塩基性浴での電析による $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 薄膜熱電素子の作製

鈴木 佑輝^{*1} 陳 子諒^{*2} 不破 章雄

早稲田大学創造理工学部・研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 8 (2014), pp. 310-316
© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials

Preparation of $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ Thermoelectric Thin Films by Electrodeposition from Basic Solutions

Yuki Suzuki^{*1}, Ziliang Chen^{*2} and Akio Fuwa

School of Creative Science and Engineering, Waseda University, Tokyo 169-8555

Bismuth antimony telluride $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ thermoelectric thin films were prepared by electrodeposition from alkaline solution adjusted to pH=9.0 in order to inhibit hydrogen from generating. NTA (nitrile-tri-acetic acid: $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$) was used so as to increase solubility of bismuth in the alkaline solution.

Electrochemical behaviors of Bi(III), Te(IV), Sb(III) and their mixtures were firstly investigated by LSV (linear sweep voltammetry) for elucidation of electrochemical condition of diffusion controlled deposition. Then, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ electrochemical deposition experiments were conducted from the mixed solution under potential of diffusion controlled condition, i.e. -0.7 V, -0.8 V, and -0.9 V, where [Bi]/[Sb] ratio in solution was varied from 0 to 13 while keeping [Bi] + [Sb] = 2 mmol/L, [Te] = 1.6 mmol/L, [NTA] = 0.1 mol/L and 333 K using rubber heater.

Thermoelectric power properties such as semiconductor type, electric conductivity, Seebeck factor and power factor were measured and evaluated for the $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$.

The experiment results revealed are as follows: (1) $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ thin films can be obtained by electrochemical deposition at electric potential (-0.7 ~ -1.0 V) under limiting current density from alkaline solution including NTA, (2) composition of films can be controlled by the mixed solution composition as well as imposed electric potential, (3) the (015) crystalline face orientation becomes stronger when absolute value of imposed potential becomes smaller, and (4) n-type semiconducting thermoelectric thin films can be prepared when x is smaller than 0.6, and p-type thin films can be prepared when x is larger than 0.6.

[doi:10.2320/jinstmet.J2014013]

(Received March 3, 2014; Accepted May 15, 2014; Published August 1, 2014)

Keywords: basic solution, electrodeposition, bismuth antimony telluride, nitrilotriacetic acid, thermo-electric power, property evaluation

1. 緒 言

熱電素子は素子に電流を流すと発熱や吸熱を起こす「ペルチェ効果」と、素子に温度差を与えると起電力が生じる「ゼーベック効果」の2つの効果をもつ。これらの2つの効果は、材料中のキャリアの移動によってもたらされている。n型素子とp型素子とを金属電極を介して電氣的に直列に、熱的に並列に配置することで、熱電材料として用いることができる(キャリアとして電子が主に移動するものをn型、ホールが主に移動するものをp型と呼ぶ)。室温付近で用いられる熱電材料の1つとして $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ がある。近年薄膜の熱電素子は、身体着用型遠隔健康診断システムの電源、電池交換が困難な環境で使用されるモニタリングシステムの電源、冷蔵庫やワインセラー(コンプレッサーを使わないため、音や

振動が出ない)、電子機器の冷却材として利用されている¹⁾。 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ の作製法としては、粉碎焼結法²⁾、プラズマ活性化法³⁾、真空蒸着法⁴⁾などの乾式法や水溶液からの電析法⁵⁻¹⁷⁾がある。乾式法で作製した Bi_2Te_3 化合物は、Teの組成によりn型素子とp型素子のどちらかになる。しかし、電析法で作製した Bi_2Te_3 化合物は組成によらず、すべてn型素子になるとB. Y. Yooらによって報告されている¹⁴⁾。それに対してSbを加えた $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 化合物は電析法によって作製した場合においても、n型素子だけでなくp型素子にもなりえる¹⁵⁾。電析法は、①真空装置を利用しないため比較的容易なプロセスであること、②大面積の製膜が可能であること、③析出電位によって膜の組成を変化させられること、などの利点をもつ。

現在 Bi_2Te_3 の電析に関する研究では、酸性浴中で行うものが数多く見られる。これは、塩基性溶液ではビスマスの溶解度が低下してしまうためである。しかし、酸性浴での電析では、塩基性浴に比べると水素が発生しやすくなり、膜の析出を妨げる可能性がある。そこで、平本らはニトリロ3酢酸(NTA)をBiの錯形成剤として用い、塩基性浴中での溶解度を大幅に向上させ、電析を行った¹⁶⁾。本研究では、

^{*1} 早稲田大学学生, 現在: 三菱アルミニウム㈱(Undergraduate Student, Waseda University, Present address: Mitsubishi Aluminum Co. Ltd.)

^{*2} 早稲田大学大学院生, 現在: ㈱アーレストィ(Graduate Student, Waseda University, Present address: Ahresty Corporation)

$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ の電析を塩基性溶液 (NTA 添加) より行い, その物性を測定した. まず LSV (linear sweep voltammetry) によるカソード分極測定を行い, 拡散限界電流密度と浴濃度の関係, および Bi, Sb, Te の 3 元素が同時に析出する印加電位域を求めた. 次に, 拡散限界電流密度を示す印加電位域における定電位電析で得られる $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ の膜組成と析出電位および浴濃度との関係を求めた. また, 作製した電析膜の電気伝導度 (σ/Sm^{-1}), ゼーベック係数 (α/VK^{-1}) を測定し, パワーファクター ($P/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) を求めた.

熱電変換の性能指数 (Z/K^{-1}) は, 電気伝導度 (σ), 熱伝導率 ($\kappa/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), ゼーベック係数 (α) を用いて,

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (1)$$

で表わされ, この式より α , σ の増大および κ の低減が高性能な熱電材料であるための条件である. 熱電変換の電気的指標を示す指数にはパワーファクター (P) がある. P は, α , σ を用いて,

$$P = \alpha^2 \sigma \quad (2)$$

で表すことができる. すなわち, $P = Z/\kappa$ の関係がある. 本研究では厚さ方向の熱伝導度を測定することが困難であったため, パワーファクター (P) によって, 電析膜の性能を評価した.

2. 実験方法

2.1 電解浴の調整

実験に用いた試薬は, 99.5% 硝酸ビスマス五水和物 (Ⅲ) ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株)), 99.0% 二酸化テルル (Ⅳ) (TeO_2) (和光純薬工業株), 95% 三フッ化アンチモン (Ⅲ) (SbF_3) (和光純薬工業株), 97% NTA ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$) (和光純薬工業株), および 28% アンモニア水 (和光純薬工業株) である. これらの試薬をイオン交換水 (比抵抗 $7.5 \times 10^4 \Omega\text{m}$ 以上) に希釈溶解し, 電解浴とした. その際, アンモニア水の添加は, アルゴンガスの電解浴中への吹き込みによる浴中の溶存酸素の除去後行い, pH を約 9.0 に調整した. pH の測定には, フタル酸 pH 標準液 (pH 4.01, 298 K) および中性りん酸塩 pH 標準液 (pH 6.86, 298 K) (和光純薬工業株) によって校正したガラス電極を用いた. アンモニアは気化しやすく, 濃度を一定に保つため, 電解中のアルゴンの吹き込みは行っていない.

2.2 電析実験

2 種類の Ti 板 ($2\text{cm} \times 2\text{cm}$, $2\text{cm} \times 4\text{cm}$) を重ね合わせてカソード電極とし, Ti 板 ($2\text{cm} \times 2\text{cm}$) 上に薄膜を析出させた (Ti 板 ($2\text{cm} \times 4\text{cm}$) は汚染されずにすむ). Ti 板 ($2\text{cm} \times 2\text{cm}$) 洗浄は, まずエタノールとクロロホルムを 2:1 で混合した溶液で 20 分超音波洗浄を行った後, 純水で超音波洗浄を 20 分を行った. ニトフロンテープで表面の一部を残して被覆し, 析出する薄膜の面積を一定 ($1\text{cm} \times 1\text{cm}$) とした. 電析実験は作用極 (カソード電極), 対極, 参照電極を用いる 3 電極方式によって行い, カソード電位の制御にはポテンショスタット (北斗電工, HA-151) を用いた. 対極には, Pt メッシュ ($5\text{cm} \times 6\text{cm}$), 参照電極には飽和塩化カリウム溶液 (和

光純薬工業株) に浸漬した塩化銀-銀電極を用いた. 電解浴はマグネティックスターラーにより, 毎分 400 回転で攪拌することで作用極近傍の溶液濃度を一定とした. 電析膜の通電電気量は $50000\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$, 電解浴の温度はラバーヒータを用いて 333 K で一定とした. Table 1 に各実験に共通の電析条件を示す. 実験は以下の 2 通りを行った. (1) LSV (linear sweep voltammetry) 測定 (印加電位を連続的に変化させていった時に流れる電流密度の測定), (2) 限界電流密度を示す電位域における定電位電析. 本研究における電析膜の製膜時間は条件によりばらつきがあるが, 10~15 min 程度であった. Table 2 に (1) LSV 測定の実験条件, Table 3 に (2) 定電位電析の実験条件を示す.

(1) LSV 測定 (電位走査速度 5mV/s) では, まず単元素浴と混合浴における電流密度変化の挙動を比較するため, 以下の条件①~④において測定を行った. 条件①, ②, ③はそれぞれ, Bi, Sb, Te の単元素浴であり, 条件④は $[\text{Bi}] = 1.17\text{mmol/L}$, 条件②は $[\text{Sb}] = 0.833\text{mmol/L}$, 条件③は $[\text{Te}] = 1.00\text{mmol/L}$ である. 条件④は Bi, Sb, Te の混合浴であ

Table 1 Operating conditions employed for both of LSV and electro-chemical deposition of Bi-Sb-Te films.

Parameter	Condition
Temperature, T/K	333
pH	9.0
Stirring rate/rotation $\cdot \text{min}^{-1}$	400
Working electrode	Ti

Table 2 Electrolysis condition for LSV measurement.

Parameter	Condition
① Bi Concentration, $[\text{Bi}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.17
② Sb Concentration, $[\text{Sb}]/\text{mmol L}^{-1}$	0.833
③ Te Concentration, $[\text{Te}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.00
④ Bi Concentration, $[\text{Bi}]/\text{mmol L}^{-1}$ Sb Concentration, $[\text{Sb}]/\text{mmol L}^{-1}$ Te Concentration, $[\text{Te}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.17 0.833 1.00
⑤ Bi Concentration, $[\text{Bi}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00
⑥ Sb Concentration, $[\text{Sb}]/\text{mmol L}^{-1}$	0.300, 0.500, 1.00, 1.50
⑦ Te Concentration, $[\text{Te}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.00, 2.00, 3.00, 4.00
⑧ Bi Concentration, $[\text{Bi}]/\text{mmol L}^{-1}$ Sb Concentration, $[\text{Sb}]/\text{mmol L}^{-1}$ Te Concentration, $[\text{Te}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 1.00 1.60
⑨ Bi Concentration, $[\text{Bi}]/\text{mmol L}^{-1}$ Sb Concentration, $[\text{Sb}]/\text{mmol L}^{-1}$ Te Concentration, $[\text{Te}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.00 0.200, 0.400, 0.600, 0.800, 1.00 1.60

Table 3 Electrolysis condition in the mixed solution for electro-chemical deposition.

Parameter	Condition
$[\text{Bi}]/[\text{Sb}]$	0.200, 0.400, 0.600, 0.800, 1.00, 1.20, 1.40, 1.60, 1.80, 2.00, 3.00, 6.00, 8.00, 10.0, 13.0
$[\text{Bi}] + [\text{Sb}]/\text{mmol L}^{-1}$	2.00
Potential/V	-0.7, -0.8, -0.9
Total charge/ C cm^{-2}	50000
Te concentration, $[\text{Te}]/\text{mmol L}^{-1}$	1.60

り, $[\text{Bi}] = 1.17 \text{ mmol/L}$, $[\text{Sb}] = 0.833 \text{ mmol/L}$, $[\text{Te}] = 1.00 \text{ mmol/L}$ とした. 次に, 単元素浴における浴濃度と限界電流密度の関係を調べるため, 以下の条件⑤~⑦(それぞれの単元素浴ごとに複数の濃度)において測定を行った. 条件⑤は $[\text{Bi}] = 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 \text{ mmol/L}$ とした 5 種類の Bi 単元素浴, 条件⑥は $[\text{Sb}] = 0.300, 0.500, 1.00, 1.50 \text{ mmol/L}$ とした 4 種類の Sb 単元素浴, 条件⑦は $[\text{Te}] = 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 \text{ mmol/L}$ とした 4 種類の Te 単元素浴である. 次に, 混合浴における浴濃度と限界電流密度の関係を調べるため, 以下の条件⑧, ⑨において測定を行った. 条件⑧は $[\text{Sb}] = 1.00 \text{ mmol/L}$, $[\text{Te}] = 1.60 \text{ mmol/L}$ 一定とし, $[\text{Bi}] = 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 \text{ mmol/L}$ と変化した 5 種類の混合浴, 条件⑨は, $[\text{Bi}] = 1.00 \text{ mmol/L}$, $[\text{Te}] = 1.60 \text{ mmol/L}$ 一定とし, $[\text{Sb}] = 0.200, 0.400, 0.600, 0.800, 1.00 \text{ mmol/L}$ と変化した 5 種類の混合浴である.

(2)定電位電析では, 浴の条件は $[\text{Bi}] + [\text{Sb}] = 2.00 \text{ mmol/L}$, $[\text{Te}] = 1.60 \text{ mmol/L}$ 一定, $[\text{Bi}]/[\text{Sb}]$ (電解浴) $= 0.2 \sim 13$ とし, 印加電位は -0.7 V , -0.8 V , -0.9 V の 3 種類である.

2.3 電析膜の評価

電析膜の組成分析は, 走査型電子顕微鏡(SEM:S3000N, 日立製作所製)に付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDX)により行い, 電析膜中の 5 点の測定結果の加算平均値を用いた. 電析膜の結晶構造解析は X 線回折(XRD:Miniflex2, リガク; 加速電圧 30 kV , 電流 15 mA , $2\theta = 4^\circ/\text{min}$)により行い, 膜の結晶配向性を評価した.

電気伝導度(σ/Sm^{-1})の測定はホール効果測定装置(HL5500, ナノメトリクス社製)により行った. 電析膜が Ti 基板上にある状態で電気伝導度の測定を行うと Ti 基板に電流が流れてしまい, 電析膜の正確な電気伝導度の値を測定することができない. そこで, 電析膜を導電性の Ti 基板から絶縁性のエポキシ樹脂に転写し, その剥離膜の 4 隅(膜の端より $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の位置)にカーボン電極をスパッタリング装置により蒸着させ, 測定を行った. また, シート抵抗から電気伝導度(σ)を算出するには, 膜厚値を求める必要があり, 表面粗さ測定器(Surfcorder SE-3400)により膜と基盤の段差を測定し, 電析膜の 4 点の加算平均値を算出した. 本研究で作製した電析膜はすべて膜厚 $2.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲であり, 電流効率 85% 以上であった.

ゼーベック係数(α)の測定は, 自作の装置により室温付近で行った¹⁶⁾. 本研究では, 比較的測定が容易な膜面に平行な方向の熱電特性を測定した. α を求めるためには電析膜試料の両側に温度差を与える必要があり, 一方の側はペルチェ素子による冷却を行い, もう一方の側はラバーヒータを用いて加熱した. 冷却部のペルチェ素子は 12 V 用, 外形 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ のものを 3 つ用いた. それを 2 枚の銅板で挟み込み, 片面の銅板を介して電析膜試料の片面を冷却した. その際, 銅板とペルチェ素子間にグリスを塗ることで接触熱伝導率を向上させた. また, もう片面の加熱銅板にはファンを接続し, 放熱することにより冷却し, 温度一定とした. 電析膜の加熱部はラバーヒータを銅板に接着させ, 変圧電源装置(RIKO-SLIDETRANS RSA-1)により温度制御を行った. 電析膜試

料の高温側および低温側の温度測定にはそれぞれ k-type 熱電対を用い, 3 段階のロータリースイッチにより, 高温部, 低温部, それぞれの起電力, 温度, ならびに起電力差(ΔV)の測定を行った. 測定に際して, 試料の両端の温度差を室温から 1 度ずつ 5 点以上変化させ熱起電力の差(ΔV)と温度差(ΔT)の 1 次関数の傾きから α を算出した.

以上, 電気伝導度(σ)およびゼーベック係数(α)の測定結果を用いてパワーファクター($\alpha^2\sigma$)の算出を行った.

3. 結果および考察

3.1 LSV 測定

LSV 測定では印加電位を連続的に変化させていったときに流れる電流密度を測定する. 印加電位を変化させても電流密度がほぼ一定とみなせるときの電流密度である限界電流密度($I_{\text{lim}}/\text{Am}^{-2}$)は, バルク濃度($b_c/\text{mmol L}^{-1}$), 拡散層の長さ(δ/m), ファラデー定数($F/\text{C mol}^{-1}$), 拡散定数($D/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), 電子数 n を用いて式(3)で表すことができる.

$$I_{\text{lim}} = nFD^b c/\delta \quad (3)$$

式(3)より, 限界電流密度はバルク濃度に比例する.

Fig. 1 に条件①, ②, ③, ④のカソード分極曲線を示す. $-0.9 \sim -1.1 \text{ V}$ の印加電位域において, 条件③では電流密度が増加しているが, 他の条件①, ②, ④ではこのような増加はみられない. Te 単元素浴(条件③)での電析では, $-0.5 \sim -0.9 \text{ V}$ で式(4)の反応が起こり, $-0.9 \sim -1.1 \text{ V}$ で式(5), 式(6)の反応が起こっていると考えられる¹⁷⁾. H_2Te は気体である.

以上のことから, 混合浴では共析の過程において, 式(5)と式(6)の反応が抑制されていると考えられる.

また, $-0.65 \sim -0.8 \text{ V}$ の印加電位域において, 条件④の電流密度は条件③の電流密度よりも大きい. この印加電位域において, 条件①, ②における電流密度は小さいことから, Bi と Sb の単元素浴では析出反応がほとんど起こっていない

Fig. 1 Cathode polarization curve for simple and mix solution. (Condition①: $[\text{Bi}] = 1.17 \text{ mmol L}^{-1}$, ②: $[\text{Sb}] = 0.833 \text{ mmol L}^{-1}$, ③: $[\text{Te}] = 1.00 \text{ mmol L}^{-1}$ and ④: $[\text{Bi}] = 1.17 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Sb}] = 0.833 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Te}] = 1.00 \text{ mmol L}^{-1}$)

い。混合浴では Te の析出に伴って、Bi および Sb が析出することで、条件④の電流密度が大きくなっていると考えられる。

Fig. 2 にビスマス単元素浴(条件⑤), Fig. 3 にアンチモン単元素浴(条件⑥), Fig. 4 にテルル単元素浴(条件⑦)のカソード分極曲線をそれぞれ示す。なお試薬を含まない浴における LSV で測定された電流密度の値が十分小さいため、拡散限界電流密度域では H^+ の還元反応は無しと仮定する。Fig. 2, Fig. 3 では $-0.8 \sim -1.0$ V, Fig. 4 では $-0.7 \sim -0.9$ V における電流密度の加算平均値を限界電流密度とし、各曲線に対する限界電流密度を直線で示した。次に Fig. 5 に浴濃度と限界電流密度平均値の関係を示す。Fig. 2~Fig. 5 に示された結果より、単元素浴においては、限界電流密度の大きさと浴濃度は比例していることが分かる。これより、単元素浴では浴濃度によって電析量を制御することができる。

このことが、混合浴においても成り立つかを確かめるため、混合浴の LSV 測定を行った。Fig. 6 に条件⑧の混合浴, Fig. 7 に条件⑨の混合浴におけるカソード分極曲線を示す。Fig. 6, Fig. 7 では $-0.7 \sim -1.1$ V における限界電流密度の

加算平均値を限界電流密度とし、各曲線に対する限界電流密度を直線で示した。Fig. 6, 7 の拡散限界電流密度で曲線が上下に振動しているのは塩橋の状態がやや悪かったためである。また Fig. 8 に条件⑤と条件⑧におけるビスマス濃度と

Fig. 4 Cathode polarization curve for telluride solution. (Condition ⑦: $[\text{Te}] = 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 \text{ mmol L}^{-1}$)

Fig. 2 Cathode polarization curve for bismuth solution. (Condition ⑤: $[\text{Bi}] = 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 \text{ mmol L}^{-1}$)

Fig. 5 Relation between solution concentration and average of limiting current density.

Fig. 3 Cathode polarization curve for antimony solution. (Condition ⑥: $[\text{Sb}] = 0.300, 0.500, 1.00, 1.50 \text{ mmol L}^{-1}$)

Fig. 6 Cathode polarization curve for mix solution. (Condition ⑧: $[\text{Sb}] = 1.00 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Te}] = 1.60 \text{ mmol L}^{-1}$ and $[\text{Bi}] = 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 \text{ mmol L}^{-1}$)

Fig. 7 Cathode polarization curve for mix solution.
(Condition ⑨: $[Bi]=1.00 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Te]=1.60 \text{ mmol L}^{-1}$
and $[Sb]=0.200, 0.400, 0.600, 0.800, 1.00 \text{ mmol L}^{-1}$)

Fig. 8 Relation between bismuth concentration and average of limiting current density.
(Condition ⑤: $[Bi]=1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 \text{ mmol L}^{-1}$;
Condition ⑧: $[Sb]=1.00 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Te]=1.60 \text{ mmol L}^{-1}$ and
 $[Bi]=1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 \text{ mmol L}^{-1}$)

限界電流密度平均値の関係, Fig. 9 に条件⑥と条件⑨におけるアンチモン濃度と限界電流密度平均値の関係を示す. なお, Fig. 8, Fig. 9 ではすべての金属イオンが拡散限界になっている. Fig. 6~Fig. 9 に示された結果より混合浴においても, 限界電流密度の大きさと Bi および Sb 濃度は比例していることが分かる. したがって, 混合浴においても単元素浴と同様に浴の濃度によって電析量を制御し, 膜の組成を制御できると考えられる. 次節で膜の組成分析の結果を示し, これを検証する.

3.2 電解浴組成と電析膜組成の関係

電解浴と膜中の $[Bi]/[Sb]$ 組成比の関係を求めるため印加電位 -0.7 V , -0.8 V , -0.9 V , $[Bi]/[Sb]$ (電解浴) $0 \sim 13$, で定電位電析を行った. EDX による電析膜の組成分析の結果を Fig. 10 に示す. Fig. 10 より, 電析膜の組成比 $[Bi]/[Sb]$ は電解浴の濃度比 $[Bi]/[Sb]$, および印加電位によって変化することが分かった. $[Bi]/[Sb]$ (膜) を x , $[Bi]/[Sb]$ (電解浴) を y とすると, $[Bi]/[Sb]$ (電解浴) と $[Bi]/[Sb]$ (膜) の関係は, 各印加電位において, 式(7) (-0.7 V), 式(8)

Fig. 9 Relation between antimony concentration and average of limiting current density.
(Condition ⑥: $[Sb]=0.300, 0.500, 1.00, 1.50 \text{ mmol L}^{-1}$,
Condition ⑨: $[Bi]=1.00 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Te]=1.60 \text{ mmol L}^{-1}$ and
 $[Sb]=0.200, 0.400, 0.600, 0.800, 1.00 \text{ mmol L}^{-1}$)

Fig. 10 Relation between $[Bi]/[Sb]$ ratio in solution and $[Bi]/[Sb]$ ratio in film determined by SEM-EDX.

(-0.8 V), 式(9) (-0.9 V)で示される.

$$y = 0.007x^3 - 0.027x^2 + 0.4895x - 0.0071 \quad (7)$$

$$y = -0.0021x^3 + 0.0341x^2 + 0.2416x + 0.175 \quad (8)$$

$$y = 0.0107x^3 - 0.1969x^2 + 1.314x - 0.2976 \quad (9)$$

3.3 物性評価

式(7), (8), (9)より, 浴の組成比 $[Bi]/[Sb]$ から膜の組成比 $[Bi]/[Sb]$ を求め, 薄膜 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ における x の値を求める. この x の値によって物性を評価する.

3.3.1 XRD 分析

Fig. 14 に X 線回折図を示す^{18,19)}. Fig. 11 より, $2\theta = 28^\circ$ 付近において 2 つのピークが顕著に確認できる. 左側ピークは Bi_2Te_3 の (015) 面, 右側のピークは Sb_2Te_3 の (015) 面によるものである. 他の研究では, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ の X 線回折図の $2\theta = 40^\circ$ 付近において, (1010) 面や (110) 面のピークが報告されている²⁻⁵⁾. しかし, Fig. 11 ではそれらのピークはほとんどみられない. したがって, 電析法は結晶配向性が強い作製方法である.

$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 熱電素子は電気伝導度に関して異方性を持ち, c 面に結晶配向した時, 電気伝導度は最も高い値となる²⁰⁾.

(015)面は比較的 c 面に近い面である．したがって，(015)面への結晶配向が大きくなることは電気伝導度増大に有効であると考えられる．また Fig. 11 より，絶対値の小さい印加電位で電析した薄膜の方が，より大きい(015)面ピークを示している．したがって，絶対値の小さい印加電位で電析した薄膜の方が，より大きい電気伝導度をもつのではないかと予想される．次節で電気伝導度測定結果を示し，検証を行うこととする．

3.3.2 ホール効果測定

Fig. 12 に電気伝導度の測定結果を示す．横軸の値は， $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ における x である．Fig. 12 より， $x=0.4\sim0.6$ において電気伝導度が低下している．なお本研究では電析後熱処理を行っていない．それによって，電気伝導度のばらつきが大きくなってしまったのではないかと考えられる．また，どの x の値においても，印加電位 -0.7 V で電析した膜の方が大きな電気伝導度を示している．これより，印加電位の絶対値を小さくし，(015)面への結晶配向を大きくすることによって，電気伝導度を大きくすることができることが分かる．

3.3.3 ゼーベック係数

Fig. 13 に $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ のゼーベック係数 (α/VK^{-1}) を示す．Fig. 12 と同様に，横軸の値は $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ における x である．Fig. 13 より， $x=0.55\sim0.6$ 付近においてゼーベック係

数の絶対値が大きくなっていることが示されている．さらに， $x=0.6$ 付近を境にゼーベック係数の正負が入れ替わっている．ゼーベック係数が正の時，素子は p 型であり，ゼーベック係数が負の時，素子は n 型である．したがって，Bi と Sb の割合を制御することで，p 型と n 型の両方を作製することが可能である．通常， BiSbTe 合金は p 型特性を示すが，電析法で作製された熱処理前の薄膜は n 型のものも報告されている²¹⁾．

3.3.4 パワーファクター

Fig. 14 に $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ のパワーファクターを示す．今回得られた薄膜の中では，印加電位 -0.7 V ， $x=0.358$ の薄膜が最も大きなパワーファクターを示した．

Fig. 11 X-Ray diffraction patterns of the films.

Fig. 12 Electrical conductivity (σ) of the films.

Fig. 13 Seebeck coefficient (α) of the films.

Fig. 14 Power factor ($\sigma\alpha^2$) of the films.

Table 4 Comparison between this research and other research on power factor of this compound.

Process	Composition	Power factor, $P/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
Electrodeposition (this research)	$\text{Bi}_{0.358}\text{Sb}_{1.642}\text{Te}_3$ (-0.7 V)	0.000299
Powder sintering method ²⁾	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	0.00265
Magnetron cosputtering ²²⁾	$\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_3$	0.00274
Spark plasma sintering ³⁾	$\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$	0.00314
Pulsed electroplating ²³⁾	$\text{Bi}_{0.38}\text{Sb}_{1.43}\text{Te}_{3.19}$	0.000287
Electrodeposition (dimethyl sulfoxide solution) ²⁴⁾	$\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.53}\text{Te}_{2.98}$	0.000340

Table 4 に他の研究との比較を示す．今回本研究で作製した熱電素子のパワーファクターは他の研究と比較すると，一桁ほど小さい．しかし，これは電気伝導度の小ささに由来するものである．電気伝導度が小さいということは熱伝導度も小さい可能性がある．そのため，性能指数 Z で評価した場合，他の方法と近い値となる可能性も考えられる．

4. 結 言

本研究では，NTA 添加の塩基性浴における $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ の電析実験を行い以下の知見を得た．

- (1) 限界電流密度を示す $-0.7 \sim -1.0$ V の印加電位による $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ の電析では，浴濃度により電析膜の組成を制御することができる．
- (2) 同じ組成の浴からの電析においても，印加電位の大きさによって，薄膜の組成は異なる．
- (3) 印加電位の絶対値が小さいほど，結晶は(015)面へ優先配向し，それに伴って電気伝導度が大きくなる．
- (4) $x < 0.6$ で n 型(キャリアが電子)， $x > 0.6$ で p 型(キャリアがホール)の熱電素子の作製が可能である．

文 献

- 1) The Ceramic Society of Japan, The Thermoelectric Society of Japan: *Netudenhennkann-zairyou*, (2005) pp. 3-128.
- 2) H. Kim, S. M. Choi, W. S. Seo and D. I. Cheong: *Nanoscale Research Letters* **7**(2012) 1-6.
- 3) C. Chen, D. W. Liu, B. P. Zhang and J. F. Li: *J. Electronic Materials* **40**(2011) 942-947.
- 4) V. Damodaradas and N. Meena: *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 3489-3495.
- 5) Z. Chen: The master's thesis of Waseda University, (2012) pp. 2-63.
- 6) J. Miyazaki: Kaken, 08243210 (1997).
- 7) J. Song, X. Chen, Y. Tang, Q. Yao and L. Chen: *J. Electronic Materials* **41**(2012) 3068-3069.
- 8) M. Miyake, K. Murase, T. Hirato and Y. Awakura: *J. Electroanalytical Chemistry* **562**(2004) 247-253.
- 9) I. Nisida: *Challenge of Intelligence for Future Break Through*, No. 180, (Sipac, Tokyo, 2001) pp. 9-17.
- 10) Dennki - mekki - kennkyuukai: *Gendai - mekki - kyohonn*, (Nikkann-Kogyou-sinbunnsya, Tokyo, 2011) pp. 2-82.
- 11) Y. Awakura and T. Hirato: *Zairyou-dennki-kagaku*, Textbook at Kyoto University, (1996) pp. 25-112.
- 12) T. Shindo, Y. Nakatani and T. Oishi: *Toushiba Review* **63** No. 2 (2008) 7-10.
- 13) F. H. Li and W. Wang: *Electrochim. Acta* **55**(2010) 5000-5005.
- 14) F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K. H. Lee and N. V. Myung: *Electrochim. Acta* **53**(2008) 8103-8117.
- 15) Central Research Institute of Electric Power: *Development way of thermoelectric element, W99025*, (2000) pp. 1-22.
- 16) T. Hiramoto, S. Sugiyam, Y. Ishimori and A. Fuwa: *J. Japan Inst. Metals* **72**(2008) 745-750.
- 17) M. S. Martín-González, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands and A. M. Stacy: *J. Electrochem. Soc.* **149**(2002) C546-C554.
- 18) JCPDS data No. 15-0863.
- 19) JCPDS data No. 89-3725.
- 20) I. Terasaki: *Materia Japan* **43**(2004) 411-417.
- 21) S. Watanabe: Japan Patent Kokai, 1998-703317, (1998).
- 22) M. Tan, Y. Deng, Y. Wang, B. Luo, L. Liang and L. Cao: *J. Electronic Materials* **41**(2012) 3031-3038.
- 23) L. M. Goncalves, C. Couto, P. Alpin, D. M. Rowe and J. H. Correia: *Mater. Sci. Forum* **514-516**(2006) 156-160.
- 24) V. Richoux, S. Diliberto and C. Boulanger: *J. Electronic Materials* **39**(2010) 1914-1919.