研 究

CoSb₃ の熱電特性に及ぼす MG の効果

勝山 茂, 七條 洋一, 一瀬 晃之, 真島 一彦, 永井 宏

大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Effect of MG on the Thermoelectric Properties of CoSb₃Shigeru Katsuyama, Yoichi Shichijo, Teruhisa Ichise
Kazuhiko Majima and Hiroshi NagaiDepartment of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka,
Suita. 565.

Received September 9, 1996

SYNOPSIS

The effect of mechanical grinding (MG) on the thermoelectric properties of the skutterudite material CoSb₃ was examined. The sign of the thermoelectric power (α) of CoSb₃ which was not exposed to MG treatment (no-MG-sample) was positive, while that of CoSb₃ which was exposed to MG treatment (MG-sample) was negative. With an increase of temperature, the electrical resistivity (ρ) of no-MG-sample increases, but that of MG-sample decreases. The thermal conductivity (κ) of the material was decreased by MG treatment, which are ascribed to the decrease of the grain size by the MG treatment. The figure of merit ($Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$) of no-MG-sample is larger than that of MG-sample in the temperature range from room temperature to 500°C.

KEY WORDS

skutterudite compound, CoSb₃, thermoelectric property, mechanical grinding

1 緒 言

ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに変換する材料を熱電材料と呼ぶが, 熱電材料の性能は一般に, 次に示す性能指数 Z で表される.

$$Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$$

ここで α は熱電能, ρ は電気抵抗率, κ は熱伝導率である. この Z が大きいほど熱電材料としての性能が高いことになるが, そのためには熱電能 α が大きく, 電気抵抗率 ρ および熱伝導率 κ が小さいことが必要である.

最近, skutterudite 型構造を持つ化合物が高い性能を示す熱電材料となる可能性があるものとして注目

されている¹⁻⁴⁾. skutterudite 型化合物は, MX₃ の組成を持つ物質で, M は Co, Rh, Ir, Ni, Pd などの遷移金属, X は Sb, P, As などの半金属である. この物質は, 一般にキャリア移動度が非常に大きいという特徴を有しているため, 優れた熱電材料となる可能性を持っている. さらにこの物質は単位格子あたり 32 個の原子からなり, 単位格子あたりの原子数が比較的多いために格子熱伝導率が低いことが期待できる²⁾. しかしながら, 実際は熱伝導率が比較的大きい (室温において Bi₂Te₃ の約 4~6 倍) ため³⁾, 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となっている.

熱を伝達するキャリアやフォノンは、結晶中の格子の乱れにより散乱されるため、化合物への不純物のドーピング、あるいは同じ結晶構造を持つ化合物との混晶とすることは熱伝導率を下げるために有効と考えられ、実際、これらの方法により熱伝導率の低減が確認されている³⁾。また、キャリアやフォノンは結晶粒界によっても散乱されるため、試料の結晶粒を小さくして結晶粒界密度を高くすることも熱伝導率の低減には有効であると考えられる。MG (メカニカルグラインディング) は合金あるいは金属間化合物の結晶粉末をボールミル、振動ミルなどにより機械的に微細化するプロセスであり、結晶粒の微細化には有効な手段である。そこで我々は、skutterudite 型化合物の一つである CoSb_3 粉末に MG 処理を施して結晶粒を微細化し、その焼結体試料の熱電特性、特に熱伝導率がどのような影響を受けるかを検討してみた。

2 実験方法

Co (99.9%)と Sb (99.9999%)の粉末を 1:3 の比になるように秤量し、石英管中に真空封入して 800°C で 18 時間加熱して反応させた。反応を終えた試料は乳鉢により手で粉碎した後、ステンレス製ボール (直径 12mm) 5 個とともに、ステンレス製ポット (容量 70ml) に入れ、ポット内部を真空またはアルゴンガス雰囲気にして 15 分から最大 30 時間まで MG を行った。MG には SPEX8000 ミキサーミルを使用した。MG 後の試料はカーボンダイスに詰め、 10^{-5}torr の真空中において温度 650°C 、圧力 10MPa の条件で 1 時間ホットプレスを行った。得られた焼結体試料について、X 線回折による相同定、 10^{-5}torr の真空中での直流四端子法による電気抵抗率および熱電能の測定、レーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定、SEM による組織観察などを行った。

3 結果と考察

800°C で 18 時間熱処理後の試料は立方晶の skutterudite 型構造の単相試料であった。この試料を真空中で MG 処理したところ、MG 後の試料の X 線回折パターンは Fig.1 に示したように、MG 時間の増加に伴いブロードとなっていく、MG2 時間後の試料では立方晶の CoSb_3 のほか、斜方晶の CoSb_2 の回折ピークが出現した。 CoSb_2 の回折ピークは MG 時間の増加に伴い強くなり、MG30 時間では CoSb_3 の回

折ピークとほぼ同程度となった。MG 処理に引き続きこれらの試料をホットプレスしたところ、MG10 時間後の試料まで CoSb_3 単相試料が得られた。

ホットプレス後の試料の組織を SEM により観察したところ、MG 処理を加えた試料の方が結晶粒が小さく、密度も高くなっているのが確認された。

Fig.2 は MG 処理時間を 0 時間 (MG 処理なし) から 30 時間まで変えて行い、処理後の粉末をホットプレスして得られた焼結体試料の電気抵抗率が温度に

Fig.1 X-ray diffraction patterns of CoSb_3 powders as a function of the MG-time. MG treatment was carried out under vacuum.

Fig.2 Temperature and MG-time dependence of electrical resistivity of hot pressed CoSb_3 .

どのように依存するかを示したものである。MG 処理を加えていない試料の電気抵抗率は温度の上昇に伴いゆるやかに上昇し、金属的な振る舞いを示す。MG 処理 15 分の試料は電気抵抗率は若干大きくなるものの同様に金属的な振る舞いを示し、傾向は MG 処理を加えていない試料とほとんど変わらない。しかしながら、MG 処理を 1 時間加えた試料では、電気抵抗率は温度の上昇とともに小さくなる半導体的振る舞いを示し、また、電気抵抗率の値も大きくなる。MG 処理 1 時間以上では、MG 時間が増加してもその傾向はほとんど変化しない。MG 処理により電気抵抗率が大きくなったのは、試料の結晶粒が小さくなり、結晶粒界での抵抗が増大したためであると考えられる。

Fig.3 は熱電能の温度依存性を示したものである。MG 処理を加えていないものおよび MG 時間 15 分のは、熱電能の符号は正であり、熱電能の温度依存性も小さい。MG 処理を 1 時間以上加えた試料では熱電能の符号は負となり、温度の上昇とともにその絶対値は小さくなる傾向があるが、低温 (<400℃) では MG 処理を加えていない試料および MG 時間 15 分の試料に比べるとかなり大きくなっている。また、電気抵抗率の場合と同様、MG 処理時間が 1 時間以上の場合は、処理時間を増加させてもその傾向はほとんど変化しない。

Fig.4 は以上の結果から出力因子 α^2/ρ を計算して示したものである。MG 処理を加えていない試料の出力因子は、300℃付近までなだらかに変化した後、

Fig.3 Temperature and MG-time dependence of thermoelectric power of CoSb₃.

Fig.4 Temperature and MG-time dependence of power factor of CoSb₃.

Fig.5 Temperature and MG-time dependence of thermal conductivity of CoSb₃.

温度の上昇に伴い急激に小さくなる。MG 処理 15 分の試料は 300℃付近で最大値を示した後、温度の上昇とともに低下し、400℃以上では MG 処理を加えていない試料とほぼ同程度の値となる。MG 処理 1 時間以上の試料では、200℃付近で最大値を示した後、温度の上昇とともに低下する。また、値は MG 処理を加えていない試料に比べてかなり小さくなる。

Fig.5 は、レーザーフラッシュ法により評価した試料の熱伝導率の温度依存性を示したものである。MG 処理を加えていない試料の熱伝導率は 300℃付近ま

で温度の上昇に伴い大きく低下するが、それ以上の温度では若干増加する傾向が見られる。MG 処理時間の増加に伴い熱伝導率は低下していく。また、MG 処理時間の長い試料では熱伝導率の温度依存性は小さい。この現象も電気抵抗率の場合と同様、MG 処理を加えた試料では結晶粒界密度が増大し、フォノンの散乱が強く起こるためであると考えられる。

Fig.6 は性能指数 $\alpha^2/(\rho \cdot \kappa)$ を計算したものである。MG 処理を加えていない試料では温度の上昇に伴い性能指数は緩やかに増加し、300℃付近で最大値をとり、それ以上の温度では温度の上昇に伴い性能指数は低下していく。MG 処理時間が長くなると性能指数がピークを示す温度は 200℃付近となる。また、性能指数は MG 処理を加えていない試料に比べて小さくなった。

以上のように CoSb₃ について MG 処理を加えることにより熱伝導率を低下させることができたが、性能指数の向上には至らなかった。性能指数の低下の一番の原因は MG 処理により試料の電気抵抗率が増大したためであると考えられる。

さらに、本実験においては、1 時間以上の MG 処理を加えた試料が負の熱電能を示した。この原因についてまず考えられることは MG 処理に用いた容器およびボールから試料への不純物の混入である。容器およびボールはステンレス製であるので、混入が考えられる主な元素として Fe, Ni, Cr を挙げることができる。このうち、Ni については、一部が Co と置換し、置換された試料は n 型を示すことが報告されている²⁾。Fe についてはほとんど Co と置換しないこと、また、伝導については p 型になる、n 型になるという異なる結果の報告があり^{2,4)}、はっきりしない。

一方、MG 処理中において試料の酸化または Sb の欠損が起こったということも考えられる。そこで、雰囲気アルゴンガス中に変えて MG 処理を試みた。

Fig.7 は MG 処理をアルゴンガス中で行った試料の熱電能の温度依存性を示したものである。アルゴンガス中で MG 処理を行った試料は MG10 時間の試料でも p 型であり、その振る舞いは真空中 10 時間 MG 処理した試料よりもむしろ MG 処理を加えていない試料によく似ている。真空中における方が試料が酸化されにくく、また蒸発による Sb の欠損が起こりやすいことを考えれば、Fig.3 に示したような MG 処理により n 型に変化する現象は MG 中において Sb の蒸発が

Fig.6 Temperature and MG-time dependence of figure of merit of CoSb₃.

Fig.7 Temperature and MG-time dependence of thermoelectric power of CoSb₃. MG treatment was carried out in Ar gas.

起こり、試料中に微細に Sb の欠損部分が生じたためではないかと推測される。実際、Sb の欠損により CoSb₃ の熱電能が n 型になることが報告されている⁵⁾。現時点では、MG 処理により熱電能が p 型から n 型に変化した原因を断定することはできないが、今後、Co を Fe, Ni で置換した時の熱電特性の変化や、MG 処理に用いる容器およびボールを他の材質に変えて

みることなどを検討していきたいと考えている。

の欠損などが考えられるが、現在のところ明らかでない。

4 ま と め

- (1) skutterudite 型構造を持つ CoSb₃ 粉末に MG 処理を加え、MG 処理が電気抵抗率、熱電能、熱伝導率など熱電特性に及ぼす影響を調べた。
- (2) MG 処理を加えていない CoSb₃ は p 型伝導を示したのに対し、MG 処理を 1 時間以上加えた試料は n 型伝導を示した。
- (3) MG 処理を加えることにより、熱電能の絶対値は上昇し、熱伝導率は小さくなったが、電気抵抗率は大きくなった。結果として MG 処理を加えた試料の性能指数は加えていない試料に比べ若干低い値となった。
- (4) MG 処理により伝導の型が p 型から n 型に変化した理由として、MG 中における試料容器、ボールから試料への不純物の混入、MG 中における試料中の Sb

文 献

- 1) T. Caillat, A. Borshchevsky and J. -P. Fleurial : Proc. XI Int. Conf. on Thermoelectrics, Arlington (USA), (1992)98.
- 2) J. -P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky : Proc. XIII Int. Conf. on Thermoelectrics, AIP Press, New York, Kansas (USA), (1995)40.
- 3) J. -P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky : Proc. XIII Int. Conf. on Thermoelectrics, AIP Press, New York, Kansas (USA), (1995)3.
- 4) J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales : J. Appl. Phys., 78(1995)1013.
- 5) L. D. Dudkin and N. Kh. Abrikosov : Sov. Phys. Solid State, 1(1959)126.