

高圧低温焼結による CrSi_2 の熱電物性

Thermoelectric properties of CrSi_2 by high pressure and low temperature sintering

豊田工業大学¹, [○](M1)原 惇¹, Choi Seongho¹, 松波 雅治¹, 竹内 恒博¹

Toyota Tech. Inst.¹, [○]Atsushi Hara¹, S. Choi¹, M. Matsunami¹, and T. Takeuchi¹

E-mail: sd20434@toyota-ti.ac.jp

研究背景

熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T\kappa^{-1}$ で評価される。 S , σ , κ , T はゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度、絶対温度である。大きな ZT を得るためには、 κ が小さく、 S および σ が大きい材料を用いれば良い。

CrSi_2 は S および σ が大きく⁽¹⁾熱安定性⁽²⁾も優れた材料である。しかしながら κ が大きく(室温で約 $9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)⁽¹⁾、実用的な熱電材料と見なされていない。また、大きな熱伝導度は格子熱伝導度に支配されていることから、電子輸送現象に影響を与えずに、 CrSi_2 の格子熱伝導度を低減することが可能であれば、 ZT の著しい向上が見込まれる。

本研究では、 CrSi_2 の ZT の向上を目的とし、焼結条件を変えることで結晶粒形の微細化を維持した高密度な単相試料の作製方法の確立及び物性測定を行った。

実験方法

化学量組成 (CrSi_2) になるように Si (純度 99.999%) および Cr (99.99%) を秤量した。アーク溶解法によって単相の CrSi_2 を作製した。遊星型ボールミル (Fritch P7, 以下 BM と省略して示す) を用いて粉碎し、放電プラズマ焼結法を用いて焼結し高密度な単相試料を作製した。試料に対して、粉末 X 線回析測定で、観測された回析ピークの半値幅よりシェラーの式を用いて平均粒径を見積もった。密度はアルキメデス法、熱伝導度は Laser flash 法、電気抵抗率は四端子法、ゼーベック係数は定常法で測定した。また、フォノン分散及び格子熱伝導度を、Phonopy 及び Phono3py を用いて計算した。

結果

焼結条件を変化させることで、粒径サイズ

41 nm, 14 nm の試料を作製することに成功した。高圧低温焼結では、焼結前後で粒径サイズは 10 nm から 14 nm へと変化し、僅かながら粒成長が見られた。結晶粒形を 15 nm 以下に維持できたことは格子熱伝導度を制御する意味で重要な成果である。

Laser flash 法による熱伝導度測定の結果を Fig.1 に示す。300 K において、試料#1 は $9.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示した。一方、試料#2 の試料は $2.14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示した。BM を用いて、試料の平均粒径を小さくすることで、熱伝導度の低下が確認できた。 CrSi_2 の出力因子は 400~500K において $2 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 程度であることが報告されており⁽¹⁾、この値を用いると、 $ZT=0.4\sim0.5$ 程度が得られると予想される。

測定された熱電物性と実測した出力因子及び無次元性能指数は、講演にて詳細に報告する。

Table.1 Particle size and density of the samples

Sample	Particle size (nm)	Density (g/cm^3)
#1	41	4.65
#2	14	4.62

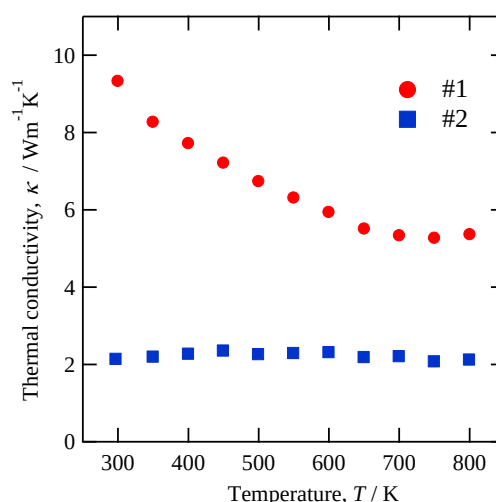


Fig.1 Thermal conductivity of CrSi_2

参考文献

- (1) Y. Ohishi, *et al.*, J. Phys. Chem. Solids. **87**,153 (2015).
- (2) M.Khalil, *et al.*, J. Appl. Phys. **126**,135103 (2019).