ZnSb の熱電的性質の改良および焼結による 製造について*

牧野 昇** 木村康夫** 鈴木正樹**

Noboru Makino, Yasuo Kimura and Masaki Suzuki : Improvement of Thermoelectric Properties of ZnSb and its Preparation by Sintering. The effect of the simultaneous addition of Ag, Sn and Bi, totaing 4 wt%, on thermoelectric properties of a ZnSb alloy containing 47 to 54 at% Zn has been studied. ZnSb containing 53 to 54 at% Zn gives a good result. The highest value of the figure of merit Z , $1.34 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, was obtained with the specimen containing 54 at% Zn in the base alloy and with additional elements, 2 wt% Ag, 1 wt% Sn and 1 wt% Bi. Also the specimen, 53 at% Zn in the base alloy and 2 wt% Ag and 2 wt% Sn added, has a Z value of almost the same as that of the above mentioned specimen. An approximate relation, $\sigma = 4000 \times \exp(-0.016\alpha)$, is found between α and σ of the alloys, but several specimens show a more favorable combination of α and σ . From this relation, it is expected that alloys having α of about $125 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ will have a higher Z value, and in fact, this has been confirmed. However, the specimen having the α value of $174 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ has also a very high Z value, in agreement with Ioffe's theoretical prediction. According to our experimental data, the K_L of ZnSb compound is estimated to be about $0.012 \text{W}^\circ\text{C}^{-1}\text{cm}^{-1}$, but K_L seems to be reduced to about one half by the (Ag, Sn, Bi)-addition. Within the temperature range from room temperature up to 350°C , α increases with increasing temperature, while σ decreases. Combining these measured temperature variations of α and σ with presumed that of K , Z is expected to rise slowly with temperature and to exhibit the highest value between 200° and 300°C .

The process for preparing the ZnSb specimen by sintering has also been studied. Sintering is most satisfactorily carried out at the temperature of 25° to 30°C below the melting point of the alloy. The specimens thus prepared process the Z values equal to or even higher than those of specimens of the same composition and prepared by melting, quenching and annealing.

(Received August 29, 1964)

I. 緒 言

著者らはさきに、ZnSbにⅠ族からⅦ族の種々の元素を添加してその熱電的性質を改良することを発表⁽¹⁾したが、引き続き、2種以上の元素を同時に添加することの効果ならびに焼結によって所要の形状のZnSb試料を製作することを試みたので、ここに発表する。

II. 実 験 方 法

1. 使用材料・熔解方法

材料は前報⁽¹⁾同様、99.999%保障のZn, 99.9999%のSbを主原料とし、Ag, Snは分析標準用の99.999~99.9999%, Cuは99.999%, Biは半導体用の99.9999%のものである。

熔解法も前報と同じで、不透明石英管中に 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHgで真空封入し、水平において熔解、40 min保持、

このうち後半の20 minは3~5 rpmで廻転して攪拌、水冷凝固させる。鑄塊はもう一度別の容器に真空封入して、 450°C で8 hr焼鈍した。今回の実験では添加元素の量が多いため、一連の試料の中でも融点は試料によつて相当まちまちである。したがつて、熔解温度は試料によつて一定せず、 650° ~ 740°C の範囲である。また添加元素が多いと焼鈍中に割れることが多いようなので、焼鈍温度は低目にとつてある。

2. 焼 結 法

焼結法の試料は上記の手順で熔解し水冷した状態から、ただちに瑪瑙乳鉢で粉碎し、圧粉成型して耐熱ガラスのカプセルに 10^{-3} mmHg程度の真空で封入して焼結した。蒸発による成分の変動を少しでも防ぐため、カプセルはガラス細工が可能な限り小さくした。試料は巾7 mm、長さ25 mm、厚さ3.5~5.5 mmで、厚さの方向に圧粉している。

3. 熱電的性質の測定法

測定は前報と同じ原理によつている。 α は試料の両端に温度差を作つて起電力を測定する。 σ は試料の長手方向に直流を通じ、試料上の二点の電位差を測定する。ただし高

** 三菱製鋼株式会社 (Mitsubishi Steel Mfg Co. Ltd., Tokyo)

* 1962年10月本会広島大会および1963年10月本会名古屋大会に発表；金属間化合物の応用に関する研究(第6報)

(1) 牧野, 木村, 鈴木: 本誌, 28(1964), 43.

温の σ を測る際は、プローブは白金線を締めつけて用い、 σ の相対変化を測定し、別に測った常温の σ 値を基準にして絶対値を算出した。また焼結試料の σ 測定は、タングステン針のプローブを用い、 7×25 mmの面上にこのプローブを立てて測定し、上下両面内で各数ヶ所測定した結果を平均した。 K の測定は薄板状に切った試料と熔融水晶の薄板の標準片を重ねて、厚さ方向に熱流を通じて温度差を測定して算出した。焼結試料の K 測定試料は25 mmの稜に直交する薄板を切り出した。したがって、熱流は元来の25 mmの稜に平行に通ぜられるわけである。

4. 融点測定法

焼結温度を決定するために融点を知る必要がある。融点の測定は簡単な熱分析によつた。その方法は Fig.1 のよ

Fig.1 Apparatus for determining the melting point of the ZnSb sample with additional agents.

うに試料を耐熱ガラスの真空容器に封入し、垂直に置いた管状炉中に入れて徐熱または徐冷した。この方法では偏析などの影響で測定に異様な吸熱や発熱が現われるのを防がないが、われわれにとって必要な融点は、明らかに測定される。

III. 多 元 素 添 加 に よ る 特 性 改 善

前報で述べたように、われわれが実験した範囲で ZnSb の性能改善に効果があつたのは、Ag, Cu, Sn などであつた。このうち Cu は Ag と類似しているの、Ag と Sn を選んで同時に添加して見た。さらに、Ag や Sn と逆に最も影響のない Bi を選んで、これも同時に添加して見た。添加のやりかたは、基礎になる ZnSb の成分を前報で報告した 51 at% Zn を中心として、47, 51, 53 および 54 at% Zn と変化させ、添加物の方は 3 元素の総量を 4 wt% におさえ、その範囲内で変化させて見た。Fig.2(a)~(e) はその結果である。ただし (e) は比較のために、51 at% Zn の合金

に添加物の総量を 8 wt% とした場合である。得られた試料は全部 p 型であつた。(a)~(d) を見ると、53 at% Zn の

Fig.2(a) Effect of (Ag, Sn, Bi)-addition on thermoelectric properties of ZnSb compound. Composition of base alloy is 47 at% Zn and 53 at% Sb. Total amount of additional agents is 4 wt%.

Fig.2(b) Effect of (Ag, Sn, Bi)-addition on thermoelectric properties of ZnSb compound. Composition of base alloy is 51 at% Zn and 49 at% Sb. Total amount of additional agents is 4 wt%.

場合が α が最も高く、 σ が低い。 Z は 54 at% Zn の場合が最も優れているようである。Bi の添加は σ を高めるが α を下げ K を高くするというような影響で、改良の効果は認めがたい。 Z が良い値を示すのは大体 Ag の多い領域、すなわち図の三角形で左下隅の部分で、殊に Ag-Sn の 2 元ないしそれに近いところが良好である。Bi はこのように性能改良の効果が少ないことは、Telkes⁽²⁾も認めているようであるが、同氏は Bi が脆性を改善すると主張している。しかし著者の観察したところでは別段脆性改善の効果も認められない。

(2) M. Telkes: U.S. Patent 2366881 (1945); J. Appl. Phys., **25** (1954), 765.

この実験の範囲内で最高の結果は 54 at% Zn の ZnSb に Ag 2 wt%, Sn 1 wt%, Bi 1 wt% を加えたもの ($Z=1.34 \times$

量が優越していることを示唆する。 K の最低限はおおよそ $0.012 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で、これは ZnSb の K_L にはほぼ等しい

Fig. 2(c) Effect of (Ag, Sn, Bi)-addition on thermoelectric properties of ZnSb compound. Composition of base alloy is 53 at% Zn and 47 at% Sb. Total amount of additional agents is 4 wt%.

Fig. 2(d) Effect of (Ag, Sn, Bi)-addition on thermoelectric properties of ZnSb compound. Composition of base alloy is 54 at% Zn and 46 at% Sb. Total amount of additional agents is 4 wt%.

$10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) であり、53 at% Zn の ZnSb に Ag 2 wt%, Sn 2 wt% を加えたものも大体同じ性能 ($Z=1.24 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) が得られている。この後者については、後述するように実際の冷却能力を測定することによつて、事実この程度の大きさの Z を有することが確認されている。

添加量が 8 wt% の場合は α が低く σ と K が高くなつて、概してあまりよい結果は得られなかつた。

Fig. 3 は Fig. 2(a) ~ (d) の全試料について、その熱電的性質相互間の関係を図にしたものである。 α と σ の間には、ほぼ $\sigma = 4000 \times \exp(-0.016 \alpha)$ の関係が認められる。図中□印 (Zn 53 at% の試料) および▽印 (Zn 54 at% の試料) はこの関係より上方に出る傾向があり、この Zn 含有

Fig. 2(e) Effect of (Ag, Sn, Bi)-addition on thermoelectric properties of ZnSb compound. Composition of base alloy is 49 at% Zn and 51 at% Sb. Total amount of additional agents is 8 wt%.

ものと考えられる。Zn 54 at% の試料のプロット (▽印) は、 σ が大きいにもかかわらず K は $0.015 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下で、 K_L が低下していることが認められる。 K_e が Wiedemann-Franz 則にしたがうと仮定すれば、この場合 K_L は最低 $0.006 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ くらいまで低下していることになる。ただしこれは概略値で、数値的に精密に論ずるのは測定精度からして妥当でない。

前述の σ と α の関係式から、 $\alpha^2 \sigma$ の極大ができる場所を予想すると $\alpha = 125 \text{ } ^\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 付近となり、したがつて Z もこの付近に極大が出来ると予想され、事実そうなつていゝ。ただし前記の関係式は α と σ の関係の平均的な線から定めたもので、これより有利な α と σ の比を有する試料も多く存在し、また一方 Z には K の影響も加わるのであるから、 $\alpha = 125 \text{ } ^\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 付近からはずれたところにも、同等またはそれより大きい Z を有する試料が現われてもあながち不思議はない。実際 $\alpha = 174 \text{ } ^\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ のところにもこれと対等の性能のものがある。これは偶然かも知れないが、Ioffe⁽³⁾ やその他の人の理論的考察と合致している。

ZnSb は熱電冷却よりもむしろ熱電発電の方で重視されるくらいで、高温における特性が問題である。添加物のない ZnSb に関しては従来から高温における諸特性の測定もおこなわれており、最近の例では本誌 5 月号に、増本・小宮⁽⁴⁾ が単結晶の ZnSb に関する詳細な測定を載せておられるが、本実験においてわれわれが得たような大量の添加物を含有し、高い Z 値を有する試料が、果してどのような温度変化を示すかは興味ある問題なので、つぎにその測定をおこなつた。残念ながら K の温度変化は思うよう

(3) A. F. Ioffe: 半導体とその応用 (坂田訳), 日刊工業新聞社, (1959), p. 123.

(4) 増本, 小宮: 本誌, 28(1964), 273.

に測定できなかったが、 α と σ の温度変化を $Z=1.24 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ および $Z=0.66 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ の 2 種の試料について

の最大限を点線で示した). 試料の Z 値を用い、ハンダ付部分などの抵抗を無視して計算すると、 48°C 前後の温度

Fig.3 Relations between thermoelectric properties of the (Ag, Sn, Bi)-added ZnSb compounds. The marks Δ are referred to Fig.2(a), $\bullet$ to (b), $\square$ to (c), ∇ to (d) and $\times$ to (e), respectively.

て測定した結果をもとにして、大体のところを論じて見る。測定結果は Fig.4 に示す。どちらの試料も高温では α が上昇し、 σ が低下している。これから $\alpha^2\sigma$ の温度変化を求めると、 $Z=1.24 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ の試料の場合、常温では $14.3 \times 10^{-6} \text{ W }^\circ\text{C}^{-2} \text{ cm}^{-1}$ 、 100°C では 16.1×10^{-6} で、これを極大として 300°C では 13.4×10^{-6} と低下する。 K に関しては実測がないので、 K_L は Bi_2Te_3 の場合と同程度の比率で変化し、また K_e は Wiedemann-Franz の法則にしたがうと仮定して計算して見ると、常温における $0.012 \text{ W }^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ から 300°C における $0.007 \sim 0.0075$ まで次第に低下している。それ故、 Z は常温の $1.2 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ から次第に上昇し、 100°C で 1.6×10^{-3} 、 200°C から $1.8 \sim 1.9 \times 10^{-3}$ に達すると推定される。もちろん以上の推定は、その精度から考えて数値までは信頼しがたいが、傾向として常温より高い温度で良好な特性を発揮するものと期待してよいであろう。

この $Z=1.24 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ の試料を用いて熱電冷却素子を作り、実際に真空中無負荷の状態における冷却特性を測定したのが Fig.5 である。ただし ZnSb は p 型分枝であつて、n 型分枝としては Bi_2Te_3 系の材料 ($Z=1.9 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) を使用した。高温接点の温度は水道断水が多いため多少変動しているが、平均 15°C 程度である。図に見る通り最大 37°C 位の温度降下を生じている。ただしこの図の曲線は、何回も測定した中で最も整ったデータを選んだので、測定点は割合滑らかな曲線に載っているが、その代り幾分控え目になっている。実際は $25 \sim 30 \text{ A}$ くらいのところで 45°C 位の温度差が何回も観測されており、曲線はもつと温度差の大きい方へ寄せた方がむしろ正しい (図にそ

差が得られると予想され、接触抵抗を考慮すると 40°C あまりと推測される。したがって、実測はかなりよく一致しているといえる。

Fig.4 Temperature dependence of the thermoelectric properties of two specimens of (Ag, Sn, Bi)-added ZnSb compound. Sample A is of the composition of 53 at% Zn and 47 at% Sb with the addition of 2 wt% Ag, 1 wt% Sn and 1 wt% Bi, and has the figure of merit Z of $0.66 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$. Sample B is of 53 at% Zn and 47 at% Sb with 2 wt% Ag and 2 wt% Sn, and $Z=1.24 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$.

IV. 焼結による製造

焼結による実験は、54 at% Zn の ZnSb に Ag 1 wt%,

Sn 1 wt%, Bi 2 wt% を加えた試料を用いた。

まず熱分析によつて融点を定めた。Fig. 6(a) ~ (b) がそ

Fig. 5 Result of actual working of a thermocouple having a branch of ZnSb compound. The p-type branch: ZnSb containing 53 at% Zn and 47 at% Sb with the addition of 2 wt% Ag and 2 wt% Sn, $Z=1.24 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$. The n-type branch: $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$, $Z=1.9 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$.

の結果であつて、加熱の時は 510°C 、冷却の時は 505°C と測定された。融点以外にも吸発熱があるように見えるのは、必ずしも測定誤差とばかりはいえない。たとえば、Mikšovský らの報告⁽⁵⁾でも、純 ZnSb では 505°C 付近に原因不明の比熱異常があつて、CdSb などの添加によつてその温度が低下し、また Zn_4Sb_3 に関係した比熱異常も、純 ZnSb はほとんど融点に等しいので目立たないが、CdSb

Fig. 6(a) Thermal analysis of (Ag, Sn, Bi) added ZnSb taken on cooling. Sample: 54 at% Zn and 46 at% Sb with addition of 1 wt% Ag, 1 wt% Sn and 2 wt% Bi.

を添加すると温度が低下して明瞭に識別できるようになるらしいから、われわれの試料でも固相内に吸・発熱のあるのは予想し得る。

焼結温度は上記の予備実験から、 450°C ないし 490°C と

決定した。ただし温度調節の精度は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ くらいである。

圧搾圧力に関しても、別に予備実験をおこなつて決定した。それによると、 2 t/cm^2 以上では、圧力を増しても焼

Fig. 6(b) Thermal analysis of (Ag, Sn, Bi) added ZnSb taken on heating. Sample is the same as in Fig. 6(a).

結体の性能にはさほどの影響がないのに、圧搾中または焼結中に圧粉体が破損することが多くなる。殊に 7 t/cm^2 以上の圧力をかけると、焼結後まで破損しないものは稀になってしまう。それで圧搾圧力は 2 t/cm^2 と決定した。

Table 1 が実験結果であるが、大体妥当な傾向を示している。 490°C では時間が長くなると α は上昇するが σ が低下する。これは恐らく Zn (または添加物) の蒸発によるものではないかと思われる。添加物が減少した場合の変化はいろいろあり得るが、Zn が減少した場合 α が上昇して σ が低下することは Fig. 2 から明らかである。 450°C 、 480°C は大体一致した傾向を示しており、 α は極く徐々に低下し、 σ は 9 hr ごろから上昇する。 $450^{\circ}\text{C} \sim 480^{\circ}\text{C}$ の範囲では温度が高い方がよいようで、 480°C の方が良好な結果を与えている。焼結によつて得られた試料の特性は、Table 1 から明らかなように、熔解→急冷→焼鈍で作つたものよりもむしろ優つている。

焼結体の顕微鏡組織を見ると、かなり多孔質になつている。Photo. 1 には一例として $480^{\circ}\text{C} \times 9 \text{ hr}$ 焼結のものを示す。多孔質でしかも脆いため組織は観察しにくい、 480°C で焼結したものが最も焼結状態がよいように見え、殊に結晶粒の成長が最もよいようである。

多孔質であることは、主として粉末の粒度分布の不備によるものと思われる。瑪瑙乳鉢などで粉碎した ZnSb は、自然に 200 mesh 程度の比較的粒度の一樣な粉末になつてしまう傾向がある。そのため、適当に粒度の異なつた粉末を配合して緻密な試料を作ろうと思つても、材料不足で十分実験できなかった。このことは、工業的にも密度の高い焼結体を得る上に困難を予想させる。しかし今の場合、焼結体の密度が変化しても、 σ と K が比例して増減するばかりで、 Z には影響がないと思われるから、たとえ緻密な焼結体が実用的に作れないとしても、熱電材料としての使用目的には別段の問題は生じないであろう。事実、粒度分布を適当に選んで、相当に緻密な試料が 1 個得られたが、その Z は $0.6 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ 程度であつて、多孔質の場合と比べて有意な差は認められなかった。

(5) M. Mikšovský, K. Šmirous and K. Toman: Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Prague 1960 [Publishing House Czech. Acad. Sci., Prague, 1961], p. 1087.

焼結 ZnSb では最も進歩しているといわれるソ連の試料
(実用品) を 1 個入手して測定して見たが、その Z も 0.5~

V. 総 括

Table 1 Thermoelectric properties of sintered ZnSb. Composition of the samples is the same as that in Fig. 6.

Sintering conditions		α	σ	$\alpha^2\sigma$	K	Z
Temperature (°C)	Time (hr)	($\mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1}$)	($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	($\text{W}^\circ\text{C}^{-2}\text{cm}^{-1}$)	($\text{W}^\circ\text{C}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	($^\circ\text{K}^{-1}$)
450	1	151	207	4.72×10^{-6}		
	3	151	245	5.58		
	9	147	336	7.25		
480	1	178	270	8.55	0.0155	0.55×10^{-3}
	3	169	276	7.88		
	9	159	370	9.36		
	20	149	350	7.78	0.0115	0.68
490	1	150	341	7.67		
	3	124	370	5.68		
	9	187	220	7.70		
	20	211	190	8.48	0.0105	0.81
Bulk material; water quenched and annealed at 470°C for 5 hr.		156				
Bulk material; water quenched and annealed at 450°C for 8 hr.		172	368	10.9	0.018	0.61

Photo.1 Microstructure of ZnSb, sintered at 480°C for 9 hr. Composition is 54 wt part Zn, 46 wt part Sb, 1 wt part Ag, 1 wt part Sn and 2 wt part Bi.

$0.6 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ であつた。上記のわれわれの焼結試料は Z 最大の成分を用いてないが、それでもソ連製のものより優つている。

焼結体は十分に丈夫であつて、わざと乱暴な取扱いをしても容易に破損するようなことはなく、焼結中の収縮や変形もノギスでは測定困難な程度であり、熱電素子の製作には、急冷→焼鈍によるものよりはるかに好適であると信ぜられる。

(1) 47~54 at% Zn を含む ZnSb に、Ag-Sn-Bi を合計 4 wt% 添加すると、53~54 at% Zn の場合に高い Z が得られる。Bi はあまり性能改善の効果がなく、脆性を改善する作用も認められない。最良の結果は、54 at% Zn の ZnSb に Ag 2 wt%, Sn 1 wt%, Bi 1 wt% を加えた場合であり、53 at% Zn の ZnSb に Ag 2 wt%, Sn 2 wt% を加えた場合も、ほとんどこれと対等の性能を有する。その Z は、各々 $1.34 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ および $1.24 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ であつた。

(2) Ag-Sn-Bi を添加した ZnSb の σ と α の間には、ほぼ $\sigma = 4000 \times \exp(-0.016 \alpha)$ の関係があるが、それより有利な α と σ の比を有するものもある。 Z の大きい試料は、この関係から予想される通り $\alpha = 125 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 付近に多い。

(3) ZnSb の K_L は約 $0.012 \text{ W}^\circ\text{C}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と測定されたが、添加物を加えることによりその約 1/2 まで低下する。

(4) 350°C までの測定範囲では、Ag-Sn-Bi 添加の ZnSb の α は温度が高くなるほど上昇し、 σ は低下する。この際 Z は次第に上昇し、200~300°C 間で最高になると推定される。

(5) 焼結は、融点 505~510°C の試料の場合、480°C でおこなうのが最もよい。その Z は熔解→急冷→焼鈍によつたものと対等もしくは少し優る。機械的な丈夫さや外形精度の点では焼結法の方がはるかに優る。