

マルチアンビルプレスを用いた超高压下における 高性能スクッテルダイト系熱電材料の開発

○淡路 功太¹, 西村 和也¹, 諏訪 雄哉¹, 林 純一¹, 川村 幸裕¹, 武田 圭生¹,
後藤 弘匡², 関根 ちひろ¹
(¹室蘭工大院工,²東大物性研)

1. 序論

熱電材料の性能は性能指数 $Z = S^2/\rho(\kappa_L + \kappa_e)$ (S : ゼーベック係数, ρ : 電気抵抗率, κ_L : 格子熱伝導率, κ_e : 電子熱伝導率) およびそれに絶対温度 T を乗じた無次元性能指数 ZT で評価される. 非充填スクッテルダイト化合物 MSb_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) は体心立方晶系の結晶構造を持ち, 優れた熱電性能を示すことから, 次世代の高性能熱電材料への応用が期待されている物質である. 一方, 従来の熱電材料に比べ熱伝導率 κ が高いという欠点を持つ. MSb_3 ($\square M_4Sb_{12}$) ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) はカゴ状構造を有しており, Sb 原子が作るカゴ内部の空隙 (\square) には希土類原子等のゲストイオン (R) を部分的に充填することが可能である ($R_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$). カゴに内包された R は周りの原子との結合が弱く, 独立した熱振動を示し, 格子による熱伝導を妨げる“ラットリング”を起こし, κ_L の低減に寄与する. 実際, Yb を部分的に充填した化合物 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ において, κ が大きく低減することが報告されている[1]. また, MSb_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) について高温高压下においてカゴを形成する Sb の一部が, カゴ内部の空隙に入り込む自己充填反応 ($\square M_4Sb_{12} \rightarrow \text{Sb}_xM_4Sb_{12-x}$) が報告されている[2, 3]. さらに自己充填反応により, Sb のカゴが膨らむ(格子定数が増加)ことが報告されている. Sb が R として空隙に入るならば, ラットリングによるフォノン散乱により, κ_L の大幅な低減が期待される. しかし, 先行研究で得られた試料の大きさは $\phi 100 \mu\text{m}$ 程度と小さかったため, その確認が困難であった. そこで本研究ではマルチアンビルプレスを用いて, 熱電特性評価が可能なサイズ (2 mm 程度) の試料の作製を目指し, 自己充填反応が起こる温度・圧力条件で合成を行った. また, 圧力誘起自己充填反応による粒径, 体積弾性率および熱電特性の変化を調べた.

2. 実験方法

出発物質の MSb_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) の合成には, キュービックアンビル型プレスを用いた. 合成条件は, 圧力 2 GPa, 温度 500-550°C とした. その後, 得られた試料を粉末にし, 圧力 7.5 GPa, 温度 400-550°C で高温高压処理を行い, 自己充填試料 $\text{Sb}_xM_4\text{Sb}_{12-x}$

を作製した. 得られた試料の同定には粉末 X 線回折法を用いた. また物性評価には, 電気抵抗率測定には直流四端子法, ゼーベック係数および熱伝導率の測定には物理特性測定装置 (Quantum Design 社, PPMS) のサーマル・トランスポート・オプション (TTO) を用いた. 体積弾性率はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高压下粉末 X 線回折実験により評価した. さらに結晶方位及び粒径の測定には EBSD 測定を行った.

3. 結果と考察

図 1 に示すように, 高温高压合成法により目的物質の合成に成功した. また, MSb_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) に比べて, $\text{Sb}_xM_4\text{Sb}_{12-x}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) の格子定数の増加が見られることから, 圧力誘起自己充填反応が起きたと考えられる. また, 体積弾性率を計算した結果, CoSb_3 ($B_0 = 86 \text{ GPa}$) に比べて, $\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$ ($B_0 = 74 \text{ GPa}$) の値が小さくなることを確認した. これは自己充填反応により結合状態が変化したものと考えられる. さらに, 自己充填反応により κ_L の低減に成功し, $\text{Sb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12-x}$ の $\kappa_L = 1.32 \text{ W/mK}$ はスクッテルダイト系熱電材料の中で, 最も熱電性能が高い物質の κ_L と近い値であった[4]. この結果は, 圧力誘起自己充填反応が熱電性能の向上に有効であることを示唆しており, 新たな高性能熱電材料の設計指針となり得る.

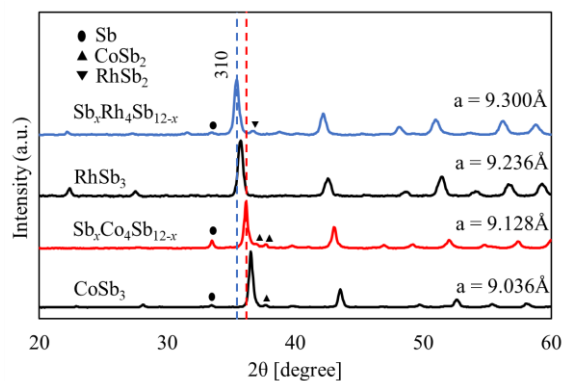


図 1 粉末 X 線回折パターン

参考文献

- [1] Y. Chen *et al.*, J. Appl. Phys. **54**, 055501 (2015).
- [2] A. C. Kraemer *et al.*, Phys. Rev. B, **75**, 024105 (2007).
- [3] K. Matsui *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 104604 (2012).
- [4] X. Shi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 7837 (2011).