研 究

気相成長法による PbTe-FGM 母材の作製と熱電特性

橋本 政靖^{☆1}, 大橋 修^{☆1}, 海部 宏昌^{☆2}, 西田 勲夫^{☆3}^{☆1}新潟大学大学院自然科学研究科, 〒950-2181 新潟市五十嵐2の町 8050.^{☆2}東京都立大学大学院工学研究科, 〒192-0397 八王子市南大沢 1-1.^{☆3}工学院大学アドバンスドマテリアルスセンター, 〒192-0015 八王子市中野町 2665-1.

Preparation and Thermoelectric Properties of PbTe-FGM Metrics by Gas Transport Method

Masayasu Hashimoto^{☆1}, Osamu Ohashi^{☆1}, Hiromasa T. Kaibe^{☆2} and Isao A. Nishida^{☆3}^{☆1}Grad. School of Science and Technology, Niigata Univ., 8050 Igarashi-2-no-cyo, Niigata 950-2181.^{☆2}Dept. of Electronics and Information Eng., Tokyo Metropolitan Univ., 1-1 Minami-osawa, Hachioji 192-0397.^{☆3}Advanced Materials Center, Kogakuin Univ., 2665-1 Nakano, Hachioji, 192-0015.

Received July 14, 2000

SYNOPSIS

It is important to control dopant concentration with different amount for n-type PbTe thermoelement with graded structure. It was clarified that the starting materials by a gas transport method have quite homogeneous thermoelectric properties. PbTe sintered compacts were prepared by means of hot pressing technique. Hall mobility μ_H of the sintered compacts with the dopant amount of 0.20 mass% exceeded $0.1 \text{ m}^2/\text{Vs}$ at room temperature. This value is comparative to those of single crystals. The high value of μ_H led to the high thermoelectric performance.

It is found that gas transport method is a promising method to prepare the starting materials for fabricating PbTe thermoelement with grade structure.

KEYWORDS

PbTe, gas transport method, thermoelectric properties, FGM, mobility

1 緒 言

熱電発電および熱電冷却は、前者がエネルギーの有効利用による省エネルギー化や環境への配慮、また後者がエレクトロニクス産業での半導体ウェハプロセス工程やIT産業を支える通信デバイスの精密かつ局所的な温度制御という観点から、社会的期待が急速に高まっている¹⁾。従来の熱電材料の性能を飛躍的に向上させることは、社会的要求に応えるためにもこの分野の研究者に与えられた命題であると言える。

熱電材料の性能は、比抵抗 ρ 、ゼーベック係数 α および熱伝導率 κ によって表される性能指数 $Z = \alpha^2 \rho^{-1} \kappa^{-1}$ によって評価され、 Z の値が大きいほど優れた熱電材料である。 Z は大きな温度の関数であり、材料およびそのキャリア濃度によって最大性能指数 $Z_{\max}$ を示す温度 T_{opt} が異なる²⁾。したがって、熱電材料の実用的な動作温度領域は、一般に T_{opt} を中心とする温度領域で利用される。熱電材料における発電効率をさらに向上させるためには、 $Z_{\max}$ を示す T_{opt} が広い温度領域をもち、動作温度領域における平均性能指数 Z_{av} を高くすることが重要となる^{2,3)}。 $Z_{\max}$ の温度領域を拡大させる一つの手法として、キャリア濃度が材料の温度差方向に沿って各温度で $Z_{\max}$ を示す最適濃度に

なるように分布させた傾斜構造化(傾斜機能材料 Functionally Graded Material; FGM)熱電材料が提案されている⁴⁾。三段程度の段階接合でも単一材料に比べ Z_{av} の向上が期待できるとの報告がある⁵⁾。このときの各段の単一材料はキャリア濃度が長さ方向に沿って精度良く均一に制御することが求められる。

PbTe系熱電材料は1950年代後半から1960年代前半にかけてすでに600~800K付近で使用される熱電材料として研究、開発が進められてきた。近年ではゴミ焼却炉の廃熱を利用した実験的発電プラントが公開されるなど現在に至るまで研究が継続されている⁶⁾。PbTe系熱電材料は機械的強度を増加させる目的で、焼結体で用いられることが多いが⁷⁻¹⁰⁾、焼結体の出発材料として用いられる一方向性凝固法¹¹⁾により作製したn型PbTe溶製材は、 PbI_2 が成長方向に沿って偏析し、所望の均一なキャリア濃度をもつ材料を再現性良く得るのは、非常に困難である¹²⁾。また、Pbは酸化しやすく、その粘性のために粉末化が困難であることから、メカニカル・アロイングに代表される固相反応による焼結用の粉末調製は困難で、まだ報告されていない。

Z は移動度 μ_H の関数であり、 μ_H の向上はそのまま Z の向上

につながる。しかし、様々な方法により作製された焼結体の μ_H は、出発材料に比べて1~2桁低下し、この主要原因として、粉末化や焼結化工程での試料の酸化が原因であると指摘されている¹³⁾。

気相成長法は、出発材料を温度勾配下の真空閉管内で気相を介して輸送させるため、酸化のない高純度な結晶が得られる^{14,15)}。そこで、PbTe粉末作製方法の一つとして気相成長法を試みた。予備実験として、直径22mm×長さ200mmの石英管にPbTeを15g封入し、管状電気炉内で出発材料側1123K、結晶成長側673Kで1000h保持した。得られた育成結晶は温度勾配に沿って、針状、粒状、バルク状といった様々な形態を有していた。このうち針状結晶からホットプレス法によって作製した焼結体の室温における μ_H は $0.157\text{mV}^{-1}\text{s}^{-1}$ と出発材料とほぼ同等のものが得られた¹⁶⁾。

本研究では、FGM化PbTe系熱電素子の実現のために出発材料となる各段の熱電性能向上と材料設計上の制御性の向上を目的とした。そこで、気相成長法により、均一で高移動度を有しかつキャリア濃度を正確に制御した育成結晶を得るとともに、気相成長法により得られた育成結晶を出発原料として焼結体を作製し熱電特性の評価を行った。

2 実験方法

2.1 気相輸送

気相成長法による結晶育成の出発材料であるPbTeは、純度6NのPbおよびTeを化学量論組成比で合計500gになるように秤量し、それらを 10^{-3}Pa で石英管に真空封入した。これを1273Kで1h溶融攪拌後、冷却速度 40K h^{-1} で一方向性凝固させた。この出発材料50gとn型ドーパントである PbI_2 を直径22mm、長さ200mmの丸底石英管に再び 10^{-3}Pa で真空封入した。これらを出発合金と同様に溶融攪拌後、石英管丸底側に上になるように炉を立て、炉冷しインゴットを得た。

気相成長法による結晶成長には、温度が二段に制御可能な内径60mm、長さ600mmの管状電気炉を用いた。この管状電気炉に結晶成長側が石英管の丸底部となるように配置し、まず結晶成長側を清浄化する目的で、Fig.1の波線に示すように結晶成長側を1143K、出発材料側を1093Kにし、86.4ks(24h)保持した。その後、Fig.1の実線に示すように温度を逆転し出発材料側を1143K一定とし、結晶成長側は出発材料側より低い温度で保持し結晶成長させた。結晶成長は、各条件につき3個以上行った。

2.2 焼結

気相成長法により得られた育成結晶は非常に脆いため、機械的強度を高めるため焼結した。気相成長法で得られた育成結晶をアルミナ製乳鉢で粉碎し、 $38\sim 75\mu\text{m}$ に分級した。粉碎・分級工程は酸化を防ぐためにAr雰囲気中のグローブボックス内で行った。粉碎、分級した粉末をカーボンダイス中に充填し、Arの 10^5Pa 雰囲気気圧中、加圧力48.7MPa、加熱温度1023K、加熱時間1800sの条件でホットプレスした。得られた焼結体の密度をアルキメデス法で測定し、密度比(測定

値/理論密度)を求めた結果、全試料の密度比は95%以上であった。

2.3 熱電特性

比抵抗 ρ およびホール係数 R_H は直流電流による四端子法¹⁷⁾で測定した。移動度 μ_H は ρ と R_H の測定値から求めた。ゼーベック係数 α の測定は、 10^{-3}Pa の真空中で5mm角の試料に2K以内の温度差 ΔT を与え、 ΔT と熱起電力の関係から求めた¹⁸⁾。

3 実験結果および考察

3.1 気相輸送条件の検討

3.1.1 結晶成長温度の検討

結晶成長側の最適温度を検討するために、結晶成長側温度を変えて結晶成長を行った。 PbI_2 添加量は0.20mass%一定とした。結晶成長は、出発材料側温度を1143K一定とし、結晶成長側温度を1002, 1023, 1053, 1073Kとして、864ks(240h)保持後取り出した。

結晶成長側温度が1023K以上では出発材料がすべて結晶成長側に輸送され、石英管の結晶成長部で石英管内面に沿って直径22mm、長さ30mmの円柱状の育成結晶となって析出しており、残滓物は認められなかった。しかし、結晶育成側温度1003Kについては、石英管の中間部分に多孔質状試料が析出していた。この石英管中央部の温度は、1020K付近と考えられる。これより、析出側温度は1023K以上で出発材料は完全に結晶成長側に輸送され、円柱状となることがわかった。

3.1.2 PbI_2 添加量の検討

PbI_2 添加量が結晶成長に及ぼす影響を検討するために、 PbI_2 添加量を変えて結晶成長を行った。 PbI_2 添加量は0.00(無添加)、0.05, 0.10, 0.20および0.50mass%とした。結晶成長は、出発材料側を1143K、結晶成長側温度を1023Kとして864ks保持後取り出した。

その結果、864ks経過後は、いずれの PbI_2 添加量においても出発材料がすべて結晶成長側に輸送された。育成結晶はいずれの PbI_2 添加量でも、結晶成長部で直径22mm、長さ30mmの円柱状の育成結晶となって析出していた。育成結晶は平均

Fig.1 The temperature distribution in furnace and quartz tube for the growing PbTe crystals by gas transport method.

断面積 10mm^2 、長さ 8 から 15mm の結晶粒からなる多結晶で、結晶粒は温度勾配方向と 15° 以内の角度で長くなり、 PbI_2 添加量による育成結晶形状の差違は認められなかった。

3.1.3 結晶成長時間の検討

結晶成長時間について検討するために、一定時間経過後に取り出し観察した。 PbI_2 添加量は $0.20\text{mass}\%$ 一定とした。結晶成長は出発材料側を 1143K 、結晶成長側温度を 1023K として結晶成長させた。結晶成長中の 3.6ks (1h) および 86.4ks (24h) 経過後に電気炉端部より石英管丸底部を観察し、 172.8ks (48h)、 360ks (100h) および 864ks 保持後に取り出した。

Fig.2 に結晶成長の時間経過を示す。Fig.2(a) に示すように、 3.6ks 経過後は石英管丸底部分に数 mm 角の単結晶状の析出物が観察される。 86.4ks 経過後(b)では、それらの単結晶状の析出物が成長し、それぞれの単結晶が互いに融合し始めている。

Fig.2 Progress of crystal growth on PbTe for the gas transport method.

172.8ks 経過後(c)では、丸底部全体が約 1mm の厚さで傘状に覆われ、石英管円形部と直管部(石英管丸底部分から約 70mm)の範囲で数 mm 角の単結晶粒状(結晶粒)に析出しており、出発材料側には仕込量の $1/3$ の出発材料が残留していた。 360ks 経過後(d)では、丸底部には厚さ 5mm 、直管部には厚さ 3mm の円筒状となって析出し、出発材料側には残滓物は認められなかった。 864ks 経過後(e)では、直径 22mm 、長さ 30mm の円柱状の育成結晶となっていた。

このことから、本実験での結晶成長では、まず、出発材料部より昇華した PbTe は石英管丸底部から 70mm までの範囲の石英管内壁に析出する。その後、丸底部と結晶成長部(丸底から約 70mm)の温度勾配により再輸送が行われ、輸送初期に丸底部に析出した単結晶が石英管の長さ方向に成長し、角柱状の単結晶の集まりとなり、育成結晶は直径 22mm 、長さ 30mm の円柱状になることが示唆される。Yoneda ら¹⁹⁾ によって報告された大きな半球状単結晶は、気相輸送時間が 360ks (100h) 後の再輸送過程で、特定の初結晶が優先的に成長したと考えられるが、60 数回の輸送実験でも、すべてが単結晶になるものは得られていない。

3.1.4 育成結晶の熱電特性の均一性

育成結晶の均一性を評価するために成長開始端および成長終了端の熱電特性を測定した。 PbI_2 添加量 $0.50\text{mass}\%$ の出発材料から成長させた育成結晶は粒界が非常に脆く、 ρ および R_H の測定は困難であった。得られた育成結晶は $0.05\text{mass}\%$ 以下では p 型、 $0.10\text{mass}\%$ 以上では n 型を示した。育成結晶の成長開始端および成長終了端から切り出した室温における熱電特性を Table 1 に示す。 PbI_2 添加量 0.00 および $0.20\text{mass}\%$ の育成結晶の成長開始端および成長終了端の ρ および n は良く一致している。 PbI_2 添加量 0.05 および $0.10\text{mass}\%$ については、 ρ および n では違いが見られるが α では一致しており、気相成長法により作製した育成結晶は PbI_2 添加量にかかわらず均一であるといえる。また、 $0.05\text{mass}\%$ 以上では μ_H は $0.1\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を上回り、これまで報告されている単結晶¹⁹⁾ に匹敵する高い値であり、熱電変換の高効率化の可能性を示唆する。

3.2 焼結体の作製と熱電特性の評価

得られた焼結体は直径 16mm 、長さ 18mm の円柱状であった。焼結体の PbI_2 添加量と熱電特性の関係を調べるため、室温における熱電特性を測定した。室温における ρ 、 μ_H および α を Table 2 に示す。 PbI_2 添加量の増大にともない ρ は減少している。 α は、 05S (Table 2 の試料番号。以後同様) 以下では正の値、 10S 以上では負の値をとり、 PbI_2 添加量の増大にともない一律に減少している。 05S 以下では p 型、 10S 以上では n 型であり、出発材料である気相成長法による育成結晶とよく一致した。 00S の μ_H は $0.088\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、これまで報告されている無添加の p 型 PbTe ^{13,20)} の $\mu_H = 0.07\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と比較して高い値が得られた。同様に 10S の n 型 PbTe の μ_H は $0.138\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、これまで報告されている n 型 PbTe 単結晶¹⁹⁾ の $\mu_H = 0.123\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に匹敵する値である。気相成長法による育成結晶を出発材料として作製した焼結体は高い μ_H が得られるた

Table 1 Thermoelectric properties of PbTe by gas transport method at room temperature.

Dopant concentration (mass%)	Resistivity ρ ($10^{-6} \Omega \text{ m}$)	Carrier concentration n (10^{25} m^{-3})	Mobility μ_{H} ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Seebeck coefficient α (μVK^{-1})
0.00 T* ¹	16	0.40	0.095	+186.9
0.00 B* ²	16	0.41	0.091	+190.7
0.05 T	11	0.44	0.128	+255.1
0.05 B	14	0.34	0.131	+248.3
0.10 T	1.7	2.1	0.138	-115.3
0.10 B	1.8	2.8	0.116	-112.7
0.20 T	1.1	5.3	0.106	-64.7
0.20 B	1.1	5.3	0.106	-64.7
0.50 T	-	-	-	-20.7
0.50 B	-	-	-	-17.6

*1:Top part of growth

*2:Bottom part of growth

Table 2 Thermoelectric properties of sintered PbTe at room temperature.

Dopant concentration (Sample No.) ; (mass%)	Resistivity ρ ($10^{-6} \Omega \text{ m}$)	Mobility μ_{H} ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Seebeck coefficient α (μVK^{-1})
00S ; 0.00	40	0.088	+258.6
05S ; 0.05	830	0.028	+217.9
10S ; 0.10	6.2	0.138	-143.8
20S ; 0.20	2.0	0.104	-57.6
50S ; 0.50	1.2	0.059	-25.9

め、熱電性能の高性能化が期待される。また PbTe 焼結体は、室温以下では結晶粒界障壁の影響が見られるが、PbTe の使用温度領域である 400 K 以上では、格子の熱振動による格子散乱が支配的になり、粒界の影響はないことが報告されている¹⁰⁾。

Fig.3 に添加量と n の関係を示す。無添加である 00S は p 型伝導を示しており、05S で n は減少している。00S から 05S まで PbI_2 添加量の増加にともない n が減少するのは、 PbI_2 が電子を供給し、正孔と電子のキャリアの補償が生じているためである。その後、 PbI_2 添加量の増加にともない、電子が増加し、10S 以上で n 型伝導を示している。10S 以上では PbI_2 添加量の増加とともに n は増加しており、 PbI_2 添加量を制御することにより熱電性能が正確に制御できることがわかる。これらの結果から、気相成長法による均一かつ高 μ_{H} の育成結晶を出発材料として作製した焼結体は、単結晶に匹敵する高い μ_{H} を有しており、さらに、 PbI_2 添加量に対して再現性よく熱電特性を制御することが可能である。このため、FGM 化 PbTe 系熱電

Fig.3 Dopant concentration dependence of carrier concentration for sintered PbTe boiles at room temperature by gas transport method.

素子の出発材料に本手法により作製した焼結体は適していると考えられる。

4 結 論

FGM 化 PbTe 系熱電素子の実現のために、出発材料となる各段の熱電性能向上と材料設計上の制御性の向上を目的とし、気相成長法による n 型 PbTe の育成機構および条件とこれから得られた焼結体の熱電特性の評価を行った。その結果、以下の結論を得た。

気相成長法では結晶成長側温度は 1023 K 以上、保持時間 240 h 以上で直径 22 mm、長さ 30 mm の円柱状の育成結晶が得られた。また、PbI₂ 添加量による結晶成長への影響は見られなかった。得られた育成結晶の成長開始端および成長終了端の比抵抗およびキャリア濃度はそれぞれ良く一致しており、気相成長法により作製した育成結晶は均一であった。移動度はこれまで報告されている単結晶に匹敵する高い値が得られた。気相成長法による育成結晶を出発材料として作製した焼結体は、単結晶に匹敵する高い移動度を有しており、さらに、PbI₂ 添加量に対して再現性よく熱電特性を制御することが可能であった。本手法により作製した焼結体は、高性能化を目的とした FGM 化 PbTe 系熱電素子の出発材料に適していると考えられる。

謝 辞

気相成長法について貴重なご助言をいただきました育英高等専門学校の太杉功博士に謝意を表す。

文 献

- 1) 塩田一路, 海部宏昌: "傾斜構造形成による熱電エネルギー変換材料", セラミックス, **33**(1998)151-157.
- 2) 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)34-37.
- 3) D.M.Rowe and C.M.Bandari: "Modern thermoelectronics", Hott, Rinehart and Winston, London, (1983)70-72.
- 4) 西田勲夫: "熱電材料の性能評価と高性能化の概要", まてりあ, **35**(1996)943-947.
- 5) 西田勲夫: "傾斜構造形成による熱電エネルギー変換材料の高性能化", 材料科学, **33**(1996)42-47.
- 6) 新野正之, 木皿且人: "未利用エネルギーの有効利用について—総括—", 1998 年度傾斜機能材料論文集, 傾斜機能材料研究会, (1998)25-31.
- 7) 岡村寛志, 宮島雅史, 野田泰稔, 川崎亮, 渡辺龍三: "SiGe/PbTe 系複合熱電材料の作製とその熱電特性", 粉体および粉末冶金, **43**(1996)300-305.
- 8) 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)103-105.
- 9) R.Breschi and V.Fano: "The sintering of lead telluride", J. Mater. Sci., **20**(1985)2990-2996.
- 10) J.Rosenzweig, J.Zhang and U.Birkholz: "Annealing effects on electrical conductivity and thermoelectric power of sintered PbTe", Phys. Stat. Sol., **83**(1984)357-363.
- 11) A.Borshchevsky: CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D.M.Rowe, CRC Press Inc., chap.9(1995)83-100.
- 12) 佐藤浩三, 塩田一路, 西田勲夫: "低温における PbTe の電気伝導温度依存性", 1994 年度傾斜機能材料論文集, 傾斜機能材料研究会, (1994)189-194.
- 13) 米田征司, 太田英二, 海部宏昌, 大杉功, 塩田一路, 西田勲夫: "放電プラズマ法による PbTe 焼結体の熱電特性と結晶粒径の関係", 日本金属学会誌, **63**(11) (1999)1461-1467.
- 14) C.A.Peck and R.B.Ruokolainen: Power Diffraction, **2**(1987)230.
- 15) K.Grasza and A.Jedrzejczak: "Growth stability in high temperature vapor growth", J. of Crystal Growth, **162**(1996)173-177.
- 16) 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: "n 形 PbTe の作製と熱電特性", 電気学会論文誌 A, **116**(1996)242-247.
- 17) I.A.Nishida: CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D.M.Rowe, CRC Press Inc., chap.15(1995)157-164.
- 18) 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)183-186.
- 19) S.Yoneda, E.Ohta, H.T.Kaibe, I.J.Osugi, K.Miyamoto and I.A.Nishida: "Crystal Growth of PbTe doped with PbI₂ by the Physical Transport Method", J. of Crystal Growth, **204**(1999)229-232.
- 20) R.S.Allgaier and W.W.Scanlon: Phys. Rev., **111**(1958)1029-1037.