

MOCVD법으로 성장된 열전재료용 Bi₂Te₃ 박막의 특성

김정훈, 정용철, 서상희*, 주병권**, 김진상

한국과학기술연구원, *나노소재기술개발사업단, **고려대학교

MOCVD of Bi₂Te₃-based thermoelectric materials and their material characteristics

Jeong-hun Kim, Yong-chul Jung, Sang-hee Suh*, Byeong-kwon Ju**, Jin-sang Kim

Korea Institute of Science and Technology. *Center for nanostructured materials Technology. **Korea University.

Abstract : The growth of Bi₂Te₃ thin films on (001) GaAs substrates by metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) is discussed in this paper. The results of surface morphology, electrical and thermoelectrical properties as a function of growth parameters are given. The surface morphologies of Bi₂Te₃ films were strongly dependent on the deposition temperatures. Surface morphologies varied from step-flow growth mode to island coalescence structures depending on deposition temperature. In-plane carrier concentration and electrical Hall mobility were highly dependent on precursor's ratio of Te/Bi and deposition temperature. The high Seebeck coefficient (of -160 μ VK⁻¹) and good surface morphology of our result is promising for Bi₂Te₃ based thermoelectric thin film and two dimensional superlattice device applications.

Key Words : Metal organic chemical vapour deposition, Bismuth, Tellurium

1. 서 론

Bi-Te 계 화합물은 상온 근방에서 우수한 열전특성을 보여 현재 대부분의 열전냉각소자는 이 물질로 제조 되어 지고 있다. 열전재료의 성능지수(*figure of merit*)는 $Z(=\alpha^2\sigma/K)$ 로 표현되며 효율이 높은 열전소자를 제작하기 위해서는 Z값을 증가시켜야 한다. 열전 성능지수를 최대화하기 위해서는 Seebeck 계수 및 전기전도도를 크게 하고 동시에 열전도도를 작게 하여야 한다. 그러나 열전 성능지수를 표현하는 세 가지 물성은 서로 종속적인 특성을 가지고 있다. 즉, 물질의 전기전도도를 크게 하면 동시에 열전도도도 증가하게 된다. 이러한 이유로 1950년대 Bi-Te 계 열전재료가 개발된 이래로 덩어리 형태의 열전재료의 열전 성능은 1 근방의 값으로 제한되어 왔다.

Hicks와 Dresselhaus[2]에 의해 Z값을 향상시키기 위한 새로운 개념이 소개된 이후 전통적인 열전재료를 이용한 저차원 구조의 연구는 Z값 향상 가능성 때문에 매우 활발히 진행되고 있다[3]. Venkatasubramanian[4]은 2차원의 Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ 초격자 구조를 제작하여 Z값이 2.4까지 증가함을 실험적으로 제시하였다. 이러한 초격자 구조의 제작을 위해서는 박막형태의 열전재료 성장기법이 반드시 필요하다. 현재까지 Bi₂Te₃ 박막증착기술은 sputtering deposition, flash evaporation, co-evaporation, MBE 등 여러 가지 방법들이 사용되어 왔다. 그 중에서도 유기금속 화학증착(MOCVD)[5,6]법은 수 nm 두께의 얇은 주기의 초격자구조 제작에 적합하며, 또한 쉽게 산업화가 가능한 성장기법이다. 본 연구에서는 초격자 구조의 열전재료 성장의 전단계로 박막형태의 Bi₂Te₃를 유기금속화학 증착법으로 제조하고자 하였다. 기판온도, Bi 및 Te를 구성하는

유기금속화합물의 혼합비에 따라 성장된 Bi₂Te₃ 박막의 전기 및 열전 특성을 살펴보았으며 이 결과를 종합적으로 고려하여 열전소자용 초격자 구조체 제작을 위한 Bi₂Te₃ 박막성장의 최적 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

MOCVD 법으로 Bi₂Te₃ 박막을 성장하기 위하여 본 실험에서 사용한 반응관의 구조를 그림 1에 나타내었다. 반응관은 석영(quartz)으로 제작되었으며 두 개의 흑연 서셉터(susceptor)를 사용하였다. RF 코일로 가열되는 첫 번째 서셉터는 유기금속화합물이 충분히 열분해가 될 수 있도록 380°C로 유지시켰으며, 성장용 GaAs 기판을 두 번째 서셉터 위에 위치시켜 박막 성장이 일어나도록 하였다. 두 서셉터 사이에는 석영으로 제작된 분리대를 위치시켜 두 번째 서셉터의 온도가 독립적으로 제어 될 수 있도록 하였다.

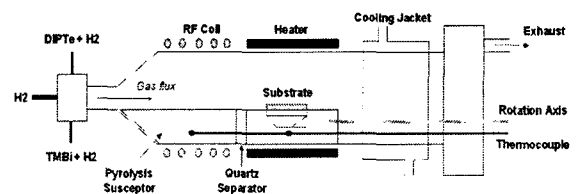


그림 1. 반응로 개략도

Te 및 Bi 용 유기금속화합물로 DiPTe (diisopropyltelluride), TmBi (trimethylbismuth)를 각각 사용하였다. 기판으로는 (001)면에서 4° 기울어진 GaAs 단결정 웨이퍼가 사용

되었다. 박막 성장전에 GaAs 기판 위에 존재할지 모르는 산화물과 불순물을 제거하기 위하여 황산용액 ($H_2SO_4 : H_2O : H_2O_2 = 5:1:1$)에서 1분간 에칭하였다. 에칭한 기판은 탈이온 순수를 흘려 세척하고 고순도 질소가스로 불어 건조하였다. TmBi와 DiPTe는 일정한 증기압 (vapor pressure)을 맞추기 위하여 황온조 (thermal bath)에 넣어 $0^\circ C$, $25^\circ C$ 로 각각 유지시켰다. TmBi와 DiPTe의 증기압은 각각 다음과 같이 표현된다.

$$\text{TmBi: } \text{LogP(mmHg)} = 7.63 - 1817/T(K) \quad (1)$$

$$\text{DiPTe: } \text{LogP(mmHg)} = 8.288 - 2309/T(K) \quad (2)$$

가스 유량 조절기를 사용하여 TmBi의 유량은 분당 40cc로 일정하게 유지하고 DiPTe의 유량을 분당 330cc에서 980cc로 변화시키면서 최적의 성장조건을 찾았다.

성장한 Bi_2Te_3 박막의 운반자 농도, 이동도, 및 비저항은 상온에서 van der pauw 법에 의한 Hall 효과 통하여 측정되었다. Seeback 계수는 시편의 수평방향에서 온도차를 주면서 나타나는 전압강하로 측정하였다. 마지막으로 AFM (Atomic Force Microscope)을 사용하여 Bi_2Te_3 박막의 표면형상을 관찰 하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 성장온도에 따른 Bi_2Te_3 박막의 표면형상을 AFM으로 관찰한 사진 및 평균 거칠기 (root mean square roughness)를 보여주고 있다. $380^\circ C$ 에서 성장된 시편은 결정학적 방향성을 갖는 규칙적인 배열의 테라스-스텝 형태의 표면형상을 보여주고 있다. 이는 본 실험에서 사용한 기판의 방위가 (001)면에서 4° 기울어져 있기 때문으로 여겨진다. 즉, 이 온도에서는 step-flow 모드의 성장이 이루어졌음을 알 수 있다. 이러한 성장 모드는 성장온도가 낮아질수록 점차 감소하여 $290^\circ C$ 의 성장온도에서는 성 구조의 핵생성 및 합체 형태의 성장이 이루어졌음을 알 수 있다. 표면형상의 평균 거칠기 값은 그림에서 보는 바와 같이 기판 온도가 감소함에 따라 점차 감소하였으며 성장 온도 $380^\circ C$ 및 $290^\circ C$ 에서 각각 10nm, 5nm의 값을 나타냈다.

Bi_2Te_3 박막의 MOCVD 성장에서 반응관내의 Bi 및 Te 유기금속화합물의 비율 ($R_{VIV} = DiPTe/TmBi$)은 성장된 박막의 전기적 특성, 열전 특성, 구조적 특성 및 조성에 영향을 미치는 가장 중요한 공정 변수중의 하나이다. 그림 3은 R_{VIV} 변화에 따라 기판 위에 성장된 Bi_2Te_3 의 Seeback 계수 및 비저항 측정결과이다. 그림에서 보이는 모든 시료는 n-형 전도도를 보였고, Seeback 계수는 R_{VIV} 값이 7 근방에서 약 $160\mu V/K$ 의 값으로 최대치를 보였다. 이 값은 다른 연구자들이 보고한 박막형태의 Bi_2Te_3 에서의 값과 비슷한 수준이다. 열전 성능지수 Z값에 관계되는 열전 재료의 특성들은 상호 연관관계가 있다. 전기전도도 $\sigma(1/\rho)$ 는 캐리어 농도와 이동도의 곱에 비례하고 있다. 이에 반해 Seeback 계수 α 는 그림 3에서 볼 수 있듯이 캐리어

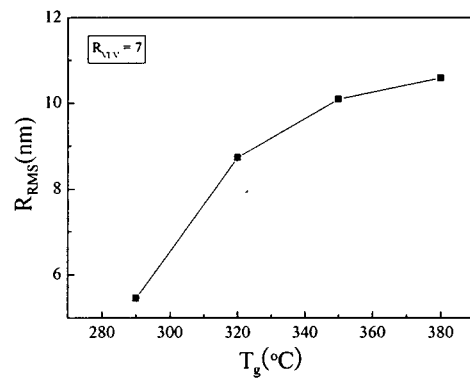
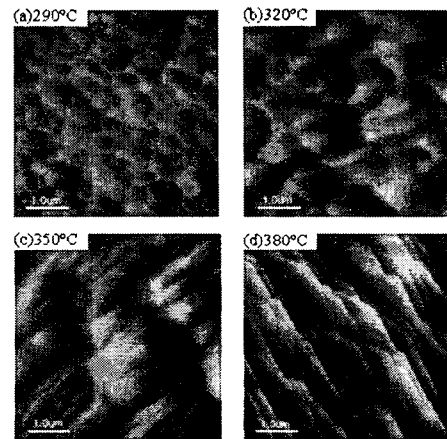


그림 2. 기판온도 변화에 따른 Bi_2Te_3 박막의 표면형상 사진과 평균 거칠기

수가 증가하면 점차 감소하며 반대로 캐리어수가 감소함에 따라 증가하는 값을 갖는다. 한편 열전도도 K는 결정격자의 열전도도와 전자의 열전도도로 이루어져 있다. 결정격자의 열전도도는 전체 범위에 걸쳐 캐리어 농도에 영향을 받지 않지만 전자의 열전도도는 캐리어 농도에 따라 비례한다.

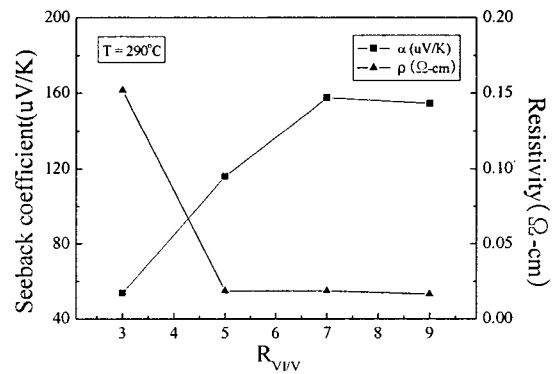


그림 3. R_{VIV} 변화에 따른 Seeback 계수 및 비저항

그림 4는 성장된 박막의 R_{VIV} 값에 따른 운반자 농도

및 이동도의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 운반자의 농도는 $R_{VI/V}=7$ 에서 최소값을 보이며 이동도는 이 조건에서 최대가 되었다. Bi_2Te_3 박막에서 운반자의 농도는 성장된 박막의 화학양론적 조성에 크게 의존한다고 보고되고 있다. 이는 $R_{VI/V}=7$ 인 성장조건에서 성장된 박막의 조성이 화학양론적 조성에 가까움을 의미한다. 그림에서 보

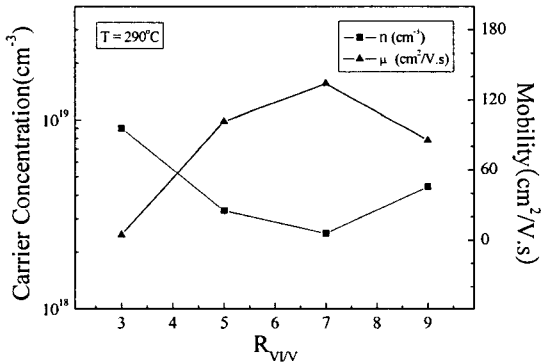


그림 4. $R_{VI/V}$ 변화에 따른 Carrier 농도 및 이동도

이는 전기적 특성은 그림 3에서 보인 열전 특성과 잘 일치하고 있다. 그림 3과 4의 결과를 종합적으로 살펴보면 성능지수 Z 식에서 분자항의 극대점은 캐리어 농도가 $R_{VI/V}=7$ 의 영역에 있을 때 최대값을 갖는다.

4. 결론

본 연구에서는 TMBi와 DIPTe를 사용하여 Bi_2Te_3 박막을 MOCVD법으로 성장하였으며 그 특성을 살펴보았다. AFM 이미지 분석결과, 기판온도에 따른 평균 거칠기는 온도가 감소할수록 점차 향상되는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 290°C의 저온 영역에서도 우수한 표면형상의 박막이 성장함을 알았다. 또한, Hall 효과와 Seeback 계수 측정 결과 박막의 전기 및 열전특성이 VI/V족의 유기금속 화합물의 비율과 성장온도에 크게 의존함을 알 수 있었다. MOCVD법을 이용한 Bi_2Te_3 박막성장은 290°C의 성장 온도에서 $R_{VI/V}=7$ 의 조건을 가질 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 연구개발 사업하에 나노소재기술개발사업단의 (코드번호 05K1501-02010)지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] D.R.Lovett, Semi-metals and Narrow-Band gap Semiconductors, Pion limited, London, 1977, p.181.
 [2] L.D.Hicks, M.S.Dresselhaus, Phys.Rev.B47(1993)631.

[3] M.S.Sander, R.Gronsky, T.Snads, A.M.Stacy, Chem.Mater 15(2003)335.
 [4] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts and Brook O' quinn, Nature, 431(2001)597.
 [5] A. Gani, F.Pascal-Delannoy, A.Boyer, A.Foucaran, M.Gschwind, P.Ancey, Thin Solid Films 303
 [6] R.Venkatasubramanian, T.Colpitts, E.Watko, M.Lamvik, N.El-Masry, J.Crystal Growth170