研 究

 $\text{Y}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ の熱電性能に及ぼす Y 充填量の影響

唐 新峰, 陳 立東, 織部 信次, 潘 偉, 後藤 孝, 平井 敏雄

東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Effects of Y Filling Fraction on Thermoelectric Properties of $\text{Y}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$

Xinfeng Tang, Lidong Chen, Shinji Oribe, Wei Pan, Takashi Goto and Toshio Hirai

Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577.

Received May 10, 2000

SYNOPSIS

Filled skutterudite compounds, $\text{Y}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($x=0\sim1.0$, $y=0\sim0.4$), were synthesized by solid state reaction and melting methods using Co, Fe, Sb, $\text{YCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ powders and Y ingot as source materials. The Rietveld analysis suggests that Y^{3+} ions were filled in the Sb-icosahedron voids of skutterudite structure. The rattling effect of Y^{3+} ions filling in the voids were stronger than that of Ce^{3+} or La^{3+} ions. The lattice thermal conductivity decreased with increasing Y filling fraction, and reached the minimum values at $y=0.3$. With increasing Y filling fraction, the electrical conductivity decreased and the Seebeck coefficient increased. The maximum ZT value of 0.7 at 750 K was obtained for $\text{Y}_{0.08}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{3.2}\text{Sb}_{12}$.

KEY WORDS

filled skutterudite, synthesis, filling fraction, thermoelectric properties

1 緒 言

熱電変換材料の高性能化には、キャリア濃度の最適化による性能因子 ($\alpha^2\sigma$; α : ゼーベック係数, σ : 電気伝導度) の向上と熱伝導度の低減が必要である。熱伝導度の低減のために、固溶原子や粒界による散乱などが試みられているが^{1,3)}、このような散乱機構では電気伝導度も低下することが多い。一方、近年、ガラス質材料のような低い熱伝導度を有し、結晶質材料のような高い電気伝導度を持つ、いわゆる“フォノンガラス—電子結晶”の探索が行われている⁴⁻⁶⁾。その中でも特に CoSb_3 に代表されるスキュテルダイトでは、結晶構造中の Sb の 20 面体空洞に金属原子が充填した、いわゆる充填スキュテルダイト化合物は“フォノンガラス—電子結晶”の挙動を示すため、新しい高性能熱電材料として期待されている^{5,6)}。これらの充填スキュテルダイト化合物は、高い電気伝導度と比較的高い熱電能を持ちながら、充填原子の Sb の 20 面体空洞内での rattling により格子熱伝導度が低減される⁵⁻¹⁰⁾。Sales ら^{5,6)}は充填原子の rattling は、充填原子のイオン半径が小さいほど rattling 振幅が増大し、熱伝導度の低減が大きいと報告している^{5,11)}。これまで充填原子としては主にランタノイド元素が用

いられていたが¹²⁻¹⁸⁾、それ以外の元素の充填によるスキュテルダイトの熱的、電気的性質への影響については知られていない。

しかし、充填原子の種類、特に充填原子のイオンサイズおよび価数は充填スキュテルダイト化合物の熱的、電気的性質に大きな影響を及ぼすものと考えられる。本研究では、一般のランタノイド元素と同じ 3 価で、イオンサイズが小さい Y^{3+} イオンを充填したスキュテルダイト化合物 ($\text{Y}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$) の合成を試み、 Y^{3+} イオン充填による熱的、電気的性質の変化について調べた。

2 実験方法

2.1 試料の作製

固相反応法では、出発原料には Co (99.99%), Fe (99.99%), Sb (99.9999%), $\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) の粉末を用いた。Co, Sb, Fe 及び $\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を秤量混合し、ペレットを作製した。923~1053K, 172.8ks で、Ar-7% H_2 の雰囲気において固相反応を行った。溶融法では、高純度 Fe (99.99% 塊状), Co (99.96% 粒状) と Sb (99.9999% 粒状), および Y (99.9% 削状) を出発原料に用いた。

秤量した金属原料は真空中 (10^{-3} Pa) において、カーボンにコートした石英管に封入し、1473K, 108ks で溶融した後、急冷凝固した。得られた試料を粉砕し、再度ペレット状に成型し、石英管に封入し、973K, 604.8ks で熱処理を行った。固相反応および溶融法で得られた試料を粉砕し、HCl と HNO₃ の混酸により処理して不純物相を除去した。得られた単相の Y_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 粉末を出発原料として、873K, 900s, 真空中において PAS (Plasma Activated Sintering) 焼結法を用いて焼結した。

2.2 特性評価

得られた試料の相および格子定数を粉末 X 線回折法 (リガク: RAD-C, CuK α) により調べた。X 線回折データよりリートベルト解析法を用いて構造解析を行った。試料の組成を ICP 発光分光分析法により決定した。焼結体の密度をアルキメデス法により測定した。電気伝導度を直流四端子法によりアルゴン雰囲気中で測定した。試料に 0~10K の温度差を生じさせて熱起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。真空中でレーザーフラッシュ法 (真空理工: TC-7000 型) により熱伝導度の測定を行った。いずれの測定も室温から 800K までの温度範囲で行った。

3 結果と考察

3.1 Y_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ の相組成と構造

$x=0\sim 1.0$, $y=0\sim 0.4$ の組成範囲において固相反応法および溶融法により単相の試料が得られた。Fig.1 に Y_{0.2}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb₁₂ 粉末の X 線回折パターンを示す。すべての回折線は充填スクテルダイト化合物のピークと一致した。得られた単相 Y_{0.2}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb₁₂ の X 線回折データのリートベルト解析により構造解析を行った。リートベルト解析で得られた Y の充填量 (y) は ICP の分析結果とほぼ一致し、また、良い信頼性因子 ($R_1=0.0558$, $R_F=0.0404$, $S=1.3683$) が得られた。Y_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ の格子定数は Y の充填量 (y) によらずほぼ一定値であった。こ

Fig.1 X-ray diffraction pattern of Y_{0.2}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb₁₂.

れは Sb の 20 面空洞の大きさ (空洞半径: $r=1.89\text{\AA}$) に対して、Y³⁺ のイオンサイズ ($r=0.89\text{\AA}$) が小さいためと考えられる。リートベルト解析結果から得られた Y 原子の熱振動係数 (B_Y) は約 7.5 で、Co/Fe や Sb の原子熱振動係数 ($B_{Co/Fe}=0.3$, $B_{Sb}=0.3$) より大きいことから、Y³⁺ イオンの rattling 効果は大きいことが示唆される。本研究で得られた B_Y の値は Sales ら⁹ が報告した La_{0.75}Fe₃CoSb₁₂ 中での値 ($B_{La}=2$) や Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb₁₂ 中での値 ($B_{Ce}=6$)¹⁹ より大きい。これは Y³⁺ のイオンサイズ ($Y^{3+}=0.89\text{\AA}$) が Ce³⁺ および La³⁺ の値より小さい ($Ce^{3+}=1.03\text{\AA}$, $La^{3+}=1.01\text{\AA}$) ためと考えられる。

3.2 熱的性質

Fig.2 に各種組成の Y_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ の熱伝導度 (κ) の温度依存性を示す。Fe が Co サイトを置換すると、 κ が顕著に減少するとともに、その温度依存性も小さくなった。また、Y の充填によって κ はさらに低下し、 κ は Y の充填量の増加とともに減少した。

熱伝導度 (κ) はフォノン伝導による成分 (κ_L) と電子伝導による成分 (κ_C) の和で表わされる。

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_C \quad (1)$$

κ_C は Wiedemann-Franz 則によって次式で計算される。

$$\kappa_C = L\sigma T \quad (2)$$

ここで、Lorenz 数 (L) は文献値 ($2 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$) を用いた⁹。(1) 式および (2) 式により κ_L を求めた。室温および 800K における Y_yFe_{0.8}Co_{3.2}Sb₁₂ の κ_L と Y 充填量の関係を Fig.3 に示す。比較のために Ce_{0.3}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb₁₂ の κ_L を図中に示す¹⁹。室温および 800K では κ_L は $y=0.3$ で極小値を示した。充填量が同じ $y=0.3$ で比較すると、Y を充填した方は Ce を充填した場合より κ_L は小さかった。これは Y³⁺ のイオンの半径 ($0.89\text{\AA}$) が Sb の 20 面体空

Fig.2 Temperature dependence of thermal conductivity for Y_yFe_{0.8}Co_{3.2}Sb₁₂.

洞半径 (1.89 Å) と比べて十分小さいため, 充填した Y 原子が rattling を起こし, フォノン散乱が強くなって, 熱伝導度が低下したためと考えられている。

3.3 電気的性質

Fig. 4 に $Y_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の電気伝導度に及ぼす Y の影響および温度依存性を示す。電気伝導度は Y の充填量の増加とともに低下した。 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 中では Co は 3 価, Fe は 2 価であると考えられている¹⁹。Co サイトの Fe の置換により価電子が不足

Fig. 3 Relationship between Y filling fraction and lattice thermal conductivity for $Y_yFe_{0.8}Co_{3.2}Sb_{12}$.

Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity for $Y_yFe_{0.8}Co_{3.2}Sb_{12}$.

し, 新たな正孔が生じるため後述するように p 型伝導を示す。しかし, Y を充填すると, 価電子が補充され, キャリア (正孔) 濃度が減少し, 電気伝導度も低減する。Tang ら¹⁹ は 300~800K 温度範囲で $Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ の電気伝導度が $9.2 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1} \sim 7.1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ であることを報告した。本研究では Fe 置換量および充填原子の充填量がほぼ同様の $Y_{0.08}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb_{12}$ の電気伝導度は 300~800K において $9.66 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1} \sim 7.68 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ であり, $Ce_{0.12}Fe_{0.71}Co_{3.29}Sb_{12}$ とほぼ一致している。これは (Ce, or Y) $_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物では Ce と Y が共に 3 価で, 正孔濃度を減少させる割合が同程度であるためと考えられる。一方, Ba を充填した場合, 同じ充填量の場合では, Y や Ce を充填した化合物より電気伝導度が高いことが報告されている²⁰。 $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 中では Ba は 2 価であり, $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ へ電子の供給量は Y^{3+} より少ない。p 型伝導を示す $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ では, 同じ充填量の場合には $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ のキャリア濃度は $Y_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ のより大きく, 電気伝導度も高くなるものと考えられる。

Fig. 5 に各種組成の $Y_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ のゼーベック係数の温度依存性に及ぼす Y 充填量の影響を示す。いずれの組成でもゼーベック係数は温度の上昇につれて増大し, 650~800K 付近で極大を示した。また, Y 充填量の増加とともにゼーベック係数は増大した。ゼーベック係数の極大値は Y を充填していない $Fe_{0.9}Co_{3.1}Sb_{12}$ では $140 \mu\text{VK}^{-1}$ ¹⁹ であり, Y を充填した $Y_{0.08}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb_{12}$ の極大値は $190 \mu\text{VK}^{-1}$ であった。一方, Ce を充填した場合と比べて, ほぼ同じ充填量の Y を充填した試料のゼーベック係数は小さかった。一般に, ゼーベック係数はキャリア濃度の増加につれて減少し, キャリアの有効質量 (m^*) の増加につれて増加すると考えられる。 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ において, キャリアの有効質量は Ce の充填によって増大することが報告されている⁹。 Y を充填していない場合と比べて, Y を充填した試料のゼー

Fig. 5 Temperature dependence of Seebeck coefficient for $Y_yFe_{0.8}Co_{3.2}Sb_{12}$.

Fig.6 Temperature dependence of ZT for $Y_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$.

ベック係数が増大したのはCeを充填した場合と同じ傾向を有し、 m^* が増大したためかもしれない。

3.4 無次元性能指数 ZT

Fig.6に電気伝導度(σ), ゼーベック係数(α), 熱伝導度(κ)の測定値から求めた各種組成の $Y_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ の無次元性能指数(ZT)の温度依存性を示す。いずれの組成でも、 ZT は温度の上昇につれて増加し、600~800K付近で極大を示した。本実験では、 $Y_{0.08}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb_{12}$ が最大の ZT を示し、750K付近で約0.7を示した。

4 結 論

- (1) 固相反応法および溶融法により、 $x=0\sim1.0$, $y=0\sim0.4$ の組成範囲で単相 $Y_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 充填スクテルダイトを作製した。リートベルト法による構造解析の結果から、YはSbの20面体空洞に充填しているものと考えられる。
- (2) 格子熱伝導度(κ_L)はYの充填によって減少し、Yの充填量が約0.3($y=0.3$)において極小値を示した。Yが充填した方がCeやLaが充填した化合物より κ_L は小さかった。これは Y^{3+} のイオンサイズが Ce^{3+} や La^{3+} のイオンサイズよりも小さく、rattling効果が大きいと考えられる。
- (3) 電気伝導度はY充填量の増加とともに減少し、ゼーベック係数は増加した。
- (4) 無次元性能指数 ZT は温度の上昇とともに増加し、600~800K付近で極大を示した。

本研究で得られた最大の ZT は $Y_{0.08}Fe_{0.8}Co_{3.2}Sb_{12}$ 試料の0.7($T=750K$)であった。

文 献

- 1) J.-P.Fleurial, T.Caillat and A.Borshchevsky: "Skutterudite: An

Update", *In Proc. 16th Inter. Conf. on Thermoelectrics*, IEEE, (1997)1-11.

- 2) H.Anno, H.Tashiro, H.Kaneko and K.Matsubara: "Effects of PbS Doping on Thermal Conductivity of n-type $CoSb_3$ ", *In Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics*, IEEE, (1998)326-329.
- 3) S.Katsuyama: "High-performance Thermoelectric Materials Prepared by MG or MA Technique", *J. Jpn. Soc. Powd. And Powd. Metallurgy*, 46(1999)219-226.
- 4) G.L.Bennett: *CRC handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M.Rowe, CRC Press, New York, (1995).
- 5) B.C.Sales, D.Mandrus and R.K.Williams: "Filled Skutterudite Antimonides: A New class Thermoelectric Materials", *Science*, 272(1996)1325-1328.
- 6) B.C.Sales, D.Mandrus, B.C.Chakoumakos, V.Keppens and J.R.Thompson: "Filled Skutterudite Antimonides: Electron Crystal and Phonon Glasses", *Phys. Rev.*, B56(1997)15081-15089.
- 7) G.A.Slack and V.G.Tsoukala: "Some Properties of Semi-conducting $IrSb_3$ ", *J. Appl. Phys.*, 76(1994)1665-1671.
- 8) D.T.Morelli and G.P.Meisner: "Low Temperature Properties of the Filled Skutterudite $CeFe_4Sb_{12}$ ", *J. Appl. Phys.*, 77(1995)3777-3781.
- 9) T.M.Tritt, G.S.Nolas, G.A.Slack, A.C.Ehrlich, D.J.Gillespie and J.L.Cohn: "Low Temperature Transport Properties of the Filled and Unfilled $IrSb_3$ Skutterudite System", *J. Appl. Phys.*, 79(1996)8412-8418.
- 10) B.C.Chakoumakos, B.C.Sales, D.Mandrus and V.Keppens: "Disparate Atomic Displacement in Skutterudite-type $LaFe_3CoSb_{12}$, a Model for Thermoelectric Behavior", *Acta Cryst.*, B55(1999)341-347.
- 11) 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 Skutterudites", *J. Appl. Phys.*, 79(1996)4002-4008.
- 12) B.C.Sales, B.C.Chakoumakos and D.Mandrus: "Atomic Displacement Parameters and the Lattice Thermal Conductivity of Clathrate-like Thermoelectric Compounds", *J. Solid state Chem.*, 146(1999)528-532.
- 13) T.Caillat, A.Borshchevsky and J.-P.Fleurial: "Properties of Single Crystalline Semiconducting $CoSb_3$ ", *J. Appl. Phys.*, 80(1996)4442-4449.
- 14) B.X.Chen, J.-H.Xu, C.Uher, D.T.Morelli, G.P.Meisner, J.-P.Fleurial, T.Caillat and A.Borshchevsky: "Low-temperature Transport Properties of the Filled Skutterudites $CeFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ ", *Phys. Rev.*, B55(1997)1476-1480.
- 15) D.T.Morelli, G.P.Meisner, B.X.Chen, S.Q.Hu and C.Uher: "Cerium Filling and Doping of Cobalt Triantimonide", *Phys. Rev.*, B56(1997)7376-7383.

- 16) C.Uher, S.Q.Hu and J.H.Yang: "Cerium Filling and Lattice Thermal Conductivity of Skutterudites", In Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1998)306-309.
- 17) G.P.Meisner, D.T.Morelli, S.Q.Hu, J.H.Yang and C.Uher: "Structure and Lattice Thermal conductivity of Fractionally Filled Skutterudites: Solid Solutions of Fully Filled and Unfilled End Members", Phys. Rev. Lett., 80(1998)3551-3554.
- 18) G.S.Nolas, J.L.Cohn and G.A.Slack, "Effect of Partial Void Filling on the Lattice Thermal Conductivity of Skutterudites", Phys. Rev., B58(1998)164-170.
- 19) X.F.Tang, L.D.Chen, T.Goto and T.Hirai: "Thermoelectric Properties of $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ prepared by a Solid State Reaction", J. Japan Inst. Metals, 63(1999)1412-1415.
- 20) X.F.Tang, L.D.Chen, T.Goto and T.Hirai: "Effects of Ba Filling Fraction and Fe Content on Thermoelectric Properties of p-type $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ", unpublished.