

熱電材料の単結晶育成および物性

Single crystal growth and physical properties of thermoelectric materials

○森 孝雄^{1,2} (1. 物材機構、2. 筑波大学)

○Takao Mori^{1,2} (1.NIMS, 2.Univ. Tsukuba)

E-mail: MORI.Takao@nims.go.jp

熱を固体素子で電気に変換する熱電材料は、中高温における廃熱発電による省エネ、低炭素化だけでなく[1]、室温近傍のエネルギーハーベスティングによる無数の IoT センサーの動作電源としても期待される[2]。熱電材料の性能を表す性能指数 $ZT = S^2\sigma/\kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率) は高ければ高いほど熱電変換効率は理想的なカルノー効率に近づく。 ZT においては物性パラメータの相反する要請があり、新原理などでその凌駕が進められている[3]。

熱電材料における、電気 (σ) を良く流すが熱 (κ) を出来るだけブロックするパラドックスに対しては、種々のナノ構造によるフォノンの選択散乱法が見出されており[4]、単結晶と一見逆行する。しかし、合成における析出物の制御などは結晶育成に通じる物があり、我々の幾つかの取り組みを紹介する[5]。

また、高温熱電材料セラミックスのホウ化物は、 σ がそもそもネックとなっており、しばしば単結晶試料の方が焼結体などより高性能を示す[6]。これらの化合物には、結晶構造などに由来した低熱伝導率のための本質的な機構が種々働いており[7]、当日詳細に紹介する。例えば、クラスター化合物には、**crystal complexity** や **rattling** や対称性不一致の効果などが挙げられ、 AlB_2 型結晶構造に類似の層状ホウ化物において、フラックス結晶育成条件により、面内の結晶構造モチーフの配列が異なる欠陥の形成が制御され、熱伝導率や磁性などの物性に大きな影響を及ぼす[8]。熱電層状化合物に関しては、河本らにより TiS_2 結晶層内への有機分子挿入によって高性能フレキシブル材料が得られたり、我々も共同研究者と層内への Fe 挿入による熱電的性質への影響を調べた[9]。

単結晶育成により、異方性が強い熱電材料に関してこれまで顕著な知見が得られてきた。例えば、 SnSe 系の b 軸方向において、バルク材料での世界記録的な性能 $ZT \sim 2.6$ が Kanatzidis グループにより発表され、注目を集めた[10]。上記の研究話題らに関する最新動向を報告する。

[1] T. Mori, *JOM*, **68**, 2673-2679 (2016)

[2] T. Mori and S. Priya, *MRS Bulletin*, **43**, 176 (2018), H. Akinaga, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **19**, 543 (2018), I. Petsagkourakis, et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **19**, 836 (2018), *Nano Energy*, **78**, 105186 (2020).

[3] T. Mori, *Small*, **13**, 1702013 (2017).

[4] Z. Liu, et al., *MRS Bulletin*, **43**, 181 (2018).

[5] A. U. Khan, et al., *Nano Energy*, **31**, 152 (2017), J. Shuai, et al., *Small*, **16**, 1906921 (2020).

[6] T. Mori, "Rare earth higher borides", *Handbook Phys. Chem. Rare-earths*, Vol. **58**, 39-154 (2020).

[7] *J. Solid State Chem.*, **275**, 70 (2019), *APL Mater.* **5**, 126103 (2017), *J. Appl. Phys.* **102**, 073510 (2007).

[8] *APL Mater.* **2**, 046113 (2014), *Phys. Rev. B*, **76**, 064404 (2007), *J. Appl. Phys.* **111**, 07E127 (2012), etc.

[9] C. Wan, et al., *Nat. Mater.*, **14**, 622 (2015), F. Pawula, et al., *Phys. Rev. B*, **99**, 085422 (2019).

[10] L. Zhao et al., *Nature*, **508**, 373 (2014), 含レビュー: T. Mori, et al. "Crystal growth of intermetallic thermoelectric materials", *Crystal Growth of Intermetallics*, (De Gruyter, Berlin, 2018) 217-260.