

島根大学プロジェクト研究推進 機構 『萌芽研究部門』	平成21年度	年度報告書		提出日 平成22年2月15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>ホウ素をドーブしたチタン酸化物系材料 (ルチル型酸化チタン R-TiO<sub>2</sub>、チタン酸ストロンチウム SrTiO<sub>3</sub>) について、熱電物性の測定と低温物性などの実験的・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とともに新しい熱電変換材料の設計指針を得る。また、これまで研究を進めてきた Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系材料については、新規な作製方法として異方性制御を意図した構造制御を試み、高性能化を図る。</p> <p>これらに加え、ホウ素ドーブ TiO<sub>2</sub> については、透明導電膜としての応用が期待されていることにより、これまでの試料作製技術、得られている知見を基に、スパッタリング用のターゲット材製作へと展開する。</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		
(プロジェクトリーダー) 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 (1) 本年度の研究計画目標の達成状況及び自己評価**

(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。また、その達成目標の項目ごとにその達成状況を記入し、以下の基準に従って自己評価して下さい。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。自己評価がB以外の場合には、その理由についても記載して下さい。2～3月に行う計画のため未執行の場合には評価を空欄にして下さい。)

計画と達成目標	達成状況と自己評価
<p><b>ホウ素ドーパ TiO<sub>2</sub></b></p> <p>電気伝導発現機構の解明を目指す。これらに加え、スパッタリング法による低抵抗薄膜の作製を行うためのターゲット材の作製を行う。</p>	<p><b>(自己評価) A</b></p> <p>低温物性を解析し、電気伝導発現機構に関する知見を得た。さらに、直径 100mm のスパッタリングターゲット材の作製に成功した。作製したターゲットを用いて成膜を行ない、膜抵抗の成膜条件依存性を調べ、低抵抗化に向けたターゲット開発の指針を得ることができた。現在、これらの結果を基にした特許出願を準備中である。ターゲット材の作製のみならず、これを用いた製膜実験を開始するに至ったことから、自己評価を A とした。</p>
<p><b>ホウ素ドーパ SrTiO<sub>3</sub></b></p> <p>我々の研究グループは単結晶 SrTiO<sub>3</sub> においてもホウ素ドーパにより熱電性能が向上することを見いだしている。これらを基に、本年度は単結晶よりも実用的な焼結体におけるホウ素ドーパ SrTiO<sub>3</sub> 作製技術を開発し、熱電材料としての可能性を調査する。</p>	<p><b>(自己評価) B</b></p> <p>SrTiO<sub>3</sub> 焼結体にホウ素を添加すると、単結晶と同様に伝導電子が発生し、電気抵抗率が低減すること、これに起因して熱電性能が向上することを見いだした。この研究成果に対して低温廃熱回収用熱電材料として数社より技術相談を受けた。</p>
<p><b>スライドボート法による Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b></p> <p>平成 20 年度の研究で、スライドボートを用いた液相成長法が p 型材の高性能化に有望であることがわかった。基板材料の選定や熔融温度などの実験条件を最適化することおよび n 型材の作製を行い、素子化のための基礎的な知見を収集する。</p>	<p><b>(自己評価) B</b></p> <p>p 型材料に対して、種々の基板材料、条件で材料作製を行い、高性能方向へ配向した材料の安定した作製方法を確立した。n 型材についても高性能配向材料の作製に成功した。低温廃熱回収および電子冷却素子作製を目指す数社より、材料開発に関する技術相談を受けた。</p>

**(2) プロジェクト全体の自己評価(プロジェクト全体としての達成目標から、今年度の研究成果がこれまでの経過・成果にもとづいてどの段階にあるのかを明示して下さい。また、各グループ間での連携状況についても記入して下さい。)**

**●プロジェクト全体評価(自己評価) プロジェクト全体としての達成目標に対する今年度の研究成果の達成状況について (自己評価) B**

本プロジェクトの主たる達成目標は、チタン酸化物系材料の電気特性に及ぼすホウ素添加効果を実験的に評価すること、そして、熱電変換材料をはじめとする機能性材料への応用展開の可能性を探ることである。本プロジェクトにおいては、ホウ素添加ルチル型二酸化チタン、チタン酸ストロンチウムに関して、単結晶、焼結材両方における熱電性能評価を行い、性能向上の可能性を示した。さらに、二酸化チタン系材料については、直径 100mm の大型材料の作製に成功し、ホウ素添加酸化チタンをターゲットとしたスパッタリング薄膜の合成にも着手した。これらの成果は、透明導電膜など機能性材料への応用研究に発展するものである。従来からの熱電材料であるビスマステルライド系においては、本学独自の手法による簡便かつ高性能な材料作製方法についての知見が得られ、今後の産学連携事業への発展、実用化への可能性を示した。

以上、本プロジェクトの当初の目標は、ほぼ予定通りに達成されたと考える。

**●各グループ間の連携状況**

本プロジェクトにおいて、材料作製・基礎物性評価については、北川、山田、久保が主に担当した。構造解析は森戸、熱物性評価は西郡、輸送特性の評価、解析は藤原、田中が行い、それぞれ連携して研究を行った。

⑥ 公表論文、学会発表など(当該研究に関連した本年度の公表論文、学会発表、特許申請の件数を一覧表に記入して下さい。発明等に関しては、差し支えない範囲で記載して下さい。)

論文掲載 (総件数)	2
学会発表 (総件数)	4
特許出願 (総件数)	(1)

【内訳】

● 論文 J

1. Jun Okamoto, Gen Shimizu, Shugo Kubo, Yasuji Yamada, Hiroyuki Kitagawa, Akiyuki Matsushita, Yuh Yamada, Fumihiro Ishikawa, "Thermoelectric properties of B-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystal", Journal of Physics: Conference Series, **176** (2009) DOI:10.1088/1742-6596/176/1/012042.
2. Hiroyuki Kitagawa, Akira Kurata, Hiroshi Araki, Shigekazu Morito, and Eishi Tanabe, "Structure and Carrier Transport Properties of Hot-press Deformed Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>", Physica Status Solidi A, **207** (2010) pp.401-406.

● 学会発表(代表的なものを数件記入して下さい)

1. Hiroyuki Kitagawa, Akira Kurata, Hiroshi Araki, Shigekazu Morito, Eishi Tanabe, "Texture and thermoelectric properties of Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> prepared by hot-press deformation", The 28th International Conference on Thermoelectrics, Freiburg, Germany (2009.7).
2. 北川裕之, 森広永喜, 山田容土, 久保衆伍, "スライドボート法により作製した Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> の熱電特性", 日本金属学会 2010 年度春期大会, つくば (2010.3).
3. 門脇 一葉, 久保 衆伍, 山田 容土, 北川 裕之, 大西 庸介, 原 悠也, "スパッタリング法による Nb : TiO<sub>2</sub> 透明導電薄膜の作製", 応用物理学会 中国四国支部 2009 年度 支部学術講演会, 東広島 (2009.7).

● 特許出願

ホウ素ドーパ TiO<sub>2</sub> 焼結材料をターゲットとして用いる製膜法に関する特許 1 件を出願準備中

⑦外部資金獲得状況 (当該プロジェクトに関連した外部資金について一覧の各項目に総件数、金額を記入して下さい。)

■外部資金獲得状況一覧		件数	金額(千円)
(1) 科研費 (配分額は間接経費を含む)		1	3,510
(2) 科研費以外の外部資金	受託研究	2	3,980
	共同研究	0	0
	寄附金・助成金	1	200
	合計	4	7,690

【一覧内訳】

(1) 科研費(科目ごとに、テーマ、研究者、金額をそれぞれ列挙してください。)

1. 若手 (B) 「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」 (研究者：北川裕之) 3,510 千円

(2) その他外部資金(一覧の項目別に、テーマ、研究者、金額を列挙してください。)

1. 受託研究 「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) (研究者：山田容土, 久保衆伍) 1,980 千円
2. 受託研究 「透明導電膜用酸化亜鉛系材料のスパッタターゲット製造に関する研究」 (財団法人

しまね産業振興財団 平成 21 年度しまね産学官協働推進事業可能性試験) (研究者: 北川裕之, 山田容士) 2,000 千円

3. 寄付金「The 28th International Conference on Thermoelectrics (ドイツ)へ出席・研究発表」(研究者: 北川裕之) (財団法人 中国電力技術研究財団 国際交流活動 (海外渡航) 助成) 200 千円

⑧その他特筆すべき成果(受賞, 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, 展示会への出展等も含む)

● 産学連携活動

○ 平成 21 年度都市エリア産学官連携促進事業研究交流会 (宍道湖・中海エリア) 『環境にやさしい材料を用いた次世代照明デバイス・新エネルギー関連技術による新産業の創出』に向けて～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 21 年 11 月 19 日 くにびきメッセ

○ 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

○ 本研究成果に対する技術相談 (5 社 6 件)

● 受賞

○ 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  $\text{TiO}_2$  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)

ホウ素ドープ  $\text{TiO}_2$

ホウ素添加 R- $\text{TiO}_2$  焼結体の構造、物性を詳細に調べ、電気伝導特性発現機構を調べた。低温域での電気抵抗率の温度特性から、ホウ素が酸素欠損よりも深いドナー準位を形成し、200K 以上で十分に活性化して伝導電子増加に寄与することが強く示唆された。さらに、ホウ素添加により R- $\text{TiO}_2$  の単位格子の体積が増加すること、単位格子の体積がホウ素固溶量に対応すると考えれば、電気抵抗、熱伝導の挙動が系統的に表されることがわかった (図 1)。この結果は、添加したホウ素はドナー不純物として電気伝導率向上に寄与すると同時に、フォノン散乱中心として働き熱伝導率を低減させていることに対応している。すなわち、ホウ素添加が電気抵抗率、熱伝導率をとともに減少させ、熱電性能向上に有効な添加元素であることが実験的に明らかになった。

また、ホウ素添加酸化チタンの透明導電膜作製用スパッタリングターゲットの作製に成功した。図 2 はパルス通電焼結法により作製した B あるいは  $\text{TiB}_2$  を添加したルチル型二酸化チタンターゲットである。

ホウ素ドープ  $\text{SrTiO}_3$

ホウ素添加  $\text{SrTiO}_3$  焼結体を R- $\text{TiO}_2$  と同様、パルス通電焼結法により作製し、熱電物性を評価した。前

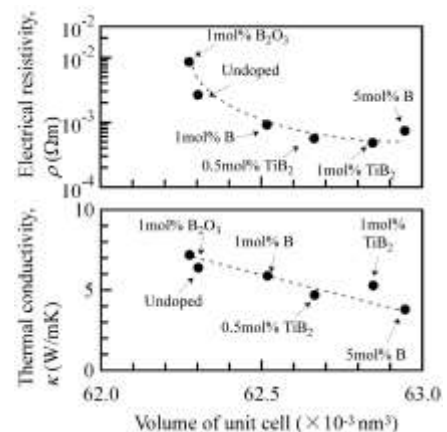


図 1 ホウ素添加 R- $\text{TiO}_2$  の室温における電気抵抗率と熱伝導率。単位格子の体積との関係でプロットした。

年度までの研究で単結晶 STO にホウ素を添加することにより室温の電気抵抗率はホウ素無添加の場合  $1 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$  に対し、ホウ素添加で  $4 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$  まで低減させることに成功している。焼結体  $\text{SrTiO}_{3-x} \text{ mol}\% \text{B}$  なる系においても、図 3 に示したように、ホウ素添加による電気抵抗率低減に成功した。この結果は、添加したホウ素が STO 結晶内でドナーとして働いていることを示しており、ゼーベック係数もこの推論と矛盾しない値を示した。この結果、単結晶、焼結体ともホウ素添加により熱電性能指数は向上した。単結晶の場合、無添加試料の値 ( $1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) の約 6.5 倍の値 ( $7.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )、焼結体の場合、無添加試料の値 ( $1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) の約 2.5 倍の値 ( $3.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) が得られた。単結晶と焼結体の違いは、作製時に導入される酸素欠損状態の相違などが原因と考えられる。

### スライドボート法による $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料は、常温付近で優れた熱電性能を持つ材料である。この系は菱面体晶系に属する層状化合物であり、物理的性質に顕著な異方性を有することが知られている。熱電性能は六方晶系表示した場合の  $c$  面内において低抵抗であり良好であることから、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料においては、高性能方向に配向した簡便な材料作製方法が強く求められている。スライドボート法による本系材料の作製は、図 4 に示したように、黒鉛製スライドボートの原料室に原材料を仕込み、原材

料を加熱熔融させた後 成長室に設置した基板上に高配向結晶成長させる手法である。仕込みから冷却まで約 1 時間の短時間プロセスであり、単純で繰り返し使用可能な装置で作製できることなど、従来法と比べてプロセスが著しく簡便であるという利点を有する。本手法で作製した材料は、粗大結晶粒からなる多結晶体であり、基板と平行方向に高性能面が揃っていることが確認された。

表 1 に示したように、 $p$  型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  において、同一キャリア濃度の焼結体と比較して、約 2 倍の移動度、約 1.5 倍の出力因子（電氣的性能指数）が得られた。



図 2 ホウ素添加 R-TiO<sub>2</sub> スパッタリングターゲット (焼結温度 1200°C, パルス通電焼結法による)

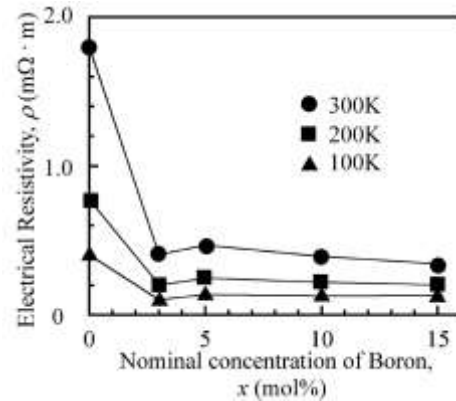


図 3 ホウ素添加  $\text{SrTiO}_3$  の電気抵抗率。ホウ素添加により減少する。

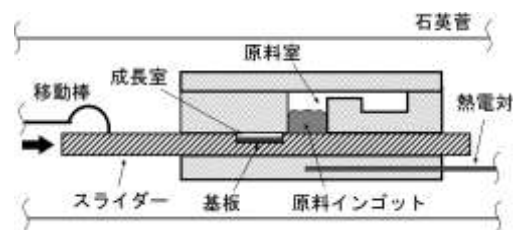


図 4 スライドボートの模式図

表 1 スライドボート法による  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  の室温における熱電特性

	Nominal Composition	Carrier concentration ( $10^{25} \text{ m}^{-3}$ )	Hall mobility ( $10^4 \text{ m}^2/\text{Vs}$ )	Electrical resistivity ( $\mu\Omega\text{m}$ )	Seebeck coefficient ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	Power factor ( $10^{-3} \text{ W}/\text{K}^2\text{m}^2$ )
Sliding boat method	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	8.10	203	3.80	119	3.74
	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	0.83	279	28.5	267	2.50
MA-HP	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.95}$	7.85	102	7.79	139	2.49

### ⑩本研究を更に発展させた重点研究への構想

(テーマと本学の次期中期目標・計画(策定中)との関係、テーマの学術的・社会的位置づけ、外部資金の獲得見込みなど、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。)

本プロジェクトで得られた研究成果は、材料作製、構造解析、物性評価という材料工学的な研究で重要となる一連の内容を含んでいる。本プロジェクト終了後は、これら研究成果を実際の応用に結びつけていくことが重要である。

ホウ素添加チタン酸化物に関しては、熱電変換材料としての知見に加え、導電性酸化物材料、特に透明導電膜を得るための重要な基礎的知見を得ることが出来た。本プロジェクトの研究成果は、本学が遂行中の都市エリア産学官連携促進事業の研究テーマ遂行に重要な技術基盤となっている。さらに、チタン酸化物スパッタターゲット材作製技術のシーズが認められ、「透明導電膜用酸化亜鉛系材料のスパッタターゲット製造に関する研究」がしまね産業振興財団 平成 21 年度しまね産学官協働推進事業可能性試験に採択された。

スライドポート法による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料は、本プロジェクト研究における成果が実用性の高い技術として注目され、産業界から複数の問い合わせ、技術相談が寄せられている。近年のエネルギー・環境問題への関心の高さを背景として、共同研究および JST「研究成果最適支援事業」などの大型産学連携事業へ発展する可能性がある。

以上のように、本萌芽研究プロジェクトの成果を基に地域連携・産学連携事業を推進し、本学の強みを生かした新たな材料開発技術の基礎を固める。特定研究部門「たたら製鉄におけるナノテクノロジーの結晶学的解明」の成果を含めて、材料技術・開発の知見を結集し、現在の酸化亜鉛を中核としたプロジェクト終了後の重点研究プロジェクト研究へと育て、次期の「都市エリア産学官連携促進事業」へと発展させたい。

