

新規熱電変換材料として有望な Zintl相における材料探索と物性起源の解明

New Thermoelectric Materials in Zintl Compounds and Investigation of their Properties

H25助自45

代表研究者 高 際 良 樹 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 助教
Yoshiki Takagiwa Assistant Professor, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo

The purpose of this project is to develop a new thermoelectric material in Zintl compounds and to discuss the thermoelectric properties in terms of the electronic structure. We have focused on two candidates of $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ and $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_9$ Zintl compounds for new thermoelectric materials.

Among $\text{A}_5\text{M}_2\text{Sb}_6$ compounds, most form either the $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{As}_6$ or $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Bi}_6$ structure type. These structure type both contain infinite chains of corner-linked MSb_4 tetrahedra in which neighboring chains are linked by Sb-Sb bonds to form ladder-like anionic structures. These two structure types differ only in the packing arrangement of the ladders. The present material, $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$, is the only exception, forming instead a completely unique structure type containing non-linear, oscillating chains. We have calculated the electronic density of states using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method under the generalized gradient approximation (GGA) as parameterized by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE), and also calculated the Seebeck coefficient as a function of temperature. This compound has a band gap of 0.8 eV and large positive Seebeck coefficients over 200 $\mu\text{V/K}$ are predicted. Bulk samples were prepared with ball milling followed by sintering, starting with elemental precursors. X-ray diffraction was performed to check the phase. Although the Seebeck coefficient was over 300 $\mu\text{V/K}$ as p-type material, the electrical resistivity was quite high, compared with other $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ and Ca_3AlSb_3 phases. The most striking feature of this material is quite low thermal conductivity close to the minimum thermal conductivity. These results imply that effective doping can enhance the thermoelectric properties.

$\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_9$ showed extremely low thermal conductivity close to 0.4 W/m-K, which lead to higher thermoelectric figure of merit, zT . Zn substitution for Mn did not enhance zT due to a dramatic increase in the carrier concentration while we succeeded in an enhancement of the mobility.

研究目的

近年、エネルギーハーベスティングが注目を浴びる中で、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する「熱電発電」の研究が、実用化に

向けて着実に進展している。これまで廃熱として逃してきた熱エネルギーを回収し、電気エネルギーに変換して利用することにより、省エネルギー化社会の実現に貢献できる発電方法である。しかし、そのコスト及び変換効率の低さ

から幅広く民生利用するには至っていないのが現状である。また、既存の実用材料候補であるビスマス・テルル系化合物 (Bi_2Te_3) や鉛テルル (PbTe) は、重元素テルル (Te) を多く含み、材料としての特性は高いが、低価格かつ無害とは言い難い。従って、熱電変換材料の実用化、特にその民生利用を考えた場合には、無害で変換効率の高い、低価格の新規材料の開発が急務である。

日本はもとより世界中の大学・研究機関・企業が新材料開発からモジュールの作製、試験運転と様々なステージでの研究が盛んに行われている。本研究課題は、このモジュールを構成する熱電素子の材料探索を行う。高い熱電特性を得るためには、材料の有する電子構造が適切でなければならない。実用材料候補である PbTe 半導体を始めとする多くの高性能材料は、フェルミ準位近傍に狭バンドギャップを形成し、バンド端に急峻な状態密度を形成する。従って、第一原理計算による電子構造の計算が、材料探索に大きく貢献する。

本研究課題は、新規熱電変換材料の候補材料として、アルカリまたはアルカリ土類金属と13～16族の典型元素からなる化合物である Zintl 化合物に焦点を当て、合金探索、試料合成、実験及び理論計算の両面からの物性評価を行うことである。具体的な合金探索の方法として、①電子構造から高い熱電特性を得る可能性の高い母合金を選定し、組成比の変化や元素置換により、フェルミ準位近傍の電子構造を制御する、または、②極端に低い熱伝導率を有する合金系を探索し、組成比の変化や元素置換により、熱電特性を最適化させる、ことにより新規高性能熱電変換材料の開発を行う。

概 要

近年、エネルギーハーベスティングに対する注目度が上がる中で、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する「熱電発電」の研究が、実用化に向けて着実に進展している。熱電変換材料の実用化のためには、無害で変換効率の高い材料が望まれているが、モジュールの使用温度範囲も多岐に渡るために、低温・中温・高温領域でそれぞれ p 型及び n 型材料が必要とされている。

熱電変換材料としての評価は、無次元熱電性能指数 zT が用いられ、実用化目標としては $zT=1$ 以上 (およそ変換効率10%以上に対応する) が望まれている。 zT は $zT = S^2\sigma T/\kappa$ で定義され、 S はゼーベック係数 (熱起電力)、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は温度である。この式から、高い zT を得るためには、 S と σ が大きく、小さい κ が望まれるが、それぞれキャリア濃度に依存するために独立に制御することが困難とされる。材料としての電気的特性 (分子 $S^2\sigma$) は、およそ電子構造により理解され、熱伝導率に関しては結晶構造や結合性 (結合性の強弱は電気的特性にも影響を与える) により影響を受ける。近年、結晶粒微細化による格子熱伝導率の低減の試みが盛んに行われている。

本研究課題の目的は、①電子構造から高い熱電特性を得る可能性の高い母合金を選定し、組成比の変化や元素置換により、フェルミ準位近傍の電子構造を制御する、または、②極端に低い熱伝導率を有する合金系を探索し、組成比の変化や元素置換により、熱電特性を最適化させる、ことにより新規高性能熱電変換材料の開発を行うことである。

前者の観点からは、高い熱電特性を示す $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ や Ca_3AlSb_3 とは異なる結晶構造を有し、電子構造計算により高い Seebeck 係数が期

待される $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ に着目した。後者は、極めて低い熱伝導率を示す $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2}\text{Sb}_9$ を出発化合物として、MnサイトのZn置換を行い、熱電特性の向上を狙った。Sb系Zintl化合物の特徴の一つとして、熱伝導率が室温で 1 W/m-K 程度またはそれ以下とガラス並に低く、高温で最小格子熱伝導率に漸近する。また、狭ギャップを形成することで、キャリア濃度調整やバンド縮重を利用した物性制御により、実用目標である $zT=1.0$ を越える可能性が期待でき、新たなブレイクスルーが生まれる可能性がある。実際に、最適なキャリアドーピングにより、 Ca_3AlSb_3 系では $zT=0.80$ 、 Sr_3GaSb_3 系では $zT=0.90$ が実現している。

原料材料は大気中で活性であるので、グローブボックス内で試料作製準備を行う。原料を秤量した後に、ボールミルにより微細化・混合した後に、焼結体試料の作製を行う。単相性の評価及び組織観察・組成分析は粉末X線回折測定・SEM-EDX等を併用して評価する。

前者は、第一原理計算から、 0.8 eV のバンドギャップを有する真性半導体であると予測される $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ についての試料合成及び各種熱電特性の評価、AlサイトのZn置換、Seebeck係数の温度依存性の計算を行った。Zn置換により 500 K 以下の温度範囲では僅かに移動度が上昇したが、キャリア濃度は増加せず、結果として、熱電特性の改善には至らなかった。また、室温における格子熱伝導率は 0.9 W/m-K と極めて低く、 900 K では 0.5 W/m-K に漸近する特性を示すことを明らかにした。 $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ は、最適なドーパントによるキャリア濃度制御により、特性を改善できる余地は残されていると帰結する。

後者は、極めて低い熱伝導率を示す $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2}\text{Sb}_9$ を出発物質として、MnサイトをZnで置換した試料作製、及び熱電特性評価、単一放物バンドモデルを用いた解析を行った。Zn

置換により、ホール移動度が大きく増加させることに成功した。これは、有効質量 m^* が大きく減少したためである。最適なドーパントによるキャリア濃度調整により、 $3-4 \times 10^{19}\text{ 1/cm}^3$ 程度にキャリア濃度を調整することができれば、 $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2}\text{Sb}_9$ を超える材料の創製が可能になると結論付ける。

－以下割愛－