

溶融 Bi-Te 合金の熱力学的研究*

大橋 照男**・幸塚 善作***・森山 徐一郎****

A THERMODYNAMIC STUDY OF LIQUID Bi-Te ALLOYS

Teruo ŌHASHI・Zensaku KŌZUKA・Joichirō MORIYAMA

Various thermodynamic qualities of liquid Bi-Te alloys are examined by E. M. F. measurement when the range of temperature is 530~650°C. As for the relation between activity and composition at 600°C, 650°C, both of the elements have shown strong negative deviation from ideal solution. Excess partial molar entropy that is obtained from the temperature coefficient of E. M. F. value, and partial molar enthalpy of mixing, have shown the variation of S type in accordance with the composition in the same way as in the case of other systems which form intermetallic compounds. This phenomenon is accounted for by the application of Wagner's consideration in terms of the electronic constitution of liquid alloy.

1. 緒 言

金属間化合物を形成する二元系合金溶液の熱力学的研究は著者らの知るところでは、これまでにそれ程多くは行なわれていないように思われる。しかし近年になって、これらの化合物が半導体として種々の用途に適することが明らかになるにつれて、これらの熱力学的性質にも関心が寄せられるようになった。本研究においては熱電素子として既に詳細に研究され実用化段階に入っている金属間化合物 Bi_2Te_3 を形成する $Bi-Te$ 系合金が、溶融状態でどのような熱力学的挙動を示すかを調べたものである。特にこの系で形成される Bi_2Te_3 は10at%位の固溶度があり、この大きな固溶度を有することによって、溶融状態での熱力学量にどのような影響を与えるかを知ることは意義のあることと考えられる。

2. 実験方法

実験方法はしばしば用いられている起電力法を採用した。即ち、溶融合金中の Bi は3価であると仮定して $Bi(\ell)/BiCl_3 \text{ in } KCl + LiCl / Bi-Te(\ell)$ なる電池を構成し、この間の電位差を測定した。装置の概略を Fig. 1 に示す。電池はテレックスガラス製の4本の電極部をもつ容器で組立てられている。

始めBの部分を持ち離し4本の電極の中1本に純粋な Bi を入れ、残りの3本には夫々所要の組成になるよう秤量した Bi, Te の混合物を入れて電極とした。この場

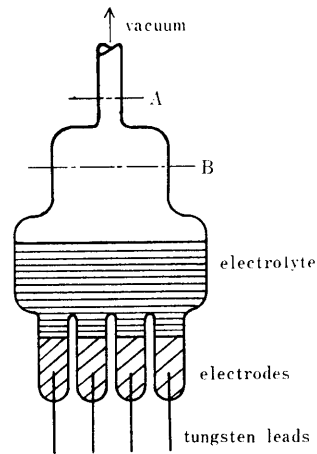


Fig. 1 The cell used for E. M. F. measurement of $Bi-Te$ alloys.

合、秤量は0.02mgまで天秤で計ってこれから組成を決定し、測定後の試料の分析は行なわなかった。尚使用した Bi 及び Te の純度は夫々99.99%, 99.999%であった。試料を電極部に装填後、共晶組成の $KCl, LiCl$ の混合物に $BiCl_3$ を5%添加した塩浴を装入してBの部分と溶接し、200°Cに加熱しながら 10^{-4} mmHg以下の真空度で12時間以上脱水を行なってAの部分より封じ切った。

このようにして作った電池を炉に入れ、タングステン線を通して同時に3つの試料の起電力を電位差計で測定

* 昭和40年5月水曜会大会にて発表

名古屋工業大学助手, *工博, 京都大学助教授,

****工博, 京都大学教授

した。炉はニクロム線抵抗炉を用い、比例位置式温度調節計及び炉の抵抗線と並列に接続された補助抵抗を利用して±1°C以内の一定温度に保持出来るようにした。

測定温度範囲は530~650°Cで、始めは600°Cの温度に一昼夜加熱保持して試料を完全に溶解させた。その後起電力値が一定になるのを待ってから測定を開始した。この一定の起電力値に対する変動は±0.3mV以内であった。また電池の温度を変えた時の起電力が一定になるまでに要する時間は3~4時間であった。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に各組成の試料について起電力対温度の関係

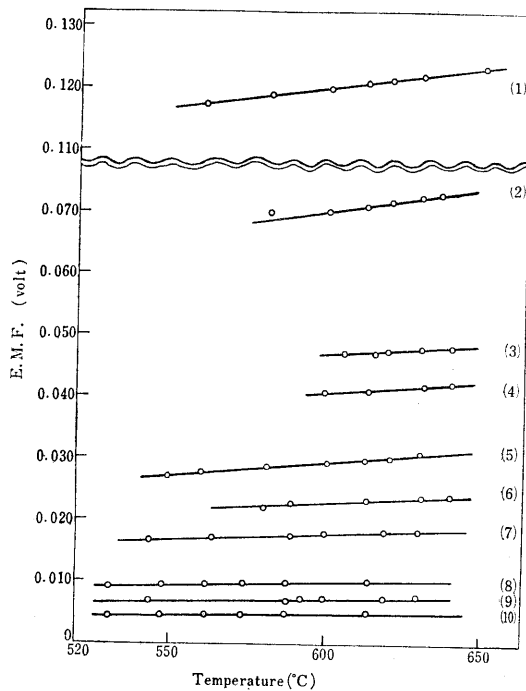


Fig. 2 E. M. F. vs. temperature for the cell, $Bi(\ell)/BiCl$ in $LiCl+KCl/Bi-Te(\ell)$.

を示す。この図から起電力 (Volt) と温度 (°C) とは直線関係になることが実験温度範囲内でいえる。また起電力の温度勾配 $\Delta E/\Delta T$ を Table 1 に示す。

起電力 E と Bi の部分混合自由エネルギー $\Delta\bar{G}_{Bi}$ との間には次式が成立する。

$$\Delta\bar{G}_{Bi} = RT \ln a_{Bi} - nEF \quad (1)$$

ここで F はファラデー定数, n は原子価, a_{Bi} は Bi の活量, T は絶対温度, R は気体定数を表す。 Te の活量 a_{Te} は Gibbs-Duhem の関係式を Darken¹⁾ の α 函数

1) L. S. Darken and R. W. Gurry, "Physical Chemistry of Metals" Mc Graw-Hill, N. Y. (1953)

Table 1. Temperature coefficient of E. M. F.

Sample No.	E. M. F. at 600°C		Temperature coeff.
	N_{Bi}	E (V)	$\Delta E/\Delta T$ ($\times 10^{-5}$)
1	0.15	0.12016	6.75
2	0.35	0.07079	6.90
3	0.45	0.04680	3.24
4	0.50	0.04068	2.40
5	0.55	0.02985	4.45
6	0.60	0.02284	2.94
7	0.65	0.01772	2.04
8	0.75	0.00996	1.18
9	0.80	0.00725	0.835
10	0.85	0.00484	0.525

$$\alpha_{Bi} \equiv \frac{\ln \gamma_{Bi}}{(1-N_{Bi})^2} \quad (2)$$

を用いて書き改めた次式

$$\ln \gamma_{Te} = -\alpha_{Bi} N_{Te} N_{Bi} - \int_1^{N_{Te}} \frac{N_{Te}}{\alpha_{Bi} dN_{Te}} \quad (3)$$

を用いて a_{Te} を求めた。ここで γ 及び N はそれらの添字の成分の活量係数及びモル分率を示す。(1)式及び(3)式によって活量について得られた結果を600°C及び640°Cについて図示すると Fig. 3 のようになる。いずれも理

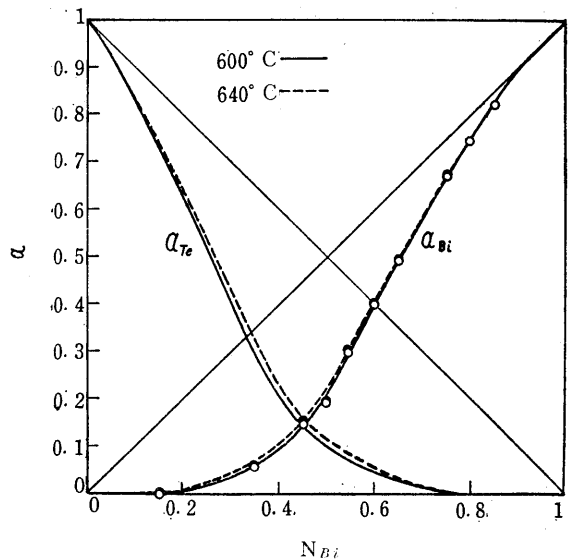


Fig. 3 Activity of $Bi-Te$ vs. composition at 600° and 640°C.

想溶液より著しく負に偏倚しており、温度の高い方がより理想溶液に近づくことを示している。

混合超過自由エネルギー ΔG^{xs} , $\Delta\bar{G}_{Bi}^{xs}$, $\Delta\bar{G}_{Te}^{xs}$ は

$$\Delta G^{xs} = (1 - N_{Bi}) \int_0^{N_{Bi}} \frac{\Delta G_{Bi}^{xs}}{(1 - N_{Bi})^2} dN_{Bi} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \Delta \bar{G}_{Bi}^{xs} = RT \ln \gamma_{Bi} \\ \Delta \bar{G}_{Te}^{xs} = RT \ln \gamma_{Te} \end{cases} \quad (5)$$

に従って得られ、600°Cにおける場合を示すと Fig. 4 のようになる。これによれば起過自由エネルギーは組成

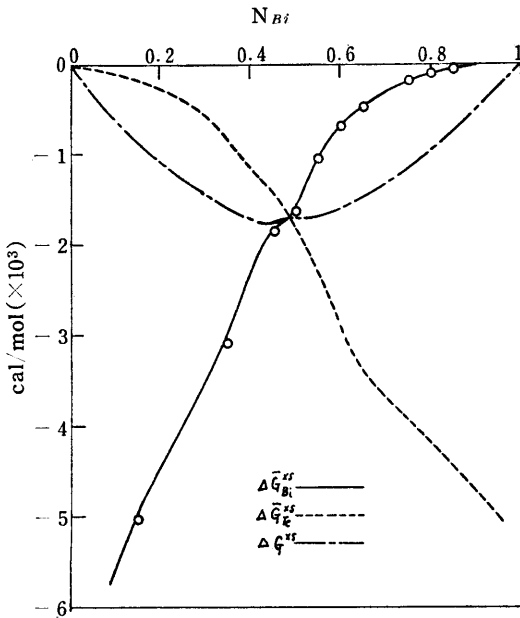


Fig. 4 Excess free energy of *Bi-Te* vs. composition at 600°C.

と共に滑らかに変化し、 $N_{Bi} \approx 0.45$ で極小となることがわかる。

起過エントロピー ΔS^{xs} , $\Delta \bar{S}_{Bi}^{xs}$, $\Delta \bar{S}_{Te}^{xs}$ については

$$\Delta S^{xs} = \Delta S^M + R(N_{Bi} \ln N_{Bi} + N_{Te} \ln N_{Te}) \quad (6)$$

$$\begin{cases} \Delta \bar{S}_{Bi}^{xs} = nF \frac{\partial E}{\partial T} + N_{Bi} \ln N_{Bi} \\ \Delta \bar{S}_{Te}^{xs} = (\Delta S^{xs} - N_{Bi} \Delta \bar{S}_{Bi}^{xs}) / N_{Te} \end{cases} \quad (7)$$

によって得られ、ここで ΔS^M は積分混合エントロピーを示す。この結果を Fig. 5 に示す。 $\Delta \bar{S}_{Bi}^{xs}$, $\Delta \bar{S}_{Te}^{xs}$ の組成による変化は $Zn-Sb^{2)}$, $Cd-Sb^{3)4)}$ 系等においてみられるようなS字形を示し、ちょうど Bi_2Te_3 の固溶限の組成 $N_{Bi} \approx 0.5$ でこれらの変化は図のように変曲する。またこれと対応して ΔS^{xs} も少し低い値をこの付近で取りながら変化している。

エンタルピー ΔH^M , $\Delta \bar{H}_{Bi}$, $\Delta \bar{H}_{Te}$ については次式

$$\Delta H^M = (1 - N_{Bi}) \int_0^{N_{Bi}} \frac{\Delta \bar{H}_{Bi}}{(1 - N_{Bi})^2} dN_{Bi} \quad (8)$$

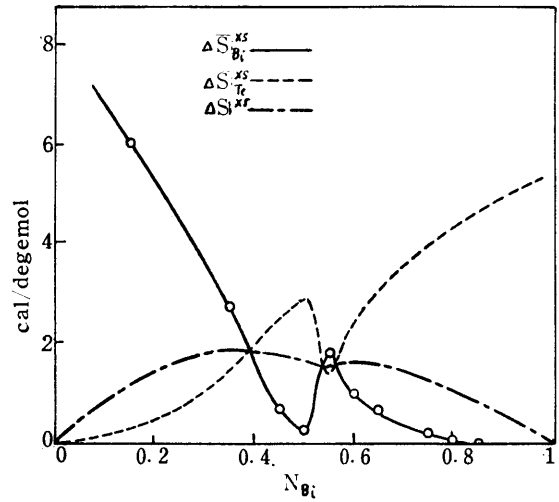


Fig. 5 Excess entropy of *Bi-Te* vs. composition at 600°C.

$$\begin{cases} \Delta \bar{H}_{Bi} = \Delta \bar{G}_{Bi}^{xs} + nFT \frac{\partial E}{\partial T} \\ \Delta \bar{H}_{Te} = (\Delta H^M - N_{Bi} \Delta \bar{H}_{Bi}) / N_{Te} \end{cases} \quad (9)$$

によって得られ、この結果を Fig. 6 に示す。Fig. 5 の

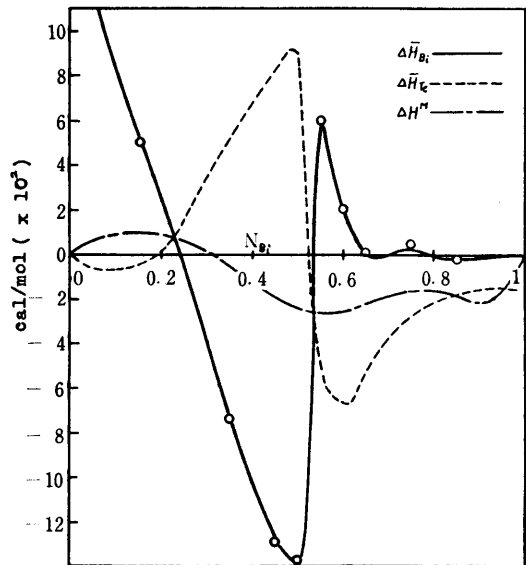


Fig. 6 Enthalpy of mixing of *Bi-Te* vs. composition at 600°C.

- 2) M. Fioranietal, *Cazzetta chimica italiana*, **86** (1956) 624
- 3) O. Kubaschewski and J. A. Catteral, "Thermochemical Data of Alloys" Pergamon Press, London (1956)
- 4) O. J. Kleppa, *Acta Met.*, **6** (1958) 225, 233

超過エントロピーの場合と同様に、 ΔH_{Bi} 、 ΔH_{Te} は $N_{Bi} \approx 0.5$ で変曲を示し ΔH^M は極小となる。

以上、活量、超過自由エネルギー、超過エントロピー及びエンタルピーの組成に伴う変化を総合してみると、溶融 $Bi-Te$ 合金の熱力学的性質について次のようなことが考えられる。

Fig. 3 に示される活量の変化は化合物を形成する系に共通して認められるもので、異種原子間の結合性の強いことを明らかに示していると考えられる。従って Fig. 4 に示された超過自由エネルギーは活量と対応して負の値を取る。このような傾向は理想溶液からの偏倚を表わす超過エントロピー及びエンタルピーにも認められる。即ち Fig. 5 に示された部分超過エントロピー $\Delta \bar{S}_i^{xs}$ の特異な変化は前述の系においてもみられるところであるが、このような変化は quasi-chemical theory から得られる結果と似ている⁵⁾。本系においては大きな正の超過エントロピーを取っているが、これは混合のエントロピーは配置による項と振動による項に分けることが出来るということから、今の場合は後者によるエントロピー項が非常に大きいためと推測される。

Fig. 6 の混合エンタルピーも超過エントロピーと類似した変化を示しており、 $N_{Bi} \approx 0.5$ で $\Delta \bar{H}_i$ は大きくその符号を変えながら変化している。これは Wagner⁶⁾ が $Ag-Te$ 系の $\Delta \bar{H}_{Te}$ の組成による変化について考察したように、イオン結合性を示す結果と考えることが出来る。即ち溶液がイオンに解離すると仮定すれば、約 $N_{Bi} > 0.5$ の組成の溶液に Bi を添加しても、 Te^{-2} の価電子は飽和した状態にあって、価電子は $2Bi \rightarrow 2B^{+3} + 6e$, $6e + 3Te \rightarrow 3Te^{-2}$ の反応に従って Bi から Te に殆んど移動することが出来ず、この時の $\Delta \bar{H}_{Bi}$ は小さいかまたは正の値を取る。しかし約 $N_{Bi} < 0.5$ では Te の価電子は不飽和の状態にあって、 Bi の溶解によって $\Delta \bar{H}_{Bi}$ は負に大きく変化すると考えられる。部分混合エンタルピーのこのような変化によって、その積分値は $N_{Bi} \approx 0.5$ で極小となり、溶融状態においてもある程度固相の化合物 Bi_2Te_3 の結合力の効果が生じていることがこれらの熱力学的挙動から推定される。

超過エントロピー及びエンタルピーの以上のような変化は $N_{Bi} \approx 0.5$ で生じており、化学量論的組成の Bi_2Te_3 の組成 ($N_{Bi} = 0.4$) から少しづれている。この一因として考えられるのは、電池の容器の許容温度の関係上この附近の組成での起電力の温度係数が他の組成の場合と比較して狭い温度範囲で決められたための誤差と思われる。しかし、系全体の組成によるこれらの熱力学量の変

化は可成りの固溶解度を有する化合物の結合力の影響が溶融状態においても他の系の場合と同様に存在していることが推察される。

4. 総 括

(1) 金属間化合物 Bi_2Te_3 を形成する $Bi-Te$ 系の 530 ~ 650°C の間の溶融状態での熱力学的性質を起電力法によって調べた。

(2) 600°C 及び 640°C における活量は両成分について共に理想溶液から大きく負に偏倚した。従ってこれに対応して超過自由エネルギーも負の値を全組成にわたって示した。

(3) 部分超過エントロピー及び部分混合エンタルピーは $Cd-Sb$, $Zn-Sb$ 系においてみられるような S 字形の変化を組成と共に示した。特に部分混合エンタルピーのこのような特異な変化に対して Wagner の合金溶液のイオン解離に基づく定性的な説明が適用されることを示した。

(4) 以上のすべての熱力学的性質から溶融状態において異種原子間の相互作用が可成り強いことが示された。

最後に本研究の遂行にさいして終始実験に協力された沢木建治工学士に対して感謝の意を表します。

尚、本実験は京都大学工学部において行なわれた。

- 5) O. J. Kleppa, "Liquid Metals and Solidification" ASM, Cleaveland, O. (1958)
- 6) C. Wagner, "Thermodynamics of Alloy" Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass. (1952)