

Bi₂Te₃계 열전박막의 열전 출력인자에 미치는 첨가제의 영향

배상현, 최순목 

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

Doping Effects to the Thermoelectric Power Factor of Bi₂Te₃ Thin Films

Sang Hyun Bae and Soon-Mok Choi

School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan 31253, Korea

(Received September 24, 2019; Revised October 15, 2019; Accepted October 22, 2019)

Abstract: Thermoelectric Bi₂Te₃ thin films were synthesized by a co-sputtering method at 300°C. A Fe dopant was considered to enhance the thermoelectric properties of the system. The Seebeck coefficient of the Fe-doped films increased whereas the electrical conductivity decreased. As a result, the power factor of the system increased owing to the enhanced Seebeck coefficient. Grain growth inhibition was detected in the Fe-doped system, which produced more grain boundaries in the Fe-doped films than in the undoped system. The increased grain boundary scattering was deemed to be effective for a reduced thermal conductivity. This is advantageous for the preparation of high-performance thermoelectric films.

Keywords: Thermoelectric, Bi₂Te₃, Thin film, Fe dopant

1. 서론

폐열 발전과 자동차용 공조기 등 넓은 활용 범위를 가지는 열전소자가 지속적으로 연구되어 왔으며 열전 소재로서는 BiSb와 같은 저온용 [1,2], SiGe와 같은 고온용 [3,4] 그리고 상온에서 주로 사용되는 *p*-type Bi_{2-x}Sb_xTe₃계 소재나 *n*-type의 Bi₂Te_{3-x}Sn_x계 소재 등이 연구되어 왔다 [5]. Bi₂Te₃계 소재는 상온에서 최고 성능의 소재로서, 1960년대부터 연구되어 왔으나 [6-8], Bi₂Te₃ 단결정은 구조적으로 반 데르 발스 결합을 갖기 때문에, 기계적 강도가 매우 약하다 [6]. 상업적 양산을 위해서는 열전 성능은 상대적으로 나쁘더라도 단결정에 비해 기계적 특성이 우수한 다결정이 유리하다

[9-11]. 다결정 소재의 성능을 향상시키기 위해서 첨가 원소를 사용하는 전략과 더불어 최근에는 하이에너지 볼 밀과 핫 프레스 방법을 이용하여 나노구조화하는 방법을 이용하여 성능을 향상시킨다 [12,13]. 또한 반도체 산업의 발달로 인해 소형 전기장치에서의 발열 문제와 그 냉각 장치에 대한 관심이 늘어나며 소형 전기장치의 저용량 열전 냉각 장치 등을 목적으로 상온에서 사용 가능한 소재인 Sb₂Te₃ 소재와 Bi₂Te₃ 소재의 박막 연구가 서브 마이크로 수준에서 수 마이크로 수준까지 진행되어 왔다.

열전소재의 성능을 나타내기 위한 지표로서 열전 성능지수를 사용한다. 열전 성능 지수 figure-of-merit (ZT)는 다음과 같이 식 (1)로 표현할 수 있다.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

이때, *S*는 제벡계수, σ 는 전기전도도, *T*는 절대온도, κ 는 열 열전도도를 의미한다. 열전도도 κ 는 전자

✉ Soon-Mok Choi; smchoi@koreatech.ac.kr

열전도도 κ_e 와 격자 열전도도 κ_l 의 합으로 표현할 수 있다. 식 (1)에서 알 수 있듯이 소재 열전 성능지수 ZT를 향상시키기 위해서는 열전도도를 감소시켜야 한다. 열전도도는 격자에 의한 열전도도 성분과 전자에 의한 열전도도 성분의 합으로 이루어지는데, 전자는 전기전도도와 열전도도에 동시에 관여하므로 전기전도도에 영향을 주지 않으면서 열전도도만 독립적으로 컨트롤 하기는 어렵다. 따라서 ZT를 향상시키는 연구는 격자에 의한 열전도도를 감소시키는 방향으로 진행되어 왔다. TEM을 통한 미세구조의 분석에 의해, 높은 ZT 값은 입계와 나노석출물의 산란과 같은 나노 기술을 이용하여 격자 열전도도가 매우 낮아지는 효과로 인해 달성된다고 보고되었다 [14]. 격자 열전도도 감소를 위한 연구 이외에 출력인자(power factor)를 향상시키기 위하여 캐리어의 농도나 이동도를 향상시키는 등 전자의 이동성에 대한 특성을 확보하는 연구가 병행되어 왔다.

Bi_2Te_3 계 물질은 열전소재 이외에 위상 반도체로서 연구되어 왔으며, 벌크형 위상반도체로써 Bi_2Te_3 계 격자 내부에 Fe, Mn, Cu 원소를 포함한 여러 전이금속들을 치환하는 연구가 폭넓게 수행되었다 [15-22]. 열전 소재로써 Bi_2Te_3 계에서 첨가원소를 통해 전자와 격자의 수송에 대한 특성을 조절하는 전략의 일환으로서, Cu 원소를 통한 Bi_2Te_3 계 열전 물질의 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 벌크 수준에서 Cu 원소의 도핑에 관한 연구는 두 가지 종류의 구조적인 변화에 집중되어 왔다. 먼저, Bi_2Te_3 격자의 반 데르 발스 결합층에 삽입되어 Te 공공의 농도가 감소하는 것을 막아 재현성을 높이는 연구결과가 보고되었으며 [6], Bi의 빈자리를 Cu 원소가 치환하여 캐리어의 농도를 제어하는 연구 결과가 보고되었다 [23]. 박막 수준에서는 Cu 원소의 첨가량을 증가시킴으로써, 결정립의 크기는 감소시키는 동시에 전기전도도를 증가시키는 연구결과가 보고되었다 [24].

근래에는 열전 소재의 Fe 원소 도핑에 대한 연구에 있어서, $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ 계 벌크 열전 소재에 Fe 원소의 첨가량 증가에 따라 c축 방향으로의 성장을 촉진시키는 동시에 치환된 Fe 불순물에 의해 포논 산란이 일어나 격자 열전도도가 떨어지는 연구 결과가 보고되었다 [25]. 박막 수준에서는 Fe 원소가 Te 원소와의 화합물 형성을 통해 nano rod 형태 등의 불순물 형태로 남아 Bi_2Te_3 의 성장을 방해하는 연구 결과가 보고되었다 [26]. 본 연구에서는 첨가원소로 Fe 원소를 이용하여 n-type의 Fe doped Bi_2Te_3 박막을 제조하여 상온에서의 열전 특성에 대한 평가를 진행하였다.

2. 실험 방법

박막을 제조하기 위해서 magnetron sputtering 장치를 이용하였다. 박막 제조를 위한 기판으로는 300 nm 수준의 SiO_2 산화층을 갖는 Si wafer를 사용하여 Acetone, EtOH, DIW에 초음파 세척 후 건조하여 증착 실험을 진행하였다. 타겟으로는 2 inch 크기의 순도 5 N의 Bi_2Te_3 와 Fe 타겟을 이용하여 co-sputtering 하였다. 균일한 증착을 위해 20 rpm의 속도로 회전시켜 증착시켰다. 챔버의 base pressure는 5×10^{-5} torr 이하로 유지하였고, working pressure는 1.0×10^{-2} torr 이하로 유지하였다. Ar 가스의 유량은 100 sccm으로 하였다. Bi_2Te_3 타겟의 DC 파워는 40 W로 인가하였으며, Fe 타겟의 RF 파워는 28 W를 인가하여 0.30 at%의 Fe가 도핑된 Bi_2Te_3 열전 박막을 얻을 수 있었다 또한, 1 μm 수준의 두께에 해당하는 박막을 얻기 위하여 30분간 증착을 진행하였다. Fe 원소를 첨가 원소로 사용하여 제작된 Bi_2Te_3 열전 박막의 열전특성을 측정하기 위해 열전 물성 측정장치(S'Lab사, TEP-800)를 이용하여 제벡계수, 전기전도도, power factor를 측정하였다. 또한, 박막의 두께와 Fe 원소가 Bi_2Te_3 박막의 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, FEI사, Apreo S HiVac) 장비를 이용하여 두께 및 미세구조를 촬영하였다. 또한 열전 성능에 영향을 미치는 전기적인 특성에 대하여 알아보기 위해 hall measurement 방법을 이용하여 캐리어 농도와 이동도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Fe 첨가원소를 도핑한 박막과 도핑하지 않은 박막의 XRD 결과이다. Fe가 첨가됨에 따른 피크의 변화가 거의 없다. 즉, Fe 첨가원소는 Bi, Te 원소들과의 새로운 2차상을 형성하거나 미반응 물로서 석출되지 않고 Bi_2Te_3 단일 상을 형성하는 것으로 보이나 나노 수준의 결정과 약 5% 미만의 미량 입자에 대해서는 XRD에 나타나지 않을 수가 있으므로 SEM 관찰을 통해 미세구조를 관찰하였다.

그림 2는 FE-SEM을 통해 Si wafer 위에 증착한 Bi_2Te_3 열전 박막의 표면 및 단면을 촬영한 결과로, 결정의 미세 구조를 관찰한 결과이다. 그림 2(a)와 (b)에서 보이는 바와 같이, Fe 원소가 첨가된 박막이 그렇지 않은 경우에 비해서 결정립의 크기가 작게 성장한

것을 확인할 수 있다. 그림 3에 모식도로 나타낸 것과 같이 입계에 나노 스케일의 FeTe_2 가 2차상으로 형성 되면 입계에 존재하는 나노 입자들이 모재(Bi_2Te_3)의 입계 이동도를 저하시키게 된다. 이에 따라 Bi_2Te_3 의 입성장이 억제되며, 이러한 입성장 억제에 의해 모재의 이방성 역시 영향을 받는다. 그림 2(c)에서 확인할 수 있는 층상구조 역시 그림 2(d)에서는 약화된 것을 확인하였다. 따라서 결정립의 크기가 줄어들어 따라 입계에서 포논 산란이 발생할 것으로 예상되며, XRD에 검출되지 않는 nano 결정들이 입계에 존재할 가능성이 높음을 확인할 수 있었다. 이로 인해 앞서 언급한 바와 같이 열전 성능 지수에 큰 영향을 미치는 핵심 요

소 중 하나인 격자 열전도도가 줄어들어 따라 열전 재료의 성능이 향상될 것으로 예상된다. 즉, Fe 첨가원소에 의해 결정립 크기가 줄어들어 열전 성능 지수 ZT 수치는 향상될 것으로 예상된다.

그림 4는 hall measurement 측정 결과 및 열전 물

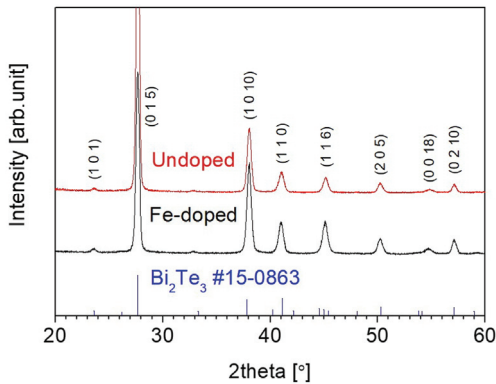


Fig. 1. XRD analysis results for the Bi_2Te_3 thin films.

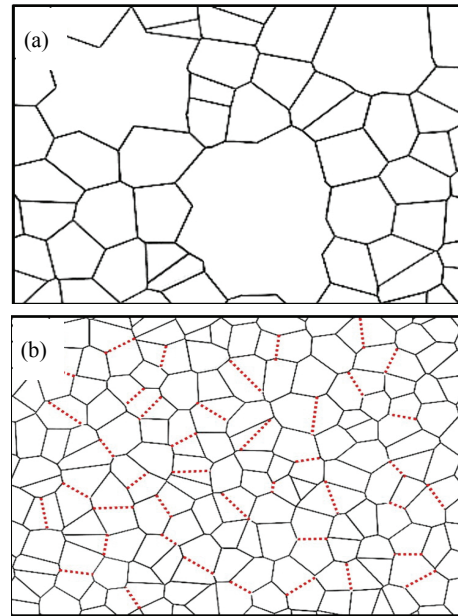


Fig. 3. Schematics for (a) undoped and (b) Fe-doped surface FESEM photographs.

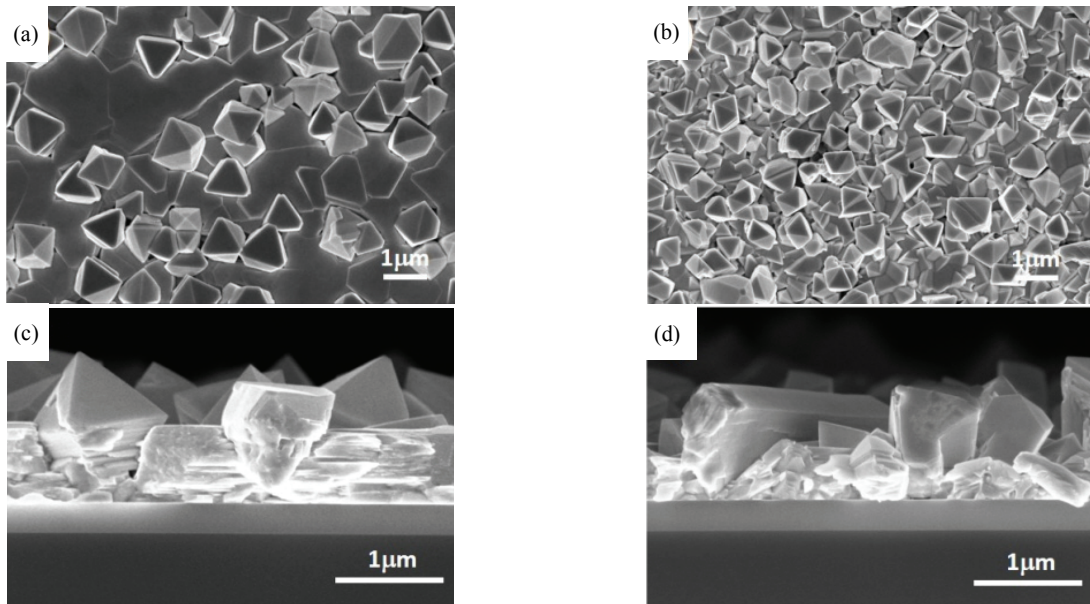


Fig. 2. Surface FESEM photographs for the (a) undoped, (b) Fe-doped Bi_2Te_3 thin films, cross-sectional FE-SEM images for (c) undoped, and (d) Fe-doped Bi_2Te_3 thin films.

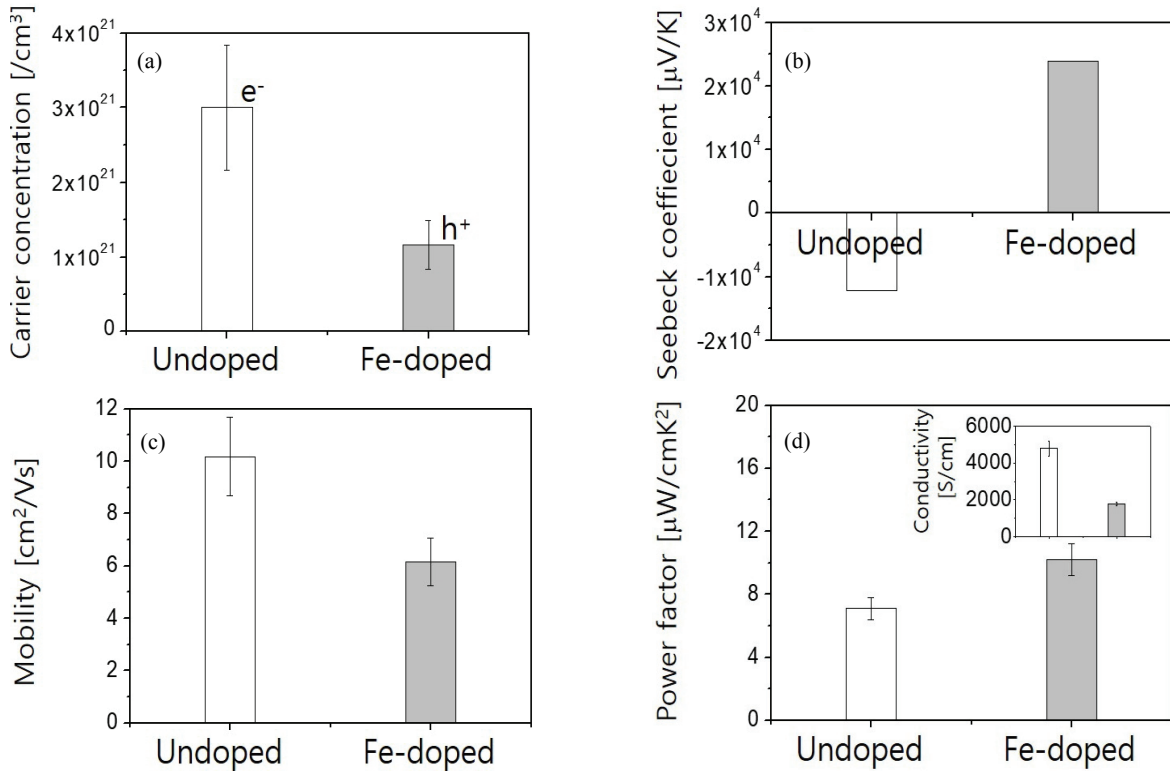


Fig. 4. (a) Carrier concentration, (b) seebeck coefficient, (c) carrier mobility, and (d) power factor of Bi_2Te_3 thin films. Inset of (d) is electrical conductivity.

성 측정 장비를 통한 열전 박막의 열전 특성 측정 결과이다. Fe 첨가에 의한 가장 큰 변화로서 Bi_2Te_3 반도체의 주 캐리어가 n -type에서 p -type으로 바뀌었다. 이를 물질의 고유 특성 중 하나인 제백계수를 측정하여 확인하였으며 제백계수의 절댓값은 그림 4(b)와 같이 증가하였다. Fe^{2+} 로 이온화한 Fe 첨가원소가 Bi^{3+} 자리를 치환, acceptor로 작용하여 electron-hole을 형성해 major 캐리어의 종류가 역전된 것으로 생각된다. 또한 캐리어의 농도는 줄어들게 되어 제백계수 절댓값은 증가한 것으로 생각된다.

Fe 첨가원소가 도핑되는 경우 XRD에 검출되지 않을 정도의 미량의 나노 FeTe_2 입자들의 존재와 그로 인해 증가한 결정립계의 증가로 인해 이동도는 약 $6.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 수준으로 줄어들게 된다. 또한 위에서 언급한, acceptor 등의 점결함(point defect)의 생성도 이동도의 감소에 기여할 수 있다. 이번 결과에서 약 0.30 at%의 저농도 수준의 도핑에서 캐리어 종류가 역전되었으며, 향후 Fe의 첨가량을 증가시키므로써 캐리어 농도를 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

제백계수의 절댓값이 증가한 반면 전기전도도의 경

우 감소하였는데, 이는 Fe 원소의 치환에 의한 결함에 더불어 결정립의 크기가 더 작게 성장하는 두 가지 원인에 의하여 감소하였다. 열전현상으로 발생하는 전력의 크기를 나타내는 power factor의 수치는 제백계수에 더 큰 영향을 받아 Fe 원소가 첨가된 경우 더 높게 나타났다. 나노 열전 소재 분야에서 재현성 있는 열전도도 평가 기술은 아직 개발 단계의 기술이며, 표준이 확립되지 않았다 [27]. 본 연구에서는 열전도도를 측정 기술을 확보하지 못해 열전 소재의 효율을 나타내는 열전 성능지수의 평가를 수행하지 못하였으며 power factor 값만 보고하였다. 열전 성능 지수 ZT값과 같이 열전도도의 영향에 대해 관찰하기 위한 후속 연구가 진행 중이다.

4. 결론

Fe 원소를 0.30 at% 수준으로 저농도 도핑하여 Bi_2Te_3 계 열전 박막을 제조하였으며 XRD 분석을 통해 단일상을 확인하였다. 산화수가 작은 Fe 원소가 Bi를 치환

할 때 발생하는 h^* 에 의하여 전기적 특성이 n -type에서 p -type으로 변화하였으며 전하농도와 전기전도도가 감소하였으나, 제백계수의 증가로 인해 출력인자는 향상되었다. 향후 도핑 농도를 높이는 것으로서 물성을 최적화할 수 있을 것으로 기대되며, Fe 첨가에 의한 미세구조 변화로 인해 격자 열전도도가 낮아지는 것을 확인하였으므로 향후 열전성능지수 ZT 값 평가를 위한 후속 연구가 필요하다.

ORCID

Soon-Mok Choi <https://orcid.org/0000-0002-7014-6481>

감사의 글

이 논문은 2018년도 한국기술교육대학교 교수 교육연구진흥과제 지원과 한국기술교육대학교 산학협력단 공동기기분석실의 지원으로 연구되었습니다. This research was supported by the Basic Science Research Program (NRF-2017R1D1A1A09000570) and the Industrial Core Technology Development Program (10083640).

REFERENCES

- [1] A. M. Ibrahim and D. A. Thompson, *Mater. Chem. Phys.*, **12**, 29 (1985). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(85\)90034-3](https://doi.org/10.1016/0254-0584(85)90034-3)]
- [2] S. Cho, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3655 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.369729>]
- [3] C. B. Vining, W. Laskow, J. O. Hanson, R. R. Van der Beck, and P. D. Gorsuch, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4333 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.348408>]
- [4] C. Bera, M. Soulier, C. Navone, G. Roux, J. Simon, S. Volz, and N. Mingo, *J. Appl. Phys.*, **108**, 124306 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3518579>]
- [5] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7**, 105 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2090>]
- [6] W. S. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 577 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100149>]
- [7] H. J. Goldsmid, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2198 (1961). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1777042>]
- [8] I. T. Witting, T. C. Chasapis, F. Ricci, M. Peters, N. A. Heinz, G. Hautier, and G. J. Snyder, *Adv. Electron. Mater.*, **5**, 1800904 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201800904>]
- [9] J. Y. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, and T. Ohta, *J. Alloys Compd.*, **312**, 326 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01159-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01159-2)]
- [10] T. S. Oh, D. B. Hyun, and N. V. Kolomoets, *Scripta Mater.*, **42**, 849 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00302-X)]
- [11] J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, and Q. Wang, *Scripta Mater.*, **52**, 347 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.10.038>]
- [12] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Lett.*, **8**, 2580 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl8009928>]
- [13] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science*, **320**, 634 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1156446>]
- [14] Y. Lan, B. Poudel, Y. Ma, D. Wang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Lett.*, **9**, 1491 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl803235n>]
- [15] V. A. Kulbachinskii, V. G. Kytin, A. A. Kudryashov, and P. M. Tarasov, *J. Solid State Chem.*, **193**, 47 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.042>]
- [16] S. E. Harrison, L. J. Collins-McIntyre, S. L. Zhang, A. A. Baker, A. I. Figueroa, A. J. Kellock, A. Pushp, S.S.P. Parkin, J. S. Harris, G. van der Laan, and T. Hesjedal, *J. Phys. Condens. Matter.*, **27**, 245602 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/24/245602>]
- [17] Z. G. Chen, L. Yang, S. Ma, L. Cheng, G. Han, Z. D. Zhang, and J. Zou, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 053105 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4863966>]
- [18] S. E. Harrison, L. J. Collins-McIntyre, S. Li, A. A. Baker, L. R. Shelford, Y. Huo, A. Pushp, S.S.P. Parkin, J. S. Harris, E. Arenholz, G. van der Laan, and T. Hesjedal, *J. Appl. Phys.*, **115**, 023904 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4861615>]
- [19] M. D. Watson, L. J. Collins-McIntyre, L. R. Shelford, A. I. Coldea, D. Prabhakaran, S. C. Speller, T. Mousavi, C.R.M. Grovenor, Z. Salman, S. R. Giblin, G. van der Laan, and T. Hesjedal, *New J. Phys.*, **15**, 103016 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/10/103016>]
- [20] J. S. Lee, A. Richardella, D. W. Rench, R. D. Fraleigh, T. C. Flanagan, J. A. Borchers, J. Tao, and N. Samarth, *Phys. Rev. B*, **89**, 174425 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174425>]
- [21] A. Singh, R. Singh, T. Patel, G. S. Okram, A. Lakhani, V. Ganeshan, A. K. Ghosh, S. N. Jha, S. Patil, and S. Chatterjee, *Mater. Res. Bull.*, **98**, 1 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/>]

- j.materresbull.2017.09.060]
- [22] Z. H. Wang, X.P.A. Gao, and Z. D. Zhang, *Chin. Phys. B*, **27**, 107901 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/10/107901>]
- [23] J. Bludská, I. Jakubec, Č. Drašar, P. Lošťák, and J. Horák, *Philos. Mag.*, **87**, 325 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1080/14786430600990337>]
- [24] K. H. Seo, B. G. Kim, C. H. Lim, S. H. Kim, K. M. Lee, J. Y. Kim, and S. M. Choi, *CrystEngComm*, **19**, 2750 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CE00192D>]
- [25] H. Mun, K. H. Lee, S. J. Kim, J. Y. Kim, J. H. Lee, J. H. Lim, H. J. Park, J. W. Roh, and S. W. Kim, *Materials*, **8**, 959 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma8030959>]
- [26] J. Liang, X. Yao, Y. J. Zhang, F. Chen, Y. Chen, and I. K. Sou, *Nanomaterials*, **9**, 782 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9050782>]
- [27] K. Davami, J. S. Lee, and M. Meyyappan, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **12**, 227 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2011.12.6.227>]