研 究

Bi₂Te₃ の焼結法による作成パラメータとその熱電特性

杉原 淳, 富田 茂, 浅川 浩二

湘南工科大学材料工学科, 〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25.

Preparation Parameters and Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃

Sunao Sugihara, Shigeru Tomita and Kouji Asakawa

Dept. Materials Science & Ceramic Technology, Shonan Inst. of Technology, 1-1-25 Tsujido-nishikaigan, Fujisawa 251.

Received August 3, 1995

SYNOPSIS

The effects of fabrication process parameters of P-Bi₂Te₃ on the thermoelectric properties has been studied. The factors are reduction of the powder from the ingot, cold isostatic press and sintering atmospheres of Ar and Ar/7%H₂. The size of powder less than 355 μm was used. As one of results, the lowest electrical resistivity were obtained in the process of using a reduced powder and sintering in the atmosphere of Ar/7%H₂, which value at 57°C was $0.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ as compared to $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ sintered in the Ar atmosphere. Secondly, the results suggested that the texture in the microstructure was important rather than density itself. The Seebeck coefficients of the specimens at 57°C sintered in Ar/7%H₂ using a reduced powder showed almost same value of 240 μV/K as the normal powder specimens sintered in Ar atmosphere. It is concluded that a reducing process positively is not necessarily effective for improving the thermoelectrical properties.

KEY WORDS:

Bi₂Te₃, Seebeck, coefficient, reducing, process, sintering, CIP

1 緒言

ビスマス・テルル合金の冷却素子としての研究が活発化するなかで、その実用へ向けての速度も早まってきている。また、ここ3年ほど前から、焼結法による作成に関するものが、主力的であり、比較的基礎的な分野での研究、開発が行われている。一方では素子やデバイスとしての標準化が話題に上がり出している中で、新しい材料、作成方法が模索されている。作成方法では Pulverized Intermixed Elements Sintering 法¹⁾のようにビスマス・テルルを直

接つくる方法や、メカニカルアロイング法（主に鉄シリサイドの分野で盛んである）なども報告されている。

著者らは、Bi₂Te₃について粉末粒度を変えて成形、焼結を行い、それらの熱電特性を微細構造と共に議論した²⁾。この中で、粗い粉末と細かい粉末とが適度に混在していることによって、熱電性能が改善される可能性があることを報告した。又微細構造と性能に関しては、成形後、粒子が異方性を示すため、成形方向による性能評価が以前に行われた^{3, 4)}。

本研究においては、微細構造の制御をどのように熱電性能の改善と結びつけていくかという研究の一環として、粉末の還元、CIP（冷間等圧延）や焼結雰囲気などの作成パラメーターの検討を行った。ただし、本報告ではP型のものについてのみである。

2 試料および実験方法

P型の Bi_2Te_3 インゴットを乳鉢で粉碎後、ふるいにより $350\mu\text{m}$ 以下の粒子を試料に供した。この粉末を $\text{Ar}+7\%\text{H}_2$ 雰囲気中で、 450°C で熱処理したもの（以下還元処理と呼ぶ）と未処理のものに分けた。いずれの粉体も 200MPa で成形し、又両粉末とも、その一部をCIP（ 300MPa ）に供した。これらの成形体を通常の Ar 雰囲気中で焼結する工程と $\text{Ar}+7\%\text{H}_2$ 雰囲気中で焼結するものに分けた。焼結温度と時間はいずれも 450°C で2時間とした。但し、今回はCIPにかけたものは焼結せずに、評価することとした。焼結体の寸法は直径が $12\sim 13\text{mm}$ 、長さが $13\sim 14\text{mm}$ で、端面平行度を得るためダイヤモンドペーストで研磨した。

熱電特性の評価に際しては、従来と同様に試料の両端をTa電極ではさみ、側面から電圧を測定する四端子法である²⁾。又熱伝導率はレーザーフラッシュ法で行った。さらに、微細構造を走査型電子顕微鏡（以下SEM）を用いて解析した。

3 実験結果および考察

3.1 粉末の還元と各特性への影響

インゴットからの粉末を還元雰囲気中で熱処理すること（以後、還元粉末）によって、成形体は焼結後に長さ方向に 1.1% 増大し、直径も 0.3% 増大した。これらの値は、還元雰囲気中で処理しない（以後、通常粉末）場合と比較して、ほとんど差がなかった。又、焼結体の電気抵抗（ 57°C での比較）については、還元粉末と通常粉末で、それぞれ 0.8×10^{-4} 、 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ で大差はなかった。さらに、抵抗の温度特性をFig.1に示す。図から明らかなように、全般に通常粉末（N1）の場合は電気抵抗は高い。これは還

Fig.1 Electrical resistivities against temperatures for the specimens from reduction -processed powder (R1) and normal one(N1).

Fig.2 Seebeck coefficients against temperatures for the specimens from reduction -processed powder (R1) and normal one(N1).

元粉末（R1）と通常粉末、それぞれの焼結体の密度は $6.1\text{g}/\text{cm}^3$ と $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ で、密度的にはほとんど差はなかったこと、および表面は研磨されていることから考えて内部粉末粒子の部分的な酸化に原因の一つがあると考えられる。

ゼーベック係数について、両者の比較をFig.2に示した。 57°C 付近では、通常粉末（N1）の場

合は約230, 還元粉末 (R1) の場合は約220 $\mu\text{V/K}$ で, この特性についても大差はないと考えられる. 還元粉末のものが通常粉末に比較して温度と共に若干低い値を示しながら減少していく. 又, 以前に報告した, 40 μm 以上の未処理粉末から作成した試料においても, 同温度付近で240 $\mu\text{V/K}$ であった²⁾.

これらのことから, 粉末の還元雰囲気での熱処理の熱電特性等への効果は, 顕著ではなかった.

3.2 CIPによる各特性への影響

本実験での成形体密度は, どの粉末を用いてもほぼ6g/cm³で, CIPによって6.3~6.4g/cm³のものが得られ, 4~5%の密度上昇が確認された. しかし, 焼結によって上述のように長さ方向の膨張があるため, 約2%の密度減少があった. 焼結による膨張は試料の長さにも関係しているが, CIPで密度上昇しても, 焼結によってさらに上昇させることは余り期待できない.

本実験ではCIP後, 焼結を行わずに成形体のまま熱電特性の評価を行った. その結果をFig.3とFig.4に示した. Fig.3に示すように通常粉末

Fig.3 Electrical resistivities against temperatures for the specimens through CIP without sintering; normal one (N3) and reduction -processed powder (R3)

Fig.4 Seebeck coefficient against temperatures for the specimens through CIP without sintering; reduction -processed powder (R3) and normal one(N3).

(N3)を用いたものの57°Cにおける抵抗は $0.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ で還元粉末 (R3)を用いたものの抵抗は $2.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ であった. この値は焼結体の値と比較して1~2ケタ高い. 一方ゼーベック係数をみると (Fig.4), 同温度において, どちらの場合も200~230 $\mu\text{V/K}$ で焼結体 (Fig.2)の場合と遜色のない値である. これはゼーベック係数が基本的に電流に対する熱流の比であることと関係している. つまり一般的には, 本実験のようにデバイ温度より高温では, 粒子一個の金属部分で, フォノンが電子の流れに引きずられて動くこと (いわゆるフォノンドラッグ) はなく, 又フォノン間の相互作用も大である⁵⁾. このことを微細構造と関連づけて考察すると, 焼結体では各粒子の接合部では, ネッキングが発達しており, フォノン及び電子も比較的通りやすい. 一方CIPのみでは, 粒子同士のネッキングは不十分で, フォノンもキャリアも粒界での散乱が大きくなる. この結果, CIPのみの場合でも, 熱流対電流比は焼結体の場合と比較して大差はなく, ゼーベック係数がほぼ同じ程度になったと考えられる. しかしながら, 素子としての使用を考える時, CIPのみの場合については, その機械的強度の評価が必要である.

3.3 焼結雰囲気が及ぼす熱電特性への影響

通常粉末を用いてペレットを作成し、焼結をArのみ(N1), Ar+7%H₂の混合ガス(N2)で行った場合の結果について、抵抗の温度変化をFig. 5に示した。混合ガス中で焼結した方が、57°Cにおいて約 $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ であり、Arのみの場合の $1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ より低い値であった。温度特性はほぼ同じような傾向を示した。又、還元粉末からペレットをつくり、それぞれの焼結雰囲気における抵抗率の変化を比較した結果をFig. 6に示す。R1はArのみの雰囲気であり、R2は混合ガスである。混合ガスの方が57°Cにおいて $6.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ で今回の一連の実験中、最低の抵抗値であった。焼結密度は両者とも約6.1g/cm³で前述の通常粉末の場合(Ar中; 5.9, 混合ガス; 5.8g/cm³)より若干高かった。又、ゼーベック係数についてみると、Fig. 7に示すように、通常粉末からのペレットは、57°C付近ではほぼ同じ

Fig.5 Sintering atmosphere dependences of resistivities for the specimens sintered in Ar (N1) and Ar +H₂ (N2).

値で230 $\mu V/K$ であった。さらに100~150°Cでは混合ガス焼結の方が高い値を示した。次に還元粉末からのペレット(R1)では、57°C付近で約220 $\mu V/K$ であり、温度特性は全般的に混合ガス(R2)焼結の方がゼーベック係数は高い値を示した(Fig. 8)。

これらの結果から、通常粉末から出発しても、Ar+7%H₂ガス中で焼結することによって、還元粉末からのペレットをとほぼ同等の抵抗値、ゼーベック係数などを得ることができる。

Fig.6 Electrical resistivities against temperatures ; R1 in Ar, R2 in Ar +H₂ atmosphere sintering for specimens from reduction -processed powders.

Fig.7 Sintering atmosphere dependences of Seebeck coefficients for the specimens sintered in Ar (N1) and Ar +H₂ (N2).

Fig.8 Seebeck coefficient against temperatures: R1; Ar atmosphere and R2; Ar + H₂ sintering for the specimens from reduction-processed powder.

3.4 微細構造

SEM観察結果をPhoto.1と Photo.2 に示した。Photo.1 は未処理粉末から成形体をつくり、Ar中で焼結したもの〔1〕，Ar+7%H₂中で焼結したもの〔2〕，CIPのみで焼結しないもの〔3〕の3種類の破断面を示している。又還元粉末から作成したものについて、未処理と同様の工程でそれぞれ〔1〕，〔2〕，〔3〕で示した。どの焼結雰囲気あるいはCIP後も、未処理のものと比較して粒成長が著しい。これは還元時の熱処理で、すでにある程度の粒成長を起こしているからであると考えられる。このことは成形後と焼結後の長さ方向と径方向の膨張率を測定した結果からも理解される。つまり、還元処理した場合には、長さ方向に1.4%、径方向に0.2%だけ膨張していた。一方未処理の場合は、長さ方向が1.9%で、径方向は0.3%の膨張率であった。

焼結させていないため、CIP処理したもののSEM像からは、粒成長は観察されなかった。しかし膨張をしていないため、みかけ上は緻密に見える。このことは密度の測定結果において3.2で記述したように、最も高い密度が得られたことと一致する。

(1)

(2)

(3)

Photo. 1 SEM photographs of sintered p-Bi₂Te₃ from normal powder ; sintering in Ar atmosphere [1], Ar + H₂ atmosphere [2] and CIP without sintering [3].

(1)

(2)

(3)

Photo. 2 SEM photographs of sintered p-Bi₂Te₃ from reduced powder ; sintering in Ar atmosphere [1], Ar + H₂ atmosphere [2] and CIP without sintering [3].

3.5 性能指数

レーザーフラッシュ法で得た熱伝導率は、通常粉末からのペレットを、Ar中で焼結したもの(N1)および還元粉末からのペレットをAr中で焼結したもの(R1)であった。それらは、各々0.5W/m・Kと0.6W/m・Kであり、前述のそれぞれの工程に対応する抵抗率とゼーベック係数を用いて、熱電性能指数(Z)を次の式から求めた。

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$$

(α : ゼーベック係数, ρ : 電気抵抗, κ : 熱

伝導率) どちらの場合も57°C付近で $Z = 1.0 \times 10^{-3}$ で、積極的な還元雰囲気での処理は必ずしも必要ないと考えられる。

4 まとめ

350 μ m以下の粉体から作成したp-Bi₂Te₃の作成工程における主な因子について、熱電特性を評価した。

4.1 電気抵抗 (57°Cにおいて比較)

還元雰囲気中で熱処理した粉末を使用した場合には $0.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ であり、未処理粉末からのものは、 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ であった。さらにゼーベック係数は $\sim 230 \mu\text{V/K}$ でほぼ同じ値を示し、パワーファクターについては、還元雰囲気での熱処理粉末からの試料において $5 \times 10^{-4}/\text{K}$ 、又未処理の場合には $7 \times 10^{-4}/\text{K}$ であった。

4.2 CIP工程のみの評価

電気抵抗は $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 、ゼーベック係数は200 $\sim$ 230 $\mu\text{V/K}$ であり、比較的高い値であった。これらのことから密度よりも、むしろ微細構造との関係があると考えられる。

4.3 焼結雰囲気

還元粉末を使用し、かつH₂焼結の場合、電気抵抗は最小値を示した。

通常粉末から作成した場合はAr雰囲気中で $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 、Ar+7%H₂雰囲気中において $0.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ であった。

謝辞

Bi₂Te₃のインゴットをご提供下さった日本フエロフルイデイクス株式会社に感謝の意を表します。また熱電定数の測定に協力して頂いた電気工学科の梶川教授と勝部氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) T.Ohta, T.Uesugi, T.Tokiai, N.Nosaka and T.Kajikawa: Proceedings of the 8th International Conference on the Thermoelectrics, Arlington, March (1989)7.
- 2) 杉原, 飯塚, 加藤: 粉体および粉末冶金, 42(1995)847.
- 3) I.J. Ohsugi, T.Kojima and I.Nishida: J. Appl. Phys: 68 (1990)5692.
- 4) H.Wada, T.Sato, K.Takahashi, N.Nakatsukasa: J. Mat. Res, 5(1990) 1052.
- 5) J.S. Pughdale: The Electrical Properties of Metals and Alloys, Edward Arnold Ltd, London(1977) 194~198.