

전기도금법에 의한 열전 나노와이어 제조
Electrodeposition of Thermoelectric Nanowires

이규환^{1*}, 이경환¹, 김동호¹, 이진환¹, 김옥중²

- (1) 한국기계연구원 부설 재료연구소, 표면기술연구부
- (2) 한국기계연구원 에너지기계연구센터

초 록: 열전재료는 냉각과 발전 분야에서 매우 매력적인 친환경 에너지 소재이다. 열전 재료의 효율을 나타내는 성능지수는 ZT로 나타내는데, 기존의 bulk 재 열전소재의 경우 그 값이 1 내외이다. 그러나 기존의 타 기술과의 경쟁에서 우위를 점하기 위해서는 ZT 값이 3이 되어야 한다. 이론적인 계산에 의하면 나노 박막이나 나노와이어 형태로 열전재료를 제어할 함으로써 ZT 값의 현저한 향상이 예상되어 ZT 값이 3이상의 값도 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 전기도금법은 나노와이어 형태의 열전재료를 경제적으로 대량 생산할 수 있는 가장 유력한 방법이다. 본 발표에서는 전기도금법을 이용하여 n-형 BiTe 계와 p-형 BiSbTe계 열전반도체 나노와이어를 제조하고 그 특성을 측정 한 연구결과를 소개한다.

1. 서 론

열전성능을 나타내는 지수는 Z로 나타내는데, Z값은 Seebeck 계수와 전기전도도 및 열전도도의 함수이다.

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T$$

여기서 α 는 Seebeck 계수, σ 는 전기전도도, κ 는 열전도도, T 는 온도이다. 열전 재료의 성능을 증가시키기 위해서는 Seebeck 계수가 크거나, 전기전도도가 높거나, 열전도도가 낮아야 한다. 즉, 반도체 재료를 선택하고 전자의 이동은 자유롭되 phonon의 이동을 제한하는 재료적 설계를 함으로써 높은 효율의 열전재료를 개발할 수 있다. 이러한 방법으로 그림 1에서 보듯이 재료를 수 나노의 주기를 갖는 초격자구조의 박막을 만들거나 나노와이어를 만들면 그 성능지수가 양자구속효과로 인하여 현격하게 증가한다는 이론적 예측이 발표된 바 있다. 이 결과는 재료의 나노구조 제어를 통하여 열전재료의 ZT 값이 실용적 의미가 있는 3이상으로 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 초격자와 같은 구조는 MBE와 같은 초고가 공정을 이용하여야 하므로 실용화하기에는 어려운 점이 많다. 본 연구에서는 진공 코팅공정에 비하여 경제적인 방법으로 성능지수가 매우 높은 열전 재료를 소재를 제조하기 위하여 전기도금법을 이용하여 BiTe계 및 BiSbTe계 나노와이어를 합성하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 직경 40 nm, 길이 20 μ m의 금속 nano wire를 제조하기 위하여, 시판 AAO template를 사용하여 직경 200 nm, 길이 15 μ m의 Bi₂Te₃ nanowire를 제조하였다. n-형 Bi₂Te₃용 도금용액은 1M 질산용액에 Bi와 Te를 용해한 것이고, p-형 (Bi_xSb)₂Te₃용 도금용액은 Bi, Sb 및 Te를 tartaric acid (주석산)와 질산에 용해시켜 사용하였다. 도금 용액의 온도는 상온이었으며 도금은 포텐시오스타트를 이용하여 정전위 및 정전류법을 사용하였다.

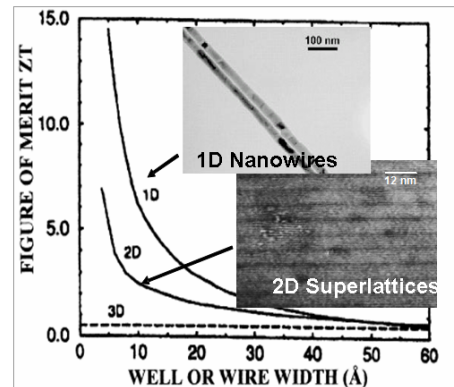


그림 1 저차원에서의 열전성능 변화 예측 (1)

2.2 실험결과

그림 2는 용액에 Bi 이온의 농도를 변화시키면서 정전류법으로 도금을 한 뒤 도금막의 조성을 분석한 것이다.

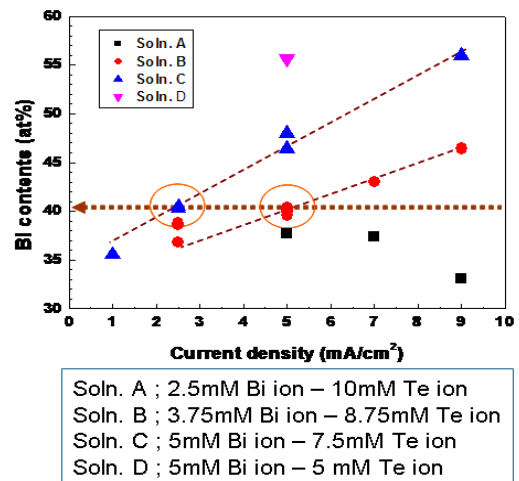


그림 2 용액농도와 전류밀도에 따른 도금막의 조성 변화

전류밀도가 커질수록 Bi의 양은 증가한다. 또한 도금용액 중에 Bi의 농도가 높을수록 도금막중의 Bi 양 또한 증가한다. Bi의 산화환원 전위는 Te보다 낮기 때문에 도금전류밀도가 커질수록, 즉 과전압이 커질수록 Bi의 석출량이 상대적으로 증가한다는 것을 의미한다. 또한 Te와 합금도금을 할 경우, Bi 단독용액일때의 석출전위보다 높은 전위에서 Bi가 석출이 되는 이상공석형 합금도금 기구를 나타낸다. 용액 B의 5 A/dm² 과 용액 C의 2.5 A/dm²에서 반도체의 화학양론비를 만족하는 Bi₂Te₃ 도금막을 얻을 수 있었다. 그림 3은 그림 2의 각 도금조건에서 얻어는 Bi_xTe 도금막의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 보듯이 도금층이 용액 B의 5 A/dm²일 때 가장 치밀한 표면형상을 나타냈다. 여기서 얻어진 조성과 도금조건을 바탕으로 AAO template를 이용하여 도금을 수행함으로써 그림 4의 (a), (b)와 같은 n-형 Bi₂Te₃ 나노와이어를 얻을 수 있었다. 동일한 방법으로 p-형 (Bi,Sb)₂Te₃ 나노와이어도 전기도금법으로 제조하였으며 그림 4의 (c)와 (d)에 나타내었다.

3. 결 론

질산과 주석산을 기본으로 한 Bi, Sb, Te 용액으로부터 n-형 Bi₂Te₃ 및 p-형 (Bi,Sb)₂Te₃ 열전 도금막 생성조건을 찾았고, 이를 이용하여 동일 조성을 갖는 열전 반도체 나노와이어를 제조하였다.

감 사 의 글

본 연구는 산업기술 이사회 일반사업 및 재료연구소 기본 연구사업으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] M.S. Dresselhaus et al. "Low dimensional thermoelectric materials" Physics of the Solid State, 41, 5, 679, 1999.
- [2] A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys (vol. 1)", Academic Press Inc. (1963).

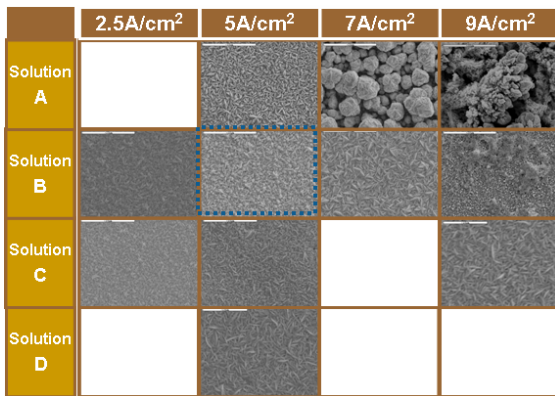


그림 3 그림 2의 조건에 따른 BiTe 도금막의 표면형상

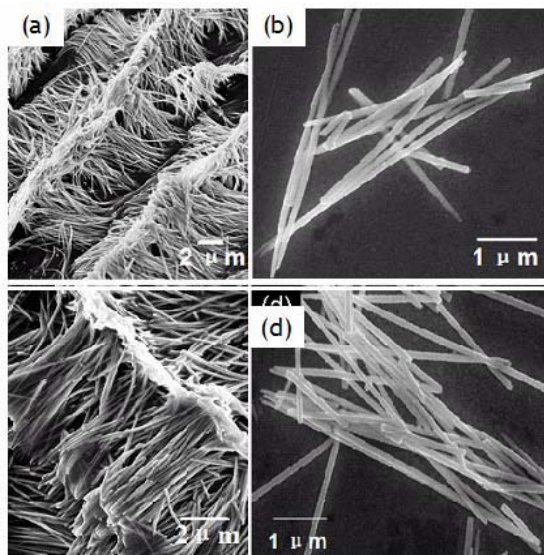


그림 4 BiTe 나노와이어 (a), (b) 및 BiSbTe 나노와이어의 SEM 사진 (c), (d)