ZnSb の熱電的性質の改良について*

牧野 昇** 木村康夫** 鈴木正樹**

Noboru Makino, Yasuo Kimura and Masaki Suzuki: On Improving Thermoelectric Properties of ZnSb Intermetallic Compound. Homogeneous ZnSb ingot can be prepared, as earlier workers pointed out, by melting the composing elements together in an evacuated silica capsule, cooling the melt in water and subsequently annealing the frozen material at a suitable temperature. According to our observation, a relatively low temperature, 450°C for instance, is preferable as the annealing temperature. A higher temperature, 500°C for example, very frequently causes fine cracks and the thermoelectric properties of ingots are reduced.

In our experiment, ZnSb containing 51 at% Zn exhibits higher thermoelectric power and Hall mobility as well as lower electrical conductivity than those of 50 at% Zn.

Influences of Ag, Cu, In, Sn, Bi, AgI and CuBr additions on thermoelectric properties ZnSb were studied. All these additions give p-type material, and their influences are qualitatively the same, that is to say, decrease thermoelectric power α , and increase electrical conductivity σ . Ag and Cu additions have particularly analogous influences. In both cases, σ increases remarkably, but α decreases comparatively less. These two elements may be added up to 8 wt% in quantity. Being added in such a large amount, Ag gives somewhat larger $\alpha^2\sigma$ than the case of Cu. Sn addition also has an effect similar to that of Ag or Cu addition, but it does not increase $\alpha^2\sigma$ so remarkably as in the case of Ag or Cu. In or Bi addition exhibits rather small effect on properties of ZnSb, i.e. a very small increase of σ . AgI or CuBr addition shows an effect analogous

** 株式会社東京計器製造所 (Tokyo Keiki Seizoshō Co. Ltd., Tokyo)

* 1961年10月本会秋田大会に発表; 金属間化合物の応用に関する研究(第4報)

to, but smaller than, that of Ag or Cu. Effect of halogens can hardly be recognized.

The effect of the additions described above may be interpreted to a certain extent as a result of creation of donor or acceptor and vacancies as the result of selective substitution of either Zn or Sb atoms of the added elements.

(Received September 23, 1963)

I. 緒 言

熱電冷却や熱電発電に利用される半導体は、材料費の高価なものも多く、ことに室温に近い比較的低い温度で働かせるための材料は、ほとんど Bi_2Te_3 をもとにした合金に限られているので、高価であつてしかも資源が不足することなどが、一時論議的になつた。

この種の熱電材料の中でもつとも安価なものは ZnSb 合金であるが、これを実用に供するためには、まずその性能を改良することが必要である。従来この方面の研究としては、Telkes^{(1)~(4)} の研究が主なものであつた。その後も幾つかの報告が発表されているが、それらの大部分は物性論的研究であつて、実用的な改良に役立つものは余りないようである⁽⁵⁾。

実用的な研究は大体かなり以前のものなので、材料の純度、実験技術などの点から見ても不備が認められる。したがつて、ZnSb に添加元素を加えて性能を改良する実験は、もう一度広範囲にわたつてやり直して見る必要を感じさせるので、著者らはこの研究をおこなつた。以下その主要な部分を報告する。

II. 実 験 方 法

1. 使用材料

Zn は市販の真空蒸溜亜鉛で、99.999% 保障、実質 99.9999% と称されるものである。Sb はやはり市販の帯熔融ずみのもので、99.9999% 保障のものである。添加物として使用した材料のうち、In, Cd, Bi は半導体用として市販されている 99.9999% のもの、Ag, Sn は分析標準用の 99.999~99.9999% のもの、Cu は 99.999% 程度のものである。CuBr と AgI は分析試薬用の高純品である。これらは購入のまま、特別な精製はおこなわずに使用した。

2. 熔 解 方 法

熔解は、内径 7~10 mmφ の不透明石英管に、材料を 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg で真空封入しておこなつた。廻転式の管状電気炉を用い、水平において 720°~740°C で熔解し、約 40 min 保持した。後半の 20 min は炉を 3~5 rpm で廻転して攪拌をはかつた。熔解後は熔融状態のまま水冷して凝固させる。鋳塊はもう一度新しい容器に真空封入して、450°~520°C で 8 hrs 焼鈍した。このような熱処理の根拠

はつぎの章でのべる。

成分の決定は化学分析によつた。分析精度は $\pm 0.3\%$ くらいということで、したがつて 65 wt % Sb 付近の分析値に対して $\pm 0.2\%$ くらいの精度である。実際上は、本論文に記載した熔解→急冷→焼鈍の手順で偏析を防ぎ、かつ操作に細心の注意を払えば、熔解による成分変動は分析誤差より小さいようである。

3. 測定方法

熱電能 α を測定するには、Fig. 1 のような装置を用いた。低温側を約 20°C に保ち、いろいろな温度差を与えて

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for measurement of thermoelectric power.

α を測定して平均した。温度差が数度ないし数十度の範囲内では α は殆んど一定であつた。

電気伝導度の測定には、棒状の試料の両端にリードをハンダづけし、10~100 mA の直流を通じ、試料の側面の中央部から、3 mm 間隔の 2 本のタングステン針で電位差をとり出して、ポテンシオメーターで読みとつた。ハンダづけは Sn 60% の Sn-Pb ハンダで、松脂をフラックスにしておこなつた (ZnSb はハンダがのりやすい)。

III. 実 験 結 果

1. 試料調製方法の決定

Zn-Sb 系は複雑な状態図⁽⁶⁾を有する関係で、ZnSb 化合物の良い試料を作りにくい。近頃では単結晶を得る試みも

(6) 武井：東北理科報告，16(1927)，1031.

- (1) M. Telkes: U.S. Patent, No. 2,229,482 (1941).
- (2) M. Telkes: U.S. Patent, No. 2,366,881 (1945).
- (3) M. Telkes: J. Appl. Phys., **18** (1947), 1116.
- (4) M. Telkes: J. Appl. Phys., **25** (1954), 765.
- (5) これらの文献については、立川：物性，**4** (1963)，35. に解説されている。

あるが^{(7)~(10)}，われわれの目的には単結晶は却つて不適当なので，均一な多結晶試料を作ることの研究し，熔融状態から水冷した試料を，適当な温度で焼鈍するのが最適であることを認めた．この結果は，ちょうど同じ頃 Justi が研究した結果と一致する⁽¹¹⁾．Fig. 2 には熔融状態から徐冷

Fig. 2 Relation between thermoelectric properties of ZnSb and tempering temperature. (Tempering time is 8 hrs.)

した試料と水冷した試料とを，それぞれ種々の温度で 8 hr 焼鈍したときの，熱電能 α ，電気伝導度 σ の変化を示す．焼鈍によつて α は著しく上昇し， σ は著しく低下する．ことに水冷した試料においてはそれが著しい．ZnSb は最適成分から少しはずれると α は急激に低下し， σ は急激に上昇するものであるから，焼鈍の効果は偏析が除かれて均一な成分分布を作ることによるものであると考えられる．水冷した試料では，偏析が微視的尺度でおこっているため，焼鈍の効果がよくあらわれるものと思われる．

焼鈍温度は 450°C 位がもっとも安定した結果を与える．500°C では細かいひび割れが現われるのが目立ち，試料が破損したり， α や σ が不定になったりすることがしばしばある．Justi⁽¹¹⁾ は 505°C を推しているが，著者らは上記のような点を考慮して，むしろ 450°C 位の比較的低い温度の

方がよいと考える．

Photo. 1 には焼鈍後の ZnSb の組織を示す．(A) は徐冷した試料を焼鈍したものであつて，包晶反応および共晶反応による偏析が著しい．(B) は水冷してから焼鈍したものであつて，均一な ZnSb 相になつている．しかし焼鈍温度

Photo. 1 Microstructure of ZnSb compound prepared by two different ways, (A) melted at 740°C, slowly cooled and tempered at 500°C for 8 hrs, (B) melted at 500°C, quenched in water from molten state and tempered at 500°C for 8 hrs. ($\times 50$)

が高いので (500°C)，割れを生じている．なおこの 2 枚の写真は特徴を明確にするために，とくに偏析や割れの明瞭な場所を撮影したものである．

2. ZnSb 2 元系の成分と熱電的性質の関係

Zn-Sb 系における半導体化合物は，ちょうど ZnSb という化学式に相当するところに存在するといわれているが，著者らは幾つかの実験をおこなううち，半導体はちょうど当量の組成よりも幾分ずれた所にできるのではないかと思われるような経験を得た．これを確かめるため，当量付近で組成を変えて，ホール常数 R ，電気伝導度 σ ，ホール移動度 μ を求めたのが Fig. 3 である． R ， μ が最大になるのは 51 at% Zn の付近であつて，当量よりやや Zn の多い方に寄っているようである．我々はこの実験結果から，標準成分を 51 at% Zn にとることにした．

3. I 族元素添加の影響

I 族元素としては，Ag と Cu を選んで添加した．Fig. 4 は添加量の少ない場合であつて，Ag と Cu では影響が非常によく似ているが，添加量がごく少ないと Ag の方が影響力が強く，1 wt% をこすと逆に Cu の方が強くなる．at% になおせば Cu の方が遙かに多く添加されているのであるから，全領域で Cu の方が影響力が強く出そうに予想されるが，事実はそう簡単ではない．

- (7) M.V. Kot and I.V. Kretsu: Soviet Physics-Solid State, **2** (1961), 1134.
- (8) R.L. Eisner, R. Mazelsky and W.A. Tiller: J. Appl. Phys., **32** (1961), 1833.
- (9) G.A. Silvey, V.J. Lyous and V.J. Silvestri: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 653.
- (10) 増本, H.Y. Fan: 1961 年 10 月本学会広島大会講演.
- (11) E. Justi: Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Prague 1960 [Publishing house Czek. Acad. Sci., Prague 1961] p. 1074. 焼鈍だけの効果は Telkes (前掲^{(1)~(4)}) や Justi [Z. Phys., **156** (1959), 217] も以前に指摘しているが，始めに水冷しておくことの効果は，上記 Conf. の発表あたりから認めはじめたようである．

Fig. 3 Hall constant R , electrical conductivity σ and Hall mobility μ as functions of composition.

この結果から見ると、 α の低下よりもむしろ σ の上昇の方が著しいので、もつと大量の添加をおこなえば、 $\alpha^2\sigma$ はさらに改良される見込がある。そこで添加量を多くし、かゝる ZnSb の方の成分も少し変化させて見た。その

Fig. 4 Influence of Ag or Cu addition on thermoelectric properties of ZnSb containing 51 atomic % Zn.
Keys: + and Δ for Ag addition, $\times$ and $\circ$ for Cu addition.

Fig. 5 Effect of Ag addition on thermoelectric properties of ZnSb containing 32.3~38.7 weight % (46 to 54 atomic %) Zn. The circles represent the composition where at which the properties were investigated.

Fig. 6 Effect of Cu addition on thermoelectric properties of ZnSb containing 31.4~36.8 weight % (46 to 52 atomic %) Zn.

結果を **Fig. 5** および **6** に示す (この図における成分の表示は、たとえば Zn 35 wt%, Ag 2 wt% といえ、Zn 35 wt% を含む ZnSb の重量 98 に対し、Ag の重量 2 という意味である)。

Cu の添加量が多くなると σ は高くなるが α の低下が著しい。したがって $\alpha^2\sigma$ にすると Ag の方が優れた結果を示し、Zn 37 wt%, Ag 8 wt% の付近において相当よい結果が得られている。

4. III 族元素の添加の影響

III 族の代表として、週期表上で Ag と同じ周期にある In を添加して見た。結果は **Fig. 7** に示す。In の影響力は極めて小さい。とくに σ は 1 桁低いまま、大した上昇を示さない。

Fig. 7 Influence of Sn or In addition on thermoelectric properties of ZnSb containing 51 atomic % Zn. Keys: × and ○ for Sn addition, + and △ for In addition.

5. IV 族元素の添加の影響

やはり Ag と同じ周期の Sn を選んだ。添加量の少ない場合は **Fig. 7** に In と一緒に示した。 **Fig. 8** は添加量の多い場合である。Sn の影響も Ag や Cu に似ていて、 σ を高

めて α を下げるが、添加量が多くなると σ の高い成分領域では α が低いという傾向がはつきりして来て、 $\alpha^2\sigma$ の総合的改良では Ag におよばなくなる。

6. V 族元素の添加の影響

V 族の場合は Ag と同じ周期の Sb は本来の成分なので、つぎの周期の Bi を選んだ。 **Fig. 9** はその結果であるが、Bi はわれわれの調べた範囲ではもつとも影響力が弱い元素であつた。

Fig. 9 Influence of Bi addition on thermoelectric properties of ZnSb containing 51 atomic % Zn.

7. VII 族元素の添加の影響

ハロゲンはそのまま添加できないので、AgI および CuBr の形で加えた。 **Fig. 10** がそれである。これを前述の **Fig. 4** と比べて見ると、AgI は Ag に、CuBr は Cu に、それぞれ似た、しかし幾分弱い影響を示しており、どうもハロゲンはあまり利いていないのではないと思われる。

IV. ま と め

I 族から VII 族まで、各種の添加物を加えた結果は、すべて p 型の試料しか得られない。

添加物の効果はいずれも α を次第に低下せしめ、反面 σ を上昇せしめる。しかし σ の値が総体に低いところに止ま

Fig. 8 Effect of Sn addition on thermoelectric properties of ZnSb containing 33.1~36.8 weight % (48 to 52 atomic %) Zn.

るような添加物と、 σ がそれより 1 桁ほど高くなる添加物とある。Ag, Cu (I 族) と Sn (IV 族) は後者に属するが、これ

Fig.10 Influence of AgI or CuBr addition on thermoelectric properties of ZnSb containing 51 atomic % Zn.

Keys: + and Δ for AgI addition, $\times$ and $\circ$ for CuBr addition.

はそれぞれ Zn または Sb に対してアクセプターとして置換していると考えれば一応定性的には解釈できる。しかし添加量 4% とか 8% とかいえば、固溶限をかなり越しているはずであるし、また ZnSb の地の中の不純物濃度も 10^{20} ~ 10^{21} 個/cm³ に達するはずで、このような簡単な概念だ

けから説明することは無理と思われる。

In (III 族) と Bi (V 族) の場合は σ の値が低いのであるが、これを In, Bi がドナーとして作用しているとのみ考えることはできない。 σ が低いといつても伝導型は p 型のままで、添加量が増すとそのまま σ が上昇して行くからである。Bi の場合は Sb の格子点に置換して入ることにより Zn の濃度が相対的に低下して Zn の空格子点を作り、これがアクセプターとして作用するであろうと思われる。In の場合には Zn の格子点に入つて 1 価のドナーになる反面、Sb の空格子を生じ、これで原子価の大きいアクセプターの作用をするため、全体としては見掛上弱いアクセプターのように見えて考えれば、定性的に理解できる。このような推論を拡張すれば、前述の Ag, Cu, Sn などの場合もドナー的空格子の作用を考慮に入れた方がよいと思われるが、こういうことをもつとくわしく議論するためには、別の見地からの実験が必要である。

Ag と Sn は、従来からも言われているように、有効な添加物であると認められたが、たとえば Ag を Cu で取りかえることはある程度可能のようであり、必ずしも Ag と Sn にかぎると思えない。また添加量に関しても、従来言われている、Ag 0.5 wt% 以下、Sn 4 wt% 以下というような制限⁽²⁾は、実際上もつと拡げてよいように思われる。