

후열처리에 따른 Bi-Te 열전박막의 미세구조 연구

Effect of post-annealing on the microstructure evolution of sputtered Bi-Te films

*전성재^{1,2}, 이후정¹, #현승민², 오민섭^{1,2}

*S. Jeon^{1,2}, H. Lee¹, #S. Hyun(hyun@kimm.re.kr)², M. Oh^{1,2}

¹성균관대학교 신소재공학과, ²한국기계연구원 나노역학연구소

Key words : thermoelectric property, post-annealing, Bi-Te, Bi₂Te₃

1. 서론

열전재료는 열에너지를 전기에너지로, 전기 에너지를 열에너지로 직접적으로 변환할 수 있는 재료이다[1]. 여러 열전 재료 중에서 Bismuth-telluride, Antimony-telluride 계열의 화합물은 상온에서 좋은 열전 성능을 가진다고 알려져 있다[1]. 열전 성능은 $ZT = \alpha^2 T \sigma / \kappa$ (figure-of-merit) 를 측정하여 재료의 열전 특성을 평가한다. 여기서 각각의 물리적 측정값으로는 전기전도도 (σ), 열전도율 (κ), 제백 계수 (seebeck coefficient, α) 등이 있다[1]. 또는 열전도율을 제외한 파워팩터 (power factor) 로 평가하기도 한다[1]. 파워팩터는 $\alpha^2 T \sigma (\mu W/K^2cm)$ 값으로 계산한다.

열전박막을 기반으로 소형화된 열전냉각장치를 제조하여, 3D 멀티 칩 패키지(3D multi chip package) 에서 문제가 되는 국부적으로 발생한 열을, 효율적으로 방출 할 수 있다[1]. 소형 열전 냉각장치를 만들기 위해서는 열전 재료를 박막형태로 만들어야한다. Bi-Te 박막을 제조함에 있어 sputter system을 이용한 제조 방법은 널리 사용되고 있다. Sputter system을 이용하여 제조한 Bi-Te 박막은 증착 시의 기판의 온도, 증착 후의 후열처리에 따라서 열전 성질이 달라진다고 보고되고 있다[2,3].

본 연구에서는 Bi-Te 박막의 후열처리에 따른 박막의 열전 성질과 전기적 성질의 변화를 알아보고 더 나아가 미세구조의 변화를 X-ray diffraction (XRD) 와 투과전자현미경 (TEM) 을 사용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

Bi-Te 박막은 각각의 Bi 와 Te 타겟을 radio frequency (RF) magnetron sputtering system 사용하여 SiO₂(300 nm)/Si 기판에 250 nm 증착하였다. 이때

기판의 온도는 상온이었으며, RF power 는 Bi 는 24 W, Te 는 50 W 로 증착하였다. 박막의 조성을 확인하기위해서 Energy dispersive X-ray spectroscopy 를 사용하여 Bi-Te 박막의 Te 가 약 59.2 % 임을 확인하였다. 또 증착 후 박막을 질소 분위기로 473 K에서 8 시간 동안 후열처리를 진행하였다. 열처리 후에도 열처리 전 박막의 조성비와 비교하였을 때 변화가 없음을 확인하였다. 증착 직후의 Bi-Te 박막을 후 열처리 후에 미세구조가 어떻게 변화하였는지 분석하기위해서 XRD 와 TEM 을 사용하여 분석하였다. 또한 Bi-Te 박막의 열전특성과 전기적 특성을 Hall 효과 측정 장비와 Seebeck 계수 측정 장비를 이용하여 측정하였다.

3. 결과

먼저, Bi-Te 박막의 미세구조 변화를 알아보기 위해 XRD 를 사용하여, 473 K에서 열처리한 박막과 열처리하지 않은 박막을 분석하였다. Fig. 1 에서, 열처리하지 않은 증착직후의 박막은 그 peak 의 세기가 대체로 낮고 Bi₂Te₃ 상 (PDF# 15-0863) 에서 나타나는 (015), (1010) 면의 peak 의 위치와 유사한 위치에서 peak 이 관찰되었다. 하지만 Bi₂Te₃ 상에서의 기저면 (basal plane)을 나타내는 (00l) 면의 peak 은 관찰되지 않았다. 반면, 473 K에서 8 시간 열처리한 시편은 Bi₂Te₃ 상의 (015), (1010) 면의 peak 뿐만 아니라, 기저면 peak인 (006), (0015), (0018) 면 peak과 매우 유사한 위치에서 peak 이 관찰되었다.

다음으로, 자세하게 각각의 시편의 미세구조 변화를 알아보기 위해 TEM 을 이용하여 살펴보았다. 증착직후 시편의 미세구조의 단면 (bright field, BF) 사진과 전자회절무늬 (electron diffraction pattern, DP) 사진을 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2(a)는

증착 직후 시편의 BF 사진이다. 박막의 미세구조는 수십 나노크기로 다양한 모양의 grain 을 보여주고 있다. Fig. 2(b)는 DP 사진으로, 고리모양의 pattern 이 관찰되는 것으로 보아 poly-crystalline임을 확인할 수 있었고, (015), (1010) 면의 고리 (ring) pattern 이 관찰되었으며, 기저면을 나타내는 패턴은 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 Fig. 2와 마찬가지로 8 시간 열처리한 시편의 각각 BF (Fig. 3(a)), DP (Fig. 3(b))를 나타낸다. 8시간 동안 열처리한 시편은 증착직후의 시편에서 관찰되지 않았던 새로운 grain 이 SiO₂ 와 Bi-Te 박막의 경계면을 따라서 크게 나타났다. 이 grain 은 Fig 3(b) DP 사진으로부터 확인하였을 때, 기저면인 (00l) 면으로부터 회절한 점임을 알 수 있었다. 점 형태의 pattern 뿐만 아니라 열처리하지 않은 시편에서처럼 고리 (ring) pattern이 관찰되었다. Fig. 2에서 관찰되는 미세구조와 DP로부터 Fig. 1의 XRD 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

마지막으로, 두 박막의 전기적 성질과 열전 성질과 비교하였다. 증착직후의 박막은 Seebeck 계수는 -56 $\mu\text{V}/\text{K}$, 8 시간 열처리한 시편은 -184 $\mu\text{V}/\text{K}$ 로 나타났다. 또한 carrier 농도는 $69.6 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 에서 $1.35 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 로 감소하였고 전자이동도도 9.34 cm^2/Vs 에서 56.9 cm^2/Vs 로 증가하였다. 이는 열처리에 따른 효과로 기저면 (00l) 면의 성장으로 열전 계수와 전기적 성질에 영향을 미친 것으로 생각된다.

4. 요약

XRD 결과와 TEM 분석으로부터 열처리효과에 따른 Bi-Te 박막의 미세구조 변화를 확인하였다. Bi₂Te₃ 상이 SiO₂ 와 Bi-Te 박막의 경계면을 따라서 성장하였고 이는 열전성능에 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였다.

후기

본 연구는 지식경제부, 산업기술연구회의 협동 연구사업 일환인 "차세대 반도체 MCP 핵심기술 개발 사업"의 지원에 의한 것입니다.

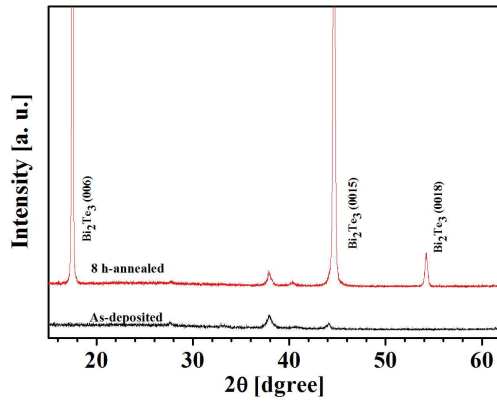


Fig. 1 X-ray diffraction curves of Bi-Te films, as-deposited and annealed for 8 h

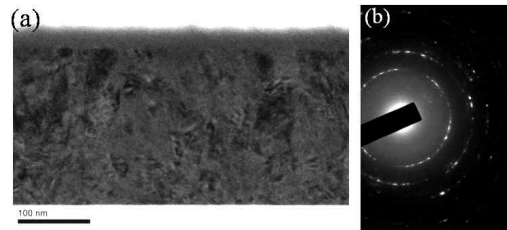


Fig. 2 Bright-field (a) and electron diffraction patterns(b) of as-deposited Bi-Te films

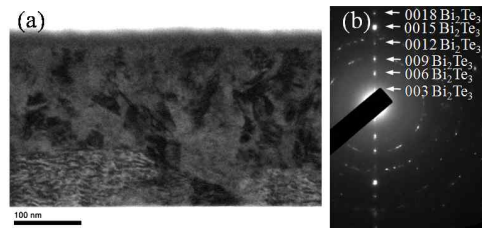


Fig. 3 Bright-field (a) and electron diffraction patterns(b) of 8 h-annealed Bi-Te films

참고문헌

1. D. M. Rowe, "Thermoelectrics Handbook; Macro to Nano," CRC, 2006.
2. H. Noro, K. Sato, and H. Kagechika, "The thermoelectric properties and crystallography of Bi-Sb-Te-Se thin films grown by ion beam sputtering," Journal of Applied Physics **73**,1252-1260, 1993.
3. D.-H. Kim and G.-H. Lee, "Effect of rapid thermal annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown by co-sputtering," Materials Science and Engineering: B **131**,106-110, 2006.