

Bi₂Te_{3-x}Se_x 熱電材料の SPS 法による作製の適正化と熱電特性

藤代・内藤研究室 20214049 永山正彦

1. 研究概要

熱と電気を直接交換する技術として熱電変換がある。熱電変換材料の変換効率は、無次元性能指数 ZT ($= S^2 T / \kappa \rho$) と単位長さあたり温度差 1°C での発電量を示す PF ($= S^2 / \rho$) で評価される (S : Seebeck 係数, T : 絶対温度, κ : 熱伝導率, ρ : 電気抵抗率)。現在実用化されているのが Bi₂Te₃、PbTe のような重金属系材料である。特に、Bi₂Te₃ は p 型および n 型が存在する半導体で、キャリア移動度が高いため ρ が小さく、室温付近において $ZT = 1.0$ (変換効率約 10%) ほどの比較的高い性能を示す。熱電変換材料は、 π 型の素子として p 型と n 型を組み合わせ高い熱起電力を得ようという仕組みになっており、両方で高効率のほう優れた熱電素子となる。だが、p 型に比べ n 型で高い性能を示す Bi₂Te₃ 系はあまり報告されておらず、近年において Bi₂Te₃ に Se をドーブした n 型 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} が 300 K で $ZT = 0.54$ という研究が報告され^[1] ZT の向上が見られている。

高い性能を示す熱電材料の指針として、キャリア濃度の最適化と κ の低減などが挙げられ、多結晶バルクにおいては結晶粒を微細化しフォノン散乱をさせ格子熱伝導成分: κ_{ph} を低減させることができる。また、Bi₂Te₃ 系においては異方性を有するため結晶方位を揃えることで電気的特性を改善することなどが可能である。本研究では Bi₂Te₃ において Te サイトを Se で置換しバンドギャップの増加と、SPS (Spark Plasma Sintering) 法を用いた κ の低減を目的とし、n 型 Bi₂Te_{3-x}Se_x の作製と特性評価を行った。

2. 実験方法

原料の Bi, Te, Se を用い、Bi₂Te_{3-x}Se_x ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) の化学量論比に基づいて秤量後、石英管に真空封入し 780°C で 8 h 保持し合成した。得られたインゴットを乳鉢で 30 min 粉碎し、Ar 雰囲気中で回転数 650 rpm で 1 h、ボールミル装置で粉碎を行った。その後、得られた微粉末は SPS 法を用い、真空中で保持温度 400°C で 5 min 間 50 MPa の圧力をかけながら焼結させた。構造評価は、粉末 X 線回折 (X-Ray Diffraction) 法を用いた。その後 Scherrer の式 $D = K\lambda / (B - b)\cos\theta$ (K : Scherrer 定数, λ : x 線の波長, θ : ピーク位置, B : ピーク強度の半値幅, b : 装置の回折線幅) を用いて結晶子サイズ D の算出をした。物性評価は加圧垂直方向に切り出した試料でのみ行った。電気抵抗率 ρ は直流四端子法、熱伝導率 κ は定常熱流法 (低温域: 10 ~ 300 K) とレーザ・フラッシュ法 (高温域: 300 ~ 500 K) を用い $\kappa = dC_p D_T$ (d : 密度, C_p : 比熱, D_T : 熱拡散率) の式から算出した。Seebeck 係数 S は定常熱流法で測定し、 ρ, S, κ, T から ZT と PF を算出した。また、 ρ と κ の測定結果から Wiedeman-Franz 則 $\kappa_{\text{el}} = LT/\rho$ (κ_{el} : 電子熱伝導率, L : ローレンツ数) と $\kappa = \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}}$ (κ_{ph} : 格子熱伝導率) に従い熱伝導成分を算出した。

3. 結果と考察

はじめに、ボールミル前の Bi₂Te_{3-x}Se_x 粉末の XRD 回折の結果を示す。Bi₂Te₃ 系は三方晶系の菱面体構造を持つが、六方晶として指数付けされる。全ての試料において Bi₂Te_{3-x}Se_x の単相が得られ、不純物は見られなかった。図.1 にメインピーク (015) 付近の XRD パターンを示す。回折ピークが広角側にシフトし、ピークがブロードになっていることを確認した。これは、ブラッグの条件: $2d\sin\theta = n\lambda$ より、Se と Te のイオン半径の違い $\text{Se} (1.98 \text{ \AA}) < \text{Te} (2.21 \text{ \AA})$ のために面間隔 d が減少したためであると考えられる。また、Scherrer の式より結晶子サイズを算出したところ、Se 量増加とともに半値幅の増加から結晶子サイズが小さくなったことを確認した (83.6 nm ($x=0$) \rightarrow 17.5 nm ($x=0.6$))。そのため、回折ピークがブロードになったと考えられる。

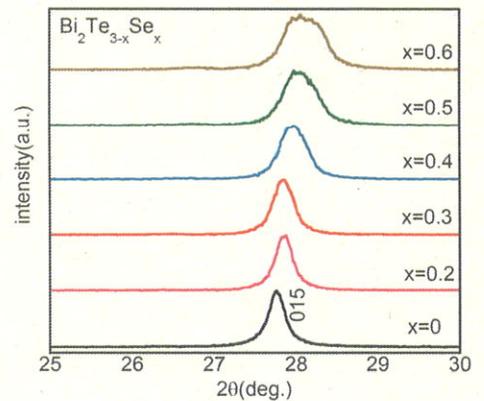


図.1 XRD パターン拡大図

図2に $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。全ての試料で ρ は金属的な振る舞いを示し、温度上昇とともに増加した。低温域 (10 ~ 300 K) ではすべての温度域で $x=0.4$ の試料が最も小さい値を示した。全ての温度域において $x=0$ に比べ $x=0.4, 0.5$ の試料で ρ が減少したことから、キャリア濃度に関して最適な組成は $x=0.4, 0.5$ であることが考えられる。

図3に $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の Seebeck 係数 S の温度依存性を示す。全ての試料が負の S を示し、温度上昇とともに絶対値は増加、Se 置換によって S はわずかに増加した。全ての温度域で $x=0.5$ の試料が最も高い値を示し、最大で $S = -170 \mu\text{V/K}$ (450 K) が得られた。 S はキャリア濃度と反比例の関係にあり ($S = -k_B/e(-\ln(N_c/n)) + C$ (k_B : ボルツマン定数, e : 電気素量, N_c : 有効状態密度, n : キャリア濃度, C : 運動項)), そのためバンドギャップが大きくキャリアが励起しにくいほうが良い。この場合 Bi_2Te_3 (0.15 eV) < Bi_2Se_3 (0.3 eV) であるから、Se 量増加によってバンドギャップが大きくなり S が増加したと考えられる。

次に図4に $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の低温域の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。低温域測定においては $x=0.3$ の試料が最も低い κ を示した。Weideman-Franz 則より算出した電子熱伝導率: κ_{el} は全ての試料でほぼ同程度で、温度低下とともに減少し、室温付近では $\kappa_{el} = 0.5$ (W/mK) 程度の値を示した。また、 $x=0, 0.4, 0.5, 0.6$ の試料では格子熱伝導率: κ_{ph} が支配的であることが確認できた。300~200K の範囲においては、 $x=0, 0.3, 0.5$ の試料で κ_{ph} が小さいため、 $x=0.4, 0.6$ に比べて全体の κ が低くなったと考えられる。

図5に以上の測定結果から算出した $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の ZT の温度依存性を示す。全ての温度域において最もよい ZT は、 $x=0.5$ の試料で得られ、同試料で最大 $ZT = 1.06$ (423 K) を達成した。これは過去のデータ^[2]に比べ 0.2 程度高い値となった。今回作製した試料のなかでは、 $x=0.5$ の試料は S が大きく κ が小さかったため大きな ZT が得られたと考えられる。また、 ZT は Se 量増加とともに増加し、 $x=0.5$ をピークに減少する傾向を示した。これは、 S の増大による影響が大きいと考えられる。また、先行研究で最大 ZT が得られた組成は $x=0.3$ であり、今回作製した試料では $x=0.5$ であったのは、合成の際に Se が飛散してしまったことなどが考えられる。

4. まとめ

本研究では、n型熱電材料 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の SPS 法による作製と特性評価を行った。 $x=0.5$ で最も良い ZT が得られ、室温付近では高温域測定において $ZT = 0.52$ (300 K) を示した。また、最大 $ZT = 1.06$ (423 K) を達成した。Se 量増加によって電気抵抗率に大きな影響は見られなかったが、Seebeck 係数が増加し、 $x=0.5$ の試料では格子熱伝導率が小さかったため、 ZT が向上したと考えられる。今後、ボールミル時間を増やすなどによって結晶粒の微細化を行うことにより、熱伝導率が低減されれば、さらに ZT が向上すると考えられる。また、測定方法によって数値に差が出た測定があるため、測定の不確かさについての検討を行っていく必要がある。

5. 参考文献

- [1] Ajay Soni *et al.*; Nano Lett. 12, 1203-1209 (2012)
- [2] Seung Tek Han *et al.*; Intermetallics. 78.42-49(206)

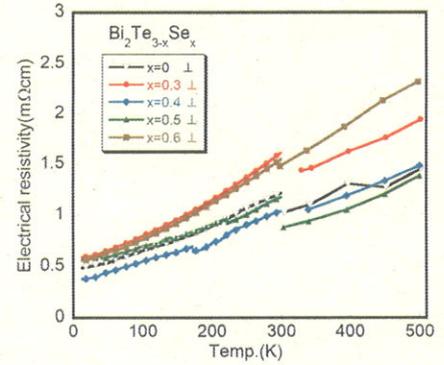


図.2 電気抵抗率の温度依存性

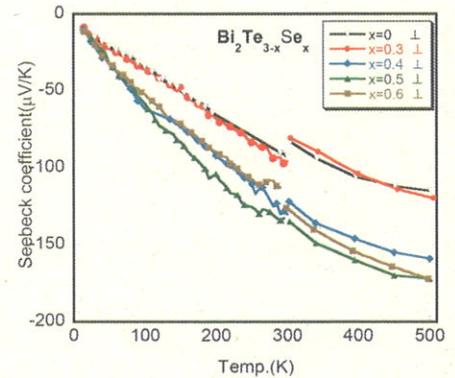


図.3 Seebeck 係数の温度依存性

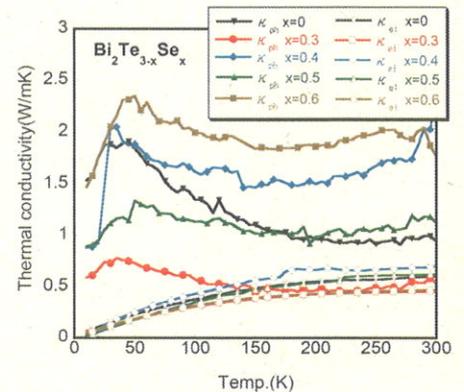


図.4 熱伝導率の温度依存性

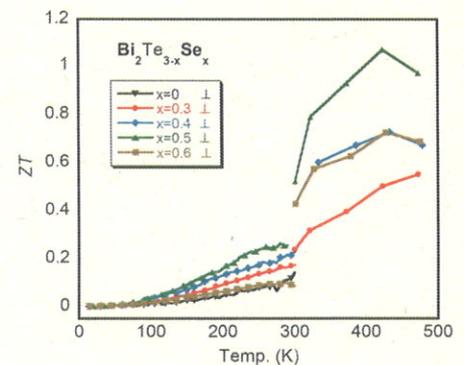


図.5 ZT の温度依存性