

P형 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 박막의 열전 특성에 미치는 두께 및 어닐링 효과

김일호[†] · 장경욱*

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소
*한서대학교 신소재공학과

Thickness and Annealing Effects on the Thermoelectric Properties of P-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Thin Films

Il-Ho Kim[†] and Kyung-Wook Jang*

Dept. of Materials Science and Engineering/Nano Technology Lab., Chungju National University
*Dept. of Materials Science and Engineering, Hanseo University

(2003년 10월 7일 받음, 2003년 12월 13일 최종수정본 받음)

Abstract P-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films were deposited by the flash evaporation technique, and their thermoelectric properties and electronic transport parameters were investigated. The effective mean free path model was adopted to examine the thickness effect on the thermoelectric properties. Annealing effects on the carrier concentration and mobility were also studied, and their variations were analyzed in conjunction with the antisite defects. Seebeck coefficient and electrical resistivity versus inverse thickness showed a linear relationship, and the effective mean free path was found to be 3150\AA . No phase transformation and composition change were observed after annealing treatment, but carrier mobility increased due to grain growth. Carrier concentration decreased considerably due to reduction of the antisite defects, so that electrical conductivity decreased and Seebeck coefficient increased. When annealed at 473 K for 1 hr, Seebeck coefficient and electrical conductivity were $160\ \mu\text{V/K}$ and $610\ \text{W}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectively. Therefore, the thermoelectric quality factor were also enhanced to be $16\ \mu\text{W/cmK}^2$.

Key words Thermoelectric, Thin film, $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$

1. 서 론

전자 기기가 소형화됨에 따라 열적 잡음이 발생하고 수명이 단축되며 출력이 불안정하게 되어 반도체 소자의 기능에 치명적인 영향을 미치기 때문에, 현재 알루미늄 방열판을 설치하거나 냉각 팬으로 강제 대류를 유도하고 있다. 따라서 보다 소형화 및 집적화하기 위해서는 냉각 방식 자체도 소형화되어야 한다. Peltier 효과와 Seebeck 효과의 열전 현상을 응용한 열전 소자는 최근의 반도체 소자를 비롯한 전자 기기의 소형화 및 고집적화에 동반되는 발열로 인한 열적 안정성 문제를 해결할 수 있는 방법론을 제공해 준다. 그러나 지금까지의 열전 소자는 단결정이나 소결체와 같은 bulk 형태로서, 제어 부위의 형상이 복잡하거나 정적으로 유지되지 않을 경우에는 목적 부위에 냉각 소자를 장착하는데 여러 가지 문제점이 있다. 특히 제어 부위의 온도가 급격히 변화할 경우 소자 자체의 열 용량이 크기 때문에 응답 속도가 늦어지며, 따라서 정확한 온도 감지 및 조절이 불가능하다. 더욱이 목적 부위의 미소한 온도 변화를 측정하기 위해 다수의 p/

n 쌍을 직렬로 구성하여 열 기전력을 증폭시켜야 할 경우, 기존의 bulk 형태의 소자로는 그 한계가 있다. 이와 같은 문제점을 극복하기 위해서는 bulk 형태가 아닌 박막 형태의 열전 소자가 바람직하다.

따라서 박막형 열전 재료 및 소자의 제조와 특성에 관한 연구¹⁻⁵⁾가 활발히 진행되고 있지만, 박막의 성질이 제조 변수에 따라 현격히 차이가 나기 때문에 열전 소자를 박막화하기 위해서는 박막의 제조 및 물성의 조절에 대한 연구가 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 열전 소자의 구성 재료로서 상온에서 열전 성능이 우수한 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 재료 중 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (p형)를 순간 증착법에 의해 박막으로 제조하였고, 이에 대한 열전 특성을 조사하였다. 박막의 두께가 열전 특성에 영향을 미치지 않는 임계 두께를 구하였고, 이를 유효 평균 자유 행로(EMFP; effective mean free path)⁶⁾ 모델로 설명하였다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 는 25 mole% Bi_2Te_3 와 75 mole% Sb_2Te_3 의 고용체로서 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 에는 각각 10^{19} 개/ cm^3 , 10^{20} 개/ cm^3 정도의 역구조(antisite 또는 antistructure) 결함이 존재한다.⁷⁾ 이러한 역구조 결함의 생성은 전하 보상(charge compensation)을 위해 운반자의 농도를 변화시켜 결과적으로 전기전도도, Seebeck 계수와 같은 열전 특성

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 어닐링 전후 운반자(carrier) 농도 및 이동도의 변화를 조사하여 어닐링에 의한 열전 특성의 변화를 역구조 결합과 관련하여 설명하였다.

2. 실험 방법

순도 99.99 %의 Bi, Sb, Te를 석영관 안에서 진공 용해하여 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 조성을 갖는 모합금을 제조하였다. 이때 조성의 균질화를 위해 1073 K에서 24시간 동안 용융체를 기계적으로 진동시켰다. 이렇게 제조된 모합금을 Ar 분위기에서 파쇄하여 약 $250 \mu\text{m}$ 입도의 분말로 만들어 순간 증착(flash evaporation)용 시료로 사용하였다. 박막의 특성을 분석하기 위한 substrate로는 Corning glass #2865와 Si(111) 단결정 bare wafer를 사용하였다. 박막과 substrate의 밀착성 향상을 위해 substrate의 온도를 413~443 K로 유지하였다. substrate 지지대는 10개의 substrate를 동시에 지지할 수 있으며, 각 시편의 두께와 조성의 균질화를 위해 180 rpm의 속도로 회전시켰다. 10^{-6} Torr의 진공에서 약 $30 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 속도로 증착시켰다.

박막의 두께가 열전 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 두께를 $500 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ 로 달리하여 제조한 박막을 473 K에서 1시간 동안 진공 어닐링한 후 Seebeck 계수와 전기 비저항을 측정하였다. 또한 박막의 열전 특성에 미치는 어닐링 효과를 알아보기 위하여 373~523 K에서 1시간 동안 진공 어닐링한 박막의 특성을 조사하였다. 이때 박막의 두께는 두께 의존성에 관한 실험으로부터 물성에 영향을 미치지 않는 임계 두께 이상으로 하였다. Seebeck 계수(α)와 전기 비저항(ρ)을, 각각 일정 온도 기울기법과 4전자법으로 측정하였고, 이로부터 열전 성능 인자($\theta = \alpha^2/\rho$)를 구하였다. Hall 계수와 운반자의 농도는 Van der Pauw 법으로 측정하였으며, 이때 걸어 준 자장과 전류는 각각 5 kG와 DC 50 mA이었다. EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 박막의 조성을 분석하였고, LAXRD(Low Angle X-Ray Diffractometer)로 존재상과 결정 방위를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EMFP 모델과 두께 효과

박막의 두께가 열전 특성에 미치는 영향을 조사하고자, 두께를 $500 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ 로 달리하여 제조한 박막에 대해 Seebeck 계수와 전기 비저항을 측정하였다. 이때 모든 박막을 473 K에서 1시간 동안 어닐링하였고 두께 변화 이외의 모든 조건을 일정하게 하였다. 이로부터 EMFP 모델을 적용하여 열전 특성에 영향을 미치지 않는 임계 두께를 구하였다.

박막의 두께 변화에 따른 Seebeck 계수와 전기 비저항의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 박막의 두께가 증가

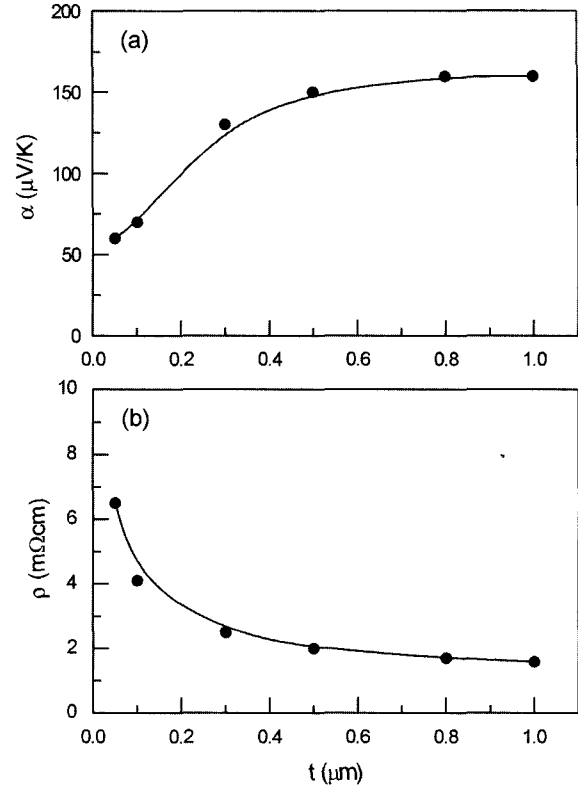


Fig. 1. Variation of (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the annealed(473 K, 1 hr) films as a function of film thickness.

함에 따라 Seebeck 계수는 증가하다가 약 5000 \AA 이상에서는 일정한 값에 도달하였다. 한편 전기 비저항은 두께가 증가함에 따라 점점 감소하다가 역시 5000 \AA 이상에서 일정한 값에 도달하였다. Seebeck 계수와 전기 비저항은 운반자의 농도 및 이동도와 관계가 있기 때문에, Fig. 1과 같은 Seebeck 계수와 전기 비저항의 두께 의존성은 EMFP 모델로 설명할 수 있다.

박막내의 어떤 지점에서 운반자가 박막의 자유 표면과 substrate에 산란되지 않고 운반자의 본래 평균 자유 행로(무한히 두꺼운 막일 경우 bulk의 평균 자유 행로 λ_b)만큼 이동하려면 박막의 두께가 평균 자유 행로보다 훨씬 커야 된다. 따라서 박막의 두께가 평균 자유 행로보다 작다면 운반자가 산란되어 Seebeck 계수와 전기 비저항과 같은 전기적 특성에 영향을 미친다.

Seebeck 계수와 전기 비저항의 두께 의존성^{8,9)}은 각각 식 (1)과 (2)로 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \alpha_b \left\{ 1 - \frac{3}{8} \frac{(1-P)}{t} \frac{U}{(1+U)} \lambda_b \right\} \quad (1)$$

$$\rho = \rho_b \left\{ 1 + \frac{3}{8} \frac{(1-P)}{t} \lambda_b \right\} \quad (2)$$

여기서 ρ_b : bulk의 전기 비저항, λ_b : 평균 자유 행로, t : 박막의 두께, P : 산란 지수, U : 에너지 의존성 평균

자유 행로항 $[\equiv (\partial \ln \lambda_b / \partial \ln E)_{E_F}]$, α_b : bulk의 Seebeck 계수 $[\equiv (-\pi^2 k^2 T / 3eE_F)(1+U)]$, E_F : Fermi 에너지를 나타낸다. 따라서 박막의 두께를 변수로 하여 Seebeck 계수와 전기 비저항을 측정하면 두께의 역수와 직선적인 관계가 있고, 이로부터 박막의 평균 자유 행로 및 두께 의존성을 보이는 임계 두께를 구할 수 있다. 운반자가 표면에서 완전 산란($P=0$)한다고 가정하면, 식 (1)로부터 α 대 $1/t$ 의 그래프에서 기울기와 절편으로부터 Seebeck 계수와 Fermi 에너지를 구할 수 있다. 마찬가지로 식 (2)를 이용해서 ρ 대 $1/t$ 의 관계 그래프에서 기울기로부터 평균 자유 행로를 구할 수 있고, 절편으로부터 bulk의 전기 비저항을 구할 수 있다.

Fig. 2는 Seebeck 계수와 전기 비저항을 두께의 역수에 대해 나타낸 Figure이며, 최소 자승법에 의해 구한 직선의 방정식은 식 (3) 및 (4)와 같다.

$$\alpha = -38.49(1000/t) + 133 \quad (3)$$

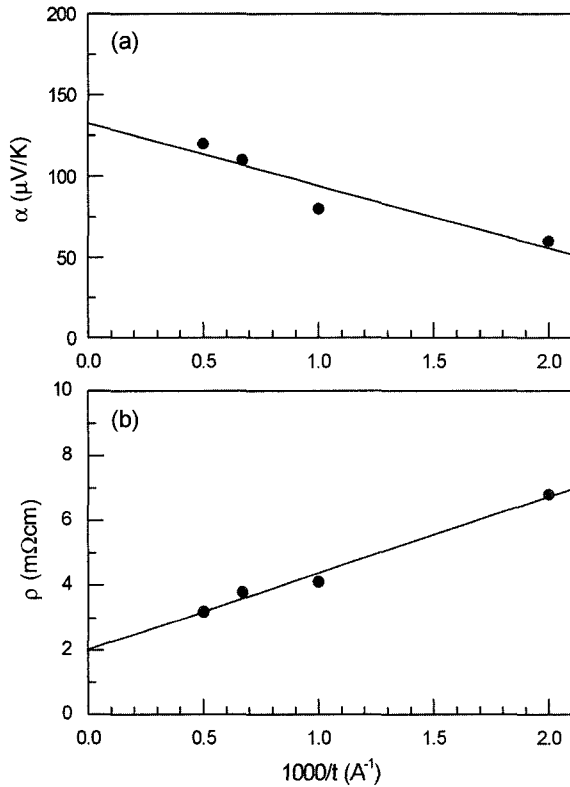


Fig. 2. Thickness dependence of (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the annealed(473 K, 1 hr) films.

Table 1. Parameters evaluated by EMFP model at 300 K.

parameters	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	Sb ₂ Te ₃ ⁽⁸⁾	Bi ₂ Te ₃ ⁽⁹⁾
mean free path λ_b (Å)	3150	2700	5540
hypothetical bulk resistivity ρ_b (mΩcm)	2.0	2.1	0.98
hypothetical bulk Seebeck coefficient α_b (μV/K)	133	143	-130
energy-dependent MFP term U	0.24	0.20	0.04
Fermi energy E_F (meV)	68	60	60

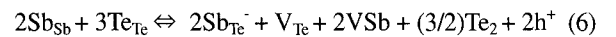
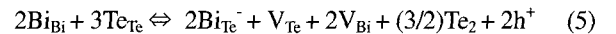
$$\rho = 2.36(1000/t) + 2 \quad (4)$$

식 (1)과 (3) 및 식 (2)와 (4)로부터 구한 각 인자를 Damodara Das와 Soundararajan이 Sb₂Te₃와 Bi₂Te₃에 대해 구한 결과^{8,9)}와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서 구한 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃의 평균 자유 행로는 3150Å 으로서 Damodara Das와 Soundararajan이 연구한 Sb₂Te₃(2700Å)와 Bi₂Te₃(5540Å)의 평균 자유 행로의 사이에 있는 값으로, Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃가 75 mole% Sb₂Te₃와 25 mole% Bi₂Te₃의 고용체이기 때문으로 생각된다. 박막의 두께가 이 평균 자유 행로보다 클 경우 표면에서의 산란이 감소하여 박막의 Seebeck 계수와 전기 비저항이 bulk의 값과 같아질 것이다. Fig. 1에서처럼 박막의 두께가 평균 자유 행로보다 큰 5000Å 이상에서 Seebeck 계수와 전기 비저항이 두께의 영향을 받지 않고 일정한 값을 나타내었다.

3.2. 역구조 결함과 어닐링 효과

Bi₂Te₃와 Sb₂Te₃의 결정 구조는 능면체로서 Te 원자 위치에 Bi 원자가 존재(Bi_{Te}⁻)하거나 Sb 원자가 존재(Sb_{Te}⁻)할 경우와 같이 각 원자의 결함 위치가 서로 바뀐 결함을 역구조 결함이라 한다. Bi_{Te}⁻와 Sb_{Te}⁻가 존재할 경우 Te, Sb 또는 Bi 원자 자리에는 공공(V_{Te}, V_{Sb} 또는 V_{Bi})으로 남게 된다. 또한 Bi와 Sb는 3가이고 Te는 2가이기 때문에, 2가 자리에 3가 원자가 들어가면 (-)의 하전을 띄게 된다. 따라서 전기적으로 중성이 되기 위해서 Bi_{Te}⁻ 또는 Sb_{Te}⁻의 역구조 결함 농도만큼 (+)의 하전을 갖고 있는 정공(h⁺)이 형성되어 운반자의 농도를 변화시킨다.

Sary 등의 연구에 의하면 Bi₂Te₃ 내에 존재하는 Bi_{Te}⁻ 결함이 10¹⁹개/cm³, Sb₂Te₃ 내에는 Sb_{Te}⁻ 결함이 10²⁰개/cm³가 존재한다고 한다.⁷⁾ 따라서 이 재료의 제조 조건에 따라 역구조 결함 농도가 다르기 때문에 열전 특성에도 큰 영향을 미친다. (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃계의 Seebeck 계수와 전기전도도에 영향을 미치는 결함으로는 임계나 전위보다 공공과 역구조 결함이 지배적이라고 알려져 있다. 75 mole% Sb₂Te₃와 25 mole% Bi₂Te₃를 고용시킨 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃에 관한 결함식은 다음과 같다.



Bi_2Te_3 는 준화학량론적 금속간 화합물이므로 잉여 Bi 원자가 Te 원자 자리에 들어가면서 한 개의 Te 공공과 두 개의 Bi 공공을 생성함과 동시에 두 개의 정공을 생성하여 p형의 성질을 나타낸다. Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 를 고용할 경우 Bi와 Te간의 전기 음성도 차이보다 Sb와 Te간의 전기 음성도 차이가 더 작기 때문에 역구조 결합을 생성하는데 필요한 에너지가 더욱 작아지게 되어 결합이 증가한다. 따라서 정공의 농도가 증가하여 더욱 p형의 성질을 띄게 된다. 따라서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 경우 Bi_{Te} 또는 Sb_{Te} 의 결합 농도가 운반자의 농도와 밀접한 관계가 있으며 결국 Seebeck 계수와 전기전도도에 영향을 미친다.

어닐링 전후 박막의 LAXRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 주 성장면이 $(10 \cdot 10)$ 면인 결정이었다. $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 재료의 열전 특성(특히 전기전도도)은 이방성을 갖고 있기 때문에 박막의 주 성장면이 열전 특성에 큰 영향을 미친다. 박막의 결정 방위는 제조 조건(증착 방법, 증착 속도, substrate 종류 및 온도, 어닐링 조건 등)에 따라 달라질 수 있다. 그러나 본 연구에서는 제조 조건이 결정 방위에 큰 영향을 미치지 않는 않지만, 어닐링 후에 XRD peak의 적분 강도가 증가하고 반가폭이 감소한 것으로 보아, 잔류 응력의 감소와 결정립의 성장을 기대할 수 있다.

어닐링 시간을 1시간으로 일정하게 하고 온도를 373~523 K까지 변화시켜 진공 중에서 어닐링한 박막의 열전 특성을 Fig. 4에 보였다. 어닐링 온도가 증가할수록 정공의 이동도(Fig. 4(c))가 증가하였으며, 이는 어닐링에 의한 결정립 성장으로 정공의 이동도가 증가할 것이라는 LAXRD 분석 결과와 부합된다. 따라서 어닐링

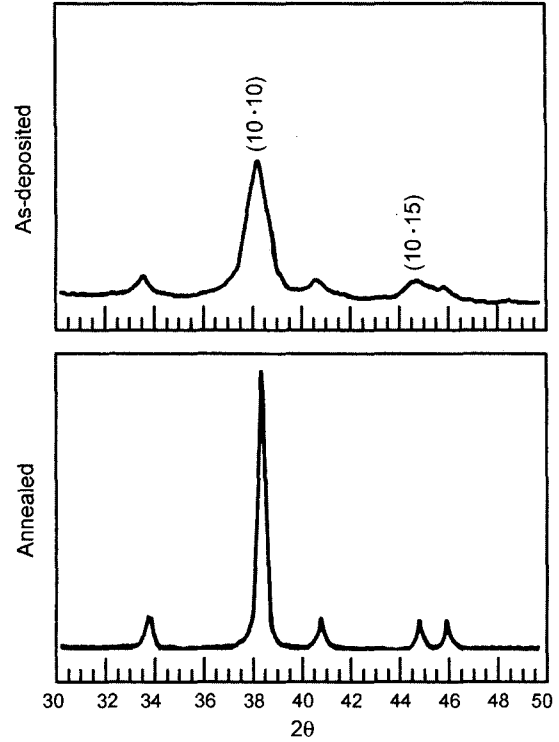


Fig. 3. LAXRD patterns of the flash-evaporated $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films.

온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가할 것이라고 예상되나 결과(Fig. 4(d))는 그 반대로 나타났다. 이는 어닐링에 의해 정공의 이동도가 증가하여 전기전도도에 미치는 영향보다 역구조 결합(Bi_{Te} 와 Sb_{Te})의 감소로 인한 정공의 농도 감소(Fig. 4(a))가 전기전도도에 미치는 영

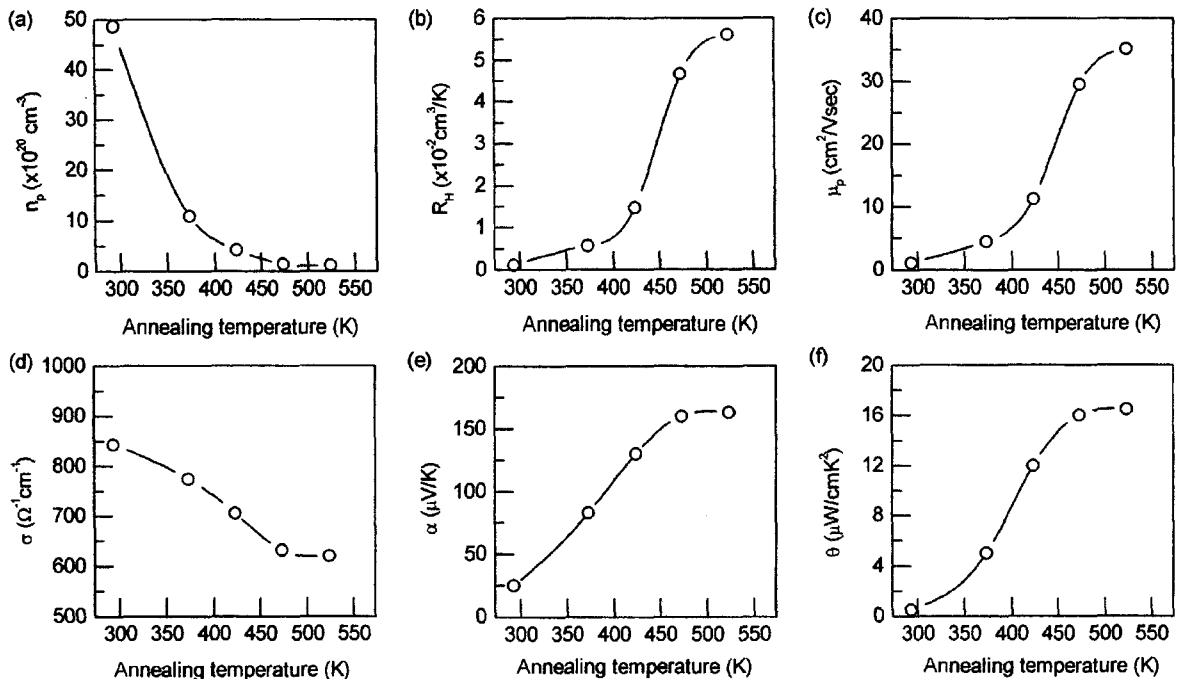


Fig. 4. Variation of electronic transport properties with annealing temperature. (a) hole concentration (b) Hall coefficient (c) hole mobility (d) electrical conductivity (e) Seebeck coefficient (f) quality factor

Table 2. Comparison of the thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$)	electrical conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	quality factor ($\mu\text{W/cmK}^2$)	remarks	ref.
160	610	16	undoped flash evaporated	this work
180	600	19	Pb-doped thermal evaporated	10
170	470	14	Se-doped hot pressed	11

량이 훨씬 크기 때문이다. 정공의 농도 및 이동도 모두 473 K 이상에서 일정한 값을 유지하기 때문에 전기전도도와 Seebeck 계수도 각각 $610 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 과 $160 \mu\text{V/K}$ 로 변화가 없었다. 이로 인해 열전 재료의 성능 지수와 관련이 있는 열전 성능 인자도 473 K에서 $16 \mu\text{W/cmK}^2$ 으로 증가하여 포화되었다.

Table 2는 본 연구에서 제작한 박막의 열전 특성과 타 연구자의 연구 결과를 비교한 것이다. 제조 방법 및 어닐링 공정 변수 등이 다르고, 도핑농도의 차이가 존재하여 직접적인 비교는 어려웠지만, Przulski 등¹⁰⁾이 동일 조성의 박막에 대하여 연구한 결과 및 Amin 등¹¹⁾이 연구한 벌크 다결정의 열전 특성과 비교하면, 본 연구에서 순간 증착법에 의해 제조된 p형 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 박막의 열전 특성으로 미루어 충분히 열전 소자로서 응용될 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

상온에서 열전 특성이 우수한 p형 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 박막의 특성에 미치는 두께 및 어닐링 효과를 조사하고자, 두께를 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 로, 어닐링 온도를 $373 \sim 523 \text{K}$ 로 달리하여 제조한 박막에 대해 열전 특성을 측정하였다. 박막의 두께가 열전 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 EMFP 모델을 적용한 결과, Seebeck 계수와 전기 비저항 모두 두께의 역수에 직선적인 관계를 보였고, 평균 자유 행로가 3150\AA 으로 나타났다. 어닐링에 의해 새로운 상의 생성이나 결정 방향 및 조성의 변화는 없었지만, 결정립 성장으로 정공의 이동도가 $1.1 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 에서 $35.2 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 으로 증가하였다. 그러나 역구조 결함의 감소로 인해 정공의 농도가 $4.9 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 에서 $1.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 으로 현저

히 감소하여, 결국 전기전도도는 감소하고 Seebeck 계수는 증가하였다. 473 K에서 1시간 동안 어닐링한 박막의 Seebeck 계수와 전기전도도는 각각 $160 \mu\text{V/K}$ 와 $610 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었고, Seebeck 계수는 bulk 재료의 값과 유사하였지만, 전기전도도는 낮은 값을 보였다. 이는 박막의 결정립이 수백에서 수천 \AA 정도로 bulk에 비해 매우 작기 때문에 운반자가 결정립계에서 산란되어 이동도가 감소하기 때문이다. 박막의 열전 성능 인자가 어닐링에 의해 상당히 향상되어, 473 K에서 1시간 동안 어닐링한 경우 $16 \mu\text{W/cmK}^2$ 의 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Il-Ho Kim and Dong-Hi Lee, Proc. 12th ICT 328 (1993).
2. N. G. Patel and P. G. Patel, Solid State Electronics, **35**, 1269 (1992).
3. J. George and B. Pradeep, Solid State Commun., **56**, 117 (1985).
4. Yu. A. Boikov, O. S. Gribanova, V. A. Danilov and I. M. Deryagina, Proc. 8th ICTEC, 18 (1989).
5. F. V?lklein, V. Baier, V. Diller and E. Kessler, Thin Solid Films, **187**, 253 (1990).
6. L. Eckertova, Physics of Thin Film(Plenum Press, New York, 1986) p17.
7. Z. Sary, J. Horak, M. Stordeur and M. Stolzer, J. Phys. Chem. Solids, **48**, 29 (1987).
8. V. Damodara Das and N. Soundarajan, J. Appl. Phys., **65**, 2332 (1989).
9. V. Damodara Das and N. Soundarajan, Phys. Rev., **B37**, 4552 (1988).
10. J. Przulski and K. Borkowski, Proc. 6th ICTEC, 100 (1986).
11. F. A. A. Amin, A. S. S. Al-Ghaffari, M. A. A. Issa and A. M. Hassib, J. Mater. Sci., **27**, 1250 (1992).