CoSb₃ の電子構造と熱電的性質に及ぼす ドーピング効果

阿武宏明 松原覚衛

山口東京理科大学基礎工学部電子基礎工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1407-1411
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Effects of Doping on Electronic Structure and Thermoelectric Properties of CoSb₃

Hiroaki Anno and Kakuei Matsubara

Faculty of Science and Engineering, Science University of Tokyo in Yamaguchi, Onoda 756-0884

CoSb₃ has been doped with Ni, Pd, and Pt as donor impurities, and the effects on the electronic structure and the electrical and thermoelectrical properties have been investigated so as to improve the thermoelectric figure of merit. It was found that the Hall mobility, the Seebeck coefficient, and the electrical conductivity depend strongly not only on the carrier concentration but also on the impurities. Our theoretical analysis of these results suggests that the electron effective mass and the conduction band deformation potential are significantly affected by doping. These doping effects in CoSb₃ can be attributed to (1) the influence of doping on the electronic structure and (2) the specific nature of the conduction band structure, in particular, the nonparabolicity of the band, which can be explained in terms of a Kane model. On the other hand, the lattice thermal conductivity decreased to about $4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ with increasing carrier concentration, almost independently of the impurities. Our analysis based on the Debye model indicates that the coupling of the point-defect (alloy) scattering with the electron-phonon scattering plays an important role in reducing the lattice thermal conductivity of heavily doped *n*-type CoSb₃. A large value of the dimensionless thermoelectric figure of merit ZT —about 0.85 (at 800 K) could be obtained for Pd and Pt double doping. Therefore, the double doping with Pd and Pt is considered to be effective in optimizing the electronic properties and the carrier concentration of CoSb₃.

(Received April 19, 1999; In Final Form June 28, 1999)

Keywords: CoSb₃, electronic structure, thermoelectric properties, doping effects, effective mass, deformation potential

I. ま え が き

最近、スクッテルダイト(skutterudite)構造をもつMX₃化合物(M=Co, Rh, Ir; X=P, As, Sb)は新しい熱電材料として注目されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。1993年、米国ジェット推進研究所(JPL)のCaillatら⁽¹⁾はIrSb₃がこれまでの最良の熱電材料として知られるBi₂Te₃系化合物を越える熱電特性をもつことを報告した。以来、この報告が原動力となり新しいスクッテルダイト系化合物についての研究が精力的に進められている。MX₃化合物の中でも特に、CoSb₃は特有のバンド構造とキャリアの輸送特性をもつ*p*型半導体であり、正孔移動度が室温で $0.2 \sim 0.6 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と非常に大きいことが魅力である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。現在、CoSb₃の熱電的性質に及ぼす不純物効果、混晶効果が調べられ、熱電性能の最適化の努力が行われている⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾。しかし、この化合物の熱伝導率はBi₂Te₃系化合物と比較してまだ数倍大きい(約 $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1(7)}$)。したがって、この材料について解決すべき最大の課題は熱伝

導率の低減である。本研究では、CoSb₃のNi, Pd, Ptドナー不純物によるドーピングを行い、その電子構造、Hall移動度、格子熱伝導率、熱電的性質に及ぼす効果について調べ、熱電性能指数向上の可能性を探る。

II. CoSb₃ の電子構造モデル

CoSb₃の結晶構造をFig. 1(a)に示す⁽¹³⁾。この化合物は、空間群Im3型CoAs₃に代表される結晶系に属しており、単位格子にCo原子8個、Sb原子が24個、計32個の原子を含む立方格子である。単位格子内に6つのSb₄リングを含み、Co原子はそれらのSb₄リングに六配位構造で囲まれており、特異なバンド状態をつくっている。Fig. 1(b)は、この物質の電子構造モデルである⁽¹³⁾。Sb原子とCo原子の共有結合によって形成される幅広い σ_{a-m} バンド(添字のaは陰イオン, mは金属イオン)と、反結合性バンドによって形成される σ_{a-m}^* バンドとの間にバンドギャップ E_g ができる。Co原子は3価(Co³⁺; *d*⁶電子配置)をとり、低スピン(*S*=0)状

Fig. 1 Crystal structure (a) and a model of the electronic structure (b) for CoSb_3 .

態であるため、 CoSb_3 は反磁性を示すと考えられている⁽⁶⁾⁽¹¹⁾。SinghとPickett⁽⁵⁾は、この化合物の電子構造の理論計算をLAPW(linearized augmented-plane-wave)法を用いて行っている。その計算によると、価電子帯と伝導帯とが Γ 点(ブリュアン帯の中心)で直接遷移型のナローギャップを形成している。また、 k 空間(運動量空間)での価電子帯のエネルギー分散(E - k 関係)が直線的である。これは、原子の結合が四配位構造をもつ代表的半導体Si, GaAsの場合のエネルギー分散が2次関数的である点と著しく異なる。最近、SofaとMahan⁽¹⁴⁾は、単位格子中の Sb_4 リングの位置の電子構造に及ぼす影響を理論計算より検討した。その結果、(1)バンドギャップ E_g は Sb_4 リングの相対的位置(格子歪み)に非常に敏感である、(2)価電子帯の直線的エネルギー分散はKaneモデルで説明でき、 CoSb_3 は典型的なナローギャップ半導体の性質をもつことが指摘されている。Kaneモデルは $k \cdot P$ 摂動法においてエネルギーギャップがスピン軌道分裂エネルギーよりも小さいとき、スピン・軌道スプリットオフバンドの効果を無視してバンド構造を議論するモデルであり、InSb, HgTe, CdSeなどのナローギャップ半導体に適用されている。このモデルでは、 E - k 関係は直線に近くなり(非放物線性)、バンドの底の有効質量 m_e が小さくなる。

III. 試料の作製

ドナー不純物Ni, Pd, Ptを添加した CoSb_3 試料の作製はホットプレス法により行った。原料としてCo(99.998%), Sb(99.9999%), Ni(99.99%), Pd(99.99%), Pt(99.97%)の粉末を使用した。原料粉末を化学量論的組成($\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$; M=Ni, Pd, Pt, Pd+Pt)より僅かにSb過剰に秤量して混合し、これを石英管に真空封入して873~1073 K, 172.8 ks(2 d)間固相反応させた。これを平均粒径90 μm まで粉碎した後、ホットプレスにより焼結した。ホットプレスの条件は、プレス圧力30 MPaで1023 K, 4.8 ks(80 min)とした。得られた試料の密度は理論密度(7630 kg/m^3)の95%以上であった。組成分析より、不純物の固溶限界はM=Pd, Ptでは約 $x=0.05$, M=Ni, Pd+Ptでは約 $x=0.1$ であることがわかった。 $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ の格子定数 a は不純物に依存し、また組成に比例して増加した。この格子定数の変化はVegard則に従い、不純物元素によるCoサイトの置換が確認された。また、Hall測定より $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ ($x \neq 0$)は n 型で、キャリア濃度は組成 x に比例して直線的に増加することがわかった。

IV. CoSb_3 の電気的および熱電気的特性

Fig. 2は室温での $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ (M=Ni, Pd, Pt, Pd+Pt)のゼーベック係数 α のキャリア濃度依存性を示す。ゼーベック係数はキャリア濃度だけではなく添加不純物にも強く依存することがわかる。Hall移動度の温度特性より、キャリア(電子)の散乱機構は室温付近では音響フォノン散乱が支配的であると考えられた⁽⁴⁾⁽⁷⁾。よって、このゼーベック係数の変化は電子有効質量の変化によると考えられる。 CoSb_3 の伝導帯電子構造およびそれに及ぼすドーピングの影響についてはまだ明確になっていない。そこで単一の放物線バンドと音響フォノン散乱を仮定して、ゼーベック係数 α とキャリア濃度 n の関係式⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾から電子の有効質量 m^* を見積もった。つまり、ゼーベック係数は

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left(2 \frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right), \quad (1)$$

キャリア濃度は

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^*k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta), \quad (2)$$

で与えられる。ここで k_B はボルツマン定数、 e は電子の電荷、 η は還元フェルミ準位、 h はプランク定数、 T は絶対温度、 F_n は n 次のフェルミ積分である。初めに式(1)よりゼーベック係数の値から還元フェルミ準位を求め、次にこの値とキャリア濃度から有効質量を式(2)より求めた。電子有効質量 m^* のキャリア濃度依存性をFig. 3に示す。この結果から、有効質量は不純物元素およびキャリア濃度の両者に依存することがわかる。この大きな有効質量の変化は、主に次のような物理的意味を示唆する。つまり、(1)ドーピングによ

Fig. 2 Seebeck coefficient α at room temperature as a function of carrier concentration for $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ ($M=\text{Ni}$, Pd , Pt , and $\text{Pd}+\text{Pt}$).

Fig. 3 Effective mass m^*/m_0 (m_0 : the electron mass) as a function of carrier concentration for $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ ($M=\text{Ni}$, Pd , Pt , and $\text{Pd}+\text{Pt}$). The dashed lines indicate calculated results on a Kane model.

るバンド構造の変化, (2)フェルミ準位のシフトによる異なった有効質量をもつエネルギーバンドの影響, (3)バンドの非放物線性などである。これらの点については CoSb₃ のバンド構造の特徴からも推察される。有効質量の不純物依存性は、主にドーピングによるバンド構造の変化に起因すると考えられる。すなわち、CoSb₃ の共有性結合は Co の 3d 軌道と Sb の 5p 軌道の混成に起因しているため、ドーピングにより Co 元素の一部がイオン半径の異なる不純物元素で置換されると、混成状態が大きく影響を受けバンド構造が変化する(格子歪みの効果)。このことは、既に述べたバンドギャップ E_g が格子歪み(Sb₄ リングの位置)に非常に敏感であるというバンド計算の結果とも矛盾しない⁽¹⁴⁾。有効質量のキャリア濃度依存性の原因として、高濃度ドーピングの場合には異なった有効質量をもつバンドの影響や非放物線性の影響が重要となる。Fig. 3 中の点線は、Kane モデル⁽⁷⁾による有効質量のキャリア濃度依存性の計算結果を示す。このモデルで

Fig. 4 Hall mobility μ_H at room temperature as a function of carrier concentration for $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ ($M=\text{Ni}$, Pd , Pt , and $\text{Pd}+\text{Pt}$).

は、有効質量は

$$m^* = m_e \left(1 + \frac{2\eta}{\Delta E} \right), \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 m_e は伝導帯底の有効質量、 ΔE は還元エネルギーギャップである。計算では、 $m_e = 1.6m_0$, $2.5m_0$, $3.2m_0$ および $\Delta E = 0.22 \text{ eV}$ (バンド計算の値)⁽¹⁴⁾ とした。CoSb₃ はキャリア濃度約 10^{26} m^{-3} で縮退しており、この解析から有効質量のキャリア濃度依存性は主にバンドの非放物線性の影響によると考えられる。この伝導帯の非放物線性はバンド計算の結果と定性的に良く一致している⁽¹⁴⁾。

Fig. 4 は $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ ($M=\text{Ni}$, Pd , Pt , $\text{Pd}+\text{Pt}$) の Hall 移動度 μ_H のキャリア濃度依存性を示す。いずれの不純物の場合も移動度はキャリア濃度の増加に伴って減少する。また、移動度は不純物にも依存しており、 $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$, $\text{Pd}+\text{Pt}$ の順に大きくなる。Fig. 3 からわかるように、この電子移動度の変化は有効質量の変化から理解される。

キャリアの緩和時間は変形ポテンシャル E_d (電子-格子相互作用の強さ) と密接に関係することが知られている。キャリアの散乱機構として音響フォノン散乱が支配的であるとき、キャリア移動度 μ は変形ポテンシャルと次式の関係がある⁽¹⁵⁾。

$$\mu = \frac{(8\pi)^{1/2} e \hbar^4 \rho v_{\text{SL}}^2}{3 m^{*5/2} E_d^2 (k_B T)^{3/2}}, \quad (4)$$

ここで、 ρ は密度、 v_{SL} は縦波の音速である。比熱の測定より、 $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ のデバイ温度はほぼ一定であると考えられた。よって、実験で得られた μ_H , m^* , ρ の値を用い、 $v_{\text{SL}} = 4590 \text{ m/s}$ (単結晶の値)⁽⁷⁾ を仮定して式(4)より E_d を求めた。 $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ ($M=\text{Ni}$, Pd , Pt , $\text{Pd}+\text{Pt}$) の伝導帯変形ポテンシャル E_d のキャリア濃度依存性を Fig. 5 に示す。変形ポテンシャルの値は Ni 添加の場合ほぼ一定である。しかし、Pd, Pt および Pd+Pt 添加ではキャリア濃度の増加に伴って E_d は減少する。変形ポテンシャルのキャリア濃度および不純物依存性の原因として、(1) k 空間でのバンドの等エネルギー

Fig. 5 Conduction band deformation potential E_d as a function of carrier concentration for $Co_{1-x}M_xSb_3$ ($M=Ni, Pd, Pt$, and $Pd+Pt$).

ギー面の歪み, (2)ドーピングによるバンド構造の変化, (3)変形ポテンシャルの波数ベクトル依存性が考えられる⁽¹⁶⁾. 既に述べたように, 基本的にバンド構造に及ぼすドーピング効果は, 純粋の物質からの格子定数の変化に起因する. $Co_{1-x}M_xSb_3$ の X 線回折測定から, 格子定数の変化が大きい程, 変形ポテンシャルの減少が大きいことがわかった. したがって, 変形ポテンシャルの変化は, 恐らくドーピングによるバンド構造の変化に起因すると思われる.

Fig. 6 は $Co_{1-x}M_xSb_3$ ($M=Ni, Pd, Pt, Pd+Pt$) の格子熱伝導率 κ_L のキャリア濃度依存性を示す. 格子熱伝導率は, 熱伝導率 κ および電気伝導度 σ の値から, $\kappa_L = \kappa / L T \sigma$ (L : ローレンツ数) より求めた. 格子熱伝導率はキャリア濃度の増加に伴って急激に減少し, 不純物に殆ど依存しない. $M=Ni, Pd+Pt$ の場合, 純粋な $CoSb_3$ の半分以下の約 $4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の低い格子熱伝導率が得られている. 熱伝導率の低下のメカニズムを考察するために, デバイモデル⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾による格子熱伝導率の理論計算を行った. 計算では, (1)フォノン-フォノン散乱, (2)点欠陥(合金)散乱, および(3)電子-フォノン散乱を考慮した. このとき, フォノンの全緩和時間 τ は

$$\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_{PD}^{-1} + \tau_{EP}^{-1}, \quad (5)$$

で与えられる. ここで, $\tau_N, \tau_U, \tau_{PD}, \tau_{EP}$ はそれぞれ正常 (Normal) 過程, 反転 (Umklapp) 過程, 点欠陥散乱, 電子-フォノン散乱での緩和時間である. 格子熱伝導率 κ_L は

$$\kappa_L = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{2\pi^2} \frac{k_B^2}{h^2} \frac{T^3}{\delta \theta} \left(I_1 + \frac{I_2}{I_3} \right), \quad (6)$$

で与える. ここで, δ は平均原子サイズ (スカッテルライト構造の場合 $\delta = (a^3/32)^{1/3}$; a は格子定数), θ はデバイ温度,

$$I_1 = \int_0^{\theta/T} \tau \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (7)$$

$$I_2 = \beta \int_0^{\theta/T} \frac{\tau}{\tau_U} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (8)$$

Fig. 6 Lattice thermal conductivity κ_L at room temperature as a function of carrier concentration for $Co_{1-x}M_xSb_3$ ($M=Ni, Pd, Pt$, and $Pd+Pt$). The dashed lines indicate calculated results on the Debye model.

Fig. 7 Dimensionless thermoelectric figure of merit ZT as a function of temperature for $Co_{1-x}M_xSb_3$ ($M=Ni, Pd, Pt$, and $Pd+Pt$) with $x=0.1$.

$$I_3 = \beta \int_0^{\theta/T} \frac{1}{\tau_U} \left(1 - \beta \frac{\tau}{\tau_U} \right) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (9)$$

である. ただし, $x = \hbar \omega / (k_B T)$, $\beta = \tau_N^{-1} / \tau_U^{-1}$ である.

Fig. 6 の点線は, $\beta = 2.75$ ⁽¹⁸⁾, デバイ温度 $\theta = 307 \text{ K}$ ⁽⁷⁾ を仮定した場合の計算結果を示す. 緩和時間の計算は文献⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾に従った. 計算では実験よりも比較的大きな不純物依存性が見られるが, 観測された格子熱伝導率の大きな減少を基本的に説明している. ドナー不純物を添加した $CoSb_3$ では, 特に有効質量が大きくなり電子-フォノン散乱の寄与が増加することがモデル計算からわかった. したがって, 計算と実験の比較から, $CoSb_3$ では点欠陥散乱と電子-フォノン散乱の複合効果が主に格子熱伝導率の大幅な減少に寄与していると考えられる.

Fig. 7 は $Co_{1-x}M_xSb_3$ ($M=Ni, Pd, Pt, Pd+Pt$; $x=0.1$) の無次元熱電性能指数 ZT の温度依存性を示す. 比較のために $n\text{-Bi}_2(\text{Te, Se})_3$ の性能指数 ZT も示す. $M=Pd+Pt$ の場

合, 800 K で $ZT=0.85$ の高い値が達成された. この値は $n\text{-Bi}_2(\text{Te, Se})_3$ とほぼ同等である. $M=\text{Pd}+\text{Pt}$ では他の不純物と比較して, 移動度が高く熱伝導率の低下が大きいため, 性能指数が増加したと考えられる. CoSb₃ の格子熱伝導率の最低値は理論的に $0.3\sim 0.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1(19)}$ 程度であると見積もられるので, さらに熱電特性の最適化⁽²⁰⁾を行えば性能指数は従来の熱電材料を大きく越える可能性がある.

V. お わ り に

ここでは CoSb₃ の電子構造および熱電気的特性に及ぼす不純物のドーピング効果について述べた. CoSb₃ の有効質量, 変形ポテンシャルなどの電子物性は, 不純物元素とキャリア濃度に強く依存し, 電子輸送特性ばかりではなくフォノンの散乱メカニズムを左右することが示唆された. この有効質量, 変形ポテンシャルの添加不純物およびキャリア濃度依存性は, CoSb₃ に特有なバンド構造と密接に関連しており, ドーピングによってバンド構造が大きく影響を受けると考えられた. この点について実験と理論の両面から, さらに詳細な研究が必要である. 不純物ドーピングにより, 格子熱伝導率の大幅な減少が可能であり, 理論解析から点欠陥散乱と電子-フォノン散乱の複合効果がこの減少において重要な役割を果たしていることがわかった. これらのことから, Pd または Pt によるドーピングは, CoSb₃ の電子物性の制御とキャリア濃度の最適化に有益な効果があると考えられる.

試料の作製と熱電気的特性の測定にご協力頂いた九州松下電器㈱の能登原康裕氏, ㈱アイシン・コスモス研究所の榊原務氏, および東洋鋼鈑㈱の田代博文氏に深く感謝致します. 本研究の一部は山口県および山口県産業技術開発機構の研究助成によって行われた.

文 献

- (1) T. Caillat, A. Borshchevsky and J.-P. Fleurial: Proc. XII Int. Conf. on Thermoelectrics, The Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, Japan, (1994), 132-136.
- (2) G. A. Slack and V. G. Tsoukala: J. Appl. Phys., **76**(1994), 1665-1671.
- (3) T. Caillat, A. Borshchevsky and J.-P. Fleurial: Proc. XIII Int. Conf. on Thermoelectrics, AIP Press, New York, (1995), 58-61.
- (4) K. Matsubara, T. Iyanaga, T. Tsubouchi, K. Kishimoto and T. Koyanagi: Proc. XIII Int. Conf. on Thermoelectrics, AIP Press, New York, (1995), 226-229.
- (5) D. J. Singh and W. E. Pickett: Phys. Rev. B, **50**(1994), 11235-11238.
- (6) D. T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen and C. Uher: Phys. Rev. B, **51**(1995), 9622-9628.
- (7) T. Caillat, A. Borshchevsky and J.-P. Fleurial: J. Appl. Phys., **80**(1996), 4442-4449.
- (8) K. Matsubara, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Anno, H. Shimizu and T. Koyanagi: Proc. XV Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, NJ, (1996), 96-99.
- (9) H. Tashiro, Y. Notohara, T. Sakakibara, H. Anno and K. Matsubara: Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, NJ, (1997), 326-329.
- (10) Y. Nagamoto, K. Tanaka and T. Koyanagi: Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, NJ, (1998), 302-305.
- (11) H. Anno, K. Hatada, H. Shimizu, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara, H. Tashiro and K. Motoya: J. Appl. Phys., **83**(1998), 5270-5276.
- (12) H. Anno, H. Tashiro, H. Kaneko and K. Matsubara: Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, NJ, (1998), 326-329.
- (13) J. Ackermann and A. Wold: J. Phys. Chem. Solid, **38**(1977), 1013-1016.
- (14) J. O. Sofo and G. D. Mahan: Phys. Rev. B, **58**(1998), 15620-15623.
- (15) H. J. Goldsmid: *Electronic refrigeration*, Pion, London, (1986), Chap. 2-3, pp. 17-87.
- (16) E. F. Steigmeier and B. Abeles: Phys. Rev., **136**(1964), A1149-A1155.
- (17) A. Borshchevsky, T. Caillat and J.-P. Fleurial: Proc. XV Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, NJ, (1996), 112-116.
- (18) G. S. Nolas, J. L. Cohn and G. A. Slack: Phys. Rev. B, **58**(1998), 164-170.
- (19) D. G. Cahill, S. K. Watson and R. O. Pohl: Phys. Rev. B, **46**(1992), 6131-6140.
- (20) K. Matsubara: Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, NJ, (1998), 1-8.