

RF スパッタリング法による Bi-Sb 薄膜の試作とその熱電特性

村 瀬 正 義* ・ 内 山 直 幸**

Trial Manufacture of Bi-Sb Thin Film by RF Sputtering Method and its Thermoelectric Properties

Masayosi MURASE ・ Naoyuki UCHIYAMA

Bismuth-Antimony Alloys show the properties which range from Semimetals to small band gap semiconductors, depending on the change of their composition.

This substance is a thermoelectric material which has high performance in comparatively low temperature range below room temperature of 300[°K], having high mobility of electrons and holes.

Trial manufacturing of thermoelectric elements has been done by means of vacuum evaporation of thin film alloys, aiming at around an alloy composition of Bi₈₈Sb₁₂ on mica substrate.

As a result of measuring the thermoelectric properties, higher values of the figure of merit than $Z = 2.8 \times 10^{-3}$ [°K] has been obtained.

1. はじめに

Bi-Sb 合金は、その組成の変化によって半金属から小バンドギャップ半導体の特性を示す¹⁾。

この物質は、電子やホール移動度が大きく 300[°K] の室温以下の比較的低温度領域で高い性能を持つ熱電材料である。

今年度は、RF スパッタリング法により、Bi₈₈-Sb₁₂ の組成の薄膜合金を中心とした熱電素子の試作を行ない、その熱電特性を調べたので報告する。

2. 実験方法

2-1 薄膜熱電発電素子の試作

図-1 に示すような基板（マイカ）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）を利用し

*電気工学科 **電気工学大学院生

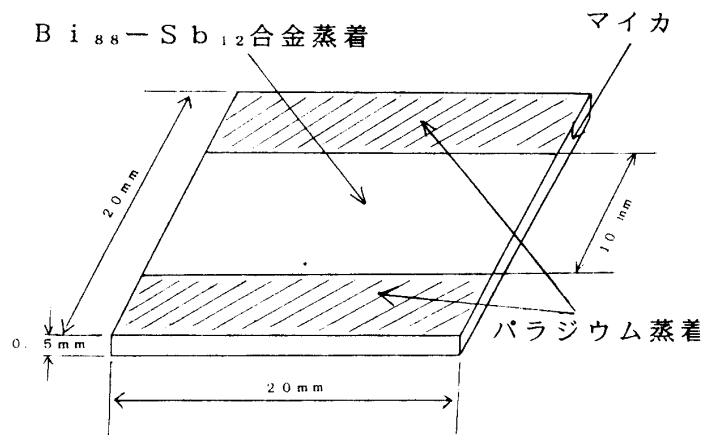


図-1 基板寸法図

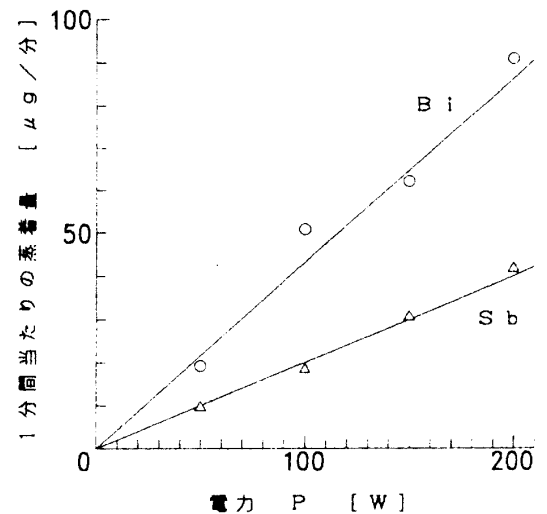


図-2 RF電力と蒸着量

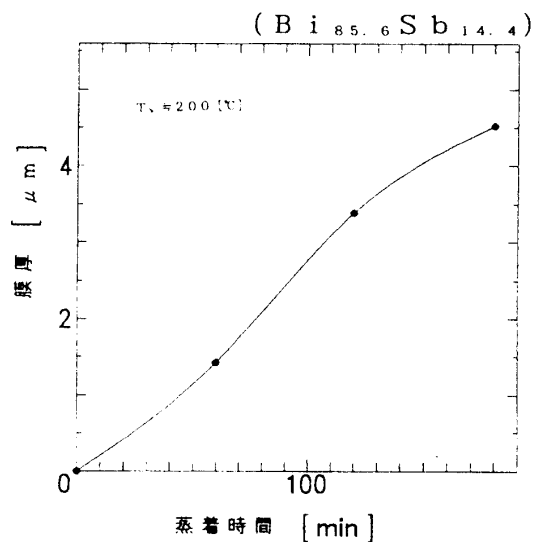


図-3 蒸着時間と膜厚

ターゲット材	Bi・Sb
スパッタリングガス	Ar
ガス圧	2×10^{-2} Torr
基板温度[T_s]	150~300°C
基板回転数	20rpm
RF出力	Bi: 200W Sb: 10~80W
スパッタ方式	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

表-1 試作条件

て、ターゲット(Bi, Sb)のRF出力を組成式に従って設定し、RFスパッタリング法により蒸着した。図-2にRF電力(出力)と蒸着量の関係を示し、図-3に蒸着時間と膜厚の関係をグラフで示す。

また、RFスパッタリング装置を使つての試作条件を表-1に示す。

2-2 熱電特性の測定

図-4に、熱電特性の測定を行なった実験装置を示す。

試料(熱電発電素子)へ加える温度差は、図に示すヒータの電圧調整で行ない、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測定し

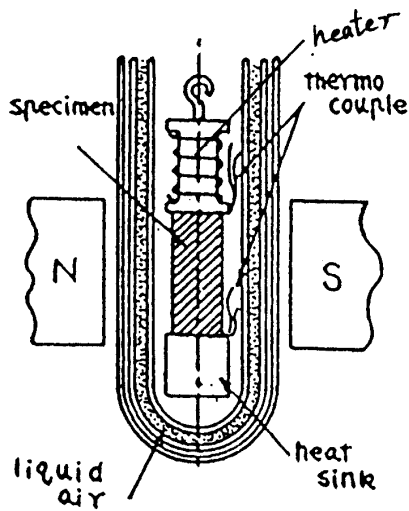


図-4 実験装置

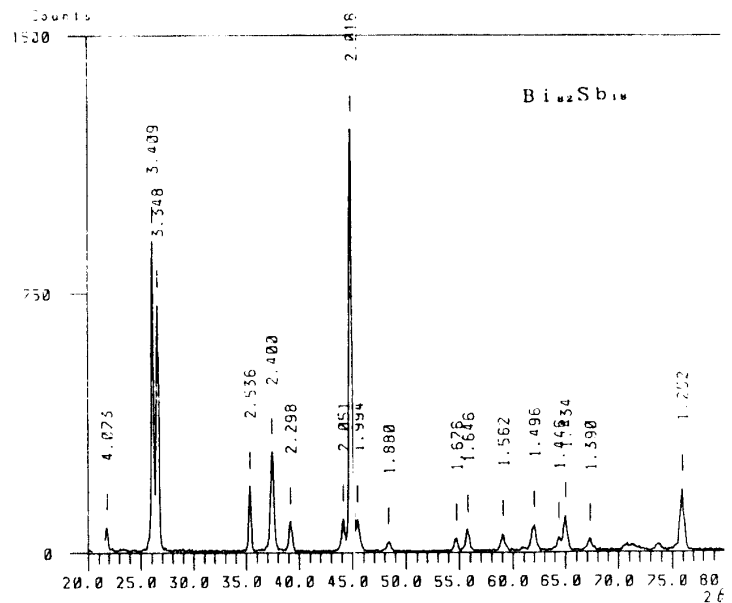


図-5 X線回折結果

た。

試料の電気抵抗率 ρ は、四探針法およびAC電位差計にて、熱伝導率はレーザフラッシュ法にて測定した。

3. 実験結果および考察

図-5に試作した試料のX線回折装置より求めた結晶構造を示す。しかし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現われているので（図-6にその関係を示す）、このまゝではデータ検索が困難で

あるため図-7に示すように、ガラス基板に蒸着した結晶構造のデータから、データ検索を行なった。しかし、この結果からはBiしか検出できなかった。

図-8に、定量分析の結果を示すが、これによるとSbが検出されているので、この事より試料の膜の結晶構造は、Bi形だが10%程度のBiがSbに置換している固溶体と見なすべきではないかと思われる。定量分析の結果から試料には、ほぼ組成式通りの素材が蒸着されている事がわかる。

図-3には蒸着温度を200[°C]一定にした時の蒸着時間と膜厚の関係が示されているが、この結

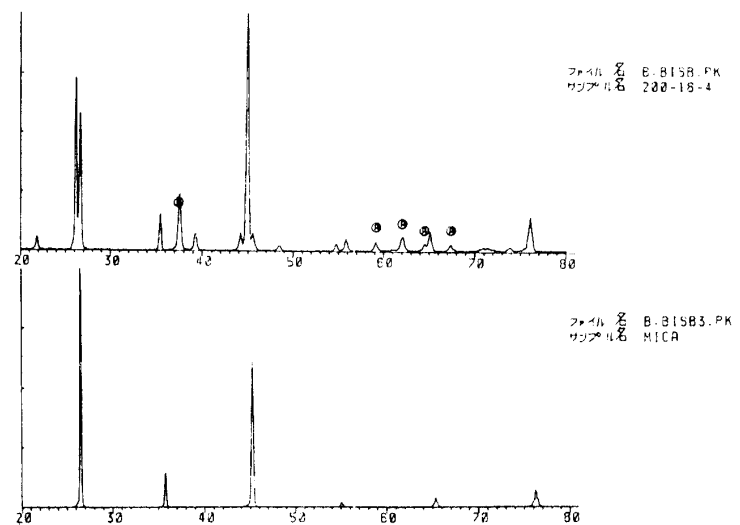


図-6 試作素子と基板（マイカ）のX線回折

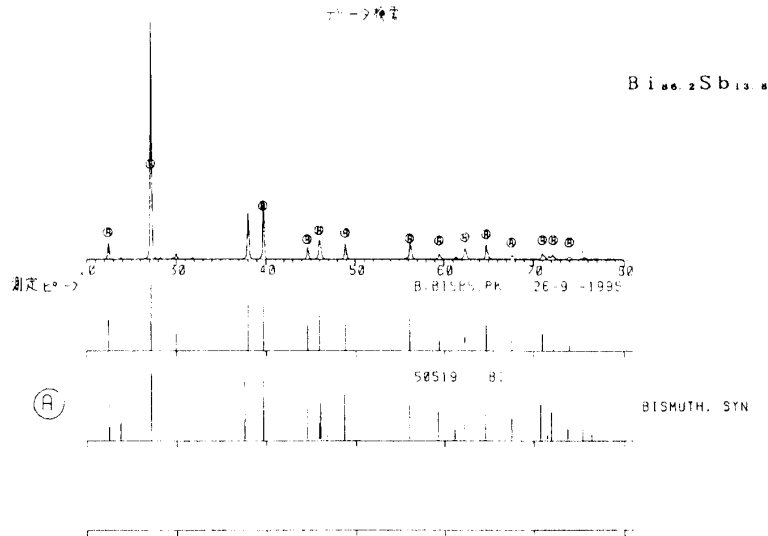


図-7 X線回析結果（ガラス基板蒸着）

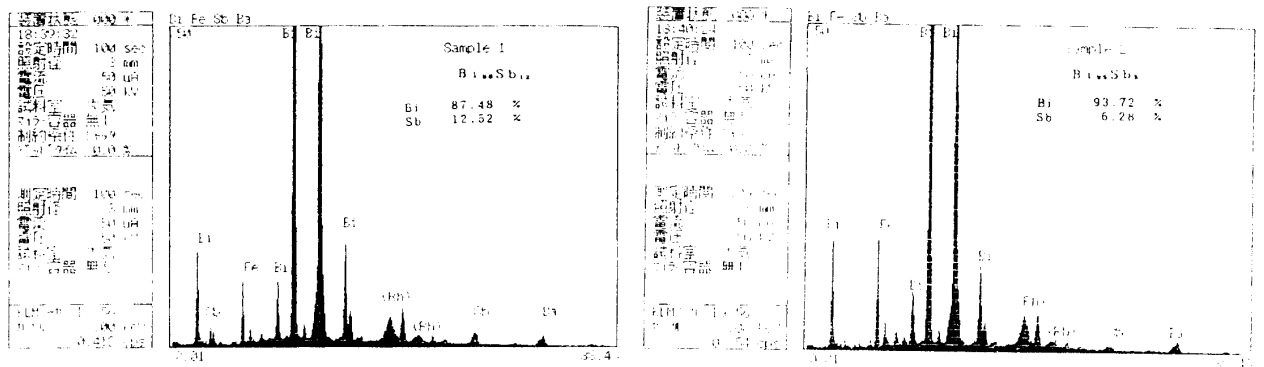


図-8 定量分析結果

果より蒸着時間の増加と共にほぼ直線的に蒸着量が増加している事がわかる。

図-9 に蒸着時間を変化して試作した試料のゼーベック係数 α -温度特性を示す。ゼーベック係数 α は次式により求めた。

ゼーベック係数 $\alpha = V/Th - Tc [\mu V/deg]$ ただし、 V ：無負荷熱起電力(mV)、 Th ：高温側の温度[K]、 Tc ：低温側の温度[K]である。上式の分母の値（温度差）は10[K]一定として求めた。このグラフの試料の組成式は、 $Bi_{85.6}Sb_{14.4}$ であり黒丸が2時間蒸着で黒三角が1時間蒸着の場合を示す。この結果から蒸着時間の増大によりゼーベック係数 α も増加している事がわかる。また、Bi-Sb 系合金薄膜は広い温度範囲でN形半導体的な性質を示している。

図-10は、5種類の組成式に従っておおの1時間ずつ蒸着した試料の温度変化に対する性能指数 Z を求めたものである。この場合の性能指数 (Figure of Merit) Z は、次式にて求めたものである。性能指数 $Z = \alpha^2 / \kappa \rho [K^{-1}]$ ただし、 κ (熱伝導率) [W/cm/K] は300[K]の雰囲気では求めたものであり、 ρ (電気抵抗率) [$\Omega \cdot cm$] は各温度点での電気抵抗率を求めたものである。こ

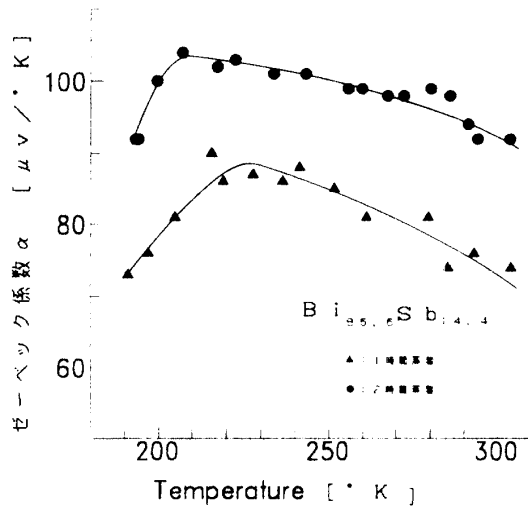
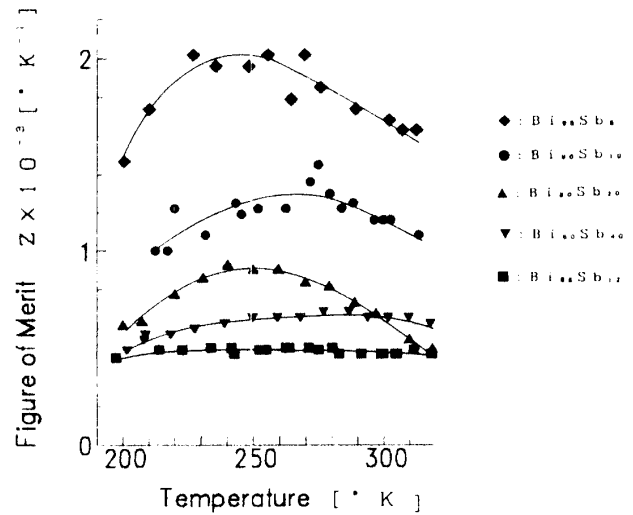
図-9 Bi_{85.6}-Sb_{14.4} 薄膜の熱電特性

図-10 Bi-Sb 薄膜の熱電特性

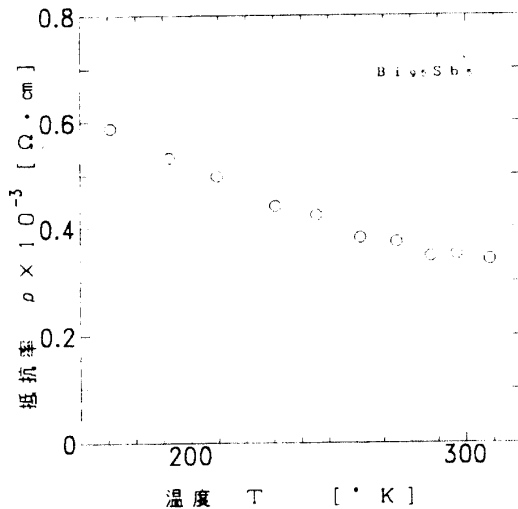


図-11 温度変化に対する電気抵抗率

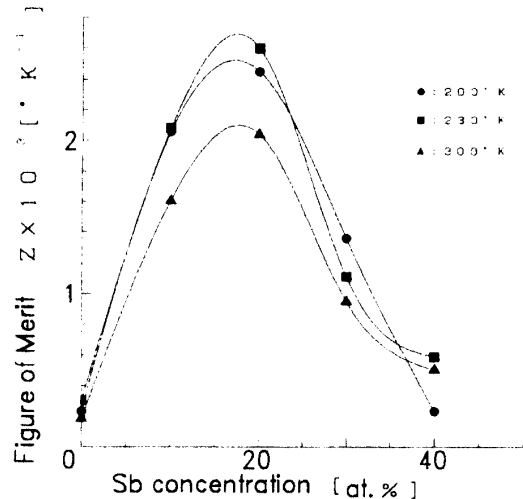


図-12 Bi-Sb 薄膜の性能指数 Z と Sb の濃度による効果(2)

の結果から、Bi₉₅Sb₅の組成のものが最も特性が良いという結果が出ている。図-11に Bi₉₅Sb₅の温度に対する電気抵抗率特性を示す。この特性から試料の電気抵抗率が温度上昇と共に減少している事がわかり、この事から試料が半導体となっている事が理解できる。

図-12は、測定雰囲気温度をパラメータとして試料の Sb の濃度を変化した時に対する性能指数 Z の関係を示したもので、この結果から雰囲気温度が230[°K]一定の時に一番 Z が大きくなっている事がわかる。また、いずれの雰囲気温度でも Sb 濃度が18%あたりのところで最も Z が大きいという特性が得られている。グラフでは示していないが、今回の試作研究における Z の最大値は $3.2 \times 10^{-3} [^{\circ}\text{K}^{-1}]$ であった。

4. ま と め

今回の実験結果からゼーベック係数 α は蒸着時間が長い程大きくなる事が理解できたが、あまり蒸着時間が長がすぎると蒸着した素材が剥離する現象がみられるので注意を要する事がわかった。次に、温度変化に対する性能指数 Z 特性曲線では、 $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ の試料が最も良いという結果が出ているが、文献¹⁾によると $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の組成の素子が最も特性が良いという事になっている。しかし今回の試作研究では $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の試料は、図-10で示されている様に5つの試料の中では最小となっている。

この原因として考えられることは、文献中の素子はバルク素子のデータであるのでその点で特性上に差が生じているのではないかと思われるが、今後この点について再検討をしてみたい。

今回の試作研究では、基板にマイカを使用したか、ガラス基板の場合と比較すると、蒸着前の基板表面の洗浄や、X線回折装置による結晶構造の観察には問題点があるが、しかし、素子の形状変化が容易であったり取り扱いが簡単なので、将来の薄膜素子の基板としては適していると思われる。

このBi-Sb合金は、加える熱流方向と垂直に磁界を印加する事によって、熱電特性が増大する事が知られている²⁾が、その磁界効果について今後本格的に取り組んで研究を進めていく予定である。

参 考 文 献

- 1) G.E. smith and R. Wolfe : JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 33. NUMBER 3 MARCH 1963, pp.841-846
"Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Alloys"
- 2) W.M. YIM and A. AMITH : Solid-state Electronics, 1972, Vol.15, pp1141-1165
"Bi Sb ALLOYS FOR MAGNETO-THERMOELECTRIC AND THERMOMAGNETIC COOLING"

(平成7年10月30日受理)