

Bismuth Telluride 박막의 열전특성 개선을 위한 급속 열처리효과

김동호[†] · 이견환

한국기계연구원 재료기술연구소 표면기술연구센터

Improvement of Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Thin Films using Rapid Thermal Processing

Dong-Ho Kim[†] and Gun-Hwan Lee

Surface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)

(2006년 2월 6일 접수, 2006년 3월 31일 최종수정문 접수)

Abstract Effects of rapid thermal annealing of bismuth telluride thin films on their thermoelectric properties were investigated. Films with four different compositions were elaborated by co-sputtering of Bi and Te targets. Rapid thermal treatments in range of 300~400°C were carried out during 10 minutes under the reducing atmosphere (Ar with 10% H₂). As the temperature of thermal treatment increased, carrier concentrations of films decreased while their mobilities increased. These changes were clearly observed for the films close to the stoichiometric composition. Rapid thermal treatment was found to be effective in improving the thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films. Recrystallization of Bi₂Te₃ phase has caused the enhancement of thermoelectric properties, along with the decrease of the carrier concentration. Maximum values of Seebeck coefficient and power factor were obtained for the films treated at 400°C (about -128 μ V/K and 9.3×10^{-4} W/K²m, respectively). With further higher temperature (500°C), thermoelectric properties deteriorated due to the evaporation of Te element and subsequent disruption of film's structure.

Key words Bismuth telluride, thermoelectric thin film, thermoelectric properties, Hall effect measurement, rapid thermal processing.

1. 서 론

마이크로 프로세서를 비롯한 고집적회로의 처리속도가 미약적으로 향상되고 선폭과 같은 특성치(feature scale)가 감소함에 따라 절단전지부분의 발열량이 커지게 되고, 이를 효율적으로 제거하는 기술이 제품개발에 있어서 중요한 부분을 차지하게 되었다. 광통신장비에 있어서도 레이저광원, 스위칭 및 라우팅 소자, 탐지기 등 핵심부분의 안정적인 작동을 위해 냉각기능의 역할이 매우 중요하게 되었다. 이러한 미세부분의 정밀하고 안정된 온도제어를 위해서 박막형 열전 냉각소자(thermoelectric cooling devices)에 대한 관심이 부가되고 있다.^{1,2)}

열전소자에 사용되는 재료로는 열전도도가 낮고 전기전도도가 높은 반도체재료가 주로 사용되는데, Bi₂Te₃는 비교적 좁은 밴드갭(약 0.2 eV)을 지닌 족상 구조의 물질로 상온에서 가장 우수한 열전 특성을 지닌 재료로 알려져 있다. Bi₂Te₃ 박막제조에 대한 연구는 지금까지 thermal evaporation,^{3,4)} flash evaporation,^{5,6)} PLD(pulsed laser

deposition),^{7,8)} ion beam sputtering,⁹⁾ MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)^{10,11)} 등과 같은 다양한 증착공정을 이용하여 수행된 바 있다. Bi₂Te₃ 열전재료는 그 특성이 화학조성비에 따라 매우 민감한 차이를 보이는데, 두 구성물질간의 증기압 차이가 크기 때문에 alloy물질은 증착원으로 사용할 경우 우수한 특성을 지닌 박막을 제조하는데 어려움이 있다. 그러므로 원료물질을 개발적으로 공급할 수 있는 co-evaporation방법이나 MOCVD방법이 비교적 많이 적용되었다. 최근에는 MBE(molecular beam epitaxy)^{12,13)} 합성기술을 이용하여 우수한 결정성과 정확한 조성비를 가진 Bi₂Te₃ 박막을 합성할 수 있으나, 소자 제조를 위해 필요한 수 μ m두께의 막을 성장시키기 위해서는 많은 비용과 시간이 소요되는 단점이 있다. 본 연구에서는 산업적으로 널리 이용되는 대량적인 증착공정인 스피터링법을 이용하여 BiTe계 열전 박막을 제조하였으며, 조성제어를 위해 두 개의 개별 스피터링 타겟(Bi, Te)을 이용한 co-sputtering 공정을 적용하였다. 타겟에 인가되는 파워를 조정하여 여러 가지 조성은 지닌 박막을 제조하고, 급속 열처리 공정을 통한 그 열전특성의 향상에 대해 조사하였다.

[†]E-Mail : dhkim2@kmail.kimm.re.kr

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 RF magnetron 스퍼터링 장치의 구성과 실험재료에 대한 내용은 참고문헌 (14)와 (15)에 상세히 묘사되어 있다. 박막의 증착온도는 약 100°C로 유지하고, 증착 시 작업 진공도는 0.133 Pa로 유지하였다. 비스무스와 텔루리움 타겟에 인가되는 RF파워를 조정하여 Table 1과 같은 조성을 지닌 네 가지 종류의 박막시편을 제조하였으며, 모든 시편의 두께는 약 1 μm 가 되도록 증착시간을 조절하였다. 증착된 박막시편을 수소 환원분위기(10% H₂)에서 약 10분간 급속 열처리하여 그 특성변화를 관찰하였다. 열처리온도는 300~400°C의 범위에서 수행하였다.

박막의 조성과 표면형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JEOL, JSM 5800)을 이용하고, 박막의 두께를 측정하기 위하여 Surface profiler(TENCOR P-11)를 이용하였다. 박막의 캐리어 농도 및 이동도, 전기저항은 van der Pauw법을 이용한 홀 계수 측정법(Ecopia, HMS 3000)을 통해 얻었다. 박막의 제벡계수(Seebeck coefficient)는 상온에서 온도구배방법(temperature gradient method)을 이용하여 측정하였는데, Fig. 1에서와 같이 시편의 양단에 미세한 온도차(ΔT)를 인가하였을 때 나타나는 Seebeck voltage(ΔV)를 측정하여 얻은 직선의 기울기($\Delta V/\Delta T$)로부터 제벡계수를 계산하였다.

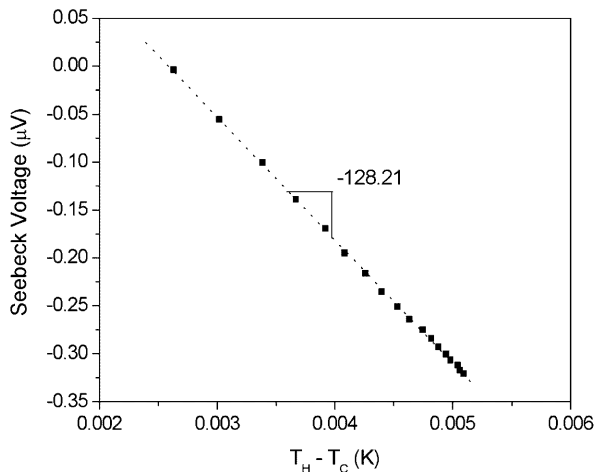


Fig. 1. Determination of Seebeck coefficient of a film.

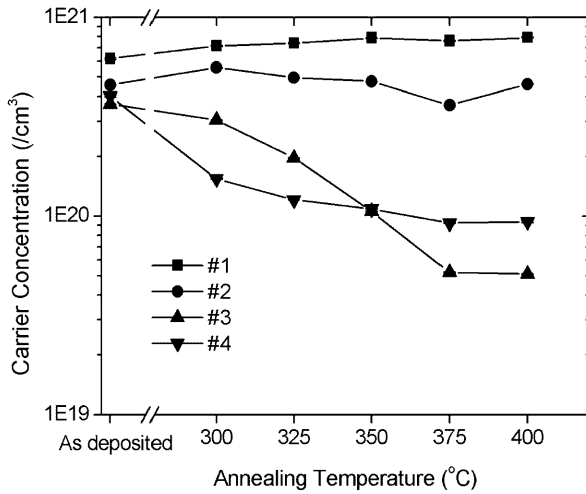
3. 결과 및 고찰

열처리를 하지 않은 시편의 전기적 특성은 박막의 조성이 화학양론비(Bi:Te=2:3)에서 가장 가까운 3번 시료에서 가장 작은 캐리어 농도($4.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$)와 가장 큰 이동도($22.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)가 나타났다. 비스무스의 함량이 상대적으로 가장 큰 1번 시료(Bi 44.5%)의 캐리어 농도가 $6.2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 로 가장 크게 측정되었는데, 이는 텔루리움의 부족(deficiency)으로 인한 다수의 point defect때문으로 판단된다. 열처리온도에 따른 비스무스 텔루라이드 박막의 전기적 특성변화를 Fig. 2에 나타냈다. 일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 다결정 박막내의 결함(defect)이 감소하기 때문에 캐리어 농도는 줄어드는 반면, 그레인의 성장에 따라 전하의 이동도는 증가한다. 본 실험에서는 이러한 변화가 박막의 조성에 따라 그 정도의 차이가 크게 나타났는데, 1번과 2번 시료에서는 주목할만한 변화를 보이지 않지만 화학양론비에 가까운 3번 시료에서 가장 뚜렷하게 관찰된다. 이러한 차이는 박막에 존재하는 결함의 종류와 그 원인에 기인한 것으로 생각되는데, 다성분계 박막의 경우 화학양론비(stoichiometry)에서 벗어남으로서 vacancy, interstitial, antisite defect와 같은 point(0D) defect가 발생한다. 그와 함께 박막의 다결정성으로 인하여 1차원의 dislocation, 혹은 2차원의 grain boundary와 같은 구조적 결함(structural defect)이 존재한다. 비스무스 함량이 높은 1, 2번 시료의 경우 열처리를 통하여 구조적 결함이나 interstitial 결함은 다소 감소될 수 있으나, 원천적인 nonstoichiometry에 기인한 vacancy나 antisite defect가 제거되지 않기 때문에 열처리 효과가 뚜렷이 확인되지 않았다. 반면, 4번 시료는 과량으로 함유된 텔루리움 원자가 비스무스 원자의 자리를 차지하는 antisite defect가 다수 존재하기 때문에 3번 시료에 비해 상대적으로 열처리효과가 작게 나타난 것으로 생각된다. MBE법으로 제조된 Bi₂Te₃ 박막에서도 텔루리움 함량이 높을 경우 antisite effect에 의해 캐리어 농도가 증가하고 그 열전 특성이 현저히 저하된다고 보고된 바 있다.¹²⁾

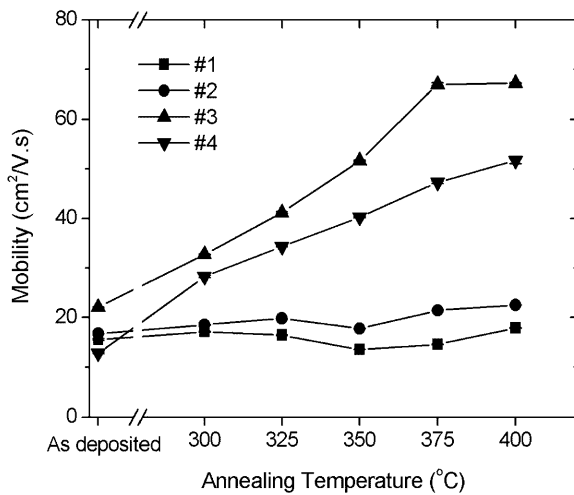
박막의 전기저항은 캐리어 농도가 상대적으로 큰 1번 시료에서 가장 작은 값이 나타났는데 열처리를 거침으로써 전기 전도성이 약간 개선됨이 확인되었다. 그러나 3번 시료에서는 캐리어 농도의 감소가 이동도의 증가에 비

Table 1. Compositions of bismuth telluride films prepared at various target powers

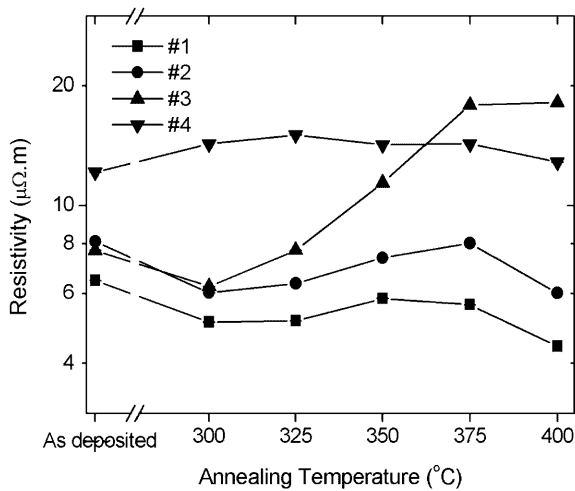
specimen series	Bi target power (W)	Te target power (W)	Bi content in films (at%)	Te content in films (at%)
#1	24	50	44.5	55.5
#2	24	53	42.6	57.4
#3	21	50	40.7	59.3
#4	21	53	37.0	63.0



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Change of electrical transport properties of bismuth telluride films as a function of annealing temperature.

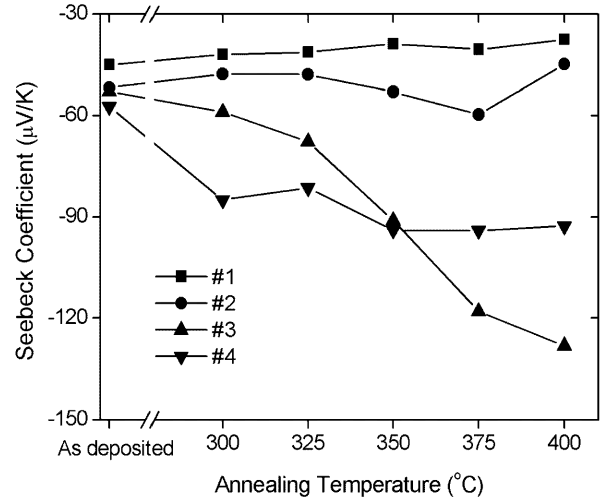
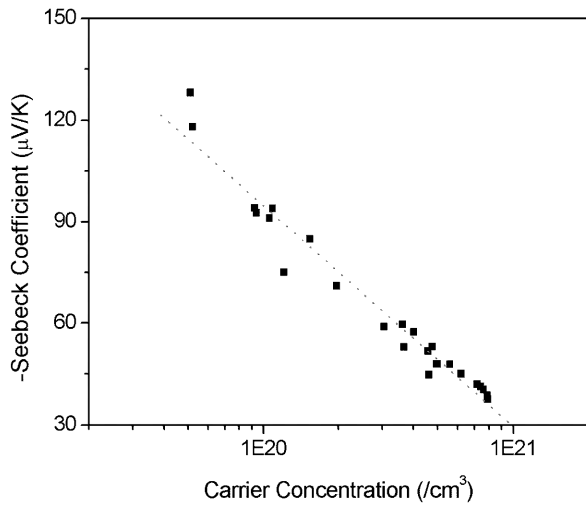


Fig. 3. Variation of Seebeck coefficients of bismuth telluride films according to the annealing temperature.

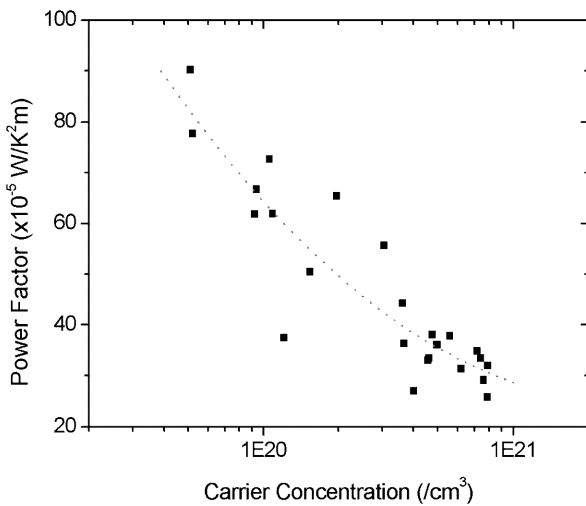
해 상대적으로 크기 때문에 전기저항의 증가가 나타났다.

Fig. 3은 열처리온도에 따른 비스무스 텔루라이드 박막의 제백계수 변화를 나타낸다. 모든 시편에서 제백계수는 음의 값을 보였으며, 이는 제조된 박막이 n-형의 열전재료라는 사실을 말해준다. 비스무스가 과량으로 함유된 1번과 2번 시료의 제백계수는 각각 $-45.1 \mu\text{V/K}$ 과 $-51.8 \mu\text{V/K}$ 로 나타났으며 열처리를 통한 개선효과가 보이지 않았다. 반면 3번과 4번 시료의 경우 열처리를 거치지 않은 상태에서는 다른 조성을 지닌 시편들과 그다지 큰 차이를 보이지 않았으나, 열처리를 통하여 그 열전특성이 뚜렷이 개선됨을 확인할 수 있었다. 특히, 3번 시료의 제백계수는 400°C 에서 열처리함으로써 $-52.9 \mu\text{V/K}$ 에서 $-128.2 \mu\text{V/K}$ 의 값으로 약 2.4배 향상되었다. 이 값은 상업적으로 이용되는 벌크상태의 Bi_2Te_3 단결정 열전재료가 가지는 제백계수 값의 약 1/2에 해당된다.

전기저항과 마찬가지로 열전재료의 제백계수는 캐리어 농도와 이동도에 의해 좌우되는데, 일반적으로 캐리어 농도가 10^{19} 범위일 때 최적값을 가지며 이동도가 크면 클수록 제백계수는 큰 값을 가지는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 본 연구에서 제조한 비스무스 텔루라이드 박막의 캐리어 농도에 따른 제백계수의 변화를 Fig. 4(a)에 나타냈다. 캐리어 농도가 약 $5 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 인 범위에서 Bi_2Te_3 박막의 제백계수는 캐리어 농도의 로그스케일에 반비례하는 경향을 나타냈다. 본 연구에서 스퍼터링으로 제조된 열전박막의 경우 다결정성에 기인한 높은 캐리어 농도와 낮은 이동도로 인하여 그 열전특성이 비록 벌크재료에 미치지 못하지만, 열처리를 통하여 캐리어 농도를 낮춤으로써 제백계수를 크게 향상시킬 수 있었다. 박막의 조성이 화학양론비에 가까운 3번 시료를 400°C 에서 급속 열처리하여 캐리어 농도를 5.1×10^{19} 까지 감소시킴



(a)



(b)

Fig. 4. Thermoelectric properties of bismuth telluride films as a function of carrier concentration; (a) Seebeck coefficients, (b) power factors.

으로써 제백계수의 최대치 $-128.2 \mu\text{V/K}$ 를 얻을 수 있었다. 캐리어 농도에 따른 열전성능인자(power factor= $\alpha^2\sigma$)의 변화를 Fig. 4(b)에 나타냈다. 열전성능인자 역시 캐리어 농도의 로그 스케일에 반비례함을 알 수 있는데, 전기전도도(σ)는 비록 캐리어 농도에 비례하지만 제백계수의 변화가 상대적으로 크기 때문에 본 실험의 캐리어 농도범위에서는 열전성능인자가 그와 같은 경향을 나타낸 것으로 보인다. 그 최대값은 캐리어 농도가 최소일 때 약 $9 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ 로 얻어졌다.

한편, 500°C에서 열처리한 모든 시편은 전기전도성이 소멸되어 열전특성을 평가할 수가 없었다. 전자현미경 사진(Fig. 5)을 보면 박막 표면에서 다수의 돌출부와 crack이 확인된다. 그리고 표면 전반에 걸쳐 공극(void)가 발견되는데 이는 박막의 구성물질이 열처리과정에서 표면

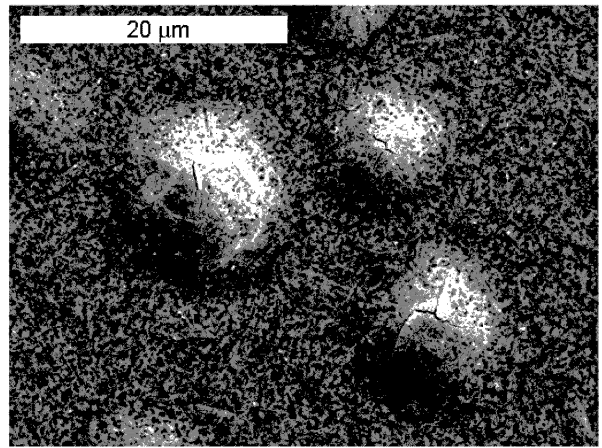


Fig. 5. SEM image of a bismuth telluride film annealed at 500°C.

에서 휘발되었음을 나타낸다. 실제 EDS분석을 통해 시료의 조성을 확인해 본 결과, 400°C 이하의 열처리 조건에서는 텔루리움의 함량 변화가 1% 내외였으나 500°C에서 열처리한 시편의 텔루리움 함량은 1번 시료에서 약 39.3%로 열처리 전에 비해 약 16.2% 감소했음을 알 수 있었다. 즉 텔루리움의 증발에 따른 급격한 조성변화와 조직파괴로 인해 비스무스 텔루라이드 박막의 열전특성이 소멸됨을 확인할 수 있었다. 비스무스와 텔루리움의 증기압 차이는 Bi_2Te_3 박막의 합성에서 증착온도에 따른 조성 및 결정성 변화에서 뿐만 아니라,¹⁵⁾ 증착 후 열처리에도 영향을 준다는 사실을 알 수 있다.

4. 결 론

비스무스와 텔루리움 타겟을 co-sputtering하여 열전특성을 지닌 비스무스 텔루라이드 박막을 합성하고, 급속 열처리공정을 통한 그 열전특성의 변화를 조사하였다. 타겟에 인가되는 파워를 조정하여 네 가지 조성을 지닌 시편들을 제조하고, 각각에 대하여 300~400°C의 온도범위에서 10분간 급속 열처리공정을 수행하였다. 홀 계수 측정법을 이용하여 Bi_2Te_3 박막의 전기적 특성변화를 파악해본 결과, 열처리 온도가 증가할수록 캐리어 농도가 감소하는 반면 그 이동도는 증가함을 알 수 있었다. 이러한 변화는 증착된 박막의 조성이 Bi_2Te_3 의 화학양론비에 가까울수록 보다 뚜렷하게 나타났다. 제조된 박막시편들은 n-형의 열전특성을 지니고 있으며, 제백계수는 캐리어 농도의 로그 스케일(log scale)에 반비례하는 경향을 보였다.

본 연구에서는 Bi_2Te_3 박막의 열전특성이 급속 열처리공정을 적용하면 10분이라는 매우 짧은 시간동안의 열처리만으로도 확연히 개선될 수 있음을 확인하였다. 화

학양론비에 가장 가까운 3번 시료를 400°C에서 열처리한 경우, 제벡계수는 $-128 \mu\text{V/K}$, 열전성능인자는 $9 \times 10^{-4} \text{W/K}^2\text{m}$ 로 비교적 우수한 열전특성을 지닌 다결정 비스무스 텔루라이드 열전박막을 제조할 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. C. B. Vining, *Nature*, **413**, 577 (2001).
2. B. C. Sales, *Science*, **295**, 1248 (2002).
3. H. Zou, D. M. Rowe and G. Min, *J. Cryst. Growth*, **222**, 82 (2001).
4. J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, A. Subbarayan, K. Natarajan and P. J. Sebastian, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81**, 305 (2004).
5. F. Volklein, V. Baier, U. Dillner and E. Kessler, *Thin Solid Films*, **187**, 253 (1990).
6. K.-W. Cho and I.-H. Kim, *Mater. Lett.*, **59**, 966 (2005).
7. A. Dauscher, A. Thomy and H. Scherrer, *Thin Solid Films*, **280**, 61 (1996).
8. R. S. Makala, K. Jagannadham and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3907 (2003).
9. H. Noro, K. Sato and H. Kagechika, *J. Appl. Phys.*, **73**, 1252 (1993).
10. A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F. P. Delannoy, A. Boyer and J. Schumann, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5009 (2001).
11. A. Giani, A. Boulouz, F. P. Delannoy, A. Foucaran and A. Boyer, *Mater. Sci. Eng.*, **B**, 6419 (1999).
12. S. Cho, Y. Kim, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson and R. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1401 (1999).
13. Y. Kim, S. Cho, A. DiVenere, G. K. Wong and J. B. Ketterson, *Phys. Rev. B*, **63**, 155306-1 (2001).
14. D.-H. Kim and G.-H. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **38**(1), 7 (2005).
15. D.-H. Kim and G.-H. Lee, *J. Kor. Vac. Soc.*, **14**(4), 215 (2005).
16. C. M. Bhandari and D. M. Rowe, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. D. M. Rowe (CRC Press, New York, USA, 1995) p.43.