

LaFeAl系およびSc系正20面体クラスター固体の熱電特性の評価

物質系専攻 56102 秋山 賢介
指導教員：木村 薫（教授）

キーワード：正20面体クラスター、近似結晶、熱電材料、ラットリング、結合強度

【背景と目的】

近年、化石燃料による発電に代わる代替エネルギー源やエネルギーの効率的な利用法の模索が盛んに行われている。その中で熱電発電は熱電直接変換・メンテナンスフリー・温室効果ガスの無排出・スケール効果が無いなどメリットが多いものの、変換効率の低さから宇宙分野など一部を除き実用化されるには至っておらず、効率を上げるための研究が盛んに行われている。熱電変換材料は1950年代からBi₂Te₃を初めとする熱電半導体を中心に研究されてきたが、実用化された例は限られていた。ところが1990年代に入るとPGEC (Phonon Glass & Electron Crystal) 等、様々な新しい概念で材料設計の指針が立てられるようになり、高い性能を示す新規熱電変換材料が見つかってきている。

熱電変換材料を評価する指標としては以下の(1)式のような無次元性能指数 ZT が用いられる。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{\text{electron}} + \kappa_{\text{phonon}}} T \quad (1) \quad S^2 \sigma \propto \frac{1}{N(\epsilon_F)} \left\{ \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} \right\}_{\epsilon=\epsilon_F}^2 \quad (2)$$

(1)式において、 S はSeebeck係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は温度である。 κ は電子による寄与 κ_{electron} とフォノンによる寄与 κ_{phonon} に分けられる。 S と σ と κ_{electron} はキャリア濃度に依存し独立に制御することが難しいが、 κ_{phonon} はキャリア濃度のみに依らず独立に制御が可能である。高い熱電特性を有するためには S と σ が大きく、 κ_{phonon} が小さくなることが求められる。先のPGECとは「ガラスのように熱を伝え難く(κ_{phonon} 小)、結晶のように電気を伝え易い(σ 大)」物質が熱電変換材料として高い性能を持つということを表している。

PGECの概念を基にすると、 κ_{phonon} が小さくなるような結晶構造を持つ物質を探し、更にその物質について高いPower Factor $S^2 \sigma$ を持つように価電子数を変化させることで高い熱電特性を実現することができる。本研究ではこの点に着目し、FeとAlの計13個から構成される正20面体クラスターを基本構造に持ち、クラスター間の空隙にLa原子が入り込んでいるLaFeAl系正20面体クラスター固体(Icosahedral Cluster Solid: ICS)に着目した(図1)。この物質の構造は“ rattling ”効果により低い κ_{phonon} を有している充填スクッテルダイトと類似点が多く、低い κ_{phonon} を有すると考えられる。

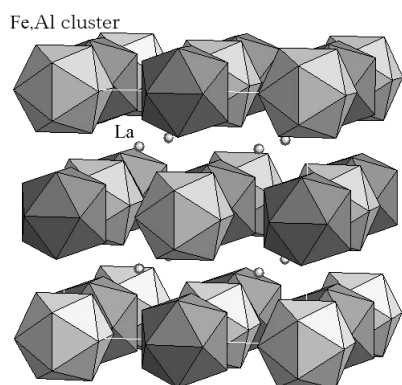


図1 LaFeAl系ICSの結晶構造

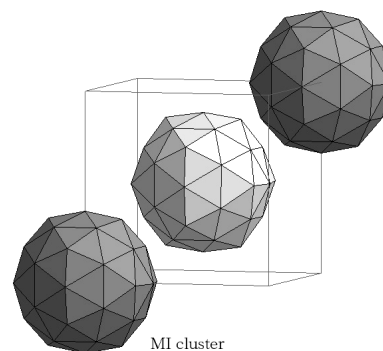


図2 Sc系ICSの結晶構造
(MIクラスターのみ記載)

一方、 B 族(B や Al) ICSは正20面体クラスターが骨格を形成する金属間化合物であるが、クラスター内の中心原子の有無等によるわずかな構造の違いで金属結合または共有結合を取るため、金属と半導体の中間的な物質群として位置づけられている。無次元性能指数 ZT の分子であるPower Factor $S^2 \sigma$ は(2)式のように状態密度 $N(\epsilon_F)$ を用いて表され、フェルミレベルにおける状態密度が低くまた急峻な傾きを有するとき $S^2 \sigma$ が高い値となる。つまり、金属と半導体の中間に位置するICSが熱電変換材料として有利であることを示唆している。

Al系ICSでは、重く堅牢なクラスターが互いに弱く結合している場合(Weakly Bonded Rigid Heavy Clusters: WBRHC)、高い熱電特性を有することが最近の研究で分かってきた。Mackay正20面体ク

ラスター(MIクラスター)を構造単位とするような物質がその代表的な例である。MIクラスターは 55 個の原子から構成される堅牢な構造を有しており、またMIクラスター間は緩やかに結合している。このことはクラスター内の共有結合がより強くクラスター間の共有結合がより弱く結合していることを意味し、有効質量 m^* がより大きくなりバネ定数 K はより小さくなる。また、MIクラスターの質量 M は他の原子と比較すると非常に大きい。これらから(3)式の S^2 が増大し、また(4)式の κ_{phonon} が減少するため、熱電性能が高くなることが分かる。Sc系ICSはMIクラスターを構造単位とする物質であり(図 2)、WBRHCの概念に合致している。

$$S^2\sigma \propto \frac{T^2\tau}{n^{1/3}} m^* \quad (3)$$

$$\kappa_{phonon} = \frac{1}{3} C_{phonon} \frac{Ka^2}{M} \tau_{phonon} \quad (4)$$

本研究ではこれら 2 つの ICS に着目し、熱電特性の評価を行った。

【実験方法】

(1) 試料の作製方法

LaFeAl 系試料は所定の量に秤量した原料を Ar 雰囲気中でアーク溶解し母合金を作製し、この母合金を熱処理することで得られた。Sc 系試料は東大生産研 枝川研究室の肖英紀氏から提供していただいた。

原料粉	LaAl ₂ (99.9% チャンク) Fe(99.9%以上 粉末) Al(99.99%以上 粉末)
アーク溶解	Ar 圧を 35mmHg、最大電流値を 350A、反転回数を 3 回程度とした。
熱処理	真空雰囲気石英管に封入後、965 × 72 時間の条件で熱処理を行った。
XRD	結晶相の同定には Cu ターゲットを用い、電圧 40kV、電流 200mA の条件で 10-80deg の領域で測定を行った。

(2) 熱電特性の測定方法

物性測定用の試料は不純物 Fe 濃度に応じて Fe を減らし作製した。試料は直方体状に切断し、100 ~ 700 の温度領域で定常温度差法によりゼーベック係数 S を、直流四端子法により電気伝導率の測定を行った。また試料を厚さ 1mm 程度の板状に加工し、100 ~ 700 の温度領域でレーザーフラッシュ法により熱伝導率の測定を行った。 S , σ から ZT の算出を行い、熱電特性の評価を行った。

【結果と考察】

LaFe_{13-x}Al_x系について化学量論比で試料を作製すると、一部の試料にXRDから不純物のFeが確認された。不純物Feの重量比を見積もると $x=2$ で8.5%、 $x=5$ で2.3%であった。この $x=5$ の試料については通常のXRD条件ではFeは観測されずより詳細なRietveld解析のときにのみ観測されたため、Feの量はごくわずかと見ることができる。物性測定用に用いる試料は $x=2,3,4$ についてはFeの量を化学量論比からそれぞれ8.5%、6.5%、4.5%減らし作製を行った。 $x=5,6,7$ の試料については通常のXRD条件ではFeのピークは確認されなかったため、化学量論比で作製を行った。このように試料を作製した結果、いずれの試料についてもFeのピークは観察されず単相が得られた。

図3はLaFeAl系の熱電特性の測定結果である。Al量が増えるに従って減少する傾向があった。また S の絶対値はAl量が増えるに従って系統的に減少した。そのため S^2 はAl量の最も少ないLaFe₁₁Al₂が最も高い値を示した。

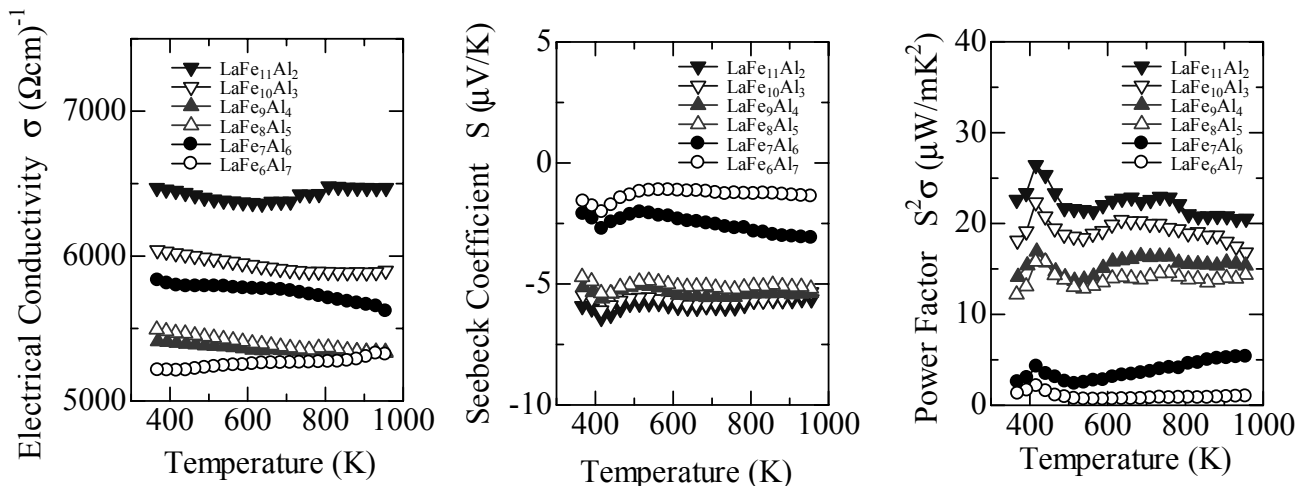


図3 LaFeAl系の電気伝導率、ゼーベック係数 S 、Power Factor $S^2\sigma$ の測定結果

図4はLaFeAl系の格子熱伝導率 κ_L の結果である。350Kにおける κ_L の値は 2 ~ 4.5W/mKであった。“ rattling ” 効果を起こしている充填スクッテルタイトとクラスレートの κ_L の値は 300Kでそれぞれ 3W/mK、1W/mKという報告がなされているため、LaFeAl系も同程度の低い κ_L を有しており、“ rattling ” 効果を起こしている可能性があることを示唆している。S² と κ_L からZTを算出したところ、LaFe₁₁Al₂について670Kで最大 1.73×10^{-3} という値が得られた。

続いて図5のSc系についての熱電特性の測定結果に移る。Sc系の解析には1原子あたりの平均価電子数e/aを用いた。

はe/aの増加にしたがって概ね単調に減少した。一方Sはe/aの増加にしたがって正に増大した。ScRhAu系に注目するとAu量が増えるに従って κ_L もSc₅₇Pt₁₃に近づいていく様子が確認できたが、Sc₈₀Rh₁₂Au₈のSは高温部での伸びが小さく950KにおいてSc₅₇Pt₁₃の73%にとどまった。S² はSc₅₇Pt₁₃について560Kで208 μ W/K²mという高い値を示した。

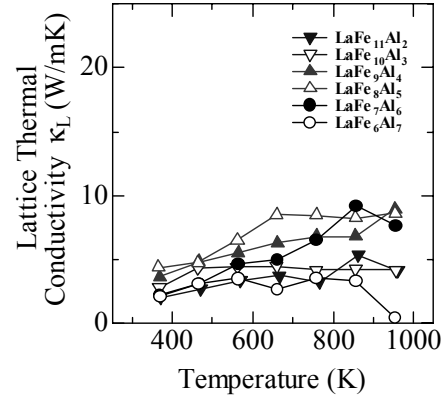


図4 LaFeAl系の格子熱伝導率

	e/a
A \times Sc ₅₇ Ru ₁₃	1.95
B \circ Sc ₅₇ Rh ₁₃ (Sc _{81.4} Rh _{18.6})	2.13
C \triangle Sc ₈₀ Rh ₁₇ Au ₃	2.20
D \square Sc ₈₀ Rh ₁₅ Au ₅	2.25
E ∇ Sc ₈₀ Rh ₁₂ Au ₈	2.33
F $+$ Sc ₅₇ Pt ₁₃	2.33

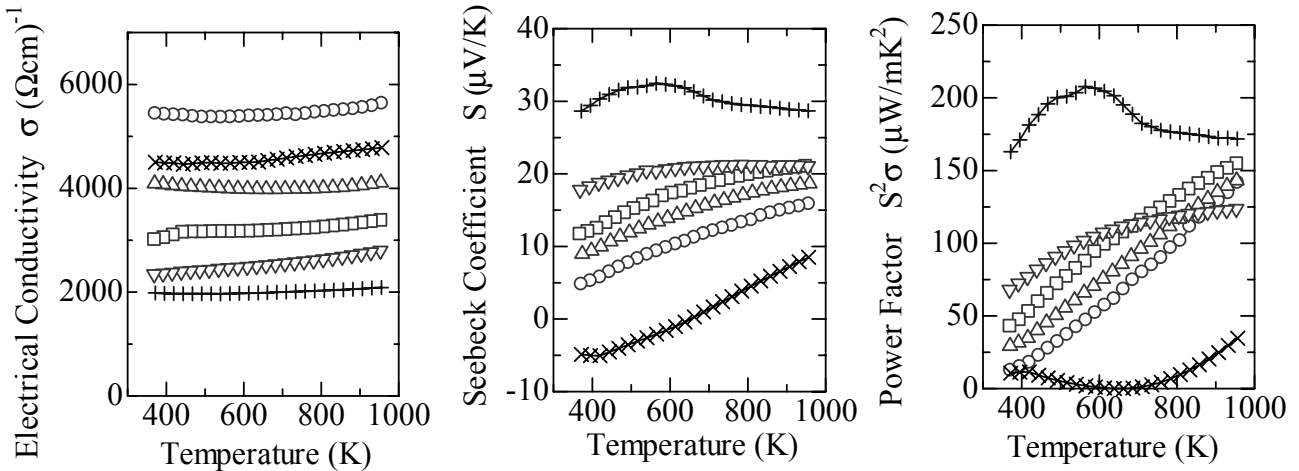


図5 Sc系の電気伝導率、ゼーベック係数S、PowerFactor S² の測定結果
各組成の e/a を右上の表に示している

図5の結果から400Kにおける状態密度図の推測を行ったものが図6である。図中のアルファベットは図5の表に記した組成に対応している。e/aの増大とともにN(E_F)の値が小さくなりまた傾きも急峻になっていると考えられる。これはRuやRhと比べ周期表のより下段にあるAuやPtの濃度が高まるに従って擬ギャップが深くなっており、言い換えれば共有結合性が増しているということである。これは、過去の研究で -AlMnSiと -AlReSiの結合を比較した場合、周期表のより下段に位置するReを含む -AlReSiの方がより共有結合性が強くなるという結果と傾向が一致している。

最も高いS²を示したSc₅₇Pt₁₃については κ_L の測定も行い、ZTの算出を行った。その結果、564Kで 2.01×10^{-2} という値が得られた。Sc₅₇Pt₁₃のScもしくはPtを他元素で置換することでより高いZTを持つ物質が見つかる可能性がある。

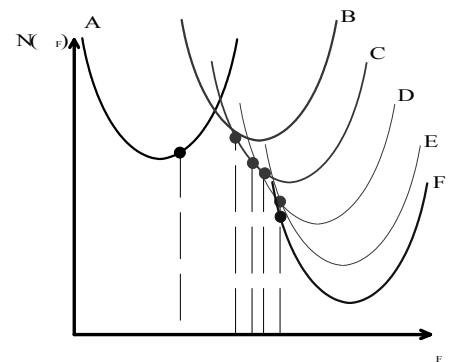


図6 Sc系の予想される状態密度図

【まとめ】

LaFeAl系は低い κ_L を有し、“ rattling ” 効果を起こしている可能性が示唆された。
Sc系で推測される状態密度図からは擬ギャップが周期表のより下段の元素の組成が増すほど深くなる可能性が示唆された。