

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560312  
 研究課題名（和文） 微小サーマルプローブを用いた走査型二次元局所ゼーベック係数評価装置の開発  
 研究課題名（英文） Development of two-dimensional scanning Seebeck micro-probe measurement system  
 研究代表者  
 中本 剛（NAKAMOTO GO）  
 北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教  
 研究者番号：10283152

研究成果の概要：熱電材料における最も重要な物理量のひとつであるゼーベック係数の空間分布を測定するために、微小ゼーベックプローブを用いた走査型二次元ゼーベック係数評価装置の開発を行った。10  $\mu\text{m}$  の最小空間分解能を実現し、同時に測定プログラムも開発し測定の全自動化とゼーベック係数の空間分布の可視化を可能にした。この装置を用いて亜鉛-アンチモン系熱電材料の測定を行った結果、ゼーベック係数に空間分布が存在し、この分布は、結晶粒分布、つまり異方性を反映することを明らかにした。またビスマス-テルル系材料では、過剰テルル添加に伴い同一インゴット内で p 型から n 型への極性反転の様子を詳細に測定することに成功した。これらの結果は、この測定法が熱電材料の局所物性評価に有用であるだけでなく、従来のバルク測定では不可能な局所的な極微小な電子状態の変化をゼーベック係数の変化として検出する方法として様々な材料系への適用が期待できる。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：熱電変換材料，ゼーベック係数

## 1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料の性能は、ゼーベック係数  $S$ 、電気抵抗率  $\rho$ 、熱伝導率  $\kappa$  の 3 つの物理量を用いて定義される性能指数  $Z = S^2 / \rho \kappa$  により評価される。この内、ゼーベック係数は、熱電変換において最も基本的かつ重要な熱起電力の大きさを与えるため、これ精密に測定することは熱電材料の評価において必要不可欠

である。またゼーベック係数は、フェルミ準位における電子状態密度を反映する物理量であるため、物質の結晶構造、電子構造、材料の微細組織、結晶方位等、多くの要因によって変化し、同一物質内でも不純物濃度や格子欠陥濃度に大きく依存することが知られていた。したがって、材料内部のミクロな状態を反映するゼーベック係数の空間分布測

定は、熱電材料の評価と高性能化の指針を得るための有効な手段となり得る。

更に近年の複合構造・傾斜機能やナノ構造を有する熱電材料の開発に伴い、これら材料の局所熱電物性の精密な評価法の開発と確立が必要とされていた。実際、ドイツの航空宇宙研究所や我が国の産業技術総合研究所で局所ヒーター加熱やレーザー加熱法を用いた局所熱電物性評価装置の開発が精力的に進められていた。

申請者はビスマス-テルル系及び亜鉛-アンチモン系熱電変換材料を一軸凝固法により作製し、その熱電特性の最適化を進めていた。その結果、ビスマス-テルル系においては、過剰テルルの添加により 200 K において無次元性能指数が 1 に達する低温熱電材料の開発に成功した。しかし、高い性能を示すのは、p 型から n 型へ極性反転する臨界テルル濃度近傍であることと、一軸凝固法により作製するために結晶成長方向に沿って組成分布が存在することが明らかになった。このため、高い性能を有する材料を再現性良く作製することが困難であった。一方、亜鉛-アンチモン系材料では、原材料の仕込み組成比と熱電特性の相関を明らかにしてきたが、融点以下に複数の結晶相を持ち、これに伴う構造相転移が存在するため、単結晶育成は困難であり、六方晶の結晶構造から期待される熱電物性の異方性は不明であった。

このように組成にむらを持つ材料や単結晶育成が困難な材料系において、熱電特性と組成・結晶方位との相関を明らかにし、より高性能で安定性の高い材料の開発に資する新しい熱電特性評価法の開発が急務となっていた。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、定常熱流法により空間分解能 10  $\mu\text{m}$  を持つ微小サーマルプローブを用いた走査型二次元局所ゼーベック係数評価装置を開発し、熱電材料、特にビスマス-テルル系及び亜鉛-アンチモン系材料のゼーベック係数の空間分布を測定することを目的とした。ゼーベック係数の均一性評価並びに電子プローブマイクロ分析及び偏光光学顕微鏡やエックス線背面反射ラウエ法などにより決定した化学組成と結晶方位の空間分布と比較・検討することにより高い熱電性能を実現するための最適化学組成及び結晶方位の決定を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 装置作製

まず、走査型二次元局所ゼーベック係数測定装置の開発と室温における測定を行った。装置性能として 10  $\mu\text{m}$  以下の空間分解能を目標とした。

### ① 微小サーマルプローブ

先端  $R$  を 10~30  $\mu\text{m}$  として熱伝導の良好な銅を使用して作製した。先端近傍に JIS K 熱電対を取り付けセンサーとした。更にプローブ側面にはヒーターとして歪みゲージを貼り付けた。被測定試料との良好な熱及び電気接触を実現するために、プローブ上部にはバネ機構を導入した。

### ② 熱浴

熱浴部も熱伝導に優れた銅を用いて作製した。試料は、熱浴表面に銀ペーストを用いて接着した。裏面には JIS K 熱電対をセンサーとして貼り付け、プローブ部のセンサーと併せて試料の厚さ方向に発生する熱起電力と温度差の測定を行った。プローブ及び熱浴に取り付けたセンサーは、熱浴に設置したサーマルアンカーを介して計測器へ接続することで熱流入を抑え安定した測定を図った。

### ③ 駆動部

熱浴及びプローブは、それぞれモーター駆動式の XY 及び Z ステージに搭載させ最小 1  $\mu\text{m}$  の空間移動分解能を実現した。

### ④ 測定全自動化のためのプログラム開発

熱浴及びプローブの駆動制御、ヒーターへの電力供給、発生した熱起電力の測定など一連の測定は GPIB を介してパーソナルコンピュータにより全自動化した。プログラムには Visual Basic を用いて測定結果の可視化も可能にした。

## (2) 装置性能の評価と改善

装置の評価は、銅及びニッケルを標準試料として測定することで行った。試料形状（厚みと断面積の比）や測定部位（試料中央や試料端近傍）による違いが測定値に及ぼす影響を吟味した。また、同一部位において繰り返し測定を行うことで測定誤差を評価した。更に、プローブの試料への接地圧の吟味やヒーター出力と加熱時間、熱緩和のための待ち時間など最適測定条件を探った。熱輻射シールドの設置などの外部からの熱及びノイズ対策も行った。

## (3) 熱電材料の測定

### ① 試料作製

亜鉛-アンチモン系及びビスマス-テルル系材料は、傾斜凝固法により作製した。

### ② 試料評価

試料の構造特性は、SEM、偏光光学顕微鏡による組織観察、粉末エックス線回折による構造解析、EPMA による組成分析により行った。ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率の熱電特性は、PPMS を用いて評価した。

### ③ ゼーベック係数の空間分布測定

本研究で開発した装置を用いてゼーベック係数の空間分布を測定した。後で述べるように化学組成が均一であった亜鉛-アンチ

モン系材料においては、結晶成長方向と平行及び垂直な面内においてゼーベック係数の二次元分布を調べ、主に結晶粒分布との相関を吟味した。ビスマステル系材料においては、過剰テルル添加に伴い同一インゴット内でp型からn型への極性反転が起きることが明らかになっていたので、結晶成長方向に沿ったゼーベック係数の分布を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 微小サーマルプローブを用いた走査型二次元局所ゼーベック係数評価装置の仕様及び性能

図1に本研究で開発した微小プローブを用いた走査型二次元局所ゼーベック係数評価装置の概略図を示す。

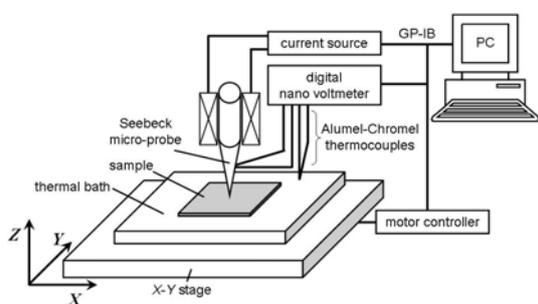


図1：走査型二次元局所ゼーベック係数評価装置

##### ①空間分解能

プローブ先端を鋭利に加工し、プローブ上部にスプリングコイルを用いたバネ機構を設けることで試料との良好な熱及び電気接触を実現することができた。これは後に述べる良好な再現性にも現れている。アルミニウム及びインジウムを用いて評価したプローブの有効接触断面積は、直径約10 $\mu\text{m}$ と見積もられる。実際の熱接触断面積或いは有効測定断面積は、今後詳細な検討が必要ではあるが、おおよそ直径10~30 $\mu\text{m}$ と考えられる。

##### ②再現性

測定の再現性は、均質性の高いと考えられるニッケルを標準試料として使用し評価した。ゼーベック係数の空間分布や試料形状依存の影響を避けるため、同一試料の同一部位において50回の繰り返し測定を行った。その結果、ニッケルのゼーベック係数は、室温において $\pm 1\%$ で一致した。更なる絶対値も過去の棒状バルク試料に対する文献値とよく一致することが分かった。

##### ③形状依存

測定値に対する試料の形状依存評価は、厚みと断面積とのアスペクト比の異なる2種類の板状ニッケル試料を用いて行った。その結

果、2つの試料のゼーベック係数には有意な差はなかった。またその値も棒状バルク試料とほぼ同じであった。厚み方向の結晶粒分布などより詳細な検討・考察が必要であるが、測定値の試料形状依存は殆どないと考えられる。

##### ④測定部位依存

本装置では、微小プローブを試料表面に接触させ、プローブに設置したヒーターにより試料の厚み方向に温度差を与える。このときプローブ先端及び試料裏面の熱浴に取り付けられた2組の熱電対線により熱起電力を測定しゼーベック係数を求める。したがって試料端近傍の形状が幾何学的に不連続な領域では、試料中央部などの部位と比べて熱流分布が異なり測定結果も異なることが予想された。そこで試料片全体が比較的均一であると考えられるニッケルを用いてゼーベック係数の場所依存を評価した。しかし、予想に反してゼーベック係数の部位依存は観測されなかった。また、後述する熱電材料の測定においても、ゼーベック係数に対する試料端や試料中に存在するクラックなどの影響は観測されなかった。今後、熱流シミュレーションなどによるより詳細な実験との比較・検討が必要であると考えられる。

##### (2) 熱電材料におけるゼーベック係数の空間分布

##### ①亜鉛-アンチモン系材料

傾斜凝固法により一軸凝固して作製した $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$ 化合物に対してゼーベック係数の二次元空間分布を測定した。直径8mm長さ30mmの砲弾型インゴットを結晶成長方向に対して厚さ2mmに平行にスライスした物を測定試料とした。

ゼーベック係数測定に先立ち、スライス面は鏡面に研磨した後、偏光光学顕微鏡により組織観察を行い、結晶粒分布を評価した。更に電子プローブマイクロ分析により化学組成の空間分布を決定した。その結果、図2に示すように測定インゴットは、1 $\text{mm}^2$ 程度の比較的大きな結晶粒から成る多結晶体であることが分かった。

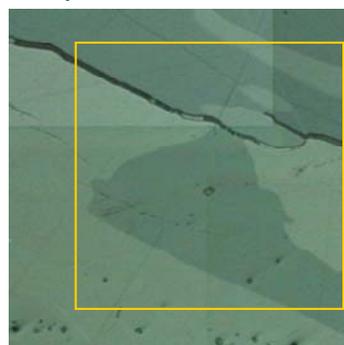


図2：亜鉛-アンチモン化合物の結晶粒分布

化学組成は、インゴットの長さ方向、動径方向いずれに対しても一様であることが分かった。

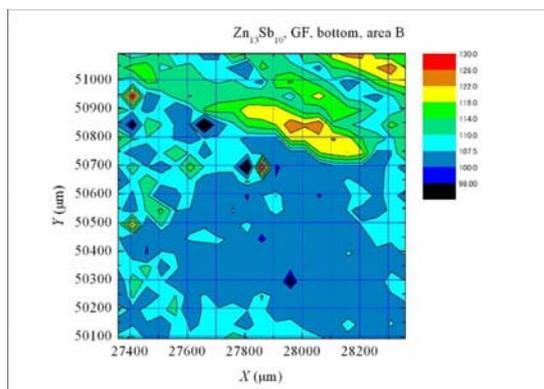


図3：亜鉛-アンチモン化合物におけるゼーベック係数の空間分布

図3に亜鉛-アンチモン化合物に対するゼーベック係数の空間分布測定の結果を示す。ゼーベック係数は、100~130  $\mu\text{V}/\text{K}$  に亘る空間分布を持つことが明らかとなった。化学組成は一様であるので、この分布は組成を反映したものではない。一方、図2に示した結晶粒分布と比較すると、ゼーベック係数の分布がほぼ一致することが分かった。したがって、 $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$  化合物におけるゼーベック係数の空間分布は、それぞれの結晶粒の結晶方位の違い、つまり異方性に由来するためと結論される。しかしながら、本装置で測定したゼーベック係数の平均値は、同一インゴットの棒状バルク試料の測定から得られた値 150  $\mu\text{V}/\text{K}$  よりも小さい。これは、空間分布測定は結晶成長方向に対して垂直方向に行ったのに対して、棒状試料においては成長方向に測定したためと考えられる。つまり一軸凝固により作製した試料には優先配向が存在することが示唆される。現在、結晶成長方向に対して測定を進めており、今後、各結晶粒の結晶方位決定と併せてゼーベック係数の異方性に関する知見を得たい。この結果の一部は2008年の国際熱電学会で発表した。

#### ②ビスマス-テルル系材料

この材料は、ビスマスサイトをアンチモンで置換し、テルルを過剰に添加することで伝導型を制御することができる。申請者らは、前述の傾斜凝固法により単結晶試料を作製し、その熱電物性を調べてきたが、同一インゴット内でテルルの濃度分布に伴うと考えられる熱電特性の変化、特に伝導型の変化が観られた。結晶下部ではp型、上部ではn型を示した。しかし、テルル濃度の変化はEPMAの検出限界以下であったためテルル濃度の空間分布は不明であった。また従来のバルク測定では、局所的な熱電特性の変化は測定で

きないために、極性反転に関する詳細な情報も不明であった。そこで、まず伝導型の変化について知見を得るためにゼーベック係数の空間分布測定を行った。インゴット内で極性反転が起きるよう過剰テルル濃度を調整した試料を傾斜凝固法により作製した。組織観察の結果、インゴット全体でほぼ単一の結晶粒から成ることが分かった。結晶成長方向は六方晶の面内方向に対応する。予備的なバルク試料の測定から、下部ではp型、上部ではn型を示すことが分かった。インゴットは、成長方向に平行に且つスライス面が面内方向に垂直になるよう厚さ2 mmの板状に成形し空間分布測定に供した。測定の結果、結晶成長方向のある位置において1 mm程度の狭い領域で極性がp型からn型へ反転することが明らかとなった。また極性反転の近傍で、p型、n型ともにゼーベック係数が増強されることも見出した。これらの結果は、仕込み組成や成長速度を制御することで無電極型PN接合が作製できる可能性を示唆する。現在、結晶育成速度との相関についても調べており、この材料系における熱電性能最適化の指針を得たい。

以上の結果より、ゼーベック係数は、結晶方位や僅かな化学組成の違いに敏感であり、本研究で開発した微小プローブを用いた走査型二次元局所ゼーベック係数評価装置は、熱電材料の局所物性を調べる研究に大きく貢献できる。更に他の材料系に対しても組成分析など従来の測定方法では検出不可能な微小な変化をゼーベック係数の変化として検出できるため、材料の均質性などを評価する新しい手法として有用であることが示唆され、今後の発展が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- ① G. Nakamoto, K. Kinoshita, M. Kurisu, Correlation between structural and low-temperature thermoelectric properties of  $\text{Zn}_{13+x}\text{Sb}_{10}$  compounds, Journal of Applied Physics, vol. 105, 013713-, 2009, 査読有
- ② G. Nakamoto, M. Kurisu, Spatial distribution of the Seebeck coefficient in  $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$  determined by a Seebeck micro-probe measurement system, Journal of Electronic Materials, 印刷中, 査読有

[学会発表] (計 6件)

- ① 中本剛, 栗栖牧生, I.-H. Kim, S.-C. Ur, 傾斜凝固法により作製した  $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$  の高温熱電特性, 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009. 3. 31, 筑波大学
- ② 中本剛, 加畑貴規, 栗栖牧生,  $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$  化合

物における異方的ゼーベック係数, 第 69 回応用物理学学術講演会, 2008. 9. 3, 中部大学

③ G. Nakamoto, M. Kurisu, Spatial distribution of Seebeck coefficient in  $Zn_{13}Sb_{10}$  determined by Seebeck micro-probe measurement system, 27<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectric, 2008. 8. 5, Corvallis, OR, USA

④ 中本剛, 田島康博, 栗栖牧生, 熱電材料  $Zn_{13}Sb_{10}$  における Cd 置換効果, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008. 3. 30, 日本大学

⑤ G. Nakamoto, T. Kabata, M. Kurisu, Effect of local crystal structure on thermoelectric property of  $Zn_{13}Sb_{10}$ , JAIST International Workshop on Nanoscopic Thermoelectricity, 2008. 2. 27, 北陸先端科学技術大学院大学

⑥ 中本剛, 田島康博, 栗栖牧生, 熱電材料  $Zn_{13}Sb_{10}$  化合物における元素置換効果, 第 68 回応用物理学学術講演会, 2007. 9. 6, 北海道工業大学

[図書] (計 1 件)

① 中本剛, 熱電変換技術ハンドブック、第 2 章熱電変換材料、第 2 節化合物半導体、2. 亜鉛アンチモン化合物、2. 2 プロセスと熱電特性, pp. 53-59, NTS, 2008

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中本 剛 (NAKAMOTO GO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：10283152

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者