研 究

アーク溶解および熱処理により作製した SiB_{14} - SiB_6 系複合セラミックスの熱電性能

李 剣輝, 後藤 孝, 平井 敏雄

東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Thermoelectric Properties of SiB_{14} - SiB_6 Composites Prepared by Arc Melting and Annealing

Jianhui Li, Takashi Goto and Toshio Hirai

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577.

Received January 5, 1998

SYNOPSIS

Si-B system composites were prepared by arc melting using Si and B powders and then annealed in an argon atmosphere. Arc-melted specimens consisted of mainly SiB_{14} and free Si. SiB_6 phase formed at the boundary between SiB_{14} and free Si at content of 80 to 86mol%B by the annealing at 1670K. The lattice parameter of SiB_{14} increased with increasing annealing time due to the change of Si to B content ratio in SiB_{14} phase. The electrical and thermal conductivity of the composites decreased with increasing annealing time, but the Seebeck coefficient (α) showed maxima at the annealing time around 5.4ks. The greatest dimensionless figure-of-merit (ZT) value obtained in this study was 0.14 at $T=1100\text{K}$.

KEY WORDS

silicon boride, arc melting, annealing, high temperature, thermoelectric properties

1 緒 言

ケイ化ホウ素(SiB_4 , SiB_6 , SiB_{14} など)は, ゼーベック係数が高く, 熱伝導度が低いなどの特性とともに, 優れた高温耐酸化性と耐熱衝撃性を有することから^{1,2)}, 1000K以上の高温域での熱電材料として期待されている. これらの化合物は, これまで焼結法^{1,3,4)}, 固相反応法^{1,2)}, 溶融法^{5,6)}およびCVD法^{7,8)}などの方法により作製され, それぞれの材料の構造や電気的性質などが報告されている. 特に, これらの中で, SiB_{14} の熱電特性については数多く研究され, 高温熱電材料として注目されている. しかし, SiB_{14} は電気伝導度がやや小さいことから^{1,8)}, 複合化により電気伝導度を増加することができれば, SiB_{14} の熱電性能の向上が期待できる. そこで, 本研究では, アーク溶解法を用い, Si, SiB_4 , SiB_6 など SiB_{14} と両立性の高い材料との複合化を試みた. また, すでに報告したように, アーク溶解法で SiB_{14} と前記の材料を複合化しようとしても, それぞれの融点の違いから, SiB_{14} とSiの複合セラミックスしか得られない¹⁾. そこで, 本報では, アーク溶解後に適度な熱処理を施し, SiB_{14} と SiB_6 や SiB_4 が適度に分散した複合セラミックスを作製することを試みた.

2 実験方法

SiとB粉体を80, 86および94mol%Bの割合で秤量し, 少量のアセトンとともにメノウ乳鉢中で混合した後, ペレット状(約15mm ϕ ×10mm)に圧粉成型した. それぞれの組成は, 後述するように SiB_4 , SiB_6 および SiB_{14} に対応している. これらのペレットをタングステン電極を用い, アルゴン雰囲気中でアーク溶解しボタン状試料に作製した. 得られた試料の生成相と結晶構造を粉末X線回折(XRD)法($\text{CuK}\alpha$ 線)により調べた. 試料を樹脂中に埋め込み, 金相学的に研磨し, SEMおよびEPMAを用いて組織を観察した.

ボタン状試料から短冊状試料(10mm×4mm×2mm)を切り出し, 四端子法により電気伝導度(σ)を測定した. 短冊状試料(10mm×4mm×0.2mm)を用いて, 光交流法により0.1~2.5Kの温度差で熱起電力を測定しゼーベック係数(α)を求めた. 円板状試料(10mm ϕ ×2mm)を用い, レーザーフラッシュ法により熱伝導度(κ)を測定した. いずれの測定も真空中で, 室温から1100Kの温度範囲で行った. 熱電性能指数 $Z(=\alpha^2\sigma/\kappa)$ および無次元化性能指数(ZT, T: 温度)を計算した.

アーク溶解した試料を1670Kで5.4ksおよび19.8ks, アルゴ

ン気流中で熱処理した。熱処理温度は、融液-Si-SiB₆共晶温度である1658K (Fig.1⁹⁾よりもやや高い1670Kを選んだ。熱処理後の試料の組織変化と熱電性能を上述と同様の方法で調べた。

3 結果と考察

3.1 熱処理による組織の変化

Si-B二元系の相図 (Fig.1)⁹⁾に示したように、ホウ素リッチな組成域において、74.3~78.5, 85.7および93.3~98.0mol%Bの組成に、それぞれ、SiB_{3+δ}, SiB₆およびSiB_{14+δ}が存在する。SiB_{3+δ}とSiB_{14+δ}には比較的広い非化学量論組成範囲があり、SiB_{3+δ}の固溶範囲はSiB_{2.89~4}^{4,10)}, SiB_{14+δ}ではSiB_{14~49}^{1,9)}と報告されている。本稿では便宜上従来の多くの論文で記載されているように、SiB_{3+δ}をSiB₄, SiB_{14+δ}をSiB₁₄と記す。

Fig.2に一例として、80mol%Bの試料の溶解したままおよび5.4ks熱処理した時のX線回折パターンを示す。溶解したまま

の試料の主相はSiB₁₄と遊離Siで、微量のSiB₆を含んでいた。本実験では、平衡状態図 (Fig.1)に示したSiB₄の生成は認められなかった。熱処理によってSiB₁₄と遊離Siの量が減少し、SiB₆が増加した。

86mol%Bの溶解したままの試料には、SiB₁₄と遊離Siが認められたが、SiB₆は認められなかった。熱処理によって遊離SiとSiB₁₄が反応してSiB₆が生成し、全体の相はSiB₁₄, SiB₆, 遊離Siの三相に変化した。Fig.3に5.4ks熱処理した86mol%B試料のSEM組織写真を示す。黒色部はSiB₁₄であり、白色部はSiであり、SiB₁₄を囲んでいる灰色部はSiB₆である。

94mol%Bの溶解したままの試料では、主相がSiB₁₄で少量の遊離Siが存在した。熱処理によって遊離Siの量が減少した。Fig.4に94mol%Bの試料中に存在するSiB₁₄の熱処理による格子定数の変化を示す。熱処理時間の経過とともにSiB₁₄の格子

Fig.1 Phase diagram of Si-B system⁹⁾ and annealing temperature of arc-melted specimens.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of specimen containing 80mol%B before and after annealing for Si-B system.

Fig.3 SEM micrographs of (a) specimen containing 86mol%B for Si-B system annealed for 5.4ks and (b) high-magnification images of the phases in (a).

Fig.4 Relationship between hexagonal lattice parameter of SiB_{14} and the annealing time for specimen containing 94mol%B.

Table 1 Phase changes in different annealing conditions for Si-B system.

Composition	Product phases		
B : Si	as-melted	5.4ks annealed	19.8ks annealed
80 : 20	$\text{SiB}_{14}, \text{Si} > \text{SiB}_6$	$\text{SiB}_6, \text{SiB}_{14}, \text{Si}$	$\text{SiB}_6, \text{SiB}_{14}, \text{Si}$
86 : 14	$\text{SiB}_{14}, \text{Si}$	$\text{SiB}_{14}, \text{SiB}_6, \text{Si}$	$\text{SiB}_6 > \text{SiB}_{14}, \text{Si}$
94 : 6	$\text{SiB}_{14} > \text{Si}$	$\text{SiB}_{14} \gg \text{Si}$	$\text{SiB}_{14} \gg \text{Si}$

定数(a, c)が増大した。94mol%Bの試料の凝固の際には、融液からSiが過剰な液相とB過剰な SiB_{14} ($\text{SiB}_{14+\delta}$)が生成し、Siが過剰な液相はそのまま遊離Siとして固化している。熱処理によって遊離Siは SiB_{14} 中に拡散固溶し、 SiB_{14} の非化学量論組成が変化して、格子定数が変化したものと思われる。また、80および86mol%Bの試料では、熱処理によって遊離Siの格子定数もやや増加することが確認された。これは、融液が固化した際にSi中に過飽和に存在したBが、熱処理によってSiと反応して SiB_6 を形成し、Si中のBの固溶量が減少したためと考えられる。

いずれの試料でも、さらに長時間熱処理してもX線回折図形の顕著な変化は認められなかったが、以下に示すように熱電性能には変化が認められた。上述した熱処理による組織の変化をTable 1にまとめて示す。

3.2 熱処理による熱電性能の変化

Fig.5にSi-B系の試料の電気伝導度(σ)の温度依存性を示す。溶解したままの試料では、Si濃度が高いほど σ が高い。80mol%B組成では、金属的な電気伝導性を示している。これは、遊離Siが多いため、Siが互いに連結してネットワークを形成しているためと考えられる。86および94mol%Bの試料では、温度の上昇とともに σ が増加する半導体的な挙動を示した。熱処理によって80mol%Bの試料の σ は著しく減少した。

Fig.5 Temperature dependence of electrical conductivity for Si-B system. ($\square \sim \blacksquare$: 80mol%B, $\triangle \sim \blacktriangle$: 86mol%B, $\circ \sim \bullet$: 94mol%B)

Fig.6 Temperature dependence of Seebeck coefficients for Si-B system. ($\square \sim \blacksquare$: 80mol%B, $\triangle \sim \blacktriangle$: 86mol%B, $\circ \sim \bullet$: 94mol%B)

これは、遊離Siが SiB_6 に変化し、 SiB_6 の電気伝導度が遊離Siよりも小さいためである。94mol%Bの試料の σ は5.4ksの熱処理によって低下した。この組成では、遊離Siは微量で、分散して存在するため、熱処理による σ の低下が遊離Siの影響とは考えにくい。 σ の低下は、主に熱処理による SiB_{14} の結晶構造の変化に起因するものと考えられるが、 SiB_{14} の詳細な構造変化については今後の研究が必要である。熱処理した

94mol%Bの試料は, $\log \sigma \propto T^{-1/4}$ の関係 (Mott's law)¹¹⁾ を満たし, ホッピング伝導を示唆している.

Fig.6 に Si-B 系の試料のゼーベック係数 (α) の温度依存性を示す. いずれの試料でも, α は温度の増加とともにほぼ直線的に増大した. また, B 濃度が高いほど α が大きいことが分かる. Fig.7 に α と熱処理時間の関係を示す. いずれの試料でも 5.4ks の熱処理によって α は増加し, 高ホウ素濃度の試料ほど高温域での α の増加が顕著である. 19.8ks 熱処理すると, いずれの試料でも α の値は低下した. 5.4ks の熱処理では, SiB_{14} 相およびその周辺に数多くの積層欠陥や内部応力による歪みが形成されることが TEM 観察によりわかった¹²⁾. これは, 熱

Fig.7 Relationship between Seebeck coefficients and the annealing time for Si-B system. ($\square \sim \blacksquare$: 80mol%B, $\triangle \sim \blacktriangle$: 86mol%B, $\circ \sim \bullet$: 94mol%B)

Fig.8 Temperature dependence of thermal conductivity for Si-B system. ($\square \sim \blacksquare$: 80mol%B, $\triangle \sim \blacktriangle$: 86mol%B, $\circ \sim \bullet$: 94mol%B)

処理によって SiB_{14} 相と周囲の Si 相が反応したことに起因している. また, 19.8ks 熱処理した試料中では, 積層欠陥の量が著しく減少していた. B_4C などのホウ素リッチなホウ化物において, 積層欠陥の多い試料は大きなゼーベック係数を有することが知られており¹³⁾, SiB_{14} の場合も, 積層欠陥の増加によってゼーベック係数が増大したのかもしれない.

Fig.8 に熱伝導度 (κ) の温度依存性を示す. いずれの試料でも, 温度の上昇とともに κ は減少した. また, Si 濃度が高いほど κ は大きい. 熱処理によっていずれの試料でも κ は低下し, Si 濃度が高いほど κ の低下は顕著であった.

Fig.9 に無次元化性能指数 (ZT) の温度依存性を示す. 94mol%B の組成で 19.8ks 熱処理した試料は, 950K 付近で ZT の極大が認められたが, それ以外の試料では, ZT は温度の上昇とともにほぼ指数関数的に増大した. 700K 以下で最大の ZT を示す試料は溶解したままの 80mol%B の試料であり, 700K 以上の温度域で最大の ZT を示したのは 5.4ks 熱処理した 86mol%B の試料であった. Fig.10 に ZT と熱処理時間の関係を示す. 700K 以下の低温域では, いずれの試料でも熱処理時間の経過とともに ZT は低下したが, 700K 以上の高温域では, 5.4ks の熱処理によって ZT が上昇し, それ以上の熱処理では ZT が低下した. 本実験で得られた最大の ZT は 86mol%B の組成の試料を 5.4ks 熱処理したもの ($\text{SiB}_{14} + \text{SiB}_6 + \text{Si}$ 相からなる. Fig.3 参照) で, 1100K で $\text{ZT} = 0.14$ であった. Fig.11 に従来報告されている種々のケイ化ホウ素の ZT の値を示す^{7,14)}. 本実験で得られた SiB_{14} と SiB_6 などが分散した複合セラミックスは, これらのケイ化ホウ素の中で最高の ZT の値を示している. ケイ化ホウ素は他のホウ化物よりも耐酸化性が高いことから, 高温・酸化性雰囲気での使用に期待が持てる. 今後, SiB_{14} の耐酸化性についての詳細な研究が必要である.

Fig.9 Temperature dependence of dimensionless figure-of-merit for Si-B system. ($\square \sim \blacksquare$: 80mol%B, $\triangle \sim \blacktriangle$: 86mol%B, $\circ \sim \bullet$: 94mol%B)

Fig.10 Relationship between dimensionless figure-of-merit and the annealing time for Si-B system. ($\square \sim \blacksquare$: 80mol%B, $\triangle \sim \blacktriangle$: 86mol%B, $\circ \sim \bullet$: 94mol%B)

4 ま と め

Si と B の粉体を原料として、アーク溶解して得られた試料を 1670K, Ar 気流中で熱処理し、組織および熱電特性の変化を調べ、以下の結果を得た。

- 1) アーク溶解したままの試料は、80mol%B 組成では SiB_{14} と遊離 Si および少量の SiB_6 が共存し、86 と 94mol%B の組成では SiB_{14} と遊離 Si の二相である。熱処理によって、80 および 86mol%B の組成の試料では、遊離 Si と SiB_{14} が反応して SiB_6 に変化し、94mol%B の試料では、遊離 Si が SiB_{14} 中に拡散固溶する。
- 2) 熱処理によって、いずれの試料でも σ と κ は低下したが、 α は 5.4ks の熱処理によって増大し、それ以上長時間の熱処理によって低下する。本実験で得られた最大の ZT は、86mol%B の組成の試料を 5.4ks 熱処理したもの ($\text{SiB}_{14} + \text{SiB}_6 + \text{Si}$ 相からなる) で、1100K で $ZT=0.14$ である。

謝 辞

本研究の一部は、科学技術庁振興調整費「傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究」、文部省科学研究費補助金創成的基礎研究 NP0701 および一般研究 (B) 06453081 の援助により行われた。

文 献

- 1) 陳 立東, 後藤 孝, 李 劍輝, 新野正一, 平井敏雄: 電気学会論文誌 A, 116(3)(1996)248-252.
- 2) R.S.Feigelson and W.D.Kingery: Ceram. Bull., 42(1963)688-693.
- 3) C.Wood, D.Emin, R.S.Feigelson and I.D.R.Mackinnon: Novel Refractory Semiconductor, Materials Research Society

Fig.11 Temperature dependence of dimensionless figure-of-merit for several silicon borides.

Symposia Proceedings, Vol.97, edited by D.Emin, T.L.Aselage, C.Wood, Materials Research Society, (1987)p.33.

- 4) H.F.Rizzo and L.R.Bidwell: J. Am. Ceram. Soc., 43(1960)550-552.
- 5) M.Vlasse and J.C.Viala: J. Solid State Chem., 37(1981)181-188.
- 6) B.Armas, G.Male, et al.: J. Less-Common Met., 82(1981)245-254.
- 7) M.Mukaida, T.Goto and T.Hirai: Mater. & Manufacturing Processes, 7(1992)625-647.
- 8) B.Armas, C.Combesure, et al.: J. Less-Common Met., 47(1976)135-140.
- 9) R.W.Olesinski and G.J. Abbaschian: Bull. Alloy Phase Diagrams, 5(1984)478-484.
- 10) B.Magnusson and C.Brosset: Acta. Chem. Scand, 16(1962)449-455.
- 11) A.A.Berezin, O.A.Golikova and V.K.Zaitsev: Sov. Phys. Solid State, 15(1973)1237-1239.
- 12) L.Chen, T.Goto, J.Li, E.Aoyagi and T.Hirai: Proc. 16th Int. Conf. Thermoelectrics, Dresden, Germany, (1997)p.215.
- 13) T.L.Aselage, D.Emin, et al.: Novel Refractory Semiconductor, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol.97, edited by D.Emin, T.L.Aselage, C.Wood, Materials Research Society, (1987)p.27.
- 14) C.Wood: Novel Refractory Semiconductor, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol.97, edited by D.Emin, T.L.Aselage, C.Wood, Materials Research Society, (1987)p.335.