

高性能熱電変換物質 BiTe 及び周辺物質の X 線光電子分光の実験 XPES experiment on high efficient thermoelectric crystal BiTe and related materials

堀 秀信^a、岩崎秀夫^a、山本良之^a、佐野精二郎^b、青山生人^b、野嶋建宏^a

Hideonobu Hori^a, Hideo Iwasaki^a, Yoshiyuki Yamamoto^a, Seijiro Sano^b, Ikuto Aoyama^b, Tatsuhiro Nojima^b

^a北陸先端科学技術大学院大学、^b(株)小松製作所

^aJAIST, ^bKomatsu Ltd.

高性能熱電変換物質である (Bi,Sb)₂Te₃ の電子状態を調べるために、大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU において硬 X 線光電子分光を行った。p 型の多結晶焼結体、単結晶と n 型の多結晶焼結体の試料について、室温から 20 K までの光電子スペクトルを測定し、熱電特性と比較を行った。

Hard x-ray photoemission spectroscopy of high efficient thermoelectric material (Bi,Sb)₂Te₃ was carried out at BL47XU beamline in SPring-8 synchrotron radiation facility. Photoemission spectra were recorded for p-type conductive polycrystalline sintered samples, single crystal and n-type sintered sample at room temperature and down to 20 K. These results were compared to the thermoelectric properties of the samples.

背景と研究目的

最近の熱電変換素子の性能は著しく向上しており、更に 20-30% 性能が良くなれば、世界の冷蔵庫は全て熱電変換素子に置き換わるであろう、というところまで発展してきている。このような背景の下で、我々は、現在実用化されている室温以上で高性能な熱電変換物質、(Bi,Sb)₂Te₃ のエネルギー構造と物性を調べ、その異常に高い性能の原因を明らかにし、これからの物質開発の方向を探ろうと考えた。

熱電変換物質では、試料の高温側で電荷の速度が速いため電荷密度はより希薄になり、低温側ではより濃厚になる事が直接起電力として効いてくると考えてよい。熱起電力の異常に大きい物質で電荷密度の差を生じさせて

いるものは、伝導に参与する電子系全体の、有効質量の平均の温度変化が当該温度内で大きいことからくると思われる。そのためにはバンド構造に特徴があって、そのような有効質量の平均値の温度変化が室温以上でも大きいのではないかと思われる。我々はそのような考え方の上で (Bi,Sb)₂Te₃ の単結晶と、異常に大きな性能指数をもつ (Bi,Sb)₂Te₃ の焼結体のバンド構造とそれらの温度変化を比較し、調べることによってその理由を明らかにしようとした。さらに (Bi,Sb)₂Te₃ の性能が高い理由の重要なファクターは微結晶の焼結体であるにもかかわらず、電気伝導度が単結晶と比べて、それほど変わらないことが分かっていることである。このことは微結晶界面間

にほとんどショットキーバリアーなどの影響がなく、極めて金属的であることが原因と思われる。単結晶の Bi_2Te_3 はバンドギャップ 160meV の典型的な狭ギャップ半導体であり、実際に低温で電気抵抗が非常に大きくなっていること考えると、その原因を調べることも重要である。上記のバンド構造とその温度変化の観測に加えて、我々のグループで新たに開発した熱電特性測定技術で得られた結果と比較することで機構を明らかにする。

この熱電特性測定技術については、熱電変換性能の指数を物質の交流抵抗と直流抵抗を測るだけで手軽にしかも試料の各場所で正確に測る方法（ハーマン法）の実用化に我々は世界で初めて成功した [1-3]。それ以前はこの方法は精度が悪く使えない方法だと思われていたものである。そのため性能の指数をもとめるときは、ペルチェ係数、熱伝導度などの多くの物理量を測らなければならず、とても高い精度で測ることは期待できなかった。我々はハーマン法によりすでに、界面と内部で性能指数が異なるという、試料全体に一定という常識を覆す結果を得て発表した [4]。光電子分光実験としてはこのような事を含め界面と内部の物性の違いも調べることを計画した。しかし、通常の光電子分光法では、物質表面の影響が大きく、真の電子状態を調べることが困難であった。本研究で用いた高フラックス硬 X 線がもたらす、バルク敏感な光電子分光法は、本研究で対象としている表面酸化の影響が大きい焼結体のような試料の本質的な電子状態を調べる上で大変優れた手法であり、この手法で得られる結果は他の手法では得ることのできない貴重な情報である。

実験

実験は BL47XU の高分解能硬 X 線光電子分光装置を用いて行った。試料は SPS(Spark Plasma Sintering 法)で作製した $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ の焼結体（試料 A）、(株)小松製作所より提供いただいた、実際に熱電変換モジュールに使用されている $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ の焼結体（試料 B）、 $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ 単結晶（試料 C）（以上の 3 試料は p 型伝導）、(株)小松製作所より提供いただいた n 型の $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ の焼結体（試料 D）の 4 種類である。試料は、無酸素銅でできたホルダーに銀ペーストで固定し、クライオスタットで冷却することにより室温から 20 K までの温度範囲で試料温度を変化させた。硬 X 線の入射方向と試料表面は 5 度の角度を満たす配置で、励起エネルギーは 8keV を用いて光電子分光測定を行った。

結果、および、考察

図 1 に 20 K での価電子帯光電子スペクトルをそれぞれの試料に対して測定した結果を示す。図のように p 型焼結体試料 (A,B) と単結晶試料 (C)、n 型焼結体試料 (D) で大

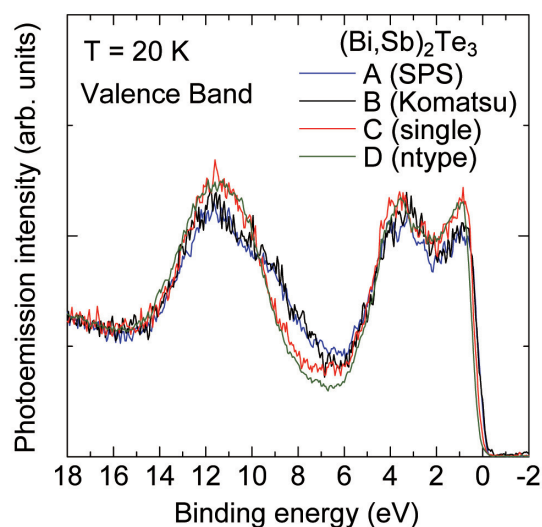


Fig. 1 Photoemission spectra of valence band at 20 K for $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ samples.

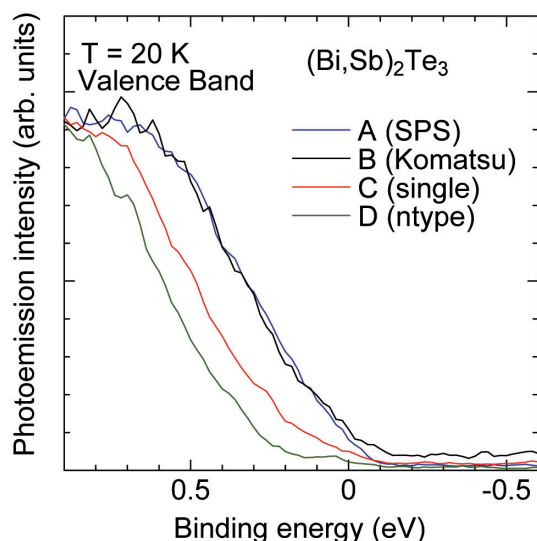


Fig. 2 Photoemission spectra near the Fermi edge at 20 K for $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ samples.

大きく異なる電子状態が観測された。p 型、n 型ともに 0-6 eV と 8-14 eV にバンドが存在するが、この構造は第一原理計算による Bi_2Te_3 電子状態と極めてよく一致しており、0-6eV は Bi,Te の p 軌道由来、8-14eV は s 軌道由来であるとされている [5]。試料 A と B はキャリア濃度が異なり、熱電変換指数は試料 B の方が大きいが、2 つの間に大きな差異は認められず、また室温のスペクトルとも大きな変化は観測されなかった。一方、試料 C と D では 8eV 付近の状態密度が減少して、11eV 付近に増加が見られる傾向があった。

図 2 にフェルミ端近傍を詳細に測定した光電子スペクトルを示す。全ての試料で金属的なフェルミ端が観測され、伝導測定による金属的な温度変化の振る舞いと一致した。また、n 型試料ではギャップ内に不純物準位が観測された。

今後の課題

今回、測定を行ったのは室温と低温での光電子スペクトルである。実用化されている熱電変換素子の性能指数が最も高くなるのは室

温より高い温度であるため、より詳細なメカニズムを明らかにするためには、室温以上の温度での測定が望まれる。現在、高温用試料ホルダーを製作中であり、今後測定を行いたいと考えている。

参考文献

- 1) H. Iwasaki, M. Koyano and H. Hori, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6606-6609.
- 2) H. Iwasaki, S. Yokoyama, T. Tsukui, M. Koyano, H. Hori and S. Sano, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 3707-3708.
- 3) H. Iwasaki, M. Koyano, Y. Yamamura and H. Hori, Sol. Sta. Comm. **130** (2004) 507-510.
- 4) H. Iwasaki, H. Hori and S. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L1141-L1143.
- 5) P. Larson, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, Phys. Rev. B **61** (2000) 8162.

論文発表状況・特許状況

投稿準備中

キーワード

・ 熱電変換物質

一般に、半導体もしくは金属に温度勾配を加えると起電力が発生し、熱を電力に変換することが出来る。この変換効率を表す熱電変換指数 ZT の高い物質の開発研究が行われており、廃熱から電気エネルギーを取り出すなど、クリーンなエネルギー材料として注目されている。