

## 不純物 (In, Cd, Te) 添加によるCoSb<sub>3</sub>熱電特性

村 瀬 正 義\*・橋 本 博 貴\*\*・石 川 真 人\*\*

### Thermoelectric Characteristics of CoSb<sub>3</sub> by Addition of Impurities (In, Te, Cd)

Masayosi Murase, Hiroki Hashimoto and Mahito Ishikawa

This paper presents a result of study on the change of thermoelectric characteristics by adding some impurities. The impurities added were In and Cd which belong to the same series of Sb.

Other impurity tested was Te which also has similar crystal structure as Sb.

One of the interesting results was that addition of 1 w/o of In improved the characteristics, mean•while over addition of any impurities seeme to spoil the characteristics.

The best result so far obtained was the case of adding both In and Te of 0.5 w/o respectively.

A high thermoelectric figure of merit was obtained in this case, and the reason is presumably due to lower thermal conductivity and lower electrical resistivity resulted in this case.

#### 1. はじめに

スクッテルダイト化合物であるCoSb<sub>3</sub>は、その特異な電子構造に起因して大きなキャリア密度を持つ新しい中温度用（室温～500℃）での熱電発電素子として注目されている。また、この化合物は比較的熱伝導率が高いため、従来の熱電材料を越える性能は得られていない。そこで本研究では、その材料にSbと同じ列に属する不純物（In, Cb）及び結晶構造がアンチモンと似ているTeをそれぞれ1～10wt.%添加することによる熱電特性がどのように変化するかを調べた。また無添加とも比較をしたので報告する。

#### 2. 実験方法

まず始めに、プレス・シンター法によるCoSb<sub>3</sub>の作製手順を図－1に示す。

CoSb<sub>3</sub>の作製は、作製しようとする素子の組成条件に基づきそれぞれCo, Sbの粉末または粒を計量しCoSb<sub>3</sub>を作製する。この際、In, Te, Cdを条件に基づきそれぞれ1～10wt.%を添加しそれぞれの混合物を作製する。次にここで作製した混合物を混合粉碎する。この方法に自動乳鉢

---

\*電気工学科 \*\*電気工学専攻大学院生

法とPIES法とで混合粉碎を行った。粉碎時間はそれぞれ自動乳鉢法で6時間、PIES法で24時間という条件で混合粉碎を行った。そして、ここでできた混合物をガラス管に入れ真空に引いてふたをした物（カプセル法）と坩堝<sup>るつぼ</sup>に入れた物とに分けて真空熱処理炉に入れて、処理炉内を真空に引き、特性を比較検討のためそれぞれを400℃、5時間という一定条件で焼結をする。次にここでできた焼結物を1度粉碎し、その粉末を油圧プレス機で、2.7ton、30秒という条件で、一軸冷間加圧成型を2回し、バルク状の素子を作製した。こうしてできたCoSb<sub>3</sub>のゼーベック係数 $\alpha$ 、熱伝導率 $k$ 、電気抵抗率 $\rho$ を測定した。なお、ゼーベック係数 $\alpha$ は、熱起電力測定装置で、熱伝導率 $k$ は、レーザー・フラッシュ法熱定数測定装置で、電気抵抗率 $\rho$ は四探針抵抗率測定装置を使用して測定をした。また蛍光X線分析装置を使用して素子の成分分析も行った。

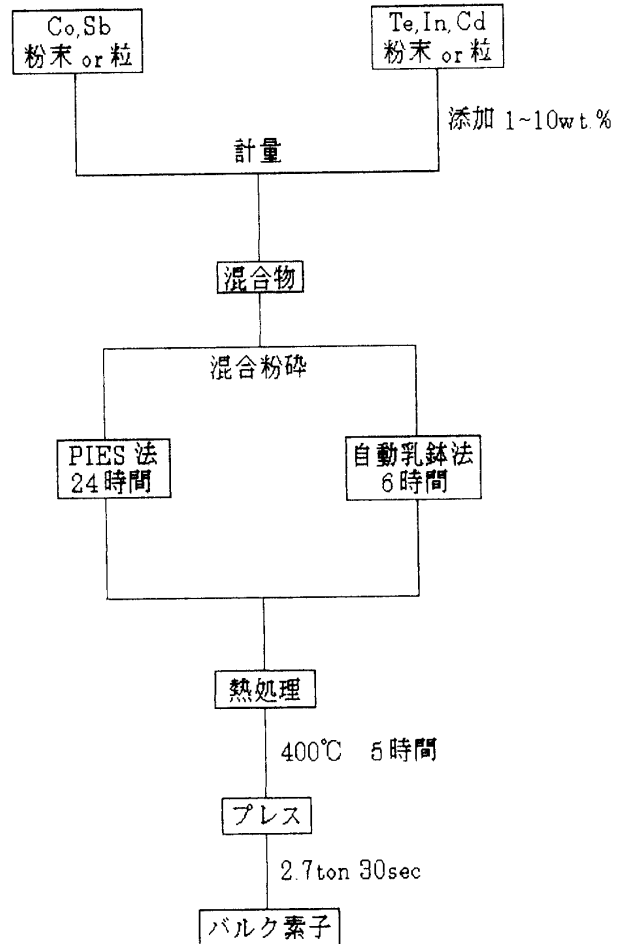


図-1 プレスシンター法によるCoSb<sub>3</sub>の作製行程図

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 無添加 CoSb<sub>3</sub>

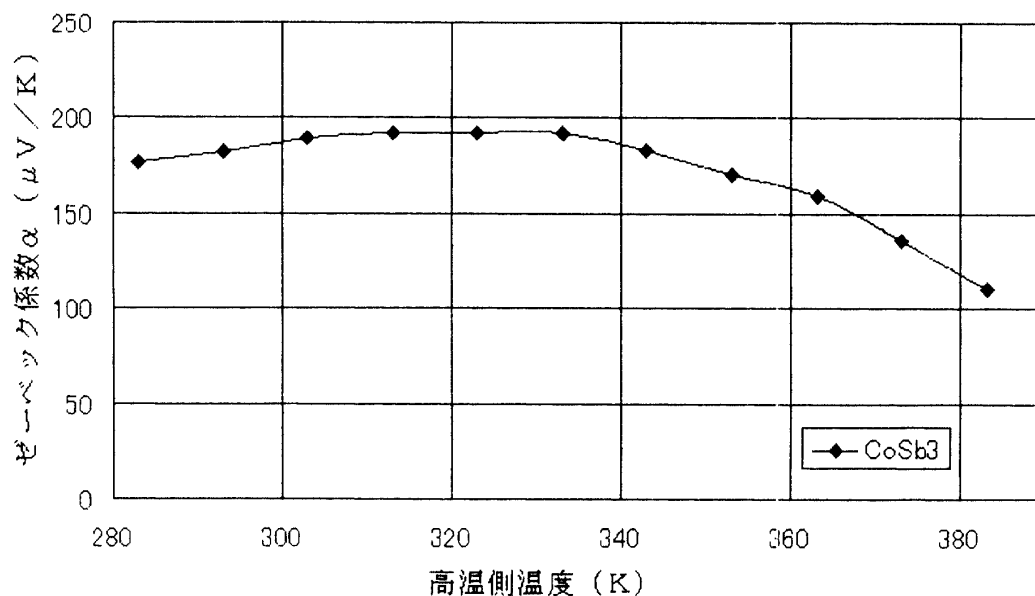
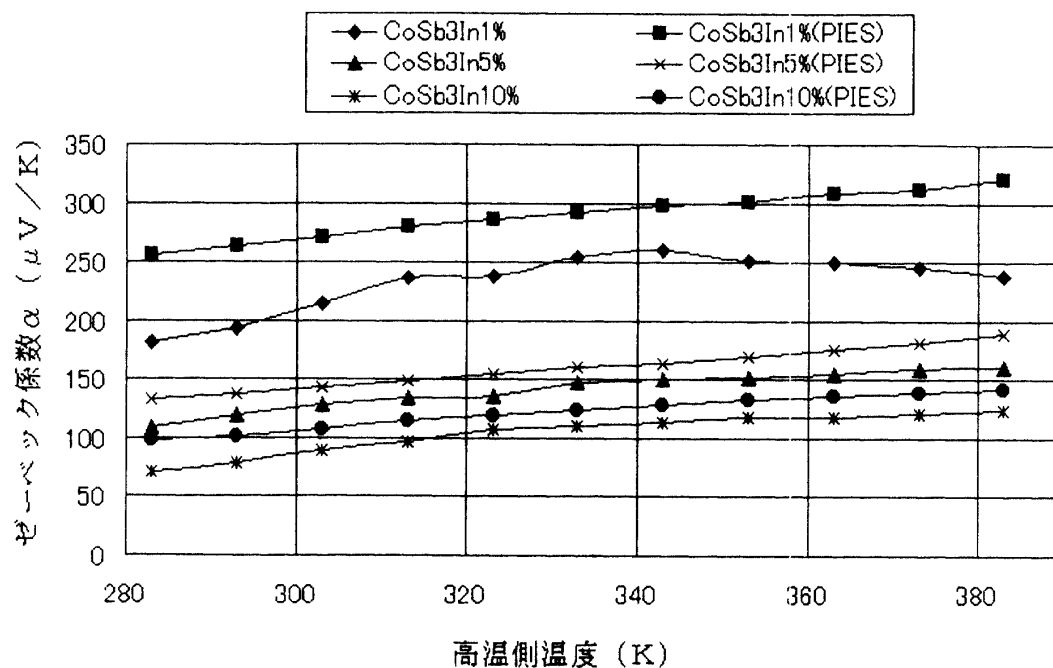
図-2にCoSb<sub>3</sub>の組成で、焼結温度400℃、焼結時間5時間で作製した熱電素子のゼーベック係数 $\alpha$ の温度特性を示す。これより330K付近までは、ゼーベック係数が穏やかに上昇し、それ以降は減少していくのが認められる。

#### 3-2 In 添加 CoSb<sub>3</sub>

図-3にCoSb<sub>3</sub>組成で混合した粉末に、Inを1~10wt.%添加し、400℃、5時間で焼結し作製したCoSb<sub>3</sub>In(1~10wt.%)のゼーベック係数 $\alpha$ の温度特性を示す。この図より、Inを添加する量が増加するにつれてゼーベック係数が減少していくのがわかる。また、PIES法と自動乳鉢法とで作製したものでは、PIES法で作製した物の方のゼーベック係数が上昇しているのがわかる。また、無添加時に見られた330K以上になるとゼーベック係数が減少していく現象も、ここではほぼ改善されているのがわかる。

#### 3-3 Te 添加 CoSb<sub>3</sub>

図-4にCoSb<sub>3</sub>組成で混合した粉末に、Teを1~10wt.%添加し、400℃、5時間で焼結し作製したCoSb<sub>3</sub>Te(1~10wt.%)のゼーベック係数 $\alpha$ の温度特性を示す。この図よりInと同じ

図-2  $\text{CoSb}_3$  のゼーベック係数  $\alpha$  の温度特性図-3 In 添加  $\text{CoSb}_3$  のゼーベック係数  $\alpha$  の温度特性

く添加する量を増加させると、ゼーベック係数が減少していくのがわかる。また自動乳鉢法より PIEs 法の方が高いゼーベック係数が得られているが、ゼーベック係数は In 添加の時の約半分の値となっている。

### 3-4 Cd 添加 $\text{CoSb}_3$

図-5 に  $\text{CoSb}_3$  組成で混合した粉末に、Cd を 1~10wt.% 添加し、400℃ 5 時間で焼結し作製した  $\text{CoSb}_3\text{Cd}$  (1~10wt.%) のゼーベック係数  $\alpha$  の温度特性を示す。この図からは、添加する量が増加するにつれてゼーベック係数も共に上昇しているのがわかる。また自動乳鉢法よりも PIEs 法の方が高いゼーベック係数を示している。しかし、この素子のゼーベック係数は In 添加

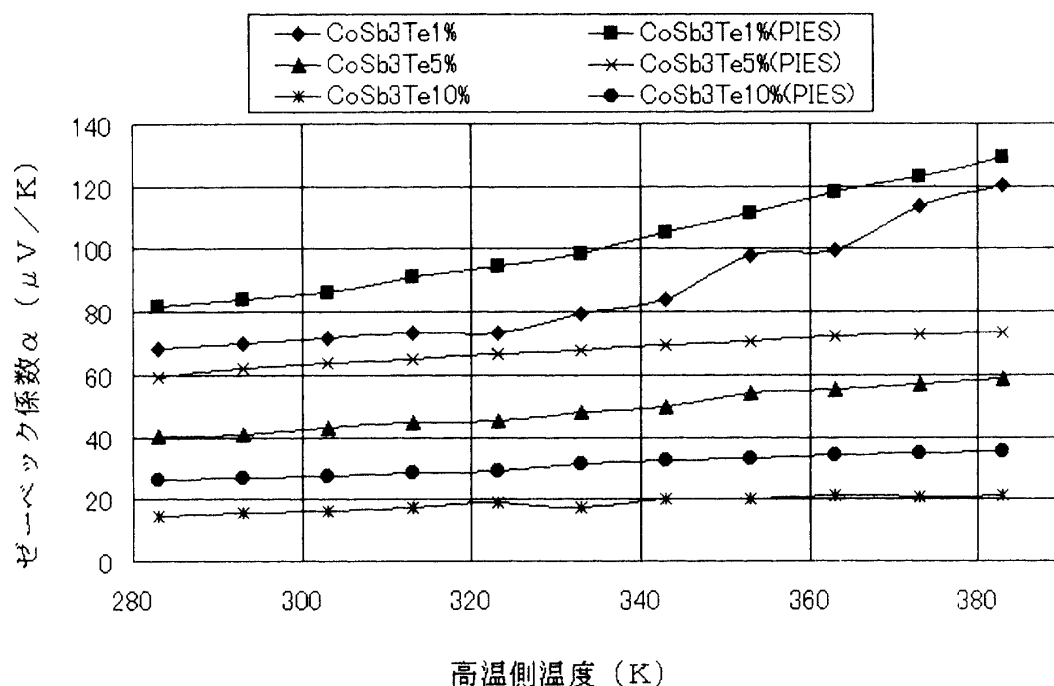


図-4 Te 添加 CoSb<sub>3</sub> のゼーベック係数  $\alpha$  の温度特性

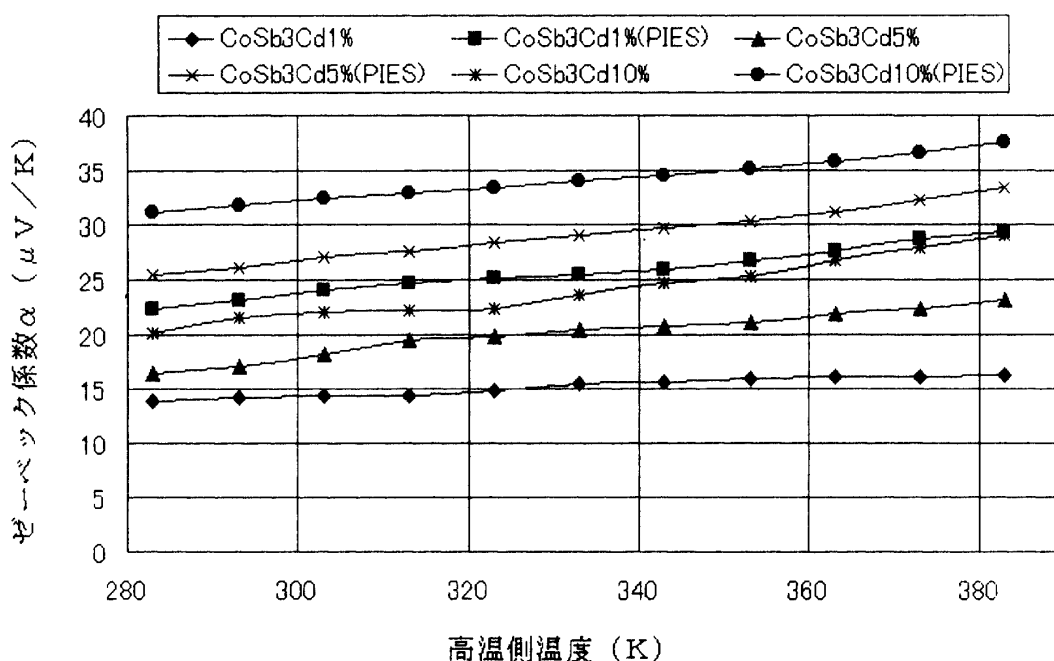
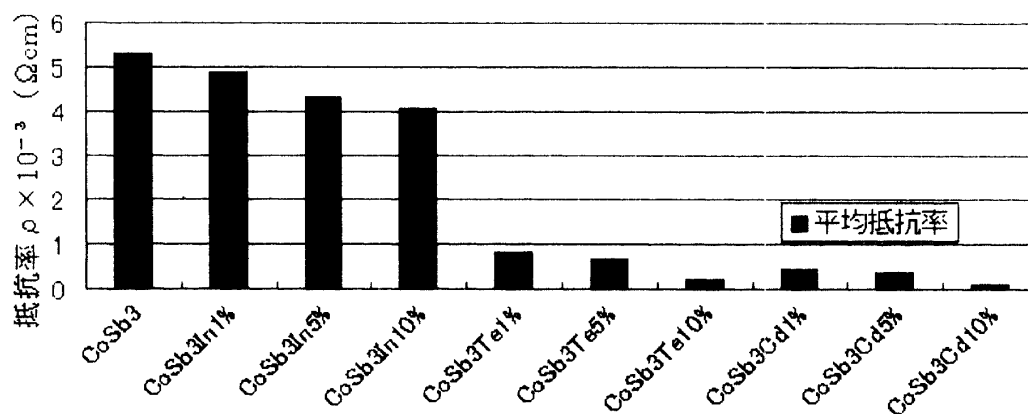
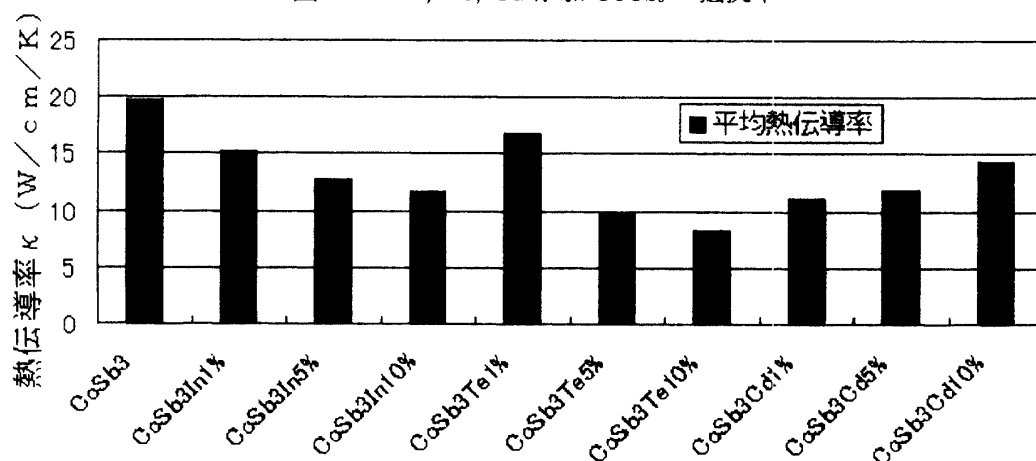


図-5 Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> のゼーベック係数  $\alpha$  の温度特性

時の約10分の1となっている。

### 3-5 In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の抵抗率

図-6 にIn, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の抵抗率の測定結果を示す。これより無添加時に比べて, In, Te, Cd の順に抵抗率が減少していくのがわかる。特に Te, Cd では小さい値をとっている。また, それぞれ添加量が増加すると, 抵抗率が減少していくのもわかる。またここでは示していないが PIES 法で作製した物は、自動乳鉢法で作製した物に比べて、約10%ほど減少している。こ

図-6 In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の抵抗率図-7 In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の熱伝導率

れは、長時間混合粉碎したことにより、粉碎物の粒の大きさが均一になり、混合具合も自動乳鉢法と比較して均一になったことによるものと思われる。

### 3-6 In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の熱伝導率

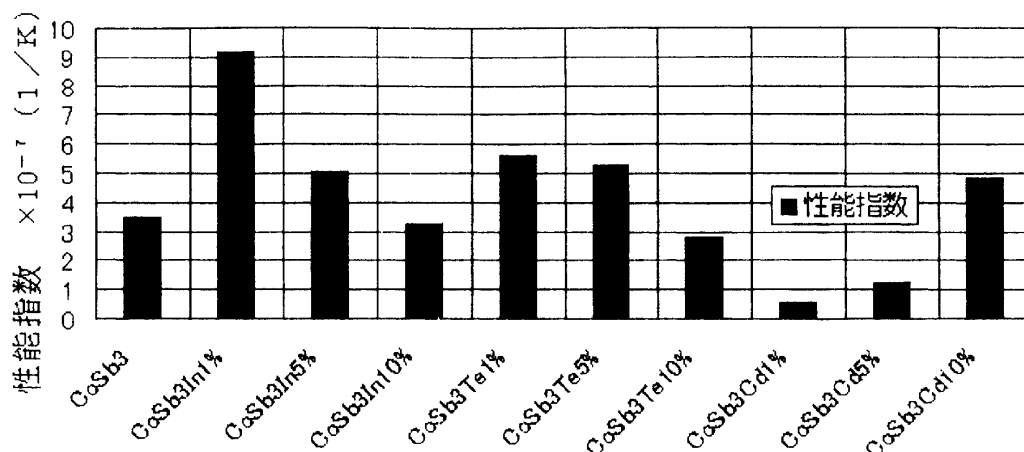
図-7 に In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の熱伝導率の測定結果を示す。この図より無添加時に比べて、不純物を添加することにより、熱伝導率が減少しているのがわかる。特に Te を10%添加したときが最も小さくなっている。しかし、Cd を添加したものは他のものとは逆に添加する量が増加すると熱伝導率も増加しているのがわかる。またここでは示していないが、PIES 法で作製した物は、自動乳鉢法で作製した物に比べて約25~30%ほど熱伝導率が減少している。

### 3-7 In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の性能指数

図-8 に In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の性能指数について計算結果のグラフを示す。このグラフより In 10%, 5%, Te 1%, 5%, Cd 10%添加した時が、無添加の時よりも性能指数が上昇しているのがわかる。またこのグラフにも示してはいないが、自動乳鉢法よりも PIES 法の方が約1.5~3 倍高い性能指数が得られた。これは、ゼーベック係数の上昇、抵抗率の減少、熱伝導率の低下によるものである。

### 3-8 In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> のまとめ

3-1 から 3-7 までをまとめると In の添加ではゼーベック係数が大きく、抵抗率が少し高

図-8 In, Te, Cd 添加 CoSb<sub>3</sub> の性能指数

くなり、Te の添加では、ゼーベック係数は全体から見て中ぐらいに値で、抵抗率が小さく、Cd 添加では、ゼーベック係数が小さく、抵抗率も小さい。また熱伝導率については、全体的に10w/cm/K 前後でありあまり大きな変化は見られなかった。これらのことより性能指数のほうも、In が若干高く、次いで Te, Cd の順で小さくなるという結果となった。また PIES 法にも性能指数が大きくなったこと以外は同じことがいえた。このことをふまえ私たちは、ゼーベック係数が大きかった In と、抵抗率の小さかった Te を同時に添加することを試みた。

### 3-9 In, Te 同時添加 CoSb<sub>3</sub>

表-1 に In, Te 同時添加 CoSb<sub>3</sub> の各種熱電特性を示す。この表より、自動乳鉢法で作製した物より PIES 法で作製した物の方がよい特性が得られている。これは、In, Te の量が他の Co, Sb に比べて少なく、自動乳鉢法の方では特に混ざり具合が均一になりやすく、素材にむらができただめだと思われる。またこの表より、In 0.5% Te 0.5% 添加したものが熱伝導率も小さくなり、抵抗率も In だけを添加した物より小さくなった結果、今回の実験の中では最も良い性能指数が得られたが、しかし、熱伝導率が全体的に高く、結果として性能指数は全体的にあまり高い値が得られなかった。

	素子名	ゼーベック係数 (最大)( $\mu$ V/K)	抵抗率 ( $\Omega$ cm)	熱伝導率 (W/cm/K)	性能指数 $\times 10^{-7}$ (1/K)
自動乳鉢	CoSb <sub>3</sub> In 1%	260.2	$4.885 \times 10^{-3}$	15.154	9.14582
	CoSb <sub>3</sub> In 1% Te 1%	26.2	$1.605 \times 10^{-3}$	9.971	0.42893
	CoSb <sub>3</sub> In 0.5% Te 0.5%	25.1	$1.074 \times 10^{-3}$	9.35	0.62738
	CoSb <sub>3</sub> In 1% Te 0.5%	25.1	$2.328 \times 10^{-3}$	11.789	0.49758
PIES	CoSb <sub>3</sub> In 1%	320.1	$4.232 \times 10^{-3}$	9.7985	24.70962
	CoSb <sub>3</sub> In 1% Te 0.5%	272.3	$2.746 \times 10^{-3}$	9.467	28.52216
	CoSb <sub>3</sub> In 1% Te 1%	221.8	$2.115 \times 10^{-3}$	9.009	25.81881
	CoSb <sub>3</sub> In 0.5% Te 0.5%	192.8	$1.002 \times 10^{-3}$	7.971	46.54077

表-1 In, Te 添加による各種熱電特性

### 3-10 素子の成分分析

今回作製した素子が、組成式通りに作製されているかを調べるため、蛍光X線分析装置を使用して素子の成分分析を行った。図-9にInを5%, Cdを5%添加した時の分析波形を、図-10に測定結果から誤差率を計算しまとめたものを示す。図-10より、全体的に誤差率が1%以内になり、ほぼ組成式通りの作製が行われていることがわかった。また、これ以外の素子についてもここでは示していないが、誤差率が少なく、組成式通り作製されていた。

### 4. ま と め

本研究では、プレス・シンター法によりCoSb<sub>3</sub>を作製し、その熱電特性を調べた。また、In, Te, Cdを添加することにより、熱電特性の向上を試みた。その結果、In, Te, Cdの単独での添加では、添加する量

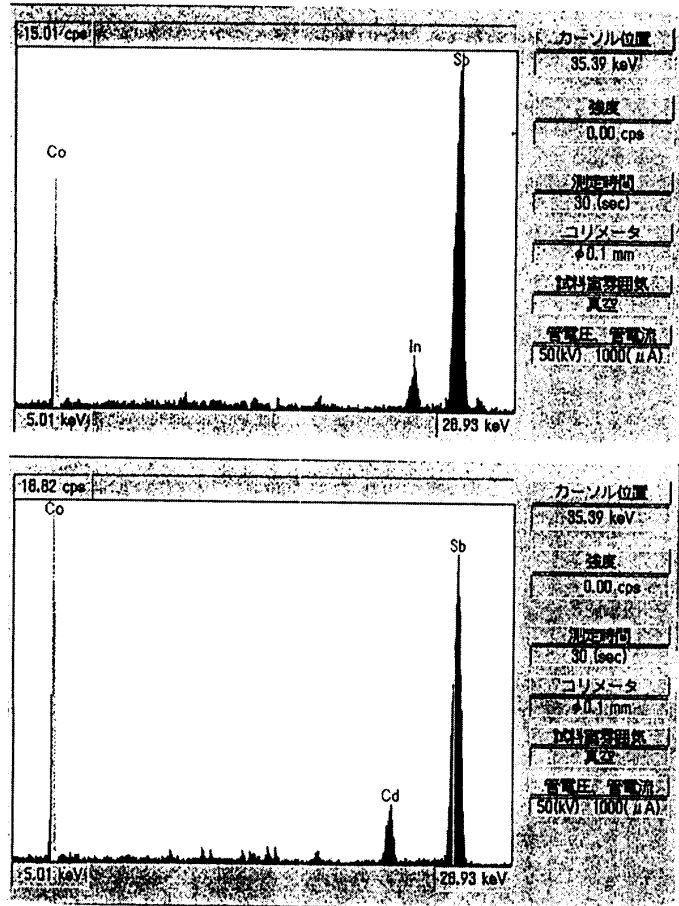


図-9 In(5%)(上), Cd(5%)(下)添加CoSb<sub>3</sub>の成分分析波形

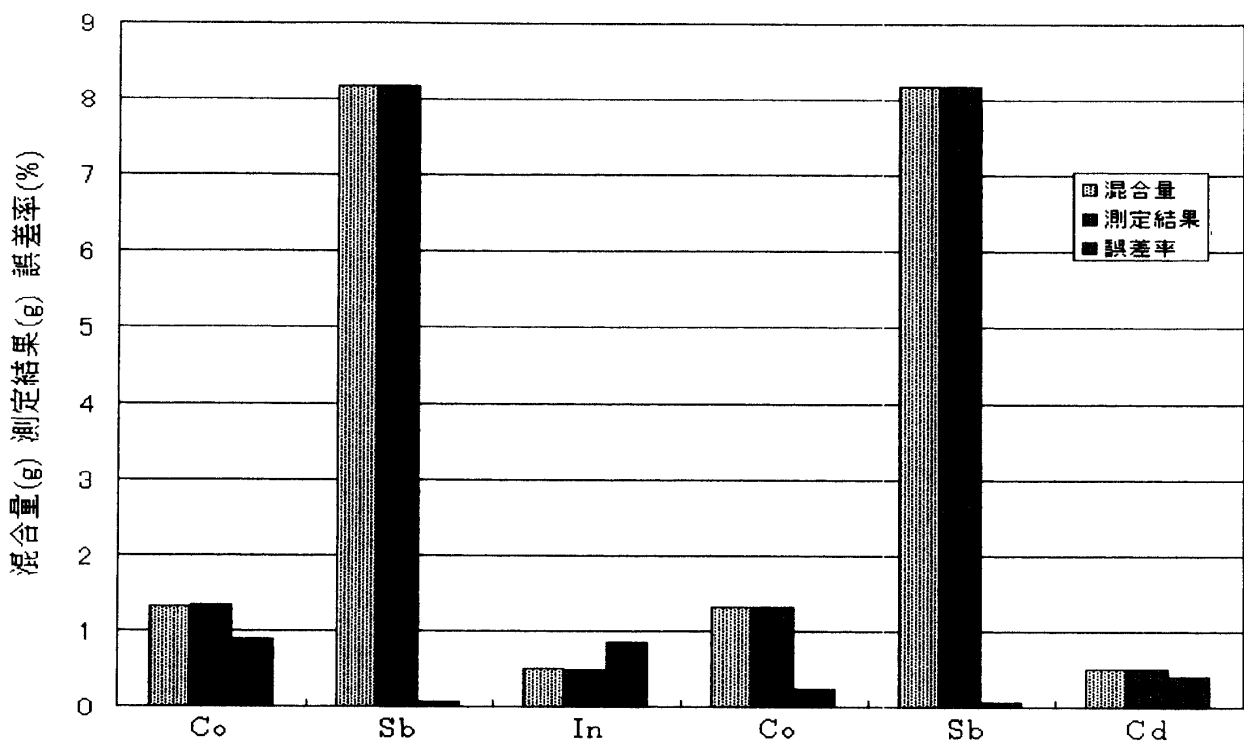


図-10 In(5%)(左), Cd(5%)(右)添加CoSb<sub>3</sub>の組成量の測定結果と誤差率

が多すぎるとかえって特性が悪くなったが、その中でもIn 1%の単独添加では、ゼーベック係数が最も高く良い結果が得られた。また、単独でゼーベック係数の高かったInを添加するよりも、抵抗率の小さかったTeを同時に添加することにより、単独で添加した場合より熱電特性が良くなった。InもTeも添加しすぎるとゼーベック係数が減少することにより、0.5～1%ぐらいの添加が良い特性が得られたが、しかし、熱伝導率が全体的に高く、結果として性能指数が低くなってしまった。尚、自動乳鉢法で作製するよりも、PIES法で作製した方が良い特性（平均2～5倍程度）が得られた。

### 参 考 文 献

- 1) 長本泰征, 西田昌幸, 小柳 剛, 「Te 添加  $\text{CoSb}_3$  化合物の熱電特性」第44回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No.1 29p-NP-4
- 2) 森山卓史, 栗巣普揮, 志村俊也, 赤井光治, 山本節夫, 松浦 満, 「 $\text{CoSb}_3$  の熱電特性に対する不純物 (In, Ag, Cd) 添加効果」第44回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No.1 29p-NP-5
- 3) 山本 淳, 田中忠良, 太田敏隆, 「熱電半導体の性能評価に関する研究」T.IEE Japan, Vol. 118-A, No.4
- 4) 安積忠彦, レーザーフラッシュ法の測定技術 (1990) P33～
- 5) 電気学会, 「熱電気相互変換利用技術の最近の動向」電気学会技術報告 (II) 434 (1992)

(平成10年10月27日受理)