

전기방사로 제작된 산화물 나노사 열전 pn 커플의 제작 및 특성

이동훈, 조경아^a, 최진용, 김상식^b

고려대학교 전기전자공학과

Fabrication and Characterization of a Thermoelectric pn Couple Made of Electrospun Oxide Nanofibers

Donghoon Lee, Kyoungah Cho^a, Jinyoung Choi, and Sangsig Kim^b

Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received January 26, 2015; Revised March 24, 2015; Accepted March 24, 2015)

Abstract: In this study, we propose a novel fabrication of an oxide-based lateral thermoelectric pn couple and investigate the characteristics of the thermoelectric couple. Electrospun ZnO and LaSrCoO₃ nanofibers are used as n - and p -legs of the couple, respectively. The Seebeck coefficients of the n - and p -type nanofibers and the pn couple are -98.1 μ V/K, 42.4 μ V/K, and 118.8 μ V/K, respectively. The thermoelectric couple generates an output voltage of 484.7 μ V at a temperature difference of 4.1 K.

Keywords: Thermoelectric, Electrospinning, Oxide, Nanofiber, Couple

1. 서론

열에너지를 전기에너지로 변환하는 열전발전은 친환경 에너지원으로 각광 받고 있으나 낮은 발전 효율로 인하여 아직까지 상용화에는 어려움이 있다. 열전 변환 에너지 효율을 결정하는 열전소재의 성능을 나타내는 지표는 무차원 성능지수인 ZT로 표기하며, 이는 제벡 계수, 전기전도도와 열전도도로 구성된다 [1,2]. 열전발전 분야에서 초기 연구는 높은 제벡계수를 갖는 중금속 반도체 물질 합성 위주의 연구가 진행 되었으나, 최근에는 중금속 물질들의 독성과 열적 화학적 안정성이 떨어지는 이유로 산화물계 물질들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 대표적인 산화물계 물질

인 NaCo_{2-x}Cu_xO₄, Sr_{1-x}La_xTiO₃, Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O와 La_{1-x}Sr_xCoO₃ 등의 ZT값은 0.08, 0.09, 0.65와 0.18로 낮은 수치를 보이고 있다 [3-6]. 따라서 낮은 산화물계 물질의 ZT 값을 향상시키기 위해, 전기전도도는 유지 하면서 열전도도를 낮추는 방법들이 다양하게 연구되고 있다.

산화물의 형태를 나노사(nanofibers, NFs)로 만들게 되면 벌크형태에 비해 열전도도를 10% 정도 낮출 수 있다는 것이 최근에 알려지면서, 열전소재로서 산화물 나노사가 주목받기 시작했다 [7]. 전기방사법으로 제작 되는 나노사는 굵기 조절이 비교적 쉽고, 제작 과정이 단순하고, 경제적으로 대량생산이 가능하다는 추가적인 장점이 있다. 현재까지 나노사를 이용한 열전 연구는 시작단계로, 한 타입에 관한 나노사 열전소재가 연구되고 있다. p -형 물질로는 Ca₃Co₄O₉, LaSrCoO₃, SrBiCoO 나노사가, n -형으로 ZnO 나노사가 각각 연구되고 있으나, 두 타입의 나노사를 이용한 열전커플은 아직까지 연구된 바가 없다 [7-10].

a. Corresponding author; chochem@korea.ac.kr

b. Corresponding author; sangsig@korea.ac.kr

나노사를 커플로 구성하기 위해서는 나노사의 패터닝과 얼라이닝이 기술이 기본적으로 필요하다. 현재까지 이용되는 나노사의 패터닝 공정으로는 미소접촉(micro-contact), 경화(hardening), 식각(etching)법들이 있다 [11-13]. 미소접촉법은 polydimethylsiloxane (PDMS) 기판에 나노사를 형성한 후 원하는 곳에 직접 트랜스퍼 하는 공정이고, hardening법은 나노사 제작시에 감광제를 혼합하여 원하는 부분에만 자외선 레이저(ultraviolet laser)를 노광시켜 굳히는 공정이고, 식각법은 원하지 않는 부위에 나노사를 반응성 이온 식각(reactive ion etching)을 하여 제거하는 공정이다. 하지만 미소접촉법은 쉽게 제작이 가능하지만 얼라이닝과 분해능이 낮다는 단점이 있고, 경화법은 분해능이 좋고 얼라이닝이 가능한 장점이 있으나, 다른 물질과의 합성을 통해 기존의 물질의 물성적인 변화가 유도되고 제작 후에 표면 거칠기가 나빠지는 단점이 있다. 식각법 또한 얼라이닝과 분해능 면에서 장점을 가지고 있으나, 혼합물과 화합물의 경우 식각조건을 맞추는 것이 상당히 어려운 단점이 있다. 이러한 패터닝 공정의 개선이 이루어진다면 산화물 나노사의 열전커플에 대한 연구가 활발해질 뿐만 아니라 열전물질로서 나노사의 활용범위는 크게 넓어질 것으로 기대된다. 따라서 이 연구에서는 전기방사법을 통해 *n*-형 ZnO 나노사와 *p*-형 LaSrCoO₃ 나노사를 제작하고 패터닝 공정을 통해 나노사의 열전커플을 제작하고, 열전 특성을 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

전기방사로 제작되는 *n*-형과 *p*-형의 나노사를 제작하기 위한 전구체 용액은 다음과 같이 준비되었다. *n*-형 전구체 용액은 zinc acetate dihydrate를 1:1 비율의 물과 에탄올에 녹여 12.2% wt/vol 를 제조하였고, polyvinyl pyrrolidone (PVP)를 에탄올에 녹여 10% wt/vol를 제조한 후, 두 용액을 균일하게 혼합하여 준비하였다. *p*-형 전구체 용액은 lanthanum(III) nitrate hexahydrate, cobalt(II) nitrate hexahydrate, strontium nitrate를 각각 물에 녹여 각각 12.6% wt/vol, 8.3% wt/vol, 0.3% wt/vol로 제조하였고, PVP를 에탄올에 녹여 10% wt/vol를 제조한 후, 두 용액을 균일하게 혼합하여 준비하였다. 한 쌍의 *pn* 커플은 열적으로는 병렬연결이 되고 전기적으로는 직렬연결이 되도록 설계하였다.

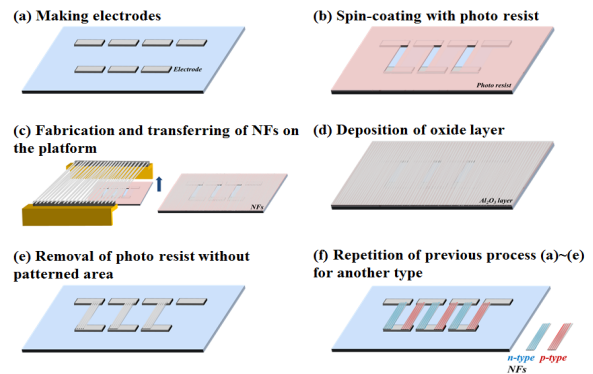


Fig. 1. (a)~(f) fabrication process.

본 연구에서의 열전커플은 히터에 100 μm 떨어진 위치에 고온부 전극이 위치하고 그 곳에서 160 μm 떨어진 위치에 저온부 전극이 위치하여 두 전극 간에 충분한 온도차가 발생하도록 구성하였다. 이후, 앞서 제작된 전구체 용액을 주사기에 넣고 0.5 $\mu\text{l}/\text{min}$ 의 피딩 속도로 용액을 공급하면서 0.25 mm 굵기의 바늘에 8 kV의 전압을 가해주어 나노사를 형성하였다. 열전커플에서 각 타입의 나노사는 50 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 크기의 직사각형 영역 안에 촘촘히 넣어 네트워크를 형성하였고, 전극과 나노사와의 Ohmic 컨택을 위해 5.37 eV의 큰 일함수를 갖는 텅스텐을 선택하여 전극에서의 컨택에 의한 손실을 최소화하였다.

열전커플의 공정 과정을 보다 상세히 설명하면 그림 1과 같다. (a) 기판위에 전극을 생성한 후 (b) 그 위에 photo-resist(PR)를 전면 코팅 후 나노사가 위치될 부분에 노광공정을 통해 PR을 제거하였다. (c) 전기방사법으로 제작된 *n*-형 나노사를 기판 위에 물리적으로 트랜스퍼 하였다. (d) 원자층 증착 (atomic layer depotion: ALD) 장비를 이용하여 Al₂O₃ 보호층을 삽입하여 습식 식각(wet etching) 시에 모든 나노사가 제거되는 것을 방지하였다. (e) 에탄올로 습식 식각을 진행하면 PR용액이 제거됨에 따라 PR용액 위의 나노사들을 제거하고, PR이 없는 부분위의 나노사는 Al₂O₃ 보호층의 보호에 의해 나노사가 남도록 하여 패터닝 공정을 완성하였다. (f) *p*-형 나노사가 위치할 부분에 *p*-형 나노사를 이용하여 동일한 과정인 (a)~(e)를 반복하여 *pn* 커플의 제작을 완성하였다. 위와 같은 공정으로 제작된 나노사 열전 커플을 한시간 동안 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리한 후로(furnace)를 이용하여 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열처리를 진행하였다.

열전커플의 전기적 특성은 Keithley 4200으로 측정하였으며, 물질 양단의 온도는 FLIR A645SC IR 카메라의 이미지를 이용하여 측정하였다. 본 연구에서 열전커플의 특성은 대기 중에서 측정되었다. 또한 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD, smartlab)을 통해 산화물의 형성 여부를 확인하였고, 주사전자 현미경(scanning electron microscope: SEM, JSM-7600F)을 이용하여 나노사의 표면과 굵기를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 본 연구에서 진행한 새로운 패터닝 공정을 통해 제작된 한 쌍의 *pn* 커플의 광학 이미지이고, 사각형으로 표시 한 것은 *pn* legs의 확대 이미지이다.

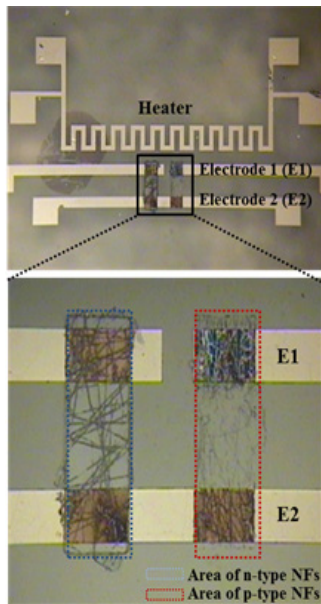


Fig. 2. Optical images of a platform for a *pn* couple with a pair of rectangularly patterned legs.

그림에서 보이는 것과 같이 히터와 가까이 위치하고 있는 고온부 전극 E1과 멀리 떨어져있는 저온부 전극 E2 사이에 나노사들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. *n*-형 나노사와 *p*-형 나노사의 XRD 패턴을 그림 3 (a)에 나타내었다. *n*-형 나노사는 (002) 격자면(lattice planes) 방향의 결정성을 갖는 ZnO 나노사가 형성되었음을 알 수 있으며, *p*-형 나노사는 LaSrCoO₃

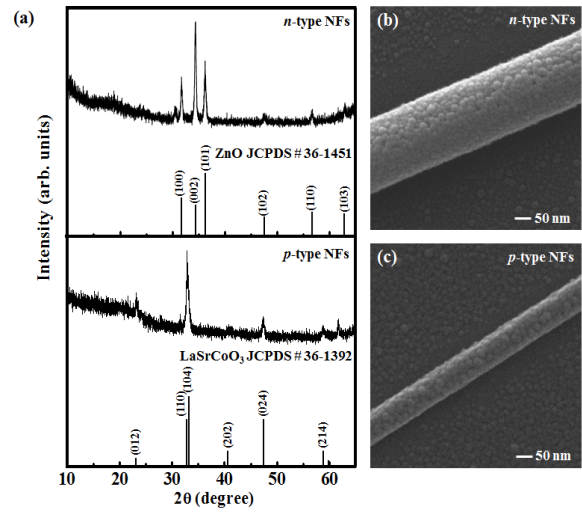


Fig. 3. XRD patterns of (a) *n*-type ZnO NFs and *p*-type LaSrCoO₃ NFs and SEM images of (b) *n*-type ZnO NFs, and (c) *p*-type LaSrCoO₃ NFs.

나노사가 형성되었음을 알 수 있다.

그림 3의 (b)와 (c)는 각각 *n*-형 나노사와 *p*-형 나노사의 SEM 이미지이다. *n*-형 나노사의 직경은 201.2 nm로 *p*-형의 나노사 직경인 92.1 nm 보다 2배가량 증가하였다. 전기방사법으로 제작되는 나노사의 굵기는 전구체의 농도 및 가해지는 전압과 니들의 굵기 등에 의해 좌우되기 때문에, *n*-형과 *p*-형의 나노사 직경의 차이는 나노사를 형성시키기 위해 사용된 전구체 용액의 점성 차이에 기인하는 것으로 여겨진다 [14].

두 타입의 전구체에는 모두 동일한 농도의 PVP용액이 사용되었지만 *n*-형의 경우 zinc acetate가 12.2% wt/vol 이용되었고, *p*-형의 nitrate들은 총 21.2% wt/vol이 이용되어 최종 혼합물의 PVP농도를 고려하면, *n*-형 나노사 전구체 용액의 점도가 더 높게 된다.

열전커플에서 고온부와 저온부의 온도 차이는 그림 4에서 보는 것과 같이 히터의 파워가 0, 31.3, 49.2, 71.2, 97.8, 128.7 mW로 증가함에 따라 변화하는 열영상 이미지들 ((a)~(f))과 그 때의 측정된 온도그래프 (g)를 이용하여 구하였다. 히터파워가 증가함에 따라 히터에서 발생하는 주울 (Joule) 열이 증가하고, 대류 및 복사를 통해 전달되는 열은 고온부 전극 E1과 저온부 전극 E2에 다르기 때문에 두 전극 사이에 온도차가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 히터파워가 128.7 mW 일 때 고온부와 저온부의 온도 차이는 4.1 K이다.

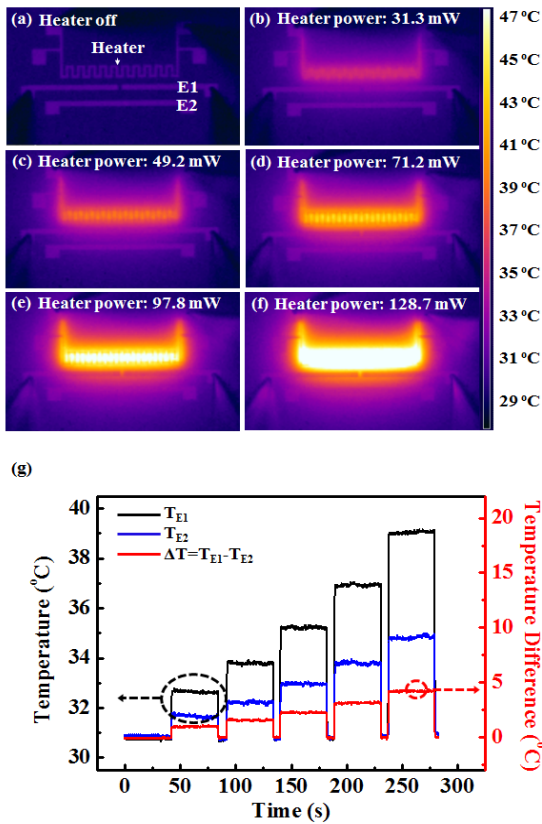


Fig. 4. IR images of the *pn* couple as a function of heater power: (a) 0.0 mW (b) 31.3 mW, (c) 49.2 mW, (d) 71.2 mW, (e) 97.8 mW, (f) 128.7 mW, and (g) the electrode temperatures and the temperature difference as a function of heater power.

그림 5는 고온부와 저온부의 온도차이에 따라 각각 *n*-형과 *p*-형의 산화물 나노사 그리고 *pn* 커플에서 발생된 기전압을 보여준다. 고온부와 저온부의 온도차가 4.1 K일 때, *n*-형 나노사는 $-405.3 \mu\text{V}$, *p*-형 LaSrCoO₃ 나노사는 $173.6 \mu\text{V}$ 와 *pn* 커플은 $484.7 \mu\text{V}$ 의 제벡전압을 발생시켰으며, 각각 $-98.1 \mu\text{V/K}$, $42.4 \mu\text{V/K}$ 와 $117.7 \mu\text{V/K}$ 의 제벡계수를 가진다는 것을 알 수 있다.

본 논문에서 *n*-형과 *p*-형의 나노사 제벡계수가 기존의 벌크물질에 비해 낮은 값을 보이는 것은 각각 그 화학정량적인 조성에서 벗어난 것이 주요 원인으로 사료된다. 특히 *n*-형 ZnO 나노사의 경우는 습식 식각 공정의 보호막으로 Al₂O₃을 사용한 후 650°C 열처리하여 조성의 정확한 제어가 이루어지지 않았다고 여겨진다. 그리고 *n*-형과 *p*-형의 나노사의 제벡계수의 합

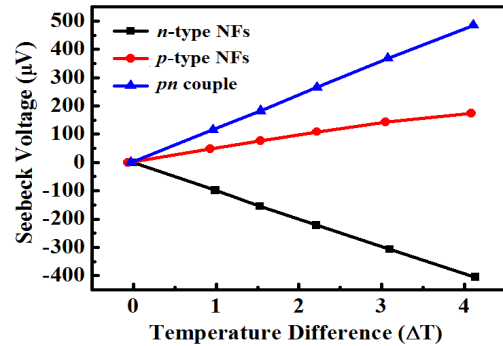


Fig. 5. Seebeck coefficients of *n*-type NFs, *p*-type NFs and a *pn* couple.

인 $140.6 \mu\text{V/K}$ 보다 *pn* 커플의 제벡계수는 $22.9 \mu\text{V/K}$ 낮은 특성을 보이는 데, 이는 전극과 나노사의 콘택에 의한 손실과 전극고유의 제벡계수인 $7.5 \mu\text{V/K}$ 가 반영된 결과라고 여겨진다.

Hewitt 그룹은 카본나노튜브/유기물 복합섬유로 72개 층의 적층커플을 제작하여 95 K의 온도 차가 발생하였을 때 51 mV의 제벡전압이 생성되는 것을 보고하였는데, 이때의 *n*-형과 *p*-형의 카본나노튜브의 제벡계수는 각각 $-5.04 \mu\text{V/K}$ 와 $10.05 \mu\text{V/K}$ 이었다 [15]. 이에 비해 본 연구에서 제작된 *n*-형과 *p*-형 산화물 나노사의 제벡계수는 $-98.1 \mu\text{V/K}$ 와 $42.4 \mu\text{V/K}$ 로 상당히 높은 값이라는 것을 알 수 있다. 그러나 일반적으로 제벡계수와 전기전도도는 trade off 관계가 있어서 물질계가 다른 경우에는 제벡계수의 차이로 열전효율의 우수성을 나타내기에는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서 제작한 *n*-형과 *p*-형, 그리고 *pn* 커플의 I-V를 측정하고 이를 이용하여 하나의 커플에서 발생하는 파워 ($P=V^2/R$)를 계산하였다. 그림 6(a)는 *n*-형과 *p*-형, 그리고 *pn* 커플의 I-V 그래프이고, (b)는 온도 차이에 대해서 하나의 *pn* 커플에서 발생된 파워를 나타내었다.

본 연구에서 제작된 하나의 *pn* 커플은 4 K의 온도 차이에서 0.1 nW의 파워를 발생시켰다. 본 연구에서 제작된 *pn* 커플이 만약 72개의 커플로 제작되었다면 7.2 nW를 발생시킬 수 있을 것이고, 여기에 25 K의 온도차이가 발생한다면, 45 nW의 생성도 가능하다. 72개 층의 카본나노튜브/유기물 복합섬유로 제작된 경우에 25 K의 온도 차이에서 대략 30 nW가 생성된 것을 고려하면, 본 연구에서 제작된 산화물 *pn* 커플은 비교적 우수한 열전 효율을 가진다고 할 수 있다.

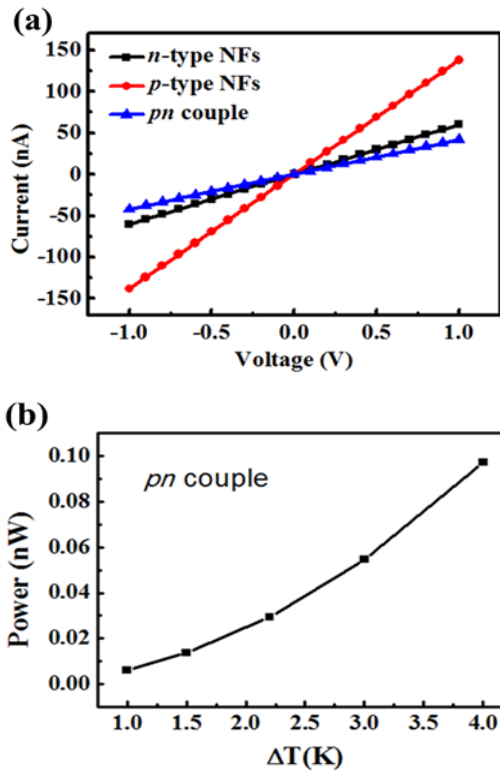


Fig. 6. (a) I-V curves of *n*-type, *p*-type, and a *pn* couple (b) thermoelectric power by a *pn* couple as a function of temperature difference.

본 연구에서 고안된 패터닝 공정을 통해 나노사 열전커플의 수를 늘린다면 고효율의 산화물 열전커플을 얻을 수 있으며, 열전물질로서의 나노사의 활용성을 크게 증가시킬 것이라고 여겨진다.

4. 결론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 *n*-형 ZnO 나노사와 *p*-형 LaSrCoO₃ 나노사를 제작하였으며 패터닝 공정을 이용하여 마이크로 사이즈의 *pn* 커플을 제작하였다. 제작된 *n*-형, *p*-형 나노사와 *pn* 커플의 제벡계수는 각각 -98.1 μV/K, 42.4 μV/K과 118.8 μV/K로 측정되었으며, 4.1 K의 온도 차이에서 산화물

열전커플은 484.7 μV의 제벡전압을 생성시킨다는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2013R1A2A1A03070750).

REFERENCES

- [1] M. Oh and S. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 14 (2011).
- [2] S. Choi and W. Seo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 18 (2011).
- [3] I. Terasaki, Y. Ishii, D. Tanaka, K. Takahata, and Y. Iguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L65 (2001).
- [4] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka and Y. Tokusa, *Phys. Rev. B*, **63**, 113104 (2001).
- [5] M. Ohtaki, K. Araki and K. Yamamoto, *J. Electron. Mater.*, **38**, 1234 (2009).
- [6] J. Androulakis, P. Migiakis and J. Giapintzakis, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1099 (2004).
- [7] T. Yin, D. Liu, Y. Ou, F. Ma, S. Xie, J. F. Li, and J. Li, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10061 (2010).
- [8] W. Xu, Y. Shi, and H. Hadim, *Nanotechnology*, **21**, 395303 (2010).
- [9] S. Kocyigit, A. Aytimur, E. Cinar, I. Uslu, and A. Akdemir, *JOM*, **66**, 30 (2014).
- [10] D. Lee, K. Cho, J. Choi, and S. Kim, *Mater. Lett.*, **142**, 250 (2015).
- [11] J. Shi, L. Wang, and Y. Chen, *Langmuir*, **25**, 6015 (2009).
- [12] C. S. Sharma, A. Sharma, and M. Madou, *Langmuir*, **26**, 2218 (2010).
- [13] P. F. Jao, K. T. Kim, G.J.A. Kim, and Y. K. Yoon, *J. Micromech. Microeng.*, **23**, 114011 (2013).
- [14] C. J. Thompson, G. G. Chase, A. L. Yarin, and D. H. Reneker, *Polymer*, **48**, 6913 (2007).
- [15] C. A. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, and D. L. Carroll, *Nano Lett.*, **12**, 1307 (2012).