研 究

MA-PDS 法により作製した Bi-Sb-Te 合金への P 添加の影響

野末 章浩^{☆1}, 朴 容浩^{☆2}, 橋本 等^{☆3}, 川崎 亮^{☆4}^{☆1} 松下電器産業(株)松下ホームアプライアンス社, 〒525-8555 草津市野路東 2-3-1-2.^{☆2} 韓国釜山大学, 〒609-735 釜山市金井区長箭洞 30.^{☆3} 産業技術総合研究所 中部センター, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.^{☆4} 東北大学, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02.

Influence of Phosphorus on Thermoelectric Properties of Sintered Bi-Sb-Te Compounds by MA-PDS Method

Akihiro Nozue^{☆1}, Yong-Ho Park^{☆2}, Hitoshi Hashimoto^{☆3} and Akira Kawasaki^{☆4}^{☆1} Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 2-3-1-2 Noji-higashi, Kusatsu 525-8555.^{☆2} Pusan National University, San 30 Kumueng-ku, Pusan, 609-735, KOREA.^{☆3} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Chubu, 2266 Anagahora Shimo-Shidami Moriyama-ku, Nagoya 463-8560.^{☆4} Tohoku University, Aoba-yama 02, Sendai 980-8579.

Received March 1, 2005

SYNOPSIS

Mechanical alloying followed by pulse discharge sintering (MA-PDS) was employed to synthesize the bulk $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric materials with P, Ag or both additions. The effect of P and Ag on the microstructure and thermoelectric performance of the compacts were investigated. The dispersed P particles are found to decrease the size of $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ crystallites and inhibit the densification of the alloyed powders, while the added Ag is effective in raising electrical conductivity. On the contrary, addition of P in combination with Ag does not generate a favorable thermoelectric properties.

KEY WORDS

mechanical alloying, pulse discharge sintering, figure of merit, $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$

1 緒 言

$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ は室温付近で大きな性能指数を持つため、冷却用熱電素子としては、唯一実用化されているものである¹⁾。熱電材料の性能は性能指数 Z で示され、 Z は $Z = S^2\sigma/\kappa$ (S : ゼーベック係数, σ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率) であらわされ、 Z が大きいほど熱電材料としての性能も高くなることから、性能指数 Z を向上させるためには S , σ が大きく、 κ が小さければ良いことになる²⁾。これまでも性能指数 Z を向上させるために、ドーパントの添加により電気伝導率 σ を向上させることや³⁾、いわゆる重い元素を添加することで熱伝導率 κ の低減が図られてきた。また、 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ の作製方法を焼結法とすることで、機械的強度の向上⁴⁾、結晶粒微細化による熱伝導率の低減も図られてきた⁵⁾。

これまでの研究で、粉末冶金法の手法の一つとして、メカニカルアロイング法 (MA) と加圧放電焼結法 (PDS) とを用いた MA-PDS 法により $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ の Sb 量を変化させた検討を行った結果、 $x=0.8$ のとき、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ の室温における

性能指数は最大となることがわかった⁶⁾。

一方、熱電材料を素子化しモジュール化する際、半田成分が素子に拡散することを防止するため、素子と半田の間にニッケルメッキを施す。ニッケルメッキの中でも、無電解メッキ法ではメッキ浴中に添加剤としてリン (P) が含まれている。 Bi_2Te_3 への P の影響に関しては、ほとんど報告されていないが、リン添加により、結晶粒が微細化し、熱伝導率が低減することが報告されている⁷⁾。リン (P) は、アンチモン (Sb) やビスマス (Bi) と同じ、15 族元素であるが、原子番号は小さく Bi や Sb などと比べ、非金属的な性質を示すことから、固溶することは考えにくい、原子半径が小さい分、拡散しやすいことが考えられる。

そこで、本報ではリンが $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 熱電材料に及ぼす結晶粒微細化効果に着目し、電気的特性の改善を行うことを試みた。組成として $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ を選択し、MA-PDS 法で作製した。電気的特性向上の試みとして、少量の添加で熱電特性が向上することが報告されている⁸⁾ Ag をリンと共に添加し、熱

電性能に及ぼす影響について報告する。

2 実験方法

Bi (−80 mesh), Sb (−100 mesh), Te (−100 mesh) の各粉末 (純度 99.999%) を, $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ となるように所定量混合し, アルゴン雰囲気中, 200 h 振動ボールミルでミリングすることによりメカニカルアロイング粉末を作製した。P (純度 99%) および Ag (純度 99%) はメカニカルアロイング時に所定量添加し, 同時にミリングを行った。ボールと粉末の重量比を 75:1 とし, ポットはステンレスを, ボールは ZrO_2 (ϕ 15.5 mm) を用いた。得られたメカニカルアロイング粉末はアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で取り扱い, $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下にふるいわけを行った。

焼結は, グラファイトダイス (内径 ϕ 20 mm) を用いて, 放電プラズマ焼結装置 (住友炭鉱業(株)製: Dr.Sinter SPS-1020) で行った。雰囲気は真空 (10^{-3} Pa) でおこない, 焼結圧力は 50 MPa とした。焼結温度は室温から 473 K まで 10 K/min で昇温し, 473 K で 5 分間保持した後, 20 K/min で 618 K まで昇温し, そのまま 10 分間保持し, 焼結体を作製した。自然冷却後, ダイスから取り出した。得られた試料について, XRD 測定, SEM 観察, およびゼーベック係数, 電気伝導率, 熱伝導率, ホール係数の各パラメータの測定を行った。熱伝導率はレーザーフラッシュ法により求めた熱拡散係数, DSC で測定した比熱, それらに密度を掛け求めた。また, 各パラメータの測定は焼結時の加圧方向に対し垂直な方向で行った。

3 実験結果および考察

3.1 XRD および SEM を用いたの試料評価

Fig.1 に焼結後における P 添加量を変えた $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ の XRD 測定の結果を示す。P 添加によるピーク位置のシフトはなかった。しかし, ピーク形状は P 添加量の増加に伴い, ブロードになっていることがわかる。特に 1.0 mass% 以上で顕著である。これは P を添加することで, 粒径が微細になっているためと考えられる。

次に, Fig.2 に SEM による破断面の組織を示す。SEM 写真

Fig.1 XRD patterns of the alloyed powders with various additional contents of P.

から P を添加しない場合の平均結晶粒径は約 300 nm である。P 添加量が少ない場合 (≤ 0.1 mass%) は, 表面状態にほとんど差は見られない。ところが, P 添加量が 0.2 mass% 以上になると, 結晶の形が崩れだし, 添加量が増えるに従い, 空孔が見られるようになり, 粒成長が抑えられていることがわかる。

3.2 熱電特性

3.2.1 ゼーベック係数

Fig.3 に室温から 433 K までのゼーベック係数 S の温度依存性を示す。P の添加量が 0.05 mass% までは温度上昇と共にゼーベック係数 S は僅かながら増加している。添加量が 0.1 mass% 以上になるとゼーベック係数はある温度で最大値に達した後, 減少している。これは P の添加によりバンド構造に変化があったのではないかと考えられる。

3.2.2 比抵抗

Fig.4 に室温から 433 K までの比抵抗 ρ の測定結果を示す。

Fig.2 SEM observations on the fracture surfaces of the compacts.

Fig.3 Temperature dependence of Seebeck coefficient of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P.

Fig.4 Temperature dependence of electrical resistivity of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P.

Fig.5 Temperature dependence of power factor of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P.

Fig.4 から, P 添加量が 0.1 mass% 以下のとき比抵抗 ρ にはほとんど影響がない. 0.5 mass% までは, 比抵抗 ρ は大きくなるが, 添加しない場合と同様温度上昇とともに直線的に増加する. ところが, 添加量が 1.0 mass% 以上になると, 逆に, 温度上昇と共に減少する傾向を示した. 今回測定した温度範囲において, P 添加量が 0.5 mass% 以上では P 添加量に伴い比抵抗 ρ も著しく増加している. Fig.2 の SEM 写真にもあるように, P 添加量が 0.5 mass% あたりから結晶粒径の微細化が促進されている. これにより空孔が生成し, 比抵抗が増加するものと考えられる. また, P 自体は絶縁性のためや P が結晶内や粒界に分散することで, 比抵抗が増加したことも考えられる.

Fig.5 に Fig.3 および Fig.4 から得られた結果から計算したパワーファクター (S^2/ρ) を示す. 添加量が 0.1 mass% までは, P を添加しなかった試料とほぼ同等だが 0.2 mass% 以上になると, 比抵抗 ρ が大きく増大するため, パワーファクターも大きく低下する.

3.2.3 熱伝導率

Fig.6 に室温における熱伝導率と密度を示す. また, Fig.7 に室温における性能指数を示す. P の添加量が増加するに従い,

Fig.6 Thermal conductivity and density of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P.

Fig.7 Figure of merit of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P.

密度は低下し, それにともない熱伝導率も減少することがわかる. これは Fig.2 の SEM 写真にもあったように, P の添加量が増加するに従い, 空孔が形成し密度も低下したものである. また, 同時に結晶粒が微細化していることから, P 添加により PDS による焼結が阻害され, 添加量が少ない試料については, 粒成長が起こったことも考えられるが, Fig.1 の XRD にあるようにメカニカルアロイング粉末の段階から, 粒径に差が生じているため, それだけでは説明できない. 従って, P 添加によりアモルファス相ができたことが考えられる. また, P 添加量の増加に伴う XRD ピークのブロード化はこのことを裏付けていると言える. 一方, P はニッケル-リンろう材などにもあるようにリン化合物が非常にもろいため, ミリングによりリン化合物が微細化し, 粒成長が妨げられたものと考えられる. 性能指数は P 添加量が 0.2 mass% 以上では熱伝導率の減少よりも, パワーファクターの減少の方が大きくなるため, 性能指数は 0.1 mass% で最大値をとり, P を添加していない試料よりも性能指数が約 6% 向上した.

3.3 Ag の添加効果

3.3.1 焼結体の表面形態

次に, P 添加により増加した比抵抗を減少させるために, 微細化が非常に進んだ P を 1.0 mass% 添加した試料に Ag を添加

Table 1 Room-temperature transport properties of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P and Ag.

Sample	S 10^{-4}V/K	ρ $10^{-5}\Omega\cdot\text{m}$	$S^2\sigma$ 10^{-3}W/K^2	κ W/Km	$Z(=S^2\sigma/\kappa)$ $10^{-3}/\text{K}^{-1}$
Mother alloy	2.19	1.59	3.01	0.92	3.27
Ag 0.02%	1.93	1.12	3.30	1.23	2.69
P 1.0%	2.16	5.32	0.88	0.70	1.26
P 1.0%+Ag 0.02%	2.00	3.89	1.03	0.79	1.30
P 1.0%+Ag 0.06%	1.91	3.07	1.19	0.91	1.30
P 1.0%+Ag 0.5%	1.17	0.80	1.73	1.19	1.45
P 1.0%+Ag 1.5%	1.28	1.80	0.91	1.24	0.74

Table 2 Room-temperature figure of merit and hall parameters of the bulk $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ alloys with various additional contents of P and Ag.

Sample	$Z(=S^2\sigma/\kappa)$ $10^{-3}/\text{K}^{-1}$	R_H cm^3/C	n 10^{19}cm^{-3}	μ_H cm^2/Vs
Mother alloy	3.27	0.320	1.95	207
Ag 0.02%	2.69	0.226	2.77	227
P 1.0%	1.26	0.346	1.80	63
P 1.0%+Ag 0.02%	1.30	0.217	2.88	56
P 1.0%+Ag 0.06%	1.30	0.170	2.37	59
P 1.0%+Ag 0.5%	1.45	0.046	13.59	41
P 1.0%+Ag 1.5%	0.74	0.039	15.98	30

し、熱伝導率の低減を図りつつ、電気特性の向上を図れるか検討した。

SEMによる表面観察の結果Agを添加することで、Pによる結晶粒微細効果が抑制される。また、密度もPのみ添加の場合は1.0 mass%の添加で4.9%の低下が見られたが、Ag添加量が0.02 mass%で3.6%、0.06 mass%で3.1%、1.5 mass%では3.0%の密度低下が見られた。Pによる結晶粒の微細化効果はAgにより明らかに抑制されている。この要因については、Agが他の構成元素よりも比抵抗が低いため、PDS焼結における大電流が流れることで局所的に温度が高くなり、粒成長を起こした可能性がある。

3.3.2 熱電性能

Table 1に室温における各熱電特性値を示す。Agの添加量が増加することで、比抵抗は減少し、Pのみの添加試料に比べ、パワーファクターの上昇も見られた。しかし、無添加の試料に比べると比抵抗は大きく、P添加の結晶粒微細化による熱伝導率の低減は見られたが、電気的な性能低下が大きく性能指数の向上には至らなかった。

次に、Table 2に室温における各試料のキャリア濃度および

移動度を示す。Table 2に示すようにAgを添加するとキャリア濃度が上昇する。これはAgがSbサイトと置換していることが考えられる。従って、Agを添加することで、比抵抗が減少するのは、キャリア濃度の上昇によるものと考えられる。一方、Pを添加してもキャリア濃度にはほとんど影響しない。従って、Pは置換することなく、結晶中に分散していると考えられる。また、Pを添加することで移動度は著しく低下している。これはFig.2のSEM写真にもあるように、空孔が生じていること、また、比抵抗が高いPが結晶中に分散しているためと考えられる。

4 ま と め

- (1) P添加量が増加するに従い、結晶粒が微細化することがわかった。これはP添加によりアモルファス相が生成したのと考えられる。
- (2) P添加により、ゼーベック係数のピークが高温側にシフトすることがわかった。これはバンド構造が変化したことが考えられる。
- (3) P添加により、熱伝導率が低減できることがわかった。こ

れは, 結晶粒の微細化によるフォノン散乱に加え, 焼結時の空孔生成による密度低下による。Pは粒界に存在し, それに伴い, 比抵抗 ρ も高くなった。そのため, 過剰に添加すると性能指数Zは低下し, 最適値は0.1 mass%の添加であった。

- (4) 比抵抗 ρ 低減のため, Agを同時添加したところ, 結晶粒の微細化および, 比抵抗の低下も見られたが, キャリア濃度の増加に伴う熱伝導率の上昇もみられたため, 無添加の $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ と比べ, 性能指数Zの向上は見られなかった。

文 献

- 1) M.Sakata: Thermoelectrics -Principles and Applications-, SIPEC Coporation, (2001)329.
- 2) D.M.Rowe: CRC Handbook of THERMOELECTRICS, CRC Pr I Llc, (1995)21-23.
- 3) C.Lee, Y.H.Park and H.Hashimoto: "Au as an acceptor in thermoelectric $\text{Bi}_1\text{Sb}_3\text{Te}_6$ alloy prepared by mechanical alloying and pulse discharge sintering process", Journal of Applied Physics, 96(7)(2004)3852-3856.
- 4) A.R.Sheard: "Comparison of Zone Melted and Sintered Material for Thermoelectric Refrigeration Devices", Powder Met. Tech., (1962)253.
- 5) H.Kaibe, M.Sakata, Y.Isoda and I.Nishida: "Thermoelectric Properties of n-Type Sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ", J. Japan Inst. Metals, 53(1989)958-963.
- 6) X.D.Liu and Y.H.Park: "Structure and Transport Properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Thermoelectric Materials Prepared by Mechanical Alloying and Pulse Discharge Sintering", Mater. Trans., 43(2002)681-687.
- 7) X.D.Liu, A.Nozone and Y.H.Park: "Influence of P on Microstructure and Thermoelectric Property of Sintered $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ Alloy", Mater. Trans., 43(2002)2297-2302.
- 8) X.D.Liu and Y.H.Park: "Synthesis and Thermoelectric Performance of $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ Polycrystals Dispersed with Ag and BN", Mater. Trans., 43(2002)30-35.