

論文の内容の要旨

論文題目 擬1次元および擬2次元物質における高性能熱電変換材料の探索

氏名 佐藤 直大

1. 序論

熱電発電におけるエネルギー変換効率は、発電素子を構成する熱電材料の無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ の増加関数として表される。ここで、 S は Seebeck 係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度をそれぞれ表し、 $S^2\sigma$ は出力因子と呼ばれる。熱伝導率は、通常、電荷キャリアの寄与 κ_{el} と格子振動の寄与 κ_{ph} の和と考えられる。古くから実用材料として用いられている Bi_2Te_3 を始めとして、単結晶としては世界最高性能で知られる SnSe や酸化物系で最高性能を示す BiCuSeO など、高性能バルク熱電材料には擬2次元層状構造を有するものが少なくない[1]。くわえて、近年注目を集めている Ca_3AlSb_3 などの一部の Zintl 化合物は特定の方向に鎖状に連なる配列を含む擬1次元構造を有する[1]。擬低次元物質が有望な熱電材料を多く含む理由としては、

- (i) 異方的な結晶構造に起因する非対称なバンド構造、
 - (ii) 複雑な結晶構造に起因する低い格子熱伝導率
- などが挙げられる。

本研究は、熱電材料として好条件を満たす擬低次元物質群から、更に第一原理計算を援用して有望な物質を選び出し、新たな熱電材料候補を提示することを総括的な目的として位置づけた。具体的な材料系として非整合チムニーラダー相、トンネル構造を有する硫化物、層状構造を有するテルル化物を提示し、それぞれ第2章、第3章、第4章にて、選出に至った背景を含めて述べる。

2. Fe-Ge 系非整合チムニーラダー相

遷移金属元素 T と 13-15 族典型元素 E からなる化合物 T_mE_n ($m < n$) は類似した結晶構造をとるものが多く、その構造の特徴からチムニーラダー相と呼ばれる。チムニーラダー相 MnSi_γ ($\gamma \sim 1.74$) をベースにした材料は 700-900 K 程度の中高温域で約 $2 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ の高い出力因子を示し、 $ZT > 1$ と優れた環境調和性を両立し得る有望な p 型熱電材料である[2]。発電素子への応用の観点からはカウンターパートとなる n 型材料はチムニーラダー相から選出するのが望ましいが、有望な n 型チムニーラダー相は報告がなかった。そこで、n 型特性を示す可能性の高い $\text{VEC} > 14$ をとり得る 2 元系チムニーラダー相を第一原理計算の援用によりスクリーニングした結果、下記の理由から Fe-Ge 系の相が有望であると判断した。以下、この相を FeGe_γ と呼称する。

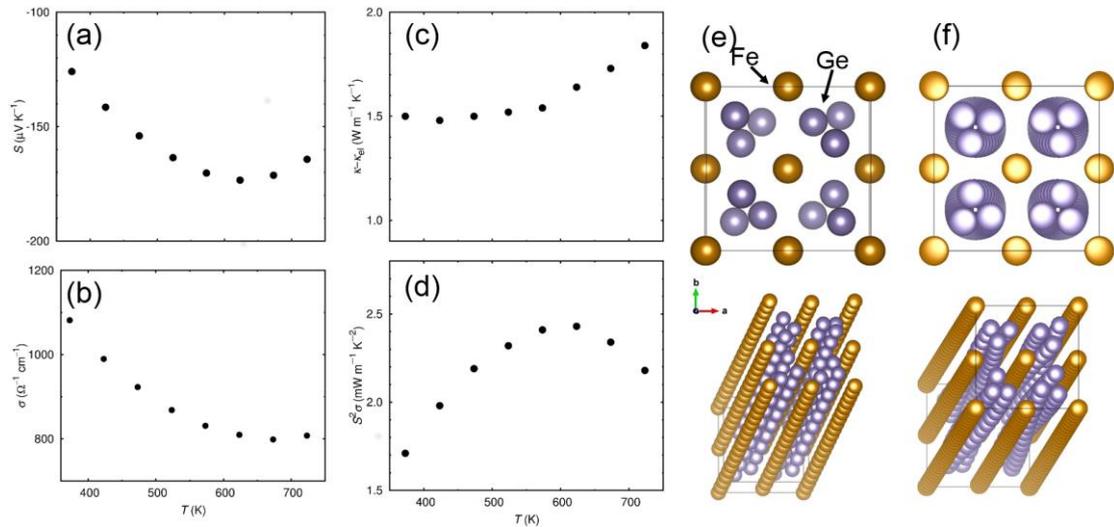


図1 FeGe₇ 試料の(a) Seebeck 係数, (b) 電気伝導率, (c) 格子熱伝導率, (d) 出力因子の温度依存性. (e) Ru₂Sn₃ 型構造 Fe₂Ge₃, (f) 非整合複合結晶 FeGe₇ の 3 次元近似構造 Fe₂₉Ge₄₄ の結晶構造.

(i) はじめに Ru₂Sn₃ 型構造の Fe₂Ge₃ (VEC = 14) として同定された相であるが[3], 近年の電子回折測定と高分解能 TEM による観察から, Fe 副格子と Ge 副格子の *c* 軸長比が無理数となる非整合複合結晶であり, 真の組成が FeGe_{1.52} (VEC = 14.08) であることが示唆された[4].

(ii) バンド計算の結果, Fe₂Ge₃ は約 0.16 eV のバンドギャップを有する半導体であり, 伝導帯下端で Fe の 3*d* 軌道に由来する状態密度の鋭いピークを有することが示唆された.

(iii) Fe₂Ge₃ と同一構造の Ru₂Sn₃ の格子熱伝導率は 1 W m⁻¹ K⁻¹ 以下であり, 2 元型チムニーラダー相の中で最も低い[5]ため, 更に変位変調を含み構造が複雑になる FeGe₇ も低い格子熱伝導率を示すことが予想される.

2.1. 多結晶試料作製と熱電特性評価および結晶構造解析

仕込み組成を Fe_{39.3}Ge_{60.7} として Ar 雰囲気中で原料をアーク溶解して母合金を作製した. 得られたボタン状の母合金を粗粉碎した後に, 傾斜遊星回転型ボールミルを用いて更に微粉碎を行った. 得られた粉末試料をペレット状に成形し, アルゴン置換した石英管中に封入した後に 773 K にて 72 h 保持して固相反応させた. 回収した試料を再度粗粉碎した後に, 超硬合金製のダイに充填してパンチで挟み, 放電プラズマ焼結装置を用いて 600 MPa の一軸加圧のもとで最高温度 773 K にて焼結した. 高圧かつ低温条件で焼結するで, 低温相である FeGe₇ の単相かつ高密度なバルク多結晶試料を得ることができた.

図1(a)–(d)に熱電特性の測定結果を示す. VECから期待される通りに FeGe₇ は *n* 型特性を示し, Seebeck 係数は広い温度域で -100 μV K⁻¹ を超えており, 600 K 程度で少数キャリアの影響により絶対値が減少傾向に転じた. 電気伝導率は 1000 Ω⁻¹ cm⁻¹ 程度の金属的な高い値を示し, 出力因子は最大で 2.4 mW m⁻¹ K⁻² に達した. 格子熱伝導率は 623 K で 1.6 W m⁻¹ K⁻¹ とチムニーラダー相の中では Ru₂Sn₃ に次いで低い値を示し, *ZT* の最大値は 0.60 に達した. この値は *n* 型のチムニーラダー相としては最高値であり, この材料が *p* 型 MnSi₇ の有望なカウンターパートの候補であ

ることを示している。第一原理計算による Fe_2Ge_3 のバンド構造を用いて、緩和時間一定近似のもとで線形 Boltzmann 方程式を解くことで熱電特性の理論計算を行ったところ、キャリア濃度の最適化と格子熱伝導率の低減によって、1 を超える ZT を得る可能性が示唆された。

FeGe_7 の低い格子熱伝導率の起源の 1 つに複雑な結晶構造の寄与が考えられるが、その非整合性のために 3 次元空間群で構造を正確に記述することはできない。そこで、非整合チムニーラダー相である MnSi_7 [6] と同様に (3+1) 次元超空間群に基づいて結晶構造の決定を試みた。Le Bail 解析および Rietveld 解析ソフトウェアとして JANA2006 を用いた。粉末 XRD パターンを超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を用いて解析したところ、Fe 副格子の Ge 副格子に対する c 軸長比で表される γ は 1.517 となり、最もよい 3 次元近似構造の組成は $\text{Fe}_{29}\text{Ge}_{44}$ となった。近似構造を図 1(f) に示す。変位変調を表すパラメータの精密化の結果、Fe 原子は対称性の制限から xy 方向には変調せず z 方向にのみわずかに変調しているのに対して、Ge 原子は xy 方向に大きく変位変調していることが明らかになった。近似構造である $\text{Fe}_{29}\text{Ge}_{44}$ の Ge 原子が ab 面上で大きく変位変調する様子は、図 1(e) の変調を含まない Fe_2Ge_3 と比較することで容易に理解できる。

2.2. 元素置換による熱的安定性の改善と熱電特性への影響

FeGe_7 は有望な n 型熱電材料であることが明らかになったものの、853 K 以下でのみ安定に存在する低温相であることが制限となり、高温での熱処理が不可能なために置換元素の固溶限が著しく低く、キャリア濃度の制御等が困難である。そこで、直方晶チムニーラダー相の Ru_2Ge_3 が FeGe_7 と組成比が近く、約 1700 K まで安定に存在することに着目し、高温における熱的安定性の改善を目的として Fe サイトを Ru で置換した試料を作製した。Ru 量が 0 から 100% までの全組成域においてチムニーラダー相のみが形成されることが分かった。Ru 量が 10% 以上の試料は 973 K、72 h の熱処理後もチムニーラダー相を維持しており、熱的安定性が著しく向上し ZT は Ru 量 10% で最大値 0.64 を示し、Ru 量 50% までの組成域においては $ZT_{\max} \geq 0.48$ を維持しており、比較的高い性能と熱的安定性を両立できることが分かった。

3. トンネル構造を有する硫化物 CuTaS_3

トンネル状に空いた擬 1 次元チャネル構造を有する物質が、ゲスト原子の充填によって、熱電材料として理想的な Phonon Glass Electron Crystal 材料になり得るかどうかは興味深い問題である。このトピックに対する試行物質として CuTaS_3 に着目した。 CuTaS_3 は空間群 $Pnma$ に属し、直方晶構造の体心位置に b 軸方向に沿って大きく空いたトンネルを有する。GGA-PBE 汎関数によるバンド計算により、 CuTaS_3 は 0.45 eV 程度のバンドギャップを有する直接遷移半導体であることが示唆された。緩和時間一定近似のもとで線形 Boltzmann 方程式を解くことで熱電特性の理論計算を行ったところ、図 2 に示す通り、硫化物としては p 型と n 型の両方において

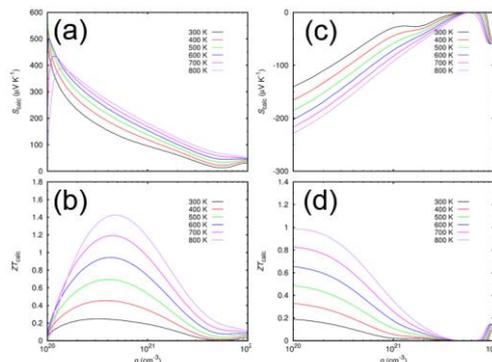


図 2 CuTaS_3 の (a) p 型 Seebeck 係数, (b) p 型 ZT , (c) n 型 Seebeck 係数, (d) n 型 ZT 計算値のキャリア濃度依存性。

優れた熱電特性を有することが示唆された。

CuTaS₃の多結晶粉末試料は固相反応により作製した。-400 μV K⁻¹程度の大きな負のゼーベック係数と 373 K 以上で 1.0 W m⁻¹ K⁻¹に漸近する低い熱伝導率を示した。電気伝導率が低いためにパワーファクターの最大値は 0.2 m W m⁻¹ K⁻²程度に留まっており、性能の向上のためにはキャリア濃度の最適化が必要である。また、トンネル位置にゲスト原子を充填した仮想構造の全エネルギー計算を行い、これに基づいて生成エンタルピーΔHの評価を行ったところ、Sと電気陰性度の差が大きいアルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイドについてはΔHが負になったことから、充填が可能であるための必要条件の1つが満たされていることが示唆された。

4. アームチェア型層状構造を有するテルル化物 In₂Te₅

Bi₂Te₃やSnSeなど、層状構造を有する高性能熱電材料は異方的な熱電特性を示し、van der Waals (vdW) 相互作用で弱く結合した層間方向でしばしば極端に低い格子熱伝導率を示す[1]。

図 3(a)に In₂Te₅(I)の結晶構造を示す。vdW 相互作用による補正項を含めて 2 次および 3 次の原子間力定数を計算し、ソルバーとして almaBTE[7]を用いてフォノン輸送の線形化 Boltzmann 方程式を解くことで格子熱伝導率を計算した。図 3(b)に格子熱伝導率の計算値および作製した多結晶バルク試料の実験値を示す。計算の結果、In₂Te₅(I)の格子熱伝導率は層間(zz)方向で最も低く、600 K で 0.3 W m⁻¹ K⁻¹と極端に低い値に達することが示唆された。

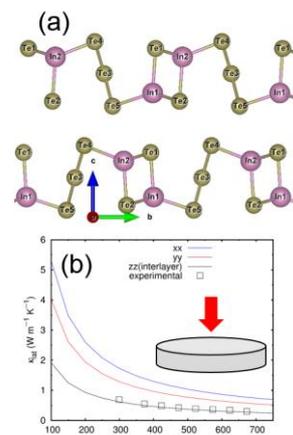


図 3 (a) In₂Te₅(I)の結晶構造. (b) 格子熱伝導率の計算値および焼結体の実験値.

5. 結論

擬 1 次元および擬 2 次元構造を有する物質群を舞台とした新規熱電材料の探索的研究を行った。非整合構造を有するチムニーラダー相 FeGe₇は、p 型 MnSi₇をカウンターパートとして想定した n 型材料として有望であり、元素置換により幅広い温度領域に対応可能であることも分かった。トンネル構造を有する CuTaS₃は理論計算により高い性能が期待されるだけでなく、トンネルへの元素充填による性能の制御という熱電材料の新たな設計指針を抽出するための試行物質としても興味深い。層状構造を有する In₂Te₅は、第一原理計算の結果の通り層間方向に極端に低い格子熱伝導率を示した。更に、価電子帯上端の高いバンド縮重度により、キャリア濃度の制御ができれば高い出力因子を示すことが期待される。

参考文献

- [1] P. Gorai *et al.*, J. Mater. Chem. A **4**, 11110–11116 (2016). [2] A. Yamamoto *et al.*, JJAP **55**, 020301 (2016). [3] K. Gerasimov *et al.*, Intermetallics **8**, 451–452 (2000). [4] W. Li *et al.*, Mater. Chem. Phys. **148**, 490–493 (2014). [5] H. Kawasoko *et al.*, APEX **7**, 115801 (2014). [6] Y. Miyazaki *et al.*, PRB **78**, 214104 (2008). [7] J. Carrete *et al.*, Comp. Phys. Commun. **220**, 351–362 (2017).