Ag または K 添加 p 型 PbTe の熱電特性

野田 泰稔* 折橋 正樹*† 西田 勲夫**

*東北大学工学部材料物性学科

**金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 2 (1997), pp. 180-183

Thermoelectric Properties of p-Type Lead Telluride Doped with Silver or Potassium

Yasutoshi Noda*, Masaki Orihashi*† and A. Isao Nishida**

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-77

**National Research Institute for Metals, Tsukuba 305

Single crystals of p-type PbTe were prepared by the Bridgman method, where either Ag₂Te or K was doped as the source material of silver or potassium. The carrier concentration and Hall mobility were measured from 77 to 300 K. The hole concentration was successfully controlled in the range from 2.0×10^{24} to $9.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ by doping 100 to 700 mol ppm Ag₂Te, while the conduction type changed from p- to n-type in the region more than 1000 mol ppm Ag₂Te. In the case of K-doping, the carrier concentration was controlled in the region 8.0×10^{24} to $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ with 1000 to 20000 mol ppm K. The figures-of-merits Z of PbTe at 300 K were $8.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ for p-type at a hole concentration of $1.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ (2000 mol ppm K) and $1.38 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ at $2.34 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (200 mol ppm Ag₂Te).

The diffusion lengths of dopant elements of Ag and K for p-type and I for n-type PbTe were estimated using the diffusion data. The result indicates that long-distance diffusion occurs in a short period in the case of Ag and K, but not so much in the case of I. Therefore, the PbTe carrier concentration functionally graded material (FGM) prepared by doping Ag or K might be soon changed into non-FGM due to the dopant diffusion, resulting in the decreased efficiency of thermoelectric energy conversion.

(Received October 3, 1996)

Keywords: lead telluride, p-type dopant, scattering mechanism, thermoelectricity, figure-of-merit, diffusion

I. 緒 言

IV-VI 化合物半導体 PbTe は中温域(400~800 K)における最も高効率な熱電変換材料である。近年、熱電素子の高効率化には素子材料のキャリア濃度傾斜(Functionally Graded Material, FGM)化が有効であると考えられている⁽¹⁾。PbTe におけるキャリア濃度 FGM による熱電素子作製のためには、p 型および n 型の両伝導型においてキャリア濃度を低濃度から高濃度まで連続的に制御することが必要である。これまで n 型 PbTe においてはキャリア濃度制御の可能性が検討され、著者らの研究から、PbI₂ 添加により $5.0 \times 10^{23} \sim 5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ の電子濃度制御が可能であり、p 型から n 型への転換が起こり、また性能指数(Z)の最大値は n 型領域では $1.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ をとり、PbI₂ 添加量と熱電特性の関係が明らかにされた⁽²⁾。一方、p 型不純物として Ag の他に Na, K などが知られている⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながらこれらが添加された PbTe の熱電特性が十分に解明されているわけでない。本研究では Ag および K を添加した p 型 PbTe 単結晶を作製し、

† 東北大学大学院(Graduate Student, Tohoku University)

添加の効果を熱電特性の測定によって明らかにすることを目的とする。

II. 実験方法

PbTe 単結晶は成分元素の鉛およびテルル(それぞれ公称純度99.9999%)を原料とし、これらの直接熔融の後、ブリジマン法により作製した。ここで成長管は内径 10 mm, 長さ 120 mm で、一端を円錐形に成形した透明石英管を用いた。封入は数回のアルゴン置換後、 10^{-1} Pa において行った。また、成長管の破損して、試料が酸化するのを防止するために、さらにこの成長管を内径 17 mm の石英管に真空封入した。成分元素の配合組成比は Pb:Te=1:1, 不純物として Ag は Ag₂Te の形で、K は金属 K の形で原料とともに封入した。結晶成長には縦型電気炉を用い、炉の最高温度は 1223 K, 融点における温度勾配は 1200 K/m, 降下速度は 4 mm/h とした。

Hall 係数 R_H , および電気伝導度 σ は白金電極を用いて 4 端子(Van der Pauw)法により 77~300 K において測定した。Ag または K は PbTe 中の Pb と置換しアクセプターとなる

ほか格子間位置を占めドナーとなる可能性もあるので、Hall 係数からキャリア濃度の算出には正味のキャリア濃度として $|N_A - N_D| = 1/eR_H$ (e : 素電荷) の関係式から、Hall 移動度 μ_H は $\mu_H = R_H \sigma$ から求めた。熱電能 α は室温において 5 K 以内の温度差で熱起電力と温度差の直線関係から決定した。

III. 結果および議論

1. 試料の熱電的性質

Fig. 1 に Ag_2Te または K 添加量とキャリア濃度の関係を示す⁽⁵⁾。図中の破線は、銀およびカリウムが鉛格子位置を占め 1 価にイオン化すると仮定した場合の関係を示す。 Ag_2Te 100~700 mol ppm の範囲で、キャリア濃度の実測値は計算値に近い値を取る。また、1000 mol ppm Ag_2Te 付近で p 型から n 型に変換する。この変換は銀の格子間原子ま

Fig. 1 Plots of carrier concentration versus amount of dopant in Ag_2Te - or K-doped p-type PbTe.

Fig. 2 Plots of Hall mobility versus amount of dopant in Ag_2Te - or K-doped p-type PbTe.

たは n 型析出物などに起因すると考えられる⁽³⁾。 Ag_2Te 添加による p 型 PbTe におけるキャリア濃度の変化は $2 \sim 9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ の狭い範囲であった。キャリア濃度の K 添加量依存性は Ag_2Te 添加の場合の延長上にあり、Ag および K は PbTe 結晶格子内では、ともに同様の分布と電子状態にあることを示唆する。K 添加による最大キャリア濃度は 300 K において $4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ の値を取ることがわかる。また K 添加量が 10000 mol ppm 以上においてキャリア濃度が低下した。

Fig. 2 に Hall 移動度と不純物添加量の関係を示す。金属 K を添加した試料は Ag_2Te を添加した試料に比べ低い値を取る。これは原料の金属 K と結合していた酸素の影響によるものと考えられる。従来 p 型 PbTe におけるキャリアの移動度は n 型の約 1/2 とされてきたが⁽⁶⁾、本研究において求められた Ag_2Te 添加試料における Hall 移動度は、よう素添加 n 型材料にほぼ匹敵する値をもつことから、p および n 型 PbTe による高効率熱電変換素子の形成が可能となる⁽²⁾。

不純物添加 PbTe における Hall 移動度の温度依存性を Ag_2Te 添加 p 型試料に対し Fig. 3 に、また K 添加試料について Fig. 4 に示す。図中の数字はそれぞれ Ag_2Te および金属 K の添加量である。この図から温度の上昇とともに Hall 移動度が単調に減少することがわかる。一般に温度 T と移動度 μ の関係式は散乱因子 r を用いて次式で表される。

$$\mu \propto T^{-3/2+r} \quad (1)$$

ここで r の値はキャリアの散乱機構に依存する。散乱機構は一般に音響フォノン散乱が支配的な場合は $r=0.0$ であり、不純物散乱が支配的である場合には $r=3.0$ である。 Ag_2Te 添加の場合、100~350 mol ppm では散乱因子はいずれも $r=-0.5$ であり、500 および 700 mol ppm において、 r はそれぞれ -0.20 および -0.17 と見積もられた。K 添加の場合 1000~25000 mol ppm の範囲では添加量の増大に伴い r は

Fig. 3 Temperature dependence of Hall mobility in Ag_2Te -doped p-type PbTe (the numbers indicate amount of Ag_2Te in mol ppm).

Fig. 4 Temperature dependence of Hall mobility in K-doped p-type PbTe (the numbers indicate amount of K in mol ppm).

Fig. 6 Plots of thermoelectric power versus amount of dopant in Ag₂Te- or K-doped p-type PbTe.

Fig. 5 Plots of electrical conductivity versus amount of dopant in Ag₂Te- or K-doped p-type PbTe.

Fig. 7 Plots of figure of merit versus amount of dopant in Ag₂Te- or K-doped p-type PbTe.

-0.17 から +0.95 へと増大する。この結果は、Ag および K 添加 PbTe では、主な散乱機構がフォノン散乱であり⁽⁷⁾、不純物添加量の増大に伴い不純物散乱の寄与が増大することを示している。

Fig. 5 に電気伝導度 σ と不純物添加量の関係を示す。 σ は添加量が増加するにつれて増大することがわかる。しかし K 添加試料の値が Ag₂Te 添加試料の電気伝導度の曲線の延長上にないのは K 添加の際の酸素の混入による移動度の低下のためと考えられる。

Fig. 6 に室温における熱電能 α と不純物添加量の関係を示す。 α は不純物添加量が多くなるにつれて単調に減少することがわかる。

熱電性能指数 Z は次式で表される。

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (2)$$

ここで、 κ は熱伝導率である。**Fig. 7** に Ag₂Te 添加および

K 添加試料に対して式(1)を用い α および σ の実測値と熱伝導率 κ の文献値 $2.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ⁽⁸⁾ から求めた性能指数 Z を示す。 Z は 200~500 mol ppm Ag および 2000~9000 mol ppm K の領域では添加量の増大とともに単調に減少する。しかし、700 mol ppm Ag および 10000 mol ppm K 以上で Z は逆に増大する傾向にある。これら多量添加領域の挙動はこれら不純物元素が形成する欠陥の状態とも関連すると考えられ、今後さらに検討が必要である。

2. PbTe 中の添加不純物の拡散

不純物添加によりキャリア濃度 FGM を作製する際、それらの安定性を検討することは極めて重要である。ここでは添加不純物が拡散し、所定のキャリア濃度傾斜 FGM が崩れて非 FGM 化するのに要する時間を見積もった。**Table 1** に

Table 1 Diffusion data for PbTe.

Diffusant	D_0 (m^2/s)	ΔE (eV)	Temperature range (K)	Mechanism	Time for 1 mm diffusion (at 800 K)
K*	1.7×10^{-5}	1.91	873-1123	vacancy	1981 y
K*	5.6×10^{-10}	0.4	673-1123	interstitial	6.8 d
Ag**	7.4×10^{-8}	0.35	673-1123	interstitial	0.60 h
I***	1.6×10^{-12}	0.45	673-1123	—	13 y

*,** and *** from the data for Na, Ag and Cl in PbSe⁽⁹⁾.

PbTe における p 型不純物の Ag および K, n 型不純物の I に対する拡散係数 D_0 およびそれに関する諸定数⁽⁹⁾を示す。表にはこれら拡散係数を用い 800 K において不純物原子が距離 1 mm だけ拡散するに要する時間を計算した結果を合わせて示す。ただし各データは PbSe 中における Na, Ag, Cl の拡散係数の値を用いた。ここで温度 T K における拡散係数 D は式 (3) で表される。

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

ここで k はボルツマン定数 ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ JK, $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19}$ J), ΔE は拡散の活性化エネルギーである。また拡散距離 x と時間 t との関係は式 (4)

$$x = \sqrt{Dt} \quad (4)$$

を用いた。

熱電変換には 10 年間メンテナンスフリーの素子形成が望ましいことを考慮すると、これらの結果より n 型不純物の I については、拡散速度が小さく長寿命の FGM が期待できる。一方、p 型不純物 K (Na) の拡散係数はその機構が格子間原子による場合は、空格子点による場合に比べて非常に大きい。Ag は同機構による場合は K (Na) よりもさらに大きい値を取り、大きな拡散距離となる。熱電材料は多くの場合焼結体により構成され、イオン半径の小さな K (Na) や Ag などの不純物の拡散は格子間原子や欠陥を経由して起こると考えられることから、短期間の内に FGM から非 FGM への変化が起こり、効率の低下を引き起こす可能性がある。また Ag 添加 PbTe の電気的性質についてこれまで熱処理による複雑な挙動が報告されている⁽³⁾。拡散係数の計算により、Ag は拡散速度が極めて大きいことが知られたことから、このような挙動の原因は拡散による分布状態が複雑な変化によると考えられる。よって、今後はさらに他の p 型材料 (例えば TAGS 系や GeTe 系) の作製と FGM 化の研究が重要である。

N. 結 論

(1) ブリッジマン法により Ag₂Te または K 添加 p 型

PbTe 溶製材を作製した。Ag₂Te 添加においては 100~700 mol ppm の添加で $2.0 \times 10^{24} \sim 9.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ の制御が可能となり、1000 mol ppm 以上で n 型に転換した。K 添加では 1000~25000 mol ppm まで添加することにより FGM に必要なキャリア濃度 $2.0 \times 10^{24} \sim 4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ の制御が可能となった。

(2) 金属 K を添加した試料の熱電特性の添加量依存性は Ag₂Te 添加の場合のほぼ延長線上近くにあることが明らかとなった。このことは Ag₂Te 添加量が 700 mol ppm 以下の場合には、ほぼ Pb 空格子点に Ag が位置し、その添加量の範囲での Ag および広範囲に添加した K は PbTe 結晶格子内では、ともに同様の分布と電子状態にあることを示唆する。

(3) K 添加を行った試料は低い Hall 移動度を有し、原料 K と結合する酸素の影響の可能性が考えられる。また、その試料がかなり脆く、大型単結晶試料の作製が困難であった。

(4) 拡散係数をもとに PbTe 中の I, Ag および K の 800 K における拡散距離を計算した。その結果 800 K における n 型不純物である I は拡散距離が小さく、FGM 作製のための添加不純物に適する。一方、p 型不純物 Ag, Na および K は拡散距離が大きく、FGM から非 FGM への移行が起こりやすく安定な FGM 形成に適した不純物添加元素ではない。それゆえ、他の中温域 p 型熱電材料 (例えば TAGS 系や GeTe 系) の作製と FGM 化の研究が今後重要である。

文 献

- (1) M. Niino and L.-D. Chen: *Proc. 12th Int. Conf. Thermoelectrics (XII-ICT)*, ed. by Matsuura, Yokohama, IEE Japan, (1993), 527.
- (2) Y. Noda, M. Orihashi and I. A. Nishida: 熱電変換シンポジウム '95 論文集 (1995), 40; 電気学会論文誌 A, **116-A** (1996), 242.
- (3) M. Battaglioli, V. Fano, G. Mignoni and Pergolari: *Proc. 4th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion (ICTEC)*, Arlington, IEEE, (1982), 114.
- (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), 179.
- (5) Y. Noda, M. Orihashi and I. A. Nishida: 熱電変換シンポジウム '96 (TEC '96) 論文集, (1996), 20.
- (6) Yu. I. Rarich, B. A. Efimova and I. A. Smirnov: *Semiconducting Lead Chalcogenides*, Plenum Press, New York, (1970), 90, 354.
- (7) R. S. Allgaier and W. W. Scanlon: *Phys. Rev.*, **111** (1958), 1029.
- (8) *Thermophysical Properties of Matter. vol. 1, Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys*, ed. by Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens, IFI/PLENUM, New York, (1970), 1307.
- (9) R. Dalven: *Infrared Phys.*, **9** (1969), 141.