

擬ギャップ系 Ru_2Sn_3 の熱電特性Thermoelectric performance of pseudogap system Ru_2Sn_3

物質系専攻 47-106008 河底 秀幸

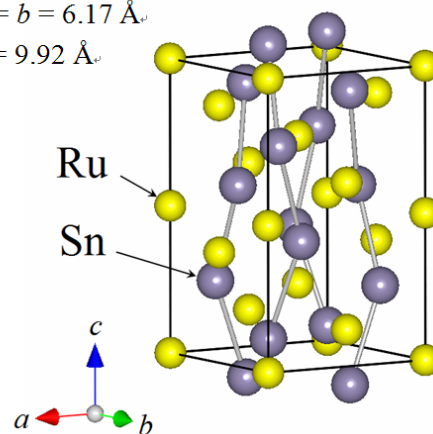
指導教員：高木 英典 (教授)

キーワード：熱電変換、 p - d 混成、擬ギャップ系、半金属、電子構造計算

1 緒言

熱を電気に直接変換できる熱電変換材料は、廃熱を再利用するという観点から、環境・エネルギー問題を解決する鍵として注目を集めている。熱電変換材料の性能は出力因子 $PF = S^2/\rho$ と無次元性能指数 $ZT = (S^2/\rho\kappa)T$ (S : ゼーベック係数、 ρ : 電気抵抗率、 κ : 熱伝導率、 T : 温度) で評価される。高性能な熱電変換材料には、大きな S 、低い ρ 、低い κ が求められ、 $ZT > 1$ が実用化に必要な値である。これまで、大きな S と比較的低い ρ を有する半導体を中心に熱電変換材料の開発は行われてきており、 Bi_2Te_3 や PbTe のようなナローギャップ半導体が高い熱電特性を示すことが知られている^[1]。しかし、 ZT が 1 を大きく超える物質は発見されておらず、熱電変換材料の高性能化に向けて大きなブレイクスルーが求められている。そのような中、近年、擬ギャップ系物質が注目を集めている。擬ギャップ系物質とはバンドギャップは開いておらず厳密には金属であるが、状態密度がフェルミ準位において落ち込んでおり、その値が極めて小さい物質群のことであり、このような電子構造は半金属に見られる。一般に、擬ギャップを有する半金属では電子と正孔の寄与が相殺してしまい、大きな S は得られないが、ドーピング等でフェルミ準位を制御することで大きな S と金属的な低い ρ の両立が期待できる。実際、擬ギャップを有する Fe_2VAl の Al サイトに Si を 10% ドープすることで Bi_2Te_3 を超える PF の値が報告されている^[2]。しかし、 Fe_2VAl はホイスラー構造という比較的簡単な結晶構造ゆえに κ が高く、 Bi_2Te_3 ほどの ZT は得られていない。

そこで本研究では、擬ギャップを有し、且つ複雑な結晶構造を有する物質において熱電変換材料を開発することを目的とした。具体的には、8 族と 14 族の元素からなる 2 元系化合物に着目し、その中から Ru_2Sn_3 を選んだ。 Ru_2Sn_3 の結晶構造を図 1 に示す。Ru の副格子は β -Sn 構造をとり、Sn は c 軸に沿って螺旋状に配置している^[3]。同じ結晶構造の Ru_2Si_3 、 Ru_2Ge_3 はバンドギャップがそれぞれ 0.4 eV、0.34 eV のナローギャップ半導体として知られている^[4]。 Ru_2Sn_3 では金属的伝導の報告もあることから^[5]、Ru の 4d と Sn の 5p の混成が前述の系より強くなり、擬ギャップを有する物質となっている可能性が高い。また、Sn が c 軸に沿って螺旋状に配置するような複雑な結晶構造ゆえ

Space group: $P\bar{4}c2_1$ $a = b = 6.17 \text{ \AA}$ $c = 9.92 \text{ \AA}$ 図 1 Ru_2Sn_3 の結晶構造。

に、 Fe_2VAI では見られなかった低い κ も期待できる。従って、低い κ を持つ擬ギャップ系物質となりえる Ru_2Sn_3 において、フェルミ準位の制御による高い熱電特性の実現を目指した。

2 実験

Ru_2Sn_3 、 Sn を 5% 欠損させた $\text{Ru}_2\text{Sn}_{2.85}$ は固相反応法を用いて合成した。いずれも所定の比で混ぜた粉末の単体金属を真空封管した石英管中で 1273 K で 96 時間焼成した。得られた化合物の同定と結晶構造の評価は粉末 X 線回折法を用いた。 S 、 ρ 、 κ は 10 K から室温まではカンタムデザイン社製の PPMS を用いて測定した。室温以上では S 、 ρ は自作の装置を用いて測定し、 κ はレーザーフラッシュ法により測定した。さらに、WIEN2k パッケージを用いて Ru_2Sn_3 の電子構造の計算も行った。

3 結果と考察

Ru_2Sn_3 の熱電特性を図 2 に示す。 Ru_2Sn_3 の電気抵抗率 ρ の温度依存性は 300 K 付近に極大値を有する金属的挙動を示した。ゼーベック係数 S は室温以下で大きな負の値をとり、400 K 付近でその符号が変化している。従って、 Ru_2Sn_3 は電子と正孔の両方のキャリアを有する半金属であると考えられ、擬ギャップの存在が期待できる。

Ru_2Sn_3 の状態密度を図 3 に示す。-12 eV から -6 eV のエネルギー領域にある小さな山は、 Sn の 5s の寄与が支配的である。また、-5 eV から 10 eV のエネルギー領域にある大きな山は Ru の 4d と Sn の 5p の両方の寄与が確認でき、フェルミ準位近傍の大きな谷は Ru の 4d と Sn の 5p の混成により生じている擬ギャップであると考えられる。図 4 のバンド構造に見られるように、電子バンドの分散は小さく、逆に正孔バンドの分散は大きい。 Ru_2Sn_3 の S が 665 K で $100 \mu\text{VK}^{-1}$ という大きな値となるのは、この電子と正孔のバンド分散に見られる大きな差に因ると考えられる。これは、正孔と電子の寄与が相殺する影響で S が小さくなる通常の半金属の挙動とは異なる。

Ru_2Sn_3 の熱伝導率 κ は室温で $10 \text{ mWcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度と、ガラスに匹敵するほどの低い値を示している。これは、 Sn が螺旋状に配置している複雑な結晶構造に起因していると考えられる。これらの結果、 Ru_2Sn_3 の ZT は 665 K で 0.15 に達している。

更なる高性能化には正孔の寄与を増大させ、高温域でより大きな S を得ることが必須である。そのためにはフェルミ準位を下げる必要がある。同時に、 κ を減少させることを目論み、欠損の

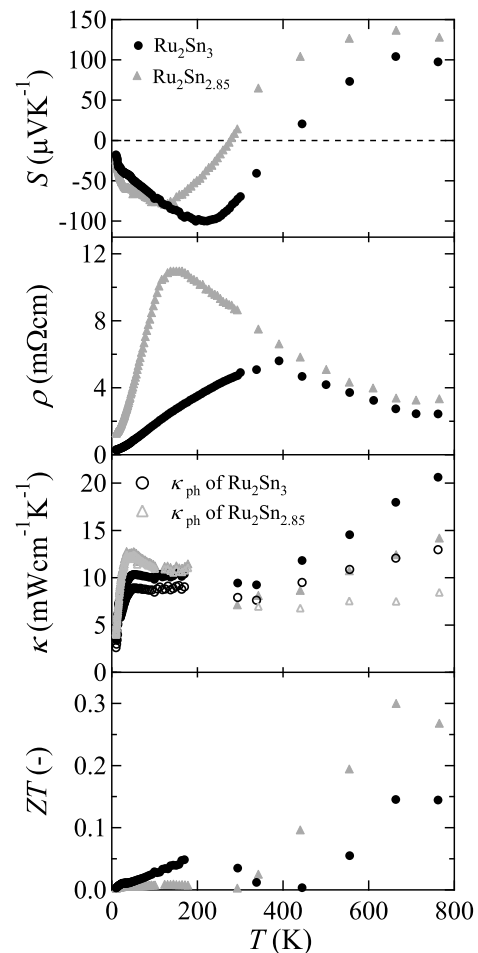


図 2 Ru_2Sn_3 の熱電特性。

導入を試みた結果、Sn を 5 % 欠損させた $\text{Ru}_2\text{Sn}_{2.85}$ の合成に成功した。図 2 に示すように、 $\text{Ru}_2\text{Sn}_{2.85}$ では、 ρ の極大点は 150 K 付近へと低温側に変化している。それと同時に S の符号が変化する温度も 250 K へと低温側に変化している。これは Sn の欠損を導入することでフェルミ準位が下がり、正孔の寄与を増大させることに成功したためと考えられる。 S の最大値も 665 K で $135 \mu\text{VK}^{-1}$ に上昇した。欠損の導入により κ の低減にも成功した。熱伝導率のフォノンの寄与 κ_{ph} がおよそ半分減少しており、フォノンの平均自由行程が欠損により短くなったことに起因すると考えられる。また、高温域では欠損の導入による ρ の増大もあまり見られていない。 ZT は 665 K で 0.30 となり、 Ru_2Sn_3 の 2 倍の値に向上した。

4 総括

本研究では、複雑な結晶構造を有する擬ギャップ系物質に着目し、高性能な熱電変換材料の開発を行った。その結果、 Ru_2Sn_3 が擬ギャップを有する半金属でありながら、特異なバンド分散による大きな S の効果で $ZT = 0.15$ と比較的高い性能を示した。さらに Sn を欠損させた $\text{Ru}_2\text{Sn}_{2.85}$ では $ZT = 0.30$ となり、Fe サイトに Pt や Ir をドーブした Fe_2VAI の $ZT = 0.21$ を上回る値に達した^[6]。これは、欠損によるフェルミ準位の制御で S が増大しただけではなく、熱伝導率の低減にも同時に成功したことによる。これらの結果から、擬ギャップ系物質が半導体と共に熱電変換材料の開発の舞台となりえるであろう。

参考文献

- [1] Joseph R. Sootsman et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 8616.
- [2] Y. Nishino: *Mater. Sci. Forum*, **449** (1997) 909.
- [3] T. Caillat et al., *J. Alloys. Comp.* **12** (1997) 252.
- [4] D. B. Migas et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **231** (2002) 171.
- [5] C. P. Susz et al., *J. Less-Common Met* **71** (1980) 1.
- [6] 宮下亜紀, 西野洋一, 水谷宇一郎: 第 2 回日本熱電学会学術講演会論文集 **4** (2005).

学会発表

11th Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, 「Thermoelectric properties of shandites with kagome lattice」

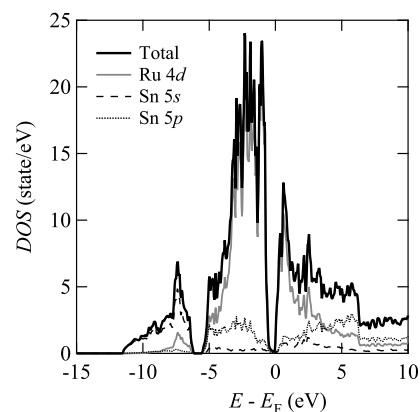


図 3 Ru_2Sn_3 の状態密度。

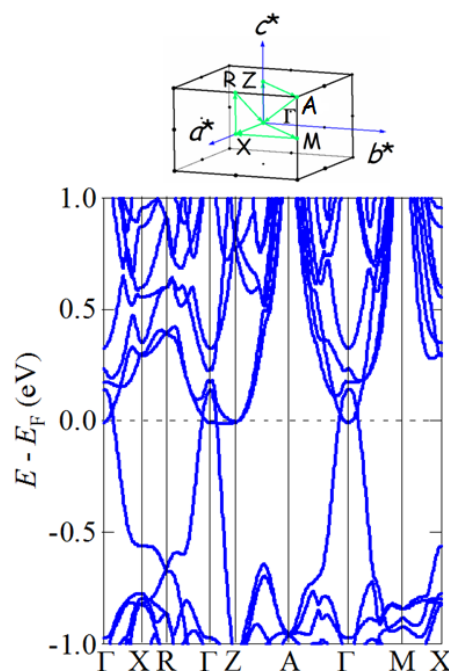


図 4 Ru_2Sn_3 のバンド構造。