n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 焼結体の熱電特性*

海 部 宏 昌** 坂 田 亮***
磯 田 幸 宏**** 西 田 勲 夫****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 9 (1989), pp. 958-963

Thermoelectric Properties of n-Type Sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$

Hiromasa Kaibe**, Makoto Sakata***,
Yukihiro Isoda**** and Isao Nishida****

The n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$, which is a composition of the practical thermoelectric material, were prepared by a hot pressing technique. The resistivity ρ , the Hall coefficient R , the thermoelectric power Q and the thermal conductivity κ were measured over the temperature range from 77 to 300 K. The range of the starting powder particle size was between 37 and 74 μm for the sintered specimen with the large values of the figure of merit $Z=Q^2/(\rho\kappa)$. The values of Z were 1.60×10^{-3} and $2.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ for the specimens doped with HgBr_2 and SbI_3 , respectively. During the heat treatment process in a hydrogen atmosphere, the amount of oxygen which acted as a donor in the sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ was reduced and then the electron concentration was decreased. However, the increase in electron mobility resulted in improvement in Z . In the case of the sintered specimens doped with HgBr_2 , a large value of Z was obtained for the specimens prepared from the deoxidized powder compared with those deoxidized after sintering. The value of Z was $2.56 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ which was equal to the utilized unidirectional solidified material. At 240 K, a remarkably large value of $Z=3.70 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ was obtained for the specimen doped with SbI_3 due to the high electron mobility and the low lattice thermal conductivity.

(Received April 14, 1989)

Keywords: thermoelectric material, n-type sintered Bi_2Te_3 , hot pressing technique, hydrogen reduction, thermoelectric property, thermoelectric anisotropy, large figure of merit, lattice thermal conductivity

I. 緒 言

Bi_2Te_3 系化合物は菱面体構造(空間群 $R\bar{3}m$)をもつ層状化合物であり、その結晶対称性から熱電氣的輸送現象に大きな異方性を示す⁽¹⁾⁻⁽³⁾。この単結晶のc軸に垂直な方向は平行な方向より熱電性能指数 Z が大きく、またa軸方向が結晶成長方向であるため実用には一方向性凝固によって成長方向にa軸方向をそろえた大きな結晶粒からなる多結晶材料が使用されている⁽⁴⁾。このような溶製材料は熱電冷却・加熱素子として半導体レーザー・ダイオード、赤外線検出素子などの精密恒温制御に⁽⁴⁾⁽⁵⁾、また熱発電素子としてガス触媒燃焼による熱発電器⁽⁴⁾⁽⁶⁾、海水温度差発電システム⁽⁴⁾などに広く利用されている。しかし、 Bi_2Te_3 系化合物はc面に著しいへき開性をもつため加工性が悪く、小型モジュール作製のうえで歩留まりが低いという欠点をもつ。この欠点を改善するために Bi_2Te_3 系焼結熱電

材料の開発が進められている⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。焼結体中のキャリアの移動度は結晶粒界や焼結孔における散乱によって単結晶に比べて小さくなり、そのため電気的性能(出力因子)⁽⁴⁾は単結晶よりも低くなると考えられている。しかし、組成や添加材の量を変えることによって焼結体の電気的性能を向上させることができ、またSi-Ge系熱電材料で報告されているように⁽¹²⁾、結晶粒の微細化によって長波長フォノンが粒界で散乱され、格子の熱伝導率が低下することを考慮すると結果として Bi_2Te_3 系焼結体の Z が単結晶に匹敵、あるいは上回ることが予測される。また、ホット・プレス法によって作製した焼結体の熱電氣的輸送現象にも結晶対称性を反映した異方性が観測されるが⁽¹¹⁾、その異方性に関する詳細な報告はほとんどない。

本研究は現在一般に使用されている溶製材料を上回る熱電性能をもつn型 Bi_2Te_3 系焼結熱電材料を得ることを目的として、その最適作製条件を明らかにするために出発粉末粒径および添加材の異なるn型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 焼結体を

* 1989年4月日本金属学会横浜大会に発表

** 慶応義塾大学大学院生(Graduate Student, Keio University, Yokohama)

*** 慶応義塾大学理工学部計測工学科(Department of Instrumentation, Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama)

**** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

ホット・プレス法で作製し、その熱電特性の異方性と水素雰囲気中で熱処理した焼結体の熱電特性の温度変化について調べた。

II. 実験方法

1. 試料の作製

HgBr_2 または SbI_3 を添加した均一組成をもつ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 出発インゴットを純度 5 N 以上の各元素と添加材を希望組成に秤量したのち、パイレックス・ガラス管に真空封入しロッキング炉で溶融体を十分に攪拌することによって作製した。 HgBr_2 および SbI_3 は、無添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の正孔濃度が $5.3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ であることを考慮し、ハロゲン原子が電子 1 個を供給すると仮定して室温における電子濃度が $1.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ になるように添加した。これらのインゴットをアルミナ製乳鉢を用いて $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のフレック状に砕いたのち、再焼結アルミナ製ボール・ミルで再粉碎した。得られた粉末をステンレス製ふるいで粒径 $74 \mu\text{m}$ 以上、 $37 \sim 74 \mu\text{m}$ 、 $37 \mu\text{m}$ 以下の 3 種類に分類し、圧力 $2.94 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、温度 700 K で $6 \times 10^2 \text{ s}$ (10 min) 間 Ar 雰囲気中でホット・プレスすることによって $7 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の大きさをもつ 6 種類の焼結体を得た。これらの焼結体の添加材と出発粉末粒径の関係を Table 1 に示す。Table 1 に示す N1-2 および N2-2 の試料 (室温で大きな性能指数 Z をもつ) に対しては粉末化およびホット・プレス工程において焼結体中に導入された酸素を還元する目的で、パイレックス・ガラス管に $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ の水素とともに封入し、 653 K で $1.8 \times 10^5 \text{ s}$ (50 h) 間の熱処理を施した。また、 HgBr_2 添加試料については、粉末化工程における酸化の影響を除去するために粉末を 653 K で $8.64 \times 10^4 \text{ s}$ (24 h) 間水素還元したのち上記条件でホット・プレスした焼結体も準備した。

2. 電流磁気および熱電効果の測定

Fig. 1 は焼結体のプレスとそれに垂直な方向の比抵抗 ρ とホール係数 R の異方性を測定する電流密度 J 、磁束密度 B および電圧端子の構成を示す。添加材および出発粉末粒径の異なる 6 種類の焼結体の熱電特性を測定するために、Fig. 1(a) に示す短冊状試料 (約 $0.7 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$) と一辺が約 4 mm の立方体試料を各焼結体から切

Fig. 1 Experimental arrangements for the measurements of the Hall coefficient R and the resistivity ρ . Blank planes refer to the pressing ones. J and B are electric current density and magnetic flux density, respectively.

り出した。短冊状試料は比抵抗 ρ とホール係数 R の測定に、立方体試料は熱電能 Q および熱伝導率 κ の測定に使用した。

ホット・プレス法によって作製した Bi_2Te_3 系焼結体には結晶対称性 ($R\bar{3}m$) を反映した異方性が ρ 、 R および κ に観測され、熱電性能指数 Z は ρ の小さなプレス方向と垂直の方が優れている⁽¹⁾。そこで、室温において大きな Z が得られた N1-2 および N2-2 の試料については、Fig. 1 (b) と (c) に示す 2 種類の試料も準備した。 Bi_2Te_3 系単結晶の 2 つの比抵抗テンソル要素、2 つのホール係数テンソル要素 8 つの磁気抵抗テンソル要素を測定するには 3 種類の試料が必要であり⁽¹⁾、Fig. 1 の 3 つの短冊状試料はプレス面を c 面としたときの単結晶試料に対応している。これら 3 つの試料を使って 2 つの比抵抗およびホール係数を 78 K から 300 K までの温度領域で測定した。以後、Fig. 1 (a) または (b) の試料から測定される比抵抗を $\rho_{\perp}$ 、Fig. 1 (c) の試料から測定される比抵抗を $\rho_{\parallel}$ と記す。また、Fig. 1 (a)、(b) および (c) から測定されるホール係数をそれぞれ $R_{\perp\parallel}$ 、 $R_{\perp\perp}$ および $R_{\parallel\perp}$ と記すことにする。さらに、熱電能および熱伝導率も熱流方向とプレス方向が平行のときはそれぞれ $Q_{\parallel}$ および $\kappa_{\parallel}$ 、垂直のときはそれぞれ $Q_{\perp}$ および $\kappa_{\perp}$ と記す。

比抵抗およびホール係数の測定は d.c. 法を用いたが、ペルチェ効果による誤差を取り除くために 1 秒以内の高速繰り返し測定法を適用した⁽⁴⁾。熱電能 Q の測定は 90 K か

Table 1 Thermoelectric properties of the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ at room temperature.

Specimen No.	dopant	starting particle size	$\rho_{\perp} (10^{-5} \Omega\text{m})$	$Q_{\perp} (\mu\text{VK}^{-1})$	$\kappa_{\perp} (\text{WK}^{-1} \text{m}^{-1})$	$Z (10^{-3} \text{K}^{-1})$
N1-1	HgBr_2	$74 \mu\text{m}$ over	1.82	-198	1.41	1.53
N1-2	HgBr_2	$37\text{--}74 \mu\text{m}$	1.10	-165	1.55	1.60
N1-3	HgBr_2	$37 \mu\text{m}$ under	1.27	-164	1.36	1.55
N2-1	SbI_3	$74 \mu\text{m}$ over	1.17	-191	1.47	2.13
N2-2	SbI_3	$37\text{--}74 \mu\text{m}$	0.79	-164	1.52	2.24
N2-3	SbI_3	$37 \mu\text{m}$ under	0.79	-157	1.53	2.05

ら300 Kの温度領域で試料に2~3 Kの温度差を与え温度差-熱起電力の直線の勾配から求め、 Q は絶対熱電能として表した⁽⁴⁾。熱伝導率 κ の測定は透明石英ガラス(東芝セラミックス社製)を標準試料とした静的比較法⁽²⁾⁽⁴⁾を用い、90 Kから300 Kの温度領域にわたって 6.7×10^{-3} Paの真空中で行った。

III. 実験結果および考察

Table 1 にホット・プレス法によって作製した6種類の焼結体の電流または熱流方向がプレス方向に垂直なときの室温における比抵抗 $\rho_{\perp}$ 、熱電能 $Q_{\perp}$ および熱伝導率 $\kappa_{\perp}$ を示す。HgBr₂添加N1-1とSbI₃添加N2-1の $\rho_{\perp}$ および $Q_{\perp}$ は、それぞれ他の2つよりも大きく、 $\rho_{\perp}$ は約1.5倍、 $Q_{\perp}$ は約1.2倍であった。N1-2とN1-3あるいはN2-2とN2-3を比較するとN1-3の $\rho_{\perp}$ がN1-2よりも約15%大きくなっているが、N2-2とN2-3の $\rho_{\perp}$ は一致していた。また、 $Q_{\perp}$ はN1-2とN1-3およびN2-2とN2-3とが一致していた。熱伝導率 $\kappa_{\perp}$ にはHgBr₂添加、SbI₃添加ともに出発粉末粒径による依存性はなく、全試料の室温における $\kappa_{\perp}$ は $1.5 \pm 0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ で測定精度($\pm 5\%$)を考慮すると粉末粒径による差は認められない。性能指数 Z はN1-2およびN2-2が大きく、それぞれ 1.60×10^{-3} および $2.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ であった。N1-2およびN2-2の $Q_{\perp}$ および $\kappa_{\perp}$ はほぼ一致しているが、 $\rho_{\perp}$ はN1-2のほうが1.4倍大きいためN2-2の Z はN1-2より1.4倍大きくなっている。また、ホール係数 $R_{\perp//}$ と比抵抗 $\rho_{\perp}$ から求めた室温におけるホール移動度 μ_H はN1-2およびN2-2に対してそれぞれ 1.56×10^{-2} および $2.02 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ でN2-2のほうが1.3倍大きい。これらのことは、N2-2の電子の移動度はN1-2よりも大きくなり $\rho_{\perp}$ は小さくなるが、N1-2とN2-2とで $Q_{\perp}$ は変化しないことを示し、熱電材料としてHgBr₂添加よりもSbI₃添加の方が電気的性能を向上させる効果があると考えられる。

Fig. 2とFig. 3は、それぞれN1-2とN2-2の比抵抗 $\rho_{\perp}$ 、 $\rho_{//}$ およびホール係数 $R_{\perp//}$ 、 $R_{\perp\perp}$ 、 $R_{//\perp}$ の温度変化を示す。ホット・プレス法で作製した焼結体においても比抵抗およびホール係数に異方性が観察され、78 KにおけるN1-2とN2-2の比抵抗の異方性比 $\rho_{//}/\rho_{\perp}$ はともに2.65であった。また、78 Kにおけるホール係数の異方性比 $R_{//\perp}/R_{\perp//}$ はN1-2とN2-2でそれぞれ1.74および1.60であった。HgBr₂添加Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}単結晶の78 Kにおける比抵抗とホール係数の異方性比はそれぞれ2.99と1.85であり⁽²⁾、これらに比べ焼結体の異方性比は比抵抗、ホール係数とも約10%しか小さくなっていない。しかも、ホール係数 $R_{\perp\perp}$ と $R_{//\perp}$ は測定した全温度領域で一致している。Bi₂Te₃系化合物では、その結晶対称性 $R\bar{3}m$ からホール係数テンソル要素 ρ_{321} と ρ_{132} は一致する⁽¹⁾⁽²⁾。 ρ_{321} と ρ_{132} はc面をプレス面とみなしたとき、それぞれ $R_{//\perp}$ と $R_{\perp\perp}$

Fig. 2 Temperature dependence of the Hall coefficient R and resistivity ρ for the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ doped with HgBr_2 .

Fig. 3 Temperature dependence of the Hall coefficient R and resistivity ρ for the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ doped with SbI_3 .

に対応することからN1-2とN2-2ではプレス方向に結晶粒のc軸がほとんど揃っていると考えられる。

Table 1のN1-2およびN2-2を水素雰囲気中650 Kで $1.8 \times 10^5 \text{ s}$ (50 h) 熱処理した。これらの焼結体を以後

NA1-2 および NA2-2 と記す。熱処理後の試料の重量変化は測定精度 ($\pm 0.1 \text{ mg}$) の範囲以内であったが、電気炉から取り出したガラス管アンプルの内壁に水滴が認められた。したがって熱処理後の試料 (NA1-2, NA2-2) では N1-2 または N2-2 中の重量精度測定以下の酸素が水素によって還元されたと考えられる。Fig. 4 および Fig. 5 は、それぞれ熱処理前後の HgBr_2 添加試料 (N1-2 と NA1-2) および SbI_3 (N2-2 と NA2-2) のホール係数 $R_{\perp}$ と比抵抗 $\rho_{\perp}$ から求めたホール移動度 μ_H の温度変化を示す。Fig. 4 と Fig. 5 には比較試料として HgBr_2 添加単結晶の ρ_{213} と ρ_{11} から求めた μ_H も示した⁽²⁾。また、Fig. 4 には出発粉末粒径 $37\sim 74 \mu\text{m}$ の HgBr_2 添加粉末を水素還元した焼結体 (以後、NR1-2 と記す。) の $R_{\perp}$ と $\rho_{\perp}$ から求めた μ_H の温度依存性も示した⁽¹¹⁾。Fig. 4 と Fig. 5 にみられるように、熱処理によって μ_H は大きくなり、78 K における NA1-2 の μ_H は N1-2 の 1.31 倍、NA2-2 は N2-2 の 1.51 倍になっている。このことは焼結体中の酸素が熱処理によって水素還元され電子の移動度は大きくなり酸素は Bi_2Te_3 系化合物中でドナーとして働くだけでなく⁽¹³⁾、 μ_H を低下させることを示唆している。また、熱処理後の μ_H の増加率は HgBr_2 添加より SbI_3 添加のほうが大きいことから、焼結体中の酸素は SbI_3 添加のもののほうが水素還元されやすいと考えられる。NA1-2 の μ_H は 78 K において HgBr_2 添加単結晶の約 2/3 であるが、NR1-2 の μ_H は全測定温度領域にわたって HgBr_2 添加単結晶の μ_H とほぼ一致している。したがって、 HgBr_2 添加焼結体の場合、NA1-2 よりも NR1-2 のほうが水素還元効果が高く、ホット・プレス前の粉末を

Fig. 4 Temperature dependence of the Hall mobility μ_H for the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ doped with HgBr_2 .

Fig. 5 Temperature dependence of the Hall mobility μ_H for the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ doped with SbI_3 .

水素還元することによって焼結体の μ_H を大きくすることができる。

Fig. 6 は熱処理試料 (NA1-2, NA2-2) および粉末を水素還元した試料 (NR1-2) の熱電能 $Q_{\perp}$ と HgBr_2 添加単結晶の Q_{11} ⁽²⁾⁽¹¹⁾ の温度変化を示す。 Bi_2Te_3 系化合物の熱電能 Q は低温においてキャリアが 1 種類であるとき等方的であるので⁽¹⁾⁽¹⁴⁾、 Q によって各試料の電子濃度を直接比較することができる。キャリアが 1 種類の電子であるとき熱電能は、

$$Q = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{2r+5F_{r+3/2}(\eta^*)}{2r+3F_{r+1/2}(\eta^*)} - \eta^* \right] \quad (1)$$

Fig. 6 Temperature dependence of the thermoelectric power Q for the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$.

で表される⁽⁴⁾⁽⁵⁾。 k_B はボルツマン定数、 e は電子電荷、 η^* は還元フェルミ・エネルギーである。 r は電子の散乱係数で、音響学的フォノンによる散乱のとき $r=-1/2$ となる。また、 $F_r(\eta^*)$ は次式で表されるフェルミ積分である。

$$F_r(\eta^*) = \int_0^\infty \frac{x^r}{\exp(x - \eta^*) + 1} dx \quad (2)$$

一方、 Bi_2Te_3 系化合物の電子の等エネルギー面は第一ブリュアン・ゾーンの鏡映面上に中心をもつ6個の楕円体で表される⁽¹⁾⁽³⁾。その1つの楕円体当りの電子濃度は、

$$n_i = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{h^2 \Delta^{1/3}} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta^*) \quad (3)$$

与えられ、 Δ は有効質量テンソルの行列式で表される状態密度有効質量で、 m は自由電子の質量である⁽¹⁾。また、 h はプランクの定数である。式(1)~(3)によれば、各試料の散乱係数 r が同じであれば $|Q|$ が大きいほど電子濃度は低い。

Fig. 6にみられるように、NA2-2の $|Q_\perp|$ は270 K付近に最大値 $232 \mu\text{VK}^{-1}$ をもち、それより高温では固有伝導領域の影響を受けて減少している。NA1-2の $|Q_\perp|$ は300 Kにおいて $198 \mu\text{VK}^{-1}$ で温度降下に伴って減少する。NA2-2の $|Q_\perp|$ は全温度領域にわたってNA1-2よりも約40 μVK^{-1} 大きい。したがって、NA1-2の電子濃度はNA2-2よりも高く、NA2-2中の酸素はNA1-2よりも多く還元されたことを示している。NR1-2の $|Q_\perp|$ はNA1-2よりも全測定温度領域にわたり約30 μVK^{-1} 大きいので、NR1-2の電子濃度はNA1-2より低く、焼結体中でドナーとして働く酸素量が少ないことを示している。したがって、前述のホール移動度の温度変化から得られた結果と同様に、 SbI_3 添加焼結体中の酸素量は HgBr_2 添加焼結体中の酸素よりも水素還元されやすい。また HgBr_2 添加焼結体の場合、焼結体を水素雰囲気中で熱処理するよりも、ホット・プレス前の粉末を水素還元したほうが焼結体中の酸素を効率よく除去できるということが確認された。

Fig. 7は熱処理試料(NA1-2, NA2-2)および粉末を水素還元した試料(NR1-2)の熱伝導率 $\kappa_\perp$ の温度変化を示す。また、 HgBr_2 添加単結晶のa軸方向の熱伝導率 κ_{11} も同時に示した。NA1-2, NA2-2およびNR1-2の $\kappa_\perp$ は単結晶の κ_{11} に比べ温度変化が少なく、とくに200 K以下において著しい。熱伝導率 κ は、電子および格子による成分をそれぞれ κ_{ph} および κ_{el} とすると、

$$\kappa = \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}} \quad (4)$$

で表される。また、 κ_{el} は比抵抗 ρ とローレンツ数 L によって、

$$\kappa_{\text{el}} = LT/\rho \quad (5)$$

で与えられる。 HgBr_2 添加単結晶の κ_{ph} は $1/T$ に比例するウムクラップ過程と T^2 に比例する電子-フォノン散乱によって説明できる⁽²⁾。焼結体の κ_{ph} には結晶粒界における長波長フォノン散乱による低減効果が現れ⁽⁴⁾⁽¹²⁾、NA1-2, NA2-2およびNR1-2の $\kappa_\perp$ は全温度領域にわたって単結

Fig. 7 Temperature dependence of the thermal conductivity κ for the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$.

晶の κ_{11} よりも小さくなっているが、200 K以下で温度変化率が小さくなる現象の詳細はまだ明らかではない。

Fig. 7に示すように、焼結体の熱伝導率は90 Kから300 KにわたってNR1-2, NA1-2, NA2-2の順に小さくなっている。また HgBr_2 添加試料NR1-2とNA1-2の $\kappa_\perp$ は240 K以上ではほぼ一致しているが、この温度以下では、NR1-2の $\kappa_\perp$ はNA1-2より大きく、90 KにおけるNR1-2の $\kappa_\perp$ は $2.11 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ でNA1-2よりも約7%大きい。一方、NR1-2およびNA1-2の比抵抗 $\rho_\perp$ は90 Kにおいてそれぞれ 3.2×10^{-6} および $3.8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ であり、NR1-2の $\rho_\perp$ はNA1-2のそれより約20%小さい。比抵抗と電子による熱伝導率 κ_{el} は式(5)の関係があり、NR1-2の κ_{el} はNA1-2よりも20%大きい、実用組成の Bi_2Te_3 系化合物の κ_{el} は熱伝導率全体の約1/3であるから⁽²⁾⁽⁵⁾、NR1-2とNA1-2の κ の差である7%に対応する。したがって、NR1-2とNA1-2の κ_{ph} は同一で、これら2つの $\kappa_\perp$ の差は κ_{el} の違いであると考えられる。さらにNA2-2の $\kappa_\perp$ は90 Kにおいて $1.81 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ であり、NA1-2よりも約10%小さい。90 KにおけるNA2-2の $\rho_\perp$ は $3.4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ で、これより κ_{el} はNR1-2とNA1-2の中間の値であると見積もられるが、NA2-2の $\kappa_\perp$ がNA1-2よりも小さくなっているのは、NA2-2の κ_{ph} がNA1-2の κ_{ph} よりも小さいためであると考えられる。

Fig. 8に熱処理試料(NA1-2, NA2-2)、粉末還元試料(NR1-2)および HgBr_2 添加単結晶の性能指数 $Z(=Q^2/(\kappa\rho))$ の温度変化を示す。NR1-2の Z は260 Kにおいて最大値 $2.56 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ をもち、NA1-2の270 Kにおける最大値 $1.72 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ に比べ1.5倍大きくなっている。 HgBr_2 添加焼結体中の酸素は粉末を水素還元したほうが焼結体を還元熱処理するよりも効果的に除去することがで

Fig. 8 Temperature variation in the figure of merit Z for the n-type sintered $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$.

き、それによって電子濃度は減少するが、後動度は大きくなる。したがって、NR1-2の熱電能 $Q_{\perp}$ はNA1-2よりも大きくなった。熱伝導率 $\kappa_{\perp}$ は、電子濃度の減少率を上回る移動度の増加率のために $\kappa_{\parallel}$ の増加によってNR1-2のほうが若干大きくなったが、比抵抗 $\rho_{\perp}$ は減少する。この結果、 Z はNR1-2のほうがNA1-2よりも大きくなったと考えられる。HgBr₂添加単結晶 Z は280 Kにおいて最大値 $2.98 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ をもち、HgBr₂添加試料NR1-2の最大値よりも約15%大きい。これはNR1-2の熱伝導率 $\kappa_{\perp}$ は、HgBr₂添加単結晶の κ_{11} に比べ κ_{ph} の低下によって約20%小さくなっているが、 $\rho_{\perp}$ が ρ_{11} より260~280 Kにおいて1.8倍大きくなっているためである。NR1-2の $\rho_{\perp}$ がHgBr₂添加単結晶の ρ_{11} よりも大きくなったのは、焼結体の $\rho_{\perp}$ は結晶粒の c 軸配向によって単結晶の ρ_{11} より約3倍大きい ρ_{33} の成分が寄与しているためであると考えられる。NA2-2の Z は240 Kにおいて最大値 $3.70 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ を示し n 型焼結材料では、現在まで報告されていない大きな Z が得られた。これは、SbI₃ 添加によって焼結体中の酸素の還元が進み、電子の移動度が大きくなり、さらに κ_{ph} が低下したためであり、n 型 Bi_2Te_3 系熱電材料の添加材としてSbI₃ のほうがHgBr₂ よりも適していることがわかった。

IV. 結 論

n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 焼結熱電材料をホット・プレス法で作製した。ホット・プレスの条件はアルゴン雰囲気中700 K、圧力 $2.94 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、時間 $6 \times 10^2 \text{ s}$ (10 min) であった。

得られた焼結体の室温における熱電性能指数 Z はHgBr₂ 添加およびSbI₃ 添加ともに出発粉末粒径の範囲37 μm から74 μm のものが最も大きく、それぞれ 1.60×10^{-3} および $2.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ であった。これらの焼結体は比抵抗とホール係数に Bi_2Te_3 系化合物の結晶対称性 $R\bar{3}m$ を反映した異方性を示し、78 Kにおける比抵抗とホール係数の異方性比が単結晶に比べ約10%しか小さくないことから、プレス軸に結晶粒の c 軸がほぼ揃っていると考えられる。これらの焼結体を水素雰囲気中650 Kで $1.8 \times 10^5 \text{ s}$ (50 h) 熱処理すると焼結体中でドナーとして働く酸素が還元され、電子濃度は減少するが、移動度が大きくなるため熱電性能は向上する。また、焼結体の熱伝導率 $\kappa_{\perp}$ は単結晶よりも小さく、とくに200 K以下で温度降下に伴って増加する割合が減少する。これは低温における結晶粒界による長波長フォノンの散乱のため、格子の熱伝導率 κ_{ph} が低下するためであると考えられる。HgBr₂ 添加焼結体は焼結体を水素還元するよりも、ホット・プレス前の粉末を水素還元した方が焼結体中の酸素を効率よく還元除去でき、熱電性能 Z も大きくなり、260 Kにおいて溶製材料に匹敵する $Z = 2.56 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ が得られた。また、SbI₃ 添加焼結体はHgBr₂ 添加焼結体中の酸素よりも効果的に水素還元され、電子の移動度が大きくなる。さらに、SbI₃ 添加焼結体の格子の熱伝導率 κ_{ph} はHgBr₂ 添加焼結体よりも低下するため、240 Kにおいて Z が $3.70 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ にも達する大きな値が得られた。

文 献

- (1) J. R. Drabble: Proc. Phys. Soc. London, **72** (1958), 380.
- (2) H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata and I. Nishida: J. Phys. Chem. Solids, 印刷中.
- (3) D. R. Lovett: *Semimetals & Narrow band gap semiconductors*, Pion Ltd., London, (1977), p. 139.
- (4) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, (1988).
- (5) D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Holt, Rinehart and Winston, London, (1983).
- (6) Teledyne Energy System: TELAN/DECAP, Gas fueled Thermoelectric Generators, Engineering and Application Manual, August (1983).
- (7) W. R. Georgen, R. Sharples and J. E. Thompson: Proc. Phys. Soc., **74** (1958), 768.
- (8) R. G. Cope and A. W. Penn: J. Mater. Sci., **3** (1968), 103.
- (9) H. Shreiner and F. W. Nornberg: Metal, **17** (1963), 684.
- (10) J. Jaklovsky, R. Ionescu, N. Nistor and A. Chicula: phys. stat. sol., **27a** (1975), 329.
- (11) H. Imaizumi, H. Yamaguti, H. Kaibe and I. Nishida: Proc. 7th. International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, March, (1988), p. 141.
- (12) C. M. Bhandari and D. M. Rowe: J. Phys. C, Solid State Physics, **11** (1978), 1787.
- (13) 高柳 潔, 竹崎南登士, 根岸 朗: 日本金属学会誌, **31** (1967), 684.
- (14) K. Hasimoto: J. Phys. Soc. Jpn., **16** (1961), 1970.