

## N형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 박막의 열전 특성에 미치는 두께 및 열처리 효과

김일호\*\* · 장경욱\*\*

\*충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환 · 저장소재 및 부품개발 연구센터  
\*\*한서대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환 · 저장소재 및 부품개발 연구센터  
(논문접수일 : 2005년 5월 25일)

### Thickness and Annealing Effects on the Thermoelectric Properties of N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ Thin Films

Il-Ho Kim\*\*, Kyung-Wook Jang\*\*

\*Department of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University

\*\*Department of Advanced Materials Engineering/ReSEM, Hanseo University

(Received May 25, 2005)

#### 요 약

순간 증착법으로 제조한 n형  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  박막에 대하여 유효 평균 자유 행로 모델을 적용하여 박막의 두께가 열전 특성에 영향을 미치지 않는 임계 두께를 구하였다. 또한 열처리 전후 전자 농도 및 이동도의 변화를 조사하여 열처리에 의한 열전 특성의 변화를 역구조 결함과 관련하여 설명하였다. Seebeck 계수와 전기 비저항 모두 두께의 역수와 직선적인 관계를 보였으며, 이로부터 구한 평균 자유 행로는 5120 Å 이었다. 열처리에 의해 전자의 이동도가 증가하였지만, 역구조 결함의 감소로 인해 운반자의 전자 농도가 현저히 감소하여, 결국 전기전도도가 감소하고 Seebeck 계수가 증가하였다. 473K에서 1시간 동안 열처리한 Seebeck 계수와 전기전도도는 각각  $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ 와  $510 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었다. 또한, 열처리에 의해 열전 성능 인자가 상당히 향상되어  $20 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ 를 나타내었다.

주제어 : 열전, 박막, 크기효과, 역구조 결함

#### Abstract

The effective mean free path model was adopted to examine the thickness effect on the thermoelectric properties of flash-evaporated n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  thin films. Annealing effects on the electron concentration and mobility were also studied, and their variations were analyzed in conjunction with antisite defects. Seebeck coefficient and electrical resistivity versus inverse thickness showed a linear relationship, and the mean free path was found to be 5120 Å. Electron mobility was increased by annealing treatment and electron concentration was decreased considerably due to reduction of antisite defects, so that electrical conductivity was decreased and Seebeck coefficient was increased. When annealed at 473K for 1 hour, Seebeck coefficient and electrical conductivity were  $-200 \mu\text{V}/\text{K}$  and  $510 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectively. Therefore, the thermoelectric power factor was improved to be  $20 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ .

**Key Words** : Thermoelectric, Thin film, Size effect, Antisite defect

## 1. 서 론

열전(thermoelectric) 현상이란 열-전기 변환이 서로 가역적으로 일어나는 현상으로, 19 세기초 Seebeck [1], Peltier [2], Thomson [3]에 의해 발견된 이래, 냉각과 발전 분야에 응용하려는 연구 [4,5]가 지속적으로 진행되어 왔다. Altenkirch [6]는 열전 재료의 성능을 평가하기 위해 Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전도도를 연관시킨, 소위 열전 성능 지수(thermoelectric figure of merit)의 개념을 도입하여 금속계 재료의 열전 특성을 조사하였다. 그러나 금속계 열전 재료의 성능 지수가 매우 작아 열전 소자의 작동 효율이 1% 정도에 불과하였다 [7]. 1930년대 후반부터 Ioffe 등 [8]에 의해 III-V, IV-VI, V-VI 족의 화합물 반도체 재료가 연구되었으며, 그 결과 100  $\mu\text{W}/\text{K}$  이상의 Seebeck 계수를 갖는 물질이 개발되어 5% 이상의 효율을 갖는 열전 소자를 만들 수 있었다. 현재 열전 특성이 우수하여 실용화되고 있는 재료로는  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 [9], Pb-Te계 [10] 및 Si-Ge계 [11,12] 등이 있다.  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계 화합물은 의-2원계 또는 의-3원계 고용체로서 상온 부근에서 최대의 성능 지수를 나타내며, 이중 80 mole%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 20 mole%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 를 고용시킨  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 이 n형 재료로 많이 사용된다.

Peltier 효과와 Seebeck 효과를 응용한 열전 소자는 최근의 전자 기기의 고집적화에 동반되는 발열로 인한 열적 안정성을 해결할 수 있는 방법론을 제공해 준다. 이를 위해서 냉각 방식의 형태도 집적화에 적합한 소형화 또는 박막화가 적합하기 때문에 현재 열전 박막의 제조와 특성에 관한 연구 [13-15]가 활발히 진행되고 있다. 그러나 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (n형)을 순간 증착법(flash evaporation)에 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) [16] 모델로 설명하였다. 또한 열처리 전후 전자 농도 및 이동도의 변화를 조사하여 열처리에 의한 열전 특성의 변화를 역구조 결함(antisite defect) [17]과 관련하여 설명하였다.

## 2. 실험방법

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 의 조성을 갖는 모합금을 얻기 위해 순도 99.99%의 Bi, Te, Se를 석영관 안에서 진공 용해하였다. 이때 조성의 균질화를 위해 1,073 K에서 24시간 동안 용융체를 기계적으로 진동시켰다. 이렇게 제조된 모합금을 Ar 분위기의 글러브 박스 안에서 파쇄하여 약 250  $\mu\text{m}$  입도의 분말로 만들어 순간 증착용 시료로 사용하였다.

박막의 특성을 분석하기 위한 기판으로는 Corning glass #2865와 Si(111) 웨이퍼를 사용하였다. 박막과 기판의 밀착성 향상을 위해 기판의 온도를 413~443 K로 유지하였다. 기판 지지대는 10개의 기판을 동시에 지지할 수 있으며, 각 시편의 두께와 조성의 균질화를 위해 180 rpm의 속도로 회전시켰다. 박막의 제조 조건을 표 1에 요약하였다.

박막의 두께가 열전 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 두께를 0.05~1  $\mu\text{m}$ 로 달리하여 제조한 박막을 473 K에서 1시간 동안 진공 열처리한 후 Seebeck 계수와 전기 비저항을 측정하였다. 또한 박막의 열전 특성에 미치는 열처리 효과를 알아보기 위하여 373~523 K에서 1시간 동안 진공 열처리한 박막의 특성을 조사하였다. 이때 박막의 두께는 두께 의존성에 관한 실험으로부터 물성에 영향을 미치지 않는 임계 두께 이상으로 하였다. 박막의

Table 1. Thermoelectric thin film fabrication conditions.

evaporation method	flash
substrate temperature	413~443 K
deposition rate	25 $\text{\AA}/\text{s}$
evaporation power	80 W
annealing condition	473 K, 1hr
substrate	Corning glass #2865, Si(111) wafer

성장온도보다 낮은 온도에서도 열처리를 한 이유는, 박막의 성장이 수분 이내에 신속히 완료되기 때문에 원자의 확산에 의한 균질화 및 역구조 결합의 소멸·감소에 따른 운반자의 농도 및 이동도의 변화를 조사하기 위함이다.

Seebeck 계수( $\alpha$ )와 전기 비저항( $\rho$ )을, 각각 일정 온도 구배법과 4 단자법으로 측정하였고, 이로부터 열전 성능 인자( $\Theta = \alpha^2/\rho$ )를 구하였다. Van der Pauw 법으로 Hall 계수를 측정하여 전자 농도를 구하였으며, 이때 걸어 준 자장과 전류는 각각 5 kG와 DC 50 mA이었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 두께 변화에 따른 Seebeck 계수와 전기 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 증가하다가 약 8,000 Å 이상에서는 큰 변화를 보이지 않고 포화되는 경향을 보였다. 한편 전기 비저항은 두께가 증가함에 따라 점점 감소하다가 역시 약 8,000 Å 이상에서 포화되었다. 박막의 자유 표면과 기판에

산란되지 않고 운반자의 본래 평균 자유 행로(무한히 두꺼운 막일 경우 bulk의 평균 자유 행로  $\lambda_b$ )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 [18]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  $\rho_b$ : bulk의 전기 비저항,  $\lambda_b$ : 평균 자유 행로,  $t$ : 박막의 두께,  $P$ : 산란 지수,  $U$ : 에너지 의존성 평균 자유 행로항 $[(\partial \ln \lambda_b / \partial \ln E)_{E_F}]$ ,  $\alpha_b$ : bulk의 Seebeck 계수 $[-(\pi^2 k^2 T / 3e E_F)(1+U)]$ ,  $E_F$ : Fermi 에너지를 나타낸다. 따라서 박막의 두께를 변수로 하여 Seebeck 계수와 전기 비저항을 측정하면 두께의 역수와 직선적인 관계가 있고, 이로부터 박막의 평

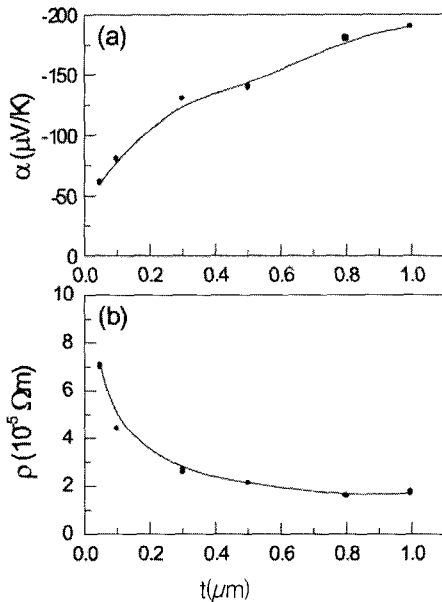


Fig. 1. Variation of (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the annealed(473 K, 1hr) films as a function of film thickness.

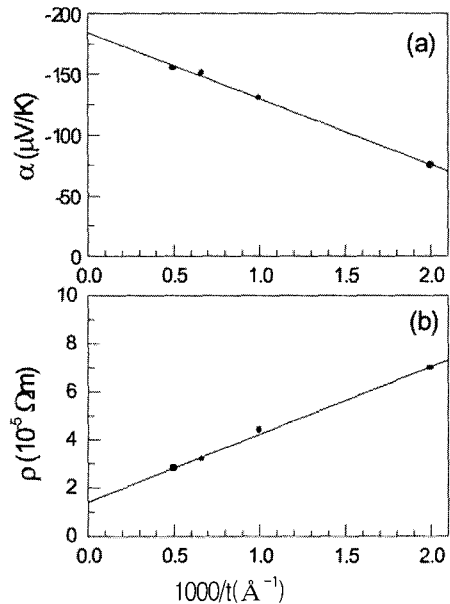


Fig. 2. Thickness dependence of (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity of the annealed(473 K, 1hr) films.

균 자유 행로 및 두께 의존성을 보이는 임계 두께를 구할 수 있다.

운반자가 표면에서 완전 산란( $P = 0$ )한다고 가정하면, 식 (2)를 이용해서  $\rho$  대  $1/t$ 의 관계 그래프에서 기울기로부터 평균 자유 행로를 구할 수 있고, 절편으로부터 벌크(bulk)의 전기 비저항을 구할 수 있다. 마찬가지로 식 (1)로부터  $\alpha$  대  $1/t$ 의 그래프에서 기울기와 절편으로부터 Seebeck 계수와 Fermi 에너지를 구할 수 있다. 박막의 두께 변화에 따른 Seebeck 계수와 전기 비저항의 변화가 크게 나타난 그림 1의 500~5,000 Å까지의 측정값으로부터 그림 2와 같이 직선 회귀식을 구하였다. 그림 2는 Seebeck 계수와 전기 비저항을 두께의 역수에 대해 나타낸 그림이고, 최소 사승법에 의해 구한 직선의 방정식은 식 (3) 및 (4)와 같다.

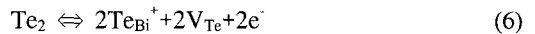
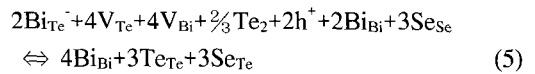
$$\alpha = 54.51(1000/t) - 184 \quad (3)$$

$$\rho = 2.81(1000/t) + 1.4 \quad (4)$$

식 (1)~(4)를 이용하여 구한 박막의 평균 자유 행로 및 그와 관련된 인자들을 표 2에 나타내었다. 평균 자유 행로는 5,120 Å로 나타났으며, Damodara Das 등 [18]이 구한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 평균 자유 행로가 5,540 Å인 것으로 미루어 보아  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 의 평균 자유 행로는  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 의 고용체 형성에 별로 영향을 받지 않았다고 생각된다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 결정 구조는 능면체로서 Te 원자 위치에 Bi 원자가 존재 ( $\text{Bi}_{\text{Te}}$ )할 경우와 같이 각 원자의 결합 위치가 서로 바뀐 소위 역구조 결합이 존재한다.  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ 가 존재할

경우 Te 또는 Bi 원자 자리에는 공공( $V_{\text{Te}}$  또는  $V_{\text{Bi}}$ )으로 남게 된다. 또한 Bi는 3가이고 Te는 2가이기 때문에, 2가 자리에 3가 원자가 들어가면 (-)의 하전을 띄게 된다. 따라서 전기적으로 중성이 되기 위해서  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ 의 역구조 결합 농도만큼 (+)의 하전을 갖고 있는 정공( $h^+$ )이 형성되어 운반자의 농도를 변화시킨다.

Stary 등 [17]의 연구에 의하면  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  내에 존재하는  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  결합이  $10^{19}$  개/ $\text{cm}^3$ 가 존재한다고 한다. 따라서 이 재료의 제조 조건에 따라 역구조 결합 농도가 다르기 때문에 열전 특성에도 큰 영향을 미친다.  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계의 Seebeck 계수와 전기전도도에 영향을 미치는 결합으로는 임계나 전위보다 공공과 역구조 결합이 지배적이라고 알려져 있다. 80 mole%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 20 mole%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 를 고용시킨  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 의 경우 Se 원자가 Te 원자의 자리에 치환되면서  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  결합을 줄여 정공의 농도를 감소시킬 뿐만 아니라, 잉여 Te 원자가  $\text{Te}_{\text{Bi}}$ 와  $V_{\text{Te}}$ 를 형성함과 동시에 전자를 발생시켜 n형의 성질을 띄게 된다. 이에 관한 결합식은 다음과 같다.



따라서 n형  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 의 경우  $\text{Te}_{\text{Bi}}$ 의 결합 농도가 운반자의 농도와 밀접한 관계가 있으며 결국 Seebeck 계수와 전기전도도에 영향을 미친다.

두께가 1  $\mu\text{m}$ 인 박막에 대하여 열처리 시간을 1 시간으로 일정하게 하고 온도를 373~523 K까지 변화시켜 진공 중에서 열처리 후 측정된 전자 농도와 이동도 변화를 그림 3에 보였다. 열처리에 의해 전자의 농도가 급격히 감소하였으며, 이는 식 (6)에서 알 수 있듯이 열적 활성화로 인해 원자들이 제 자리를 점유하여 역구조 결합( $\text{Te}_{\text{Bi}}$ )의 감소로 인한 것으로 사료된다. 한편 열처리 온도가 증가할수록 전자의 이동도가 증가하였으며, 이는 열처리에 의한 결정립 성장과 전자 농도 감소에 의한 산란의 감소에 기여한 것이다. 그림 4는 그림 3과 동일한 조건으로 열처리한 박막의 전기전도도와 Seebeck 계수를 측정하는 것이다. 그림 3에서 유추할 수 있듯

Table 2. Parameters evaluated by EMFP model(300K).

parameters	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
mean free path $\lambda_b(\text{\AA})$	5120	5540
hypothetical bulk resistivity $\rho_b(10^{-5} \Omega\cdot\text{m})$	1.4	0.98
hypothetical bulk Seebeck coeff. $\alpha_b(\mu\text{V}/\text{K})$	-184	-130
energy-dependent MFP term U	0.18	0.04
Fermi energy $E_F(10^{-3} \text{ eV})$	65	60

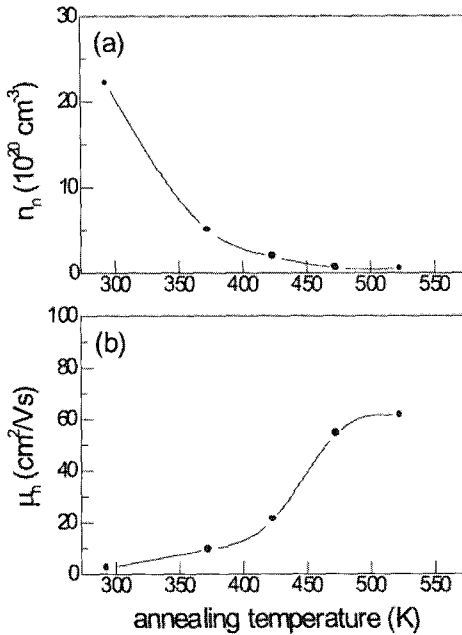


Fig. 3. Variation of (a) electron concentration and (b) electron mobility with annealing temperature.

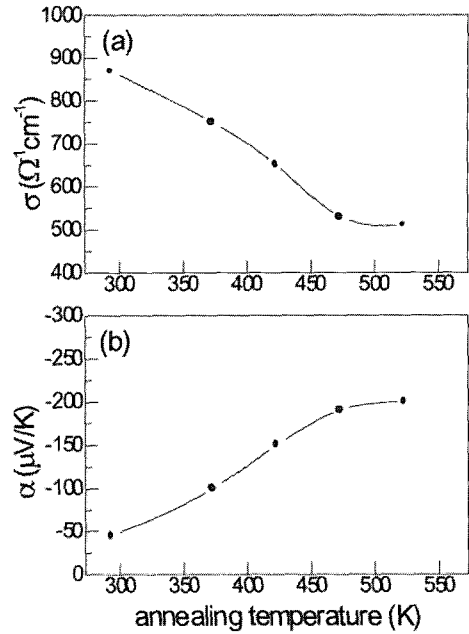


Fig. 4. Variation of (a) electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient with annealing temperature.

이 열처리 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 감소하였는데, 이는 전자 농도의 감소량이 이동도의 증가량보다 훨씬 크기 때문이다. 한편 Seebeck 계수는 전기전도도와 로그 함수적으로 반비례하기 때문에 그림 4(b)와 같은 경향을 보였다. 473K에서 전기전도도와 Seebeck 계수는 각각  $510 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 과  $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ 를 보였으며, 이로 인해 그림 5와 같이 열전 재료의 성능 지수와 관련이 있는 열전 성능 인자도  $20 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ 으로 향상되었다. 동일한

제조공정으로 제작한 p형 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 박막[19]의 열전 성능 인자인  $16 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ 보다 높은 값을 나타내어 충분히 열전 소자로서 응용될 수 있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

N형 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> 박막의 두께가 열전 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 EMFP 모델을 적용한 결과, 박막의 Seebeck 계수와 전기 비저항 모두 두께의 역수에 직선적인 관계를 보였고, 평균 자유 행로가 5,120 Å으로 나타났다. 열처리에 의해 전자의 이동도가  $2.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 에서  $61.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 으로 증가하였지만, 역구조 결함의 감소로 인해 전자의 농도가  $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $5.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 현저히 감소하여, 결국 전기전도도는 감소하고 Seebeck 계수는 증가하였다. 473 K에서 1시간 동안 열처리한 박막의 Seebeck 계수와 전기전도도는 각각  $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ 와  $510 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었다. 따라서 열전 성능 인자도 향상되어  $20 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ 를 나타내었다.

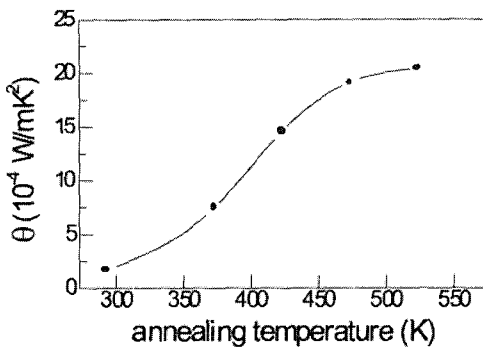


Fig. 5. Variation of thermoelectric power factor with annealing temperature.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터육성 사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] T. J. Seebeck, Abhandlugen der Deutschen Akademie der Wissershaften zu Berlin 265 (1822).
- [2] J. C. A. Peltier, Ann. Chem. Phys. **56**, 371 (1834).
- [3] W. Thomson, Proc. Roy. Soc., 91 (1851).
- [4] R. R Heikes and R. W. Ure, Jr., *Thermoelectricity* (Science andEngineering, Interscience Pub., New York-London, 1961), Chap. 1 and Chap. 3.
- [5] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch Ltd, London, 1957).
- [6] E. Altenkirch, Phys. Z. **10**, 560 (1909).
- [7] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* (Plenum Press, New York, 1964), p. 42.
- [8] 上村欣一, 西田勳夫, 熱電半導體とその應用 (日刊工業新聞社, 東京, 1988), Chap. 1.
- [9] W. M. Yim and F. D. Rosi, Solid State Electronics **15**, 1121 (1972).
- [10] 西田勳夫, 熱發電素子の現状 (自動車研究 6, 1980), p. 79.
- [11] D. M. Rowe, Proc. **4th** ICTEC, 96 (1982).
- [12] N. Savides and H. J. Goldsmid, J. Mater. Sci. **15**, 594 (1980).
- [13] N. G. Patel and P. G. Patel, Solid State Electronics **35**, 1269 (1992).
- [14] I. H. Kim and D. H. Lee, Proc. **12th** ICT, 328 (1993).
- [15] F. Volklein, V. Baier, V. Diller, and E. Kessler, Thin Solid Films **187**, 253 (1990).
- [16] L. Eckertova, *Physics of Thin Film* (Plenum Press, New York, 1986), p. 17.
- [17] Z. Sary, J. Horak, M. Stordeur, and M. Stolzer, J. Phys. Chem. Solids **48**, 29 (1987).
- [18] V. Damodara Das and N. Soundarajan, Phys. Rev. **B37**, 4552 (1988).
- [19] I. H. Kim and K. W. Jang, J. Kor. Mater. Res. **14**, 41 (2004).