ZnSb の熱電特性に対するテルル元素添加効果^{*1}

上田 貴史^{*2} 岡村 千夏^{*2} 野田 泰稔 長谷崎和洋

島根大学総合理工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 2 (2010), pp. 110-113
© 2010 The Japan Institute of Metals

Effect of Tellurium Doping on the Thermoelectric Properties of ZnSb

Takashi Ueda^{*2}, Chinatsu Okamura^{*2}, Yasutoshi Noda and Kazuhiro Hasezaki

Department of Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504

n-type tellurium doped ZnSb was prepared by direct melting at 923 K after which it was quenched in water within an evacuated quartz ampoule. All the ingots were heat treated at 723 K for 100 h. The resultant samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and by measurement of their Seebeck and Hall coefficients. XRD and DTA indicated that the solubility limit of tellurium in ZnSb was less than 3 at%. The samples with 0, 1 and 3 at% tellurium were *p*-type while those with 1.90 and 2.06 at% tellurium were *n*-type. These results indicated that *n*-type ZnSb samples can be obtained by the proper doping of tellurium. Excess doping with tellurium resulted in precipitation of the ZnTe phase and a change in conduction from *n*- to *p*-type. The maximum power factor for the 2.06 at% tellurium doped *n*-type sample was found to be $0.84 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ at 573 K.

(Received October 2, 2009; Accepted October 29, 2009)

Keywords: thermoelectric semiconductor, zinc antimonide, tellurium, *n*-type, Seebeck coefficient

1. 緒 言

ZnSb 熱電半導体は、450–700 K の中低温領域で高い熱電性能を持つ *p* 型半導体材料として知られている¹⁾。ここで熱電半導体の性能を示すパワーファクターは $\alpha^2\sigma$ で定義され、 α はゼーベック係数 (V/K)、 σ は電気伝導率 (S/m) である。ZnSb 熱電半導体は、原材料価格が比較的安価なことから、有害な鉛を含む高性能な鉛テルル系熱電材料に置き換わる可能性を有している。その優れた特徴を活かして 1950 年代に M. Telks 等は、*p* 型 ZnSb 熱電半導体について、太陽熱-熱電発電システムの研究が行われた^{2,3)}。国内においても、1960 年代に増本剛等の ZnSb 単結晶育成に関する先駆的な研究が行われた^{4,5)}。

ZnSb 相は、819 K で包晶反応により得られる物質であり⁶⁾、単相の ZnSb を得るには長時間の熱処理が必要とされている。これまでの報告においても、単相の ZnSb 試作が非常に困難であるとされている^{7,8)}。

さらに、熱電モジュールは、一般に *p* 型と *n* 型半導体のペアを有する構造を持つ。*n* 型 ZnSb の添加元素の影響に関する研究において^{9,10)}、1971 年にテルル元素を添加することにより *n* 型 ZnSb 単相が得られた¹¹⁾。しかしながら、添加量については明らかにされておらず、さらに *n* 型 ZnSb 単相合成は再現性に乏しく、その後の *n* 型 ZnSb 単相合成例は調査の限り皆無であり、そのため実用化に至っていない。

本研究では、テルル元素を添加することにより、*n* 型 ZnSb の作製を試みた。サンプルは、直接溶解後急冷し、その後熱処理することで試作した。テルル元素の添加量は、0 ~ 3 at% とした。これらの試作から ZnSb の導電タイプが *p* 型から *n* 型に変化することを見出し、*n* 型導電性を示すテルル添加量領域を明らかにした。

2. 実 験 方 法

無添加およびテルル添加の単相 ZnSb の試作は構成元素を直接溶解しその後水中に急冷し、さらに熱処理を行うことにより行った。各構成元素 Zn, Sb, Te の純度は 5N であり、テルル元素の添加量は、0 ~ 3 at% とした。秤量後、石英管に真空封入したアンプルを、973 K、3 時間加熱溶解し、水中に投下し急冷を行った。その後、アンプル中で 723 K に加熱し、100 時間熱処理することでインゴットを得た。熱処理は包晶反応により単相を得るためである。得られたサンプルの解析は、X 線回折 (XRD) 及び示差熱分析 (DTA) を用いて行った。XRD は Cu-K α 線を用い 2θ は 20 ~ 50° とした。DTA 測定は窒素気流中でアルミナ容器を用い、20 K/min の昇温速度で 300 K から 873 K まで昇温して行った。

ゼーベック係数 α は、熱起電力 (E) の線形性が確保されているとして、真空中で温度差 (ΔT) を 3 K まで与えて $\alpha = E/\Delta T$ の関係から求めた。測定範囲は、300 K から 600 K である。ホール係数 R_H と電気伝導率 σ は、ホール電流 5 mA、磁場 0.5 T の条件で、真空中 van der Pauw 法により測定した。これもゼーベック係数と同様に測定範囲は、300 K から

^{*1} Mater. Trans. **50** (2009) 2473-2475 に掲載

^{*2} 島根大学大学院生 (Graduate Student, Shimane University)

600 K である．キャリア濃度 n は、 $n = 1/eR_H$ より求め、キャリア移動度 μ は $\mu = R_H \sigma$ から求めた．ここで e は、電気素量である．熱電性能は、パワーファクター $\alpha^2 \sigma$ により評価した．

3. 結果および議論

3.1 テルル元素の添加量依存性

Fig. 1-(1)および 1-(2)に (a) 0, (b) 1, (c) 1.9, (d) 2.06, (e) 3 at% テルル元素を添加した ZnSb サンプルの XRD パターンを示す．1-(1)では 2θ は $20 \sim 50^\circ$ であるのに対して、1-(2)では 2θ は $38 \sim 41^\circ$ である．Fig. 1(a)-(e)のほとんどの回折ピークが ZnSb 相の回折ピークと一致するのに対して、Fig. 1(e)に示す 40° 付近の回折ピークは、ZnTe 相に一致した．3 at% テルル元素を添加した ZnSb サンプルは、ZnSb 相と ZnTe 相の二相から構成されていることを Fig. 1(e)は示している．ZnSb に添加した過剰なテルルは、ZnTe として析出しているものと推定される．Fig. 1(d)と (e)から、ZnSb のテルル固溶限は、3 at% 未満であることを示している．

ZnSb サンプルの DTA 昇温曲線を Fig. 2 に示す．ここで、テルル元素の添加は (a) 0, (b) 1, (c) 1.9, (d) 2.06, (e) 3 at% とした．温度上昇に伴い 823 K に大きな吸熱ピークが観測された．このピークは、ZnSb 相の融点に一致した．別の 780 K 付近で観察される小さな吸熱ピークは、ZnSb と

Sb の共晶温度に一致した⁶⁾．3 at% テルル元素を添加した場合、このピークは他の ZnSb サンプルより大きい傾向が見られた．

3.2 テルル元素を添加した ZnSb サンプルの熱電特性

Fig. 3 に室温におけるテルル元素添加量に対するゼーベック係数の測定結果を示す．0, 1, 3 at% テルル元素を添加した ZnSb サンプルは、 p 型を示した．一方、1.9, 2.06 at% テルル元素を添加した ZnSb サンプルは、 n 型を示した．つまり、適切な量のテルル添加を行えば、 n 型 ZnSb が得られることを 1.9, 2.06 at% テルル元素を添加した ZnSb サンプルは示している．過剰な Te は、Fig. 1(e)の ZnTe 相の析出の原因となっている．ZnTe は、室温で 2.2-2.3 eV の直接遷移型のバンドギャップを有する半導体で、常に p 型を示すことが知られている¹²⁾．したがって、3 at% テルル元素を添加した ZnSb サンプルは n 型から p 型に導電タイプを変化したと考えられる．

これ以降の Fig. 4 から Fig. 8 は、2.06 at% テルル元素を添加した n 型サンプルと比較のためのテルル無添加の p 型サンプルの熱電特性について述べる．

Fig. 4 は、2.06 at% テルル元素を添加した n 型サンプルと比較のためのテルル無添加の p 型サンプルのゼーベック係数の温度依存性を示す．着目すべき点は、300 K から 600 K にわたりすべての温度領域で、2.06 at% テルル元素を添加したサンプルのゼーベック係数は負の値を示し、この温度領域で n 型であることである．

Fig. 1 XRD patterns of the ZnSb samples doped with (a) 0, (b) 1, (c) 1.9, (d) 2.06 and (e) 3 at% Te and (1) 2θ was from 20 to 50 degrees, (2) 2θ was from 38 to 41 degrees.

Fig. 2 DTA curves for the ZnSb samples doped with (a) 0, (b) 1, (c) 1.9, (d) 2.06 and (e) 3 at% Te.

Fig. 3 Seebeck coefficient α versus the tellurium doped amount x , measured at room temperature.

Fig. 4 Seebeck coefficient versus temperature for the undoped *p*-type and the 2.06 at.% Te doped *n*-type samples.

Fig. 5 Carrier concentration *n* versus temperature for the undoped *p*-type and the 2.06 at.% Te doped *n*-type samples.

Fig. 6 Hall mobility versus temperature for the undoped *p*-type and the 2.06 at.% Te doped *n*-type samples.

2.06 at.%テルル元素を添加した *n* 型サンプルと比較のためのテルル無添加の *p* 型サンプルのキャリア濃度の温度依存性を Fig. 5 に示す。キャリア濃度は、温度とともに増加傾向にある。*n* 型サンプルのキャリア濃度は、テルル無添加の *p* 型サンプルとほぼ同じ値を示している。

ホール移動度と温度の関係を Fig. 6 に示す。ホール移動度は、温度の上昇とともに減少傾向にあり、*n* 型サンプルのホール移動度と *p* 型サンプルのホール移動度はほぼ同じ傾向を示している。Fig. 7 に 300 K から 600 K の温度範囲で、2.06 at.%テルル元素を添加した *n* 型サンプルと比較のためのテルル無添加の *p* 型サンプルの電気伝導率の温度依存性を示す。電気伝導率は、温度の上昇とともに増加する傾向にあ

Fig. 7 Electric conductivity versus temperature for the undoped *p*-type and the 2.06 at.% Te doped *n*-type samples.

Fig. 8 Power factor estimated from the value of the electric conductivity and the Seebeck coefficient for the undoped *p*-type and the 2.06 at.% Te doped *n*-type samples.

る。これらの熱電半導体の温度依存性は、半導体の温度依存性に一致する。

Fig. 8 に 300 K から 600 K の温度範囲で 2.06 at.%テルル元素を添加した *n* 型サンプルと比較のためのテルル無添加の *p* 型サンプルの電気伝導率とゼーベック係数から計算されるパワーファクターの温度依存性を示す。573 K で両サンプルの最大のパワーファクターを示し、テルル無添加の *p* 型サンプルのパワーファクターが $1.12 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であるのに対し、2.06 at.%テルル元素を添加した *n* 型サンプルのパワーファクターは、 $0.84 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。

4. 結 論

本研究では、添加元素としてテルルを使用することで *n* 型 ZnSb サンプルを試作した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 直接溶解法により *n* 型単相 ZnSb サンプル試作することに成功した。
- (2) X 線回折からは、ZnSb 相のテルル元素の固溶限は 3 at.%未満であることが判明した。
- (3) 0, 1, 3 at.%テルル元素を添加した ZnSb サンプルは、*p* 型を示した。一方、1.9, 2.06 at.%テルル元素を添加した ZnSb サンプルは、*n* 型を示した。つまり、適切な量のテル

ル添加を行えば, n 型 ZnSb が得られることが明らかになった. 過剰な Te は, ZnTe 相の析出の原因となっている. そのため 3 at% テルル元素を添加した ZnSb サンプルは n 型から p 型に導電タイプを変化したと考えられる.

(4) 573 K で両サンプルともに最大のパワーファクターし, テルル無添加の p 型サンプルと 2.06 at% テルル元素を添加した n 型サンプルのパワーファクターは, それぞれ $1.12 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と $0.84 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった.

文 献

- 1) Y. Suga: *Thermoelectric Semiconductor*, (Maki Syoten, Tokyo, 1966) pp. 314-317.
- 2) M. Telkes: J. Appl. Phys. **25**(1954) 765-777.
- 3) M. Telkes: J. Appl. Phys. **18**(1947) 1116-1127.
- 4) H. Komiya, K. Masumoto and H. Y. Fan: Phys. Rev. A **133**(1964) 1679-1684.
- 5) K. Masumoto and H. Komiya: J. Japan Inst. Metals **28**(1964) 273-281.
- 6) H. W. Mayer, I. Mikhail and K. Schubert: J. Less-Common Met. **59**(1978) 43-52.
- 7) T. Koyanagi, K. Adachi, K. Kishimoto and K. Matsubara: Trans. IEEJ **116**-A(1996) 258-267.
- 8) K. Hasezaki, M. Nishimura, M. Umata, H. Tsukuda and M. Araoka: 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, (ICT, 1993) pp. 307-310.
- 9) H.-G. Müller and G. Schneider: Z. Naturforsch. **26a**(1971) 1316-1322.
- 10) G. Schneider: Phys. Stat. Sol. **33**(1969) K133-K136.
- 11) A. Abou-Zeid and G. Schneider: Phys. Stat. Sol. (a) **6**(1971) K101-K103.
- 12) M. S. Hossain, R. Islam and K. A. Khan: Renewable Energy **33**(2008) 642-647.