

第一原理計算を基盤とした新規熱電変換材料の開発

Exploration of novel thermoelectric materials based on first principle calculation

物質系専攻 086057 山下 隆

指導教員：高木 英典（教授）

キーワード：熱電変換材料、バンド計算、フラットバンド、硫化スピネル

1. 緒言

現代の産業技術において、利用可能なエネルギーのうち実に7割が熱として無駄に排出されている。資源枯渇やCO₂問題などの重大な諸問題の解決のためにもエネルギーの有効な利用法を模索することは急務である。

こうした状況の中、熱エネルギーから電気エネルギーを直接取り出す方法として熱電発電が注目されている。特に自動車や工場などから排出される熱を利用して発電することが期待されている。駆動部分がないため静音で場所もとらないなどメリットも多い。しかし今のところ生産コストや変換効率・出力などの性能面で問題があり一部の特殊な用途（惑星探査機など）以外では実用化には至っていない。材料のレベルからの抜本的な解決が必要であり、安価で高性能な材料の開発が求められている^[1]。

従来の材料開発では経験に基づく物質探索が中心であったが、近年のコンピュータ技術の発達により信頼性のある理論計算を行えるようになり、材料開発へと適用できるレベルになってきた。特に熱電材料開発において、図1に示すようなフラットバンド構造を実現できると、フェルミ準位を挟んだ急激なバンド分散の変化と大きなフェルミ面の存在により、高い熱起電力と低い抵抗率が同時に実現できるという指針が理論的に提案された^[2]。この概念は、高い熱起電力と低い電気抵抗は両立しないという従来の認識を覆す革新的なアイデアである。

本研究ではこのフラットバンドという概念をもとに理論計算に基づいた従来にない高出力な材料の開発に取り組んだ。

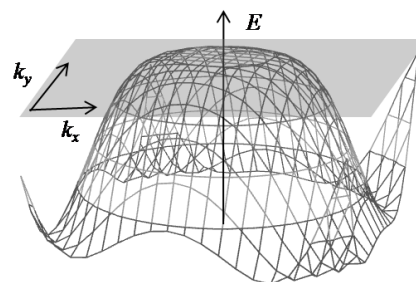


図1 フラットバンドの概念図。

2. バンド計算による材料のスクリーニング

カゴメ格子やパイロクロア格子を持つ物質は、幾何学的フラストレーションの影響で状態が縮退しフラットバンドを生じやすいことが知られている。本研究ではパイロクロア構造をもつ化合物として硫化スピネル AB_2S_4 に着目した。硫化スピネルの特徴として

- ・Bサイト元素がパイロクロア格子を組むためフラットバンドを形成することが期待される
- ・硫化物は酸化物に比べ軌道の広がりが大きく伝導性に優れる
- ・物質のバリエーションが多く材料探索に適している

が挙げられる。

この硫化スピネルの中でも熱電材料として有望なものを絞り込むため、結晶データベースに登

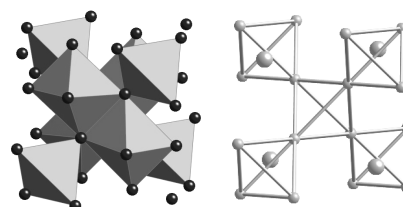


図2 スピネル構造(左)とBサイトのパイロクロアネットワーク(右)。

録されているすべての硫化スピネルについてバンド計算を行った。計算には電子構造計算パッケージWIEN2kを用いた。密度汎関数には一般勾配型密度汎関数(GGA)を用いた。

計算の結果 CuCo_2S_4 の中に理想的なフラットバンド構造を見出した。図3のバンド図を見ると、フェルミ準位よりもやや上の位置に Γ 点を中心とするフラットバンドが見られる。このバンド構造を有効に利用するため電子をドーピングすることでフェルミ準位を上げる必要がある。

イオニックな描像では、この物質では Cu^+ 、 $\text{Co}^{3.5+}$ 、 S^{2-} の原子価状態になっていると考えられる。元素置換により Co の価

数を Co^{3+} に近づけてゆくと、Co の t_{2g} 軌道が埋まりフェルミ準位がフラットバンドに近づくこと予想され、この付近で置換量を調節することにより高い性能を発揮するのではないかと期待する。

Co^{3+} を実現する方法として、 ZnCo_2S_4 、 CuCoTiS_4 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_3\text{Cl}$ の4つを考えた。本研究では CuCoTiS_4 の合成に成功し、この物質の Ti サイトを Co で置換することでよい熱電特性が得られた。さらにこの物質では Co と Ti の量をコントロールすることで p 型、n 型を作り分けることに成功した。

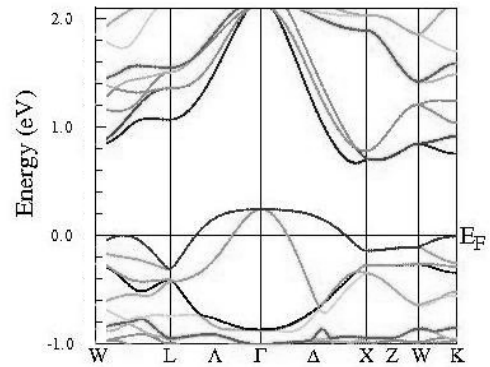


図3 CuCo_2S_4 のバンド図.

3. 実験方法

試料はすべて固相反応法で作成した。真空石英管中にて 850°C で 48 時間焼成したのち、ペレット化して再度 800°C で 48 時間焼成した。試料の同定は、モノクロメータを取り付けた粉末 X 線回折(XRD) を用いて集中法により行った。また回折パターンから格子定数を決定した。熱電特性の測定には Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System)を用いた。

4. 実験結果と考察

CuCo_2S_4 の Co サイトを Ti で置換した $\text{CuCo}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{S}_4$ を作製し XRD を用いて同定したところ、得られた試料はすべて正スピネルの構造をもち、不純物のない純良なものであることが分かった。図4に示すように置換量に応じて格子定数も Vegard 則に従って変化していることから、置換は成功していると考えられる。

得られた Co 過剰側($x > 0$) の試料に対して低温域での熱電特性を調べたところ、図5に示すように、Seebeck 係数 S 、抵抗率 ρ ともに置換量に応じて系統的に変化していることが分かった。

Seebeck 係数 S は置換量が増えるにつれ減少するものの、 $x = 0.2$ でも 350 K で依然 $100\ \mu\text{V/K}$ と高い水準を維持している。一方抵抗率 ρ は置換量を増やすことにより 1 桁以上下がり、 $x = 0.2$ では 350 K で $4\ \text{m}\Omega\text{cm}$ 程度となった。また熱伝導率 κ は組成にかかわらずほぼ同一の曲線を描いている。無次元性能指数 $ZT (= S^2 T / \rho \kappa)$ は $x = 0.1, 0.2$ 置換体において 350 K で 0.05 に達した。両置換体とも ZT が飽和していないことから、高温域においてさらに高い性能が出ることが期待される。また構成元素が比較的軽い元素ばかりであることから、重元素によるサイト置換を施すことで熱伝導率を低減し、 ZT を向上させるのではないかと期待する。

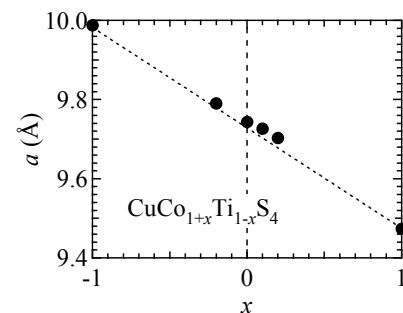


図4 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の格子定数変化.

一方 Ti 過剰領域($x < 0$) では、図 6 に示すように n 型の熱電特性を示した。Seebeck 係数 S は 350 K で $-100 \mu\text{V/K}$ に近い値を示している。Co と Ti の組成比が 1:1 を境にして Seebeck 係数 S の正負が逆転していることから、当初の狙い通り CuCo_2S_4 の Ti 置換によってフェルミ準位が上がり、組成比が 1:1 の近くで丁度フラットバンド端に到達したのではないかと推察する。また n 型のケースに比べ p 型の方が電気伝導に優れていることは、p 型側ではフラットバンド構造による大きなフェルミ面を反映しているためと考えられる。n 型の性能指数 ZT も 0.01 (350 K) で比較的大きい値であり、同一構造で組成比の調整のみで p 型 n 型を作り分けることに成功した。

5. まとめ

本研究では物質開発の新しい方法として、第一原理計算による物質の絞り込みを取り入れた。 CuCo_2S_4 を主体とする物質でよい特性を示すことが予想されたため、実際に合成しその性能を評価した。その結果、Co サイトを Ti で置換した試料で高い熱起電力と金属的な電気伝導を両立することに成功し、 $ZT = 0.05$ (350 K) の p 型材料を得た。一方 Ti を過剰にすることにより $ZT = 0.01$ の n 型材料の開発にも成功した。同一構造で組成比の調整のみで p 型 n 型を作り分けられることはモジュール設計のためにも有益である。どちらも実用水準とされる $ZT \sim 1$ には及ばないが、高温域での性能の飛躍やサイト置換による熱伝導率の軽減などにより性能指数の向上を図りたい。

また本研究は第一原理計算による材料設計の有効性を示す一つの結果でもある。理論計算を用いれば、試料を合成する手間がなくなり時間的にも資源的にも効率のよい材料開発が可能となる。これからの材料開発の発展のため本研究が有意義なものとなることを期待する。

参考文献

- [1] 梶川武信：熱電変換技術ハンドブック NTS (2008).
- [2] K. Kuroki and R. Arita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 083707.

学会発表

10th Korea-Japan-Taiwan Workshop on Strongly Correlated Systems (2010.3).

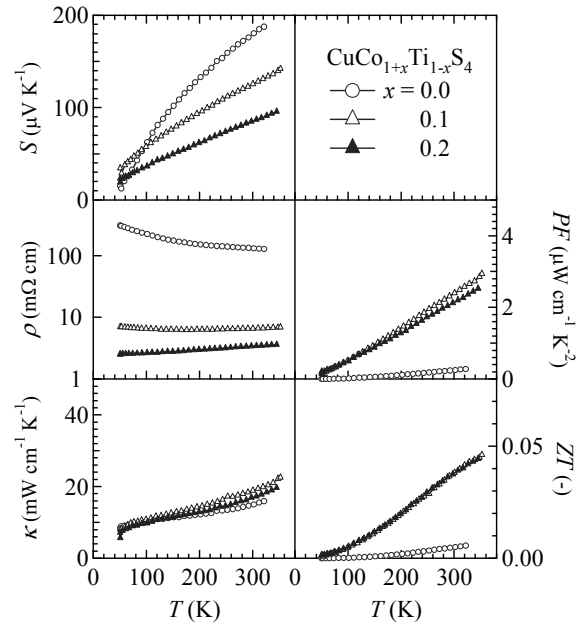


図 5 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の熱電特性.

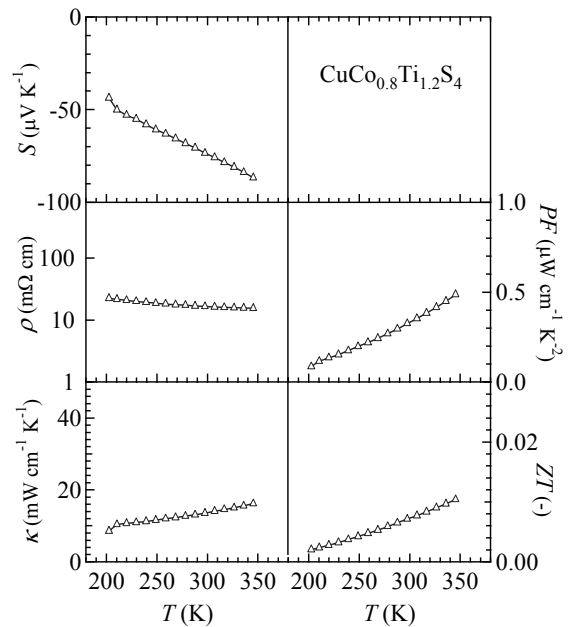


図 6 $\text{CuCo}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{S}_4$ の熱電特性.