

実験値データベースの応用による高性能 SnTe 熱電変換材料の開発

Development of High Performance SnTe Thermoelectric Material by Application of Experimental Database

東大¹, 理研², 物材機構³ (M2)O 小谷拓史^{1,3}, 桂ゆかり^{1,3}, 熊谷将也²,

今井庸二^{2,3}, 郡司咲子³, 木村薫¹

Univ. of Tokyo¹, RIKEN², NIMS³ O Takushi Kodani^{1,3}, Yukari Katsura^{1,3}, Masaya Kumagai²,

Yoji Imai^{2,3}, Sakiko Gunji³, Kaoru Kimura¹

E-mail: kodani@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】エネルギーを大量に消費する現代社会では、あらゆる場所で廃熱が発生している。熱電発電は、これを再利用して発電する技術として研究されている。熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ によって評価され、この値が大きいほど変換効率が向上する。ここで、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率を表す。また κ は電子熱伝導率 κ_{el} と格子熱伝導率 κ_{ph} の和で表される。したがって、熱電材料開発では材料固有の値である S , σ が大きく、 κ が小さい材料を探索する。これらの物性値は相互に影響し複雑に変化するため、熱電材料探索は第一原理計算だけでは難しく、勘と経験による実験が主体となっている。

我々は大規模実験値データベースが材料の実験・計算研究者の勘や経験を補うのに有効であると考え、独自の実験値データベースを構築してきた[1]。

【方法】Pb-(Te,Se,S)系, SnTe 系熱電材料を対象として論文から各試料の組成情報を読み取り、グラフからその S , σ , κ , キャリア濃度 n の温度依存性をトレースすることで 453 試料についての実験データを収集した。このデータベースを分析することで研究報告の少ない材料組成を探索後、第一原理計算によってその有望性を評価し、試料合成と熱電特性評価を行った。

【結果と考察】実験値データベースの σ と S , κ の相関を分析したところ、SnTe 系では S が負になる n 型試料や、Te サイトを I などのハロゲンで部分置換した試料が報告されていないことがわかった。

続いて、WIEN2k [2] と BoltzTraP[3] によって SnTe と類縁物質の S , σ / τ_{el} , κ_{el} / τ_{el} の温度・キャリア濃度依存性を計算したところ、 n 型 SnTe は Pb-(Te,Se,S)系より高い ZT を示す可能性があること示唆された。

そこで、I ドープ SnTe の合成を試みた。Sn, Te, SnI₂ の粉末を SnTe_{1-x}I_x ($x=0, 0.01, 0.026$) のモル比で混合して石英管に封入し、973 K で 10 時間加熱後粉碎し、700 K, 30 分の放電プラズマ焼結を行って焼結体を作製した。 κ をレーザーフラッシュ法、 S と σ を定常法と四端子法によって測定した。

得られた I ドープ SnTe 試料の S は正であり、 n 型化には至らなかったものの、電子ドープによるホールキャリアの減少が示唆された。I ドープ量の増加に伴い S と ρ が増加し、 κ が低下する傾向がみられ、SnTe_{0.96}I_{0.026} において SnTe 系最高レベルの $ZT \sim 1.19$ (823 K) を達成した。

【結論】独自の実験値データベースによる未開拓組成の探索と第一原理計算による特性予測により、高性能熱電材料の探索を効率化することに成功し、I ドープ SnTe が $ZT \sim 1.19$ を示す有望な熱電材料であることを発見した。今後は機械学習の導入により、さらに多角的な候補材料の探索と実験による検証を目指す。

[1] 桂ゆかり, 熱電特性データベースの構築と実験値マテリアルズ・インフォマティクスへの展開, まてりあ, 56, 9 (2017).

[2] Blaha, Peter, et al. "WIEN2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology (2001).

[3] Madsen, et al. Comput. Phys. Commun. 175.1 (2006): 67-71.