

スクッテルダイト型硫化物 $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{S}_3$ の合成条件と熱電特性

Preparation conditions and thermoelectric properties of skutterudite-type sulfide $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{S}_3$

山陽小野田市立山口東京理科大工¹, °橋國 克明¹, 阿武 宏明¹

Sanyo-Onoda City Univ.¹, °Katsuaki Hashikuni¹, Hiroaki Anno¹

E-mail: k-hashikuni@rs.socu.ac.jp

緒言

スクッテルダイト Co_2Sb_6 に類似した結晶構造を持つ硫化物 $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{S}_3$ は、室温で $200 \mu\text{V/K}$ に達する大きなゼーベック係数 S が報告されている^{1,2}。一方で、電気伝導率 σ は報告によって大きく異なり、結果として室温での出力因子 $S^2\sigma$ は $0.01\text{--}0.4 \text{ mW}/(\text{K}^2\text{m})$ と幅が広い^{1,2}。その原因を探るために、本研究では $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{S}_3$ の合成条件が熱電特性に及ぼす影響について調べた。

実験方法

単体の Co (Powder), Ge (Bulk or Powder), S (Powder) を化学量論比通りに秤量し、石英管に真空封入した。石英管内で原料を反応させた後、973, 1073, 1173 K でそれぞれ再反応 (anneal) させた。その後、通電加圧焼結することで緻密な試料を得た。結晶構造は X 線回折実験により調べた。 S, σ は 300–673 K, ホール係数 R_H および移動度 μ は 300 K で測定した。

結果と考察

Fig. 1 に示すように、Powder 状の Ge を用いて合成した試料 (試料 P) の σ は低く、半導体的な振舞いを示した。一方で Bulk 状の Ge を用いて合成した試料 (試料 B) の室温での σ は試料 P に比べて 2 桁大きかった。また、 S はいずれの試料も大きく、温度上昇に伴い増加する振舞いを示した。試料 B の anneal 温度に因る S の値の変化は、キャリア濃度 n の変化と一致することが判った。結果として $S^2\sigma$ は 1173 K で anneal した試料 B で最大 $1.25 \text{ mW}/(\text{K}^2\text{m})$ に達した。試料 P と試料 B の μ を比較した結果、試料 B の μ の方が 2 桁大きかった。また、anneal 温度を高めると μ が大きくなることが判った。したがって、出発原料の Ge の形状と anneal 温度が μ に大きな影響を与えることが判った。

結論

出発原料である Ge の形状と anneal 温度が $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{S}_3$ の μ に大きな影響を与え、それに伴い σ が大きく変化することが判った。当日は、合成条件と表面構造および熱伝導率との関係についても議論する。

参考文献

- 1) P. Vaqueiro *et al.*, J. Solid State Chem. **181**, 768 (2008).
- 2) M.-K. Han *et al.*, J. Solid State Chem. **292**, 121590 (2020).

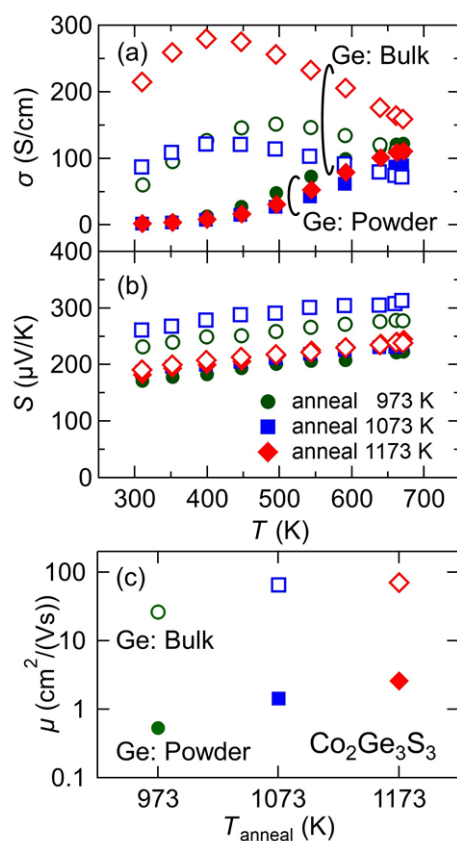


Fig. 1. Temperature T dependence of (a) electrical conductivity σ and (b) Seebeck coefficient S , and (c) annealing temperature T_{anneal} dependence of carrier mobility μ for $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{S}_3$.