

島根大学プロジェクト研究推進機構 『萌芽研究部門』		平成 20 年度	年度報告書	提出日 平成 21 年 2 月 6 日
① プロジェクト名	チタン酸化物系新熱電変換材料の実用化基礎研究			
② プロジェクトリーダー	北川 裕之	所属	総合理工学部	
		電子メール	kitagawa@riko.shimane-u.ac.jp	
③ プロジェクトの概要 (プロジェクトの最終年度における到達目標を簡潔に記入してください。)				
<p>酸化チタンおよびチタン酸ストロンチウムは安価で安全な材料である。我々の研究グループは近年、ホウ素ドーパチタン酸化物が、室温～100K の温度範囲で、大きな電気伝導率とゼーベック係数を有することを実験的に明らかにしてきた。これらは熱電変換に魅力的な物性であり、ホウ素の添加方法、添加量の最適化などが必須の研究課題となっている。本研究プロジェクトでは、ホウ素をドーパしたチタン酸化物系材料について、熱電物性の測定と低温物性、電子状態などの実験的・理論的な研究および組織・結晶学的研究を組み合わせ、物性発現のメカニズムを明らかにする。さらに、これまで研究を進めてきた熱電変換における実用材料である <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math> 系については、新規な作製方法として異方性制御を意図した液相成長法を試み高性能化を図る。</p>				
④ プロジェクトのメンバー及び役割				
氏名	所属 (職)	本年度の役割分担		
北川 裕之	総合理工学部 (准教授)	研究総括, 材料作製, 基本物性の測定		
久保 衆伍	総合理工学部 (教授)	材料作製, 基本物性の測定		
山田 容士	総合理工学部 (准教授)	材料作製, 基本物性の測定		
森戸 茂一	総合理工学部 (准教授)	結晶構造評価・解析		
藤原 賢二	総合理工学部 (准教授)	物性評価・解析		
田中 宏志	総合理工学部 (准教授)	物性評価・解析		
西郡 至誠	総合科学研究支援センター (准教授)	物性評価・解析		
⑤ 本年度の研究計画と目標 (本年度当初の計画書に書かれた内容に沿って、計画と達成目標を箇条書きにしてください。)				
<p>A. ホウ素ドーパチタン酸化物系材料： ホウ素ドーパチタン酸化物の作製手法を確立する。作製手法は、薄膜、バルク両方を念頭に置いて行い、真空蒸着法、スパッタリング法、有機金属体積法、放電プラズマ焼結法により行う。得られた材料の構造、物性を調べ、熱電変換特性に対するホウ素添加の影響を明らかにする。</p>				
<p>B. <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math> 系材料：スライドボートを用いた液相成長法による材料作製手法を開発する。この方法は簡便に <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math> 系材料の異方性を制御し、特定方向の熱電性能を向上させることを意図する。</p>				

⑥ 計画の達成状況と自己評価 (前項で記載された計画の達成状況を項目毎に記載してください。また、年度目標に対する達成状況を項目毎に以下の基準に従って自己評価してください。A: 目標以上に成果をあげた, B: ほぼ目標通りの達成度で予定した成果をあげている, C: 計画より遅れ気味であるが年度末には目標達成が可能である, D: 年度末までに目標達成は不可能である。Dの場合はその原因についても記載してください。2~3月に行う計画のため未執行の場合には評価は空欄にしてください。)

A. ホウ素ドーブチタン酸化物系材料: パルス通電焼結法によるホウ素添加ルチル型酸化チタンの作成において、構造解析によりホウ素が酸化チタン内に固溶していることを示唆する結果を得た。さらに、ホウ素添加量とともに電気抵抗率、熱伝導率がともに減少することを実験的に見いだした。これらの結果は、ホウ素が電気伝導キャリア供給源であるとともに、フォノン散乱中心として働くことを示す、熱電変換技術に対して興味深い結果である。スパッタリング法、有機金属堆積法による薄膜作製においては、装置の立ち上げを完了し製膜実験を開始している。現在、ホウ素ドーブの方法を検討している (自己評価 B)

B.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料: スライドボートを用いた液相成長法による材料作製装置を完成させ、天然雲母板状に p 型 Bi-Sb-Te 結晶を成長させた。その結果、成長結晶はボートのスライド方向と高性能方向が一致すること、これと良い相関で、キャリア移動度はボートスライド方向に増加することを見いだした。熱電性能は粉末冶金法と比較して約 1.5 倍程度良好になった。(自己評価 B)

⑦ 公表論文、学会発表など (別途添付していただく個人調査の中から年度末までに発行される学術雑誌等(紀要も含む)に掲載が確定しているものも含め、代表的なものを 10 件程度選んでください。発明等に関しては差し支えない範囲で記載してください)

#### 学術雑誌

1. Jun Okamoto, Shugo Kubo, Yasuji Yamada, Hiroyuki Kitagawa, Akiyuki Matsushita, Yuh Yamada and Fumihiko Ishikawa, "Thermoelectric Properties in B-doped  $\text{SrTiO}_3$  Single Crystal", Journal of Physics: Conference Series, submitted.
2. Toshimitsu Kunisada, Jun Okamoto, Koichi Sato, Hiroyuki Kitagawa, Shugo Kubo, Yasuji Yamada, Akiyuki Matsushita, Fumihiko Ishikawa and Yuh Yamada, "Effect of Boron doping on Electrical Properties of  $\text{TiO}_2$ ", Journal of Physics: Conference Series, submitted.

#### 学会発表 (予定含む)

1. Shugo Kubo, Jun Okamoto, Koichi Sato, Yasuji Yamada, Hiroyuki Kitagawa, Yuh Yamada and Akiyuki Matsushita, "Low-Temperature Electrical Properties of B-doped Ti-oxides", 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), RAI Conference Center, Amsterdam, Netherlands (2008.8).
2. Jun Okamoto, Shugo Kubo, Yasuji Yamada, Hiroyuki Kitagawa, Akiyuki Matsushita, Yuh Yamada and Fumihiko Ishikawa, "Thermoelectric Properties in B-doped  $\text{SrTiO}_3$  Single Crystal" 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2008), Kunibiki Messe, Matsue, Japan (2008.9).
3. Toshimitsu Kunisada, Jun Okamoto, Koichi Sato, Hiroyuki Kitagawa, Shugo Kubo, Yasuji Yamada, Akiyuki Matsushita, Fumihiko Ishikawa and Yuh Yamada, "Effect of Boron doping on Electrical Properties of  $\text{TiO}_2$ ", 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2008), Kunibiki Messe, Matsue, Japan (2008.9).
4. Koichi Sato, Jun Okamoto, Shugo Kubo, Yasuji Yamada, Yuh Yamada Akiyuki Matsushita, "Fabrication of B-doped  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  Single-Crystals by Vacuum Evaporation of B", 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Kunibiki Messe, Matsue, Japan (2008.10).
5. 北川裕之, 谷口大祐, 國貞俊光, 山田容土, 久保衆伍, "スライドボート法による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の液相成長", 日本金属学会 2009 年度春期大会, 東京工業大学, 東京都 (2009.3).

#### 特許

1. 久保衆伍 「機能性チタン酸ストロンチウム結晶およびその製造方法」 特願 2007-086538 号
2. 久保衆伍, 山田容土, 北川裕之 「ホウ素をドーブしたアナターゼ型酸化チタン」 特願 2008-173787 号
3. 北川裕之, 久保衆伍, 山田容土, 山田裕, 松下明行 「熱電変換材料」 特願 2008-201312 号

⑧ 外部資金の獲得状況, その他, 特筆すべき成果 (シンポジウムの開催, 産学連携・地域連携に関する各種見本市, 展示会への出展なども含む)

外部資金の獲得状況

1. 山田容土, 久保衆伍 「酸化亜鉛系・酸化チタン系透明導電薄膜の高特性化製造方法の研究」財団法人しまね産業振興財団 平成 20 年度しまね産学官協働推進事業可能性試験, 平成 20 年度 1,980 千円
2. 北川裕之 「液相成長プロセスによる高性能ビスマステルライド系熱電材料の開発」科学研究補助金 若手研究 (B), 平成 20 年度 2,340 千円

出展

1. 平成 20 年度地域クラスターセミナー in 島根 併催事業 島根発ナノテクノロジーシンポジウム 研究成果発表・研究紹介ポスターセッション 展示 平成 20 年 11 月 7 日 島根県民会館

受賞

1. 國貞俊光 (総合理工学研究科博士前期課程 2 年, 主指導教員: 北川裕之)  
日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部 鉄鋼第 51 回・金属第 48 回合同支部講演大会 優秀講演学生「放電プラズマ焼結によるホウ素ドープ TiO<sub>2</sub> の作製と電気的特性」

⑨ 本年度の主要な研究成果 (図, 表, ポンチ絵などを多用して, 2 ページ以内にわかりやすくまとめてください)

1. はじめに

我々の研究グループは, ルチル型酸化チタン (RTO) 単結晶にホウ素を添加すると (B-RTO), 格子定数が系統的に増加し, これに対応して電気抵抗率が減少することを発見した (図 1). このようなベガード則的な変化は, ホウ素がルチル型酸化チタンの物性制御において本質的な役割を果たしていることを示す興味深い結果である. 一方で, 単結晶 RTO におけるホウ素の分散状態は不均一であり, 均一なホウ素分布を持つ材料の作製および物性評価を行うことが必要である. そこで, 本年度は主にホウ素添加 RTO をパルス通電焼結法により作製し, 構造, 物性評価を行った.

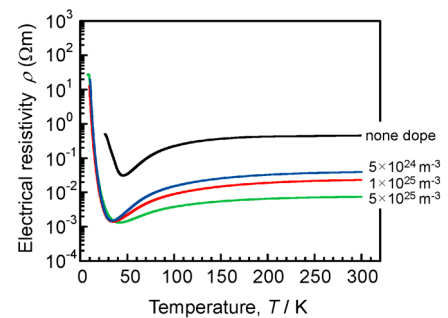


図 1 単結晶 B-RTO の電気抵抗率の温度変化

2. 材料作製

ルチル型 TiO<sub>2</sub> 粉末を原料とし, B, TiB<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をホウ素源とした. これらは TiO<sub>2</sub>-x mol% B, TiB<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0~10) となるように秤量し, 乳鉢で 1 時間混合した. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合は混合粉末をアルミナボートに入れ, 電気炉により 700℃で 5 時間焼成したものを焼結前原材料とした. B, TiB<sub>2</sub> 添加の場合は, 添加元素が耐酸化性に劣ることを考慮し, 仮焼は行わず, 混合粉末を焼結前原材料とした. これらは, 離型剤を塗布した黒鉛ダイスに充填し, パルス通電焼結法で焼結した (図 2(a)). 焼結は以下の工程で行った. まず, 40MPa で黒鉛パンチを通じ縦一軸加圧しながら, 最大 200A の電流を印可した. これにより 5 分間で 1200℃まで昇温し, 10 分間保持した後, 自然冷却した. 得られた B-RTO 焼結体を図 2(b) に示す. 理論密度に対する相対密度は B, TiB<sub>2</sub> 添加試料の場合 97%以上, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合 93%以上の密な焼結体であった.

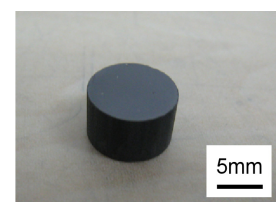
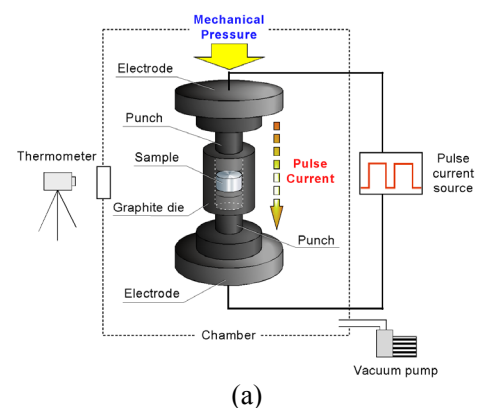


図 2 (a) パルス通電焼結法の模式図  
(b) B-RTO 焼結体

⑨ 本年度の主要な研究成果 (続き)

3. 構造解析

X線回折実験により、ホウ素添加量が少ない場合、目的の結晶構造であるルチル型酸化チタン単相の焼結体を得られた。図3にB-RTO焼結体の格子定数の変化を示す。格子定数はホウ素添加により増加することが単結晶において示されているが、焼結体においても同様の結果を得た。格子定数の変化は $B_2O_3$ 添加の場合は微小であるが、B、 $TiB_2$ を添加した場合、添加量に依存して大幅に増加した。図4に二次イオン質量分析法(SIMS)により元素分析を行った結果を示す。図は検出された $^{11}B$ の二次イオン強度を $^{50}Ti$ で規格化した値を、焼結体表面から深さ方向を横軸に取りプロットしている。図より、ホウ素含有量は $TiO_2-5mol\%B > TiO_2-1mol\%TiB_2 > TiO_2-1mol\%B_2O_3$ の順で大きく、格子定数と良く対応していることがわかる。深さ方向に大きな濃度変化は認められず、Bは焼結体内で均一な分布であることもわかる。これらの結果は、ホウ素が $TiO_2$ 結晶内のいずれかのサイトを占有していることを強く示唆している。

4. 熱電特性

図5にB-RTOの300Kにおける比抵抗を格子定数の関係として示す。単結晶、焼結体両方において、格子定数の増加により比抵抗は減少していることがわかる。格子定数の増加はホウ素固溶量増加と対応していると考えられ、ホウ素がキャリア供給源として働いていることがわかる。図6にB-RTO焼結体のゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数は大きな負の値を示し、これは多数キャリアが電子であることに対応している。それぞれの試料における値の大小は比抵抗と良く対応しており、ホウ素添加によるキャリア濃度の違いが原因である。注目すべき点はゼーベック係数の温度依存性が小さく、室温から100Kまでの温度範囲で大きな値を維持している点である。一般的な熱電材料である $Bi_2Te_3$ は室温付近で $250 \mu V/K$ 程度のゼーベック係数を有するが、温度低下とともに値は減少していく。極低温域で高性能なBi-Sb合金の場合は、100K付近で最大値 $150 \mu V/K$ を示すものの、それよりも高温域では温度上昇とともに減少する。本研究で作製した材料は既存材料と比較した場合、より幅広い温度で動作可能となることが期待される。さらに、B-RTOの熱伝導率は、ホウ素添加により無添加と比較して低い値を持つ傾向にあることも見いだした。この結果は添加したホウ素が結晶格子内に不規則制を導入した結果と考えられる。熱電変換材料には大きなゼーベック係数と小さな電気抵抗率、熱伝導率が必要である。よって、RTOへのホウ素添加は、熱電特性の改善に有効であると結論される。

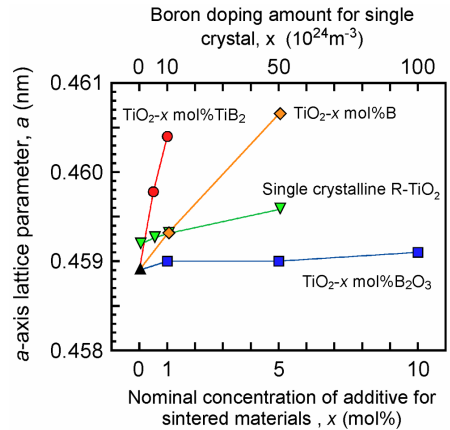


図3 B-RTO 焼結体の格子定数の変化

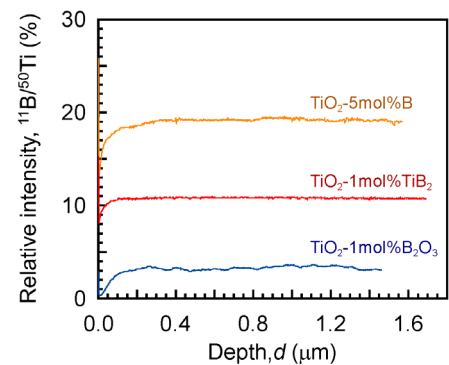


図4 B-RTO 焼結体の元素分析結果 (SIMS)

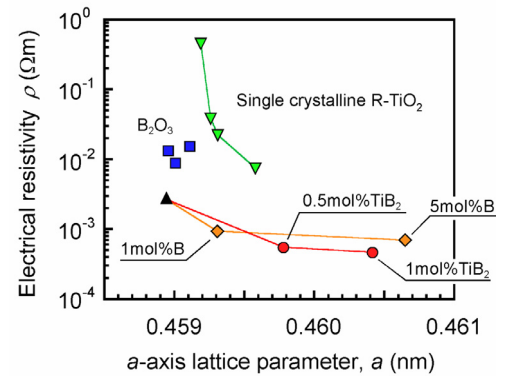


図5 B-RTO 焼結体の格子定数と比抵抗(300K)の関係

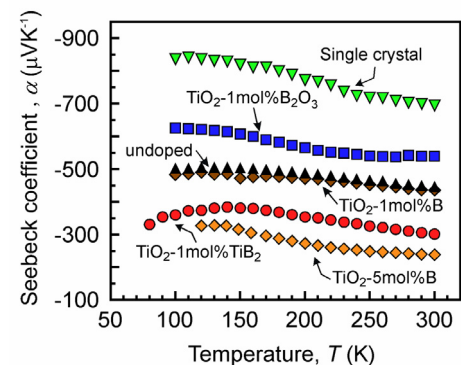


図6 B-RTO 焼結体のゼーベック係数