

平成 22 年 4 月 6 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760494  
 研究課題名 (和文)  
 液相成長プロセスによる高性能ビスマステルライド系熱電材料の開発  
 研究課題名 (英文)  
 Development of liquid-phase growth process for Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based Thermoelectric Materials  
 研究代表者  
 北川 裕之 (KITAGAWA HIROYUKI)  
 島根大学 総合理工学部 准教授  
 研究者番号：00325044

## 研究成果の概要 (和文)：

高性能方向に優先方位を有する Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系熱電変換材料作製を行うための結晶成長法として、スライド・ボート法による液相成長プロセスを開発した。スライドボート法によりマイカおよびサファイア上に成長させた結晶は、基板と平行に高性能面が揃っていることが確認された。高配向により、p 型 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> のホール移動度は、同程度のキャリア濃度を有する焼結体と比較して室温で 1.8～2 倍程度の値を示した。高移動度により低抵抗化が実現され、室温における電気的性能指数 (出力因子) は同程度のキャリア濃度を有する焼結体と比較して約 1.3～1.5 倍程度向上した。

## 研究成果の概要 (英文)：

A liquid-phase growth process of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based materials was developed in order to obtain polycrystals with a preferred orientation for use in thermoelectric applications. The liquid-phase growth was carried out under an argon atmosphere by using the sliding-boat method, which is an easy and short-time process compared with the conventional method for preparing the single crystals. X-ray diffraction patterns show that the hexagonal *c*-plane of the grown crystal is almost parallel to the substrate. The Hall mobility of the grown crystal (p-type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>) was 1.8～2 times larger than that of the sintered materials with a comparable carrier concentration. As a result, the thermoelectric power factor was improved by this process because of the low electrical resistivity due to the high carrier mobility.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：熱電変換材料, 液相成長法, キャリア輸送特性

## 1. 研究開始当初の背景

熱電変換は、ゼーベック効果を利用した温度差発電とペルチェ効果を利用した電子冷却の総称であり、クリーンなエネルギー変換方式として注目されている。熱電変換に適した材料は大きなゼーベック係数  $\alpha$  と小さな電気抵抗率  $\rho$ 、熱伝導率  $\kappa$  を持つ材料であり、変換効率は性能指数  $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$  が大きいほど良好となる。

ビスマステル系材料は常温付近で熱電冷却用又は熱電発電用として優れた性能を持つ熱電変換材料として知られている。ビスマステル系材料の単位胞は六方晶表示した場合の  $c$  軸に沿って Te-Te 間にファン・デア・ワールズ結合が存在する。この結合が熱電特性に大きな異方性を生じさせる。異方性は電気抵抗率に対して特に大きく、六方晶  $c$  面内において、低抵抗が得られ、熱電特性が優れている。このため、高性能化には  $c$  面を揃えた材料を作製し、熱電性能を特定方向へ向上させることが重要である。従来のビスマステル系熱電変換材料は、主に固体あるいは融体を原料として作製されてきたがそれぞれ次のような問題点がある。固体から作製する方法においては、得られた熱電材料中の結晶粒は細かく、任意の方向を向いている。このため、機械的強度は高まるものの、全体が高性能を有する方向に配向した材料を作製することが困難である。一方、ブリッジマン法などによる融体から作製する方法においては、成分元素を石英またはガラス成長管に真空封入したのち、加熱して溶融し成長管の一端から冷却して単結晶を成長させるという作製過程を経ている。これらは結晶方位を X 線回折や劈開により調べ、高性能をもつ方向に切り出し、大きさを揃えて成形する必要があり、素子形成までに注意深い検査と加工過程を必要とする。

以上のように、ビスマステル系材料においては、高性能を有する方向に配向をもつ、簡便な製造方法の開発が待たれている。

## 2. 研究の目的

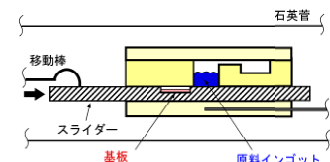
ビスマステル系熱電材料において、高性能方向に優先方位をもつ材料の作製を行うための新しい結晶成長法として、スライダ法による液相成長プロセスを開発する。

液相成長プロセスにおいては、Te の揮発損失による組成のずれをおさえるため、加熱に赤外線ゴールドイメージ炉を用い、プロセスの短時間化を図る。得られた結晶について、構造解析、組織観察とともに熱電特性の評価を行う。得られた結果より、本作製手法によ

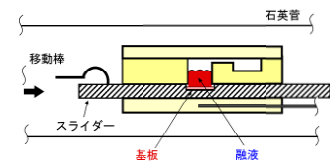
る結晶配向と熱電特性の関係および従来法との熱電特性の違いを明らかにする。

## 3. 研究の方法

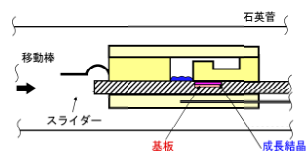
スライドポート法は液相結晶成長法の一つであり、① 原料室に仕込んだ原材料を溶融させた基板と接触させた後、② スライドポートを移動させ冷却し、結晶成長を行う。スライドポート法の模式図を図 1 に示す。原料室に予め準備した  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料のインゴットを粉砕したものを、成長室には基板（雲母、サファイア）を設置した。成長過程としては、まず成長管内を Ar 雰囲気とし、 $140^\circ\text{C}/\text{min}$  でポート全体を  $700^\circ\text{C}$  まで加熱した。原料融体と雲母板を 10 分間接触させた後、スライダを移動して雲母板を融体から離し自然冷却した。加熱開始から冷却まで約 1 時間、Te の揮発損失が問題となる  $500^\circ\text{C}$  以上に材料が曝される時間は 20 分以内の短時間プロセスである。このプロセスにより得られた厚さ  $0.6\text{mm}$  程度の試料について、構造解析、熱電特性の評価を行った。なお、p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}$  ( $x=3\sim 2.95$ ) 焼結体をメカニカルアロイング、ホットプレス (MA-HP) により作製し、本プロセスで得られた材料と比較、検討を行った。ここで、Te 量の変化はキャリア濃度を意図的に変化させることを意図した。



I. ポート全体を  $700^\circ\text{C}$  まで加熱 (5分)



II. 基板と融液を接触 (10分)



III. 基板と融液を切り離し冷却

図 1 スライドポート法の模式図

#### 4. 研究成果

##### (1) スライドポート法による $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の結晶配向性

図2に雲母、サファイア基板上に成長させた  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  の X 線回折図形を示す。回折図形は、基板と接する面、基板と反対側のグラファイトと接する面、両方において測定した。図中、比較のため、MA-HP 焼結体の加压方向と垂直断面および粉末図形のリートベルトシミュレーションを同時に示している。比較試料である MA-HP 焼結体は完全無配向を仮定したシミュレーションと比較すると、(0 0·15)回折線が若干強くなる傾向にある。これはホットプレス方向と垂直に  $c$  面が揃うことに対応している。一方、スライドポート法による成長結晶は、基板の種類によらず、基板と接する面、グラファイトと接する面ともに(0 0·1)反射が支配的であり、基板と平行に高性能面である  $c$  面が揃っていることが確認できる。配向の度合いは、MA-HP 焼結体と比べて極めて大きい。

図3にスライドポート法によりサファイア基板上に成長させた  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  の光学顕微鏡写真を示す。観察はポートスライド方向の垂直断面とした。図より、成長結晶は基板の厚み方向に層状の組織を有することが認められる。これは X 線回折の結果と合わせると、成長結晶が全体的に強い  $c$  面配向性を有することに対応している。以上のように、簡便かつ短時間プロセスにより、高度に高性能方向

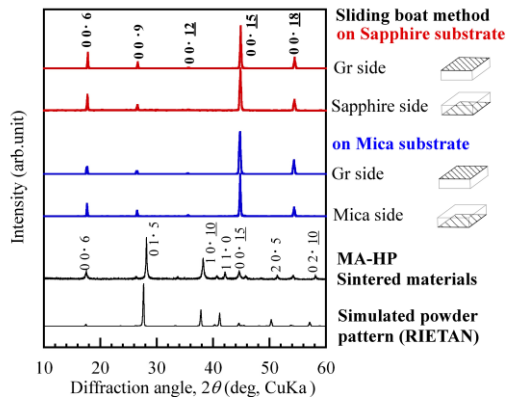


図2 雲母、サファイア基板上に成長させた  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  の X 線回折図形。MA-HP 焼結体および粉末回折図形のシミュレーションも同時に示す。

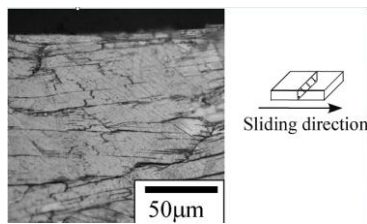


図3 スライドポート法によりサファイア基板上に成長させた  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  の光学顕微鏡写真

に配向した  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の作製が可能であることが示された。

##### (2) スライドポート法による $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の熱電特性

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  は p 型熱電材料であり、正孔濃度は  $\text{Te}$  量により変化する。ホール係数より求めた正孔濃度は、スライドポート法の試料の場合、雲母、サファイア基板ともに  $8.1 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$  程度、同一仕込み組成の MA-HP 焼結体の場合、 $8.3 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$  であり、1桁程度の違いが見られた。同程度のキャリア濃度 ( $7.9 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ ) を有する MA-HP 焼結体の組成は  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.95}$  であり、液相成長プロセス中の  $\text{Te}$  の揮発損失は、プロセス時間を大幅に短縮したにもかかわらず無視できないと考えられる。キャリア濃度は性能向上、動作温度決定に重要な因子であり、本手法におけるキャリア濃度の精密制御方法の確立は今後の最優先検討課題である。

図4(a)に300Kにおけるスライドポート法および MA-HP による  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}$  のホール移動度をキャリア濃度に対してプロットしたものを示す。MA-HP 焼結体はキャリア濃度増加とともにホール移動度が単調に減少していることがわかる。一方、スライドポート法による成長結晶は、MA-HP 焼結体から予測される線上にはのらず、同程度のキャリア濃度を有する焼結体  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.95}$  と比較すると、約2倍のホール移動度を有することがわかる。このホール移動度が大きくなる傾向は低温域で特に顕著である。図4(b)にホール移動度の温度依存性を示す。ホール移動度は100K以上の温度で音響フォノン散乱により  $T^{-1.5}$  に比例して減少するが、それ以下の温度においては、スライドポート法による成長結

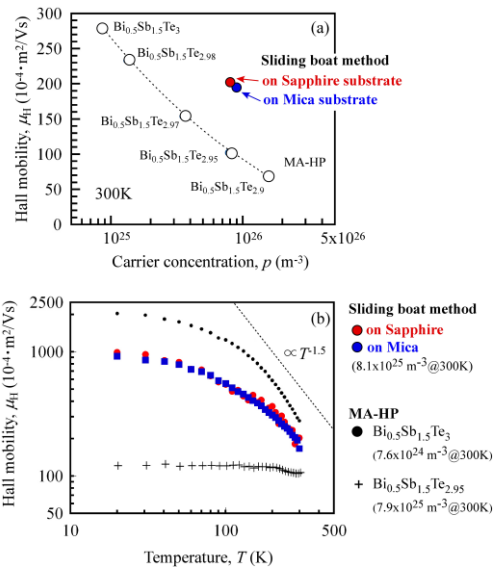


図4 スライドポート法および MA-HP による  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}$  のホール移動度  
(a) キャリア濃度依存性 (300K)  
(b) 温度依存性

晶のホール移動度は同程度のキャリア濃度を有する焼結体の約 8 倍程度となっている。このように強い  $c$  面配向性を導入することで、高移動度が得られた。

図 5 に 300K におけるスライドボート法および MA-HP による  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}$  の (a) 電気抵抗率と (b) ゼーベック係数をキャリア濃度に対してプロットしたグラフを示す。図中、比較試料である MA-HP 焼結体の値を同時に示す。MA-HP 焼結体の電気抵抗率、ゼーベック係数はキャリア濃度増加とともに減少しており、これは一般的な挙動である。スライドボート法による成長結晶は、電気抵抗率の場合 MA-HP 焼結体のキャリア濃度変化から予測される近似線には乗らず、同程度のキャリア濃度を有する焼結体  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.95}$  の約 1/2 の値を示した。これは、スライドボート法による成長結晶が高移動度であることに対応している。一方、ゼーベック係数は MA-HP 焼結体のキャリア濃度変化から予測される近似線によく一致している。これは、ゼーベック係数は結晶構造に起因する異方性が小さいため、製法が異なる試料において

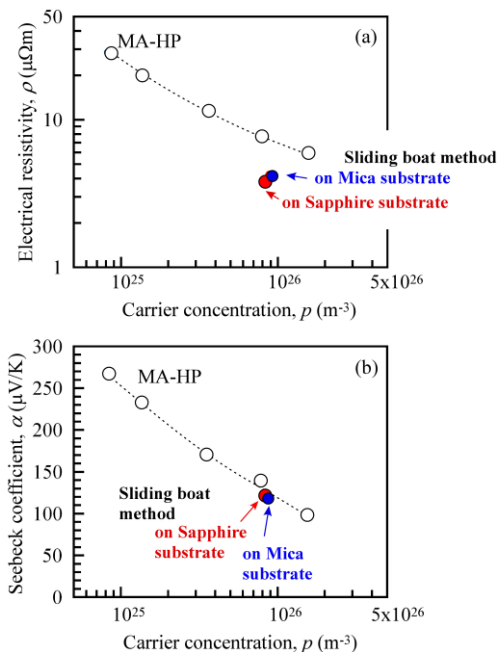


図 5 300K におけるスライドボート法および MA-HP による  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}$  の (a) 電気抵抗率、(b) ゼーベック係数 とキャリア濃度の関係

表 1 300K におけるスライドボート法および MA-HP による  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}$  の熱電特性

	substrate	Electrical resistivity ( $\mu\Omega\text{m}$ )	Seebeck coefficient ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	Power factor ( $10^{-3}\text{W}/\text{K}^2$ )
Sliding boat method	Sapphire	3.92	117	3.49
	Mica	3.80	119	3.74
Composition				
MA-HP	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.95}$	7.79	139	2.49

もキャリア濃度のみの関数として整理できることを意味している。

表 1 に 300K における熱電性能をスライドボート法による成長結晶と同程度のキャリア濃度を有する MA-HP 焼結体について示す。スライドボート法による成長結晶は高い  $c$  面配向による高移動度のため、MA-HP 焼結体と比較して低抵抗である。ゼーベック係数  $\alpha$  と電気抵抗率  $\rho$  より出力因子  $P=\alpha^2/\rho$  を算出すると、スライドボート法による成長結晶は MA-HP 焼結体の約 1.5 倍の値を示し、高性能化が図れることがわかった。

以上のように、本研究課題では、スライドボート法による液相成長を行うことで、簡便に高配向ビスマステル系熱電材料の作製が出来ること、熱電性能向上に有効であることを示した。今後、本研究の知見を基に、成分系、ボートの形状、温度制御などを再検討し、本手法におけるキャリア濃度の最適化、成長結晶の形状の任意性を上げることが課題として挙げられる。これらを解決すれば、より実用に近い技術となりうると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Hiroyuki Kitagawa, Akira Kurata, Hiroshi Araki, Shigekazu Morito, and Eishi Tanabe, "Structure and Carrier Transport Properties of Hot-press Deformed  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ", *Physica Status Solidi A*, **207** (2010) pp.401-406. 査読有り

[学会発表] (計 3 件)

- ① 北川 裕之, 森広 永喜, 山田 容士, 久保 衆伍, "スライドボート法により作製した  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  の熱電特性", 日本金属学会 2010 年度春期大会 (2010.3.30) 筑波大学.
- ② Hiroyuki Kitagawa, Akira Kurata, Hiroshi Araki, Shigekazu Morito, Eishi Tanabe, "Texture and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  prepared by hot-press deformation", The 28th International Conference on Thermoelectrics, (2009.7.27) Freiburg, Germany.
- ③ 北川 裕之, 谷口 大祐, 國貞 俊光, 山田 容士, 久保 衆伍, "スライドボート法による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の液相成長", 日本金属学会 2009 年度春期大会, (2009.3.29) 東京工業大学.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 裕之 (KITAGAWA HIROYUKI)

島根大学・総合理工学部・准教授

研究者番号: 00325044