

개조된 MOCVD법으로 성장한 Bi_2Te_3 박막의 기판온도에 따른 열전 특성

유현우^{1,2}, 권오정², 김광천^{1,3}, 최원철¹, 박 찬², 김진상^{1,a}

¹ 한국과학기술연구원 재료연구본부 전자재료센터

² 서울대학교 재료공학부

³ 연세대학교 전기전자공학부

Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 Films Grown by Modified MOCVD with Substrate Temperatures

HyunWoo You^{1,2}, O-Jong Kwon², Kwang-Chon Kim^{1,3}, Won Chel Choi¹,
Chan Park², and Jin-Sang Kim^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Center materials research center, Korea Institute of Science and
Technology(KIST), Seoul 136-791, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

³ School of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received February 8, 2010; Revised January 25, 2011; Accepted January 26, 2011)

Abstract: Thermoelectric bismuth telluride (Bi_2Te_3) films were deposited on 4° off oriented (001) GaAs substrates using a modified metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) system. The effects of substrate temperature on surface morphologies, crystallinity, electrical properties and thermoelectric properties were investigated. Two dimensional growth mode (2D) was observed at substrate temperature lower than 400°C . However, three dimensional growth mode (3D) was observed at substrate temperature higher than 400°C . Change of growth mechanism from 2D to 3D was confirmed with environmental scanning electron microscope (E-SEM) and X-ray diffraction analysis. Seebeck coefficients of all samples have negative values. This result indicates that Bi_2Te_3 films grown by modified MOCVD are n-type. The maximum value of Seebeck coefficient was $-225 \mu\text{V}/\text{K}$ and the power factor was $1.86 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$ at the substrate temperature of 400°C . Bi_2Te_3 films deposited using modified MOCVD can be used to fabricate high-performance thermoelectric devices.

Keywords: Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), Bismuth telluride (Bi_2Te_3), Substrate temperature, Growth mechanism, Thermoelectric

1. 서 론

서로 접합된 다른 재료의 양단간에 온도차에 의해 전압이 발생하는 제백효과 (Seebeck effect)를 이용하

는 열전발전 (thermoelectric power generation)과 역으로 직류전류를 흘려주었을 때 재료의 양단간에 온도차가 발생하는 Peltier 효과를 이용하는 열전냉각 (thermoelectric cooling)에 관한 연구는 최근 들어 신재생 에너지기술과 폐 에너지 회수에 대한 관심이 고

a. Corresponding author: jskim@kist.re.kr

조되면서 크게 주목 받고 있다 [1,2].

Bi-Te 계 물질은 현재까지 알려진 열전소재 중 상온에서 가장 우수한 열전 특성을 가지고 있으며 주로 냉각소재로 사용되고 있다 [3,4]. 상용화된 열전소자는 현재 벌크형 재료로 제조되고 있으나 경박 단소화된 LED, LD 등 첨단 전자소자의 냉각을 위해서는 고효율의 박막 형 열전 소재 개발이 요구되고 있다. 또한 열전소재의 성능을 높이기 위해 초격자, 양자점 등 저차원 나노구조 열전소재 제조가 크게 주목 받고 있다.

나노구조 열전소재는 전자의 이동과 열전달을 담당하는 포논의 이동을 독립적으로 제어하는 것이 가능하여 열전 성능지수를 기존의 벌크 형태의 소재에 비해 획기적으로 증가시키는 것이 가능하다고 알려져 있다 [5-8]. 열전소재를 초격자, 양자점 등 저차원 나노구조로 제조하여 열전성능지수를 획기적으로 증가시켰음이 보고되고 있으나 소재 제조를 위해 필요한 수 μm 두께의 막을 성장시키기 위해 많은 비용과 장시간이 소요되는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 한계를 극복하고자 기존의 top down 나노구조 제조 방식과는 달리, 실용화가 용이한 나노 결정립 구조를 갖는 Bi_2Te_3 박막을 성장하고자 하였다. 이를 위해 기상상태에서 Bi-Te를 합성하여 나노사이즈의 결정립을 형성시키고 이를 기판 상에 성장시키는 개조된 MOCVD 방식으로 Bi_2Te_3 열전 박막을 제조하고자 하였다. 통상적인 MOCVD 방식과는 달리 Bi, Te 각각의 금속전구체가 기상 상태에서 반응할 수 있도록 반응관을 개조하였다. 이때 기판온도가 성장된 박막의 열전, 전기적 특성에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 개조된 MOCVD 장비의 구조를 보여준다. 각각의 유기금속화합물은 서로 분리되어 이송기체인 수소와 함께 반응관으로 유입된다. 반응관의 재질은 석영이며 온도가 서로 다른 두 개의 영역 (Zone 1, Zone 2)으로 구분된다. Zone 1은 두 개의 금속 유기화합물이 서로 혼합되는 공간으로 흑연튜브로 제작되어 있으며, 유도 가열기에 의해 가열되도록 하였다.

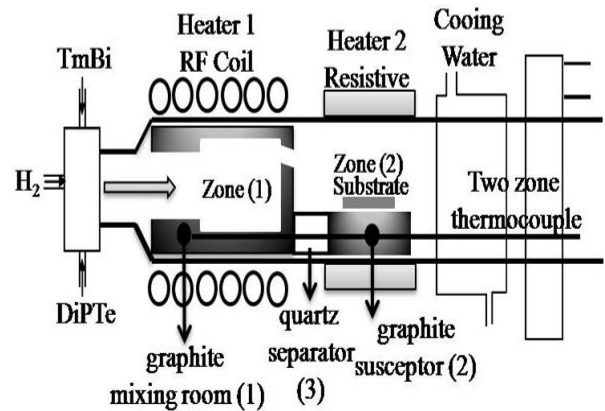


Fig. 1. Schematic diagram of the horizontal two-heater type modified MOCVD reactor. (1) graphite mixing room (2) graphite susceptor (3) quartz separator.

혼합된 금속유기 화합물은 면상의 틈새를 통하여 기판이 위치한 Zone 2에 공급되어지며 여기에서 박막의 성장이 이루어지도록 하였다. 두 개의 흑연 서셉터 사이에 열전도도가 낮은 석영 separator를 위치시켜 온도를 독립적으로 제어할 수 있도록 하였다. 기판이 위치한 Zone 2의 흑연 서셉터는 성장 중에 수평방향으로 회전하도록 제작되어 균일한 두께의 박막이 증착되도록 하였다. 기판으로는 (001) 면에서 [110] 방향으로 4도 이탈된 GaAs 단결정 기판을 사용하였다.

Bi 및 Te의 유기금속화합물로는 trimethyl-bismuth (TMBi)와 diisopropyl-telluride (DiPTe)를 각각 사용하였으며 각각 항온조에서 0°C와 25°C로 일정하게 유지하였다. Bi_2Te_3 박막 성장 중, 반응관으로 유입되는 Bi 및 Te의 양은 TMBi와 DiPTe의 증기압과 유량에 의해 조절되었으며 박막 성장 시 나타나는 tellurium (Te) 재 휘발 현상을 고려하여 반응관으로 유입되는 혼합비율 ($R_{W/V}$)을 9로 고정하였다 [9].

모든 시편은 1시간 동안 성장하였고, 반응관내 전체 유량은 4.5 standard liters per minute (slm)으로 동일하게 유지하였다.

Environmental scanning electron microscope (E-SEM; FEI XL-30 FEG)를 사용하여 성장된 박막의 표면형상 및 두께를 측정하였고 박막의 조성은 electron probe micro-analyzer (EPMA)를 통해 확인하였다. X-ray (MAC Science Co. M18XHF-SRA)회절을 통하여 성장된 박막의 구조적 특성을 평가하였다. 성장된 박막의 운

반자 농도, 이동도 및 전기전도도는 상온에서 van der pauw 법에 의한 Hall 효과를 통하여 측정되었다. Seebeck 계수는 재료 양단의 온도차를 0.5°C 에서 2°C 까지 변화시키면서 나타나는 전압을 측정하고 그 기울기를 통하여 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 4도 이탈된 GaAs 기판의 온도 변화에 따라 성장된 Bi_2Te_3 박막의 표면형상을 나타내었다.

그림 2-(a)에서 보이듯 380°C 에서 성장된 시편의 표면에서 수 백 nm 크기의 입자들이 관찰된다. 이는 기판 표면에 도달한 adatom들의 확산이 용이하지 못하여 epitaxial 한 박막이 얻어지지 못하고 결정립들이 합쳐진 것으로 여겨진다.

그림 2-(b)에서 보이듯 400°C에서 증착한 시편의 경우 주기적인 테라스 (terrace)와 스텝 (step)의 구조를 가지고 있다. (001)면에서 [110] 방향으로 4도 이탈된 GaAs 기판의 표면은 원자 레벨의 많은 테라스와 스텝이 일정한 방위를 가지고 규칙적으로 형성되어 있다. 박막 성장초기 핵생성은 테라스의 표면보다는 표면에너지가 큰 스텝에서 먼저 일어날 것으로 여겨진다 [9]. 따라서 표면형상은 성장이 진행되면서 이러한 여러 개의 스텝들이 합쳐진 결과로 여겨지며 이차원 적인 성장이 이루어졌음을 말해주고 있다. 이와는 달리 그림 2-(c)에서 보이듯 성장온도가 420°C일 경우 다양한 배열의 결정립이 관찰된다. 이는 성장 온도가 높을 경우 높은 평형 증기압을 갖는 Bi, Te 및 Bi_2Te_3 원자가 기판으로부터 휘발되어, 박막 성장초기 핵생성은 불규칙적으로 발생한 것으로 여겨진다.

그러므로 표면형상은 불규칙한 핵생성으로 인해 3차원적인 성장이 발생한 것으로 여겨진다. 따라서 기판 온도의 조절이 결정립 크기와 성장메커니즘 조절에 중요한 요소라 할 수 있다.

그림 3은 기판온도에 따른 Bi_2Te_3 박막의 성장 속도의 변화를 나타낸 것이다. 성장 속도는 기판 온도가 증가할수록 증가하여 420°C 일 때 최대 1.6 $\mu\text{m/hr}$ 를 나타냈다. 하지만 그림 2-(c)에서 보듯 높은 평형 증기압을 갖는 Bi, Te, 및 Bi_2Te_3 원소의 휘발로 인하여 입자 사이에 공극이 형성되었을 것으로 여겨진다. 따라서 기판 온도의 조절이 박막의 두께 및 표면형상을 조절하는데 중요한 요소라는 것을 확인할 수 있었다.

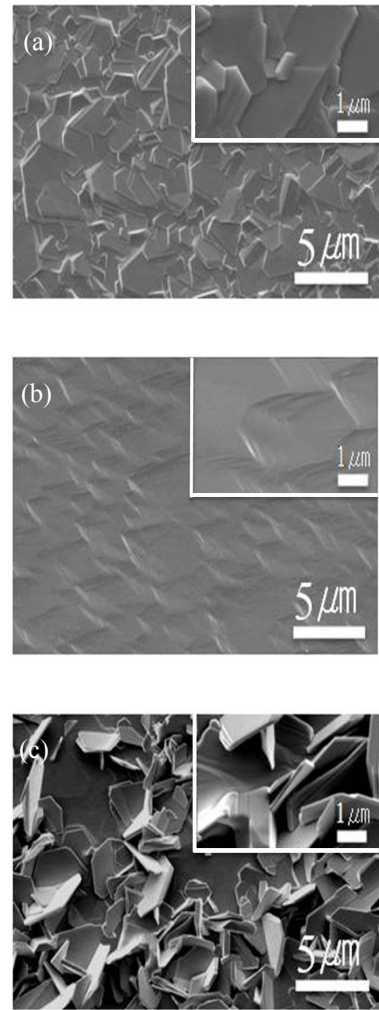


Fig. 2. Surface morphologies of Bi_2Te_3 films grown at mixing room temperature of 100°C with various substrate temperatures. (a) 380, (b) 400, and (c) 420°C.

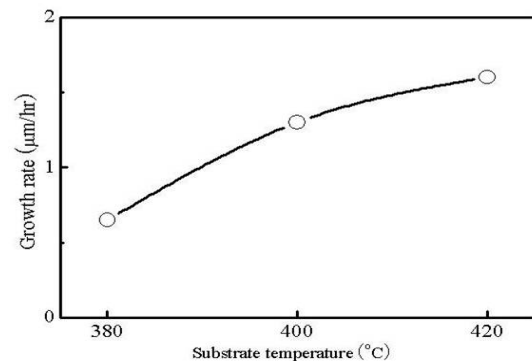


Fig. 3. Growth rate of Bi_2Te_3 films as a function of substrate temperature.

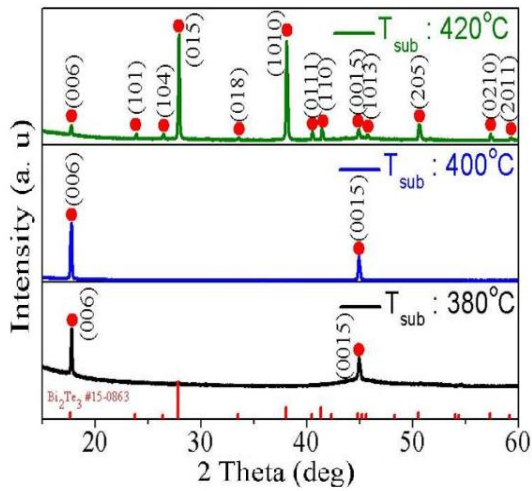


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Bi_2Te_3 films deposited at various substrate temperatures.

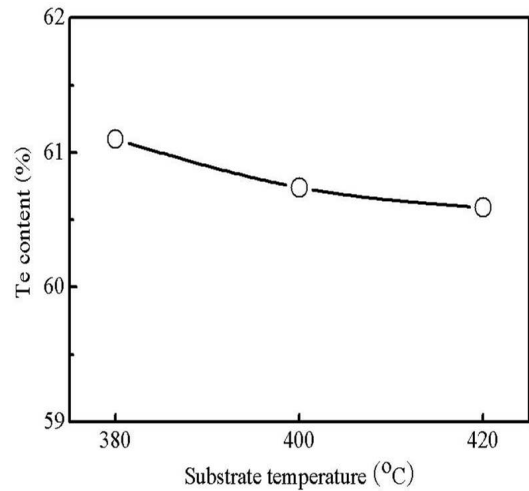


Fig. 6. Te contents in Bi_2Te_3 films as a function of substrate temperature.

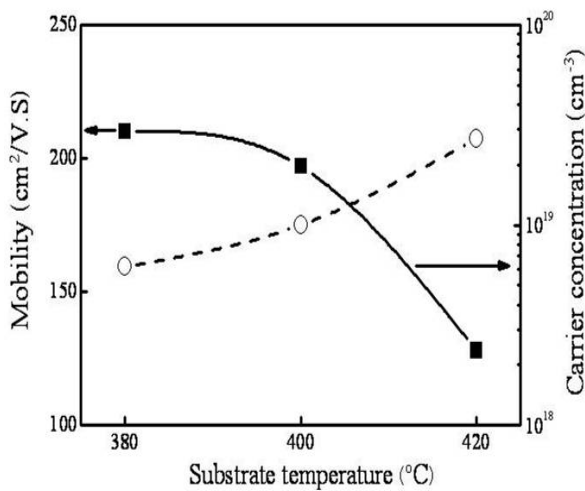


Fig. 5. Electrical properties of Bi_2Te_3 films deposited at different substrate temperatures.

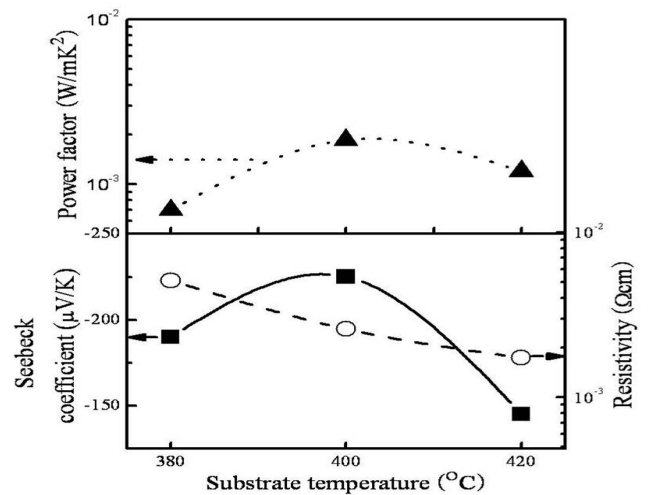


Fig. 7. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 films deposited at different substrate temperatures.

그림 4에서는 기판온도에 따른 Bi_2Te_3 박막의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. Bi_2Te_3 의 분말 회절 패턴과 비교해 보면 400°C 이하에서 증착한 시편은 rhombohedral 구조를 가진 Bi_2Te_3 결정으로 이루어져 있고 오직 (001) 면에서만 회절 피크가 나타남이 확인된다. 이는 기판 표면에 우선적인 핵생성 자리가 동일한 방향으로 유지되어 이차원적인 성장이 이루어졌음을 나타낸다. 이와는 달리 420°C에서 증착한 시편은 (001)면 이외에 다양한 결정면의 회절 피크가

관찰되었다. 이는 높은 평형 증기압을 갖는 Bi, Te, 및 Bi_2Te_3 원소의 휘발로 인한 불규칙한 핵생성의 결과로 여겨진다. 따라서 420°C에서 성장된 Bi_2Te_3 박막의 경우 이차원적인 핵생성과 삼차원적인 핵생성이 동시에 발생하고 생성된 결정립이 합쳐짐으로써 전체적으로 일정한 방위를 유지하지 못하였을 것으로 여겨진다. 이는 그림 2에 나타난 표면 형상과 일치된 결과로 기판온도의 조절이 결정 배향 방향 조절에 중요한 요소임을 알 수 있다.

그림 5는 기판온도에 따라 성장된 Bi_2Te_3 박막의 이동도 및 운반자 농도를 나타내고 있다. Bi_2Te_3 박막의 이동도는 기판 온도가 감소함에 따라 $210 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ 까지 증가함을 확인할 수 있다. 이는 기판 온도가 증가 할수록 박막 내에 존재하는 운반자의 증가로 이와같은 결과가 얻어졌으리라 여겨진다. 하지만 400°C 에서 성장된 시편은 운반자 농도의 증가에도 이동도가 크게 감소하지 않았다. 이는 기판 온도의 증가에 따른 결정립의 성장이 일어나 운반자의 산란이 감소되어 위와 같은 결과가 얻어졌을 것이라고 해석할 수 있다. 운반자 농도는 기판온도가 증가할수록 증가하는데 이는 Bi 원소에 비해 상대적으로 더 높은 평형 증기압을 갖는 Te 원소의 휘발로 인한 결함의 증가 때문이라고 할 수 있다.

그림 6은 기판온도에 따른 Bi_2Te_3 박막의 조성비를 나타내었다. 기판온도가 380°C 에서 420°C 로 증가 할수록 필름내의 Te 함량이 61.1%에서 60.5%으로 감소하는 것이 확인된다. 이는 박막을 구성하는 Bi 및 Te 원소 중 상대적으로 증기압이 큰 Te 원소가 크게 휘발하기 때문으로 해석할 수 있다. 따라서 기판온도의 조절이 필름내의 Bi 및 Te 함량 조절에 중요임을 알 수 있다.

그림 7은 기판 온도에 따른 Bi_2Te_3 박막의 열전 특성의 변화를 보여주고 있다. 모든 시편에서 Seebeck 계수는 음의 값을 보였으며, 이것은 본 실험에서 성장된 박막은 모두 n 타입이라는 것을 의미한다. Bi_2Te_3 박막의 Seebeck 계수는 성장온도가 400°C 에서 $-225 \mu\text{V}/\text{k}$ 로 최고치의 값을 가지는데, 이 값은 상업적으로 이용되는 벌크상태의 Bi_2Te_3 단결정이 가지는 Seebeck 계수 값과 거의 일치한다 [10].

하지만 기판온도가 420°C 로 증가하면서 Seebeck 계수는 $-135 \mu\text{V}/\text{K}$ 로 감소하였다. 이는 Bi 원소에 비해 상대적으로 더 높은 평형증기압을 나타내는 Te 원소의 재 휘발로 인하여 p-type 운반자 농도가 증가하였기 때문에 나타난 현상이라고 볼 수 있다. 측정된 비저항의 값은 기판온도가 증가함에 따라 감소되었다. 이는 기판온도가 증가할수록 성장된 박막 내에 존재하는 운반자의 증가 및 결정립 크기의 변화에 따라 나타난 결과로 해석할 수 있다.

특히 본 실험에서 성장된 Bi_2Te_3 박막의 경우 벌크 형태의 열전성능 값에 버금가는 $1.86 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$ 를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 개조된 MOCVD 장치를 사용하여 Bi_2Te_3 박막의 특성을 살펴보았다. 홀효과와 Seebeck 계수 측정 결과로 Bi_2Te_3 박막의 전기적 및 열전 특성이 기판온도에 크게 의존함을 확인할 수 있었다. Seebeck 계수의 최대값은 $-225 \mu\text{V}/\text{K}$ 이었으며 특히 기판 온도가 높아짐에 따라 성장메커니즘이 이차원 성장에서 삼차원 성장으로 변화함을 확인할 수 있었다. 기판 온도가 400°C , Bi 및 Te의 혼합비율이 9인 조건으로 성장했을 때의 열전성능인자 값은 벌크 형태의 Bi_2Te_3 단결정 값에 버금가는 $1.86 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$ 를 나타내었다.

본 연구결과는 MOCVD 증착 시 기판온도의 변화로 Bi_2Te_3 박막의 성장 메커니즘 및 열전 특성을 조절할 수 있음을 보여주는 결과로 기판온도를 조절하여 열전 성능지수의 향상을 가져올 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

“이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보에너지 사업본부-신기술융합형 성장동력사업(2010K000979)과 정부(지식경제부)의 재원으로 소재원천기술개발사업(No. K0006007)의 지원을 받아 수행된 연구임”

REFERENCES

- [1] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. A*, **47**, 631 (1993).
- [2] I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley, R. Venkatasubramanian, *Nature Nanotechnology*, **4**, 235 (2009).
- [3] H. Zou, D. M. Powe, and G. Min, *J. Crystal Growth*, **222**, 82 (2001).
- [4] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, and N. Eimasry, *J. Cryst Growth*, **170**, 817 (1997).
- [5] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. Laforge, *Science* **297**, 2229 (2002).
- [6] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [7] R. Venkatasubramanian, *Phys. Rev. B*, **61**, 3091 (2000).
- [8] J. C. Caylor, K. D. Cooley, J. R. Stuart, T. Colpitts, and R. Venkatasubramanian, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 023105 (2005).
- [9] J. H. Kim, Y. C. Jung, S. H. Suh, and J. S. Kim, *J. Nanosci Nanotechno*, **6**, 3325 (2006).
- [10] L. Ainsworth, *Proc. Phys. Soc., B*, **69**, 606 (1956).