

高次ハーフホイスラー熱電変換材料の探索

今里和樹*

1. はじめに

この度、本会より Young Leader International Scholar として選出され、またこのような寄稿の機会をいただき、心より感謝します。2021年に Northwestern 大学で博士号を取得したのち、現在は産業技術総合研究所で主任研究員を務めております。昨年末からはドイツマックスプランク研究所での在外研究も開始いたしました。本研究は私が産総研に着任してから開始した最近の研究結果について、ご紹介させていただきます。本研究の詳細につきましては、原著論文⁽¹⁾をご参照いただければ幸いです。

2. 研究背景

カーボンニュートラル、省エネルギーといった重要課題の解決に向けて、幅広い温度域で捨てられている廃熱の有効利用が求められる。廃熱から直接発電できる熱電変換材料は、エネルギー効率の向上と環境に優しい技術への大きな要求から注目されている⁽²⁾⁽³⁾。熱電変換材料の最大性能は、無次元性能指数 $zT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$ で評価される。ここで、 α はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度である。 κ は熱伝導率で、電子熱伝導率 κ_e と格子熱伝導率 κ_L の和である。熱電特性を向上させる一つの方策として、合金化、ナノ構造化、粒界散乱などによって格子熱伝導率 κ_L を低減させる戦略が知られている。

高性能熱電変換材料として注目されるハーフホイスラー材料は優れた電気特性、機械特性をもつ一方で、本質的に高い熱伝導率に悩まされている。本稿では価電子バランスの概念に基づいた高次ハーフホイスラー(ダブル・トリプル・クア

ドラプル)ハーフホイスラーの合成により、低熱伝導率を示す新材料合成を目指す戦略を紹介する。組成の組み合わせが豊富であることから新たな機能性材料探索の場としても有望であり、ハーフホイスラー系で大幅な熱電性能の向上を達成することができれば、機械的強度、高温安定性の高い熱電変換材料の実現につながるため、社会実装に向けても大きな進展が期待される。

3. 高次ハーフホイスラー材料の開発

(1) ハーフホイスラー熱電変換材料

ハーフホイスラー材料(以下 HH, 化学式: XYZ)は, X, Y, Z 三つの元素からなる(図 1)。多様な構成元素によるデザイン可能な物性をいかし、多機能金属間化合物として研究が進んでいる(透明導電性薄膜: TaIrGe, トポロジカル材料: HfIrAs など)⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。3 元系 HH の組成は、18 電子法則(価電子バランス則)に基づき構造を安定化させ、半導体的性質を示す。例えば ZrNiSn の価電子バランス(Net Valence, NV)各原子の持つ価電子を数えると $NV = 4(\text{Zr}^{+4} \text{s}^0 \text{d}^0) + 0(\text{Ni}^{+4} \text{d}^{10}) - 4(\text{Sn}^{-4} \text{s}^2 \text{p}^6) = 0$ となる。

HH 材料は中・高温用熱電変換材料としても有望である。既存の熱電変換材料は高温での性能低下や機械的特性に問題があり、大規模な実用化には至っていない。機械的特性の高い HH 系で高い熱電性能を達成できれば、“実用的な”高温熱電変換材料の実現につながる。熱電変換材料のエネルギー変換効率を向上させるには電気を流し、熱を流さない、相反する性質が求められる。HH 材料は高い電気特性を持つ一方、本質的に高い熱伝導率に悩まされているため、格子熱伝導率 κ_L を低減することが長期的信頼性を考慮した実用的な熱電変換材料の開発に向けた至急命題である。

* 産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター；主任研究員(〒305-8568 つくば市小野川16-1)マックスプランク固体化学物理学研究所；客員研究員

Exploration of Higher-order Half-Heusler Thermoelectric Materials; Kazuki Imasato (Global Zero Emission Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba. Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Str. 40, Dresden 01187, Germany)

Keywords: thermoelectrics, thermal conductivity, Seebeck coefficient, half Heusler, alloying

2023年11月28日受理[doi:10.2320/materia.63.184]

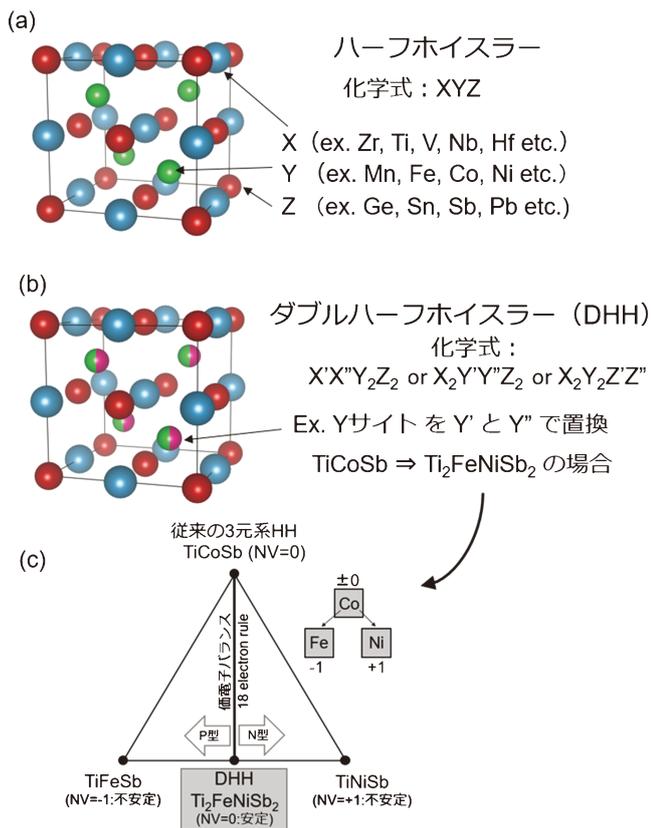


図1 ハーフホイスラー合金 XYZ の結晶構造の模式図。ダブルハーフホイスラー合金 (化学式: $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$, $X_2Y_2Z'Z''$ も可能) は、異価元素置換による新規熱電変換材料組成設計戦略である。(オンラインカラー)

(2) 高次ハーフホイスラー材料の定義と設計

格子熱伝導率低減する戦略として、X, Y, Z', Z'' 4つの元素で構成されるダブルハーフホイスラー $X_2Y_2Z'Z''$ (以下, DHH) やトリプルハーフホイスラー $X_3Y_3Z'_2Z''_2$ (以下, THH) さらにクアドラプルハーフホイスラー $X_4Y_4Z'_2Z''_2$ (以下, QHH) の合成が提案されている⁽⁷⁾。DHH, THH, QHHは18電子法則に基づき異価数元素置換 (Z' と Z'' は等価ではない) を行った安定な四元系ハーフホイスラー化合物と定義され、これらを高次ハーフホイスラーと呼ぶ。“ダブル”, “トリプ

ル”, “クアドラプル” は式単位の二重化, 三重化, 四重化をそれぞれ意味し, 同様の定義はダブルペロブスカイト⁽⁸⁾ (通常の ABO_3 に対して $A_2B'B''O_6$) にも用いられている。この戦略を HH 材料に適用し, 高次ハーフホイスラーを合成することによって, 熱電性能を向上させる取り組みが行われている。

HH 相の4元系組成は日常的に研究されている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾が, これらは同族元素を用いた等価元素による置換 (例: $Ti_{0.5}Zr_{0.5}NiSn$) または少量のドーパント添加 (例: $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$) であるためダブルペロブスカイトのような特定の原子サイトにおいて秩序を持ちやすい化合物は形成しない。上記のような元素置換において不純物析出や相分離が問題となることも多く, 2種の異価数元素を導入するといった大胆な置換戦略はとられていない。高次ハーフホイスラーのコンセプトでは, あえて価数の異なる2種の元素を同時に導入する。価数バランスを保つユニークな組成を設計することで, 構造を安定化するとともに, 同族元素置換 (合金化) よりも秩序化した結晶構造をとりやすくなる。例えば DHH の一種である $Ti_2FeNiSb_2$ の価電子バランスは, $NV = 8(2Ti^{+4} s^0 d^0) - 2(Fe^{-2} d^{10}) + 0(Ni^0 d^{10}) - 6(2Sb^{-3} s^2 p^6) = 0$ となり, 従来の18電子法則を満たす新たな組成を設計することができる。

高次ハーフホイスラーと, 従来から研究されている等価置換による合金化 (例えば, $TiNiSn-ZrNiSn$) 材料の相違は相図からも説明することができる。等価置換, DHH, THH のそれぞれの組成-温度相図スケッチを図2(a)-(c)に示す。等価合金が高温でのみ全組成範囲において安定な固溶体を形成するのに対して, 価電子バランスを考慮した高次ハーフホイスラーはその特定の組成の周辺であれば低温でも安定な化合物である。このように高次ハーフホイスラー戦略は価電子バランスに基づいた組成決定により意識的に安定かつ半導体的性質をもった組成を設計することを可能にする。

(3) 高次ハーフホイスラー合成による格子熱伝導率の低下

格子熱伝導率 κ_L の低減には欠陥の導入や合金化によるフォノン散乱が広く用いられるが, その多くは同時にキャリアの伝導も阻害してしまう。 κ_L が単位格子あたりの原子数 (N) に依存することに注目すると, 原子数 N 増加による格子熱伝導率低減戦略は, 従来の欠陥導入と異なり, 秩序化し

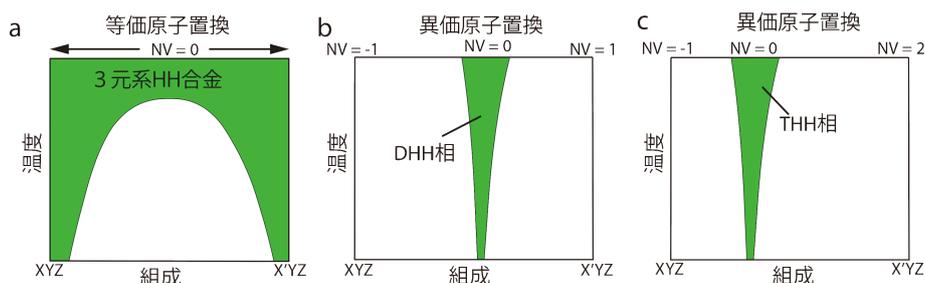


図2 (a) 従来型3元系HH, (b) DHH, (c) THHの温度依存性擬二元系相図の模式図。ホイスラー単相領域(緑色で示す)は, 価電子バランスの取れた $NV=0$ 組成の近くに形成されることが多い。Reproduced from Ref. 1 with permission from the Royal Society of Chemistry. (オンラインカラー)

た結晶構造を保つため、電子移動度を低下させることなく、格子熱伝導率のみを低減できる可能性がある。

N が大きく、結晶構造の複雑な材料では、フォノン群速度 (v_g) が低い光学モードを相対的に増やすことができるため、理論的には κ_L が小さくなる⁽³⁾。例えば、N が大きい材料の例として、 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (N = 624, 格子熱伝導率 $\kappa_L = 0.7$ W/(m K)) や $\text{Yb}_{14}\text{AlSb}$ (N = 104, 格子熱伝導率 $\kappa_L = 0.6$ W/(m K)) が挙げられる⁽³⁾。しかし、三元系 HH の N は非常に小さく (N = 3), その結果理論的には、 κ_L も非常に高い (合金化, ナノ構造化が行われないものでは 10 W/(m K) 以上)。実効的な N を増やすことでキャリアの伝導を阻害することなく格子熱伝導率の低下を実現する新たな熱電性能向上戦略が高次ハーフホイスラー合成による結晶学的優位性である。

一方で、これまで報告されたダブル・トリプルハーフホイスラー組成では⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾, どの材料も置換サイトにおいて完全に無秩序化した結晶構造が報告されている。これは規則化した高次ハーフホイスラーと無秩序な配置をもつハーフホイスラーのエネルギー差が小さいため、室温, 合成温度付近では規則的な配列を持つ高次ハーフホイスラーの合成が難しいためと考えられている。無秩序化した高次ハーフホイスラーにおいても大幅な格子熱伝導率の低下が観測されているものの、この場合は合金散乱による格子熱伝導率の低下が大きく寄与していることが考えられるとともに、キャリアの移動度の低下が激しいため、正味の熱電性能はそこまで向上しない⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。両者の生成エネルギーの差はこれまでフルホイスラー材料などの規則化, 相変化において観測されているものと同程度と考えられているため、今後、合成方法やアニール条件の調整により、大きな単位格子を持つ規則化された高次ハーフホイスラーを合成し、キャリアの伝導を阻害することなく熱伝導率の低下を実現できるかどうか今後この材料系の進展を左右する。

(4) 高次ハーフホイスラー合成による探索可能組成の大幅な拡張

高次ハーフホイスラーの価電子バランスを考慮した新規材料組成設計戦略は熱伝導率の低減に加えて元素の組み合わせが大幅に増えるとともに、毒性のある元素や、高価な元素を避けて材料設計を可能にする。TiCoSb の例では Co サイト (XYZ における Y サイト) に Fe, Ni が導入可能になるように、DHH には新しい元素の可能性が加わる。X, Y, Z 各サイトにおいて $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''ZZ_2$, $X_2Y_2Z'Z''$ の合成が可能であり、その組み合わせは主に元素周期表における同族元素の置換しか許容しない従来の三元系 HH 化合物数の比ではない。

三元系 HH 材料の研究は何十年にわたって行われてきた。715種類の合成可能な組成のうち60%以上が報告され、幅広く研究されている(図3)。同族元素置換による熱伝導率の低減, 異価元素の導入によるキャリア濃度の調整は国内外で行われていて、 $zT = 1.5$ (変換効率10%程度) に迫る高性能を示

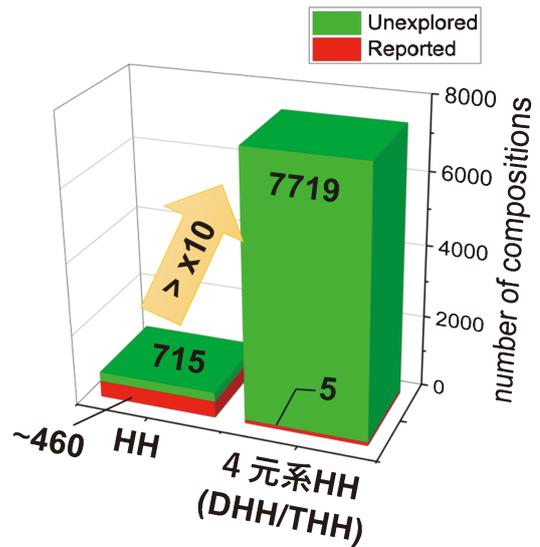


図3 DHH/THH を含む 4 元系 HH の組成の組み合わせは、従来の 3 元系ハーフホイスラー合金(HH)に比べ、約10倍となり、膨大な材料探索プラットフォームとなり得る⁽⁹⁾。(オンラインカラー)

している⁽¹²⁾。一方、4 元系の DHH は10倍の7719種類もの組み合わせ組成が存在するにもかかわらず、そのうち1%以下(10組成程度の実験的合成結果)のみしか報告されていない。ここ数年の報告を除くと、網羅的な合成実験のなかで偶然生成された系も多く、熱電性能向上を目的とし、戦略的に探索を行った例は限られている。第一原理計算による構造安定性調査においては、300を超える DHH が秩序化された $N > 3$ の結晶構造を基底状態として持つと予想された⁽⁷⁾ことから、今後様々な組成で合成実験, 分析が行われていくことが期待される。

加えて、疑三相系(図1(c))における DHH-三元系 HH の合金組成(図1(c)の価電子バランスライン)はさらなる熱伝導率の低減, キャリア濃度最適化の可能性を示している。価電子数のバランスに着目すれば置換元素の比を変えることで P 型, N 型をコントロールすることが可能である。HH 系を超える柔軟な物性デザイン性と元素の組み合わせの豊富さは機械学習や計算化学とも相性が良く、実験・計算で高次ハーフホイスラーの有効性を証明することは興味深いトピックとなるだろう。

(5) トリプルハーフホイスラー合成による格子熱伝導率の低下

本セクションでは TMS 学会でも発表させていただいたトリプルハーフホイスラー $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ の合成に関する著者の研究⁽¹⁾を紹介する。 $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ の価電子バランスは $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ ($NV = 4(2 \text{Mg}^{+2} s^0 d^0) + 5(\text{V}^{+5} s^0 d^0) + 0(3 \text{Ni}^0 d^{10}) - 9(3 \text{Sb}^{-3} s^2 p^6) = 0$), となり、こちらも18電子法則を満たす。 MgNiSb ($NV = -1$) と VNiSb ($NV = 2$) をモル比 2 : 1 の比で混ぜ合わせ、価電子のバランスを実現した組成とも考えることができる。合成はまず、原料である Mg, V, Ni, Sb を化学

量論組成に基づき秤量した。これをアーク炉で溶解後、ボールミルによって機械合金化、粉末化し、トリプルハーフホイスラー $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ を合成した。容器から取り出した粉末を高温焼結し、ペレット型サンプルを得た。焼結温度の異なるサンプルや組成の異なるサンプルにおいて、X線回折測定や走査型電子顕微鏡によって相の同定、異相の有無を比較した。その後、ペレット型材料から測定用サンプルを切り出し、室温から 800 K におけるゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率を測定した。

合成した $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ 試料において、結晶構造はハーフホイスラーと同じ F-43m であることが確認された。これまで報告されているダブルハーフホイスラーの研究と同様に現段階では置換サイト (Mg, V サイト) における規則化は研究室レベルの X 線回折実験では確認できておらず、無秩序化した配置を取っていると考えられている。トリプルハーフホイスラー組成 $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ を構成する三元系ハーフホイスラー組成 MgNiSb , VNiSb はともに不安定かつ、金属的性質を示す。一方で、正味の価電子数が 0 になるように組成を調整したトリプルハーフホイスラー組成では小さなバンドギャップを持ち、ゼーベック係数の大きい (約 $110 \mu\text{V K}^{-1}$) 半導体的性質が観測された⁽¹⁾。合成時に Mg 量が減少し THH 組成から組成のずれが生じたと考えられる試料においては XRD 測定, SEM 測定により、主相となるハーフホイスラー相とともに Ni-Sb 合金が異相として検出された。組成ずれを起こしたこの試料においてはゼーベック係数も小さくなってしまっていることから、THH 組成を保つように Mg の量をコントロールすることで異相の少ない試料を合成することが熱電性能を高めるための必要条件だと考えられる。

測定された THH, $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ の格子熱伝導率是对応する (注: $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ は ScNiSb の Sc サイトを Mg と V で置換した組成と考えられる) 三元系ハーフホイスラーである ScNiSb ($8 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) よりも大幅に低い格子熱伝導率 ($2.0 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) を示した (図 4)。秩序構造は確認されていないことから、この熱伝導率の低下は主に合金散乱によるものだと考えられる。しかし、合金散乱の影響はキャリアの移動度にも大きく作用し 700 K 付近で出力因子が $1.0 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 、無次元性能指数 $zT=0.17$ という性能となった。

探索可能組成の大幅拡張の可能性に加えて、高次 HH のもう一つの利点は、構成元素の元素比率を調整することによって、キャリアのタイプを簡単に制御できることである。原理的には、組成制御によってホール過剰または電子過剰のいずれかに変化させることで、P 型と N 型の特性を制御することが可能である。これによって P 型と N 型の THH $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ 系材料を母組成とする素子から熱電モジュールを作製することができる。熱電モジュールを製造する場合、P 型と N 型の材料間の物理的特性の違いを最小限に抑える必要がある。例えば、熱膨張係数 (CTE) にわずかな違いがあっても、大きな温度差のもとではクラックの形成やモジュールの劣化につながる可能性がある。そのため、P 型と N

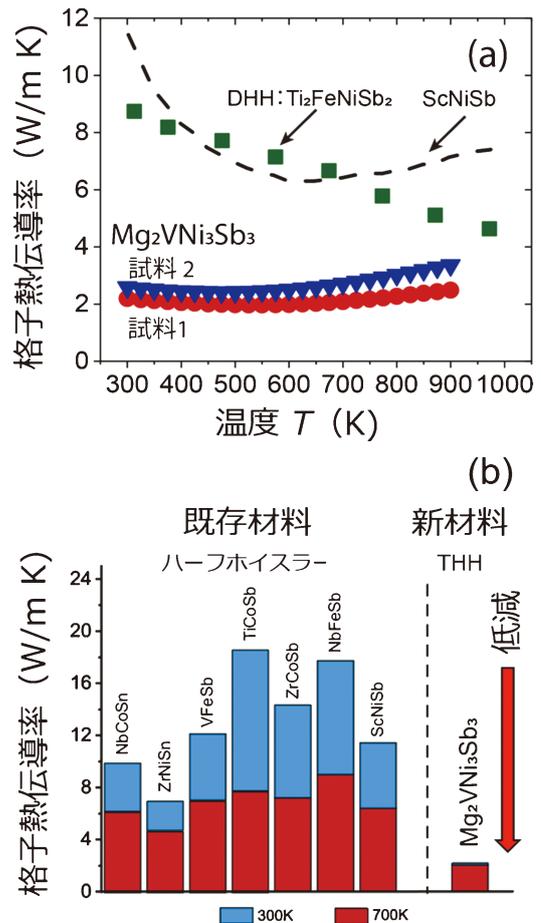


図 4 (a) THH: $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ (試料 1, 2 は再現性の確認) と 3 元系 HH 化合物である ScNiSb および DHH 化合物である $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ⁽³⁾⁽⁵⁾ の格子熱伝導率の温度依存性. (b) 300 K および 700 K における格子熱伝導率の比較 $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$, NbCoSn ⁽¹³⁾, ZrNiSn ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, VFeSb ⁽¹⁶⁾, TiCoSb ⁽¹⁷⁾, ZrCoSb ⁽¹⁸⁾, NbFeSb ⁽¹⁶⁾, ScNiSb ⁽¹⁹⁾. Reproduced from Ref. 1 with permission from the Royal Society of Chemistry. (オンラインカラー)

型の両方を同じ母組成で設計することは、実用的な熱電変換材料の開発に関連する重要な因子となり得る。これらの結果は、高次 HH が単に新しい組成を設計するためだけでなく、高い耐久性を持つ熱電モジュールを作るためにも有効であることを示唆している。

以上のようにトリプルハーフホイスラーの合成は金属間化合物の広大な組成空間を探索する一步として有益であり、今後置換元素サイトの規則性制御やキャリア濃度の調整などさらなる研究開発により熱電性能をさらに高めていくことが期待される。

4. 結 言

18 電子法則に基づき異価数元素置換を行った安定な四元系ハーフホイスラー化合物、高次ハーフホイスラー材料の合成による熱電性能向上戦略を紹介した。理論的には秩序化により大きな単位格子を持ち、キャリア移動度への影響を最小

