

氏 名 ( 本 籍 )	松 田 讓 二 ( 東 京 都 )
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 3 9 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 3 年 1 月 1 2 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
最 終 学 歴	昭 和 2 8 年 3 月 東 北 大 学 工 学 部 通 信 工 学 科 卒 業
学 位 論 文 題 目	熱 電 冷 却 材 料 に 関 す る 研 究
	( 主 査 )
論 文 審 査 委 員	教 授 和 田 正 信 教 授 高 橋 正 教 授 武 内 義 尙 教 授 増 田 良 道

## 論 文 内 容 要 旨

熱電冷却の歴史は古く19世紀に発するが、対象材料が金属から半導体になり、金属間化合物とそれ等の固溶体が1950年代にはいつて研究されるに及んで著しい進歩がみられた。1950年頃から1960年代に至るまでの盛んな研究により、熱電冷却材料として、V-VI族化合物 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ，ならびに、同じV-VI族化合物 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ， $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ との固溶体が最も良好な性能を発揮していて、現在も、これ等の性能を上回る材料に遭遇できない。

材料の製法について顧みると、代表的には、帯熔融法、一定方向凝固法、ならびに、粉末冶金法があげられる。

帯熔融法では、大きな粒塊からなる多結晶、あるいは、単結晶がえられるが、偏析、蒸発などにより均質性がえがたい。また、この材料の結晶構造から、劈開し易く、実用的でない。

一定方向凝固法では、棒状のインゴットは軸から放射状に、また、軸方向に劈開面のそろった多結晶となり、機械的強度は前者より高いが、長さ方向の偏析が残される。また、加工の任意性がなく、断面積は熔融管でできる。

粉末冶金法では、急冷多結晶、不純物を添加するときは放置炉冷による多結晶を粉碎した均質粉体を用い、焼結体は微粒子の任意方向の集合体となる。そして、機械的強度と形状の任意性が期待できるので、小型の熱電冷却素子が実現できる。これは稀有重金属を用いるとき原価上の利点となる。また、粉碎・成形工程の機械化によつて量産性も期待できる。したがつて粉末冶金製法の実現は工業的意義が深い。

本研究では、まず、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  単結晶、多結晶の焼鈍による諸特性の変化との対比により、圧粉体の焼結の機構を解明する。そして、粉末冶金法により、実用材料製法として良好な一定方向凝固法に対向できる性能指数をえることが目的である。性能指数をきめる電気的熱的諸特性の評価法の確立がこれにともなう。また、実用的熱電冷却素子に至る技術を確立することが目的である。本研究は8章28節からなり、以下に、各章の要旨をのべる。

第1章に、V-VI族化合物に固有の構造欠陥などの諸特性、ならびに、これ等の材料の焼結における処理温度による熱起電力の連続的な反復などの特異な諸現象について概観を行い、本研究の位置づけを行つた。とくに、本研究の実験諸結果を解釈するために、4エネルギー帯構造とドーピング・ループの概念を付録に明らかにした。

第2章に、圧粉焼結体と単結晶の作り方をのべた。まず、本研究の常温加圧一固相焼結法の採用の理由をのべる。そして、圧粉体について、熱起電力と電気伝導度の粉末粒度と成形圧力による変化をもとめ、ドーピング・ループを適用して、圧力が高く微粉になる程ドナー欠陥が増加すること、さらに、粒子接合点数と接合面積の増加によつて説明した。また、真空中の焼結では、粒子表面の吸着酸素が内部に拡散してドナー欠陥を生ずることをのべた。そして、本研究を進めるにあつて、粒度は $-200+325$  mesh以上、成形圧力は $4 \pm 2$  ton/cm<sup>2</sup>、水素気流中焼結が妥当であることを結論した。

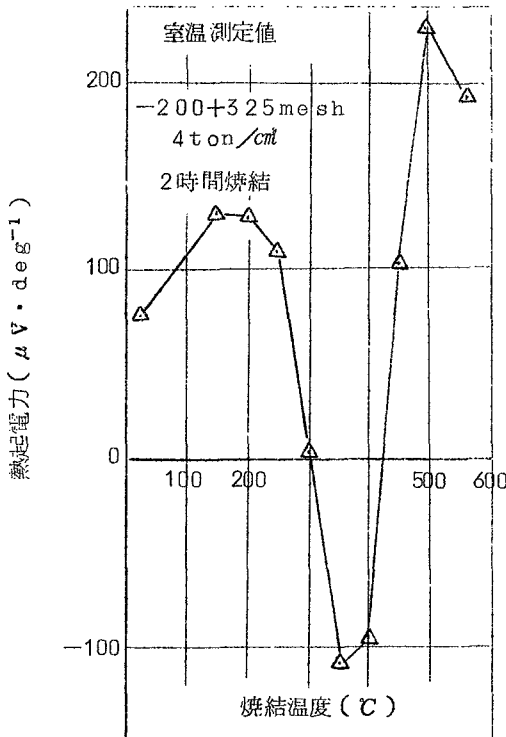
第3章には、ホール係数と比抵抗、ならびに、熱起電力と熱伝導度の測定法をのべた。熱電材料では、最適キャリア濃度が $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>に及ぶため、ホール電圧の検出を大にする試料形状を検討せねばならない。また、材料の熱電気効果が大きいので、電流磁気効果に熱磁気効果が加わる。検討の結果、試料は厚さ1 mm、幅3 mm、長さ10 mmとし、熱伝導度の高いベリリヤ磁器基板 upper にとりつけ、さらに、電流は長さ方向に、回転ドラム型スイッチによる60/Sの矩形波交流を適用した。ホール係数、比抵抗の測定誤差は5%以内である。熱伝導度が低く、大きな試料の

えがたい半導体では、系外との熱授受が熱伝導度の測定誤差を導入する。そこで、熱起電力の大きい材料に有効とされる Harman 法を用いた。この場合にも上述の誤差要因はあるので、補正項を検討した。測定誤差は、高低温で補正して5%以内、常温近辺で補正しないで3%以内である。量産時の良否の判定には熱起電力と電気伝導度のチェックで充分であり、この方法をのべた。

第4、5、6章は、本研究の最初の目的とした  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  圧粉体の焼結の機構の解明に関係し、第6章はその結びである。

第4章には、まず、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  単結晶の諸特性を測定し、文献上の値と比較して、以下の諸検討の基準点を与えた。本研究の単結晶の正孔濃度は文献上の値の約2倍となり、これは成長条件に起因した過剰の固有欠陥による。多結晶では一層にこれが強調されている。圧粉体焼結と同条件の下で、単結晶、多結晶の焼鈍温度による熱起電力と電気伝導度、さらに、キャリア濃度と易動度の変化をもとめ、これ等から Frenkel 型、Schottky 型欠陥の発生を予測した。

第5章には、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  圧粉体の焼結温度による熱起電力と電気伝導度の変化をもとめ、熱起電力の連続的な反復現象を Fig. 5.2 に示すように確認した。ドーピング・ループを適用して、この変化からキャリア濃度、欠陥濃度の変化を推論し、これをキャリア濃度と易動度の測定値により再確認した。そして、粒子接合部に発生した空格子の拡散の発生を予測した。



通常、焼結の進行により密度が向上するが、この材料では低下がみられる顕微鏡写真と蒸発量を参照して、この現象を説明した。

また、焼結温度による X 線積分回折強度の変化から、低温 150°C 焼結において劈開面上の格子乱れの回復が行われることをのべた。

第6章では、Fig. 5.2 の変化を具体的な諸欠陥の増減によつて説明した。このために、総ての欠陥の散乱断面積が等しく、これ等が単一のキャリアを提供する能力をもつと仮定し、77°K では易動度が散乱中心数に逆比例すると仮定した。さらに、ホール係数が最も高温までのびた試料でキャリア濃度と欠陥濃度が等しいと仮定して、処理温度による欠陥濃度の変化を相対的にとらえて数値化した。

Fig. 5.2  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  圧粉体の焼結温度による熱起電力の変化

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  圧粉焼結体について Fig. 6.2 に示す。固有欠陥として、Te 格子上的 Bi 原子によるアクセプタ欠陥が優勢に存在し、追加的に格子間 Te 原子、Bi 空格子のアクセプタ欠陥が存在する。これ等に粉碎・成形によるドナー欠陥が加わった初期状態にある。熱処理中に、先に推定した熱的欠陥が生じ、空格子が拡散して、一種の固相反応が行われて欠陥の増減をもたらす。この状況を以下に説明する。

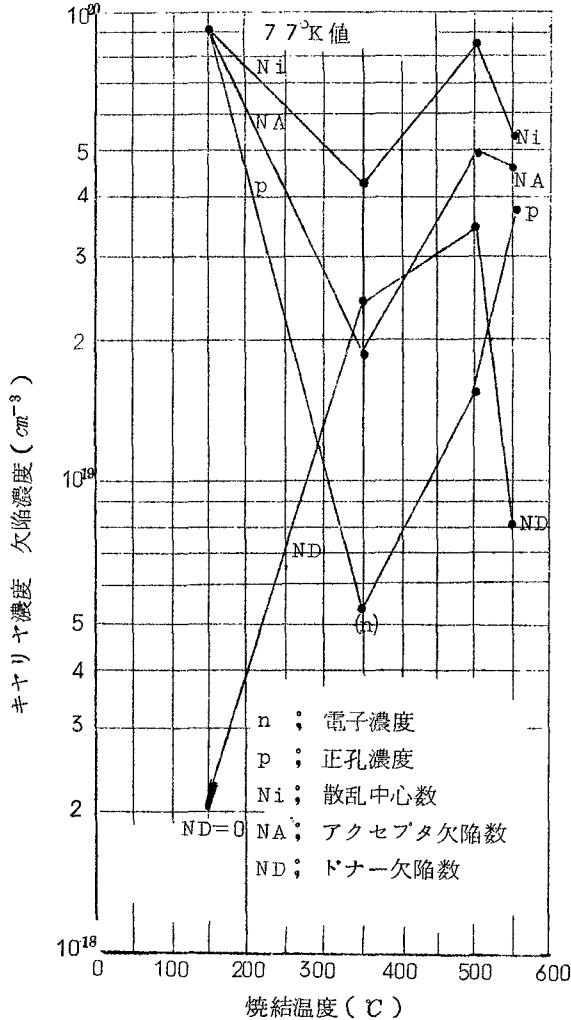


Fig. 6.2  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  圧粉体の焼結によるキャリア濃度、欠陥濃度の変化

400°C以上では、これが顕著となつてp型復帰方向にはいる。500°Cでは、Schottky型欠陥としてBi空格子が加わり、格子間Bi原子を吸収して余りある状態に至つて完全にp型に復帰する。550°C近辺では、熱解離により残されたTe空格子がBi空格子より優勢に存在し、Te空格子と対になつたBi原子が接合部へ拡散してTe空格子自体が消滅してドナー欠陥が減少する。この結果、正孔濃度が増加して、室温の熱起電力が低下することになる。接合部に拡散し

存在する。これ等に粉碎・成形によるドナー欠陥が加わった初期状態にある。熱処理中に、先に推定した熱的欠陥が生じ、空格子が拡散して、一種の固相反応が行われて欠陥の増減をもたらす。この状況を以下に説明する。

圧粉成形状態では、粒子内部に多くの転位が交錯し、点欠陥を生じている。とくに、劈開面上に転位が集中し、Te点欠陥の濃度が極めて高い。この際、Te原子は劈開中間にあつて効果を失い、ドナーTe空格子の効果が強調される。このため、室温では正孔に電子が加わった混合伝導をまねき、熱起電力は低くなる。焼結温度が150°Cに至る過程では、これ等の点欠陥が消滅して、熱起電力は回復する。焼結温度が350°Cに至る間に、過剰にあるTe格子上的Bi原子の固有アクセプタ欠陥の熱解離により、Frenkel型欠陥として格子間Bi原子とTe空格子のドナー欠陥を生じてn型に変換される。この間にも、粒子接合部からアクセプタBi空格子の拡散が起こつていて、

たBi原子は接合部成長に貢献する。

以上から、粒子内の欠陥状態が単結晶に近づくのは、焼結温度が500℃以上である。しかし、高温になると蒸発量の加速的な増加をまねき、量産上の特性バラツキの原因となる。経時特性変化も漸増する。そこで、実用材料の製造条件は、粉末粒度 $-100+325$  mesh, 成形圧力4 ton/cm<sup>2</sup>, 焼結条件500℃, 2時間, 0.7~0.8 l/分水素気流中とした。

第7章には、本研究の第2, 第3の目的とした実用的な熱電冷却材料をえること、ならびに、実用的熱電冷却素子の形状・組立技術を確認することにある。最初に、材料をBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 固溶体 (Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>) と Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 固溶体 (Bi<sub>2</sub>Se<sub>x</sub>Te<sub>3-x</sub>) に拡張し、熱起電力と電気伝導度の変化をもとめ、固溶体化による欠陥状態の変化を推論する。また、格子熱伝導度の変化をもとめて、この最小値を与える組成をしらべた。これは、一定方向凝固法と同様にBi<sub>0.6</sub>Sb<sub>1.4</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub>であつた。ホール係数の測定から、前者は室温までp型出払い領域をもち、後者は室温で反転してp型伝導を示すが、n型出払い領域をもつから、各々p型, n型母材に充当できる。また、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>へのAgI添加がn型材料として良好であるのでこれ等3者について不純物の最適添加条件をもとめた。p型添加材はBi, n型はAgIを用いた。BiはTe格子位置にはいつてアクセプタ, IはTe格子位置にはいつてドナー, Agは格子間にはいつてドナーとして働く。最適添加条件は $1.5\sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度であり、Bi<sub>0.6</sub>Sb<sub>1.4</sub>Te<sub>3</sub>+Bi, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+AgIでは、易動度は $1100\sim 1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ の高い範囲にあり、性能指数としては、前者が $2.5 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ , 後者が $1.7 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ となる。Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub>+AgIでは、易動度が低く、性能指数が $1.5 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ 以下となり、良好ではない。実用材料としてBi<sub>0.6</sub>Sb<sub>1.4</sub>Te<sub>3</sub>+0.15% Bi, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+0.15% AgIが適当である。これ等を対とした熱電素子の性能指数は $2.0 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ となり、一定方向凝固法と同等になる。熱電冷却の性能指数は(熱起電力)<sup>2</sup> × (電気伝導度) / (熱伝導度)により与えられ、これが大きい程動作係数(吸熱量/注入電力)が大きくなる。

蒸発量の熱起電力と電気伝導度への効果は、圧粉体の初期バラツキを含めて、熱起電力で5%, 電気伝導度で10%以内にあり、問題とならない。p型材料では、この範囲はさらに小さい。

経時特性変化は、粒子接合部、粒子内の格子間にある単体原子の経時的分布平均化、あるいは、粒子表面、接合部欠陥との追加的な相互作用によるもので、Ag原子の場合に顕著である。変化は約2ヶ月で停止して安定となる。

実用素子形状としては、あらかじめ数個の熱電素子を組合せた集合体単位、つまり、モジュールを構成するのが良い。このとき、材料と電極の接合が最も重要である。組立時に導入された接

合抵抗により，材料の性能指数は低下したと同効果になる。これを5%以内にとどめるためには，固有接合抵抗を $1 \sim 2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以内にせねばならない。アルカリ電解エッチング，Niメッキをほどこし，Pb-Sn-Cd共晶の低融点ハンダにより接着することにより，この点は解決した。この状況は，最大温度差の測定値と材料性能指数からの計算値の比較で確認された。また，熱電素子の保持基板間の空間の充填材が冷却能力に大きな影響を及ぼし，硬質ウレタン発泡樹脂が最も良好であつた。完成した熱電冷却モジュールは，最大温度差を与える電流が1.5 Aの小型素子8組からなり，寸法は $3.6 \times 3.6 \times 1.2 \text{ mm}$ である。1.5 A時の印加電圧は約1 V，このときの無負荷温度差は5.5℃以上，最大吸熱量は6.6 W以上である。

第8章は，本研究の結びであり，前章までの諸結果を顧みて結言した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

熱電冷却の研究は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を中心とした金属間化合物およびそれらの固溶体を対象として1950年頃から多くの研究が行なわれてきた。この間この種の材料の製法として帯域溶融法、一定方向凝固法および粉末冶金法の三つがあることが明らかにされているが、前二者は工業的量産および実用面で難点が多い。したがって、粉末冶金法で性能指数の劣らないものが得られることが望ましい。

著者はこのような観点から $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の粉末冶金法の研究に取り組み、この製法を確立するためには焼結機構を解明することが大切であると考え、単結晶、多結晶ならびに圧粉体について一貫した実験的研究を行ない、焼結機構を明らかにし、実用できる熱電冷却素子の製造法を確立した。

本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、本文8章および付録とからなる。

第1章は序論で、従来得られている研究成果を調べ、問題点を明らかにし、本研究の目的を示している。

第2章では圧粉焼結体と単結晶の作り方を述べている。このなかで常温加圧・焼結法を採用する理由を明らかにし、適当な焼結条件をきめて、後述の実験に備えている。

第3章では熱電冷却材料の電氣的・熱的諸特性の測定法を吟味して誤差の程度を明らかにしている。

第4～6章は本研究の中核となる部分で、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の焼結機構を証明している。まず第4章では単結晶と多結晶の焼鈍による特性の変化について述べ、従来から知られているデータと比較検討し、焼鈍温度による熱起電力、電気伝導度、キャリア濃度、移動度の変化から、発生する欠陥の性質を論じている。

第5章では圧粉体の焼結による特性の変化を論じたもので、熱起電力、電気伝導度の依存性を求め、温度によりp形からn形に変わり、高温で再びp形に戻る現象を詳細に示している。この点を、第6章の焼結の機構の検討で、具体的な諸欠陥の増減によつて巧みに説明しているのは興味ある知見である。

さらに、粒子内の欠陥状態が単結晶に近く、蒸発量が大きくなく、しかも経時変化が少ない焼結温度として500°Cが適当であるとしているのは工業的にも重要な指摘である。

第7章は実用熱電冷却材料と熱電冷却モジュールについて論じたものである。p形材料として $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ に0.15%のBiを添加したもので、n形材料として $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ に0.15%

の AgI を添加したものがよく、性能指数がそれぞれ  $2.5 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$  ,  $1.7 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$  であるとしている。

これでモジュールを造る際の電極の接合、保持基板の間の空間の充填材についても吟味し、設計指針を確立している。

第 8 章は結論である。

以上要するに本論文は熱電冷却素子の製法として圧粉焼結法をとり、実験的に詳細に検討し、従来必ずしも明確であるとはいえなかった焼結の機構を解明し、材料の製造法を確立し、モジュールの組立方法にまで及ぶ一貫した研究成果をまとめたもので、半導体物性論・電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。