

RF スパッタリング法による Bi-Sb 薄膜熱電素子の 作製条件とその熱電特性

村 瀬 正 義* ・ 内 山 直 幸**

Production Conditions of Bi-Sb Film Thermoelement Using RF Sputtering Method and Thermoelectric Properties

Masayosi MURASE ・ Naoyuki UCHIYAMA

Investigations have been carried out for the thermoelectric property of film thermo-elements experimentally produced on a mica by changing the production conditions of Bi-Sb film thermo-elements (vapour depositing time and substrate heating temperature) using the RF sputtering method. Furthermore, the effect of applied magnetic field has been investigated by measuring its thermoelectric properties in the magnetic field.

As a result of this, its substrate heating temperature is the best in the vicinity of 250[°C] and its vapour depositing time is presumed to be suitable for about 120minutes while its thermoelectric properties are improved with the increase of time.

In the film thermo-element of Bi₈₈-Sb₁₂, its thermoelectric property comes to the highest in the vicinity of 200[K].

Its magnetic effect was an unsatisfactory, while its increment was recognized as 13[%] at maximum. At that time, its magnetic field strength was $H=6[\text{KOe}]$.

1. はじめに

Bi と Sb は V_B 族に属する半金属で、その合金は全率固溶し、Bi や Sb と同じ菱面体構造 ($R\bar{3}m$)をとる^{1,2)}。Bi-Sb 合金はその組成によって半金属からナロー・バンドギャップ半導体まで変化し、電子や正孔の移動度が大きいために、100 K 付近の低温度領域で大きな熱電性能指数を示す³⁾。また、磁界を印加することにより、その性能が大幅に向上することが知られている⁴⁾。Bi-Sb 合金には、三回対称軸 (trigonal axis)、二回対称軸 (binary axis)、そしてこれら 2 つの軸に垂直な軸 (bisectrix axis) の 3 つの結晶軸がある。

そのため、熱電特性は異方性を示し、その磁界依存性も結晶軸により異なる⁵⁾。

本研究では、RF スパッタリング法による Bi-Sb 薄膜の作製条件 (蒸着時間、基板加熱温度

* 電気工学科 ** 電気工学科大学院生

など)の違いにより試作した熱電素子の熱電特性について調べ、更に磁界中での熱電特性を測定し、印加磁界の影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

2-1. Bi-Sb 薄膜熱電素子の試作

図-1に示すような寸法のマイカ製の基板の両端に、直流スパッタリング法によりパラジウムを蒸着し、これを電極とした。次に基板全体に高温、三元同時スパッタリング装置(HSR-552S 形島津SS)にて、表-1の作製条件に従ってBi-Sb 薄膜の熱電素子の試作を行なった。試作した熱電素子について、X線回折装置でその結晶構造を調べた。

2-2. 熱電特性の測定

図-2に熱電特性の測定を行なった実験装置を示す。図-3に測定回路を示す。試料(熱電素

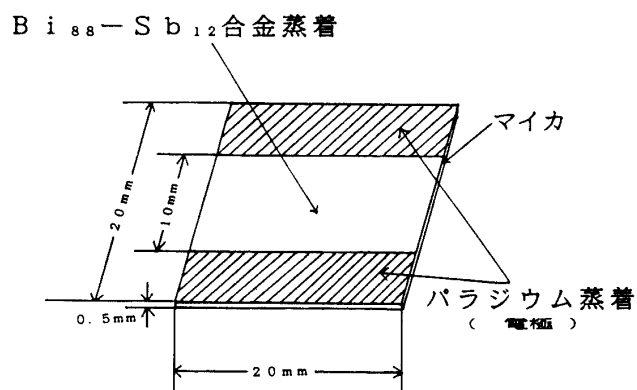


図-1 基板寸法図

ターゲット材	Bi・Sb
スパッタリングガス	Ar ガス
ガス圧	2×10^{-2} Torr
基板温度	50~400°C
基板回転数	20rpm
RF 出力	Bi : 200W Sb : 35.15W
スパッタ方式	三元式スパッタアップ方式
放電モード	高周波マグネトロン
電極間隔	40mm
蒸着時間	60~180min

表-1 作製条件

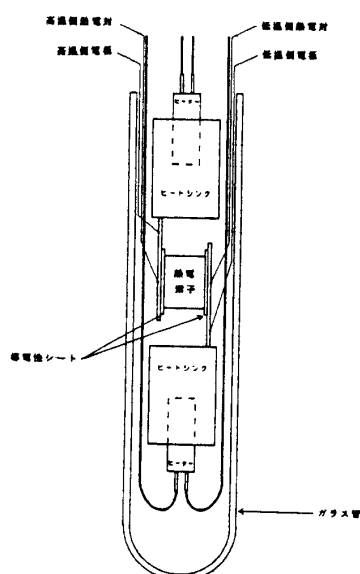


図-2 熱電特性測定装置

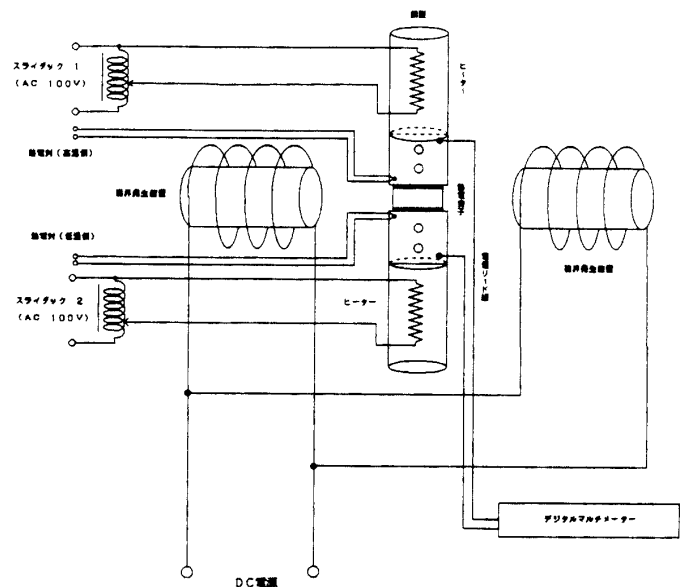


図-3 熱電特性測定実験回路(1)

子)へ加える温度差は、図に示すヒータの電圧調整で行ない、蒸着に垂直に常に 10[K]の温度差を保つように配慮した。また、装置全体を 3 重のガラス管に納め、内部を冷却した。

冷却方法は、ガラス管とガラス管の間に液体窒素を流し込んで行なった。

熱電対には、アルメル・クロメル熱電対を使用し、高温・低温側のそれぞれの電極にハンダ付けにて取り付けた。熱起電力は、高温・低温側のそれぞれの電極からリード線を取り出して測定

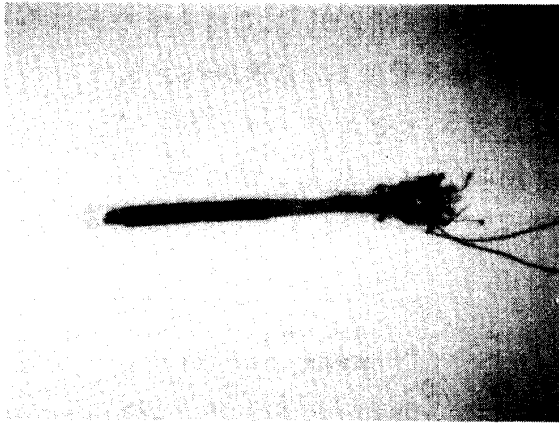


写真-1 熱電特性測定装置(1)

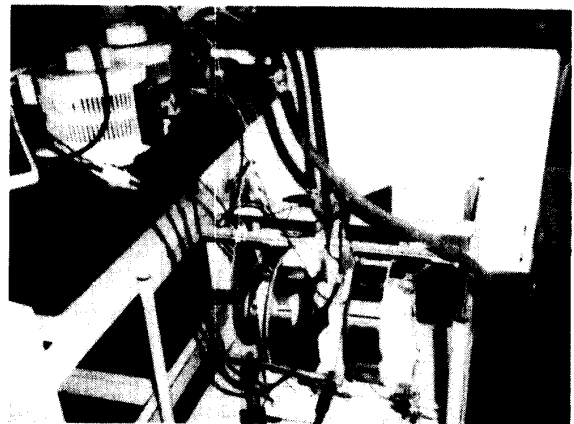


写真-2 熱電特性測定実験回路(2)

した。試料の電気抵抗率 ρ は、四探針法およびデジタルボルトメータにて、熱伝導率はレーザフラッシュ法にて測定した。また、熱電特性に及ぼす磁場の影響を調べるために温度勾配に垂直(蒸着面に垂直)に磁界を印加して電気抵抗率 ρ とゼーベック係数 S の測定を行なった。

写真-1と写真-2に測定装置の実物写真を示す。

3. 実験結果および考察

図-4に試作した $\text{Bi}_{188}\text{Sb}_{12}$ の60分間蒸着における各種蒸着基板温度に対するゼーベック係数 S の温度特性を示す。この結果より 300[K]当りまでは、250[°C]の基板温度の時の特性が良い事がわかる。300[K]以上では 100[°C]の基板温度の時の良い特性が得られている。

また、基板温度が 300[°C]の時は特性が全般的に悪いが、これは Bi の融点が 271[°C]である関係で結晶構造と蒸着状態に異変が生じているために特性が悪くなっているものと思われる。更にまた、300[°C]の基板温度の試料を除いての他の試料は、250[K]まで蒸着温度が高い方がゼーベック係数 S が良くなっている事がわかる。

図-5に蒸着温度 250[°C]の時の各種蒸着時間における抵抗率 ρ の温度特性を示す。図でわかるように蒸着時間が長くなる程抵抗率が小さくなり、しかも、温度上昇により抵抗率が下がっている。この事はいずれの試料も半導体化されている事を示している。

図-6に60分蒸着した熱電素子の 200[K]における蒸着基板温度に対するゼーベック係数特性を示す。蒸着基板温度 t が 50[°C]から 250[°C]まではゼーベック係数 S は上昇するが、250[°C]でピークとなり 300[°C]ではかなり減衰する事がわかる。

図-7に60分蒸着時における各種蒸着温度に対する性能指数 Z の温度依存性を示す。この図で250[°C]の蒸着温度の時がずば抜けて Z が大きい事がわかる。今回の測定では、220[K]以下は求めているが、これよりも温度が下るともっと Z が大きくなるものと予想される。

文献によると、焼結熱電素子で温度 $T = 220$ [K]で $Z = 2.2 \times 10^{-3}$ [1/K]で、これが今の所最高の Z となっており、これと今回の結果を比較すると1/5の大きさに、まだまだの状態となっている。性能指数 Z は、温度依存性をもつもので一般に ZT で評価しているので図-8に各種蒸着温度における ZT の温度特性を示す。図-7と比較すると蒸着温度200[°C]ではあまり差はみられないが、250[°C]の場合は300[K]以下の温度でかなり影響を受けている事がわかる。

例えば、優れた熱電材料として知られているビスマス・テルライド ($\text{Bi}_2\text{-Te}_3$) は室温(300[K])で $ZT=0.75$ となっており、これが今まで知られている熱電材料の中では、この値が

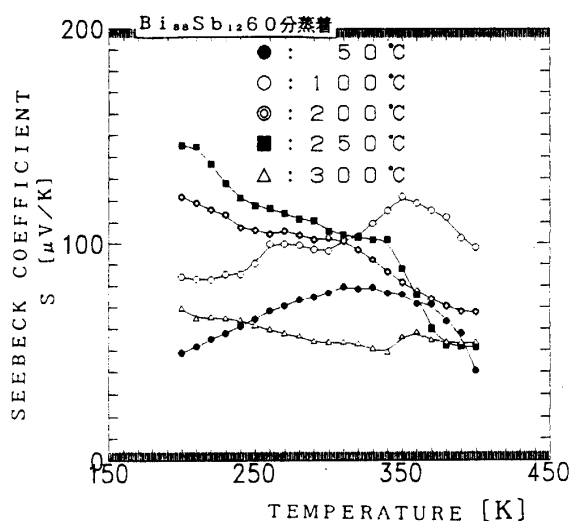


図-4 各種蒸着温度に対するゼーベック係数の温度特性

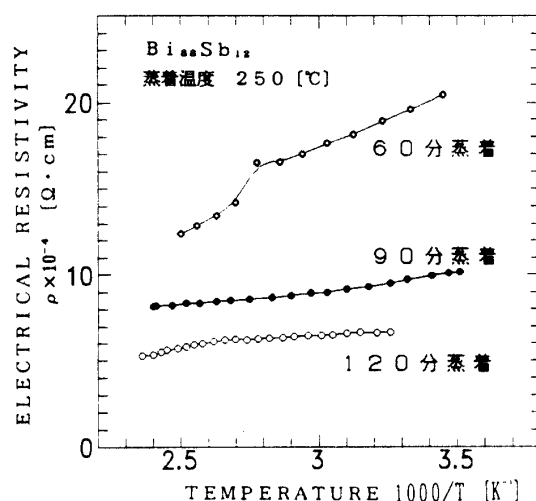


図-5 各種蒸着時間における抵抗率の温度特性

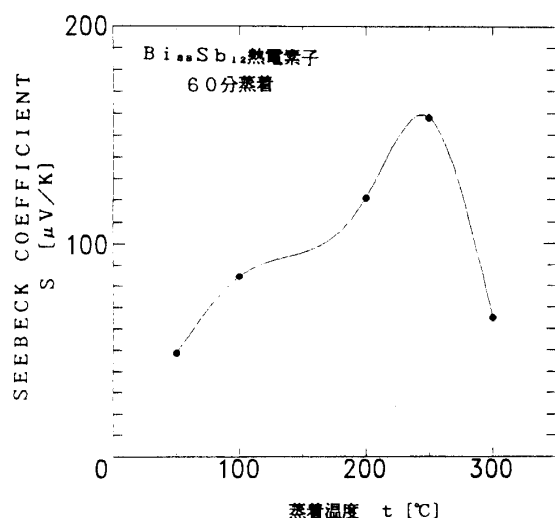


図-6 200Kにおける蒸着温度に対するゼーベック係数特性

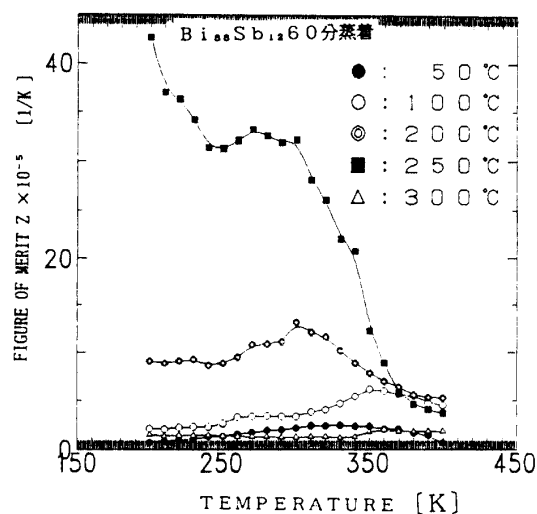


図-7 各種蒸着温度における性能指数の温度依存性

最大で $ZT > 1$ を満足する材料はまだ見つかっていない。

図-9 に $\text{Bi}_{88}\text{Te}_{12}$ 60分蒸着の各種蒸着基板温度における X 線回折図を示す。このグラフでは、基板として使用しているマイカの結晶構造まで含む ($26.5, 36.0, 45.5, 56.0, 65.5, 76.5 [2\theta]$ が該当) ので、その部分を無視して検討すると全般的に $250 [^\circ\text{C}]$ の時の波形 (カウント数) が大きい。この事は $250 [^\circ\text{C}]$ の蒸着の時が一番結晶粒が大きく、そのため熱電特性も良くなっているものと思われる。蒸着基板温度が $300 [^\circ\text{C}]$ になると逆に波形が小さくなっている。この事は蒸着温度が Bi の融点以上となっているために結晶粒が小さくなり、そのため熱電特性が悪くなっているものと考えられる。

図-10 に $10 [\text{K}]$ の温度勾配に垂直 (蒸着面に垂直) に $6 [\text{KOe}]$ の磁界を印加した時のゼーベック係数 S の温度特性を示す。いずれの温度の場合も「磁界あり」の時の S が大きくなっているが、

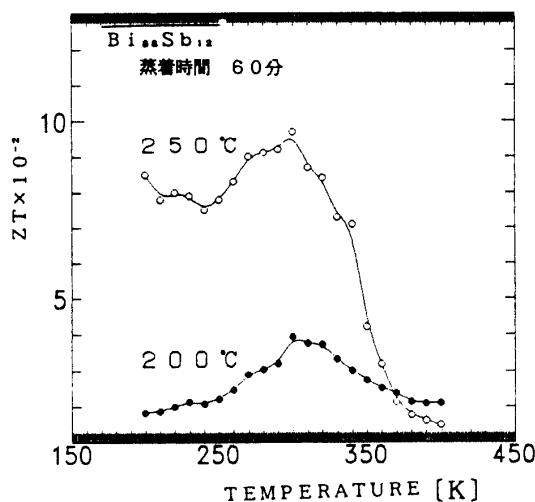


図-8 各種蒸着温度における ZT の温度特性

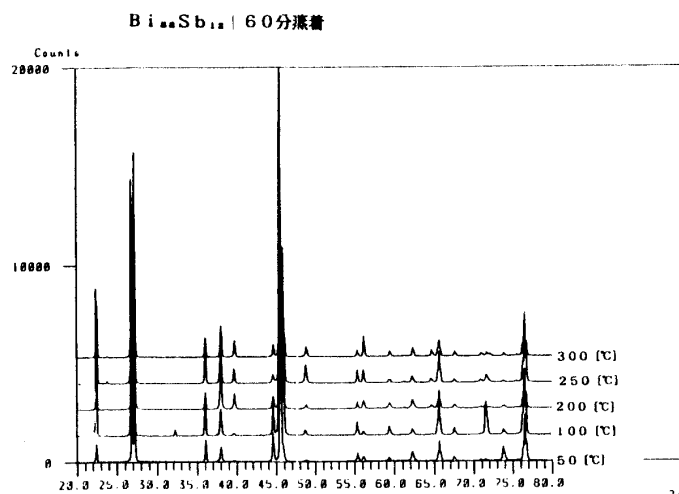


図-9 各種蒸着温度における X 線回折図

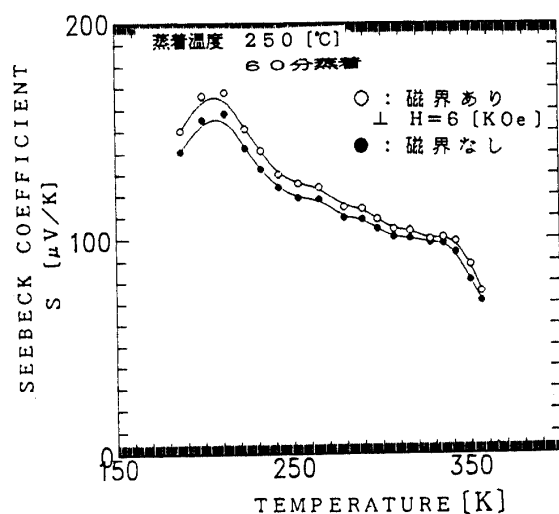


図-10 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 熱電素子の磁界中でのゼーベック係数の温度特性

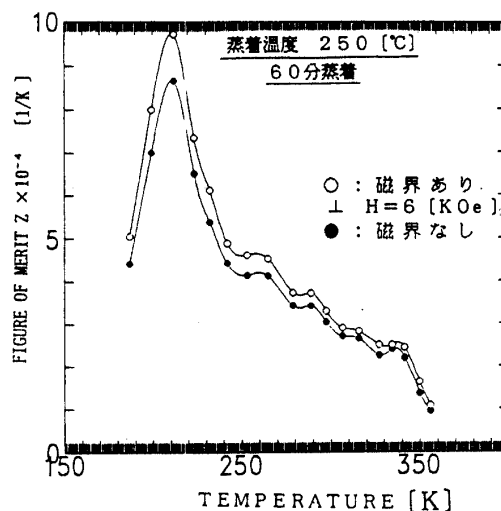


図-11 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 熱電素子の磁界中での性能指数の温度依存性

その差は 200[K] 付近が最大となっている事がわかる。

同じく磁界中での性能指数 Z の温度特性を図-11に示す。この結果から、磁界を加える事により最高で 13[%] の増加分がある事が認められたが、文献では $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の焼結素子の場合ではあるが、 Z が 17[KOe] の磁界中で 6.0×10^{-3} [1/K] まで増加しており、 $ZT=1.28$ となっている。この場合、磁界を印加することでかなり広い温度領域で $ZT > 1$ を満足する事が可能となっている。

4. ま と め

以上の研究結果から、作製条件と磁気効果について次のようにまとめる事ができる。

1. 蒸着基板温度は、250[°C] 付近が熱電特性が最も良い。
2. 蒸着時間は、その時間の長さに応じて熱電特性は良くなっているが、時間は長くなると増加率が小さくなり、蒸着時間が長ければ良いとは云えない。実験結果では、120分当りが限度と思われる。
3. $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の薄膜熱電素子では、周囲温度が約 200[K] 当りで熱電特性が最高となる。
4. 磁気効果では、最大で 13[%] の増加分が認められたが、この時の磁界の強さは $H=6$ [KOe] であった。

今回は $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の薄膜熱電素子のみを使用しての研究が中心であったが、この熱電素子は 200 [K] = -73.16[°C] の時が最も特性が良く、これでは室温付近での低熱落差を利用した熱電発電には不向きであり、やや不満足な結果であった。

今後は、室温付近での低熱落差に適した素材（素子）の開発に力を入れて行きたい。

参 考 文 献

- 1) 田沼静一：「ビスマスの電気的特性」，物性，331-342 (1963-6)
- 2) M. Hansen and K. Anderko："Constitution of Binary Alloys" (McGraw-Hill Book Company, 1986), p.332
- 3) G.E. Smith and R. Wolfe："Thermoelectric Properties of Bismuth-Antimony Alloys" J. Appl. Phys., 33, 3, 841-846 (1962-3)
- 4) R. Walfe and G.E. Smith："Effects of a Magnetic Field on the Thermoelectric Properties of a Bismuth-Antimony Alloys", Appl. Phys. Lett., 1, 1, 5-7 (1962-1)
- 5) W.M. Yim and A. Amith："Bi-Sb Alloys for Magneto-Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling", Solid-State Electron., 15, 1141-1165 (1972)

(平成 8 年 11 月 15 日受理)