

令和元年6月6日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14420

研究課題名（和文）格段に多い谷数を有する高性能熱電材料の開発

研究課題名（英文）Development of thermoelectric materials having huge numbers of valleys

研究代表者

岸本 堅剛（Kishimoto, Kengo）

山口大学・大学院創成科学研究科・助教

研究者番号：50234216

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：バンド計算を利用して、多谷の電子構造を有する熱電材料の候補物質を探索した。いくつかの物質について、その試料体を作製し、熱電特性を測定した。それにより、熱電性能に対する多谷構造の有効性を議論するとともに、高性能な熱電材料を開発した。例えば、クラスレート化合物 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ やウェイド化合物 KGa_3 は、多谷構造に起因する比較的高い熱電性能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電発電では排熱から電気エネルギーを作ることができる。それに使用する熱電材料の高性能化を試みた。本研究で着目したのは多谷の電子構造である。理論計算により新たな候補物質を探すと同時に、数種の候補物質の試料体を作製し、特性評価した。その結果、多谷構造による熱電性能への好影響を観測した。また、いくつかの高性能物質を開発した。

研究成果の概要（英文）：Using band structure calculations, we searched for candidate thermoelectric materials with multi-valleyed electronic structures. We prepared samples of such materials to evaluate their thermoelectric properties. We discussed effectiveness of multi-valleyed structure on thermoelectric performance in order to develop high performance thermoelectric materials. For example, a clathrate compound $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ and the Wade compound KGa_3 exhibited relatively high thermoelectric performance due to the multi-valleyed structure.

研究分野：熱電変換

キーワード：熱電材料 多谷構造 クラスレート化合物 ウェイド化合物 電子構造計算

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電性能は、熱的性能と電気的性能の両者で決まる。熱的性能は、特異な結晶構造を選ぶなどすれば、理論的な限界値に近づけることがわかってきた。一方の電気的性能は、限界値は無い。我々はこの十年強の間、かご状格子をもつクラスレート化合物などの熱的性能が高い材料に的を絞って、その電気的性能の向上について、実験・理論の両面から研究してきた。その中で、理論計算上、電気的性能が飛躍的に向上する可能性を見出した。図1には電気的性能を左右する、バンドギャップ近傍の等エネルギー面を示した。図1(a)の既知の $\text{Ba}_8(\text{Ga}, \text{Ge})_{46}$ に対して、図1(b)の構成元素を置換した仮想の $\text{Cs}_8(\text{Zn}, \text{Ge})_{46}$ では、多くの谷数 N_V (状態) をもつことがわかる。谷数つまりは状態密度が多いほど、ゼーベック係数 S が大きくなり、熱電性能が上がる；この例では、変換効率が倍増する。これほどまでに多くの谷数を有する材料については、これまでに研究されていない。我々はこの $\text{Cs}_8(\text{Zn}, \text{Ge})_{46}$ 以外にもいくつかの候補物質を見出している。

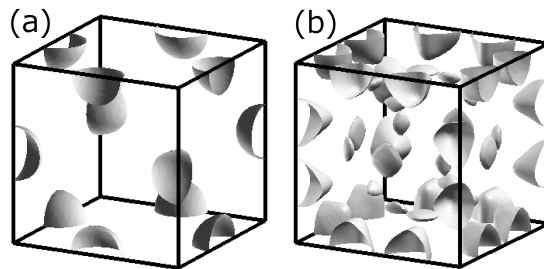


図1 クラスレート化合物(a) $\text{Ba}_8(\text{Ga}, \text{Ge})_{46}$ と(b) 仮想 $\text{Cs}_8(\text{Zn}, \text{Ge})_{46}$ の伝導帯底の等エネルギー面

2. 研究の目的

次の①, ②により、実際に、格段に多い谷数を有する物質を作り出せるか、そして、それらが実際に高い熱電性能を示すかを調べ、多谷構造の有用性を明らかにする：

①バンド計算を用いて、10程度以上の谷数を有する物質を探索・設計するとともに、それらの熱電特性を理論計算し、高性能実現の可能性を検討する。

②既に見出している多谷構造物質 $\text{Cs}_8(\text{Zn}, \text{Ge})_{46}$ や Na_2ZnSn_5 , $\text{Ba}_8(\text{Ga}, \text{Sn})_{46}$ と①の物質について、実際に試料体を合成し、それらを特性評価する。

3. 研究の方法

理論と実験の両面から研究し、高性能な多谷構造を有する熱電材料を開発した：

①理論：バンド計算を用いた新しい多谷構造化合物の探索と設計

②実験：新規化合物の合成と熱電特性の評価ならびにその最適化

②の対象は、研究開始時に既に見出していた、 $\text{Ba}_8(\text{Ga}, \text{Sn})_{46}$ や $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$, $\text{Cs}_8(\text{Zn}, \text{Ge})_{46}$ とそれらの関連物質である。期間中に①により新たな候補物質を見出し、そちらも取り入れた。この②では熱電特性の最適化も実施し、最大性能を引き出した。

①計算の進め方については、これまでに蓄積してきた知見を基に、理論的な考察を加え、多谷構造化合物を探索・設計した；結晶構造とバンド構造の関係の中にある系統性を意識しつつ、多谷構造の設計指針を獲得しようとした。なお、系統性については、クラスレート化合物の場合は次のように説明される：概して言えば、伝導帯のバンドは内包原子の電子軌道で、価電子帯のバンドはかご格子上の原子の電子軌道で作られている。着目するバンドのエネルギーは、まずはそれらの原子の種類に依存するため、種類選択によりバンド構造の制御が可能となる。他方、これらの電子軌道は、周りの原子との相互作用の影響を受けるので、周りの原子の種類や配置を変えることでバンド構造を制御できる。計算プログラムは WIEN2k を、描画ソフトは XCrySDen を使用した。

②実験については、試料体の作製方法としては、クラスレートの場合に代表的なアーク溶融法や放電プラズマ焼結法を含めて、アルカリ金属・アルカリ土類金属など酸化しやすい原料やハロゲンなど蒸発しやすい原料の取り扱いにそれぞれ有用な金属管封入法やメカニカルアロイング法を用いた。特性評価としては、熱電特性（ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、熱伝導率 κ 、無次元性能指数 ZT ）を測定するとともに、他方、ホール測定によりキャリア密度とキャリア移動度 μ を求め、それらから有効質量 m^* を算出した。この有効質量 m^* がゼーベック係数 S を支配するもので、これから谷数 N_V を評価できる。結晶構造解析には RIETAN-FP を、描画ソフトには VESTA を使用した。

4. 研究成果

電子構造計算により多谷構造を有することが期待される物質について、バルク試料体の作製と特性評価を行った。以下、研究対象とした物質毎に説明する。

(1) クラスレート化合物 $\text{Cs}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{42}$

構成元素である Cs, Zn および Ge を出発原料として、金属管封入法により、不純物を含まない単相の粉末試料を得た。それを放電プラズマ焼結し、ほぼ単相の焼

結体試料を入手した。有効質量 m^* は $3.2m_0$ (m_0 :

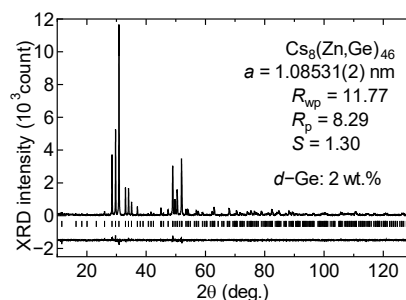


図2 $\text{Cs}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{42}$ 焼結体の X 線回折パターン

自由電子の質量)であった。この数値は代表的なクラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の $1.7m_e$ よりも大きく、多谷構造が効いていると考えられる。

一方、室温キャリア移動度は最大でも $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ しかなく、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の $1/4$ 程度に留まった。この原因は、この物質は難焼結性が強く、焼結密度は最高でも 95%程度までしか到達できなかったことである。そのため、得られた最大の無次元性能指数 ZT は 0.41 (880 K) であった。多谷構造の効果は得られたものの、それが熱電性能向上にはつながっていない。

(2) クラスレート化合物 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$

図3に示したように、この物質も多谷構造であることがわかった。 $\text{Cs}_8(\text{Zn}, \text{Ge})_{46}$ とは状況が異なる。 $\text{Cs}_8(\text{Zn}, \text{Ge})_{46}$ は図1のように30個弱の谷が存在したが、 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ は6個の谷である。ただし、 k 空間においてM点の大きい状態密度の谷とX点の小さい谷が混在している。その両者のおかげで、多谷構造の好影響が期待される。

Na, Ga および Ge を出発原料として、金属管封入法および放電プラズマ焼結法によりほぼ単相の焼結体試料を得た。 $\text{Cs}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{42}$ とは違い、良好な焼結性を示し、焼結密度はほぼ 100% であった。

有効質量 m^* は $\sim 5m_e$ であった。キャリア移動度は室温にて $5\sim 8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。それを受けて、出力因子を左右する重み付き移動度 $(m^*/m_e)^{3/2}\mu$ は室温にて $60\sim 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった。これは $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のそれよりも $2\sim 3$ 倍大きい。 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ は電気的性能が優れていることがわかった。一方、 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ の室温格子熱伝導率 κ_L は $20\sim 25 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のそれよりも $\sim 50\%$ 高く、熱的性能は $\sim 50\%$ 低い。これら両者を合わせると、熱電性能としては $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ の方が 2 倍程度高い。

室温近くでは前述のように多谷構造効果により $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ の方が大きい無次元性能指数 ZT を示した。 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の $ZT = 0.05$ に対して、 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ は $ZT = \sim 0.1$ である。ただし、温度が高くなると、その優位性は徐々に減っていった；700 K 程度では両者の ZT 値は同等の $0.4\sim 0.5$ となった。温度が上がると、キャリアが高いエネルギー準位まで活性化される；その結果、実質的な谷数が減少し、多谷構造効果が薄らいでしまうためである。

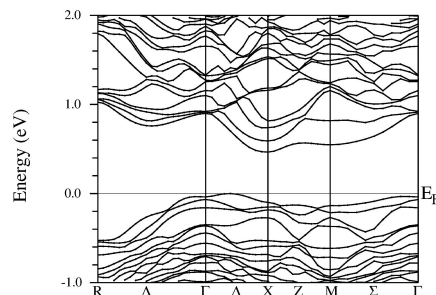


図3 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ のバンド構造図

(3) ジントル化合物 $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$

この物質は、先行研究として、Stegmaier らによって試料作製およびバンド計算が報告されている (S. Stegmaier 他, J. Am. Chem. Soc. 135(2013)10654)。また、ごく最近、Kanno らが熱電特性を研究している (M. Kanno 他, Chem. Mater. 29(2017)859)。

この物質の伝導帯底の等エネルギー面を図4に示す。多谷構造となっている。

作製した無置換体は大気中で不安定であった。そこで、構造安定化のために Sn に対する Ge 置換を試みた。構成元素である Na, Zn, Sn および Ge を出発原料として、仕込組成にて $5\sim 20\%$ Ge 置換した $\text{Na}_2\text{ZnSn}_{5-x}\text{Ge}_x$ 熔融体試料を作製した。異相として Sn を含んでいるが、無置換体よりも最大で 3% 弱小さい格子定数を有する化合物が得られた。部分的に Ge 置換が可能であることがわかった。

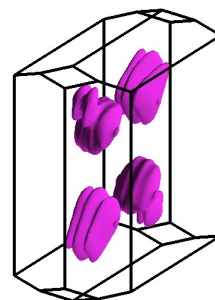


図4 $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$ の伝導帯底の等エネルギー面

(4) Wade 化合物 KGa_3

これは Ga 多面体クラスターが繋がった中に、K が浮いており、Wade 化合物である；また、K から Ga に電子が渡されており、Zintl 相でもある (C. Belin and R. G. Ling, J. Solid State Chem. 48(1983)40)。簡単なバンド計算によれば 0.2 eV 程度のバンドギャップをもつ多谷構造の半導体である (K. Persson, Materials Data on KGa_3 (SG:119) by Materials Project)。

図5にWIEN2kのバンド計算で得られた価電子帯上端部の等エネルギー面を示す。正方体の枠のようになっており、状態密度は多く見え、p型熱電材料として有望であることが予想される。谷一つあたりの有効質量 m_N (単一谷状態密度有効質量という) は $0.42m_e$ であり、全ての谷で足し合わせた有効質量 m^* は $1.75m_e$ である。 $m^* = N_V^{2/3}m_N$ の関係式より見積もった「有効的な」谷数 N_V は 8 個強となる；多谷構造である。

ところで、この正方体枠の棒状の等エネルギー面は異方性が強い。異方性は熱電性能にとって好都合である。棒状の長手方向には同じエネルギー値に多くの状態が存在するので、前述のとおり有効質量 m^* が大きいことを表している。一方、棒状面の横方向あるいは垂直方向にはそ

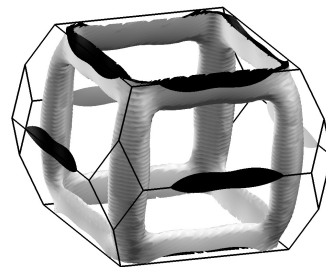


図5 KGa_3 の価電子帯上端の等エネルギー面

うではない。有効質量には状態数を表すと同時に、慣性質量としての意味もある。つまりはキャリアの動きやすさである；慣性質量が小さいほど、キャリア移動度は高くなる。図5の場合、こちら方向には慣性質量が小さく、高移動度が期待される。

構成元素 K と Ga を用いて金属管封入法により単相の KGa_3 溶融体試料を得た。試料には潮解性がある。試料の極性は全て p 型で、室温キャリア密度は $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。室温における有効質量 m^* 、キャリア移動度 μ 、格子熱伝導率 κ_L 、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、出力因子 PF および ZT 値は、それぞれ $\sim 2.4m_0$ 、 $30 \sim 40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $\sim 20 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $250 \sim 300 \mu\text{V K}^{-1}$ 、 $100 \sim 300 \text{ S cm}^{-1}$ 、 $10 \sim 15 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ および ~ 0.2 であった。キャリア密度を増やす必要がある。しかし、単にそうしても ZT 値は低いようだ。

温度を下げると移動度が単調に増え、100 K では $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超えた。Ga クラスタ格子が効いているのであろう。そのとき、ゼーベック係数は $150 \sim 200 \mu\text{V K}^{-1}$ であり、最適値となった。出力因子も単調に増え、100 K では $\sim 20 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ となった。低温では望みがある。性能改善のために元素置換を考えると、Ga クラスタを劣化させるので、Ga への置換は避けたい。K に対する元素置換であれば、キャリア移動度を維持しつつ、格子熱伝導率を下げられる可能性はある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計0件)

〔学会発表〕 (計5件)

- ①岸本堅剛ほか、 KGa_3 の作製と熱電的特性、第15回日本熱電学会学術講演会、平成30年9月14日、東北大学青葉山キャンパス (宮城県仙台市)
- ②竹下陸ほか、Type-I クラスレート化合物 $\text{Na}_3\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Zn}$) の熱電的特性、第15回日本熱電学会学術講演会、平成30年9月13日、東北大学青葉山キャンパス (宮城県仙台市)
- ③J. Hirata ほか、Electronic structure study on Zintl compound Na_2ZnSn_5 by using Wannier functions、The 12th (Last) General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization)、平成29年12月17日、東北大学片平キャンパス (宮城県仙台市)
- ④岸本堅剛ほか、多谷構造を有する $\text{Cs}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{42}$ クラスレートの作製と熱電特性、第14回日本熱電学会学術講演会、平成29年9月12日、大阪大学豊中キャンパス (大阪府豊中市)
- ⑤赤井光治ほか、Cs-Ge 系タイプ1クラスレートの電子構造計算、第13回日本熱電学会学術講演会、平成28年9月6日、東京理科大学葛飾キャンパス (東京都葛飾区)

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：赤井光治

ローマ字氏名：Akai, Koji

所属研究機関名：山口大学

部局名：国際総合科学部

職名：教授

研究者番号 (8桁)：20314825

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。