Thermoelectric properties of melt-grown and sintered PbTe–SnTe solid solutions

PbSnTe 系化合物半導体溶製材料および焼結材料の熱電特性

Hiromasa T.KAIBE, Seiji YONEDA and Tsugunori OKUMURA

Department of Electronics and Information Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minami-Ohsawa, Hachioji-shi, Tokyo, 192-03, JAPAN

TEL:81-426-77-1111(EX.4463) FAX:81-426-77-2756 e-mail:kaibe@eei.metro-u.ac.jp, yoneda@device.eei.metro-u.ac.jp, okumura@eei.metro-u.ac.jp

Yoshiki SHIMAZAKI

LSI Design & Development Center, Asahi Kasei Microsystems Co. Ltd., Stream-Build. 5F, 1-1-3, Sakae-cho, Atsugi-shi, Kanagawa, 243, Japan

TEL:81-462-8901 FAX:81-462-95-0588 e-mail:yoshiki@akm-dc.atsugi.asahi-kasei.co.jp

Yoshio IMAI and Isao A.NISHIDA

National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305, Japan

TEL:81-298-53-1156 FAX:81-298-53-1091 e-mail:yoshi@nrim.go.jp, albert@nrim.go.jp

Ichiro SHIOTA

Kogakuin University, 2665-1 Nakano-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192, Japan

TEL:81-426-22-9291(EX.3316) FAX:81-426-25-8982

(Received 6, December 1995 Accepted 1, February 1996)

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) doped with different amount of PbI_2 ranging from 0 to 0.4wt% were prepared by stirring melt mixtures and unidirectional solidifying using PbTe and SnTe. The thermal conductivity of the $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ doped with 0.04wt% PbI_2 reduced to 18.0 mW/cmK, which is 18 % lower than that of the melt grown PbTe, as a resultant of the reduction of the phonon component κ_{ph} . The electron density of an n-type $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ doped with 0.4wt% of PbI_2 decreased along the growth direction from $3.18 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ to $2.60 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, which confirms FGM structure. The n-type sintered $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ specimens were prepared by the hot-pressing technique using the melt-grown ingot. The thermal conductivity of the sintered specimens was 16.4 mW/cmK, which was 12% lower than that of an n-type sintered PbTe. It is found that the carrier scattering mechanism of the sintered specimens are remarkably different from that of the melt-grown ones. The resistivity of an n-type melt-grown PbTe had a hysteretic temperature dependence up to 800K due to evaporation of Te and ambient Ar pressure, which indicates that the change of the thermoelectric properties occurs during practical operation.

Keywords : PbTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, Thermoelectric materials, FGM, Melt-grown, Hot-pressing

1. はじめに

傾斜機能型熱電素子では、高温電極側に SiGe 系、中間部に PbTe 系や TAGS 系、低温電極側に Bi_2Te_3 系材料を接合することにより、各材料の熱電性能指数 Z の最適温度領域が広がり、従来の単一材料のそれに比べ 2 倍以上の性能向上が見込まれ

ている。¹ 其中で、PbTe 系熱電材料は 1954 年にアメリカにおいて試作用小型冷蔵庫の熱電冷却用モジュール用材料として使用されて以来、同国において発足した SNAP (Systems for Nuclear Auxiliary Power) 計画では、ラジオアイソトープや原子炉を熱源とする熱電発電用材料として研究開発が進められてきた。² その結果、1961 年には、PbTe

系熱電材料を用いたラジオアイソトープ熱発電器 SNAP3 がミッション名 Transit4-A と同 B で TRANSIT 衛星に取り付けられるに至った。このように、PbTe 系熱電材料はアメリカを中心に諸外国において 400~800K の中温領域での熱電材料として主に宇宙用電源や廃熱を利用した小型発電器として実用化されている。

わが国においては、PbTe 系熱電材料はほとんど研究されていなかったが、1993 年から科学技術庁を中心にした国家プロジェクト”傾斜構造形成による高性能エネルギー変換材料の開発に関する研究”において傾斜機能化を伴う中温用新規熱電材料として研究開発が行われるようになった。³⁻⁵ PbSnTe 系化合物は、従来、中温用 p 形 PbTe 系熱電材料であり、その熱電性能指数 Z は、上記温度領域において $1.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ に達する。² しかしながら、この化合物では電子移動度が正孔移動度を上回り、⁶ また PbTe-SnTe 固溶体化による熱伝導率の格子成分の低減によって n 形熱電材料としても有望であると考えられる。⁷ さらに、この化合物が成長方向に沿って均一組成が得難いことを利用すれば、⁸ 固溶体組成とドーパント元素の濃度を制御することによって FGM 化が実現可能であり、n 形熱電材料として高性能化が期待できる。そこで、キャリア濃度傾斜化 n 形 PbSnTe 系熱電材料の開発を目的とし、一方向性凝固による溶製材料とこれを出発材料としたホットプレス焼結体を作製し、これらの熱電特性を評価した。

一方、高温での連続使用による組成変化や熱サイクルによるクラックの発生に伴う熱電特性の経時変化が実用上重要な問題になることから n 形 PbTe 溶製材料を用い、比抵抗の温度履歴と圧力依存性についても調べた。

II. 実験方法

A. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 溶製材と焼結体の作製

純度 6N の Pb および Te、5N の Sn を用い、出発材料となる PbTe と SnTe の合成を行った。それぞれ 50at% に秤量した Pb と Te を透明石英のつぼ ($\phi 30 \times 30 \text{mm}^3$) に充填し、さらに溶解中の Pb の酸化防止と蒸気圧の高い Te の揮発抑制を目的として、一般に液体封止材として用いられる B_2O_3 を若干量加えた。溶解合成は $\text{Ar}+2\%\text{H}_2$ を 100cc/min でフローしながら、1283K において 1 時間保持したのち、炉

中冷却することによって行った。また、溶解中は融液を透明石英棒で 3rpm で掻き混ぜ、融液の均一化を図った。SnTe の溶解合成も PbTe と同様の方法で行った。このとき、溶解温度は 1163K とした。得られたボタン状のインゴットは、表面に金属光沢を保ち、溶解後の重量減少も 1wt% 以下であった。さらに、X 線回折によりこれらのインゴットが PbTe および SnTe の単相であることを確認した。

PbI_2 添加 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の合成は、上記 PbTe と SnTe を出発材料として希望組成に秤量したのち、0~0.4wt% の PbI_2 とともにそれぞれ二重石英管に真空封入 ($<1 \times 10^{-5} \text{Torr}$) し、攪拌溶解、一方向性凝固により行った。攪拌溶解は 1273K において 2 時間、一方向性凝固は温度勾配 1K/mm を保ったまま、30K/h で炉冷することによって行った。得られた各溶製材料インゴットは、直径 15mm、長さ 60mm であった。さらに n 型 PbSnTe 焼結体の作製では、0.04wt% PbI_2 添加 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ 組成のインゴットを 5mm 間隔で切り出し、成長開始先端からの距離 25~45mm の部分を出発材料とした。各出発材料を 74 μm 以下に粉碎し、Ar ガス中で焼結温度 1073K、焼結圧力 300kg/cm²、焼結時間 15 分の条件でホットプレス焼結体を作製した。各焼結体は直径 10mm、高さ 6~7mm であり、見掛け密度は 96.5~97.5% であった。さらに、800K までの比抵抗 ρ の温度履歴評価用試料として室温における ρ が 0.89m Ωcm の PbI_2 添加 n 形 PbTe 溶製材料を用意した。

B. 組成分析および熱電特性評価

5mm 間隔に切り出した $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ 溶製材料の各部から、EPMA による組成分析用試料を切り出し、成長方向に沿った各場所の Pb、Sn、Te の 3 元素の定量分析を行った。また、溶製材料と焼結体からダイヤモンドカッターで短冊状試料 ($1 \times 2 \times 5 \text{mm}^3$) をそれぞれ長手方向が成長方向とプレス方向に垂直方向になるように切り出した。これらを用いて比抵抗 ρ とホール係数 R_H を 80~300K の温度範囲で測定した。 R_H の測定では印加磁場は 0.37T とした。さらに立方体試料 ($4 \times 4 \times 4 \text{mm}^3$) を切り出し、熱電能 α と熱伝導率 κ を室温において測定した。 κ の測定では石英ガラスを標準試料として静的比較法により $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 以下の真空中において行った。TABLE1 に育成結晶の組成および PbI_2 の添加量を示す。以後、試料の番号はこの表に対応している。

TABLE 1. Melt-grown PbSnTe samples

Samples	Composition	Amount of PbI ₂	Carrier conc. (cm ⁻³)	κ at 300K (mW/(cmK))
p-1	Pb _{0.75} Sn _{0.25} Te	0wt%	3.0×10^{19}	—
p-2	Pb _{0.75} Sn _{0.25} Te	0.04wt%	2.5×10^{19}	18.0
p-3	Pb _{0.75} Sn _{0.25} Te	0.4wt%	5.0×10^{18}	—
n-1	Pb _{0.95} Sn _{0.05} Te	0.4wt%	FGM	—

C. n形PbTe溶製材料の比抵抗 ρ の温度履歴評価

上記 n 形 PbTe 溶製材料から短冊状試料 (1×2×5mm³) を切り出し、Ar 1 atm と 3 atm の雰囲気です室温から 800K まで昇温し、その後室温まで降温したときの ρ の測定を行い、その温度履歴を評価した。

III. 結果および考察

TABLE 1 に作製した各溶製材料のキャリア濃度および室温における熱伝導率 κ を示す。Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te 溶製材料 (p-1~3) は p 形伝導を示した。室温における p-2 の熱伝導率 κ は 18.0 mW/(cmK) であり、PbTe のそれより 18% 低下していた。³ ここで、 κ はキャリア成分 κ_{carrier} およびフォノン成分 κ_{phonon} により (1) 式で表される。

$$\kappa = \kappa_{\text{carrier}} + \kappa_{\text{phonon}} \quad (1)$$

また、 κ_{carrier} にはローレンツ数 L 、絶対温度 T 、比抵抗 ρ によって、(2) 式

$$\kappa_{\text{carrier}} = LT/\rho \quad (2)$$

の関係があるので、 κ_{phonon} が求められる。ここで、後述する p-2 のキャリア濃度が $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度であることから、 L の値には完全縮退系のときの $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ を適用した。⁹ その結果、p-2 の κ_{phonon} は $9.2 \text{ mW}/(\text{cmK})$ となり、PbTe に比べ 56% 低減することがわかった。これは固溶体の形成によって短範囲の原子配列に乱れが生ずるため、この範囲の大きさと同程度の波長をもつ短波長のフォノンが散乱される結果であると考えられる。

p-1~3 のホール係数 R_H の温度依存性は、77K 以下の低温域において温度に対し一定となった。この R_H より (3) 式より p-1~3 の正孔濃度を求めた。

$$p = \frac{1}{eR_H} \quad (3)$$

FIG.1 Temperature dependence of the Hall mobility μ_H for p-type Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te.

ここで、 e は素電荷である。その結果、TABLE 1 に示したようになり、PbI₂ の添加量の増加とともに正孔濃度は減少していた。さらに R_H と ρ の結果から求めたホール移動度 μ_H の温度依存性を Figure 1 に示す。キャリアの散乱時間 τ は等方的であると、これをエネルギー ε の関数として (4) 式のよ

$$\tau = \omega(T)\varepsilon^r \quad (4)$$

うに仮定する。ここで $\omega(T)$ は各温度での定数である。また、 r は散乱係数であり各散乱機構について異なる値を取る。ボルツマン統計が適用できる範囲のキャリア濃度るとき、バンド内での音響モードフォノン散乱を仮定すると r は $-1/2$ となり、このとき μ_H は $T^{-3/2}$ の温度依存性をもつ。⁹ しかしながら、p-1 の μ_H の温度依存性は $T^{3/2}$ 依存性に比べ緩慢であるが、これは温度の上昇とともに μ_H が大きくなるイオン化不純物による散乱の影響が現れていると考えられる。p-2 の μ_H についても 200K 以下では p-1 に比べ、さらに緩慢な温度依存性を示しているが、220K 以上の温度領域では $T^{-3/2}$ の依存性をもっている。PbI₂ 添加量の増加とともに 200K 以下ではイオン化不純物による散乱が p-1 に比べ顕著になったとともに、220K 以上では音響モードフォノン、光学モードフォノンによる散乱、また、SnTe の固溶体化による合金化散乱等が混合状態にあり、¹⁰ 結果として $T^{-3/2}$ 依存性をもつに至ったと考えられる。また、PbI₂ 添加量と μ_H との関係をエネルギーが接近し、 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向において極値をもつ 2 つの荷電子帯の存在を考慮して説明すると、p-2 の μ_H が p-1 に比べ大きいのは、有効質量が大き

FIG.2 Profile of thermoelectric power α and carrier density n for the melt-grown n-type $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ along the growth direction.

い価電子帯において伝導に寄与する正孔が減少したためであると考えられる。¹¹⁻¹³ 一方、p-3はさらに正孔濃度が低くなっており、2つの価電子帯モデルにしたがえば、 μ_H はさらに増大すると考えられるが、結果はp-1の μ_H よりも小さくなった。これは PbI_2 の添加による格子歪みが散乱中心となり、 μ_H の低下を招いたと考えられる。またp-3の μ_H は、190から270Kの温度領域において、温度上昇とともに増加している。このようなS字曲線的な温度変化を示した μ_H に対して小ポーラロンモデルを適用して解析された例もあるが、^{14,15} p-3が多結晶体であり、これらの現象が材料本来の性質であるのかも含めて今後単結晶での研究が必要である。

TABLE 2 Thermoelectric properties of the sintered $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$

Position (mm)	Conduction type	ρ (mΩcm)	α (μV/K)	n (cm ⁻³)	κ (mW/(cmK))
30	n	37.4	-314.7	5.83×10^{17}	17.5
35	n	54.5	-287.8	7.60×10^{17}	15.4
40	n	50.1	-276.2	7.87×10^{17}	17.3
50	n	50.3	-295.6	6.33×10^{17}	15.3

Figure 2に $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ 溶製材料(n-1)の成長方向に沿った各場所のキャリア濃度 n と熱電能 α を示す。 n は成長開始端の $3.18 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ から45mmの $2.60 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ まで成長方向に沿って減少しており、キャリア濃度が傾斜化していると考えられる。また、 α の測定から成長開始部より50mmのところで伝導形がn形からp形に反転していることがわかった。

FIG.3 Profile of Pb,Sn and Te concentrations for the melt-grown n-type $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ along the growth direction.

Figure3に試料n-1の成長方向に沿った各場所のPb、Sn、Te 3元素について、EPMAによる組成分析を行った結果を示す。3元素の組成とも場所によらず一定であり、この結果から溶製材料のキャリア濃度傾斜化は、3元素の組成変化ではなく、ドーパントとして添加したIが傾斜的に分布したためであると考えられる。

TABLE2に溶製材料n-1の各部から切り出して、粉碎後ホットプレス法により作製した各焼結体の比抵抗 ρ 、キャリア濃度 n 、熱電能 α 、熱伝導率 κ を示す。 ρ の値は粉碎前の溶製材料n-1のそれとほぼ同じであった。 n は各焼結体とも $5.38 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} \sim 7.87 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であったが、粉碎前の溶製材料に比べると、約3倍に増加していた。これは、後述するように、ホットプレス焼結体作製中の雰囲気ガスであるArの影響によると考えられる。

Figure4にn形 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ 溶製材料とホットプレス焼結体のホール移動度 μ_H の温度依存性を示す。ここで、溶製材料試料はn-1の成長開始部から45mmのところから切り出したものであり、焼結体はTABLE2の40mmである。溶製材料の μ_H は温度とともに単調に減少し、100~250Kにおいては $T^{2.5}$ に比例している。通常、音響学的フォノンによる散乱が支配的であるとき、 μ_H は $T^{1.5}$ の温度依存性をもつが、PbTeのようなNaCl型結晶構造をもつ化合物においてはイオン結合性が強く、また誘電率の大きい($\epsilon=400$)ことから、より大きな温度依存性をもつと考えられる。¹⁵ また、250~280Kにおいて、p-2と同様に μ_H が温度とともに増加していた。焼結体の μ_H は測定温度領域において温度と

FIG.4 Temperature dependence of the Hall mobility μ_H for melt-grown and sintered n-type $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$.

もに単調に増加し、イオン化不純物散乱が支配的に寄与していると考えられる。¹⁶ これらのことから、上記温度領域においては溶製材料と焼結体ではキャリアの伝導機構が異なっていると考えられ、Fig.2に示す溶製材料の α の値と焼結材料の値との相違の原因となっていると考えられる。

PbTe 溶製材料について Figure5 に 800K まで昇温したときの比抵抗 ρ の温度履歴を示す。Ar 1atm のとき、室温における ρ は昇温前後で 25% 減少していた。これは加熱によってドーパントである I よりもむしろ Te の解離により PbTe 中の Te が不足となるため、格子欠陥が生じて、電子濃度が増加したと考えられる。¹⁷ さらに、Te の解離を抑制する目的で 3 atm の Ar により加圧したが、 ρ の減少率は 33% となり、1 気圧のときよりも温度履歴が顕著になった。PbTe を Ar 雰囲気中で熱処理することにより電子濃度が増加するという報告もあり、¹⁸ Ar 雰囲気中で $\sim 800\text{K}$ の温度領域における PbTe 熱電変換デバイスの連続使用によって ρ が減少し、熱電特性の経時変化をもたらすと考えられる。これらのことは、PbTe 系熱電材料の実用上重要な問題であり、雰囲気ガス圧、ガス種、被覆材料など熱電特性の経時変化の抑制方法を確立することが急務である。

IV. まとめ

PbI_2 添加 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 溶製材料を一方向性凝固法により作製した。また、n 形 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$

FIG.5 The temperature hysteresis of the resistivity ρ for the n-type melt-grown PbTe in the ambient Ar pressure. $\rho_0 = 0.89\text{m}\Omega\text{cm}$, where ρ_0 denotes a resistivity of the as-grown one at 300K.

溶製材料を出発材料としてホットプレス法により焼結体を作製し、これらの熱電特性評価を行い、以下のことを明らかにした。

1. $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ の κ_{phonon} は、PbTe のそれに比べ 56% 低減し、固溶体化が熱伝導率低減に有効であることがわかった。
2. 溶製材料のキャリア濃度は、 $3.18 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ から $2.60 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ まで成長方向に沿って減少しており、キャリア濃度傾斜を確認した。
3. $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ 焼結体の室温における熱伝導率は $16.4\text{mW}/(\text{cmK})$ であり、n 形 PbTe 焼結体に比べ 12% 低減した。
4. 溶製材料と焼結体では、電子の散乱機構が大きく異なる。
5. n 形 PbTe 溶製材料は 800K まで Ar 雰囲気中で昇温することにより比抵抗に温度履歴が現れることから、熱電特性の経時変化抑制方法確立の必要性が指摘された。

謝辞

PbTe 系材料の EPMA 分析を行って頂いた金属材料技術研究所計測解析部 木村隆氏、深町正利氏に謝意を表す。また、ホットプレス焼結体の作製に関してご協力いただいた工学院大学化学工学科大学院生佐藤浩三君に厚く御礼申し上げる。

REFERENCES

- ¹ M.Niino and L.Chen,in *Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, Yokohama, 1993*, edited by K.Matsuura, pp.527-531.
- ² K.Uemura and I.A.Nishida, *Thermoelectric Semiconductors and their applications* (in Japanese) ,Nikkan-Kogyo Shinbun-sya,1988.
- ³ K.Sato, I.Shiota, I.A.Nishida and Y.Imai, in *Proceedings of FGM'94, Tokyo, 1994*, edited by I. Shioda, pp.189-193.
- ⁴ Y.Imai and I.A.Nishida, in *Proceedings of the Themoelectric Symposium 1995, Fujisawa, 1995*, edited by M. Sakata, pp.36-37.
- ⁵ Y.Noda, M.Orihashi and I.A.Nishida, in *Proceedings of the Themoelectric Symposium 1995, Fujisawa, 1995*, edited by M.Sakata, pp.40-41.
- ⁶ A.A.Machonis and L.B.Cadoff,Trans. AIME , **230**, 333(1964).
- ⁷ Y.Shimazaki, H.T.Kaibe, T.Okumura, I.A.Nishida, and Y.Imai, in *Proceedings of FGM'94, Tokyo, 1994*, edited by I. Shioda, pp.183-188.
- ⁸ K.Kinoshita, BUTSURI, **48**,248(1993).
- ⁹ Y.Suga, *Thermoelectric Semiconductors* (in Japanese), Maki-shyoten, Tokyo, (1966) pp.60-82.
- ¹⁰ K.Takita, T.D.Thanh and S.Tanaka, phys. stat. sol. (b)**80**, 149(1977).
- ¹¹ R.N.Tauber,A.A.Machonis and I.B.Cadoff, J.Appl.Phys. **37**, 4885(1966).
- ¹² R.S.Allgaier, J.Appl.Phys. **36**, 429(1965).
- ¹³ A.J.Crocker and L.M.Rogers, Brit.J.Appl.Phys. **18**, 563(1967).
- ¹⁴ J.Appel:Solid State Physics,Vol.21,ed. F.Seitz,D.Turnbull and H.Ehrenreich (Academic Press,New York,1968) p.193.
- ¹⁵ I.Shiota, Y.Isoda, Y.Shinohara, Y.Imai and I.A.Nishida, in *Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, Yokohama, 1993*, edited by K.Matsuura, pp.151-154.
- ¹⁶ E.H.Putley,*The Hall effect and the related phenomena*, (Butterworths, London, 1960), pp.223-231.
- ¹⁷ M.P.Gomez,D.A.Stevenson and R.A.Huggins, J.Phys.Chem.Solids,**32** (1971)335.
- ¹⁸ E.H.Putley,Proc.Phys.Soc.London,**68**(1954)22.

熱電変換特集