

박막 열전 발전 소자를 위한 $\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$ 와 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 열전 특성에 관한 연구

강소현 · 서혜지 · 윤순길[†]
충남대학교 신소재공학과

Characterization of n-type $\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$ and p-type $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films for Thermoelectric Generators

So-Hyeon Kang, Hye-Ji Seo and Soon-Gil Yoon[†]

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, 99,
Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received October 7, 2016 : Revised December 12, 2016 : Accepted December 12, 2016)

Abstract A thin film thermoelectric generator that consisted of 5 p/n pairs was fabricated with 1 μm -thick n-type $\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$ and p-type $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ deposited via radio frequency magnetron sputtering. First, 1 μm -thick GST and IST thin films were deposited at 250 °C and room temperature, respectively, via radio-frequency sputtering; these films were annealed from 250 to 450 °C via rapid thermal annealing. The optimal power factor was found at an annealing temperature of 400 °C for 10 min. To demonstrate thermoelectric generation, we measured the output voltage and estimated the maximum power of the n-IST/p-GST generator by imposing a temperature difference between the hot and cold junctions. The maximum output voltage and the estimated maximum power of the 1 μm -thick n-IST/p-GST TE generators are approximately 17.1 mV and 5.1 nW at $\Delta T = 12\text{K}$, respectively.

Key words thermoelectric generator, thin film, GST, IST, chalcogenide materials.

1. 서 론

칼코제나이드 상 변화 물질은 비정질과 결정질 사이에서 가역적으로 변하는 특성을 갖고 있으며 차세대 메모리 소자의 재료로서 각광받고 있다. 특히 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)는 빠른 상전이 속도와 긴 리텐션 시간으로 Phase-change random access memory (PRAM)에 쓰이고 있다. 그러나 낮은 결정화 온도 때문에 비정질 상태에서 불안하고 높은 용점과 multi-bit 저장능력이 부족하다는 문제 때문에 GST를 대체할 다른 칼코제나이드 물질도 연구 중에 있다. 특히 $\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$ (IST)는 비정질(a-IST), InSb, InTe와 c-IST로 상이 세 단계에 걸쳐 변하여 multi-bit 메모리 소자를 위한 재료로 연구되고 있다.¹⁻³⁾

최근에 이러한 상 변화 물질은 열전분야에서 유망한 특성을 가지며 이들의 화학적 조성과 결정구조에 따라 열전 특성이 달라진다고 보고되었다. 열전 재료는 발전소나 자동차의 폐열로부터 전기에너지를 생산할 수 있으며 이 에너지는 화석연료 고갈의 위험에 대체 가능한 미래에너지로서 친환경적이고 지속가능하다. 단일 물질의 열전 성능은 사용온도에서의 열전성능지수(Thermoelectric Figure of merit, ZT)로 평가되며 제백 계수의 제곱과 전기전도도, 절대온도(K), 열전도도이다. ZT값은 사용온도에서 이 세 가지 파라미터를 최적으로 조절하여 얻을 수 있다. 특히 상온에서 쓰이도록 연구되는 열전 소자는 그 효율

[†]Corresponding author
E-Mail : sgyoon@cnu.ac.kr (S.-G. Yoon, Chungnam Nat'l Univ.)
(1 and 2 Authors contributed equally)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 낮아 유망한 재료 그리고 새로운 전략에 대한 연구가 중요하다.⁴⁾ 칼코제나이드 물질 중 상온용 Bi-Te 계열 재료는 박막에서의 열전 특성이 이미 많이 연구되었고 전자기기 소형화를 위한 in-plane 열전발전 소자로 제작했을 때 온도 차에 따른 출력 값이 좋아 상용화를 위해 연구될 만 하다고 보고되었다.^{4,7)}

열전재료로서의 Ge-Sb-Te (i.e., $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , GeSbTe , etc.)는 그 연구가 결정구조, 두께, 조성 변화, 열처리를 통한 결정 크기 조절 또는 다른 원소를 첨가하는데 집중되어 있다. Hong 등은 380도에서 열처리한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에서 FCC와 HCP상이 동시에 존재하며 이 때 가장 높은 파워팩터($1.8 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$)를 보인다고 보고했다.⁸⁾ 또한 $\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$ 는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 같은 원자구조(space group #225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)이고 비슷한 격자 간격을 갖는다(GST : $a = b = c = 6.03 \text{ \AA}$, IST : $a = b = c = 6.12 \text{ \AA}$). 따라서 IST도 마찬가지로 상 변화에 따라 열전 특성의 변화를 보일 것으로 예상된다. 이전에 IST의 열전 특성에 관한 연구는 없었다.

따라서 본 연구에서는 in-plane 열전발전 소자에 적용하기 위한 p-type GST와 n-type IST 박막의 열전 특성을 조사하였다. 각각의 박막을 $1 \mu\text{m}$ 씩 증착하였고 열처리를 하여 결정구조의 변화와 열전 특성을 살펴보았다. 특히 GST의 경우 상온에서 증착한 박막의 열전 특성에 대한 연구는 있지만, 이를 in-situ로 성장했을 때 열전 특성이 향상될 것으로 예상하여 기판 온도를 상온이 아닌 250°C 에서 증착하였다. 또한 5쌍의 박막 p-GST/n-IST 소자를 제작하여 온도차에 따른 voltage를 측정하고 최대파워(P_{max})를 평가하였다.

2. 실험 방법

$1 \mu\text{m}$ 두께의 GST와 IST 박막은 각각 직경 2인치 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$ 타겟(순도 99.99%)을 이용하여 p-type $\text{SiO}_2(250 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ 기판 위에 RF스퍼터링으로 증착했다. $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 기판은 GST박막의 제백계수로부터 기판 효과를 없애기 위해 사용되었다. 증착 전 챔버 내의 초기진공압력은 $9 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 증착 시 압력은 2 mTorr이며 순도 99.9999%의 Ar을 사용하였고 RF파워는 30 W로 유지하였다. 증착 조건은 Table 1에 정리하였다. 박막의 열처리는 RTA (rapid-thermal annealing)로 초기진공은 $8 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 이고 Ar 1 기압에서 $250\text{-}450^\circ\text{C}$ 까지 10분 동안 열처리하였다. 열처리 시간이 짧은 이유는 Te 원소의 재증발 현상을 막기 위해 수행하였다.⁹⁾

박막의 결정구조는 X선 회절 분석(XRD, Rigaku O/MAX-RC)을 이용하였고, X선 소스는 Cu $K\alpha$ 선, θ -2 θ 모드를 이용하였다. 박막의 정확한 두께는 주사전자현미

Table 1. Deposition conditions of GST and IST thin films grown onto the SiO_2/Si substrate by radio magnetron frequency sputtering.

	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$
Deposition Temp.	250°C	Room Temp.
Base pressure	$9 \times 10^{-6} \text{ Torr}$	
Working pressure	2 mTorr	
RF power	30 W	
Substrate type	SiO_2/Si	
Film thickness	$1 \mu\text{m}$	
Ar flow	25 sccm	

경(SEM, TOPCON DS -130C)으로 확인하였다. 표면거칠기는 AFM (Auto Probe CP), 조성 분석은 EDS (JEOL, JSM-7000F)로 실시하였다. 전기전도도와 제백계수는 제백 측정장비(Seepel Co. Korea)로 박막과 프로브가 열적·전기적 접촉을 하는 동안 상온 그리고 Ar 1기압 상태에서 측정하였다.

박막 열전 소자 제작을 위해 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 기판에 p-GST를 250°C 에서 $1 \mu\text{m}$ 증착하였고, n-IST는 상온에서 증착하였다. 그 다음 RTA로 400°C 에서 10분동안 열처리하였다. 전극은 Ti (10 nm)/ Au (100 nm)를 사용했으며 시편의 크기는 20 mm (length) \times 20 mm (width)이다. 소자의 n-, p-leg 는 shadow mask를 이용하여 패턴을 만들었고 각각의 사이즈는 11 mm (length) \times 0.8 mm (width) \times $1 \mu\text{m}$ (thickness)이며 leg 사이 간격은 0.5-0.9 mm이다. 소자의 양단에 11K까지 온도차를 만들어 voltage를 측정하고 최대 파워를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 250°C 에서 증착한 후 다양한 온도에서 열처리한 GST 박막의 XRD 패턴이다. 증착 직후의 박막은 결정화가 되어있으며 FCC 구조이다. 증착 후 열처리했을 때 $250\text{-}300^\circ\text{C}$ 에서 FCC 구조가, 350°C 부터 HCP로의 상 변화가 시작된다. FCC (200)과 HCP (103)의 정확한 위치를 보기 위해 Fig. 1(b)에 확대 및 peak의 위치를 분리하여 표시하였고, 각각 $2\theta = 29.2^\circ$, 29.6° 이다. $350\text{-}400^\circ\text{C}$ 에서 두 구조가 동시에 나타나고(인텐시티 비율은 HCP : FCC = 1 : 0.9) 450°C 에서 완전히 HCP구조로 된다. HCP의 완전한 상 변화는 이전에 보고된 것과 비슷하다.^{8,10-12)} Fig. 1(c)는 다양한 온도에서 열처리한 IST박막의 XRD패턴이다. 상온에서 증착한 IST박막은 비정질 상태이고 300°C 부터 결정화가 시작된다. 450°C 까지 안정적인 face-centered cubic phase를 보인다. IST의 결정화 온도는 GST보다 높다. 이것은 GST-PRAM의 단점인 낮은 결정화 온도에 의한 비정질상태에서의 불안

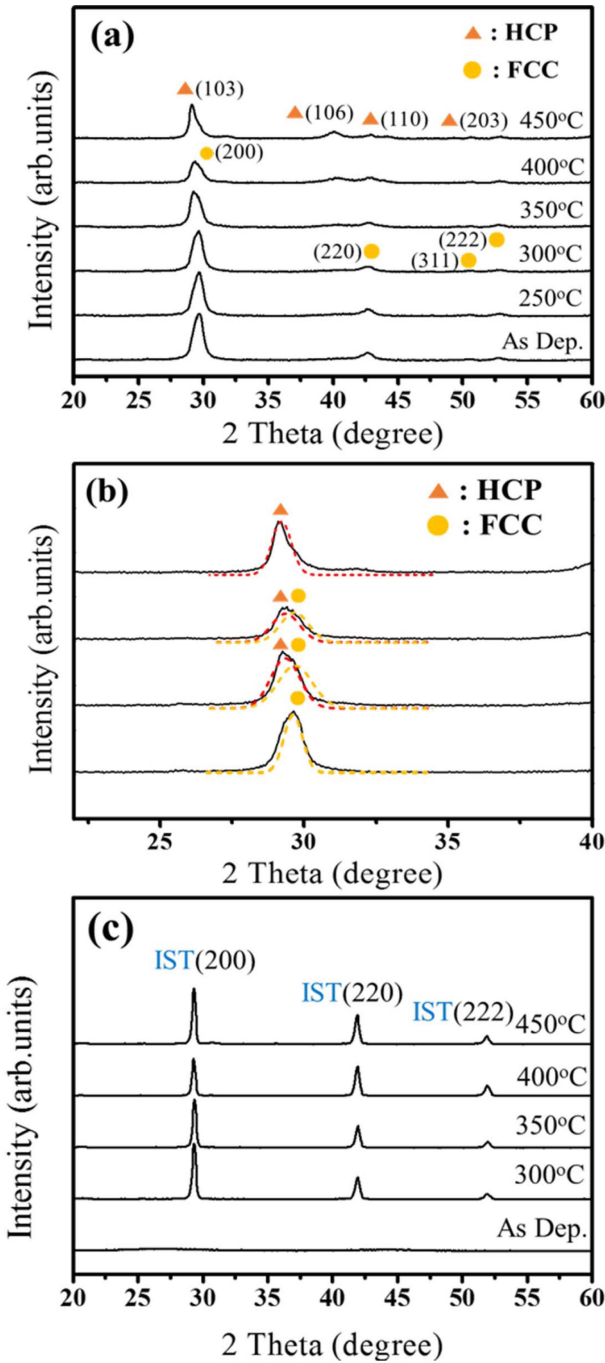


Fig. 1. (a) XRD patterns of 1 μ -thick GST thin films annealed at various temperatures for 10min under Ar atmosphere after deposited at 250 $^{\circ}\text{C}$. (b) XRD patterns exhibiting the correct peak positions of the HCP (103) and FCC (200) phases in the vicinity of $2\theta = 29^{\circ}$. (c) XRD patterns of 1 μ -thick IST thin films with same annealing process.

정성을 해결하기 위해 연구하는 이유이다.³⁾

Fig. 2 는 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 증착한 1 μm -GST박막의 열처리 온도에 따른 열전특성이다. 모두 상온 그리고 Ar 1기압에서 측정했다. 비저항은 350 $^{\circ}\text{C}$ 까지 감소하고 400 $^{\circ}\text{C}$ 에

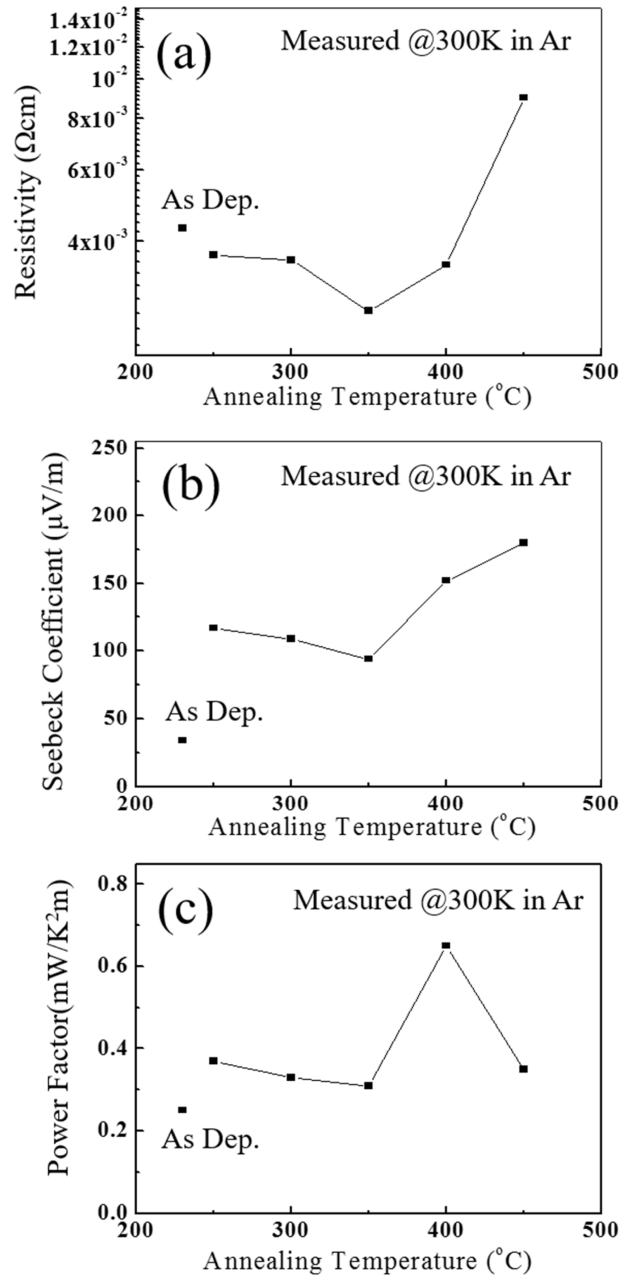


Fig. 2. Variations in (a) resistivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor of GST films deposited at 250 $^{\circ}\text{C}$ as a function of annealing temperature.

서 증가한다(Fig. 2(a)). 제백계수는 비저항과 비례 관계로 열처리 온도에 따라 감소 및 증가하는 경향이 같다(Fig. 2(b)). 파워팩터는 350 $^{\circ}\text{C}$ 까지 감소하다가 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 $6.5 \times 10^{-4} \text{W/K}^2\text{m}$ 로 최댓값을 보인다(Fig. 2(c)). 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 제백계수는 152 $\mu\text{V/K}$, 비저항은 $3.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이다. 이 때 FCC와 HCP가 공존하는 구간이며 이전에 보고된 바와 같다.⁸⁾ 이는 비저항이 증가하는 구간에서 제백계수도 증가하고 파워팩터에 제백계수가 더 지배적으로 작용하기 때문이다. 그러나 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 파워팩터가

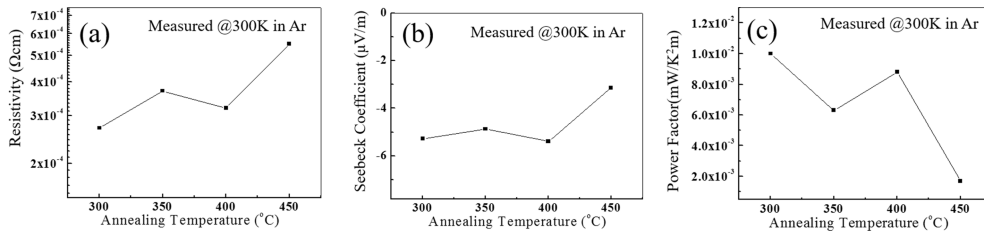


Fig. 3. Variations in (a) resistivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor of IST films deposited at room temperature as a function of annealing temperature.

Table 2. Device resistance including internal, material and parasitic resistance of n-IST/p-GST thermoelectric generator and thermoelectric properties of GST and IST thin films annealed at 400 °C.

5 pairs p-GST/n-IST thin film thermoelectric generator	Device resistance (kΩ)		
	Internal resistance	Material resistance	Parastic resistance
	14.3	10.3	4
Annealed at 400 °C	Thermoelectric properties		
	Resistivity (Ω·cm)	Seebeck Coefficient (μV/K)	Power Factor (W/K ² ·m)
p-GST	3.5×10^{-3}	152	6.5×10^{-4}
n-IST	3.2×10^{-4}	-5.3	8.8×10^{-6}

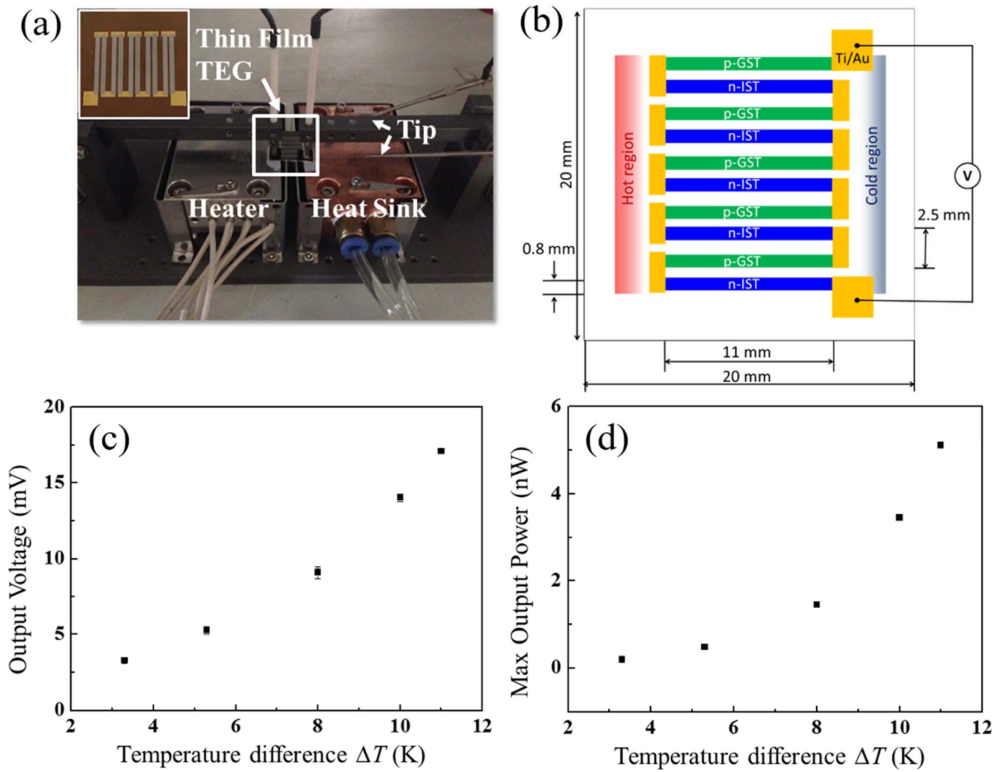


Fig. 4. (a) Measurement system of the thermoelectric thin film generators, (b) Design of the 1 μm-thick 5 pairs n-IST and p-GST for thermoelectric generator. (c) Output voltage of and (d) Estimated maximum power as a function of temperature difference between the hot and cold junctions of 1 μm-thick n-IST/p-GST thermoelectric generator.

크게 감소하는데 이것은 제백계수가 증가한데 비해 비저항이 크게 증가했기 때문이다. 1 μm-IST막막의 열처리 온도에 따른 열전특성은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)

와 (b)에서 제백계수와 비저항이 열처리 온도에 따라 감소 및 증가하는 경향이 같다. ‘-’ 값의 제백계수는 IST가 n-type 물질이라는 것을 보여주며 열처리온도에 따라 크

게 변하지 않는다. 파워팩터는 300°C 에서 열처리 했을 때 $1.0 \times 10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$ 로 가장 높다.

$1 \mu\text{m}$ 의 n-IST/p-GST 박막 열전 소자를 제작하기 위해 p-GST를 250°C 에서 증착, n-IST를 상온에서 증착한 후 400°C 에서 열처리 하였다. 400°C 에서 열처리한 이유는 동시에 열처리 해야할 때 GST와 IST의 파워팩터가 최적의 값이기 때문이다. 400°C 에서 열처리 했을 때 각각의 열전특성은 Table 2에 정리하였다. 소자의 전체 모식도는 Fig. 4(b)에 나타내었다. 온도차에 따른 voltage 측정을 위해 Fig. 4(a)와 같이 시스템을 구성하였고 top electrode가 hot site에, bottom electrode는 cold site에 위치하고 있으며, 프로브 cold site쪽에서 컨택한다. 소자 전극의 온도차는 정확성이 중요하므로 열화상카메라(FLIR T-420)로 직접 확인하였다. 온도차에 따라 출력되는 voltage는 $6^{1/2}$ Digit Multimeter (Agilent 34401 A)를 이용하였다. 온도차가 3-11K 까지 증가하면서 voltage가 증가하고 11K에서 17.1 mV 이었다(Fig. 4(c)). 열전발전 소자의 최대파워는 소자의 내부 저항과 외부에서 가한 저항이 같을 때 얻을 수 있다. 따라서 가정을 하면 소자의 내부 저항과 출력된 voltage로 계산할 수 있고 내부 저항 및 물질 저항과 전극 컨택에 의한 저항(parasitic resistance)를 Table 2에 정리하였다. Fig. 4(d)는 계산된 최대파워값을 그린 것이고 $P_{\max} = (\text{output voltage, } V)^2 / 4 \times (\text{internal resistance, } 14.3 \text{ k}\Omega)$ 식을 이용하였다.^{4,13)} 소자의 온도차가 11K일 때 5.1 nW의 최대파워를 얻었다. Park 등은 300 nm 두께의 4쌍의 n-BT/p-BST 박막 열전 소자를 만들어 1.1 nW의 최대파워를 얻었다.⁵⁾ 따라서 GST와 IST 물질은 파워팩터를 고려한 열전발전 소자 디자인에 연구될 만하다.

4. 결 론

박막 열전 발전 소자에 적용하기 위해 $1 \mu\text{m}$ 두께의 GST와 IST박막을 RF 스퍼터로 증착했다. $250\text{-}450^\circ\text{C}$ 까지 열처리 하면서 각각의 결정구조와 열전 특성의 변화를 확인하였다. n-IST/p-GST 박막 열전 소자는 5쌍의 leg로 구성하였고 각각을 증착 후 400°C 에서 10분동안 열처리하였다. 이는 두 물질의 적당한 파워팩터 값(IST : $8.8 \times 10^{-6} \text{ W/K}^2\text{m}$, GST : $6.5 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$)을 얻기 위함

이다. n-IST/p-GST 소자에 3-11K의 온도차를 가하여 출력되는 voltage를 측정하였고, 최대파워를 계산하였다. 소자의 온도차가 11K일 때 최대 voltage 17.1 mV와 최대 파워 5.1 nW를 얻었다. 이는 이전에 보고된 상온용 열전 물질의 박막 열전 발전 소자의 출력 값과 견줄만하다. 따라서 GST와 IST는 열전 발전 소자에 적용하기에 유망한 물질 후보 중 하나라고 할 수 있다.

Acknowledgement

This work was supported by research fund of Chungnam National University.

References

1. E. T. Kim, J. Y. Lee and Y. T. Kim, Phys. Status Solidi RRL, **3**, 103 (2009).
2. Y. M. Lee, J. Baik, H.-J. Shin, Y. S. Kim, S. G. Yoon and Y. B. Qi, Appl. Surf. Sci., **292**, 986 (2014).
3. R. Fallica, C. Wiemer, T. Stoycheva, E. Cianci M. Longo, H. T. Nguyen, A. Kusicak and J.-L. Battaglia, Microelectronic Eng, **120**, 3 (2014).
4. M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki and H. Tsukamoto, Sens. Actuators A, **138**, 329 (2007).
5. N. W. Park, T. H. Park, J. Y. Ahn, S. H. Kang, W. Y. Lee, S. G. Yoon and S. K. Lee, AIP Adv., **6**, 065123 (2016).
6. J. H. Kim, J. Y. Choi, J. M. Bae, M. Y. Kim and T. S. Oh, Mater. Trans., **54**, 618 (2013).
7. M. Y. Kim and T. S. Oh, J. Electro. Mater., **43**, 1933 (2013).
8. J. E. Hong and S. G. Yoon, ECS J. Solid State Sci. Technol., **3**, 298(2014).
9. X. K. Duan and Y. Z. Jiang, Appl. Surf. Sci., **256**, 7365 (2010).
10. M. J. Shin, D. J. Choi, M. J. Kang and S. Y. Choi, J. Korean Phys. Soc., **44**, 10 (2004).
11. Z. Zhang, J. Pan, L. W. W. Fang, Y. C. Yeo, Y. L. Foo, R. Zhao, L. Shi and E. S. Tok, Appl. Surf. Sci., **258**, 6075 (2012).
12. Y. Choi, M. Jung and Y. K. Lee, Electrochem. Solid St. **12**, F17 (2009).
13. S. D. Kwon, B. K. Ju, S. J. Yoon and J. S. Kim, J. Electron. Mater., **38**, 920 (2009).