Structural evaluation of Bi₂Te₃ thin films prepared by hydrogen-argon mixing sputtering

水素-アルゴン混合スパッタリング法により作製した Bi₂Te₃ 薄膜の構造評価

Kousuke TAKANO, Jun HAMADA and Masayuki TAKASHIRI

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

TEL: +81-463-58-1211(EX.6232) FAX: +81-463-50-2426 e-mail: takashiri@tokai-u.jp

(Received 29 January, 2018 Accepted 22 March, 2018)

We prepared bismuth telluride (Bi₂Te₃) thin film using radio-frequency magnetron sputtering with different H₂-Ar gas mixing ratios, and investigated the structural properties of the Bi₂Te₃ thin films. The deposition rate of the thin films decreased as the mixing ratio was increased because tellurium atoms were lost from the films via the chemical reaction between the tellurium and hydrogen atoms. This phenomenon was supported with the results of the other analyses such as scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalyzer (EPMA), and X-ray diffraction method (XRD). The highest crystallinity was obtained at the H₂-Ar gas mixing ratio of 5%. When the H₂ gas was introduced, the oxygen concentration near film surface decreased. Therefore, we conclude that the crystallinity and dense structure of Bi₂Te₃ thin films improved by introducing an optimal amount of hydrogen gas in the sputtering deposition. It can be expected that the electrical conductivity of the thin films improves owing to the enhancement of electron transport.

Keywords : Hydrogen-argon mixing, RF magnetron sputtering, Bi₂Te₃ thin films

I. INTRODUCTION

熱電変換素子（熱電素子）は熱と電気を直接エネルギー変換ができる材料である。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。熱電素子の性能を示す第一の指標は無次元性能指数 ZT であり、 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で表せる。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率である。 ZT が向上することで熱から電気への発電効率、電気から熱への加熱・冷却効率を高めることができる。

特に近年、ゼーベック効果を利用した熱電発電技術は環境発電分野で注目を集めている。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、^{1,2} 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。³⁻⁵ 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、体温を熱源とした体調管理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。^{6, 7}

このように微小温度差で発電できるデバイスを低コストでかつ微細に作製する上で最も重要なことは、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、めっき法、⁸⁻¹¹ 真空蒸着法、^{12, 13} スパッタリング法^{14, 15} などがある。中でもスパッタリング法は一度に多くの試料を作製することが可能であり、さらに厚膜の作製が可能であることから、産業への展開に有利であると考えられる。

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ル (Bi₂Te₃) 系材料である。¹⁶⁻¹⁸ この材料は六方晶の構造を持って

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2017 SAS Symposium.

おり、 a, b 軸と c 軸方向の格子定数が大きく異なる(a, b 軸:0.438 nm, c 軸:3.048 nm)。このため、熱電物性に高い異方性があることが知られており、結晶構造や配向性の制御が熱電性能向上の大きな課題である。¹⁹⁻²⁴

スパッタリング法を用いた結晶構造や配向性を制御する方法として、アルゴンガス中に水素を少量添加する方法がある。ITO (Indium tin oxide)やZnO (Zinc oxide)などの透明導電膜においては、水素添加の効果が結晶構造や配向性の他に表面形状にも変化が現れることが確認されている。²⁵⁻²⁸

そこで本研究では成膜方法にスパッタリング法を用い、 Bi_2Te_3 を成膜する。その際、アルゴンガス雰囲気中に水素を微量加えることで、薄膜の結晶構造、配向性、表面形状にどのような影響が現れるのかを評価する。

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Bi_2Te_3 薄膜はRFマグネトロンスパッタリング装置(Tokuda, CFS-8EP)を用いてガラス基板(イーグルXG, サイズ: 25 mm × 30 mm × 1.1 mm)に成膜した。主な成膜条件をTable 1に示す。基板温度は200°Cとし、油拡散ポンプで真空排気を行った後、チャンパー内にアルゴンガスまたはアルゴン-水素混合ガスを導入して、チャンパー内圧力が1.0 Paになるようにした。なお、本研究では4種類のアルゴン-水素混合比[$\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{Ar})=0\%, 5\%, 10\%, 15\%$]を試験した。印加したRF電力と成膜時間は全ての試料において固定値を使用し、200 W-1時間とした。

Bi_2Te_3 薄膜の構造分析法として、表面形状の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)(Hitachi, S-4800)を用いた。表面の濡れ性の評価には、自動接触角計(Kyowa Interface Science, CA-V)を用いた。結晶構造および配向性の評価にX線回折(XRD)(Rigaku, Mini Flex 600)を用いた。薄膜の元素組成の分析には、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)(Shimadzu, EPMA-1610)を使用した。測定値の校正はこの装置にインストールされているZAF4プログラムを使用した。²⁹

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1に Bi_2Te_3 薄膜の成膜速度の H_2 -Arガス混合比

Table 1. Deposition condition of Bi_2Te_3 thin films.

$\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$	Substrate temperature (°C)	Input power (W)	Deposition pressure (Pa)	Deposition time (min)
0%	200	200	1.0	60
5%	200	200	1.0	60
10%	200	200	1.0	60
15%	200	200	1.0	60

Fig. 1. Deposition rate of Bi_2Te_3 thin films as a function of H_2 -Ar gas mixing ratio.

依存性を示す。純Arガス(混合比:0%)の成膜速度は0.28 nm/sである。 H_2 の混合比が高くなるにつれて、成膜速度が減少した。混合比が15%での成膜速度は0.19 nm/sとなり、混合比0%の成膜速度と比較して、31%低下した。

Figure 2に Bi_2Te_3 薄膜の各混合比における表面SEM観察結果を示す。この観察結果では、薄膜の表面形状が混合比に大きく依存することが判明した。混合比0%の薄膜では、長さが1 μm 以下の不定形で角の尖った結晶粒が隙間なく配列しており、凹凸が見られた。混合比を5%にすると、厚さが約0.1 μm 、直径が約0.5 μm で角に丸みのある六角形のプレート状結晶粒が隙間を作って配列している。さらに混合比を増加させて10%にすると、結晶粒は約0.1 μm になり、角砂糖の表面のように等方的な形状をした結晶粒が配列していた。なお、表面の凹凸はこの時が一番小さい。混合比が15%では、結晶粒の大きさは混合比10%のものと同程度であるが、結晶粒が丸みを帯び、粒子間の隙間が増加することで表面の凹凸構造が顕著になった。混合比10%から15%に増加した時の薄膜表面形状の変化は結晶粒がエッチングされたために起こったと考えられる。

Figure 3に Bi_2Te_3 薄膜表面の濡れ性の評価結果を示す。一般に固体表面の濡れ性の程度は材料の表面張力(単位面積当たりの表面エネルギー)と表面の粗さで決まる。³⁰ 表面張力が大きいほど表面の親水性が大きい。また、表面張力は表面の化学構造に依存し、表面修飾などで変化させることができる。一方、表面粗さの効果については、微細な凹凸構造を形成した固体表面は高い撥水性を示すことが報告されている。本研究では、混合比を高めると濡れ性が大きくなり、混合比が10%の時に濡れ性が最大になった。これは混合比10%の時の薄膜の凹凸が小さく、結晶粒が密に配列されている

Fig. 2. Surface morphology of Bi_2Te_3 thin films with different H_2 -Ar gas mixing ratios: (a) $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2) = 0\%$, (b) 5%, (c) 10%, and (d) 15%.

Fig. 3. Optical images of contact angle (CA) for Bi_2Te_3 thin films with different H_2 -Ar gas mixing ratios: (a) $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2) = 0\%$, (b) 5%, (c) 10%, and (d) 15%.

ことが要因であると考えられる。

Figure 4に Bi_2Te_3 薄膜の元素組成分析結果を示す。この結果によりOは混合比に依らずスパッタリングガス中に H_2 を導入することで低下することが確認された。EPMAによる分析では薄膜表面付近の元素組成分析を行っていることから、水素原子またはイオンによる還元作用で薄膜表面の酸素（表面自然酸化膜）が減少したためではないかと考えられる。また、薄膜の構成元素であるBiの原子量は混合比を高めると増加し、一方、Teは減少した。これは、薄膜中のTeとスパッタリングガス中のH原子が反応してテルル化水素（気体）が形成されることで、薄膜中のTeが減少したと考えられる。³¹ この考察は成膜速度の変化やSEMによる表面観察の結果（混合比を増加させると結晶粒間の隙間が大きくなること）とも関連付けることができる。

Fig. 4. Atomic composition of Bi, Te, and O as a function of H_2 -Ar mixing ratio.

Figure 5に混合比を変化させて作製した Bi_2Te_3 薄膜のXRDパターンを示す. 全てのサンプルにおいて, 検出された回折ピークは Bi_2Te_3 の標準試料(JCPDS 15-0863)ものと一致した. 全てのサンプルにおいて主な回折ピークは c 軸配向のピーク (001) と (015) である. この結果は得られた薄膜が c 軸方向に強く配向していることを示す. 回折ピークの半値幅は混合比が5%の時に最小であり, これは最も結晶性が高いことを示す. これはSEM観察において, 六角形のナノプレート状の結晶粒が見られることと相関があると考えられる. 一般に単結晶の Bi_2Te_3 ナノプレートは六角形の形状をしており, その直径がプレート厚に比べて大きいことが知られている.³²⁻³⁴ 混合比を5%よりも高めると, 最大の回折ピークの位置が(006)から(015)にシフトした. これは c 軸の配向性が混合比を高めると変化することを示している. 特に, 混合比15%では, 回折ピークが非常になくなるのと同時にピーク位置が高角度側にシフトした. これは Bi_2Te_3 のユニットセルが小さくなっていることを示している. この結果をEPAMの元素組成分析結果と照らし合わせると, Bi_2Te_3 薄膜中のTeが抜けることでその位置に格子空孔が形成され, その空孔を埋め合わせるように原子が寄り集まることでユニットセルが小さくなったと考えられる.

Fig. 5. XRD patterns of Bi_2Te_3 thin films with different H_2 -Ar mixing ratios.

IV. CONCLUSION

本研究では, スパッタリング成膜においてアルゴンガス雰囲気中に水素を微量加えることで, Bi_2Te_3 薄膜の構造特性にどのように影響があるのかを調査した. 薄膜の成長速度は H_2 混合比を高めると低下した. これは Bi_2Te_3 薄膜のTeがH原子と反応することで気相中に放出されたためであると考えられる. この現象はSEM,

EPMA, XRDの分析結果とも整合性が見られる. 結晶性が最も高いのは H_2 混合比が5%の時であった. H_2 ガスを加えるとH原子による還元反応で, 薄膜表面近傍の酸素濃度が減少した. よって, 少量の H_2 ガス(5%)を加えることで, Bi_2Te_3 薄膜の構造特性が向上することが示された. 今後の研究では, 熱電物性を評価する予定である.

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究は2017年度学部等研究補助金の支援を得て行われたものである. また, 本研究の構造評価にご協力頂いた東海大学・源馬龍太講師, 宮本泰男氏, 高橋杏奈氏, 細川祐一氏, 関侑平氏, 木村勇輝氏に感謝する.

REFERENCES

- 1 D. M. Rowe, *Renewable Energy*, 16, pp. 1251-1256 (1999).
- 2 L. Rauscher, S. Fujimoto, H. T. Kaibe and S. Sano, *Meas. Sci. Technol.*, 16, pp. 1054-1059 (2005).
- 3 K. Takayama and M. Takashiri, *Vacuum*, 144, pp. 164-171 (2017).
- 4 H. Yamamuro, N. Hatsuta, M. Wachi, Y. Takei and M. Takashiri, *Coatings*, 8, p. 22 (2018).
- 5 Y. Ito, M. Mizoshiri, M. Mikami, T. Kondo, J. Sakurai and S. Hata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56, 06GN06 (2017).
- 6 Leonov, T. Torfs, P. Fiorini and C. Van Hoof, *IEEE Sens. J.*, 7, pp. 650-657 (2007).
- 7 L. Francioso, C. D. Pascali, I. Farella, C. Martucci, P. Creti, P. Siciliano and A. Perrone, *J. Power Sources*, 196, pp. 3239-3243 (2010).
- 8 C. Boulanger, *J. Electron. Mater.*, 39, pp. 1818-1827 (2010).
- 9 K. Matsuoka, M. Okuhata and M. Takashiri, *J. Alloys Compd.*, 649, pp. 721-725 (2015).
- 10 C. V. Manzano, B. Abad, M. M. Rojo, Y. R. Koh, S. L. Hodson, A. M. L. Martinez, X. Xu, A. Shakouri, T. D. Sands, T. Borca-Tasciuc and M. M. Gonzalez, *Sci. Rep.*, 6, 19129 (2012).
- 11 N. Hatsuta, D. Takemori and M. Takashiri, *J. Alloys Compd.*, 685, pp. 147-152 (2016).
- 12 M. Takashiri, K. Kurita, H. Hagino, S. Tanaka and K. Miyazaki, *J. Appl. Phys.*, 118, 065301 (2015).
- 13 M. Takashiri, S. Tanaka and K. Miyazaki, *J. Electron. Mater.*, 43, pp. 1881-1889 (2014).
- 14 Z. Zhang, Y. Wang, Y. Deng and Y. Xu, *Solid*

- State Commun., 151, pp. 1520-1523 (2011).
- ¹⁵ K. Kusagaya and M. Takashiri, J. Alloys Compd., 653, pp. 480-485 (2015).
- ¹⁶ M. Takashiri, Y. Asai and K. Yamauchi, Nanotechnology, 27, 335703 (2016).
- ¹⁷ G. J. Snyder and E. S. Toberer, Nat. Mater., 7, pp. 105-114 (2008).
- ¹⁸ D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectronics*, (CRC press ISBN 0-8493-01-0146-7, 1995) pp. 211-256.
- ¹⁹ H. T. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata and I. Nishida, J. Phys. Chem. Solids, 50, pp. 945-950 (1989).
- ²⁰ K. Yamauchi and M. Takashiri, J. Alloys Compd., 698, pp. 977-983 (2017).
- ²¹ S. Kudo, S. Tanaka, K. Miyazaki, Y. Nishi, and M. Takashiri, Mater. Trans., 58, pp. 513-519 (2017).
- ²² B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, Science, 320, pp. 634-638 (2008).
- ²³ S. Kudo, H. Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki and M. Takashiri, J. Electron. Mater., 44, pp. 2021-2025 (2015).
- ²⁴ M. Takashiri, S. Tanaka, H. Hagino and K. Miyazaki, Int. J. of Heat and Mass Transfer., 76, pp. 376-384 (2014).
- ²⁵ K. Zhang, F. Zhu, C. Huan and A. Wee, Thin Solid Films, 376, pp. 255-263 (2000).
- ²⁶ S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol., A8, pp. 1399-1402 (1990).
- ²⁷ K. Zhang, F. Zhu and C. Huan, J. Appl. Phys., 86, pp. 974-980 (1999).
- ²⁸ J. L. Chung, J. C. Chen and C. J. Tseng, Appl. Surf. Sci., 255, pp. 2494-2499 (2008).
- ²⁹ S. Morikawa, Y. Satake and M. Takashiri, Vacuum, 148, pp. 296-302 (2018).
- ³⁰ S. Imabayasi, Review of Polarography, 54, pp. 115-121 (2008) (in Japanese).
- ³¹ M. Takashiri, Y. Shirakawa, K. Miyazaki and H. Tukamoto, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. Ser., 72, pp. 1793-1798 (2006) (in Japanese).
- ³² M. Takashiri, S. Tanaka and K. Miyazaki, J. Cryst. Growth, 372, pp. 199-204 (2013).
- ³³ M. Takashiri, S. Kai, K. Wada, S. Takasugi and K. Tomita, Mater. Chem. Phys., 173, pp. 213-218 (2016).
- ³⁴ C. Li, F. Kong, C. Liu, H. Liu, Y. Hu, T. Wang, J. Xu and F. Jiang, Nanotechnology, 28, 235604 (2017).