

PbTe 薄膜の作成と温度特性

松 島 久 夫*

The Temperature Characteristic of PbTe Thin Films Produced by Physical Vapor Deposition Method

Hisao MATSUSHIMA

The study of thermoelectric device has a long history and has a comprehensive field of application.

This paper describes the thermoelectric characteristic of PbTe thin films produced by the physical vapor deposition method. The experimental results are summarized as follows. Compared with the thermoelectromotive force of PbTe, that of metal thermocouple is smaller. The p-type PbTe changes to the n-type PbTe with the substrate temperature around 200°C. The thermoelectric characteristic can be controlled by the composition of Pb and Te.

1. ま え が き

物質の熱起電力に関する研究の歴史は古く、さかのぼれば Seebeck, Peltier にその端を発する。以来、多数の研究者による努力が現在の熱電発電・熱電冷却の理論をほぼ完成させ、それにもとづく製品はすでに我々の生活の中で使用されている。また、近年は温度センサーとして熱電変換素子を使用する例は非常に多い。調理機器、空調機器をはじめ温度制御を必要とする分野に対し、また、安全性から各種機器の加熱防止が重要な問題となり、熱の使用を目的としない機器に対しても加熱防止などの面から温度センサーが使われている。

熱電変換素子として代表的なものは、古くからまた、数多く使用されている熱電対であるが測定対象に対する形状の対応、熱起電力の大きさに問題がある。

今回の報告は、小型化の可能な、熱起電力の大きい PbTe (本来は光伝導物質として研究されてきた) を蒸着法により作成しその温度特性からセンサーとしての可能性を探ったので報告する。

2. 半導体のゼーベック効果

PbTe は、半導体である。一般に p 形あるいは n 形半導体の一端を高温に保ち、他端を低温に保つと半導体の両端に起電力が発生する。この起電力を熱起電力といい、この現象をゼーベック効果という。

図 1 (a) のように p 形半導体の一端 A を T_0 に保ち、他端 B を $T_0 + \Delta T$ に保つと、価電子帯

* 電気工学科 助教授
原稿受付 昭和63年9月28日

の電子は、エネルギーを得てアクセプターレベルへ励起され負のアクセプタイオンと正孔を形成する。ここで半導体中の温度勾配が一様であるとし、また、正孔濃度は温度により指数関数的に変化するものと考えれば半導体中の温度勾配により正孔濃度の勾配が生ずる。このため正孔は B (高温側・ $T_0 + \Delta T$) から A (低温側・ T_0) に向かって拡散し、A 端に蓄積され正の空間電荷が生じる。この空間電荷は、半導体中に A (低温側) から B (高温側) へ向かう電界を生ずる。この電界は正孔に対して A (低温側) から B (高温側) へ向かう力を及ぼすが、定常状態ではこれと拡散効果とが平衡している。図 1(b) にこの場合のエネルギー単位図を示す。これによれば、定常状態でエネルギー帯は傾斜し、B 端と A 端のエネルギー帯の差が空間電荷電界による電位の差を表わしている。また、フェルミ準位自身が温度の関数であるため高温になるに従いフェルミ準位は禁止帯の中央に近づく。よって B 端 (高温側) のほうが A 端 (低温側) よりもフェルミ準位が禁止帯に近くなるためフェルミ準位の傾斜はエネルギー帯の傾斜よりも大きくなり、この両端のフェルミ準位の差がゼーベック電圧となる。以上は、p 形半導体についての説明であるが n 形半導体についても同様に考えることができる。n 形半導体の一端を加熱して高温側 ($T_0 + \Delta T$) とし、他端を低温側 (T_0) と

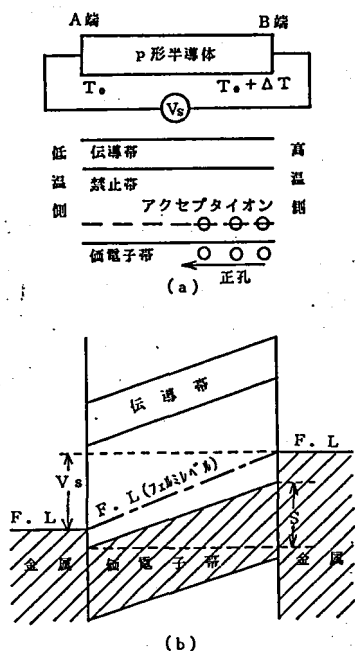


図1 p形半導体におけるゼーベック効果の説明

して温度を一定に保つ。高温側では、ドナー準位から伝導帯への励起がさかんととなり伝導帯の電子密度は増加し、正にイオン化したドナーが生成される。伝導帯中の電子は、低温側に向かって拡散し一様に分布する。高温側では、正イオンは拘束されているから正の電荷が蓄積され、全体として高温側が正に低温側が負に帯電し p 形とは逆の極性となる。次に p 形半導体のゼーベック係数がどのような形で表わされるか簡単に説明する。高温、低温の温度差により生じた正孔の拡散による電流密度と、正孔蓄積の結果生じた電界による電流密度は、定常状態においては等しいことを基にして計算すれば、次のように表わせる。

$$\alpha = \frac{V_F}{T} + \frac{3}{2} \frac{k}{q} \quad (1)$$

ただし、 V_F はフェルミ準位を価電子端から計った値、 k はボルツマン定数、 q は電子の電荷量、 T は絶対温度である。

3. 試料の作成と実験方法

本実験における試料は総て真空蒸着法により作成した。PbTe は、化合物半導体であり結晶構造は NaCl 形で融点は 917°C である。この粉末状の微細な結晶をモリブデンのボート上に置きモリブデンに流れる電流により加熱して蒸着した。また、PbTe の重量比を変える場合は、Pb, Te それぞれの粉末をボートに乗せて蒸着した。蒸着時にモリブデンボートに流れる電流は、スライダックをにより調節したが、電流の変化割合を一定にするためには、

スライダックの変化を、プログラムされたモータードライブにより行なった。

試料の形状を図2に示す。基板はガラスを使い、この上にマスクに依りL形のPbTeをまず蒸着しさらにAgまたは、AuをL形に蒸着し中央でPbTeと金属の接合をはかっている。また、基板は基板上部にヒーターを配置し基板加熱を行なっている。基板上に蒸着されたPbTe熱電素子には、導電性接着材料によりリード線をオーム接触させ外部にとりだしてある。なお、素子の寸法は、図2のなかに3種類示してあるが基本的特性に与える影響はない。なお、蒸着初期におけるベルジャー内の真空度は $(2 \sim 4) \times 10^{-4}$ [mmHg]程度である。

作成した素子は、図3に示す温度特性測定装置により測定した。この装置の上部にセットされた素子の接合部をヒーターにより加熱し、温度差を生じさせるための低温部には、冷却水を流して温度を一定に保つようにした。

温度の測定は、低温部、高温部ともに熱電対温度計によって測定した。

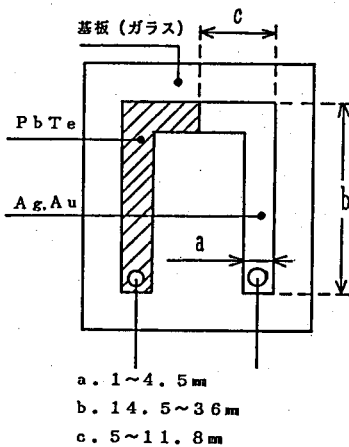


図2 PbTe熱電素子の形状

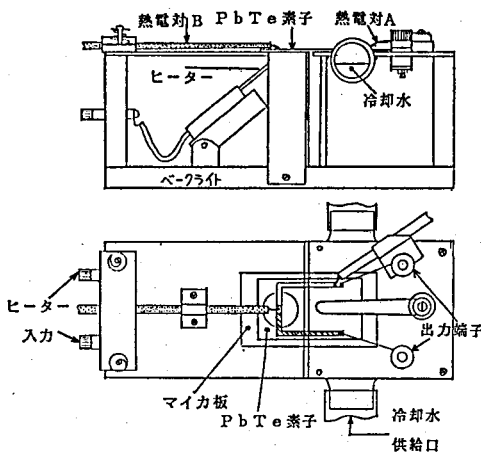


図3 温度特性測定装置

4. 実験結果および検討

ガラス基板へ真空蒸着した場合の蒸着量の目安としては、基板温度100, 200, 300, 400°Cに対し蒸着量は、1.5, 0.8, 0.3, 1.0mmgである。ただし、ボート上のPbTeの蒸発量が110mmgの場合である。

作成したPbTeの表面状況は、基板加熱温度が低い場合は金属光沢を示し、高い場合は光沢を失っている。これは、基板加熱の温度が上昇すると、残留ガスの運動が活発となりこれと蒸発分子との衝突回数が増加するため、蒸発分子はエネルギーを失い過冷却の状態となり金属光沢を失うのである。このため

薄膜の表面は汚染され特性にも影響が及ぶことになる。このためにも蒸着時の真空度には、十分の注意が必要となる。

図4および図5に熱起電力-温度特性を示す。図4は蒸着したPbTeの寸法が最も大きい素子、図5は最も小さい素子の特性を示す。基板温度が常温のものを除いていずれの特性も直線的な関係を示している。銅-コンスタンタン熱電対の熱起電力が約0.05mmV/degであるのに対し、PbTe素子では0.44mmV/deg(蒸発量70mmg, 基板加熱温度400°C)が得られた。この値は、銅-コンスタンタン熱電対の10倍に達している。このようにPbTe

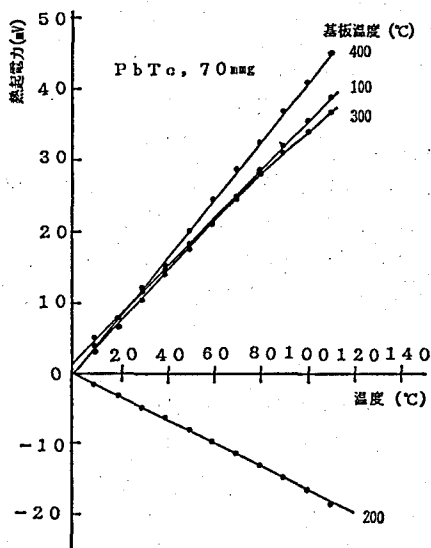


図4 熱起電力—温度特性

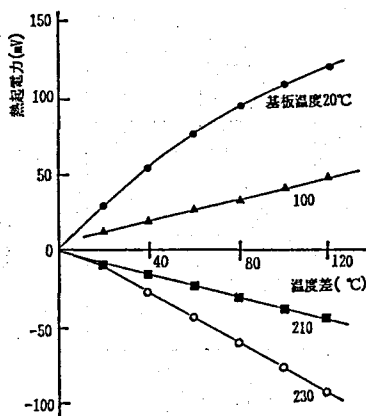


図5 熱起電力—温度差特性

素子は直線性がよく、またゼーベック係数が大きいのでセンサーとしての条件を十分備えている。また、両図ともに基板温度が 200°C 前後において負の熱起電力を示しているがこれは、PbTe 素子が半導体としての性質を p 形から n 形に変化したことを表わしている。

図6、7は、基板温度を横軸にとって整理したものである。図6によれば基板温度が 200°C より若干高いところで熱起電力の符号が変わり n 形から p 形への変化が生じていることが

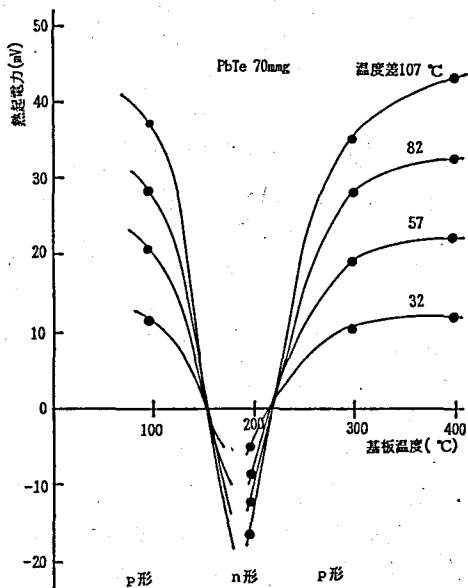


図6 熱起電力と基板温度

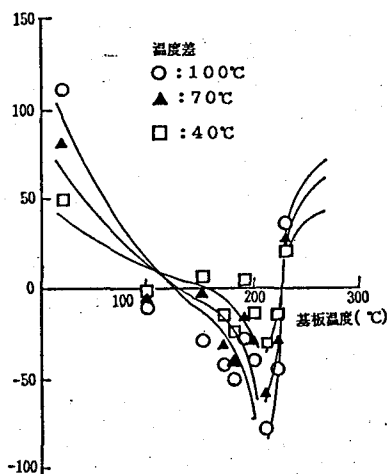


図7 熱起電力—温度差特性

わかる。

図7についても同様なことが云える。ただ、いずれの場合もp形からn形へ変化する温度は、明確ではない。

このことについて検討をするため PbTe のホール起電力を測定して p, n 形の判定を行った。結果は次のとおりである。素子は蒸発量 110mmg のものである。これによれば基板温度 200°C 付近で n 形から p 形へ変化していることは、図6・7の特性曲線とあわせて明らかである。以上の結果から PbTe は、両性半導体であることが分かる。

基板温度(°C)	100	200	300	400
判 別	p	n	p	p

次に、PbTe に含まれる Pb, Te の割合を変化させてその影響を検討した結果が図9に示してある。これは、PbTe の 150mmg 中に含まれる Pb, Te を 20, 40, 60, 80% (重量パーセント) と変化させたもので、まず Pb の場合は、Pb の増加につれて僅かではあるが熱起電力の減少がみられる。これに対し Te を増加した場合は、熱起電力が増加している。

また、熱起電力の符号を考慮すると、Pb を多量に含む場合は n 形の、Te を多量に含む場合は p 形の特性を表わすことがわかる。蒸着で作成した素子を電子線回折で解析した結果試料の組成は PbTe であることが判明した。よって、PbTe の状態図によれば Pb, Te それぞれ 0~20, 50~80wt% の範囲で Pb+PbTe, Te+PbTe の状態が存在していると考えられる。つまり PbTe の多数の結晶の間を Pb あるいは Te が埋めている状態である。一方 Te は元素半導体であり低温では p 形の特性を持つため半導体としての特徴が強く現われ、Pb は金属であるためその熱起電力は、相対的に小さくなっている。

図8は図9と同様に Pb, Te の重量比を変えた場合の抵抗値の変化を表わすものである。いずれの場合も重量比が増加すると抵抗値は減少している。ただし、Pb の抵抗率は低いので Te の場合がキロオーム単位であるのに対し、Pb はオーム単位の値となっている。

図10は、作成した試料について温度差 90°C のときの熱起電力と抵抗の関係を表わしている。これによれば 100k Ω を境にして、これ以上は p 形、以下は n 形半導体となっている。図8の抵抗変化と重ねると n 形 PbTe の Te を増加すると抵抗値は減少し熱起電力は増加、

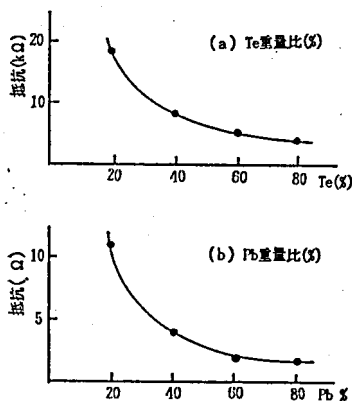


図8 抵抗値と重量比の関係

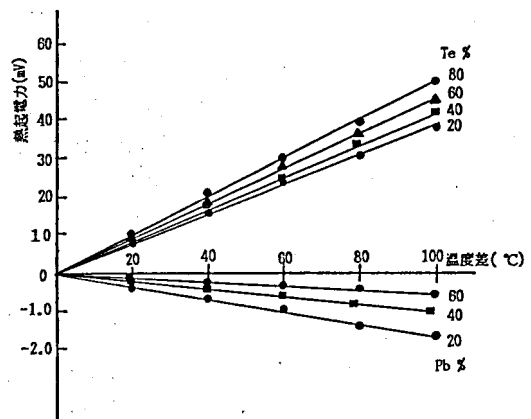


図9 重量を変えた場合の熱起電力と温度差

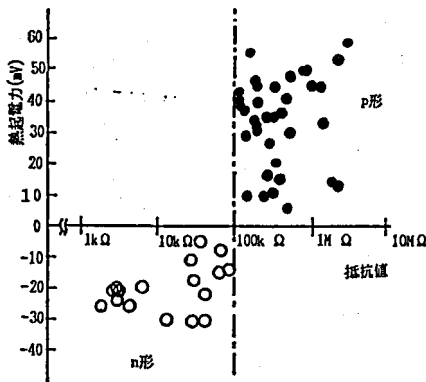


図10 抵抗値分布図

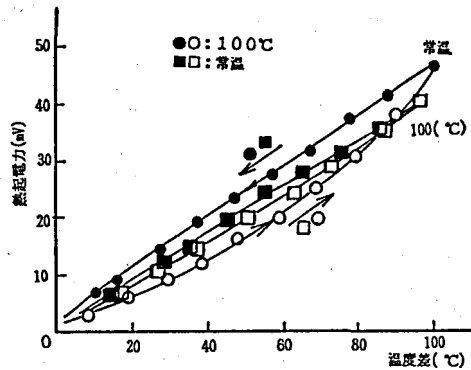


図11 温度履歴曲線

n形 PbTe のPb を増加すると抵抗は減少し熱起電力減少する。以上より Pb, Te を一種の不純物と考えp形, n形素子を作成でき, また, 適当なゼーベック電圧を得ることもできる。

PbTe を蒸着した場合, 作成した素子の組成は, あまり変化がない。

しかし, 基板加熱により素子がp形n形を表わすということは元素半導体であるTeの影響が大きいと考えられる。Teは, 低温でp形, 温度を上げて真性領域でn形になる。Teの伝導帯には狭いバンドと広いバンドがあり, 温度をさらに上げると電子は狭いバンドに押し上げられる。電子にとっては実効質量が増したことになる, 電子の移動度が減少して結局はp形になる。Teのエネルギーギャップが0.34eV, PbTeが0.31eVであるからPbの影響でギャップ幅が小さくなり, 狭いバンドへ押し上げられる電子が増加してp形半導体に変化したといえる。以上のことから基板加熱によってもn形, からp形への変化が生ずることが判明した。

図11温度変化によるヒステリシス特性を表わすもので, これより基板加熱したほうがヒステリシスの幅が小さくなることがわかる。

5. あとがき

本論文は, 蒸着法により作成した PbTe 熱電半導体素子の温度特性などの測定を通じて(1)この素子のゼーベック係数は熱電対に比べて大きく, 直線性がよいこと, (2) Te, Pb の添加によりn形, p形いずれのタイプの素子でも作成することが可能で, 適当なゼーベック電圧を得られること, (3)基板を加熱することによってもn, p形の変化を生じさせることができることなどについて述べ, 温度センサーとしての条件を幾つか満たしていることから実用化への可能性を示した。

参考文献

- (1) 菅 義夫: 熱電半導体, 槇書店, 1969, p317
- (2) 高橋 清: 半導体工学, 森北出版, 1980, p242
- (3) 原留美吉: 半導体物性工学の基礎, 工業調査会, 1980, p168