メカニカルアロイングで試作した $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ 熱電材料の熱伝導率の焼結温度依存性^{*1}

濱千代 崇^{*2} 蘆田 茉希^{*2} 長谷崎和洋

島根大学総合理工学部物質科学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 7 (2009), pp. 491-494
© 2009 The Japan Institute of Metals

Fine Measurement of Thermal Conductivity for $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ Compounds

Takashi Hamachiyo^{*2}, Maki Ashida^{*2} and Kazuhiro Hasezaki

Department of Material Science, Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue 690-8504

The $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ samples were prepared by mechanical alloying followed by hot pressing. Grain sizes were controlled in a range from 1 to 10 μm by controlling the sintering temperature in a range from 623 to 773 K. A fine measurement system was constructed for thermal conductivity based on the static comparison method. The thermal conductivity of the sample was 1.397 W/mK. The system has an accuracy of less than 1% for 1.411 W/mK of the reference quartz. The thermal conductivity was 0.89 W/mK for the sample sintered at 623 K, where the grain size of 1.75 μm was measured by scanning electron microscopy (SEM). The thermal conductivity increased on the sample sintered at 673 K because of grain growth and decreased on those sintered at the temperatures from 673 to 773 K because the increase of pore size caused to decrease thermal conductivity. The increase of thermal conductivity for the samples sintered at temperatures above 773 K was affected by the increase of carrier concentration.

(Received December 22, 2008; Accepted March 24, 2009)

Keywords: thermoelectric semiconductor, bismuth telluride, thermal conductivity, mechanical alloying

1. 緒 論

Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の間に $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 固溶体を形成する BiTe 系化合物は、室温付近で良好な熱電性能を有する熱電材料として知られている。この化合物は、小型冷蔵庫用などの電子冷却材料として広く実用化されている。熱電性能を評価する指標として、 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ で示される無次元性能指数が用いられている。ここで、 α はゼーベック係数 (V/K)、 σ は電気伝導率 (S/m)、 κ は熱伝導率 (W/mK)、 T は温度 (K) である。一般に熱電材料の熱電性能を向上させる手法として、結晶粒を微細化して熱伝導率を低減することが試みられている。メカニカルアロイング(MA)に代表される粉末冶金プロセスは、結晶粒を微細化しさらに均一組成の粉末を得る手法として熱電材料の製造に採用されている^{1,2)}。フォノンが結晶粒界で散乱されるため、同じ材料組成では、単結晶材より微細粒材のほうが熱伝導率は低くなることが報告されている。BiTe 系熱電材料について、結晶粒径と熱伝導率の関係は詳しく調査されていないのが現状である。その理由は、熱電材料の熱伝導率が数 W/mK 以下と比較的低く、精度の高い測定が困難であるためである。一般に熱伝導率測定方法として利用されているレーザーフラッシュ法は、測定精度が低くおよそ $\pm 10\%$ 程度の精度であることが知られてい

る³⁻⁵⁾。

本研究では、結晶粒径と熱伝導率の関係を明らかにするために、レーザーフラッシュ法と比べ測定精度の高い静的比較法を使った熱伝導率測定装置を製作した。BiTe 系熱電材料の MA 粉をホットプレスし、焼結温度の変化に伴う熱伝導率を含む熱電特性の挙動を調査した。

2. 実 験 方 法

MA 粉は、室温付近で熱電性能が高い p 型の $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_{3.0}$ の化学量論組成に、キャリア濃度制御のため 0.07 mass%Te を添加した組成とした。各構成元素 Bi, Sb, Te の純度は 5N であり、所定の組成に秤量後、アルゴンガス雰囲気中で窒化ケイ素製の粉砕ボールとともに投入し、ステンレス鋼の容器に封入した。遊星ボールミリング装置を用いて 30 時間 MA を実施した。MA 後の粉体の熱的安定性を評価するために示差熱重量分析(DTA-TG)による測定を行った。アルミナ容器を用いて、窒素気流中、20 K/min の昇温速度で、300 から 973 K までを DTA-TG の測定条件とした。

MA 後の粉体を炭素製のプレス型にセット後、39 MPa の圧力で 10 時間ホットプレスすることで焼結体を得た。623 ~ 823 K の温度範囲でホットプレスを行った。

得られた焼結体は、切断し光学顕微鏡(OM)と電子顕微鏡(SEM)による組織観察、熱伝導率およびゼーベック係数の測定を行った。粒径の測定には、linear intercept technique を

^{*1} Mater. Trans. **50**(2009) 167-170 に掲載

^{*2} 島根大学大学院生(Graduate Student, Shimane University)

Fig. 1 The schematic diagram of the constructed thermal conductivity measurement system based on static comparison method.

用いた⁶⁾.

熱伝導率は、静的比較法による熱伝導率測定装置を製作し、測定を行った。Fig. 1 に製作したシステムの概念図を示す。測定システムは、真空容器内に設置した基準比較物質の石英、測定サンプル、温度測定用銅製プレート、フィルムヒーター、熱電対およびヒートシンクから構成される。基準比較物質として $\kappa_{\text{ref}} = 1.411 \text{ W/mK}$ の熱伝導率を有する石英を使用した。測定サンプルと基準比較物質の石英は、直径 10 mm の温度測定用銅製プレートで挟み込み、サンドウィッチ状に積層した。外乱となる側面壁への熱輻射を極力抑制するために、厚さ 0.8 mm のフィルムヒーターを熱源として用いた。水冷のヒートシンクを低温側として使用した。静的比較法による熱伝導率は、式(1)で与えられる。

$$\kappa_s = \kappa_{\text{ref}} \{A_{\text{ref}} \Delta T_{\text{ref}} L_{\text{ref}} / A_s \Delta T_s L_s\} \quad (1)$$

ここで κ , A , ΔT , L は、それぞれ熱伝導率、面積(m^2)、温度差(K)、厚み(m)を示す。添え字の s と ref は、測定サンプルと基準比較物質の石英をそれぞれ示す。

熱電特性の一つの指標であるゼーベック係数は、熱起電力(E)と温度差(ΔT)の線形性が確保されているとして、直径 10 mm、厚み 1 mm の測定サンプルの厚み方向に温度差 3 K を与えた状態で $\alpha = E / \Delta T$ により室温での測定を行って評価した。

3. 結果および考察

製作した静的比較法による熱伝導率測定システムの測定精度を評価するために、比較および測定用に両者とも同じ基準比較物質の石英を用いた場合の温度差 ΔT と入力 P との関係を図 2 に示す。 R^2 は、相関係数(R)の二乗である決定係数であり、 $R^2 = 1$ を示した。式(1)に Fig. 2 の傾きを代入して熱伝導率の計算を行った。得られた石英の熱伝導率は、 1.397 W/mK であり、この測定システムは、基準比較物質である石英の 1.411 W/mK に対して 1% 未満の測定精度を有していることが明らかになった。

($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$) Te_3 組成の MA 粉の焼結温度を 623 から 823 K まで変化した焼結体の(1)研磨面の光学顕微鏡観察写真と

Fig. 2 Plots of input heating power P against temperature difference ΔT measured by the static comparison method. R^2 is authenticity coefficient given by regression analysis.

(2) エッチング表面の SEM 写真を Fig. 3 にそれぞれ示す。

Fig. 3(c-1)–(e-1) から、焼結温度が 723 K を超えると焼結体中に多くのポアが観察された。焼結体の結晶粒径は、焼結温度とともに $1.75 \mu\text{m}$ から $10.5 \mu\text{m}$ に増加した。

ポアの発生原因を明らかにするため、MA 粉の DTA-TG の昇温曲線を Fig. 4 に示す。873 K における吸熱ピークは、($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$) Te_3 の融点に一致した⁷⁾。TG 曲線は、723 K から減少を始めた。この理由は Te の蒸発によるものと考えられる⁸⁾。Fig. 3 と Fig. 4 から焼結温度が 723 K を超えると観察されるポアは、Te の蒸発により形成されたものと考えられる。

組織の変化による熱電特性の変化を明らかにするため、MA 粉の焼結温度に対する室温におけるゼーベック係数の測定結果を図 5 に示す。測定値は、焼結温度とともに減少する傾向がみられた。ゼーベック係数は、以下の式で定義されるキャリア濃度 n との関係がある⁹⁾。

$$\alpha = \frac{k}{e} \left\{ \gamma + \frac{5}{2} + \log \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{n h^3} \right\} \quad (2)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 e は電荷素量、 γ は散乱因子、 m^* は有効質量、 h はプランク定数である。

一般に Bi_2Te_3 系熱電材料のキャリア濃度は、Te の減少により、増加することが知られている。これらの結果と式(2)より、Te の減少はキャリア濃度を増加させ、ゼーベック係数は焼結温度とともに減少したものと推定される^{10,11)}。

MA 粉の焼結温度に対する室温での熱伝導率の依存性を Fig. 6 に示す。焼結温度が 623 K のとき、焼結体の平均粒径は $1.75 \mu\text{m}$ で熱伝導率は、 0.89 W/mK であった。焼結体の結晶粒径が 1.75 から $2.83 \mu\text{m}$ に増加することにより、焼結温度 673 K では熱伝導率が 1.01 W/mK まで増加した。673 から 773 K の熱伝導率の減少は、Fig. 3 の Te の蒸発によるポアの発生によって起こったと考えられる。さらに 773 から 827 K での熱伝導率の上昇は、以下の理由によるものと考えられる。一般に熱電材料の熱伝導率は、式(3)で与

Fig. 3 (1) Optical micrographs of polished surface and (2) SEM photographs of etched surfaces for the samples sintered at (a) 623 K, (b) 673 K, (c) 723 K, (d) 773 K and (e) 823 K, respectively.

Fig. 4 DTA and TG curves for $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ powder prepared by MA.

Fig. 5 Plots of Seebeck coefficient α at room temperature against sintering temperature T_s of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3 + 0.07$ mass% Te.

えられる。

$$\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{el}} \quad (3)$$

ここで κ_{ph} は格子熱伝導率, κ_{el} はキャリア熱伝導率である。Wiedemann-Frantz 則に従うと, κ_{el} は式(4)で表わされる。

$$\kappa_{\text{el}} = LT\sigma = LT\mu ne \quad (4)$$

ここで, L は Lorentz 数, μ はキャリアの移動度である。焼結温度の上昇とともに Te が蒸発することで, 焼結体のキャリア濃度は増加する。熱伝導率はフォノンとキャリアの和で

あることから, Te が蒸発することでキャリア濃度の増加により, キャリア熱伝導率が増加し, 全体としての熱伝導率が増加したと考えられる。

4. 結 論

本研究では, MA 法により $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ 熱電材料粉を合成した。この粉体を 623 から 823 K までの焼結温度で試作

Fig. 6 Plots of thermal conductivity κ at room temperature against sintering temperature T_s of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3 + 0.07$ mass%Te.

した焼結体について、組織観察による結晶粒径と製作した静的比較法による熱伝導率測定装置を用いて熱伝導率を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 静的比較法に基づいた熱伝導率測定装置を製作した。本装置により基準比較物質である石英の熱伝導率を測定したところ、1.397 W/mK であった。基準比較物質石英の既知の値である 1.411 W/mK と比較して、1%以下の測定精度を有している。

(2) 焼結温度を 623 から 673 K まで変化させた場合、結晶粒の成長より $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ 焼結体の熱伝導率は、0.89 から 1.01 W/mK に増加した。

(3) 焼結温度を 673 から 723 K まで変化させた場合、Te の蒸発とボアの形成により、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ 焼結体の熱伝導率は、1.01 から 0.82 W/mK に減少した。

(4) 723 K を超える焼結温度の場合、Te の蒸発によるキャリア濃度の上昇により、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_3$ 焼結体の熱伝導率は再び増加した。

静的比較法による基準比較物質石英の熱伝導率測定および技術的なアドバイスをいただいた御物質・材料研究機構の磯田幸宏主任研究員に感謝申し上げます。

文 献

- 1) K. Hasezaki, M. Nishimura, M. Umata, H. Tsukuda and M. Araoka: Mater. Trans., JIM **35**(1994) 428-432.
- 2) H. Kohri, X. Dauphin, K. Hasezaki, I. A. Nishida and I. Shiota: Proc. 20th International Conference on Thermoelectrics, Beijing, (2001) pp. 121-124.
- 3) T. M. Tritt: *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, ed. by D. Rowe, (CRC Press, New York, 2006) ch23, pp. 11-15.
- 4) T. M. Tritt: *Thermal Conductivity*, (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004) pp. 187-200.
- 5) T. Caillat, J. P. Fleurial and A. Borshchevsky: J. Phys. Chem. Solids **58**(1997) 1119-1125.
- 6) V. V. Mirkovich: J. Am. Ceram. Soc. **48**(1965) 387.
- 7) H. Scherrer and S. Scherrer: *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, ed. by D. Rowe, (CRC Press, New York, 2006) ch27, pp. 1-18.
- 8) Ed. by Y. Suga: *Thermoelectric semiconductor*, (Makisyoten, Tokyo, 1966) p. 317.
- 9) Ed. by Y. Suga: *Thermoelectric semiconductor*, (Makisyoten, Tokyo, 1966) pp. 100-103.
- 10) C. B. Sattethwaite and R. W. Ure, Jr: Phys. Rev. **108**(1957) 1164-1170.
- 11) K. Hasezaki: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metal. **54**(2007) 543-546.