Film deposition and annealing treatment of sputtered bismuth telluride based thin films

スパッタリング法によるビスマステルライド系薄膜熱電素子の成膜およびアニール処理

Yusuke SASAKI, Ken TAKAYAMA and Masayuki TAKASHIRI

Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211(EX.4203) FAX: +81-463-50-2096 e-mail: takashiri@tokai-u.jp

(Received 9 March, 2015 Accepted 10 April, 2015)

In an effort to fabricate thin film thermoelectric generators, we prepared p-type antimony telluride and n-type bismuth telluride thin films by using a RF magnetron sputtering, after which a thermal annealing was implemented. We investigated the relationship between the annealing temperatures and the properties of both types of the thin films. The structural properties were analyzed by x-ray diffraction patterns and scanning electron microscope. The in-plane electrical properties, which were the electrical conductivity, Seebeck coefficient and power factor, were estimated at room temperature. As a result, the surface morphology of both types of the thin films exhibited nano-sized pores as the annealing temperature increased possibly because of the evaporation of tellurium atoms. This evaporation also induced to increase the defect density of both types of the thin films, and to be degraded their electrical properties. Therefore, we resulted in the higher thermoelectric properties at the annealing temperature of 300°C; antimony telluride: $\sigma S^2 = 18.8 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ and bismuth telluride: $\sigma S^2 = 20.9 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$.

Keywords : Bismuth telluride based thin films, Sputtering, Annealing treatment

I. INTRODUCTION

熱電変換素子の材料開発の歴史は長く、1950年代にその端を発し、それ以降、脈々と研究開発が続けられている。¹ 熱電変換素子の最大の魅力は熱を電気に、または電気を熱に直接変換ができることである。熱から電気への変換はゼーベック効果であり、電気から熱への変換はペルチェ効果によるものである。熱電変換素子を利用したデバイスはP型素子とN型素子の2種類から成り、それらを直列に接続した構造になっている。デバイスの発電・冷却性能の優劣は熱電素子材料の特性に左右される。その材料性能を示す評価方法の1つとしてパワーファクター $P.F.$ があり、 $P.F. = S^2 \sigma$ で表せる。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率である。

特に熱電発電デバイスは、東日本大震災による原発事故により再生可能エネルギーを使った発電技術の一つとして注目を集めている。この熱電発電技術の利用方法は2つに大別できる。1つ目は省エネ、省コストを目的とした熱エネルギー回収発電としての利用であり、もう1つはわずかな環境中の温度差を利用した微小電力発電における利用である。前者では、モジュール価格や発電効

率、寿命により発電システムの経済性が決まるため、熱電材料の性能向上が強く望まれる状況である。一方、後者の微小電力発電技術は半導体産業が得意としてきた量産技術によるデバイスの低コスト化が重要であり、超低消費電力のアプリケーション開発の進展に伴い、今後大きな市場の創成が期待できる。例えば、航空機の故障診断におけるワイヤレスセンサシステムへの利用などセンサ電源への用途が注目されている。²

このように微小温度差で発電できるデバイスを作製する上で最も重要な技術は、薄膜の成膜技術と熱電材料の選択である。薄膜熱電素子の成膜方法には、スパッタリング法、³ めっき法、⁴ フラッシュ蒸着法⁵ などがある。中でもスパッタリングは基板への密着力の強い薄膜の作製や合金系のターゲットの組成比をほぼ保ったまま薄膜の作製が可能である。

熱電材料に関しては、使用できる温度域によって様々な材料が提案されている。このうち室温付近で最も高い性能を示す熱電材料はビスマス-テルライド系合金である。⁶ この材料は六方晶の構造を持っており、単位胞には18個のビスマス原子と27個のテルル原子が含まれる。

このビスマステル材料は本来はN型の半導体特性を示すが、ビスマス原子をアンチモン原子に置換することでP型半導体になる。このように、同じ構造を持った材料でN型、P型を制御できることは熱電デバイスを作製する上で非常に有利である。それは2つの材料がほぼ同じ熱収縮・膨張特性を持つことから、デバイスに温度差を負荷しても破壊されにくいためである。

本研究では、ビスマステルライド系薄膜熱電デバイスの作製を最終的な目標として、N型ビスマステル膜(Bi-Te)とP型アンチモンテルル(Sb-Te)薄膜をRFマグネトロンスパッタ法を用いて作製した。成膜後、薄膜物性の改善のためにアニール処理を行った。薄膜の評価は構造的特性と電気的特性の両面から実施した。

II. EXPERIMENTAL

まず、P型のアンチモンテルル(Sb-Te)およびN型のビスマステル(Bi-Te)薄膜熱電素子をRFマグネトロンスパッタリング装置(Tokuda, CFS-8EP)を用いて成膜した。ターゲットはP型薄膜の成膜では直径4インチの高純度(99.9%)ターゲットSb(40 at.%) - Te(60 at.%) (高純度化学研究所製)を用い、N型では直径4インチの高純度(99.9%)ターゲットBi(30 at.%) - Te(70 at.%) (高純度化学研究所製)を使用した。基板はガラス基板(EAGLE XG) (縦: 30 mm, 横: 20 mm, 厚さ: 1.1 mm)を使用した。成膜条件として、雰囲気ガスは高純度Arガスであり、成膜圧力は1.0 Paとした。印加RFパワーは200 kWとし、基板加熱は行っていない。また膜厚の均一性を保つために、基板ホルダーを20 rpmで回転させた。成膜時間は60分間とし、得られた膜厚は約0.5 μm であった。

アニール処理は電気炉を用いて行った。雰囲気ガスとしてAr(95%) - H₂(5%)を用いた。アニール温度は200°C, 300°C, 400°Cとし、昇温は4K/minで行い、所定のアニール温度で60分間保持した。アニール処理後、炉内の温度が100°C以下になるまで雰囲気ガスを流し続け試料を取り出した。

次に、構造的特性として走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察とX線回折による結晶学特性を評価した。結晶粒径はX線回折を用いて得られた回折強度の半値幅からシェラーの式を用いて平均結晶粒径を算出した。⁷ 電気的特性として電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S とパワーファクター $P.F.$ ($P.F. = S^2 \sigma$)を室温で評価した。電気伝導率の測定には4端子抵抗測定装置(NAPSON, RT-70V)を用いた。ゼーベック係数の測定では、ヒートシンクとヒータ間に作製した試料を置き、その表面にK熱電対を固定し、膜面方向に温度差を0~4 Kを与えたときに発生する熱起電力から算出した。得られた熱起電力にはK熱電対の材料であるアルメルとクロメル熱起電力を含んでいるため、その分を差し引いて熱電薄膜のみのゼーベック

係数を算出した。パワーファクター $P.F.$ は得られた電気伝導率 σ とゼーベック係数 S から算出した。

III. RESULTS AND DISCUSSION

図1にSb-Te薄膜およびBi-Te薄膜の表面SEM像を示す。Sb-Te薄膜では、アニール温度200°Cまで凹凸のない表面が観察されたが、アニール温度300°C, 400°Cでは表面に小さな空孔が見られた。同様にBi-Te薄膜においてもSb-Te薄膜と同じくアニール温度200°Cまで凹凸のない表面が観察されたが、アニール温度300°C, 400°Cは表面に小さい空孔が観察された。このようにSb-Te薄膜およびBi-Te薄膜どちらの薄膜においてもアニール温度300°C以上で構造に大きな変化が生じた。この原因として、Te原

Fig. 1. Surface morphologies of p-type Sb-Te and n-type Bi-Te thin films on glass substrates imaged using SEM. (a)–(d) are images of Sb-Te films that were unannealed sample, annealed samples of 200°C, 300°C, and 400°C, respectively. (e)–(h) are images of Bi-Te thin films that were unannealed sample, annealed samples of 200°C, 300°C, and 400°C, respectively.

子が薄膜から蒸発した影響であると考えられる。

図2にSb-Te薄膜およびBi-Te薄膜のX線回折結果を示す。Sb-Te薄膜では、アニール処理を行った薄膜は(0 1 5), (1 0 10)に強い回折ピークを示した。また、アニール温度が高いほど強い回折ピークを示した。しかし、アニール処理を行ってない試料は回折ピークが見られなかった。これは、この薄膜がアモルファス構造であることを示している。Bi-Te薄膜では、アニール処理を行った薄膜は(0 0 15), (0 1 5), (1 0 10)に強い回折ピークを示した。特に(0 0 15)はアニール温度が高くなるほど強い回折ピークを示した。これはアニール温度を高めることでc軸配向が進行していることを示す。

図3にSb-Te薄膜およびBi-Te薄膜の平均結晶粒径とアニール温度の関係を示す。平均結晶粒径はSb-Te薄膜およびBi-Te薄膜のX線回折から得られた(0 1 5)の回折ピークの半値幅から算出した。Sb-Te薄膜において、アニール未処理の薄膜はアモルファス状であるため、結晶粒径を0 nmとした。Sb-Te薄膜ではアニール温度が300°Cまで結晶粒径が大きくなる傾向があり、最大結晶粒径は97 nmであった。それ以降のアニール温度では、結晶粒径はわずかな減少が見られた。同様に、Bi-Te薄膜においてもアニール温度が300°Cまで結晶粒径が大きくなる傾向があり、最大結晶粒径は94 nmであった。それ以降のアニール温度では、結晶粒径はわずかな減少が見られた。Sb-Te薄膜とBi-Te薄膜で同様の傾向を示す理由はどちらもビスマステルライド系六方晶の結晶構造を持っているからだと考えられる。また、両者ともに400°Cで結晶粒径が少し小さ

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of p-type Sb-Te and n-type Bi-Te thin films.

くなった。これはTe原子の蒸発したことが原因であると考えられる。

図4にSb-Te薄膜およびBi-Te薄膜の電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S 、パワーファクター $P.F.$ とアニール温度の関係を示す。Sb-Te薄膜の電気伝導率は、アニール未処理と200°Cでアニール処理したサンプルの電気伝導率が非常に小さい値になった。これはアモルファス成分が電子輸送を妨げているためであると考えられる。

Fig. 3. Average grain size of p-type Sb-Te and n-type Bi-Te thin films as a function of annealing temperature.

アニール温度をそれ以上にする、Sb-Te薄膜の電気伝導率は急激に上昇し、最大値はアニール温度400°Cで3481 S/cmになった。一方、Bi-Te薄膜の電気伝導率に関して、アニール未処理サンプルの電気伝導率はSb-Te膜と同様に非常に低い値を示した。この原因はBi-Te薄膜とSb-Te薄膜で同じであると考えられる。しかし、アニール温度を200°Cにした時、Bi-Te薄膜の電気伝導率は比較的高い値を示した。これはBi-Te薄膜がSb-Te薄膜よりも低温で結晶化が進行していることを示す。さらにアニール温度を300°Cにしても、電気伝導率はほとんど変化がなく、最大値はアニール温度300°Cで862 S/cmになった。さらにアニール温度を400°Cまで上昇させると電気伝導率は減少した。Sb-Te薄膜とBi-Te薄膜を比較した場合、アニール温度400°Cにおける電気伝導率の傾向が反対になっている。この原因として考えられることは、Te原子の蒸発により発生した欠陥の特性の違いである。P型Sb-Teにおいて発生した欠陥はキャリアを供給する作用をしており、N型Bi-Teにおいて発生した欠陥はキャリアをトラップする働きをしていると推測できる。⁸

ゼーベック係数では、P型であるSb-Te薄膜はプラスの値に高いほどゼーベック効果が高く、0に近いほど低い。また、N型であるBi-Te薄膜はマイナスの値に高いほどゼーベック効果が高く、0に近いほど低い。Sb-Te薄膜はアニール温度300°Cまでは大きな変化が見られず、最大値は150 μ V/K(アニール温度300°C)になった。さらにアニール

Fig. 4 (a) Electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor of p-type Sb-Te and n-type Bi-Te thin films as a function of annealing temperature.

温度を400°Cにするとゼーベック係数は劣化した。一般にゼーベック係数はキャリア濃度と反比例の関係が知られている。⁹ よって、アニール温度400°Cにおけるゼーベック係数の劣化は欠陥が発生したことによるキャリア濃度の増加が原因であると考えられ、これは電気伝導率の上昇とも現象としての整合性がある。Bi-Te薄膜のゼーベック係数に関しても、同様な傾向が見られた。アニール温度300°Cまで大きな変化が見られず、最大値は-155 μV/K(アニール温度300°C)となった。さらにアニール温度を400°Cにするとゼーベック係数は大きく劣化した。この劣化の原因もSb-Teの場合と同様に、Te原子の蒸発による欠陥の発生のためであると考えられる。

パワーファクターでは、Sb-Te薄膜はアニール温度が高いほど高い値を示す傾向があった。300°Cでのパワーファクターは18.8 μW/(cm·K²)であり、最大値はアニール温度

400°Cにおける20.0 μW/(cm·K²)であった。Bi-Te薄膜はアニール温度300°Cが最も高く、20.9 μW/(cm·K²)となり、アニール温度400°Cで急激に低下した。これはアニール温度400°CでのTe原子の蒸発による欠陥生成の影響がBi-Teの方が顕著現れたためであると考えられる。

よって、本研究の最終目標であるビスマステルライド系薄膜熱電デバイスの作製において、アニール温度300°Cが最適であると考えられる。これは、P型とN型ともにアニール温度300°Cのパワーファクターが高い値を示していることと、デバイスをアニール処理する際、P型とN型薄膜を同じ温度でアニール処理する方がデバイスプロセスを簡便化できるためである。

IV. CONCLUSION

薄膜熱電デバイスの作製を最終的な目的としてP型Sb-Te薄膜とN型Bi-Te薄膜をRFマグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。成膜後、薄膜物性の改善のためにアニール処理を行った。Sb-TeとBi-Teの両方の薄膜において、アニール温度を高めると表面に小さな空孔が観察された。これは薄膜表面からTe原子が蒸発したためであると考えられる。電気的特性に関しても高温アニールにおけるTe蒸発が誘発した欠陥密度の上昇により、電気伝導率とゼーベックの値に大きな変動が見られた。よって、本研究の実験結果からアニール温度300°Cが最も良好な熱電性能が得られることが判明した。今後、熱電デバイスの作製においては、このアニール条件をベースとする予定である。

ACKNOWLEDGMENT

本研究の薄膜の評価・分析に協力していただいた東海大学の喜友名浩史氏、初田直樹大学院生、草ヶ谷喬介大学院生に感謝する。

REFERENCES

- ¹ H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, Br. J. Appl. Phys. 5, 386 (1954).
- ² D. Samson, M. Kluge, Th. Becker and U. Schmid, Sens. Actuators, A 172, 240 (2011).
- ³ K. Kusagaya, H. Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki and M. Takashiri, J. Electron. Mater. DOI: 10.1007/s11664-014-3496-4 (2014).
- ⁴ N. Hatsuta, K. Matsuoka and M. Takashiri, J. Adv. Sci. 25, 22 (2013).
- ⁵ M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki and H. Tsukamoto, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., Ser. A 72, 1793 (2006).

- ⁶ D. M. Rowe, CRC handbook of Thermoelectrics, (CRC press ISBN 0-8493-0146-7, 1995), pp. 211-256.
- ⁷ V. Uvarov and I. Popov, Mater. Charact. 58, 883 (2007).

- ⁸ C.-N. Liao and T.-H. She, Thin Solid Films 515, 8059 (2007).
- ⁹ G. J. Snyder and E. S. Toberer, Nat. Mater. 7, 105 (2008).