

**学術論文**

## Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜のマイクロ波加熱による異方的な結晶成長

### Anisotropic Crystal Growth of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Film by Microwave Heating

仲川 晃平<sup>1\*</sup>、I Putu Abdi Karya<sup>1</sup>、浅野 貴行<sup>2</sup>、光藤 誠太郎<sup>2</sup>、  
小森 貴文<sup>3</sup>、高尻 雅之<sup>3</sup>

Kohei Nakagawa<sup>1\*</sup>, I Putu Abdi Karya<sup>1</sup>, Takayuki Asano<sup>2</sup>, Seitaro Mitsudo<sup>2</sup>,  
Takafumi Komori<sup>3</sup>, Masayuki Takashiri<sup>3</sup>,

1. 福井大学遠赤外領域開発研究センター、2. 福井大学工学部、3. 東海大学工学部  
1. 〒910-8507 福井県福井市文京 3-9-1, 2. 〒910-8507 福井県福井市文京 3-9-1  
3. 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

1. Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui, 3-9-1, Bunkyo, Fukui, 910-8507, Japan  
2. Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1, Bunkyo, Fukui, 910-8507, Japan  
3. Department of Materials Science, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

corresponding author\*, e-mail address : knaka@u-fukui.ac.jp

キーワード: マイクロ波、選択加熱、熱電変換材料、薄膜、結晶成長

Keywords: microwave, selective heating, thermoelectric conversion materials, thin film, crystal growth

#### Abstract

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> is a thermoelectric material with the highest thermoelectric conversion efficiency near room temperature. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> has large anisotropic thermoelectric properties, which can be improved by controlling its crystal orientation. In this study, we investigated the effect of crystal growth of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film by thermal annealing using microwave heating. As a result, we successfully obtained *c*-axis oriented Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by irradiating with 900 W microwaves for only 3 seconds.

#### 1. 緒言

熱電変換素子は熱から電気へ、もしくは電気から熱へ直接エネルギー変換できる魅力的な材料である。熱電変換素子における変換効率は無次元変換指数  $ZT$  で表され、式(1)により定義される。

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (1)$$

ここで  $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率である。従って、ゼーベック係数と電気伝導率が大きく、熱伝導率が低い熱電変換素子ほど高効率とな

る。熱電変換の現在の主な用途は、電気を熱エネルギーに変換することによる冷却・温度デバイスであり、小型冷蔵庫やパソコンの CPU 冷却、工場内の制御盤冷却などに幅広く用いられている。一方、熱を電気エネルギーに変換する熱電発電については、廃熱を原料として温室効果ガスを排出することなく発電できることから、身の回りのわずかなエネルギーを電力として獲得するエネルギーハーベスティング技術として注目されている[1, 2]。熱電変換素子は微少な温度差での発電、さら

に小型化や薄膜成形も可能であるため、低消費電力の無線センサやウェアラブルセンサの電源としての活用が期待できる。また、高分子フィルムを基板とした薄膜を成膜し、フレキシブルなデバイスとして応用することも検討が進められている。

図1は、様々な熱電変換材料の無次元変換指数  $ZT$  の温度依存性である[3]。物質によって最大効率となる温度が異なるため、使用環境に応じて最適な材料の選択を行う必要がある。これら現有する熱電材料の中で、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は室温近傍で最も高い熱電変換効率を有し、現在市販されている熱電変換素子の多くは  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料が使用されている。また近年、表面が金属的で内部が絶縁体であるトポロジカル絶縁体が注目されているが、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  はその典型的な候補物質としても認知されており[4]、多くの基礎研究が展開されている。

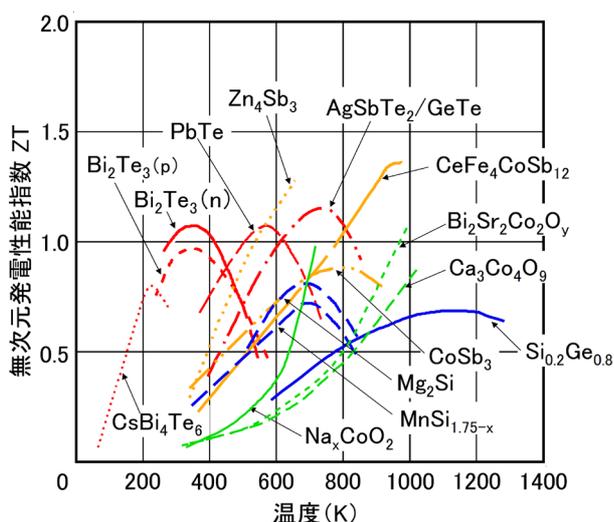


Fig. 1. Temperature dependence of  $ZT$  for various thermoelectric materials[3].

図2は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造である[5]。本来は空間群  $R\bar{3}m$  の菱面体晶系であるが、通常は  $a, b$  軸長(0.438 nm)、 $c$  軸長(3.048 nm)の六方晶系として表されることが多い。この場合、 $c$  軸方向には  $\text{Bi}, \text{Te}$  層が積層し、周期的にファンデルワールス力による弱い結合の  $\text{Te}(1)\text{-Te}(1)$  層間が現れることで、 $a, b$  面方向との間に大きな物理的異方性が生じている。同様に、熱電物性においても  $c$  軸方向に比べ  $a, b$  面方向で優れた熱電特性を発揮するなど、大きな異方性が存在している[6, 7]。従って、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜の高性能化には、薄膜の成膜技術の検討だ

けでなく、結晶構造や配向性の制御が必要である。

熱電素子薄膜の成膜技術としては、スパッタリング法[8, 9]、電解めっき法[10]、フラッシュ蒸着法[11]などがあるが、特にスパッタリング法は大きな面積の基板の上に成膜が可能であり、再現性及び安定性に優れるため、工業的に多用されている。しかし、スパッタリング法により成膜された  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜は、通常結晶性の低いアモルファス状態で得られることが多い[12]。そこで、熱電特性の向上に向けた結晶配向性制御のため、成膜条件の最適化[13]や成膜後の熱処理[14]に関する研究が実施されている。しかし、簡便に実施可能である成膜後の熱処理に関しては、高温下で  $\text{Te}$  が優先的に蒸発することにより熱電特性を低下させるため[14]、より低温、短時間での結晶成長が可能な革新的な手法の探索が求められている。

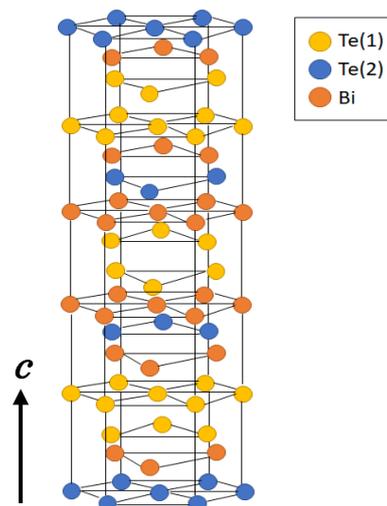


Fig. 2. Crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

マイクロ波照射による加熱は、そのエネルギーが被照射試料内部に直接到達するため、自己発熱(内部加熱)、急速加熱、選択加熱といった特徴を有し、セラミックス材料の焼結などへの利用が検討されている手法である[15]。マイクロ波が誘電体に照射された際の単位体積当たりの発熱量  $P$  は、式(2)で表すことができる。

$$P = \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2 + \frac{1}{2} \sigma |E|^2 \quad (2)$$

ここで、 $f$  はマイクロ波周波数、 $\pi$  は円周率、 $\epsilon_0$  は真空における誘電率、 $\epsilon_r''$  は比誘電損失、 $E$  は電界強度、 $\mu_0$  は真空における透磁率、 $\mu_r''$  は比磁性損失、 $H$  は磁界強

度、 $\sigma$  は導電率である。よって、一定の条件下でマイクロ波を照射するとき、各誘電体の誘電損失、磁性損失が大きいほどより発熱することがわかる。マイクロ波被照射物として薄膜を選択すれば、熱処理による従来の外部加熱よりも低温、短時間での結晶成長が可能である[16]。さらに、高分子材料がマイクロ波照射によってほとんど加熱されないことから、高分子フィルム基板に成膜された薄膜へのマイクロ波選択加熱において、基板を劣化させることなく熱処理することが可能となる[17]。

本研究では、マイクロ波加熱による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜の結晶成長を実施し、異なる照射条件における結晶構造や結晶配向性への影響について検討した。マイクロ波照射による内部加熱や選択加熱といった特徴から、外部加熱とは異なる結晶成長が期待できる。また、マイクロ波照射による低温、短時間での熱処理が可能になれば、高分子フィルム基板での  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜の配向性向上にも適応できると考えられる。

## 2. 方法

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜は、RF マグネトロンスパッタリング法によりアルミナ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )基板(25 mm × 25 mm × t1 mm)に成膜した。その外形を図 3 に示す。マイクロ波照射による熱処理に関しては、以下の条件で実施した。

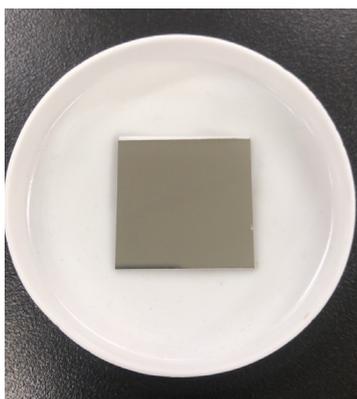


Fig. 3.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film.

### 2-1. Slow annealing

マルチモードマイクロ波加熱装置として  $\mu\text{Reactor Ex}$  (四国計測工業(株)製、周波数 2.45 GHz、最大出力 1000 W)を用いた。また、試料の測温はアプリケーション

上部から放射温度計(キーエンス製)を用いて行った。熱処理条件として、自動制御されたマイクロ波出力下にて  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の融点以下である 200, 250°Cまで 50°C/分で昇温し、5 分間保持した。図 4 に示すように、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜は装置内底部と水平になるよう中央部に設置した。

### 2-2. Rapid annealing

2-1 と同様の装置を用い、一定マイクロ波出力 300, 500, 700, 900 W を 3 秒間のみ照射し熱処理を行った。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜は装置内底部と水平になるように設置した。尚、本研究では、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜を装置内底部と垂直になるようにも設置し熱処理を実施したが、水平の場合と同様の結果であった。

また、それぞれの熱処理後  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜について X 線回折(XRD)測定を行い、結晶性の評価を行った。得られた XRD ピークから、 $c$  軸配向度の指標として、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  における粉末 XRD の主回折ピーク(015)の回折強度  $I_{(015)}$  とミラー指数(006)の回折強度  $I_{(006)}$  との強度比  $I_{(006)}/I_{(015)}$  を見積り評価した。



Fig. 4. Inside the  $\mu\text{Reactor Ex}$  applicator.

## 3. 結果と考察

図 5 に熱処理前の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜の XRD 結果について示す。比較として、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  が成膜されていないアルミナ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )基板と、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末 XRD 計算結果を記載した。各ピークの指数は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  標準試料(JCPDS 15-0863)のデータを参照し記載した。熱処理前の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜で得られる回折ピークのほとんどはアルミナ( $\alpha$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板からのものであり、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>からは主回折の(015)ピークが現れたのみである。従って、成膜時のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜は結晶化しておらず、アモルファス状態であることがわかる。

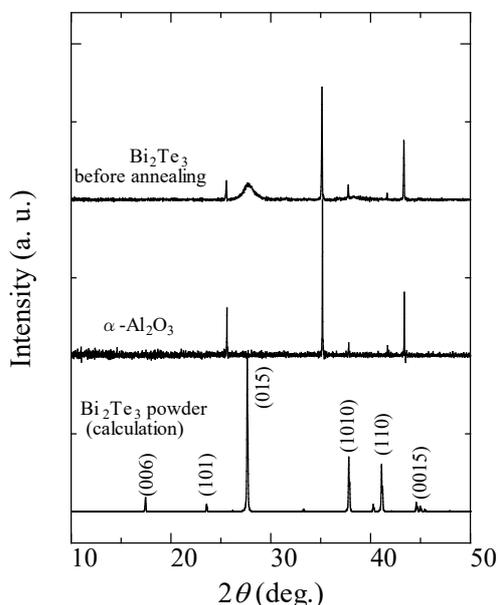


Fig. 5. XRD patterns of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film before annealing.

また、マイクロ波加熱におけるBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜の応答性については明確な評価が行われておらず、原料からのソルボサーマル法による合成に用いた例[18, 19]が報告されている程度であり、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>自体の加熱特性や発熱原理についてはほとんど明らかになっていない。そこで、実際にマイクロ波照射による熱処理が可能か確認するため、一定出力(50, 100, 200, 300 W)のマイクロ波を照射した際の時間依存性について測定した。その結果を図6に示す。比較のため、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>が成膜されていないアルミナ基板に300 Wの一定マイクロ波を照射した結果も記載したが、温度変化は見られなかった。一方、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜では出力50 Wのマイクロ波を2分程度照射することにより、200 °C以上まで温度上昇した。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜の昇温速度はマイクロ波照射出力の増加とともに早まり、出力300 Wではわずか13秒で260 °Cまで到達した。従って、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜はマイクロ波照射によってアルミナ基板の影響を受けず選択的に自己発熱し、急速加熱が可能であることが明らかとなった。

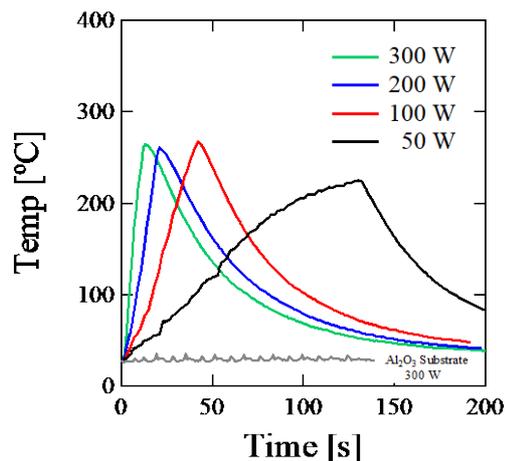


Fig. 6. Time dependence of temperature of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film at constant microwave power (50, 100, 200, 300 W).

### 3-1. Slow annealing

図7に200 °Cまで50 °C/分で昇温し、5分保持した際の温度とマイクロ波出力の時間依存性について示す。その結果、100 W以下で200 °Cまで温度制御が可能であり、ほぼ一定の温度を保持することができた。保持時間終了後、マイクロ波照射停止とともに温度は急速に低下し、数分程度で室温付近まで復帰した。また、250 °Cで保持した場合も同様に温度制御が可能であった。マイクロ波照射停止後の急速な温度低下は、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>がマイクロ波照射により自己発熱していることを意味している。

Slow annealing後のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜におけるXRD結果について、図8に示す。比較のため、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の粉末XRD計算結果と熱処理前Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜の結果を記載した。いずれの温度でも、熱処理前からBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の回折ピーク強度が大きく増加する結果となった。中でも(015)ピーク、次いで(1010)ピークの強度が増大したが、これはBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の粉末XRD計算結果と回折角、強度比(表1)とにも類似した結果である。

従って、アモルファス状態のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜をSlow annealingの条件下でマイクロ波加熱した場合、結晶化が促進し、無配向多結晶膜に成長していることが明らかになった。

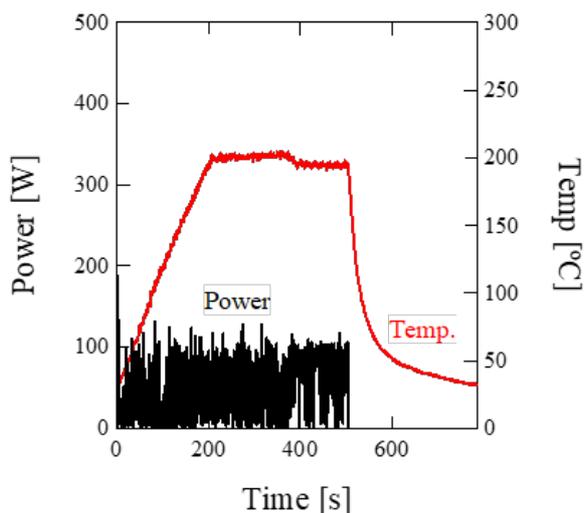


Fig. 7. Time dependence of temperature and microwave power in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films after Slow annealing.

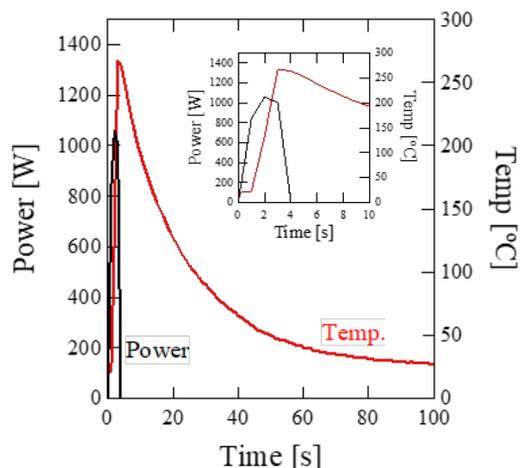


Fig. 9. Time dependence of temperature and microwave power in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films after Rapid annealing.

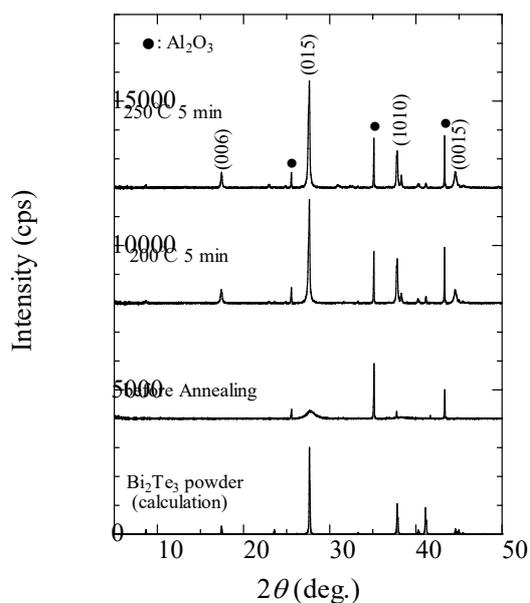


Fig. 8. XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film after Slow annealing.

### 3-2. Rapid annealing

図9は900 Wの一定マイクロ波出力により3秒間熱処理を行った場合の温度とマイクロ波出力の時間依存性である。マイクロ波照射と同時に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は急速に自己発熱し、250 °C以上まで温度が上昇した。Slow annealingと同様に、照射停止後温度は急速に低下した。その他のマイクロ波出力においても  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は応答性良く自己発熱した。

図10に一定マイクロ波出力(300, 500, 700, 900 W)にて3秒間熱処理した後の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜のXRD結果を示す。一定マイクロ波出力下で照射された  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜は、出力の上昇とともに  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の回折強度が増大し、各ピークの線幅が狭くなっている。すなわちマイクロ波照射の出力上昇に伴い、成膜時のアモルファス状態から徐々に結晶化が促進したことが明らかとなった。また、マイクロ波出力上昇に伴って(000)ピークが大きく増大し、900 Wでは粉末XRD計算結果での主回折である(015)ピークと、(006), (0015)の各ピークが同等の強度比となっていることがわかる。すなわち、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜基板に対して垂直方向に  $c$  軸配向した多結晶膜となっていると考えられる。

従って、異なる一定のマイクロ波出力を照射するマイクロ波加熱では、わずか3秒の照射時間においてアモルファス状態から結晶化へ結晶成長を制御することが可能であり、さらにアルミナ基板に対して垂直方向へ  $c$  軸配向した多結晶膜を定期的な作製することが可能である。上述のように  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は  $c$  軸方向と比べ  $a, b$  面方向で優れた熱電特性を示すため、Rapid annealingを行うことで、RFマグネトロンスパッタリング法により成膜される  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜の高性能化に寄与する可能性がある。

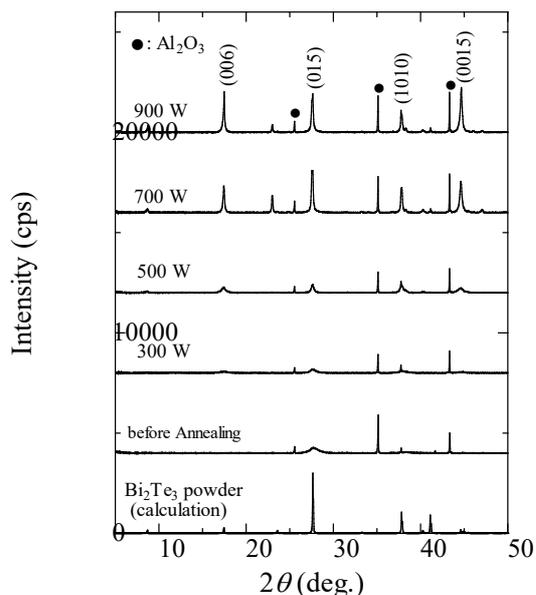


Fig. 10. XRD patterns of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film after Rapid annealing.

### 3-4. マイクロ波照射が及ぼす *c* 軸配向度への影響

マイクロ波照射が Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の *c* 軸配向度へ与える影響について考察するため、粉末 XRD 計算結果での主回折である(015)ピークと、ミラー指数(00*l*)からの回折の一つである(006)ピークとの強度比  $I_{(006)}/I_{(015)}$  を見積もった。その結果を表 1 に示す。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の粉末 XRD 計算結果では  $I_{(006)}/I_{(015)} = 0.09$  であるのに対し、Slow annealing による熱処理を行った Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜では、200, 300 °C 共に粉末試料とほぼ等しい結果となった。しかし、Rapid annealing による熱処理を行った Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜では、マイクロ波出力の上昇とともに  $I_{(006)}/I_{(015)}$  は増加し、900 W では最大の 1.06 となり配向度合が増加した。この値は Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 粉末 XRD 計算結果と比較して約 10 倍であることから、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜の大部分が *c* 軸方向に配向されたと考えられる。よって、マイクロ波照射を用いた加熱において、外部加熱のように緩やかに温度上昇を行う Slow annealing では無配向の多結晶膜が作製されるのに対して、瞬間加熱の Rapid annealing では *c* 軸配向の多結晶膜が作製されることが明らかとなった。すなわち、アルミナ基板上に成膜された Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜では、マイクロ波加熱の特徴である選択加熱に伴う Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の自己発熱により瞬間的に内部加熱され、ア

ルミナ基板の温度上昇に影響されことなく結晶配向が実現したと考えられる。

Table 1.  $I_{(006)}/I_{(015)}$  peak intensity ratio of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film at various annealing conditions.

	Microwave power	Attainment temperature (°C)	Heating rate (°C/min)	$I_{(006)}/I_{(015)}$
Calculation	—	—	—	0.09
Slow annealing	200 °C	200	50	0.12
	250 °C	250	50	0.14
Rapid annealing	300 W	79	1,160	0.35
	500 W	191	3,400	0.66
	700 W	217	3,940	0.63
	900 W	267	4,940	1.06

現在、これらの試料について、熱電特性 *ZT* の測定を進めており、マイクロ波加熱による結晶配向の促進が与える影響について評価する予定である。

### 4. 結論

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜に対しマイクロ波加熱による熱処理を行い、結晶構造や結晶配向性への影響について検討した。その結果、マイクロ波照射条件 Slow annealing では無配向多結晶膜が、Rapid annealing では基板に垂直方向に *c* 軸配向した多結晶膜が定常的に作製できることが明らかとなった。今後、シングルモードマイクロ波加熱装置を用い、電場と磁場の偏光方向に対する薄膜の向きを変えながら熱処理を行う。その結果から、マイクロ波加熱による Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜の結晶成長に与える影響についてより詳細に調査することにより、結晶配向とマイクロ波加熱の学理と応用研究を進めることは興味深いと考えている。

### 5. 謝辞

本研究の一部は、岩谷科学技術研究助成と JSPS 科研費 JP22K04683, JP23K17063 の支援を受けたものである。

### 引用文献

1. I. Petsagkourakis, K. Tybrandt, X. Crispin, I. Ohkubo, N. Satoh, T. Mori, Sci. Technol. Adv.

- Mater., **19** (2018) 836-862.
2. D. Kong, W. Zhu, Z. Guo, Y. Deng, *Energy*, **175** (2019) 292-299.
3. 河本 洋, 科学技術動向, **9** (2008) 20-32.
4. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Science*, **325** (2009) 178-181.
5. S. Nakajima, *J. Phys. Chem. Solid.*, **24** (1963) 479-485.
6. H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, I. Nishida, *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (1989) 945-950.
7. C. V. Manzano, B. Abad, M. M. Rojo, Y. R. Koh, S. L. Hodson, A. M. L. Martinez, X. Xu, A. Shakouri, T. D. Sands, T. Borca-Tasciuc, M. Martin-Gonzalez, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 19129.
8. Z. Zhang, Y. Wang, Y. Deng, Y. Xu, *Solid State Commun.*, **151** (2011) 1520-1523.
9. T. Kurokawa, R. Mori, O. Norimasa, T. Chiba, R. Eguchi, M. Takashiri, *Vacuum*, **179** (2020) 109535.
10. C. Boulanger, *J. Electron. Mater.*, **39** (2010) 1818-1827.
11. M. Takashiri, K. Kurita, H. Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki, *J. Appl. Phys.*, **118** (2015) 065301.
12. P. Nuthongkum, R. Sakdanuphab, M. Horprathum, A. Sakulalavek, *J. Electron. Mater.*, **46** (2017) 6444-6450.
13. N. Somdock, S. Kianwimol, A. Harnwungmoung, A. Sakulalavek, R. Sakdanuphab, *J. Alloys Compd.*, **773** (2019) 78-85.
14. Y. Hosokawa, K. Wada, M. Tanaka., K. Tomita, M. Takashiri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57** (2018) 02CC02.
15. I. N. Sudiana, R. Ito, S. Inagaki, K. Kuwayama, K. Sako, S. Mitsudo, *J. Infr. Millim. THz Waves*, **34** (2013) 627-638.
16. Z. J. Wang, H. Kokawa, H. Takizawa, M. Ichiki, R. Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 212903.
17. S. Fujii, S. Kawamura, D. Mochizuki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *AIP Advances*, **5** (2015) 127226.
18. B. Zhou, Y. Zhao, L. Pu, J.-J. Zhu, *Mater. Chem. Phys.*, **96** (2006) 192.
19. S. Bera, P. Behera, R. Venkatesh, V. Ganesan, *J. Appl. Phys.*, **129** (2021) 194304.

Manuscript received: Aug. 21, 2023

Revised: Nov. 13, 2023

Accepted: Nov. 17, 2023