

	こおり ひとし
氏 名	桑 折 仁
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	Bi-Sb-Te系化合物の合成および熱電特性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 平井 敏雄
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 渡邊 龍三 東北大学教授 後藤 孝

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

近年オゾン層破壊防止のため脱フロンが叫ばれるなか、新しい冷却・加熱技術の開発が急がれている。ペルチェ効果を利用した熱電冷却・加熱システムは無騒音、省スペース、メンテナンスフリーであることから注目されている。Bi-Sb-Te系熱電材料は室温近傍で熱電変換効率が高く、また応答性も良いことから熱電冷却および恒温制御に利用されている。しかしこれらが一般に普及するにはさらなる高効率化が必要である。

熱電冷却・加熱で用いられる熱電モジュールには、電気エネルギーを有効利用するためにp型材料とn型材料が必要である。室温近傍で用いられるp型の実用材料は Sb_2Te_3 をベースとしたBi-Sb-Te系材料が利用されている。Bi-Sb-Te系材料のキャリア濃度はカルコゲン元素であるTeの添加により制御されている。しかし、Bi-Sb-TeのTe過剰側の固溶領域は非常に狭いため、過剰に添加したTeは第二相として析出すると考えられる。この第二相の熱電特性におよぼす影響については未だに解明されていない。現在、実用材料の組成は経験的なものであり、より高性能の組成を見出すためには、第二相であるTeの存在形態や析出量による熱電性能への影響を明らかにする必要がある。

一方、n型 Bi_2Te_3 系化合物は、p型材料に比べて平均的に性能指数が低く、今まで高性能化を目指した様々な研究がなされてきた。とくに、 Bi_2Te_3 の熱電特性がキャリア濃度に敏感に影響され、またその温度依存性が顕著であることがわかっている。一方、最近の研究によると、熱電性能指数の温度依存性とキャリア濃度依存性を利用して、傾斜機能材料の概念による性能向上の可能性が指摘されている。すなわち、最大熱電性能を示す温度の異なる材料を傾斜構造化して組み合わせることにより有効な性能を示す温度領域が広がり、高効率化につながる事が期待されている。

そこで、本研究では、p型Bi-Sb-Teについては、Teを化学量論組成よりも過剰に添加し、Te組成比と第二相の存在状態、キャリア濃度や熱電特性との関係を明らかにし、熱電性能の向上の指針を得ることを目的とした。また、n型Bi-Teについては、ドーパント添加量と熱電特性の温度依存性との関係

を明らかにした上で、最大の熱電性能を示す温度の異なる材料の接合を行い、傾斜構造化による有効温度領域の拡大の可能性を探索することを目的とした。

第2章 p型Sb-Teの合成と微細構造

Sb-Te試料はブリッジマン・ストックバーガー炉を用いて育成した。原料のSbおよびTeは公称純度99.9999%のものを使用し、内径10 mm、厚さ1.2 mm、長さ150 mmで先端が円錐形の透明石英管に10 Pa程度の真空度で封入した。混合試料を1200 Kで43 ks(12 h)以上熔融したのち、固液界面での温度勾配を5 K/mm、アンプルの降下速度を1 mm/hとして一方向凝固を行った。組成はTe量を59.6～90.3 at%の間で変化させた。これらの結晶は1探針法により結晶成長方向に沿う電位分布を測定し、電気抵抗率の均一な部分を精密成形研削盤で切り出したものを試料とした。

粉末X線回折による相同定の結果、60.8 at%Te以下の組成では Sb_2Te_3 相の単相であり、60.8 at%Te以上の組成領域では Sb_2Te_3 相とTe相の二相であることが確認された。格子定数の算出結果から、a軸長には変化が認められなかったものの、 Sb_2Te_3 単相領域においてc軸長の増加がみられた。これは化学量論組成より過剰なTeが Sb_2Te_3 結晶構造中のSbサイトに置換したためと考えられる。

EPMA分析および組織観察の結果から、Teが化学量論組成より過剰な組成領域の試料には成長方向のそろった Sb_2Te_3 の層状の大きな結晶粒が存在し、その層状の結晶粒の間に第二相である遊離Teと Sb_2Te_3 からなる共晶ラメラ構造をもつ層が存在した。この共晶ラメラは厚さが数 μm であり、大きな Sb_2Te_3 結晶粒の成長方向と平行に存在していた。共晶点付近の組成では、Teと Sb_2Te_3 からなる共晶ラメラ構造のみとなり、結晶成長軸は乱れていることがわかった。

第3章 p型Sb-Teの熱電特性

Bi-Sb-Te系化合物は熱電特性に異方性を有する材料であり、c軸方向よりa軸方向の特性が優れていることが知られている。そこで本章では第2章で作製したSb-Teについてa軸方向の熱電特性を測定し、Te組成比と熱電特性との関係を検討し、以下の知見を得た。

ホール係数は温度に対していずれの試料も200 K以下の温度領域では一定値を示し、その後温度の上昇にともない増加した。しかし、比抵抗およびゼーベック係数は温度の上昇にともない単調に増加しているため、いずれの試料も縮退していることが考えられ、キャリア濃度は一定であると思われる。このことからホール係数の200 K以上の増加傾向はキャリア濃度の変化が要因ではなく、異方性因子の温度変化による影響であると考えられる。

ホール移動度は、 Sb_2Te_3 単相組成領域で顕著な差が認められなかった。しかし、この組成領域においてホール係数は増加していることから、固溶したTeはSbのサイトに置換し、ドナーとして働いていると考えられる。共晶ラメラの析出する二相組成領域のホール移動度はラメラの析出量の増加にともない増加した。 Sb_2Te_3 単相組成領域でホール移動度に変化がなかったことから、この二相組成領域における Sb_2Te_3 単相の結晶粒は物性的に変化していないことが考えられる。このことから二相組成領域

の電気的特性の変化は共晶ラメラの析出量により決定されていることが考えられ、このラメラの析出量の制御により、キャリア濃度の制御が可能であり、熱電性能は改善できることが示唆された。

第4章 p型Bi-Sb-Teの合成と熱電特性

Te量を59.8～90.4 at%の間で変化させた $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ をブリッジマン・ストックバーガー法で第2章で作製したSb-Teと同じ条件で作製し、第二相である遊離Teの存在状態およびTe組成比と熱電特性との関係について検討し、以下の知見を得た。

粉末X線回折による相同定の結果、60.7 at%Te以下の組成は $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 相の単相であった。61.8 at%Te以上の組成ではTe相と $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 相の二相であることがわかった。

EPMA分析および組織観察の結果から、Teが過剰な組成領域の試料は成長方向のそろった $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の層状の大きな結晶粒が存在し、その層状の結晶粒の間に第二相である遊離Teと $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ からなる共晶ラメラ構造をもつ層が存在した。これはSb-Te化合物の場合と同様の結果である。共晶点付近の組成では、Teと $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ からなる共晶ラメラ構造は観察できなかった。

熱電特性の測定結果から、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 単相領域ではSb-Teと同様にキャリア濃度はTe量の増加にともない減少した。これは固溶したTeが陽イオン(BiまたはSb)のサイトに置換することによりドナーとして働いたためであると思われる。共晶ラメラの析出する二相組成領域ではキャリア濃度はSb-Teの場合と異なり共晶ラメラの析出量の増加にともない増加した。このような傾向の違いはTeの固溶した $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ は遊離Teよりもキャリア濃度が高く、逆にTeの固溶した Sb_2Te_3 は遊離Teよりもキャリア濃度が低いためであると考えられる。60.5 at%Teの出力因子は300 Kにおいて最大値 $8.26 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ を示した。60.7 at%Teの出力因子は400 Kにおいて最大値 $7.3 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ を示した。これらのことから、遊離Teの析出量の制御により有効温度領域は制御できることがわかった。

第5章 n型Bi-Teの合成と熱電特性

n型 Bi_2Te_3 は、ドーパントである HgBr_2 の添加量を変化させて、圧力 $2.94 \times 10^7 \text{ Pa}$ (300 kgcm^{-2})、温度748 Kで $9 \times 10^2 \text{ s}$ (15 min)間Ar雰囲気中でホットプレスすることによって作製した。ステップ傾斜試料の作製にあたってはホットプレス焼結体を高融点はんだ(融点566 K)で接合した。熱電特性の温度依存性に対する傾斜構造化の有効性について検討した結果、以下の知見が得られた。

HgBr_2 添加量を変化させることにより最大の出力因子を示す温度は、0.06, 0.09, 0.15 wt% HgBr_2 添加試料でそれぞれ225, 260, 290 Kとなり、 HgBr_2 添加量により制御できることが明らかとなった。しかし、 HgBr_2 を多量に添加すると、高温における出力因子の絶対値は増加しないことがわかった。これは HgBr_2 添加量の多い Bi_2Te_3 のキャリアは HgBr_2 添加量のより少ない Bi_2Te_3 と比べ、二つの伝導帯モデルに従うと仮定した場合、有効質量の大きい伝導帯に入る割合が多くなることが考えられ、そのため移動度が減少し、熱電性能が下がったと思われる。

単一材料よりステップ傾斜化した試料の方が熱起電力は大きな値を示した。本実験では傾斜化した

試料の熱流方向の各部の長さの比を同じ割合で作製したが、この比率を変えることによりさらなる特性の向上が期待できることが計算結果より示唆された。

以上より、 HgBr_2 添加量を変えた材料のステップ傾斜化は、熱起電力を増大させたことから、熱電変換効率の向上に有効であることが示唆された。

第6章 総括

本研究ではBi-Sb-Te系化合物の熱電性能の向上を目的とし、p型はブリッジマン・ストックバーガー法によりSb-TeおよびBi-Sb-Teを合成し、n型はホット・プレス法により作製したBi-Teのステップ傾斜化を試み以下の知見を得た。

(1) Sb_2Te_3 において、第二相として析出した遊離TeはTe量が60.8 at%以上で出現し、成長方向のそろった層状の Sb_2Te_3 の大きな層状の結晶粒の間に遊離Teと Sb_2Te_3 からなる細かな共晶組織をもつ層として存在した。また、共晶組成においては、数 μm の厚みを持つ Sb_2Te_3 とTeが交互に分散した共晶組織であった。

(2) Sb_2Te_3 において、第二相が熱電特性に与える影響について検討した結果、従来の材料においてTeは微量添加にとどまる組成であったが、Teを多量に添加することによってTeを析出させ、その析出量を制御することによりキャリア濃度の制御が可能であり、熱電性能は改善されることがわかった。

(3) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ において、第二相である遊離Teの存在状態およびそれが熱電特性に与える影響について検討した結果、析出層が出現することにより最大の熱電性能を示す温度は高温側へシフトすることがわかった。

(4) Bi_2Te_3 ホットプレス焼結体に関して、 HgBr_2 添加量を制御することにより、有効温度領域は制御できることがわかった。

(5) HgBr_2 添加量を変化させ、最大熱電性能を示す温度の異なる Bi_2Te_3 焼結体を接合しステップ傾斜構造を有する試料を作製し、熱電特性の温度依存性に対する傾斜構造化の有効性について検討した結果、各層の材料を最適設計すれば、ステップ傾斜材料は単一材料より広い温度領域で高い性能を示す可能性が示唆された。

論文審査の結果の要旨

本研究では、p型およびn型Bi-Sb-Te系熱電冷却材料の高性能化を図ることを目的とし、p型材料ではSb-Te系およびBi-Sb-Te系を合成してTe組成比と熱電特性との関係を調査し、また、n型材料ではBi-Te系を合成して傾斜構造と熱電特性の関係を調査したものであり、全編6章よりなる。

第1章では本研究の背景および目的を述べ、熱電変換の原理、歴史的背景、 Bi_2Te_3 および Sb_2Te_3 の構造と物性、一方向凝固による結晶育成方法など、について予備考察を行っている。

第2章では、化学量論組成よりTeを過剰に添加した Sb_2Te_3 をブリッジマン・ストックバーガー法により合成し、粉末X線回折、EPMA分析およびSEMによる組織観察を行った結果、第二相として析出する遊離Teは60.8 at%Te以上の組成領域で Sb_2Te_3 と共晶ラメラ構造を形成して、 Sb_2Te_3 の層状結晶粒の間に出現することを見出している。

第3章では、第二相の遊離Teが Sb_2Te_3 の熱電特性に対して与える影響について述べており、熱電特性の温度変化は第二相の析出量により決定されることを明らかにしている。

第4章では、化学量論組成よりTeを過剰に添加した $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ をブリッジマン・ストックバーガー法により合成し、粉末X線回折、EPMA分析、SEMによる組織観察および各熱電特性を測定した結果、遊離Teが析出した組成領域における試料の熱電特性はその析出量と密接な関係があることを明らかにした。60.5 at%Te組成の室温における性能指数は $3.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ であり、この値は実用材料より約30%向上した値である。

第5章では、ドーパント量の異なる Bi_2Te_3 ホットプレス焼結体を接合してステップ傾斜構造をもつ試料を作製し、各熱電特性を測定した結果、単一材料よりステップ傾斜化した試料の方が熱起電力は大きな値を有することを明らかにした。このことは広い温度領域で高い熱電性能を示す可能性を示唆しており、傾斜構造化は熱電変換効率の向上に有用であることを見出した。

第6章では本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、p型Sb-Te系およびBi-Sb-Te系におけるTe組成比と熱電特性の温度依存性の関係を調べた結果とn型Bi-Te系における傾斜構造化と熱電特性の温度依存性の関係を調べた研究をまとめたものであり、熱電冷却材料の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。