

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560363

研究課題名(和文)ゼーベックマイクロプローブ法を用いた熱電材料の異方性評価と性能最適化に関する研究

研究課題名(英文) Study on anisotropy and optimization of thermoelectric properties of thermoelectric materials by a Seebeck micro-probe method

研究代表者

中本 剛 (Nakamoto, Go)

愛媛大学・教育学部・准教授

研究者番号：10283152

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マイクロプローブ法を用いたゼーベック係数評価装置を開発し、様々な熱電変換材料におけるゼーベック係数の二次元分布測定を行った。その結果、亜鉛-アンチモン系材料では、結晶方位の違いを反映したゼーベック係数の異方性が存在することを明らかにした。ヒスマス-テルル系材料では、ドーパントの役割を担う過剰テルルの濃度勾配に由来するP型からN型への極性反転を明瞭に観測できた。以上の結果から、ゼーベックマイクロプローブ法を用いたマイクロメートルスケールの熱電物性評価法を確立することができた。今後、このゼーベックマイクロプローブ法は、機能性材料の新しい強力な評価法として期待される。

研究成果の概要(英文)： In this study, a two-dimensional Seebeck coefficient measurement system has been developed by a micro-probe method and two-dimensional distribution of Seebeck coefficient has been evaluated for various thermoelectric materials. It is revealed that the anisotropic Seebeck coefficient reflecting the grain distribution in the zinc-antimonide system. In the bismuth-terullide system, it is found that the sign inversion of the Seebeck coefficient from p- to n-type occurs originating from the gradient of the excess Te content along the crystal growth direction. As a result, the evaluation method of microscopic thermoelectric properties has been established by using the Seebeck micro-probe method. It is expected that the Seebeck micro-probe method becomes one of the new and powerful ways for measurement of microscopic physical properties for various functional materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料光学

キーワード：熱電変換材料 マイクロプローブ法

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 熱電変換技術は、化石燃料の枯渇問題やその消費に伴う炭素排出量の低減に資するエネルギー変換技術のひとつとして注目を集めている。しかしながら、その実用化と幅広い普及のためには、更なるエネルギー変換効率の向上が急務である。現在、実用化されている熱電材料の殆どは、ビスマス-テルル系材料に代表されるように、金属と絶縁体の中間に位置するキャリア濃度を持つ不純物半導体であり、元素置換・添加による熱電特性のチューニングが容易である反面、キャリア数や化学組成の精密制御が難しく、これらの不均一さに由来する材料内における熱電特性の斑が性能向上や実用化にとって深刻な問題となっていた。また、その結晶構造から熱電特性の強い異方性とそれを利用した性能向上が期待されるものの、大型単結晶が得られず、異方性が明らかになっていない材料系も多い。更に、近年のナノ・マイクロ構造を有する熱電材料をはじめとした機能性材料の開発に伴い、マイクロ・ナノスケールの熱電物性精密評価法の開発・確立も強く求められていた。

(2) 以上のような経緯から、我々は、図1に示すような微小プローブを用いた二次元走査型ゼーベック係数評価装置を独自に開発し、様々な熱電材料における化学組成や結晶方位・組織とゼーベック係数との相関を調べてきた。本研究開始当初までに、室温において約30 μmの空間分解能を持つ高精度なゼーベック係数の二次元分布測定が可能となった。

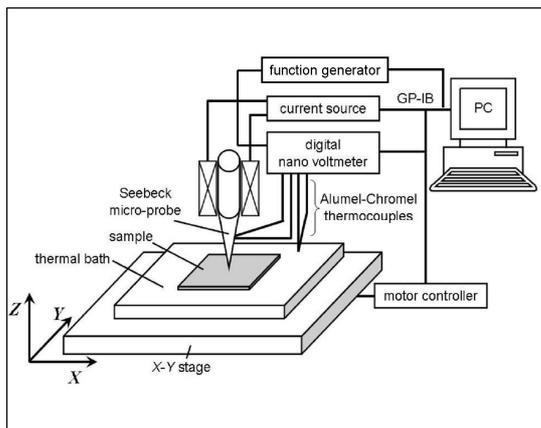


図1 二次元走査型ゼーベック係数評価装置

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、

(1) 様々な熱電材料の物性評価に対応するために、現有の二次元走査型ゼーベック係数評価装置の性能向上を目指して、

近年の微細構造を有する材料評価のために、プローブの更なる微小化を図り、測定空間分解能を10 μm以下まで改善し、マイクロ・ナノスケールにおけるゼーベック係数評価法を確立する、

測定温度範囲の拡張と試料温度を精密制

御する、

ことを第一の目的とした。

(2) 更に、下記の材料系を主な対象としてゼーベック係数の二次元分布測定と同時に組成分析・各結晶粒の方位決定を行い、熱電特性の化学組成との相関や異方性を明らかにすることを目的とした。

**ビスマス-テルル系材料**

ビスマスサイトをアンチモンで部分置換し、更にテルルを過剰に添加した単結晶材料において、インゴット内におけるゼーベック係数分布を調べ、置換・添加元素との相関を明らかにする。

**亜鉛-アンチモン系材料**

この材料は、その使用温度領域では菱面体構造を取るために熱電物性の大きな異方性が期待される。しかしながら、液体状態から固化して室温に達するまでに複数の構造相転移が存在するために、大型の単結晶試料が得られず、それ故熱電物性の異方性は明らかになっていない。そこで、ゼーベック係数の二次元分布評価を実施して異方性の評価を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 二次元走査型ゼーベック係数評価装置の改良と性能向上を行う。

高空間分解能を実現するための微小ゼーベックプローブの作製をするために、通常の機械工作だけでなく電解研磨法を取り入れてプローブの作製を行う。また、高い耐久性を実現するために様々な材料及びプローブ形状を吟味する。

ペルチェモジュールを用いて測定温度範囲を拡張すると同時に試料温度の精密制御機構を実現する。

測定プログラムの改良による測定の高速度と測定結果に対する二次元分布の可視化及びラインプロファイル抽出などの解析ソフトの開発を行う。

(2) 熱電材料におけるゼーベック係数分布の測定と化学組成・結晶方位との相関の解明

**ビスマス-テルル系材料**

高い空間分解能と測定精度で単結晶インゴット内のゼーベック係数分布を測定するとともに、プローブ系と同程度の電子ビームを用いた電子プローブマイクロ分析を行い、ゼーベック係数と化学組成との相関を調べる。

**亜鉛-アンチモン系材料**

多結晶インゴット内のゼーベック係数分布を測定し、同時に偏光光学顕微鏡により測定面内の結晶粒分布を調べることで、異方性に関する知見を得る。

**その他熱電材料の測定**

特に元素置換・添加を行った熱電材料について、その均質性を調べる。

## 4. 研究成果

(1) 二次元走査型ゼーベック係数評価装置の改良と性能向上

高空間分解能を実現するための微小ゼーベックプローブの作製に関しては、化学エッ

チングやマイクロスコブを用いた機械工作により 10 ミクロン以下の接触直径を持つプローブの作製に成功した。プローブ材料として銅やチタン、医療用のステンレス製注射針などを吟味した結果、銅ベースの高硬度合金を使用することで高い耐久性を実現できた。また、プローブ形状やセンサー位置が測定に及ぼす影響についての知見を得ることができ、これらの最適化に成功した。

測定温度範囲の拡張と精密温度制御に関しては、ペルチェモジュールを熱浴に搭載することで、-10 から+150 までの温度制御が $\pm 0.1$  の精度で可能となった。また、試料温度を正確に制御することができるようになったため、測定精度も向上した。

(2) 熱電材料のゼーベック係数分布測定の結果、各材料系について以下のような知見を得ることができた。

#### ビスマス - テルル系材料

ビスマスサイトをアンチモンで部分置換し、更に過剰テルルを添加した系の単結晶試料において、図 2 に示すように、ゼーベック係数が結晶成長方向に沿って P 型から N 型へと極性反転することを見出した。これは、電子キャリアを供給する役割を担う過剰添加テルルが結晶成長の過程で徐々に掃き出され、結晶成長方向に沿って結晶上部ほどその濃度が大きいことに由来することを明らかにした。

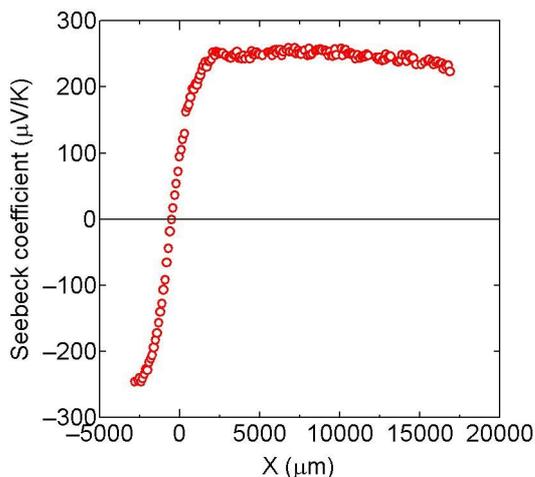


図 2 ビスマス - テルル系材料における結晶成長方向に対するゼーベック係数分布

#### 亜鉛 - アンチモン系材料

一軸凝固法で作製した多結晶試料の成長方向に垂直な切断面に対してゼーベック係数分布の測定を行った。また同じ試料に対して偏光光学顕微鏡を用いて結晶粒の観察も行った。その結果、図 3 に示すように結晶粒分布を反映したゼーベック係数分布を明瞭に観測することができた。このことは、結晶方位によって少なくとも約 20% のゼーベック係数の違い、つまり異方性が存在することを示唆する。また、亜鉛サイトをカドミウムで部分置換した系については、置換カドミウムの

偏析に伴うゼーベック係数分布が存在することを初めて見出した。

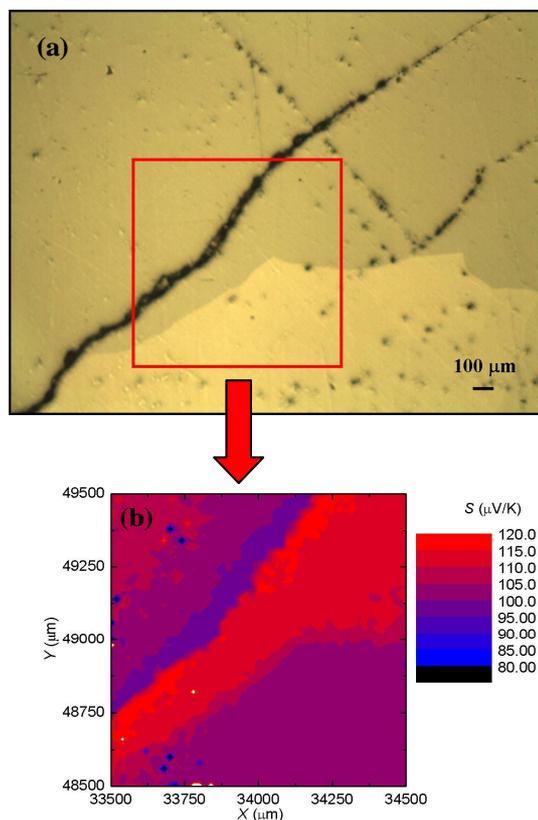


図 3 亜鉛 - アンチモン系材料における結晶粒分布(a)とゼーベック係数分布(b)

(3) これまで述べたように、本研究で開発・改良した二次元走査型ゼーベック係数評価装置は、10  $\mu\text{m}$  程度の高い空間分解能で高精度のゼーベック係数測定が可能である。化学組成や結晶方位の違いをゼーベック係数の違いとして高い空間分解能で観測できるので、熱電材料の評価のみならず、今後は、傾斜機能材料や微細構造を有する材料など様々な機能性材料の物性評価にも強力な手段のひとつとなると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

G. Nakamoto, Y. Tajima, M. Kurisu, Preparation of the crack-free single phase  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_{13}\text{Sb}_{10}$  by a gradient freeze method and their structural and thermoelectric properties, *Intermetallics*, vol. 23, 2012, pp. 163-168. 査読有

DOI: 10.1016/j.intermet.2011.11.021

G. Nakamoto, Y. Nakabayashi, Development of a two dimensional scanning Seebeck coefficient measurement system by a micro-probe method, *Intermetallics*, vol. 32, 2013, pp. 233-238. 査読有

DOI: 10.1016/j.intermet.2012.08.012

H. Iwasaki, T. Yamamoto, H. Kim, G.

Nakamoto, Development of a measurement system for the figure of merit in the high-temperature region, Journal of Electronic Materials, vol. 42, 2013, pp. 1840-1845. 査読有  
DOI: 10.1007/s11664-012-2448-0

〔学会発表〕(計 9 件)

中本 剛、仲林 裕司、微小プローブを用いた走査型ゼーベック係数評価装置の開発、日本熱電学会、2011年8月8,9日、北海道大学

仲林 裕司、中本 剛、走査型ゼーベック係数測定装置に用いる微小サーマルプローブの検討、第18回分子科学研究所技術研究会、2012年3月9日、分子科学研究所

山本 哲生、Hosung Kim、鈴木 聡、中本 剛、岩崎 秀夫、ハーマン法による中温度領域における性能指数評価装置開発、応用物理学会、2012年3月17日、早稲田大学  
G. Nakamoto, Y. Nakabayashi, Fabrication of probe tips for a Seebeck micro-probe measurement system, International Conference on Thermoelectrics, 2012年7月10日, Aalborg, Denmark

H. Iwasaki, T. Yamamoto, H. Kim, G. Nakamoto, Development of measurement system for the figure of merit in high temperature region, International Conference on Thermoelectrics, 2012年7月10日, Aalborg, Denmark

仲林 裕司、中本 剛、二次元走査型ゼーベック係数評価装置に搭載する微小サーマルプローブの作製、日本熱電学会、2012年8月27,28日、東京工業大学

中本 剛、仲林 裕司、走査型ゼーベック係数測定装置に用いる微小プローブの開発、応用物理学会、2012年9月12日、愛媛大学

G. Nakamoto, Y. Nakabayashi, Effects of chemical composition and crystal texture on local Seebeck coefficient for various thermoelectric materials investigated by the Seebeck micro-probe method, International Conference on Thermoelectrics, 2013年7月1日, 神戸

仲林 裕司、中本 剛、コールドプローブ法を用いた走査型ゼーベック係数測定装置の開発、日本熱電学会、2013年9月8,9日、名古屋大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中本 剛 (NAKMOTO Go)  
愛媛大学・教育学部・准教授  
研究者番号：10283152