

마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 P형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 결정성과 열전특성

연대중 · 오태성

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과
(2000년 10월 24일 접수)

Crystallization behavior and thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films prepared by magnetron sputtering

Dae Joong Yeon and Tae Sung Oh

Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791, Korea
(Received October 24, 2000)

요 약 - 마그네트론 스퍼터링법으로 p형 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 과 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 열전박막을 제조하여 스퍼터 증착 조건 및 Sb_2Te_3 함량에 따른 열전특성을 분석하였다. Corning glass 기판을 10 rpm으로 회전시키며 DC 스퍼터링법으로 300°C에서 증착한 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막은 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 단일상으로 결정화가 완료되고 c축 우선배향성을 나타내었으며, 다른 조건으로 증착한 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막보다 높은 185 $\mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었다. p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막에서는 Sb_2Te_3 함량이 증가함에 따라 Seebeck 계수와 전기비저항이 감소하였으며 $(\text{Bi}_{0.05}\text{Sb}_{0.95})_2\text{Te}_3$ 조성에서 $0.79 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{-m}$ 의 최대 출력인자를 나타내었다.

Abstract - $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ and $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thermoelectric thin films were prepared by magnetron sputtering process, and their thermoelectric characteristics were investigated with variation of the sputtering condition and the Sb_2Te_3 content. The $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ film, deposited by DC sputtering at 300°C with rotating the Corning glass substrate at 10 rpm, was fully crystallized to $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ phase with c-axis preferred orientation. This $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ film exhibited the Seebeck coefficient of 185 $\mu\text{V/K}$ which was higher than the values of other $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ films fabricated with different sputtering conditions. With increasing the Sb_2Te_3 content, the Seebeck coefficient and electrical resistivity of p-type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) film were lowered. Among p-type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ films, a maximum power factor of $0.79 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{-m}$ was obtained at $(\text{Bi}_{0.05}\text{Sb}_{0.95})_2\text{Te}_3$ composition.

1. 서 론

비접촉식 온도센서는 물체에서 방출하는 적외선 등의 복사신호를 열에너지로 전환하고 이를 다시 전기신호로 2차 에너지 변환하여 온도를 감지하는 센서로서 가전, 사무자동화, 방법, 방재, 교통 및 빌딩 시스템 등의 다양한 분야에 널리 응용되고 있다 [1].

비접촉식 적외선 센서는 열에너지를 전기에너지로 변환하는 방법에 따라 양자형과 열형으로 구분된다. 이중 양자형은 광전도나 광기전력 효과 등을 이용하는 것으로 감도 및 응답성이 우수하다는 장점이 있으나, 소자를 80 K 이하의 온도로 냉각하기 위한 냉매가 요구되

기 때문에 소형화가 어려우며 용도가 제한적이다 [1]. 이에 반해 초전체나 써모파일을 이용한 열형 적외선 센서는 냉각이 필요없고 소형으로 제작이 가능하여 범용 온도센서로서 일반적으로 사용되고 있다 [2-4]. 이 중에서 초전형 적외선 센서는 이동하는 물체와 같이 변화하는 입력에 대해서는 응답하나, 움직임이 없는 물체에 대해서는 응답하지 않기 때문에 초퍼를 사용하여 입력 신호를 주기적으로 단속하여야 한다. 따라서 초전형 적외선 센서는 초퍼 및 이의 구동모터 등이 필요하여 구조가 복잡하고 소비전력이 크며 초소형화가 어려운 문제점이 있다 [4]. 이에 비해 써모파일형 적외선 센서는 온도차에 의해 전압이 발생하는 Seebeck 현상을 이용

한 것으로 측정대상의 움직임이 없을 때에도 초퍼 및 구동모터 등과 같은 별도의 장치없이 측정이 가능하기 때문에 고감도화와 초소형화가 가능하다 [2, 3, 5].

기존의 써모파일형 적외선 센서는 출력되는 전기신호가 미약하여 응답감도가 낮다는 단점이 있었다 [2, 6]. 그러나, 최근 Bi_2Te_3 고용체와 같은 열전반도체의 박막화가 가능해지고, 사진식각 기술이 발전함에 따라 p형과 n형 열전박막으로 제조한 미세 써모파일들을 전기적으로는 직렬, 열적으로는 병렬로 배열하여 발생전압을 크게 증가시킴으로써 초소형, 고감도 적외선 센서를 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다 [7-10]. 열전박막을 이용한 적외선 센서는 Seebeck 효과에 의해 열에너지에서 전기에너지로 자가변환이 가능하기 때문에 offset과 외부 바이어스를 필요로 하지 않는다. 또한 작은 온도 변화에도 감도와 응답성이 높고, 출력 신호가 커서 증폭기 등이 불필요한 장점을 지니고 있다. 특히 초전형 센서가 상온에서도 기판에 대한 열 확산을 제어해야 하는 문제점을 갖는 반면, 열전박막형 적외선 센서는 고온에서도 안정된 출력 신호를 얻을 수 있어 활용 가능한 온도범위가 넓은 장점이 있다 [4, 7, 9].

본 연구에서는 열전박막형 적외선 센서에 관한 기본 연구로서 스퍼터 증착조건에 따른 p형 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막의 Seebeck 계수, 결정성 등을 분석하여 최적 스퍼터 증착조건을 수립 후, 이 조건으로 p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막을 스퍼터 증착하여 Sb_2Te_3 함량에 따른 열전특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

마그네트론 스퍼터링법으로 Sb_2Te_3 함량을 변화시키며 p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 열전박막을 제조하기 위해 기본 조성으로서 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟과 Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 칩을 제조하였다. 이를 위해 우선 Bi, Sb, Te granule 들을 50 g의 잉곳을 만들 수 있도록 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 조성에 맞게 칭량 후, 석영관에 진공 봉입하였다. 이때 용융금속과 석영관 사이의 반응을 방지하기 위해 석영관의 내벽에 아세톤을 얇게 묻힌 후, 외부를 수소 토치로 가열함으로써 석영관의 내벽에 탄소 코팅층을 형성시켰다. 원료금속이 봉입된 석영관을 rocking 로에 장입하여 700°C에서 2시간 교반하면서 균질용융시킨 후, 상온으로 급냉하였다. 이와 같이 제조된 잉곳을 알루미늄 유막에서 분쇄하여 ~125 μm 크기의 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$

합금분말을 제조하였다. 용해/분쇄법으로 제조한 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 합금분말을 425 MPa의 압력으로 냉간압축하여 직경 50.8 mm, 두께 5 mm의 원판형 성형체를 제조 후, 진공분위기 중에서 450°C의 온도로 1시간 동안 가압소결하여 스퍼터링용 합금 타겟을 제조하였다. 이와 같이 제조한 합금 타겟의 조성을 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 분석한 결과, $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 조성을 갖는 것으로 확인되었다.

Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 칩을 제조하기 위해 Bi, Sb, Te granule들을 각기 조성에 맞게 칭량한 뒤 석영관에 진공 봉입하였다. 원료금속이 봉입된 석영관을 rocking 로에 장입하고 700°C에서 2시간 동안 교반하면서 균질 용해하여 상온으로 급냉 후, 직경 8 mm, 높이 1 mm의 크기로 절단하여 Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 칩을 제조하였다.

$(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 및 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막증착용 기판으로는 알칼리 원소가 0.3% 이하로 함유되어 있는 Corning glass 7059를 사용하였으며, 스퍼터링시 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟의 erosion 부위에 올려놓는 Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 칩의 수를 조절함으로써 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 조성을 변화시켰다. 크기 15×35 mm의 Corning glass 기판을 스퍼터 챔버에 장입하고 200 W의 출력으로 RF 스퍼터링 처리하여 기판 표면에 흡착된 불순물을 제거 후, 200 nm 두께의 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 및 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막을 증착하였다. 스퍼터 증착전 초기 진공도는 1×10^{-6} torr로 유지하였으며, 스퍼터링시에는 Ar 가스를 흘려주어 2×10^{-2} torr의 작업 진공도를 유지하였다.

스퍼터 증착된 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 및 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 두께를 α -step으로 측정하였으며, X선 회절분석으로 결정상을 분석하였다. 주사전자현미경으로 박막의 미세구조를 관찰하고 EDS를 사용하여 조성을 분석하였다. $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 및 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 열전특성을 상온에서 측정하였다. Seebeck 계수 (α)는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 양단간의 온도차를 20°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전압을 측정하여 $\alpha = \Delta V / \Delta T$ 의 관계식을 사용하여 구하였다. 박막의 전기비저항 (ρ)은 4-point probe로 측정하였으며, Seebeck 계수 및 전기비저항의 측정값으로부터 $P = \alpha^2 \cdot \sigma$ 의 관계식을 이용하여 출력인자(power factor)를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 열전박막의 스퍼터 증착에 사

용된 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟은 및 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 칩의 X선 회절패턴을 나타내었다. 용해/분쇄법으로 제조한 합금분말을 가압소결한 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟은 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 단일상으로 이루어져 있으며, 용해법으로 제조한 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 칩들도 각기 Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 단일상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 스퍼터 증착조건을 수립하기 위해 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟을 사용하여 기판온도, 스퍼터링 모드 및 스퍼터링시 기판회전 여부에 따른 박막의 열전특성, Seebeck 계수와 조성을 분석하였다. $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟을 스퍼터 증착하여 제조한 박막의 스퍼터링 모드 및 기판온도에 따른 Seebeck 계수와 XRD 패턴을 각기 표 1과 그림 2에 나타내었다. DC 스퍼터링법으로 기판을 가열하지 않고 상온에서 증착한 박막은 $32 \mu\text{V/K}$ 의 낮은 Seebeck 계수를 나타내었으나, 기판을 300°C 로 가열하면서 DC 스퍼터링법으로 증착한 박막은 $178 \mu\text{V/K}$ 의 높은 Seebeck 계수를 나타내었다. 기판온도에 따른 이와 같은 Seebeck 계수의 차이는 박막의 결정화 정도에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 2(a)와 같이 상온에서 DC 스퍼터링법으로

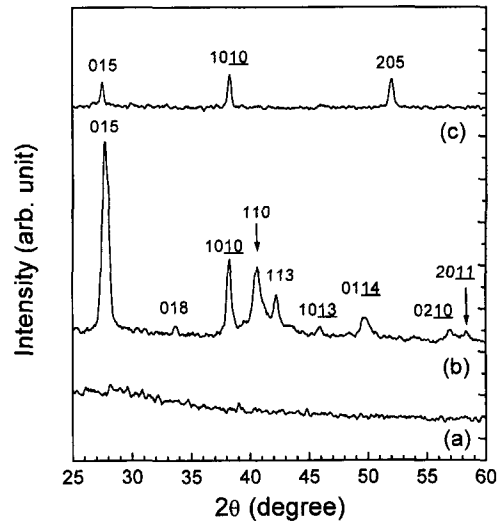


그림 2. XRD patterns of the $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ thin films deposited by (a) DC sputtering at room temperature, (b) DC sputtering at 300°C , and (c) RF sputtering at 300°C .

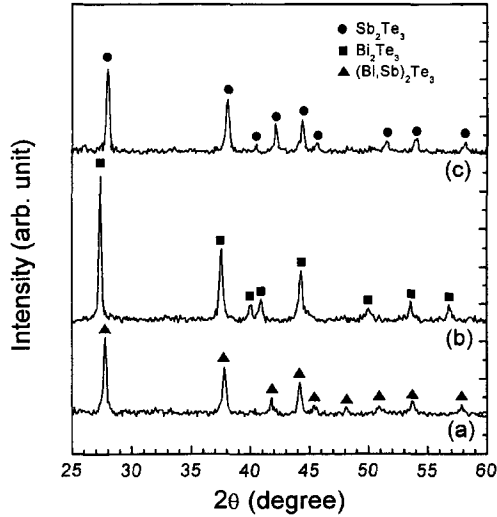


그림 1. XRD patterns of (a) $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ sputtering target, (b) Bi_2Te_3 chip, and (c) Sb_2Te_3 chip.

표 1. Sputtering condition and Seebeck coefficient of $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ thin film

| Sputtering Mode | DC | RF |
|--|---------|-----|
| Substrate temperature ($^\circ\text{C}$) | ambient | 300 |
| Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$) | 32 | 120 |

제조한 박막은 비정질에 가깝게 결정화가 이루어지지 않았으나, 300°C 에서 DC 스퍼터링법으로 증착한 박막은 그림 2(b)와 같이 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 단일상으로 결정화가 완료되었다. 따라서 이후 실험에서는 박막의 결정성을 확보하기 위해 Corning glass 기판을 300°C 로 가열하면서 스퍼터 증착하였다.

기판을 300°C 로 가열하면서 박막을 증착시 DC 및 RF 스퍼터링 모드에 따른 박막의 Seebeck 계수와 XRD 패턴을 각기 표 1과 그림 2에 비교하였다. RF 스퍼터링법으로 증착한 박막은 DC 스퍼터링법으로 제조한 박막의 $178 \mu\text{V/K}$ 보다 낮은 $120 \mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 또한 DC 스퍼터링법으로 제조한 박막에 비해 낮은 결정성을 나타내어 (015) 주회절피크의 강도가 크게 감소하였다. 스퍼터링 모드에 따른 이와 같은 결정성 및 Seebeck 계수의 변화를 규명하기 위하여 RF 및 DC 스퍼터링법으로 증착된 박막의 조성을 EDS로 분석하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 이때 Seebeck 계수를 측정하기 위한 박막의 두께가 200 nm 인데 반하여, 조성분석용 박막은 보다 정확한 분석을 위해 $3 \mu\text{m}$ 두께로 증착하였다. 표 2와 같이 DC 스퍼터링법으로 제조한 박막의 조성은 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 에 근접하는 결과를 나타내었으나, RF 스퍼터링법으로 증착한 박막은 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 조성에 비해 Te를 훨씬 과잉으로 함유하고 있는 것으로 관찰

표 2. Composition of $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ thin films deposited by DC and RF sputtering

| Sputtering mode | DC | | | RF | | |
|-------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| | Bi | Sb | Te | Bi | Sb | Te |
| Composition (at%) | 5.92 | 35.63 | 58.45 | 3.27 | 16.08 | 80.65 |

되었다. 이는 Bi_2Te_3 계 열전재료가 갖는 결정구조에 기인하는 것으로 층상 조밀육방구조내의 Van der Waals 결합으로 이뤄진 Te과 Te 사이의 결합이 다른 원소들 사이의 이온결합 및 공유결합에 비해 매우 취약하기 때문에 [11, 12], DC 스퍼터링에 비해 높은 출력을 갖는 RF 스퍼터링으로 증착시 상대적으로 Te의 스퍼터링이 과도하게 진행되어 과잉의 Te를 함유하는 박막이 제조되었다고 판단된다. Bi_2Te_3 계 열전박막의 조성이 화학양론적 조성비와 일치하지 않은 경우 박막의 결정성에 크게 영향을 미친다는 보고 [13]와 마찬가지로, 그림 2에서와 같이 RF 스퍼터링법으로 증착한 박막은 DC 스퍼터링법으로 제조한 박막에 비해 낮은 결정성을 나타내었다. 또한 박막의 조성이 과량의 Te 함유에 의해 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 의 화학양론적 조성에서 크게 벗어남에 따라 표 2와 같이 Seebeck 계수가 $120 \mu\text{V/K}$ 로 감소하였다고 사료된다. 이와 같은 결과로부터 이후 실험에서는 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 화학양론비에 근접하는 조성 및 이에 따른 우수한 결정성과 높은 Seebeck 계수를 얻기 위해 박막을 DC 스퍼터링법으로 제조하였다.

기판온도를 300°C 로 유지하면서 기판 홀더를 10 rpm으로 회전시키며 DC 스퍼터링법으로 증착한 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막의 X선 회절패턴을 그림 3에 나타내었다. 기판을 회전시키지 않고 DC 스퍼터링법으로 증착한 박막의 회절패턴인 그림 2(b)와 비교시, 기판을 회전시키며 증착한 박막은 결정성이 크게 향상되었으며 또한 c축 우선방향성을 나타내어 (001) 회절피크의 강도가 크게 증가하였다. 이와 같은 기판회전에 따른 c축 우선방향성의 증가는 Bi_2Te_3 계 열전재료에서 열전도도의 이방성에 따른 우선성장 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 조밀육방구조의 Bi_2Te_3 계 열전재료에서는 c축에 비해 a축으로의 열전도도가 2배 정도 높으며 [14], 이에 따라 일방향 응고한 Bi_2Te_3 계 단결정에서는 c축이 결정성장방향에 수직으로 배향된다고 보고되고 있다 [14, 15]. 기판을 300°C 로 유지하면서 DC 스퍼터링법으로 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막을 증착시 스테인리스 강으로 제조한 기판홀더($25.4\Phi \times 3 \text{ mm}$)의 열용량이 주변 Ar

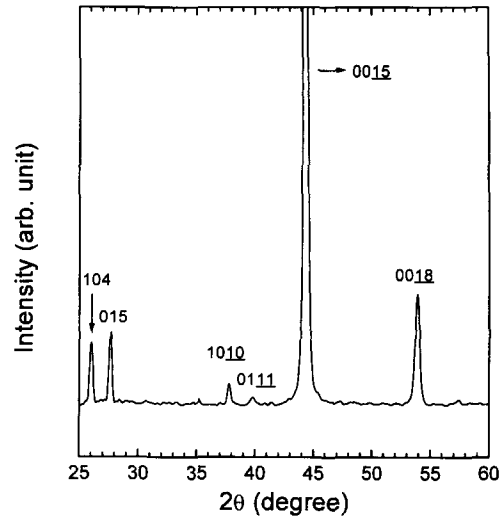


그림 3. XRD patterns of the $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ thin film deposited by DC sputtering at 300°C with rotating the Corning glass substrate at 10 rpm.

가스에 비해 훨씬 크기 때문에 증착된 박막에서 열전도는 기판에 수직방향보다는 평행한 방향으로 주로 발생하게 된다. 기판을 회전시키지 않은 경우에는 증착속도가 $33 \text{ \AA}/\text{sec}$ 이었으나, 기판을 회전시킨 경우에는 증착속도가 $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 감소하였다. 따라서 기판을 회전시키며 증착하는 경우에는 기판에 부착된 원자들이 보다 안정한 위치로 이동할 수 있기 때문에, 초기에 형성된 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 핵 중에서 c축이 기판에 수직인 핵보다는 평행으로 놓여져 있는 핵들이 우선성장하게 됨에 따라 박막의 c축 우선방향성이 증가하는 것으로 판단된다. 이와 같이 기판을 회전하여 c축 우선방향성을 갖는 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막은 기판을 회전시키지 않고 증착한 박막의 $178 \mu\text{V/K}$ 보다 높은 $185 \mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었다.

스퍼터 증착조건에 따른 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막의 Seebeck 계수, 결정상 및 조성을 분석한 결과, 300°C 의 기판온도에서 기판을 10 rpm으로 회전시키며 DC 스퍼터링법으로 증착시 가장 높은 Seebeck 계수와 우수한 결정성을 얻을 수 있었다. 이와 같은 스퍼터링 조건으로 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟 및 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 칩을 사용하여 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막을 제조 후, Sb_2Te_3 함량에 따른 열전특성을 분석하였다. 이때 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 조성은 EDS를 사용하여 분석하였다.

그림 5와 그림 6에 각기 Sb_2Te_3 함량에 따른 $(\text{Bi}_{1-x}$

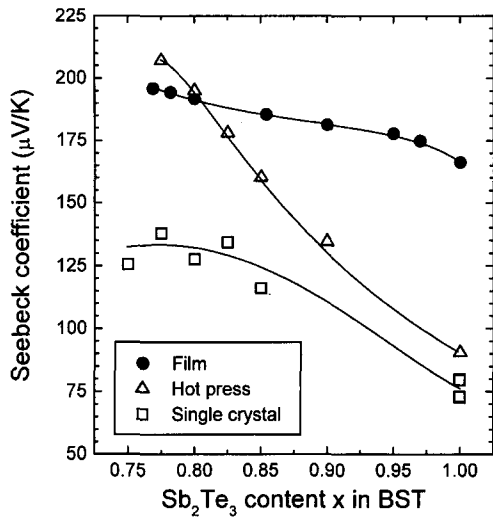


그림 4. Seebeck coefficient of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin film as a function of the Sb_2Te_3 content. Values of single crystals and hot pressed alloys are also compared.

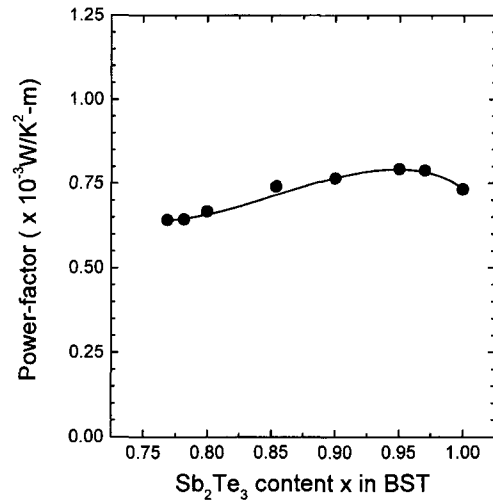


그림 6. Power factor of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin film as a function of the Sb_2Te_3 content.

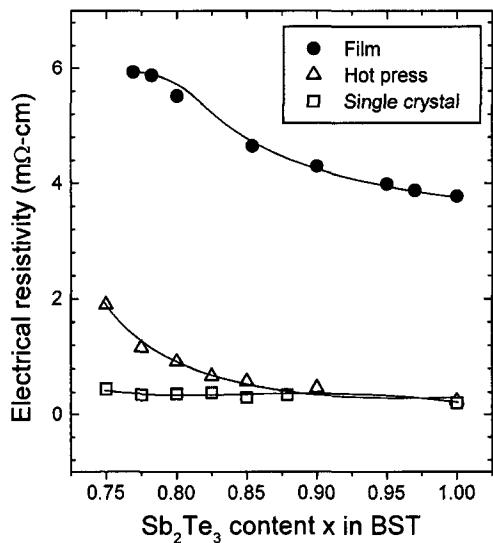


그림 5. Electrical resistivity of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin film as a function of the Sb_2Te_3 content. Values of single crystals and hot pressed alloys are also compared.

$\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 Seebeck 계수와 전기비저항을 단결정 및 가압소결체에서 보고된 값 [16]과 비교하였다. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막은 단결정 및 가압소결체에서와 같이 Sb_2Te_3 함량 $x = 0.75 \sim 1.0$ 조성범위에서 양의 Seebeck 값을 나타내어 p형 반도체임을 알 수 있었다. $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 단결정의 경우에는 모든 조성에서 p형 전

도를 나타내며, 가압소결법으로 제조한 다결정체에서는 약 67 mol% Sb_2Te_3 조성에서 p-n 전이가 발생한다고 보고되고 있다 [16]. p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 단결정 및 가압소결체에서 Bi_2Te_3 (0.16 eV)와 Sb_2Te_3 (~0 eV)의 밴드 갭 에너지 차이에 기인하여 Sb_2Te_3 함량이 증가시 정공 농도의 증가로 전기비저항이 감소하는 것 [14, 17, 18]과 마찬가지로, p형 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막에서도 Sb_2Te_3 함량 증가에 의해 전기비저항이 감소하였다. 또한 Sb_2Te_3 함량에 따른 Seebeck 계수와 전기비저항의 동일한 변화 거동으로부터 상온에서 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막, 단결정 및 가압소결체의 전도기구가 모두 extrinsic 전도임을 확인할 수 있었다.

그림 5와 그림 6에서 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막은 가압소결체 및 단결정보다 큰 Seebeck 계수와 전기비저항을 나타내었으며, 이중 Seebeck 계수보다는 전기비저항의 증가가 더욱 현저하였다. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막, 단결정 및 가압소결체는 모두 상온에서 extrinsic 전도를 나타내었으며, extrinsic 전도영역에서 열전재료의 Seebeck 계수는 식 (1)과 같이 표현될 수 있다. 식 (1)에서 k_B 는 Boltzmann 상수, e 는 전자의 전하량, γ 는 산란인자(격자 산란일 때 $\gamma=0$, 불순물 산란일 때 $\gamma=2$), n_c 는 전하농도이며 C 는 상수이다.

$$\alpha = \frac{k_B}{e} [\gamma - 1_c n_c + C] \quad (1)$$

식 (1)로부터 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막이 단결정이나 가압소결체에 비해 높은 Seebeck 계수를 나타내는 것은 전하농도의 감소에 기인한다는 것을 알 수 있다. Seebeck 계수가 전하농도의 자연대수 값에 의존하는데 반해 $\rho = 1/(n_c \cdot e \cdot \mu_c)$ 로 표현되는 전기비저항은 전하농도의 역수 ($1/n_c$)와 이동도의 역수 ($1/\mu_c$)에 직접적으로 비례한다. 박막은 제조공정상 단결정이나 가압소결체에 비해 결함 형성이 훨씬 용이하기 때문에 전하 농도와 이동도가 모두 단결정이나 가압소결체에 비해 훨씬 저하될 수 있으며, 이에 따라 박막의 전기비저항 증가가 Seebeck 계수의 증가에 비해 훨씬 현저한 것으로 사료된다.

Seebeck 계수, 전기비저항의 측정값으로부터 $P = \alpha^2 \cdot \sigma$ 의 관계식을 이용하여 구한 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 박막의 출력인자를 그림 6에 나타내었다. Sb_2Te_3 함량 $x = 0.75 \sim 1.0$ 인 조성범위에서 단결정과 가압소결체가 $3 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{-m}$ 의 출력인자를 갖는데 비해, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막은 높은 전기비저항에 기인하여 $0.79 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{-m}$ 이하의 출력인자를 나타내었다. 그림 6와 같이 Sb_2Te_3 함량 x 가 0.77에서 0.95까지 증가함에 따라 전기비저항의 감소에 기인하여 박막의 출력인자가 증가하여 $(\text{Bi}_{0.05}\text{Sb}_{0.95})_2\text{Te}_3$ 조성에서 $0.79 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{-m}$ 의 최대값을 나타내었으며, $x = 0.95$ 이상의 조성에서는 전기비저항의 감소가 상대적으로 Seebeck 계수의 감소보다 저하하여 출력인자가 감소하였다.

4. 결 론

(1) DC 스퍼터링법으로 상온에서 증착한 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막은 비정질에 가깝게 결정화가 이루어지지 않아 $32 \mu\text{V/K}$ 의 낮은 Seebeck 계수를 나타내었으나, 300°C 에서 증착한 박막은 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 단일상으로 결정화가 완료되었으며 $178 \mu\text{V/K}$ 의 높은 Seebeck 계수를 나타내었다.

(2) $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 합금 타겟을 사용하여 300°C 에서 DC 스퍼터링법으로 제조한 박막의 조성은 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 에 근접하였으나 RF 스퍼터링법으로 증착한 박막에서는 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 조성에 비해 Te가 훨씬 과잉으로 함유되어 있었다. RF 스퍼터링법으로 증착한 박막은 DC 스퍼터링법으로 제조한 박막의 $178 \mu\text{V/K}$ 보다 낮은 $120 \mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 또한 DC

스퍼터링법으로 제조한 박막에 비해 낮은 결정성을 나타내었다.

(3) 300°C 에서 DC 스퍼터링법으로 $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ 박막을 증착시 기판을 10 rpm 으로 회전시킨 경우에는 박막의 결정성이 크게 향상되고 c축 우선배향성을 나타내었으며, 기판을 회전시키지 않고 증착한 박막의 $178 \mu\text{V/K}$ 보다 높은 $185 \mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었다.

(4) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막은 p형 반도체로 상온에서 extrinsic 전도를 나타내었다. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막은 단결정이나 가압소결체보다 큰 Seebeck 계수와 전기비저항을 나타내었으며, 이 중 Seebeck 계수보다는 전기비저항의 증가 정도가 더욱 현저하였다.

(5) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0.77 \leq x \leq 1.0$) 박막은 $(\text{Bi}_{0.05}\text{Sb}_{0.95})_2\text{Te}_3$ 조성에서 $0.79 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{-m}$ 의 최대 출력인자를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의해 연구되었으며(KRF-2000-E00489), 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Jyh-Jier Ho, Y. K. Fang, K. H. Wu, W. T. Hsieh, C. W. Chu *et al.*, IEEE Electron Device Lett. **19**(6), June (1998).
- [2] M. Müller, W. Budde, R. Gottfried-Gottfried, A. Hübel, R. Jähne, H. Kück, Sensors and Actuators **A54**, 601 (1996).
- [3] V. Milanovi, M. Gaitan, E. D. Bowen, N. H. Tea, and M. E. Zaghoul, IEEE Electron Device Lett. **18**(9), Sep. (1997).
- [4] F. Y. Chen, Y. K. Fang, C. Y. Shu, and J. R. Chen, IEEE Trans. Electron Devices, **43**, p. 2019, Nov. (1996).
- [5] F. V. Iklein and H. Baltes, Sensors Mater. **3**, 325 (1992).
- [6] T. Elbel, H. J. Just, S. Poser, and N. Weeke, Proc. Temperatur '92, D sseldorf, Germany, 8-9 Oct., 63 (1992).
- [7] Sander van Herwaarden, Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, 47 (1997).
- [8] A. Muñoz, J. Meléndez, M. C. Torquemada *et al.*, Thin Solid Films **317**, 425 (1998).
- [9] A. Mzard, F. Tcheliébou, A. Sackda, A. Boyer, Sensors and Actuators **A46-47**, 387 (1995).
- [10] M. Ferhat, B. Liautard, G. Brun, J. C. Tedenac *et al.*, J. Crystal Growth **167**, 122 (1996).
- [11] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC

- Press, Boca Raton (1995).
- [12] I. Teramoto and S. Takayanagi, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 124 (1961).
- [13] Sunglae Cho, Yunki Kim, Antonio DiVenere, George K. Wong, and John B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1401 (1999).
- [14] W. M. Yim and F. D. Rosi, *J. Solid-State Electronics* **15**, 1121 (1972).
- [15] D. B. Hyun, H. P. Ha, J. S. Hwang, and T. S. Oh, *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, **38**(1), 153 (2000).
- [16] Tae Sung Oh, Dow-Bin Hyun, and N. V. Kolomoets, to be published in *Scripta Mater* (2000).
- [17] Z. Sary, J. Horak, M. Stordeur, and M. Stolzer, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**(1), 29 (1988).
- [18] J. Horak, K. Cermak, and L. Koudelka, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**(8), 805 (1988).