放電プラズマ法によって作製した PbTe 焼結体の 熱電特性に及ぼす結晶粒径の影響

米田 征司*† 太田 英二* 海部 宏昌**
大杉 功*** 塩田 一路**** 西田 勲夫*****

*慶應義塾大学

**東京都立大学

***育英工業高等専門学校

****工学院大学

*****金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1461-1467
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Grain Size Effect on Thermoelectric Properties of PbTe by Spark Plasma Sintering

Seiji Yoneda*†, Eiji Ohta*, Hiromasa T. Kaibe**,
Isao J. Ohsugi***, Ichiro Shiota**** and Isao A. Nishida*****

*Department of Materials Science, Keio University, Yokohama, Kanagawa 223-8522

**Department of Electronics and Information Engineering, Tokyo Metropolitan University, Hachioji,
Tokyo 192-0397

***Salesian Polytechnic, Suginami-ku, Tokyo 167-0021

****Department of Environmental Chemical Engineering, Kogakuin University, Hachioji, Tokyo 192-0015

*****National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

Sintered PbTe materials with average grain sizes of 28-309 μm were prepared by spark plasma sintering technique. The apparent densities of the sintered PbTe were 8.17-8.23 Mg/m^3 , which were higher than 99% of the theoretical one. Thermoelectric properties of the sintered materials and the as-grown boule by Bridgman method were measured in the temperature range from 77 to 350 K. Resistivity, ρ , of the sintered materials increased with decreasing grain size. Temperature dependence of ρ of the sintered PbTe was remarkably different from that of the as-grown boule below 250 K because of potential barriers at grain boundaries. Hall coefficient, R_H , of the sintered materials at room temperature increased from 1.4×10^{-6} to $3.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$, as the average grain size increased from 28 to 309 μm , which suggested that oxidation in the crystal grains was caused in the sintering process. Temperature dependence of the thermoelectric power, α , of the sintered PbTe below 250 K reflected the effect of carrier scattering at grain boundaries. Lattice thermal conductivity of the sintered PbTe decreased with decreasing grain size below 250 K, while it was independent of the grain size above that temperature. Above 250 K, thermoelectric properties of the sintered PbTe except those in the 28 μm grain case were consistent with those of the as-grown boule. The values of α and R_H at 295 K were calculated by using a two-valence-band model involving a non-parabolic and a parabolic valence band. The calculation results were in good agreement with the experimental data.

(Received June 14, 1999; In Final Form August 4, 1999)

Keywords: lead telluride, thermoelectric property, thermal conductivity, spark plasma sintering,
potential barrier, two-valence-band model, non-parabolic valence band, parabolic valence band

I. 緒 言

熱電材料の性能指数向上に関する一つの手法として微細粒

径をもつ焼結体にすることが提案されている⁽¹⁾。焼結体では、溶製材料に比べ単位体積あたりの結晶粒界面積が大きく、低エネルギーの長波長フォノンが結晶粒界によって強く散乱されるために格子熱伝導率 κ_{ph} が低減される。 κ_{ph} の低減を図った Bi-Te 系や Si-Ge 合金焼結体はすでに熱電材料として使用されている⁽¹⁾。

† 慶應義塾大学大学院生 (Graduate Student, Keio University)

1969年, Parrott は初めて SiGe 系化合物においてフォノンの結晶粒界散乱が κ_{ph} 低減に重要な効果があることを理論計算によって示した⁽²⁾. 1985年, Bandari と Rowe は κ_{ph} に Parrott が用いた理論モデルを適用し, 熱伝導率 κ のキャリア成分にエネルギーバンドの非放物線性を考慮し, 音響学的フォノン散乱に加え有極性光学フォノン散乱も考慮した理論計算を行った. その結果, 最適量のドーパントを添加した結晶粒径 $1\ \mu\text{m}$ の PbTe の κ は単結晶に比べ5%近く減少することを報告している⁽³⁾. このことから, PbTe 系熱電材料においても結晶粒径の微細化が κ 低減に有効であると考えられ, 熱電特性向上の手段として期待できる.

本研究では, 放電プラズマ焼結法 (SPS) による PbTe 焼結体の結晶粒径と熱電特性の関係を調べ, κ_{ph} の低減効果を明らかにすることを目的とした. PbTe 系熱電材料は一般に, 高温端 950 K 以下で使用する典型的な中温領域の実用材料である⁽⁴⁾. PbI₂ 添加 n 型 PbTe 溶製材料および SPS 焼結体は, 700 K 以上に加熱すると比抵抗 ρ が減少する⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾. また, 無添加 p 型 PbTe 溶製材料では, これより低い温度から ρ が増加する⁽⁶⁾. そのため, この加熱による影響を受けない室温以下の低温領域で結晶粒径と熱電特性との関係を評価した.

II. 実験方法

Pb と Te (それぞれ公称純度 99.9999%) を原子比が 1 : 1 になるように秤量し, 内径 10 mm, 長さ 120 mm の透明石英管に Ar 置換を数回行ったのち, $1 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$ で真空封止した. 結晶の育成は, ブリッジマン法により炉内最高温度 1223 K, 温度勾配 1.2 K/mm, 冷却速度 4 mm/h の条件で行った. 得られた成長結晶はすべて p 型伝導であった. これを出発材料としてアルミナ乳鉢を用いて粉碎したのち, 平均粒径 6, 39, 180 および 380 μm の 4 種類に分級し, 各粉末を Ar + 5% H₂ 混合ガス $1 \times 10^5\ \text{Pa}$ (1 atm) 雰囲気中で放電プラズマ焼結 (SPS)⁽⁸⁾ を行い, p 型 PbTe 焼結体を作製した. 焼結条件は圧力 $4.5 \times 10^7\ \text{Pa}$, 焼結中のダイス温度 732~803 K, 焼結時間 6~9 min であった.

得られた焼結体ディスクは直径 15 mm, 厚さ 6 mm で見掛け密度は $8.17 \sim 8.23\ \text{Mg/m}^3$ ($8.17 \sim 8.23\ \text{g/cm}^3$) で各焼結体とも理論密度の 99% 以上であり, 伝導型はすべて p 型であった. 焼結体の一部をダイヤモンドカッターで切り取り, 光学顕微鏡試料作製用自動研磨機で鏡面研磨し, 偏光顕微鏡写真を撮影した. 結晶粒径の決定は, 撮影した組織写真上にランダムな直線を引き, 単位長さ当りの交わりの個数を数え (その直線と粒界との交わりが, 定直線にいくつあるか数え), 1.5 倍して結晶粒径の平均を算出した⁽⁹⁾.

各焼結体および比較材に用いた成長結晶から短冊状の測定試料 ($1\ \text{mm} \times 2\ \text{mm} \times 7\ \text{mm}$) を切り出し, 77~350 K における比抵抗 ρ とホール係数 R_H を測定した. ρ および R_H の測定は, $\phi 50\ \mu\text{m}$ の白金線を電流端子および電圧端子として試

料に点溶接し, DC 法により行った. また, ペルチェ効果による誤差を極力取り除くため高速・高分解能法を用いた⁽¹⁾. R_H の測定は 0.5 T の磁場中で行った. キャリア濃度および移動度はそれぞれホール正孔濃度 $n_H = 1/(eR_H)$ およびホール移動度 $\mu_H = R_H/\rho$ として表した. ここで, e は電気素量である. 熱電能 α および κ は, 静的比較法クライオスタット⁽¹⁰⁾ を用い, $1.0 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ の真空中, 77~350 K の温度領域で測定した. α は温度差 ΔT と熱起電力 E_0 を測定して ΔT に対する E_0 の傾きから求め, 白金の絶対熱電能を差し引いて絶対熱電能として表した. また, κ は石英ガラスを標準試料として用い, 静的比較法で測定した⁽¹⁾.

III. 結果および考察

1. 焼結体

Fig. 1 に出発粉末平均粒径 6, 39, 180 および 380 μm の各 PbTe 焼結体の偏光顕微鏡組織観察写真を示す. これらの写真に見られる黒と白色の点は焼結孔である. 出発粉末平均粒径 6 μm の焼結体の平均粒径は 28 μm で, 断面形状はほぼ等多角形に近かった. また, 焼結孔は非常に小さく, 結晶粒界近傍に多く点在した. 出発粉末平均粒径 39 μm の焼結体の平均粒径は 92 μm で, 結晶粒の断面形状は長方形に近いものもあったが, ほとんどが等多角形であった. また, 焼結孔は比較的小さなものが粒界近傍にあり, 粒内の所々に大きなものも存在した. 出発粉末平均粒径 180 μm の焼結体の平均粒径は 174 μm 程度であった. 結晶粒の断面形状はほとんど多角形で, 焼結孔はおもに結晶粒界近傍に点在していた. 出発粉末平均粒径 380 μm の焼結体の平均粒径は 309 μm で, 断面形状は多角形で焼結孔は非常に少なく, 確認されたもののほとんどは結晶粒界近傍に点在した. 平均結晶粒径 28 と 92 μm の試料に関しては出発粉末粒径より大きくなり, 焼結中に結晶粒が成長していた. また, 焼結体の平均結晶粒径が 174 と 309 μm のものは, それぞれの出発粉末粒径と同程度であり, 焼結時に結晶粒が成長していないことが確認された. ここで, 比較用として作製した成長結晶は単結晶ではなく大きな結晶粒が集まったものであった. その結晶粒の形状は等方的多角形で, 結晶粒径は約 3 mm であった. これは, 今回作製した焼結体に比べてかなり大きく, 電気抵抗の測定端子間距離 (約 1.2 mm) に比べても大きく結晶粒界の影響を受けない単結晶に非常に近いものであると示唆する.

2. 伝導パラメータ

Fig. 2 に各 PbTe 焼結体および成長結晶の比抵抗 ρ の温度依存性を示す. 焼結体の ρ は結晶粒径の減少にともなって増加していた. また $10^3/T = 4$ 以上 ($T = 250\ \text{K}$ 以下) の温度領域では, 成長結晶では温度の低下とともに ρ が減少していくのに対し, 焼結体では温度の低下にともなって ρ が増加していた. この振る舞いを解析するために, Na 添加 PbTe 焼結体の電気伝導率 $\sigma (=1/\rho)$ の温度変化について, 3

Fig. 1 Microstructures of sintered PbTe: (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

つの電気抵抗を用いた単純な電気回路モデル⁽¹¹⁾が提案されており、それを適用した。

本実験における成長結晶および焼結体の等価回路を Fig. 2 内に示す。抵抗 R_1 と R_2 はそれぞれ結晶粒および障壁を表しており、 R_3 は経路数(channels)⁽¹¹⁾を示す。このモデルによる試料全体の抵抗 R は、以下の式で表される。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (1)$$

R_1^{-1} と R_3^{-1} は T^{-m} に比例する(ただし、 m は定数)と仮定し、Petriz の式⁽¹²⁾より $R_2^{-1} \sim T^{-1/2} \exp(-\beta/(k_B T))$ である。ここで、 β はポテンシャル障壁の高さで、 k_B はボルツマン定数である。 $\sigma = l/(RA)$ (l : 試料の長さ、 A : 試料の断面積)の関係を用いると、式(1)は以下のように表される。

$$\sigma = \left\{ \left[a \left(\frac{T}{K} \right)^{-m} \right]^{-1} + \left[b \left(\frac{T}{K} \right)^{-1/2} \exp \left(-\frac{\beta}{k_B T} \right) \right]^{-1} \right\}^{-1} + c \left(\frac{T}{K} \right)^{-m} \quad (2)$$

ここで、 a, b, c は定数パラメータであり、本実験において決

された値を **Table 1** に示す。77~350 K の温度領域においてどの試料の場合も、実験値と計算値は非常に良く一致した。しかし、成長結晶の β が 1.6×10^{-21} J (0.01 eV) であるのに対し、焼結体の β はすべて 1.3×10^{-20} J (0.08 eV) と成長結晶の 8 倍の大きい値を示すことがわかった。これは、焼結により結晶粒界形成時に結晶粒界近傍でバンドの曲がりがおこり、不純物のイオン化および界面近傍での欠陥が生じてエネルギー障壁が大きくなったためと考えられる。このことから成長結晶および焼結体の ρ の温度変化の違いは、結晶粒界のエネルギー障壁によるものと考えられ、その影響は $10^3/T = 4$ 以上 ($T = 250$ K 以下) の低温領域で支配的であることがわかった。

Fig. 3 に焼結体および成長結晶の μ_H の温度依存性を示す。77~250 K の温度領域において、焼結体の μ_H の温度変化の傾向はすべて成長結晶と異なっていた。上述の解析結果は、焼結体のキャリアは結晶粒界近傍のエネルギー障壁で散乱され、成長結晶とは異なる散乱機構の存在を示唆する。キャリアの散乱機構を変えるおもな原因は、SPS 工程の初期

Fig. 2 Temperature dependence of resistivity of as-grown boule and sintered PbTe. (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

Table 1 Parameters estimated from the resistivities shown in Fig. 2 according to eq. (2). (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

Sample	$a/\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	$b/\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	$c/\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	β/J	m	K
(a)	1.11×10^8	2.90×10^6	5.81×10^4	1.3×10^{-20}	1.9	1
(b)	1.80×10^9	1.51×10^8	3.55×10^6	1.3×10^{-20}	1.9	1
(c)	1.92×10^9	2.45×10^8	4.88×10^6	1.3×10^{-20}	1.9	1
(d)	2.02×10^9	7.14×10^8	7.45×10^6	1.3×10^{-20}	1.9	1
agb†	2.90×10^9	3.85×10^8	1.21×10^{10}	1.6×10^{-21}	1.9	1

† agb: as-grown boule

段階における粉末粒子間で発生するプラズマの影響による結晶粒界形成機構の違いであると考えられる。また、焼結体の μ_{H} は 200 K 以上で結晶粒径の増加にともなって成長結晶の μ_{H} に近づく傾向にあり、キャリアの自由行程が高温側ほど小さくなり結晶粒径の増大にともなって粒界での散乱確率が減少するためであると考えられる。さらに、すべての試料において μ_{H} は 250 K 以上の温度領域で $T^{-2.5}$ の温度依存性を示した。一般の半導体においては、音響学的フォノン散乱が支配的な場合、 μ_{H} は $T^{-1.5}$ の温度依存性をもつ⁽¹³⁾。しかし、PbTe はバンドギャップ 5.0×10^{-20} J (0.31 eV)⁽¹⁴⁾ の挟みギャップ半導体であるためバンドの非放物線性が強く、誘電率が 400⁽¹⁵⁾ と大きいことから温度依存性が強いと考えられる。

Table 2 に 295 K における焼結体および成長結晶の α と R_{H} の実験値および計算結果とバンドパラメータを示す。非放物線性価電子帯 vb_1 と放物線性価電子帯 vb_2 の 2 つの価電子帯から成る Harris らのモデル⁽¹⁶⁾を用い、大杉らが提案したフェルミ積分の計算⁽¹⁷⁾を適用して数値計算を行った。 $m_{\text{d}1}^*$ と $m_{\text{d}2}^*$, p_1 と p_2 および η_1 と η_2 はそれぞれ vb_1 と vb_2 の状態

Fig. 3 Temperature dependence of Hall mobility of as-grown boule and sintered PbTe. (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

密度有効質量, キャリア濃度および還元フェルミエネルギーである。 α および R_{H} は以下の式で表される。

$$\alpha = \frac{\alpha_1 \sigma_1 + \alpha_2 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (3)$$

$$R_{\text{H}} = \frac{R_{\text{H}1} \sigma_1^2 + R_{\text{H}2} \sigma_2^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (4)$$

ここで、 σ_1 と σ_2 はそれぞれ vb_1 と vb_2 の電気伝導率である。また、 α_1 と α_2 はそれぞれ vb_1 と vb_2 の熱電能である。さらに、 $R_{\text{H}1}$ と $R_{\text{H}2}$ はそれぞれ vb_1 と vb_2 のホール係数である。これらの輸送パラメータは、 vb_1 について Kane モデル⁽¹⁸⁾を適用することにより以下の各式で計算される。

$$\sigma_1 = p_1 e \mu_1 \quad (5)$$

$$\sigma_2 = p_2 e \mu_2 \quad (6)$$

$$\alpha_1 = \frac{k_{\text{B}}}{e} \left\{ \frac{2F_1(\eta_1) + 3\alpha^* k_{\text{B}} T F_2(\eta_1)}{F_0(\eta_1) + 2\alpha^* k_{\text{B}} T F_1(\eta_1)} - \eta_1 \right\} \quad (7)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{\text{B}}}{e} \left\{ \frac{2F_1(\eta_2)}{F_0(\eta_2)} - \eta_2 \right\} \quad (8)$$

$$R_{\text{H}1} = \frac{1}{p_1 e} \quad (9)$$

$$R_{\text{H}2} = \frac{1}{p_2 e} \quad (10)$$

ただし、 μ_1 と μ_2 はそれぞれ vb_1 と vb_2 の移動度である。また、 $\alpha^* = 1/E_{\text{G}}^*$ であり、 E_{G}^* はバンドの非放物線性を表す有効エネルギーギャップである⁽¹⁶⁾。本計算では、室温における値 4.3×10^{-20} J (0.27 eV)⁽¹⁶⁾ を用いた。さらに、 η_1 と η_2 の間には $\eta_2 = \eta_1 + \Delta E / (k_{\text{B}} T)$ の関係があり、 ΔE は vb_1 と vb_2 とのエネルギーギャップである。本計算では室温の ΔE 値

Table 2 Experimental and calculated thermoelectric power and Hall coefficient, and estimated band parameters at 295 K of as-grown boule and sintered PbTe: (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

Sample	$\alpha/10^6 \text{ V K}^{-1}$	$R_H/10^6 \text{ m}^{-3} \text{ C}^{-1}$	m_{d1}^*/m_0	$n_1/10^{-24} \text{ m}^{-3}$	η_1	m_{d2}^*/m_0	$n_2/10^{-24} \text{ m}^{-3}$	η_2
expt-(a)	238.8	1.4						
calc-††(a)	238.974	1.440	0.327	4.008	-0.164181	1.0	0.8812	-3.311150
expt-(b)	212.7	2.2						
calc-(b)	212.809	2.196	0.192	2.591	0.281349	1.0	1.366	-2.865620
expt-(c)	232.6	2.5						
calc-(c)	232.897	2.506	0.213	2.288	-0.065256	1.0	0.9716	-3.212225
expt-(d)	230.9	2.6						
calc-(d)	230.962	2.602	0.204	2.202	-0.033230	1.0	1.003	-3.180198
expt-agb†††	257.0	3.4						
calc-agb	257.034	3.408	0.216	1.693	-0.445452	1.0	0.6672	-3.592420

† expt-: experimental data, †† calc-: calculated value, ††† agb: as-grown boule

$1.3 \times 10^{-20} \text{ J} (0.08 \text{ eV})^{(16)}$ を用いた。また、 $F_r(\eta)$ は以下の式で表される良く知られたフェルミ積分である。

$$F_r(\eta) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^r}{\exp(\varepsilon - \eta) + 1} d\varepsilon \quad (11)$$

非放物線性バンドである vb_1 のキャリア濃度 p_1 および放物線性バンド vb_2 のキャリア濃度 p_2 は、以下の式を用いて計算を行った⁽¹⁸⁾。

$$p_1 = 2 \left(\frac{2\pi m_{d1}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left\{ F_{1/2}(\eta_1) + \frac{15}{4} \alpha^* k_B T F_{3/2}(\eta_1) \right\} \quad (12)$$

$$p_2 = \frac{4\pi (2m_{d2}^* k_B T)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\eta_2) \quad (13)$$

状態密度有効質量をパラメータとする逐次近似計算を行い、還元化学ポテンシャルとキャリア濃度を求めた。状態密度有効質量の初期値には Harris らの値⁽¹⁶⁾ $m_{d1}^* = 0.2m_0$, $m_{d2}^* = 1.0m_0$ (m_0 は電子の静止質量)を用いた。Table 2 に示されるように p_1 に比べて p_2 の寄与は小さく、結晶粒微細化による R_H の減少は、おもに p_1 の増加によることがわかる。平均結晶粒径 28 μm (a) の場合にのみ vb_1 の有効質量が、 $m_{d1}^* = 0.3$ と大きな値を示した。これは、本解析に用いた ΔE や E_G^* などの光学パラメータが、結晶粒径の小さな(a)のケースでは適用できないためであると考えられる。また、いずれの結晶粒径においても η_1 は 0 近傍にあり $-1 \leq \eta \leq 4$ の縮退領域にあるが、平均結晶粒径 92 μm (b) の場合のみ η_1 は正で、他の場合は負の値を示した。これは、SPS 工程における初期段階のプラズマ発生による結晶粒界形成の違いによるものと思われる。

Fig. 4 に焼結体および成長結晶の R_H の温度依存性を示す。77~350 K の温度領域において結晶粒径の減少にともなう R_H は減少し、 n_H は増加した。Lawson⁽¹⁹⁾ は PbSe および PbTe において、2%Pb リッチから 2%Se または Te リッチまでの化学両論組成と伝導型の関係で、PbSe は Pb リッチでは n 型伝導を示すことが述べられている。しかし、PbTe は Pb を 5% リッチにしても p 型伝導を示した。そこで、酸素を取り除くための材料作製方法を開発し、用いた。その結果、Pb リッチの PbTe は n 型伝導を示し、Te 系化合物における伝導型の変則性は酸素が原因であることがわかった。このことから、PbTe に対して酸素はアクセプターと

Fig. 4 Temperature dependence of Hall coefficient of as-grown boule and sintered PbTe. (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm . (A) and (B)⁽¹⁶⁾ are 0 and ~ 450 K, respectively.

して働くことが十分示唆される。そこで、焼結工程において結晶粒径を細かくしたものほど単位体積あたりの表面積が大きく、酸素と触れる面積も増大しており、酸化が促進したものとする。このため、結晶粒径の細かいものほど正孔濃度が増えたために、 n_H が増加し、 R_H が減少したと思われる。 R_H はすべての試料において温度上昇とともに増加した。この変化は通常の単一バンドでは説明することができず、上述の2つの価電子帯モデル⁽¹⁶⁾に基づいて解釈できる。すなわち、低温では有効質量の小さな価電子帯 vb_1 が支配的であるが、室温近傍では温度の増加とともに vb_1 は上昇して有効質量の大きな価電子帯 vb_2 に近づく。これにともなう正孔が vb_1 から vb_2 へと遷移していくため vb_1 および vb_2 のそれぞれのホール係数 R_{H1} および R_{H2} の加重平均として式(4)で表される R_H が増加するものと解釈される。

Fig. 5 に焼結体および成長結晶の α の温度依存性を示す。

77~350 K の温度領域において成長結晶の α の温度依存性は直線的であった．一方，焼結体の α の温度依存性は 250 K 以上の温度領域ではほぼ直線的であり，250 K 以下の温度領域では下に凸の湾曲を示した．また，焼結体は結晶粒が細かいものほど湾曲性の傾向が強く現れた．Fig. 3 において，焼結体と成長結晶の μ_H の温度変化の傾向は 250 K 以下の温度領域で著しく異なり，結晶粒界によるキャリアの散乱機構の違いが示唆された．このことから，焼結体は 250 K 以下の温度領域で散乱機構の変化によって α が増加し，そのため温度依存性が下に凸の湾曲を示したと考えられる．

3. 熱伝導率

Fig. 6 に焼結体および成長結晶の κ の温度依存性を示す．250 K 以下では，結晶粒が細かいものほど温度降下にもともなう κ の増加が小さい． κ は次式で示すようにキャリア成分 κ_{car} と格子成分 κ_{ph} の和で表される⁽¹⁾．

$$\kappa = \kappa_{\text{car}} + \kappa_{\text{ph}} \quad (14)$$

さらに， κ_{car} は次式で表される⁽¹⁾．

$$\kappa_{\text{car}} = L T / \rho \quad (15)$$

ここで， L はローレンツ数である．完全縮退における L の値 $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ を用いて κ_{car} を計算し， κ から減ずることにより κ_{ph} を求めた．

Fig. 7 に焼結体および成長結晶の κ_{ph} の温度依存性を示す．いずれの試料においても κ_{ph} は 200 K 以上で T^{-1} の温度依存性を示した．PbTe のデバイ温度 θ_D は 136 K であり⁽²⁰⁾，測定温度はウムクラップ過程が生じる条件 $T \gg \theta_D$ を十分満たしている．ここで， κ_{ph} は次の式で表される⁽²¹⁾⁽²²⁾．

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{C v l}{3} \quad (16)$$

Fig. 5 Temperature dependence of thermoelectric power of as-grown boules and sintered PbTe. (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

C は単位体積あたりの音響量子(フォノン)比熱， v はフォノンの平均速度であり， l はフォノンの平均自由行程である． θ_D 以上では C, v がともにほぼ一定となり， κ_{ph} は l に比例する．ウムクラップ過程に必要なフォノンのエネルギーは $k_B \theta_D / 2$ 程度であり，このエネルギーをもつフォノンの励起

Fig. 6 Temperature dependence of thermal conductivity of as-grown boules and sintered PbTe. (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

Fig. 7 Temperature dependence of lattice thermal conductivity of as-grown boules and sintered PbTe. (a), (b), (c) and (d) correspond to average grain sizes of 28, 92, 174 and 309 μm .

される確率はボルツマン因子により $1/\{\exp(\theta_D/T)-1\}$ で表される⁽²¹⁾. フォノンの励起される確率は衝突可能なフォノンの衝突頻度に比例し, l はフォノンの衝突頻度に反比例して以下の式で表される.

$$l \propto \exp(\theta_D/T) - 1 \quad (17)$$

$T \gg \theta_D$ の温度領域では式(17)中の指数関数は θ_D/T の 1 次式で近似できる. したがって, 次式で示すように κ_{ph} は T^{-1} の温度依存性をもつ.

$$\kappa_{ph} \propto \exp(\theta_D/T) - 1 \propto T^{-1} \quad (18)$$

以上から, 200 K 以上の温度領域において κ_{ph} は T^{-1} の温度依存性をもちウムクラップ過程が支配的であることがわかる. 250 K 以下では, 結晶粒径の減少とともに κ_{ph} は減少する傾向を示した. これは結晶粒界での長波長フォノン散乱によるものと考えられる. 250 K 以上の温度領域においては, いずれの試料においても κ_{ph} はほぼ等しく, 結晶粒微細化による κ_{ph} の低減効果は認められなかった. この結果は吉野による理論計算⁽²³⁾⁽²⁴⁾によく一致し, 250 K 以上では焼結体による熱電性能の向上は期待できない. しかし, Fig. 3 と 4 に見られるように平均結晶粒径 28 μm (a)を除く焼結体の ρ と μ_H は 250 K 以上で成長結晶とはほぼ一致しており, 焼結体による機械的強度と切削性の改善, 任意形状の成形など熱電材料製造技術において有用な効果が期待できる.

IV. 結 言

放電プラズマ法による PbTe 焼結体の格子熱伝導率 κ_{ph} の低減効果を明らかにすることを目的として, 結晶粒径と熱電特性の関係を調べて以下の結果を得た.

(1) 77~350 K の温度領域では, 焼結体の比抵抗は結晶粒径が小さくなるほど増加した. また, 250 K 以下の温度領域では焼結体と成長結晶において比抵抗の温度変化に著しい違いがみられた. 3 つの電気抵抗から成る直並列回路モデルに基づく考察の結果, この違いは結晶粒界のエネルギー障壁に寄因することがわかった.

(2) 295 K における焼結体および成長結晶の熱電能とホール係数を数値計算により求めた. その結果, 平均結晶粒径 28 μm の場合を除いて非放物線性価電子帯および放物線性価電子帯の有効質量はそれぞれ $0.2m_0$ および $1.0m_0$ であり, 熱電能とホール係数の計算値は実験値に良く一致した.

(3) 焼結体の結晶粒径の減少にともなってホール濃度が増加することから, 焼結工程における結晶粒内部および結晶粒表面の酸化が示唆された.

(4) 250 K 以下における成長結晶の熱電能の温度依存性は直線的であるのに対し, 焼結体では下に凸の湾曲を示した. 焼結体および成長結晶のホール移動度の温度変化が著しく異なり, 結晶粒界におけるキャリアの散乱機構の違いによることが示唆された.

(5) κ_{ph} は 250 K 以下で結晶粒径が小さくなるほど減少す

る. しかし, 250 K 以上では結晶粒径無依存で, PbTe 焼結体は結晶粒界による κ_{ph} 低減に効果的ではなかった.

PbTe 放電プラズマ焼結体を作製して頂いた, 真空冶金株式会社 野口照夫氏に謝意を表する. 偏光顕微鏡組織観察写真撮影にあたり有益な助言を頂いた, 金属材料技術研究所 磯田幸宏主任研究官に謝意を表する.

本研究は科学技術庁振興調整費の援助により行われた.

文 献

- (1) K. Uemura and I. A. Nishida: *Thermoelectric Semiconductors and their Applications*, Nikkan-kogyo Shinbun-sha, Tokyo, (1988), pp. 145-204. (in Japanese)
- (2) J. E. Parrott: *J. Phys. C*, **2**(1969), 147-151.
- (3) C. M. Bhandari and D. M. Rowe: *Appl. Phys.*, **A37**(1985), 175-178.
- (4) I. A. Nishida: *Materia Japan*, **35**(1996), 943-947. (in Japanese)
- (5) S. Yoneda, H. T. Kaibe, Y. Imai, I. A. Nishida, T. Mochimaru, K. Takahashi and T. Noguchi: *Proc. 1996 Jpn Symp. Thermoelec Conversion (TEC'96)*, Netsudenhenkan-kenkyukai, Tokyo, (1996), pp. 76-77. (in Japanese)
- (6) S. Yoneda, H. T. Kaibe, T. Okumura, Y. Imai, I. A. Nishida, T. Mochimaru, K. Takahashi and T. Noguchi: *J. Advanced Science, Soc. of Advanced Science, Kanagawa*, **9**(1997), 21-25. (in Japanese)
- (7) S. Yoneda, H. T. Kaibe, T. Okumura, Y. Imai, I. A. Nishida, K. Satoh and I. Shiota: *Proc. 1995 Jpn Symp. Functionally Graded Materials (FGM'95)*, Mitoukagakugijyutsu-kyokai Keishakinozairyou-kenkyukai, Tokyo, (1995), pp. 107-112. (in Japanese)
- (8) T. Noguchi: *Proc. 16th Int. Conf. Thermoelectrics (ICT'97)*, IEEE, Dresden, (1997), pp. 207-214.
- (9) R. L. Coble: *J. Appl. Phys.*, **32**(1961), 793-799.
- (10) H. T. Kaibe: *Study on the Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 based Semiconductors*, Ph. D. Thesis, Keio University, (1990), pp. 15-40. (in Japanese)
- (11) J. Rosenzweig, J. Zhang and U. Birkholz: *Phys. Status Solidi*, **83**(1984), 357-363.
- (12) R. L. Peteritz: *Phys. Rev.*, **104**(1956), 1508-1516.
- (13) T. Irie and S. Endoh: *Semiconductor Basic Engineering (I)*, Kougaku-tosyo, Tokyo, (1994), pp. 198. (in Japanese)
- (14) S. M. Sze: *Semiconductor Devices Physics and Technology*, John Wiley & Sons, New York, (1985), pp. 513.
- (15) Y. Kanai and K. Shono: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1**(1962), 239.
- (16) J. J. Harris and B. K. Ridley: *J. Phys. Chem. Solids*, **33**(1972), 1455-1464.
- (17) I. J. Ohsugi, T. Kojima and I. A. Nishida: *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 5179-5181.
- (18) B. R. Nag: *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1989), pp. 75-80.
- (19) W. D. Lawson: *J. Appl. Phys.*, **23**(1952), 495-496.
- (20) K. H. Hellwege and O. Madelung ed: *The Landolt-Börnstein Tables*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg., **3**, **17**, f(1983), pp. 178.
- (21) J. S. Dugdale: *Electrical Properties of Solids*, translated by S. Noguchi, Maruzen, Tokyo, (1979), pp. 170-176. (in Japanese)
- (22) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics, 6th edn.*, translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, Maruzen, Tokyo, (1986), pp. 124-129. (in Japanese)
- (23) J. Yoshino: *Functionally Graded Materials 1996*, ed. I. Shiota and Y. Miyamoto, Elsevier, Amsterdam, (1996), pp. 495-500.
- (24) J. Yoshino: *Report of FGM Project*, STA, (1997), pp. 35-51. (in Japanese)