

電子冷熱用半導体

入 江 泰 三*
Taizo Irie

Semiconductor for Thermoelectric Cooling and Heating

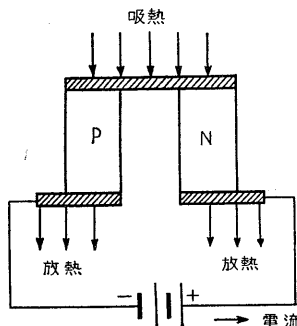
Synopsis

Several factors controlling the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 alloys were investigated. These included; composition of the alloy, doping impurities, and the conditions of crystal growth or sintering. Aging effects of the thermoelectric properties were also studied and a method of aging prevention established.

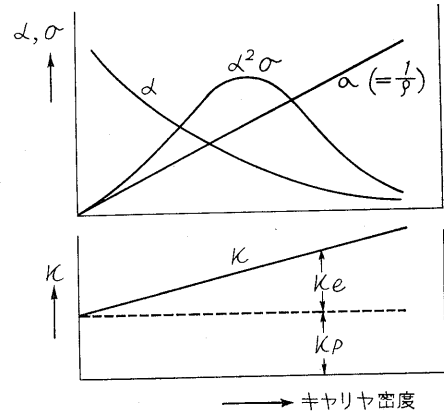
At present a figure of merit of $3.4 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ for p-type alloys, and $3.1 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ for n-type alloys has been achieved. The progress and results of our investigation are presented in this article.

I. ま え が き

電子冷熱はペルチェ効果を利用した冷却および加熱方法である。第1図のごとくP形半導体とn形半導体を組み合わせて直流電流 I を通じると、熱量 III が一方の接合部において吸収され、他方で放出される。 Π をペルチェ係数という。電流方向を逆転すれば吸熱側と放熱側が入れ換わる。すなわち、ペルチェ効果は可逆作用である。一方、非可逆作用である熱伝導とジュール熱発生が起り、冷却を妨げる。したがって、電子冷熱素子の性能は可逆作用と非可逆作用の比を表わすいわゆる、性能指数 $Z \equiv \alpha^2 / K \cdot R$ の大小によって左右される。ここで α はゼーベック係数で、ペルチェ係数との間に $\Pi = \alpha T$ (T : 絶対温度) の関係がある。 R , K はそれぞれ電気抵抗、熱伝導率である。それゆえ、電子冷熱用半導体に要求される性質は、ゼーベック係数 α が大きく、比抵抗 ρ と熱伝導度 κ が小さいことである。ところが、 α , ρ , κ はいずれも第2図に示すごとく、半導体中のキャリア密度の関数であり、 Z を最大にする最適キャリア密度が存在する。キャリア密度の調節は適当な不純物をドーピングする



第1図 電子冷熱素子
Fig. 1. Peltier element



第2図 ゼーベック係数 α 、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ のキャリア密度依存性

Fig. 2. Variation of Seebeck coefficient α , electrical conductivity σ and thermal conductivity κ with carrier density

ことにより行なわれる。 κ は結晶格子の熱振動による部分 κ_p と、キャリアによる部分 κ_e とからなり、 κ_p を小さくするには固溶体をつくるなどの方法がとられる。半導体の中では、現在のところ、 Bi_2Te_3 が最も Z の大きな物質であり、これと Sb_2Te_3 または Bi_2Se_3 との固溶体に適当な不純物をドーピングすることにより、 $Z \sim 3 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ のものが得られる。当研究所においても昭和35年から研究を始め、38年には当時の水準に達する特性が得られたが、その後さらに研究を進め、改良した結果、現在ではP形は $Z = 3.4 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ 、n形は $Z = 3.1 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ が得られている。ここでは当研究所における Bi_2Te_3 合金に関する研究の経過ならびに結果について述べる。

II. ブリッジマン法による結晶作成

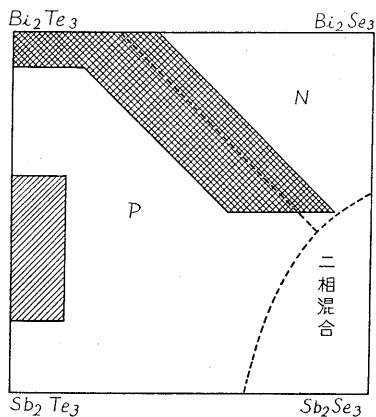
Bi_2Te_3 は結晶構造は菱面体晶系に属し、結晶方向による電気伝導度の異方性が大きい⁽¹⁾。したがって結晶軸のよくそろった結晶の方が大きな Z が得られる。ブリッ

* 中央研究所

ジマン法というのは温度こう配をつけた炉の中を先端をとがらせた容器に入れた合金をゆっくり通過させることにより、先端から結晶成長を行なわせる方法で、結晶方向が比較的良好な多結晶体が得られる。特性を大きく左右する因子としては合金の組成，ドーパントの種類と量，結晶成長条件（成長速度，炉の温度こう配）がある。

1. 組成と不純物

I. で述べたごとく，熱伝導度を下げるために Bi_2Te_3 にこれと同じ結晶構造を有する Bi_2Se_3 あるいは Sb_2Te_3 を固溶させる⁽²⁾。今， Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 の四元系で考えると，第3図のごとく as-grown⁽³⁾ で p, n, 二相混合の三つの領域が存在する。as-grown ではキャリア密度が最適でないために大きな Z は得られないが， α, ρ, κ の測定値から，キャリア密度を最適にしたときに得られるべき Z (Z_m と記す) を算出できる。一般に，簡単な半導体モデルを仮定すると， Z はキャリア移動度 μ ，有効質量 m^* ，格子熱伝導度 κ_p ，フェルミレベル ζ の関数として次式で表わされる（ただし $T=300^\circ\text{K}$ とした）。



第3図 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 4元系組成図

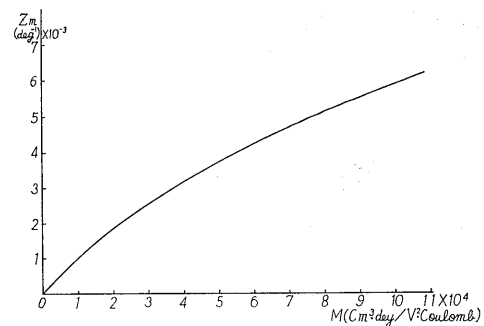
Fig. 3. Composition diagram of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 quaternary system

$$Z = \frac{\alpha^2}{\frac{1}{\left(\frac{2\pi m^* k \cdot 300}{h^2}\right)^{3/2} F_0(\zeta)} + 300A(\zeta)} \dots (1)$$

ただし

$$M = \frac{\mu \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2}}{\kappa_p} \dots (2)$$

ここで， e は電子電荷， m は電子質量， k はボルツマン定数， h はプランク定数である。 $F_0(\zeta)$ ， $A(\zeta)$ はいずれもフェルミレベル ζ の関数である。キャリア密度を変えることにより ζ が変化する。最適のキャリア密度にし

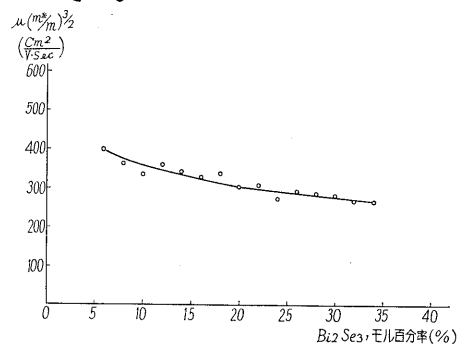


第4図 Z_m と M の関係

Fig. 5. Z_m vs. material parameter $M \equiv \mu(m^*/m)^{3/2}/\kappa_p$

たときの Z すなわち Z_m の大小は M の大小によってのみ決まる。 M と Z_m の関係を第4図に示す。 M の値は α, ρ, κ の測定値から求めることができる。

われわれは p 形として第3図の斜線の領域，n 形としてハッチの領域について，組成と Z_m の関係を調べた。真性伝導，あるいは強い縮退の影響を避けるために，p 形には Te を，n 形には CuBr をドーパした。原料は高純度のものを用い，これを石英管中で熔融反応させた後，ブリッジマン炉で結晶化した。得られた結果の一例として， Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 系の組成と $\mu(m^*/m)^{3/2}$ の関係を第5図に示す。 κ_p についても同様なプロットをすることができ， M したがって Z_m と組成の関係が得られる。この方法でわれわれは前述の領域内における Z_m 最大の組成を決定した。その組成の合金に適当な不純物をドーパすることにより，ほぼ Z_m に等しい Z の結晶を得ることができた。

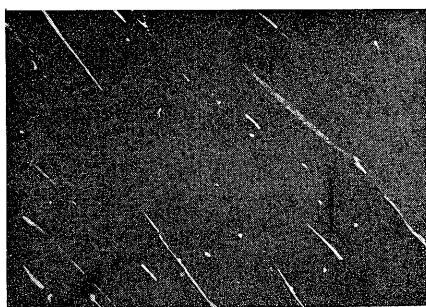


第5図 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 系合金組成と $\mu(m^*/m)^{3/2}$ の関係

Fig. 5. $\mu(m^*/m)^{3/2}$ vs. composition of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 system alloys

2. 結晶成長条件

われわれは p 形として Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 合金，n 形として Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 合金について，ブリッジマン炉の温度こう配，結晶成長速度の特性に及ぼす影響を調べた。その結果によると，n 形では Z は成長速度にはあまり依存しないが，p 形では成長速度が大きいと Z は小さくなる。また，p，n いずれの場合でも炉の温度こ



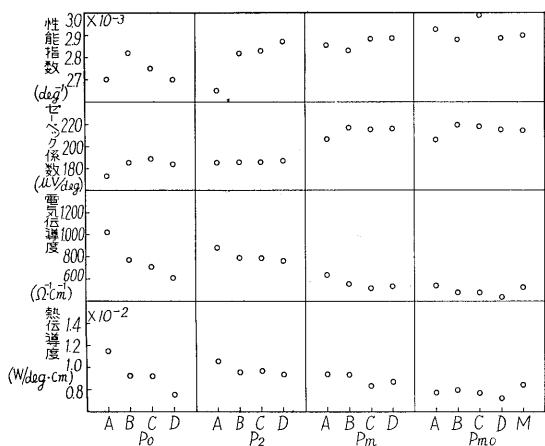
第6図 ブリッジマン法による $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 合金中における第二相の析出

Fig. 6. Precipitation of the 2nd phases in $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ alloy prepared by Bridgman method

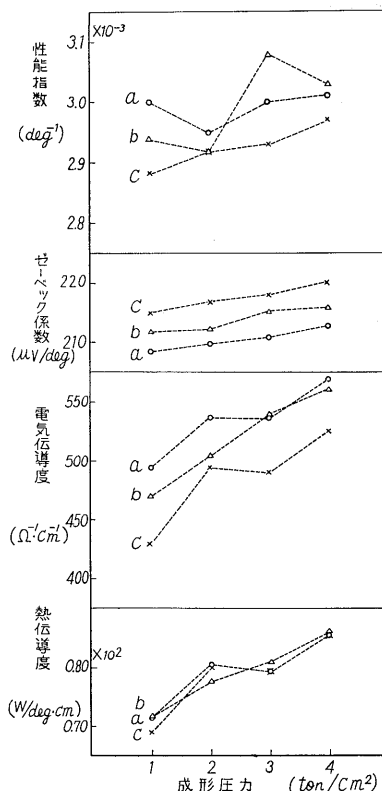
う配は大きい方が Z の大きな結晶が得られる。なお、 Z のみでは不純物の偏析の効果も含まれるので、 Z_m も同時に求めたが、 Z と同様な傾向を示した。成長速度が大きい場合、あるいは温度こう配が小さい場合には不純物の析出が起こり、 α と μ が低下し κ が増大するため Z が低下するものと考えられる。実際、非常に早い速度で成長させた $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 合金を顕微鏡で観察すると第6図のごとき第二相の析出が見られる。ゆっくり成長させた結晶は終端部にしか析出は見られない。

III. 粉末冶金法

粉末冶金技術の半導体への応用は熱電素子において初めて輝かしい成果を収めたといっても過言ではない。われわれもブリッジマン法による素子作成と並行して、粉末冶金法による素子作成の研究を始め、現在ではP形はブリッジマン法によるものに匹敵する Z が得られている。素子作成の工程は合金作成、粉末化、加圧成形、焼結の順に行なわれるが、これら各工程における条件が互いにかみ合って最終的な特性を決定する。われわれは



第7図 焼結合金の熱電特性と粒度および組成との関係
Fig. 7. Thermoelectric properties vs. particle size and composition for sintered alloys



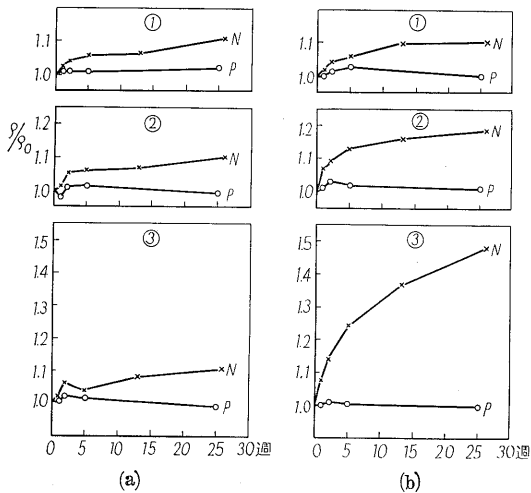
第8図 焼結合金の熱電特性と成形圧力の関係
Fig. 8. Thermoelectric properties vs. compacting pressure for sintered alloys

合金組成として、ブリッジマン法で最高特性の得られている組成に近いものについて、粉末の粒度、成形圧力、焼結温度、焼結時間を種々変えて実験を行ない、最良の条件を決定した。原料は高純度のものを用い、これを石英管中で溶融反応させた後、急冷、焼鈍を行ない、粉末化した。これを成形加圧後、水素中で焼結する。第7図に組成と粒度を変えた場合の諸特性を示す。A, B, C, Dは粒度を表わし、粒径は $A < B < C < D$ である。Mはこれらの混合を表わす。P₀, P₂, P_m, P_mは組成を表わし、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ で表わした場合 x の値は $P_0 = P_2 < P_{m0} = P_m$ であり、P₀ と P₂ および P_m と P_{m0} はドーブ不純物の量が異なっている。第8図に P_{m0} の組成のもの、成形圧力と諸特性の関係を示す。曲線 a, b, c は焼結温度が異なる。

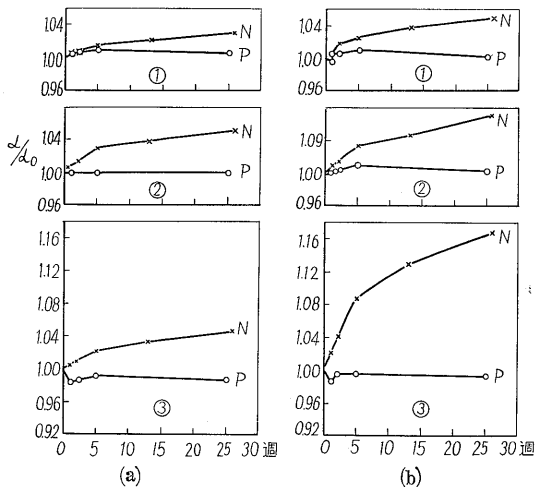
IV. 特性の経時変化

1. ドープした不純物による経時変化

われわれは研究の途上において、CuBr をドーブした n 形素子の特性が室温に放置した状態で時間とともに変化することを見出した。第9図、第10図にそれぞれ α , ρ の経時変化を示す。α₀, ρ₀ は初期値を表わし、曲線の番号は結晶の先端からの試料の切断位置を示す。図 a



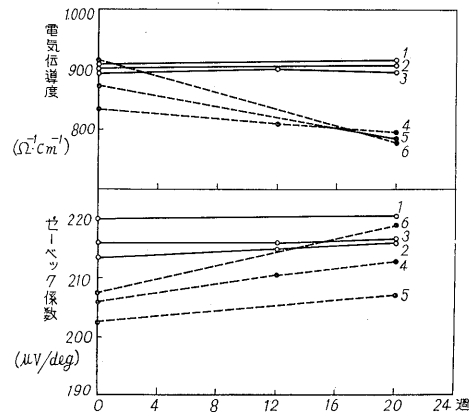
第9図 CuBr をドーピングしたn形合金ならびにTeをドーピングしたP形合金における比抵抗の経時変化
Fig. 9. Variation of resistivity with time for CuBr-doped n-type alloy and Te-doped p-type alloy



第10図 CuBr をドーピングしたn形合金ならびにTeをドーピングしたP形合金におけるゼーベック係数の経時変化
Fig. 10. Variation of Seebeck coefficient with time for CuBr-doped n-type alloy and Te-doped p-type alloy

とbでは結晶成長における温度こう配が異なり $a > b$ である。これからわかるごとくP形では経時変化はほとんどないが、n形では時間とともに α も ρ も増加する。変化の程度は結晶の場所によって異なっており、結晶成長において後から固化した部分ほど、また、結晶成長の際の温度こう配が小さいほど著しい。これらの結果から、この経時変化の原因は不純物として導入された銅原子が結晶中を動いて欠陥に捕えられて析出し、ドナーとしての作用を失なうためであろうと思われる。

われわれは数多くの不純物について、その不純物効果、経時変化の有無を調べた結果、n形不純物として作用し、しかもキャリア移動度に対する影響が少なく、経時変化も起こさない不純物を幾つか見出した。第11図



1, 2, 3: 銅を含まない不純物をドーピングした場合
4, 5, 6: 銅を含んだ不純物をドーピングした場合
第11図 種々の不純物をドーピングしたn形合金の比抵抗とゼーベック係数の経時変化

Fig. 11. Variation of resistivity and Seebeck coefficient for n-type alloys doped with various impurities

にそれらの不純物をドーピングしたn形結晶の経時変化を、銅を含んだ不純物をドーピングした場合と比較して示す。

2. 外部からの拡散による経時変化

実際にpn素子を組み合わせるには素子に銅電極をはんだ付けするが、銅電極またははんだ層から銅原子またははんだの成分原子が結晶内へ拡散して特性を変化させることが考えられる。この点を調べるためにわれわれは銅電極をはんだ付けしたものと、はんだ層のみをつけたものについて、比抵抗の経時変化を24℃、60℃、100℃において調べた。その結果、はんだ層のみでは経時変化は起こさないが、銅電極の場合には60℃、100℃においては経時変化が見られ、P形では比抵抗が増加しn形では減少した。したがってこれは銅原子の拡散によるものと考えられる。われわれは銅電極に拡散防止の処理を施すことにより、かかる経時点化をほとんど問題にならない位に小さくすることができた。第1表に銅電極を

第1表 600時間後における抵抗の変化率
Table 1. Resistivity change after 600 hours

	電極条件			
	温度	銅電極	銅電極処理	はんだのみ
p	24℃	1.00	1.00	1.00
	60℃	1.05	1.02	1.00
	100℃	1.20	1.04	—
n	24℃	1.00	1.00	1.00
	60℃	0.95	1.01	—
	100℃	0.85	1.01	—

第2表 素子の代表的熱電特性

Table 2. Typical thermoelectric properties of the elements

試料番号	形	ゼーベック係数 ($\mu\text{V}/\text{deg}$)	電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	熱伝導度 ($10^{-2}\text{W}/\text{deg} \cdot \text{cm}$)	性能指数 (10^{-3}deg^{-1})	製造法
P-1	p	223	957	1.44	3.3	ブリッジマン法
P-2	p	229	910	1.42	3.4	ブリッジマン法
P-3	p	207	1,010	1.39	3.1	ブリッジマン法
PS-1	p	222	521	0.845	3.0	粉末冶金法
PS-2	p	224	495	0.822	3.0	粉末冶金法
PS-3	p	221	526	0.849	3.0	粉末冶金法
N-1	n	231	837	1.43	3.1	ブリッジマン法
N-2	n	227	871	1.46	3.1	ブリッジマン法
N-3	n	231	836	1.44	3.1	ブリッジマン法

はんだ付けした場合、銅電極に処理を施した場合、はんだ層のみの場合について、600 時間後における比抵抗変化率 R/R_0 (R_0 は初期値) を示す。

V. 素子の特性

以上述べた各種の研究の結果、最良の特性の得られる諸条件が確立された。これを工場生産するためには、さらに歩留りの向上、工程の簡素化、材料コストの低減化などの問題があり、これらについても研究を行なった。現在、良好な歩留りで得られている素子の代表的特性を第2表に示す。試料 P-3 と N-3 を組み合わせて真空中で冷却実験を行ない、第3表のごとき結果を得た。最大温度差 ΔT_{max} と低温側接合部温度 T_c ($^{\circ}\text{K}$) とから

$$Z = \frac{2\Delta T_{\text{max}}}{T_c^2} \dots\dots\dots(3)$$

により組み合わせ素子の Z が得られる。第3表からわ

第3表 真空中での冷却特性

Table 3. Data of cooling experiment in vacuum

I (amp)	T_h ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	V (volt)	$\frac{2\Delta T_{\text{max}}}{T_c^2}$ (deg^{-1})
50	45	-38.5	83.5	0.158	3.03×10^{-3}

I : 電 流 ΔT_{max} : 最大温度差
 T_h : 高温側接合部温度 V : 端子電圧
 T_c : 低温側接合部温度

かるようにこの値は α , σ , κ の測定値から求めた Z とよく一致している。

VI. む す び

中央研究所半導体研究室において行なわれた電子冷熱用半導体に関する研究成果について述べた。これらの研究と並行して、研究所の化学、工作部門においてはモジュールの組立て方式に関する研究が行なわれた。また、開発部、松本工場においては応用製品の開発が進められてきた。これらの研究開発の結果が総合されて、現在、松本工場においてサーモブロックを製作するに至った。⁽⁶⁾ 研究所においてはさらに特性の向上を目ざして、物性的な研究、新しい材料に関する研究も含めた電子冷熱用半導体の研究開発が進められている。

参考文献

- (1) H. J. Goldsmid: J. A. Phys. **32** 2198 (1961)
- (2) A. V. Joffe & A. F. Joffe: Soviet Physics-Solid State **2** 719 (1960)
- (3) 寺本巖, 高柳重敏: 応用物理 **29** 400 (1960)
- (4) R. P. Chasmer & R. Stratton: J. Electronics and Control **7** 52 (1959)
- (5) G. J. Cosgrove, J. P. Mc Hugh & W. A. Tiller: J. A. Phys. **32** 621 (1961)
- (6) 広田富士: 富士サーモブロック (電子冷熱体) とその応用 富士時報 **38** No.11 (昭 40)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。