

熱電マイクロジェネレータの作製と評価*

黒崎 潤一郎^{*1}, 山本 明宏^{*2}, 田中 三郎^{*3}
宮崎 康次^{*4}, 塚本 寛^{*5}

Fabrication and Evaluation of a Thermoelectric Micro-Generator

Jun-ichiro KUROSAKI^{*6}, Akihiro YAMAMOTO, Saburo TANAKA,
Koji MIYAZAKI and Hiroshi TSUKAMOTO^{*6} Department of Mechanical and Control Engineering, Kyushu Institute of Technology,
1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550 Japan

In this paper, we fabricated a Bi_2Te_3 thermoelectric micro-generator, and evaluated those performances. Bi_2Te_3 is one of popular thermoelectric materials with the highest thermoelectric properties at room temperature. The patterned thin film of Bi_2Te_3 was deposited on a free-standing Si_3N_4 thin film by using a flash evaporation method through shadow masks which were made by standard micro-fabrication processes. In the design of the micro-generators, we got the output voltages of the micro-generators by numerically calculating the temperature distribution of the free-standing thin film using ANSYS CFX. The calculated output voltages agreed well with experimental results. The output voltages of the fabricated micro-generators were measured while simply heating the bottom of the micro-device, and the maximum output voltage was 48 mV at a 13 K temperature difference.

Key Words: Energy Conversion, MEMS, Heat Conduction, Numerical Simulation, Micro-Generator, Bismuth Telluride, Energy Harvesting, Thermoelectricity

1. 結 言

近年, 分散型センサーネットワークや携帯電気機器へエネルギーを供給する手段としてエネルギーハーベスティングが提案されている⁽¹⁾. これは熱や光, 振動など身近な未利用エネルギーを電気エネルギーに変換して利用する概念で, 太陽電池や風車発電, エレクトレット⁽²⁾など様々な方法で行われる. 分散自立した携帯機器にとって, 送電やバッテリーに電力を頼るよりも使用条件におけるメリットは格段に大きい⁽³⁾. このような発電システムは, 発電量が小さいため重要視されてこなかったが, 蓄電技術の向上や機器の小型最適化による徹底した省電力化を通して現実味を帯びてきた⁽⁴⁾. 本研究が利用する熱電素子は, 可動部を一切持たずに熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる⁽⁵⁾⁽⁶⁾ため, 質の

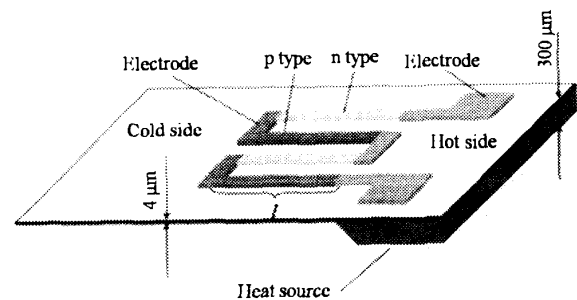


Fig. 1 Schematic of an in-plane thermoelectric micro-generator

低い熱エネルギーを有効利用できる⁽⁷⁾⁽⁸⁾だけでなく, 小型化に適している特長を持っている. この熱電素子の熱電変換効率は, 本来, 物性によって成り行きの決まるが^{(5)~(9)}, ナノ構造の構築により人工的に物性の壁を越えて, 熱電性能を向上させられることが提案され⁽¹⁰⁾, 近年は実用化の目安である性能指数 ZT が 1 を超えた結果も次々と報告されている^{(11)~(17)}. しかし報告されている超高効率熱電素子の多くは, 超格子構造をはじめとする薄膜であり, それらを用いて一般的な熱電モジュールである Π 型立体構造⁽⁵⁾⁽⁶⁾を実現するのは容易

* 原稿受付 2008年5月20日.

^{*1} 学生員, 九州工業大学大学院工学府機械知能工学専攻 (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1).^{*2} 学生員, 九州工業大学大学院工学府.^{*3} 九州工業大学大学院生命体工学研究科生体機能専攻.^{*4} 正員, 九州工業大学工学研究科機械知能工学研究系.^{*5} 正員, 九州工業大学大学院生命体工学研究科生体機能専攻.

E-mail: h584101j@tobata.isc.kyutech.ac.jp

でない。高い熱電物性を有するナノ構造薄膜を利用するには、薄膜形状を基本として、面方向に温度差を取って発電する in-plane 型熱電デバイス^{(18)~(21)}が有利と考えられる (図 1)。さらにデバイス作製で微細加工プロセスを利用すれば、マイクロ化が容易かつ 1 回のプロセスで数多くのデバイスが作れるため生産性でも優位性がある。

そこで本研究では、携帯機器への適用を狙った in-plane 型熱電マイクロジェネレータを微細加工プロセスで作製、作製プロセスの課題を明確にするとともに、簡易的な熱伝導計算でマイクロジェネレータ形状が設計できることを示す。in-plane 型マイクロジェネレータの試作には、多くの微細加工技術が蓄積されている SiGe 系の半導体がいわれてきた^{(19)~(21)}。しかし SiGe 系材料でマイクロジェネレータを実現しても、SiGe 系といった特定材料に対してノウハウが蓄積された微細加工プロセスを他熱電材料にそのまま適用できない。さらに SiGe 系材料の熱電変換効率は、1,000 K 程度で最高であり⁽⁵⁾⁽⁶⁾、エネルギーハーベスティングの観点から、あまり魅力的な材料ではない。一方、 Bi_2Te_3 は室温付近において最も高い効率を示す熱電材料と知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾。しかし Bi_2Te_3 は機械的に脆く、ウェットプロセスの過程で基板から剥離して、リフトオフなどの一般的な微細加工プロセスが適用しにくい欠点を持っており、 Bi_2Te_3 のマイクロジェネレータを報告した例は少ない⁽²²⁾⁽²³⁾。このような作製プロセスの欠点を解決するため、本研究では、Si ウェハから微細加工して作製したシャドウマスク⁽²³⁾を通して Bi_2Te_3 を成膜、マイクロジェネレータを作製する。シャドウマスクを利用した作製プロセスは、成膜プロセスを変えても利用できるだけでなく、他熱電材料を利用した薄膜にもそのまま適用できる。さらに作製プロセスの検討に加え、マイクロジェネレータ形状についても検討した。マイクロデバイスで容易に発電を行えるよう、面方向にその薄い形状から巨大な熱抵抗を持つ Si_3N_4 の自立薄膜を熱電マイクロジェネレータの基板として利用した。この自立薄膜形状で発電に必要な温度差がデバイス内で得られることを 3 次元解析ソフト ANSYS CFX で熱伝導計算し確認、得られた温度分布で出力を簡易的に予測するとともに実験結果と比較、考察した。

2. 熱電マイクロジェネレータの設計と作製

2.1 フラッシュ蒸着法による Bi_2Te_3 膜の成膜

Bi_2Te_3 の成膜方法には、MOCVD^{(24)~(26)}、PLD⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾、めっき⁽²⁹⁾、真空蒸着法⁽³⁰⁾、ペースト技術⁽³¹⁾などが挙げら

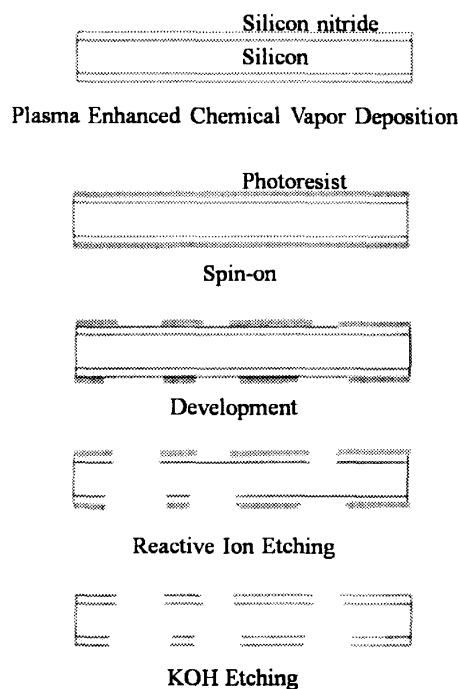


Fig. 2 Micro-fabrication processes for making a shadow mask of Si with Si_3N_4 .

れるが、本研究では、これまでにノウハウを蓄積してきたフラッシュ蒸着法を用いて成膜した^{(32)~(35)}。MOCVD、PLD は運用コストが高価であること、めっきは不純物が混入しやすいこと、真空蒸着法は化合物薄膜を生成する場合、一般的に融点の低い物質から蒸発して膜の組成が変わってしまうこと、ペースト技術は特性のよい膜が得られるが、技術独自の装置を新たに準備する必要があるため使用しなかった。

2.2 Bi_2Te_3 膜マイクロパターンの作製 Bi_2Te_3 の薄膜にマイクロパターンを施すため、シャドウマスクを基板に被せてフラッシュ蒸着した。シャドウマスクの作製にあたっては、PECVD、RIE、ウェットエッチングといった基本的な微細加工プロセス⁽³²⁾を用いた (図 2)。KOH ウェットエッチングは、異方性エッチングであるため、任意の形状を設計通りに Si を除去することは難しい。従って、Si ウェハ表面に Si_3N_4 の厚膜 (膜厚 $4.5\mu\text{m}$) を PECVD 成膜し、RIE のドライエッチングで Si_3N_4 膜のマイクロパターンを形成、基板の Si を大きく KOH でウェットエッチングすることで任意形状の貫通穴を生成した。蒸着の際には Si が支持層となり、 Si_3N_4 膜が実際にシャドウマスクの働きをしてマイクロパターンをもつ Bi_2Te_3 が蒸着される。

2.3 in-plane 型熱電素子と自立膜基板の構造 本研究の作製する in-plane 型熱電マイクロジェネレータは、面方向の温度差が要求される。そのため基板には、面

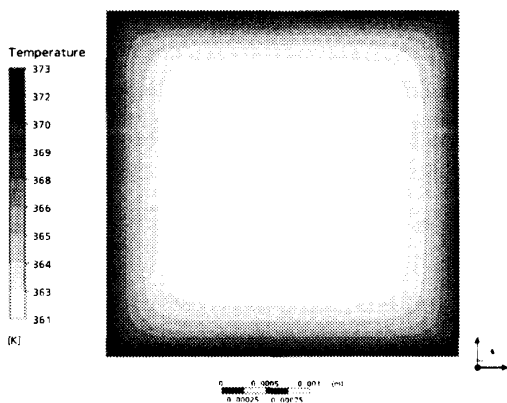


Fig. 3 Numerically calculated temperature distribution of a free-standing thin film heated at 373K

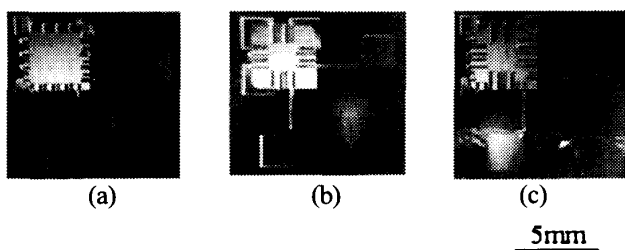


Fig.4 Photo of fabricated thermoelectric micro-generators on a free-standing substrate with leg length: (a) 0.5 mm (16 p/n pairs), (b) 1.2 mm (8 p/n pairs), (c) 1.2 mm (8 p/n pairs) and 0.5 mm (8 p/n pairs).

方向に熱抵抗の大きい自立薄膜を利用，その上に熱電パターンを生成して熱源に設置するだけで発電できる構造を目指した．基板は， $4.5\mu\text{m}$ の薄い自立膜と厚さ $300\mu\text{m}$ の分厚い支持層からなり，この基板を加熱源に設置すると，自立膜の外側の分厚い支持層が熱伝導により加熱され，マイクロジェネレータ表面は設置した加熱板全体に生じる対流での冷却が期待できる．この条件の下，熱抵抗（断熱効果）の大きい薄膜構造により，中心部の温度が上昇しないため，自立膜の中心と周辺部で温度差が生じ，熱源に設置するだけで発電するマイクロジェネレータが作製される．

2.4 熱伝導数値計算と予測出力電圧 自立膜基板上での熱電マイクロジェネレータ作製に先立ち，3次元解析ソフト ANSYS CFX を利用して自立膜基板の定常熱伝導計算を行った．基板下部を定温条件 $373\text{K}(100^\circ\text{C})$ として加熱，自立膜中心の温度測定結果をよく説明する熱伝達率 $16.2\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ を表面の境界条件に仮定，自立膜部分の温度分布を計算した．仮定した熱伝達率は，目安として自然対流より大きく，層流の強制対流より小さい熱伝達率であるが⁽³⁷⁾，自立膜の

温度分布を理解することを計算目的とし，単なるフィッティングパラメータとした．自立膜部分の温度分布を図3に示す．温度勾配は，中心部分よりも自立膜周辺部に集中しており，熱電デバイスの足（図1参照：*l*）が短くとも発電に寄与すると予測できる． Bi_2Te_3 膜は非常に薄く熱伝導率も小さいため Bi_2Te_3 膜の熱伝導を無視， Bi_2Te_3 膜両端に生じる温度差を図3の自立膜のみを扱った熱伝導計算結果から仮定して，出力電圧を計算した（図6）．これまで作製した Bi_2Te_3 薄膜の最大の熱起電力⁽³⁹⁾を利用して p-n 一对で $300\mu\text{V}/\text{K}$ の熱起電力を仮定したところ，自立膜中心と周辺部の温度差が 10K のとき，約 40 mV の出力電圧が計算された（図6c）．本熱伝導計算より， $373\text{K}(100^\circ\text{C})$ で発熱している加熱源に自立膜基板を設置すると，自立膜の面方向に 10K 程度の温度差が生じ， nW オーダ（ $\text{k}\Omega$ オーダの熱電薄膜の電気抵抗⁽³⁹⁾を仮定）の発電が可能であることが示された．

2.5 マイクロジェネレータの作製 自立膜基板をシャドウマスク同様に Si ウェハの基本的な微細加工プロセスにより Si_3N_4 膜で作製した．作製したデバイスの写真（図4）に見られるように，自立膜は透き通って見えるほど極めて薄く，機械的に非常に脆かった．接触や振動に弱いため，作製から発電試験まで通して細心の注意が必要であった．熱的な影響を小さく保ちながら，強度を上げる Si の梁を通す工夫など構造的な改良が今後必須である．次に作製した Si_3N_4 自立膜の上にシャドウマスクを被せて Bi_2Te_3 と Cu 電極を蒸着，マイクロジェネレータを作製した（図4）．p型とn型の熱電薄膜を交互にジグザグに配置し，デバイスの中心と周辺部の温度差を利用するように作製している．熱電薄膜の長さ *l*（図1参照：*l*）と p-n 対の数を変えて a, b, c と形状の異なるデバイスを作製した．a は $l=0.5\text{mm}$ となる p-n 接続が直列16対，b は $l=1.2\text{mm}$ となる p-n 接続が直列8対，c は $l=1.2\text{mm}$ となる p-n 接続を8対， $l=0.5\text{mm}$ となる p-n 接続を8対直列接続された熱電薄膜パターンとなっている．

3. 実験結果と考察

自立膜基板上に作製した熱電マイクロジェネレータをホットプレート(AS ONE, ND-1)上に置いて加熱，熱起電力を測定した（図5）．熱的な接触が良くなるようにホットプレートとマイクロジェネレータの間には，シリコングリスを薄く塗った．自立膜外周に熱電対を設置，機械的に脆く熱電対を設置できない自立膜中心の温度を放射温度計(KEYENCE, FT-H10)で測定し

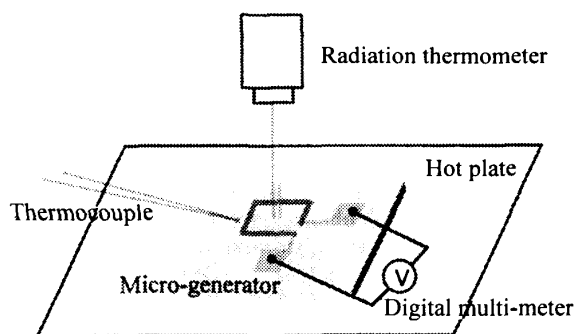


Fig. 5 Experimental setup for output voltages measurements of micro-generators on a free-standing substrate.

た。実験条件として基板温度を 308~373K(35~100°C) で 5K 間隔と設定した。横軸に中心部と周辺部の温度差, 縦軸に出力電圧として図 6 に熱伝導計算で得られた出力電圧と合わせて実験結果をプロットした。測定結果と計算結果は, $\pm 10\%$ 程度で一致しており, 自立膜のみの熱伝導計算で十分にデバイス設計できることも示された。最も p-n 対が多く, 薄膜の体積が一番大きい c が最も大きい出力電圧を示し, 次に a, b の順となった。熱電発電では, 熱電材料の体積に比例して出力が大きくなるがよく知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。a と b とでは, ほとんど熱電薄膜の総体積は変わらないが, 熱伝導計算から判断すると自立膜周辺部に急峻な温度差があるため, 自立膜周辺部に集中した a の熱電薄膜パターンは, 温度差を効率よく利用でき, a と b の出力電圧に差が生じたものと考えられる。出力電圧は, モデル c が約 13 K の温度差で最大 48 mV の出力電圧を示した。薄膜にアニール処理を施すことで膜の結晶性を高め, 発電性能を向上できることが知られており^{(33)~(36)}, さらに発電デバイスの性能向上を期待できる。以上より, in-plane 型薄膜熱電デバイスを微細加工し, その作動を確かめ, 有用性を示した。さらに実験結果と数値計算の比較を通して, 熱電薄膜の配置パターンの最適化を簡易的に行えることを示した。

4. 結 言

熱電半導体材料 Bi_2Te_3 を用いて in-plane 型熱電マイクロジェネレータを作製, 出力電圧を測定して動作確認を行った。一方で自立薄膜部分の定常熱伝導数値計算を行い, 以下の結果を得た。

- (1) フラッシュ蒸着法と微細加工プロセスで作製したシャドウマスク用いて, Bi_2Te_3 薄膜のマイクロジェネレータを作製した。

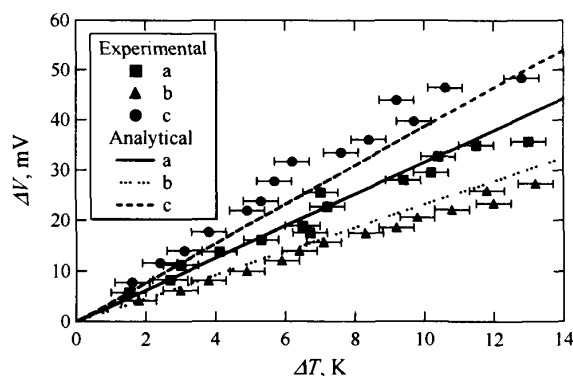


Fig. 6 Experimental results and calculated results for output voltages of micro-generators, dots: experimental results, lines: calculated results.

- (2) 自立薄膜部分のみの定常熱伝導計算を行って基板の温度分布を計算, その上で熱電薄膜の熱起電力を仮定すれば, 簡便にマイクロジェネレータの出力を予測できることを示した。
- (3) 薄膜の面方向の熱抵抗が大きいことを利用し, 熱源に設置するだけで発電するマイクロジェネレータが可能であることを示した。

ただし機械的強度が弱いマスクと自立膜基板の位置合わせを双方を破壊しないようマスクアライナで細心の注意を払いながら行う必要性に迫られるなど, 歩留まりの極めて悪いプロセスの課題も見出された。実用面から見ても課題が残されており, 熱設計の理由から, 機械的強度の弱い自立薄膜を利用した本マイクロジェネレータは, 少しの接触や振動でも損傷する。今後, 断熱特性を保った上での機械的な強度を高められる構造の提案が課題として浮き彫りとなった。マイクロジェネレータ表面の冷却についても, さらにマイクロ化を進めた場合, 対流冷却が期待できなくなるため, ふく射伝熱による効果も積極的に取り入れる必要があると考えられる。

謝 辞

熱電薄膜生成は, 日本学術振興会日仏交流促進事業共同研究 (SAKURA) の助成を通して, フランス Ecole des Mines de Nancy の Bertrand Lenoir 准教授及び Anne Dauscher 博士の協力を受けて行われた。シャドウマスクの微細加工にあたっては, 北九州学術研究都市の共同研究開発センター (マイクロ加工センター) 檜和田徹氏の献身的な協力を受けた。また本研究の一部は, 科学研究費補助金 (若手研究(A) No.18686020) の助成を受けて行われた。記して謝意を表する。

文 献

- (1) Paradiso, J.A. and Starner, T., Energy scavenging for mobile and wireless electronics, *Pervasive Computing*, Vol. 4, (2005), pp. 18-27.
- (2) Sakane Y., Suzuki, Y., and Kasagi, N., High-performance perfluorinated polymer electret film for micro power generation, *Proceedings of 7th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications*, (2007), pp. 53-56.
- (3) Math'una, C. O., O'Donnell, T., Martinez-Catala, R.V., Rohan, J. and O'Flynn, B., Energy scavenging for long-term deployable wireless sensor networks, *Talanta*, Vol. 75, (2008), pp. 613-623.
- (4) Janek, A., Trummer, Ch., Steger, Ch., Weiss, R., Preishuber-Pfluegl, J. and Pistauer, M., Simulation based verification of energy storage architectures for higher class tags supported by energy harvesting devices, *Proceedings of 10th Euromicro Conference on Digital System Design Architectures, Methods and Tools*, (2007), pp. 463-470.
- (5) The ceramic society of Japan, and The thermoelectrics society of Japan, *The materials for thermoelectric conversion*, (2005), The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd. (in Japanese).
- (6) Rowe, D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (1995), CRC Press.
- (7) Echigo, R., Hanamura, K., Yoshida, H., Koda, M. and Tawata, K., Sophisticated thermoelectric conversion devices of porous materials by super-adiabatic combustion of reciprocating flow and advanced power generation system, *Proceedings of 11th International conference on thermoelectrics*, (1992), pp. 45-50.
- (8) Chen, G. and Shakouri, A., Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 124, (2002), pp. 242-252.
- (9) Majumdar, A., Thermoelectricity in semiconductor nanostructures, *Science*, Vol. 303, (2004), pp. 777-778.
- (10) Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S., Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, Vol. 47, (1996), pp. 12727-12731.
- (11) Hicks, L.D., Harman, T.C., Sun, X. and Dresselhaus M.S., Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, Vol. 53, (1996), pp. R10493-R10496.
- (12) Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. and O'Quinn, B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, Vol. 413, (2001), pp. 597-602.
- (13) Harman, T.C., Taylor, P.J., Walsh M.P. and Laforge, B.E., Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices, *Science*, Vol. 297, (2002), pp. 2229-2232.
- (14) Ohta, H., Kim, S., Mune, Y., Mizoguchi, T., Nomura, K., Ohta, S., Nomura, T., Nakanishi, Y., Ikuhara, Y., Hirano, M., Hosono, H. and Koumoto, K., Giant thermoelectric seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃, *Nature Materials*, Vol. 6, (2007), pp. 129 - 134.
- (15) Hochbaum, A.I., Renkun, C., Delgado, R.D., Liang, W., Garnett, E.C., Najarian, M., Majumdar, A., and Yang, P., Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, *Nature*, Vol.451, (2008), pp. 163-168.
- (16) Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A., Vashaee, D., Chen, X., Liu, J., Dresselhaus, M.S., Chen, G. and Zhifeng, R., High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science*, Vol. 320, (2008), pp. 634-638.
- (17) Heremans, J.P., Jovovic, V., Toberer, E.S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Yamanaka, S., and Snyder, G.J., Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of state, *Science*, Vol.321, (2008), pp.554-557.
- (18) Fleurial, J.-P. Borshchevsky, A. Caillat, T. and Ewell, R., New materials and devices for thermoelectric applications, *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97, Proceedings of the 32nd Intersociety*, Vol. 2, (1997), pp. 1080-1085.
- (19) Jacquot, A., Liu, W.L., Chen, G., Fleurial, J.P., Dauscher A. and Lenoir, B., Fabrication and modeling of a thermoelectric micro-generator, *Proceedings of 21st International conference on thermoelectrics*, (2002), pp. 561-564.
- (20) Jacquot, A., Chen, G., Scherrer, H., Dauscher, A. and Lenoir, B., Modeling of on-membrane thermoelectric power supplies, *Sensors and Actuators A*, Vol. 116, (2004), pp. 501-508.
- (21) Wijngaards, D.D.L., Kong, S.H., Bartek, M. and Wolffenbuttel, R.F., Design and fabrication of on-chip integrated polySiGe and polySi Peltier devices, *Sensors and Actuators A*, Vol. 85, (2000), pp. 316-323.
- (22) Da Silva, L.W. and Kaviany, M., Fabrication and measured performance of a first-generation microthermoelectric cooler, *Journal of microelectromechanical systems*, Vol. 14, (2005), pp. 1110-1117.
- (23) Takashiri, M., Shirakawa, T., Miyazaki K. and Tsukamoto, H., Fabrication and characterization of bismuth-telluride-based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method, *Sensors and Actuators A*, Vol. 138, (2007), pp. 329 - 334.
- (24) Schiller, S. and Heisig, U., *Vacuum deposition*, (1978), AGNE (in Japanese).
- (25) Bayaz, A.A.I., Giani, A., Foucaran, A., Pascal-Delannoy, F. and Boyer, A., Electrical and thermoelectrical properties of Bi₂Te₃ grown by metal organic chemical vapor deposition technique, *Thin Solid Films*, Vol. 441, (2003), pp. 1-5.
- (26) Boulouze, A., Giani, A., Pascal-Delannoy, F., Boulouze, M., Foucaran, A. and Boyer, A., Preparation and characterization of MOCVD bismuth telluride thin films, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 194, (1998), pp. 336-341.
- (27) Dauscher, A., Thomy, A. and Scherrer, H., Pulsed laser deposition of Bi₂Te₃ thin films, *Thin Solid Films*, Vol. 280, (2003), pp. 61-66.
- (28) Makala, R.S., Jagannadham, K. and Sales, B.C., Pulsed laser deposition of Bi₂Te₃-based thermoelectric thin films, *Journal of Applied physics*, Vol. 94, (2003), pp. 3907-3918.
- (29) Cui, J.L., Zhao, X.B., Zhao, W.M. and Lu, Y.P., Preparation thermoelectric properties and interface analysis of n-type graded material FeSi₂ / Bi₂Te₃, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 94, (2002), pp. 223-228.
- (30) Inoue, T., and Miyazaki, K., Molecular deposition and thermoelectric evaluation of bismuth telluride

- films, *Thermal Science & Engineering*, Vol. 7, (1999), pp. 95-101.
- (31) Kinemuchi, Y., Xiang, P. H., Kaga, H. and Watari, K., Preferred Orientation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thick Film, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 90, Issue 9, (2007), pp. 2573-2578.
- (32) Gonda, T., *Thin film making application handbook*, (1995), NTS (in Japanese).
- (33) Foucaran, A., Sackda, A., Giani, A., Pascal Delannoy, F. and Boyer, A., Flash evaporated layers of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$ (N) and $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3)$ (P), *Materials Science and Engineering B*, Vol. 52, (1998), pp. 154-161.
- (34) Takashiri, M., Takiishi, M., Tanaka, S., Miyazaki, K. and Tsukamoto, H., Thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride-based thin films deposited by flash evaporation, *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, (2007), pp. 074301-1-074301-5.
- (35) Takashiri, M., Shirakawa, T., Miyazaki, K. and Tsukamoto, H., Fabrication and characterization of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films by flash evaporation method, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 441, (2007), pp. 246 - 250.
- (36) Takashiri, M., Shirakawa, T., Miyazaki, K. and Tsukamoto, H., Thermoelectric Properties of Bismuth-Telluride Thin Films and Their Thermoelectric Generators, *The International Journal of Transport Phenomena*, Vol. 9, No.4, (2007), pp. 261-270.
- (37) Isshiki, N., and Kitayama, N., *DENNETSU KOGAKU*, (1984), MORIKITA SHUPPAN (in Japanese).
-