

氏名	おかむらひろし 岡村寛志		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成11年9月8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)材料加工プロセス学専攻		
学位論文題目	MA/ホットプレス法による組織複合型焼結熱電材料の作製と特性評価		
指導教官	東北大学教授 渡辺 龍三		
論文審査委員	主査 東北大学教授 渡辺 龍三	東北大学教授 平井 敏雄	
	東北大学教授 川崎 亮		

## 論文内容要旨

エネルギー問題を解決する手段の1つとして、熱エネルギーの有効利用が挙げられる。その点で、半導体のゼーベック効果を利用した熱電発電は熱を直接電気に変換できるため、あらゆる熱源に対応できるという優れた特徴を有しており、熱電発電を用いた産業廃熱の回収、利用が注目されている。これまで、熱電発電は宇宙および海底用独立電源などの特殊分野で利用されてきたが、より広い分野での利用のためには、その性能、変換効率の向上が必要とされる。そこで、本研究では粉末冶金的組織制御法に基づく熱電材料の特性改善条件を明らかにすることを主目的とし、メカニカルアロイングの効果および複合化の効果を検討した。

論文は5章から構成される。

第1章は序論であり、熱電材料を論じる上で基本となる基礎事項と研究背景として熱電材料の有用性をエネルギー問題の観点から述べると共に、現段階における熱電材料の問題点を提起し、本研究の目的についてまとめた。

第2章はメカニカルアロイングによるp型Si-Ge系熱電材料の粉末作製と焼結、熱電特性の測定についての結果である。Si-Ge系熱電材料の特徴とメカニカルアロイングによる特性改善の指針を詳細に述べると共に、実際にメカニカルアロイングにより作製した焼結体について、適切なミリング条件および合金化過程、焼結組織と熱電特性の関連性、

キャリア濃度の最適化に関する考察を行い、熱電材料の作製におけるメカニカルアロイングの有効性について論じた。得られた結果を以下に示す。

(1) 振動ボールミルを用いたメカニカルアロイングにより、数10nmの粒子から構成される微細で均質なp型Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub>合金粉末を得ることができ、焼結後もサブミクロンサイズの粒径を保持していた。

(2) メカニカルアロイングによるBの固溶量には上限が存在し、同量のBを添加した溶製材に比べてキャリア濃度が小さくなる。これは、メカニカルアロイングによる固相拡散だけでは、Bがキャリアを放出するための格子位置への拡散が不十分になるからである。従って、キャリア濃度制御という観点に立った場合、添加したBが全てアクセプタとして働かない場合が生じるメカニカルアロイングはあまり有効な方法ではないといえる。しかし、熱処理することにより、B原子の拡散が促進されキャリア濃度が増大することが考えられるので、最適熱処理条件の探索によりこの欠点は解消されるものと考えられる。また、その他の方法としては、Bを単体として添加するのではなく、あらかじめBをドーピングしたSi粉末とGe粉末とのMAや、BをSiB<sub>4</sub>などの化合物の状態に添加したMAなどの方法も有効であると考えられる。

(3) メカニカルアロイングにより形成される微細結晶粒組織およびその粒内に導入される点欠陥は、キャリアの散乱機構として作用し、移動度を減少させる効果をもつ。特に点欠陥によるキャリアの散乱は、B添加量が少ない低キャリア濃度域において顕著に作用した。

(4) Jonker Plotによる解析により、メカニカルアロイング粉の焼結体の最適キャリア濃度は、溶製材粉碎粉の焼結体のそれと同程度の $1.8 \sim 2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で、最適キャリア濃度での出力因子は溶製材粉碎粉の焼結体よりも小さくなることがわかった。これは移動度の低下による電気伝導率の減少が原因である。

(5) メカニカルアロイング粉の焼結体と溶製材粉碎粉の焼結体とでは固有伝導領域に遷移する温度が異なることから、禁制帯の大きさに差が生じていることが推察される。

(6) メカニカルアロイングにより形成された微細結晶粒組織は、全温度領域にわたって格子熱伝導率を溶製材粉碎粉の焼結体と比べて30~40%低減させた。これは理論計算による結果と非常に良く一致した。その効果は移動度の低下による出力因子の低下を打ち消すのに十分な量であり、溶製材粉碎粉の焼結体と比べて性能指数は最大約40%増加し、メカニカルアロイングが熱電材料の作製方法として有効であることを証明した。また、さらなる性能の向上のためには、移動度を増加させる必要があり、そのためにはキャリアの散乱機構としての寄与が小さく、かつ熱伝導率の低減も大きくなるような最適な結晶粒径の探索とその組織制御のための熱処理条件に関する詳細な研究が必要である。

第3章はp型Si-Ge系熱電材料におけるメカニカルアロイング粉と溶製材粉碎粉の複合化に関する結果である。複合化による性能指数向上のための材料設計指針を述べると共に、実際のメカニカルアロイング粉と溶製材粉碎粉の複合焼結体の性能が単相材よりも向上するための条件を、メカニカルアロイング粉と溶製粉の両者の物性値比の大きさおよび複合組織形態の変化という観点から論じた。得られた結果を以下に示す。

(1) キャリア濃度比の異なる3種類の複合焼結体のいずれにおいてもキャリア濃度の複合組成依存性は線形的な挙動を示し、ゼーベック係数および電気伝導率はキャリア濃度の複合組成依存性が強く反映される結果となった。

(2) 移動度の複合組成依存性に関しては、パーコレーション遷移的な挙動が起こったが、単体の移動度比が小さかったために、その変化の度合いは小さく電気伝導率の複合組成依存性には大きな影響を及ぼさなかった。

(3) 熱伝導率の複合組成依存性に関しては、複合化によって線形則よりも大きくなることがわかった。これは、メカニカルアロイング粉と溶製材粉碎粉との間で起こるメカニカルアロイング粉の粒成長の効果に加えて、ゼーベック係数が異なることにより起こる微視的なペルチェ効果による熱伝導率の増加も起因している。

(4) 複合化により性能指数が向上した系があったが、これは本質的な向上ではなく、キャリア濃度が最適化されたことによるものであり、複合化による性能指数の本質的な向上のためには、ゼーベック係数に与える影響の小さいパラメータであるキャリアの移動度が大きく異なるように材料の組み合わせを選択することが必要である。このことが一般的に成り立つかを確認するためには、他の様々な材料系における複合化の研究が必要である。

第4章はp型Ag-Sb-Te系熱電材料における複合組織制御に関する結果である。Ag-Sb-Te系熱電材料の特徴と複合組織形成のための材料設計指針を詳細に述べると共に、実際に形成される複合組織と熱電特性の関連性について述べ、さらに第3章のSi-Geの結果との比較検討を行い、熱電材料の複合化による性能指数向上の可能性について一般的に論じた。以下に得られた結果を示す。

(1) Ag, Sb, Te各元素粉末を $Sb_2Te_3$ -Xmol% $Ag_2Te$  ( $X \geq 43$ ) になるように調製し、振動ボールミルを用いてメカニカルアロイングを行った粉末を仮焼結した後にホットプレスすることによって得られた焼結体の組織は、 $Sb_2Te_3$ - $Ag_2Te$ 擬二元系状態図に従うことがわかった。従って、メカニカルアロイング時に組成Xを変化させることにより、複合組織を任意にコントロールできる。

(2) 本研究で行われたプロセスにより形成される組織は、室温においてはp型伝導を示す $AgSbTe_2$ とn型伝導を示す $Ag_2Te$ 低温相のキャリアの種類異なる2相組織になるが、

この場合においても、p型同士の複合化の場合と同様な複合組成依存性を示すことがわかった。しかしこの場合においては、ペルチェ効果による熱伝導率の増加が大きいため、複合化による性能指数の向上は得られない。

(3) 150℃以上の高温になると、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ 低温相はp型伝導を示す $\text{Ag}_2\text{Te}$ 高温相へと変態するため、複合化により性能指数は単相のものよりも向上し、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -60mol% $\text{Ag}_2\text{Te}$ に調製したメカニカルアロイング粉の焼結体 ( $\text{AgSbTe}_2$ -20vol% $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) において、350℃で $\text{AgSbTe}_2$ 単体の約1.6倍の性能指数が得られた。これは、ペルチェ効果による熱伝導率の増加が小さくなったことで、電気伝導率のパーコレーション遷移的挙動が有効に作用したことによるものである。

最後に、第5章として本研究を総括した。

## 審査結果の要旨

将来にわたるエネルギーの有効利用のために熱電材料の高性能化が望まれている。本研究は粉末冶金的組織制御による熱電材料の特性改善条件を明らかにすることを主目的とし、メカニカルアロイングおよび組織複合化の効果を実験的に研究した経緯をまとめたものであり全編5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べている。

第2章では、p型Si-Ge系熱電材料について、メカニカルアロイング(MA)による結晶粒微細化とその結果もたらされる格子熱伝導率の低減のためのプロセス条件を研究した結果について述べている。MA処理はキャリア移動度の低下による出力因子の低下をともなうが、結晶粒微細化による熱伝導率の低下の効果はそれを大きく上回り、結果的に性能指数は改善されるとしている。

第3章では、それぞれキャリア濃度が異なる数種のp型Si-Ge熱電材料の複合化による性能指数改善のためのプロセス条件を調べた結果について述べている。複合体のキャリア濃度は混合組成に対して線形的に変化し、ゼーベック係数および電気伝導率はキャリア濃度の組成依存性が強く反映されること、また、キャリア移動度の組成依存性においてパーコレーション遷移がみられること、本複合化による性能指数改善には、キャリア移動度の大きく異なる材料の組合せを選択する必要があることなどを明らかにしている。

第4章は、組織あるいは相の複合化による性能指数の改善を目的に行った実験研究の成果をまとめたものである。MA処理により調製した $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Xmol% $\text{Ag}_2\text{Te}$ 粉末をホットプレスして得られる焼結体の組織は $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$ 系擬2元系状態図に従い、組成Xを変化させることにより複合組織を任意にコントロールすることが可能であること、複合体の構成相は室温ではp型 $\text{AgSbTe}_2$ とn型 $\text{Ag}_2\text{Te}$ の2相組織を呈すること、室温においては構成相間で発現するペルチェ効果による熱伝導率の増加のため性能指数の向上は得られないこと、150℃以上では $\text{Ag}_2\text{Te}$ 相はp型相に変態するため、複合化により性能指数は向上し、 $\text{AgSbTe}_2$ -20mol% $\text{Ag}_2\text{Te}$ 複合体は350℃で $\text{AgSbTe}_2$ 単体の約1.6倍の性能指数が得られること、これは電気伝導率のパーコレーション遷移が有効に作用したことによることなどを明らかにしている。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、焼結熱電材料の性能指数改善のための複合化条件を明らかにし高性能熱電材料開発のための指針を示したものであり、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

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。