

大気中における $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}/\text{Ti}$ 界面の電極界面の耐久性試験Durability test of $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}/\text{Ti}$ interface in air

産総研 ○山本 淳, 長瀬和夫

AIST°Astushi Yamamoto, Kazuo Nagase

E-mail: a.yamamoto@aist.go.jp

1. 緒言

熱電モジュールの実用化に向けた課題の一つに耐久性がある。熱電材料の高温での化学的安定性はもとより、電極との接合界面における耐久性をきちんと確保することは、熱電モジュール、ひいては熱電発電システム全体の成り立ちにとって大変重要である。

高温では金属電極と化合物半導体の界面の相互拡散は不可避であるため、1) 界面近傍の相互拡散速度が小さく変質層の生成速度が遅いこと、2) 生成した変質層の抵抗率が小さいこと、3) 生成した変質層の材料強度が大きいこと、の3点で電極材料の組み合わせを選定する必要がある。(熱膨張率の一致は大前提)

本研究では 400°C 近傍での発電材料として有望な CoSb_3 系スクッテルダイト $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ (以下 CST) を取り上げ、Ti 金属電極との接合界面の大気中での耐久性試験を実施した。

2. 実験方法

Sb を 5%Te に置換した CST 粉末を固相反応法で作製し、#100 アンダーに分級した後、Ti および Cu の粉末と 15mm ϕ のグラファイトダイス内に積層して SPS (SPS-515S, 富士電波工機社製) を用いて真空中、 $600^\circ\text{C} \times 1$ 時間、 30MPa の条件で一体焼結し、ペレット状の試料を得た。これを約 2.8mm 角に切り出し、電極付熱電素子とした。

得られた熱電素子はマッフル炉内で大気中 400°C 一定の条件で、126 時間、603 時間、1000 時間保持し、その後室温において、交流 1 探針法による抵抗値分布評価を実施、素子の抵抗率や界面抵抗の変化を分析した。

3. 実験結果と考察

図 1 に試作した素子内の CST 領域および Ti 電極領域それぞれの抵抗率の経時変化を示す。CST の抵抗率は初期の $7.3\mu\Omega\text{m}$ から $8.5\mu\Omega\text{m}$ に上昇した後一定で推移し、抵抗率の上昇は限定的であった。表面には酸化の様子が見られたものの、バルクの抵抗率変化は 16%にとどまった。また Ti 電極領域の抵抗率も不変であっ

た。一方、CST/Ti 界面においては抵抗値のギャップが見られ、界面抵抗は時間とともに増加する傾向を示した。603 時間経過時に抵抗のギャップは $1\text{m}\Omega$ 程度となり、素子抵抗の 1/3 を占める状況となり、界面抵抗に換算すると $0.5 \sim 1 \times 10^{-8}\Omega\text{m}^2$ となった。

真空中の一定保持試験では CoSb_3/Ti 界面は安定であるため、大気中における挙動は異なることが分かる。界面の分析結果および劣化機構については当日報告する。

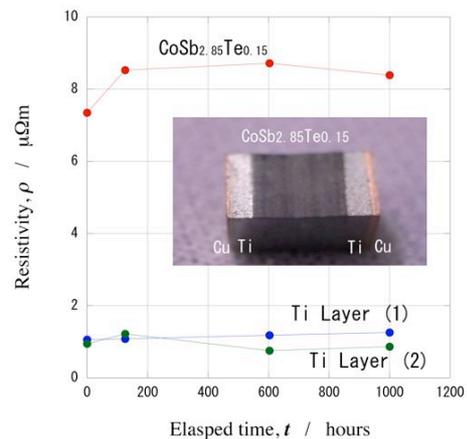


図 1 電極一体型スクッテルダイト素子の各部位の抵抗率の経時変化

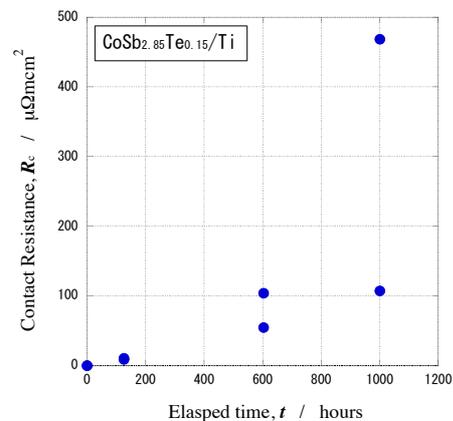


図 2 電極一体型スクッテルダイト素子の電極界面抵抗の経時変化 (N=2)

謝辞: 本研究の一部は経済産業省委託事業「平成 26 年度日米等エネルギー環境技術研究・標準化協力事業」により実施した。