rf マグネトロンスパッタ法を用いた酸化物熱電材料 $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜の作製及びその評価

上野美香・吉田 隆・寺田隆洋・高井吉明

名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

Characterization of Oxide Thermoelectric Material $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ Thin Films Prepared by rf Magnetron Sputtering

Mika UENO, Yutaka YOSHIDA, Takahiro TERADA and Yoshiaki TAKAI

Department of Energy Engineering and Science Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-8603

We prepared and characterized thin films of n-type oxide thermoelectric material $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ (CACO) by rf magnetron sputtering method. We successfully obtained the good crystalline c-axis oriented CACO thin films on a SrTiO_3 (STO) (100) substrate. The electrical resistivity and the Seebeck coefficient of a CACO film with 1.4 μm thickness were measured along the *ab*-plane in the temperature range from 300 to 900 K. From an Arrhenius plot of resistivity values, we estimated that the activation energy of 0.33 eV for the CACO films. The Seebeck coefficient of the film was about $-60 \mu\text{VK}^{-1}$ at 370 K. The conduction type was changed from n- to p-type with increasing temperature. [Received December 21, 2001; Accepted March 25, 2002]

Key-words: Thermoelectric, Thin film, Sputtering, n-type semiconductor, c-axis orientation

1. 緒 言

エネルギー資源の枯渇が深刻な問題になっている現在, エネルギーの再資源化が必要不可欠である。それに伴ない熱電変換素子により工場や家庭から排出される廃熱を電気エネルギーとして再資源化する試みが行われている^{1),2)}。従来, 熱電変換材料は BiTe 系^{3),4)}などの重金属が主流であったが, 近年, 環境負荷が小さく高温雰囲気中でも安定な酸化物熱電材料が発見され, 盛んに研究されるようになった。

熱電変換材料は, 主キャリアーがホールである p 型と電子である n 型とがあり, 両者二つをあわせてモジュール化することにより加熱部と冷却部を一個所にまとめることができ, 効率的に熱エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる。

現在, 高い性能指数を示す酸化物熱電材料として 1073 K において $ZT = 0.78$ を有する NaCo_2O_4 ⁵⁾ や 873 K において ZT が 1.2 以上を示す $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ⁶⁾ などがあるが, それらはいずれも p 型である。しかし, n 型酸化物材料では現在のところ ZT が 1 以上を示す新たな材料は見つかっていない。最近, n 型酸化物熱電材料として有望な $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ (CACO) が発見された⁷⁾。CACO は, 6 配位と 4 配位の層とを交互に積み重ねたブラウンミラーライト構造と呼ばれる層状構造をもっており, 格子成分による熱伝導率の減少が期待できる。また, 本来 p 型である CaCo 系材料による n 型伝導が実現している。CACO 単結晶の Seebeck 係数は 400 K において $-110 \mu\text{VK}^{-1}$, 電気抵抗率は 400 K において $0.001 \Omega \cdot \text{m}$ を示すことが報告されている⁷⁾。

通常, 酸化物は, 結晶粒界に空格子点や不純物が多数存在し, 電気伝導はこの結晶粒界に大きく影響される。粒界は伝導キャリアーの捕獲中心となり, ポテンシャル壁が形成されキャリアーの移動度を低下させることが知られている。それに加え, *ab* 面方向に 2 次元の伝導を持つ層状構造の場合, 結晶粒の方位が無秩序な多結晶体から構成される焼結体などは, マクロな輸送電流が抑制される。層状酸化物材料として代表的な

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ などの高温超伝導体は, 薄膜化や単結晶化手法を用いて結晶を配向させることで伝導面がそろい, 焼結体に比べ高い臨界電流密度を得ることができる。

本研究では CACO 材料の配向方位をそろえるために, rf マグネトロンスパッタ法を用いて薄膜化を試みた。更に得られた CACO 単相薄膜の電気抵抗率及び Seebeck 係数を測定し, CACO 単結晶, 焼結体の値と比較し, 酸化物系熱電材料における粒界特性改善の知見を得ることとする。

2. 実験方法

本研究では, 酸化物超伝導材料で広く取り入れられている固相反応法により, CACO スパッタ膜に用いるターゲットを作製した。固相反応法とは, 原料を混合し加圧成型して密度を上げ, 高温で反応させることにより目的の試料を得る方法である。出発原料として CaCO_3 (99%, 高純度化学研究所製), Co_3O_4 (99.7%, 高純度化学研究所製), Al_2O_3 (99.9%, 高純度化学研究所製) 粉末を用い, 所定の比で秤量混合し, 大気中 860°C, 20 h で仮焼結を行った。その後, 粉碎, ペレット成形し, 大気中 900~930°C の範囲で本焼結を 3 回繰り返し, ターゲットを作製した。ターゲットは粉末 X 線回折法により CACO 単相であることを確認した。得られたターゲットを用い, MgO , SrTiO_3 (STO) 単結晶基板上に rf マグネトロンスパッタ法を用い CACO 膜を作製した。表 1 にスパッタ法を用いた CACO 膜の成膜条件を示す。基板温度 550~750°C, 電力 45~75 W で行った。膜の結晶性は X 線回折法により評価し, 膜厚及び膜組成は誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP; inductively coupled plasma spectroscopy) により分析した。また, 膜表面及び断面は走査型電子顕微鏡 (SEM; scanning electron microscopy) により観察した。更に電気抵抗率及び Seebeck 係数は熱電特性測定装置 (オザワ科学製, RZ2001i) を用い, 大気中において室温~900 K の温度範囲で高温側から徐々に温度を下げて測定した。

Table 1. Typical Conditions for $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ Films Fabrication

Substrate	MgO (100), SrTiO ₃ (100)
Substrate temperature	550-750 °C
Power	45-75 W
Total pressure	4-27 Pa
Atmosphere	Ar/O ₂ =1/1
Deposition time	1-10 h

Fig. 1. Substrate temperature dependence of X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ films on STO. (a) 650, (b) 700 and (c) 750°C.

3. 結果及び考察

3.1 CACO 膜の基板依存性及び結晶性評価

rf マグネトロンスパッタ法を用いて MgO 及び STO 単結晶基板上に、CACO を成膜した。MgO 基板上 CACO 膜は *c* 軸配向したものの、弱いピークしか観測されず結晶性は低かった。図 1 に STO 基板上にガス圧 7 Pa、電力 60 W、基板温度 650~750°C で作製した CACO 膜の X 線回折パターンを示す。STO 基板上において、広い温度範囲で *c* 軸配向した鋭いピークが観測され、結晶性が高いことが分かる。CACO 膜の結晶性の基板依存性の違いについては、基板と膜の拡散反応と、基板と膜の格子ミスフィットが影響していると推察される。著者らは、MgO 基板上 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (CCO) 薄膜において、結晶性の高い *c* 軸配向膜が得られることを確認している⁸⁾。そのため CACO 膜では MgO 中の Mg 原子と CACO 膜中の Al 原子の拡散反応が原因の一つとして推測される。また、基板と膜の格子ミスフィットについては、 $\langle 100 \rangle_{\text{CACO}}$ と $\langle 100 \rangle_{\text{MgO}}$ 、及び $\langle 100 \rangle_{\text{STO}}$ は、それぞれ 30.33%, 40.33% である。一方基板表面の単位格子に対し 45° 回転させた場合は、 $\langle 110 \rangle_{\text{CACO}}$ と $\langle 100 \rangle_{\text{STO}}$ では 0.778% であるのに対し、 $\langle 110 \rangle_{\text{CACO}}$ と $\langle 100 \rangle_{\text{MgO}}$ では 7.61% と大きいことが分かる。図 1 で示したように CACO 膜の結晶性の STO 基板上、MgO 基板上の違いは、基板と膜の格子ミスフィットも起因していると考えられる。

STO 基板上 CACO 膜の半値幅は基板温度に対して下に凸の挙動を示し、700°C においてもっとも小さい 0.311° を得た。

Fig. 2. Full width at half-maximum for (008) rocking curve as a function of thickness of $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ films on STO. Fig. 3. Resistivity along the *ab*-plane of the $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ film on STO with 1.4 μm thickness as function of temperature.

STO 基板上に成膜時間 5~10 h の範囲で厚膜化を試みたところ、成膜時間に対して膜厚はほぼ直線的に増加した。5 h で 0.69 μm 、10 h で 1.4 μm の膜厚が得られた。図 2 に膜厚による半値幅の変化を示す。0.5 μm 付近で、半値幅は若干増加するが、その後はほぼ一定であることが分かる。CACO 膜の結晶性は、膜厚の増加に対してあまり変化していないことが確認される。また、CACO 膜の表面及び断面 SEM 観察から表面は様に平滑であり断面からは緻密な膜であることが分かった。

以上のことから、MgO、STO 基板を用いて作製した CACO 膜は、MgO 基板上では結晶性が低かったが、STO 基板上においては良好な結晶性を示す *c* 軸配向膜を得ることができた。また、最適基板温度は 700°C であることが分かった。

3.2 CACO 膜の熱電特性

STO 基板上に成膜した膜厚 1.4 μm の CACO 膜の電気抵抗率及び Seebeck 係数を大気中において室温~900 K の温度範囲で面内方向 (*ab* 面方向) に測定した。図 3 に電気抵抗率の温度依存性を示す。CACO 膜は負の温度係数であり、半導体的挙動を示した。また、Arrhenius プロットにより CACO 膜の活性化エネルギーはおよそ 0.33 eV であることが分かった。単結晶の場合、電気抵抗率測定から求めた *ab* 面方向の活性化エネルギーは 0.21 eV と報告されており⁷⁾、CACO 膜の活性化エネルギーは単結晶に比べ大きい。この原因として、CACO 膜が多結晶膜であり、欠陥を多量に含んだ粒界が形成され、粒界抵抗が増大したためと考えられる。

Fig. 4. Temperature dependences of the thermoelectric power of $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ for (a) sintered compact, (b) thin film, (c) single crystal.

図4にCACO膜のSeebeck係数の温度依存性を焼結体及び単結晶との値⁷⁾をあわせて示す。Seebeck係数の絶対値は、300 K付近の比較的低い温度で大きいことが分かる。また、温度上昇に伴い絶対値は減少し、500 K付近でゼロを示した。更に温度が上昇するとSeebeck係数の符号は反転して正を示し、n型からp型に転移した。p型領域のSeebeck係数は温度上昇に伴わずほぼ一定であり、およそ $20 \mu\text{VK}^{-1}$ と小さい値を示した。また、CACO膜のSeebeck係数は焼結体と単結晶の中間に位置し、単結晶に極めて近い値であることが分かる。これはCACO膜が緻密であり、なおかつc軸配向している、単結晶に近い膜であるためと推測できる。pn転移が起きた原因について現在のところ明らかではないが、CACO焼結体において高温域ではCo酸化物の酸素イオン上を運動するホールが熱的に励起されるためにn型からp型へ転移すると報告されており⁹⁾、CACO薄膜においても同様の現象が起きたと推察される。

以上より、CACO膜のSeebeck係数は焼結体に比べ単結晶により近い値が得られた。これはCACO膜が緻密で結晶性の良好なc軸配向膜であり単結晶に近い膜であるためと考えられる。また、Seebeck測定よりCACO膜は500 K以上の高温においてp型伝導を示した。

4. 結 論

n型酸化物熱電材料として期待される $\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_y$ (CACO)

材料についてrfマグネトロンスパッタ法を用い薄膜化を行った。STO基板上にCACO膜を成膜したところ、700°C、7 Pa、60 Wで結晶性の良いc軸配向膜が得られた。抵抗-温度特性からCACO膜は半導体的挙動を示し、ArrheniusプロットによりCACO膜の活性化エネルギーはおよそ0.33 eVであることが分かり、単結晶より大きい値であった。Seebeck測定より、CACO膜は500 K付近でn型からp型へ転移し、500 K以上の高温部ではSeebeck係数の絶対値は温度上昇に伴わずほぼ一定であり、およそ $20 \mu\text{VK}^{-1}$ と小さい値を示した。また、CACO膜のSeebeck係数は焼結体と単結晶のあいだであり、単結晶により近い値が得られた。

本研究で得られた結果から、n型材料として報告されているCACO材料を薄膜化し熱電変換モジュールとして応用するには、高温でSeebeck係数が $20 \mu\text{VK}^{-1}$ と低く、また、pn転移が起きてしまうため、適していないと思われる。しかし、温度に対する電気抵抗率の変化が大きく、また、熱的安定性も良好であるため、室温付近から中温度領域(1000 K)までのサーミスタ等の温度センサーとして応用できる可能性があり、今後検討していく予定である。

(2001年9月第62回応用物理学会学術講演会発表)

謝 辞 電気抵抗率及びSeebeck係数の測定に関して、ご協力頂いたオザワ科学株式会社・平松良三氏、寺林 修氏に深く感謝致します。

本研究の一部は、(財)立松財団一般研究助成の援助を受けて実施したものである。

文 献

- 1) Toudou, I., Uraie, A. and Sakaguchi, T., *Kinzoku*, 70, 986-22 (2000) [in Japanese].
- 2) Ikoma, K., Munekiyo, M., Furuya, K., Kobayashi, M., Komatsu, H. and Shinohara, K., *J. Japan Inst. Metals*, 63, 1475-78 (1999) [in Japanese].
- 3) Goldsmid, H. J., *Proc. Phys. Soc. London*, 71, 633 (1958).
- 4) Ainsworth, R. S. and Scanlon, W. W., *Phys. Rev.*, 111, 1029-32 (1958).
- 5) Ohtaki, M., Nojiri, Y. and Maeda, E., *Proceedings of the 19th International Conference on Thermoelectrics, ICT2000* (2000) p. 190.
- 6) Funahashi, R., Matsubara, I., Ikuta, H., Takeuchi, T., Mizutani, U. and Sodeoka, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, Part 2, No. 11B, 1127-29 (2000).
- 7) Kobayashi, W., Satake, A. and Terasaki, I., *Ext. Abstr.*, 48th Spring Meet. 2001, Japan Society of Applied Physics and Related Societies (2001) 30p-P13-7.
- 8) Terada, T., Yoshida, Y., Matsunami, N. and Takai, Y., *Ext. Abstr.*, 48th Spring Meet. 2001, Japan Society of Applied Physics and Related Societies (2001) 30p-P13-13.
- 9) Kobayashi, W. and Terasaki, I., "Netsuden Henkan Symposium" (2000) pp. 26-27 [in Japanese].