

MOCVD법으로 성장된 p-형 $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ 박막의 열전특성

김정훈, 권성도, 정용철, 윤석진, 주병권*, 김진상
한국과학기술연구원, *고려대학교 전기전자전파공학부

Thermoelectric Properties of p-type $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ grown by MOCVD

Jeong-hoon Kim, Sung-Do Kwon, Yong-Chul Jung, Seok-Jin Yoon, Byeong-kwon Ju*, and Jin-sang Kim
Korea Institute of Science and Technology, *College of Engineering, Korea University.

Abstract : Metal organic chemical vapor deposition has been investigated for growth of $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ films on (001) GaAs substrates using diisopropyltelluride, triethylantimony and trimethylbismuth as metal organic sources. The thermoelectric properties were measured at room temperature and include Seebeck coefficient, electrical conductivity and Hall effect. In-plane carrier concentration and electrical Hall mobility were highly dependent on precursor's composition ratio and deposition temperature. The thermoelectric Power factor($=\alpha^2\sigma$) was calculated from these properties. The best Power factor was $2.6 \times 10^{-3} W/mK^2$, given by grown $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ at $450^\circ C$. These materials could potentially be incorporated into advanced thermoelectric unicouples for a variety of power generation applications.

Key Words : MOCVD, GaAs, Power factor, Thermoelectric materials, Power generation

1. 서 론

재료 양단간의 온도차에 의하여 전압이 발생하는 Seebeck 효과와 역으로 전압을 인가함으로써 재료 양단간 냉각 및 발열이 가능한 Peltier 효과를 나타내는 열전재료는 발전이나 냉각분야에 널리 응용되고 있으며, 또한 많은 연구가 진행되어 왔다.[1,2] 특히, 최근 고유가로 인해 폐 에너지(예; 해수, 지열, 내연기관의 폐열 등)를 이용한 열전발전 시스템에 관한 관심이 점차 증대되고 있다.

지난 10여 년 동안 전자산업의 기술이 비약적으로 발전함에 따라 소자의 소형화와 더불어 소비전력이 감소하게 되었다. 이러한 소비전력의 감소는 주기적인 충·방전이 필요하거나 혹은 전지의 교환을 요구하는 배터리를 대체할 수 있는 새로운 방법의 전원 개발을 필요로 하고 있다.

기존의 벌크형으로 대변되는 열전 발전소자는 점차 소형화, 박막화, 고성능화되는 방향으로 연구개발이 이루어질 것으로 판단되며 이러한 요구에 부응하기 위해서는 박막형 열전발전소자의 개발이 절실히 요청되고 있다. 따라서 이러한 박막형 열전 발전소자는 여타의 센서를 비롯한 첨단 전자소자와 결합이 용이하여 소형화가 가능하며 또한 태양광, 압전 등 다른 에너지 변환 소자와 결합이 가능함으로 그 성능을 증대시킬 수 있다.

본 연구에서는 상온에서 열전성능지수가 우수한 p-형 $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ 의 박막을 성장하고자 하였으며, 이의 열전특성을 살펴보았다. 즉, 유기금속화학증착(MOCVD)[3,4]법을 이용하여 박성성장을 위한 적절한 조건을 조사하였으며, 결정성과 열전물성에 미치는 온도, 조성변화 및 열처리 효과를 조사·분석하였다.

2. 실험

MOCVD법을 이용하여 (001)GaAs 단결정 웨이퍼 위에 약 $2\mu m$ 두께의 $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ 박막을 성장시켰다. Te, Sb, Bi용 유기금속화합물로는 TESb(triethylantimony), TMBi(trimethyl-bismuth), DIPTe(diisopropyltelluride)를 각각 사용하였다. Sb 및 Bi의 함량 x는 TESb와 TMBi의 유량(flow rate)에 의해 조절되었다. 모든 시료는 2시간 동안 성장하였으며, 단면 전자현미경(SEM) 사진으로부터 그 두께가 약 $2\mu m$ 임을 확인하였다. 성장온도를 $380^\circ C$ 에서 $450^\circ C$ 의 범위에서 변화시키면서 최적의 성장조건을 찾았다. 이때 성장된 시편의 열전특성 변화를 관찰하기 위하여 수소 분위기로 $450^\circ C$ 에서 2시간동안 열처리를 실시하였다.

이러한 시편에 대한 운반자 농도, 이동도 및 전기전도도는 상온에서 van der pauw 법에 의한 Hall 효과를 통하여 측정되었으며, 재료 양단의 온도차를 가하면서 나타나는 전압강하를 통하여 Seebeck 계수를 측정하였다. x-선 회절장치는 θ - 2θ XRD와 x-선원은 CuK α 1으로 그 파장은 1.5418 \AA 이다. 각 시료에 대한 XRD 패턴은 10° ~ 80° 의 Bragg 각도 범위 내에서 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 성장된 $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ 박막의 단면을 전자현미경으로 측정한 사진으로써 이때 박막의 평균 두께는 약 $2\mu m$ 정도였다. 또한, 박막의 x-선 회절 측정결과 각 면의 peak intensity가 이론치(JCPDS)의 값과 잘 일치하고 있으므로 성장시킨 결정이 c-축으로 에피택셜하게 배향되었음을 확인할 수 있었다.

그림 2는 조성비 변화에 따른 Seebeck 계수를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보이는 모든 시료는 p-형 전도도를 보였고, Seebeck 계수는 Bi의 농도가 20%(x=0.4)에서 약 $161 \mu V/K$ 의 값으로 최대치를 보였으나 낮은 전기전도도 때

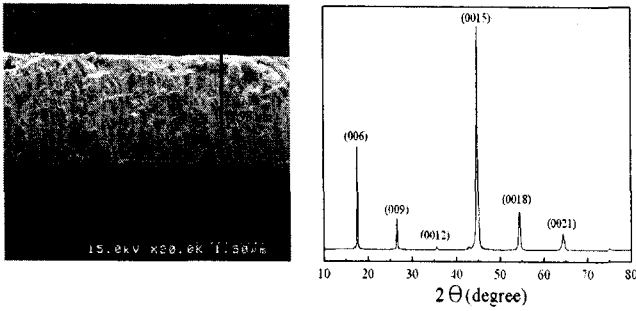


그림 1. 성장된 박막의 단면 SEM사진과 XRD 패턴

문에 Power factor의 값은 Bi의 농도가 0%(x=0)일 때 보다 조금 낮은 값을 나타냈다. 이러한 결과는 다른 연구자들이 보고한 상온 성능지수가 가장 높은 p-형 $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$ 에 매우 근접함을 확인할 수 있다.[5]

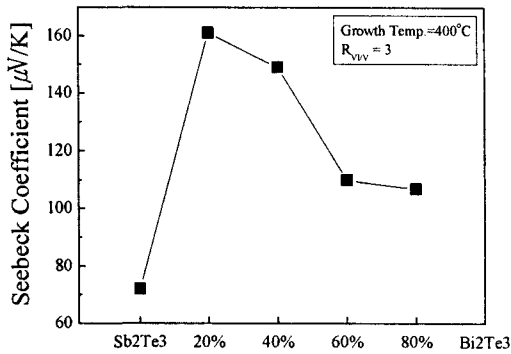


그림 2. 조성변화에 따른 박막의 Seebeck 계수

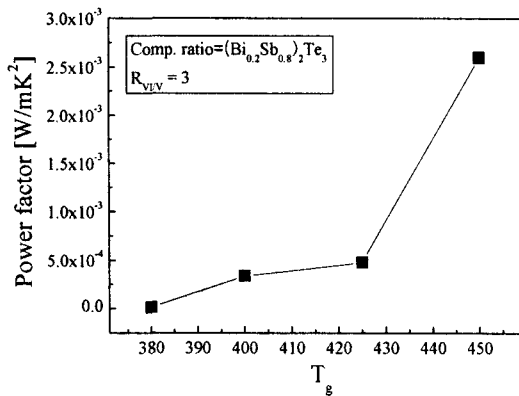


그림 3. 성장온도 변화에 따른 박막의 Power factor

그림 3은 앞의 실험결과를 토대로 조성비를 $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ 로 고정시키고, 성장온도별 박막의 Seebeck 계수 및 전기 전도도를 측정 후 이 값들을 $Power\ factor(=a^2\sigma)$ 로 변환하여 나타낸 그래프이다. 여기서 주목할 점은 425°C와 450°C에서 각각 Seebeck 계수가 194와 186 $\mu V/K$ 을 나타내었으며, 특히 450°C 성장온도에서는 높은 전기전도도를 보이면서 Power factor의 값이 급격히 상승함을 볼 수 있다. 이는 캐리어 농도의 증가로 기인함을 알 수 있으며 p-형

전도도에 기여하는 Sb가 박막내에서 활성화되기 위해서는 충분한 열에너지가 필요함을 알 수 있다.

표 1. 열처리 전·후 Hall효과 및 Seebeck 계수 측정결과

Condition	Sample grown at 450°C	
	As-grown	H ₂ -annealed (450°C, 2hour)
Carrier concentration (cm ⁻³)	1.4E+19	6.8E+19
Mobility(cm ² /V.sec)	348	158
Conductivity(1/Ω-cm)	758	1722
Seebeck coefficient (uV/K)	186	68
Power factor(W/mK ²)	2.6×10 ⁻³	8.0×10 ⁻⁴

표 1은 앞선 실험에서 가장 좋은 결과를 얻은 450°C에서 성장한 시편을 수소분위기에서 동일한 온도로 2시간 동안 열처리한 결과를 보여주고 있다. 열처리 후의 결과를 살펴보면 이동도의 감소에 비해 캐리어 농도의 증가가 우세하면서 전기전도도 값이 as-grown 상태보다 2배 이상 증가함을 알 수 있다. 이는 비록 열처리로 인해 Seebeck 계수의 감소를 초래하지만 대조적으로 전기전도도의 증가를 도모할 수 있기 때문에 적절한 열처리 기술을 통해 열전 성능지수의 향상 가능성을 기대해볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 DIPTe, TESb와 TMBi를 사용하여 $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ 박막을 MOCVD법으로 성장하였으며 그 특성을 살펴보았다. Hall 효과와 Seebeck 계수 측정 결과 박막의 전기 및 열전특성이 유기금속화합물의 조성비와 성장 온도에 크게 의존함을 알 수 있었다. 특히, p-형인 $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ 의 경우 성장온도가 높아짐에 따라 Power factor는 증가하여 450°C에서 2시간동안 성장하였을 때 최대 2.6×10^{-3} 까지 향상시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 미래원천 핵심기반사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] I.J.Ohsugi, T.Kojima, and I.A.Nishida : J.Appl.Phys, 68(1990) 103
- [2] R.J.Buist : Proc.10th Int'l. Conf. on Thermoelectrics (1991) 84
- [3] A. Gani, F.Pascal-Delannoy, A.Boyer, A.Foucaran, M.Gschwind, P.Ancey, Thin Solid Films 303
- [4] R.Venkatasubramanian, T.Colpitts, E.Watko, M.Lamvik, N.El-Masry, J.Crystal Growth 170
- [5] W.M.Yim, E.V.Fizke and F.D.Rosi : Solid State Electronics, 15(1972), 1121