전착법에 의한 p-형 Sb_xTe_y 박막 형성 및 열전특성 평가

박미영 · 임재홍 · 임동찬 · 이규환[†]

한국기계연구원부설 재료연구소

Electrodeposition and Characterization of p-type Sb_xTe_y Thermoelectric Thin Films

MiYeong Park, Jae-Hong Lim, Dong Chan Lim and Kyu Hwan Lee[†]

Electrochemistry Research Group, 797 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(2011년 2월 8일 접수 : 2011년 3월 3일 최종수정 : 2011년 3월 3일 채택)

Abstract The electro-deposition of compound semiconductors has been attracting more attention because of its ability to rapidly deposit nanostructured materials and thin films with controlled morphology, dimensions, and crystallinity in a cost-effective manner (1). In particular, low band-gap A_2B_3 -type chalcogenides, such as Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 , have been extensively studied because of their potential applications in thermoelectric power generator and cooler and phase change memory. Thermoelectric Sb_xTe_y films were potentiostatically electrodeposited in aqueous nitric acid electrolyte solutions containing different ratios of TeO_2 to Sb_2O_3 . The stoichiometric Sb_xTe_y films were obtained at an applied voltage of -0.15V vs. SCE using a solution consisting of 2.4 mM TeO_2 , $0.8\text{ mM Sb}_2\text{O}_3$, 33 mM tartaric acid, and 1M HNO_3 . The stoichiometric Sb_xTe_y films had the rhombohedral $\text{R}\bar{3}\text{m}$ structure with a preferred orientation along the $[01\bar{5}]$ direction. The films featured hole concentration and mobility of $5.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ and $54.8\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectively. More negative applied potential yielded more Sb content in the deposited Sb_xTe_y films. In addition, the hole concentration and mobility decreased with more negative deposition potential and finally showed insulating property, possibly due to more defect formation. The Seebeck coefficient of as-deposited Sb_2Te_3 thin film deposited at -0.15V vs. SCE at room temperature was approximately $118\text{ }\mu\text{V/K}$ at room temperature, which is similar to bulk counterparts.

Key words thermoelectric films, p-type Sb_xTe_y , electrodeposition, hole concentration, hole mobility, Seebeck coefficient.

1. 서 론

2원 화합물 또는 3원 화합물 반도체 박막을 형성하는 방법 중에 전착법은 박막의 조성 및 두께 제어가 용이하고 비용적 측면이나 형성속도 측면에서도 타 방법에 비하여 유리하기 때문에 주목을 많이받고 있다. 여러 화합물 반도체 중 Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , 그리고 Bi_2Se_3 과 같은 A_2B_3 형 화합물은 열전소재효율적으로 열전소자에 적용가능성이 좋아서 광범위하게 연구되고 있다.¹⁻³⁾ A_2B_3 형 화합물 중 Sb_2Te_3 는 단독 또는 다른 원소와 합금하여 태양전지, 열전소자, 그리고 상-변환 소자 등으로 이용된다.⁴⁾

전착법을 이용하여 Sb_2Te_3 박막을 형성에 관련된 연구 아직까지는 미흡한 상태이다. 예를 들어, 전착법으로 SbCl_3 , TeO_2 을 HCl에 용해한 산성욕에서 이용하여 비교적 높은 온도(100°C)에서 성공적으로 인듐 주석 산화물 기판위에

Sb_2Te_3 결정을 형성할 수 있었다.⁵⁾ 전착된 박막의 구성성분함량은 도금용액의 $[\text{Te}]:[\text{Sb}]$ 농도비로 제어가 가능하며, 격자상수는 전착된 박막의 조성에 따라 Sb에서 Sb_2Te_3 로 변화되었다. 뿐만 아니라, 전착과정 중 전기화학 원자층증착(electrochemical atomic layer deposition process)에 의해 백금 기판 위에 고결정성 Sb_2Te_3 화합물을 전착할 수 있었다.⁶⁾ 전착법으로 실리콘 기판에 Sb_2Te_3 와 TeO_2 가 용해된 HCl수용액을 이용하여 상온에서 Sb_xTe_y 박막을 전착하였다.⁷⁾ 전착전위($-1.00 \sim -4.00\text{V}$ vs. Ag/AgCl)와 상대전극과 작동전극의 캐패시턴스의 관계에 대해 연구하였으며, 전착법으로 Sb_xTe_y 박막 형성이 가능함을 보고하였다. 그러나 Sb_xTe_y 박막의 전착 기구, 박막의 구조 및 전기적 특성에 대한 체계적인 연구보고는 부족하다. Sb_xTe_y 박막과 나노구조에 대한 체계적인 도금 메커니즘, 결정구조, 그리고 전기적 특성에 대한 체계적인 연구 보고가 부족하다.

따라서 본 연구에서는 열전 반도체 특성을 갖는 Sb_xTe_y 반도체 박막을 합성하기 위해 공정변수로서 전해액 내의

[†]Corresponding author
E-Mail : lgh1636@kims.re.kr (K. H. Lee)

SbCl_3 와 TeO_2 의 비와 전착전위 값을 제어하였으며, 이들 전기화학적 변수들의 영향에 따른 반도체 박막의 화학양론, 구조적 특성 사이의 상관관계를 살펴보았다. 또한 홀 측정법을 통한 반도체 특성 및 제백계수측정법을 통한 열전 반도체 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

수용성 질산계 전해액 내의 SbCl_3 와 TeO_2 의 비에 따른 전기화학분석을 위하여, 일정속도전위분석그래프(linear sweep voltammetry, LSV)를 살펴보았다. 상온에서 주사속도는 1 mV/s 로 고정하여 300 rpm 교반상태에서 3전극법을 실시하여 얻었다. 기준전극으로는 포화 카로멜 전극(SCE)를 사용하였고, 상대전극은 백금망을 사용하였다. 작업전극은(100) 실리콘 웨이퍼 위에 $\text{Au/Ni}(80/20 \text{ nm})$ 를 스퍼터링하여 사용하였으며, 용액 중에 노출된 면적은 2 cm^2 로 일정하게 조절하였다. 도금용액은 0.8 mM Sb_2O_3 , 33 mM 타르타르산, 1 M 질산에 TeO_2 의 농도를 0.8 에서 3.2 mM 까지 달리하여 4개의 용액을 준비하였다(Table 1 참조). 용액제조는 먼저 비이커에 TeO_2 분말을 농축된 질산에 용해시킨 다음, 다른 비이커에 Sb_2O_3 와 타르타르산 분말을 증류수에 용해시켰다. 용해된 두개의 다른 비이커를 합

계 섞은 뒤 증류수를 첨가하여 최종 부피를 맞추었다. 도금전위 값은 -0.10 V 에서 -0.30 V vs. SCE까지 50 mV 간격으로 변화시켜 실험하였다. 도금하는 동안, 전해액은 300 rpm 에서 교반하였다. 전착된 Sb_xTe_y 박막의 표면형태와 조성은 주사전자현미경(Scanning electron microscope, Jeol, JSM-5800)과 그에 부착된 에너지분산분광기(Energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 박막의 결정 구조는 X-ray 자동회절계(X-ray diffractometer, RIGAKU, D/Max2200)를 이용하여 분석하였다. 그리고 전기적특성은 van der Pauw법을 이용한 홀계수측정법(Ecopia, HMS-5000)과 제백계수를 측정(ULVAC-Riko, ZEM-3)을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

전기화학적 반응을 살펴보기 위하여 용액조성은 TeO_2 를 $0.8\sim 3.2 \text{ mM}$ 로 변화를 주고, Sb_2O_3 , 타르타르산, 질산의 농도는 각각 0.8 mM , 33 mM , 1 M 로 일정하게 하여 LSV를 실행하였다(Fig. 1). 첫 번째 반응은 약 -0.14 V 에서 HTeO_2^{2+} 이온의 환원반응으로 Te(s) 를 수반하고(Eq.(1)), 그 다음 Te 위에 Sb^{2+} 의 전위아래도금(Under potential deposition; UPD)이 일어난다(Eq.(2)).^{8,9)}

Sb_2Te_3 박막은 Sb(s) 로상분리 될 때 Te 표면에서 전위 아래도금 기구로 도금이 되기 때문에 원래의 Sb 전착전위보다 더 낮은 과전압, 즉 더 높은 전위에서 도금이 되는데, 그 이유는 Te 표면에서 Sb 가 형성되는 것보다 $\text{Sb}_x\text{-Te}_y$ 로 형성되는 것이 자유에너지가 더 낮아지기 때문이다.^{2,4,8)} 따라서 Sb_2Te_3 박막은 위의 반응에 따라 전착되어 Sb 도금 전위보다 더 양의 전위 값에서 전착되었다. Te(IV) 농도가 각각 다른 용액에서 더 음의 전위를 가할수록 전류밀도가 증가함을 볼 수 있다. LSV 그래프에서 첫 번째 환원 전위(applied potential > 약 -0.14 V)이상에서는 Te-rich Sb_xTe_y 박막의 전착을 촉진하였으며, 반면 약 -0.14 V 이하의 인가전위에서는 Sb-rich Sb_xTe_y 박막이 전착됨을 알 수 있다. 인가되는 도금전위에 따른 Sb_xTe_y 조성의 상관관계를 확인하기 위해, -0.10 V 에서 -0.30 V 까지 50 mV 간격으로 정전위 전기도금을 하였다

Fig. 2는 전착된 Sb_xTe_y 박막의 Sb 대 Te 의 원자비를 나타내는 것이다. 도금된 박막에서 Te 의 함량은 도금용액 속 Te(IV) 의 농도가 증가할수록 증가함을 볼 수 있다. 또한, 낮은 음의 전위에서는 박막 내에 Te 의 함량이 많고, 더 음의 전위로 갈수록 박막의 Sb 함량이 증가함을 확인할 수

Table 1. [Sb] and [Te] compositions in electrolytes for electrodeposition of Sb_xTe_y thin films.

[Sb]:[Te]	[Sb]	[Te]
1:1	0.8 mM	0.8 mM
1:2	0.8 mM	1.6 mM
1:3	0.8 mM	2.4 mM
1:4	0.8 mM	3.2 mM

Fig. 1. LSV of Sb_xTe_y film on a Au/Ni/Si substrate using solutions consisting of $0.8\sim 3.2 \text{ mM}$ TeO_2 , 0.8 mM Sb_2O_3 , 33 mM tartaric acid and 1 M HNO_3 , (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3 and (d) 1:4.

Fig. 2. The ratio of Te to Sb content in Sb_xTe_y films which were electrodeposited on an Au/Ni/Si substrate as a function of deposition potentials using solutions with different concentration of Sb_2O_3 .

있다. 이것은 $Te(s)$ 의 환원전위가 더 높기 때문에 더 큰 음전위가 인가되어도 한계전류밀도가 되어 일정하고, Sb 는 활성화분극영역에 있어 전위에 따라 계속 전착되는 $Sb(s)$ 의 양이 증가하는 것으로 사료된다.^{2,4)} 전착된 박막내의 Te 함량은 약 -0.20 V vs. SCE를 넘는 더 음의 전위에서 감소하지 않았다. 이것은 도금 전위에 의한 조성변화는 LSV 그래프와 같은 경향을 보이므로 LSV결과로부터 예상할 수 있듯이 Te 와 Sb 의 환원반응이 한계전류밀도에 도달하였기 때문이다. -0.15 에서 -0.30 V 사이의 전위와 전해액 내에 2.4 mM TeO_2 일 때 화학양론을 만족시키는 Sb_2Te_3 박막의 형성이 원활하게 이루어졌다. Fig. 3은 2.4 mM TeO_2 농도의 용액에서 -0.10 V에서 -0.30 V까지 50 mV 간격으로 변화를 주어 전위를 인가했을 때 도금된 Sb_xTe_y 박막의 표면 SEM 이미지이다. 그림에서 보이듯이 -0.10 V

Fig. 4. XRD patterns from Sb_xTe_y films deposited at the different deposition potentials using the solution with 2.4 mM TeO_2 . The closed square (■) indicates a peak from a Au/Ni/Si substrate.

값에서 도금된 Te -rich Sb_xTe_y 박막은 더 음의 전위에서 도금된 Sb_xTe_y 박막과 비교하면 매끈한 표면을 보였다. -0.15 V 에서 도금된 거의 화학양론적으로 Sb_2Te_3 인 박막은 바늘모양 구조를 보였다. 도금 전위가 더 감소함에 따라 바늘모양에서 섬모양의 입상 구조로 변함을 확인할 수 있다. 이 결과를 근거로, 전위 값이 낮을수록 전착속도가 낮아 2D 성장모드에 가깝게 성장하여 매끈한 표면을 가진다. 하지만 도금 전위가 더 낮아짐에 따라 빠른 전착속도로 인하여 입상 구조(columnar structure)의 결정립이 성장하였다.

Fig. 4는 2.4 mM TeO_2 용액에서 -0.15 V에서 -0.30 V 전위를 50 mV 간격으로 각각 가하여 얻어진 Sb_xTe_y 박막의 XRD 패턴을 보여준다. Sb_xTe_y 과 Au 의 회절피크 확인은 JCPDS No.15-0874와 04-0784를 참고하였다. -0.15 V 전위에서 도금된 박막은 거의 화학양론적으로 Sb_2Te_3

Fig. 3. SEM images of Sb_xTe_y films electrodeposited at different deposition potential from (a) -0.10 , (b) -0.15 , (c) -0.20 , (d) -0.25 and (e) -0.30 V vs. SCE, using the solution containing 2.4 mM TeO_2 .

Fig. 5. Electrical property of Sb_xTe_y films deposited at the different deposition potentials using the solution with 2.4 mM TeO_2 .

인 박막의 회절피크를 보였다. 전착된 박막은 상방면체 (rhombohedral) 결정구조인 $R\bar{3}m$ 를 가지며, 주 회절 피크는 (015)으로 이 방향을 따라 성장을 선호함을 보여준다. 더 음의 전위에서 도금될수록 선호 성장 방향인 (015) 피크가 높은 각도 방향으로 이동한 것은 Sb_2Te_3 박막의 격자애금속 Sb 원자가 더 포함되어 격자왜곡에 의한 결과로 사료된다.¹⁰⁾

Fig. 5는 작용도금전위에서 2.4 mM TeO_2 용액을 이용하여 도금된 Sb_xTe_y 박막의 홀 계수와 이동도 변화를 나타내었다. -0.15 V에서 전착된 거의 화학량론적으로 Sb_2Te_3 인 박막은 p-형 반도체이며, 최고 홀 계수와 이동도는 각각 $5.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 와 $54.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이다. 도금전위가 낮아질수록 홀 계수와 이동도는 감소하다가 절연되는 특성이 나타난다. 이것은 인가전위가 작아질수록 침입형 또는 공공형 Sb 원자와 같은 결함 형성 또는 빠른 박막 형성 속도로 인하여 박막 내에 결함 형성에 기인한 결과로 사료된다. [Sb]:[Te]의 비가 1:3인 용액에 -0.15 V 전위에서 형성된 화학량론을 만족하는 Sb_2Te_3 인 박막의 제백계수를 측정한 결과 양의값으로 p형의 반도체임을 확인할 수 있다. 상온에서 제백계수는 $118 \mu\text{V}/\text{K}$ 이며, 이것은 MOCVD 방법을 이용하여 350°C 에서 증착한 Sb_2Te_3 의 제백계수 $115 \mu\text{V}/\text{K}$ 값과 거의 같게 나타났음을 확인할 수 있었다.¹¹⁾

4. 결 론

Sb_xTe_y 박막은 0.8 mM ~ 3.2 mM TeO_2 , 0.6 mM Sb_2O_3 , 33 mM 타르타르산, 1M 질산으로 구성된 질산계수용액을 사용하여 상온에서 정전위 전착법으로 전착하였다. 전착 전위가 낮아질수록 전착층내의 Te 함량은 감소하였고, 용액에서 TeO_2 농도가 증가할수록, 박막의 Te 함량이 증가

하였다. 2.4 mM TeO_2 용액에서 -0.15 V를 가하여 화학량론을 만족시키는 [015] 방향의 사방 육면체 $R\bar{3}m$ 구조를 갖는 Sb_2Te_3 인 박막을 얻었다. 전착전위가 낮아질수록 홀 계수와 이동도는 감소하다가 -0.25 V 이하에서는 절연특성을 보인다. 제백계수는 $118 \mu\text{V}/\text{K}$ 로 p형반도체 특성을 확인할 수 있으며, 그 값은 MOCVD 방법을 이용한 값과 거의 같음을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 미래유망 융합기술 파이어니어사업으로부터 지원받아 수행되었습니다(2010-0002238).

참 고 문 헌

1. K. Park, F. Xiao, B. Y. Yoo, Y. Rheem and N. V. Myung, J. Alloy. Comp, **485**(1-2), 362 (2009).
2. D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger and J.-M. Lecuire, Thin Solid Films, **483**(1-2), 44 (2005).
3. B. Y. Yoo, C. K. Huang, J. R. Lim, J. Herman, M. A. Ryan, J. P. Fleurial and N. V. Myung, Electrochim. Acta, **50**(22), 4371 (2005).
4. I. Y. Erdogan and Ü. Demir, J. Electroanal. Chem., **633**(1), 253 (2009).
5. G. Leimkuhler, I. Kerkamm and R. Reineke-Koch, J. Electrochem. Soc., **149**(10), C474 (2002).
6. J. Yang, W. Zhu, X. Gao, S. Bao, X. Fan, X. Duan and J. Hou, J. Phys. Chem. B, **110**(10), 4599 (2006).
7. C. Wang, Q. Wang, L. Chen, X. Xu and Q. Yao, Electrochem. Solid State Lett., **9**(9), C147 (2006).
8. Q. Huang, A. J. Kellock and S. Raoux, J. Electrochem. Soc., **155**(2), D104 (2008).
9. M. P. R. Panicker, M. Knaster and F. A. Kroger, J. Electrochem. Soc., **125**(4), 566 (1978).
10. H. Pan, B. Liu, J. Yi, C. Poh, S. Lim, J. Ding, Y. Feng, C. H. A. Huan and J. Lin, J. Phys. Chem. B, **109**(8), 3094 (2005).
11. R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik and N. El-Masry, J. Cryst. Growth, **170**(1-4), 817 (1997).