

## RF 마그네트론 스퍼터링을 이용한 Bismuth Telluride 박막의 제조와 그 열전 특성 연구

김동호† · 이건환

한국기계연구원 재료기술연구소 표면기술연구센터  
(논문접수일 : 2005년 8월 24일)

### Preparation of Bismuth Telluride Thin Films using RF magnetron sputtering and Study on Their Thermoelectric Properties

Dong-Ho Kim†, Gun-Hwan Lee

Surface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM),  
Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received August 24, 2005)

#### 요 약

비스무스와 텔루리움 타겟을 co-sputtering하여 열전특성을 지닌 비스무스 텔루라이드( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 박막을 제조하고, 증착온도에 따른 표면형상, 결정성, 그리고 전기적 특성의 변화를 조사하였다. 표면온도가  $290^\circ\text{C}$  이상일 때, 박막의 표면에서 육각형상의 결정이 뚜렷이 관찰되었으며, X선 회절분석을 통하여 높은 증착온도에서 박막의 주된 구성물질이 rhombohedral 구조의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정상에서 hexagonal 구조의  $\text{BiTe}$  결정상으로 변하는 것을 확인하였다. 높은 증착온도에서 제조된 박막의 조성이  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 화학양론비에서 벗어남으로 구조적 변화와 함께 전기적 특성도 변한다는 사실을 알 수 있었다. 제조된 비스무스 텔루라이드 박막의 열전특성을 파악하기 위해 제벡계수(Seebeck coefficient)를 측정하였다. 모든 시편이 n 타입의 열전박막임을 확인하였으며, 증착온도 약  $225^\circ\text{C}$ 에서 열전특성의 최적값 (제벡계수:  $-55 \mu\text{V/K}$ , 열전성능인자:  $3 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ )이 얻어졌다. 그 이상의 온도에서 나타나는 열전 특성의 저하는 텔루리움의 증발에 따른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전박막의 텔루리움 함량 부족과 그에 따른  $\text{BiTe}$  결정상의 발생으로 이해된다.

주제어 : 비스무스 텔루라이드, 열전 박막, 열전 특성, 홀 계수 측정, 스퍼터링

#### Abstract

Thermoelectric bismuth telluride thin films were prepared on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate with co-sputtering of bismuth and tellurium targets. The effects of deposition temperature on surface morphology, crystallinity and electrical transport properties were investigated. Hexagonal crystallites were clearly visible at the surface of films deposited above  $290^\circ\text{C}$ . Change of dominant phase from rhombohedral  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  to hexagonal  $\text{BiTe}$  was confirmed with X-ray diffraction analysis. The deviation from stoichiometric composition at high deposition temperature resulted in the change of structural and electrical characteristics. Seebeck coefficients of all samples have negative value, indicating the prepared  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  films are n-type thermoelectric. Optimum of Seebeck coefficient and power factor were obtained at the deposition temperature of  $225^\circ\text{C}$  (about  $-55 \mu\text{V/K}$  and  $3 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ , respectively). Deterioration of thermoelectric properties at higher temperature

could be explained with Te deficiency and resultant BiTe phase evolution due to the evaporation of Te elements from substrates.

**Key Words :** Bismuth telluride, thermoelectric thin film, thermoelectric properties, Hall effect measurement, sputtering

## 1. 서 론

고집적 반도체소자나 광통신소자의 정밀하고 안정된 온도제어를 위해서 박막형 열전 냉각소자(thermoelectric cooling devices)에 대한 관심이 부각되고 있다. 열전소자에 사용되는 재료로는 열전도도가 낮고 전기전도도가 높은 반도체체료가 주로 사용되는데, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>는 비교적 좁은 밴드갭(약 0.2 eV)을 지닌 층상 구조의 물질로 상온에서 가장 우수한 열전 특성을 지닌 재료로 알려져 있다 [1]. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막에 대한 연구는 지금까지 thermal evaporation [2,3], flash evaporation [4,5], PLD (pulsed laser deposition) [6,7], ion beam sputtering [8] 등 다양한 증착공정을 이용하여 수행된 바 있으나, alloy 물질을 증착원으로 사용할 경우 두 구성물질간의 큰 증기압 차이 때문에 정확한 조성비를 지닌 박막을 제조하기가 어렵다. 한편 MOCVD(Metal organic chemical vapor deposition) [9,10]와 MBE(Molecular beam epitaxy) [11, 12]와 같은 정교한 박막합성기술을 이용하면 우수한 결정성과 정확한 조성비를 가진 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막을 합성할 수 있으나, 소자 제조를 위해 필요한 수  $\mu$ m 두께의 막을 성장시키기 위해서는 많은 비용과 시간이 소요되는 단점이 있다.

본 연구에서는 비스무스와 텔루리움 타겟을 각각 장착한 두 개의 스퍼터 건(gun)에 인가되는 RF파워를 조정함으로써 박막의 조성을 제어할 수 있는 co-sputtering 공정을 이용하여 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막을 합성하였다. 특히 증착공정 중 기판 온도에 따른 박막의 표면형상과 미세구조 변화를 관찰하고, 그 전기적 특성과 열전 특성에 미치는 영향을 파악하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 이용된 박막 증착법은 RF 마그네트

론 스퍼터링이며 장치의 구성은 참고문헌 [13]에 상세히 묘사되어 있다. 증착원으로 2인치 크기의 순도 99.999% 비스무스 타겟과 텔루리움 타겟을 사용하고 고순도 아르곤 가스를 방전기체로 사용하였다. 기판으로는 열적 전기적 차단을 위하여 300 nm 두께의 산화막을 표면에 성장시킨 실리콘(100) 웨이퍼를 사용하였다. 증착 시 기판과 타겟간의 거리는 50 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 100 rpm의 속도로 회전시켰다. 증착 챔버의 기본 진공도(base pressure)는  $1.5 \times 10^{-6}$  torr 이하로 유지하고, 증착 시 작업 진공도(working pressure)는  $0.6 \times 10^{-3}$  torr로 유지하며, 진공도의 측정은 Ion gauge(IG)와 Baratron gauge(MKS, range: 0.1 torr)를 이용하였다.

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 조성을 지닌 박막을 제조하기 위하여, 비스무스 타겟의 RF 파워를 20 W로 고정된 상태에서 텔루리움 타겟의 RF 파워를 바꿔가면서 시편을 제조하고 그 조성을 EDS 분석을 통해 측정하였다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 상온에서 증착한 시편은 텔루리움의 파워가 약 43 W일 때 원하는 조성비(Bi:Te=2:3)를 지니는 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 증착 시 기판 온도가 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 표면형상과 미세조직, 전기적 특성, 그리고 열전 특성에 미치는 영향을 파악하고자 한다. 상온에서 결정된 값으로 타겟 파워(Bi 20W; Te 43W)를 고정하고 여러 가지 기판온도에서 약 10 분간 증착한 시편(두께 ~400 nm)의 특성을 조사하였다.

박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 전계방출 주사전자현미경(FESEM, JEOL, JSM-6700F)을 이용하고, 박막의 두께를 확인하기 위하여 Surface profiler(TENCOR P-11)를 이용하였다. 박막의 구조분석을 위해 X선 회절 분석기(X'pert PRO APD)를 이용하였으며, 박막의 캐리어 농도 및 이동도, 전기저항은 van der Pauw법을 이용한 홀계수 측정법을 통해 얻었다. 박막의 열전 특성은

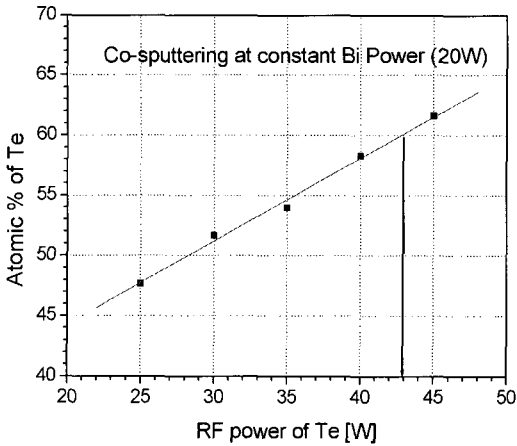


Fig. 1. Tellurium contents in  $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films as a function of RF power of Te target: films deposited without intentional heating.

온도구배방법(temperature gradient method)을 이용한 제벡계수를 측정하여 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

전자현미경으로 관찰한 박막의 표면형상을 그림

2에 나타냈다. 기판의 가열 없이 상온에서 증착한 시편은 표면이 매우 평탄하며 결정성이 없는 비정질(amorphous) 상으로 박막이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 기판을 가열하여 증착온도를 상승시키면 다결정 박막이 형성되는데, 비정질 실리콘 산화막 위에 박막을 증착하기 때문에 epitaxial한 박막 적층은 불가능하였다. 기판온도를 165 °C로 유지하여 증착을 수행한 박막 시편의 표면을 보면, 약 100~200 nm 크기의 그레인이 관찰된다. 증착온도를 상승시킬수록 표면에 도달한 adatom들의 확산과 작은 그레인들의 이동이 용이해져서 그레인의 합체(coalescence)와 결정성의 향상이 나타난다. 260 °C 증착시편의 SEM 사진(그림 2(d))을 보면 그레인 경계(grain boundary)와 결정립(crystallite) 사이의 공극(void)이 뚜렷이 확인된다. 증착온도를 보다 더 상승시켜 290 °C 이상이 되면, 박막을 구성하는 그레인의 형태가 매우 다른 구조를 가지게 된다. 그림 2의 (e)와 (f)에 보이는 바와 같이, 육방정계(hexagonal) 구조를 지닌 1 $\mu\text{m}$ 이상의 결정립이 박막 표면에 존재한다.

박막의 결정구조와 결정성을 확인하기 위해 수

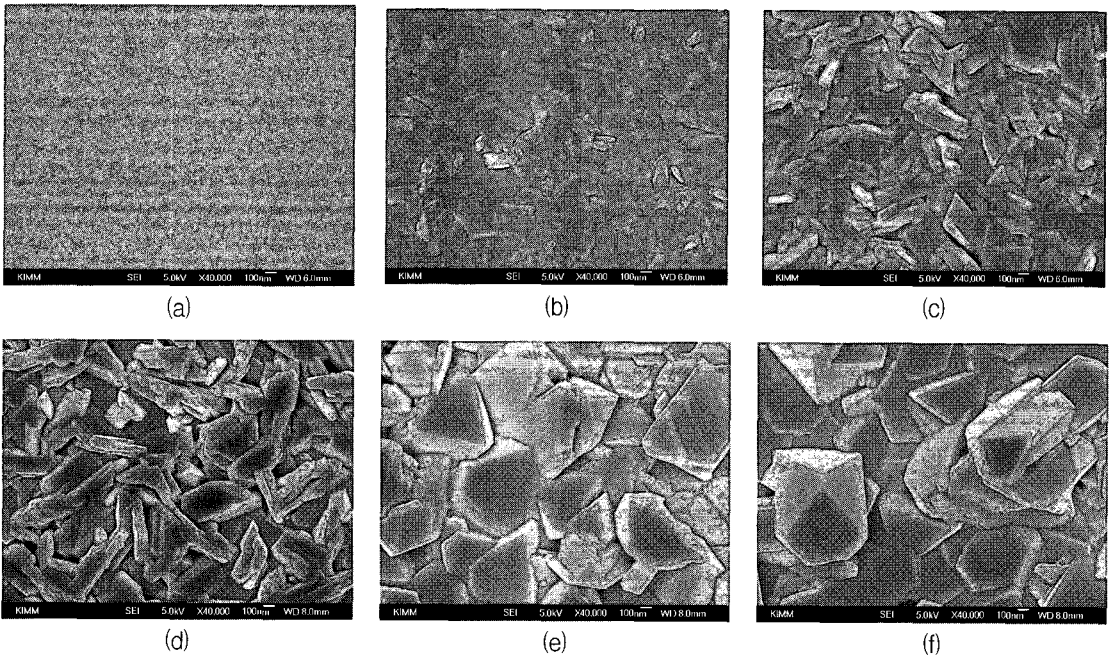


Fig. 2. FESEM images of  $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films deposited at (a) RT, (b) 165 °C, (c) 225 °C, (d) 260 °C, (e) 290 °C, (f) 320 °C.

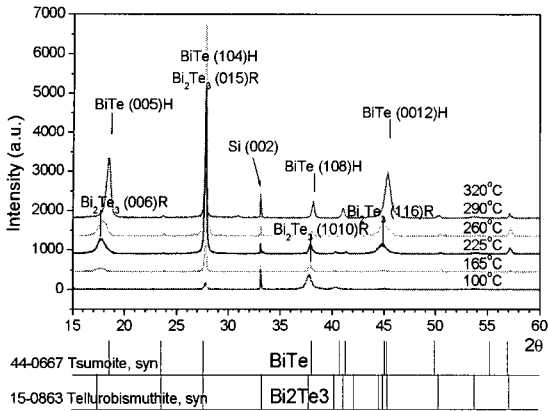


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films deposited at various substrate temperatures.

행한 X선 회절 분석 결과를 그림 3에 나타내었다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 ASTM 분말회절 패턴 [14]과 비교해보면, 260 °C이하에서 증착한 시편은 rhombohedral 구조를 가진  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정으로 이루어져 있고 (015)결정면 방향으로 주로 배향되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 290 °C이상에서 증착한 시편의 회절 패턴을 보면 피크의 위치와 강도가 많은 차이를 나타낸다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 자료와 BiTe의 ASTM 자료 [15]를 비교해보면, 비록 주된 특성 피크의 위치가 약  $2\theta \cong 27.5^\circ$ 로 겹치지만 몇 군데 회절각 ( $18^\circ, 38^\circ, 45^\circ$  부근)에서 차이가 있음을 알 수 있다. 이와 같은 비교를 통해, 290 °C 이상의 고온에서 성장된 다결정 박막시편은 hexagonal 구조의

BiTe결정이 많이 포함되어 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 이는 전자현미경으로 관찰된 표면형상의 변화양상과 일치된 결과이다.

고온에서 제조된 비스무스 텔루라이드 박막의 주된 결정상이  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 에서 BiTe으로 바뀐 것은 기판온도의 영향과 더불어 박막 조성의 변화와 관계된 것으로 생각된다. 그리하여, 각 시편의 조성을 확인하기 위해 EDS분석을 수행하였다. 그림 4(a)에 보이는 바와 같이 290 °C 이상에서 증착된 박막의 Te함량이 줄어들어  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 stoichiometry에서 벗어나는 것이 확인된다. 이는 박막을 구성하는 물질의 증기압의 차이(그림 4(b))에 따른 것으로, 공정압력 0.6 mtorr에서 기판온도가 300 °C에 가까워지면 박막 표면의 Te 원소가 증발하기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서 290 °C 이상의 증착온도에서는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 stoichiometry를 맞추기 위해 타겟 파워의 재조정이 필요하다.

증착온도에 따라 박막의 구조적 특성이 변하고, 그에 따라 전기적 특성 또한 변하게 된다. 홀 계수 측정법을 이용하여 얻어진 비스무스 텔루라이드 박막의 캐리어 농도, 이동도, 전기저항을 그림 5에 나타냈다. 기판온도가 증가할수록, 다결정 박막내의 결함(defect)이 감소하기 때문에 캐리어 농도는 줄어드는 반면, 그래인의 성장에 따라 전하의 이동도는 증가한다. 225 °C에서 증착된 박막이 최대의 이동도 값( $45 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )을 지닌 것으로 확인되었다. 이 값은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  단결정이나 MBE법으로

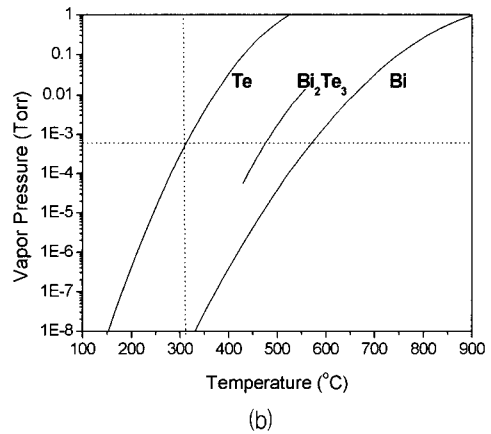
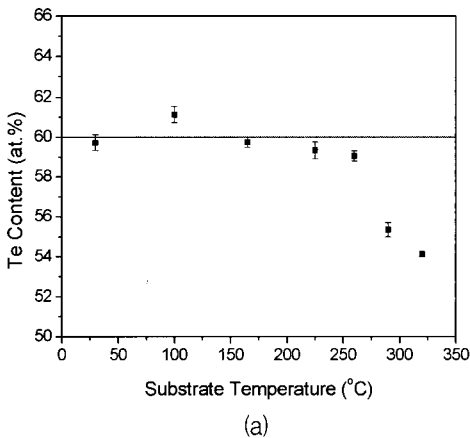


Fig. 4 Te contents in bismuth telluride films as a function of deposition temperature. (b) Vapor pressure of bismuth and tellurium elements.

성장된 epitaxial 박막 [11]의 이동도보다는 대략 10배정도 작은 값으로, 스퍼터링 법으로 제조되는 박막의 다결정성에 기인한 것으로 생각된다. 캐리어 농도는 같은 온도에서 최소값( $1.3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ )을 가졌으며, 보다 높은 증착온도에서는 캐리어 농도가 다시 증가하고 이동도가 감소하였다. 이러한 경향은 co-evaporation법 [4]이나 MOCVD 법 [10]으로 제조된  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막에서도 보고 된 바 있다.  $290^\circ\text{C}$ 에서 보이는 캐리어 농도의 급격한 증가는 Te함량의 부족으로 발생하는 point defect때문으로 판단되며 이에 따라 이동도의 감소가 나타난다. 증착온도에 증가할수록 박막의 전기저항은 점차 감소하는데,  $290^\circ\text{C}$ 이상에서 매우 낮은 전기저항을 보였다. 열전 효과에 대한 성능지수는  $Z=S^2\sigma/\kappa$  (여기서, S는 제벡계수,  $\sigma$ 와  $\kappa$ 는 전기전도도와 열전도도를 나타낸다)로 표현되는데, 전기저항이 작

을수록 열전 에너지변환 효율 측면에서 유리하다. 그러나 앞에서 지적한 바와 같이  $290^\circ\text{C}$ 이상에서 제조된 시편은 열전효과가 좋은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 상 대신 BiTe상으로 주로 구성되어 있기 때문에 제벡계수의 값이 좋지 않을 것으로 예상된다. S. Cho [11] 등에 따르면 stoichiometry가 정확한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막이 우수한 결정성과 높은 전자 이동도, 뛰어난 열전특성을 가지고 있으며, 박막조성이 조금 흐트러지면 antisite effect 등에 의해 캐리어 농도가 증가하고 그 열전 특성이 현저히 저하된다고 보고된 바 있다.

상온에서 시편의 양단에  $1^\circ\text{C}$ 이하의 작은 온도 차이를 주고 그에 따라 발생하는 전압차를 측정하여 그 기울기( $\Delta V/\Delta T$ )로부터 제벡계수(S)를 결정하였다. 증착온도에 따른 제벡계수와 열전성능인자(power factor= $S^2\sigma$ )의 변화를 그림 6에 나타냈

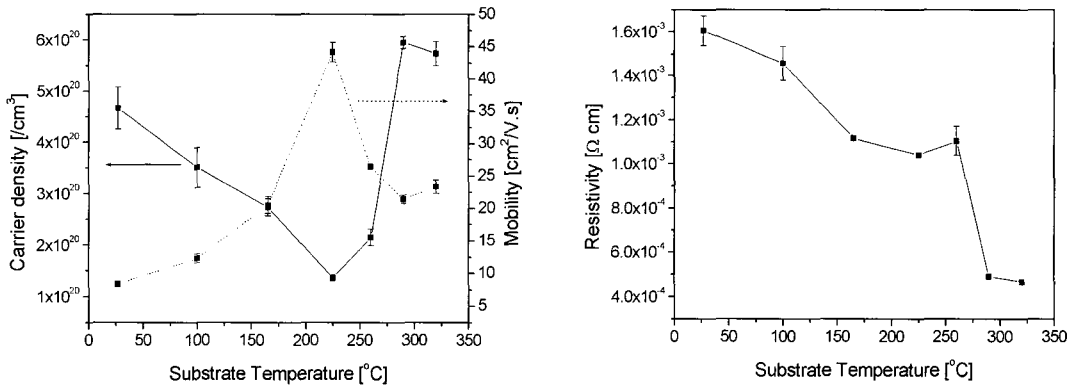


Fig. 5. Electrical transport properties of  $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films deposited at various substrate temperatures.

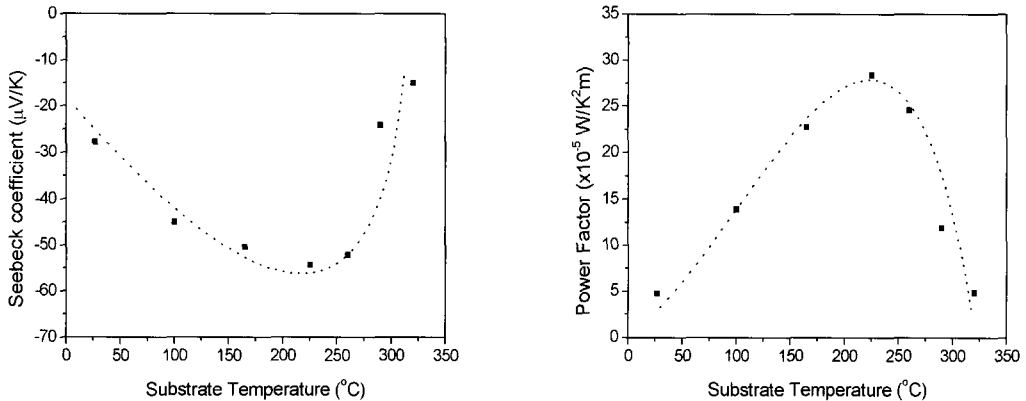


Fig. 6 Thermoelectric properties of bismuth telluride films as a function of the deposition temperature(lines only as guide to eye)

다. 모든 시편에서 제백계수는 음의 값을 보였으며, 이는 제조된 비스무스 텔루라이드 박막이 n 타입의 열전재료라는 사실을 말해준다. 제백계수의 절대값은 약 225 °C에서 최대값 55  $\mu\text{V/K}$ 를 가지는데, 이 값은 상업적으로 이용되는 벌크상태의  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  단결정이 가지는 제백계수 값의 약 1/4 정도이다. 전기저항과 마찬가지로 열전재료의 제백계수는 캐리어 농도와 이동도에 의해 좌우되는데, 일반적으로 캐리어 농도가  $10^{19}$  범위일 때 최적값을 가지며 이동도는 크면 클수록 제백계수는 큰 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 스퍼터링으로 제조된 열전박막의 경우 다결정성에 기인한 높은 캐리어 농도와 낮은 이동도로 인하여 열전특성은 벌크재료에 비해 현저히 낮게 나타났다. 이러한 문제는 박막을 증착한 후 열처리(annealing)를 통하여 개선될 수 있는데, C.N. Liao 등은 스퍼터링으로 제조된 비스무스-텔루리움 bi-layer를 200 °C에서 12시간이상 열처리하면 열전특성이 비교적 우수한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막(제백계수  $\cong -200 \mu\text{V/K}$ )을 얻을 수 있다고 보고한 바 있다[16].

열전성능인자 역시 증착온도 225 °C에서 최대값( $3 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ )을 가진다. 그보다 높은 온도에서는 전기저항을 비록 작지만 Te함량 감소로 인한 조성변화로 그 열전특성이 급격히 저하됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 비스무스 텔루라이드 열전박막을 증착하였다. 기판으로 산화막을 올린 실리콘 기판을 사용하였으며, 두 개의 타겟을 이용한 co-sputtering으로 2원계  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막을 합성하였다. 상온에서의 증착실험을 통해 원하는 화학조성비( $\text{Bi:Te} = 2:3$ )를 가진 코팅층을 형성하기 위한 타겟 파워를 결정하고, 동일한 스퍼터링 조건에서 증착온도를 바꿔가면서 시편을 제조하였다. 전자현미경을 이용한 표면형상 관찰과 X선 회절 분석을 통하여, 290 °C 이상의 증착 온도에서 rhombohedral 구조를 가진  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  대신에 hexagonal 구조의 BiTe가 주된 결정상으로 존재한다는 것을 확인하였다. 이는 Te원소의 비교적

높은 증기압 때문에 나타나는 조성변화와 관계된 것으로, 이러한 조성변화와 결정상의 변화는 열전 박막의 열전 특성에 많은 영향을 미치게 되었다. 홀 계수 측정 결과, 기판온도 약 225 °C에서 증착한 시편이 최대의 이동도를 가지며, 290 °C 이상의 온도에서는 조성변화에 따라 캐리어 농도가 급격히 증가한다는 것을 확인하였다. 본 실험에서 제조된 모든 비스무스 텔루라이드 박막시편은 n 타입의 열전재료로 확인되었으며, 기판온도 225 °C에서 증착한 시편이 최적의 열전 특성을 보였다. 본 연구에서 얻어진 특성치(제백계수:  $-55 \mu\text{V/K}$ , 열전성능인자:  $3 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ )는 실제 박막형 열전냉각소자 개발을 위해선 아직 미흡하지만, 높은 증착온도에서의 Te 함량 조정과 증착공정 후 열처리를 통하여 그 열전 특성의 개선이 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업기술연구회가 지원하는 협동연구사업인 “차세대 냉각시스템 기술개발”의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. Scherrer and S. Scherrer, CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, New York 211 (1995).
- [2] F. Völklein, V. Baier, U. Dillner, and E. Kessler, Thin Solid Films **187**, 253 (1990).
- [3] K.-W. Cho and I.-H. Kim, Mater. Lett. **59**, 966 (2005).
- [4] H. Zou, D. M. Rowe, and G. Min, J. Cryst. Growth **222**, 82 (2001).
- [5] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, A. Subbarayan, K. Natarajan, and P. J. Sebastian, Solar Energy Materials & Solar Cells **81**, 305 (2004).
- [6] A. Dauscher, A. Thomy, and H. Scherrer, Thin Solid Films **280**, 61 (1996).
- [7] R. S. Makala and K. Jagannadham, B. C. Sales, J. Appl. Phys. **94**, 3907 (2003).

- [8] H. Noro, K. Sato and H. Kagechika, J. Appl. Phys. **73**, 1252 (1993).
- [9] A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F. P. Delannoy, A. Boyer, and J. Schumann, J. Appl. Phys. **89**, 5009 (2001).
- [10] A. Giani, A. Boulouz, F. P.-Delannoy, A. Foucaran, and A. Boyer, Mater. Sci. Eng. B **64**, 19 (1999).
- [11] S. Cho, Y. Kim, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, and R. Meyer, Appl. Phys. Lett. **75**, 1401 (1999).
- [12] Y. Kim, S. Cho, A. DiVenere, G. K. Wong, and J. B. Ketterson, Phys. Rev. B **63**, 155306-1 (2001).
- [13] 김동호, 이건환, 한국표면공학회지 38, 7 (2005).
- [14] Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card 863 set 15 for Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> published by American Society of Testing and Materials (ASTM).
- [15] Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card 667 set 44 for BiTe published by American Society of Testing and Materials (ASTM).
- [16] C. N. Liao and S. W. Kuo, J. Vac. Sci. Technol A **23**, 559 (2005).