

報告番号	※ 甲第106(2)号
------	-------------

## 主論文の要旨

論文題目 微視的観点から構築した設計指針に基づく環境調和型熱電材料の開発研究

氏名 山本 晃生

### 論文内容の要旨

本論文に記載した研究は、安価で環境に優しい合金系で性能の高い熱電材料を開発することを目的としている。この目的を達成するために、第一原理計算を駆使した材料選択と、微視的観点から、電子構造やフォノン分散を考慮した材料改質を行った。以下に本論文の各章に記載した内容をまとめる。

第1章では、熱電材料を研究する意義を説明するとともに、一般的に行われている熱電材料開発研究の問題点を指摘した。また、特に、安価で環境に優しい合金系で性能の高い熱電材料を開発することが重要である理由を説明するとともに、本研究の目的を述べた。

第2章では、熱電材料の性能を決定するパラメータについて述べるとともに、熱電物性の基礎理論を説明した。特に、熱電物性に大きな影響を与える化学ポテンシャルの温度依存性について、その発現機構と熱電物性との関係を述べた。

第3章では、微視的観点（電子構造、フォノン分散、電子散乱確率とフォノン散乱確率の観点）から構築され、提案されている熱電材料の設計指針を説明するとともに、その設計指針に対する改良すべき点について説明した。熱電材料の性能は、無次元性能指数  $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{el} + \kappa_{lat})$  で評価される。ここで、 $S$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa_{el}$ 、 $\kappa_{lat}$  は、それぞれ、ゼーバック係数、電気伝導度、電子熱伝導度、および、格子熱伝導度である。大きな  $ZT$  を得る指針を得るために、まず、 $ZT = (S^2 \sigma T / \kappa_{el}) (1 / (1 + \kappa_{el} / \kappa_{lat}))$  に変形することが重要である。なぜならば、 $A = S^2 \sigma T / \kappa_{el}$  は電子構造により決定される因子、 $B = 1 / (1 + \kappa_{lat} / \kappa_{el})$  は熱伝導度の比の因子になるからである。 $A$  は与えられた電子構造から得られる  $ZT$  の上限値を表しているので、実用化の指標となる  $ZT > 1$  を得るためには、 $A \gg 1$  を実現する電子構造を有している材料を選定し、かつ、 $\kappa_{lat}$  を小さくすることで  $B$  因子を小さくしないことが重要である。大きな  $A$  を導くためには、(E1)300 meV 以上のエネルギーギャップを有する縮退半導体であり、かつ、(E2)バンド端近傍に複数のバンドが重複して存在していることが重要である。また、大きな  $B$  を導くためには、(P1)複雑構造物質や長周期構造物質を用いるか、(P2)不規則性を利用して格子熱伝導度のみを低減することが重要であることを述べた。

第4章では、指針に基づいた材料選定、及び、その選定した材料の開発を遂行するにあたって、用いた第一原理計算と実験方法について詳しく説明した。本研究では、第一原理計算としてバンド計算およびクラスター計算を利用した。前者は、結晶に対する電子構造を計算でき、後者は、

有限な大きさの原子クラスターに対して電子構造を計算することができる。

バンド計算は、結晶の電子構造を求めるだけでなく、元素置換をした際の構造を最適化する目的にも利用した。物性評価をする目的とした電子構造の計算には、計算精度の高い FLAPW-GGA 法 (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave, Generalized Gradient Approximation) を利用した。一方、構造の最適化には多大な時間を要するため、計算量の軽い Pseudo Potential-GGA 法を利用した。それぞれの計算には、公開されているパッケージプログラム (Wien2K および PHASE) を用いた。

クラスター計算は、結晶相の構成元素を不純物元素で置換した際に形成される不純物準位の情報を得るために実施した。元素置換に伴う構造変化をバンド計算で最適化した後に、有限のクラスターをとりだし、LCAO-X $\alpha$  法 (Linear combination of atomic orbital-X $\alpha$  potential) と離散変数積分法を用いて計算を行った。クラスター計算には、パッケージプログラム DVX $\alpha$  を利用した。

次に実験方法を説明した。試料作製法として、ブリッジマン法、気相輸送法、アーク溶解法、高周波溶解法、液体急冷法、パルス通電焼結法を用い、試料評価法として粉末 X 線回折法、背面ラウエ法、SEM-EDS 法、熱分析 (TG-DTA) を用いた。さらに、物性測定法として電気抵抗率測定手法、ゼーベック係数測定手法、熱伝導度測定手法、比熱測定法を用いた。さらに、電子構造および化学ポテンシャル評価法として、角度分解光電子分光法を用いたので、これらについて説明した。

第 5 章では、高性能熱電材料の材料設計指針を高度化する目的で、化学ポテンシャルの温度依存性を実験的に観測した研究成果について述べた。これまでに報告されている材料設計指針では、高い熱電性能が得られる化学ポテンシャルの条件が示されているが、その温度依存性については考慮されていなかった。しかし、化学ポテンシャルに温度依存性があることを考慮すると、目的の温度で、目的のエネルギーに化学ポテンシャルを位置させることが重要であることに気がつく。すなわち、化学ポテンシャルの温度依存性を正確に知ること、および、その制御指針を確立することが重要である。そこで、大きなゼーベック係数を呈することが知られている材料 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と  $\text{TiS}_2$ ) を用いて、高分解能角度分解光電子分光により化学ポテンシャルの温度依存性を評価した。これらの試料は、大きなゼーベック係数を示すだけでなく、劈開性が良く、表面敏感な光電子分光測定に適している。

用いた試料は全て単結晶試料である。単結晶作製装置としてブリッジマン炉および 3 ゾーン加熱炉を自作し、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  および  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の単結晶試料をブリッジマン法で、 $\text{TiS}_2$  の単結晶試料を化学気相輸送法で育成した。それぞれの試料に対して角度分解光電子分光実験を実施したところ、いずれの試料に於ても、化学ポテンシャルに顕著な温度依存性があることを確認した。特に、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  における化学ポテンシャルの温度依存性がゼーベック係数に寄与する値を比較すると、一般的な材料におけるゼーベック係数と化学ポテンシャルの関係から予測される温度依存性よりも顕著であった。フェルミエネルギーにおいて、状態密度が著しく変化する特徴を有していることが、顕著な化学ポテンシャルの温度依存性を生み出している原因であると考察した。

第 5 章で得られた実験結果から、熱電材料を得るための電子構造に対する既存の設計指針に加えて、(E3)状態密度がフェルミエネルギーで大きく変化することが重要であると結論した。

第 6 章では、第一原理計算を駆使することで、熱電材料に求められる電子構造の条件(E1)~(E3)を満たす材料を選定した結果を記した。さらに、構成元素が安価で無害であることを材料選定条件に加えている。化合物半導体のデータベースから数多くの材料を抜き出し、それらの結晶構造を結晶構造データベースから調べ、FLAPW-GGA 法により電子構造を計算した。その結果、Al-Mn-Si 合金系で得られる C54 相 ( $\text{Si}_2\text{Ti}$  構造) が熱電材料として望ましい電子構造を有していることを明らかにした。さらに、同じ合金系で得られる C40 相 ( $\text{CrSi}_2$  構造) もまた、熱電材料にふさわしい熱電特性をもつ可能性が高いことを見いだした。

第 7 章では、前章で選定した Al-Mn-Si 系 C54 相を利用して、安価で環境に優しい熱電材料を開発した結果を述べた。C54 相が単相として得られる組成を調べるために、様々な組成の試料を作製した。その結果、 $\text{Al}_{33}\text{Mn}_{33.5}\text{Si}_{33.5}$  付近で C54 相が単相として得られることを明らかにした。ま

た、Al と Si が極く僅かであるが置換可能で、Al が多い組成でゼーベック係数が正になり、p 型半導体として振る舞うことがわかった。一方、Si が多い組成では、ゼーベック係数が負になり、n 型半導体になった。ゼーベック係数はいずれも  $|S| > 300 \mu\text{V/K}$  でありながら金属的な電気伝導を示し、電子構造計算から予測した通りの物性を示すことを確認した。A の値を計算したところ、n 型、p 型ともに、4 以上になり、格子熱伝導度が無視できるほど小さければ、 $ZT > 4$  を示す能力を有していることを確認した。しかし、熱伝導度を測定したところ、格子熱伝導度が  $8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であり、結果として B が著しく小さくなり、ZT もまた 0.1 以下であった。

次に、電子物性に影響を与えずに格子熱伝導度のみを低減することを目的として、構成元素を重元素で部分置換した。クラスター計算を駆使することで、C54 相の構成元素である Mn を置換した際にフェルミ準位近傍に不純物準位を形成しない重元素として Ru, Re, W, Ta を特定した。これらのうち、Ru と Re で Mn を部分置換可能であることを実験により確認した。また、Ru と Re の固溶限は、それぞれ、3 at.% および 1at.% であることを明らかにした。さらに、Mn を Ru と Re で同時に置換した際には、Re の固溶限が広がり、最大で 6at.%Mn を 3 at.%Ru+3at.%Re で置換できることを明らかにした。

Ru と Re で Mn を部分置換した Al-Mn-Si 系 C54 相の物性を測定したところ、電子構造計算から予測した通り、置換元素が電子物性に影響を与えないことを確認した。さらに、Mn を Ru と Re で置換することにより、格子熱伝導度が著しく低下することを明らかにした。6at.%Mn を 3 at.%Ru+3at.%Re で置換した試料では、格子熱伝導度が 70%以上も低減した。得られた試料の ZT は n 型材料では  $ZT = 0.38$ 、p 型材料では  $ZT = 0.12$  であった。これらの値は、重元素を含まない試料で得た ZT の値に比べ、5.5 倍以上に相当する。

本研究で作製した試料を用いた場合、熱電変換効率は、既存材料であるテルル化合物を用いた場合の 50 %程度に留まっている。しかしその価格は、テルル化合物の価格の 1/4 以下であることを考慮すると、費用対効果（効率/価格）の観点から、2 倍以上良い材料であると結論できる。ZT の値に増大の余地があることを考慮すると、本研究で得た Al-Mn-Si 系 C54 相熱電材料はテルル化合物の代替材料として極めて有望であると結論する。

第 8 章では、Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料を開発した結果を述べた。7 章で述べたのと同様の研究手順に従い、Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料の高性能化を目指した。Al-Mn-Si 系において、 $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$  の組成で C40 相の単相が得られることを明らかにした。ゼーベック係数の符号は負であり、n 型熱電半導体の性質を示していた。また、その ZT の値は 0.15 程度であった。C54 相の高性能化に成功した手法を踏襲して、重元素での構成元素の部分置換を試みた。電子構造計算から Mn を W で置換することが有効であることを明らかにするとともに、実際に Mn を最大で 3at.% W で置換できることを明らかにした。また、W 置換により電子物性が影響を受けないこと、および、格子熱伝導度が著しく低下することを実験的に証明した。3 at.%W を含有する Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料は  $ZT = 0.25$  を示した。

$ZT = 0.25$  を示す Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料は、既存の実用化熱電材料であるテルル化合物の 1/20 程度の価格で作製可能である。Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料を用いた素子の性能は、テルル化合物を用いた素子の性能の 35%程度に留まっているが、費用対効果（効率/価格）はテルル化合物の約 7 倍である。従って、本研究で開発した Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料もテルル化合物熱電材料の代替材料として極めて有望であると結論する。

第 9 章では、各章の内容をまとめるとともに、研究成果について述べた。その成果をまとめると、(1)微視的観点から構築された熱電材料の設計指針の有効性を証明したこと、(2)その指針を高度化したこと、(3)安価で環境に優しい高性能熱電材料を創製したこと、の 3 点である。