Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系固溶半導体の物理的および電子的性質*

増本 剛** 磯村滋宏** 後藤 逾**

Katashi Masumoto, Shigehiro Isomura and Wataru Gotô: The Physical and Electronic Properties of Semiconducting Solid Solutions of the Cd₃As₂-Zn₃As₂ System. Doped and undoped crystals of solid solutions of the Cd₃As₂-Zn₃As₂ system have been grown by either the vertical Bridgman method or slow cooling and their physical, electrical and thermal properties have been measured. The main results are as follows:

The Cd₃As₂-Zn₃As₂ system is pseudo-binary, and a continuous series of solid solutions having lattices of tetragonal symmetry is formed throughout the whole range of composition in this system. The solid solutions in equilibrium condition are not obtained by slow cooling at a rate of 50°C/hr, but by either annealing for two weeks at temperatures just below the solidus value in an argon atmosphere or the Bridgman process at a rate of 6 mm/hr. At room temperature the transition from the p-type to the n-type material occurs at the composition between 50 and 57 mol% Cd₃As₂. All the solid solutions show low total thermal conductivities of 0.013~0.035 W/cm-deg at room temperature. In the n-type materials, the thermoelectric figure of merit is high, and attains as high a value as $0.9 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ at room temperature at 70 mol% Cd₃As₂. Silver is found to act as an acceptor and indium to act as a donor in this system.

(Received November 5, 1966)

I. 緒 言

II₃-V₂ 族化合物 Cd₃As₂ および Zn₃As₂ それぞれ単独の諸性質に関しては、今日まで数多くの研究が報告されている。それらによると、Cd₃As₂ および Zn₃As₂ はいずれも正方晶系に属し⁽¹⁾、それぞれ特徴ある半導性を示しているが、とくに Cd₃As₂ は室温における電子の移動度が $10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上にも達する⁽²⁾。したがって両者間の状態図は、III-V 族化合物間のそれにおいても多く認められている全率可溶固溶体を表わし、しかも興味深い半導性を示す組成の固溶体が存在することが期待される。よって著者らはまず Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系状態図を作製し、ついでこの系の各組成比の固溶体試料について、物理的性質ならびに電気的および熱的諸性質の温度変化を測定し、さらにこれら試料中の数種に対し、適当な不純物元素を添加し、上記諸性質におよぼす影響をしらべた。また各試料とも、平衡状態にある均一な单相試料なることが必要であるので、長時間焼鈍の影響も併せしらべた。しかし本実験遂行中および実験後、この系の状態図^{(3)~(5)}および各固溶体の電子的諸性質^{(5)~(7)}について報告されたので、それらの結果と比較検討した。

II. 試 料 の 作 製

種々の組成比をもつ Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系固溶体をえるために、まず、99.9999%の純度の Cd, Zn (99.9998%) および As の各成分元素をそれぞれ所要試料の化学量論的組成に秤量し(いずれも全重量約 14 g)、これらをベンゼンの熱分解により内面にうすく炭素被膜をほどこした内径 10 mm の透明石英管中に、約 1 気圧の Ar 雰囲気のもとで封じ込む。ついでこのアンプルを縦型カンタル抵抗炉中で、所要試料の融点直上約 30°C の温度までゆるやかに (630°C まで約 1 時間、その温度以上は 75°C/hr の速度で) 加熱し、既報⁽⁸⁾の理由により、同温度で周波数 100 c/s の機械的振動を約 1 時間与え、さらにその温度に約 1 時間保持する。なおこの加熱過程において、各成分元素の融点直下約 30°C から直上約 30°C までの温度範囲においても、同様の機械的振動を与える(試料の融点が成分元素の融点より低い場合は、各成分元素の融点中、最高融点まで同じ条件で加熱した後、試料の融点直上約 30°C まで温度を下げる。その後の過程は前述のとおりである)。続くつぎの冷却過程に対しては、冷却速度 50°C/hr の徐冷法および降下速度 6 mm/hr のブリッジマン法の二つの結晶化法を用いた。

一般に化合物間の合金あるいは固溶体においては、平衡状態に達した均一な組成の試料がえられにくく、またこの平衡状態のものがえられなければ、その固相点も正確には決定できない。そして平衡状態に達した試料をえるために

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1965 年 10 月本会福岡大会に発表

- (1) たとえば、M. V. Stackelberg and R. Paulus: Z. Phys. Chem., **B 28** (1935), 427; H. Cole, F. W. Chamber and H. M. Dunn: Acta Cryst., **9** (1956), 685.
- (2) たとえば、W. J. Turner, A. S. Fischer and W. F. Peese: Phys. Rev., **121** (1961), 759.
- (3) H. J. Naake and S. C. Belcher: J. Appl. Phys., **35** (1964), 3064.
- (4) W. Zdanowicz, K. Lukaszewicz and W. Trzebiatowski: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chem., **12** (1964), 169.

(5) L. Zdanowicz and W. Zdanowicz: Phys. Stat. Sol., **6** (1964), 227.

(6) W. Zdanowicz and B. Trumpowski: Acta Phys. Polon., **16** (1964), 1205.

(7) G. A. Castellion and L. C. Biegler: J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965), 767.

(8) 増本, 磯村: 本誌, **28** (1964), 663.

は、その固相点よりわずかに低い温度における長時間の焼鈍が必要である⁽⁹⁾。そこで著者らは、えられた試料が平衡状態に達しているか否かを調べるために、徐冷法により製造した試料を粉末状に碎き、5 t/cm² の圧力で直径約 13 mm および長さ約 11 mm の塊に加圧成形し、これを内径 13.5 mm の、内面に炭素被膜をほどこした透明石英管中に、約 1 気圧の Ar 雰囲気のもとで封じ込み、試料の固相点直下 15° ± 5°C の温度のもとで 2 週間焼鈍を行なった。そして焼鈍前後の各試料の粉末法 X 線回折図形を調べた結果、焼鈍後の試料は単一鮮明な回折線を示しているのに対し、焼鈍前の試料は巾のある不明瞭な回折図形を示した。したがって徐冷法により製造したままの試料は平衡状態に達していないことが知られた。一方、ブリッジマン法により製造した試料では、焼鈍した上記試料の場合と同じく、単一鮮明な回折線を示しており、製造過程においてすでに平衡状態に達したものと考えられる。そこで以下に述べる電気的および熱的諸性質の測定はすべて、ブリッジマン法によりえた試料を用いて行なった。

III. 実験結果および考察

1. Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系固溶半導体の物理的性質

徐冷後、長時間焼鈍した平衡状態の Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系各試料の結晶形は、粉末法 X 線回折[†]により、いずれも Cd₃As₂ あるいは Zn₃As₂ と同じ正方晶形であることが確かめられた。また各試料の格子定数 a を、Zn₃As₂ 単位胞に対する著者らの測定値を基にして、回折強度最大の (440) 回折線により算出した。その結果、格子定数 a は組成比とともに直線的に変化しており、Naake および Belcher⁽⁶⁾ がえた結果と同じく、Vegard の法則を満足していることがわかった。これから Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系は全率可溶固溶体を形成することが知られる。

一般にブリッジマン法により製造された試料には正常偏析が生じているので、これから作製された試片の正確な組成比を知る必要がある。その場合には前述の組成比対格子定数の直線関係により、各試片の格子定数からその組成比を求めることができる。以下ブリッジマン法によりえられた試片の組成比はすべてこの方法による。いま秤量組成 60 mol% Cd₃As₂-40 mol% Zn₃As₂ のものに対し、ブリッジマン法実施後、試料の各部組成を調べてみると、ブリッジマン法開始端は 55 mol% Cd₃As₂-45 mol% Zn₃As₂ であり、終了端は 63 mol% Cd₃As₂-37 mol% Zn₃As₂ であつた。これから Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系では、Zn₃As₂ に Cd₃As₂ が添加されるにしたがい、少なくとも上記秤量組成近傍では液相線が低下する、いわゆる分布係数が 1 より小さい固溶体状態図を示すことがわかる。

つぎに上記各試料の示差熱分析を行なった。その装置お

(9) J.C. Wooley and B.A. Smith: Proc. Phys. Soc., **72** (1958), 214.

† 特性 X 線として、CuK α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) を用いた。

および実験方法についてはすでに報告したとおりである⁽¹⁰⁾。一般に正確な固相点および固相変態点は平衡状態にある試料の加熱曲線から、また融点は冷却曲線から決定されるので、この系の場合も同じ方法で各点を求めた。その結果、Fig.1 に示す状態図がえられ、Zn₃As₂ に Cd₃As₂ が加わる

Fig.1 Phase diagram for the Cd₃As₂-Zn₃As₂ system.

にしたがい、連続的に液相線、固相線ともに低下する全率可溶固溶体を示している。これは前述のブリッジマン法による試料における正常偏析をしらべた際の予測と一致する。約 590° ~ 約 670°C の範囲に存在する固相変態の機構は、まだ明らかにされておらず、多形変態の一つであろうと考えられている⁽⁷⁾。なお Fig.1 には、Naake ら⁽⁶⁾ による測定結果も同時に示されているが、それは著者らの結果とかなりよく一致していることがわかる。また Castellion ら⁽⁷⁾ が示した状態図も、これらとはほぼ一致している。しかし Zdanowicz ら⁽⁸⁾ が X 線回折の結果から推定した、 β' 相を含む状態図とはかなり相違しており、その原因は目下不明である。

Fig.2 は各試料のビッカース硬度を示す。約 25 mol%

Fig.2 Dependence of the microhardness on the concentration of Cd₃As₂ in the Cd₃As₂-Zn₃As₂ system at room temperature.

(10) 増本, 磯村, 後藤: 本誌, **30** (1966), 649.

Cd_3As_2 -75 mol% Zn_3As_2 付近でビッカース硬度は最大値を示していることがわかる。

2. Cd_3As_2 - Zn_3As_2 系固溶半導体の電気的性質

各試料の電気的性質として、ホール係数および比抵抗を前報の方法⁽¹⁰⁾で測定した。この際約 150°C 以上で、試片の成分元素の蒸発による組成の変化を生じはじめるので、これを抑えるために室温以上の温度においては、約 2 気圧の Ar 雰囲気中で測定した。約 250°C 以上では、成分元素の蒸発がはげしく、正確な測定は不可能であつた。

室温でのホール係数の符号から、50 mol% Cd_3As_2 -50 mol% Zn_3As_2 と 57 mol% Cd_3As_2 -43 mol% Zn_3As_2 の間の組成で伝導型が変わることが知られた。

Cd_3As_2 - Zn_3As_2 系各種固溶体に対するホール係数 R_H の温度変化を Fig. 3 に示す。同図からわかるとおり、n 型試

Fig. 3 Temperature dependence of the Hall coefficient for several samples of the Cd_3As_2 - Zn_3As_2 system.

片のホール係数はいずれも液体窒素温度から室温付近までほとんど一定の値を示しており、この温度範囲はいわゆる出払い領域に相当している。したがってドナーの活性化エネルギーは、液体窒素温度における kT の大きさ、すなわち 0.007 eV と同程度、あるいはそれ以下と考えられる。また p 型試片のホール係数は、温度が液体窒素温度から室温に近づくにしたがいわずに低下しており、その傾斜からアクセプターの活性化エネルギーも非常に小さいことがわかる。Fig. 3 における p 型の 41 mol% Cd_3As_2 -59 mol%

Zn_3As_2 (試片 4) および 50 mol% Cd_3As_2 -50 mol% Zn_3As_2 (試片 5) の各ホール係数は、それぞれ 100°C および室温付近で符号が反転しており、それぞれ 150°C および 55°C 付近でその絶対値が最大を示している。一般に p 型半導体のホール係数が、低温の領域において R_{Hs} なる飽和値をもち、より高温の領域において符号が負に反転し、その絶対値が R_{Hm} なる極大値を示す場合には、正孔および電子の移動度比 $b_H = \mu_e / \mu_h$ は、温度によらず一定と仮定すれば、次式により求めることができる。

$$R_{Hm}/R_{Hs} = (b_H - 1)^2 / 4b_H \quad (1)$$

したがって Fig. 3 から、上記両試片に対する R_{Hm} および R_{Hs} の値を求め、(1) 式に代入すると、それぞれ $b_H = 24$ および 39 がえられる。

Fig. 4 には各種固溶体の比抵抗 ρ の温度変化が示されている。p 型試片中、32 mol%、41 mol% および 50 mol%

Fig. 4 Temperature dependence of the resistivity for the same samples of the Cd_3As_2 - Zn_3As_2 system as shown in Fig. 3.

Cd_3As_2 を含む Zn_3As_2 (試片 3, 4 および 5) 各固溶体において、比抵抗が最大値に達した直後、高温側でその曲線の傾斜がゆるやかになっており、とくに 41 mol% Cd_3As_2 -59 mol% Zn_3As_2 (試片 4) において、室温付近に明瞭な谷が認められる[†]。これが何に起因するかは不明であるが、伝導帯の底に近く深いアクセプター準位が存在することによるのかも知れない。

また真性領域におけるホール係数および比抵抗の温度変

[†] Zdanowicz ら⁽⁶⁾の測定した比抵抗の温度変化にも同様の谷がみとめられる。

化から、それぞれ次式によりエネルギー間隙 ΔE_{OH} および ΔE_{OP} が求められる。

$$\Delta E_{OH} = 0.397 \Delta(\log R_H T^{3/2}) / \Delta(10^3/T) \quad (2)$$

$$\Delta E_{OP} = 0.397 \Delta(\log \rho) / \Delta(10^3/T) \quad (3)$$

Fig.3 における二つの P 型試片 41 mol% Cd₃As₂-59 mol% Zn₃As₂ および 50 mol% Cd₃As₂-50 mol% Zn₃As₂ に対する各曲線の真性領域に (2) 式を適用すると、 ΔE_{OH} はそれぞれ前者に対し 0.70 eV、後者に対し 1.05 eV であった。また Fig.4 における両試片の曲線に (3) 式を適用すると、それぞれ 0.75 eV、1.02 eV がえられた。これらの値は Zdanowicz ら⁽⁵⁾ の求めた値と相当異なる。

Fig.5 はホール係数 R_H および比抵抗 ρ の測定値から計算したキャリアの移動度、 $\mu = R_H / \rho$ の温度変化を示す。低

Fig.5 Temperature dependence of the Hall mobility for the same samples as shown in Fig.3.

温側の温度領域においては、いずれの試片に対する曲線も CT^{-a} の法則にしたがって変化している。もしキャリアの散乱が音響型格子振動のみによらずとすれば、移動度の温度変化は $CT^{-1.5}$ にしたがうはずであるが、固溶体試片はすべて $a < 1.5$ であり、これはこの温度領域においてもなお

不純物や格子欠陥によりキャリアが散乱を受けているためと思われる。

つぎに不純物添加の影響を調べるために、57 mol% Cd₃As₂-43 mol% Zn₃As₂ に 0.3 wt% ならびに 0.5 wt% の Ag を、また 14 mol% Cd₃As₂-86 mol% Zn₃As₂ に 0.5 wt% ならびに 1 wt% の In を、それぞれ添加した試料を前述と同じ条件のブリッジマン法により作製し、それらの電気的性質を測定した。Fig.6 にそれらの試片のホール係数の温

Fig.6 Temperature dependence of the Hall coefficient for some undoped samples and indium or silver doped samples with different degrees of compensation of the Cd₃As₂-Zn₃As₂ system.

度変化を示す。ここでとくに興味深いことは、57 mol% Cd₃As₂-43 mol% Zn₃As₂ が 0.3 wt% Ag の添加により伝導型が n から p に反転していることである。また 0.5 wt% Ag 添加の試料も同様に P 型になつており、しかも 0.3 wt% Ag 添加の試料に比べてホール係数が減少しており、正孔濃度が増大していることが知られる。すなわちこの場合には Ag はアクセプターとして働くことが知られ、Castellion らの Cu を添加し、同様に伝導型を反転させ考察しているごとく、Ag 原子も陽イオンと置換するものと考えられる。一方 14 mol% Cd₃As₂-86 mol% Zn₃As₂ に In を添加した場合には、In がドナーとして働くことが期待される。Fig.6 によれば、0.5 wt% In 添加の場合には正孔濃度が予想どおり著しく減少しているが、1 wt% In 添加の場合には反対に正孔濃度が増大してゆく傾向が認められる。したがってこの場合には、In は単に陽イオンを置換しているの

みとは考えられず、他の機構により固溶しているか、あるいは固溶範囲が 1 wt% より少ないものと思われる。その詳細は今後の研究にまたなければならない。

Fig. 7 は Fig. 6 と同じ試料の比抵抗の温度変化を示す。0.3 wt% Ag ならびに 0.5 wt% In をそれぞれ添加した試

Fig. 7 Temperature dependence of the resistivity for some undoped samples and indium or silver doped samples with different degrees of compensation of the Cd_3As_2 - Zn_3As_2 system.

料は、補償によるキャリア濃度の減少によって比抵抗が著しく増大している。また 14 mol% Cd_3As_2 -86 mol% Zn_3As_2 に対する曲線には、Fig. 4 において認められたと同様の大きな谷が室温付近において存在している。

つぎに、Figs. 6~7 の比抵抗およびホール係数の測定値から移動度の温度変化を算出してみた。その結果によると Ag ならびに In いずれの不純物を添加した場合も、添加量の増加にともなう移動度の増大が認められる。またいずれの曲線も高温側で $CT^{-1.5}$ よりもゆるやかな温度変化を示しており、この温度範囲ではキャリアは不純物や格子欠陥による散乱をかなりうけていると思われる。なお 57 mol% Cd_3As_2 -43 mol% Zn_3As_2 の移動度には、150°K 付近に極小点が存在している。これが何に起因するかは不明であるが、同様の現象は Zdanowicz ら⁽⁵⁾ の実験結果にも認められる。

3. Cd_3As_2 - Zn_3As_2 系固溶半導体の熱的性質

熱的性質の測定も、すべてブリッジマン法により製造した断面積 $4 \times 4 \text{ mm}^2$ 、長さ 10 mm の試片を用いて行なつた。測定方法は前報の方法⁽¹⁰⁾と全く同様である。

種々の組成比をもつ試料のゼーベック係数の温度変化を Fig. 8 に示す。いずれの試料も、非縮退の不純物領域にあ

Fig. 8 Temperature dependence of the Seebeck coefficient for several samples of the Cd_3As_2 - Zn_3As_2 system.

る半導体に典型的な変化を示しており、Zdanowicz ら⁽⁶⁾の結果とはほぼ一致している。50 mol% Cd_3As_2 -50 mol% Zn_3As_2 のゼーベック係数は 360°K 付近で符号が正から負に反転しており、真性領域に近づいていることを示している。

Table 1 には不純物添加の試料を含む、数試料の室温におけるゼーベック係数が示してある。57 mol% Cd_3As_2 -43 mol% Zn_3As_2 に 0.3 wt% Ag を添加した試料および 14 mol% Cd_3As_2 -86 mol% Zn_3As_2 に 0.5 wt% In を添加した試料は、ともに補償によるキャリアの減少のため、かなり大きなゼーベック係数を示している。

なお以上のゼーベック係数の測定値から、既報⁽⁸⁾と同じ考えで計算したキャリアの有効質量も Table 1 中に示してある。表中の m_0 は自由電子の質量を示す。しかし、これらの各種固溶体のエネルギー面の形およびキャリアの散乱機構はいずれもまだ明らかにされておらず、また Figs. 3~4 から知られるとおり、室温において各試料は真性領域にかなり近づいていると考えられるから、これら m^*/m_0 の値は大ざっぱな近似値と考えなければならない。

つぎに各種試料に対する室温における熱伝導度 κ の値を Fig. 9 に示す。いずれも 0.013~0.035 W/cm-deg の範囲内のかなり小さな値となつている。これらの値から Castellion ら⁽⁷⁾ が用いたのと同じ方法により、格子熱振動による熱伝導度 κ_p を求めることができる。

いまキャリアによる熱伝導度を κ_e とすれば次式が成立する。

$$\kappa_p = \kappa - \kappa_e \quad (4)$$

$$\kappa_e = \gamma (k/e)^2 T / \rho$$

ここで γ はヴィーデマン-フランツ係数であつて、フェルミエネルギー E_F と s ($\tau \propto E^s$; ここで τ および E はそれぞれに示した 6 個の試料について、室温における熱伝導度を測

Table 1 Seebeck coefficient, thermoelectric figure of merit and effective mass ratio for several doped and undoped samples of the Cd₃As₂-Zn₃As₂ system at room temperature.

Semiconductor	Seebeck coefficient S ($\mu\text{V}/\text{deg}$)	Figure of merit Z (deg^{-1})	Effective mass ratio m^*/m_0
Zn ₃ As ₂	+460	1.4×10^{-5}	0.27
14 mol% Cd ₃ As ₂ -86 mol% Zn ₃ As ₂	+590	1.7×10^{-5}	0.94
" +0.5 wt% In	+760	4.1×10^{-7}	0.33
" +1 wt% In	+430	1.7×10^{-5}	0.87
57 mol% Cd ₃ As ₂ -43 mol% Zn ₃ As ₂	-530	1.2×10^{-4}	0.057
" +0.3 wt% Ag	+780	4.8×10^{-7}	0.88
" +0.5 wt% Ag	+410	6.0×10^{-6}	0.032
70 mol% Cd ₃ As ₂ -30 mol% Zn ₃ As ₂	-170	9.0×10^{-4}	0.071
77 mol% Cd ₃ As ₂ -23 mol% Zn ₃ As ₂	-110	5.2×10^{-4}	0.040
88 mol% Cd ₃ As ₂ -12 mol% Zn ₃ As ₂	-85	4.1×10^{-5}	0.051
Cd ₃ As ₂	-72	4.1×10^{-4}	0.076

Fig.9 Dependence of the total and lattice thermal conductivity on the concentration of Cd₃As₂ in the Cd₃As₂-Zn₃As₂ system at room temperature.

ぞれキャリアの緩和時間およびエネルギー)との関数として与えられる⁽¹¹⁾。さらに E_F は、ゼーベック係数 S から次式を用いて計算することができる。

$$\eta = E_F/kT$$

$$|S| = \left(\frac{k}{e} \right) \left[- \frac{(5/2-s)F_{3/2-s}(\eta)}{(3/2-s)F_{1/2-s}(\eta)} - \eta \right] \quad (5)$$

ここで $F_{3/2-s}(\eta)$ および $F_{1/2-s}(\eta)$ はフェルミディラック積分である。いま簡単のために音響型格子振動によるキャリアの散乱のみを考慮して、 $s=1/2$ と仮定して算出した各組成比の試料の κ_p を Fig.9 中に併示する。Cd₃As₂ mol% の大きい組成範囲では、キャリアによる熱伝導度 κ_e がかなり大きな割合を占めることが知られる。 κ および κ_p はともに中間組成において極小値を示しており、これは多くの二元化合物間の全率固溶体系において認められる傾向と同様であり、質量偏差によるフォノンの散乱に起因するものと思われる。なお約 50~80 mol% Cd₃As₂ の組成範囲では、Castellion ら⁽⁹⁾ の報告による κ_p の値と、約 $\pm 15\%$ の精度内で一致しているが、100 mol% Cd₃As₂ に対する値は約 $1/5$ 程度で著しく相違している。

定した。その結果不純物添加による著しい影響はなく、57 mol% Cd₃As₂-43 mol% Zn₃As₂ およびこれに 0.3 wt% ならびに 0.5 wt% の Ag を添加した各試料に対し、室温における熱伝導度はそれぞれ 0.015, 0.014 および 0.014 W/cm-deg であり、また 14 mol% Cd₃As₂-86 mol% Zn₃As₂ およびこれに 0.5 wt% ならびに 1 wt% の In を添加した各試料に対しては、それぞれ 0.017, 0.017 および 0.018 W/cm-deg であつた。

4. Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系固溶半導体の性能指数

半導体の熱電材料としての性能指数 Z は、ゼーベック係数 S 、熱伝導度 κ および比抵抗 ρ によつて次式のとおりに表わされる。

$$Z = S^2/\kappa\rho \quad (6)$$

種々の組成比をもつ各試料について測定した S 、 κ および ρ の値を用いて、(6) 式から計算した Z の値を Table 1 中に示す。n 型の組成範囲の試料は、ほとんどが 10^{-4} deg^{-1} の桁のかなり大きな Z の値を示しており、とくに 70 mol% Cd₃As₂-30 mol% Zn₃As₂ の Z は $1 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ に近い値となつている。これらの固溶体に適当な不純物を添加してキャリア濃度を制御すれば、さらに性能指数の向上が期待され、熱電材料として有望であろうと思われる。

IV. 総括

Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系固溶半導体をブリッジマン法および徐冷法により製造し、その物理的、電気的および熱的諸性質を調べた。えられた主な結果はつぎのとおりである。

(1) Cd₃As₂-Zn₃As₂ 系は擬 2 元系の全率可溶固溶体を形成し、その結晶形は正方晶形である。

(2) 50°C/hr の速度の徐冷法により作製した試料は平衡状態に達しないが、これをその固相点直下の温度で 2 週間熱処理すると平衡状態に達する。また降下速度 6 mm/hr のブリッジマン法により作製した試料も平衡状態に達する。

(11) R. R. Heikes and R. W. Ure: *Thermoelectricity*, Interscience, (1961), 349.

(3) 室温において 50 mol% Cd_3As_2 -50 mol% Zn_3As_2 と 57 mol% Cd_3As_2 -43 mol% Zn_3As_2 の中間組成で伝導型が反転する。

(4) Cd_3As_2 - Zn_3As_2 系の室温における熱伝導度は 0.013 ~ 0.035 W/cm·deg のかなり低い値を示す。

(5) n 型 57 mol% Cd_3As_2 -43 mol% Zn_3As_2 に添加された Ag はアクセプターとして働き、0.3 wt% の添加によつて伝導型は p 型に反転する。また p 型 14 mol% Cd_3As_2 -86 mol% Zn_3As_2 に添加された In はドナーとして働くが、添

加による伝導型の反転は生じなかつた。

(6) 熱電材料としての Cd_3As_2 - Zn_3As_2 系の性能指数は、n 型の組成範囲ではかなり大きく、とくに 70 mol% Cd_3As_2 -30 mol% Zn_3As_2 では室温において $0.9 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ に達する。したがつて不純物の添加などの改良を加えることにより、良好な熱電材料となる可能性がある。

終りに臨み、本研究の誌上発表を許可された金属材料技術研究所長橋本宇一博士および実験上種々協力された上杉伸一技官に深く感謝する。