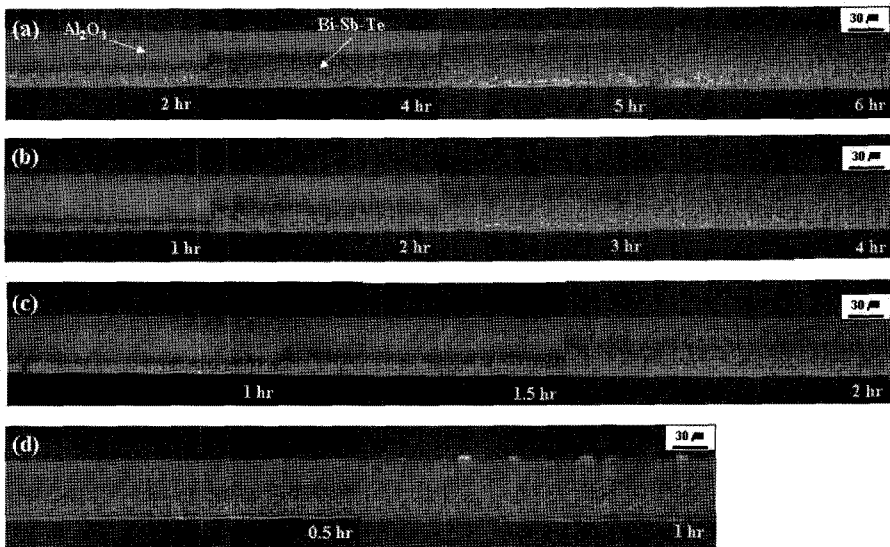


Fig. 8. Cross-sectional optical micrographs of the alumina templates after electrodeposition of the Bi-Sb-Te nanowires in the 10 mM Bi-30 mM Sb-20 mM Te solution at current densities of (a) 2.5 mA/cm², (b) 5 mA/cm², (c) 7.5 mA/cm², and (d) 10 mA/cm².

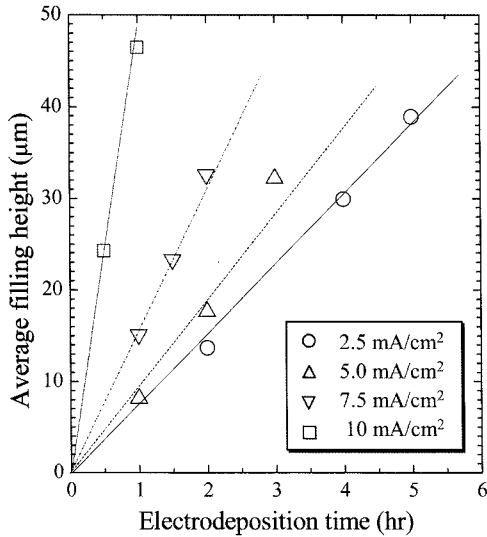


Fig. 9. Average length of the Bi-Sb-Te nanowires electrodeposited in the 10 mM Bi-30 mM Sb-20 mM Te solution at various current densities as a function of the electrodeposition time.

형성하기 위해 알루미늄 템플레이트의 앞면 전체에 포토레지스트(PR)를 스핀코팅 하면 PR이 알루미늄 템플레이트의 모든 나노 기공 내로 들어가게

된다. 그러나 나노와이어를 도금하기 위한 부위에서 나노기공 내에 들어간 PR을 제거하는 것이 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 템플레이트의 앞면에서 Bi-Te 나노와이어 형성부위와 Bi-Sb-Te 나노와이어 형성부위를 각기 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 의 면적으로 open 시킨 뒤 나머지 부분은 PR을 도포하고 curing 함으로써 나노와이어 도금부위만 노출된 PR 패턴을 형성하였다.

PR 패턴이 형성된 알루미늄 템플레이트에 대해 우선 Bi-Sb-Te 나노와이어 형성을 위해 패터닝된 부위를 파라핀 필름으로 덮은 다음에 Bi-Te 도금용액에 장입하여 Bi-Te 나노와이어용 패터닝 부위만이 Bi-Te 도금용액에 노출되도록 하였다. 알루미늄 템플레이트 밑면의 Ti/Cu 전기도금용 씨앗층에 2.5 mA/cm^2 의 전류밀도를 인가하여 $50 \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 템플레이트 내에 Bi-Te 나노와이어를 $40 \mu\text{m}$ 길이로 성장시킨 뒤, Bi-Te 나노와이어와 Ni 전극 사이의 계면 관찰을 용이하게 하기 위해 Bi-Te 나노와이어 위에 Au를 2 mA/cm^2 의 전류밀도로 30분 전기도금하였다. Au 전기도금 후에 시편을 Ni 도금용액에 넣고 Ti/Cu 전기도금 씨앗층에 10 mA/cm^2 의 전류밀도를 인가하여 Bi-Te 나노와이어의 Au 층 위에 Ni 전극을 전기도금하였다.

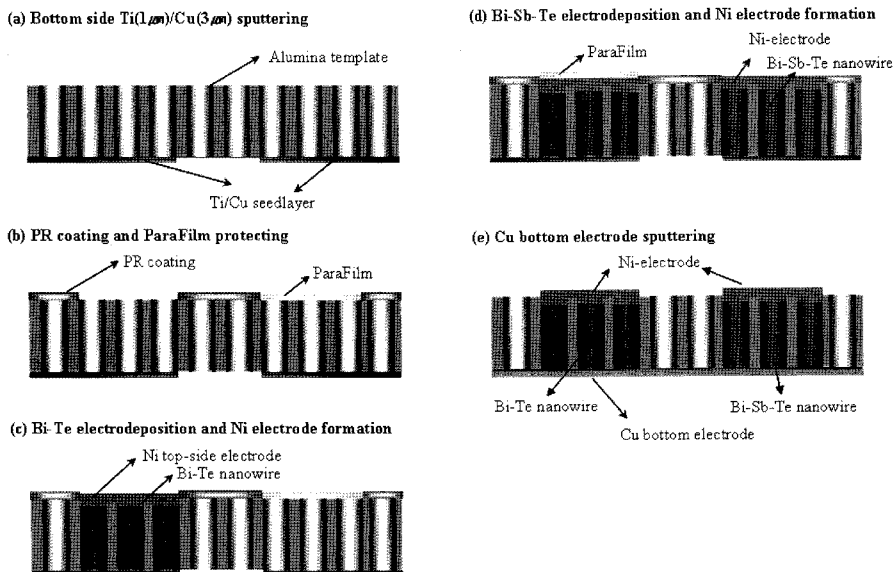


Fig. 10. Schematic illustration of the fabrication process for the thermoelectric module composed of the Bi-Te and the Bi-Sb-Te nanowires.

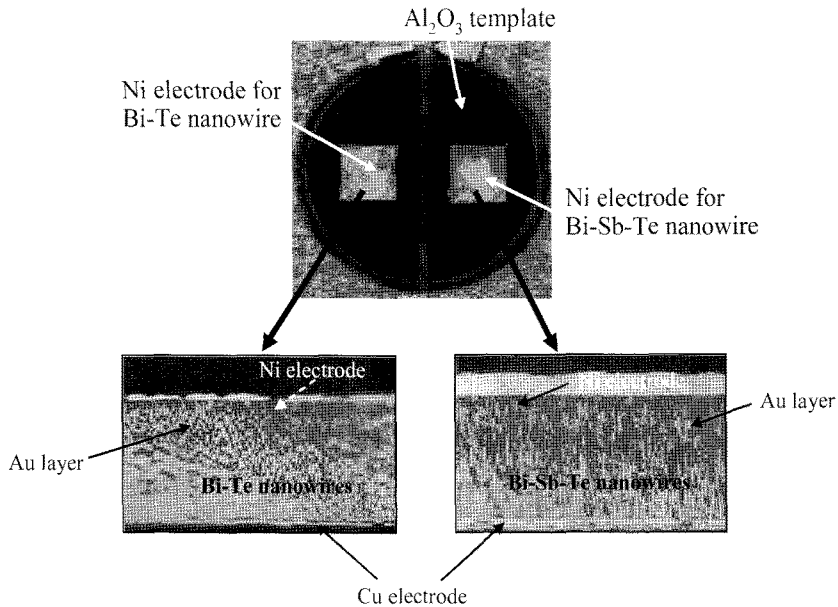


Fig. 11. Optical micrograph and scanning electron micrographs of the thermoelectric module composed of the Bi-Te and the Bi-Sb-Te nanowires.

Ni 전극을 형성한 Bi-Te 나노와이어 부위를 파라핀 필름으로 덮은 다음에, Bi-Sb-Te 나노와이어 도금용 패턴을 막아 놓은 파라핀 필름을 제거하였다. 이와 같은 시편을 10 mM Bi-30 mM Sb-20 mM Te 도금용액에 장입하여 Bi-Sb-Te 나노와이어용 패턴 부위가 Bi-Sb-Te 도금용액에 노출되도록 하였다. 알루미늄나 템프레이트 밀면의 Ti/Cu 전기도금용 씨앗층에 2.5 mA/cm^2 의 전류밀도를 인가하여 Bi-Sb-Te 나노와이어를 $40 \mu\text{m}$ 길이로 성장시키고, Bi-Te의 경우와 동일하게 Bi-Sb-Te 나노와이어 위에 Au 층과 Ni 전극을 전기도금하였다. 그런 다음에 알루미늄나 템프레이트의 밀면 전체에 $2 \mu\text{m}$ 두께의 Cu를 스퍼터링하여 Bi-Te 나노와이어 형성용 Ti/Cu 전극과 Bi-Sb-Te 나노와이어 형성용 Ti/Cu 전극을 전기적으로 연결함으로써, Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어로 구성된 열전소자를 형성하였다.

Fig. 10에 있는 공정 모식도를 사용하여 제작한 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어로 이루어진 열전소자의 광학현미경 사진 및 Bi-Te 나노와이어 부위와 Bi-Sb-Te 나노와이어 부위의 단면 주사전자현미경 사진을 Fig. 11에 나타내었다. 각 나노와이어 부위의 단면 주사전자현미경 사진에

서 Bi-Te 나노와이어들과 Bi-Sb-Te 나노와이어들 위에 Au 층과 Ni 전극이 잘 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 11에 있는 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어로 이루어진 열전소자에 대해 DMM(Digital multimeter)을 사용하여 2-point probe 법으로 열전소자 상단의 두 Ni 전극 (Bi-Te 부위의 Ni 전극과 Bi-Sb-Te 부위의 Ni 전극) 사이에서 15Ω 의 저항을 측정하였다. 이와 같이 저항이 측정된 결과로부터 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어들이 서로 전기적으로 직렬 연결되어 열전소자가 성공적으로 구성되었음을 확인할 수 있었다. 향후 Fig. 11에 나타난 열전소자의 양단 (알루미늄나 템프레이트의 밀면과 윗면)에 온도차를 부여하고 상단의 두 Ni 전극 사이에서 발생하는 전압과 전류를 측정함으로써, Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어들로 구성된 열전소자의 열전 발전특성을 측정할 계획이다.

4. 결 론

(1) Bi/(Bi+Te) 이온농도비가 0.5인 50 mM Bi-Te 도금용액에서 2.5 mA/cm^2 의 전류밀도로 전기도금한 Bi-Te 박막은 36%의 Bi를 함유하고 있으며, -

51.6 $\mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었다. Bi-Te 전기도금 박막은 Bi_2Te_3 계 스퍼터링 박막이나 진공 증착 박막의 출력인자와 유사한 $3.8 \times 10^{-4} \text{W/K}^2 \cdot \text{m}$ 의 출력인자를 나타내었다.

(2) 200 nm 직경의 나노가공을 갖는 알루미늄 템프레이트에 2.5 mA/cm^2 의 전류밀도로 전기도금하여 Bi-Te 나노와이어를 형성시 81%의 filling 비를 나타내었으며, 도금전류밀도를 2.5 mA/cm^2 에서 10 mA/cm^2 로 증가시킴에 따라 Bi-Te 나노와이어의 성장속도가 $6.1 \mu\text{m/hr}$ 에서 $10.6 \mu\text{m/hr}$ 로 증가하였다.

(3) 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 도금용액에서 $0.3 \sim 0.9 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 인가하여 전기도금한 p형 Bi-Sb-Te 박막은 50~100 $\mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 0.7 mA/cm^2 의 전류밀도로 전기도금시 $6.6 \times 10^{-4} \text{W/K}^2 \cdot \text{m}$ 의 최대 출력인자를 나타내었다.

(4) 1.5 mM Bi-7.2 mM Sb-12.4 mM Te 도금용액에서 0.7 mA/cm^2 의 전류밀도를 인가하여 알루미늄 템프레이트의 200nm 직경의 기공 내에 p형 Bi-Sb-Te 나노와이어를 전기도금시 77%의 filling 비를 나타내었다.

(5) 알루미늄 템프레이트내에 Bi-Te 나노와이어와 Bi-Sb-Te 나노와이어를 순차적으로 전기도금하여 이들 나노와이어들이 전기적으로 직렬연결된 열전소자를 구성할 수 있었으며, Bi-Te 나노와이어 부위의 Ni 전극과 Bi-Sb-Te 나노와이어 부위의 Ni 전극 사이에서 15Ω 의 저항이 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 지원 및 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 나노소재기술개발사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boca Raton, 1995), Sections E & G.
2. M. A. Ryan and J-P. Fleurial, Electrochem. Soc. Interface 11, 30 (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. B. W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouki, and A. Majumdar, Phys. Rev. Lett. 96, 45901 (2006).
5. R. Venkatasubramanian, Phys. Rev. B 61, 3091 (2000).
6. X. Sun, Z. Zhang, and M. S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 74, 4005 (1999).
7. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, and P. Gogna, Adv. Mater. 19, 1 (2007).
8. B. Yoo, F. Xiao, K. Bozhilov, J. Herman, M. Ryan, N. Myung, Adv. Mater. 19, 296 (2007).
9. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Nature 413, 597 (2001).
10. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. Laforge, Science 297, 2229 (2002).
11. T. Koga, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, J. L. Liu, K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 77, 1490 (2000).
12. O. Yamashita and H. Odahara, J. Mater. Sci. 42, 5867 (2007).
13. A. L. Prieto, M. S. Sander, M. S. Martin-Gonzalez, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy, J. Am. Chem. Soc. 123, 7160 (2001).
14. W. Wang, Q. Huang, F. Jia, and J. Zhu, J. Appl. Phys. 96, 615 (2004).
15. J. R. Lim, J. F. Whitacre, J.-P. Fleurial, C.-K. Huang, M. A. Ryan, N. S. Myung, Adv. Mater. 17 (2005) 1488.
16. W. M. Yim and F. D. Rosi, J. Solid-State Electronics 15, 1121 (1972).
17. K. Y. Lee, D. B. Hyun, and T. S. Oh, J. Korean Metall. Mater. 40, 333 (2002).
18. T. S. Oh, D. B. Hyun, and N. V. Kolomoets, Scripta Mater. 42, 849 (2000).