

전자빔 조사에 의한 유리상 탄소에서의 구조적 변화와 열전 성능의 상관관계

오인선* · 조준현* · 안기석** · 유정우*†

Correlation between a Structural Change and a Thermoelectric Performance of a Glassy Carbon Thin Film Induced by Electron Beam Irradiation

Inseon Oh*, Junhyeon Jo*, Ki-Seok An**, Jung-woo Yoo*†

ABSTRACT: Glassy carbon can be utilized in a variety of harsh environment due to exceptional thermal stability and chemically impermeability along with scalability and low electrical resistance. In this work, we studied effects of electron(e)-beam irradiation on thermoelectric properties of the glassy carbon film. E-beam irradiation triggered local crystallization and/or amorphization of glassy carbon thin films, which was determined by a Raman spectroscopy. The structural change by e-beam irradiation leads to the change in the doping level of the glassy carbon, which can be inferred from the change of a Seebeck coefficient and an electric conductivity. The optimal power factor we obtained for the irradiated glassy carbon film was ~200% higher than that of the non-irradiated sample.

초 록: 유리상 탄소는 열적으로 안정하고, 화학적 반응성이 매우 낮으며, 다양한 크기로 제작이 가능하고, 전기적 저항 또한 낮아서 다양한 극한 환경에서 사용 가능하다. 이 논문에서는 전자빔 조사가 유리상 탄소 박막의 구조 변화에 미치는 영향과 그에 따른 열전효과 변화에 대해 연구하였다. 라만 분광 특성 분석을 바탕으로 유리상 탄소 박막에 전자빔 조사에 따라 결정화 또는 비정질화가 일어나는 것을 확인하였다. 또한, 이러한 결정변화가 유리상 탄소 박막의 자유전자 도핑 농도의 변화시키며 그에 따른 제백 상수나 전기적 전도도의 변화도 확인하였다. 전자빔 조사로 인하여 유리상 탄소의 열전파워 팩터가 최대 200%까지 향상되는 것을 보여 주었다.

Key Words: 유리상 탄소(Glassy carbon), 열전기(Thermoelectricity), 제백상수(Seebeck coefficient), 라만분광(Raman spectroscopy)

1. 서 론

최근 화석에너지의 고갈과 환경문제가 대두되면서 신재생에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 열에너지는

우리 주변 어디에서든 얻을 수 있는 에너지원이다. 열전(Thermoelectric) 에너지 변환 기술은 제백(Seebeck) 효과로부터 열을 전기로, 또는 전기를 열로 변환시킬 수 있으며, 큰 규모로는 산업 폐열을 이용하여 대용량 에너지를 얻을

Received 16 August 2016, received in revised form 30 August 2016, accepted 30 August 2016

*School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan 44919, Korea

*†School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan 44919, Korea, Corresponding author (E-mail: jwyo@unist.ac.kr)

**Thin Film Materials Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

수 있고, 우리 주변에서는 자동차나 휴대기기 등에서 발생하는 미열을 통해 전기를 얻을 수 있다. 이러한 열전 에너지 변환이 효율적으로 일어날 수 있도록 하기 위해서는 높은 열전 효율을 갖는 재료의 연구가 필요하다.

물질의 열전 효율의 척도는 열전성능지수인 ZT (figure of merit) 값으로 나타낼 수 있는데, 여기서 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$; S , σ , T , κ 는 각각 제백 상수(Seebeck coefficient), 전기 전도도(electrical conductivity), 절대 온도, 열전도도(thermal conductivity)이다. 이상적인 열전 물질은 높은 제백 상수와 전기 전도도, 그리고 낮은 열전도도를 갖는 'phonon glass, electron crystal(PGEC)'이라 불리는 물질을 말한다[1]. 그러나 이 성질들은 서로 상충하는(trade-off) 관계를 가지고 있어서 높은 전도도를 가지는 물질들은 보통 제백 상수가 낮다. 또한 열전도도는 포논 수송(phonon transport)이 가장 큰 기여를 하지만, 전기전도도가 높으면 자유전자가 기여하는 열전도도가 상당히 크기 때문에 PGEC의 성질을 구현하기가 쉽지 않다. 따라서 고효율의 열전성능을 가진 재료의 개발에 많은 어려움이 있다.

널리 사용되고 있는 열전물질로는 Bi, Te, Se, Pb, 그리고 이들의 alloy 등이 있는데, 냉각 장치 및 열전 발전 소자 등의 다양한 열전 응용 소자로 상용화 되었다. 또한, 최근에는 복합결정(complex crystals), 나노 혼합물(nano-composites) 그리고 초박막격자(thin film superlattice) 등의 나노 물질 합성 기술의 발전으로 전기 전도도는 향상시키고 열전도도는 억제하여 열전 효율을 비약적으로 향상시켰다[2-5].

그러나 무기물질들은 희소성과 함께 고온 제작공정으로 인하여 비용상의 문제가 있으며 열전성능 최적 온도가 높아서 적용 범위가 한정적이다. 이러한 무기물질의 한계성을 극복하고자 최근에는 전도성 고분자나 탄소동소체와 같은 탄소기반 물질의 열전소재 연구가 활발히 진행되고 있으며 이러한 탄소기반 소재들은 상대적으로 값싸고, 합성하기 쉬우며 플렉서블한 기기에도 적용 가능할 것으로 전망된다. 탄소기반 열전소재의 한 예로 전도성 고분자인 PEDOT:PSS는 화학적 처리를 바탕으로 ~ 0.42 의 높은 ZT 값이 증명되었고[6,7], single-walled(SW)-carbon-nanotube (CNT)/polyaniline(PANI) nano-composites은 기존의 PANI보다 이동도를 향상시켜 0.004의 향상된 ZT 값을 보여주었다[8]. CNT를 고분자와 composite을 만들어 전기 전도도를 매우 증가시킨 연구도 있다[9]. 그러나 이와 같은 연구는 나노소재 합성으로부터 bottom-up 재료 개발의 연구 결과들로 열전소재의 대량생산에는 한정적일 수 있다.

본 논문에서는 유리상 탄소 박막에 전자빔 조사를 통해 top-down 접근방법을 도입하여 열전소재 생산의 저비용, 대면적화, 대량생산에 용이한 연구를 진행하였다. 유리상 탄소(glassy carbon, vitreous carbon)는 세라믹과 유리 성질이 결합된 흑연화되지 않은 물질이다. 비결정질 구조로 인해 전기전도도는 좋지만 열전도도가 낮으며, 반응성이 낮

고, 강도가 좋은 대신 밀도가 낮아 다양한 용도의 열전 소자에 적용이 가능하다. 전자빔 조사는 유기물질에 cross-linking이나 radical, scissoring 반응을 유도하여 구조적 변화를 일으킬 수 있는 효과적인 방법으로, 유리상 탄소에 도핑의 변화를 일으킬 수 있다. 유리상 탄소에 전자빔 에너지를 달리하여 조사하면, 결정화 또는 비정질화 또는 sp^2 결합 탄소나 disordered 탄소의 상대적 양을 조절 할 수 있을 것이다. 그러므로, 전자빔 조사로 인한 구조적 변화 및 도핑 효과는 유리상 탄소의 열전 성능에 영향을 미칠 수 있다. 본 논문에서는 0.2 MeV 및 7 keV 에너지의 전자빔을 조사하여 유리상 탄소의 열전성능($P = S^2\sigma$)을 200% 향상시켰고, 탄소기반의 나노 혼합물 개발에 새로운 top-down 접근 방법을 제시하여 열전 물질의 연구에 새로운 패러다임을 열거자 하였다.

2. 실험

2.1 유리상 탄소의 합성

쿼츠(Quartz) 기판을 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 세척한 후, 포토리지스트(photoresist) (SU-8 2010, MicroChem, Corp., Newton, MA, USA)를 스핀코팅을 이용하여 도포하고 95°C에서 7분간 soft baking을 하여 박막을 만든다. 스핀코팅 된 박막을 전기로에 넣고 고진공($\sim 8 \times 10^{-7}$ Torr) 900°C에서 1시간 동안 열처리 공정을 진행하여 유리상 탄소 박막을 생성하였다.

2.2 전자빔 조사

고에너지 전자빔 조사 실험은 한국 원자력 연구원의 소형 전자빔 기기를 활용하여 0.2 MeV의 에너지의 1 mA 전류밀도로 일정 시간 동안 전자빔을 조사하였다. 이 경우 전류 밀도는 0.063 mA/cm²이다. 저에너지 전자빔 조사는 일반적인 전자빔 증착기를 활용하여 고진공($\sim 10^{-7}$ Torr) 챔버에서 7 keV 에너지 및 5 mA의 전류밀도로 조사 하였으며 전자빔 밀도는 1.59 mA/cm²이다.

2.3 전극 증착 및 열전 성질 측정

열전 성능 측정을 위해서 전자빔이 조사된 유리상 탄소 박막 위에 전극(Au 40 nm/Cr 3 nm)을 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 증착하였다. 유리상 탄소는 그 자체에 결정성을 가지고 있지 않기 때문에 X-ray Diffraction (XRD) 측정으로는 전자빔 조사에 따른 국부적 결정화 구조변화를 관찰 및 분석 할 수 없었다. 하지만 마이크로 단위로 측정 가능한 마이크로 라만 분광기(micro-Raman spectrometer, Alpha 300R)와 514 nm의 파장을 이용하여 유리상 탄소내의 전자빔 조사에 따른 결합 특성 및 구조적 결합 등의 변화를 분석하였다. 또한 열전 성질은 물리적 성질 측정기기(PPMS, Physical Properties Measurement System)의 열적 수송 옵션(TTO, Thermal transport option)으로

300 K에서 측정하였다.

3. 결과 및 분석

Fig. 1은 전자빔 조사에 따른 유리상 탄소 박막의 라만 스펙트럼이다. 라만 스펙트럼을 분석하면 유리상 탄소 박막의 결정크기 변화, 결합 특성, 구조적 결합 등의 변화를 알 수 있다. 유리상 탄소 박막의 라만 스펙트럼에서 1590 cm^{-1} 부근에서 sp^2 결합으로부터 기인한 G-band와 1350 cm^{-1} 에 는 disordered carbon에서 기인한 D-band가 나타난다[10]. 각 피크의 intensity를 비교해 보면, 저에너지의 전자빔을 조사 했을 때(Fig. 1a), G-band의 peak는 감소하고 D-band의 peak는 증가했음을 볼 수 있다. 따라서 저에너지 전자빔을 조사 하였을 때, sp^2 탄소결합은 줄어들고 disordered carbon은 증가하였다. 이와는 반대로, 고에너지의 전자빔을 조사 했을 때는(Fig. 1b), G-band의 peak는 증가하고 D-band의 peak는 감소하여서 sp^2 탄소결합은 증가, disordered carbon은 감소 하였다.

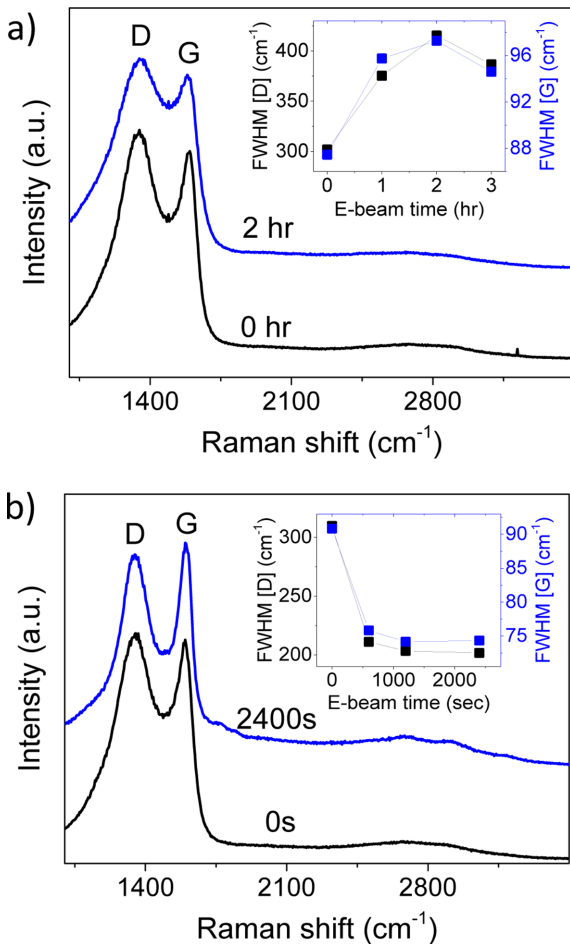


Fig. 1. Raman spectra of glassy carbon thin films after various electron beam irradiation times with energy of (a) 7 keV, 5 mA and (b) 0.2 MeV, 1 mA

또한, Fig. 1의 스펙트럼에서 전자빔 조사에 따라 G-band와 D-band의 폭이 줄어들거나 넓어짐을 볼 수 있는데, 이를 정량적으로 분석하기 위하여 Breit-Wigner-Fano BWF line으로 fitting하여 반치폭(full width at half maximum, FWHM)의 변화를 조사하였다[11-13]. BWF line은 다음 식으로 표현되며,

$$I(\omega) = \frac{I_0[1+2(\omega-\omega_0)/q\Gamma]^2}{1+[2(\omega-\omega_0)/\Gamma]^2} \quad (1)$$

여기서 $I(\omega)$ 는 진동수의 세기, I_0 는 피크 세기, ω_0 는 피크의 진동수, Γ 는 FWHM, 그리고 q 는 BWF 커플링 상수이다. Fig. 1의 inset으로부터 고에너지 및 저 에너지의 전자빔 조사에 따라 FWHM의 증감 경향이 반대로 나타나는 것을 볼 수 있다. D 피크와 G 피크의 FWHM이 증가하는 것은 유리상 탄소 박막에 비정질화가 일어난 것을 보여준다[11,12]. 반대로, D 피크와 G 피크의 FWHM이 감소하는 것으로부터 유리상 탄소 박막에 국부적인 결정화가 일어났음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1의 라만 스펙트럼 분석으로부터, 유리상 탄소에 0.2 MeV의 고에너지 전자빔을 조사했을 때, 결정화가 일어났으며, 7 keV의 저에너지 전자빔 조사 시에는 오히려 비정질화가 되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 전자빔 에너지에 따라 결정성 변화의 경향성은 반대로 일어났는데, 이는 전자빔의 밀도 차이에 의해서 국부적인 전자빔 조사나 또는 샘플 전체적인 조사 차이에 기인한 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 전자빔 조사에 따른 제백 상수(S) 및 전기 전도도(σ)와 열전파워팩터 ($P = S^2\sigma$) 변화를 보여준다. Fig. 2a와 c는 저에너지(7 keV, 5 mA), Fig. 2b와 d는 고에너지(0.2 MeV, 1 mA) 전자빔의 조사 시간에 따른 열전 성질 변화를 나타낸 그래프이다. 전기전도도와 제백상수의 증감은 유리상 탄소의 구조적 변화에 따른 도핑농도와 관련이 있다. 도핑농도가 증가할수록 전기 전도도는 커지고, 제백상수는 일반적으로 도핑농도에 반비례 한다[14]. 앞서 기술한 라만 분광 특성으로부터 전자빔 조사에 따른 유리상 탄소의 sp^2 탄소결합과 disordered carbon의 증감을 분석하여 도핑농도의 변화를 유추할 수 있다.

고에너지 전자빔(Fig. 2b)을 조사 했을 때에 시간에 따라 전기전도도가 감소, 제백상수가 증가하였는데, 이는 유리상 탄소에 sp^2 탄소결합의 증가와 disordered carbon의 감소로 인하여 나타난 현상이라 유추할 수 있다. 결과적으로, 300~600 sec에서 유리상 탄소의 열전 파워팩터를 최대화시킬 수 있었다.

저에너지 전자빔은 상대적으로 빔량이 많아야 반응을 일으킬 수 있는데, 유리상 탄소가 다량의 전자빔과 동시다발적으로 반응되어 비정질화가 진행됨으로써 자유전자의 농도가 증가했다고 볼 수 있다. 이에, 전기적 전도도는 증가했지만, 제백상수는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 여기서, 적절한 빔량과 에너지 공정을 찾는다면 저에너지 전자

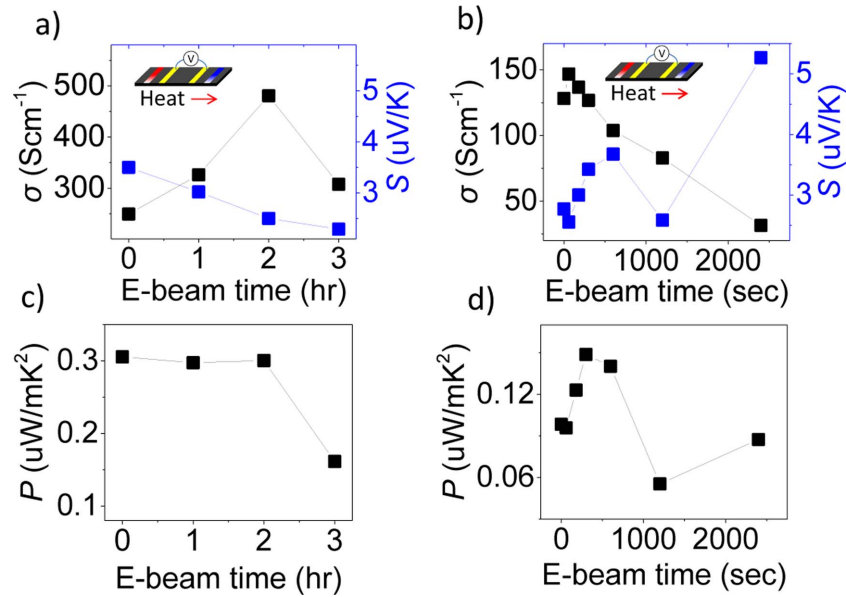


Fig. 2. Thermoelectric properties of glassy carbon thin films as a function of electron beam irradiation time at energy of (a, c) 7 keV, 5 mA and (b, d) 0.2 MeV, 1 mA

빔 조사에 의해서도 열전성능의 최적 조건을 얻을 수 있는 잠재력이 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유리상 탄소를 간단한 열처리 공정으로 합성하여 저비용, 대면적, 대량생산에 용이한 top-down 공정을 제안하였으며, 전자빔을 조사를 바탕으로 유리상 탄소에서의 구조적 변화와 함께 열전 성능의 변화를 관찰하였다. 전자빔의 에너지의 세기에 따라 유리상 탄소의 구조가 결정화 또는 비결정화가 나타나는 것을 확인하였고, 이에 따른 전기 전도도와 제백 계수의 증감으로 재료의 열전 성능을 향상시킬 수 있는 것을 보여주었다.

후 기

본 연구는 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 시행된 원자력연구개발 사업임(원자력연구기반확충사업, No. 2015M2B2A4032922).

REFERENCES

- (Book) Slack, G. A., *CRC Handbook of Thermoelectrics* (ed. Rowe, D. M.). CRC, pp. 407-440, 1995.
- (International Journal) Hsu, K.F., Loo, S., Cuo, F., Chen, W., Jeffrey, S. D., Ctirad, U., Hogan, T., Polychroniadis, E.K., and Kanatzidis, M.G., "Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit," *Science*, Vol. 303, 2004, pp. 818-821.
- (International Journal) Ma, Y., Hao, Q., Poudel, B., Lan, Y., Yu, B., Wang, D., Chen, G., and Ren, Z., "Enhanced Thermoelectric Figure-of-merit in p-type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks," *Nano Letters*, Vol. 8, 2008, pp. 2580-2584.
- (International Journal) Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., and O'Quinn, B., "Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit," *Nature*, Vol. 413, 2001, pp. 597-602.
- (International Journal) Zheng, G., Su, X., Li, X., Liang, T., Xie, H., She, X., Yan, Y., Uher, C., Kanatzidis, M.G., and Tang, X., "Toward High-Thermoelectric-Performance Large-Size Nanostructured BiSbTe Alloys via Optimization of Sintering-Temperature Distribution," *Advanced energy materials*, Vol. 6, 2016, pp. 1600595.
- (International Journal) Kim, G.H., Shao, L., Zhang, K., and Pipe, K.P., "Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency," *Nature Materials*, Vol. 12, 2013, pp.719-723.
- (International Journal) Luo, J., Billep, D., Waechter, T., Otto, T., Toader, M., Gordan, O., Sheremet, E., Martin, J., Hietschold, M., Zahn, D.R.T., and Gessner, T., "Enhancement of the Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS Thin Films by Post-treatment," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2013, pp. 7576-7583.
- (International Journal) Yao, Q., Chen, L.D., Zhang, W.Q., Liufu, S.C., and Chen, X.H., "Enhanced Thermoelectric Performance of Single-Walled Carbon Nanotubes/Polyaniline Hybrid Nanocomposites," *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 2445-2451.
- (International Journal) Pang, H., Piao, Y.-Y., Tan, Y.-Q., Jiang, G.-Y., Wang, J.-H., and Li, Z.-M., "Thermoelectric Behaviour of Segregated Conductive Polymer Composites with Hybrid Fillers of Carbon Nanotube and Bismuth Telluride," *Materials Letters*

- ters, Vol. 107, 2013, pp. 150-153.
10. (International Journal) Lim, Y., Heo, J.-I., Madou, M., and Shin, H., "Monolithic Carbon Structures Including Suspended Single Nanowires and Nanomeshes as a Sensor Platform," *Nanoscale Research Letters*, Vol. 8, 2013, pp. 1-9.
 11. (International Journal) McCulloch, D.G., Praver, S., and Hoffman, A., "Structural Investigation of Xenon-ion-beam-irradiated Glassy Carbon," *Physical Review B*, Vol. 50, 1994, pp. 5905-5917.
 12. (International Journal) McCulloch, D. G., and Praver, S., "The Effect of Annealing and Implantation Temperature on the Structure of C Ion-Beam-Irradiated Glassy-Carbon," *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, 1995, pp. 3040-3047.
 13. (International Journal) Praver, S., Nugent, K.W., Lifshitz, Y., Lempert, G.D., Grossman, E., Kulic, J., Avigal, I., and Kalish, R., "Systematic Variation of the Raman Spectra of DLC Films as a Function of $sp^2:sp^3$ Composition," *Diamond and Related Materials*, Vol. 5, 1996, pp. 433-438.
 14. (International Journal) Herring, C., "Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors," *Physical Review*, Vol. 96, 1954, pp. 1163-1187.