

擬一次元結晶 InTe の熱電特性

Thermoelectric properties of quasi-one-dimensional crystal InTe

物質系専攻 096052 柳 志明

指導教員：高木 英典（教授）

キーワード：熱電変換材料、擬一次元結晶、低熱伝導率、非調和格子振動

1. 諸言

熱電変換材料は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する性質を持つため、排熱の再利用への応用が期待されている。しかし、性能が必ずしも高くないため惑星探査機のエネルギー源など用途が限定されており、性能向上が急務となっている。

熱電変換材料の開発は、無次元性能指数 $ZT = (S^2/\rho\kappa)T$ (S : ゼーベック係数、 ρ : 抵抗率、 κ : 熱伝導率) を大きくすることを指針として行われている。かつては大きなゼーベック係数と低い電気抵抗率の両立を目的として Bi_2Te_3 などのナローギャップ半導体を中心に研究がなされた。一方で近年になって低い熱伝導率に着目した研究が盛んになされ、従来の性能を上回る物質がいくつか発見された。重い元素がかごの中でラットリング振動するスクッテルダイト $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ 、部分的な非結晶構造や Sb ダイマーのラットリング振動が議論されている Zn_4Sb_3 や CDW 不安定性を示す In_4Se_3 などがその例である。これらの物質では大きなゼーベック係数に加え、高い電気伝導率と低い熱伝導率という一見相反する性質を両立し、大きな ZT を達成している。これらの物質では共通して、非調和性の強い格子振動が低い熱伝導率の原因と考えられている点が大変興味深い。

本研究では低熱伝導率に基づく、高性能熱電変換材料の開発を目指し、擬一次元鎖を持つ InTe に注目した。InTe は図 1 に示すように正方晶の単位格子を持ち、

InTe₄ 四面体が辺共有した擬一次元鎖が c 軸方向に伸びた構造を持つ。これらの擬一次元鎖はファンデルワールス力で互いに弱く結びつき、鎖間に In 原子を挟み込んでいる。このような弱い結合や孤立原子はフォノンに非調和性をもたらすことが期待される。また、前記の In_4Se_3 に比べて構成元素の電気陰性度が小さく、高移動度が期待できる。このような特色を持つ InTe の熱電特性を調べた。

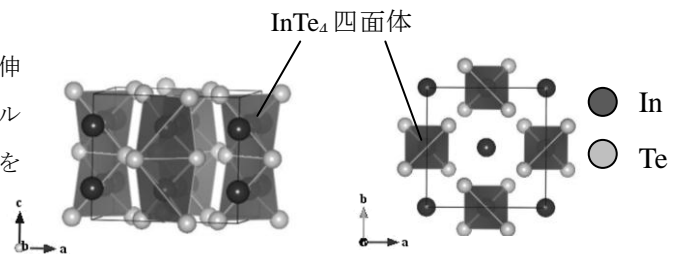


図 1 擬一次元鎖を有する InTe の結晶構造

2. 実験方法

まず、In、Te の単体を In 3% 過剰で秤量し、炭素するつぼに詰め、ガラス管に 0.2 atm の Ar と Ti スポンジとともに封管した。このアンプルを目的物質の融点 696 °C より高温の 900 °C で 60 時間保持し、水冷によるクエンチを行った。アンプルは再び 600 °C で 36 時間アニールし、試料を得た。試料の同定は粉末 X 線解析によって行った。

試料の室温以下の物性は Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて測定した。また、室温以上の熱伝導率の測定には京都電子工業社製レーザーフラッシュ法熱物性測定装置を用いた。室温以上の抵抗率、ゼーベック係数の測定には手製の装置を用いた。

3. 実験結果と考察

粉末 X 線回折によって得られた試料が単相であることを確認し、熱電特性を調べた。図 2 a に示すように InTe の電気抵抗率は高温まで金属的に振る舞い、680 K で 64 mΩcm に達した。ゼーベック係数は正の値を示し、660 K で 240 μV/K と金属としては比較的大きい値に達した(図 2 b)。ホール測定によって求めたキャリア密度(図 2 a のインセット)は 300 K で $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と熱電変換材料として適した値であり、これが金属的な電気伝導と比較的大きなゼーベック係数の原因になったものと考えられる。一方で、移動度は 300 K で $14.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、狙いとした In_4Se_3 とは同等の値にとどまった。熱伝導率は図 2 c に示すように 540 K で $0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ で、 Bi_2Te_3 の熱伝導率 $3.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の約 10 分の 1 という極めて低い値であった。これらの結果、図 2 d に示す ZT は 680 K で 0.15 と、実用化レベルの 1 には届かないものの、比較的大きな値となった。

比較的大きな ZT を達成した InTe の大きな特徴の一つがその極めて低い熱伝導率である。この低い熱伝導率の原因を探るため、まず低温まで比熱を測定し、格子振動のエネルギースケールについて調べた。図 3 に示されるように、低温での比熱は T^3 ではなく、より高次の T^5 に比例していた。この事実から、低エネルギー領域に、構造の不安定性に起因したソフトモードやラットリング振動などの非調和な振動の存在が考えられる。熱伝導率は 20 K という低温から減少し始めることから、この低温で励起される非調和なフォノンが強いフォノン散乱に関与している可能性が指摘できる。また、 T^3 に比例する 4 K から 10 K でデバイ温度 Θ_D を求めると、107 K となった。この温度は通常の金属が 300 K 程度なのと比べて小さく、音速の低下が期待される。

これらの結果から、熱伝導率低下の原因を考えてみる。単純なデバイモデルからはフォノンの熱伝導率は $\kappa = C_v v l / 3$ (C_v : 定積体積比熱、 v : 音速、 l : 平均自由行程)、音速は $v = (C/\rho)^{1/2}$ (C : 弾性定数、 ρ : 密度)とあらわすことができる。定圧比熱は高温で Dulong-Petit 極限にあるため、 C_v が小さいとは考えにくい。熱伝導率が小さくなった原因として考えられるのは音速が遅い、あるいは平均自由行程が短いということである。デバイ温度から InTe の音速は通常の金属の 3 分の 1 程度の大きさと推定されるため、音速だけでは熱伝導率が Bi_2Te_3 のその 10 分の 1 となることを説明できない。そこで、平均自由行程の評価を行った。デバイ温度が同程度の $\Theta_D = 148 \text{ K}$ と報告されている類縁化合物 TlInTe_2 の平均音速(300 K で 3180 m s^{-1})から弾性定数が一致していると仮定し、算出した。

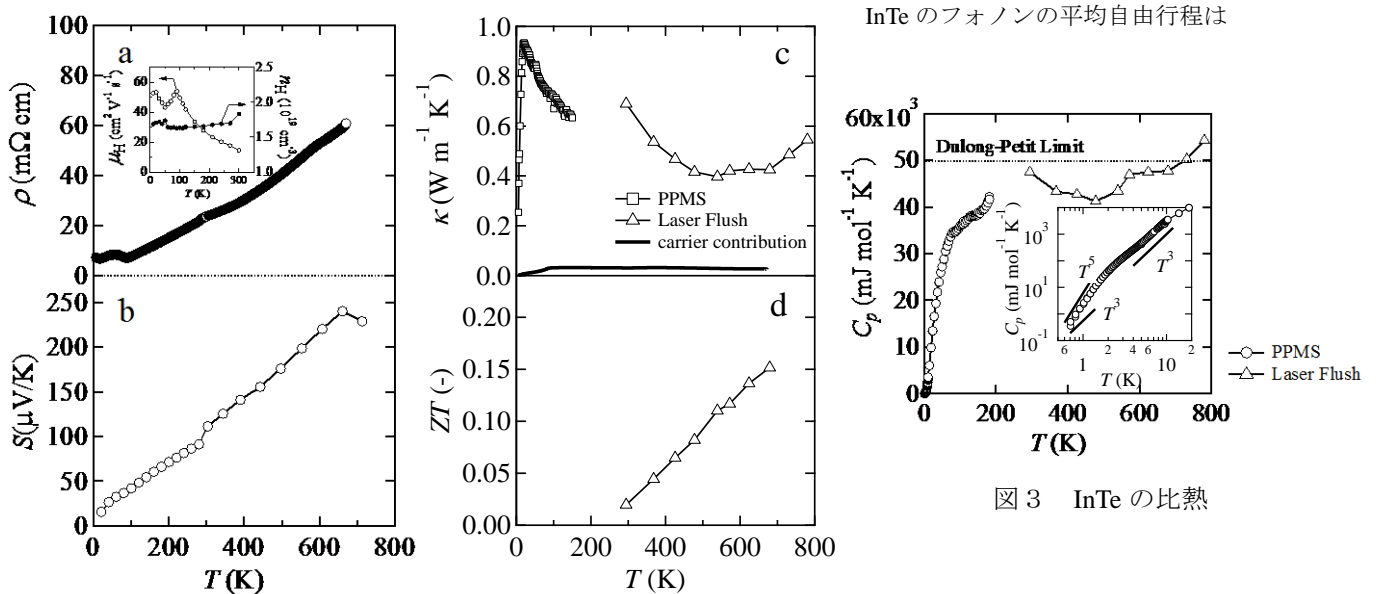


図 2 InTe の熱電特性

- (a)電気抵抗率(a インセット)ホール移動度とキャリア密度
 (b)ゼーベック係数(c)熱伝導率(d)無次元性能指数

図 3 InTe の比熱

~4.7 Åと見積もられる。この値は c 軸の約半分、擬一次元鎖内のIn-Te結合の約2倍の長さに対応している。この平均自由行程の短さを考えると、弱いファンデルワールス力でつながれた a 軸方向だけでなく、電気陰性度差の小さいIn-Te共有結合によって結ばれた一次元鎖が伸びる c 軸方向にも格子振動の強い散乱が存在する可能性がある。このような強い散乱は、低温比熱で示唆されたような非調和振動と関係があるもの推測できる。そこで、格子振動の非調和性がどの方向に表れているか調べるために10Kまで粉末X線回折から求められた格子定数より線膨張率を計算した。図4に示すように、 a 軸方向、 c 軸方向の格子定数は共に温度上昇に伴って大きくなっていった。ここから300K

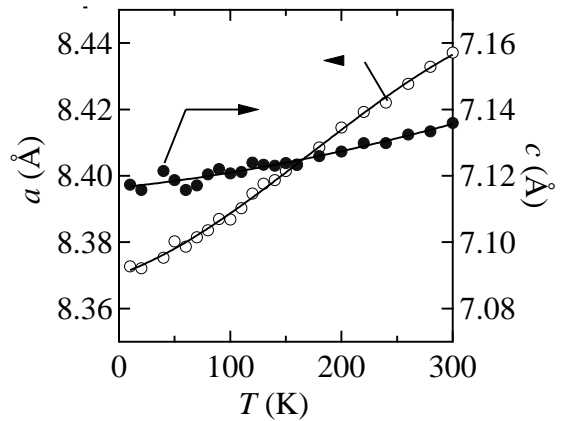


図4 InTeの格子定数の温度変化

での a 軸、 c 軸それぞれの線膨張率は $12.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $21.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と計算された。この値は非調和な格子振動を持つ Zn_4Sb_3 の線膨張率が300Kで $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[2]であることを考えると大変大きな値である。この大きな線膨張率は、InTeの格子振動の非調和性を示すものである。 a 軸方向の線膨張率は特に大きく、これはファンデルワールス力による弱い結合が関係しているものと考えられる。一方で、 c 軸方向は擬一次元鎖の結合を考えると予想以上に大きい。 c 軸方向にもソフトモードなどの不安定性が残っている可能性を示唆するものである。

4.総括

非調和な振動によって熱伝導率の低減が期待される擬一次元結晶InTeに着目した。InTeのキャリア密度は 1.8×10^{19} と熱電変換材料に適しており、比較的高いゼーベック係数と金属的な電気伝導性を高温まで維持することができた。熱伝導率は 0.4 W/mK と低く、 ZT は680Kで0.15に達した。低い熱伝導率は、フォノンの速度が遅いこと、平均自由行程が短いことに起因している。熱伝導率が低いこととの関係は必ずしも明らかにはならなかったものの、この物質も他の低熱伝導率物質と同様に非調和な格子振動を持っていると考えられる。

また、さらなる性能向上のためには高い電気抵抗率を抑制することが必要であると考えられる。今回作成した試料の電気伝導率には、クエンチするという手順上、粒界抵抗の影響や、電気抵抗率の異方性の影響などが考えられる。一般に κ の異方性は ρ 程大きくないため、単結晶の作製により性能は向上すると期待される。

また、本研究では非調和な格子振動について、その詳細が明らかにならなかった。今後、中性子散乱などの実験で詳しい描像が明らかになり、熱電変換材料開発に関するあたらしい設計指針が生まれることを期待したい。

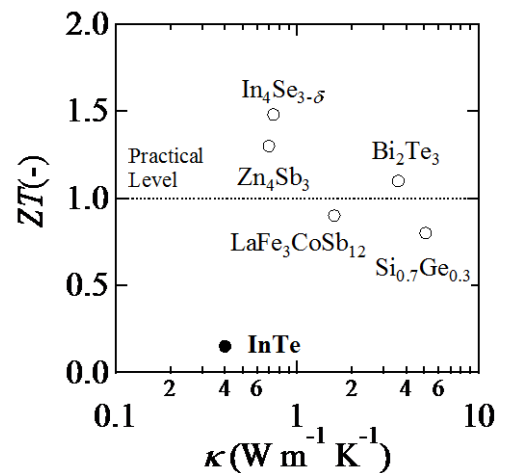


図5 高性能熱電変換材料の熱伝導率とZT

参考文献

- [1] M. M. Zarbaliyev, *et al.*, *Inorg. Mater.*, **43** 1287-1290 (2007)
- [2] G. Nakamoto, *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **436** 65-68 (2007)