メカニカルグラインディング法による 単相 β - Zn_4Sb_3 熱電材料の作製^{*1}

岡村 千夏^{*2} 上田 貴史^{*2} 長谷崎和洋

島根大学総合理工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 5 (2010), pp. 321-324
© 2010 The Japan Institute of Metals

Preparation of Single Phase β - Zn_4Sb_3 Thermoelectric Materials by Mechanical Grinding Process

Chinatsu Okamura^{*2}, Takashi Ueda^{*2} and Kazuhiro Hasezaki

Department of Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504

Single phase β - Zn_4Sb_3 was prepared by mechanical grinding (MG). Source materials for the Zn_4Sb_3 ingots were prepared using three different processes after the direct melting of constituent elements. The ingot was obtained by quenching the melt in water within an evacuated quartz ampoule and heat-treated for a total of 200 h in two stages at 723 K and 673 K. The resultant ingots were mechanically ground and sintered at 623 K by hot pressing. The sintered materials were obtained as crack-free single phase β - Zn_4Sb_3 and characterized by X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA) and thermoelectric property measurements. The thermal conductivity of the sintered materials was $0.88 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at room temperature and this value was slightly lower than that reported for the materials prepared by a conventional powder metallurgy method. Results indicate that the β - Zn_4Sb_3 single phase of the dimensionless figure of merit ranged from 1.06–1.31 at 573 K.

(Received December 2, 2009; Accepted February 8, 2010)

Keywords: thermoelectric material, β - Zn_4Sb_3 , mechanical grinding, figure of merit, zinc, antimony, powder metallurgy

1. 緒 言

β - Zn_4Sb_3 熱電半導体は、450~650 K の中低温領域で高い熱電性能を持つ p 型半導体材料として知られている^{1,2)}。 β - Zn_4Sb_3 熱電半導体は、原材料価格が比較的安価なことから、有害な鉛を含む高性能な鉛テルル系熱電材料に置き換わる可能性を有している^{2,3)}。熱電材料の性能は、無次元性能指数 $ZT = \alpha^2 \sigma \kappa^{-1} T$ で表わされる。(α : 温度差 1 K あたりの熱起電力, σ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率, T : 絶対温度) この無次元性能指数 ZT が高いほど、廃熱からの電気エネルギー回収効率が高いことが知られている。

Fig. 1 に Zn-Sb 二元系平衡状態図の一部を示す⁴⁾。 Zn_4Sb_3 には 3 つの相が存在する。 263 K 以下で安定な α 相, 263 K から 765 K に存在する β 相, 765 K 以上の γ 相である。

β - Zn_4Sb_3 熱電半導体の合成には、溶解法ならびに粉末冶金法が用いられている⁵⁻¹⁰⁾。溶解法で得られた β - Zn_4Sb_3 熱電半導体には、 γ 相から β 相へ変態する際に体積変化により発生する熱応力を原因とした亀裂が多数観察される。近年、直接溶解後に二段階熱処理することにより亀裂の無い β - Zn_4Sb_3 の合成に成功した¹⁰⁾。溶解後に急冷する場合は、熱応力により β - Zn_4Sb_3 内に亀裂が多数導入される。このため、 β - Zn_4Sb_3 緻密体の作製には、通常荒い粗粉に粉碎後焼結する

Fig. 1 A phase diagram for the Zn-Sb system⁴⁾.

^{*1} Mater. Trans. **51**(2009) 152-155 に掲載

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

粉末冶金法が用いられている¹⁾。

ところでメカニカルアロイング(MA)やメカニカルグラインディング(MG)などの微細結晶粒を有する粉体の合成法では、均質な材料が得られる報告例がある¹¹⁻¹⁴⁾。一般的に熱電材料では、熱伝導率は式(1)に示されるフォノンとキャリア成分から構成される。

$$\kappa = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{carrier}} = \kappa_{\text{phonon}} + L\sigma T \quad (1)$$

ここで、 L はローレンツ数である。

微細結晶粒は、フォノンが結晶粒界で散乱されるために、熱伝導率が低減されることが知られている。つまり、熱伝導率の低減により無次元性能指数 ZT が向上することが期待できる。しかしながら、単相の $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 熱電半導体は、MA による合成例はこれまで報告されていない¹¹⁻¹³⁾。これは、延性のある Zn はボールと容器の衝突により粉砕することが困難であり、粉砕時にメカノケミカル反応が進行せず、結果として Zn 量が不足した粉体が形成されるためと考えられる¹¹⁾。

そこで本研究では、MG により微細結晶粒を有する粉体を作製し、ホットプレス焼結後、単相化を目的に急冷のみを含む 3 種類の熱処理を行った。これにより、MA では作製困難であった単相の $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 熱電半導体作製を試みた。

2. 実験方法

インゴットの Zn_4Sb_3 の試作は構成元素を直接溶解し、その後水中に急冷した。急冷熱処理のみに加え、さらに異なる熱処理を行った。各構成元素 Zn, Sb の純度は 6N である。Fig. 2 に $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 熱電半導体を作製する MG プロセスのフローチャートを示す。

プロセスの違いは、急冷後の熱処理の有無および条件が異なる。具体的には、プロセス-1 では、熱処理無し、プロセス-2 では、723 K で 100 時間熱処理することでインゴット

を得た。プロセス-3 の 2 段階熱処理では、723 K で 100 時間、さらに 673 K で 100 時間熱処理を行った。最初の 723 K の熱処理は、高温 $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 相を低温 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 相に変態させるために行った。 $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 相が残留すると $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 相と $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 相の熱膨張率が異なるため、熱応力が発生し、材料合成時に多数の亀裂を生じる。この亀裂発生を防ぐために最初の熱処理を行った。673 K の第二の熱処理は、材料の均質化のために行った。

これら三種類の異なるプロセスで得られたインゴットをステンレス容器に投入し、窒化珪素セラミックス製ボールとともに粉砕した。MG プロセスの条件は、遊星ボールミルの速度 180 rpm で 100 時間とした。粉砕された粉体は、ステンレス製金型にセットし、ホットプレス焼結を行った。焼結条件は、アルゴンガス雰囲気、焼結温度 623 K、プレス圧力 147 MPa、加圧時間 1 時間とした。このような焼結過程を経て、3 つの異なるプロセスの MG 材を得た。

焼結体の密度は、室温でアルキメデス法により測定を行った。材料組織は、光学顕微鏡により観察した。焼結体の解析は、X 線回折(XRD)および示差熱分析(DTA)を用いて行った。XRD は $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用い 2θ は $20^\circ \sim 50^\circ$ とした。DTA 測定は窒素気流中でアルミナ容器を用い、20 K/min の昇温速度で 300 K から 873 K まで昇温して行った。

熱電性能の指標の一つであるゼーベック係数 α は、熱起電力(E)の線形性が確保されているとして、真空中で温度差(ΔT)を 3 K まで与えて $\alpha = E/\Delta T$ の関係から求めた。測定範囲は、300 K から 573 K である。ホール係数 R_H と電気伝導率 σ は、ホール電流 50 mA、磁場 0.5 T の条件で、真空中 van der Pauw 法により測定した。これもゼーベック係数と同様に測定範囲は、300 K から 573 K である。キャリア濃度 n は、 $n = 1/eR_H$ より求めた。ここで e は、電気素量である。熱伝導率は、静的比較法により測定を行った¹⁵⁾。

熱電性能は、パワーファクター $\alpha^2\sigma$ と無次元性能指数 ZT により評価した。

3. 結果および考察

Table 1 に MG 材の相対密度を示す。すべての MG 材は、相対密度 98% 以上の緻密体であった。光学顕微鏡観察においても、MG 処理前のインゴットに見られる急冷後の変態による応力を原因とした多くの亀裂やポアは、観察されなかった。つまり、緻密な材料を得るためには、粉砕および焼結が必要であることを示している。

Fig. 3 に MG 処理前後の MG 材の XRD パターンを示す。

Fig. 2 A schematic diagram of the MG process for the preparation of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Table 1 Thermal conductivity and relative density at room temperature for MG samples.

Sample	Thermal conductivity, $\kappa/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Density $/\text{g cm}^{-3}$	Relative density $/\%$
process-1	0.88	6.26	100
process-2	0.88	6.11	98
process-3	0.88	6.13	99

(Theoretical density: 6.20 g cm^{-3})¹⁶⁾

β - Zn_4Sb_3 相の回折ピークは、観測された回折ピークと一致し、他の物質を同定することは困難であった。

MG 処理前後の MG 材の DTA 昇温曲線を Fig. 4 に示す。

Fig. 3 XRD patterns of bulk samples before and after MG.

Fig. 4 DTA curves of bulk samples before and after MG.

680 K 付近で観察される微小な吸熱ピークは、 β - Zn_4Sb_3 相と Zn 相の共析反応に一致している。さらに 720 K 付近で観察される微小な吸熱ピークは、 ξ - Zn_3Sb_2 相と β - Zn_4Sb_3 相の共析反応に一致している。さらに 770 K 付近の吸熱ピーク (II) は、 β 相から γ 相への相変態に一致している。800 K 付近で観察される微小な吸熱ピークは、 γ - Zn_4Sb_3 相と Zn_5Sb_4 相の共析反応に一致している。820 K 付近で観察される微小な吸熱ピークは、 γ - Zn_4Sb_3 相と ZnSb 相の包晶反応に一致している。850 K 付近で観察される吸熱ピークは、 Zn_4Sb_3 相の融点に一致している。X 線回折と DTA 分析の結果は、この三種類の異なるプロセスすべてで、単相 β - Zn_4Sb_3 が得られることを示唆している。つまり溶解した Zn_4Sb_3 インゴットは、Zn (融点 692 K) のような延性を示す相が含まれず、金属間化合物である β - Zn_4Sb_3 から構成されている。一般に金属間化合物は脆性であり、粉砕ボールによる粉砕が容易であると考えられる。

Fig. 5 に MG 材のゼーベック係数の温度依存性を示す。すべてのプロセスの MG 材は p 型を示し、室温で $139 \sim 150 \mu\text{VK}^{-1}$ を示した。さらに温度依存性もすべてのプロセスで上昇傾向の同様な挙動を示した。Fig. 6 に電気伝導率の温度依存性を示す。すべてのプロセスの MG 材は室温で $2.85 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ から $3.12 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ を示した。さらに温度依存性もすべてのプロセスで一定傾向の同様な挙動を示し、

Fig. 5 Seebeck coefficient versus temperature for the MG samples.

Fig. 6 Electric conductivity versus temperature for the MG samples.

Fig. 7 Power factor versus temperature for the MG samples.

Fig. 8 Dimensionless thermoelectric figure of merit versus temperature for the MG samples. The thermal conductivity was calculated using fixed values at room temperature.

プロセスによる違いは見られなかった。プロセス-2 における室温でのキャリア濃度は、 4.73×10^{25} 個 m^{-3} であった。本研究でキャリア濃度測定に使用した装置では、キャリア濃度の測定限界の上限近傍のため、温度依存性を得ることが出来なかった。しかしながら、電気伝導率の温度依存性がプロセスにより違いが見られないことから、他のプロセスで得られた MG 材もほぼ同等のキャリア濃度であると推定される。室温での MG 材の熱伝導率 κ を Table 1 に示す。すべての MG 材で熱伝導率は、 $0.88 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。この値は、従来粗粉に粉砕後焼結する粉末冶金法で得られた室温の値 $0.89 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ よりわずかながら低い¹⁾。そのため、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ においては、結晶粒微細化による格子熱伝導率低減効果は少ないと考えられる。

Fig. 7 に 300 K から 600 K の温度範囲で MG 材の電気伝導率とゼーベック係数から計算されるパワーファクター $\alpha^2\sigma$ の温度依存性を示す。すべての MG 材において 573 K でのパワーファクターは、 $1.62 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ から $2.00 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。Fig. 8 に無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す。ここで、熱伝導率は室温の値を利用した。 ZT は、573 K で 1.06 から 1.31 の値を示した。

これらの結果から、MG プロセス中の熱処理は、ゼーベッ

ク係数、電気伝導率、パワーファクター、無次元性能指数に対して大きな違いが見出せなかった。したがって、単相でかつ亀裂のない $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ を得る方法は、熱処理工程がない簡便なプロセス-1 が最適であると考えられる。

4. 結 論

本研究では、MG により 3 種類の熱処理を行うことで、単相の $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 熱電半導体作製を試みた。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 急冷して得られたインゴットを粉砕し、さらにホットプレスする MG プロセスにより、単相 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 熱電半導体を作製することが可能となった。急冷して得られたインゴットは、多くの亀裂とポアを有しており、緻密な材料を得るためには、粉砕と焼結が必要であった。

(2) MG 材の熱伝導率 κ は室温で $0.88 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。この値は、従来の粗粉を用いた粉末冶金法で得られた室温の値よりわずかながら低かった。

(3) 異なる 3 種類の MG プロセス条件で作製したすべての MG 材は、 p 型伝導を示し、無次元性能指数 ZT は 573 K で 1.06 から 1.30 であった。

(4) 単相でかつ亀裂のない $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ を得る方法は、熱処理工程がない簡便なプロセス-1 が最適と考えられる。

本研究の一部は、(公財)日本板硝子材料工学助成会の研究助成による。

文 献

- 1) T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky: J. Phys. Chem. Solids **58**(1997) 1119–1125.
- 2) T. J. Zhu, X. B. Zhao, M. Yan, S. H. Hu, T. Li and B. C. Chou: Mater. Lett. **46**(2000) 44–48.
- 3) M. Tapiero, S. Tarabichi, J. G. Gies, C. Noguét, J. P. Zielinger, M. Joucla, J. L. Loison and M. Robino: Sol. Energy Mater. **12**(1985) 257–274.
- 4) H. W. Mayer, I. Mikhail and K. Schubert: J. Less-Common Met. **59**(1978) 43–52.
- 5) B. L. Pedersen, H. Birkedal, E. Nishibori, A. Bentien, M. Sakata, M. Nygren, P. T. Frederiksen and B. B. Iversen: Chem. Mater. **19**(2007) 6304–6311.
- 6) B. L. Pedersen and B. B. Iversen: Appl. Phys. Lett. **89**(2006) 24218–242113.
- 7) B. L. Pedersen, H. Birkedal, B. B. Iversen, M. Nygren and P. T. Frederiksen: Appl. Phys. Lett. **92**(2008) 161970–161913.
- 8) G. Nakamoto, N. Akai, M. Kurisu, I.-H. Kim, S.-C. Ur and V. L. Kuznetsov: J. Alloy. Compd. **432**(2007) 116–121.
- 9) T. Souma, G. Nakamoto and M. Kurisu: J. Alloy. Compd. **340**(2002) 275–280.
- 10) T. Ueda, C. Okamura and K. Hasezaki: Mater. Trans. **49**(2008) 2891–1894.
- 11) S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim: J. Mater. Sci. **38**(2003) 3553–3558.
- 12) V. Izard, M. C. Record and J. C. Tedenac: J. Alloy. Compd. **345**(2002) 257–264.
- 13) T. Itoh, J. Shan and K. Kitagawa: J. Propul. Powder. **24**(2008) 353–358.
- 14) T. Itoh and M. Yamada: J. Electron. Mater. **38**(2009) 925–929.
- 15) T. Hamachiyo, M. Ashida and K. Hasezaki: Mater. Trans. **50**(2009) 167–170.
- 16) N. A. Ignatév, Y. A. Ugai, K. B. Aleinikova and N. S. Rabotkina: J. Struct. Chem. **12**(1971) 665–666.