

結晶粒子成長抑制による高性能ビスマスアンチモンテルル熱電半導体の開発

徳島大学大学院社会産業理工学研究部理工学域

長谷崎 和洋

1. はじめに

温室効果ガス排出削減は、全世界が一丸となって取り組むべき課題であり、日本でも2030年に半減を目標にしており、あらゆる取り組みを行う必要がある。熱電材料は、熱から直接電気を得ることができるエネルギー材料である。この熱電材料の p 型、 n 型を対として積層した熱電発電モジュールに対して、温度差により起電力を生じるゼーベック効果を利用して、発電を行う。

そのため、

- (1)長寿命でメンテナンスフリー
- (2)可動部を持たないため、振動や雑音が生じない
- (3)小型軽量で熱源を選ばない

事から、既存の熱機関の放熱部に設置が可能、などの特徴を有している。

熱電材料による発電は、惑星探査機の電源、へき地用電源などに実用化されている。エネルギー変換効率が向上すれば、化石燃料を燃料とする熱機関の無駄に捨てられていた廃熱回収が可能となり、化石燃料の消費削減・地球温暖化効果ガス排出削減に貢献できる。

熱電材料の無次元性能指数（熱電性能） ZT は以下の物性値で構成される。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / (\kappa_{\text{carrier}} + \kappa_{\text{phonon}}) \quad (1)$$

ここで、 α は温度差 1[K]あたりの熱起電力を示すゼーベック係数[VK⁻¹]、 σ は電気伝導率[S^m⁻¹]、 κ_{carrier} と κ_{phonon} はキャリア成分と格子成分の熱伝導率[W^m⁻¹K⁻¹]である。

半導体両端の温度差が大きく ZT の値が大きいほど、エネルギー変換効率が向上する。図1は高温側の廃熱温度を100°Cと200°C、低温側温度を20°Cに固定した場合の無次元性能指数（熱電性能） ZT とエネルギー変換効率 η の関係を示す。

温度差が大きく、 ZT が高いほどエネルギー変換効率が

高くなることを示している。例えば、高温側の廃熱温度を100°Cにして、現状室温付近で得られている無次元性能指数（熱電性能） $ZT=1$ を代入した場合、エネルギー変換効率は約3%程度である。このように、発電性能（熱電性能）が低いために、社会実装まで至っていない。そこで、発電性能向上に向けた研究が精力的になされている。研究対象のビスマスアンチモンテルル熱電半導体は、室温付近で最も高い熱電性能を有している。そのため、本材料の高性能化により人体を熱源としたバッテリーに適用でき、携

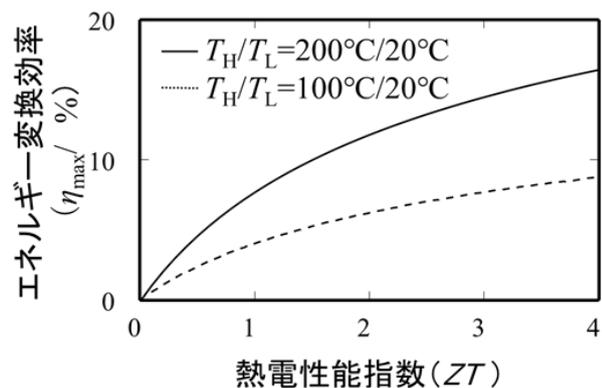


図1 熱電性能数とエネルギー変換効率の関係
(温度差が大きく、 ZT が高いほど η は向上)

帯情報端末や腕時計などの電源へと用途が期待されている。これまで、室温レベルでは世界最高性能のビスマスアンチモンテルル熱電半導体を試作することに我々の研究グループは成功している。しかしながら、製造方法として用いる元素粉末を直接粉碎化し合金化するメカニカルアロイング法 (MA 法) では、ホットプレス (HP) 焼結時に反応熱を生じて粒子成長が起こり、結晶粒微細化による熱伝導率が十分に低減されていないことが明らかになった。これに対して、異なる材料系 (PbTe 熱電材料) では、溶解し合金化したインゴットを粉碎・焼結した場合に熱伝導率を低減できることを見出した [1]。

BiSbTe 熱電材料は V 族元素の Bi、Sb と VI 族元素の Te の化合物で Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の全率固溶体である。また、室温付近 (300K) で最も高い性能指数を示す *p* 型熱電材料である。 Bi_2Te_3 結晶は六方晶構造であり、六方晶の *c* 軸方向に Bi 層と Te 層が積層した構造となっており、Te/Bi/Te/Bi/Te と重なっているものを 1 単位として、Bi-Te の結合は共有結合とイオン結合でつながっている。単位ごとは Te-Te のファン・デル・ワールズ結合でつながっているのが非常に脆い。Bi-Te 結合は強いので、 Bi_2Te_3 は Te-Te 間でへき開しやすく、結晶方位による異方性の高い材料となっている。

BiSbTe 熱電材料は、 Bi_2Te_3 の結晶構造内の Bi 部分のいくつかが Sb に置き換わっている材料なので、同じ結晶構造特性を持っており、*c* 面内で高い熱電特性を有する。ゼーベック係数は異方性による影響はない。しかし、電気伝導率と熱伝導率は *c* 軸方向に結晶方位により他が変化することが知られている。*c* 軸に対して平行方向のほうが垂直方向よりも 13 倍高くなることがわかる。そのため、製造方法を変更する場合、得られた材料の配向性を確認する必要がある。

本研究では、焼結時の反応熱を生じない結晶成長抑制する製造方法を適用することで、さらなる熱電性能の向上を図り、社会実装の目途を立てたい。

2. 実験方法

本研究では、焼結時に反応熱による粒子成長を抑制するために、MA 法から合金化インゴットを粉碎するメカニカルグライディング法 (MG 法) に変更することで、さらなる熱電性能の向上を狙う事で、社会実装の目途を立てたい。

具体的には、実験手法としては図 2 に製作プロセスを示す。純度 99.999% 以上の高純度元素粒原料を所定の化学量論比の *p* 型 BiSbTe に秤量する。還元状態を保持するためのカーボンコーティングした石英管内に封入し、図 3 に示すように石英管ごと電気炉内で加熱溶解・冷却し、インゴットを得た。

このインゴットに対して、酸化を防ぐために不活性ガス雰囲気満たされたグローブボックス中で、セラミックス製の粉碎ポットの中にセ

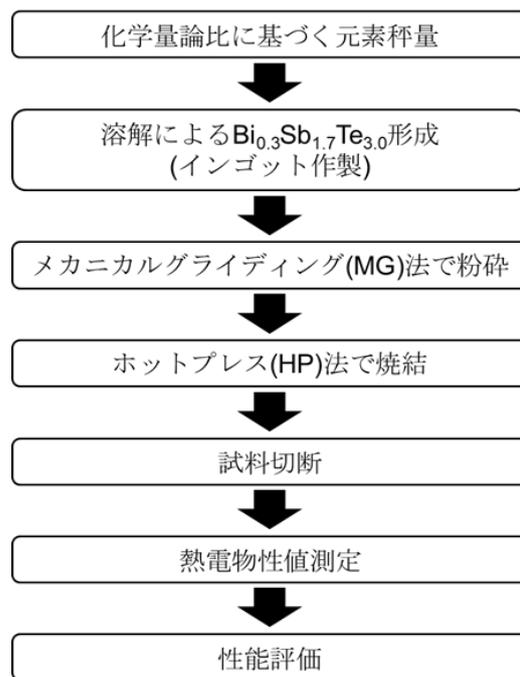


図2. 製作プロセス

ラミックス粉碎ボールとともに投入し、空気が侵入しないように封入する。このポットを遊星ボールミリング装置にセットし、ポットに公転と自転を強制的に与えることで、MG処理を行う。粉碎後、分級した粉体を金型に詰め、アルゴン雰囲気下で加熱・加圧することで、ホットプレス焼結と熱処理を行う。得られた焼結バルク体は、直径約10mm×厚み1mmに切断加工して、測定試験片を作製する。

配向性を評価するために試料切断時に試料の角度をプレス軸から0°（垂直）、45°、90°（平行）傾けて、切断を行った。切り出し方向を図4に示す。

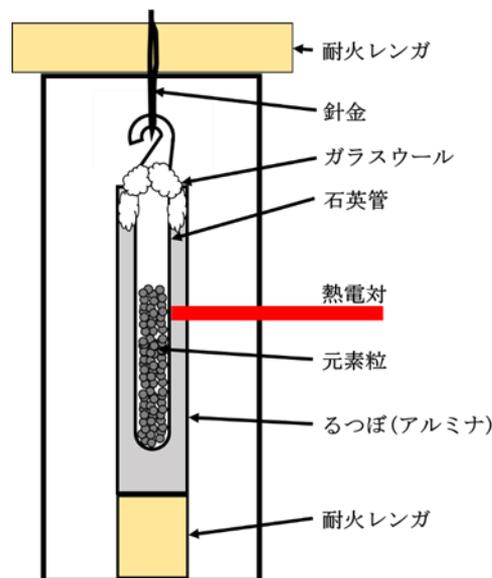


図3. 電気炉内への設置概念図

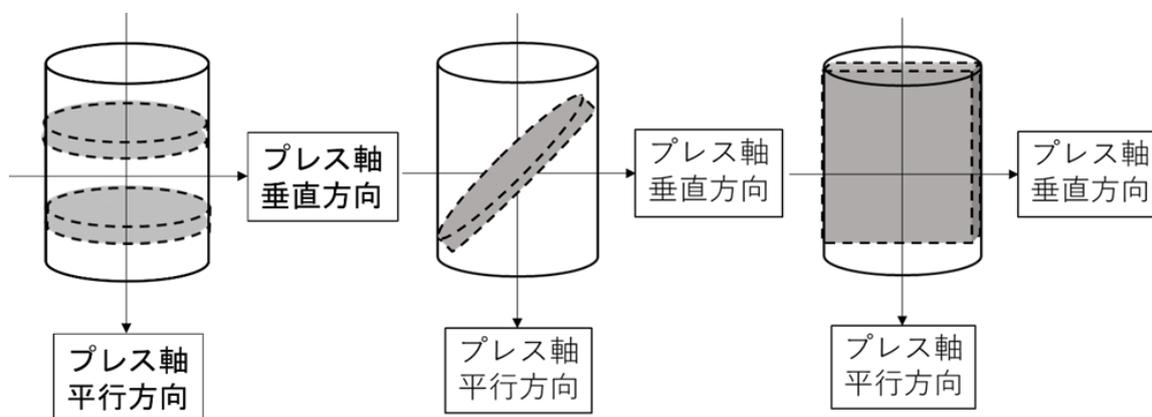


図4. 切り出し方向の模式図

3. 評価方法

ゼーベック係数 α

ゼーベック係数の測定は、サーマルプローブ法を用いた。まず銅板の上にコンスタンタンと測定物の間隔をあけて設置する。次に銅製のヒーターを銅板からコンスタンタンに接触させて、ヒーターと銅板の温度差 ΔT から熱起電力 E を発生させる。この起電力は、よく知られている銅-コンスタンタン（T型）熱電対の起電力と一致する[2]。この熱起電力を読み取ることによって、温度差 ΔT を求める。次に、ヒーターと銅板を接触させて、起電力を0Vにしてから、ヒーターと測定物を接触させて、熱起電力 ΔV を測定する。式(2)に温度差 ΔT 、熱起電力 ΔV を代入することによって、測定物のゼーベック係数 α_1 を求める。

$$\Delta V = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \quad (2)$$

α_2 は、銅のゼーベック係数であり、ヒーターと銅を接触させて、起電力を0Vにすることによって、 $\alpha_2 = 0$ とした。

また、試料の測定の前にゼーベック係数の標準試料の SRM3451 を用いて、誤差範囲内の測定値になることを確認してから試料の測定を行った。

電気伝導率 σ

本研究では、電気伝導率 σ を求めるために、探針法の一つである 4 探針法を用いて、比抵抗を求めた。4 探針法は、直線に並んだ 4 つの探針の電流と電圧の関係から比抵抗を算出する方法である。それぞれの探針の間隔は、 $s=1.0[\text{mm}]$ で、外側 2 本の探針に電流 I を流して、内側 2 本の探針の電圧 V を測定する。また、本測定では直径 $10[\text{mm}]$ 、厚さ $\omega=1.0[\text{mm}]$ の有限厚さの円盤状の試料を用いるので、補正值 $F_3(\omega/s)$ を用いて、比抵抗を算出した。

$$\rho = V/I \omega \pi / \ln 2 F_3(\omega/s) \quad (3)$$

本測定では、オーミック接触であることを、電流-電圧特性を測定することで毎試験ごとに確認した。

熱伝導率 κ

熱伝導率の測定は静的比較法により求めた。静的比較法は、熱伝導率が既知の比較参考試料を用いて、測定試料の熱伝導率を求める方法である。本測定では石英ガラスを比較参考試料として用いた。熱的に接触している比較参考試料と測定試料の厚さ方向に熱量 Q が流れると、参考試料と測定試料の両端に温度差 ΔT_{ref} と ΔT_s が生じる。(添え字 ref は参考試料、s は測定試料を表している。) 接合部の熱抵抗が無視できる場合、式(4)が成り立つ。本研究では、熱抵抗が発生しないように熱伝導グリースを薄く塗る。

$$Q = A_{\text{ref}}/L_{\text{ref}} \kappa_{\text{ref}} \Delta T_{\text{ref}} = A_s/L_s \kappa_s \Delta T_s \quad (4)$$

A は試料の断面積、 L は試料の厚さ、 κ は試料の熱伝導率を表している。この式(4)を用いて、測定試料の熱伝導率 κ_s を表すと、式(5)になる。

$$\kappa_s = (A_{\text{ref}} L_s) / (A_s L_{\text{ref}}) (\Delta T_{\text{ref}}) / (\Delta T_s) \kappa_{\text{ref}} \quad (5)$$

参考試料である石英ガラスは $\phi 10[\text{mm}] \times$ 厚さ $1.0[\text{mm}]$ であり、熱伝導率 $\kappa_{\text{ref}}=1.411[\text{W/mK}]$ である。フィルムヒーターは $\phi 10[\text{mm}] \times$ 厚さ $0.3[\text{mm}]$ のものを用いた。本測定では、参考試料と測定試料の上下に銅板を挟みこみ、温度差を測定した。また、測定では参考試料と測定試料の上下を変更して、それぞれ 5 点ずつ行い平均値を求めることで、熱伝導率を求めた。

4. 実験結果および考察

ゼーベック係数

図 5 に切り出し角度の大きさとゼーベック係数の関係を示す。測定方向は、円盤状の試料の円盤に対して垂直に測定する。また、ゼーベック係数は形状に依存しない。それぞれのゼーベック係数の値は $\theta=0^\circ$ で $295 \times 10^{-6} [\text{VK}^{-1}]$ 、 $\theta=45^\circ$ で $283 \times 10^{-6} [\text{VK}^{-1}]$ 、 $\theta=90^\circ$ で $289 \times 10^{-6} [\text{VK}^{-1}]$ となった。他 2 つに比べゼーベック係数が低いことがわかる。

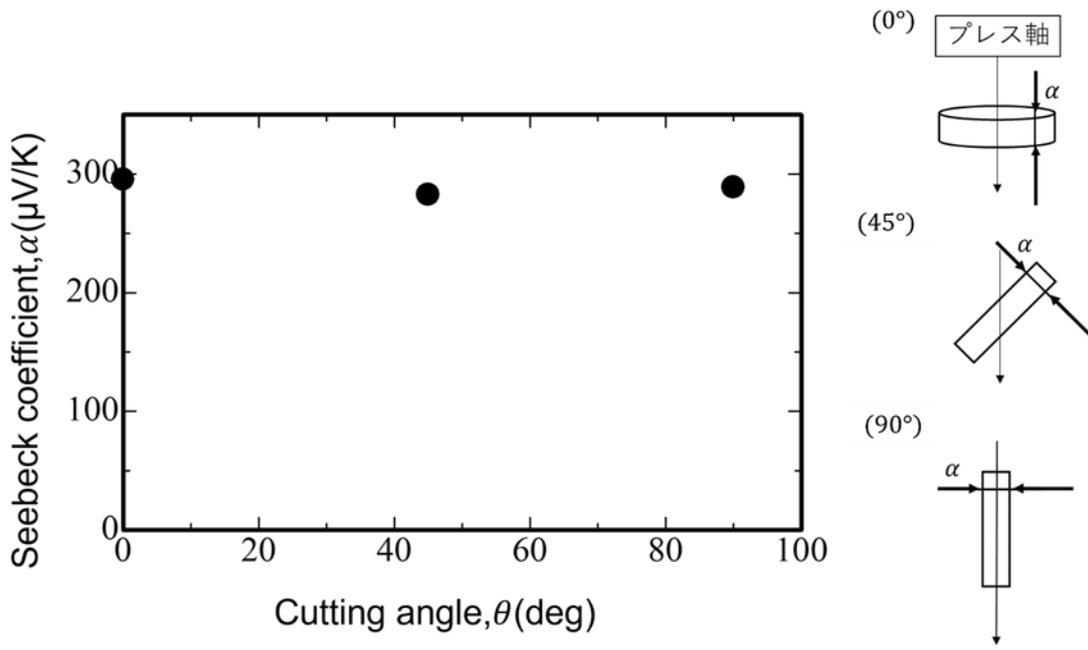


図5. 切り出し角度とゼーベック係数の関係および各試料の測定方向

図6に切り出し角度の大きさと電気伝導率 σ の関係を示す。測定方向は、円盤状の試料の円盤に対して平行に測定する。それぞれの電気伝導率の値は $\theta = 0^\circ$ で 3.55×10^4 [S/m]、 $\theta = 45^\circ$ で 4.14×10^4 [S/m]、 $\theta = 90^\circ$ で 3.31×10^4 [S/m] となった。

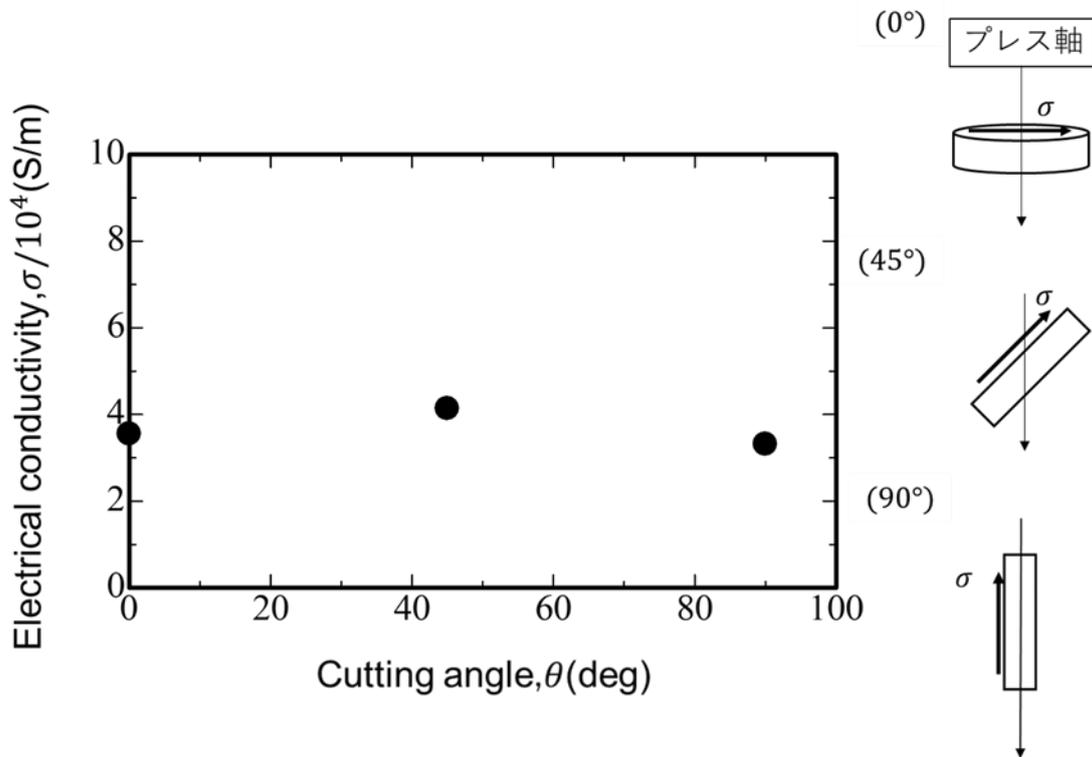


図6. 切り出し角度と電気伝導率の関係および各試料の測定方向

切り出し角度が $\theta = 0^\circ - 45^\circ$ では電気伝導率が上昇し、 $\theta = 45^\circ - 90^\circ$ では電気伝導率が若干減少することがわかる。

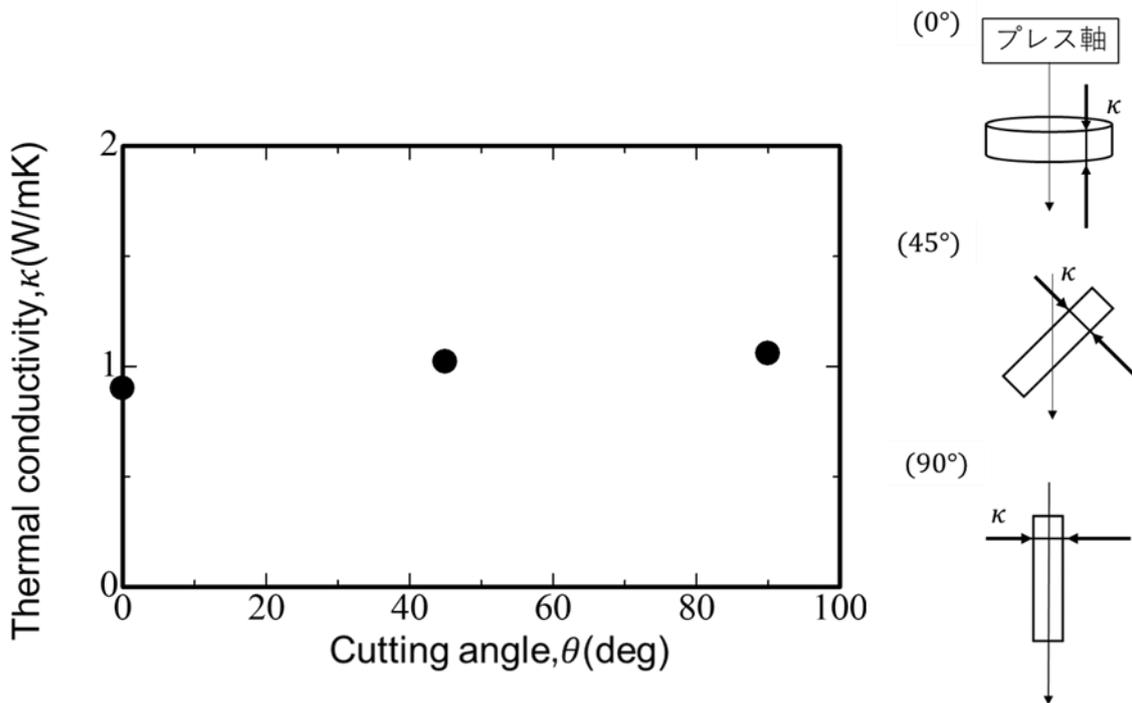


図7. 切り出し角度と熱伝導率の関係および各試料の測定方向

図7に切り出し角度の大きさと熱伝導率の関係を示す。測定方向は、円盤状の試料の円盤に対して垂直に測定する。それぞれの熱伝導率の値は $\theta = 0^\circ$ で $0.90[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ 、 $\theta = 45^\circ$ で $1.02[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ 、 $\theta = 90^\circ$ で $1.06[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ となった。切り出し角度が大きくなるにつれて、熱伝導率が上昇していることがわかる。さらにメカニカルアロイング法 (MA法) - ホットプレス (HP) 焼結の熱伝導率は、角度 0° で $0.99[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ が得られていることから、製造法の変更により若干の熱伝導率の低減がなされていることが判明した [3]。

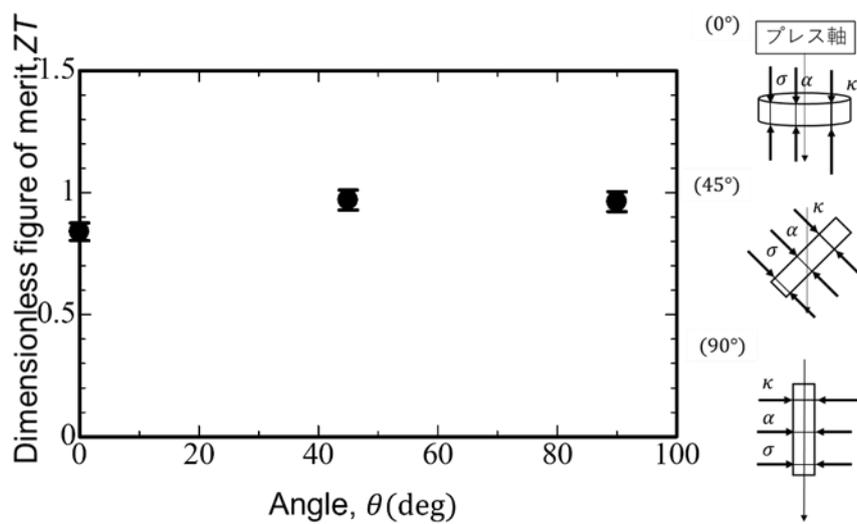


図8. 切り出し角度と無次元性能指数ZTの関係

図 8 に測定方向を揃えた場合の無次元性能指数 ZT の関係について示す。 $T=300[\text{K}]$ とする。それぞれの無次元性能指数 ZT の値は各測定の系統誤差を考慮すると $\theta=0^\circ$ で $ZT=0.84\pm 0.04$ 、 $\theta=45^\circ$ で $ZT=0.97\pm 0.04$ 、 $\theta=90^\circ$ で $ZT=0.96\pm 0.04$ となる。

9. 結論

本研究では、結晶粒子成長抑制による高性能ビスマスアンチモンテルル熱電半導体の開発のための基本条件となる配向性について調査した。以下の結論が得られた。

- 1) 元素粉末を直接粉砕化し合金化するメカニカルアロイング法 (MA 法) –ホットプレス (HP) 焼結から合金化インゴットを粉砕するメカニカルグライディング法 (MG 法) –ホットプレス (HP) 焼結に製造方法を変更した。その場合でも良好な熱電性能を有するビスマスアンチモンテルル熱電半導体を得られた。
- 2) ビスマスアンチモンテルル熱電半導体の配向性は少なく、ほぼ等方な熱電物性値を示した。
- 3) メカニカルアロイング法 (MA 法) –ホットプレス (HP) 焼結の熱伝導率は、角度 0° で $0.99[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ が得られているのに対して、メカニカルグライディング法 (MG 法) –ホットプレス (HP) 焼結では $0.90[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ が得られており、熱伝導率の低減がなされた。

今後、電子顕微鏡観察などの材料組織調査を進めるとともに、製造条件をさらに最適化することで、結晶粒子成長抑制したビスマスアンチモンテルル熱電半導体を製作し、熱電性能のさらなる向上を図りたい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) M. Bumrungpon, T. Maeda, M. Tachii, J. Asai, I. Morioka, R. Yasufuku, T. Hirai, T. Tsubochi, T. Kanaya, A. Dauscher, K. Hasezaki, Grain size and phonon thermal conductivity of sintered bulk undoped lead telluride compacts processed via mechanical grinding and alloying, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 169(2022), 110829
- 2) NIST ITS-90 Table for Thermocouples Coefficients of Approximate Inverse Functions
- 3) J. Asai, M. Bumrungpon, T. Tsubochi, T. Kanaya, M. Tachii, T. Maeda, T. Iwamoto, C. Kanda, K. Hasezaki, Experimental estimation of the Lorenz number and scattering parameter for p-type bismuth antimony telluride via multiple doping under constant temperature conditions, *Ceramics International* 48 (2022) 12520–12528.