Temperature hysteresis of the resistivity for PbTe thermoelectric material

PbTe 熱電材料の比抵抗の温度履歴

Seiji YONEDA and Hiromasa T.KAIBE

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: yoneda@device.eei.metro-u.ac.jp, kaibe@eei.metro-u.ac.jp,

Yoshio IMAI, Yoshikazu SHINOHARA and Isao A.NISHIDA

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

TEL: 81-298-59-2637 FAX: 81-298-59-2601 e-mail: yoshi@nrim.go.jp, shinohara@nrim.go.jp, albert@nrim.go.jp

Toshiaki MOCHIMARU, Kazuki TAKAHASHI and Teruo NOGUCHI

Vacuum Metallurgical Co., Ltd., 516 Yokota, Yamatake-cho, Yamatake-gun, Chiba, 289-12, Japan

TEL: 81-0475-89-0151 FAX: 81-0475-89-1469

(Received 7, October 1996 Accepted 23, June 1997)

The resistivities ρ of the solidified n- and p-type PbTe and plasma activated sintered n-type PbTe were measured as a function of temperature during heating and cooling cycles to progressively higher temperatures until 903 K in Ar atmosphere. The hysteresis of the temperature dependence of ρ appeared for all specimens after heated above 703 K, which indicates that the change of thermoelectric properties will occur during the operation as a thermoelectric generator. This phenomenon was more remarkable for the sintered specimen than that for the solidified one. However, X-ray analysis did not detect the evidence such as the appearance of the secondary phase or oxidation. Then, it is pointed out that the mechanism of the aging effect for PbTe can not be explained by solely the evaporation of constituents such as Pb, Te and I.

Keywords : n- and p-type PbTe, thermoelectric property, plasma activated sintering, aging phenomena, heating and cooling cycle, annealing

I. INTRODUCTION

PbTe系熱電材料は、1960年代前半宇宙用熱発電器の主要材料として多用され、現在ではガスを熱源とする地上用独立電源に使用されている。¹ これらの発電器に使用される n 型 PbTe 系熱電材料は一般に、キャリア濃度を $3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 付近に制御し、高温端温度 600 ~ 950 K で使用される。^{1,2} この最大熱

電性能指数 Z および無次元性能指数 ZT は 700 K において $1.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ および 1 程度である。均一組成の n 型 PbTe の Z は最適温度 T_{opt} で最大値 Z_{max} を示し、 T_{opt} 以上では Z は急激に小さくなる。 T_{opt} と Z_{max} はともにキャリア濃度の関数であり、キャリア濃度の増加とともに T_{opt} は高温側に移動し Z_{max} は減少していく。キャリア濃度が $5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ から $7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ままで変化すると、 T_{opt} は 400 ~ 800 K までの広い温度領

域にわたって制御でき、この温度領域で Z_{max} は $1.7 \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ を保持することができる。²したがって、高温電極部と低温電極部の温度 T_h と T_c が決まればその間の素子のキャリア濃度を最適化する、すなわち傾斜機能材料 (Functionally Graded Material, FGM) にすることにより動作温度域内の平均の Z は従来の単一キャリア濃度の素子に比べ約1.5倍の向上が期待でき、変換効率 η も $T_h=950 \text{ K}$, $T_c=300 \text{ K}$ のとき均一キャリア濃度材料の12.2%から19%にまで高めることができる。²

このように、PbTe系熱電材料のFGM化は、性能向上に有効であり、今後の熱電材料の重要性を飛躍的に高める可能性を秘めている。しかしながら異なるキャリア濃度をもつ材料の接合や電極の接合には拡散接合が用いられると考えられ、そのとき素子は1100 K付近の高温まで昇温されることが必要となる。^{3,4} PutleyはPbTe単結晶による比抵抗 ρ の温度依存性の非可逆性を指摘し、797 Kまでの昇温前後で室温における ρ が12%減少し、さらに919 Kの昇温前後では約1桁 ρ が減少することを報告している。⁵ また最近、J.Rosenzweigらは熱電素子として使用される状況を考慮し、密封ステンレス容器内でのPbTe焼結体に対する熱処理効果について調べた。その結果、Na添加p型PbTe焼結体は850 Kまで昇温することにより熱電能とホール係数は変化しないが、 ρ は増加する。また、Brを添加したn型焼結体では、 ρ の増加はp型焼結体に比べ小さいことを報告している。⁶ この原因として ρ の非可逆性について雰囲気ガス中の残留酸素が影響することを示唆している。⁶ そこで、筆者ら⁷は $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ のキャリア濃度をもつn型PbTe溶製材料をステンレス容器内でAr雰囲気ガス圧 $1 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ における800 Kまでの昇温前後の ρ の変化を調べた。その結果、 ρ は昇温後減少し、減少率はAr圧の増加とともに大きくなることを明らかにした。

これらのことから、n、p型PbTeの熱電特性が850 K付近での連続使用により変化することは明らかであり、そのメカニズムを解明するとともに、この抑制方法の確立が重要な課題である。そこで、本研究ではn型およびp型PbTe溶製材料とn型焼結体についてArガス雰囲気における昇降温サイクル下での ρ の温度依存性を調べ、昇温前後の試料のX線回折による同定を行ない、経時変化をもたらすメカニズムについて検討を行った。

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Preparation of the solidified PbTe

純度6NのPbとTeを原子比1:1になるように秤量し、n型ドーパント剤として0.5 wt%PbI₂を内径50 mm、長さ300 mm透明石英管に $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下で真空封入した。溶解は攪拌溶解炉を用い、融液を1273 Kで $7.2 \times 10^2 \text{ s}$ (2時間) 攪拌後、温度勾配0.8 K/mmを保持したまま $2.8 \times 10^{-3} \text{ K/s}$ (10 K/h) で降温することにより、n型PbTe溶製材料を作製した。得られたインゴットは直径50 mm、高さ30 mmであった (以後、このインゴットをIngot 1と呼ぶ)。Ingot 1の上部と下部から ρ およびホール係数 R_H 測定用の短冊状試料を切り出した。 ρ および R_H の測定はDC法により行い、ペルチェ効果による誤差を極力取り除くため高速、高分解法を用いた。¹ また、 R_H 測定における印加磁場は0.33 Tとした。Ingot 1の ρ は上部 2.16×10^{-6} 、下部 ρ は $2.41 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ で一致しており、Ingot 1の均一性を確認した。さらに、Ingot 1と同じ原料およびドーパントを等組成、等重量に秤量し、文献3のFig. 2に示される内径16 mmと50 mmの異径の透明石英管からなり、先端角度約60°の攪拌溶解用透明石英管内に $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下で真空封入した。攪拌溶解凝固は融液を1273 Kで $7.2 \times 10^2 \text{ s}$ (2時間) 攪拌後、温度勾配0.8 K/mmを保持したまま $2.8 \times 10^{-3} \text{ K/s}$ (10 K/h) で降温することにより行ない、直径16 mm、長さ約130 mmのインゴットを得た (このインゴットをIngot 2と呼ぶ)。Ingot 2の伝導型は全領域にわたりn型であったが、キャリア濃度 n は成長開始端の $2.1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ から終端の $2.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ まで成長方向に沿って減少していた。また、比較試料としてPbI₂を添加していないp型PbTe溶製材料をIngot 2と同じ方法で作製した。以後、これをIngot 3と呼ぶことにする。Ingot 1~3ともに粉末X線回折 (Cu-K α , 40kV-50 mA)により、PbTeの単相であることを確認した。

B. Preparation of the n-type sintered PbTe

Ingot 2の成長端から20, 60, 96 mmの各部分より厚み10~12 mmの輪切り状に切り出し、焼結体作製用出発材料とした。これらの部分は ρ が 2.84×10^{-6} , 5.68×10^{-6} , $9.46 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ 、 n が 2.0×10^{25} , 1.0×10^{25} , $0.6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ に対応する。各出発材料を粒径106 μm 以下、平均粒径42.5 μm に粉碎し、Ar+5%H₂混合ガス $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) 雰囲気中でカーボンダイスを用い、

FIG.1. A series of heating and cooling cycles to progressively higher temperatures for measuring resistivity ρ . The temperature of each stage corresponds to 423, 503, 603, 703, 803 and 903K denoted by cycle No., respectively.

放電プラズマ焼結法によって n 型 PbTe 焼結体を作製した。このとき焼結圧力 4×10^7 Pa、焼結中のダイス温度 769 ~ 781 K、焼結時間 60 s とした。得られた焼結体は直径 15 mm、高さ 3 mm のペレットで、見掛け密度は各焼結体とも 99 % 以上であった。以後、20, 60, 96 mm の出発材料から作製された焼結体ペレットをそれぞれ、p-1, p-2, p-3 と呼ぶことにする。p-1 についてはクラックが入っていたため再粉砕後、同条件で再焼結を行った。p-1 ~ 3 についても粉末 X 線回折により、PbTe の単相であることを確認したのち、各ペレットからダイヤモンドカッターを用い、 $1 \times 2 \times 5$ mm³ の短冊状試料を切り出し、 ρ および R_H 測定用試料とした。

C. Evaluation of hysteretic temperature dependence of resistivity ρ during a series of heating and cooling cycles to progressively higher temperatures

長さ 650 mm、直径 26 mm のステンレス製ステム内に Ingot 1, 3 および p-2 から切り出した測定用短冊状試料をアルミナ板の上に Al_2O_3 管で絶縁した白金線で固定し、電極として直径 50 μm の白金線をスポット溶接した。引き続き、ステム内を 1×10^{-3} Pa 以下の真空中まで排気し、Ar ガス置換を行ったのち、 1×10^5 Pa の Ar ガスとともに封入した。その後、423 ~ 903 K の 100 K おきの各温度まで 4.2×10^{-2} K/s (150 K/h) で昇温し、各温度で 3.6×10^3 s (1 時間) 保持したのち室温まで 2.5×10^{-2} K/s (90 K/h) で降温したときの ρ を温度の関数として測定した。このときの昇降温サイクルを Figure 1 に示す。試料の測温はアルミナ板の下に挟み込んだ直径 76 μm の白金・

FIG.2. Temperature dependence of resistivity ρ measured during a series of heating and cooling cycles as shown in FIG.1 for the n-type solidified PbTe (h-s1) in Ar atmosphere.

白金ロジウム熱電対で行った。以後、Ingot 1 と 3 からの溶製材料および焼結体試料をそれぞれ h-s1、h-s3、h-p と呼ぶことにする。また、これらすべてについて 903 K までの昇降温後、粉末 X 線回折 ($\text{Cu-K}\alpha_1$, 40kV-50 mA) により同定を行った。

III. RESULTS AND DISCUSSION

p-1、p-2、p-3 の室温における ρ および R_H から求めたキャリア濃度 n は、それぞれ 1.42×10^{23} , 1.03×10^{23} , 1.04×10^{23} cm⁻³、 3.22×10^{24} , 1.83×10^{24} , 1.69×10^{24} m⁻³ であり、出発材料である Ingot 2 の対応箇所とそれらに比べ高抵抗化、低キャリア濃度化していた。また、 ρ と R_H から求めた室温におけるホール移動度 μ_H はいずれも 10^{-2} m²/Vs 以下であり、出発材料から約 2 桁低減していた。プラズマ焼結法では出発粉末に直接通電加熱するため、粉末粒子が接する箇所では部分的に高温になることが予想され、その部分でドーパントである PbI_2 が揮発したことが低キャリア濃度化の原因としてあげられる。プラズマ放電焼結法に限らず、冷間プレス法で作製した PbBr_2 添加 n 型 PbTe 焼結体についても出発材料に比べ高抵抗化、低キャリア濃度化することが報告されており、⁸ さらに PbI_2 添加 n 型 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ 焼結体についても溶製材料と比べ μ_H が低減し、 μ_H の温度依存性が著しく異なることが指摘されている。⁷ この原因の 1 つとして、格子振動、イオン化不純物、点欠陥といった溶製材料で支配的である散乱過程とともに粉末化および焼結化により結晶粒界に形成されたエネルギー障壁が新たな散乱過程として加わり、 μ_H の低減をもたらしたことが考えられる。^{6,9,10}

FIG.3.Temperature dependence of resistivity ρ measured during a series of heating and cooling cycles as shown in FIG.1 for the n-type plasma activated sintered PbTe (h-p) in Ar atmosphere.

Figure 2に溶製材料h-m1の昇降温サイクルにおける ρ の温度依存性を示す。昇温前の室温での値 ρ_{RT} は $2.35 \times 10^{-6} \Omega m$ であり、また、温度依存性も603 Kまでの昇温前後で変化がなく温度履歴は認められなかった。703 Kまでの昇温後の ρ_{RT} は $2.26 \times 10^{-6} \Omega m$ 、803 Kでは $2.16 \times 10^{-6} \Omega m$ であった。さらに903 Kでは $1.91 \times 10^{-6} \Omega m$ にまで減少していた。 R_H から求めた室温におけるキャリア濃度 n_{RT} は昇温前の $1.82 \times 10^{25} m^{-3}$ から903 Kまでの昇温後の $2.44 \times 10^{25} m^{-3}$ まで増加していた。

Figure 3に焼結体h-pの ρ の温度依存性を示す。昇温前の室温での値 ρ_{RT} は $1.03 \times 10^{-3} \Omega m$ であった。h-sと同様に703 Kから ρ の温度依存性に履歴が生じており、803 Kまでの昇温後で ρ_{RT} は $1.89 \times 10^{-4} \Omega m$ にまで減少していた。h-s1、h-pともに703 K以上の昇温により ρ の温度依存性に履歴が現れるが、h-pの方がh-s1よりも ρ の変化率が大きく、試料中に存在する結晶粒界の体積増加が ρ の履歴および低減化に寄与するものと考えられる。

Figure 4にはh-s3の ρ の温度依存性を示す。昇温前の ρ_{RT} は $4.70 \times 10^{-5} \Omega m$ であった。503 Kまでは昇温前後で変化はなかったが、603 Kでは $9.33 \times 10^{-5} \Omega m$ まで増加、703 Kでは $6.38 \times 10^{-5} \Omega m$ に減少、803 Kでは再び $1.66 \times 10^{-4} \Omega m$ まで増加していた。さらにそれ以上の高温まで昇温を試みたが、白金リード線の損傷が激しく、測定不能であった。h-s3の伝導型はp型であり、昇温により蒸気圧の高いTeが試料表面から解離するのであれば、n型のh-s1やh-pのときとは反対に昇温とともに ρ_{RT} は単調に増加すると考えられる。しかしながらh-s3の ρ_{RT} の変化は到達温度に

FIG.4.Temperature dependence of resistivity ρ measured during a series of heating and cooling cycles as shown in FIG.1 for the p-type solidified PbTe (h-s3) in Ar atmosphere.

依存しており、Teの解離が原因とは考えられない。各試料とも903 Kまでの昇温によって重量の変化はなく、粉末X線回折の結果でも903 Kまでの昇温により第2相の析出や酸化の影響は認められなかったことから、 ρ の温度履歴の原因解明にはさらに精密な構造および組成分析の必要がある。

IV. CONCLUSIONS

Arガス雰囲気中におけるn型およびp型PbTe溶製材料とn型焼結体の比抵抗 ρ の昇降温サイクル下温度依存性を調べた結果、703 Kにおいてすでに ρ に温度履歴が現れることがわかった。この現象は焼結体の方が溶製材料より顕著に現れることから結晶粒界の体積との関係が示唆された。しかし、X線回折による同定結果では第2相の析出や酸化による影響は確認されなかった。また、PbTeの ρ が温度履歴をもつ原因については蒸気圧の高いTeの試料表面からの解離だけでは説明できないことから、さらに詳細な組成および構造分析の必要性が指摘された。

謝辞

X線回折実験に協力していただいた育英工業高等専門学校大杉功博士、小島勉教授に謝意を表す。本研究は平成8年度科学研究費補助金重点領域研究「傾斜機能材料の物理・化学」の援助により行われた。

REFERENCES

- ¹ K. Uemura and I.A.Nishida, *Thermoelectric Semiconductors and their applications* (in Japanese), Nikkan-Kogyo Shinbun-sya, 1988.
- ² I. A. Nishida, *Materia Japan*, **35**, 943(1996) in Japanese.
- ³ Y. Imai, Y. Shinohara, I.A.Nishida, H.T.Kaibe, K. Sato, H.Kohri and I.Shiota, in *Proceedings of FGM'95, Tokyo, 1995*, edited by I.Shiota, pp.101-106.
- ⁴ M. Weinstein and A.I.Mlavsky, *Rev.Sci.Instr.*, **33**, 1119(1962).
- ⁵ E.H.Putley, *Proc.Phys.Soc.London*, **68**(1954)22.
- ⁶ J.Rosenzweig, J.Zhang and U.Birkholz, *phys. stat. sol. (a)***83**, 357(1984).
- ⁷ H.T.Kaibe, S.Yoneda, Y.Shimazaki, T.Okumura, Y.Imai, I.A.Nishida and I.Shiota, *Journal of Advanced Science*, **7**, 157(1995).
- ⁸ R. Breschi, A. Olivi, A. Camanzi and V. Fano, *J. Mater. Sci.*, **15**, 918(1980).
- ⁹ J. Yoshino, in *Proceedings of FGM'94, Tokyo, 1994*, edited by I.Shiota, pp.223-228.
- ¹⁰ J. Yoshino, in *Proceedings of FGM'95, Tokyo, 1995*, edited by I.Shiota, pp.66-64.