

La(TM,Al)₁₃ (TM=Co,Ni,Cu)の電子構造と熱電特性

物質系専攻 076150 矢田部 純

指導教員：木村 薫（教授）

キーワード：正 20 面体クラスター、NaZn₁₃ 構造、熱電材料、状態密度計算、Seebeck 係数計算

【背景と目的】

近年、化石燃料を用いた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) [1] 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。

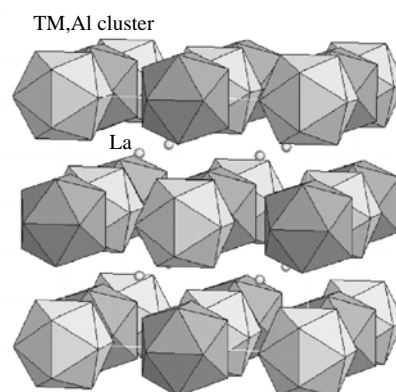
熱電変換材料を評価する指標としては以下の(1)式のような無次元性能指数 ZT が用いられる。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{\text{electron}} + \kappa_{\text{phonon}}} T \quad (1) \quad S \propto \left. \frac{d \log N(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (2)$$

$$S = - \frac{1}{|e|T} \frac{\int N(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)(\partial f_{FD}(\varepsilon, T)/\partial \varepsilon) d\varepsilon}{\int N(\varepsilon)(\partial f_{FD}(\varepsilon, T)/\partial \varepsilon) d\varepsilon} \quad (3)$$

(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_{electron} は電子による寄与、 κ_{phonon} 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 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意味している。(2)、(3)式において、 $N(\varepsilon)$ は状態密度、 f_{FD} はフェルミ分布関数である。

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、TM 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 La(TM, Al)₁₃ (TM=遷移金属)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[2]と類似点が多く、先の研究成果により、La(Fe, Al)₁₃ の κ_{phonon} もそれらと同程度に低い値を示すことがわかっている。さらに、 S も高い値を示すが、Seebeck 係数は低い。この点を改善し、高い Seebeck 係数を実現できれば、新規熱電材料になり得る物質である。Seebeck 係数は状態密度 $N(\varepsilon_F)$ と(2)式のような関係にあり、フェルミエネルギー ε_F における状態密度が急峻な傾きを有するときに高い値を示すことが知られている。この指針を基に、La(TM, Al)₁₃ (TM=遷移金属)について元素置換を行い、価電子数を変化させることで ε_F における状態密度が急峻な傾きを持つ物質を作製できれば、高い Seebeck 係数を実現できると考えた。

図 1. La(TM,Al)₁₃ 系 ICS の結晶構造

そこで本研究では、 $\text{La}(\text{TM}, \text{Al})_{13}$ (TM=Co, Ni, Cu)系 ICS の熱電性能を向上させることを目的とし、状態密度計算を行い、 ϵ_F における状態密度が小さく、急峻な傾きを有する組成を探索した。その後、その組成の試料作製を行い、熱電特性の評価を行った。Seebeck 係数は状態密度の結果を用いて(3)式より計算を行い[3]、計算値と実験値との比較を行うことで、計算による Seebeck 係数の予測について検討した。

【実験方法】

[1] 状態密度計算

先行研究で得られた $\text{LaFe}_{11}\text{Al}_2$ の結晶構造パラメータを用いて状態密度の計算を行った。第一原理計算プログラムには Wien2k を使い、FLAPW 法による計算を行った。

[2] 試料の作製方法

所定の量に秤量した原料を Ar 雰囲気中でアーク溶解を行い、母合金を作製し、この母合金を熱処理して作製した。

原料粉	LaAl_2 (99.9% chunk) Co, Ni, Cu (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 250A、反転回数を 3 回程度とした。
熱処理	真空雰囲気中で石英管に封入後、1000 × 24~168 時間の条件で熱処理を行った。
XRD	粉末 X 線回折法により結晶相の同定を行った。Cu ターゲットを用い、電圧 40kV、電流 200mA の条件で、 2θ が 10-80deg の範囲で測定を行った。

[3] 熱電特性の測定方法

試料を直方体状に切断し、100 ~ 700 の温度範囲で定常温度差法によりゼーベック係数 S 、直流四端子法により電気伝導率 の測定を行った。

[4] Seebeck 係数の計算方法

[1] で得られた状態密度の結果を(3)式へ代入して計算した。この値と実験値を比較検討した。

【結果と考察】

図 2. は状態密度の計算結果である。図の右にある急峻な状態密度は La の f-band である。この位置をエネルギーの 0 として状態密度を表した。 ϵ_F の位置は縦線で示した。この結果から、状態密度は遷移金属を変えても大きくは変化しないこと、さらに価電子数に比例して、 ϵ_F が高エネルギー側にシフトしていくことが分かる。このことより、 ϵ_F における状態密度が急峻な傾きを有し、 S が高い値を示す $\text{La}(\text{TM}, \text{Al})_{13}$ 系の物質は、 $\text{LaNi}_{11}\text{Al}_2$ であることが予測された。そこでこの試料の作製を試みたが、アーク溶解による試料作製では LaNi_5 , Ni_3Al , Ni といった他の安定な結晶相が成長し、 $\text{LaNi}_{11}\text{Al}_2$ の結晶相は確認できないことが分かった。そこで、図 2. の $\text{LaCo}_{11}\text{Al}_2$ と $\text{LaCu}_{11}\text{Al}_2$ の状態密度を基にして、 ϵ_F が $\text{LaCo}_{11}\text{Al}_2$ と $\text{LaCu}_{11}\text{Al}_2$ の間にあり、 ϵ_F における状態密度の傾きが急峻な物質を探索した。その結果、原子の価電子数をそれぞれ La=3, Al=3, Fe=8, Co=9, Ni=10, Cu=11 とした場合、ユニットセル当りの価電子数が 117~119 個となる組成が、 ϵ_F における状態密度の傾きが急峻になるという予測が得られた。電子数が 117~119 個の物質としては、 $\text{LaFe}_4\text{Cu}_7\text{Al}_2$ (118 個)、 $\text{LaCo}_6\text{Cu}_5\text{Al}_2$ (118 個) が考えられるので、これらの物質の作製を試みた。しかし、どちらも目的の相ではなく、 LaTM_5 (TM=Co, Cu) の結晶相が確認された。さらに状態密度の計算から $\text{La}(\text{Co or Fe})_x\text{Cu}_{11-x}\text{Al}_2$ では状態密度の急峻な傾きが鈍ることがわかった。原因は、 $\text{LaCu}_{11}\text{Al}_2$ の状態密度の傾きが急峻な位置が $\text{LaCo}_{11}\text{Al}_2$ や $\text{LaFe}_{11}\text{Al}_2$ に比べてより低エネルギー側にあることによる。図 3. に状態密度と状態密度の急峻な傾きを形成する Co と Cu の部分状態密度を載せた。これら二つの状態密度の山の位置がずれているこ

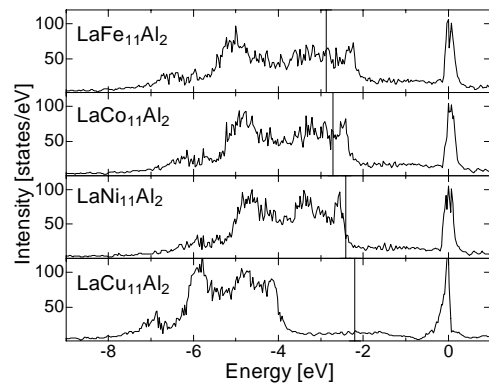


図 2. 状態密度の計算結果

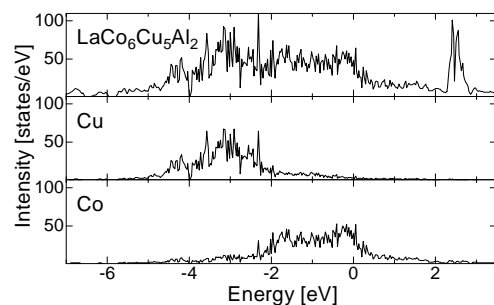


図 3. $\text{LaCo}_6\text{Cu}_5\text{Al}_2$ における Cu と Co の部分状態密度の位置の比較

とにより、状態密度の急峻な傾きが鈍っている。このことから、高い Seebeck 係数を有する組成は遷移金属の部分状態密度の位置が重要であることが分かった。

LaCo_xCu_{11-x}Al₂において、X=9,10 で目的の相を確認できたので、このうち X=9 の試料について、

電気伝導率、Seebeck 係数及び power factor S² の測定を行った (図 4.)。Seebeck 係数は最大で、約 13 [μV/K] (420[K])で、S² の最大値は約 150[μW/mK²](420[K])であった。これは先行研究における LaFe₁₁Al₂の最大値である約 25[μW/mK²](400[K])より向上した。

本研究で作製した組成の中で、単相試料が得られた LaFe₁₁Al₂, LaCo₁₁Al₂ 及び LaCu₁₀Al₃ の Seebeck 係数の計算値と実験値の比較を行った結果を図 5.に示した。破線は状態密度の計算値をそのまま用いた Seebeck 係数の計算値、実線はリジッドバンドを仮定し、ε_F を動かした計算値である。Seebeck 係数の計算値と実験値が、温度依存性及び符号においてよく一致しており、Seebeck 係数が ε_F 付近における状態密度に依存しているということがわかる。このことから、La(TM,Al)₁₃ では、状態密度の計算結果を用いて Seebeck 係数を計算すれば、ある程度実験の値を予測できる可能性があることが分かった。

【まとめ】

- ・アーク溶解による LaNi₁₁Al₂ の試料作製では、LaNi₅, Ni₅Al, Ni が成長することが分かった。
- ・遷移金属の部分状態密度の急峻な傾きの位置が等しい、もしくは近く、電子数が 117~119 個の物質が高い Seebeck 係数を有する可能性があることが分かった。
- ・本研究で作製した La(TM,Al)₁₃ 系 ICS の中で、単相の作製が出来たのは LaFe₁₁Al₂, LaCo₁₁Al₂, LaCu₁₀Al₃ で、最大の Seebeck 係数を示した物質は LaCo₁₁Al₂ であった。
- ・Seebeck 係数の計算及び実験結果の比較より、La(TM,Al)₁₃ の Seebeck 係数の温度依存性及び符号は ε_F 付近の状態密度に依存しており、計算による予測ができる可能性があることが分かった。

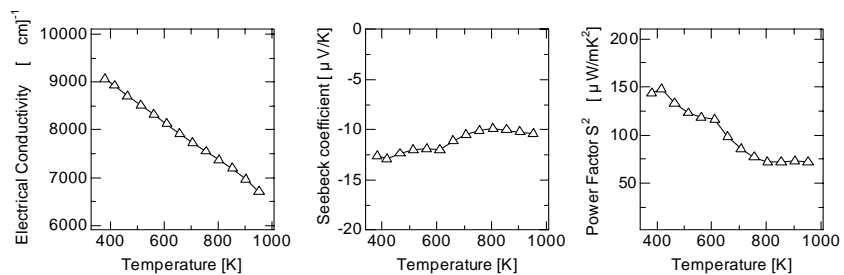


図 4. LaCo₉Cu₂Al₂ の熱電特性の測定結果
電気伝導率 (左), Seebeck 係数 (中), power factor (右)

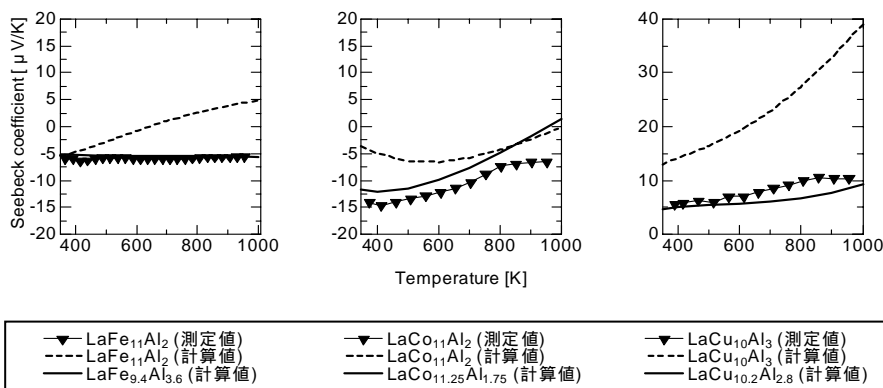


図 5. Seebeck 係数の計算値と実験値の比較
LaFe₁₁Al₂ (左), LaCo₁₁Al₂ (中), LaCu₁₁Al₂ (右)

【参考文献】

[1]G.A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe, chap 34
 [2]B.C Sales et al. Phys. Rev. B, 56, 15081 (1997)
 [3]T. Takeuchi et al. Phys. Rev. B, 70 144202 (2004)

【学会発表】

第 143 回 日本金属学会秋期大会 (2008)