

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-276952

(P2005-276952A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 35/22

H01L 35/34

// C01G 3/00

F I

H01L 35/22

H01L 35/34

C01G 3/00

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-85615 (P2004-85615)

(22) 出願日 平成16年3月23日(2004.3.23)

(71) 出願人 503360115

独立行政法人科学技術振興機構  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

(72) 発明者 吉田 博

兵庫県川西市大和東2-82-4

(72) 発明者 船島 洋紀

大阪府箕面市半町2-14-6

(72) 発明者 濱田 幾太郎

大阪府箕面市桜5-14-7 箕面チェリー  
ハイツ203

(72) 発明者 播磨 尚朝

大阪府和泉市いぶき野3-14-7-10  
1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次元酸化物自然超格子を用いた熱電材料とその熱電特性の調整方法

(57) 【要約】

【課題】 二次元酸化物自然超格子を用いた高効率熱電材料とその熱電特性の調整方法。

【解決手段】 デラッフォサイト構造(CuAlO<sub>2</sub>など)を持つ二次元酸化物自然超格子を用い

て、二次元のフェルミ面をp型アクセプター及びn型ドナーをドーピングすることによって制御

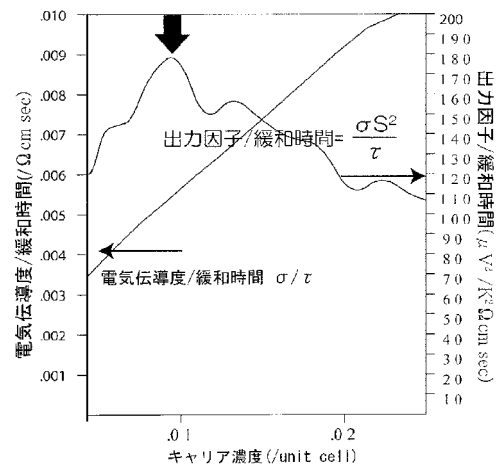
する方法、及び、それによって生じる熱電性能指数ZTがその結果、熱電性能指数ZTが実用

的な値の1.0から最大で3.6を示すものが得られ、3を越える超高効率熱電材料の提供、及

びその熱電特性を調整することができる方法を提供する。

【選択図】 図7

高効率熱電材料・超格子p型ドーピングCuAlO<sub>2</sub>



$$\text{熱電性能指数 } ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K_D + K_{el}} = 3$$

σ: 電気伝導度  
S: ゼーベック係数  
K<sub>D</sub>: フォノン起源の熱伝導率  
K<sub>el</sub>: 電子起源の熱伝導率

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子を用いて、p型アクセプター及び/又はn型ドナーをドーピングすることによって半導体領域から金属領域へ転移した二次元のフェルミ面の形状を有することを特徴とする熱電材料。

## 【請求項 2】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子としてCuAlO<sub>2</sub>を用いて、二次元構造を持つAlO<sub>2</sub>層のAl原子を二価のp型アクセプター又は4価のn型ドナーで置換し、二次元の変調ドーピングによりO-Cu-Oからなるダンベル層にキャリアをドーピングしたことを特徴とする熱電材料。

10

## 【請求項 3】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子としてCuAlO<sub>2</sub>を用いて、Cu又はAlを遷移金属元素又は希土類金属で5 at %以下置換し、p型アクセプター及び/又はn型ドナーをドーピングすることによって半導体領域から金属領域へ転移した二次元のフェルミ面の形状を有することを特徴とする熱電材料。

## 【請求項 4】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子としてCuAlO<sub>2</sub>を用いて、二次元構造を持つO-Cu-Oからなるダンベル層のCu原子を抜いてCu原子空孔を形成し、結晶にホールをドーピングすることにより、Cu原子空孔濃度を調整したことを特徴とする熱電材料。

## 【請求項 5】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子としてCuAlO<sub>2</sub>を用いて、二次元構造を持つAlO<sub>2</sub>層のAl原子を抜いて、Al原子空孔を形成し、三価のp型アクセプターをドーピングしたことを特徴とする熱電材料。

20

## 【請求項 6】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子を用いて、格子間位置に酸素原子を導入して、p型にすることによって半導体領域から金属領域へ転移した二次元のフェルミ面の形状を有することを特徴とする熱電材料。

## 【請求項 7】

請求項 1 に記載の熱電材料の格子間位置に酸素原子を導入して、p型にすることによって半導体領域から金属領域へ転移した二次元のフェルミ面の形状を有することを特徴とする熱電材料。

30

## 【請求項 8】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子の結晶成長中にn型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を添加することによって熱電材料を製造する際に、添加するドーパントの濃度を調整することを特徴とする請求項 1 記載の熱電材料の熱電特性の調整方法。

## 【請求項 9】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子の結晶成長中にn型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を添加し、さらに、遷移金属又は希土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の元素を添加して固溶させることによって熱電材料を製造する際に、添加する元素の濃度を調整することを特徴とする請求項 1 記載の熱電材料の熱電特性の調整方法。

40

## 【請求項 10】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子の結晶成長中にn型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を添加することによって熱電材料を製造する際に、結晶中にCu原子空孔やAl原子空孔を導入し、これらの金属イオンの原子空孔の濃度を制御することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の熱電材料の熱電特性の調整方法。

## 【請求項 11】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子の結晶成長中に格子間位置に酸素原子を導入して、p型にすることによって熱電材料を製造する際に、導入する酸素の濃度を

50

調整することを特徴とする請求項 6 記載の熱電材料の熱電特性の調整方法。

【請求項 1 2】

請求項 8 又は 9 に記載の方法において、さらに格子間位置に酸素原子を導入することによって熱電材料を製造する際に、導入する酸素の濃度を調整することを特徴とする請求項 7 記載の熱電材料の熱電特性の調整方法。

【請求項 1 3】

添加された元素自身により導入されたホールまたは電子によって、二次元のフェルミ面の形状を調整するとともに、ゼーベック係数の大きさと符号を制御し、熱電特性を大きく向上させることを特徴とする請求項 9 記載の熱電材料およびその熱電特性の調整方法。

【請求項 1 4】

添加された元素自身により導入されたホールまたは電子によって、二次元のフェルミ面の形状を調整するとともに、ゼーベック係数の大きさと符号を制御し、元素の混晶によりバンドギャップの大きさを調整して光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有することを特徴とする請求項 9 記載の熱電材料およびその熱電特性の調整方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電材料、特に、 $\text{CuAlO}_2$  などのデラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子を用いた熱電材料とその熱電特性の調整方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

電気エネルギーを熱エネルギー（冷却）に変えるペルチエ効果や熱エネルギーを電気エネルギーに変えるゼーベック効果は、 $\text{PbTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  などの物質で実現されている。熱電材料は、高精度で、メカニズムが簡単であるという利点があるものの、現在までに実用化されている熱電性能指数  $ZT$  が 1 を大きく越える超高効率熱電材料は存在せず、熱電効率が低く高コストであることが大きな欠点となっている。

【0003】

現実には、ペルチエ効果を利用した半導体デバイスの冷却や 12~16 K で冷却保存するワインセラーだけで実用化が行われている。冷蔵庫や冷凍庫の実用化に不可欠の熱電性能指数  $ZT$  が 3 を越える超高効率熱電材料は存在せず、このような状況の中で  $ZT$  が 3 を越える超高効率熱電材料の開発が期待されている。

30

【0004】

最近、 $\text{Si}/\text{Ge}$  超格子構造あるいはその合金体にドーパントを添加して不完全エピタキシャル成長させた  $\text{SiGe}$  熱電材料において  $ZT = 100$  が可能であることが特許文献 1 に開示されている。その他に、酸化物系熱電材料として、 $\text{NaCoO}_2$  系（Na系）、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  系（Ca系）、 $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$  系、 $\text{CuMO}_2$  ( $M=\text{Al}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Fe}$ ) で示されるデラッフォサイト構造の化合物などが知られている。図 1 は、デラッフォサイト構造（ $\text{CuAlO}_2$ ）を持つ二次元酸化物自然超格子の結晶構造の説明図である。二次元構造を持つ  $\text{AlO}_2$  層と、 $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$  からなるダンベルを二次元的に並べた  $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$  層とから構成されている。デラッフォサイト構造の酸化物は、層状構造を有することを特徴とし、層に平行な方向と垂直な方向とで電気伝導度の異方性を生じる。

40

【0005】

なお、透明で導電性を示すデラッフォサイト構造の酸化物の発明が特許出願されている（特許文献 2）が、デラッフォサイト構造の酸化物でこのような超高効率熱電材料の開発の例はなく、 $ZT$  が 3 を越える超高効率熱電材料の実現は報告されていない。

【0006】

【特許文献 1】特開 2003-282977 号公報

【特許文献 2】特開平 11-278834 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

熱電材料としての実用的なZTは1以上であるが、ZTが3を越える超高効率熱電材料が開発されると、現在コンプレッサーによるフロンや天然ガスなどのガス媒体をベースとした冷凍庫や冷蔵庫などの冷却システムに関する大きなブレークスルーとなり、地球温暖化問題やエネルギー問題の解決に大きく寄与することができる。しかしながら、従来の熱電材料では、このような要求を満たす高効率熱電材料の実現は難しく、限界に来ている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子であるCuAlO<sub>2</sub>を用いて、Cu又はAlを希土類金属(Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Euなど)や遷移金属(Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Niなど)元素で置換した上で、さらにp型アクセプター及び/又はn型ドナーをドーピングすることによって、二次元のフェルミ面の形状を制御することを実現し、その結果、熱電性能指数ZTが実用的な値の1.0から最大で3.6を示すものが得られ、3を越える超高効率熱電材料を作成できることを見いだした。

10

【0009】

デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子とは、Cu又はAlを希土類金属(Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Euなど)や遷移金属(Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rhなど)、貴金属(Cu, Ag)、IIIA族元素(Al, Ga, In, Tl)、あるいはIIB族元素(Zn, Cd)などで置換した物質である。具体例としては、CuScO<sub>2</sub>、CuYO<sub>2</sub>、CuLaO<sub>2</sub>、CuPrO<sub>2</sub>、CuNdO<sub>2</sub>、CuSmO<sub>2</sub>、CuEuO<sub>2</sub>、CuTiO<sub>2</sub>、CuVO<sub>2</sub>、CuCrO<sub>2</sub>、CuMnO<sub>2</sub>、CuFeO<sub>2</sub>、CuCoO<sub>2</sub>、CuNiO<sub>2</sub>、CuZnO<sub>2</sub>、CuCdO<sub>2</sub>、CuRhO<sub>2</sub>、CuGaO<sub>2</sub>、CuInO<sub>2</sub>、CuTlO<sub>2</sub>、AgScO<sub>2</sub>、AgYO<sub>2</sub>、AgLaO<sub>2</sub>、AgPrO<sub>2</sub>、AgNdO<sub>2</sub>、AgSmO<sub>2</sub>、AgEuO<sub>2</sub>、AgEuO<sub>2</sub>、AgTiO<sub>2</sub>、AgVO<sub>2</sub>、AgCrO<sub>2</sub>、AgMnO<sub>2</sub>、AgFeO<sub>2</sub>、AgCoO<sub>2</sub>、AgNiO<sub>2</sub>、AgZnO<sub>2</sub>、AgCdO<sub>2</sub>、AgRhO<sub>2</sub>、AgAlO<sub>2</sub>、AgGaO<sub>2</sub>、AgInO<sub>2</sub>、AgTlO<sub>2</sub>、及びこれらの混晶、例えば、Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>AlO<sub>2</sub>、Cu<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Cd<sub>x</sub>O<sub>2</sub>などが挙げられる。以下は、デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子であるCuAlO<sub>2</sub>について主に説明するが、本発明は、CuAlO<sub>2</sub>に限らず、上記のとおりデラッフォサイト構造の化合物すべてを対象とし得るものである。

20

【0010】

図1に示すように、CuAlO<sub>2</sub>は、二次元構造を持つAlO<sub>2</sub>層と、0-Cu-0からなるダンベルを二次元的に並べた0-Cu-0層とから構成され、その電子構造は、図2に示すように、AlO<sub>2</sub>層の大きなバンドギャップ(6eV)の中に、0-Cu-0層から構成されるバンド幅4eVのバンドが挿入された構造をしており、3.5eVの直接型バンドギャップと1.8eVの間接型バンドギャップで構成され、間接型のバンドギャップは可視光を吸収しないためCuAlO<sub>2</sub>は透明な半導体である。

30

【0011】

本発明者らは、CuAlO<sub>2</sub>のAl原子を二価のp型アクセプターであるBe, Mg, 又はCaで置換すると、(1)、図4に示すアクセプターの形成エネルギーとアクセプター準位の関係のように、それぞれ、価電子帯のトップから85meV、200meV、960meVのアクセプター準位が形成され、p型となること、(2)、これらのキャリアは、0-Cu-0層から構成されるバンド幅4eVの価電子帯のトップにドーピングされ、それらのp型アクセプターの濃度を変えることにより、半導体領域から不純物伝導を経由し、さらに半導体・金属転移を経て小さなフェルミ面を持つ金属が形成されること、(3)、これらの物質は、図6に示すように、アクセプター濃度が1at%程度のところで、フェルミ面における二つのホールポケットがつながり、大きな状態密度が得られること、これによって約200KでZTが約1.0、300K~500KでのZT(最大値)が約3.6という大きな熱電特性が得られることを見いだした。

40

【0012】

1at%程度のキャリアドーピングによって大きな熱電特性が実現する理由は、0-Cu-0からなるダンベルを二次元的に並べた0-Cu-0層から構成される二次元のバンドが波数ベクトルに対して平坦なバンド構造となるため、1at%程度のキャリアドーピングに対してフェルミ面の形状が大きく変化して、大きな熱電特性が得られることによると考えられる。

【0013】

50

さらに、本CuAlO<sub>2</sub>は、バンドギャップの大きな二次元構造を持つAlO<sub>2</sub>層で挟まれた二次元自然超格子となっており、3次元方向に熱を伝えにくいため大きな熱電特性が得られる事が分かった。

## 【0014】

そして、本発明者らは、さらに、CuAlO<sub>2</sub>の超高真空装置を用いた結晶成長中にCu又はAlの蒸気圧を人為的に低下させることにより、結晶中にCu原子空孔やAl原子空孔を導入することによっても低抵抗p型化が可能であり、大きな熱電特性を持つことを見いだした。

## 【0015】

Cu原子空孔のアクセプター準位は価電子帯のトップから測って-300meVにあり、これをドーブすればフェルミ準位が価電子帯の中でどんどん下がり、p型の透明金属を作ることができる。一方、Al原子空孔のアクセプター準位は、価電子帯のトップから測り、+671meVにあり、高濃度でドーブすることにより、低抵抗p型化が可能となる。これらの金属イオンの原子空孔の濃度を制御する事により、大きな熱電特性が得られることを見出した。このようにして、CuAlO<sub>2</sub>の薄膜では、p型のキャリア濃度を変えることにより、所望の熱電特性をデザインに基づいて作製し、さらに超高効率の熱電材料を創製することができる。

## 【0016】

実験から、中性の原子空孔を生成するために必要な原子空孔生成エネルギーを測定した結果、図3に示すように、Cu, Al, Oについて、それぞれ1.48eV, 10.43eV, 6.36eVが得られ、Cu原子空孔が最も原子空孔生成エネルギーが小さいことが分かった。これにより、p型ドーパントとして原子空孔を使う場合は、超高真空装置を用いた結晶成長中にCuの蒸気圧を減圧して、Cu原子空孔を高濃度にドーブすることが有効である事が分かった。

## 【0017】

さらに、実験から、格子間位置に酸素原子を導入し低抵抗p型化を実現するために必要な格子間位置酸素を生成するために必要な格子間位置酸素生成エネルギーを測定した結果、Oについて、それぞれ0.08eVが得られ、格子間位置酸素が最も生成エネルギーが小さいことが分かった。これにより、p型ドーパントとして格子間位置酸素を使うことが結晶の安定性や形態に最も良く、結晶成長中に酸素の蒸気圧を加圧して、格子間位置酸素を高濃度にドーブすることが低抵抗p型及び価電子制御に有効である事が分かった。

## 【0018】

次に、CuAlO<sub>2</sub>の薄膜でのp型ドーパント濃度、キャリア濃度、熱電性能指数ZTの測定データを示す。その結果が表1及び表2に示されている。

## 【0019】

## 【表1】

p型ドーパントの種類	ドーパント元素の濃度(at%)	キャリア濃度(cm <sup>-3</sup> )	熱電性能指数 ZT
Be	1.24	1.30x10 <sup>20</sup>	3.15
Mg	1.12	0.631 x10 <sup>20</sup>	3.62

## 【0020】

## 【表2】

p型ドーパントの種類	ドーパント元素の濃度(at%)	キャリア濃度(cm <sup>-3</sup> )	熱電性能指数 ZT
O <sub>i</sub> (格子間酸素)	1.45	1.60x10 <sup>20</sup>	3.55
V <sub>Cu</sub> (Cu原子空孔)	1.39	1.25 x10 <sup>20</sup>	3.22

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明によれば、デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子であるCuAlO<sub>2</sub>等を用いて、二次元のフェルミ面をp型アクセプター及び/又はn型ドナーをドーピングすることによって制御し、それによって生じる熱電性能指数ZTが1.0から3.6の範囲のものが得られ、課題であった3を越える超高効率熱電材料が実現した。

## 【0022】

本発明では、p型及びn型ドーパントの濃度を制御したり、添加する遷移金属元素や希土類金属元素の濃度を制御したりすることにより、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する場合のゼーベック係数や、電気エネルギーを冷却の熱エネルギーに変換する際のペルチエ係数を目的とするデバイスのための条件を満たすように制御する事が可能となり、所望の熱電特性になるように作製できる。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

本発明の熱電材料の化合物は自然超格子構造をなす二次元層状物質であるため、キャリアをドーピングするドーピング層とキャリアが結晶の中を走る伝導層を二次元的に区別することができ、変調ドーピングにより自然超格子を用いたドーピング層と伝導層の実空間での分離が可能である。このため、ドーパントによる伝導層への不純物ポテンシャルによる摂動が少なく、伝導性の確保がたやすい特徴がある。これにより二次元性を持つフェルミ面への摂動を少なくし、フェルミ準位だけをシフトするように価電子制御することができ、そのため大きな熱電効果を有する。

20

## 【0024】

n型ドーパント及びp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされると、ドーピングされたキャリアは幅の狭い不純物バンドに入るため、価電子帯や伝導帯の占有電子数を変えることができ、不純物バンドを形成しているp電子の価電子制御により、その熱電特性を調整することができる。

## 【0025】

本発明の高效率熱電材料特性の調整は、p型又はn型のキャリアの導入により、半導体領域から金属領域への二次元のフェルミ面の形状を調整するとともに、添加された元素自身により導入されたホール又は電子によるキャリア数の調整によってフェルミ面の形状を制御することにより高效率熱電特性を大きく向上させることにより、所望の大きな熱電特性を発現させることである。

30

## 【0026】

また、添加された元素自身により導入されたホール又は電子によって、二次元のフェルミ面の形状を調整するとともに、ゼーベック係数の大きさと符号を制御することにより、高效率熱電特性を大きく向上させる。

## 【0027】

また、添加された元素自身により導入されたホール又は電子によって、二次元のフェルミ面の形状を調整するとともに、ゼーベック係数の大きさと符号を制御することにより、元素の混晶によりバンドギャップの大きさを調整して光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する高效率熱電特性を大きく向上させる。

40

## 【0028】

本発明によるデラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子であるCuAlO<sub>2</sub>を用いた高效率熱電材料の熱電特性の調整は、下記の方法により行う。

(1) n型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を添加し、添加したドーパントの濃度を調整する。

(2) 遷移金属又は希土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を添加する場合に、(A) 添加した元素の濃度を調整するか、(B) 少なくとも2種の元素の種類を組み合わせる。Cu又はAlを遷移金属元素又は希土類金属で5at%程度以下置換する。ドーピング濃度が5at%を越えると遷移金属元素又は希土類金属元素の磁気モーメントが秩序

50

を形成するため、これらの元素の常磁性スピントロピーによる熱電効果への寄与がなくなるためである。

【0029】

前記(1)のアクセプター及び/又はドナーにより導入されたホール又は電子により、二次元フェルミ面の形状を制御・調整することで、熱電特性を高効率化させることができる。また、前記(A)の添加元素の濃度の調整、又は(B)の2種以上の元素の組合せを選択することによって、熱電特性を所望の大きさに調整することができる。

【0030】

さらに、前記(2)において、2種以上の元素の組合せを選択することによって混晶を形成し、ドーピングにより導入されたホール又は電子によって、熱電特性を制御することにより、高効率熱電材料を作成することができる。

10

【0031】

さらに、前記(2)において、2種以上の元素の組合せを選択することによっての混晶を形成し、ドーピングにより導入されたホール又は電子によって、熱電特性を制御すると共に、混晶によって光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する熱電材料を創製することができる。

【0032】

本物質の電子構造の特徴は、価電子帯のトップが0-Cu-0からなるダンベルを二次元的に並べた層から構成されてきた反結合状態になっていることと、二次元の0-Cu-0ダンベル層を特色とする平坦なバンド構造を反映し、価電子帯トップが鋭い立ち上がりを示す状態密度となっていることである。このため、本物質ではアクセプターをドーピングすることによりフェルミ準位を低エネルギー側に下げるとホールが結晶にドーピングされ、反結合状態の電子が抜けて、結晶が安定化する。このことは、デラッフォサイト構造(CuAlO<sub>2</sub>など図1)の物質では低抵抗p型化が容易である事を示しており、現実にはホールをドーピングすると絶縁体-半導体-金属と転移し、p型の価電子制御が容易であることが明らかになった。

20

【0033】

図4は、下記の物質で測定した形成エネルギーの電子の化学ポテンシャル依存性であるが、二価のp型アクセプターであるBe, Mg, 又はCaをAl原子位置にドーピングするとそれぞれ、価電子帯のトップから85meV、200meV、960meVのアクセプター準位が形成され、p型となる。これらのキャリアは、0-Cu-0層から構成されるバンド幅4eVの価電子帯のトップにドーピングされ、それらの濃度を変えることにより、半導体領域から不純物伝導を経由し、さらに半導体・金属転移を経て小さなフェルミ面を持つ金属が形成される。

30

【0034】

アクセプターとなるBe, Mg, Caなどの金属イオンの濃度を制御する事により、フェルミ面を制御して、大きな熱電特性が得られる。測定した電子の化学ポテンシャル(フェルミ準位)の関数としてのBe, Mg及びCaアクセプター原子の異なる荷電状態に於ける形成エネルギー(自由エネルギー)をみると、上記のことが裏付けられ、アクセプター原子を用いた低抵抗p型化には、Be原子アクセプターの導入が最適であることが分かる。

【0035】

このようなデラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子であるCuAlO<sub>2</sub>をもつ構造の薄膜を成膜するには、例えばMBE法を使用する。図5に、MBE法に用いる装置の概略図を示すように、 $1.83 \times 10^{-6}$  Pa程度の超高真空を維持できるチャンパー1内の基板ホルダー4に、例えば、サファイアなどからなる基板上にCuAlO<sub>2</sub>などのデラッフォサイト構造をもつ化合物を成長させる基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。

40

【0036】

そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料(ソース源)Alを入れたセル2a、Cuなどの元素を入れたセル(1個しか示されていないが、2種類以上の元素を添加して混晶を形成させる場合は、2個以上設けられている)2b、p型ドーパントのBe, Mg, Caなどを入れたセル2c、n型ドーパントのC

50

、Si、Ge、Snなどを入れたセル2d、ラジカル0を発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、Cu、Alなどの固体原料はこれらの金属の酸化物をセルに入れて原子状にすることもできる。

【0037】

なお、固体(単体)を入れるセル2a~2dは、図示されていないが、それぞれに設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられるようになっており、ラジカルセル3aは、図5に示されるように、RF(高周波)コイル8により活性化させている。なお、0やp型及びn型ドーパント元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

【0038】

10

実施例1

上述のMBE法を用いてCuAlO<sub>2</sub>薄膜を成長させた。Cu、Al及びp型及びn型ドーパント材料としては、純度99.99999%の固体ソースを原子状にし、また原子状の0をつくるため前述のラジカルセルにより活性化して使用した。そして、CuAlO<sub>2</sub>を成長させながら、n型ドーパントのC、Si、Ge、Snを流量0.63×10<sup>-5</sup>Paで、さらにp型ドーパントである原子状のBe、Mg、Caを3.40×10<sup>-5</sup>Paで、また原子状のO元素を1.93×10<sup>-5</sup>Paで、同時にサファイヤ基板5上に流しながら、350~850 で成長することにより、p型CuAlO<sub>2</sub>薄膜6を成長させた。

【0039】

このようにして、Be、Mg、Ca及び格子間位置に酸素をドーパさせたp型CuAlO<sub>2</sub>薄膜は、図7に示されるように、p型キャリア濃度の関数として、約1at%のp型キャリア密度のところ

20

で大きな熱電特性を示していることが分かる。

【0040】

矢印の1at%近傍で熱電性能指数ZT約3の高効率熱電性を示す。比較のために、図8に、p型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のデータ(ZT約1)を示したが、p型CuAlO<sub>2</sub>薄膜(ZT約3)は、p型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>と比較して約3倍の高効率を示すことが明らかになった。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明により、ZTが実用的な値の1.0から最大で3.6を示すものが得られ、3を越える超高効率熱電材料が提供できるので、現在コンプレッサーによるフロンや天然ガスなどのガス媒体をベースとした冷凍庫や冷蔵庫などの冷却システムなどに関する大きなブレークスルーとなり、地球温暖化問題やエネルギー問題の解決に大きく寄与することができる。これにより、通常の冷蔵庫や冷凍機では騒音や振動を発生するため、静かな眠りを必要とする家庭や病院、またワインクーラーなどへの普及や応用が考えられる。また、熱エネルギーを電気エネルギーに変換するゼベック効果の利用が可能となる。二つの物質で作った電線を二点でつなぎ、温度差をつけると大きな起電力が生じるため、例えば、自動車のエンジン発熱やゴミなどの焼却の際に生じる廃熱を電気エネルギーに変換する事ができる。超高効率の熱電効果により、熱発電が実用化する。

30

【0042】

情報技術分野では、コンピュータなどの情報機器や光情報通信などのエレクトロニクスやオプトエレクトロニクスにおいて、将来、洋服や腕時計などに組み込んだコンピュータなどの電源として、体温と外気温度の間の温度差を利用した発電が必要となってくるが、このようないつでもどこでも作動するコンピュータを利用したシステムの電源としての応用が広がる。

40

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子CuAlO<sub>2</sub>の結晶構造の説明図である。

【図2】デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子CuAlO<sub>2</sub>のバンド構造と電子状態密度の説明図である。

【図3】デラッフォサイト構造を持つ二次元酸化物自然超格子CuAlO<sub>2</sub>のCu及びAl原子空孔

50



の形成エネルギーの、電子の化学ポテンシャル依存性とアクセプター不純物準位変化を示す図である。

【図4】デラッフォサイト構造(CuAlO<sub>2</sub>)を持つ二次元酸化物自然超格子のBe, Mg及びCaアクセプターの形成エネルギーの、電子の化学ポテンシャル依存性とBe, Mg及びCaアクセプター不純物準位変化を示す図である。

【図5】デラッフォサイト構造(CuAlO<sub>2</sub>)を持つ二次元酸化物自然超格子にアクセプターやドナーをドーブした材料の結晶成長法(MBE法)を示す図である。

【図6】デラッフォサイト構造(CuAlO<sub>2</sub>)を持つ二次元酸化物自然超格子にアクセプターを僅かにドーブした(1at%)場合のフェルミ面を示す図である。

【図7】デラッフォサイト構造(CuAlO<sub>2</sub>)を持つ二次元酸化物自然超格子にアクセプターをドーブした場合の電気伝導度及び出力因子(Power Factor)のキャリア濃度依存性を示す図である。

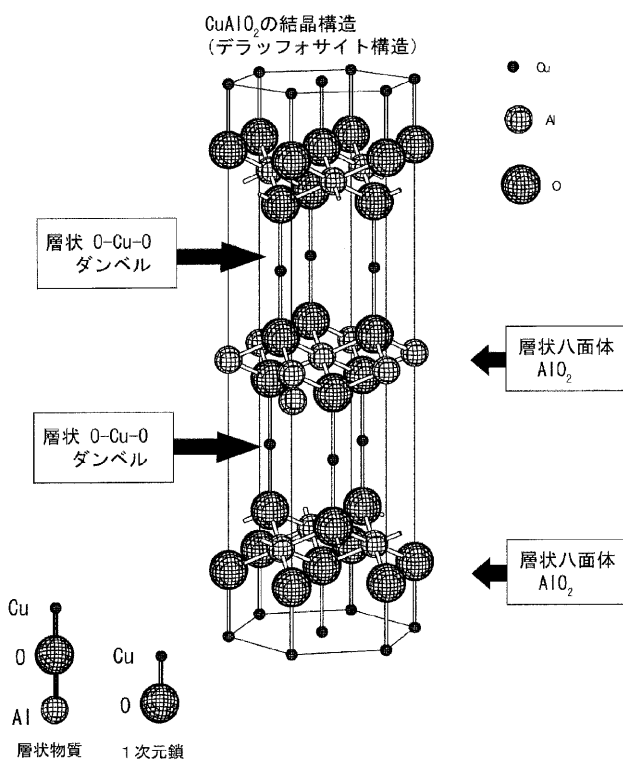
【図8】従来の典型的なBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>にアクセプターをドーブした場合の電気伝導度及び出力因子(Power Factor)のキャリア濃度依存性を示す図である。

【符号の説明】

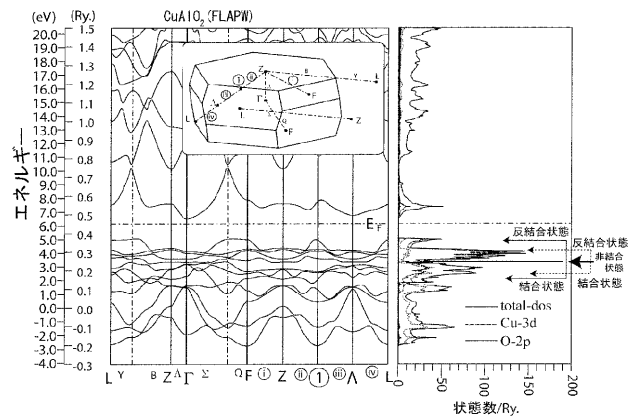
【0044】

- 1 チャンバー
- 2 a ~ 2 , 3 a セル
- 5 基板
- 6 薄膜

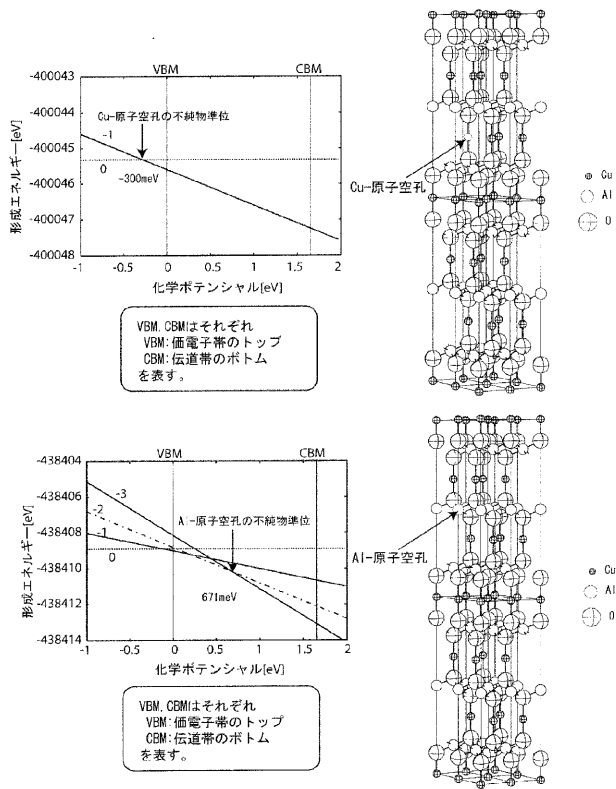
【図1】 自然超格子・デラッフォサイト構造CuAlO<sub>2</sub>



【図2】 CuAlO<sub>2</sub>の電子構造と状態密度(DOS)



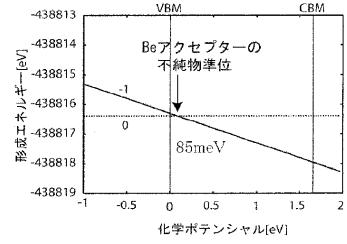
【 図 3 】  
CuAlO<sub>2</sub>中のCuおよびAl原子空孔形成エネルギー



【 図 4 】  
CuAlO<sub>2</sub>中のアクセプターの形成エネルギーと  
アクセプター準位

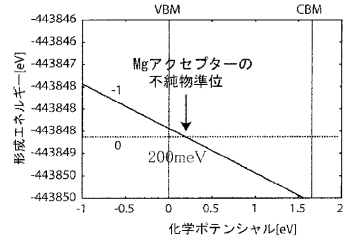
Beアクセプター  
(浅いアクセプター)

VBM, CBMはそれぞれ  
VBM: 価電子帯のトップ  
CBM: 伝導帯のボトム  
を表す。



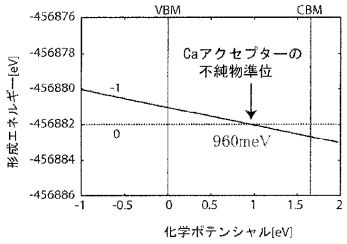
Mgアクセプター  
(浅いアクセプター)

VBM, CBMはそれぞれ  
VBM: 価電子帯のトップ  
CBM: 伝導帯のボトム  
を表す。

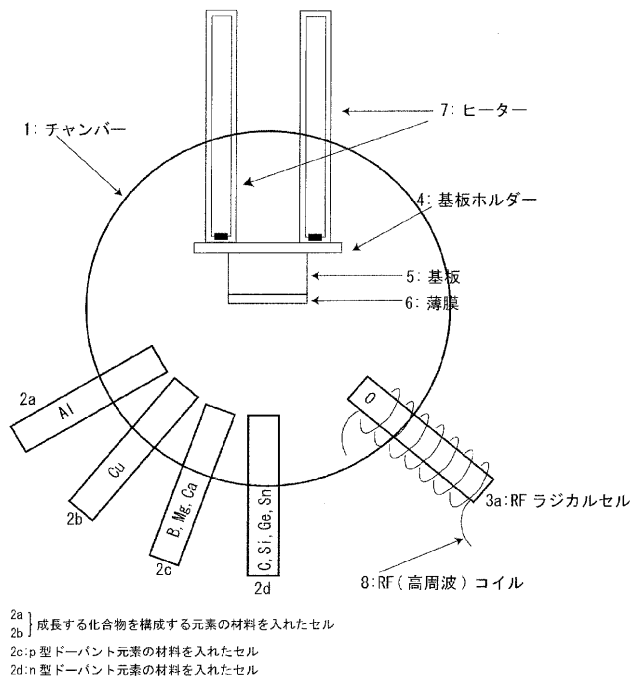


Caアクセプター  
(深いアクセプター)

VBM, CBMはそれぞれ  
VBM: 価電子帯のトップ  
CBM: 伝導帯のボトム  
を表す。

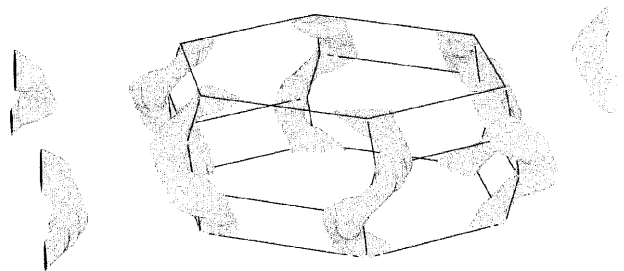


【 図 5 】



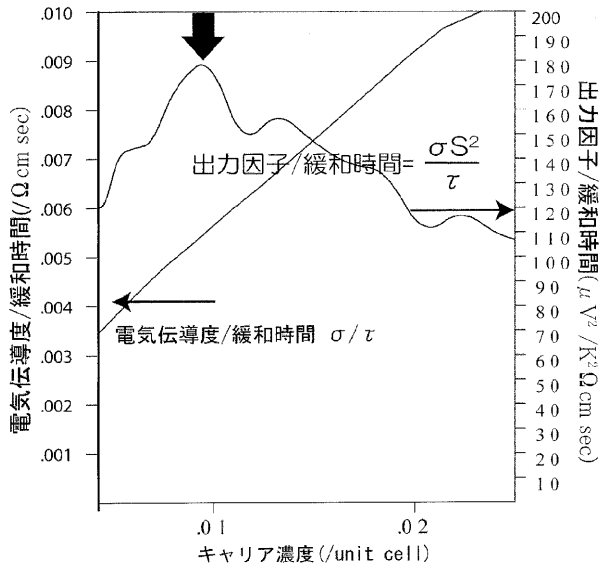
【 図 6 】

1% p型ホールをドーブしたCuAlO<sub>2</sub>のフェルミ面



【 図 7 】

高効率熱電材料・超格子p型ドーブCuAlO<sub>2</sub>



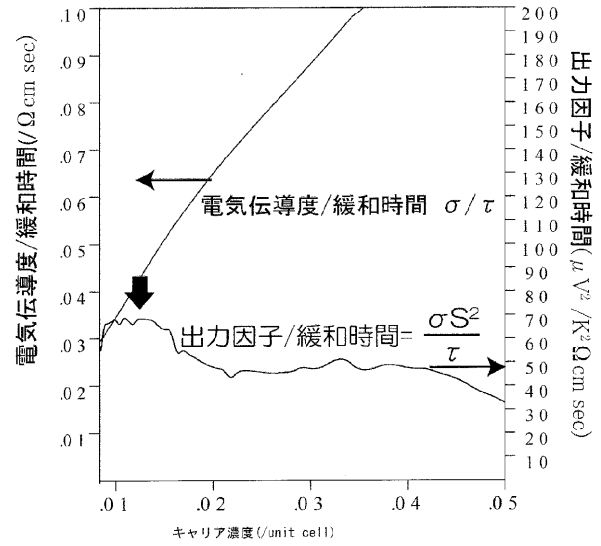
熱電性能指数  $ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K_p + K_{el}}$

$= 3$

σ: 電気伝導度  
S: ゼーベック係数  
K<sub>p</sub>: フォノン起源の熱伝導率  
K<sub>el</sub>: 電子起源の熱伝導率

【 図 8 】

低効率熱電材料・p型ドーブBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>



熱電性能指数  $ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K_p + K_{el}}$

$= 1$

σ: 電気伝導度  
S: ゼーベック係数  
K<sub>p</sub>: フォノン起源の熱伝導率  
K<sub>el</sub>: 電子起源の熱伝導率

フロントページの続き

(72)発明者 柳瀬 章

奈良県奈良市西千代が丘3 - 1 1 - 6