

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18831

研究課題名(和文)電力供給不要なワイヤレス電源の開発を志向した等温発電材料の薄膜化の挑戦

研究課題名(英文)Thin film fabrication of isothermal power generation materials for the development of wireless power sources without requirement of power supply

研究代表者

寺西 亮(Teranishi, Ryo)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70415941

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、温度差を与えなくても発電することが報告されているBa₈AuxSi_{46-x}の薄膜化に挑戦した。1年目においては、Ba₈Au₄Si₄₂基材上にAuをスパッタリングしたのち800℃程度で熱処理を施すことで550℃の等温下で約1.5 mVの起電力を示す材料の作製に成功した。2年目は、パルスレーザー蒸着法を利用してSrTiO₃基材上にBa₈Au₄Si₄₂の薄膜を作製することを試みた。前年度の知見により、本組成の薄膜を作製できればその層上に1年目と同条件を施すことでAuを組成傾斜できる見通しにあるためである。成膜ガス雰囲気および温度条件を検討した結果、Ba₈Au₄Si₄₂の生成が認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電発電は、熱を電気に変換できることから未利用の排熱を回収する技術として期待されている。これまではゼーベック効果に基づいた発電原理で材料に温度差を与える必要があったが、2014年にNarrow Band Gap(NBG)効果の新原理に基づく材料が報告された。温度差が不要で熱源があれば発電するのが特長である。本効果を示す材料は数cm程度まで大きくする必要があり小型化が困難とされてきていることから、現在は応用展開が進んでいない。

本研究ではこの材料の薄膜化に挑戦する。この研究が達成されれば新しい発電原理の起源に関する学理の構築に貢献できるほか、工学的には電力供給不要なワイヤレス電源開発の一助となる。

研究成果の概要(英文): In this research, we have tried to fabricate Ba₈AuxSi_{46-x} thin film, which has been reported to generate electricity without giving a temperature difference. In the first year, we succeeded in fabricating a material exhibiting an electromotive force of about 1.5 mV at an isothermal temperature of 550 °C by sputtering Au on a Ba₈Au₄Si₄₂ substrate and then heat-treating it at about 800 °C.

In the second year, we attempted to fabricate Ba₈Au₄Si₄₂ thin films on SrTiO₃ substrates using pulsed laser deposition. This is because, based on the findings of the previous year, if a thin film of this composition can be produced, it is expected that the Au composition can be graded by applying the same conditions as in the first year on that layer. As a result of examining the deposition gas atmosphere and temperature conditions, the formation of Ba₈Au₄Si₄₂ was recognized.

研究分野：機能性無機材料

キーワード：発電材料 熱電 起電力 等温発電 薄膜 シリコンクラスレート 組成傾斜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電発電は、熱を電気に変換できることから未利用の排熱を回収する技術として期待されている。これまではゼーベック効果に基づいた発電原理で材料に低温部と高温部を設けて温度差を与える必要があったが、2014年にNarrow Band Gap (NBG) 効果の新しい原理に基づく材料として、 Ba_8Si_{46} 半導体のSiの一部をAuで置換した $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ にて温度差なしの等温で発電する現象が報告された。この材料では、結晶内でAu組成を傾斜化すると組成に応じてn型-真性-p型が連続的に形成され、真性部のバンドギャップがその両側(n型およびp型領域)よりも狭くなるNBG効果に基づいた発電とされている。等温発電するその特長から、本材料は革新的な発電技術へ展開されることが期待される。ところが、機能発動に必要な組成傾斜組織を得るには材料を数cmの長さまで結晶化させる必要がある。また、得られる起電力が小さいため、現在のSi半導体電子回路などの機器の駆動電源に応用するには、起電力の増大が必須である。加えて、学理の観点からは発電メカニズムは十分に明らかになっていない。

2. 研究の目的

本材料においては、上述したような数cm程度まで試料サイズを大きくする必要があることに起因して小型化が困難であることから、革新的材料であるにも拘わらず応用展開が進んでいないのが現状である。ここで、もし発電に寄与するn型-真性-p型の極微小領域を薄膜試料にて作製することができれば、今後の素子の小型化に有用な知見となり得る。そこで、本研究では $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ の薄膜化に挑戦する。

3. 研究の方法

研究期間の1年目は、基材に用いるn型の $Ba_8Au_4Si_{42}$ を放電プラズマ焼結法にて作製した。得られた焼結体を約5mm角に裁断し、試料表面を機械研磨したのちAuをスパッタリング法にて約1 μ m程度の膜厚で堆積し、熱処理を行って基材中にAuを拡散させて組成傾斜を図った。熱処理した後は、外観観察や電子顕微鏡による微細組織を観察し、NBG効果を発動するかどうかを起電力測定によって観察した。

研究期間の2年目は、1年目に得られた知見を基に薄膜にてAuの組成が傾斜した試料を得る目的で、 $Ba_8Au_4Si_{42}$ の薄膜化を行った。基板には、001配向した1cm角の $SrTiO_3$ (STO) 単結晶を用い、パルスレーザー蒸着(PLD)法のターゲットに $Ba_8Au_4Si_{42}$ を用いてSTO上への薄膜化を行った。得られた試料はX線回折(XRD)により生成相を同定し、走査電子顕微鏡(SEM)にて表面組織の観察を、また電子線マイクロアナライザー(EPMA)にて試料の組成分析を行った。

4. 研究成果

4-1. 薄膜プロセスを利用したAu組成の傾斜した $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ の作製

基材に用いるn型の $Ba_8Au_4Si_{42}$ は放電プラズマ焼結法にて作製した。焼結体を約5mm角に裁断した試料、これにAuをスパッタした試料、さらにこれを900 $^{\circ}$ Cで5min熱処理した試料をそれぞれFig.1からFig.3に示す。Fig.2で観察されたAuの光沢は、熱処理後の試料表面では観察されなくなった。ここで、Auが熱処理によって蒸発した可能性はないか検証するために、 Al_2O_3 基板上に同条件でAuをスパッタして900 $^{\circ}$ Cで5minの熱処理を施し、挙動を調べた結果、Fig.4の外観写真から分かるようにAuは900 $^{\circ}$ C処理後においても表面で観察された。よって、 $Ba_8Au_4Si_{42}$ 上にスパッタしたAuの光沢が熱処理後に観察されなくなったのは、Auが基材内部へ拡散したことに依ると考えられる。

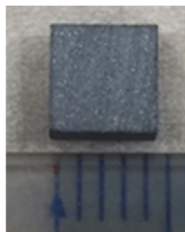


Fig. 1 裁断後

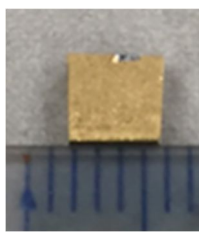


Fig. 2 Au スパッタ後

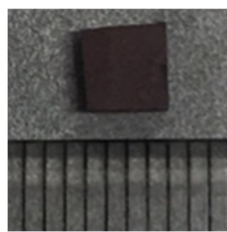


Fig. 3 900 $^{\circ}$ C 熱処理後

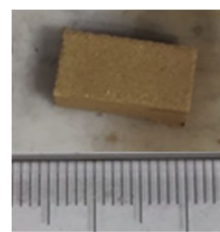


Fig. 4 900 $^{\circ}$ C 熱処理後(Al_2O_3 上)

4-2. EPMA による断面観察及び組成分析

EPMA を用いて、Au をスパッタしただけの試料と 900 °C で熱処理した試料の断面観察を行った。それぞれの反射電子(Back Scattered Electron : BSE)像を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。試料内部に黒い領域が観察されたのはポイドであると考えられ、基材焼結時に導入されたものと考えられる。Fig. 5 の赤で囲った部分からは Au の平均膜厚が約 1.2 μm であることが示され、Fig. 6 からは試料表面近傍に母相側とコントラストの異なる領域が観察された。このことから、熱処理による Au の拡散範囲は図中で薄い灰色に観察される箇所と考えられ、その厚みは平均で 9.3 μm 程度と見積もられた。そこで Au の拡散領域を詳しく調べるために点分析を行った。Fig. 6 の視野における点分析の結果を Fig. 7 に示す。図中の赤い点(P1-P4)は EPMA による点分析を行った箇所であり、それぞれ 2 箇所について表面から内部にかけて分析して Au の組成変化の平均値を求めた結果、P1 から P4 にかけて 6.34、6.12、4.89、4.90 であった。この結果から、熱処理後は Au の組成は試料表面から内部にかけて小さくなっていることが分かった。Au の組成が理論上 5.33 よりも大きくなれば p 型半導体の挙動を示すため、NBG 効果を発現する可能性が示された。

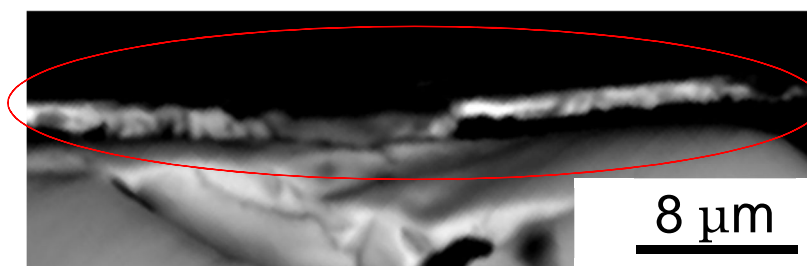


Fig. 5 Au スパッタ後試料の断面 BSE 像

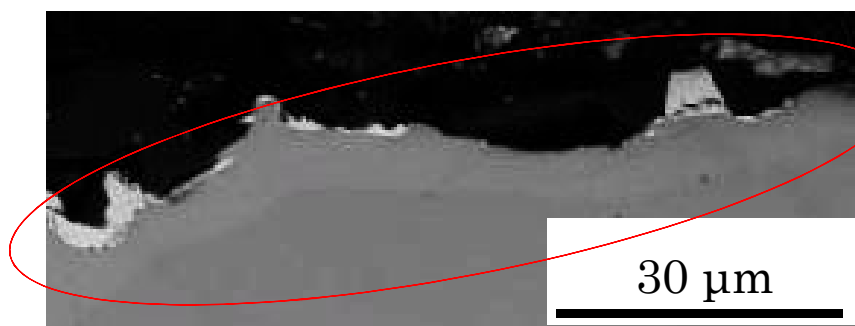


Fig. 6 900 °C 熱処理試料の断面 BSE 像



Fig. 7 EPMA による 900 °C 試料の断面点分析

4-3. 等温昇温による電圧測定

本実験で作製した基材および 900 °C 熱処理試料が NBG 効果を発現するかどうかを調べるために起電力測定を行った。ここで、熱処理試料についてはゼーベック効果あるいは NBG 効果のいずれの発電によるものかを判断する目的で、電極の向きを変えて測定を実施した。Fig. 8 からは、基材は最大 0.1 mV 程度のごくわずかな起電力が示された。これは昇温の際に試料内に 0.5 程度の温度差がついてしまったことが原因と推察される。Fig. 9 と Fig. 10 の熱処理試料の測定結果からは、電極の向きを逆にすると逆符号の約 1.5 mV の起電力を生じた。ゼーベック効果による起電力であるならば、温度の高低で起電力の符号が決定されるため、向きを逆にしても同符号の起電力を生じることになる。一方、NBG 効果による起電力であるならば、n 型側、p 型側で起電力の符号が決定されるため、向きを逆にすると逆符号の起電力を生じることになる。本測定

条件にて得られた結果から 熱処理試料では NBG 効果が発現していると考えられ、熱処理によって Au の組成が連続的に傾斜した多結晶 $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ を作製できていることが示された。

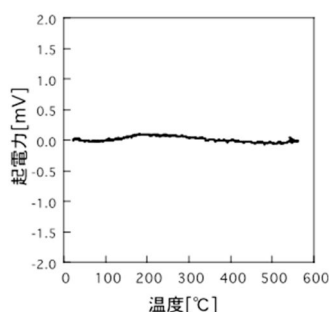


Fig. 8 基材の起電力測定結果

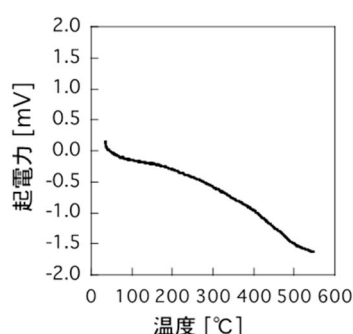


Fig. 9 900 °C 試料の Au スパッタ面を電圧計の+に接続した時の起電力測定結果

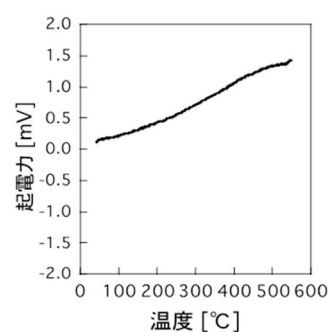


Fig. 10 900 °C 試料の Au スパッタ面を電圧計の-に接続した時の起電力測定結果

以上より、n 型である $Ba_8Au_4Si_{42}$ を基材として用いてその表面に Au を薄膜で堆積してポストアニール処理することによって Au の組成を基材の厚み方向に傾斜化できる手法を獲得した。Au の組成を連続的に傾斜させた本試料では等温にて起電力も発電することが分かった。

4-4. $Ba_8Au_4Si_{42}$ の薄膜化の検討

上記の結果より、 $Ba_8Au_4Si_{42}$ を薄膜で得ることができれば、その表面に Au を堆積して熱処理することによって、薄膜の等温発電素子を作製できることを見出した。そこで、PLD 法を用いて $Ba_8Au_4Si_{42}$ の薄膜化の検討を行った。基板には、001 配向した 1 cm 角×0.5 mm 厚の STO 単結晶を用い、PLD 法のターゲットに $Ba_8Au_4Si_{42}$ を用いた。基板を PLD 装置内に設置し、Ar ガス置換したのち 10^{-7} Torr オーダーまで真空引きし、室温にてパルス周波数 10 Hz、基板ターゲット間距離 3 cm で成膜を行った。その後、PLD チャンバー内に ArH2 ガスを導入し、850 °C にて 1 時間熱処理して試料を作製した。薄膜試料は、XRD により生成相を、SEM により表面観察をそれぞれ評価した。

Fig. 11 に XRD 測定の結果を示す。図中で丸印のある $2\theta = 17.4, 34.9$ 近傍においてピークが観察された。これらは $Ba_8Au_4Si_{42}$ (001) に起因すると考えられるため、格子定数を NR 外挿関数を用いて試算した。その結果、ICDD カードの $Ba_8Au_4Si_{42}$ (10.39 Å) と近い 10.35 Å の値が得られたことから、これらのピークは $Ba_8Au_4Si_{42}$ であると考えられる。次に、Fig. 12 に SEM による表面観察の結果を示す。棒状及び島状の母相組織が観察されたほか、直径 0.2 μm 程の球状及び全長 0.5 μm 程の針状の析出物が観察された。EPMA による組成分析を行ったところ、母相の平均組成は Ba : Au : Si = 8.0 : 4.5 : 29.0 が得られた。また元素分析の結果、球状の析出物は、安定な Au が熱処理により凝集し生成したと考えられる。STO 基板と $Ba_8Au_4Si_{42}$ 薄膜の格子不整合度を計算すると 5.50% であった。これらのことから、(001) 配向した $Ba_8Au_4Si_{42}$ 薄膜が得られたものと判断される。

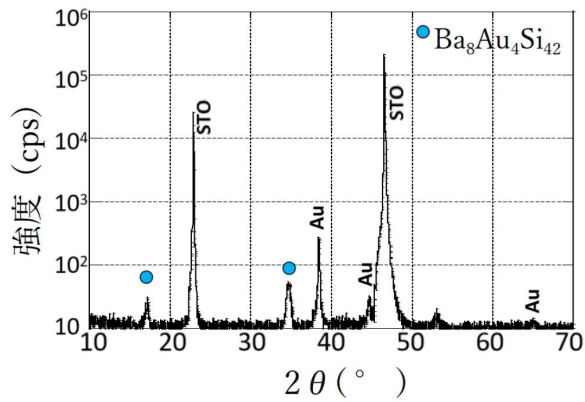


Fig. 11 XRD による生成相の同定

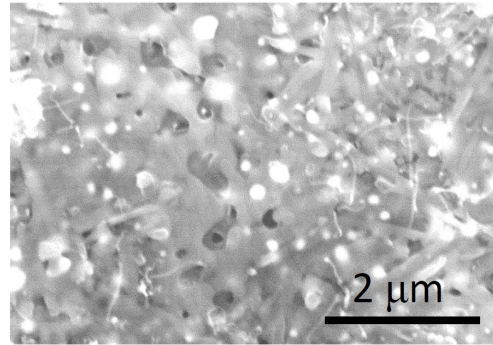


Fig. 12 SEM による試料表面組織

4-5. まとめ

本研究では、温度差を与えなくても発電することが報告されている Ba₈Au_xSi_{46-x} の薄膜化に挑戦した。1年目においては、Ba₈Au₄Si₄₂ 基材上に Au をスパッタリングしたのち 900 程度で熱処理を施すことで 550 の等温下で約 1.5 mV の起電力を示す材料の作製に成功した。2年目は、PLD 法を利用して STO 基材上に Ba₈Au₄Si₄₂ の薄膜を作製することを試みた。成膜ガス雰囲気および温度条件を検討した結果、Ba₈Au₄Si₄₂ の薄膜を作製できる条件を得ることができた。

得られた知見を基に、今後、素子の小型化などに展開していくには組織と特性の相関を明らかにすることや電子顕微鏡による微細組織を詳細に観察し、NBG 効果発現に必要な厚みなどの情報を得ることが重要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤元大斗, 清原悠生, 宗藤伸治, 寺西亮
2. 発表標題 PLD法によるBa8Au4Si42薄膜作製における組成に及ぼす因子の考察
3. 学会等名 2022年度 日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会 九州支部合同学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清原悠生, 寺西亮, 松本明善, 立木実, 井上昌睦, 酒井秀哉
2. 発表標題 PLD法によるLuBa2Cu307- 薄膜作製時の温度依存性
3. 学会等名 低温工学・超電導学会 九州・西日本支部 2022 年度若手セミナー・支部研究成果発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------