研 究

Sn_xCo₄Sb₁₂ スクッテルダイトの熱電特性に及ぼすスズ原子挿入の効果

滝沢 博胤, 伊藤 雅之, 上田 恭太, 遠藤 忠

東北大学大学院工学研究科材料化学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07.

Effect of Tin-atom Insertion on Thermoelectric Properties of Sn_xCo₄Sb₁₂ Skutterudite

Hirotsugu Takizawa, Masayuki Ito, Kyota Uheda and Tadashi Endo

Dept. Mater. Chem., Graduate School of Eng., Tohoku University, Aoba-yama 07, Sendai 980-8579.

Received June 22, 2000

SYNOPSIS

Thermoelectric properties of tin-filled skutterudites, Sn_xCo₄Sb₁₂, are evaluated. The tin-filled compounds were synthesized under high pressure and temperature condition from powder mixture of CoSb₃ and elemental tin. The tin-filled compounds exhibit n-type semiconducting behavior indicating that the incorporation of tin atoms causes the formation of a donor level. A remarkable reduction in the thermal conductivity was achieved by tin insertion. Thermal conductivity of the tin-filled sample is two orders of magnitude lower than that of the unfilled CoSb₃. Effect of void filling on the thermoelectric properties of Sn_xCo₄Sb₁₂ is compared to that of other filled skutterudites. It is concluded that tin atom is a better "rattler" in the CoSb₃ host lattice.

KEY WORDS

skutterudite, thermoelectric properties, thermal conductivity, rattling effect

1 緒 言

スクッテルダイト (skutterudite) とは CoAs₃ の鉱物名であるが, 最近では同型の化合物群の総称としても用いられる. 立方晶系 (空間群 *Im*3) に属し, ペロブスカイト型構造に類似した結晶構造である (Fig.1). 9族遷移金属の pnictides (リン化物, ヒ化物, アンチモン化物の総称) のうち TX₃ 組成のものがこの構造を有し, この他には NiP₃ が同型となる. 構造的特徴として, 頂点共有で連結した 8 つの TX₆-八面体 ((TX₆)₈ クラスタ) の中心に "大きな空隙" が存在することが挙げられる¹⁾. この空隙は単位格子の体心位置を占め, アルカリ金属や希土類金属などのサイズの大きい金属原子を収容することができる. その結果として, フィルド・スクッテルダイト (filled-skutterudite) と呼ばれる充填構造 (化学式: MT₄X₁₂) が導かれる²⁻⁵⁾. スクッテルダイト構造が 9族遷移金属 (Co, Rh, Ir) の化合物に出現するのに対し, フィルド・スクッテルダイト構造が 8族遷移金属 (Fe, Ru, Os) の化合物に出現することから, 体心位置の M 原子も化学結合に寄与し, 骨格構造の安定化に寄与していると考えることができる.

スクッテルダイト型化合物は高いキャリア移動度を有し,

熱電変換材料として有望視されているが, 格子熱伝導率が高いという問題がある^{6,7)}. 一方, フィルド・スクッテルダイト型化合物は, 体心位置を占有する原子が大きな熱振動を示すことから (rattling 効果), フォノン散乱による熱伝導率の低減が可能であり, 熱電変換材料の新しい設計指針という観点から注目されている⁸⁾.

スクッテルダイト型化合物の中で, 熱電特性の最も優れた物質は CoSb₃ であるが, 9族遷移元素の化合物である CoSb₃ は価電子論的にスクッテルダイト骨格が安定であるため, 体心位置に原子を充填することは通常は困難である. 例えば, CoSb₃ への Ce の充填率は 10% 以下であり, 高充填率を果たすには Co を Fe で置換 (Ce₃Co_{4-x}Fe_xSb₁₂ の形成) して電荷を補償しなければならない^{9,10)}. 一方, 8族遷移金属を TX₆-八面体の中心金属としてしまうと, 骨格構造を安定化するために M 原子は結合に大きく寄与しなければならず, 期待ほどには rattling しないように思われる.

空間的に疎な結晶構造への原子挿入の場として高圧力場は有効であり, 著者らは超高圧力場を反応場とすることにより CoSb₃ 骨格の空格子位置に種々の 14 族原子を挿入できること

を示した¹¹⁾。また、このようにして形成されたフィルド・スクッテルダイト型化合物 $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ では、挿入された Sn 原子が大きな熱振動を示すことを明らかにした^{12,13)}。

本研究では、 $\text{CoSb}_3(\text{Co}_4\text{Sb}_{12})$ 母格子に Sn 原子を挿入した $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の熱電特性を他のフィルド・スクッテルダイト型化合物と比較し、Sn 原子挿入の効果を考察する。

2 試料および実験方法

出発原料には純度 99.9% 以上の Co, Sb 及び Sn 粉末を用いた。Co 及び Sb 粉末を化学量論比に混合し、石英管に真空封入した後、873K で 86.4ks 加熱した。急冷後の試料を粉碎・再混合し、同様の反応を 3 回繰り返して均質な CoSb_3 単一相を得た。次に Sn 粉末と CoSb_3 粉末を $x:4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の比で混合し、ベルト型高圧装置を用いて 8GPa, 823K の条件下で 1.8ks 反応後、急冷・除圧して $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ を合成した。粉末 X 線回折により結晶相の同定と格子定数の算出を行い、また、直流四端子法ならびに定常法により電気抵抗率、熱電能、熱伝導率を測定した。

3 実験結果および考察

高温・高圧下での原子挿入反応により、スクッテルダイト型 CoSb_3 の空隙サイト (体心位置) に Sn 原子を挿入した $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 単一相が得られた。粉末 X 線回折データの Rietveld 解析により結晶構造を精密化した結果、体心位置を占有する Sn 原子は異常に大きな等方性原子変位パラメータを有することが判明した^{12,13)}。Sn 原子の等方性原子変位パラメータは挿入量 (x) にはほとんど依存せず、体心位置を中心とした変位の大きさは室温で約 0.03nm になる¹³⁾。この変位は他のフィルド・スクッテルダイト型化合物と比較しても

異常に大きく、12 配位空隙を形成する Sb 原子との結合がきわめて弱いことを示唆する。

高圧反応後の試料は金属光沢を呈し、いずれの組成においても相対密度が 97% 以上の緻密な焼結体を得られた。これらの焼結体を用いて熱電特性の評価を行った。Fig.2 に得られた試料の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。いずれの試料も粗大粒子と粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒子からなる緻密な組織となっている。Sn 含有量の違いによる微細構造の変化は認められなかったことから、以下に述べる $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の輸送特性の変化は Sn 原子挿入の効果を直接反映していると考えることができる。

Figs.3, 4 に電気抵抗率と熱電能の測定結果を示す。母体の CoSb_3 は p 型半導体であるが、Sn 原子を挿入した $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ はいずれも n 型となった。 $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 < x \leq 1$) の電気抵抗率は Sn 原子の挿入量の増加とともに単調に減少し、一方、熱電能の絶対値は小さくなる傾向が認められた。これらの結果から Sn 原子の挿入によりドナー準位が形成され、挿入量の増加とともにキャリア濃度が単調に増加してゆくことが示唆される。このように充填原子がドナーとして作用する現象は、La や Tl を挿入した CoSb_3 においても認められている^{14,15)}。しかし、La 系や Tl 系では、空隙位置の 10% 以下の挿入において半導体性が失われ金属伝導を示すのに対し^{14,15)}、本系では Sn 原子の充填率が 100% においても母体の半導体性を保持している。これはサイズの大きな La や Tl 原子が、母格子の 12 配位空隙 (Fig.1) を取り囲む Sb 原子と結合するのにに対し、サイズの小さな Sn 原子はきわめてゆるやかに結合していることを裏付ける。実際、La 系や Tl 系では、母格子の電荷補償をしない限り最大充填率は 22~23% であり、空隙位置への原子挿入が価電子論的な制約を受けていることを意味する。

Fig.1 Crystal structure of CoSb_3 (skutterudite-type).

Fig.2 SEM images of $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ prepared at 8 GPa and 823 K.

Fig.3 Electrical resistivity versus temperature for Sn-filled skutterudites, $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Fig.4 Thermoelectric power versus temperature for the same Sn-filled samples shown in Fig.3.

Fig.5 に $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1.0$) の格子熱伝導率 (κ_L) の測定結果を他のフィルド・スキテルダイト化合物¹⁴⁻¹⁶⁾とともに示す。格子熱伝導率は、測定された熱伝導率 (κ_{Total}) の値から Wiedemann-Franz 則を用いて伝導電子による寄与 (κ_e) を差し引いて算出した。 κ_e の値は κ_L に比べきわめて小さく、本系の全体の熱伝導率は κ_L に支配されている。 Sn 原子の挿入によ

り格子熱伝導率は母体の CoSb_3 に比べ2桁低減され、かつ他のフィルド・スキテルダイト化合物と比べてもきわめて低い値となった。 La や Tl に比べサイズが小さく、かつ原子量の小さい Sn 原子の挿入によって、最も効果的な格子熱伝導率の低減が引き起こされている点に注目したい。

フィルド・スキテルダイト化合物における格子熱伝導率

Fig.5 Lattice thermal conductivity versus temperature for several filled-skutterudites: Sn_xCo₄Sb₁₂ (this work), La_xCo₄(Sb,Sn)₁₂ [14], Tl_xCo₄(Sb,Sn)₁₂ [15], and YbFe₄Sb₁₂ [16].

の低減は、スクッテルダイト母格子とゆるやかに結合した充填原子が大きな熱振動を示し、フォノンを散乱するために引き起こされる。このような rattling 現象の目安の一つとして、平衡位置からの変位の振幅を表す原子変位パラメーター (ADP: atomic displacement parameter) が用いられる。前述のように、Sn_xCo₄Sb₁₂ の Sn 原子の原子変位パラメーターは La_xCo₄Sb₁₂ や Tl_xCo₄Sb₁₂ 中の La 原子や Tl 原子の値¹⁵⁾ に比べ数倍大きく、Sn 原子は空洞内で大きく振動していると推測される。この大きな熱振動がフォノンの進行を妨げ、格子熱伝導率の大幅な低減に寄与していると考えられる。

空隙位置への原子挿入量に対するスクッテルダイト母格子の伸長割合は、Sn 系¹³⁾、La 系¹⁴⁾、Tl 系¹⁵⁾ のいずれも同程度である。さらに電荷補償した Ce_yCo_{4-x}Fe_xSb₁₂¹⁰⁾ においても同等の格子伸長が認められる。すなわち、12 配位空隙への挿入原子のサイズに依らず、母格子が一定の伸長を示していることになり、この伸長が挿入原子の空隙内での平均二乗変位によってもたらされていると考えられる。結晶構造精密化の結果、Sn 原子は 12 配位空隙を押し広げて侵入することが示された¹³⁾。その結果、空隙を形成する Sb 原子団中の Sb-Sb 最近接距離は、0.2854nm (CoSb₃) から 0.2884nm (SnCo₄Sb₁₂) まで単調に増大する¹³⁾。種々の遷移金属アンチモン化合物における Sb-Sb ダイマー距離がいずれも 0.284~0.288nm^{17,18)} の範囲にあることを考慮すると、Sn 系では最大充填量において 12 配位空隙は限界まで膨張していると考えられる。各系の格子定数が全て最大値 $a = 0.912\text{nm}$ 付近に収斂するのは、12 配位空隙の膨張の限界により説明できる。CoSb₃ 母格子における 12 配位空隙の capacity は

直径 0.378nm 程度と見積もられている¹⁾。従って、La, Tl, Ce 原子 (12 配位金属半径はそれぞれ 0.188, 0.171, 0.183nm) に比べ、サイズの小さい Sn 原子 (0.158nm) が空洞内で "rattling" を示すのに最も都合の良い状況にあると結論できる。

4 結 言

CoSb₃ の体心位置の空洞に Sn 原子を挿入した Sn_xCo₄Sb₁₂ の熱電特性を評価した結果、母体の CoSb₃ に比べ著しい格子熱伝導率の低下が認められた。その要因は空隙内での Sn 原子の rattling によるものと考えられ、他のフィルド・スクッテルダイト化合物の場合と比較して、Sn 原子が最も効果的に作用することが明らかとなった。12 配位空隙内での Sn 原子の挙動や母格子との結合性の理解は rattling 効果の本質を解明する上で不可欠である。今後は振動スペクトルの観測などにより現象の理解を深める必要がある。

本系では、Sn 原子の挿入によっても母体の半導体的バンド構造は保持されており、適度なドーピングにより熱電特性の向上が期待できる。

謝 辞

熱伝導率の測定にご協力頂いた George S. Nolas 博士 (R&D Division, Marlow Industries, Inc., Texas, USA) に厚くお礼申し上げます。本研究の一部は文部省科学研究費補助金により行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) G.A.Slack: "Design Concepts for Improved Thermoelectric Materials", in Thermoelectric Materials-New Directions and Approaches, edited by T.M.Tritt, M.G.Kanatzidis, H.B.Lyon, Jr. and G.D.Mahan (Mater. Res. Soc. Proc. 478, Pittsburgh, PA) (1997)47-54.
- 2) D.J.Braun and W.Jeitschko: "Ternary Arsenides with LaFe₄P₁₂-type Structure", J. Solid State Chem., **32**(1980)357-363.
- 3) F.Grandjean, A.Gerard, D.J.Braun and W.Jeitschko: "Some Physical Properties of LaFe₄P₁₂ type Compounds", J. Phys. Chem. Solids, **45**(1984)877-886.
- 4) N.T.Stetson, S.M.Kauzlarich and H.Hope: "The Synthesis and Structure of Two Filled Skutterudite Compounds: BaFe₄Sb₁₂ and BaRu₄Sb₁₂", J. Solid State Chem., **91**(1991)140-147.
- 5) B.C.Sales, D.Mandrus and R.K.Williams: "Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials", Science, **272**(1996)1325-1328.
- 6) J.W.Sharp, E.C.Jones, R.K.Williams, P.M.Martin and B.C.Sales: "Thermoelectric Properties of CoSb₃ and Related Alloys", J. Appl. Phys., **78**(1995)1013-1018.
- 7) 小柳剛, 長本泰征: "スクッテルダイト系化合物熱電材料", セラミックス, **33**(1998)156-160.
- 8) G.S.Nolas, G.A.Slack, D.T.Morelli, T.M.Tritt and A.C.Ehrlich: "The Effect of Rare-Earth Filling on the Lattice Thermal

- Conductivity of Skutterudite", *J. Appl. Phys.*, **79**(1996)4002-4008.
- 9) C.Uher, B.Chen, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner: "Transport Properties of Partially-Filled $\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ", in *Thermoelectric Materials-New Directions and Approaches*, edited by T.M.Tritt, M.G.Kanatzidis, H.B.Lyon, Jr. and G.D.Mahan (Mater. Res. Soc. Proc. 478, Pittsburgh, PA) (1997)315-320.
- 10) D.T.Morelli, G.P.Meisner, B.Chen, S.Hu and C.Uher: "Cerium Filling and Doping of Cobalt Triantimonide", *Phys. Rev. B*, **56** (1997)7376-7383.
- 11) H.Takizawa, K.Miura, M.Ito, T.Suzuki and T.Endo: "Atom Insertion into the CoSb_3 Skutterudite Host Lattice under High Pressure", *J. Alloys Compounds*, **282**(1999)79-83.
- 12) 滝沢博胤, 伊藤雅之, 上田恭太, 遠藤忠: "CoSb₃系フィルドスキュテルダイトの高圧合成と結晶構造精密化", 粉体および粉末冶金, **46**(1999)1113-1117.
- 13) H.Takizawa, M.Ito, K.Uheda and T.Endo: "Synthesis and Thermoelectric Properties of Tin-Filled Skutterudites, $\text{Sn}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**(2000)530-534.
- 14) G.S.Nolas, J.L.Cohn and G.A.Slack: "Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites", *Phys. Rev. B*, **58**(1998)164-170.
- 15) B.C.Sales, B.C.Chakoumakos and D.Mandrus: "Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites", *Phys. Rev. B*, **61**(2000)2475-2481.
- 16) N.R.Dilley, E.D.Bauer, M.B.Maple et al.: "Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ ", *Phys. Rev. B*, **61**(2000)4608-4614.
- 17) G.Brostigen and A.Kjekshus: "Bonding Schemes for Compounds with the Pyrite, Marcasite and Arsenopyrite Type Structures", *Acta Chem. Scand.*, **24**(1970)2993-3012.
- 18) J.C.Donaldson, A.Kjekshus, D.G.Nicholson and T.Rakke: "Properties of TiSb_2 and VSb_2 ", *J. Less-Common Metals*, **41** (1975)255-263.