

## 개조된 MOCVD 법에 의한 성장 나노 구조 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 열전필름

유현우<sup>1,2</sup>, 정규호<sup>1</sup>, 임주혁<sup>1</sup>, 김광천<sup>1,3</sup>, 박 찬<sup>2</sup>, 김진상<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국과학기술연구원 재료연구본부 전자재료센터

<sup>2</sup> 서울대학교 재료공학부

<sup>3</sup> 연세대학교 전기전자공학부

## Growth of Nano Structure $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ Films using Modified MOCVD Technique

HyunWoo You<sup>1,2</sup>, Kyooho Jung<sup>1</sup>, Ju Hyuk Yim<sup>1</sup>, Kwang-Chon Kim<sup>1,3</sup>, Chan Park<sup>2</sup>, and Jin-Sang Kim<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Center Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST), Seoul 136-791, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

<sup>3</sup> School of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 19, 2010; Revised April 7, 2010; Accepted May 23, 2010)

**Abstract:** Nano structure  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films were deposited on (100) GaAs substrates using a modified MOCVD system and the effect of growth parameters on the structural properties were investigated. Different from conventional MOCVD systems, our reactor consist of pressure control unit and two heating zones ; one for formation of nano-sized particles and the other for the growth of nano particles on substrates. By using this instrument we successfully grow  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films with nano-grain size. The film grown at high reactor pressure has large grain size. On the contrast, the grain size decreases with a decrease in pressure of the reactor. Here, we introduce new growth methods of nano-grain structured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films for high thermoelectric figure of merit.

**Keywords:** MOCVD,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Gas pressure

### 1. 서 론

서로 다른 재료의 양단간에 온도차에 의해 전압 또는 전류가 발생하는 열전효과(seebeck effect)를 이용하는 열전발전(thermo-electric power generation)과 역으로 직류전류를 흘려주었을 때 재료의 양단간에

온도차가 발생하는 peltier 효과를 이용하는 열전냉각(thermoelectric cooling)에 관한 연구는 최근 들어 신 재생 에너지기술과 폐 에너지 회수에 대한 관심이 고조되면서 점차 활발히 이루어지고 있다 [1,2]. 그 중, bi-te계 열전 물질은 상온에서 우수한 열전특성을 가지는 것으로 보고되었는데, 최근 이를 이용한 열전 소재에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다 [3,4]. 열

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

전물질을 이용하여 현재 상용화되어 사용되고 있는 열전소자는 bulk형으로 제조되고 있으나, 점차 소형화, 박막화, 고성능화되는 방향으로 연구개발이 이루어지고 있다. 또한 나노구조체를 이용한 열전소자는 그 성능지수가 기존의 소재에 비해 획기적으로 증가하였다 [3-5].

하지만 저차원 나노구조 박막 열전소자는 고가, 장시간의 제조공정의 문제로 응용측면에서 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 한계를 극복하고자 기존의 나노구조 박막 열전소재(초격자, 나노선 등) 제조와는 달리, MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)를 이용하여 나노 크기의 열전 재료의 성장에 대한 연구를 수행하였다. 통상적인 MOCVD 기법과는 달리 반응관에서 기상반응을 통하여 나노크기의 결정체를 형성시키고 반응관의 압력을 제어하여 Bi-Te계 열전소재를 성장하고자 하였다. 본 논문에서는 반응관의 압력의 변화에 따른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정의 크기 및 두께의 변화와 결정면의 변화를 살펴보고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 수평 반응관식 MOCVD 장치(Thomas Swan)를 이용하여 반응관(quartz)내의 압력의 변화 따른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막을 성장시켰다. Bi 및 Te의 금속유기화합물로는 TmBi와 DIPTe를 각각 사용하였다. 반응관의 전체 압력은 진공펌프와 배기부분에 압력제어기를 설치하여 제어하였다. 이 시스템은 배출부에 설치한 펌프와 압력제어기를 이용하여 반응관내의 반응기체들을 강제 배출, 또는 압력 상승을 유도하는 시스템이다. 이를 이용하여 반응관의 압력을 각각 상압, 100, 50 그리고 10 Torr로 변화시켰으며, 특히 이러한 방법은 반응기체가 기판 또는 기상에서 결정화가 나타나는 시간(반응 시간)을 조절할 수 있는 방법이다. 본 연구에서 박막의 성장 시간은 모두 동일한 30분으로 하였다.

그림 1은 압력 조절 식 MOCVD 시스템의 구조를 보여준다. 반응관은 석영으로 제작되었으며, 흑연 서셉터(susceptor)에 기판을 위치시켜 성장을 하였다. Zone 1에서 RF 유도 가열 장치를 이용하여 400°C로 온도를 유지하여 유기금속화합물을 분해하고, zone 2에서는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막을 형성시키기 위해 기판온도를

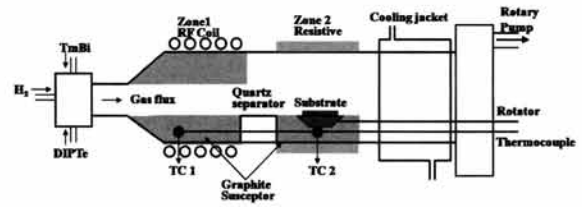


Fig. 1. Schematic of MOCVD reactor.

400°C로 유지하였다. Zone 1과 zone 2는 석영 separator를 이용하여 분리 시켰다. 배기 되는 기체는 cooling jacket을 통해 냉각된 상태로 배출되며 rotary pump와 압력 조절기를 통해 반응관 전체의 압력이 조절되도록 하였다. (001) GaAs 단결정 웨이퍼를 기판으로 사용하였다.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막 성장 중, 반응 관으로 유입되는 Bi 및 Te의 혼합비는 TmBi와 DIPTe의 증기압과 유량으로 조절하였다. 박막 성장 시 나타나는 Te re-evaporation 현상을 고려하여 반응관으로 유입되는 Te/Bi 3으로 하였다 [8]. 성장된 박막의 표면과 두께 측정을 위해 FE-SEM(FEI XL-30 FEG)을 사용하였고, 성장된 박막의 구조적 특성을 평가하기 위해서 XRD(MAC Science Co. M18XHF-SRA) 분석 시스템을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

CVD 반응은 온도, 압력, precursor 등의 여러 공정 변수로 인해 증착 과정의 완벽한 기술과 이해는 복잡하다. 본 실험에서는 여러 공정 변수 중 반응관내 압력의 변화에 따른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막의 결정사이즈 및 구조적 특성을 관찰하였다. 그림 2는 반응관내의 압력을 각각 상압, 100, 50, 10 Torr로 변화 시키며 성장한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막의 표면형상을 나타낸 것이다. 상압에서의 표면 특성은 매우 큰 결정들로 이루어져 있으며, 압력이 감소할수록 결정의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응관내의 압력이 감소하면 할수록 반응기체의 속도는 빨라지고,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정 형성까지의 반응시간은 감소하게 된다. 그에 따라  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정의 크기는 감소하게 된다. 즉, 반응기체의 속도의 차이에 따른 반응시간의 변화에 따라  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정의

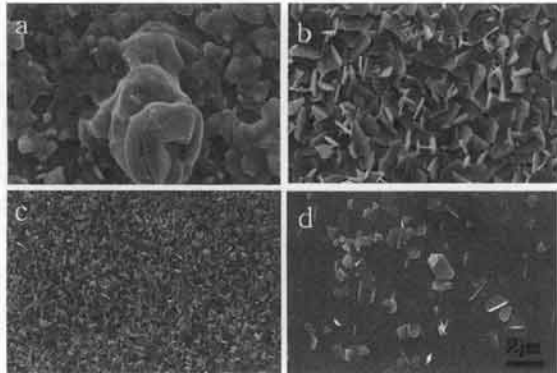


Fig. 2. The images of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film surfaces. (a) Atmospheric pressure, (b) 100 Torr, (c) 50 Torr, (d) 10 Torr

크기를 변화함을 알 수 있다. 반응관내의 압력이 상압에 가까울수록 기체의 속도는 느려져 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 결정 형성까지의 반응시간이 증가할 것이며 따라서 결정의 크기는 커진 것으로 여겨진다.

특히, 표면에 성장된 결정들의 경향을 고려해 보았을 때, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>결정의 크기가 동일 조건과 동일 기관위에서 크게 차이가 남을 알 수 있고, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>결정이 기관위에서 무작위로 배열됨을 확인 할 수 있다. 그림 2의 SEM 결과로부터 반응관내의 반응기체 압력에 따라 기상에서의 성장과 기관위에서의 성장이 동시에 이루어 질 수 있음을 예상할 수 있다. 또한 동일 기관상의 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 결정립의 크기 및 방향은 무작위로 배열되어있음을 알 수 있다. 이는 반응관의 zone 1 영역에서 이미 결정립이 형성되었기 때문으로 여겨진다. 또한 그림 2의 a 에서 보는 바와 같이 결정립들이 서로 합체되는 형상을 보인 것은 기관위에서 결정립이 형성된 후에 추가적인 성장이 일어났기 때문으로 여겨진다.

그림 3은 반응관내의 압력 변화에 따른 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>결정의 크기의 변화를 나타내었다. 반응관내의 기체의 압력이 감소함에 따라 반응시간이 증가하여 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>결정의 크기는 폭과 두께가 모두 증가하였으나 두께에 비해 폭이 더 큰 폭으로 증가하였다. 이것은 층상구조를 가지는 물질의 전형적인 성장 경향으로 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>결정이 rhombohedral구조를 가지는 것을 예상할 수 있다. 층상 구조의 수직 방향 보다는 수평 방향으로 성장이 용이하게 일어남을 말해준다.

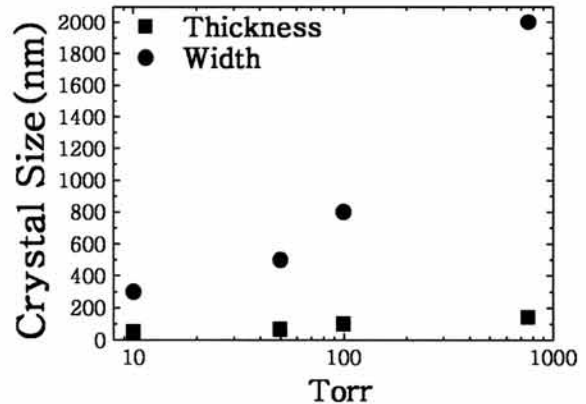


Fig. 3. Gas pressure dependence of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystal size.

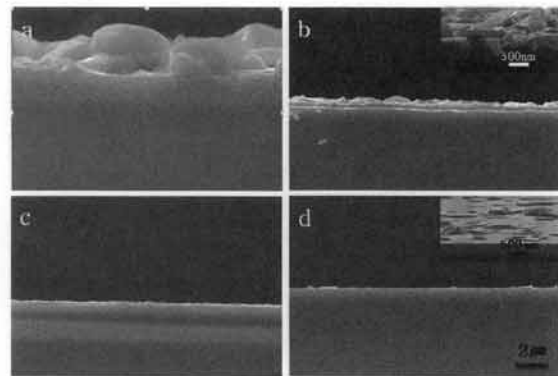


Fig. 4. The cross-sectional images of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. (a) Atmospheric pressure (b) 100 Torr (c) 50 Torr (d) 10 Torr  
The inset figures show 2° degree tilted images of (b) and (d)

그림 4는 반응관내 반응기체의 압력의 변화에 따른 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>박막의 단면의 모습을 나타낸 것이다. 반응관내 압력이 상압에 가까울수록 성장속도가 증가하였음을 알 수 있다 이는 전술한 바와 같이 압력이 높을 경우 금속유기화합물이 기관의 표면에 머무는 시간이 길어지게 되고 따라서 성장될 확률이 압력이 낮은 경우에 비해 커지기 때문으로 판단된다. 특히 그림 4의 a의 경우 표면부분과 달리 하부는 매우 치밀한 형태로 증착되었음을 알 수 있으며 이는 결정립이 기관위에 1차적으로 형성된 후에도 결정립이 커지는 2차 성장이 지속적으로 일어났기 때문으로 여겨진다.

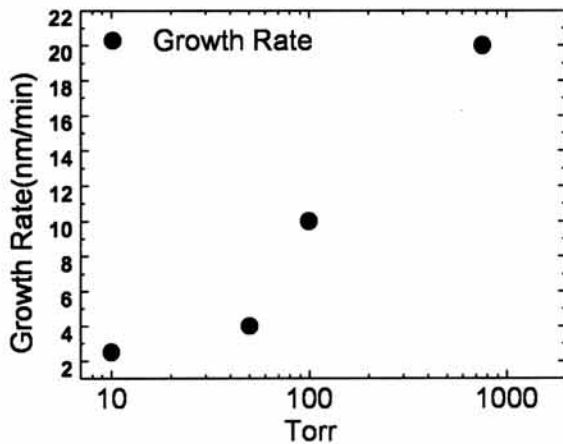


Fig. 5. Gas pressure dependence of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thickness and growth rate.

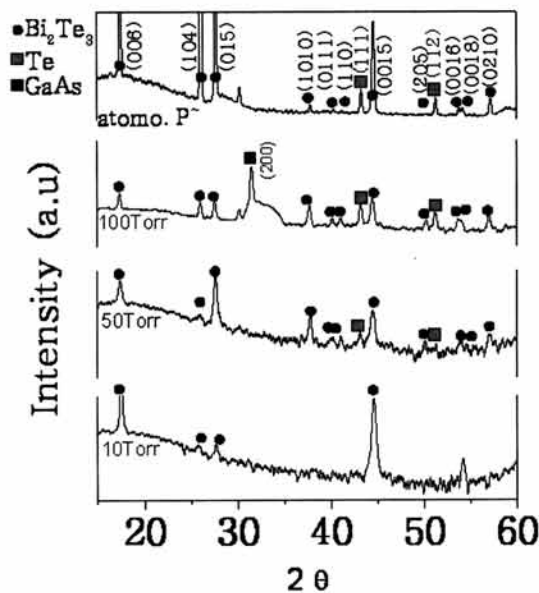


Fig. 6. Gas pressure dependence of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  XRD diffraction pattern.

그림 5는 반응관내의 압력의 변화에 따른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막의 증착 속도를 나타내었다. 앞에서 예상한 바와 같이 증착속도는 반응관내 압력이 커질수록 증가하였음을 알 수 있으며 상압에서 분당 20 nm 정도의 값을 보였다.

그림 6은 반응관내 압력의 변화에 따른  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막의 XRD 회절 특성 결과이다.

기존에 보고된 MOCVD법을 이용한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  성장 결과는 상압에서 C-축으로만 성장하는 것으로 보고되었고[9], 본 연구에서는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정이 C축 뿐만 아니라 여러 가지 결정배향 방향을 가지는 것을 보여주고 있다. 또한 반응관 내의 압력이 낮아짐에 따라 C축 방향을 선호하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 결정 형성까지의 반응시간이 적을 때는 기판에서 결정이 C-축 방향을 선호하며, 주로 기판에서 성장하는 것으로 예상된다. 이와 달리, 반응관내의 압력이 증가하여 기체의 속도가 감소하면, 기존의 C-축방향의 성장과 동시에 매우 다양한 결정배향 방향을 가지는 결정이 나타나게 된다.

그림 2의 SEM 결과와 그림 6의 XRD 결과로부터 (1)기판에서 기판과 특정한 배향관계를 가지는 BT결정들이 성장할 수 있고 동시에 (2)기상에서 형성된 BT결정들이 기판위에서 기판과 특정한 배향관계를 가지지 않으며 형성될 수 있다는 것으로 설명할 수 있다.

#### 4. 결론

덩어리 형태의 열전소재를 초격자, 양자점 등 나노 구조로 제조함으로써 열전성능을 획기적으로 향상시키고자 하는 노력이 지속적으로 이루어지고 있으나 상기의 방식은 제조공정상 장시간이 소요되어 소자제작이 용이하지 않은 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 본 실험에서는 통상적인 MOCVD 장치의 반응관을 개조하여 나노 사이즈의 결정립을 가지는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  필름을 제조하고자 하였다. 본 연구에서는 MOCVD 반응관에 두 개의 히팅존 및 압력제어 장치를 부착하여 기상상태에서 나노 파티클을 형성시키고 이를 다시 기판 상에 증착하는 제조 공정을 개발하였다. 기체 압력 조절을 통해  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정 형성을 위한 반응시간을 조절하여 GaAs(100)기판위에  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막을 증착하였다. 반응관내 압력이 감소하여 반응시간이 감소하였을 때는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정박막의 증착속도,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정의 폭과 두께가 감소함을 확인할 수 있었고, C-축 방향의 성장이 지배적인 다결정 구조를 갖는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막의 성장을 확인할 수 있었다. 반면에 반응관내 반응기체의 압력이 증가하여 반응시간이 증가하였을 때는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  박막의 증착 속도가 증가함을 확인할 수 있었고,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  결정의 폭과 두께가 증가함을

확인하였다. 또한 압력의 증가에 따라 반응 시간이 증가하게 되면 기판과 특정한 배향관계를 가지고 있지 않은, 기상에서 형성된 결정과 기판위에서 기판과 특정한 배향성을 가지는 결정으로 이루어진 다결정 구조의 박막이 성장함을 확인하였다.

본 연구결과는 MOCVD 반응관의 반응기체의 압력의 조절로 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>결정의 크기 및 결정면을 조절할 수 있음을 확인하는 결과로써 반응관의 반응기체의 압력의 조절로 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>결정립계를 조절할 수 있음을 보여주는 결과로 열전성능지수의 향상을 기대할 수 있을 것으로 여겨진다.

### 감사의 글

본 연구는 소재원천 기술개발사업의(K0006007) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- [1] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 631 (1993).
- [2] M. S. Sander, R. Gronsky, T. Snads, and A. M. Stacy, *Chem. Mater.* **15**, 335 (2003).
- [3] H. Zou, D. M. Powe, and G. Min, *J. Crystal Growth* **222**, 82 (2001).
- [4] C. Shafai and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2798 (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.-H. Kim, D.-Y. Jeong, B.-K. Ju, and J.-S. Kim, *J. Appl. Phys.* **100**, 123501-1 (2006).
- [9] A. Giani, A. Boulouz, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, and A. Boyer, *Thin Solid Films* **315**, 99 (1998).