Bi-Se 2 元系合金に関する蒸気圧測定*

大橋 照男** 幸塚 善作*** 森山徐一郎***

Teruo Ohashi, Zensaku Kozuka and Joichiro Moriyama : Vapor Pressure Measurements on Bismuth-Selenium Alloys. The vapor pressure of selenium in Bi-Se alloys has been measured in the temperature range of 500°~800°C by means of the "dew-point" method. Based on these experimental results, P-T-x equilibrium relations of Bi-Se alloys were determined. The results obtained were as follows:

(1) The maximum melting point of Bi_2Se_3 and the monotectic temperature of this system were found to be 704° and 614°C, respectively. They were in good agreement with the previous reports. And also the vapor pressure of selenium at the composition corresponding to the maximum melting point was about 23 mmHg.

(2) It was found that there was a small solubility range of selenium in Bi_2Se_3 , within which the vapor pressure of selenium remarkably changed with a slight change of the composition.

(Received May 25, 1966)

I. 緒 言

近年金属間化合物の半導体材料としての用途が増してきたために、これらの化合物を形成する 2 元合金系に関する P-T-x (圧力-温度-組成) 状態図もかなりよく研究されるようになった⁽¹⁾。本研究では、熱電素子として利用されつつある Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 擬 2 元系の中の Bi_2Se_3 の P-T-x の関係を求めた。Hansen⁽²⁾によれば、 Bi_2Se_3 の融点は 706°C で

あり、Se の原子分率が 0.60 なる組成で、この化合物が生成するとされている。故にこの化合物を調整する場合には、この融点近くの温度での Se 蒸気圧が、Se の濃度によってどのように変化するかということが重要となる。したがって本実験では融点を中心にして 500°~800°C の温度範囲で、各種の Se 濃度の Bi-Se 合金上の Se 蒸気圧を決定した。

II. 実 験 方 法

合金中の成分の蒸気圧を測定するには従来いくつかの方法が行なわれているが、Bi-Se 系のごとく一成分の蒸気圧が他の成分のそれに比較して非常に大きい場合は露点法が適用出来る。Se の沸点は 685°C であり他方 Bi のそれは

** 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

*** 京都大学工学部 冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1965 年 10 月本会九州大会に発表

(1) J. Bloem, F. A. Kröger: Z. Phys. Chem., **7** (1956), 1; J. van den Boomgaard, K. Schol: Philips Res. Rep., **12** (1957), 127; 井垣, 大橋: 本誌, **28** (1964), 366.

(2) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, N. Y. (1958),

1420°C であるから、本実験温度範囲では Bi の蒸気圧はほとんど無視されるほど小さい値になると考えた。本実験

率程度であり、普通の場合は無視しても差支えないと考えられる。

Fig. 1 Apparatus. T_{1-5} : leads, H_{1-5} : heaters, T_c , T_m , T_s : thermocouples, Re: regulator, S: shield, RS: radiation shield, L: lamp, M: telescope ($\times 10$).

に用いられた露点法も Hargreaves⁽³⁾ によつて創案されたものと同様であり、Fig. 1 に本実験に用いた装置の概略を示す。炉は横型のニクロム線加熱炉であり、三つの加熱帯域よりなりたっている。H₁, H₂, H₃ の順に高温から低温域になり、それぞれ別のニクロム線により温度調節が可能である。さらに低温域には H₃ の補助加熱として、H₄ のニクロム線が透明石英管に巻いてあり、局部的に迅速に温度制御が出来るようにしてある。試料が置かれる高温域 (H₁) は、大倉電気 (株) 製電子式調節器を用いて $\pm 1^\circ\text{C}$ の誤差の一定温度に保持した。

試料の作成は 99.99% の Bi と 99.999% の Se を所定の配合比だけ石英管中に装入し、 10^{-4} mmHg 程度の真空中に保持した状態で封じ切る。750°C 位の温度で試料を完全に溶解し、十分攪拌してから水冷して試料を作成した。この場合一部の Se は蒸気となつて遊離するため、水冷凝固して得られる塊状の試料は、配合した場合の組成よりわずかに Se の少ない方に変化するかも知れない。しかしながら、その変化量は 0.6 原子分率の組成に対しては 0.005 原子分

し、凝縮した露滴が再び蒸発するときの温度を測定する。この操作を数回繰返し、凝縮、蒸発の温度差が出来るだけ小さくなるまで測定を続ける。本実験ではこの温度差は大体蒸気圧が 1~500 mmHg の範囲では $\pm 1^\circ\text{C}$, 500 mmHg 以上の蒸気圧を示す場合は $\pm 2^\circ\text{C}$ となつた。ある温度でこのようにして測定を終了した後、さらに高い所定の温度で同様の実験を行なう。この場合、試料の温度を変えてからつぎの測定開始までの保持時間は 1 hr 乃至 1.5 hr とした。凝縮時の露滴の現われる位置は Fig. 2 (b) に示すように、透明石英管内の最先端である。この部分の形状には Predel⁽⁴⁾ の考察を参考にした。このような形状にすることによつて、大体常に一定の範囲内の位置に凝縮させることが出来た。

測定中に試料から Se が蒸発することにより組成が多少は変化するが、その誤差を小さくするために、測定管の容積を出来るだけ小さくした。本実験で用いたものは、約 20 cc 前後であり、これから Se の蒸気が理想気体であるとして、蒸発した Se の量を概算すると、Se 分圧が 2 気圧では 6.5×10^{-4} mol, 38 mmHg では 1.6×10^{-5} mol となる。1 回の実験に用いた試料の重量は 5~6 g であるから、この組成変化はほとんど無視して差支えないと考えた。

Fig. 2(a) Transparent quartz tube.

Fig. 2(b) Condensation zone.

III. 実験結果および考察

Bi-Se 系合金中の Se の分圧は、実験から求められた露点温度と純粋な Se の蒸気圧から決定される。そのときの純粋な Se の蒸気圧としてはつぎの (1) 式から求め

(3) R. Hargreaves: J. Inst. Metals, **64** (1939), 115.

(4) B. Predel: Z. Phys. Chem., Neue Folge, **20** (1959), 150.

Fig. 5 Liquidus line of Bi_2Se_3 . The line -O-O- is obtained from this work.

が成立する領域では $n=2$, $p=3$ であるから, $F=1$ となつて P-T 図上では線によつて表わされることになり, 直線 BC, AC および曲線 CDE がこれらに相当する。

さらに偏晶反応では

なる平衡関係が成立し, $n=2$, $p=4$ であるから $F=0$ となり, P-T 図上では一つの点によつて表わされることになる。Fig. 3 の C 点がこれに相当する。同様に包晶反応では

なる平衡関係が成立し, $F=0$ となるから P-T 図では点 E で表わされることになる。

$x_{\text{Se}}=0.6$ すなわち Bi_2Se_3 なる組成の合金では, 融点以上の温度ならば当然他の合金試料と同じようにその組成に相

応した Se の蒸気圧を示すが, 固態領域では 5 個の試料(a, b, c, d, e)がすべて同一組成 ($x_{\text{Se}}=0.600$) と考えられるにもかかわらず, かなり異なつた Se の蒸気圧を示した。これら 5 個の試料は 3 相平衡領域になると, 最高融点の D 点まで温度の上昇とともに曲線 CDE に沿つて変化する。この点で融解すればすべて $x_{\text{Se}}=0.600$ と同一の蒸気圧変化を示し, 1 本の直線で表わされる。

この現象は, 化合物に僅少な固溶度が存在するという事で理解することが出来る。すなわち, 固態の化合物 $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{s})$ の Se 分圧は, 原子分率の極くわずかの相違によつて著しく変化することを示すものである。

Fig. 3 から外挿される偏晶反応温度, および Bi_2Se_3 の融点は大体 614°C および 704°C となり, Hansen の状態図 (Fig. 4) からの値 $615^\circ\sim 622^\circ\text{C}$, および 706°C とかなりよく一致する。Fig. 5 は本実験結果から求めた 3 相平衡における温度と組成の関係を表わす。

IV. 総 括

(1) 露点法によつて Bi-Se 系の分圧を測定して P-T-x 平衡図を求めた。これから Bi_2Se_3 の最高融点は 704°C , 偏晶反応温度は 614°C となり, Hansen の状態図のそれらとよい一致を示した。また Bi_2Se_3 の最高融点での Se 分圧は 23 mmHg となつた。

(2) Bi_2Se_3 はわずかに固溶範囲を有し, その固溶範囲内では組成の微少の変化により Se の蒸気圧が著しく変化することが本実験の結果から確認された。

最後に本研究は京都大学工学部冶金学教室において行なわれたものであることを付記する。