

## (14) 高効率熱電変換材料の開発と評価

研究代表者 工学部 小柳 剛

## 研究目的

新しい熱電変換材料として期待されている  $\text{CoSb}_3$  と  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  の基礎物性を解明するとともに、その焼結体の作製プロセスを確立し、高効率熱電材料の開発を行うことを目的とする。

## 研究成果

本年度は、昨年度に引き続き、スクッテルダイト化合物である  $n$  型  $\text{Co}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  焼結体の熱電的特性と、その三元化合物  $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ 、 $\text{CoSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  焼結体のキャリア・ドーピングについて研究を行った。また、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  焼結体のキャリア・ドーピングについても研究を行った。いずれの試料についても固相反応、放電プラズマ焼結法により作製し、構造をX線回折法により調べ、熱電的特性として、電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率の温度依存性を測定した。

$\text{Co}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  焼結体に関しては、Te を置換するにつれて熱電的特性は向上し、Te の置換量が4%の熱電的無次元性能指数  $ZT$  は、 $\sim 750\text{K}$  で0.83に達した (図1)。

$\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ 、 $\text{CoSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  焼結体に関しては、スクッテルダイトの構造をもち、熱伝導率が共に二元

系  $\text{CoSb}_3$  の約1/3まで低下した。これらの化合物は共に  $n$  型の半導体で、室温での電気伝導率は小さく、電気伝導率の温度依存性から求めたバンドギャップは、 $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  で0.45eV、 $\text{CoSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  で0.70eV であることがわかった。 $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  については、Co をCo よりも価電子が1個少ない Fe と置換すると正孔を、価電子が1個多い Pd で置換すると電子をドーピングすることができた (図2)。また、 $\text{CoSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  についても同様に、Co を Ru で置換すると正孔を、Ni、Pd で置換すると電子をドーピングすることができ、いずれの場合も室温での電気伝導率を約1桁程度増加させた。研究を行ったこれらの化合物の中では、今のところ  $\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  が最も性能が良く、熱電的無次元性能指数  $ZT$  は、 $\sim 800\text{K}$  で0.4程度である (図1)。

$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  焼結体に関しては、 $p$  型の半導体で、熱伝導率が室温で  $8.6\text{mW/cmK}$  と熱電半導体の中でも異常に小さい値を示した。正孔をドーピングする目的で、Sb を Sn と置換したが、電気伝導率は逆に増加した。しかし、熱伝導率は低下し、Sn の置換量が3%で、 $6.9\text{mW/cmK}$  になった。その結果、Sn を3%置換した試料は、熱電的無次元性能指数  $ZT$  が  $\sim 550\text{K}$  以上で1を越え、最大で1.1 ( $\sim 670\text{K}$ ) に達した (図1)。

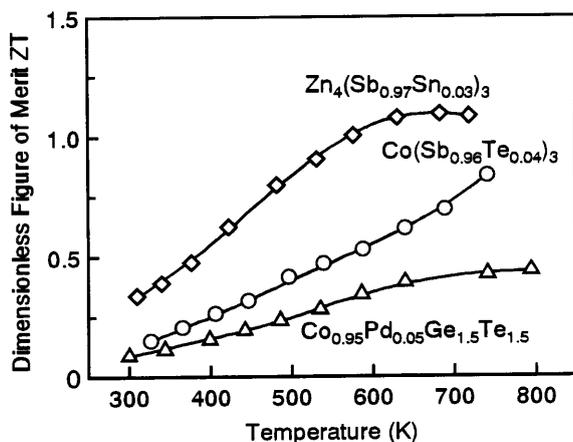


図1  $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ 、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  系焼結体の無次元性能指数の温度特性

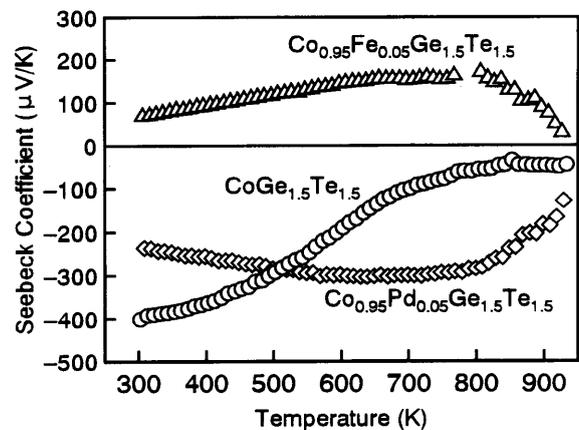


図2  $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  系焼結体のゼーベック係数の温度特性

## 産業技術への貢献

本研究で得られた結果は、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 化合物が中温度領域での各種排熱を熱源とする高効率熱電発電器材料として期待できることを明らかにした。特に、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ は実用化の目安となる熱電的無次元性能指数 $ZT$ が1を越えており、中温度領域での $p$ 型熱電材料として有望である。この研究を通じて、熱電変換素子の製造や、各種熱源からの発電システムの開発など、新産業創製の可能性を示せたと考えられる。

## 研究発表

- 1) 小柳 剛、長本泰征：「スキュテルダイト系化合物熱電材料」：セラミックス, 33巻, 3号, pp.156-160 (1998.3).
- 2) T. Koyanagi, K. Hino, Y. Nagamoto, H. Yoshitake, K. Kishimoto : "Thermoelectric Properties of  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  Doped with Sn" ; Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics (1998) (in press).
- 3) Y. Nagamoto, K. Tanaka, T. Koyanagi : "Thermo- electric Properties of the Skutterudite-Related Phase  $\text{CoSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ " ; Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics (1998) (in press).
- 4) 長本泰征、田中洋一、小柳 剛：「Te添加 $\text{CoSb}_3$ 化合物の熱電特性」；熱電変換シンポジウム'97(TEC'97)論文集(1-2), pp.8-9(1997.7.25).
- 5) 日野邦雄、長本泰征、吉武秀敏、小柳 剛：「Sn添加した $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ の熱電的的特性」；熱電変換シンポジウム'97(TEC'97)論文集(1-5), pp.14-15 (1997.7.25).
- 6) 長本泰征、田中洋一、小柳 剛：「三元系スキュテルダイト化合物  $\text{CoSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ の熱電的的特性」；熱電変換シンポジウム'97(TEC'97)論文集(P-2-13), pp.102-103 (1997.7.25).
- 7) T. Koyanagi, K. Hino, Y. Nagamoto, H. Yoshitake, K. Kishimoto : "Thermoelectric Properties of  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  Doped with Sn" ; Prog. & Abstr. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics (NM-0.2), p.66 (1997.8.26). F Y. Nagamoto, K. Tanaka, T. Koyanagi : "Thermo- electric Properties of the Skutterudite-Related Phase  $\text{CoSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ " ; Prog. & Abstr. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics (SKU-0.3), p.47 (1997.8.26).
- 8) 長本泰征、田中洋一、小柳 剛：「 $n$ 型 $\text{CoSb}_3$ のゼーベック効果の理論計算」；第58回応用物理学学会学術講演会予稿集(3a-ZS-14), p.145 (1997.10.3).
- 9) 長本泰征、田中洋一、小柳 剛：「スキュテルダイト系化合物  $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ の作製とその熱電特性」；第58回応用物理学学会学術講演会予稿集(3p-ZS-3), p.146 (1997.10.3).
- 10) 長本泰征、田中洋一、小柳 剛：「三元系スキュテルダイト化合物  $\text{CoX}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$  ( $X=\text{Ge}, \text{Sn}$ )の熱電特性」；三元・多元機能性材料研究会平成9年度成果報告集, pp.83-86 (1997.11.28).
- 11) 長本泰征、驛野 毅、小柳 剛：「放電プラズマ焼結法による $\text{CoSb}_3$ 単結晶の育成」；第45回応用物理学関係連合講演会予稿集(31a-YC-2) (1998.3.31) (発表予定).
- 12) 長本泰征、田中一洋、小柳 剛：「スキュテルダイト三元化合物の構造解析」；第45回応用物理学関係連合講演会予稿集(31a-YC-6) (1998.3.31) (発表予定).
- 13) 長本泰征、吉武秀敏、日野邦雄、小柳 剛：「 $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$ の熱電特性」；第45回応用物理学関係連合講演会予稿集(31p-YC-4) (1998.3.31) (発表予定).

## グループメンバー

氏名	所属	職(学年)
小柳 剛	工・電気電子	助教授
三木 俊克	工・電気電子	教授
岸本 堅剛	工・電気電子	助手
松浦 満	工・機能材料	教授
栗巢 普揮	工・機能材料	助手
李 鎔勲	理工・電気電子	外国人研究員
長本 泰征	理工・物質工学	D3
驛野 毅	理工・電気電子	M2
日野 邦雄	理工・電気電子	M2

## 連絡先

TEL/FAX : 0836-35-9452

E-mail : koyanagi@aem.eee.yamaguchi-u.ac.jp