

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 18 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560884

研究課題名(和文) 液相成長法によるビスマステルライド系熱電変換材料の性能向上とそのメカニズムの解明

研究課題名(英文) Development of liquid-phase growth using a sliding boat for preparation of Bi₂Te₃-based thermoelectric materials

研究代表者

北川 裕之 (KITAGAWA, Hiroyuki)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00325044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：黒鉛製のスライドボートを用いた液相成長法によりp型熱電材料Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃とn型熱電材料Cu添加Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}を作製した。ボートスライド方向が熱電変換に適した結晶方位を有していることを確認した。キャリア濃度制御を行った結果、室温付近で大きな出力因子を有する材料がp型n型ともに再現性良く得られた。

研究成果の概要(英文)：A liquid-phase growth process using a graphite sliding boat was applied for synthesis of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and Cu-doped n-type Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} thermoelectric materials. Thick sheets and bars of 1 mm and 2 mm in thickness having preferable crystal orientation for thermoelectric conversion were successfully prepared by the process. By control of carrier concentration, the large power factor of approximately 4 mW/K²m was obtained near 300 K for both p- and n-type materials with good reproducibility.

研究分野：材料物性

キーワード：熱電変換材料 結晶配向 キャリア濃度 ゼーベック係数 電気抵抗率

1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料は、熱源から直接発電ができて廃熱利用の観点から大きな関心を集めている。熱電変換材料は性能指数 $Z = \sigma S^2 / \kappa$ が大きな材料であるので、電気伝導率 σ が大きく、ゼーベック係数 S が大きく、熱伝導率 κ が小さいという条件を同時に満足する必要がある。

ビスマス-テルル系材料は、室温付近で性能が高い代表的な熱電材料である。今日、熱電変換材料は酸化物系や硫化物系など様々な材料系が提唱され、高い無次元性能指数 ZT を有する材料の報告もある。しかしながら、200 以下の低温域で高性能な Bi_2Te_3 系材料は現在でも重要な熱電変換材料である。

ビスマス-テル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・ワールス結合が存在する。この結合が熱電特性に大きな異方性を生じさせ、 c 面内で熱電特性が優れている。このため、高性能化には c 面をそろえる必要がある。このことから、ビスマス-テルル系材料においては、高性能を有する方向に配向をもつ、簡便な材料製造方法の開発が重要である。

2. 研究の目的

我々はビスマス-テルル系熱電材料において、高性能方向である結晶の a 軸方向に優先方位をもつ材料の作製を行う新しい結晶成長法として、スライドポートを用いた液相成長プロセスを開発している。この方法により、ポートのスライド方向と高性能方向が揃った結晶が作製できる [1]。

本研究では、本手法による Bi_2Te_3 系熱電材料において、 p 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ および n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ のキャリア濃度制御を行い、高出力因子材料が安定して得られる作製条件を明らかにした。

3. 研究の方法

(1) スライドポートを用いた液相成長法 (以下 LPG 法)

スライドポートを用いた液相成長法は、図 1 に示したように、原料室に仕込んだ原材料を 700 で溶融させ、成長室に流し込んだ後、スライドポートを移動させ冷却し、結晶成長を行う。冷却まで含めても約 60 分の短時間プロセスである。

得られた材料の一例として p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の写真を図 2 に、光学顕微鏡組織および材料表面の X 線回折図形を図 3 に示す。本プロセスにより厚み方向に c 軸が揃った板状試料の作製が可能であることがわかる。

(2) p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ のキャリア濃度制御
過去の研究で、LPG 法により作製された p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ は、キャリア濃度が高いという問題点があった。これは構成成分の中で蒸気圧の高い Te の揮発損失によるものであると

考えられる。そこで、本研究では、仕込み時に Te を過剰添加し、揮発損失分の補償を試みた。具体的には $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ に 2~10mass% Te を添加した試料を LPG 法により作製しキャリア濃度および熱電特性を調べた。得られた結果は粉末冶金的手法で得られた $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ と比較した。

(3) n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の作製と評価

n 型 Bi_2Te_3 系材料を作製する場合、通常 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 の固溶体を用いるが、 Bi_2Se_3 の組成比があまり大きくないところを用いるのが良いとされており、代表的な組成は $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ である。ドーパントは、大きく分けてハロゲンと Cu , Ag があげられる。本研究では近年、高性能材料が報告された Cu に着目して研究を行った。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ($x=0\sim 0.25$) を LPG 法により作製し、キャリア

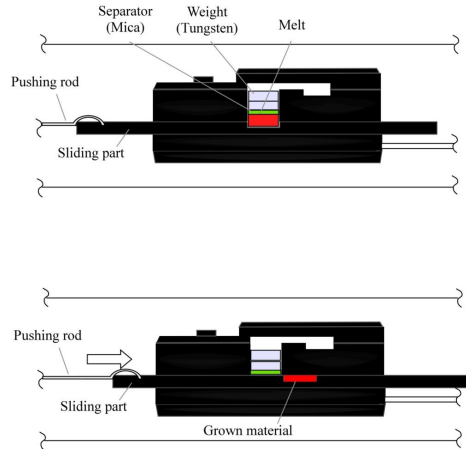


図 1 スライドポートを用いた液相成長法の模式図

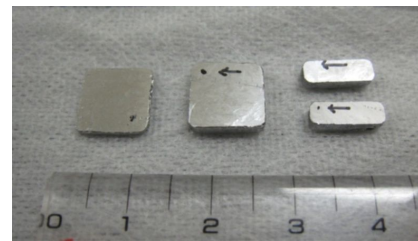


図 2 LPG 法による $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

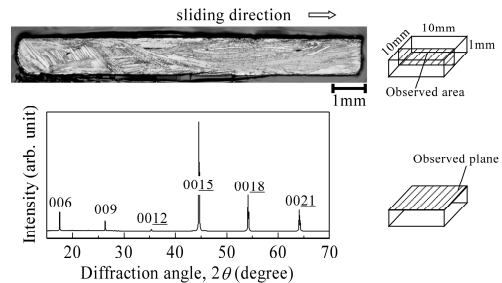


図 3 LPG 法による $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 断面の光学顕微鏡組織および表面の X 線回折図形

濃度制御を試みた。一方で, Cu は Bi_2Te_3 における拡散係数が大きく, 熱的安定性や材料の均質性が問題となる。そこで, $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ について, 熱的安定性, 作製試料間における熱電特性の再現性の評価も行った。さらに, Br 添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ を作製し, $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ と比較した。

4. 研究成果

(1) p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ のキャリア濃度制御

LPG 法による p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ のキャリア濃度は Te を添加しない場合, $8.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ であるが, 仕込み時に Te を添加することにより減少し, 6 mass% 添加で $3.3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ となった。このように Te 添加により室温におけるキャリア濃度を $3 \sim 8 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ の範囲で制御することができた。熱電特性はキャリア濃度に依存した。図 4 に 300K におけるゼーベック係数, 電気抵抗率のキャリア濃度依存性を示す。比較のため, メカニカルアロイング-ホットプレスにより得られた焼結体の値も示す。ゼーベック係数は作製手法によらずキャリア濃度の関数として整理できるのに対して, 電気抵抗率は $3 \sim 8 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ のキャリア濃度範囲において, 液相成長試料は焼結体より低い値を示した。この結果は, LPG 試料の高い c 面配向に対応している。図 5 に 300K における出力因子 (S^2/ρ) のキャリア濃度依存性を示す。測定キャリア濃度全範囲において, LPG 試料は焼結体よりも大きな値を有することを確認した。300K における出力因子は 4 mass% 添加試料 (キャリア濃度 $4.6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$) であった。以上のように, Te 揮発損失分を補うことで, 本プロセスにより高出力因子材料が得られることがわかった。

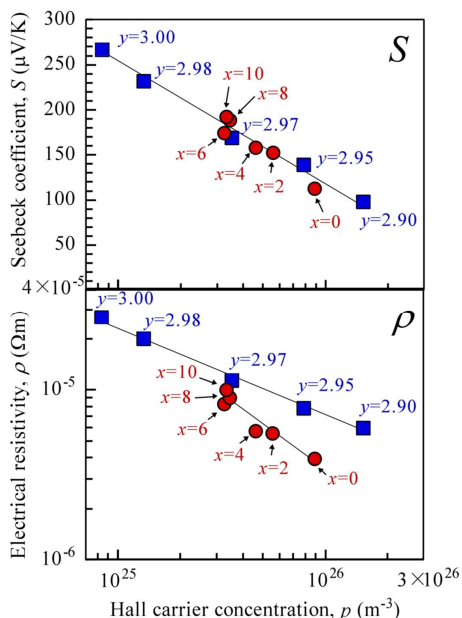


図 4 300K におけるゼーベック係数, 電気抵抗率のキャリア濃度依存性
LPG 法 焼結体

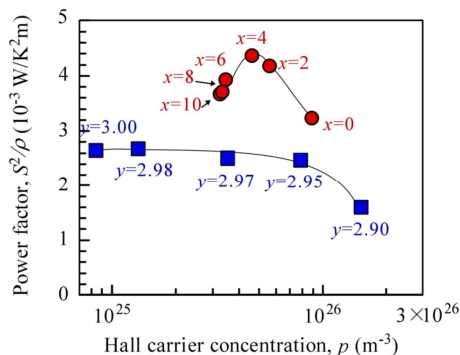


図 5 300K における出力因子のキャリア濃度依存性。 LPG 法 焼結体

(2) n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の作製と評価

熱電特性

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ は, Cu を添加しない場合 p 型であるが, Cu 添加により n 型に変化し, Cu がドナー不純物として働くことを確認した。図 6 に室温付近における出力因子の Cu 添加量依存性を示す。LPG 法による試料は, 強い c 面配向を有することから電気抵抗率は低い値が得られ, 出力因子は $x=0.02$ において $4 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$ を超える値が得られた。

物性の再現性の評価

高出力因子を示した $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ について熱的安定性を評価した。図 7 に電気抵

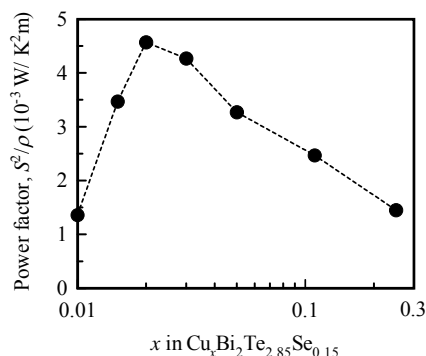


図 6 に室温付近における $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の出力因子の Cu 添加量依存性

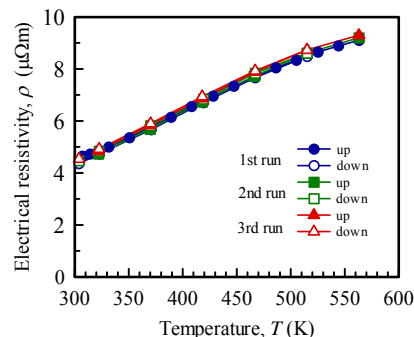


図 7 $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の電気抵抗率の温度変化 (300 ~ 573 K の 3 サイクル)

抗率の温度依存性を示す。温度サイクルは 573K までの測定を 3 サイクル行った。測定開始時は、室温で $4.7 \mu\Omega\text{m}$ であった比抵抗は、昇温とともに増加し 573K で $9.1 \mu\Omega\text{m}$ となった。降温時は昇温時の軌跡をなぞり、室温付近での値は、測定開始時とほぼ同等の値を示した。それ以降の熱サイクルにおいても同様の軌跡をなぞった。さらに、熱サイクル試験から約 4 ヶ月後に $x=0.02$ 試料に対して測定を行った結果、図 5 と同様の結果が得られた。この結果より、LPG 法により作製した $x=0.02$ 試料は、熱的、時間経過に対して安定な物性を示すことが確認された。

さらに、 $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ について、作製試料間のばらつきを調べた。同条件で LPG 法により 6 試料作製し、Liu らによる $\text{Cu}_{0.01}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 焼結体 8 試料 [2] と比較し評価した。図 8 にゼーベック係数 S と出力因子 $S^2\rho$ を電気伝導率 σ の対数 ($\ln(\sigma)$) でプロットした結果を示す。図より、LPG 試料のばらつきは、焼結体に比べわずかに大きい程度であることが見て取れる。また、LPG 試料は、焼結体と同一直線上に表せず、ゼーベック係数の大きいほうにシフトしていることがわかる。これは、LPG 試料が焼結体に比べ、結晶粒が粗大であることと c 面配向によるキャリア移動度の増加によるものであると考えられる。このことに起因し、LPG 試料は、焼結体に比べ、多少ばらつきは大きいものの、

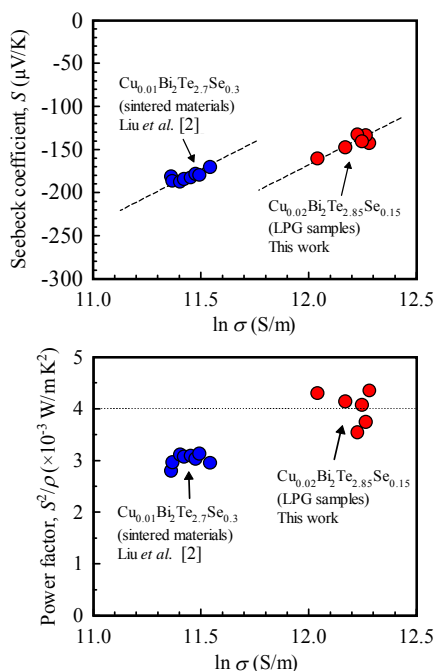


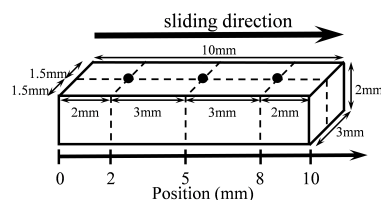
図 8 LPG 法により作製した $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 、およびホットプレス法によって作製した $\text{Cu}_{0.01}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ の (a) ゼーベック係数 S (b) 出力因子 S^2/ρ の $\ln(\sigma)$ 依存性

$4 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$ の出力因子を示す試料を安定して作製できることがわかった。

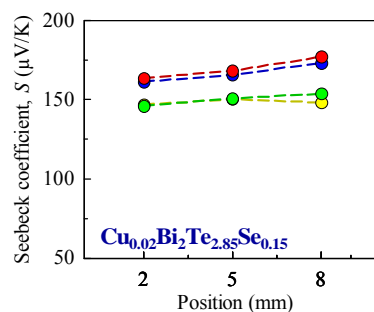
均質性の評価(Cu 添加と Br 添加の比較)

LPG 法においては、融体から結晶成長させるため、偏析による物性の不均一性も予測される。そこで、図 9(a)に示したように形状が $3 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ の試料上部 3 箇所でのゼーベック係数を測定し、均質性を評価した。図 9(b)(c)に $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ および Br 添加試料の測定結果を示す。 $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ については、各試料間のばらつきは、多少認められるものの、Br 添加試料と比較してそのばらつきは小さいことが認められる。

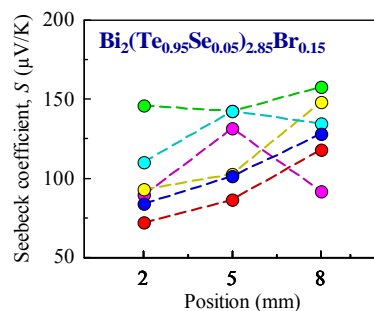
以上の実験結果から、本 LPG プロセスにおいては、ドーピング量を適切に選択すれば、Cu 添加により均質で高出力因子材料が安定して作製できることが示された。



(a)



(b)



(c)

図 9 (a)ゼーベック係数測定箇所および測定結果

(a) $\text{Cu}_{0.02}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$,

(b) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_{2.985}\text{Br}_{0.015}$

(ゼーベック係数は絶対値で示した)

<引用文献>

- [1] Kitagawa *et al.*, *Scr. Mater.* 49, 309 (2003).
[2] Liu *et al.*, *Adv. Energy Mater.* 1, 577 (2011).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

H. Kitagawa, T. Matsuura, T. Kato, K. Kamata, "Thermoelectric Properties of Cu-Doped n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ Prepared by Liquid Phase Growth Using a Sliding Boat", *Journal of Electronic Materials*, 44 (2014) pp.1870-1875.

H. Kitagawa, T. Takino, T. Tsukutani, T. Kato, M. Nanba, K. Kamata, "Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Prepared by Liquid-Phase Growth Using a Sliding Boat", *Journal of Electronic Materials*, **42** (2013) pp.2043-2047.

[学会発表](計6件)

H. Kitagawa, T. Matsuura, T. Kato, K. Kamata, "Thermoelectric properties of Cu-doped n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ prepared by liquid phase growth using a sliding boat", The 33rd International Conference on Thermoelectrics, Nashville, TN, USA, Jul.6-Jul.10 (2014).

T. Matsuura, T. Takino, K. Mototsune, H. Kitagawa, T. Kato, K. Kamata, "Thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ prepared by liquid phase growth using a sliding boat", The 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, Jun.30-Jul.4 (2013).

松浦 司, 北川 裕之, 加藤 寿仁, 鎌田 勤也, "スライドボートを用いた液相成長による $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の作製と熱電特性", 日本金属学会 2013 年 (第 153 回) 秋期大会, 金沢大学 (金沢市) 9 月 17-19 日 (2013).

松浦 司, 本常 幸平, 北川 裕之, "スライドボートを用いた液相成長による Pb, Sn 添加 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の作製と熱電特性", 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第 56 回・金属第 53 回 合同支部講演大会, 愛媛大学 (松山市) 8 月 19-20 日 (2013).

H. Kitagawa, T. Takino, T. Tsukutani, T. Kato, M. Nanba, K. Kamata, "Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Prepared by Liquid Phase Growth using Sliding-Boat", The 31st International Conference on Thermoelectrics, Aalborg, Denmark, Jul. 9-12 (2012).

北川 裕之, 滝野 哲平, 加藤 寿仁, 難波 政雄, 鎌田 勤也, "スライドボートを用いた液相成長による $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の作製とキャリア濃度制御", 日本金属学会 2012 年 (第 151 回) 秋期大会, 愛媛大学 (松山市) 9 月 17-19 日 (2012).

6. 研究組織

(1)研究代表者

北川 裕之 (KITAGAWA, Hiroyuki)
島根大学・大学院総合理工学研究科・准教授
研究者番号: 00325044