

## 환원분위기 열처리가 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 증착박막의 열전특성에 미치는 영향

김민영 · 오태성\*

홍익대학교 공과대학 신소재공학과

### Effects of Annealing in a Reduction Ambient on Thermoelectric Properties of the $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ Thin Films Processed by Vacuum Evaporation

Min-Young Kim and Tae-Sung Oh\*

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University Seoul 121-791, Korea

**초 록:** 환원분위기 열처리가 진공증착법으로 형성한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 열전특성에 미치는 영향을 연구하였다. 환원분위기(50%  $\text{H}_2$  + 50% Ar)에서 300°C의 온도로 2시간 유지하여 열처리함으로써  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 결정성이 크게 향상되었으며 결정립 크기가 크게 증가하였다. 환원분위기 열처리에 의한 정공농도의 감소에 기인하여  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 Seebeck 계수가 열처리 전의  $\sim 90 \mu\text{V/K}$ 로부터  $\sim 180 \mu\text{V/K}$  으로 증가하였다. 환원분위기 열처리에 의해  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 출력인자(power factor)가 5배에서 16배 정도 향상되었으며, 환원분위기 열처리 후  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막은  $18.6 \times 10^{-4} \text{W/K}^2\text{-m}$ 의 최대 출력인자를 나타내었다.

**Abstract:** Effects of annealing process in a reduction ambient on thermoelectric properties of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films prepared by thermal evaporation have been investigated. With annealing at 300°C for 2 hrs in a reduction ambient(50%  $\text{H}_2$  + 50% Ar), the crystallinity of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films were substantially improved with remarkable increase in the grain size. Seebeck coefficients of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films increased from  $\sim 90 \mu\text{V/K}$  to  $\sim 180 \mu\text{V/K}$  with annealing in the reduction ambient due to decrease in the hole concentration. Power factors of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films were remarkably improved for 5~16 times with annealing in the reduction atmosphere. After annealing in the reduction ambient, a  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  evaporated film exhibited a maximum power factor of  $18.6 \times 10^{-4} \text{W/K}^2\text{-m}$ .

**Keywords:** thermoelectrics, thin films, evaporation, annealing, power factor

## 1. 서 론

최근 MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems) 기술의 발달로 감도가 우수하고 소형이며 새로운 기능을 갖는 센서들이 개발되고 있는데 이 중의 하나가 박막형 마이크로 열센서이다. 마이크로 열센서는 기계적 동작에 의해서 발생하는 역학열, 화

학반응에서 발생하는 화학반응열, 빛이 가지고 있는 열선에 의한 광학열, 전기에 의한 Joule 열 등의 열 에너지를 Seebeck 효과에 의해 전기신호로 변환시키는 센서로서 micro-calorimeter, 습도계, 적외선 센서, 교류전력 측정용 RMS 컨버터, 전자파 측정용 EM-field 센서, 풍량 센서, 진공 센서, 기체 열전도도 측정 센서, 가속도 센서 등으로 다양하

\*Corresponding author  
E-mail: ohts@hongik.ac.kr

게 응용될 수 있다.<sup>1)</sup> 이중 특히 물체에서 방출하는 적외선을 전기신호로 에너지 변환하여 온도를 감지하는 적외선 센서는 가전, 사무자동화, 방법, 방재, 교통 및 빌딩 시스템 등의 다양한 분야에 널리 응용되고 있다.<sup>2)</sup> 기존의 마이크로 열센서는 출력되는 전기신호가 미약하여 응답감도가 낮다는 단점이 있었다.<sup>1,2)</sup> 그러나 최근  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 같은 열전 반도체의 박막화가 가능해지고, 사진식각기술이 발전함에 따라 p형과 n형 열전박막으로 제조한 미세 써모파일들을 전기적으로는 직렬, 열적으로는 병렬로 배열하여 발생전압을 크게 증가시킴으로써 소형, 고감도 열센서의 개발이 가능하게 되었다.<sup>1,3-5)</sup> 열전재료에서는 양단간의 온도차에 의해 50~200  $\mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 전압이 발생되는데, 열전재료의 박막공정과 사진식각기술에 의해서 1  $\text{cm}^2$ 의 면적에 수십에서 수천개의 열전박막 써모파일을 형성시킨다면 수십 mV에서 수 volt의 전기적 신호가 출력된다. 이는 1/1000°C 정도의 온도 변화를 검출할 수 있는 수준이므로 외부의 미세한 물리량의 변화에 따른 온도변화를 전기적 신호로 검출할 수 있는 마이크로 열센서의 제조가 가능하게 되었다.<sup>1)</sup>

열전박막을 이용한 마이크로 열센서는 Seebeck 효과에 의해 열에너지에서 전기에너지로 자가변환이 가능하기 때문에 외부전원을 필요로 하지 않는다. 또한 작은 온도 변화에도 감도와 응답성이 높고, 출력신호가 커서 증폭기 등이 불필요한 장점을 지니고 있으며,<sup>1)</sup> 고온에서도 안정된 출력신호를 얻을 수 있어 활용가능한 온도범위가 넓은 장점이 있다.<sup>1,2,4)</sup> 마이크로 열센서용 열전박막 재료로는 상온 부근에서 성능지수가 우수한 p형  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  및 n형  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 가 가장 적합하다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 열전박막의 제조공정으로는 진공증착<sup>6,8)</sup>, 마그네트론 스퍼터링<sup>9)</sup>, MOCVD<sup>10)</sup>, 전기도금<sup>11,12)</sup> 등의 다양한 방법을 적용할 수 있다. 이중 진공증착법은 MOCVD와 마그네트론 스퍼터링법에 비해 저가공정이며 박막 형성속도가 빠르다는 장점이 있다. 전기도금공정에 비해서는 고가 공정이나, 전기도금을 위한 써아웃층이 불필요하여 p형과 n형으로 이루어진 박막도들을 형성하기 용이하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 진공증착법을 이용하여 p형  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막을 형성하고 환원분위기 열처리 전후의 열전특성을 분석함으로써, 환원분위기 열

처리가 p형  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 열전특성에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

진공증착법으로 p형  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  열전박막을 형성하기 위한 증착원을 제조하기 위해 우선 순도 4N 이상의 Bi, Sb 및 Te granule을 10% 질산수용액, 아세톤, 증류수의 순서로 세척하여 표면 산화층을 제거하였다. 세척한 Bi, Sb 및 Te granule들을 전자저울을 이용하여  $\pm 0.05$  mg의 정확도로  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$  조성에 맞게 칭량하여  $10^5$  torr 이상의 진공을 유지하면서 산소-아세틸렌 토치를 사용해 석영관을 진공 봉합하였다. 이때 용융금속과 석영관 사이의 반응을 방지하기 위해 석영관의 내벽에 아세톤을 얇게 묻힌 후, 외부를 산소-아세틸렌 토치로 가열함으로써 석영관의 내벽에 탄소 코팅층을 형성시켰다.

이와 같이 준비한 석영관내 Bi, Sb 및 Te granule들을 rocking furnace를 사용하여 700°C에서 10회/min의 속도로 2시간 동안 교반시키며 균질 용해시킨 후, 잉곳의 편석을 방지하기 위하여 상온으로 급냉하였다. 이와 같이 제조한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  잉곳을 알루미나 유발을 사용하여 분쇄하여 250  $\mu\text{m}$  정도 크기의  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착원을 제조하였다.  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막을 증착하기 위한 기판으로는 알칼리 원소가 0.3% 이하로 함유되어 있는 Corning glass 7059를 사용하였다. 크기 9×9 mm의 Corning glass 기판을 진공증착장비 챔버에 장입한 후  $1 \times 10^5$  torr 이하의 진공도를 유지하면서  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막을 증착하였다. 이때 텅스텐 boat와 기판과의 거리를 10 cm 또는 15 cm로 변화시켜 박막을 증착 후, 텅스텐 boat와 기판간의 거리에 따른  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 열전특성을 비교하였다.

**Table 1.** Evaporation conditions of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films.

Parameter	Evaporation condition	
	No. 1	No. 2
W boat-substrate distance (cm)	10	15
Substrate temperature (°C)	25	25
$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ evaporation-source weight (g)	0.5	0.5

Table 1에 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 증착조건을 나타내었다. 진공증착된 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막을 환원분위기 열처리하기 위해 박막을 관상로에 장입하고 (50% H<sub>2</sub> + 50% Ar) 혼합가스를 200 cc/min의 속도로 흘려주면서 300°C에서 2시간 동안 유지하여 열처리 후 노냉하였다. 진공증착된 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 두께를  $\alpha$ -step으로 측정하였으며, X-선 회절분석으로 결정상을 분석하였다. 주사전자현미경으로 박막의 미세구조를 관찰하고, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하여 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막과 열처리 박막의 조성을 분석하였다. 환원분위기 열처리 전후의 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 열전특성을 상온에서 측정하였다. Seebeck 계수( $\alpha$ )는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단간의 온도차를 20°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전압을 측정하여  $\alpha = \Delta V / \Delta T$ 의 관계식을 사용하여 구하였다. 박막의 전기비저항( $\rho$ ), 전하이동도( $\mu$ ) 및 전하농도( $n_c$ )는 Hall 측정으로 구하였다. Seebeck 계수와 전기비저항의 측정값으로부터  $P = \alpha^2 / \rho$ 의 관계식을 이용하여 출력인자(power factor)를 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

p형 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 증착을 위해 제작한 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착원의 조성을 EDS로 분석한 결과와 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착원에 대해 측정된 Seebeck 계수를 Table 2에 나타내었다. (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착원의 조성은 벌크 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성 중에서 열전특성이 가장 우수하다고 알려진 (Bi<sub>0.25</sub>Sb<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 조성<sup>13)</sup>에 비해 Bi와 Te 함량이 부족하며 Sb 함량이 과잉으

**Table 2.** Composition and Seebeck coefficient of the (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> evaporation source.

Composition (at%)	Bi	Sb	Te
		7.6	36.0
Seebeck coefficient ( $\mu$ V/K)	168		

로 분석되었다. (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착원의 Seebeck 계수는 벌크 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 합금에서 일반적으로 보고<sup>14)</sup>되는 200  $\mu$ V/K 정도의 Seebeck 계수에 비해 낮은 값을 나타내었으며, 이는 증착원의 조성이 화학양론적 조성인 (Bi<sub>0.25</sub>Sb<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>이나 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>에서 벗어나는데 기인하는 것으로 판단된다.

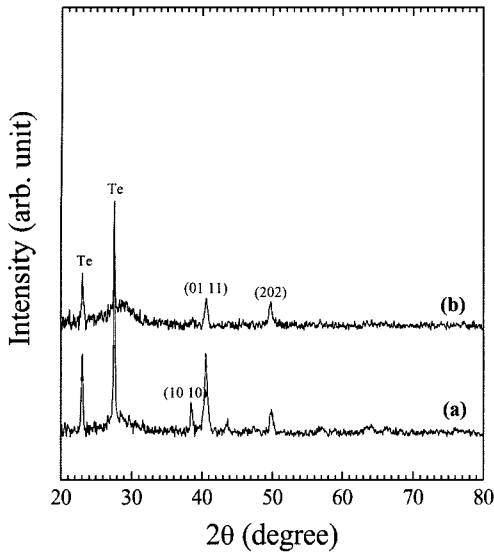
텅스텐 boat와 기판간의 거리가 각기 10 cm인 증착조건 1과 15 cm인 증착조건 2를 사용하여 형성한 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 조성을 EDS로 분석한 결과와 박막 두께를  $\alpha$ -step으로 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 텅스텐 boat에 0.5 g의 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착원을 장입하여 증착시, 텅스텐 boat와 기판간의 거리가 10 cm인 증착조건 1의 경우 증착박막의 두께가 0.7  $\mu$ m 이었다. 반면에 텅스텐 boat와 기판간의 거리가 15 cm인 증착조건 2를 사용하여 증착시 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 두께가 0.4  $\mu$ m 로 감소하였다. 이와 같은 텅스텐 boat와 기판간의 거리에 따른 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 두께 변화는 증착 이론에 의한  $d \propto \frac{1}{h^2}$ 의 관계를 잘 만족한다.<sup>15)</sup>

Table 2와 같이 증착박막의 조성은 모두 Te 과잉 조성으로 분석되었다. Fig. 1에 텅스텐 boat와 기판간의 거리가 각기 10 cm와 15 cm의 증착조건 1과 증착조건 2를 사용하여 형성한 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 각 증착조건에서 형성한 박막에서 모두 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 회절피크와 Te 회절피크가 관찰되었다.

(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 회절피크의 세기가 Te 회절피크의 세기보다 약한 회절패턴의 형상은 기판의 온도를 상온으로 유지하며 증착한 박막에서 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 결정화가 완전히 이루어지지 않은 것에 기인한다고 판단할 수 있다. 기판의 온도를 상온으로 유지하며 형성한 Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub>)<sub>3</sub> 증착박막에서도 회절피크가 거의 나타나지 않는 X-선 회절패턴이 관찰되며 열처리에 의해 결정성이 크게 향상된다고 보고되고 있다.<sup>8)</sup> Table 4에 텅스텐 boat와 기판간의 거리가 각기 10 cm와 15 cm인 증착조건 1과 증착조건

**Table 3.** Compositions and thicknesses of the (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films evaporated with each evaporation condition.

Evaporation condition	Composition (at%)			thickness ( $\mu$ m)
	Bi	Sb	Te	
No. 1	4.9	19.5	75.6	0.70
No. 2	7.0	27.8	65.2	0.39



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films evaporated with process conditions of (a) No.1 and (b) No. 2.

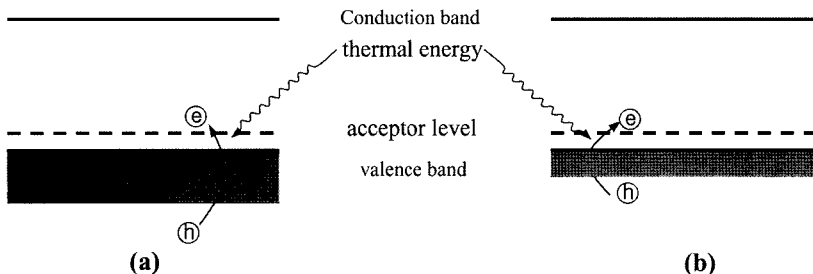
2를 사용하여 형성한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착박막의 열전 특성을 나타내었다. 텅스텐 boat와 기관간의 거리에 무관하게  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착박막은 양의 Seebeck 계수를 나타내어, p형 전도를 한다는 것을 알 수 있다.  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착박막은  $\sim 90 \mu\text{V/K}$ 의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 이는 bulk  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  합금 보다는 낮은 값<sup>14)</sup>이나  $(\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_2\text{Te}_3$  증착박막에서 보고<sup>6)</sup>된  $73 \mu\text{V/K}$ 와 유사한 값이다.  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착박막이 bulk  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  합금에 비해 낮은 Seebeck 계수를 나타내는 이유는 bulk 합금에 비해 박막 증착공정 중에 많은 격자 결함이 형성되며 이들 격자결함이 도펀트로 작용하여 전하 농도를 증가시키고 이에 따라 Seebeck 계수가 저하하

는 것으로 판단된다. Table 4와 같이  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착박막은  $\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 전하농도를 나타내었으며, 이는 bulk  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  합금의 전하농도  $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 에 비해 10배 정도 높은 값이다.<sup>14)</sup>

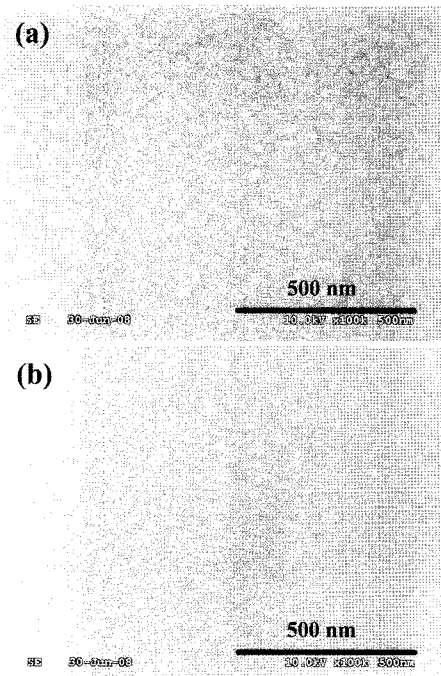
전하 농도에 따른 Seebeck 계수의 변화를 개념적으로 도식화하면 Fig. 2와 같다.<sup>9)</sup> Fig. 2(a) 및 (b)에 각기 도식적으로 나타낸 정공 농도가 높은 시편과 낮은 시편들의 고온단에서 동일한 수의 전자들이 valence band에서 acceptor level로 여기하여 valence band에 동일한 수의 정공이 발생하면 이에 의해 발생하는 Seebeck 전압  $\Delta V$ 는 두 시편에서 같게 된다. 그러나 p형 열전재료에서 정공 농도가 증가할수록 valence band의 더 낮은 에너지 준위까지 정공들이 차지하고 있으므로, valence band에 있는 전자를 acceptor level로 여기시키기 위해서는 더 큰 열에너지 즉, 더 큰 시편 양단간의 온도차  $\Delta T$ 가 요구된다. Seebeck 계수  $\alpha$ 는 시편 양단간의 온도차  $\Delta T$ 에 의한 Seebeck 전압  $\Delta V$ 의 발생 정도, 즉  $\alpha = \Delta V/\Delta T$  이므로 정공 농도가 증가할수록 동일한  $\Delta V$ 를 발생시키기 위한  $\Delta T$ 가 증가하여 Seebeck 계수가 저하하게 된다.<sup>9)</sup>

**Table 4.** Thermoelectric properties of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films evaporated with each evaporation condition.

	Evaporation condition	
	No. 1	No. 2
Seebeck coefficient ( $\mu\text{V/K}$ )	92.0	95.3
Carrier concentration ( $/\text{cm}^3$ )	$3.5 \times 10^{20}$	$1.9 \times 10^{20}$
Carrier mobility ( $\text{cm}^2/\text{V-s}$ )	3.4	4.2
Resistivity ( $\text{m}\Omega\text{-cm}$ )	5.3	7.9
Power factor ( $\times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{-m}$ )	1.6	1.2



**Fig. 2.** Schematic illustrations for hole generation by electron excitation from valence band to acceptor level in p-type materials of (a) high carrier concentration and (b) low carrier concentration.



**Fig. 3.** SEM micrographs of the (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films evaporated with process conditions of (a) No. 1 and (b) No. 2.

증착조건 1과 증착조건 2로 형성한 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 전하 이동도는 각각 3.4 cm<sup>2</sup>/V-s와 4.2 cm<sup>2</sup>/V-s로 bulk (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 합금의 전하 이동도로 보고<sup>14)</sup>된 250 cm<sup>2</sup>/V-s에 비해 크게 낮은 값을 나타내었으며, 이는 Fig. 3에 나타낸 증착박막의 주사전자 현미경 미세구조에서와 같이 45 nm 정도의 작은 결정립 크기에 기인한다. (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 전기 비저항은 낮은 전하 이동도에 기인하여 bulk (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 합금의 전기 비저항<sup>14)</sup>인 1.0 mΩ-cm보다 높은 5.3 mΩ-cm 및 7.9 mΩ-cm을 나타내었다. (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막은 낮은 Seebeck 계수와 높은 전기비저항에 기인하여 bulk (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 합금에서 보고<sup>14)</sup>된 출력인자(power factor)인 ~40×10<sup>-4</sup> W/K<sup>2</sup>-m 보다 훨씬 낮은 1.6×10<sup>-4</sup> W/K<sup>2</sup>-m 및 1.2×10<sup>-4</sup> W/K<sup>2</sup>-m의 출력인자들을 나타내었다.

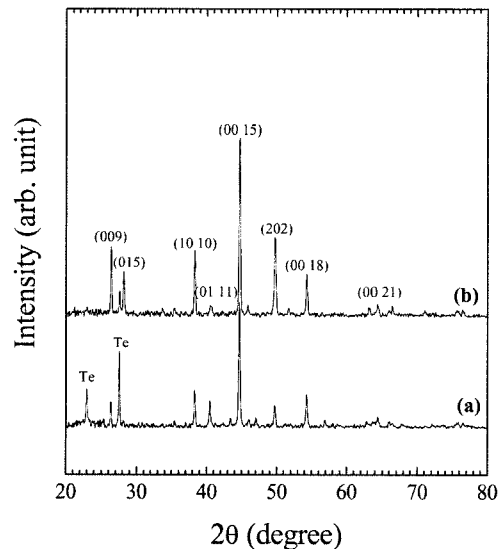
(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 열전특성을 향상시키기 위해서는 전하 농도를 낮추어 Seebeck 계수를 증가시키고, 결정립 크기를 증가시켜 전하 이동도를 높이기 위한 열처리 공정이 요구된다. 이를 위해 본 연구에서는 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막을 환원분위기

**Table 5.** Compositions of the (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films annealed in a reduction ambient.

Evaporation condition before annealing	Composition (at%)		
	Bi	Sb	Te
No. 1	5.3	21.4	73.2
No. 2	7.4	33.0	59.5

(50% H<sub>2</sub> + 50% Ar) 하에서 300°C로 2시간 동안 유지하여 열처리 하였다. Table 5에 각기 증착조건 1과 증착조건 2로 형성 후 열처리한 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 조성을 EDS로 분석한 결과를 나타내었다. 이 결과를 Table 3에 나타낸 열처리 전의 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 조성과의 비교시 환원분위기 열처리에 의해 박막내 Te 함량이 감소하였으며, 이는 열처리시 증기압이 높은 Te이 Bi나 Sb 보다 훨씬 용이하게 증발하는데<sup>16)</sup> 기인한다. 특히 텅스텐 boat와 기관 사이의 거리가 15 cm인 증착조건 2로 형성한 박막을 열처리시 박막의 조성이 (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 화학양론적 조성에 근접하였다.

각기 증착조건 1과 증착조건 2로 형성 후 열처리한 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절패턴을 Fig. 4에 나타내었다. (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 열처리 전의 X-선 회절패턴을 나타낸 Fig. 3과 비교시 환원분위기



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of the (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films annealed in a reduction ambient after evaporation with process conditions of (a) No. 1 and (b) No. 2.

열처리에 의해  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 결정성이 크게 향상되었음을 알 수 있다. 특히 증착조건 2로 형성하여 열처리함으로써 조성이  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  화학양론적 조성에 근접한 박막에서는 p형  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 의 열전특성을 저하<sup>6)</sup>시키는 Te 이차상의 함량이 크게 감소하였음을 알 수 있다. Table 6에 각기 증착조건 1과 증착조건 2로 형성 후 환원분위기 열처리한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 열전특성을 나타내었다. 이를 Table 4에 나타낸  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착박막의 열전특성과 비교시 환원분위기 열처리에 의해  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 전하 농도가 한 order 정도 감소하였으며, 이에 따라  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 Seebeck 계수가 열처리 전에 비해 2배 정도 증가하였음을 알 수 있다. 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 Te-결핍 조성의  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.3$ ) 박막에서는  $400^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 유지하여 환원분위기 열처리함에 따라 정공 농도가 증가하여, Seebeck 계수가 감소한다고 보고되고 있다.<sup>9)</sup>

본 연구에서 진공증착법으로 형성한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막에서 환원분위기 열처리에 따른 정공 농도의 변화가 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막에서 보고<sup>9)</sup>된 변화 거동과 다른 이유는 열처리 온도의 차이와 더불어 Te 과잉인 증착박막과 Te 결핍인 스퍼터링 박막의 조성 차이에 기인하는 것으로 판단된다. Table 6과 Table 4의 비교에서 환원분위기 열처리에 의해  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 전하 이동도가 증가하였으며, 이는 열처리에 따른 결정립 성장에 기인한다. Fig. 5에 환원분위기 열처리 후 주사전자현미경으로 관찰한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 표면 미세구조를 나타내었다. 환원분위기 열처리 전에는  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  증착박막의 결정립 크기가 Fig. 3에서와

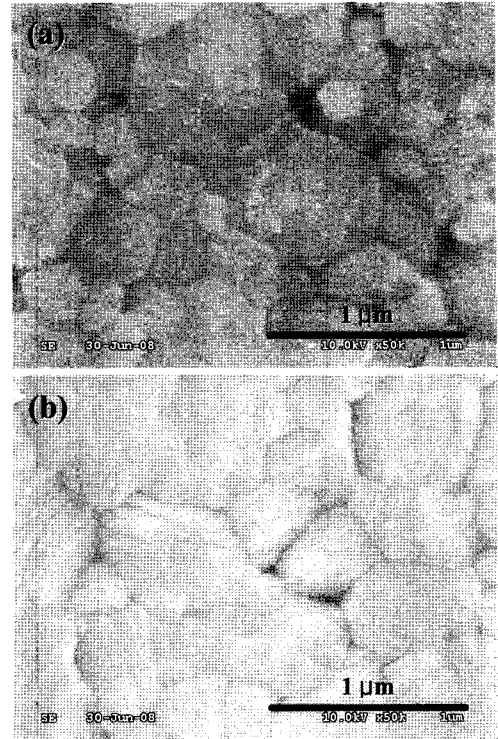


Fig. 5. SEM micrographs of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films annealed in a reduction ambient after evaporation with (a) process conditions of (a) No. 1 and (b) No. 2.

같이  $45 \text{ nm}$  정도이었으나, 열처리에 의해 결정립 크기가  $0.3 \mu\text{m}$  정도로 크게 증가하였다. Table 6에서 환원분위기 열처리에 의해  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 전하 농도가 감소하였으나, 전하 이동도가 더 크게 증가하는데 기인하여 환원분위기 열처리 후에  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 전기 비저항이 감소하였다.

열전발전에서 온도차( $\Delta T$ )에 따른 최대발전출력 ( $P_{g,max}$ )은 아래 식과 같이 나타낼 수 있다.<sup>9,17)</sup>

$$P_{g,max} = \frac{1}{4} \frac{\alpha_e^2 \Delta T^2}{r_e}$$

위 식에서  $\alpha_e$ 와  $r_e$ 는 각기 열전소자의 Seebeck 계수와 저항이다. 따라서 위 식에서 형상에 의존하지 않는 재료특성들을 정리하면  $\alpha^2/\rho$  또는  $\alpha^2 \times \sigma$ 로 표현할 수 있으며, 최대발전출력이 이와 같은 재료특성인 출력인자  $\alpha^2/\rho$  또는  $\alpha^2 \times \sigma$ 에 의존하게 된다. Table 6에 환원분위기 열처리한  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  박막의 출력인자( $P = \alpha^2/\rho$ )를 나타내었다. 이 값을

Table 6. Thermoelectric properties of the  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thin films annealed in a reduction ambient.

	Evaporation condition before annealing	
	No. 1	No. 2
Seebeck coefficient ( $\mu\text{V/K}$ )	185.8	174.7
Carrier concentration ( $/\text{cm}^3$ )	$1.9 \times 10^{19}$	$2.4 \times 10^{19}$
Carrier mobility ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	85.7	159.3
Resistivity ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ )	3.9	1.6
Power factor ( $\times 10^{-4} \text{ W/K}^2\cdot\text{m}$ )	8.8	18.6

Table 4에 있는 열처리 전 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 출력인자와 비교하면 5배에서 16배 정도 향상되었으며, 이로부터 환원분위기 열처리가 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 성능 향상에 매우 효과적임을 알 수 있었다. 환원분위기 열처리에 의해 출력인자가 이와 같이 크게 향상되는 것은 환원분위기 열처리에 의해 Seebeck 계수의 증가와 전기 비저항의 감소가 동시에 발생하는데 기인한다.

증착조건 2를 사용하여 형성한 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막을 환원분위기 열처리시 18.6×10<sup>4</sup> W/K<sup>2</sup>-m의 출력인자를 얻을 수 있었으며, 이는 bulk (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 합금에서 보고<sup>14)</sup>된 출력인자 40×10<sup>4</sup> W/K<sup>2</sup>-m 보다는 낮으나 스퍼터 증착 후 열처리한 (Bi<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.85</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막에서 보고<sup>9)</sup>된 6.4×10<sup>4</sup> W/K<sup>2</sup>-m에 비해 매우 우수한 값이었다.

#### 4. 결 론

(1) 진공증착법으로 상온에서 형성한 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막은 양의 Seebeck 계수를 나타내어 상온에서 p형 열전반도체임을 확인할 수 있었다. (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막은 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 합금의 Seebeck 계수에 비해 낮은 ~90 μV/K의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 이는 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 높은 전하농도에 기인한다.

(2) 환원분위기 (50% H<sub>2</sub> + 50% Ar)에서 300°C의 온도로 2시간 열처리함에 따라 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 결정성이 크게 향상되었으며, 결정립 크기가 열처리전의 45 nm에서 0.3 μm로 크게 증가하였다.

(3) 환원분위기 열처리에 의해 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 증착박막의 정공농도가 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> 정도에서 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> 정도로 감소하였으며, 이에 따라 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 Seebeck 계수가 열처리 전의 ~90 μV/K로부터 ~180 μV/K으로 2배 정도 증가하였다. 환원분위기 열처리에 의해 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 전하 농도가 감소하였으나, 전하 이동도가 더 크게 증가하는데 기인하여 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 전기 비저항이 감소하였다.

(4) 환원분위기 열처리에 의해 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 Seebeck 계수의 증가와 전기 비저항의 감소가 동시에 발생하는데 기인하여 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 박막의 출력인자가 5배에서 16배 정도 향상되었으며, 18.6×10<sup>4</sup> W/K<sup>2</sup>-m의 최대 출력인자를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. Herwarden, "Sensor applications of thermoelectric thin films", Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, p.47, (1997)
2. M. Muller, W. Budde, R. Gottfried, A. Hoebel, R. Johnne, and H. Kock, "A thermoelectric infrared radiation sensor with monolithically integrated amplifier stage and temperature sensor", Sensors and Actuators, A54, 601, (1996)
3. A. Munoz, J. Melendez, M. C. Torquemada, M. T. Rodrigo, J. Cebrian, A. J. de Castro, J. Meneses, M. Ugarte, F. Lopez, G. Vergara, J. L. Hernandez, J. M. Martín, L. Adell, and M. T. Montojo, "PbSe photodetector arrays for IR sensors", Thin Solid Films, 317, 425, (1998)
4. A. Mzerd, F. Tcheliébou, A. Sackda, and A. Boyer, "Improvement of thermal sensor based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and Bi<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>3</sub>", Sensors and Actuators, A46-47, 387 (1995)
5. B. Liautard, G. Brun, J. C. Tedenac, M. Ferhat, L. Las-sabatere, and M. Nouaoura, "Comparative studies between the growth characteristics of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited on SiO<sub>2</sub>, Si(100) and Si(111)", J. Crystal Growth, 167, 122 (1996)
6. K. Rajasekar, L. Kungumadevi, A. Subbarayan, and R. Sathyamoorthy, "Thermal sensors based on Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>70</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>30</sub> thin films, Ionics, 14, 69 (2007)
7. L. W. da Silva, M. Kaviany, and C. Uher, "Thermoelectric performance of films in the bismuth-tellurium and antimony-tellurium systems", J. Appl. Phys., 97, (2005) 114903
8. V. Damodara Das and S. Selvaraj, "Thickness and temperature dependence of electrical properties of Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub>)<sub>3</sub> thin films", J. Appl. Phys., 86, 1518 (1999)
9. K. W. Lee, D. B. Hyun, and T. S. Oh, "Thermoelectric properties of p-type (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films annealed in a hydrogen atmosphere", J. Korean Metals and-Mater. Soc., 40, 333 (2002)
10. J. H. Kim, S. D. Kwon, D. Y. Jeong, B. K. Ju, S. J. Yoon, and J. S. Kim, "Structural characteristics of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films on (001) GaAs substrates grown by MOCVD", 25th Int. Conf. on Thermoelectrics, (2006) p.411
11. K. W. Lee and T. S. Oh, "Thermoelectric characteristics of the electroplated Bi-Te films and photoresist process

- for fabrication of micro-thermoelectric devices”, J. IMAPS-Korea, 14, 9 (2007)
12. M. Y. Kim, T. S. Oh, and J. S. Kim, “Annealing behavior of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric semiconductor electrodeposited for nanowire applications”, J. Korean Phys. Soc., 50, 670 (2007)
  13. W. M. Yim and F. D. Rosi, “Compound tellurides and their alloys for peltier cooling-A review”, Solid State Electronics, 15, 1121 (1972)
  14. J. S. Lee, T. S. Oh, and D. B. Hyun, “Thermoelectric properties of the hot-pressed  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  alloy with addition of BN and  $\text{WO}_3$  powders”, J. Mater. Sci., 35, 881 (2000)
  15. M. Ohring, “Materials science of thin films”, Elsevier, New York (1992) Chapter 3
  16. J. Horak, K. Cermak, and L. Koudelka, Energy formation of antisite defects in doped  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystals”, J. Phys. Chem. Solids, 47, 805 (1986)
  17. K. Uemura and I. Nishida, “Thermoelectric Semiconductors and Their Applications”, Nikkan-Kygyo Shinbun Press, Tokyo (1988) p.29