Thermoelectric properties of rf-sputtered CoSb₃ thin films on GaAs(100) substrate

rfスパッタ法によるGaAs(100)基板上CoSb₃薄膜の熱電気的特性

Hiroaki ANNO · Hiroko KANEKO, and Kakuei MATSUBARA

Science University of Tokyo in Yamaguchi, 1-1-1 Daigaku-dori, Onoda, Yamaguchi, 756 JAPAN

TEL: 81-836-88-4541 FAX: 81-836-88-4541 *e-mail: anno@ke.yama.sut.ac.jp

Tsutomu SAKAKIBARA

Aisin Cosmos R&D Co., Ltd., 5-50 Hachiken-cho, Kariya, Aichi, 448 JAPAN

TEL: 81-566-24-9293 FAX: 81-566-24-9045

Yasuhiro NOTOHARA

Kyushu Matsushita Electric Co., Ltd., 4-1-62 Minoshima, Hakata-ku, Fukuoka, Fukuoka, 812 JAPAN

TEL: 81-92-477-1780 FAX: 81-92-477-1389

Hirofumi TASHIRO

Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi, Kudamatsu, Yamaguchi, 744 JAPAN

TEL: 81-833-44-2541 FAX: 81-833-43-0295

Tsuyosi KOYANAGI

Yamaguchi University, 2557 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi, 755 JAPAN

TEL: 81-836-35-9453 FAX: 81-836-35-9452

(Received 16, September 1997 Accepted 8, December 1997)

The thin film growth of CoSb₃ on a GaAs(100) substrate (the resistivity: $10^7 \Omega \text{ cm}$) was made by using magnetron rf-sputtering, and the electrical and thermoelectric properties of the films were studied with relation to annealing temperature and film thickness. Polycrystalline films with the skutterudite structure were successfully grown on the GaAs(100) substrate. The obtained films were found to be *p*-type, and their hole mobility, electrical conductivity, and Seebeck coefficient depended significantly on the annealing temperature and the thickness. The Seebeck coefficient of $600 \mu\text{V/K}$, which is about three times as large as that for a *p*-type single crystal, was obtained for the thin film annealed at 750°C with thickness of 71 nm, and the power factor reached about $2 \times 10^{-4} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Keywords: Skutterudite, CoSb₃, Thin film, GaAs(100) substrate, Seebeck coefficient, Electrical conductivity

I. INTRODUCTION

従来、熱電半導体の熱電性能はキャリア濃度に対して最適な値をもち、材料によって性能の最大値があると考えられていた。しかし、超格子構造による量子サイズ効果¹やポテンシャル障壁を利用したエネルギーフィルタリング効果²など人工的な物性制御によって、あらゆる熱電材料で飛躍的な性能増大の可能性のあることが最近理論的に示された。この理論的背景を基に、Bi₂Te₃、PbTe、SiGe系などの従来の熱電半導体で薄膜や超格子の作製が行われ実験による検証と新しい可能性を探る研究が始まった。³ 一方、新規熱電材料としてスカッテルダイト構造をもつCoSb₃が最近注目されている。

^{4,5} この材料の主な特徴は、(1) 非常に高い正孔移動度をもつ、(2) 広い温度範囲で熱電性能が高い、(3) 豊富な化合物系があり新材料開発の上で有利、である。しかし、熱伝導率がBi₂Te₃系熱電材料と比較して数倍と大きいので、現在様々

な関連の新材料の開発が進められている。この新材料CoSb₃についても、さらに性能を向上させるためには、人工的な物性制御による新しい試みが必要である。しかし、この材料の薄膜や超格子成長の研究はまだ少ない。⁶ そこで、本研究はrfスパッタ法によりGaAs(100)基板（抵抗率： $10^7 \Omega \text{ cm}$ ）上へのCoSb₃薄膜の成長を試み、得られた薄膜の熱電気的特性と熱処理効果や膜厚との関連について調べた。

II. EXPERIMENT

CoSb₃薄膜の成長は、マグネトロンrfスパッタ法により行った。基板はGaAs(100)基板（抵抗率： $10^7 \Omega \text{ cm}$ ）、ターゲットはCoSb₃多結晶焼結体を使用した。得られたスパッタ膜の熱処理を 600°C および 750°C で不活性Arガス中で2時間行った。得られた薄膜のHall係数、電気伝導度、ゼーベック係数の測定を行った。

FIG.1. Electrical conductivity vs. inverse temperature for after-annealed CoSb₃ thin films with different thicknesses.

III. RESULTS AND DISCUSSION

スパッタ後、600℃および750℃のアニール後の薄膜のX線回折測定を行った。スパッタ後では多結晶CoSb₃の他にCoSb₂、Sbの異相が析出した。600℃のアニールにより異相の析出は殆ど無くなり、ほぼ多結晶CoSb₃薄膜となった。さらに、750℃のアニールにより、特定の(310)、(210)面からの回折ピークが強くなり、優先的な方位への結晶粒成長が起きていると推察された。

スパッタ後の薄膜の格子定数は、バルクの値よりも大きかった。この格子歪みの原因として、(1) 基板と薄膜の熱膨張係数の差から生じる熱応力、(2) 薄膜の構造欠陥（空孔、格子欠陥など）が考えられる。観測された格子歪みから熱応力による歪みを差し引いても、格子歪みが残留していることがわかった。このことは薄膜に構造欠陥のあることを示唆している。アニール処理によりこの残留の歪みは緩和し、構造欠陥が減少したものと推察された。

Hall測定の結果から、スパッタ後、600℃および750℃のアニール後の薄膜はすべてp型で、キャリア濃度はそれぞれ 1×10^{19} 、 3×10^{18} 、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、高い温度で熱処理することにより減少することがわかった。X線回折結果から判断すると、このキャリア濃度減少の原因は主にアニール効果により異相特に金属Sb相が減少したためと考えられる。また、これらの薄膜の室温から約550℃までの熱電特性を調べた結果、600℃の熱処理では特性は大きな熱履歴を示した。これに対して、750℃の熱処理では特性は熱的にほぼ安定した。このことから、より高温での熱処理によって構造欠陥が大幅に減少したものと考えられる。

Figure 1およびFig. 2はそれぞれ750℃のアニール処理を行った膜厚の異なる薄膜の電気伝導度およびゼーベック係数の温度依存性を示す。電気伝導度は膜厚 $t=71$ および231nmの薄膜ではほぼ同程度であり、 $t=825$ nmの薄膜に比べて約1桁大きい。また、高温側でバルクCoSb₃結晶よりほぼ1桁も大きくなる。一方、ゼーベック係数については、 $t=825$ nmの薄膜はほぼバルク結晶程度であるが、これより膜厚の小さい薄

FIG.2. Seebeck coefficient vs. temperature for after-annealed CoSb₃ thin films with different thicknesses.

FIG.3. Power factor vs. temperature for after-annealed CoSb₃ thin films with different thicknesses.

膜ではバルク結晶の3~4倍に増大している。このように電気伝導度およびゼーベック係数は大きな膜厚依存性をもち、共に膜厚が減少すると増加する傾向のあることがわかった。

Figure 1およびFig. 2より出力因子を計算したものをFig. 3に示す。出力因子は膜厚の減少に伴って単調に増加し、 $t=71$ nmでバルク結晶の約10倍にまで達する。その最大値は700K付近で約 $2 \times 10^{-4} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。CoSb₃バルク結晶よりもGaAsの熱伝導率は大きいので、仮にGaAsの熱伝導率で無次元性能指数 ZT を評価すると $ZT \approx 1.2$ が得られる。このようにCoSb₃薄膜でバルク結晶を越える大きな熱電性能が得られた。この原因として、(1) 薄膜の特有なマイクロ構造に起因する、特に結晶粒界でのポテンシャル障壁によるキャリアのエネルギーフィルタリング効果に起因する、² (2) 薄膜とGaAs基板との間での相互拡散や界面効果に起因する、などが推察される。

IV. CONCLUSIONS

(1) rfスパッタ法によりGaAs(100)基板（抵抗率： $10^7 \Omega \text{ cm}$ ）

上に多結晶p型CoSb₃薄膜が成長できる。

- (2) 高温でのアニール処理によりCoSb₃薄膜中に残留する異相および構造欠陥が減少し、その熱電気的特性も良くなる。
- (3) 750℃のアニール処理を行った薄膜の電気伝導度およびゼーベック係数は大きな膜厚依存性をもち、膜厚が減少すると増加する。
- (4) 750℃でアニール処理した薄膜の出力因子は、膜厚の減少に伴い増加し、 $t=71\text{nm}$ でバルク結晶の約10倍の値約 $2 \times 10^{-4} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (700K付近) となる。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究の一部は山口県および(財)山口県産業技術開発機構の研究助成によって行われたものであり、ここに謝意を表します。

REFERENCES

- ¹ L.D.Hicks and M.S.Dresselhaus: Phys. Rev. B, **47**, 12727 (1993).
- ² L.W.Whitlow and T.Hirano: J. Appl. Phys., **78**,

5460 (1995).

- ³ L.D.Hicks, T.C.Harman, X.Sun, and M.S.Dresselhaus: Phys. Rev. B, **53**, R10493 (1996).
- ⁴ K.Matsubara, T.Iyanaga, T.Tsubouchi, K.Kishimoto, and T. Koyanagi, in *Proceedings of the 13th International Conference on Thermoelectrics, Kansas, USA, 1994*, edited by B.Mathiprakasham and P.Heenan, (AIP, New York, 1995), pp. 226-229.
- ⁵ K.Matsubara, T.Sakakibara, Y.Notohara, H.Anno, H.Shimizu, and T.Koyanagi, in *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 1996*, edited by T.Caillat, A.Borshchevsky, and J.-P.Fleurial, (IEEE, Piscataway NJ, 1996), pp.96-99.
- ⁶ H.Anno, K.Matsubara, Y.Notohara, T.Sakakibara, K.Kishimoto, and T.Koyanagi, in *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 1996*, edited by T.Caillat, A.Borshchevsky, and J.-P.Fleurial, (IEEE, Piscataway NJ, 1996), pp.435-439.

熱電変換特集