

P 型熱電材料 $\text{TiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq y \leq 0.05$) の Ni 組成比減少効果

The Effect of Ni-deficiency for P-type thermoelectric material

 $\text{TiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq y \leq 0.05$)

○山崎 航佑, 金 泰均, 中津川 博*

横浜国立大学院 理工学府 機械・材料・海洋系工学専攻 材料工学教育プログラム

* E-mail : nakatsugawa-hiroshi-dx@ynu.ac.jp

熱電発電は排熱の有効活用や IoT デバイスの電力源として利用可能な発電方法の一種である。熱電変換は P 型 N 型の電気伝導を示す熱電変換材料を交互に配置した熱電変換モジュール (TEG) によって行う。熱電変換効率を上げるためには、熱電材料の無次元性能指数 $ZT (= S^2 T \rho^{-1} \kappa^{-1})$, S : ゼーベック係数 [VK^{-1}], ρ : 電気抵抗率 [Ωm], κ : 熱伝導率 [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] を向上させる必要がある。また、実用的には高耐久性で経済的な材料であることが望ましい。ハーフ・ホイスラー合金 TiNiSn は環境親和性が高く、比較的低コストな N 型熱電材料の一つである。我々はこれまでに Ni サイトを Co 置換することで N 型から P 型へと変化させ、P 型 TiNiSn 基化合物の開発及びその熱電特性を明らかにした。¹⁾ 実験の結果、P 型熱電材料 $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ の ZT は N 型よりも小さく、その理由の一つとして ρ が高いことが原因と分かった。高い ρ は低い正孔キャリア密度に由来し、これは、系にドナー不純物として作用する固有欠陥 (格子間 Ni 原子) の影響が実験結果から示唆された。そこで更なる ZT 向上を目的として、Ni 組成比減少による格子間 Ni 原子の低減を試みた。

試料の作製にはアーク溶解法を用いた。溶解後のインゴットはワイヤ放電加工機によって測定に適した寸法へと加工した後、石英管に真空封入して 1073 K, 168 h の均質化焼鈍しを行った。熱処理後の試料は粉末 X 線回折測定及びリトベルト解析により結晶相の同定を行い、作製した試料がハーフ・ホイスラー構造 (空間群: $F\bar{4}3m$) であることを確認した。また、ICP-OES によって作製した試料が仕込み組成であることを確認した。80~395 K の電気抵抗率及びゼーベック係数の測定はホール効果測定装置 ResiTest8300, 395~800 K の測定には自作の装置を用いた。300~800 K の熱伝導率の測定は熱電特性評価装置 PEM-2 を用いた。

Fig. 1 に $\text{TiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 0.1$, $y = 0.05$) の (a) 格子間 Ni 原子の占有率, (b) 700 K での ρ , S の x 依存性を示す。 x の増加に伴い、格子間 Ni 原子は減少した。特に $x = 0.03$ は最小を示している。 ρ は $x = 0$ から $x = 0.03$ で著しい低下が見られた。 ZT は $x = 0.03$ の時、700 K で作製した試料の中で最大の $ZT (= 0.18)$ を示し、これは Ni 組成比を減少させなかった $x = 0$ よりも約 50% の向上を示した。 ZT の増大は ρ の低下に起因し、P 型 TiNiSn 基化合物において Ni 組成比減少が ZT 向上に有効であることが分かった。

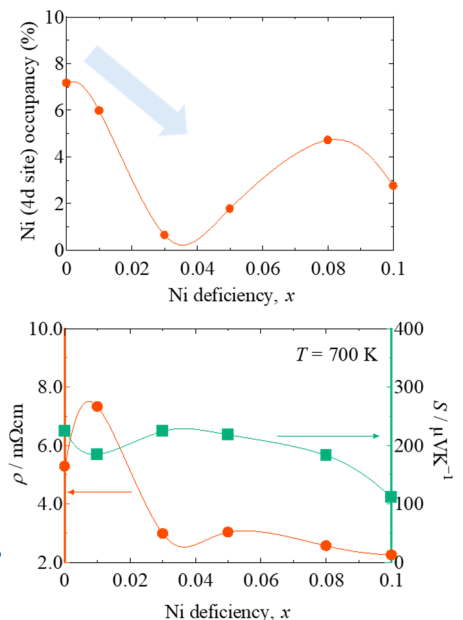


Fig. 1 (a) Ni deficiency, x dependence of amount of interstitial defect (b) Electrical resistivity, ρ and Seebeck coefficient, S at 700 K for $\text{TiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 0.1$, $y=0.05$).

参考文献

- 1) K. Yamazaki, S. Sam, Y. Okamoto, H. Nakatsugawa, *Solid State Sciences* **157**, 107708 (2024).