

## 熱電変換デバイス用酸化物材料の価数評価 Valence Analysis of Oxide Materials for Thermoelectric Devices

桐原 明宏<sup>a,b</sup>, 井原 和紀<sup>a,b</sup>, 染谷 浩子<sup>a,b</sup>, 弓削 亮太<sup>a</sup>, 石田 真彦<sup>a,b</sup>  
Akihiro Kirihara<sup>a,b</sup>, Kazuki Ihara<sup>a,b</sup>, Hiroko Someya<sup>a,b</sup>, Ryota Yuge<sup>a</sup>, Masahiko Ishida<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>NEC スマートエネルギー研究所, <sup>b</sup>JST-ERATO  
<sup>a</sup>Smart Energy Research Laboratories, NEC Corporation, <sup>b</sup>JST-ERATO

スピンゼーベックに基づく熱電変換素子の高性能化指針を解明することを目的として、反応性スパッタ成膜後に数種の異なる温度でポストアニールした RuO<sub>x</sub> 薄膜試料の XAFS 測定を行った。XAFS 測定で得られた RuO<sub>x</sub> の動径分布関数を比較すると、いずれもルチル構造 RuO<sub>2</sub> で予測される動径位置にピークが観測されている一方、アニール温度が高くなるに従ってアモルファス状態から徐々に高結晶秩序化する傾向が見られることが確かめられた。この結果から、導電体材料の結晶状態が、スピンゼーベック素子の熱電性能に大きく影響を与える可能性が示唆される。

キーワード： 熱電変換素子、RuO<sub>2</sub>、X線吸収微細構造(XAFS)

### 背景と研究目的：

エネルギー問題や温暖化が地球規模の深刻な課題となる中、世界中で大量に排出される熱をマネジメントする技術には強い社会的要請と大きなビジネス機会があり、新技術によって巨大な市場が創成される可能性が秘められている。このような中、2008年に新しい熱電現象である「スピンゼーベック効果」が報告され、高い注目を集めている[1]。この効果を用いた場合、シンプルな素子構造による熱電変換が実現できることから、様々な熱源に素子を直接コーティングするような熱電機能の実装が可能となる[2]。

現在我々は、このスピンゼーベック効果を用いて熱起電力を取り出すための導電膜として、生産性(塗布成膜可能)・安定性(耐腐食性等)の面で優位性の高い導電性酸化物(RuO<sub>x</sub>等)を用いて熱起電力を取り出すアプローチを検討し、材料探索を行っている。この取り組みの中で、熱電変換特性が反応性スパッタで RuO<sub>x</sub> 導電膜を成膜した後のポストアニール条件に大きく依存することを示す実験結果が得られた。過去の知見の蓄積から、スピンゼーベック効果に基づく熱電変換特性は導電材料の電子軌道占有状態や結晶状態に敏感であることが分かっており、RuO<sub>x</sub>の場合の熱電変換性能も Ru イオンの価数や周囲の配位状態に強く依存することは十分考えられる。そこで今回の課題では、異なるアニール温度で作製した複数の RuO<sub>x</sub> 膜試料の X線吸収微細構造(XAFS)を調べ、これらと熱電変換性能との相関を調べることを目的とした。

### 実験：

測定試料としては、ガラス基板上に室温・酸素雰囲気中で反応性スパッタ成膜し、その後異なるアニール条件で形成した5種の RuO<sub>x</sub> 膜試料(as depo およびアニール温度  $T_a = 200, 300, 400, 500^\circ\text{C}$  でそれぞれ1時間大気中でアニールした試料)を準備した。アニール前の RuO<sub>x</sub> の膜厚はいずれも 10 nm で、測定用試料は 8×10 mm にカットしたものをを用いた。また、組成・Ru イオン価数を比較評価するための標準試料として、Ru、RuO<sub>2</sub> 粉末も準備した。これらの粉末は SPring-8 の施設内において乳鉢で窒化ボロン(BN)粉末と均一に混合させ、その後プレス機でペレット状に固め、測定用サンプルとした。

実験では、BL14B2において、RuのK端(22.1 keV付近)のX線吸収スペクトルをSi(311)モノクロメータを用いて評価した。まず標準試料となるペレット化したRu、RuO<sub>2</sub>粉末を、垂直入射の透過法を用いてXAFS評価した。その後、本課題のメインの評価対象であるアニール温度  $T_a$  の異なる5種類の RuO<sub>x</sub> 膜試料を、SSD検出器を用いた蛍光法によりXAFS評価した。今回の RuO<sub>x</sub> の膜厚が 10 nm と極めて薄かったことから、各試料に対して6~10時間程度を掛けてデータ積算を行うことで、解析に用いるデータを取得した。

## 結果および考察：

図 1 に、今回準備した各試料の Ru-K 端の吸収スペクトルを示す。5 種の評価対象試料 RuO<sub>x</sub> を、標準試料である Ru、RuO<sub>2</sub> 粉末と比較した結果、評価対象試料のスペクトルはいずれも RuO<sub>2</sub> のスペクトルに近いことが分かった。

また、図 2 では、この XAFS スペクトルのフーリエ変換によって得られた動径分布関数(RDF)を示している。この RDF は Ru イオンの周囲の原子の配位状態に関する情報に相当する。評価対象試料 RuO<sub>x</sub> の RDF のピーク位置はいずれも標準 RuO<sub>2</sub> のそれに近く、過去に報告されている RuO<sub>x</sub> の XAFS での同様の RDF 評価結果[3]ともほぼ一致している。この RDF 結果の中で、アニール条件の異なる 5 種の評価対象試料を互いに比較すると、アニール温度を上げるに従って RDF ピークが上昇するなど、反応性スパッタ直後のアモルファス状態から加熱で徐々に高結晶秩序化する傾向が系統的に観測された。また図 2 では、RDF のピーク位置から、アニールによって Ru-O 距離が若干増加し、Ru-Ru 距離が逆に減少する可能性も同時に示唆されているが、これに関しては今後モデルを立てた慎重な検討が必要と思われる。

なお、Ru イオンの価数については、図 1 の Ru-K 端吸収スペクトルで比較する限り、5 種の評価対象試料はいずれもほぼ 4 価(RuO<sub>2</sub>に近い組成)となっており、アニール条件による大きな違いは観測されなかった(図 1 では若干のシフトも見られるが、優位な違いと断言することは難しい)。価数変化の可能性については、上記 RDF の考察と併せて今後さらに検討していきたい。

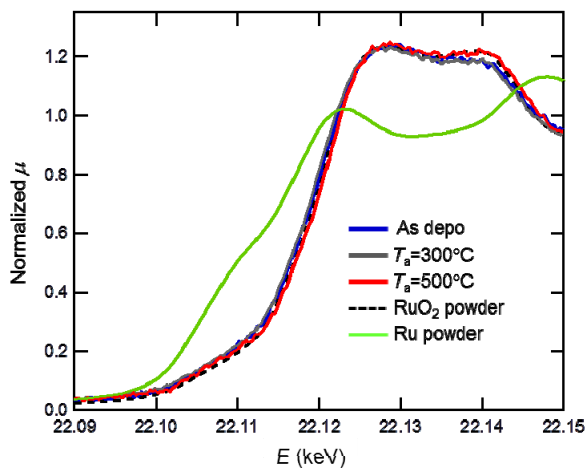


図 1. Ru-K 端の X 線吸収スペクトル。

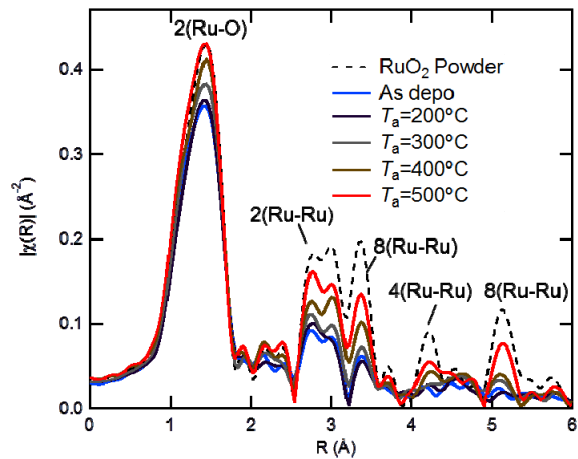


図 2. 図 1 のスペクトルから求めた Ru イオン周囲の動径分布関数。

## まとめと今後の課題：

以上の XAFS 評価の結果から、反応性スパッタで成膜した RuO<sub>x</sub> 薄膜は、as depo ではアモルファス的で、ポストアニールを施すことによって結晶秩序化する傾向が明らかになった。一方、Ru イオンの価数はアニールの有無に関わらず基本的には 4 価(RuO<sub>2</sub>)となっていることも確かめられた。

ここで得られた結果を、別途我々が評価した RuO<sub>x</sub> 薄膜による熱電素子の特性評価結果と比較すると、「スピントリック効果に基づく熱電変換では、同一組成の導電性材料を用いた場合でも、その結晶秩序状態等によって、熱電特性が大きく変化する」という可能性が示唆された。今後は今回得られた結果をさらに解析・考察することで、導電性酸化膜を用いたスピントリック熱電素子の性能向上指針を明らかにし、その指針を高性能材料の開発に役立てていきたいと考えている。

## 参考文献：

- [1] K. Uchida et al., *Nature*, **455**, 778 (2008).
- [2] A. Kirihara et al., *Nature Mater.* **11**, 686 (2012).
- [3] J. Ribeiro et al., *Mater. Chem. Phys.* **125**, 449 (2011).