

液体急冷 $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ リボンの構造と熱電的性質北 川 裕 之・森 村 隆 夫
羽 坂 雅 之・近 藤 慎一郎Microstructures and Thermoelectric Properties of
Spin-Cast $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ Ribbons

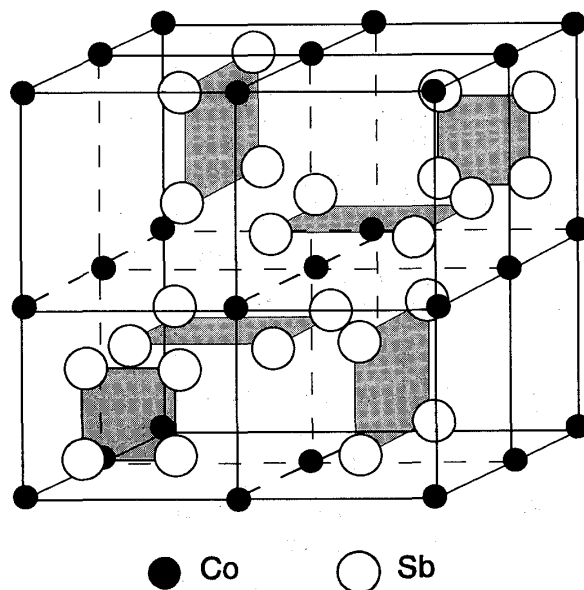
by

Hiroyuki KITAGAWA, Takao MORIMURA, Masayuki HASAKA
and Shin-ichiro KONDO

This paper describes the microstructures and thermoelectric properties of $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ ribbons. The ribbons were fabricated by casting on a rotating copper roll at the various surface velocities from 3 to 50m/s, and then annealed at 873K for 10.8ks. X-ray diffraction measurements, scanning electron microscopic and transmission electron microscopic observations revealed that the microstructures of ribbons depend on the surface velocity. Small amounts of the CoSb_2 type structure appear together with the large amounts of the CoSb_3 type structure in the case of the surface velocity below 10m/s, whereas the CoSb_3 type structure alone appears above 20m/s. The crystal grain size becomes small with increasing in the surface velocity. The thermoelectromotive force and electrical conductivity, which were measured under a vacuum, were the largest for 10m/s among the various surface velocities, and thus the power factor was also the largest for 10m/s.

1. 緒 言

スクッテルダイト型金属間化合物 CoSb_3 の単位胞は Fig. 1 に示すように 8 個の Co 原子と 4 個の Sb 原子の 6 個のリングから構成されており、空間群 $Im\bar{3}$, Pearson の記号で $cI32$ 立方構造をとる⁽¹⁾⁻⁽²⁾。したがって、Co 原子は第 1 近接の 6 個の Sb 原子に囲まれ、Sb 原子は第 1 近接に 2 個の Co 原子を配置する。すなわち、 CoSb_3 の中で Co 原子の $3d^7 4s^2$ 電子と正味 3 個の Sb 原子の $5s^2 5p^3$ 電子の相互作用が強いと考えられ、 CoSb_3 は真性半導体になる。また、Pd, Ni, Sn, Ge 等の不純物をドーブし、Co, あるいは Sb 原子の格子点を不純物原子で置換することにより CoSb_3 を p 型あるいは n 型半導体にも変えられる⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。不純物をドーブした CoSb_3 の半導体特性は良好であり、例えば室温付近で約 0.1~0.2mV/K の熱電能、 10^2 S/cm の電気伝導度、 $3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度が見出されている。このため、 CoSb_3 は次世代の熱電変換用半導体開発の出発点となる材料として数年前より

期待が増してきた⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。Fig. 2 の状態図⁽⁹⁾によると CoSb_3 は徐冷とともにFig. 1 Crystal structure of CoSb_3

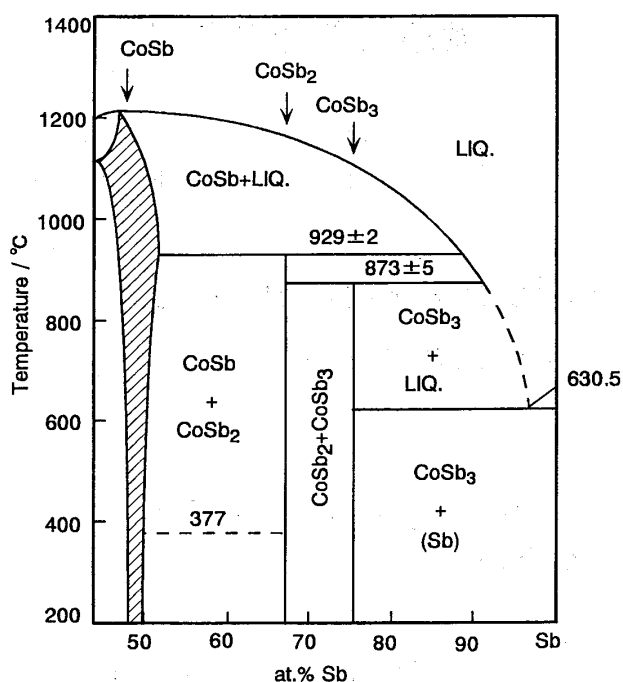


Fig. 2 A partial equilibrium phase diagram of Co-Sb system

929°Cで第1の包晶反応 $\text{CoSb} + \text{Liq} \rightarrow \text{CoSb}_2$, また, 873°Cで第2の包晶反応 $\text{CoSb}_2 + \text{Liq} \rightarrow \text{CoSb}_3$ を経由して生成する。したがって, 冷却速度を制御することによりこれら包晶反応を適当な程度にまで進め, その後熱処理を行うことにより, 熱的非平衡構造を持つ CoSb_3 を作製し得る可能性がある。本研究ではスピんキャストにより Cr をドーパした CoSb_3 リボンを作製する。この際ロール周速度を変えて冷却速度を制

御し包晶反応を様々な段階まで進行させる。その後熱処理を行うことによって従来法では得られない新しい構造の CoSb_3 の作製を目指すとともに, 優れた熱電的性質の開発指針を得る。

2. 実験方法

原料 Co, Sb, および Cr を $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ となるよう秤量後, Ar 雰囲気中で高周波溶解を行いインゴットを作製した。つぎに, インゴットより小片を切り出し, 片ロール法による液体急冷を行い, 厚さ約20 μm , 幅5mm, 長さが5cm以下のリボンを得た。この際, ロールは純銅, 周速度は3~50m/s, 雰囲気はArガス, 噴出ガスはAr, 噴出圧は0.4atmとした。冷却速度はリボンが1m進むと500K程度冷却するとすれば, 3~50m/sの周速度に対して1500~25000K/s程度と見積もることが出来る。

リボンの構造決定は作製したままの状態, および873Kで10.8ksの熱処理を施した後, 理学電気製 RINT2200 を用いて X 線回折実験, 日立製作所製 S-2250N を用いて SEM 観察, 日本電子製 JEM-2010 を用いて TEM 観察を行うことにより行った。また, 真空中で室温から500Kの温度範囲において熱起電力 E , 電気伝導度 σ の測定を行うとともに, 出力因子 $P = (E/\Delta T)^2 \sigma$ の評価を行った。

3. 結果および考察

Fig. 3 (a), (b) にそれぞれ液体急冷したままのリボンおよび873Kで10.8ks熱処理したリボンの X 線回

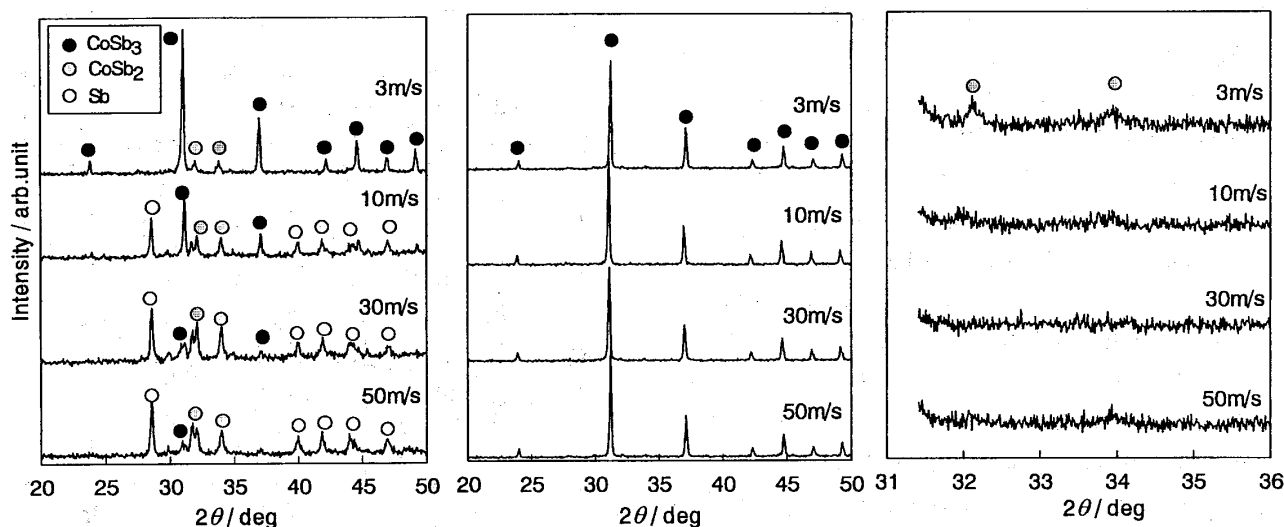


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ ribbons with various roll surface velocities. $\text{CuK}\alpha$.

- (a) as spin-cast
- (b) annealed at 873K for 10.8ks
- (c) magnification of (b) in $31 < 2\theta < 36$

折プロフィールを, (c) に (b) の図の $31^\circ < 2\theta < 36^\circ$ 範囲の拡大図を示す。液体急冷したままでは周速度 3 m/s の場合 CoSb_3 が支配的で CoSb_2 がわずかに残存する。このことはそれほど大きくない冷却速度の場合, 第 1 の包晶反応 $\text{CoSb} + \text{Liq} \rightarrow \text{CoSb}_2$ は迅速かつ完全に終了し, 第 2 の包晶反応 $\text{CoSb}_2 + \text{Liq} \rightarrow \text{CoSb}_3$ もかなりな程度まで進行することを意味する。10 m/s の場合第 2 の包晶反応は十分には進行せず, CoSb_3 の形成量は 3 m/s の半分程度で CoSb_2 と Sb が多量に残存する。30 m/s, 50 m/s の場合冷却速度が大きいため第 2 の包晶反応が進行する時間的ゆとりがほとんどなく CoSb_2 と Sb が支配的である。熱処理した場合には全ての周速度のリボンで $\text{CoSb}_2 + \text{Sb} \rightarrow \text{CoSb}_3$ の反応が進行し, CoSb_3 が支配的となる。しかしながらこの反応は 30 m/s, 50 m/s では終了しているのに対して, 3 m/s, 10 m/s では完全には終了していない。これは冷却速度が大きいと第 1 の包晶反応が起こる際の過冷度が増し, CoSb_2 の結晶粒成長速度が減少して結晶核発生頻度が増加するため CoSb_2 の結晶粒が微細化すること, 従って CoSb_2 と Sb の反応界面が増加し, CoSb_3 が迅速に形成することを示す。すなわち 3 m/s, 10 m/s の冷却速度が小さい場合 CoSb_2 が残存することは第 1 の包晶反応が起こる際の過冷度が小さく CoSb_2 の結晶粒が成長するため CoSb_2 と Sb の反応界面が減少し, $\text{CoSb}_2 + \text{Sb} \rightarrow \text{CoSb}_3$ の反応が十分に起こらないことに因と考えられる。

Fig. 4 に種々の周速度で作製したリボンを 873K で 10.8Ks 熱処理した後撮影した SEM 像を示す。周速度 10 m/s の場合直径 1 μm の結晶粒, 50 m/s では直径

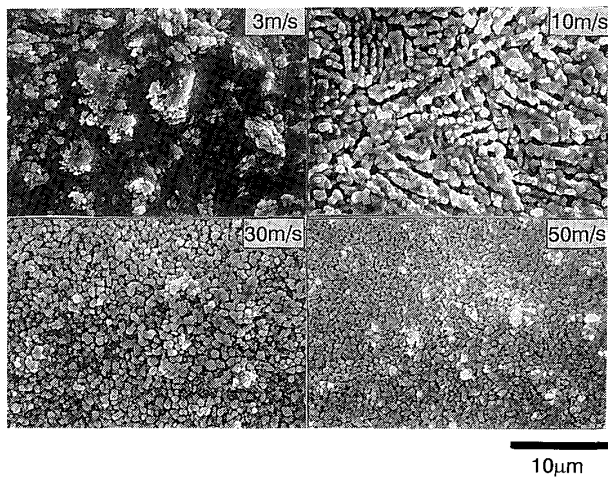
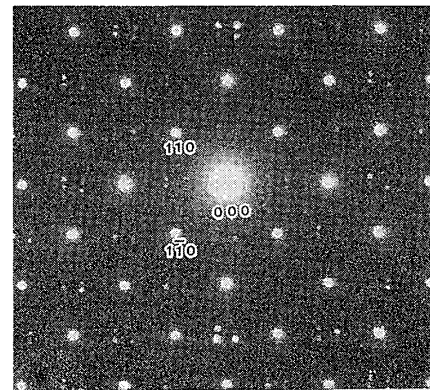


Fig. 4 Scanning electron microscopic images of $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ ribbons with various roll surface velocities, annealed at 873K for 10.8 ks.

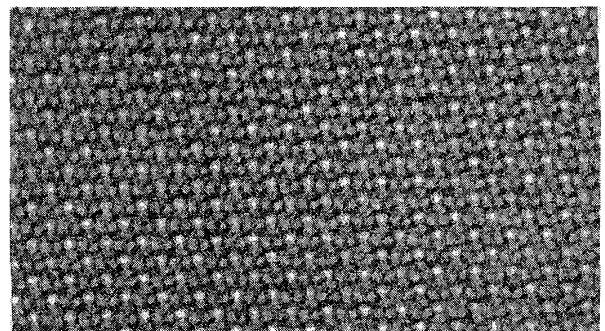
1 μm 以下の結晶粒が認められる。すなわち, 周速度, あるいは冷却速度が大きくなると結晶粒は小さく, 逆に冷却速度が小さくなると結晶粒は大きくなっており, 上述の推論を支持する結果となっている。

Fig. 5 (a), (b) に周速度 10 m/s のリボンを 873K で 10.8Ks 熱処理した場合の結晶粒内の電子回折図形および高分解能像を示す。電子線の入射方向は [001] である。(a) はスクッテルダイト型構造の逆空間に対応したパターンと基本的に一致する。しかしながら,

(a) には 110, 200 スポットなど実質的な禁制反射⁽¹⁰⁾も存在する。計算機シミュレーションの結果, これら禁制スポットは試料の厚さが 2 nm 以上の時に電子線の動力学的 2 重回折効果により現れたので, これらスポットもまたスクッテルダイト型構造に帰属すると解釈される。(b) の白い輝点は正方対称性を持ち, 整然と並んでいる。計算機シミュレーションの結果, 白い輝点はスクッテルダイト型構造の単位胞の [001] 晶帯軸に沿う投影図で (a/4, b/4) および (3a/4,



(a)



(b)

3nm

Fig. 5 (a) Electron diffraction pattern
(b) HREM image
of $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ ribbon annealed at 873K for 10.8ks.
Roll surface velocity is 10 m/s.
Incident electron beam parallel to the [001] direction.

3b/4) 位置の空間であることがわかった。したがって、(b) はスクッテルダイト型構造の原子配列に対応すると結論される。幾つかの異なる視野で電子回折図形および高分解能像を同様に観察した結果、スクッテルダイト型構造のみが観察され、 CoSb_2 , Sb の構造は認められなかった。このことは X 線回折において得られた結果が示すように、 CoSb_3 が主要相であることを物語っている。

Fig. 6 に種々の周速度で作製したリボンに873Kで10.8ks熱処理し、リボンの室温側と加熱側とに温度差50K, 200K, 300K を付けて測定した熱起電力を示す。いずれの周速度においても熱起電力は正で p 型半導体の挙動を示し、 CoSb_3 中で Cr はアクセプタとして働いている。周速度 3 m/s の場合温度差300Kで熱起電力は 30mV 程度であり、10m/s の場合約70mVである。熱起電力がホール濃度の $-1/3$ 乗に比例するとすれば⁽⁸⁾、この差は、周速度10m/sの場合のホール濃度が 3 m/sの場合の $1/13$ に減少したことを意味する。このような減少は、Co イオンを3価、Sb イオンを1価とすれば CoSb_2 は電気的中性を保ち得ないこと、したがって CoSb_3 から電子を奪い取ったほうが安定となると考えると、 CoSb_2 の量が周速度の増加に伴い減少するという前述の結果より理解できる。しかしながら、20m/s, 30m/sと周速度がさらに増加すると熱起電力は減少に転じる。スクッテルダイト単一構造における熱起電力のこのような減少は周速度の

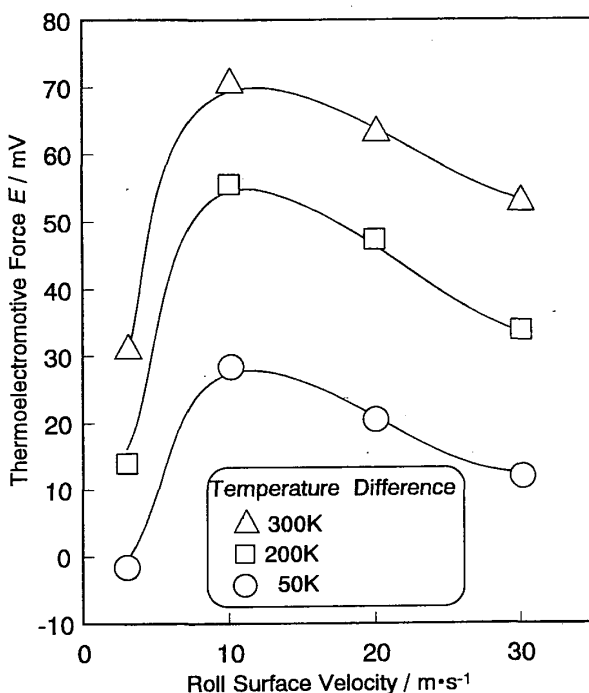


Fig. 6 Relation between roll surface velocity and thermoelectromotive force of $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ ribbons annealed at 873K for 10.8ks.

増加に伴い結晶粒が微細化することに原因があるように思われる。すなわちホールの散乱過程が周速度に依存して変化することが伺え興味深い。

Fig. 7 に種々の周速度で作製したリボンに873Kで10.8ks熱処理し、室温、473K, 573K で測定した電気伝導度を示す。周速度 3 m/sと10m/sの場合電気伝導度はほとんど同じで大きく、573K以上の温度で 10^2 S/cmオーダーに達する。このことは周速度10m/sの場合のホール濃度が前述のように 3 m/sの場合の $1/13$ とすればホール移動度が13倍程度であることを示唆する。しかしながら移動度がホール濃度の $-1/3$ 乗に比例するとすれば⁽⁸⁾、2.3倍程度にしか見積もれない。したがって共存する CoSb_3 と CoSb_2 の界面で金属-半導体界面特有の電子的効果が生じていることが考えられる。20m/s, 30m/sの場合電気伝導度は周速度の増加に伴い減少する。スクッテルダイト単一構造における電気伝導度のこのような減少は結晶粒が微細化し、ホールの散乱が頻発するためであると考えられる。

Fig. 8 に873Kで10.8ks熱処理したリボンにおいて、室温、473K, 573Kにおける出力因子と周速度の関係を示す。すべての温度において周速度10m/sの場合出力因子が最大である。この理由は、周速度 3 m/sの場合共存する CoSb_2 の割合が比較的多いことから大きな熱起電力が得られず、周速度20, 30m/sでは粒界の増加のため電気伝導度が小さくなるためであると解釈される。

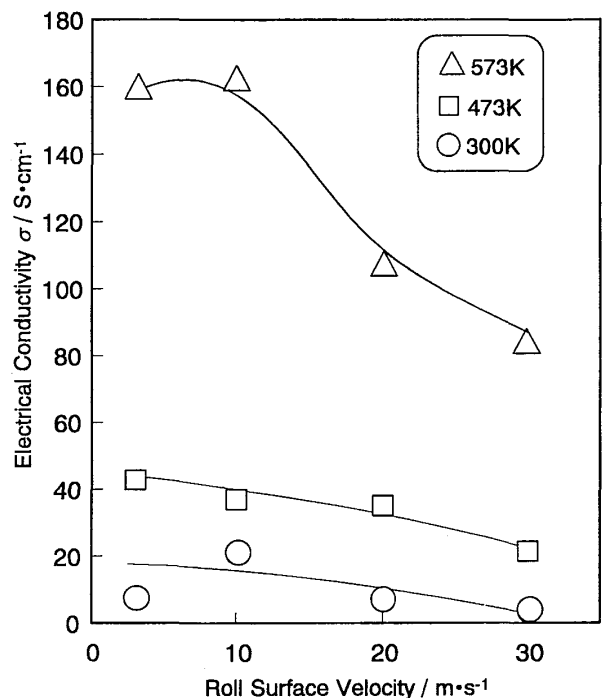


Fig. 7 Relation between roll surface velocity and electrical conductivity of $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ ribbons annealed at 873K for 10.8ks.

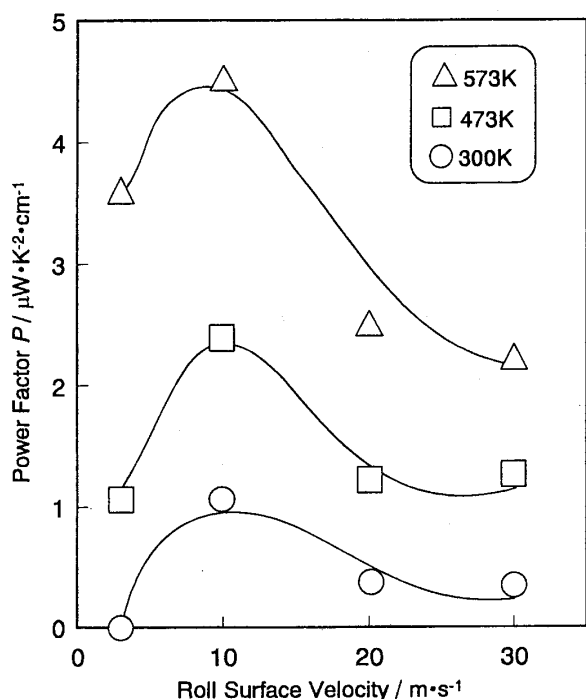


Fig. 8 Relation between roll surface velocity and power factor of $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ ribbons annealed at 873K for 10.8ks.

4. 結 論

本研究ではスピンキャストにより種々の冷却速度で $\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_3$ リボンを作製した。その後 873K で 10.8 ks の熱処理を行い、X 線回折実験、SEM 観察、TEM 観察によりリボンの構造決定を行った。また、熱起電力、電気伝導度を測定し、出力因子の評価を行った。

(1) 液体急冷したままでは周速度 3 m/s の場合 CoSb_3 が支配的で CoSb_2 がわずかに残存する。10 m/s の場合包晶反応は十分には進行せず、 CoSb_2 と Sb が多量に残存する。30 m/s, 50 m/s の場合包晶反応が進行する時間的ゆとりがほとんどなく CoSb_2 と Sb が支配的である。熱処理を施した場合には全ての周速度のリボンで $\text{CoSb}_2 + \text{Sb} \rightarrow \text{CoSb}_3$ の反応が進行し、 CoSb_3 が支配的となる。この反応は 30 m/s, 50 m/s では終了しているのに対して、3 m/s, 10 m/s では完全には終了していない。

(2) すべての周速度においてリボンは p 型半導体の挙動を示す。周速度 3 m/s の場合温度差 300K で熱起電力は 30 mV 程度であり、10 m/s の場合約 70 mV である。20 m/s, 30 m/s と周速度がさらに大きくなると熱起電力は減少に転じる。周速度 3 m/s と 10 m/s の場合電気伝導度はほとんど同じであり、20 m/s, 30 m/s の場合電気伝導度は周速度の増加に伴い減少する。出力因子は周速度 10 m/s の場合最大である。この理由は、

周速度 3 m/s の場合共存する CoSb_2 の割合が比較的多いことから大きな熱起電力が得られず、周速度 20, 30 m/s では粒界の増加のため電気伝導度が小さくなるためであると解釈される。

参 考 文 献

- 1) J. L. C. Daams, P. Villars, and J. H. N. van Vucht: "Atlas of Crystal Structure Types", pp.6636-6638 (1991).
- 2) K. Ishida and T. Nishizawa: "The Co-Sb (cobalt-antimony) system", Bulletin of Alloy Phase Diagram, Vol.11, No.3, pp.243-248 (1990).
- 3) L. D. Dudkin, N. K. abrikosov: "On the Doping of the Semiconductor Compound CoSb_3 ", Soviet Phys. Solid State Phys., Vol.3, pp.126-133 (1959).
- 4) K. Matsubara, T. Iyanaga, T. Tsubouchi, K. Kishimoto, and T. Koyanagi: "Thermoelectric Properties of (Pd, Co) Sb_3 compounds with skutterudite structure", Proceeding of the 13th Intern. Conf. on Thermoelectrics, KANSAS CITY, MO, USA, pp.226-229 (1994).
- 5) T. Koyanagi, T. Tsubouchi, M. Ohtani, K. Kishimoto, H. Anno, and K. Matsubara: "Thermoelectric Properties of $\text{Co}(\text{M}_x\text{Sb}_{1-x})_3$ (M=Ge, Sn, Pb) Compounds", Proceeding of the 15th Intern. Conf. on Thermoelectrics, PASADENA, CA, USA, pp.40-44 (1996).
- 6) Jean-pierre Fleurial, Thierry Caillat and Alex Borshchevsky: "Skutterudites: a New Class of Promising Thermoelectric Materials", Proceeding of the 13th Intern. Conf. on Thermoelectrics, KANSAS CITY, MO, USA, pp.40-44 (1994).
- 7) Thierry Caillat, Alex Borshchevsky, and Jean-pierre Fleurial: "Preparation and Thermoelectric properties of p- and n-type CoSb_3 ", *idid.*, pp. 58-61.
- 8) Thierry Caillat, Jean-pierre Fleurial, Alex Borshchevsky: "Skutterudites for Thermoelectric Applications", Proceeding of the 15th Intern. Conf. on Thermoelectrics, PASADENA, CA, USA, pp.100-106 (1996).
- 9) W. G. Moffatt: "the Handbook of Binary Phase diagrams", Genium Publishing Corporation, (1976).
- 10) N. N. Zhuravlev and G. S. Zhdanov: "X-ray Diffraction Determination of The Skutterudite of CoSb_3 , RhSb_3 , and IrSb_3 ", Soviet Physics-Crystallography, Vol.1, No.5, pp.404-406 (1956).