Fabrication of nanoparticle Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} thin films and their thermoelectric properties

○ 永井 大資 (九州工大院)
田中 三郎 (九州工大院)
正 塚本 寛 (九州工大)

正 木原 正裕 (九州工大院)
正 宮崎 康次 (九州工大)

Daisuke NAGAI, Masahiro KIHARA, Saburo TANAKA, Koji MIYAZAKI and Hiroshi TSUKAMOTO
Kyushu Institute of Technology, Hibikino 2-4, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0196

Key Words: nanoparticles, thermoelectric material, thin film, coating method

1. 緒言

熱電半導体を用いたジェネレータ、温度コントローラ、センサなど熱電装置には高い効率を示す材料、低コストの製造方法、装置の小型化が要求される。これらの要求を満たすのがナノ粒子から作製された熱電半導体薄膜である。

まずナノ粒子から成る熱電半導体は高性能である。熱電材料の性能はゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、温度 T 、熱伝導率 κ から成る無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で決まる。 $S^2 \sigma$ はパワーファクタである。高性能な熱電半導体は高いパワーファクタと低い熱伝導率で実現する。ナノ粒子熱電半導体はナノ粒子の粒界と多孔ナノ構造でフォノンが散乱され、熱伝導率が低くなる^[1-2]。加えて薄膜にすることでパワーファクタは電子閉じ込め効果により向上する。

またナノ粒子を使うことはスピンコートやインクジェットといった塗布法による成膜プロセスが可能となり、一般的な薄膜作製方法である PVD 法や CVD 法よりも迅速に成膜が可能で材料利用効率も高く、良質な回路やパターンを作製できるため、低コスト化や小型化に適している。

本研究では液相プロセスにより p 型 Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} ナノ粒子熱電半導体薄膜を作製し、結晶構造の調査と熱電特性の測定を行った。

2. 実験

2-1 p 型 Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} ナノ粒子熱電半導体薄膜の作製 本研究ではナノ粒子をビーズミル法により作製した。まず遠心噴霧法により作製した平均粒径 20 μ m の p 型 Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} 粒子を出発原料として用意する。粒子の合計重量は 200g である。湿式粉碎のために有機溶媒として α テルピネオール 500g、ビーズには粒径 0.2 μ m の ZrO₂ 粒子 500g を用意する。Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} 粒子と α テルピネオールと ZrO₂ ビーズの混合液を湿式ビーズミル機 (アシザワ・ファインテック株式会社) により 3800rpm で 7 時間運転してナノ粒子を作製する。次に α テルピネオール溶媒を蒸発させるために、電気加熱炉で 150 $^{\circ}$ C、10 時間加熱する。その時乾燥したナノ粒子とトルエンと界面活性剤 (Solspers 39000, AVECIA) を重量比 40:20:1 で混合する。最後に基板にコーティング法でナノ粒子薄膜を塗布して水素雰囲気中で焼結する。まずナノ粒子溶液をアルミナ基板に滴下し、基板を傾けて余分な溶液を除去する。アルミナ基板上の薄膜は均一な 1 μ m の厚さにする次にサンプルを電気加熱炉に入れ、1Pa まで空気を抜き、高純度アルゴンガス (99.999%) で 5 回掃気する。その後炉内を大気圧水素ガスで充填させ、焼結時に 0.3slm で水素ガスを注入する。焼結条件は 300 $^{\circ}$ C から 500 $^{\circ}$ C の間で 60 分間、昇温速度は 5K/min で行った。サンプルを空冷後 SEM でサンプルの断面形態、XRD で結晶配向を調べた。図 1 は 300 $^{\circ}$ C で焼結した時のナノ粒子薄膜の SEM 写真である。図 1 から粉碎した粒子の粒径は 200nm 以下であった。図 2 はレーザ回折と散乱法による粒径分布の結果である。図 2 より粒径 30nm から 200nm の範囲で平均粒径 50nm を示し、出発材料の 1/400 であった。

Figure 1. SEM micrograph of p-type Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} nanoparticles

Figure 2. Size distribution of p-type Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} nanoparticles

2-2 サンプルの熱電特性の評価 ゼーベック係数は、薄膜の片側を放熱板、反対側をヒータにつなげ、両端の電位差と温度差を測定することで評価された。電気伝導率は 4 端子法により測定された。熱伝導率は 3 ω 法により測定された^[3]。図 3 は熱伝導率測定を行うサンプルの概略図と顕微鏡写真である。まずナノ粒子薄膜の上に 1 μ m の SiO₂ 膜をスパッタリング法により積層速度 0.12nm/s で作製する。次にサンプルの上に Al 薄膜線を電子ビーム蒸着させて作製する。薄膜線の幅は 20 μ m でヒータまでの長さは 2mm である。ナノ粒子薄膜と SiO₂ 膜は Al 線の幅よりはるかに細いため、熱流方向は薄膜に対して垂直方向である。

3. 結果と考察

3-1 結晶構造の評価 図 4 は各焼結温度における薄膜の断面 SEM 写真である。図 1 より 300 $^{\circ}$ C で焼結した時のサンプルには均質な粒径のナノ粒子が見られた。しかし、図 4 では焼結温度が 300 $^{\circ}$ C より高いサンプルでは薄膜上にナノ粒子同士が結合して六角形の結晶薄片が生成しているのが観察でき、焼結温度が高くなるほど、その結晶薄片が成長している傾向が見られた。

図 5 は各焼結温度でのナノ粒子薄膜の XRD 結果である。結果から焼結温度に関係なくサンプルの結晶化度が良好であるが、優先結晶方位が見られない。

3-2 熱電特性の評価 図 6 は各焼結温度での室温におけるサンプルのゼーベック係数と電気伝導率の測定結果である。結果より電気伝導率は 300 $^{\circ}$ C で一番低く、焼結温度が高くなっていくほど改善されている。これは焼結温度が低いほどナノ粒子表面に残った界面活性剤が電子の伝達を阻み、高温になるにつれ界面活性剤が蒸発し、ナノ粒子同士の結合が起こ

Figure 3. Schematic structure and image of a sample for the measurement of the thermal conductivity using 3ω method. (a) in-plane structure, (b) cross-plane structure, (c) surface micrograph

Figure 6. In-plane Seebeck coefficient and electrical conductivity of p-type Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} nanoparticle thin films as a function of the sintering temperature.

Figure 7. Cross-plane total thermal conductivity, the lattice and the electronic thermal conductivities of p-type Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} nanoparticle thin films as a function of the sintering temperature.

Figure 5. X-ray diffraction patterns of p-type Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} nanoparticle thin films after sintering at various temperatures. The peaks indicated by the open circles are detected from the alumina substrates.

Figure 8. Dimensionless figure of merit of p-type Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} nanoparticle thin films as a function of the sintering temperature.

るためである。また 500°Cでの電気伝導率は同じ組成のバルク合金の値より低い。ナノ粒子の粒界で電子が散乱していると考えられる。一方ゼーベック係数は焼結温度が高くなると低下している。これは焼結により薄膜中の元素が消散したことによると考えられる。

図7は各焼結温度における室温のナノ粒子薄膜の電子熱伝導率(κ_e)と格子熱伝導率(κ_l)、そしてその合計の熱伝導率(κ_{total})である。κ_eはWiedemann-Frantz則から測定した電気伝導率の値を用いて計算した。κ_lは3ω法で測定した薄膜のκ_{total}からκ_eを差し引くことで得られる。結果から高温になるにつれκ_eは大きくなり、逆にκ_lは小さくなっている。これは電子の輸送を阻み、熱輸送の媒体となっていた界面活性剤が蒸発したためである。また焼結温度 500°Cの時の熱伝導率 0.18W/(m·K)はバルクの熱伝導率より大幅に小さく、さらに超格子 Bi₂Te₃/Sb₂Te₃のc軸方向の熱伝導率の半分である^[4]。この事実からナノ粒子粒界でフォノン散乱していると考えられる。

図8は図6と図7の電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率を基に計算した各焼結温度における室温での無次元性能指数である。最も高い性能指数は焼結温度 350°Cの時の ZT=0.16 でバルク(ZT=0.8)や超格子(ZT=2.4)に比べ低かった^[4]。これ

はゼーベック係数と電気伝導率が小さかったためである。

4. 結言

本研究では p 型 Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} ナノ粒子熱電半導体を用いてコーティング法により薄膜を作製し、作製したサンプルの結晶構造を調べ、さらに各焼結温度における室温での性能指数を評価した。ビーズミル法で作製したナノ粒子は平均粒径 50μm で優先結晶方向が無く、結晶化度の高い粒子であった。このナノ粒子を用いて塗布法で作製した Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} 薄膜の熱伝導率はバルクや超格子 Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ と比べても小さい値であったが、ゼーベック係数と電気伝導率が小さかったため、最も高い性能指数は焼結温度 350°Cの時の ZT=0.16 でバルクより低い値となった。今後、電気的特性を改善するために作製方法の更なる工夫が必要である。

参考文献

- [1] Toprak M. S. et al., 2004 Adv. Funct. Mater 14 1189.
- [2] Song D. W. et al., 2004 Appl. Phys. Lett. 84 1883.
- [3] Takashiri M. et al., 2007 J. Appl. Phys. 101 074301.
- [4] Venkatasubramanian R. et al., 2001 Nature 413 597.