イオンビームスパッタ法による CoSb_3 薄膜の 作製と熱電特性^{*1}

山下 裕一^{1,*2} 松井 利之² 森井 賢二²

¹大阪府立大学大学院工学研究科

²大阪府立大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 5 (2000), pp. 351-354

Papers from JIM Fall Meeting (1999)

© 2000 The Japan Institute of Metals

Thermoelectric Properties of CoSb_3 Thin Films Prepared by Ion-Beam Sputtering

Yuichi Yamashita^{1,*2}, Toshiyuki Matsui² and Kenji Morii²

¹Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, Osaka Prefecture University,
Sakai 599-8531

²College of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

In order to synthesize thin films of a CoSb_3 compound, thin Co/Sb multi-layered films were prepared by an ion-beam sputtering method, and annealed in a temperature range between 673 and 773 K for 1 to 3 h in a vacuum atmosphere. The effects of both chemical composition and annealing conditions on the CoSb_3 phase evolution were evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The thermoelectric properties of the annealed films were studied at elevated temperatures. The results obtained are summarized as follows: In a rather wide composition range such as 70 to 85 at% Sb, thin films consisting of a CoSb_3 single phase were successively synthesized. The CoSb_3 films showed a p-type semiconducting character, and their thermoelectric transport properties were found to be nearly closed to those of bulk materials reported so far. It was also found that the grain size, electrical conductivity and Seebeck coefficient of the CoSb_3 films were dependent on their chemical composition after annealing.

(Received December 20, 1999; In Final Form, February 22, 2000)

Keywords: thermoelectric material, skutteldite compound CoSb_3 , thin film thermoelectrics, multi-layered film, solid-state reaction, thermoelectric properties

1. 緒 言

電子デバイスの高性能化、高集積化に伴い動作中に発生する熱の制御が重要な課題の一つとなっている¹⁾。薄膜熱電変換材料はデバイスレベルでの熱管理を可能にする材料としてその開発が期待されている^{2,3)}。

CoSb_3 はスクッテルダイト構造(CoAs_3 型, $\text{Im}\bar{3}$, $a=0.9039$ nm)を持つ化合物で、狭いバンドギャップと高い正孔移動度を特徴とする p 型半導体である^{4,5)}。単位格子は 8 つの Co サブ格子よりなり、その内の 6 つが Sb リングを含み、残り 2 つは空となっている。このような構造上の特徴のために、 CoSb_3 化合物は例えば不純物のドーピングあるいは空の Co サブ格子への第 3 元素添加などにより大きな電子構造の変化、したがって熱電的特性の改善が期待され、新しい熱電変換材料としての可能性を秘めていると考えられている⁶⁾。このため、 CoSb_3 に関して活発な研究が進められているが、これらの多くはバルク材に関するものが主で^{4,5,7,8)}、例えば電子デバイスへの応用を想定した CoSb_3 薄膜に関する研究報告は少ないのが現状である^{9,10)}。

本研究では以上のような観点から CoSb_3 化合物をとりあ

げ、その薄膜化を検討することにした。これまでに、 CoSb_3 焼結体をターゲットとした rf-マグネトロン・スパッタ法⁹⁾、レーザー・アブレーション法¹⁰⁾による CoSb_3 薄膜作製の報告があるが、いずれも構成元素の蒸気圧が大きく異なるために薄膜の組成制御に大きな課題が残るとされている。本研究では薄膜化の方法としてイオンビーム・スパッタ (IBS) 法と固相反応法を組合せた。この手法は多層膜の作製と固相反応による相形成を分離することができ、薄膜組成の制御が容易であるという利点を有する¹¹⁾。なお、真空蒸着 Y/Fe/Sb 多層膜の熱処理によって準安定 $\text{YFe}_4\text{Sb}_{12}$ 相を合成した例も報告されている¹²⁾。このように多層膜の固相反応法は微量元素の添加や準安定相の形成に対しても有効な手法である。

2. 実験方法

本実験では CoSb_3 相を Co/Sb 多層膜の固相反応によって合成する方法を検討する。多層膜は Ar ガスを動作ガスとする IBS 法により作製した。ターゲットには 99.997% の Co 板および 99.9999% の Sb 板を用いた。成膜室を 5.0×10^{-5} Pa 以下の真空度に排気後、Ar ガス圧を 8×10^{-2} Pa とし、放電電圧/電流を 7 kV/7 mA の条件でスパッタを行った。基板にはガラス (Corning #7059) を用い、基板温度は室温とした。なお、ガラス基板はアセトンによる超音波洗浄後、成膜室で脱ガス処理を行うとともに、ターゲット表面をプレスパッタ

^{*1} 1999年11月22日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka Prefecture University)

により清浄化した。

多層膜は Co と Sb をそれぞれ所定時間の間スパッタすることにより作製した。Co/Sb 層の周期を 8 nm とし、これを 30 回積層し、総膜厚を 240 nm とした。Fig. 1 にその模式図を示す。多層膜の平均組成は Co/Sb 層の相対厚さを変化させることにより調整した。本研究では、CoSb₃ 相の合成を目的としているので、この相の化学量論組成 (Co : Sb = 1 : 3) を中心に、数種類の組成の多層膜を設計した。

作製した多層膜に真空炉中で 673~773 K の温度範囲で、1~3 h の熱処理を加え Co/Sb 層の固相反応を進めた。固相反応に伴う相形成の経過を X 線回折 (CuK α 線) により調べると同時に、膜のミクロ組織を透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。TEM 用試料は膜面平行にイオンミリングにより作製した。また熱処理前後の薄膜の平均組成を X 線マイクロアナライザー (EPMA) により分析した。

固相反応後の薄膜について、4 探針法による直流伝導度および熱起電力の測定を行った。なお、測定は真空中で、室温~573 K の温度範囲とした。試料に与えた温度差 ΔT (2~5 K) および測定された熱起電力 ΔV より、ゼーベック係数 $\alpha = \Delta V / \Delta T$ を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 固相反応に伴う相形成

まず、作製された Co/Sb 組成の異なる多層膜について、膜組成と多層膜構造について検討した。いずれの試料においても、ほぼ設計組成に近い Co/Sb 組成を持つ多層膜が作製された。実験に用いた試料の名称、熱処理前後の EPMA 分析の結果を Table 1 に示す。多層膜試料の低角度域での X 線回折パターンには 0 次ピークのサテライトとして 3~4 次のピークが認められ、周期性のよい Co/Sb 層の積層が形成されている。しかし高角度域のパターンには鋭いピークは観察できず、多層膜を構成する Co および Sb 層はアモルファスもしくは微細粒組織であると推測できる。

次に、これらの試料に固相反応を起こすために 673~773 K, 1~3 h の熱処理を加え、膜組成の変化と相形成挙動を調べた。熱処理後の膜組成は全体的に Sb 量が減少する傾向が認められた。一例として 673 K, 1 h での結果を Table 1 に

Fig. 1 Schematic illustration of the multi-layered thin film of cobalt and antimony.

Table 1 Compositions (atom.%) for as sputtered and annealed Co-Sb samples measured by EPMA.

Samples	Compositions (Co/Sb ratio)	
	As sputtered	Annealed (673 K, 1 h)
No. 1	1 : 6.14	1 : 3.27
No. 2	1 : 3.46	1 : 3.15
No. 3	1 : 3.39	1 : 3.12
No. 4	1 : 2.55	1 : 2.51
No. 5	1 : 2.09	1 : 1.96

示す。この傾向は高温、長時間の熱処理で、Sb リッチの試料において顕著であったことから、固相反応の過程で Sb が膜から離脱 (昇華) することに起因すると考えられる。この点からは、低温、短時間の熱処理ほど好ましいといえる。なお、No. 2 および No. 3 の試料では熱処理によって CoSb₃ の化学量論組成に近い薄膜が得られていることがわかる。

Table 1 にあげた試料に対して 673 K, 1 h の条件で固相反応させた後の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。なお参考のために CoSb₃ 相と CoSb₂ 相の計算回折強度を加えた。この図より No. 5 試料を除けば 70~85 at% Sb の範囲ではほとんど配向性を持たない CoSb₃ 単相膜が形成されていることがわかる。X 線回折パターンから概算される CoSb₃ の格子定数は 0.9034 nm でバルク結晶において報告されている値 (0.9039 nm)⁴⁾ とほぼ等しいことがわかった。No. 5 試料には CoSb₂ 相の形成が見られるが、これは熱処理前の膜組成が Co : Sb = 1 : 2.09 となっており、CoSb₂ 相の量論組成にほぼ等しいことによると考えられる。また、熱処理前の膜組成が 75 at% Sb 以上の試料では、例えば No. 1 試料のように CoSb₃ の量論組成からかなり外れていても熱処理後には化学量論組成に近い値となっている。このことは、CoSb₃ の形成に伴って余分の Sb が固相反応中に離脱することを意味している。

その他の条件で熱処理した試料においても上と同様の相形成挙動が認められたが、高温、長時間の熱処理ほど、Sb の離脱に伴う膜表面の劣化が観察された。このため以下の観察、測定には 673 K, 1 h の熱処理を施した試料を用いた。

次に、固相反応 (673 K, 1 h) 後の試料のミクロ組織を TEM 観察した。その結果を Fig. 3 に示す。いずれの試料においても組織はほぼ等軸的な結晶粒により構成されているが、平均粒径は膜組成に依存する傾向にある。CoSb₃ の化学量論組成に近い No. 2 および No. 3 の試料では 100~200 nm, Co リッチの組成の No. 4 試料では 80~100 nm と見積

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of the samples annealed at 673 K for 1 h.

Fig. 3 TEM micrographs of the samples annealed at 673 K for 1 h.
A: sample No. 1, B: sample No. 2, C: sample No. 3, and D: sample No. 4.

もられる。これに対しSbリッチのNo. 1試料では30~40 nm とかなり微細な粒径であった。なお、回折パターンはいずれも CoSb_3 相からのリングにより指数づけできるものであった。したがって、これらの試料においてはミクロ的にもほぼ CoSb_3 単相膜が形成されていると考えられるが、Table 1 に示した熱処理後の試料についての組成分析結果を考慮すると、微量の未反応SbあるいはCoないしこれらの酸化物が存在している可能性もある。No. 1 および No. 4 試料では熱処理前の組成が化学量論組成からかなりずれているためにこれら微細第2相を含んでいる可能性があり、このため粒成長が抑制され比較的小さな結晶粒になったと推測される。さらに、No. 1 試料については熱処理中のSbの離脱により著しい膜厚の減少が認められたので、次のような可能性も指摘できる。すなわち、多層膜における膜厚減少は単位体積あたりの層界面の比率を増加し、層界面はさらに化合物結晶の優先的核形成の場を与えるので、結果として膜厚の減少が微細粒の形成につながったと考えることができる。

本研究の固相反応で得られた CoSb_3 薄膜 (No. 2, No. 3) は上述のようにほぼ化学量論組成で、ほとんど配向性をもたず、また薄膜の結晶粒径は焼結法や溶融法で作製されるバルク材のそれに比較して1桁あるいはそれ以上小さい⁷⁾といった特徴を有している。

3.2 CoSb_3 薄膜の熱電気的特性

固相反応(673 K, 1 h)によりほぼ CoSb_3 単相膜が得られた試料 (No. 1~No. 4) について、電気的特性を調べた。Fig. 4 にこれら試料の直流伝導度 σ の温度依存性を示す。いずれの試料においても、室温以上の温度域で温度とともにゆるやかに伝導度が増大し、いわゆる半導体的特性が認められる。500 K を超える領域では伝導度の増大がわずかに大きくなるがそれ以下の領域では $\log \sigma$ と $1/T$ のプロットはほぼ直線に近似できる。伝導度を次式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{\text{cond}}/k_B T)$ にフィットさせて求められた電気伝導の活性化エネルギー (E_{cond}) は No. 2, No. 3: 18 meV, No. 4: 16 meV, No. 1: 6 meV と見積もられた。なお上式で σ_0 は定数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。活性化エネルギーの2倍をこの領域での不純物準位 (E_A) と仮定すると本研究での CoSb_3 薄膜の E_A は 12~36 meV 程度の値となる。 CoSb_3 結晶に関する最近のバンド計算¹³⁾ではエネルギーギャップ E_g が 0.22 eV と推定されていることを考慮すると、ギャップ内に不純物あるいは欠陥などによる準位が生じている可能性がある。しかし、 E_g を 50 meV と推定するバンド計算結果も報告¹⁴⁾されているので現状では断定できない。また、Fig. 4 は伝導度の値が試料の組成によってかなり変化することを示している。No. 1 および No. 4 試料がやや低い伝導度を示すのは、前節

Fig. 4 Temperature dependence of dc conductivity of the samples annealed at 673 K for 1 h.

で述べたように、熱処理前の多層膜組成が CoSb_3 の化学量論組成からずれていることによって生ずる微量第 2 相の形成ないし粒径の減少に関係すると考えることができる。なお、得られた CoSb_3 薄膜の電気伝導度は CoSb_3 焼結体について報告されている値^{7,8)}とほぼ同程度である。

次に、これら試料のゼーベック係数 α の温度依存性を Fig. 5 に示す。 α の符号はいずれの試料についても正であり、本研究の CoSb_3 薄膜が p 型の半導体であることを示している。 300~600 K の温度範囲で α はほぼ直線的に増大し、No. 2 試料では 573 K で 120 $\mu\text{V/K}$ の値を示した。また、各試料の α には上述の伝導度の場合と同様の膜組成依存性が認められ、微量第 2 相ないし結晶粒径とゼーベック係数との相関が推測される。なお、バルク CoSb_3 結晶においても、 α は温度の上昇に伴って増大する傾向が認められ、200 $\mu\text{V/K}$ 程度の値に達することが報告されている^{4,6,8)}。本研究での CoSb_3 薄膜の α はそれに比較すれば全体的に若干小さな値となっている。上の議論から推測すると、これは実験で得られた CoSb_3 薄膜では一般的なバルク材に比較して結晶粒径が 1 μm 以上も小さい⁷⁾ことや微量不純物量が異なることなどに関係していると考えられる。しかし、結論はゼーベック係数と直接的に関係するキャリア濃度、移動度あるいは有効質量等の測定を通じた検討を待たねばならない。

以上のように、固相反応によって得られた CoSb_3 薄膜も焼結法などで作製されたバルク材とほぼ同程度の熱電気特性を示すことがわかった。

4. 結 言

スクワレルダイト型 CoSb_3 化合物の薄膜化を目的として、IBS 法により作製した Co/Sb 多層膜の固相反応を検討し、得られた薄膜の熱電気特性を評価した。主な結果をまとめると以下ようになる。

(1) 積層周期 8 nm, Co/Sb 組成比 1/4, 積層回数 30 とした Co/Sb 多層膜に真空炉中で 673 K, 1 h の熱処理を加えることにより、ほぼ化学量論的組成をもつ CoSb_3 単相薄膜を合成することができた。そのミクロ組織は平均粒径 100~120 nm の等軸組織であった。

Fig. 5 Temperature dependence of Seebeck coefficients of the samples annealed at 673 K for 1 h.

(2) CoSb_3 薄膜の粒径、電気伝導度、ゼーベック係数の値は膜組成に依存する傾向を示した。

(3) CoSb_3 薄膜は p 型半導体的特性を持ち、室温での直流伝導度は $2 \times 10^4 \Omega\text{m}$, 573 K でのゼーベック係数は 120 $\mu\text{V/K}$ 程度の値を示した。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金基盤研究(B)の援助を受けて行われたことを付記し、合わせて感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. N. Liao, C. Chen and K. N. Tu: J. Appl. Phys., **86**(1999), 3204-3208.
- 2) Il-H. Kim and D-H. Lee: J. Mater. Res., **12**(1997), 423-429.
- 3) T. Ohta: Materia Japan, **35**(1996), 956-960 (in Japanese).
- 4) D. Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling, M. F. Hundley, E. J. Peterson and I. D. Thompson: Phys. Rev., **B52**(1995), 4926-4931.
- 5) E. Arushanov, K. Fess, Ch. Kloc and E. Bucher: Phys. Rev., **B56**(1997), 1911-1917.
- 6) B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakov, V. Keppens and J. D. Thompson: Phys. Rev., **B56**(1997), 15081-15089.
- 7) H. Anno, K. Hatada, H. Shimizu and K. Matsubara: J. Appl. Phys., **83**(1998), 5270-5276.
- 8) S. Katsuyama, Y. Shichijo, M. Ito, K. Majima and H. Nagai: J. Appl. Phys., **84**(1998), 6708-6712.
- 9) H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara, K. Kishimoto and T. Koyanagi: International Conference on Thermoelectrics, (1996), 435-439.
- 10) H-M. Christen, D. G. Mandrus, D. P. Norton, L. A. Boatner and B. C. Sales: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 478(1997), 217-222.
- 11) N. Hayahi, K. Morii, T. Matsui and Y. Nakayama: Mater. Sci. and Eng., **B10** (1991), 209-215.
- 12) M. D. Hornbostel, H. Sellinschegg and D. C. Johnson: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 478 (1997), 211-216.
- 13) I. O. Sofo and G. D. Mahan: Phys. Rev., **B58**(1998), 15620-15623.
- 14) D. J. Singh and W. E. Pickett: Phys. Rev., **B50**(1994), 11235-11238.