

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

山本 晃生

目次

| | |
|---|----|
| 第1章 序論..... | 5 |
| 参考文献..... | 8 |
| 第2章 熱電材料と熱電物性..... | 9 |
| 2.1 熱電効果..... | 9 |
| 2.2 熱電発電と無次元性能指数 ZT | 9 |
| 2.3 代表的な既存熱電材料の ZT | 10 |
| 2.4 電子物性と電子構造..... | 11 |
| 2.4.1 線形応答理論..... | 11 |
| 2.4.2 電子物性を決定するエネルギー領域..... | 13 |
| 2.4.3 スペクトル伝導度 $\alpha(\varepsilon, T)$ | 15 |
| 2.4.4 化学ポテンシャル $\mu(T)$ | 16 |
| 2.4.5 金属の電子物性を説明する理論..... | 17 |
| 2.4.6 半導体の電子物性を説明する理論..... | 19 |
| 2.4.6 熱電材料の電子構造..... | 22 |
| 2.4.7 微細構造の特徴を取り入れた解析..... | 23 |
| 2.5 格子熱伝導度とフォノン分散..... | 26 |
| 2.5.1 格子熱伝導度の理論..... | 26 |
| 2.5.2 格子熱伝導度の解析時の問題点..... | 28 |
| 参考文献..... | 29 |
| 第3章 材料設計指針..... | 31 |
| 3.1 はじめに..... | 31 |
| 3.2 大きな A 因子を得る指針..... | 32 |
| 3.3 大きな B 因子を得る指針..... | 34 |
| 3.3.1 結晶粒の微細化..... | 35 |
| 3.3.2 重元素による部分置換..... | 35 |
| 3.3.3 単位胞内に多数の原子が存在する複雑構造結晶..... | 36 |
| 3.4 格子熱伝導度低減法に伴う B 因子と A 因子の影響..... | 37 |
| 参考文献..... | 38 |
| 第4章 実験方法及び計算方法..... | 39 |
| 4.1 実験方法..... | 39 |
| 4.1.1 試料作製..... | 39 |
| 4.1.2 結晶相及びその結晶方位の同定..... | 42 |
| 4.1.3 組織・組成評価..... | 44 |
| 4.1.4 物性測定..... | 45 |

| | |
|---|----|
| 4.1.5 電子構造測定(高分解能角度分解光電子分光)..... | 50 |
| 4.2 計算方法 | 55 |
| 4.2.1 電子構造に対する第一原理計算 | 55 |
| 4.2.2 バンド計算とクラスター計算..... | 57 |
| 参考文献..... | 61 |
| 第5章 化学ポテンシャルの温度依存性に起因するゼーベック係数への寄与 | 62 |
| 5.1 はじめに..... | 62 |
| 5.2 ゼーベック係数と化学ポテンシャルの関係式 | 62 |
| 5.3 材料選定..... | 63 |
| 5.4 試料の作製..... | 64 |
| 5.5 育成した結晶の同定 | 65 |
| 5.6 ゼーベック係数の温度依存性..... | 66 |
| 5.7 TiS_2 における化学ポテンシャルの温度依存性測定 | 66 |
| 5.8 Bi_2Se_3 における化学ポテンシャルの温度依存性測定..... | 68 |
| 5.9 Bi_2Te_3 における化学ポテンシャルの温度依存性測定 | 70 |
| 5.10 化学ポテンシャルの温度変化量から評価した S_H | 72 |
| 5.11 簡単な電子構造モデルを使った考察 | 73 |
| 5.8 まとめ | 74 |
| 参考文献..... | 75 |
| 第6章 材料選定 | 76 |
| 6.1 半導体材料の電子構造計算 | 76 |
| 6.2 Al-Mn-Si C54 相 | 77 |
| 6.2.1 結晶構造の特徴..... | 77 |
| 6.2.2 電子構造の詳細な特徴..... | 77 |
| 6.2.3 キャリア濃度を変化させる指針 | 79 |
| 6.3 Al-Mn-Si C40 相 | 80 |
| 6.3.1 結晶構造の特徴..... | 80 |
| 6.3.2 電子構造の詳細な特徴..... | 81 |
| 6.4 まとめ | 82 |
| 参考文献..... | 83 |
| 第7章 Al-Mn-Si 系 C54 相熱電材料の開発 | 84 |
| 7.1 はじめに..... | 84 |
| 7.2 Al-Mn-Si C54 相熱電材料の ZT を増大する指針 | 87 |
| 7.3 部分置換する重元素の選定及び固溶限の特定 | 88 |
| 7.3.1 単純金属元素の部分置換 | 88 |
| 7.3.2 Mn の重元素による部分置換..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| 7.4 Al-Mn-Si 系 C54 相におけるキャリア濃度調節 | 97 |
| 7.5 元素部分置換による熱電物性への影響 | 100 |
| 7.5.1 元素部分置換による格子熱伝導度の低減効果 | 100 |
| 7.5.2 元素置換が電子物性に与える影響 | 102 |
| 7.6 バンド計算で得られた電子構造の妥当性 | 104 |
| 7.7 熱電材料としての性能評価 | 106 |
| 7.7.1 高い ZT が得られるキャリア濃度の決定 | 106 |
| 7.8 重元素部分置換によるさらなる ZT 増大への取り組み | 109 |
| 7.9 Al-Mn-Si 系 C54 相を用いた素子の熱電変換効率 | 110 |
| 7.10 まとめ | 111 |
| 参考文献 | 112 |
| 第 8 章 Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料の開発 | 113 |
| 8.1 はじめに | 113 |
| 8.2 Al-Mn-Si C40 相の単相域特定 | 115 |
| 8.3 部分置換した重元素の選定及び固溶限の特定 | 117 |
| 8.4 Al-Mn-Si C40 相におけるキャリア濃度調節 | 120 |
| 8.5 部分置換による熱電物性への影響 | 121 |
| 8.5.1 重元素部分置換による格子熱伝導度低減効果 | 121 |
| 8.5.2 元素置換が電子物性に与える影響 | 123 |
| 8.6 バンド計算で得られた電子構造と電子物性 | 125 |
| 8.7 熱電材料としての性能評価 | 126 |
| 8.8 文献値との比較 | 128 |
| 8.9 C40 相をさらに高性能化する指針 | 129 |
| 8.10 まとめ | 130 |
| 参考文献 | 130 |
| 9 章 総括 | 131 |
| 研究業績 | 133 |

第 1 章 序論

近年，化石燃料の枯渇問題，その燃焼に伴う地球温暖化ガス排出問題，さらに，東日本大震災と原発事故に端を発するエネルギーの高コスト化が深刻化している．これらの問題を解決するため，地球温暖化ガスの排出を伴わないクリーンな代替エネルギーの開発とその安定供給が求められている．太陽光，地熱，潮力，風力などを利用して新たにエネルギーを創製する試みは活発に行われているが，現状におけるエネルギー利用効率が概ね 40% 以下であることを考慮すると，化石燃料などの既存のエネルギーをより効率的に活用することも重要であると判断される．

未利用の廃熱から有用な電力を生み出し，エネルギーの利用効率を高める技術として熱電発電技術が注目されている．熱電発電は，温度差から電力を生み出すことができる技術であり，温度領域によらず利用可能である．詳しくは 2 章で述べるが，熱電発電素子を用いることで，他の多くの技術で利用が難しい廃熱から電力を生み出せる．例えば，100℃ 以下の廃熱は，家庭，ゴミ焼却場，工場，自動車，太陽熱，地熱などに存在しているが，これらを有効に利用できる可能性がある．さらに，エネルギー変換の際に余分な老廃物を生成しないこと，駆動部を持たないためにメンテナンスの必要がないことなどの優れた特徴を持つ．

省エネルギーセンターによりまとめられた各業種における排熱量の温度分布を図 1.1 に示す[1]．250℃ 以下に莫大な排熱（低温廃熱）が存在していることがわかる．例えば火力発電所では，化石燃料を燃焼することで電力を生成している．その変換効率は最先端の設備を備えた発電所でも高々 60% 程度であり，少なくとも 40% 以上は低温廃熱として捨てられている．さらに，エネルギーが保存されることを考慮すると，利用された電力もまた最終的には低温廃熱として捨てられていることに気がつく．

日本で年間消費されているエネルギーを熱電発電により電力として 1% 回収した場合，1277 億円の経済効果が見込まれる．（日本に輸入される原油：130 万バレル/年，94 ドル/バレル，104 円/ドルを用いて計算した．）この単純な見積もりからも，効率的に廃熱からエネルギーを回収できる熱電発電素子の開発が重要であることが容易に理解される．

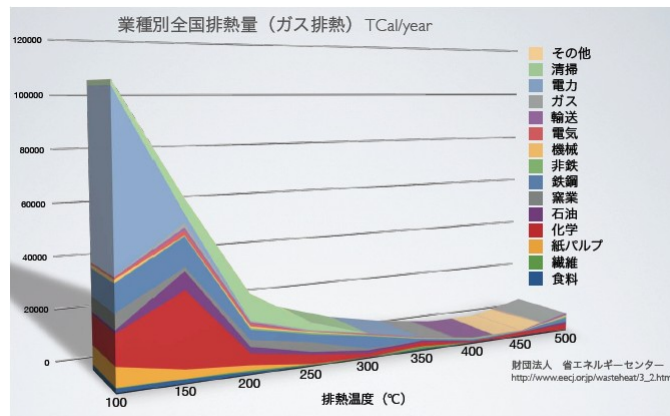


図 1.1 年間で捨てられる業種別全国排熱量と廃熱温度[1]

残念なことに，熱電発電は，未だ，広く実用化されるには至っていない．熱電発電の普及を妨げている最も深刻な問題は，熱電発電におけるエネルギー変換効率の低さである．例えば，既存の材料を用いて 300℃程度の熱源から電力を発生する場合，高々 10%程度のエネルギー変換効率しか得られない．さらに，実用化されている熱電発電デバイスに利用されている材料に高価な稀少元素や有害元素が多く含まれていることも，熱電発電の普及を著しく阻害している．熱電発電素子を様々な熱源に設置することは技術的には不可能ではないが，高価な稀少元素が含まれることで，素子の金額が高くなり，費用対効果の観点から，設置が見送られていることが多い．また，拡散的に消失する低温の廃熱を効率的に電力に変換するためには，多くの素子が必要とされるが，毒性元素が含まれていることを考慮すると，広く普及した場合に環境汚染を引き起こす可能性が高い．熱電材料の普及により，エネルギー利用効率の高い持続可能な社会を構築するためには，安価で，環境に優しく，かつ，高効率の熱電発電素子を開発することが求められる．

詳細は第 2 章で説明するが，熱電発電の効率は，発電素子の中で利用される材料（以後，熱電材料と表現する．）の物性から決定される無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で評価される[2]．ここで， S , σ , および， κ は，それぞれ，ゼーベック係数，電気伝導度，および，熱伝導度を表す． $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ を参照すると，大きな ZT を得るためには，ゼーベック係数，および，電気伝導度が大きく，熱伝導度が小さいことが求められる．3つの物理量を適切に制御すれば，大きな ZT が得られると予想されるが，これらの物理量は互いに相関しているために， ZT を大きくするように単独の物理量を制御することが難しい．例えば，半導体材料においてキャリア濃度を減らすとゼーベック係数は増大するが，同時に，電気伝導度が小さくなってしまふ．結果的に， ZT は有効に増大しない．仮に，各物理量を理論的に求めることが可能であれば，バランスよく ZT を増大させる条件が得られるように思えるが，熱電材料で観測される S , σ , および， κ は，固体物理の教科書に書かれた典型的な金属や半導体の物性

を記述する式では説明できない挙動を示すことも知られている。結果として、熱電材料を開発する研究の多くは、比較的良い熱電物性を示す材料に対して、粒径制御や元素置換によりキャリア濃度や電子散乱およびフォノン散乱を制御し、試行錯誤的に行われている。50 年以上前に開発された Bi_2Te_3 系合金などが未だに利用されていることから、この状況が良く理解される。

近年、竹内らは、第一原理計算や先端的計測法を駆使することで、一般的な教科書に書かれている物性理論式で熱電材料の物性が予測・解析できない理由が、理論中に用いられている近似にあることを指摘している[3-7]。彼らの研究に依ると、フェルミ準位近傍の 200meV 程度の範囲における微細な電子構造や、音響的フォノンの分布などを正確に取扱うことで、異常と考えられている熱電物性のほとんどが説明できる。従って、微細電子構造やフォノン分散の観点から ZT を増大させるように熱電物性を制御する指針が構築できるはずである。第 2 章で詳しく述べるが、実際に、竹内らは、電子構造やフォノン分散の観点から熱電材料の設計指針を構築し、その指針に基づき、新規熱電材料を提案している[8]。

本研究では、まず、竹内らにより構築された設計指針をさらに高度化することを第 1 の目的にする。また、第一原理計算を駆使することで熱電材料として優れた性能を示す可能性が高い安価で環境に優しい材料を選定することを第 2 の目的とする。さらに、選定した材料を用いて、実用化に耐える熱電材料を創製することを第 3 の目的にする。

本論文では、熱電材料に関する基礎知識を第 2 章において説明し、竹内らにより構築された材料設計指針を第 3 章に記載した後に、第 4 章に於て上記のそれぞれの目的を達成するための戦略を述べる。さらに、第 5 章において熱電材料の性能向上に極めて密接に関係する化学ポ

テンシャルの温度依存性について実験的に解析した結果を述べ、第 6 章において第一原理計算を用いて材料をスクリーニングした結果を説明する。さらに、第 7 章および第 8 章において、選定した材料を作製し、その物性を評価した結果を述べる。最後に、第 9 章において、本論文の総括を述べる。

参考文献

- [1] 財団法人 省エネルギーセンター http://www.eecj.or.jp/wasteheat/3_2_html
- [2] A. F. Ioffe: *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch Limited, London, 1957).
- [3] T. Takeuchi, T. Otagiri, H. Sakagami, T. Kondo, U. Mizutani and H. Sato: *Phys. Rev. B* **70** 144202 (2004).
- [4] T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **74** 054206 (2006).
- [5] H. Komoto and T. Takeuchi: *J. Elec. Mater.* **38** pp. 1365-1370 (2009).
- [6] T. Takeuchi, H. Kaga, Y. Okada, H. Ikuta, T. Baba, S. Tsuda and S. Shin: *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* **156-158** 347-350 (2007).
- [7] T. Kondo, T. Takeuchi, T.Yokoya, S. Tsuda, S. Shin and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **72** 024533 (2005).
- [8] T. Takeuchi: *Mater. Trans.* **50** pp. 2359-2365 (2009).

第 2 章 熱電材料と熱電物性

2.1 熱電効果

1821 年にドイツの Seebeck は、異なる 2 種類の導体である Cu 又は Bi と Sb を接合した閉回路に対して、2 か所の接合部に温度差をつけると回路に電流が生じることを発見した。この現象は Seebeck 効果と名付けられた。さらに、1834 年にフランスの Peltier はその閉回路に電流を流すと、接合部で吸熱と発熱が生じることを発見した。この現象は Peltier 効果と名付けられた。1852 年にイギリスの Thomson は、1 つの導体に温度差をつけて、その両端に電流を流すと発熱または吸熱することを発見した。この現象はトムソン効果と名付けられた。

Seebeck 効果を利用することによって、熱エネルギーを電気エネルギーへ直接変換することが可能である。一方、Peltier 効果や Thomson 効果を利用すると、電流を熱流に変換できることから、Seebeck 効果の逆を可能とする。これらをまとめて熱電効果という。

2.2 熱電発電と無次元性能指数 ZT

本研究では、廃熱から電力を回収する熱電発電に焦点を当てているので、以下では熱電発電について言及する。熱電発電におけるエネルギー変換効率¹は熱電素子内で使われる材料（熱電材料）の熱電物性（ゼーベック係数 S 、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ ）から決定される無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ の増加関数であることが知られている [1,2]。熱電発電における最大エネルギー変換効率と ZT の関係は以下の式で記述される。

$$\eta_{\text{gen}}^{\text{max}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (2.1)$$

\bar{T} は高温端 T_H 及び低温端 T_L を有する温度勾配を有した材料の平均温度を表し、 $\eta_{\text{gen}}^{\text{max}}$ は最大エネルギー変換効率を表す。図 2.1 に $\eta_{\text{gen}}^{\text{max}}$ と ZT の関係を示す。効率的に発電する為には高い変換効率をもつことが求められることから、大きな ZT を示す材料の開発が重要であることが理解される。

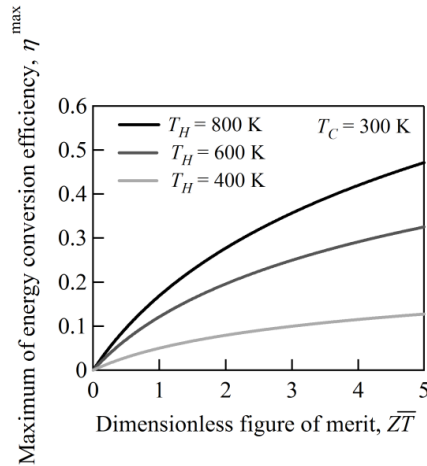


図 2.1 $T_c=300$ K の時, $T_H=400$ K, 600 K, 800 K における熱電発電の最大エネルギー変換効率 η_{gen}^{max} と ZT の関係

無次元性能指数 ZT は材料の示すゼーベック係数 S , 電気抵抗率 ρ , 熱伝導度 κ 絶対温度 T で決定される. 熱伝導度 κ は電子熱伝導度 κ_{el} と格子熱伝導度 κ_{lat} の和で表されていることを考慮すると, ZT は以下の式で記述される.

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T = \frac{S^2}{\rho(\kappa_{el} + \kappa_{lat})} T \quad (2.2)$$

ZT が大きいほどエネルギー変換効率が高くなることは, 熱電素子のモデルを用いて導出されるが, 変換効率が ZT の増加関数であることは ZT のみから直感的に良く説明することも可能である. (2.2)式では, ゼーベック係数 S が分子に, 電気抵抗率 ρ , および, 熱伝導度 κ が分母に存在している. このことから, ゼーベック係数が大きく, 電気抵抗率, および, 熱伝導度が小さくなることで ZT が大きくなると理解される. ゼーベック係数が大きいことは, 材料に温度差を付けた場合に取出せる起電力が大きいことを意味し, 電気抵抗率が小さいことは材料に電流が流れることで発生するエネルギー損失が小さいことを意味する. 熱伝導度が小さいことは, 素子を通して失われる熱エネルギーが小さいことを意味すると同時に, 有限な熱量の供給に対して温度差を維持できることを意味している. すなわち, ZT が大きな材料では, 得られる電圧が高く, 内部抵抗が小さく, かつ, 温度差を維持しつつ熱損失を小さくできることから, その材料が使われている熱電発電素子の変換効率が高くなることは自明である.

2.3 代表的な既存熱電材料の ZT

図 2.2 に代表的な既存の熱電材料の ZT を示す[3,4]. 現状で実用化されている Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 などが $ZT=1$ を示すことから, この値が実用化への指標値とされている. 250°C 以下の低温

廃熱の温度領域で 1 に近い ZT 値を示す材料として、上述した Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 以外に、 Pb-Te 系, TAGS(GeTe-AgSbTe_2)合金があることも知られている[5,6,7,8]. これらの材料は極めて稀少で有害な Te を主構成元素として含有している.

Te のクラーク数は $2 \times 10^{-7}\%$ である. 現状では, 限定的な応用例しか存在しない熱電材料でのみ使われてきたことから, 材料のコストはすぐに使えなくなるほど高くないが, Te を主成分とする熱電材料が広く普及した場合には, Te の価格が高騰し, 素子価格に反映されることは想像に難くない. 最近では, CdTe などの太陽電池にも Te が利用されていることから, 実際に, Te の価格は高騰しつつある. Te を含まない高性能熱電材料を開発することが強く求められている.

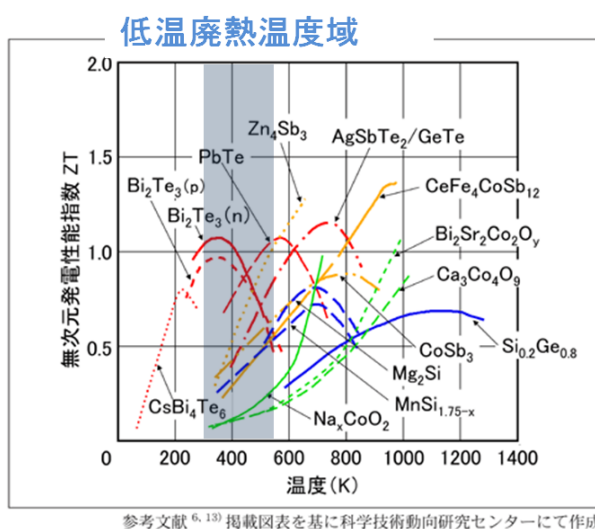


図 2.2 実用材料の無次元性能指数[3,4]

2.4 電子物性と電子構造

ここでは, 竹内らにより説明された手法[11-19]を踏襲して, 熱電物性に関する基礎的な知見を述べる.

2.4.1 線形応答理論

伝導電子に外場による力が作用する場合には, 伝導電子の散乱が運動量に比例する抵抗として作用することで, 抵抗と外場による力が釣り合うように運動量空間における電子分布が決定される. この場合, 伝導電子は有限な平均運動量を有することになり, 試料内には定常電流が生じる.

この電子分布の運動量空間における変化を線形応答の関係を用いて, エネルギーの関数

に変形し、それを用いて電流密度 \mathbf{J} を表すと、以下の式が得られる[20].

$$\mathbf{J} = K_0 \mathbf{E} - \frac{K_1}{|e|T} (-\nabla T) \quad (2.3)$$

(2.3)式において右辺第1項が外部電場 \mathbf{E} により生じた運動量空間中の分布関数の変化に起因する電流密度を表し、第2項が温度勾配 ∇T により生じた実空間中の分布関数の変化に起因する電流密度を表している。ここで、 e は電子の素電荷を、 K_n は次式で表される関数を表している。

$$K_n = \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (2.4)$$

(2.4)式に含まれる $\sigma(\varepsilon, T)$ はスペクトル伝導度といい、“ある温度 T でエネルギー ε に存在する量子状態の電気伝導度 $\sigma(T)$ へ寄与できる能力の和”を表している。電子は電荷を運ぶと同時に $\{-(\varepsilon - \mu)/|e|\}$ のエネルギーも運んでいるので、(2.3)式の K_0 , K_1 の被積分関数内に存在するスペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ に $\{-(\varepsilon - \mu)/|e|\}$ をかけると熱流密度 J_Q が得られる。

$$J_Q = \frac{K_1}{|e|} \mathbf{E} - \frac{K_2}{e^2 T} (-\nabla T) \quad (2.5)$$

ここで、試料内に温度勾配がないと仮定すると、(2.3)式の右辺第2項が消失し、電流密度と電場 \mathbf{E} の関係式になる。また、(2.3)式において電流密度が0であると仮定すると、電場 \mathbf{E} と温度勾配 ∇T の関係が得られる。さらに、この電場 \mathbf{E} と温度勾配 ∇T の関係を用いて(2.5)式から電場 \mathbf{E} を消去すると、熱流密度 J_Q と温度勾配の関係式が得られる。上記から得た以下の3つの関係式は3つの電子物性(電気伝導度 $\sigma(T)$ 、ゼーベック係数 $S(T)$ 、電子熱伝導度 $\kappa_{el}(T)$)に対応している。

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \sigma(T) \mathbf{E} \\ \mathbf{E} &= S(T) \nabla T \\ J_Q &= \kappa_{el}(T) (-\nabla T) \end{aligned} \quad (2.6)$$

式(2.6)に示した定義を参照しつつ、(2.3)式と(2.5)式を変形すると、上記3つの電子物性は以下の式で表される。

$$\sigma(T) = 1/\rho(T) = \int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (2.7)$$

$$S(T) = -\frac{1}{|e|T} \frac{\int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{el} &= \frac{1}{e^2 T} \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon - \frac{1}{e^2 T} \frac{\left\{ \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\}^2}{\int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \\ &= \frac{1}{e^2 T} \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon - S^2 \sigma T \end{aligned} \quad (2.9)$$

(2.7)~(2.9)式の導出の際に、分布関数の変調をエネルギーの関数に変換する際に線形な関係を仮定しているものの、それ以外の近似は全く用いていない。すなわち、この式が電子物性を説明する基本式になっていると言える。これらの式には、材料に依存する2つの関数（スペクトル伝導度 $\sigma(\epsilon, T)$ と化学ポテンシャル $\mu(T)$ ）が含まれている。電気伝導度、ゼーベック係数、および、電子熱伝導度は、スペクトル伝導度 $\sigma(\epsilon, T)$ と化学ポテンシャル $\mu(T)$ が決定されることで、同時に決定されることが理解される。

2.4.2 電子物性を決定するエネルギー領域

(2.7)~(2.9)式に含まれる積分は、被積分関数としてフェルミ分布関数のエネルギー導関数 $(-\partial f_{FD} / \partial \epsilon)$ を含んでいる。この関数は化学ポテンシャル付近の数 $k_B T$ 程度の狭いエネルギー領域にのみ有意な値を呈し、それ以外の領域ではほとんどゼロを示す。したがって、電子物性の決定に寄与する伝導電子のエネルギー領域は、この関数によって、限定されていることがわかる。

(2.7)~(2.9)式をより良くに理解する為に、被積分関数の一部として含まれるフェルミディラック分布関数 $f_{FD}(\epsilon, T)$ のエネルギー導関数と $(\epsilon - \mu)$ の積 ($W_n = (\epsilon - \mu)^n (-\partial f_{FD} / \partial \epsilon)$ ($n=0, 1, 2$)) を $T=50\text{ K}, 100\text{ K}, 200\text{ K}$ に対して計算し、図 2.3 に示す。

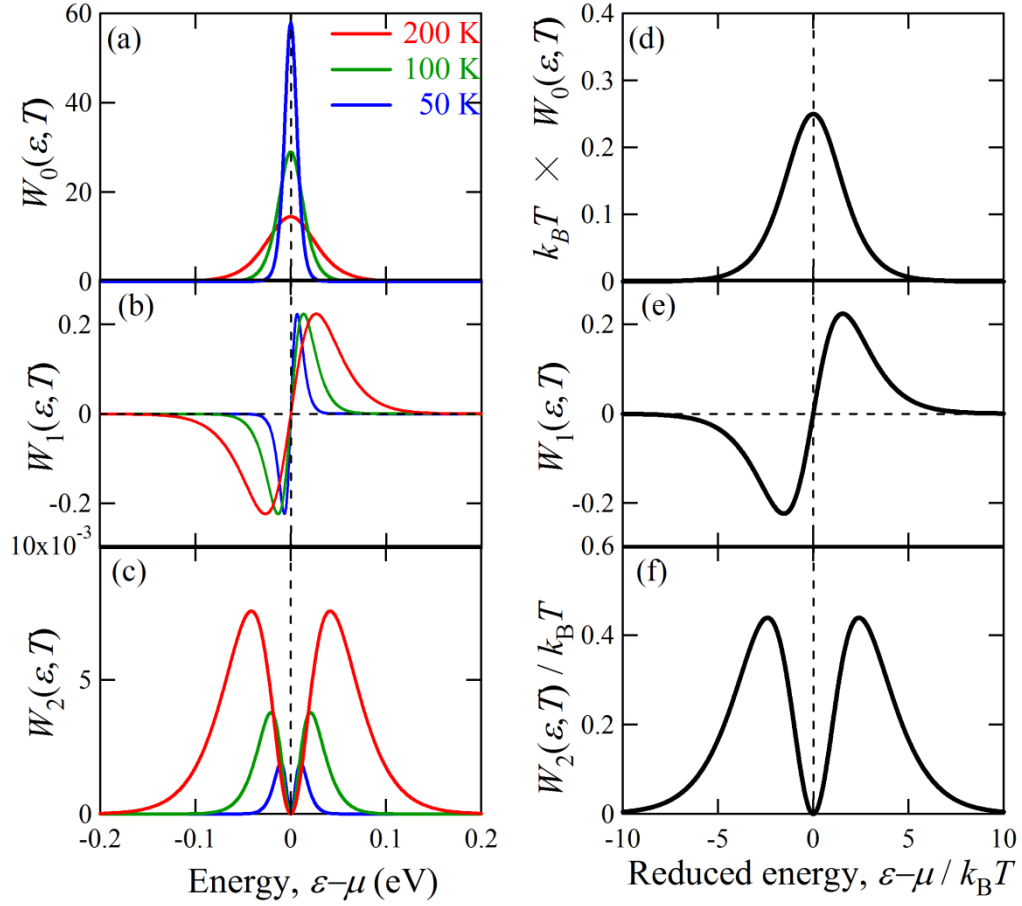


図 2.3 $T = 50 \text{ K}$, 100 K , 200 K における $W_n(\varepsilon, T)$ ($n = 0, 1, 2$) を $\varepsilon - \mu$ の関数 ((a) ~ (c)) として示した. (d) ~ (f) には, それぞれの横軸を還元エネルギー $(\varepsilon - \mu)/k_B T$ で表した図を示した.

式(2.7)を参照すると, 被積分関数内に $W_0 = (-\square f_{FD} / \square \varepsilon)$ が含まれていることがわかる. すなわち, 電気伝導度を決定するエネルギー領域は, 図 2.5(a) 及び (d) に示した W_0 により決定されている. W_0 は化学ポテンシャル μ で最も大きな値を示し, そのピークの半値幅が $3.6 k_B T$ 程度のガウス関数に似た形状をしている. この関数の形状から, 大きな電気伝導度をもつためには, 化学ポテンシャル μ 近傍においてスペクトル伝導度が大きな値をもつことが必要であることがわかる.

ゼーベック係数を表す式(2.8)を参照すると, 分子に位置する積分に W_1 とスペクトル伝導度の積が被積分関数として含有されていることに気がつく. W_1 は, $\varepsilon - \mu \sim 1.7 k_B T$ に正のピークを示し $\varepsilon - \mu \sim -1.7 k_B T$ に負のピークをもっていることから, $\varepsilon - \mu \sim 1.7 k_B T$ と $\varepsilon - \mu \sim -1.7 k_B T$ 近傍におけるスペクトル伝導度の差が大きいほど, ゼーベック係数は大きな値を有することが理解される. 一方, 電子伝導度が分母に存在していることから, ゼーベック係数を大きくするためには, 電気伝導度が小さい (化学ポテンシャル近傍のスペクトル伝導

度が小さい) 方が良いことが理解される. 後者の条件は, 大きな ZT を得る為の条件の一つ (大きな電気伝導度を有する) とは明らかに相反する. (2.2)式に示した ZT においてゼーベック係数が2乗の因子であることに対して, 電気伝導度が1乗の因子であることを考慮すると, ZT を大きくするためには, 化学ポテンシャル近傍のスペクトル伝導度が小さい (電気伝導度が小さい) 方が良いであろう.

誤解を与えないように付記するが, 上記の条件は単純に電気伝導度が小さいことが良いことを意味しているわけではない. あくまでも, $S^2\sigma$ を大きくする観点から, ゼーベック係数が大きくなる理由により電気伝導度が小さいことが良いと考ええると良い. また, 電気伝導度を指標として ZT の大きな材料をさがすことはできないと考ええると良い.

電子熱伝導度を記述する(2.9)式の第1項に含まれる W_2 は常に正の値を持ち, $\varepsilon - \mu \sim \pm 2.4k_B T$ を中心とした2つの狭いエネルギー領域でのみ有意な値を有している. 一方, 化学ポテンシャル近傍では小さな値を呈している. すなわち, 電子熱伝導度を小さくするためには, $\varepsilon - \mu \sim \pm 2.4k_B T$ のスペクトル伝導度の値を小さくすれば良いことがわかる. 一方, 第2項は常に負の値を示し, その大きさは, $S^2\sigma T$ と一致する. 出力因子として知られる $S^2\sigma$ が大きい条件であれば, 電子熱伝導度が著しく小さくなる可能性が示唆される.

2.4.3 スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$

線型応答理論から導出される(2.7)~(2.9)式において, 材料の特徴はスペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ と化学ポテンシャル $\mu(T)$ を通して物性に反映されていることが分かる. ここでは, スペクトル伝導度を決定する因子に関して説明する.

伝導電子の波動関数(量子状態)がブロッホ波として表せる場合, 緩和時間近似を用いて (ボルツマンの定式化を用いて), 以下のスペクトル伝導度を得られる.

$$\sigma(\varepsilon, T) = e^2 \sum_{\mathbf{k}} v_G^2(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}, T) \delta(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon) \quad (2.10)$$

$v_G(\mathbf{k})$ および $\tau(\mathbf{k}, T)$ は, それぞれ, 電子の群速度と緩和時間を表している.

等方的な系の場合, 電子状態密度 $N(\varepsilon)$, 電子の平均群速度 $v_G(\varepsilon)$, 電子の緩和時間 $\tau(\varepsilon, T)$ を用いて, (2.10)式は以下の式に変形される.

$$\sigma(\varepsilon, T) = \frac{e^2}{3} N(\varepsilon) v_G^2(\varepsilon) \tau(\varepsilon, T) = \frac{e^2}{3} N(\varepsilon) v_G(\varepsilon) l(\varepsilon, T) \quad (2.11)$$

$l(\varepsilon, T) = v_G(\varepsilon) \tau(\varepsilon, T)$ は平均自由行程である. (2.11)式を見ると, スペクトル伝導度のエネルギー依存性は, 電子状態密度 $N(\varepsilon)$, 電子の平均群速度 $v_G(\varepsilon)$, 電子の緩和時間 $\tau(\varepsilon, T)$ により決定され, 温度依存性は, 概ね緩和時間 $\tau(\varepsilon, T)$ により決定されていることがわかる.

ブロッホ状態が伝導電子の量子状態に対する良い近似ではない場合 (例えば, 伝導電子が局在状態にある場合) には, スペクトル伝導度の算出に, Kubo-Greenwood の定式化を用

いるべきである．しかしながら，局在した電子状態は熱電材料に望ましくないことから，ここでは，Kubo-Greenwood の定式化については説明しないことにする．

2.4.4 化学ポテンシャル $\mu(T)$

電子物性を定量的に予測するためには，電子の量子状態，運動量分布，エネルギー分布，散乱を正しく理解する必要がある．試料内に温度勾配がなく，外場が作用していない場合には，伝導電子は実空間において均一に存在する．一方，運動量空間では，フェルミ統計の性質により，伝導電子は古典統計で得られるよりもはるかに大きな運動量の領域にまで存在している．その分布は平均運動量が 0 になるように対称的である．

試料内に温度勾配 ∇T が存在する場合には，主に，化学ポテンシャル $\mu(T)$ の温度依存性に起因して実空間に伝導電子密度の空間的勾配が生じ，その結果として試料内に電場が生じる．熱により生じるこの電場は温度勾配に依存し，その係数が Seebeck 係数であることから，大きな ZT を示す材料を開発する為には，化学ポテンシャルの役割を理解しておくことが重要であると言える．このことは，(2.8)式において化学ポテンシャルが含有されていることから，容易に理解される．

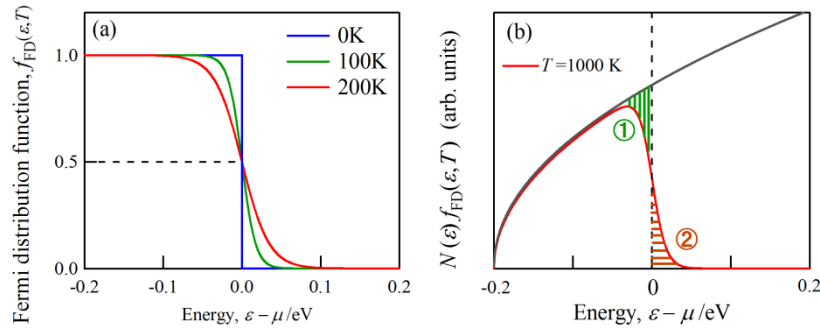


図 2.4 (a) $T = 0, 100, 200$ K におけるフェルミ分布関数 f_{FD} のエネルギー依存性, (b) $T = 1000K$ における f_{FD} と自由電子モデルから得られる状態密度 $N(\epsilon)$ の積

図 2.4(a) にフェルミ分布関数を示す．化学ポテンシャル $\mu(T)$ はフェルミ分布関数 $f_{FD}(\epsilon, T)$ が 1/2 になるエネルギーである．フェルミ分布関数は任意の温度に対して ($\epsilon = \mu$, $f_{FD} = 1/2$) を中心とする対称的な形状を有する．化学ポテンシャル μ は絶対零度 0 K ではフェルミエネルギー ϵ_F に一致するが，有限温度ではフェルミエネルギーに一致せず，温度依存性を呈する．

化学ポテンシャルの温度依存性は，フェルミ分布関数の温度依存性と状態密度のエネルギー依存性から生み出されている．3次元の自由電子的な電子構造を用いて，化学ポテンシャルが温度依存性を有する機構を説明する．3次元の自由電子の場合，状態密度は $\epsilon^{1/2}$ の

エネルギー依存性を有する．また，固体中の総電子数 N は，(2.12)式で示すように状態密度とフェルミ分布関数の積を全エネルギー領域で積分した値である．

$$\int N(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon, T) d\varepsilon = N \quad (2.12)$$

ここで，化学ポテンシャルが図 2.4(b)に示したエネルギーにある場合を考える． μ から数 $k_B T$ のエネルギー領域における状態密度 $N(\varepsilon)$ は，概ね，エネルギーの増分に比例して増加している．フェルミ分布関数は $(\mu, 1/2)$ を中心とした対称的な関数であるので，状態密度の違いを反映して，図中の面積①は面積②よりも大きくなる．①及び②で表した面積は，それぞれ，電子の熱励起により空になる準位の密度，及び，熱励起により占有される準位の密度を表している．仮に，化学ポテンシャルに温度依存性がないと仮定すると，① < ②の関係から，温度の増加に伴い総電子数 N が増加してしまう．これは物理的に正しくなく， μ が変化することで N が変化しないように補正されていると考えれば良い．

状態密度がエネルギーの増加関数である場合には，化学ポテンシャルは昇温に伴い低エネルギーに移動する．また，逆の場合には，昇温に伴い高エネルギーに移動する．後に詳しく述べるが，化学ポテンシャルは電子輸送現象に密接に関係している．特に，ゼーベック係数が大きい材料では化学ポテンシャルは顕著な温度依存性を示すことから，化学ポテンシャルをその温度依存性ととも理解することが熱電材料の開発には必要不可欠である．

2.4.5 金属の電子物性を説明する理論

典型的な金属材料として Cu を用いて説明する．第一原理計算を用いて計算された Cu のフェルミエネルギー ε_F 近傍の電子構造を図 2.5 の(a)に示す．2.5.2 節で示したように，電子物性は化学ポテンシャル近傍の $10k_B T$ 程度のエネルギー領域で決定されていることから，フェルミエネルギー近傍の 200meV 程度のエネルギー領域に注目すれば十分であろう．図に示された Cu の状態密度を参照すると，注目しているエネルギー領域において状態密度はエネルギーの 1 次関数で良く近似される．また，群速度（分散関係 $(\varepsilon - \mathbf{k})$ 関係）の傾きはほとんど変化していない．緩和時間にエネルギー依存性がないと仮定すると，スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ は状態密度のエネルギー依存性を反映することになり，エネルギーの 1 次関数として， $\sigma(\varepsilon, T) \sim \sigma(\mu, T) + (\varepsilon - \mu) \{ \partial \sigma(\varepsilon, T) / \partial \varepsilon \}_{\varepsilon=\mu}$ と記述することが可能になる．この式を(2.7)~(2.9)式に代入すると以下の式を得る．

$$\sigma(T) \approx \sigma(\mu, T) \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} S(T) &\approx -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left(\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} \\ &\approx -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \frac{1}{\sigma(\mu, T)} \left(\frac{d\sigma(\varepsilon, T)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\kappa_{el} \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} \sigma(\mu, T) = L_0 \sigma(\mu, T) T \quad (2.15)$$

(2.13)式を見ると，化学ポテンシャルにおけるスペクトル伝導度のみで電気伝導度の値が決定されていることがわかる．一般的に，金属材料では化学ポテンシャルの温度依存性が小さく，化学ポテンシャルはフェルミエネルギーで近似可能であることから，(2.13)式は金属材料の電気伝導度がフェルミエネルギーの電子状態で決定されていると考えられていることに対応する．

ゼーベック係数の値を与える(2.14)式は，Mott の式と呼ばれている[21]．(2.14)式によると，ゼーベック係数 S は T に比例する．実際に，この特徴は多くの金属材料で観測される．(2.14)式は，ゼーベック係数の温度係数は，化学ポテンシャルにおけるスペクトル伝導度の値が小さく，かつ，化学ポテンシャルにおけるスペクトル伝導度の傾きが大きい程大きくなることを示唆している．後者の条件（化学ポテンシャルにおけるスペクトル伝導度の傾きが大きい）は，2.5.2 節で説明したゼーベック係数が大きくなる条件 ($\varepsilon - \mu \sim 1.7 k_B T$ と $\varepsilon - \mu \sim -1.7 k_B T$ 近傍におけるスペクトル伝導度の差が大きいこと) に対する，スペクトル伝導度が 1 次関数の場合に限定した場合の表現であることは容易に理解可能である．

図 2.5 の(b)に竹内により報告された Cu におけるゼーベック係数の温度依存性の実験値及び計算値を示す[22]．低温では，計算で考慮されていないフォノンドラグ効果によりゼーベック係数が大きくなっているが，それを除いた 200K 以上の高温域では，計算値と測定値が定量的に一致していることがわかる．

電子熱伝導度を表す(2.15)式と電気伝導度表す(2.13)式から，ヴィーデマン・フランツ則として知られる $\kappa_{el} = L_0 \sigma T$ が得られる．定数 $L_0 (= \pi^2 k_B^2 / (3e^2))$ はローレンツ数と呼ばれている．例えば，300 K において $S = 10 \mu\text{V/K}$, $\rho = 1 / \sigma = 10 \mu\Omega\text{cm}$ を示す典型的金属材料の Cu では， $\kappa_{el} = 73 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である．なお，典型的金属材料では(2.9)から(2.15)を導出の際に，(2.9)式の第 2 項 $\kappa_{el_2nd} = S^2 \sigma T$ を無視することができる．なぜならば，例えば，金属材料である Cu では一般的にゼーベック係数が小さいことに起因して $\kappa_{el_2nd} = 0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり，この値はヴィーデマン・フランツ則から見積もられる $\kappa_{el} = 73 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と比べて十分に小さいからである．

金属材料で観測される物性を議論する際に (2.13)～(2.15)式は良く引用される．これらの式の導出過程においてスペクトル伝導度をエネルギーの 1 次関数にする近似を使っていることを忘れてはならない．別の言い方をすれば，化学ポテンシャル近傍の $10 k_B T$ 程度のエネルギー領域において，スペクトル伝導度がエネルギーの 1 次関数でない場合には，(2.13)～(2.15)式を利用することは不適切であると言える．

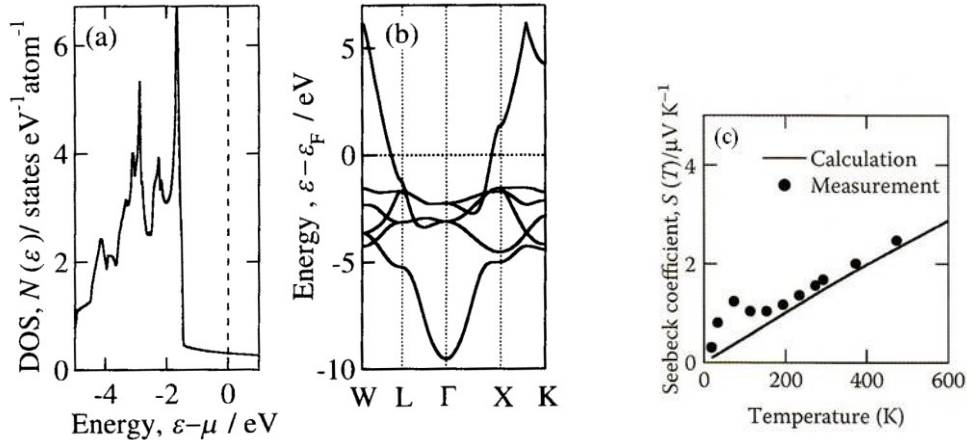


図 2.6 Cu の(a) 電子状態密度 $N(\varepsilon)$, (b) ε - \mathbf{k} 関係, 及び (c) 計算されたゼーベック係数の温度依存性と実験値の比較[22].

2.4.6 半導体の電子物性を説明する理論

不純物半導体電子論では, バンド端に存在するキャリアが伝導を担っていることから, 極く単純な放物線的バンド構造 ($\varepsilon = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m^*)$) が仮定される. ここで, m^* は有効質量である. この条件下において, 半古典的な緩和時間近似から得られる (2.7) 式は古典的なドゥルード理論から得られる式と同じ形に変形できる.

$$\sigma(T) = \frac{ne^2\tau}{m^*} = n|e|\mu_m \quad (2.16)$$

ここで, μ_m は移動度を表している.

バンド端のエネルギーを ε_{edge} とすると, 状態密度は $N(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{edge}}$ となり, また, 群速度は $v_G \propto \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{edge}}$ と記述可能である. 緩和時間においてはバンド端からのエネルギーの関数 $\tau \propto (\varepsilon - \varepsilon_{edge})^r$ と仮定される. これらのエネルギー依存性を用いると, スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ は以下の式に変形可能である.

$$\sigma(\varepsilon, T) \approx C(\varepsilon - \varepsilon_{edge})^{3/2+r} \quad (2.17)$$

化学ポテンシャル μ がギャップ内に存在し, バンド端から十分に離れていると仮定し, かつ, その温度依存性を無視すると, フェルミ分布関数をボルツマン因子に近似することができる.

$$f_{FD}(\varepsilon, T) = \frac{1}{\exp\{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)\} + 1} \approx \exp\{-(\varepsilon - \varepsilon_{edge})/(k_B T)\} \quad (2.18)$$

(2.8)式に(2.17)式と(2.18)式を代入すると以下の式を得る.

$$S(T) = -\frac{k_B}{|e|} \left(\frac{5}{2} + r + \frac{\mu - \varepsilon_{edge}}{k_B T} \right) \quad (2.19)$$

図 2.6(a)-(c)に Si の電子構造及びゼーベック係数の温度依存性と電気抵抗率の温度依存性を示す. バンド端近傍の $\varepsilon - k$ 分散関係は明らかに放物線的であり, ε_F がバンド端近傍に位置する場合には, 伝導の寄与するエネルギー領域の電子構造を放物線で近似しても良いことがわかる.

図 2.6(b)には様々な Si におけるゼーベック係数の温度依存性を示すが, 極く少数のキャリアを有する試料では, ゼーベック係数は概ね $1/T$ に比例して, 昇温に伴い減少している. すなわち, (2.19)式は妥当であると思われる. 一方で, 高温ではバンド間遷移が顕著になり, $1/T$ の温度依存性は得られていないこともわかる. また, キャリア濃度の増大に伴い, $1/T$ の温度依存性はほとんど見られなくなっている. このことは, (2.19)式が適用可能な条件が極めて限定的であることを示している. すなわち, フェルミ分布関数をボルツマン因子に近似できない場合, バンド端の形状が数 $k_B T$ 程度のエネルギー範囲において放物線的でない場合, あるいは, バンド間遷移が顕著なる場合には(2.19)式を利用するべきでないと理解される.

同様に, 図 2.6(c)の様々な Si における電気抵抗率の温度依存性を示す[24]. キャリア濃度 n が一定のもとで(2.17)式を用いて, 400°C における抵抗率の値が合うように移動度 μ_m が $T^{2.5} \sim T^{2.7}$ の温度依存性を持つと仮定されるが, 温度上昇に伴いすべて $(1/T)^a$ (a は正の数)で減衰する振る舞いになる. ところが, 実験で得られる電気抵抗率の温度依存性を見ると, 400 K 以上の高温に見られる電子抵抗率の増大を説明できないことがわかる. 従って, 電気抵抗率においてもゼーベック係数と同様で, バンド端の形状が数 $k_B T$ 程度のエネルギー範囲において放物線的でない場合, あるいは, バンド間遷移が顕著なる場合には(2.19)式を利用するべきでないことがわかる.

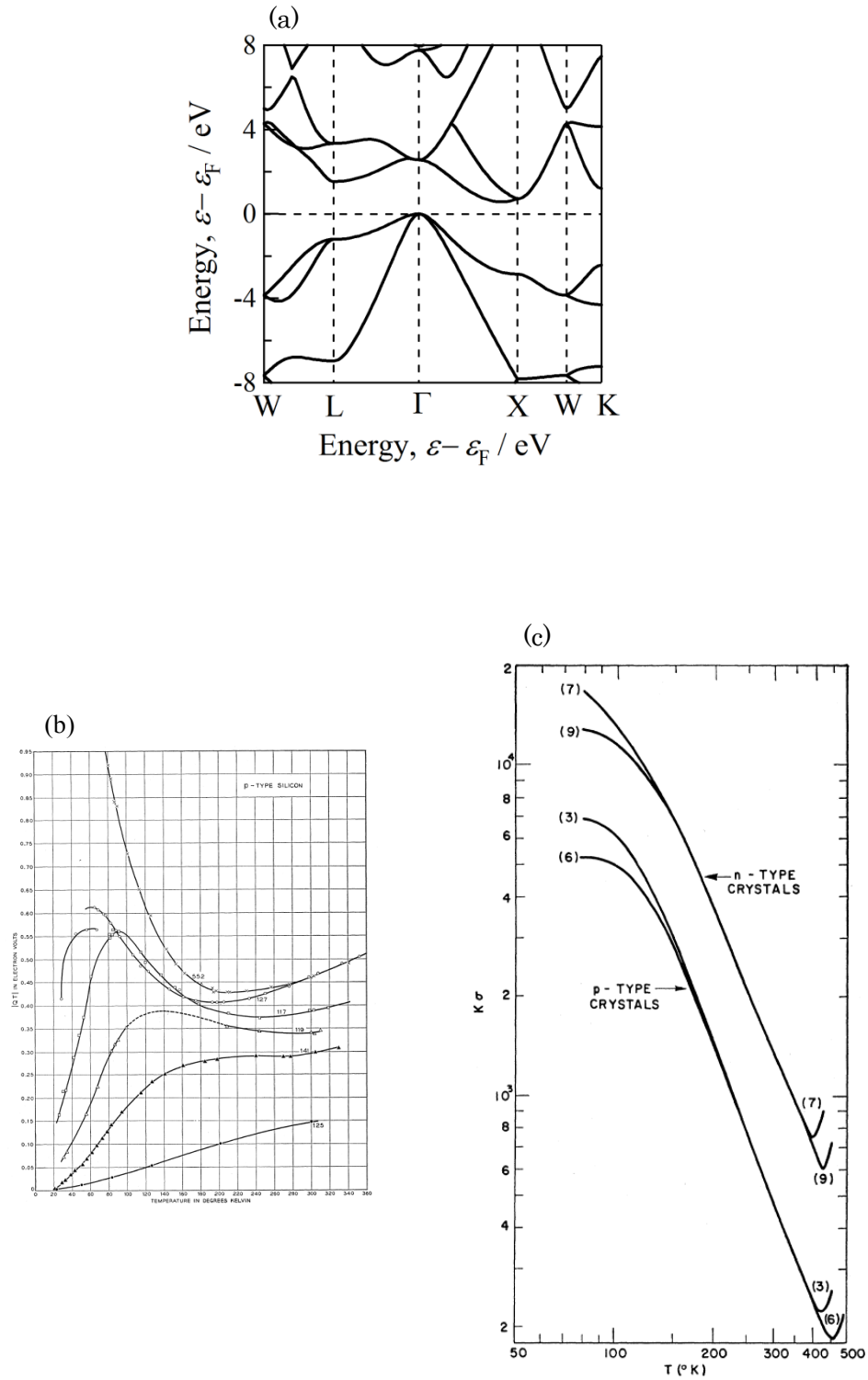


図 2.6 Si における (a) $\epsilon-k$ 関係. (b) 様々なキャリア濃度の Si におけるゼーベック係数の温度依存性[23], 及び, 抵抗率の温度依存性[24].

一方、半導体材料における電子熱伝導度を議論する際に、金属材料の理論として導出されるヴィーデマン・フランツ則が利用されることが多い。しかしながら、2.5.5 節に詳しく説明した通り、ヴィーデマン・フランツ則はスペクトル伝導度が一次関数の場合に限り利用可能であり、半導体材料は明らかにこの条件を満たしていない。半導体材料の電子熱伝導度を議論する際には、電子構造に立ち戻って、スペクトル伝導度を正確に評価しつつ(2.9)式を利用すべきであると判断される。

2.4.6 熱電材料の電子構造

熱電材料の多くは、半導体的電子構造を有しているものの、希少キャリア半導体ではなく、比較的高いキャリア濃度を有する縮退半導体に分類される。例として既存の熱電材料として知られている Bi_2Te_3 や PbTe の電子構造を図 2.7 と 2.8 に示す。 ε_F 近傍のスペクトル伝導度を ε の一次関数に近似することや、放物線の形状の $\varepsilon - k$ 関係を用いることは明らかに不適切であることがわかる。すなわち、金属材料や半導体材料に対して導出された理論式を用いて熱電材料の物性を正確に予測することは不可能であると考えられる。実際に、図 2.9 に示した Bi_2Te_3 のゼーベック係数の温度依存性は、温度 T にも比例せず、 $1/T$ にも比例していない。

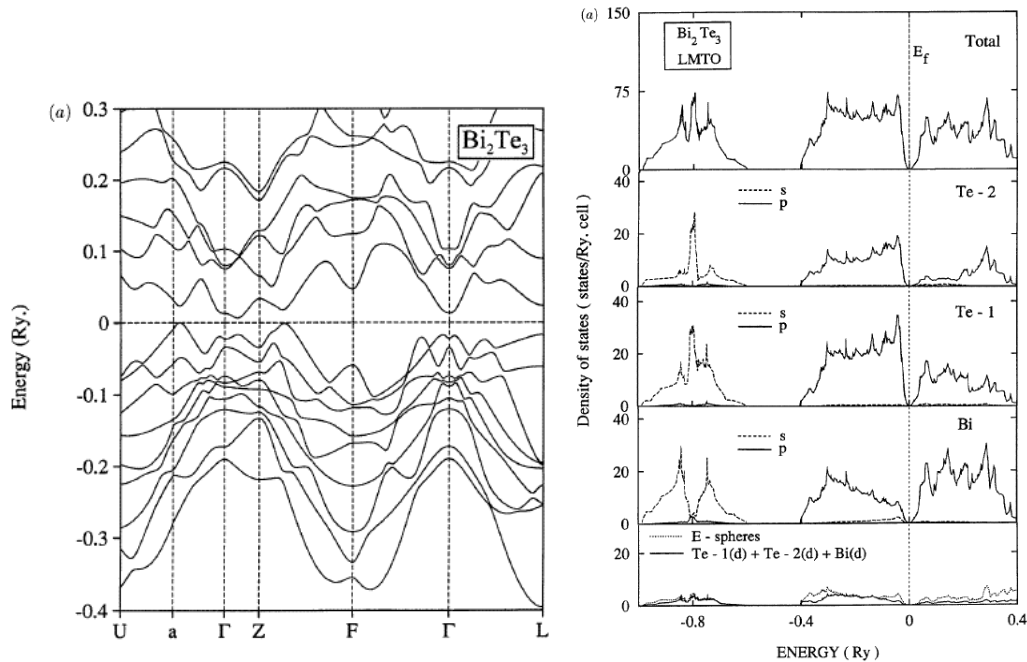


図 2.7 スピン軌道相互作用を考慮した LMTO-LDA 法で計算された Bi_2Te_3 の(a) $\varepsilon - k$ 関係と、(b) 電子状態密度 $N(\varepsilon)$ [25]

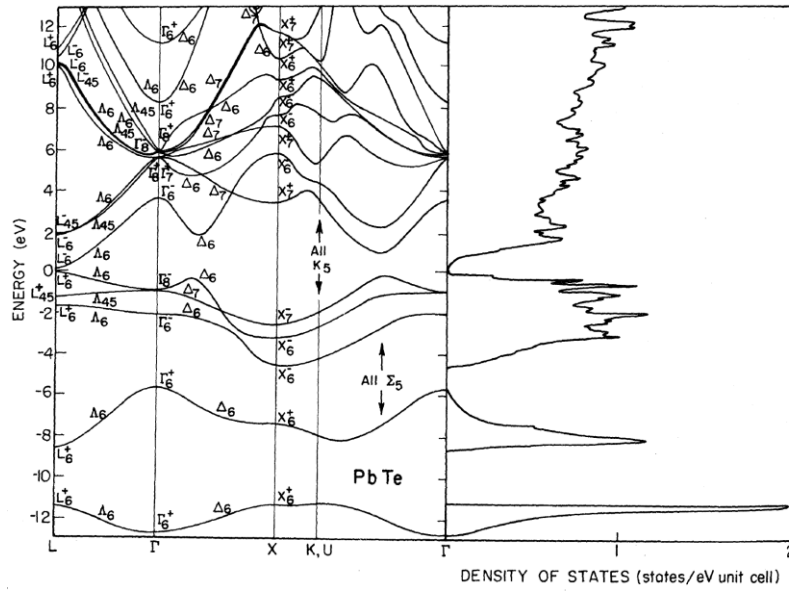


図 2.8 経験的擬ポテンシャル法により計算された PbTe の(a) ε - k 関係と,(b) 電子状態密度 $N(e)$ [26]

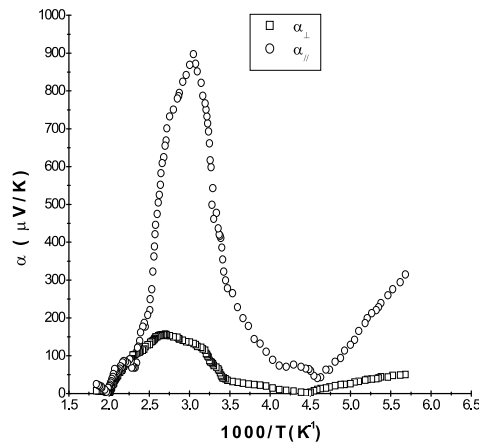


図 2.9 単結晶 Bi_2Te_3 に対して ab 面内及び ab 面直方向に測定されたゼーベック係数の温度依存性 $\alpha_{//}$ と α_{\perp} [27]

2.4.7 微細構造の特徴を取り入れた解析

熱電材料における電子物性を正確に予測するためには、 ε_F 近傍の電子構造を正確に計算に取り込むことが重要である。竹内らは、第一原理計算と高分解能光電子分光実験を利用して正確に決定した電子構造と線形応答理論を用いて、いくつかの材料で観測される、金属

や半導体の理論では説明できない電子物性の温度依存性を定量的に再現することに成功している[11-17]. そのいくつかの例を以下に示す.

強い電子相関をもつ超伝導物質として知られている $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,L a})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 単結晶に対して高分解能角度分解光電子分光実験から決定された化学ポテンシャルにおける群速度 v_F , 緩和時間 τ_F , および, 平均自由行程 $l_F (= v_F\tau_F)$ の方位依存性を図 2.10 の(a-c)に示す. 図 2.10 の(d)にはフェルミ面が示されている. この測定結果をもとに(2.10)式を用いてスペクトル伝導度 $\sigma(\epsilon, T)$ を評価し, (2.7)式に代入して計算された電気抵抗率の 200 K における組成依存性および温度依存性を図 2.10 の(e-f)に示す. 電気抵抗率の絶対値, 組成依存性, および, 温度依存性が定量的に再現されている. 電気抵抗率だけでなく, ゼーベック係数の温度依存性及び組成依存性においても図 2.11 に示すように定量的に再現されている.

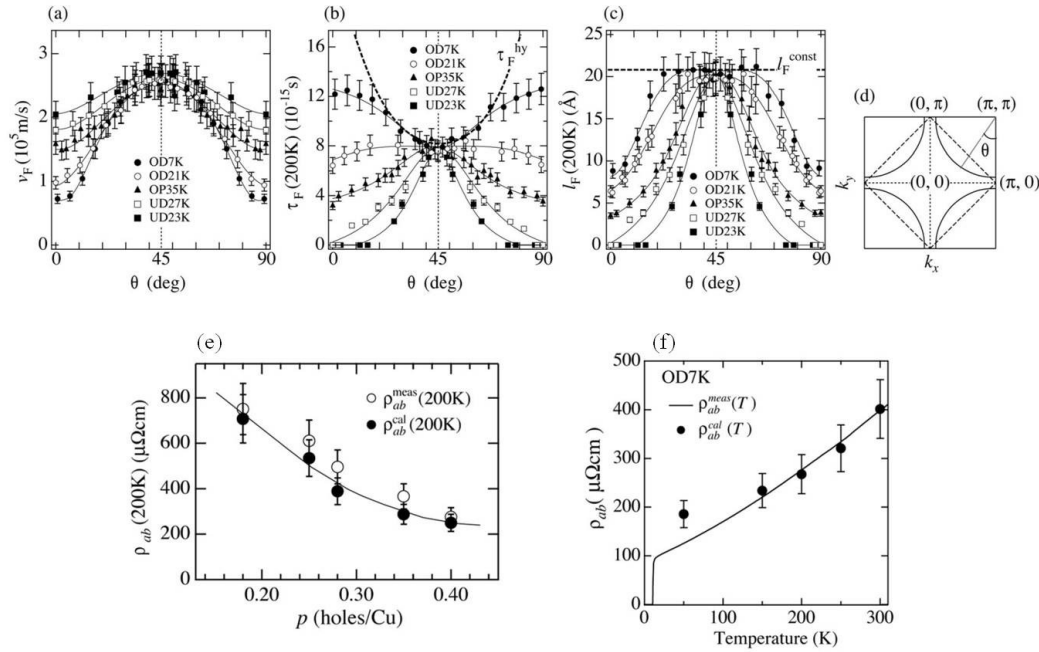


図 2.10 様々な温度で測定された $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,L a})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ の光電子スペクトルから決定された化学ポテンシャルにおける(a)群速度,(b)緩和時間,(c)平均自由行程.(d)はフェルミ面を表している. (e) 及び(f) (a)~(c)の情報を基に計算された電気抵抗率と測定値[11].

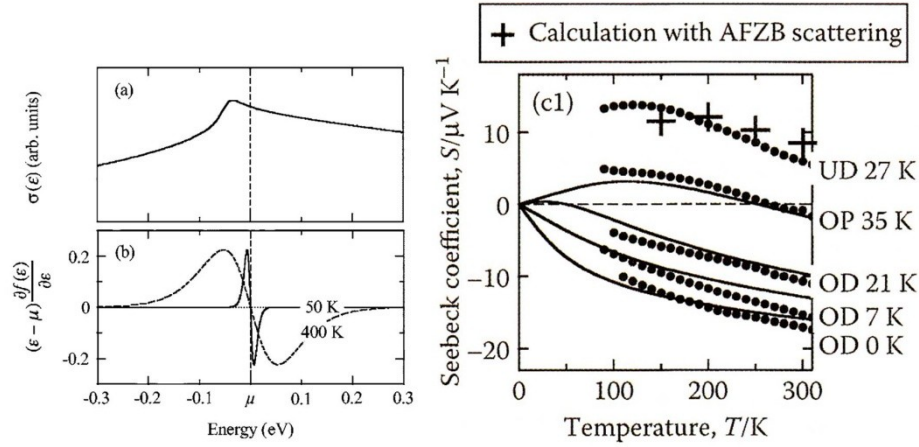


図 2.11 光電子スペクトルの情報を基に得られた(a)スペクトル伝導度.(b)はゼーベック係数の式の分子にある W_1 . (c)は(a)のスペクトル伝導度を基に計算されたゼーベック係数の温度依存性と組成依存性[17].

$\text{Al}_{114-x}\text{Re}_{24}\text{Si}_x$ ($10 \leq x \leq 16$) に対して測定されたゼーベック係数の温度依存性を図 2.12 に示す. 放射光 Rietveld 解析により精密化した結晶構造を用いてバンド計算することで得られた電子状態密度も併せて示す. 測定値が計算により定量的に再現されていることがわかる.

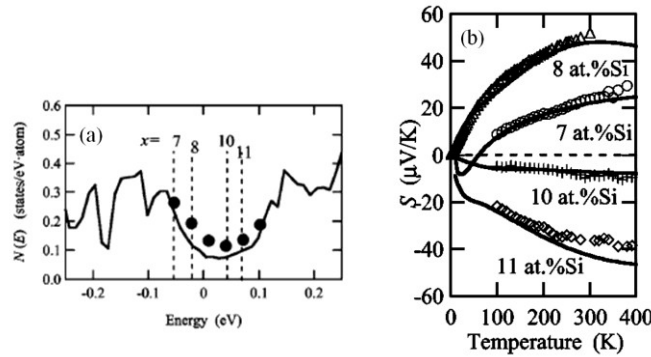


図 2.12 (a) LMTO-ASA 法で計算された ϵ - k 関係. グラフ中の点は組成の異なる試料に対して電子比熱から算出された $N(\epsilon_F)$ を表す. (b) 測定されたゼーベック係数及び計算されたゼーベック係数の温度依存性と組成依存性[14,15].

ここで例として記載した $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,Lu})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ や $\text{Al}_{114-x}\text{Re}_{24}\text{Si}_x$ 合金のゼーベック係数は, 明らかに, (2.14)式や(2.19)式で説明することができない. しかしながら, 電子構造の情報を正確に取り入れることで, その絶対値, 温度依存性, および, 組成依存性が見事に再現されている. このことから, 熱電材料の開発において, 電子構造の詳細解析が重要であり, また, 物性の理論式としては(2.7)~(2.9)式を利用するべきであることが良く理解できる.

2.5 格子熱伝導度とフォノン分散

2.5.1 格子熱伝導度の理論

物質中のフォノンが波束として伝搬する場合，緩和時間近似を用いることで格子熱伝導度を古典的に解析できる．ドゥルーデにより構築されたこの理論を用いると，等方的な多粒子系の熱伝導度 κ_{lat} は，定積比熱 C_v ，フォノンの平均群速度 v_G ，緩和時間 τ ，フォノンの平均自由行程 l を用いて次式で与えられる．

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{1}{3} C_v v_G^2 \tau = \frac{1}{3} C_v v_G l \quad (2.20)$$

(2.20)式において，粒子の有するエネルギーや速度は平均量として扱われている．ドゥルーデは古典統計から得られる平均量を用いたが，その代わりに量子統計から得られる値を用いることで，量子化されたフォノンの輸送現象に対して“半古典的”に比較的正確な議論を行うことができる．波束として伝搬する量子化されたフォノンの情報は，ボーズ統計を用いて計算される定積比熱や平均群速度の中に取り込まれている．

(2.20)式に用いられている緩和時間近似が古典的な近似法であるため，『比較的正確な』という言葉を用いたが，より正確に量子化された粒子が担う輸送現象を取り扱うためには，緩和時間近似を使わずに，第一原理計算などにより詳細なフォノン分散を求め，フェルミの黄金則などを利用して，それぞれのフォノンモード間の遷移確率を求める必要がある．

フォノン分散やフォノン散乱に顕著な異方性がない場合，格子熱伝導度の支配因子は定積比熱 C_v ，フォノンの平均群速度 v_G ，緩和時間 τ である．したがって，それぞれの挙動がわかれば，その積として得られる格子熱伝導度の挙動も理解することができる．

定積比熱 C_v は低温では T^3 に比例する．低温では，音響フォノンのみが励起されることに対応して，音響フォノンのみが存在すると仮定したデバイモデルを用いて $C_v \propto T^3$ の特徴がよく再現できる．また，高温では， C_v はデュロン・プティ則により $3nk_B$ に漸近する．ここで， n は単位体積当たりの原子数を表している．なお，フォノンの総数を正確に取り扱えば，デバイモデル，アインシュタインモデル，また，より複雑なフォノン分散でも，高温極限における格子比熱としてデュロン・プティ則が導かれる．

フォノンの平均群速度 v_G はデバイモデルが利用できる条件下では一定であると考えることができる．この条件は光学フォノンが励起されないことを表しており，極低温ではほとんどの材料に適応できる．しかし，200 K 以上の温度領域では，ほとんどの材料に適応できない．なぜならば，現実の系では，光学的フォノンが励起されるからである．群速度の小さな光学フォノンが励起されることを反映して，群速度は温度の減少関数になる．

緩和時間 τ は，単位時間に散乱が生じる確率の逆数として定義される．高温における格子熱伝導度は概ねフォノン散乱により決定されるが，その場合における緩和時間は，ノーマ

ル過程でなくウムクラップ過程で決定される．非常に粗い議論をすれば，ウムクラップ散乱の確率はフォノンの数に反比例すると考えられ，その結果，格子熱伝導度を決定する τ は，絶対温度 T に反比例しながら温度上昇に伴い減少する．なお，温度が低下すると平均自由行程 l は増大するが，粒径や試料サイズによって制限されるので，低温において τ は一定値になると考えられている．

図 2.13 にデバイモデルを仮定した場合の定積比熱 C_v ，フォノンの平均群速度 v_G ，フォノンの平均自由行程 l ，及び格子熱伝導度の定性的な振る舞いを示す．絶対零度に近い低温では，格子熱伝導度の温度依存性は，概ね，定積比熱 C_v の温度依存性により決定され，温度上昇に伴い T^3 に比例して増大する．しかしながら，低温でピークを呈した後に，ウムクラップ散乱の増大に伴う平均自由行程の減少と平均群速度の減少により，格子熱伝導度は減少に転じる．

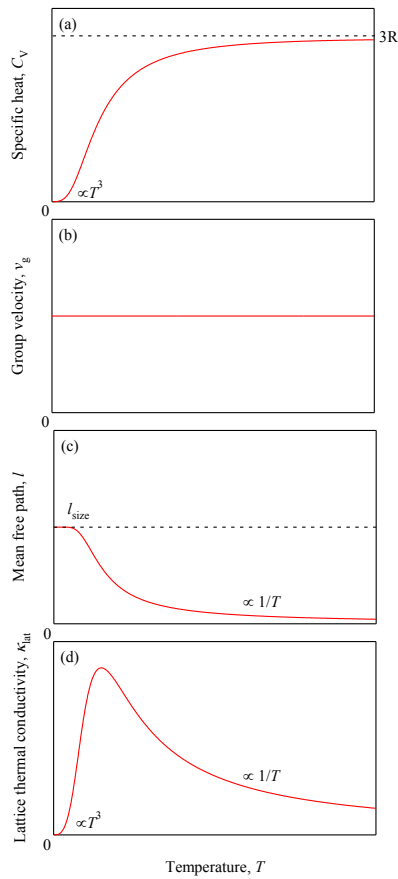
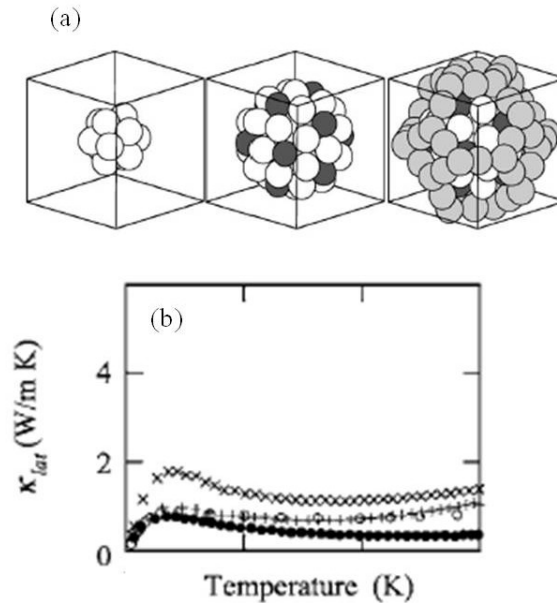


図 2.13 Debye モデルにおける(a)格子比熱， (b)群速度， (c)平均自由行程，及び(d)格子熱伝導度の温度依存性．

2.5.2 格子熱伝導度の解析時の問題点

格子熱伝導度を定量的に議論する際、フォノン分散をデバイ近似で取り扱う方法や、デバイ近似と単一のアインシュタインモードを複合させて取り扱うことがしばしばある。竹内らは、それらの近似を熱電材料のフォノン分散に適用することは不適切であることを明らかにしている[28].

単位胞に 138 個もの原子を含有している $\text{Al}_{102}\text{Re}_{24}\text{Si}_{12}$ はガラス並みに小さな熱伝導度を呈する[28]. 図 2.14 に $\text{Al}_{102}\text{Re}_{24}\text{Si}_{12}$ の結晶構造、格子熱伝導度、及び、放射光構造解析により精密に決定された原子位置を基に計算されたフォノン分散を示す。格子熱伝導度は、室温において、高々 2 W/mK 程度しかない。単位胞内に多数の原子が存在する複雑構造・人工超格子構造では、フォノン分散の折り畳み効果から、低エネルギーから音響フォノンと光学フォノンが分布することによるウムクラップ散乱が増大する。実際に、音響フォノン分枝が 10 meV 以下にしか存在せず、 10 meV 以上のエネルギー領域に 411 本の光学フォノンが極めて密に存在している。 10 meV 程度では光学フォノンが 50 K 以下の低温からでも十分励起されるので、ウムクラップ散乱が顕著に増大する。それと同時にフォノンの平均群速度も低下する。これらの相乗効果によって小さな格子熱伝導度が観測されている。



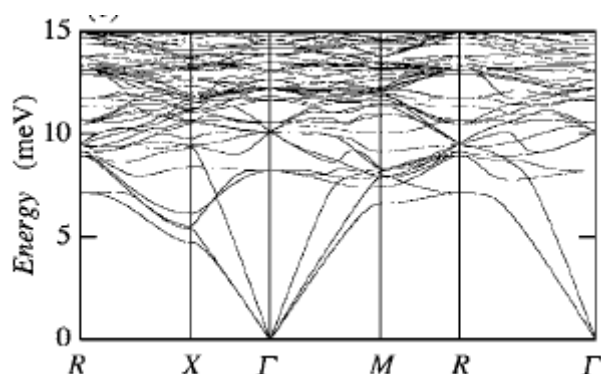


図 2.15 $\text{Al}_{102}\text{Re}_{24}\text{Si}_{12}$ 合金の(a)結晶構造, (b)格子熱伝導度, 及び, (c)フォノン分散[28]

フォノン分散を見ると, 明らかにデバイ近似やアインシュタイン近似を適用できるような単純なフォノン分散を示していないことが確認できる. 熱電材料において格子熱伝導度を定量的に得るためにはフォノン分散の微細な構造の情報が必要であることがわかる.

熱電材料としては格子熱伝導度が小さいことが望ましい. 竹内らの解析を見る限り, 格子熱伝導度を小さくするためには, 緩和時間を短くすることや平均群速度を小さくすることが望ましいと考えられる.

参考文献

- [1] A. F. Ioffe: *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, (Infosearch Limited, London, 1957).
- [2]財団法人 省エネルギーセンター http://www.eecj.or.jp/wasteheat/3_2_html
- [3] 「熱電変換材料」, (社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編, 日刊工業新聞社(2005).
- [4] 「環境・エネルギー材料アウトルック」, NIMS(2008).
- [5] H. J. Goldsmid, A. R. Sheard, D. A. Wright: *Brit. J. Appl. Phys.* **9**, 365 (1958).
- [6] R. W. Fritts: *Thermoelectric Materials and Devices*, 143-162 (1960).
- [7] G. E. Smith, R. Wolfe: *J. Appl. Phys.* **33**, 841-846 (1962).
- [8] T. Caillat, J. P. Fleurial, and A. Borshchevsky: *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1119-1125 (1997).
- [9] G. S. Nolas, J. Poon, and M. Kanatzidis: *Mater. Res. Soc. Bull.* **31** 199-205 (2006).
- [10] Y. Saiga, K. Suekunia, S. K. Deng, T. Yamamoto, Y. Kono, N. Ohya, and T. Takabatake : *J. Alloys Compd.* **507** 1 (2010).

- [11] T. Kondo, T. Takeuchi, S. Tsuda, and S. Shin: *Phys. Rev. B* **74** 225411 1-9 (2006).
- [12] T. Takeuchi, T. Kondo, T. Kitao, K. Soda, M. Shikano, R. Funahashi, M. Mikami, and U. Mizutani: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **144-147** 849-852 (2005).
- [13] T. Takeuchi, T. Onogi, H. Sato, T. Otagiri, U. Mizutani, K. Kato, and T. Kamiyama: *Phys. Rev. B* **68** 184203 1-10 (2003).
- [14] T. Takeuchi, T. Otagiri, H. Sakagami, T. Kondo, U. Mizutani, and H. Sato: *Phys. Rev. B* **70** 144202 1-7 (2004).
- [15] H. Komoto, and T. Takeuchi: *J. Electron. Mater.* **38** pp. 1365-1370 (2004).
- [16] T. Kitao, T. Takeuchi, T. Kondo, H. Ikuta, M. Mikami, M. Shikano, and R. Funahashi: *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **31** 367-370 (2006).
- [17] T. Kondo, T. Takeuchi, T. Yokoya, S. Tsuda, S. Shin, and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **72** 024533 1-9 (2005).
- [18] T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi, and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **74** 235119 1-12 (2006).
- [19] T. Takeuchi: *J. Electron. Mater.* **38** 1354-1359 (2009).
- [20] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: 固体物理の基礎(上 II)–固体のバンド理論–.
- [21] N. F. Mott and H. Jones: *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford, 308-314 (1936).
- [22] 竹内 恒博 著: 日本熱電学会誌, -講座- 2011 年 7 月号.
- [23] T. H. Geballe, and G. W. Hull: *Phys. Rev.* **98** 940-947 (1955).
- [24] G. W. Ludwig and R. L. Watters: *Phys. Rev.* **101** pp. 1699-1701 (1956).
- [25] S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen : *J. Phys. Condens. Matter* **9** pp. 461-470 (1997).
- [26] G. Martinez, M. Schluter, and M. L. Cohen: *Phys. Rev. B* **11** 235119 651-659 (1975).
- [27] M. M. Nassary, H. T. Shaban, and M.S. Sadek: *Journal of optoelectronics and advanced materials*, **11**, No. 2, pp. 180 - 185 (2009).
- [28] T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi, and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **74**, 054206 1-12 (2006).

第 3 章 材料設計指針

3.1 はじめに

竹内らは、多くの熱電材料に対して用いられてきた電子構造やフォノン分散に対する近似が不適切であったあることを明らかにし、その知見をもとに高性能熱電材料を得るための材料設計指針を提案した[1,2].

見通しを良くするために無次元性能指数 ZT を以下の式に変形する.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{(\kappa_{el} + \kappa_{lat})} T = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{el}} \left(\frac{1}{1 + \kappa_{lat}/\kappa_{el}} \right) \quad (3.1)$$

ここで、 $(S^2 \sigma T / \kappa_{el})$ を便宜的に A 因子と呼び、 $(1/(1 + \kappa_{lat}/\kappa_{el}))$ を B 因子と呼ぶことにする.

A 因子に含まれる 3 つの物理量 (S, σ, κ_{el}) は電子構造から一意に決定されているのに対し、 B 因子はフォノン分散により決定される κ_{lat} と κ_{el} の比で表された熱伝導度の項になっている. κ_{lat} 及び κ_{el} はいずれも常に正の値をとることから、図 3.1 に示すように、 B 因子は 1 以下の正の値を示し、 κ_{lat}/κ_{el} の減少関数になっている.

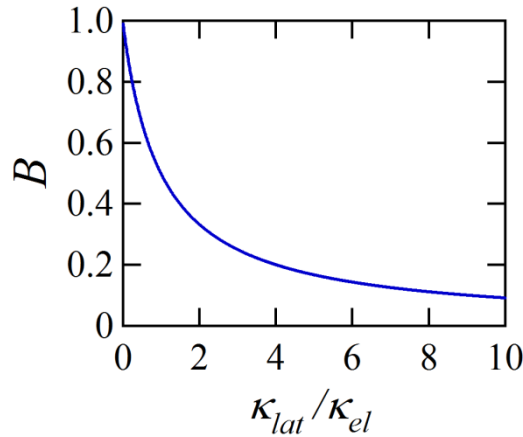


図 3.1 B 因子における κ_{lat}/κ_{el} 依存性

B 因子は 1 以下の正の値を示すことから、 A 因子は与えられた電子構造に対して得られる最大の ZT 値を表し、 B 因子は ZT の値を A から減少させる因子であることがわかる. $ZT=1$ が実用化の指標値となっていることから、 $ZT=1$ を得るためには $A \geq 1$ を得ることが必要条件になる.

やや粗い近似であるが、金属材料に対して良く成り立つヴィーデマン・フランツ則 $\kappa_{el} = L_0 \sigma T$ を用いると、 A 因子を以下の式に変形できる.

$$A \approx \frac{S^2}{L_0} \quad (3.2)$$

(3.2)式を参照すると、 A 因子はゼーベック係数から大まかに見積もれることがわかる。例えば、 $A = 1$ を得るためには、ゼーベック係数として $|S| \sim 156 \mu\text{VK}^{-1}$ が必要であることや、 $A = 2$ あるいは $A = 4$ を得るためには、 $|S| \sim 221 \mu\text{VK}^{-1}$ および $|S| \sim 312 \mu\text{VK}^{-1}$ が必要であることがわかる。

3.2 大きな A 因子を得る指針

A 因子を決定する物性は、スペクトル伝導度と化学ポテンシャルから決定されている。竹内らは、大きな A 値を得るためのスペクトル伝導度と化学ポテンシャルの条件を調べるために、以下の数値計算を行なった。

彼らの計算では、簡便化のために、伝導帯のみを考慮している。化学ポテンシャル μ 近傍を横切る単一の放物線バンドが存在する場合、 n 次元物質の状態密度、及び、群速度はそれぞれ $N(\epsilon) \propto (\epsilon - \epsilon_{\text{edge}})^{(n-2)/2}$ 、 $v_G \propto (\epsilon - \epsilon_{\text{edge}})^{1/2}$ と記述できる。(2.11)式を参照すると、これらはスペクトル伝導度のエネルギー依存性を決定する因子になっていることがわかる。

(2.11)式において、スペクトル伝導度を決定するもう一つの因子である緩和時間に関する情報は実験的に得ることが困難である。しかし、考慮すべきエネルギー領域が狭いために、緩和時間を一定値とする近似が良く使われる。また、不純物散乱が支配的な場合には、特徴的な距離で電子が散乱されることから、平均自由行程を一定として緩和時間を考慮する場合もある。竹内らは、緩和時間のエネルギー依存性を無視できる場合と平均自由行程のエネルギー依存性を無視できる場合の双方について計算を行っている。

緩和時間のエネルギー依存性が無視できる場合には $\sigma_{\text{norm}}(\epsilon, T) = \sigma(\epsilon, T) / \tau(T)$ と記述できる。一方、平均自由行程のエネルギー依存性が無視できる場合には $\sigma_{\text{norm}}(\epsilon, T) = \sigma(\epsilon, T) / l(T)$ となる。 τ のエネルギー依存性が無視できる場合、 m 次元 ($m = 1, 2, 3$) におけるスペクトル伝導度

σ_{n_norm} のエネルギー依存性は以下の式で記述される。

$$\sigma_{m_norm} \propto (\epsilon - \epsilon_{\text{edge}})^{m/2} \quad (3.3)$$

一方、平均自由行程のエネルギー依存性を無視できる場合には、以下の式で記述される。

$$\sigma_{m_norm} \propto (\epsilon - \epsilon_{\text{edge}})^{(m-1)/2} \quad (3.4)$$

(3.3)式及び(3.4)式からスペクトル伝導度を求めるには、材料に依存する比例係数を考慮しなければならない。考慮すべき比例係数は、一般的に、エネルギー依存性を持たないことから、(3.1)式の A 因子の計算において、分子と分母で消失する。仮に、これらの比例

係数が温度依存性を持っていたとしても、 A 因子の計算過程において比例係数が消失する性質は保たれる。(3.3)または(3.4)式で表されるスペクトル伝導度に対して計算された A 因子を化学ポテンシャルの関数として図 3.2(a)に示す。 ε_{edge} はバンド端のエネルギーである。図 3.2(a)に $n = m/2$ 、および、 $(m-1)/2$ ($m = 1, 2, 3$) の際の、 A 値を化学ポテンシャルの関数として示す。いずれの場合においても、 n が大きいほど m は大きく、得られる A 値が大きいことがわかる。

さらに、 A 因子は化学ポテンシャルが小さいほど大きくなっていることに気がつく。竹内らは、化学ポテンシャルはバンドギャップ内にも存在でき、バンドギャップ内に化学ポテンシャルが位置することで、 A 因子がさらに大きくなる計算結果を報告している[1]。この計算によると、 A 因子を大きくするためには、フェルミ分布関数のぼけの幅の中に価電子帯あるいは伝導帯のみが存在する条件下において、化学ポテンシャルをバンドギャップ内に存在させることが重要であると考察される。

以上のことから、低次元物質よりも 3 次元物質の方が A 因子を大きく出来ることがわかる。また、化学ポテンシャルはバンドギャップ内に存在する場合に大きな A 因子が得られることもわかる。

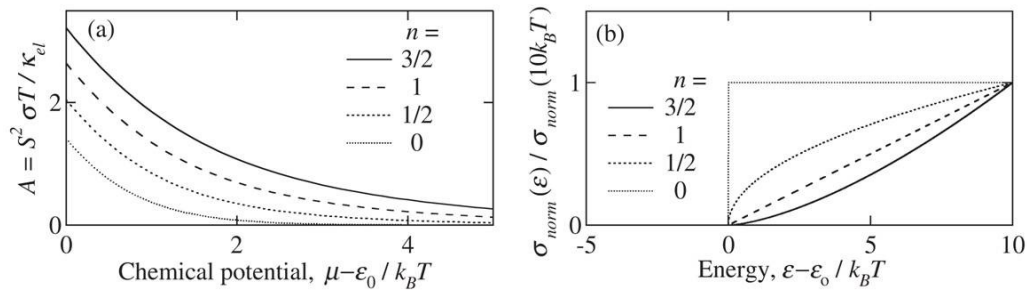


図 3.2 (a) (3.3)式と(3.4)式のスペクトル伝導度から計算され A 因子、及び そのスペクトル伝導度を $(\varepsilon - \varepsilon_{edge}) = 10k_B T$ の値で規格化したエネルギー依存性 [1]

化学ポテンシャル近傍におけるスペクトル伝導度のエネルギー依存性をより顕著にする方法として、竹内は複数本のバンドが化学ポテンシャル近傍に重複している縮退半導体の利用を提案した[1]。図 3.3 に 2 つのバンドのバンド端を $k_B T$ だけずらして重複させた場合のスペクトル伝導度と A 因子を示す。 $n = 3/2$ の単一のバンドよりも、 $k_B T$ だけずらして重複しながら 2 つのバンドが存在している方が、化学ポテンシャル近傍におけるスペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ のエネルギー依存性がより顕著になっていることが確認できる。それに伴い、 A 因子は全ての化学ポテンシャル μ において 2 つ目のバンドを考慮した方が大きくなっている。

この計算結果から、バンド端近傍に化学ポテンシャルが位置し、化学ポテンシャル近傍

の数 $k_B T$ 程度の狭いエネルギー領域において、複数のバンドが重複して存在していることで、大きな A 因子が得られることがわかる。

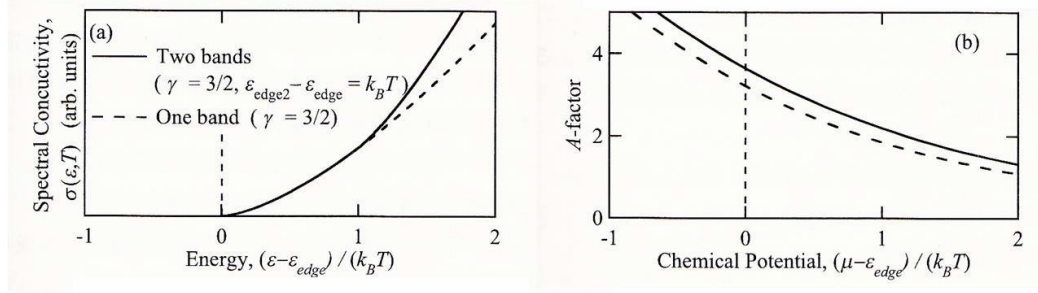


図 3.3 (a) 単一バンドと 2 バンドの (a) スペクトル伝導度及び、(b) A 因子の計算値[1].

なお、図 3.3 では価電子帯を考えていないので、計算結果はバンドギャップを無限大にした場合に相当する。この時は、化学ポテンシャルがバンド端から離れれば離れるほど、より大きな A を得る。しかしながら、仮に、有限のギャップをもつ場合、化学ポテンシャルがバンド端からギャップ内へあるエネルギー ϵ_0 だけ離れた時を境に A 因子は低下する。

式(3.1)に示しように、ゼーベック係数は A 因子に 2 乗の寄与を示すことから、大きな A 因子を得るには、大きなゼーベック係数を得ることが重要である。図 2.3 の(d)と(e)から、ゼーベック係数の大きさを決定しているスペクトル伝導度のエネルギー領域は化学ポテンシャルから $5k_B T$ 程度離れた高エネルギー側と低エネルギー側までである。化学ポテンシャルがギャップ内にあるとして、仮にギャップが小さければ、そのエネルギー領域におけるスペクトル伝導度の差が小さくなり、その結果 A 因子は ϵ_0 も小さくなり、その結果、 A は低下してしまう。従って、少なくとも、有限温度 T_0 まで高い A 因子を維持させるためには、少なくとも $10k_B T$ 程度のバンドギャップを持つことが必要である。

3.3 大きな B 因子を得る指針

B 因子は $\kappa_{\text{lat}} / \kappa_{\text{el}}$ の減少関数である。 κ_{el} は A 因子を大きくすることに関係していることから、独立に B 因子を大きくするためには、 κ_{lat} を小さくする指針を考えればよい。小さな格子熱伝導度を得るためには、フォノンの緩和時間を短くすることや平均群速度を小さくすることが必要である。以下に、フォノンの緩和時間を短くする手法や平均群速度に影響を与える材料改質について述べる。

3.3.1 結晶粒の微細化

結晶粒を微細化すると、結晶粒界においてフォノンの散乱確率が増大することは自明である。また、結晶構造に不規則性を導入した場合にも、フォノンの散乱確率は増大することも良く知られている。しかしながら、結晶粒界や結晶構造の不規則性は、電子散乱確率の増大も引き起こし、電子熱伝導度も同程度に低減させる可能性が高い。式(3.1)に示した B 因子を見れば分かるが、電気伝導度と熱伝導度が同程度に低減した場合、それらの効果は相殺され、 ZT はほとんど変化しないであろう。強い電子相関の影響などにより電子の平均自由行程が著しく短くなっている場合に限り、結晶粒の微細化や不規則性の導入により、格子の平均自由行程のみを低減できると考えるのが妥当であろう。

3.3.2 重元素による部分置換

構成元素を重元素で全置換すると、平均原子量が大きくなり、フォノン分散が全体的に低エネルギー化される。フォノン分散が低エネルギー化されることによって、ブリルアンゾーン近傍のフォノンを比較的低温から多く励起することが可能になる。ブリルアンゾーン近傍の境界波数を有したフォノンが励起されると、ウムクラップ散乱が生じる確率が上昇する。すなわち、フォノン分散全体が低エネルギー化することは、上記の特徴を持つフォノンが低温から存在できることを意味する。その結果として、低温からウムクラップ過程が起こりやすくなり、全温度域で格子熱伝導度が低減される。さらに、フォノン分散が全体的に低エネルギー化することで、全温度域でフォノンの平均群速度が低下するので、この効果もまた、格子熱伝導度の低減に寄与する。

元素を部分置換した場合には、結晶中に大きな乱れが導入される。結晶構造の乱れを導入することによるフォノンの緩和時間の減少も格子熱伝導度の低減に寄与する。Klemens の摂動論によれば、部分置換によって質量の異なる原子を導入した場合、質量差による散乱の効果によるフォノンの緩和時間 τ の低減は以下の関係式で説明される[3]。

$$\tau^{-1} = \frac{\Omega \Gamma \omega^4}{4\pi v^3} \quad (3.5)$$

Ω は原子の平均体積、 ω はフォノンの角振動数、 v はフォノンの平均速度である。 Γ は散乱の度合いを示す指標（散乱強度）である。物質全体に対する置換元素の割合を c_i 、置換する原子の質量を M_i 、置換される原子の質量を M として

$$\Gamma = \sum_i c_i \left(\frac{M_i - M}{M} \right)^2 \quad (3.6)$$

と表される。(3.5)式は、 τ と Γ には $\tau^{-1} \propto \Gamma$ の関係があり、散乱強度 Γ が大きくなるほど格子熱伝導度が減少することがわかる。さらに、(3.6)式は、置換する元素間の質量差 $\Delta M = M_i - M$

が大きいほど、また、不純物濃度 c_i が高いほど I が大きくなることを示している。例えば、軽元素のみから構成される合金において、重元素を部分置換した場合、置換量が少量でも、格子熱伝導度を有効的に低減できる。

重元素を希薄かつ均一に置換した際における格子熱伝導度の低減効果はホイスラー合金 Fe_2VAl など報告されている[4,5]。図 3.4 に寺澤らにより報告された Fe_2VAl 合金における重元素置換による格子熱伝導の低下を示す。電子熱伝導度はヴィーデマン・フランツ則から見積もられている。また、格子熱伝導度は測定値から電子熱伝導度をひくことで算出されている。構成元素である V を僅か 5 at. % だけ 5d 遷移金属元素 (Ta あるいは W) で部分置換することで、格子熱伝導度が 65% も低減していることがわかる。

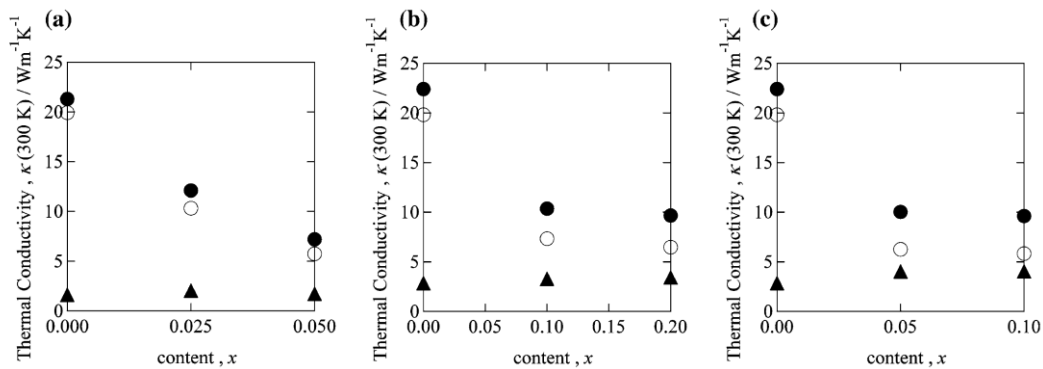


図 3.4 室温における (a). $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Al}_{0.96}\text{Si}_{0.05}$, (b) $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_{0.1})\text{Al}$, (c) $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.9-2x}\text{W}_x\text{Ti}_{0.1+x})\text{Al}$ の熱伝導度 κ (●), ヴィーデマン・フランツ則から見積もられた電子熱伝導度 $\kappa_{\text{el_WF}}$ (▲), および、格子熱伝導度 $\kappa_{\text{lat}} = \kappa - \kappa_{\text{el_WF}}$ (○) [4].

3.3.3 単位胞内に多数の原子が存在する複雑構造結晶

単位胞内に多数の原子が存在する複雑な結晶構造を有する材料では、フォノン分散の折り畳み効果から、低エネルギーから光学フォノンが分布することによってウムクラップ散乱が増大する。同時にフォノンの平均群速度が低下することで、格子熱伝導度が著しく低減する。2.5.2 節で述べたことを再出し、単位胞内に 138 個もの原子を含有する $\text{Al}_{102}\text{Re}_{24}\text{Si}_{12}$ 合金の格子熱伝導度とフォノン分散を具体例に挙げる[6]。フォノン分散を見ると、光学フォノンが高々 50 meV 以下の低エネルギーに密に存在しており、ウムクラップ散乱の増大と平均群速度の低下を確認できる。

上記の格子熱伝導度低減機構は、単位胞内に多くの元素が存在することで発現するが、人工的に超格子構造を作製した場合にも同様の効果が得られると考えられる。人工超格子において格子熱伝導度が著しく低減することは、 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の人工超格子で確認されている[7]。 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 はいずれも比較的重い元素から構成され、さらに、 c 軸長が 3 nm にも達し、いずれも室温における熱伝導度は 1 W/mK である。 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 を 2 nm/4 nm

を交互に積層された人工超格子構造にすることによって、格子熱伝導度が著しく低下する。

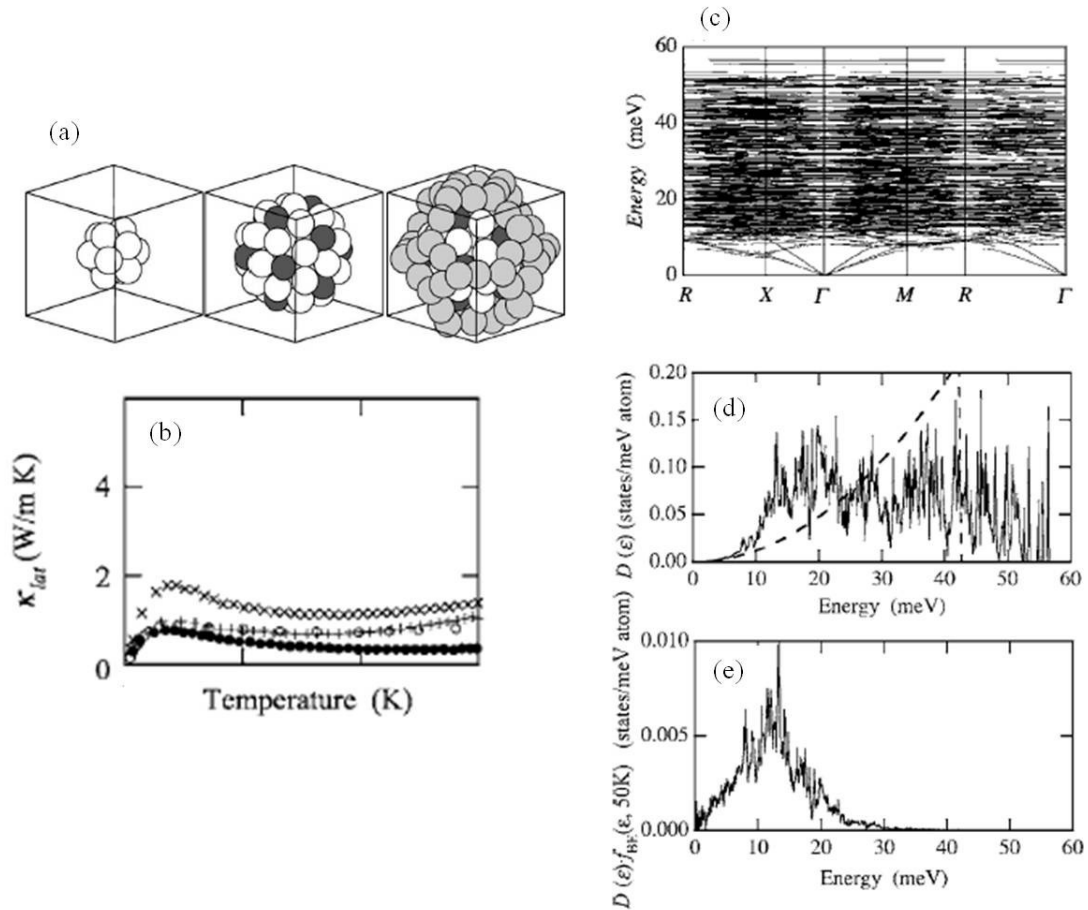


図 3.5 $\text{Al}_{102}\text{Re}_{24}\text{Si}_{12}$ 合金の(a) 結晶構造, (b)格子熱伝導度, (c)フォノン分散, (d)フォノン状態密度, 及び(e)50 K で励起されるフォノンの状態密度. (d)の点線は Debye モデルから得られる状態密度を表す[6].

3.4 格子熱伝導度低減法に伴う B 因子と A 因子の影響

電子構造とフォノン分散は各々が結晶構造に依存しているので、一般的に大きな A 因子をもつと同時に大きな B 因子をもつ材料の開発は容易でない。従って、 ZT の上限値を決定する大きな A 因子を得ることを第一の条件とし、その次に格子熱伝導度のみを低減させることが大きな ZT の材料開発に有効であると言える。

伝導電子が波束として伝搬し平均自由行程が十分定義可能な材料に対して、結晶構造の乱れや結晶粒の微細化を導入した場合、緩和時間を短くすることで、スペクトル伝導度の

絶対値が変化すると考えられる．伝導に寄与できる狭いエネルギー領域では，状態密度や群速度のエネルギー依存性と比較すると緩和時間のエネルギー依存性は無視できるほど小さいことから，結晶粒の微細化により，スペクトル伝導度の絶対値が低減するのみで，そのエネルギー依存性は大きく変化しないであろう．すなわち， A 因子の値にほとんど影響しないと考察される．上記の格子熱伝導度の低減手法は，いずれも電子散乱確率を増加させる．従って，フォノンの散乱確率が増加しても $\kappa_{\text{lat}}/\kappa_{\text{el}}$ が大きく変化せず， B 因子を効果的に増大しないであろう．つまり，一般的な材料では，これらの手法で ZT が著しく増大しないと考察される．

電子散乱が強い系では，伝導電子の緩和時間は，概ね電子-電子散乱によって決まっている．そのような系に結晶構造の乱れや結晶粒の微細化を導入しても，電子散乱確率は増大しない．その結果 B 因子と ZT を増大出来るであろう．

人工超格子構造の導入では顕著に格子熱伝導度が低減すると期待される．しかし，それと同時に，超格子構造によりバンド分散にも折り畳まれるので，化学ポテンシャル近傍のスペクトル伝導度のエネルギー依存性に影響が出る可能性はある．フォノン分散が分布するエネルギー領域が極めて狭い（数十～百 meV 程度）ことに対して，電子のバンド幅は比較的広い（数 eV 程度）こと，伝導に寄与するエネルギー幅がフォノンも電子も共通して数 $k_{\text{B}}T$ （室温で 100 meV 程度）であることを考慮すると，折り畳みの効果が格子熱伝導度のみに寄与する場合の方が多いと考えられる．そのような場合には， B 因子の増大を通して ZT が増大されると考えられる．

参考文献

- [1] T. Takeuchi: *Mater. Trans.* **50** pp.2359-2365 (2009).
- [2] T. Takeuchi, Y. Toyama and A. Yamamoto: *Mater. Trans.* **51** pp.1127-1136 (2010).
- [3] P. G. Klemens: *Proc. Phys. Soc. Lond. A.* **68** 1113 (1955).
- [4] Y. Terazawa, M. Mikami and T. Takeuchi: *J. Electron. Mater.* **41** pp. 1348-1353 (2012).
- [5] Y. Nishino and S. Deguchi: *Phys. Rev. B* **74** 115115 1- 6 (2006).
- [6] T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **74** 054206 1-12 (2006).
- [7] R. Venkatasubramanian: *Nature* **413** 597-602 (2001).

第 4 章 実験方法及び計算方法

4.1 実験方法

本節では，本研究を実施する際に利用した実験手法について説明する．また，実験手順に関しても詳細に記載する．

4.1.1 試料作製

■ 垂直ブリッジマン法

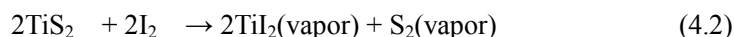
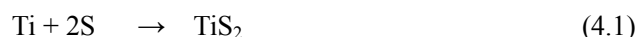
ブリッジマン法は単結晶を育成する手法として良く知られている．ブリッジマン法は，液相中において限られた空間において発生する単一の結晶核を，時間をかけてゆっくりと成長させる手法である．先端を細く加工した坩堝を準備し，それに試料を入れた後に，縦型の電気炉内に導入する．電気炉内の中心付近で最も温度が高くなるような温度分布があり，尚且つ，炉の中心付近では試料のすべてが熔融する十分な温度を維持できる状態で，坩堝をゆっくりと降下させると，鋭く上がった先端から固相に相変態する．坩堝の先端が十分に細ければ，単一の結晶核を発生させることができる．また，十分にゆっくりと坩堝を降下させることで，発生した結晶核から単結晶を育成することが可能になる．

本研究では，アサヒ理化製作所のセラミック電気炉と自作した試料降下装置を用いて，単結晶を育成した．また，坩堝として石英ガラス管を利用した．先端を十分に尖らせた石英管に原料を入れ，管内を 1×10^{-3} Pa まで排気し，真空封管した．試料が入った石英管を Ni のワイヤーで固定し，中心温度を 600°C (Bi_2Te_3) あるいは 720°C (Bi_2Se_3) に設定した炉内において， 1 cm/day の速度で降下させた．作製した試料は，数 cm の大きさの単結晶であった．なお，炉内の中心温度は文献[1]を参考にして決定した．

■ 化学気相輸送法

本研究では， TiS_2 単結晶の育成に，化学気相輸送法を利用した．化学気相輸送法では，温度勾配のある坩堝中を気体として元素を輸送し，反応させることで単結晶を育成する手法である．

以下に TiS_2 単結晶試料育成の手順について記す．粉末状の単体元素 Ti と S 及び，固形状の I_2 を長さ約 10 cm の石英管に導入し， 1×10^{-3} Pa まで排気して真空封管した． 5 K/cm の温度勾配をつけた管状炉内に真空封管した石英管を導入した．Ti と S が粉末として存在している高温端を 730°C に設定し，元素が存在していない低温端を 680°C に設定した．この状態で 336 時間保つことで，下記の化学反応を通して，2 cm 程度の単結晶の作製に成功した．



なお，上記の手順は文献[2,3]を参考にして決定した．

■ アーク溶解法

アーク溶解法は，10000℃近くの高温熱プラズマを試料に放電することにより元素を溶融し，反応させる手法である．図 4.1 にアーク溶解の模式図を示す．電気伝導を必要とするために，金属系の多結晶試料を作製する際に用いられる．アークプラズマは高温であることから，融点の非常に高い合金も作成可能である．一方，高温のアークプラズマを用いるために，試料の温度を正確に制御することは難しい．蒸気圧の高い元素を用いた場合には，その元素の蒸発により組成ずれを生じる可能性が高い．

本研究では，比較的融点の高い金属間化合物の作製にアーク溶解法を利用した．また，試料を合金化させるだけでなく，単体元素表面に形成した酸化物を除去する目的でも使用した．以下にアーク溶解法により試料を作製する手順を示す．

真空排気が可能なチャンバー内に設置された銅製のハースの上に，目的の組成比に秤量した単体金属元素と，酸素吸着用の Ti を配置した．チャンバー内を 4×10^{-4} Pa 程度まで排気した後に，高純度 Ar を 680 mmHg 程度の圧力になるまでチャンバー内に導入した．アーク放電によって Ti を溶解し，チャンバー内の残留酸素を Ti に吸収させた後に，原料を溶解した．

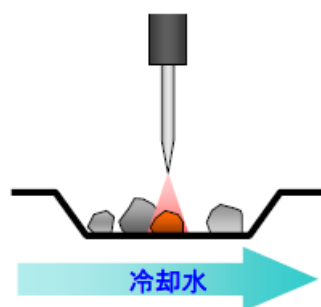


図 4.1 アーク溶解の模式図

■ 高周波溶解法

試料を入れるつぼを高周波コイル内に配置し，コイルに高周波交流電流を流すことで，試料に高周波磁場を作用させる．その結果，電磁誘導によって金属試料内に渦電流が発生し，試料がジュール熱により加熱される．ジュール熱が十分大きければ試料を溶融することができる．図 4.2 に高周波溶解の模式図を示す．高周波溶解法では，溶融した液体が渦電

流により攪拌されるため、組成が均一な多結晶試料を作製しやすい。また、電流で温度が制御できるために、精密な温度制御が比較的容易である。この特徴により、蒸気圧の高い元素を溶融する際に、元素の蒸発を最小限にするように試料を加熱溶融することが可能である。以下に高周波溶融法を用いて試料を作製した際の手順を示す。

本研究では金属伝導を示す試料のみを作製したことから、絶縁体である BN 製の坩堝を用いた。坩堝内に目的の組成に秤量した原料を入れた。高周波コイルが設置された真空チャンバーを 9.0×10^{-5} torr まで排気した。チャンバー内を 680mmHg 程度の圧力の高純度 Ar で充填した。コイルに高周波電流を流し試料を溶融した。この際に、蒸気圧の低い元素が蒸発しないように、緩やかに加熱することを心がけた。試料すべてが溶融した状態で、5 分程度保持することで、試料の均一化を図った。

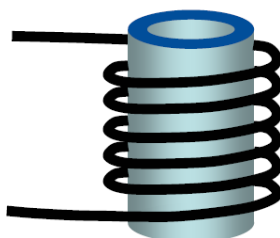


図 4.2 高周波溶解の模式図

■ 液体急冷法

液体急冷法とは、溶融状態の試料を急速凝固させる手法である。図 4.3 に液体急冷の模式図を示す。本研究では、高速で回転する銅の円盤上に溶融試料を吹きつけ、リボン状の試料を作製する単ロール液体急冷法を利用した。液体急冷法を用いることで、アモルファス相に代表される準平衡相や、結晶粒径の細かい多結晶試料を作製することが可能である。また、包晶反応でのみ生成する結晶相を、包晶組織の形成を経ずに作製可能である。本研究では、結晶粒を微細化する目的と高い融点を有する不純物相の形成を抑制する目的で、単ロール液体急冷法を利用した。

内径 8mm、外径 10mm の不透明石英ガラス製ノズルを準備した。ノズル内に試料を導入した後に、噴射口と銅の円盤(直径:200mm)間の距離が約 0.4mm になるように、ノズルをセットした。銅の円盤や高周波過熱機構は真空チャンバー内に配置されている。この真空チャンバーを 9.0×10^{-5} Torr 程度まで排気した後に、チャンバー内が 680 mmHg 程度の圧力になるまで高純度 Ar を導入した。次に、銅の円盤を 4500 rpm で回転させ、試料を誘導加熱で溶融後、直ちにノズル内に Ar ガスを導入することで溶融金属を銅の円盤に噴射した。

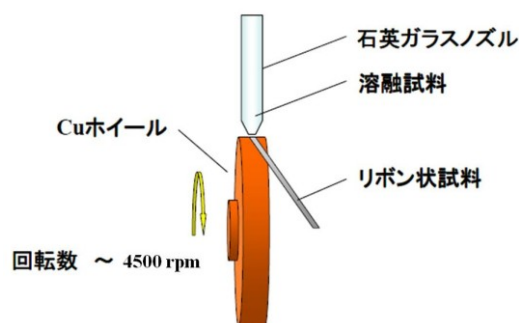


図 4.3 液体急冷の模式図

■ パルス通電焼結(PCS 焼結)法

パルス通電焼結法は、粉末冶金の手法として知られている。粉末状の試料に加圧しつつパルス状の大電流を作用させることで、緻密なバルク状の試料を作製することができる。図 4.4 にパルス通電焼結の模式図を示す。圧粉体では粒界に於て界面抵抗が存在している。大電流を流した場合、界面において大きなジュール発熱が生じ、界面が溶けることで粒が結合すると考えられる。粒の内部はそれ程高温にせず、界面のみを加熱できることから、比較的低温で粉末を焼結することが可能である。また、加圧も行っているので、高密度の試料を作製できる特徴を有している。本研究では、液体急冷法により得られたリボン状試料を焼結する用途にパルス通電焼結法を利用した。

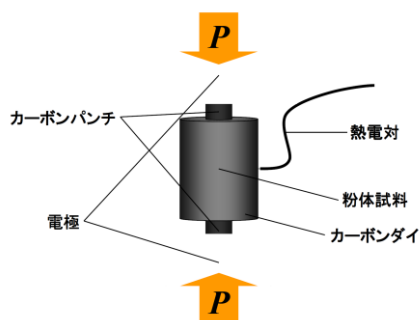


図 4.4 パルス通電焼結の模式図

4.1.2 結晶相及びその結晶方位の同定

本研究では、試料内に存在する相の同定に粉末X線回折を、単結晶試料の方位同定に背面ラウエ法を用いた。以下にそれぞれについて説明する。

■ 粉末 X 線回折

ブラッグ - プレンターノ型 X 線回折装置 (Rigaku 製 RINT2000) を用いて、作製した試料すべてのスペクトルを測定し、相の同定を行った。測定条件を表 4.1 に、測定槽内の X

線源、カウンター、及び試料台の配置図を図 4.5 に示す.

表 4.1 測定条件

| | |
|----------|---------------------------------------|
| X線源 | Cu-K α (40 kV, 20 mA) |
| 測定条件 | 連続スキャン |
| 測定範囲 | $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ |
| サンプリング幅 | 0.020 deg. |
| スキャンスピード | 1.0 deg./min |

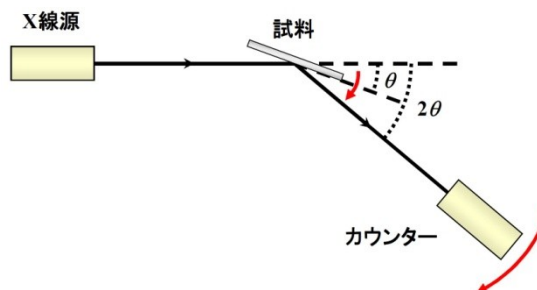


図 4.5 配置図

Pearson のハンドブック[4]に記載されている各合金の結晶パラメータをもとに、粉末 X 線回折用構造解析プログラム RIETAN-2000[5]を用いて回折スペクトルを計算し、実験で得られたピークと比較することで主相および不純物相を同定した.

格子定数の決定

各回折ピークから得られる面間隔 d の統計的誤差は高角度側で小さくなることから、 $2\theta = 180^\circ$ に外装された値が最も信頼のおけるはずである. そこで、外挿関数を用いて各々の回折角で求めた格子定数の値から、誤差の最も少ない $2\theta = 180^\circ$ で得られる格子定数の外挿値を求めた. 本研究では、外挿関数としてネルソン - レイリー関数を用いた[6]. ネルソン - レイリー関数は,

$$NR(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (4.4)$$

で表される.

上で述べた通り、最も精度の高い格子定数が得られるのは $\theta = 90^\circ$ のときであり、その条件下で $NR(90^\circ) = 0$ となる. したがって、実験から各々の回折角で求めた格子定数の値を $NR(\theta)$ に対してプロットし、最小二乗法によって y 切片を導出すれば、精度の高い格子定数の値を得ることができる.

■ 背面ラウエ法

W を線源とした背面ラウエ法により、育成した単結晶試料のラウエ写真を撮った. 試料を真空グリスでカバーガラスに取り付け、ゴニオメータヘッド上に固定した. 結晶面に X 線が垂直に入射するように調整し、試料に W 管球を用いて、40kV、20mA の出力で発生する X 線を 40sec 間照射した. ラウエ写真の撮影には、図 4.6 に示す Rigaku 社製の X 線発生装置と TRY - SE 社製の IP 読取機能一体型ラウエカメラを用いた.

本研究では、ある試料の面に対して垂直に X 線を照射し、ラウエスポットを観測するか

どうかで単結晶であるかの同定を行った。



図 4.6 Laue 装置

4.1.3 組織・組成評価

■ 電界放射形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)

電界放射形電子銃で作られた電子線束を電子レンズにより集束し、さらに偏向コイルで 2 次元的に試料表面を走査する。そこで、試料表面から発生する 2 次電子を 2 次電子検出器(シンチレータ)で集め、光電子増倍管で電気信号に変えて増幅し、変調させることによって、2 次元的な走査像を得る。SEM 像のコントラストは試料表面から発生し、シンチレータに補足された 2 次電子の量に対応している。本研究では、(株)日本電子社製 JSM-6330F を用いて測定した。

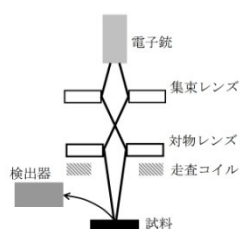


図 4.7 SEM 装置の概略図

■ エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)

入射電子によって試料から放出された特性 X 線を用いて、試料に含まれる元素の定性及び定量分析を行うことができる。具体的には、特性 X 線を Si(Li)半導体検出器で検出し、そのエネルギーに比例した数の電子-正孔対を半導体中に作り、電気信号の発生、増幅、信号変換されたのちに、分析器で識別され、特性 X 線スペクトルが得られる。元素によって固有のエネルギーを持つことから、そのピークのエネルギーから元素の同定、一方、ピークの高さから定量分析をすることができる。本研究では、(株)日本電子社製 JED-2140XS の分析器を用いて測定した。

4.1.4 物性測定

■ 高温電気抵抗率測定(室温以上)

RP 及び DP を接続した高温管状炉に，研究室で自作したプローブを導入し，直流四端子法にて，300 K から 600 K までの電気抵抗率を測定した．試料ステージに 4 本の金線端子 ($\Phi 50 \mu\text{m}$)，試料付近の温度を測定するための K 熱電対が取り付けられている．I 端子側を直流電源に接続し，V 端子側をデジタルボルトメータに接続している．2 K 間隔で試料の電気抵抗を測定した．ちなみに，直方体型に成型した試料に対して，電気抵抗率 ρ は測定された試料抵抗 R ，試料の断面積 S 及び，I 端子間距離 l を用いて，以下で表せる．

$$\rho = \frac{RS}{l} \quad (4.5)$$

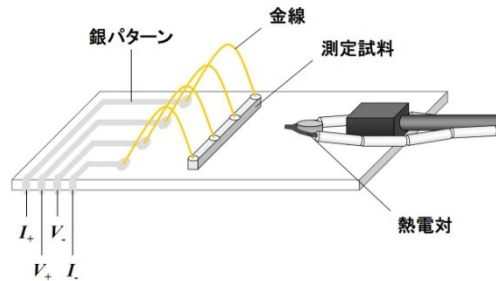


図 4.8 研究室で自作されたプローブの模式図

■ ゼーベック係数測定(MMR SB100 : 300 K ~ 600 K)

MMR 社製のゼーベック効果測定装置を用いてゼーベック係数を測定した．測定法は定常法である．図 4.9 にゼーベック効果測定装置の試料ステージを示す．ステージの左側に試料を，右側にリファレンス試料であるコンスタンタン線を，左右対称に銅の基板に固定した．固定には銀ペーストを用いた．試料室をロータリーポンプで真空引きしながら，約 12 MPa の高圧窒素ガスを冷凍器のキャピラリーを通してジュール-トムソン素子に送り込むことで低温ステージを冷却した．また，熱的に隔てられた抵抗チップに電流を流すことで試料に温度勾配をつけた．測定した温度範囲は 300 ~ 600 K で，20 K ごとに測定した．

ヒーターで試料の一端に熱量 P を与えたときに生じる両端の温度差を ΔT とすると，起電力 $V(P)$ は熱電対の起電力に対する温度係数，すなわちゼーベック係数 S を用いて

$$V(P) = -S\Delta T(P) + V_0 \quad (4.6)$$

で表される． V_0 は装置によるオフセット電圧である．この V_0 を除去するために，(4.6) 式から $P = 0$ での値 $V(0)$ を引くことで式(4.7) を得る．

$$V(P) - V(0) = -S(\Delta T(P) - \Delta T(0)) \quad (4.7)$$

リファレンス側の温度係数を $S_{\text{ref, Cu}}$ ，熱起電力を $V_{\text{ref, Cu}}$ ，サンプル側の温度係数を $S_{\text{samp, Cu}}$ ，

熱起電力を $V_{\text{samp, Cu}}$ とおく．測定される全ての起電力は，サンプルをサンプルホルダーの銅のプリント基板に固定しているために銅に影響される．ここでの添字の Cu は，銅の影響が加味されていることを意味する．(4.7)式より

$$V_{\text{samp, Cu}}(P) - V_{\text{samp, Cu}}(0) = -S_{\text{samp, Cu}}(\Delta T(P) - \Delta T(0)) \quad (4.8)$$

$$V_{\text{ref, Cu}}(P) - V_{\text{ref, Cu}}(0) = -S_{\text{ref, Cu}}(\Delta T(P) - \Delta T(0)) \quad (4.9)$$

を得る．上の2式より，

$$S_{\text{samp, Cu}}(P) = S_{\text{ref, Cu}} \frac{V_{\text{samp, Cu}}(P) - V_{\text{samp, Cu}}(0)}{V_{\text{ref, Cu}}(P) - V_{\text{ref, Cu}}(0)} \quad (4.10)$$

となる．得られた温度係数 $S_{\text{samp, Cu}}$ は，サンプルと Cu のゼーベック係数の差になるので，サンプルのゼーベック係数は Cu のゼーベック係数を加算して求める必要がある．

$$S_{\text{samp}} = S_{\text{samp, Cu}} + S_{\text{Cu}} \quad (4.11)$$

本研究で用いた Cu のゼーベック係数を図 4.10 に示す．

本装置で室温以下の温度域も測定できるが，300 K 以下では次項で示す測定装置を用いて測定している．本装置は，専ら，300 K 以上のゼーベック係数を測定するために利用した．

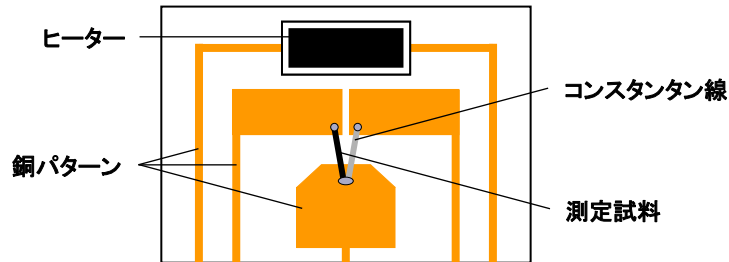


図 4.9 ゼーベック係数測定装置サンプルステージ

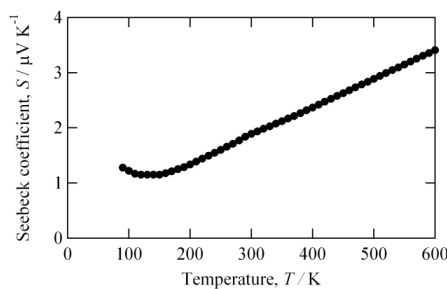


図 4.10 Cu のゼーベック係数

■ 電気抵抗率，ゼーベック係数，熱伝導度測定(PPMS：Option TTO)

Quantum Design 社製 Physical Property Measurement System (PPMS) の Thermal Transport system Option (TTO) を用いて，20 K < T < 390 K の温度域の熱電物性を測定した．電気抵抗率は直流四端子法，ゼーベック係数は定常法，熱伝導度は熱緩和法で測定される．

本装置では試料を短冊状 (~ 1 × 1 × 8 mm³) に整形し，epoxy 入りの銀ペーストを用い

て銅の端子 4 本を図 4.11 のように固定した。 I_+ にはヒーターが、 V_+ 、 V_- 端子には抵抗温度計がそれぞれ取り付けられており、 I_- 端子は低温熱浴に接続されている。 試料内にヒーターから熱流を与えて V_+ 、 V_- 端子の温度差を測定することで熱伝導度を決定できる。 さらに、 V_+ 、 V_- 端子の温度差と電位差を同時に測定することでゼーベック係数も決定される。 ただし、一定の熱流が流れる定常状態を作り出すには時間がかかるため、以下に示す緩和法を用いて熱伝導度を決定している。

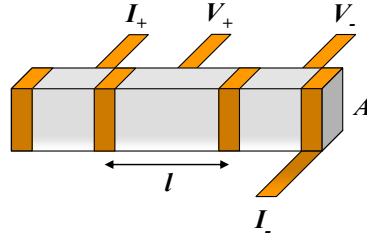


図 4.11 TTO 用試料の端子付け模式図。 l は電圧端子間距離、 A は断面積である。

まず、輻射や測定装置への熱損失のない理想的な場合の熱伝導度の測定原理を説明する。 熱伝導度 κ は、熱流 J_Q と温度勾配 ∇T を用いて、以下のように定義される。

$$J_Q = -\kappa \nabla T \quad (4.12)$$

I_+ 端子に取り付けたヒーターが一定時間の間、常に同じ発熱量 P_{heater} を発し続けることで試料に温度差を与えることができる。 定常状態においては、 J_Q と P_{heater} は試料の断面積を A として

$$J_Q = \frac{P_{\text{heater}}}{A} \quad (4.13)$$

の関係にある。 定常状態においては試料内に一様な熱流を仮定できる。 また、 κ の温度変化は緩やかであるとする、小さな ΔT の下では κ は一定値とみなすことができる。 したがって、 ∇T は場所によらない。 V_+ に取り付けられた温度計が読み取る温度 $T_{\text{hot}}(t=\infty)$ と V_- に取り付けられた温度計が読み取る温度 $T_{\text{cold}}(t=\infty)$ の差 $\Delta T(t=\infty)$ は、端子間距離を l として

$$T_{\text{cold}}(t=\infty) - T_{\text{hot}}(t=\infty) = \Delta T(t=\infty) = \nabla T(t=\infty)l \quad (4.14)$$

である。 (4.12) 式～ (4.14) 式より

$$\kappa = -\frac{P_{\text{heater}}l}{A\Delta T(t=\infty)} \quad (4.15)$$

が導かれる。 ここで、十分に長い時間を置けば定常状態に達すると考えられるので、これを $t=\infty$ とした。 しかしながら、定常状態に達するには膨大な時間が必要であり、現実的でない。 そこで TTO では、緩和過程から定常状態を予測することで、短時間での熱伝導度測定としている。

TTO における熱伝導度の初期状態では、試料に温度勾配は存在しない。 この状態で、ヒーターを発熱させることで試料内に熱流を発生させると、時刻 t における V_+ 端子の温度

$T_{\text{hot}}(t)$, V -端子の温度 $T_{\text{cold}}(t)$ および両者の差 $\Delta T(t)$ は図 4.12 (a), (b) のようになる．ヒーターを発熱させ続ければ無限時間後に定常状態になるため，(4.14)式で κ を決定できる．非定常測定においては，短い時間で無限時間後の ΔT を予測することが必要である．TTO では，2つの緩和時間 τ_1 および τ_2 を用いて

$$\Delta T(t) = \Delta T(t = \infty) \left\{ 1 - \frac{\tau_1 \exp(-t/\tau_1) - \tau_2 \exp(-t/\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \right\} \quad (4.16)$$

でヒートパルスを加えている間の温度変化 $\Delta T(t)$ をフィッティングし， $\Delta T(t = \infty)$ を見積もっている．この手法により，短時間での熱伝導度測定を可能としている．

TTO における熱伝導度を測定では，試料表面の輻射により熱損失 P_{rad} 及び，端子を通して測定措置に流れる熱損失 P_{shoe} を補正するプログラムが導入されている．それらの熱流出を考慮すると， κ 及び P_{rad} はそれぞれ以下の式で与えられる．

$$\kappa = -\frac{l}{A} \left(\frac{P_{\text{heter}} - P_{\text{rad}}}{\Delta T} - \kappa_{\text{shoe}} \right) \quad (4.17)$$

$$P_{\text{rad}} = \sigma_T A \varepsilon \left(\frac{\langle T_{\text{hot}} \rangle^4 - \langle T_{\text{cold}} \rangle^4}{2} \right) \quad (4.18)$$

上式の κ_{shoe} , σ_T , ε , $\langle T_{\text{hot}} \rangle$ 及び $\langle T_{\text{cold}} \rangle$ はそれぞれ，端子 (shoe) の熱伝導度，ステファンボルツマン定数，試料の放射率， T_{hot} の平均値及び， T_{cold} の平均値である．なお， κ_{shoe} は金属材料の熱伝導度を測定することで校正されているので，試料の放射率さえ正確にわかれば，輻射の影響のない熱伝導度を測定することができる．

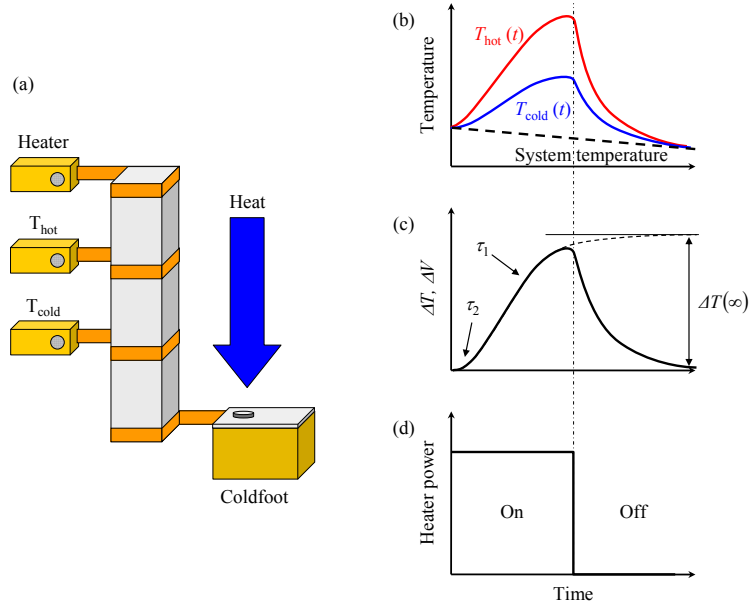


図 4.12 (a) TTO の模式図． (b)理想的なヒートパルス発生時の $T_{\text{hot}}(t)$ 及び， $T_{\text{cold}}(t)$ ， (c) 緩和時間 τ_1 , τ_2 から見積もられる試料の端子間温度差 ΔT ． (d) 矩形ヒートパルス発生時のヒーター出力

■ 高温熱伝導度測定(LINSEIS 社製 LFA1000:Laser Flash)

Laser Flash 法により、試料の比熱 C 、及び熱拡散率 α を測定した。これらの量に加え、予め、試料の密度 ρ を決定することによって、熱伝導度が得られる。熱伝導度 κ は α 、 C 、及び ρ を用いて以下の式で与えられる。

$$\kappa = \alpha C \rho \quad (4.19)$$

以下では、 α 及び C の測定原理について述べる。

図 4.13 に示すように、断熱状態にある厚さ d の一様な平板の初期温度分布を $T(x,0)$ とすると、 t 秒後の温度分布 $T(x,t)$ は以下の式で与えられる。

$$T(x,t) = \frac{1}{d} \int_0^d T(x,0) dx + \frac{2}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{d^2}\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{d}\right) \int_0^d \cos\left(\frac{n \pi x}{d}\right) dx \quad (4.20)$$

瞬間的に試料にパルス光を照射することにより与えられる熱量 Q が平板表面で一様な微小深さ h の範囲で吸収されたとすると、 $t=0$ における平板内の温度分布は、 $0 \leq x \leq h$ では $T(x,0) = Q/(\rho C h)$ 、 $h \leq x \leq d$ では $T(x,0) = 0$ である。従って、(4.20)式は以下の形に変形される。

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C d} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n \pi x}{d}\right) \frac{\sin(n \pi h/d)}{n \pi h/d} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{d^2}\right) \right\} \quad (4.21)$$

上式の \exp の項は n の 2 乗で減衰することから、 n の小さな項のみを考慮すれば十分である。さらに、パルスレーザ光の侵入長は十分小さいので、 $\sin(n \pi x/d) \sim n \pi h/d$ とみなせる。従って、試料裏面の温度分布の時間変化 $T(d,t)$ は以下の式で与えられる。

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C d} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{d^2}\right) \right\} \quad (4.22)$$

試料表面での最大温度 T_{\max} は $T_{\max} = Q/(\rho C d)$ で表され、ここで $V(d,t) = T(d,t)/T_{\max}$ 、 $\omega = \pi^2 \alpha t/d^2$ とおくと、以下の V と ω の関係を得る。

$$V(d,t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (4.23)$$

上記の式は、パルス光が試料表面で一様に吸収され、且つ、試料からの熱損失のない状態での試料裏面の温度変化である。 V - ω 曲線を測定すると、試料表面の温度が $T_{\max}/2$ に達するのに要する時間 $t_{1/2}$ と算出でき、その結果、熱拡散率 α を得る。

一方、比熱 C は、以下の式で与えられる。

$$C = \frac{Q}{\rho d T_{\max}} \quad (4.24)$$

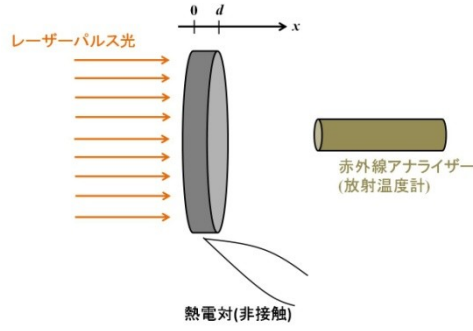


図 4.13 レーザーフラッシュの模式図.

4.1.5 電子構造測定(高分解能角度分解光電子分光)

■ はじめに

実験的に電子散乱を含めた電子構造の情報を得る方法として，高分解能光電子分光法が挙げられる．20 年以上前までは，エネルギー分解能が 100 meV 程度であったことから，電子物性を決定する化学ポテンシャル近傍の微細な電子構造を得ることができなかったが，近年では装置の飛躍的な進歩により，エネルギー分解能は 1 meV 以下の高い分解能で測定することが可能になっている[7]．多結晶体に対して光電子分光を行うと，エネルギー分布のみが測定される．一方，単結晶体では，エネルギー分布だけではなく，運動量分布までも測定することができ，より詳細な電子構造の評価を可能にする．

■ 原理

ある入射角で結晶表面に入射した光は，結晶内部に侵入し電子を励起する．仕事関数を超えるエネルギー状態に励起された電子の一部は光電子として固体の外に放出される(光電効果)．放出された光電子の運動エネルギーは固体内部での電子のエネルギーを反映し，放射角度は固体内部での運動方向($\hbar\mathbf{k}$)を反映している．放射角とその光電子の運動量を同時に観測することで，固体内における電子のエネルギー ε と波数 k を同時に決定できる．

角度分解光電子分光(Angle Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES)における始状態，終状態，光電子のエネルギーの概略図を図 4.14 に示す．固体内において励起光 $h\nu$ により励起された終状態のエネルギーを ε_f ，始状態のエネルギーを ε_i ，放出された光電子のエネルギーを ε_k とすると，以下の(4.25)～(4.28)式が成り立つ．(4.25) 式は終状態に自由電子近似を用いることで成立するエネルギー保存則である．

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2) \quad (4.25)$$

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (K_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2) \quad (4.26)$$

$$\varepsilon_f = \varepsilon_i + \hbar\omega \quad (4.27)$$

$$\varepsilon_f = \varepsilon_k + W \quad (4.28)$$

ここで、電子の運動量と比較すると光子の運動量は無視できるほど小さいので、始状態と終状態の運動量が同じであるとみなし、 $(\hbar k_{//}, \hbar k_{\perp})$ を始状態及び終状態の運動量とした。 ($\hbar k_{//}, \hbar k_{\perp}$)は光電子の運動量である。添え字の//と \perp は、それぞれ結晶表面に平行な運動量成分及び垂直成分を意味し、 W は仕事関数を表す。図 4.15 に書かれる ε_0 は終状態の電子に自由電子近似を用いたときのエネルギー原点で、仕事関数 W との和 $V_0 = \varepsilon_0 + W$ は inner potential と呼ばれている。

光電子が結晶方向を通過して真空中へ脱出する際、表面に平行方向のポテンシャルの周期性は保たれる。よって電子が表面を通過して外部に放出するとき、表面に対して平行な成分の運動量は保存される。

$$\hbar k_{//} = \hbar K_{//} \quad (4.29)$$

一方、垂直方向はポテンシャルの不連続性のために運動量が保存しない。(4.25)式～(4.28)式を整理すると以下の関係式が得られる。

$$K_{\perp} = \hbar^{-1} \sqrt{(\hbar k_{\perp})^2 - 2m(\varepsilon_0 + W)} \quad (4.30)$$

光電子の運動量を光電子の運動エネルギー ε_k と放出角 θ を用いて表すと、

$$\hbar K_{//} = \sqrt{2m\varepsilon_k} \sin \theta \quad (4.31)$$

$$\hbar K_{\perp} = \sqrt{2m\varepsilon_k} \cos \theta \quad (4.32)$$

が得られる。(4.31) 式より

$$k_{//} = \hbar^{-1} \sqrt{2m\varepsilon_k} \sin \theta \quad (4.33)$$

は自明である。また、(4.32)式に(4.30)式を代入すると、

$$k_{\perp} = \hbar^{-1} \sqrt{2m\{\varepsilon_k \cos^2 \theta + (\varepsilon_0 + W)\}} \quad (4.34)$$

が得られる。

(4.33)式は、励起光のエネルギーを固定し、方位角 θ と運動エネルギー ε_k を決定することにより、始状態のエネルギー ε_i のみならず運動量 $(k_{//}, k_{\perp})$ も決定できることを示している。

垂直方向の波数ベクトル成分 k_{\perp} は ε_0 の値が既知でないため決定できない。二次元物質では、フェルミ面に k_{\perp} 依存性がないので、(4.34)式を考慮する必要がなく、(4.33)式のみから ε - k 関係が決定される。三次元物質は、フェルミ面に k_{\perp} 依存性があるので、式(4.34)を考慮

しながら，入射エネルギーを変化させる($\epsilon_k = \epsilon_i + h\nu - W$)ことで， $\epsilon-k$ 関係を決定する必要がある．本研究で，化学ポテンシャルの温度依存性を詳細に評価するために，作製した単結晶試料に対して高分解能角度分解光電子分光実験を行うことによって， $\epsilon-k$ 関係を得た．

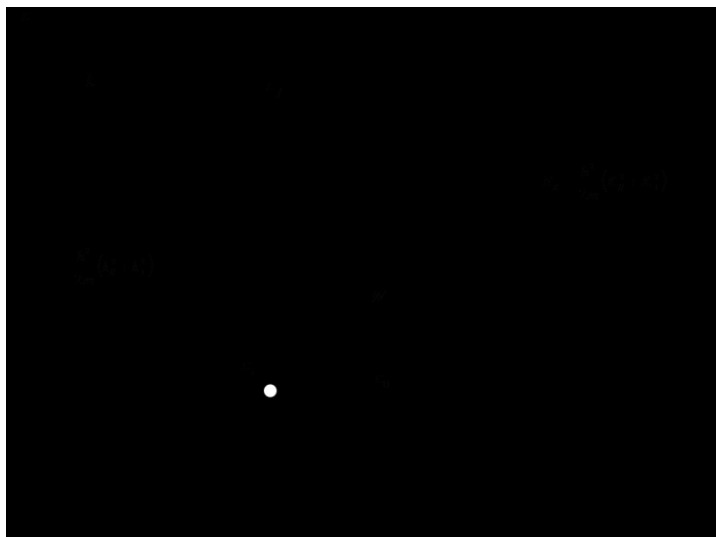


図 4.14 ARPES における始状態，終状態，光電子のエネルギーの概略図

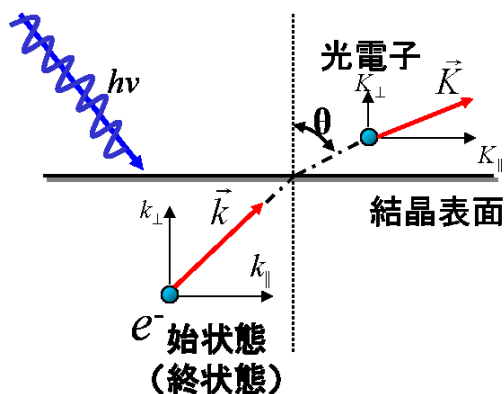


図 4.15 光電子分光による電子の波数関係

■ 測定装置及びエネルギー分解能

高分解能角度分解光電子分光測定を，自然科学研究所 UVSOR に設置されている BL-7U 及び， ウィスコンシン大学附属施設 Synchrotron Radiation Center (SRC) に設置されている U-NIM で行った．使用した装置のエネルギー分解能は 11~15 meV である．測定で使したエネルギー分解能は Au の光電子スペクトルを測定することで決定した．図 4.16 に UVSOR

にて測定した $T = 20 \text{ K}$ における光電子スペクトルを示す．化学ポテンシャルにおけるスペクトルの強度の 10% から 90% までのエネルギー幅をエネルギー分解能であると定義すると， 11 meV であることがわかる．

角度分解能はいずれも 0.15° である，測定に要したバンド分散を測定するのに必要な光電子の取り込み角は 42° に相当する．例えば，角度分解能が 0.15° のとき，この角度は本研究で測定した TiS_2 のブリルアンゾーンの約 0.004 倍に相当する．このことから，バンド分散を正確に決定する上で，十分に細かく運動量を分解でき，信頼度の高いデータを得ることが出来ることがわかる．

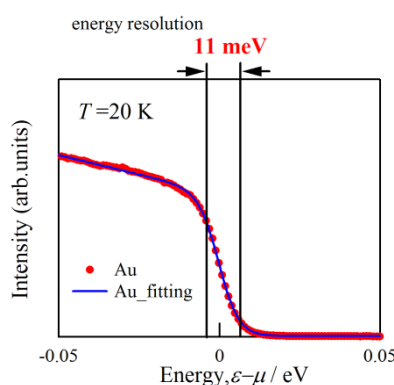


図 4.16 UVSOR にて測定した $T = 20 \text{ K}$ における Au のスペクトル

■ 固有値の決定

角度分解光電子分光により 1 回の測定で得られる情報は ε - \mathbf{k} 関係の断面に対応する光電子の強度分布である．強度分布 $I(\mathbf{k}, \varepsilon)$ から切り取って得られるスペクトルには，特定の運動量における光電子の強度をエネルギーの関数 $I_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ として表す energy distribution curve (EDC) と，あるエネルギーにおける運動量の関数 $I_{\varepsilon}(\mathbf{k})$ として表す momentum distribution curve (MDC) の 2 種類がある．図 4.17(a) は，縦破線で切った EDC スペクトル $I_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ であり，一方，(b) は横破線で切った MDC スペクトル $I_{\varepsilon}(\mathbf{k})$ である．

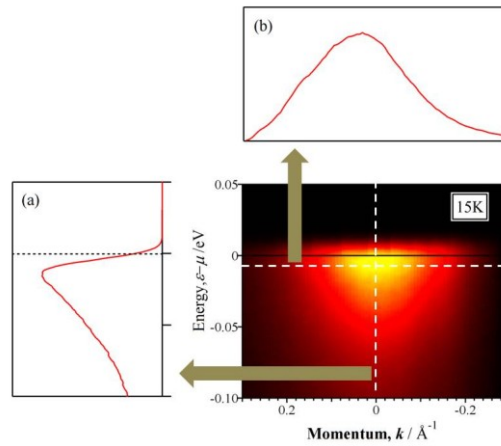


図 4.17 光電子スペクトルマッピングから切り出される(a) energy distribution curve (EDC)と(b) momentum distribution curve (MDC)

■ 各温度での光電子スペクトルから評価する化学ポテンシャルの温度依存性の決定法

例として, *n*-type と *p*-type 材料において, 理論から予測される $T=T_1, T_2 (T_1 > T_2)$ の光電子スペクトルの模式図を図 4.18 に示す. *n*-type では, $\varepsilon = \varepsilon_F$ が正の傾きを持つスペクトルに位置するので, 温度上昇に伴い μ は低エネルギー側へシフトする. 一方, *p*-type では $\varepsilon = \varepsilon_F$ が負の傾きを持つスペクトルに位置するので, 温度上昇に伴い μ は高エネルギー側へシフトすることがわかる.

ところが, 光電子分光実験では, 任意の温度に対して化学ポテンシャル μ が一致するように光電子スペクトルが観測されるので, 図 4.18 のように温度変化に伴いスペクトルが動く. 実験では, スペクトルの動いたエネルギー幅と化学ポテンシャルの変化は, 図 4.19 のように逆方向であることがわかる.

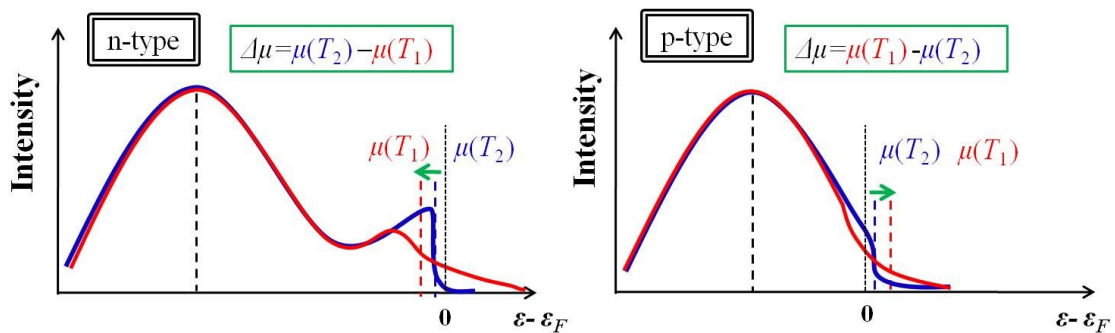


図 4.18 *n*-type と *p*-type 各々において, 予測される $T=T_1$ 及び $T_2 (T_1 > T_2)$ の光電子スペクトル.

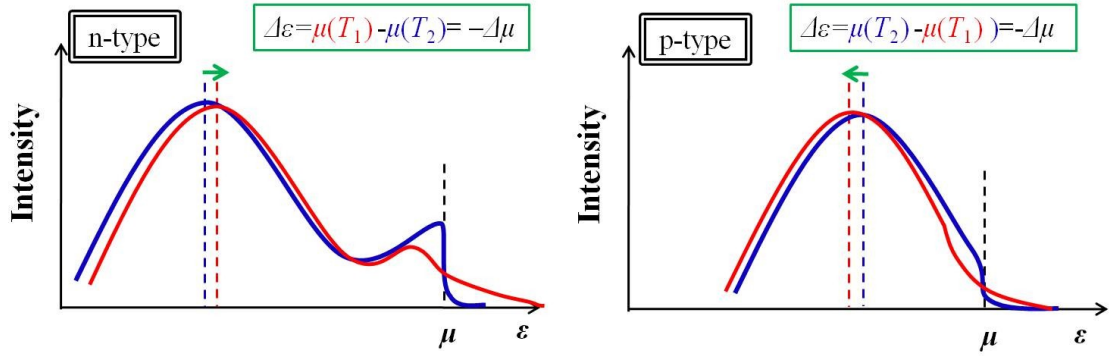


図 4.19 図 4.18 の予測される光電子スペクトルを有する試料に対して，光電子分光実験を行った場合に得られる光電子スペクトル．測定されるスペクトルとは逆方向にシフトする．

4.2 計算方法

4.2.1 電子構造に対する第一原理計算

経験的なパラメータに拠らず，原子番号とそれらの配置だけをパラメータとして，量子力学の基本原則に基づいてシュレディンガー方程式を解くことにより，電子状態を正確に計算する手法は第一原理計算と呼ばれている．膨大な数の電子からなる多電子系のシュレディンガー方程式を厳密に解くことは不可能である．第一原理計算では，計算を簡略化するために，様々な近似が取り入れられている．本研究では第一原理計算を主要な研究手法の一つとして利用している．そこで，本章では，第一原理計算で用いられている近似について，詳細に説明することにする．

■多体問題の取り扱い

N 電子系の基底状態を表す波動関数は N 個のスピン軌道座標を ξ_1, \dots, ξ_N とすると $\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ となり，シュレディンガー方程式

$$H\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = E\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (4.35)$$

の解である．この(4.35)式を解くことができれば，物質の電子状態を理解することができるが，多電子系のシュレディンガー方程式を厳密に解くことは不可能である．計算を容易にする為に，1つの電子に着目して，他の電子からの相互作用を平均的に扱い，(4.35)式を

$$H\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (4.36)$$

に還元して，一体問題として解くことが一般的である．この近似は一電子近似と呼ばれて

いる。また、伝導電子の運動と比較すると質量の大きなイオンの運動は極めて遅いために、格子振動を無視する近似（ボルン近似）が一般的に用いられている。

一電子近似におけるハミルトニアン H は次式で表現される。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (4.37)$$

式(4.37)において、右辺第1項は電子の運動エネルギーを表している。一方、第2項は電子-電子相互作用と電子-格子相互作用を含んだ一電子ポテンシャル $V(r)$ を表している。ポテンシャルには電子相関が含まれているので、波動関数が増加することでポテンシャルも変化する。したがって、シュレディンガー方程式を解く場合には、波動関数とポテンシャルが矛盾することなく決定された自己無撞着な解に行き着くまで、繰り返し計算を行うことが一般的である。

多電子系を取り扱う一電子近似の手法として、ハートリー-フォック近似と密度汎関数法が広く用いられている。ハートリー-フォック近似とは、 N 電子系の波動関数 Ψ を、 N 個の一電子波動関数 χ_n を使って1つのスレーター行列式で近似する方法である。

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \Phi_1(\chi_1, \dots, \chi_N; \xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\xi_1) & \chi_1(\xi_2) & \cdots & \chi_1(\xi_N) \\ \chi_2(\xi_1) & \chi_2(\xi_2) & \cdots & \chi_2(\xi_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \chi_N(\xi_1) & \chi_N(\xi_2) & \cdots & \chi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (4.38)$$

このとき全系のエネルギーは、

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv_1 \cdots dv_N \\ &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \left(-\nabla^2 - \frac{2Z}{r} \right) \psi_i dr + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \iint \frac{|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dr_1 dr_2 \\ &\quad - 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta m_{sj} m_{si} \iint \frac{\psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \psi_i(r_2) \psi_j(r_1)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (4.39)$$

と書かれる。右辺第3項は交換項と呼ばれている。系全体のエネルギーを最低にする条件を見つけるために、(4.39)式を一電子波動関数で変分すると、次式で表現されるハートリー-フォック方程式が得られる。

$$\left\{ -\nabla^2 - \frac{2Z}{r_1} \right\} \psi_i(r_1) + \psi_i(r_1) \sum_j \int \frac{2}{r_{12}} |\psi_j(r_2)|^2 dr_2 - \left\{ \sum_j \int \delta m_{sj} m_{si} \psi_j^*(r_2) \psi_i(r_2) dr_2 \right\} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (4.40)$$

左辺第3項はハートリーポテンシャル、第4項は(4.39)式の交換項に対応するフォックポテンシャルである。ハートリー-フォック方程式では、同一スピンを有する電子間の斥力は存在しているが、逆向きスピン間のクーロン力が存在しないように取り扱われている。この近似は、孤立原子の波動関数や、一電子波動関数 χ_n が原子軌道関数で良く近似できる場合には、それほど悪い近似ではない。この特徴により、原子軌道の情報が良く残存している系の電子状態計算に良く利用される。ただし、ハートリー-フォック方程式は N 個の固

有関数（一電子波動関数）と固有値を決定する N 元連立方程式であるため、解を得るためには、さらなる近似が必要になる．詳しい説明は専門書[7,8,9,10,11,12]を参考にしたい。

密度汎関数法では「多電子系の基底状態は，ユニバーサルな電子密度の汎関数を用いて一意的に記述できる」というホーヘンベルグ - ホーンの定理に基づき，系の全エネルギーを電子密度 ρ の汎関数として以下のように記述する．

$$E \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) \quad (4.41)$$

ここで， T_s および E_{xc} は，それぞれ，系の運動エネルギーおよび交換相関エネルギーを示している．ハートリー - フォック方程式で行ったように，系のエネルギーを表す(4.40)式を密度関数で変分することによりコーン - シャム方程式を得る．

$$\left\{ -\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.42)$$

この方程式により，多電子系の波動関数 Ψ を，平均場中の直交化した一電子波動関数 ϕ_i の重ね合わせとして解くことができる．ただし，コーン - シャム方程式では，電子交換と電子相関に由来する交換相関ポテンシャルの厳密な表式が与えられていないため，バンド計算を実行する際には，交換相関ポテンシャルを近似で与えなければならない．その近似には，注目する電子に対して他の電子を電子密度平均として与える“局所密度近似（Local Density Approximation：LDA）”や，LDA に電子密度の勾配の効果を導入した“一般化密度勾配近似（Generalized Gradient Approximation：GGA）”が良く用いられている．

■ シュレディンガー方程式の解法

一電子方程式が与えられれば，あとは具体的な結晶系に対していかにその方程式を解くかが問題となる．その解法は様々で，時代の変化とともに多くの提案がなされ，また，改良が加えられていった．乱れない結晶の波動関数はブロッホ波である．ブロッホ波は結晶の周期性を有した周期関数と平面波の積で表される．原子間にある波動関数は，平面波としての特徴のみで記述可能であるが，結晶を構成する原子近傍では，周期関数が原子軌道関数的な形状をしているので，平面波で展開すると多くのフーリエ成分が必要になってしまう．原子間での平面波的な性質と，原子近傍での原子軌道関数的な性質をどのような関数で取り扱うかにより，第一原理計算を分類することができる．また，波動関数の特徴をポテンシャル $V(\mathbf{r})$ に組み込む方法も存在する．次節では，代表的な計算手法と，利用されている波動関数の特徴を紹介する[7,8,9,10,11,12]．

4.2.2 バンド計算とクラスター計算

電子状態の計算法は，“バンド計算”と“クラスター計算”に大別できる．バンド計算は結晶の周期性を利用して（ブロッホ波を波動関数として），逆空間で電子状態を解く方法で

ある。一方、クラスター計算は有限サイズの原子の集合体の電子状態を実空間で解く方法である。結晶の電子状態の計算にはバンド計算が有利であるが、波動関数が局在化するような場合や、表面状態や、固体内の不純物準位を特定する際にはクラスター計算が有利となる。そのため、どちらかが優れている訳ではなく、目的に応じてバンド計算とクラスター計算を使い分けるべきである。

■ バンド計算

バンド計算は結晶の周期性を利用して、逆空間で電子状態を解く方法であり、完全結晶の電子状態の計算においてよく用いられる。バンド計算の方法は、波動関数の近似によって分類される。以下に代表的な近似方法を説明する。

バンド計算の分類

(i) OPW 法

1940 年、Herring は“直交化された平面波”(Orthogonalized Plane - Wave : OPW 法) と呼ばれるバンド計算の方法を提案した。イオン殻とイオン殻に挟まれた中間領域では伝導電子は平面波に近い形状をしているので、その波動関数はそれほど多くない数の平面波の重ね合わせで近似できる。一方、原子近傍の波動関数の特徴を平面波の重ね合わせで記述するためには、たくさんの平面波をつかわなければならず、計算的に極めて不利である。Herring は原子間に存在する伝導電子の波動関数が殻内に入ると内殻電子の波動関数と直交するように、平面波に内殻電子の波動関数を付加したいいわゆる“直交化された平面波 (OPW)”を考案し、これを少数個重ね合わせるだけで結晶内の伝導電子の波動関数が良く表現できることを示した。

内殻電子の波動関数と直交する OPW 波は原理的には伝導電子の真の波動関数をよく表現するはずであるが、固体の中の内殻電子の波動関数は自由原子のそれとは厳密には一致しないため、直交条件も近似となる。OPW 法はポテンシャルが隣接原子間で重なる場合にも適用でき共有結合型の物質に適用されている。しかし、*d* 電子のように内殻電子ほど強く原子核に拘束されてはいないが、伝導電子ほど自由に結晶内を運動できない電子に対しては、OPW 法で用いられる波動関数は良い近似になっていない。そのため、OPW 法では遷移金属を含む合金の電子構造を正確に求めることは難しい。

(ii) 擬ポテンシャル法

原子が集まって固体を形成する場合、変化の大きな軌道はエネルギーの小さな外殻電子(価電子)であり、深い準位を占めている内殻電子の変化は小さい。そこで、内殻電子をリジッドなものと考え、その効果を原子核ポテンシャルに繰り込んだ実効的なポテンシ

ルを“擬ポテンシャル”という。擬ポテンシャルを用いると、波動関数を記述する基底関数（平面波）の数が少なくて済むため、計算時間は大幅に短縮される。

(iii) APW 法

Augmented-Plane-Wave (APW) 法は 1937 年に Slater によって考案されたバンド計算の手法である。この方法では、イオンのポテンシャルをいわゆるマフィンティンポテンシャルで近似する。マフィンティンポテンシャルとは、各原子の周囲に適当な半径を仮定し、その内部についてはポテンシャルを球対称とおき、球以外の外側の部分を一定の平均ポテンシャルとする方法である。

結晶内の対称性が低い場合には、球形をしたマフィンティンポテンシャルによる近似は悪くなる。結晶内の対称性を反映した電子構造を正確に求めるために、マフィンティンの対称性に対する条件を緩和した（球対称ではない効果を取り入れた）フルポテンシャル線形化（FLAPW）法が用いられる。

パッケージプログラム

本研究で用いたバンド計算のパッケージプログラムは Wien2K と PHASE である。以下に、それぞれの特徴を説明する。

(i) Wien2K

WIEN-code は 1980 年ごろから、ウィーン工科大学の Schwartz らによって書き始められ、Fortran90 対応の WIEN2k へと改良されてきた[13]。基礎となるシュレディンガー方程式はコーン-シャム方程式であり、密度汎関数法に基づき固体の電子構造を求める第一原理バンド計算プログラムである。ポテンシャルの近似には FLAPW 法を用いているため、非常に精度の高い計算が行え、現時点で最も信頼のおけるパッケージプログラムの一つである。また、電子相関を取り入れる近似として LDA, GGA を用いた計算が可能である。ちなみに、本研究ではより精度の高い GGA を用いた。

最新版である Version13.1（2013 年版）の WIENk2k では、APW+lo（局在軌道を取り入れ拡張した APW）や、on-site クーロン相互作用に対する現象論的な補正（+U）も扱えるようになっている。また、ほとんど全ての操作を Web ブラウザ上で行うことができるので初心者にとっても親しみやすくなっている。

FLAPW 法は実験結果をよく再現するが、基底関数の数が多くなるために計算量を必要とする。このため、複雑な構造を有する結晶相の電子構造計算などでは、膨大な計算時間が必要になる。本研究では、規則構造の Al-Mn-Si 合金にのみ Wien2K を利用した。

(ii) PHASE

PHASE は東京大学生産技術研究所革新的シミュレーション研究センターによって開発されたバンド計算プログラムである[14]。密度汎関数法に基づき、LDA や GGA を用いて電子状態計算を行うことが可能である。なお、本研究では GGA を用いて計算を行った。波動関数は平面波によって展開されており、ポテンシャルの近似には擬ポテンシャル法を用いている。使用する擬ポテンシャルとしては、Troullier-Martins 型のソフト擬ポテンシャルと、Vanderbilt 型のウルトラソフト擬ポテンシャルがあり、これらのソフト擬ポテンシャルを用いることで、計算に必要な平面波の数を減らすことができ、大規模計算が可能となっている。また、周期表全ての擬ポテンシャルが用意されているため、あらゆるナノ材料の設計が可能である。結晶構造の最適化には Quenched MD 法、GDIIS 法、BFGS 法、CG 法による計算が可能である。それぞれの手法は、原子に働く力の大きさで使い分ける。本研究では、確実に安定した構造に到達する CG 法を用いた。

擬ポテンシャルを用いているため、波動関数を表す基底関数の数が少なく、計算量が少なくて済む特徴を持っている。そのため本研究では、不純物元素を導入した際の構造の最適化には計算量の少ない PHASE を利用した。

■ クラスター計算

クラスター計算とは、原子の集合体（クラスター）の電子状態計算を行うものである。任意の原子配列について計算が可能であるが、クラスター内の原子数が増えると計算量が増大する。波動関数として原子軌道関数の線形結合を用いることが多い。分子の電子構造を計算する際に良く用いられるが、固体内部において局在化した不純物状態や欠陥状態の電子状態や表面における電子状態の計算にも利用可能である。

クラスター計算で用いられている LCAO 法（原子軌道線形結合法）は、原子集合体の波動関数を孤立原子のときの電子の波動関数の線形結合として表現する方法である。原子軌道関数がいくつもの原子に渡って広がっている場合には、それら全ての原子位置に関する多中心積分をしなければならず、非常に労力が必要となる。その上、基底関数の数と形が限られているので、原子軌道関数からかなり変形している結晶中での波動関数を精度良く表すことはできない。そのような場合には、基底関数としてガウス型関数（GTO）やスレーター型関数（STO）が利用される。

本研究ではクラスター計算のパッケージプログラムとして Discrete Variational $X\alpha$ Potential Method (DVX α)法を利用した。DVX α 法は 1974 年に Adachi らによって開発されたクラスター計算プログラムである[15]。このプログラムでは、電子相関を表すポテンシャルとして $X\alpha$ ポテンシャルを用い、波動関数として原子軌道法の線形結合から得られる波動関数(LCAO 法)を用いている。LCAO 法の場合、基底関数としては、計算を容易にするためにガウス型関数やスレーター型関数が良く用いられるが、DVX α 法では、与えられた化学的環境のもとで動径方向のシュレディンガー方程式の解として数値関数の形で原子軌道関数を求め

ている。それぞれの化学的な環境でフレキシブルな基底関数を発生させて用いることで、いずれの物質においても最小の基底関数で効率よく、かつ精度の高い計算が可能である。また、内殻電子を含む全ての原子軌道を、数値関数として計算に取り入れているので、これを無視する近似による計算誤差が発生しない。離散変分 (Discrete Variational : DV) 法によって多中心積分を数値的に行うので、計算量が少なくなることも特徴である。本研究では、構成元素を重元素で部分置換した希薄且つ、均一に分散した不純物原子が作り出す不純物準位を求める際に、DVX α 法を利用した。

参考文献

- [1] Thanddeus B. Massalaski: “Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1”
- [2] G. A. Freund and R. D. Kirby: *Phys. Rev. B* **30** pp. 7172-7131 (1984).
- [3] H. P. B. Rimmington and A. A. Balchin : *Journal of Crystal Growth* **21** pp.171-181 (1974).
- [4] P. Villars : *Pearson's Handbook Desk Edition*.
- [5] F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum.* 321-324 198-203 (2000).
- [6] 松村源太郎 訳: カリティ X 線回折要論, アグネ (1980).
- [7] 木須孝幸, 富樫 格, 辛 埴, 渡部 俊太郎: 固体物理, **40** 353-361 (2005).
- [8] 菅野暁 監修, 里子允敏, 大西檜平 著: 密度汎関数法とその応用, 講談社.
- [9] 小口多美夫 著: バンド理論, 内田老鶴圃.
- [10] 和光システム研究所 著: 固体の中の電子 バンド計算の基礎と応用
- [11] 水谷宇一郎 著: 金属電子論 上, 内田老鶴圃 (1982).
- [12] アシュクロフトマーミン 著: 固体物理学の基礎上 II, 物理学叢書 (1982).
- [13] K. Schwarz and P. Blaha: *Computational Materials Science* **28** pp.259-273 (2003).
- [14] 山本武範, 濱田智之, 山崎隆浩, 岡本政邦, 大野隆央, 宇田毅: 第一原理シミュレータ入門 –PHASE & CIAO–, アドバンスソフト株式会社 (2004).
- [15] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn* **45** 875-883 (1978).

第5章 化学ポテンシャルの温度依存性に起因するゼーベック係数への寄与

5.1 はじめに

式(3.1)を参照すると、熱電材料が示す無次元性能指数は、電子構造と化学ポテンシャルから決定される A 因子と、電子熱伝導度と格子熱伝導度の比により決定される B 因子の積として書き表すことができる。また、 A 因子は化学ポテンシャルがバンド内に存在する場合には、バンド端に近いほど大きくなり、化学ポテンシャルがバンドギャップ内に移動すると、さらに大きくなることから、計算により示唆されている。

A 因子の増大は主に、ゼーベック係数の増大に関係している。また、化学ポテンシャルは温度依存性を有することから、 A 因子を大きくする条件を見いだすために、その挙動とゼーベック係数の関係を正確に理解しておくことが重要であると考えた。そこで、ゼーベック係数が比較的大きな Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , および, TiS_2 を用いて、ゼーベック係数と化学ポテンシャルの温度依存性の関係を調べた結果を本章にて記載する。なお、化学ポテンシャルの温度依存性の評価には、高分解能角度分解光電子分光を利用した。

5.2 ゼーベック係数と化学ポテンシャルの関係式

実験結果を示す前に、ゼーベック係数と化学ポテンシャルの関係について、(2.8)式は近似を用いずに以下の式に変形できる。

$$S = -\frac{1}{|e|T} \frac{\int \sigma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_F) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int \sigma(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} + \frac{\mu - \varepsilon_F}{|e|T} \quad (5.1)$$

(5.1)式の第1項を S_1 、第2項を S_μ と定義する。 $\mu(T=0 \text{ K}) = \varepsilon_F$ であることを考慮すると、 $S_\mu = (\mu - \varepsilon_F) / (|e|T)$ は、明らかに、化学ポテンシャルの温度変化から生み出されるゼーベック係数を意味している。ただし、第1項の f_{FD} の中に μ が残存していることにも注意しなければならない。

金属材料に対して化学ポテンシャルの温度変化から生み出される S_μ の寄与を検証するために、Sommerfeld 理論において $N(\varepsilon)$ のエネルギーの2次以上の項を無視して $\mu - \varepsilon_F$ を計算する。これを、式(5.1)の S_μ に代入すると、以下の式が得られる。

$$S_\mu = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{|e|} \left(\frac{\partial \ln N(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (5.2)$$

(5.2)式と(2.14)式を比較すると、化学ポテンシャルによって生み出されるゼーベック係数は測定されるゼーベック係数の50%もの寄与があり、化学ポテンシャルの温度依存性がゼーベック係数の定量評価に非常な役割を果たしていることが理解される[1]。この効果は無視することは妥当でないであろう。

電子構造の特徴を考慮すると、熱電材料は一般的な金属材料よりも顕著に化学ポテンシャルの温度依存性を呈すると予測できる。スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ のエネルギー依存性は状態密度 $N(\varepsilon)$ のエネルギー依存性に強く依存する。従って、フェルミエネルギー ε_F 近傍の状態密度 $N(\varepsilon)$ にも顕著なエネルギー依存性を持つ場合、フェルミエネルギー ε_F 近傍におけるスペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ にも顕著なエネルギー依存性をもっていると言える。このことから、化学ポテンシャルの温度依存性を顕著にする条件は A 因子を大きくする条件でもあることがわかる。大きな A 因子(大きな ZT)を有する熱電材料を開発するには、化学ポテンシャルの温度依存性を無視することができないはずである。

本研究では、化学ポテンシャルの温度依存性について実験的に検証することで、高性能熱電材料の開発指針を高度化することを目的とした。

5.3 材料選定

実験的に化学ポテンシャルの温度依存性を詳細に議論するためには、化学ポテンシャルの温度依存性が大きい試料を用いることが望ましい。また、本研究では、高分解能角度分解光電子分光法において測定される ε - k 関係を詳細に測定することで、化学ポテンシャルの温度依存性を評価したが、角度分解光電子分光により ε - k 関係を得るためには、超高真空チ

チャンバー内で試料を劈開し、清浄面を得ることが必要である。従って、弱く結合する結晶面をもつ材料であることが望ましい。

上記の条件から、本研究では、 Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 及び TiS_2 を選定した[2,3,4]。 Bi_2Se_3 及び TiS_2 のキャリアは電子であり、 Bi_2Te_3 のキャリアは正孔であることから、前者のグループは負のゼーベック係数を、後者は正のゼーベック係数を有すると予測される。

Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 及び TiS_2 の結晶構造を図 5.1 に示す。 TiS_2 では、 TiS_6 八面体が辺を共有しながら 2 次元 3 角格子を組み、それらが c 軸方向に積層した構造の特徴をもつ。 2 次元 3 角格子の層間距離は比較的大きく、それぞれの層は弱いファンデルワールス力で結ばれている。 一方、 Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) は、それぞれが 2 次元 3 角格子を形成する Te と Bi が、『 Ti-Bi-Te-Bi-Te 』の 5 層で積層することで単位構造を形成している。 両端の Te 層は、次の周期に属する Te 層と隣接しているが、 Te 層間の結合が弱いファンデルワールス力であることから、劈開性を有している。

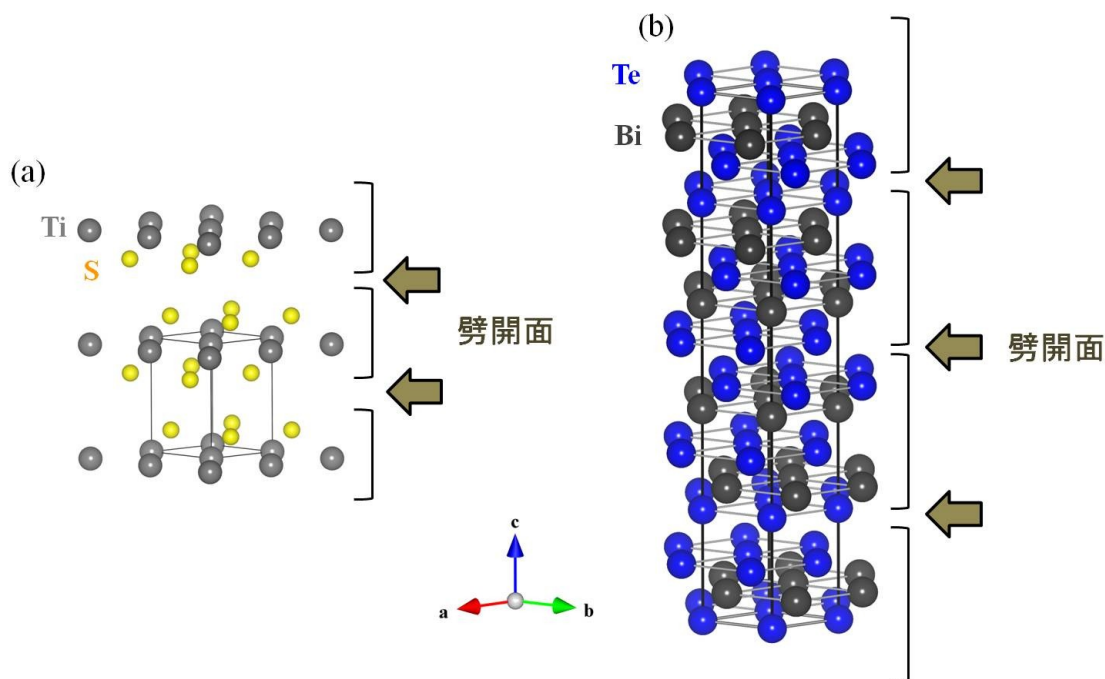


図 5.1(a) TiS_2 と (b) Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) の結晶構造。 いずれも矢印で示す面で劈開性をもつ。

5.4 試料の作製

I_2 を媒介気体とした気相輸送法で育成した TiS_2 の試料写真と、ブリッジマン法で育成した Bi_2Se_3 および Bi_2Te_3 の試料写真を図 5.2 に示す。 TiS_2 では最大 3 mm×5 mm 程度の試料を、 Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) では、25 mm×10 mm 程度の試料を育成した。



図 5.2 (a) 化学気相輸送法で育成した単結晶 TiS_2 .
(b), (c) ブリッジマン法で育成した単結晶 Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$)

5.5 育成した結晶の同定

育成した試料の相同定を X 線回折実験（ブラッグ・ブレンターノ型回折装置および背面ラウエカメラによる測定）にて行った．劈開面を試料ホルダーに貼りつけてブラッグ・ブレンターノ型回折装置で測定した XRD パターン，および，ラウエ写真を図 5.3 に示す．回折パターンのピークは，全て，目的相の指数(00*n*)で指数付けできることから，*c* 軸配向した目的の相が得られていると判断した．ラウエ写真から，明瞭な回折スポットと，3 回対称を示すスポットの配列が観測されており，目的相の単結晶が得られたことがわかる．

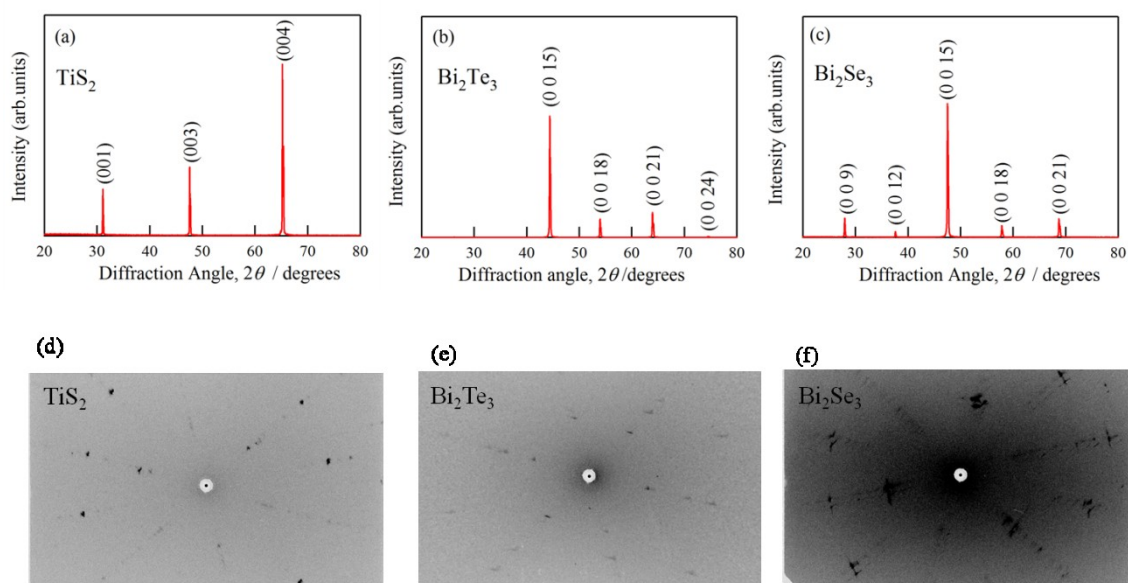


図 5.3(a) TiS_2 , (b) Bi_2Te_3 , と(c) Bi_2Se_3 の ab 面内における XRD パターン.
(d)から(f)はそれぞれ(a)から(c)に対応した試料の ab 面内における背面ラウエ写真.

5.6 ゼーベック係数の温度依存性

劈開面に対して、ゼーベック係数の温度依存性を測定した。図 5.4 に TiS_2 及び Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) におけるゼーベック係数の温度依存性を示す。すべての試料においてゼーベック係数の絶対値は温度と共に増加している。200 K において TiS_2 , Bi_2Se_3 , および, Bi_2Te_3 は, それぞれ, $-133 \mu\text{V/K}$, $-55 \mu\text{V/K}$, $200 \mu\text{V/K}$ を示した。いずれも, 十分に大きなゼーベック係数を有していると言える。これらの試料を用いて, 高分解能角度分解光電子分光実験を行うことによって, 大きな化学ポテンシャルの温度依存性を観測できると予測される。

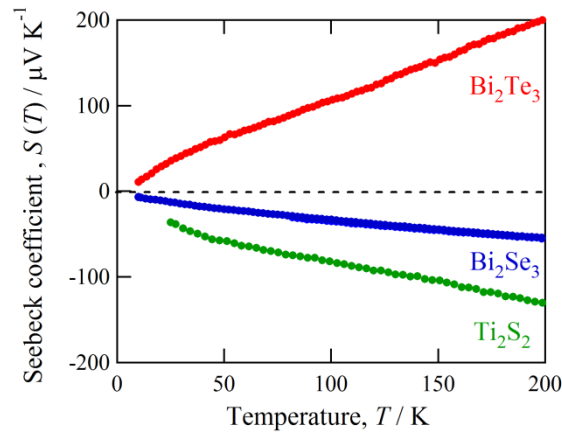


図 5.4 TiS_2 と Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) におけるゼーベック係数の温度依存性

5.7 TiS_2 における化学ポテンシャルの温度依存性測定

図 5.5 の(a)と(b)に TiS_2 の第一ブリルアンゾーンと FLAPW-GGA 法により計算した ϵ - k 関係を示す。バンド計算では価電子帯が完全に占有され, かつ, 伝導帯には電子が存在していないが, 実際の材料では, 組成ずれなどの影響により伝導帯にわずかに電子が導入されている。フェルミ面は M 点付近に観測されるはずであることから, M 点付近において角度分解光電子分光測定を行った。

図 5.6 の(a)と(b)に $T=15 \text{ K}$, $T=140 \text{ K}$ で M-K 方向に対して測定した光電子スペクトルの強度マッピングを示す。化学ポテンシャル近傍に強い光電子強度が確認されることから, 電子ポケットが観測されていると期待される。

化学ポテンシャルシフトを定量的に見積もるために, 光電子強度 $I(\epsilon, k)$ から特定の波数(k_1)における波数分布 $I(\epsilon)_{k=k_1}$ を切り出すことで各エネルギー固有値に対する波数を決定した。図 5.6 の(c)に例として $T=15 \text{ K}$ における光電子スペクトル強度マッピングから切り出した $I(\epsilon)_{k=k_1}$ を示す。 $I(\epsilon)_{k=k_1}$ は Energy Distribution Curve (EDC) と呼ばれている。 $T=15 \text{ K}$ 及び 140

Kにおいて、M点付近でフェルミ面を横切る電子ポケットが存在していることがわかる。

各エネルギー ε におけるEDCから抜き出したピーク波数 $\varepsilon_{\text{peak}}$ を用いて、 ε - k 関係を図5.6の(d)にプロットした。EDCで定性的に判明していた化学ポテンシャルシフトが、図5.6(d)のプロットにより、より明瞭に確認することができる。バンドの底のエネルギーを参照すると、15 Kから140 Kになることで約6 meVのシフトを確認できる。

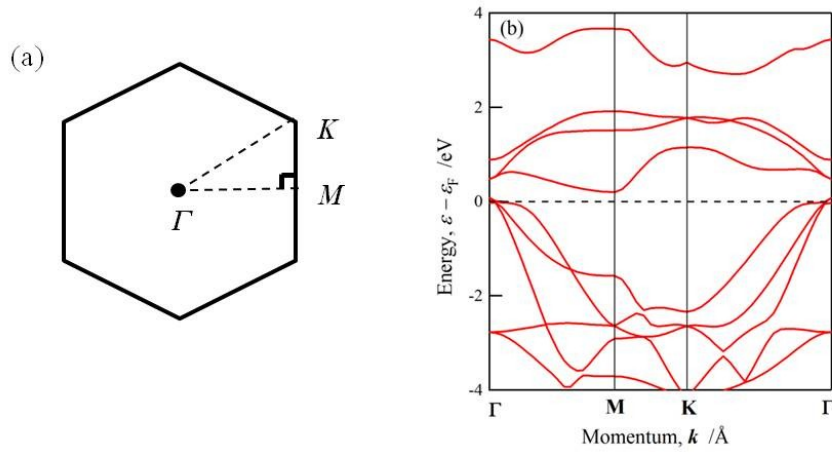


図 5.5 (a) TiS_2 の 2 次元的第一ブリルアンゾーン. (b) バンド計算から得られた ε - k 関係 (b) TiS_2 , (c) Bi_2Se_3 , (d) Bi_2Te_3 において、フェルミ面を横切るバンドの波数方向を抜き出した ε - k 関係.

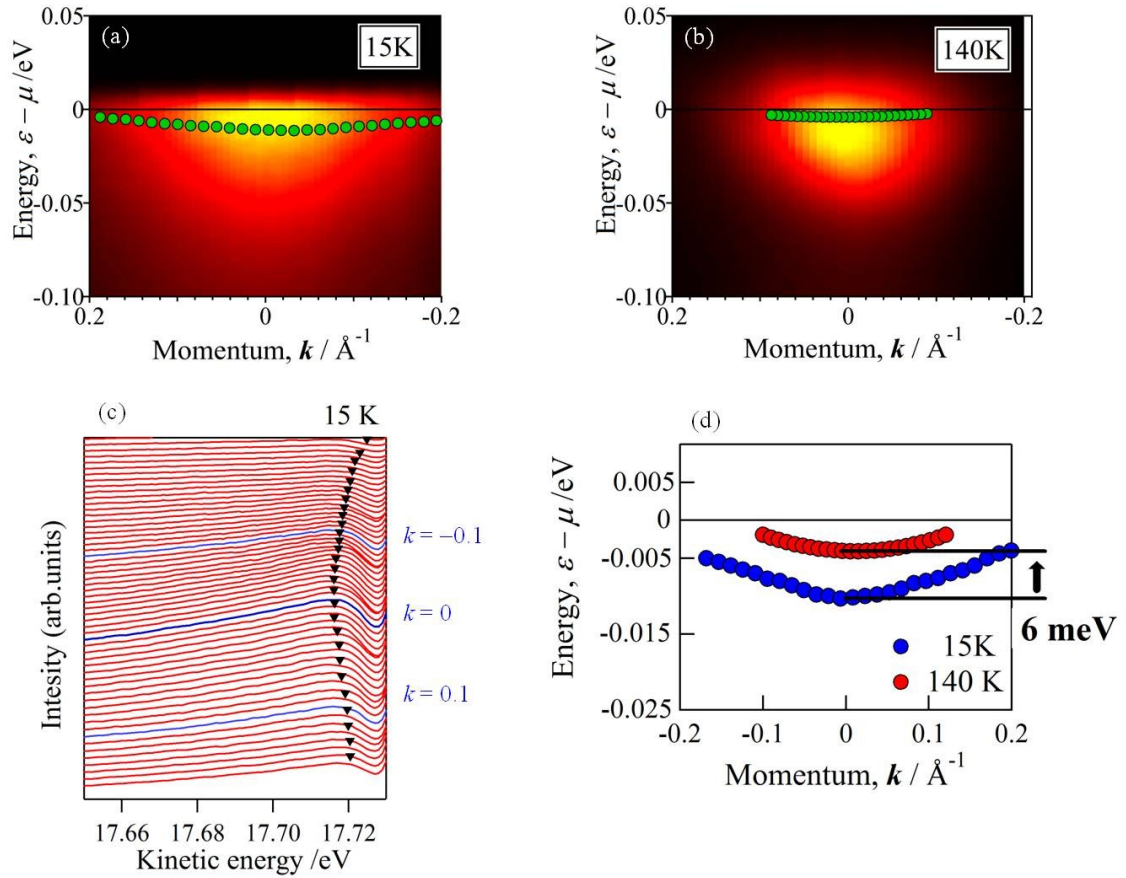


図 5.6 (a)と(b), $T = 15 \text{ K}$, $T = 140 \text{ K}$ で TiS_2 の M-K 方向に対して測定した光電子スペクトルの強度マッピング. (c) (a)のスペクトル強度マッピングから切り出した $I(\varepsilon)_{k=k_i}$. (e) 決定したエネルギー固有値から評価した ε - k 関係.

5.8 Bi_2Se_3 における化学ポテンシャルの温度依存性測定

Bi_2Se_3 は、バルク(内部)は電流を流さない絶縁体であるのに対して、表面にスピンの特殊な金属状態が現れるトポロジカル絶縁体であることが知られている。トポロジカル絶縁体の電子構造の特徴は、バルクの価電子帯とバルクの伝導帯を結ぶ表面状態のバンドが観測されることである。H. Zhang らはバルクの電子状態に表面の電子状態の摂動を加えたバンドの理論計算を行うことによって、 Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$)が Γ 点付近に X 字型の形状をした表面状態をもつトポロジカル絶縁体になることを予測した[5]。また、Y. Xia や Y. L. Chen らは、実際に、光電子分光実験によって表面状態に起因するバンドを Γ 点で観測した[6,7]。

図 5.7 の(a)と(b)に Bi_2Se_3 の 2 次元的第一ブリルアンゾーンと、H. Zhang らが計算した Bi_2Se_3 の ε - k 関係を示す[5]。また、図 5.8 の(a)と(b)に $T = 50 \text{ K}$ と $T = 150 \text{ K}$ で Γ -K 方向に対して測定した光電子スペクトルの強度マッピングを示す。測定した $T = 50 \text{ K}$, 150 K のいずれも明瞭に化学ポテンシャルを横切るバンドを観測することができる。

化学ポテンシャルシフトを定量的に見積もるために、光電子強度 $I(\varepsilon, \mathbf{k})$ から特定のエネル

ギー(ε_i)における波数分布 $I(\mathbf{k})_{\varepsilon=\varepsilon_i}$ を切り出すことで各エネルギー固有値に対する波数を決定した． $I(\mathbf{k})_{\varepsilon=\varepsilon_i}$ は Momentum Distribution Curve (MDC) と呼ばれている．図 5.8 の(c)に T=50 K における光電子スペクトル強度マッピングから切り出した MDC を示す．比較的容易にピーク位置を決定することができる．

各エネルギー ε における MDC から抜き出したピーク波数 \mathbf{k}_{peak} を用いて， ε - \mathbf{k} 関係を図 5.8 の(d)にプロットした．化学ポテンシャルシフトが，図 5.8 (d)のプロットにより，より明瞭に確認することができる．バンドのシフト量は，どの波数においても，50 K から 150 K で約 14 meV のシフトを確認できる．

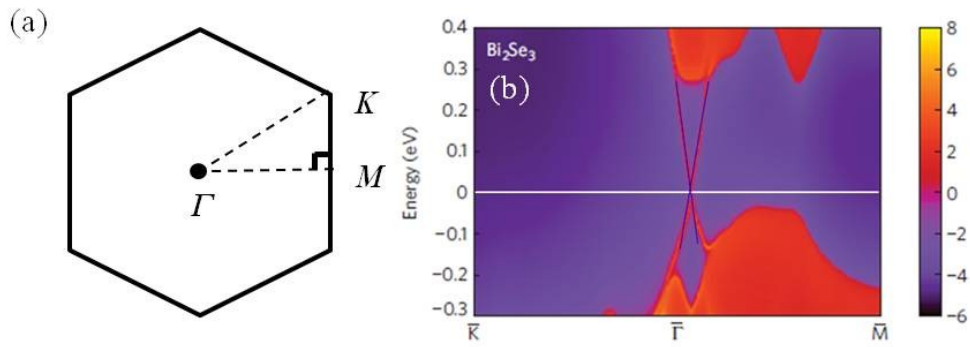


図 5.7 (a) Bi₂Se₃ の 2 次元的第一ブリルアンゾーン． (b) バンド計算から得られた ε - \mathbf{k} 関係[5]．

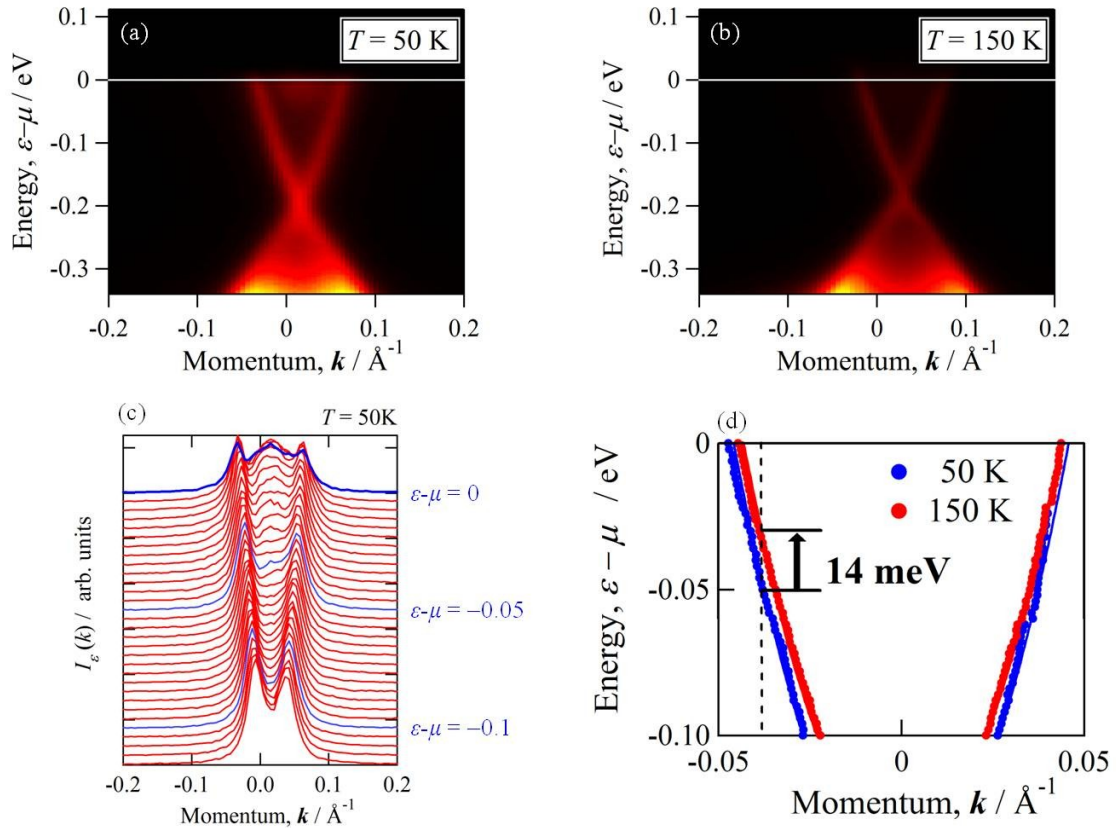


図 5.8 (a)と(b), $T = 50 \text{ K}$, $T = 150 \text{ K}$ で M-K 方向に対して測定した Bi_2Se_3 の光電子スペクトルの強度マッピング. (c) (a)のスペクトル強度マッピングから切り出した $I(\mathbf{k})_{\varepsilon=\varepsilon_l}$. (e) 決定したエネルギー固有値から評価した ε - \mathbf{k} 関係

5.9 Bi_2Te_3 における化学ポテンシャルの温度依存性測定

図 5.9 の(a)と(b)に Bi_2Te_3 の 2 次元的第一ブリルアンゾーンと, H. Zhang らが計算した Bi_2Te_3 の ε - \mathbf{k} 関係を示す[5]. また, 図 5.10 の(a)と(b)に $T = 150 \text{ K}$ と $T = 200 \text{ K}$ で Γ 点付近で測定した光電子スペクトルの強度マッピングを示す. 測定した $T = 150 \text{ K}$, 200 K のいずれも明瞭に化学ポテンシャルを横切るバンドを見ることができる.

化学ポテンシャルシフトを定量的に見積もるために, 光電子強度 $I(\varepsilon, \mathbf{k})$ から特定のエネルギー(ε_l)における波数分布 $I(\mathbf{k})_{\varepsilon=\varepsilon_l}$ を切り出すことで各エネルギー固有値に対する波数を決定した. 図 5.10 の(c)に(a)の $I(\mathbf{k})_{\varepsilon=\varepsilon_l}$ を示す.

各エネルギー ε における $I(\mathbf{k})_{\varepsilon=\varepsilon_l}$ から抜き出したピーク波数 \mathbf{k}_{peak} を用いて, ε - \mathbf{k} 関係を図 5.10 の(d)にプロットした. 化学ポテンシャルシフトが, 図 5.10 (d)のプロットにより, より明瞭に確認することができる. バンドのシフト量は, どの波数においても, 150 K から 200 K になることで約 -10 meV のシフトを確認できる.

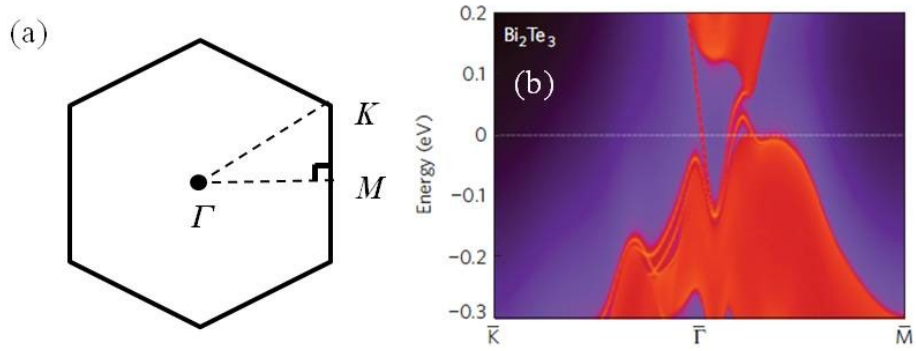


図 5.9 (a) Bi_2Te_3 の 2 次元的第一ブリルアンゾーン. (b) バンド計算から得られた ε - \mathbf{k} 関係[5].

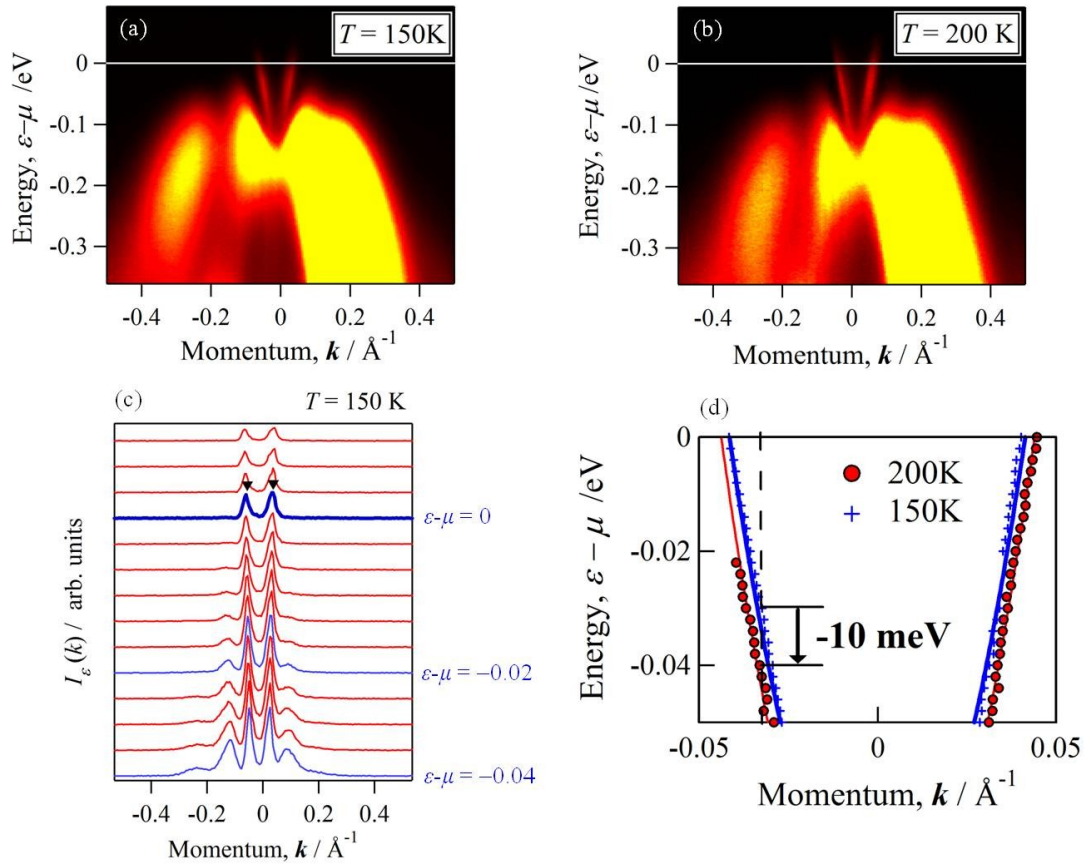


図 5.10 (a)と(b) $T = 150 \text{ K}$, $T = 200 \text{ K}$ で M-K 方向に対して測定した光電子スペクトルの強度マッピング. (c) (a)のスペクトル強度マッピングから切り出した $I(\mathbf{k})_{\varepsilon=\varepsilon_l}$. (e) 決定したエネルギー固有値から評価した ε - \mathbf{k} 関係

5.10 化学ポテンシャルの温度変化量から評価した S_μ

5.7 節から 5.9 節まで、いずれの試料も明瞭に化学ポテンシャルの温度変化量を得ることに成功した。ただし、第 4.1.5 で述べたように、任意の温度に対して化学ポテンシャルが一致したときの光電子スペクトルが観測されるので、温度変化に伴い化学ポテンシャル μ が動く方向は、観測されるスペクトルの動く方向とは逆方向である。このことを踏まえ、図 5.6, 5.8, 5.10 の化学ポテンシャルの温度変化量は以下の表 5.1 になる。

表 5.1 化学ポテンシャルの変化量

| 材料名 | 化学ポテンシャルの温度変化量 |
|---------------------------------|---|
| TiS ₂ | $\mu(140\text{ K}) - \mu(15\text{ K}) = -6\text{ meV}$ |
| Bi ₂ Se ₃ | $\mu(150\text{ K}) - \mu(50\text{ K}) = -14\text{ meV}$ |
| Bi ₂ Te ₃ | $\mu(200\text{ K}) - \mu(150\text{ K}) = 10\text{ meV}$ |

光電子分光において、フェルミエネルギーを決定するためには、絶対零度 0 K における光電子スペクトルを得る必要がある。0 K に近い低温で測定することは不可能ではないが、技術的に困難である。従って、(5.1)式において、化学ポテンシャルの温度変化によって生み出されるゼーベック係数への寄与 S_μ を直接算出することは出来ない。しかし、本研究で得られた試料に関しては、間接的に S_μ を算出することはできる。図 5.3 で示しているように、測定したすべての試料に対して、光電子分光を測定した最高温度 T_{\max} までは、ゼーベック係数の温度依存性は T の一次関数である。この特徴を考慮すると、以下の式が得られる。

$$S_\mu(T_1) = \frac{\mu(T_1) - \varepsilon_F}{|e|T_1} \approx \frac{T_1 (\mu(T_1) - \mu(T_2))}{|e| (T_1^2 - T_2^2)} \quad (5.3)$$

式(5.3)から S_μ を算出し、測定したゼーベック係数と比較した。その値を表 5.2 に示す。

表 5.2 測定した S と S_μ 及び S_μ/S

| 材料名 | 測定したゼーベック係数 | 化学ポテンシャルの温度変化の寄与 S_μ | S_μ/S |
|---------------------------------|--|---|-----------|
| TiS ₂ | $S(140\text{ K}) = -99\text{ }\mu\text{V/K}$ | $S_\mu(140\text{ K}) = -43\text{ }\mu\text{V/K}$ | 43 % |
| Bi ₂ Se ₃ | $S(150\text{ K}) = -45\text{ }\mu\text{V/K}$ | $S_\mu(150\text{ K}) = -105\text{ }\mu\text{V/K}$ | 230 % |
| Bi ₂ Te ₃ | $S(200\text{ K}) = 200\text{ }\mu\text{V/K}$ | $S_\mu(200\text{ K}) = 114\text{ }\mu\text{V/K}$ | 57 % |

TiS₂ と Bi₂Te₃ では、 S_μ は S のおよそ 50% である。この結果は、2.5.4 節で示したようにフェルミエネルギー近傍における状態密度のエネルギー依存性が ε の 1 次関数で良く近似で

き、同時にスペクトル伝導度も ε の 1 次関数で表せることを意味している。一方、 Bi_2Se_3 では、 S_μ は S に 230% もの異常な寄与を与える結果になっている。この異常な寄与は、スペクトル伝導度と状態密度のエネルギー依存性を同時に ε の 1 次関数で表せないことに起因するはずである。

5.11 簡単な電子構造モデルを使った考察

Bi_2Se_3 ではバルクは絶縁体であるが、表面が金属状態であることが知られている。結果としてバルク電子状態に現れるギャップ中において、表面状態に由来するバンドがフェルミエネルギーを横切るように存在する。また、そのバンド形状は、円すい形をしており、その形状から“ディラックコーン”と呼ばれている。

角度分解光電子分光で得られた結果を参照すると、明らかに、表面状態に由来するバンドと、バルク状態に由来するバンドが確認できる。最も重要なことは、化学ポテンシャルがバルクの伝導帯の下端に位置していることである。これらの特徴を考慮することで、ゼーベック係数における化学ポテンシャルの寄与が著しく大きくなった原因を考察する。

S_μ が大きいことは、 μ の温度依存性が大きいことを意味している。化学ポテンシャルの温度依存性は状態密度のエネルギー依存性により生み出されていることから、状態密度の特徴を調べるのが重要であろう。角度分解光電子分光で観測した電子構造を詳しく見ると、フェルミエネルギーがバルクの伝導帯の低エネルギー端に位置していることがわかる。このことは、フェルミエネルギーにおいて状態密度が極めて急激に変化することを意味している。

上記の考察が正しいことを確認するために、バルクバンドと表面状態からなる状態密度のモデルを構築し、そこから得られるゼーベック係数と化学ポテンシャルを計算した。簡便化のために、バルクバンドは単純立方格子の再隣接原子間の波動関数の重なりのみを考慮したタイト・バインディング・バンドを用いた。また、表面状態は、実験で得られたように、バルクのバンドギャップ内にディラック点を有するようにした。

図 5.11 に計算に用いた状態密度およびスペクトル伝導度を示す。また、計算により得られた化学ポテンシャルの温度依存性とゼーベック係数の温度依存性を示す。化学ポテンシャルは、明らかに、顕著な温度依存性を示している。また、そこから生み出されるゼーベック係数も極めて大きな値になっていることがわかる。先に示した実験結果と、本節に示した計算結果から、化学ポテンシャルに顕著な温度依存性を与えるためには、電子状態密度がフェルミエネルギーにおいて急激に変化することが重要であることを確認した。

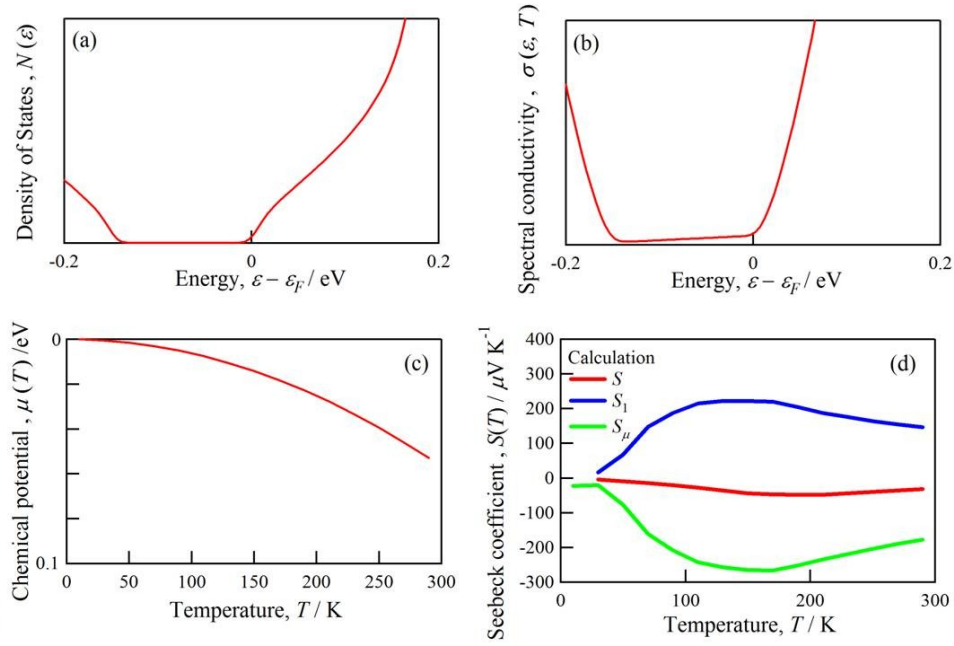


図 5.11 角度分解光電子分光から得られた電子構造の特徴を取り入れてモデル計算した Bi_2Se_3 の (a)電子状態密度 $N(\varepsilon)$ と(b)スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$. (a)と(b)を用いて, (2.8)式から計算した(c)化学ポテンシャルの温度変化と, (d)ゼーベック係数の温度依存性.

5.8 まとめ

大きなゼーベック係数を有する TiS_2 および Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) に対して, 高分解能角度分解光電子分光測定を行い, 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. 得られた化学ポテンシャルの温度変化を用いて, 化学ポテンシャルの温度変化によって生みだされる S_μ を評価したところ, TiS_2 では $S_\mu/S = 43\%$, Bi_2Te_3 では $S_\mu/S = 57\%$, Bi_2Se_3 では $S_\mu/S = 230\%$ を得た.

スペクトル伝導度および状態密度をフェルミエネルギー近傍でエネルギーの 1 次関数に近似すると $S_\mu/S = 50\%$ が得られる. TiS_2 と Bi_2Te_3 で観測された値は, この値に近いが, 実際に, 電子構造も上述の特徴を有していることを確認した. 一方, Bi_2Se_3 で評価される異常な値を理解するために, 簡単な電子構造のモデルを使って S_μ と S を計算した結果, 実験で評価した値を定性的に説明できた.

3.2 節に示した A 因子計算では, 化学ポテンシャルがギャップ内に存在する方が良いことが示唆されている. 十分に大きなキャリア濃度を保ちつつ, 化学ポテンシャルをバンドギャップ内に移動させるためには, 化学ポテンシャルが顕著な温度依存性を有している必要がある. 化学ポテンシャルの温度依存性は, フェルミエネルギー近傍の電子状態密度のエネルギー依存性で決定されることを考慮すると, 高性能熱電材料を生み出すためには, スペクトル伝導

度の制御のみならず，電子状態密度の制御も重要であると結論する．竹内により提案された指針に加え，『フェルミエネルギーにおける状態密度の急激な変化』を熱電材料の設計指針に加えるべきであると判断する．

参考文献

- [1] T. Takeuchi, Y. Toyama, and A. Yamamoto: *Mater. Trans.* **51** pp. 421-427 (2010).
- [2] H. J. Goldsmid: *Phys. Soc. London* **71** 633 (1958).
- [3] M. P. Deshpande, N. N. Pandya, and M. N. Parmar: *Turk. J. Phys.* **33** pp. 139-148 (2009).
- [4] H. Imai, Y. Shimakawa, and Y. Kubo: *Phys. Rev. B* **64** 241104 1-4 (2001).
- [5] H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S. C. Zhang: *Nature Phys.* **5** pp. 438-442 (2009).
- [6] Y. Xia, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan: *Nature Phys.* **5** pp. 398-402 (2009).
- [7] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. H. Chu, Z. K. Liu, S. K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen: *Science* **325** pp. 178-180 (2009).
- [8] A. Yamamoto, K. Ogawa, and T. Takeuchi: *Mater. Trans.* **52** pp. 1539-1545 (2011).
- [9] T. Takeuchi, A. Yamamoto, and K. Ogawa: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1314** (DOI:10.1557/opl. 2011. 513)

第 6 章 材料選定

6.1 半導体材料の電子構造計算

A 因子は与えられた電子構造から得られる ZT 値の上限値を意味していることから、大きな A 因子を示す電子構造を有する材料を見つけることが重要である。第 3 章において、大きな A 因子を得るためには、以下の条件 1 番目と 2 番目が電子構造に求められることを説明した。さらに、前の章の結果から、より大きな A 因子を得るための条件として 3 番目も重要であることがわかった。その 3 つの条件を以下に記す。

1. バンドギャップが $10k_B T$ 程度以上有する縮退半導体である。なお、ここで、 T は想定される熱電材料の利用温度を意味している。 $T = 500 \text{ K}$ であれば、少なくとも 400 から 500 meV 程度のギャップ幅が要求される。
2. ε_F 近傍から数 $k_B T$ 程度の狭いエネルギー領域に複数本のバンドが重複している。
3. バンド端における状態密度の立ち上がりが大きい。

上記の条件を満たす材料を見いだすために、フェルミ準位にギャップを有する化合物半導体[1]に着目し、FLAPW-GGA 法によりバンド計算を行った。結果を図 6.1 に示す。

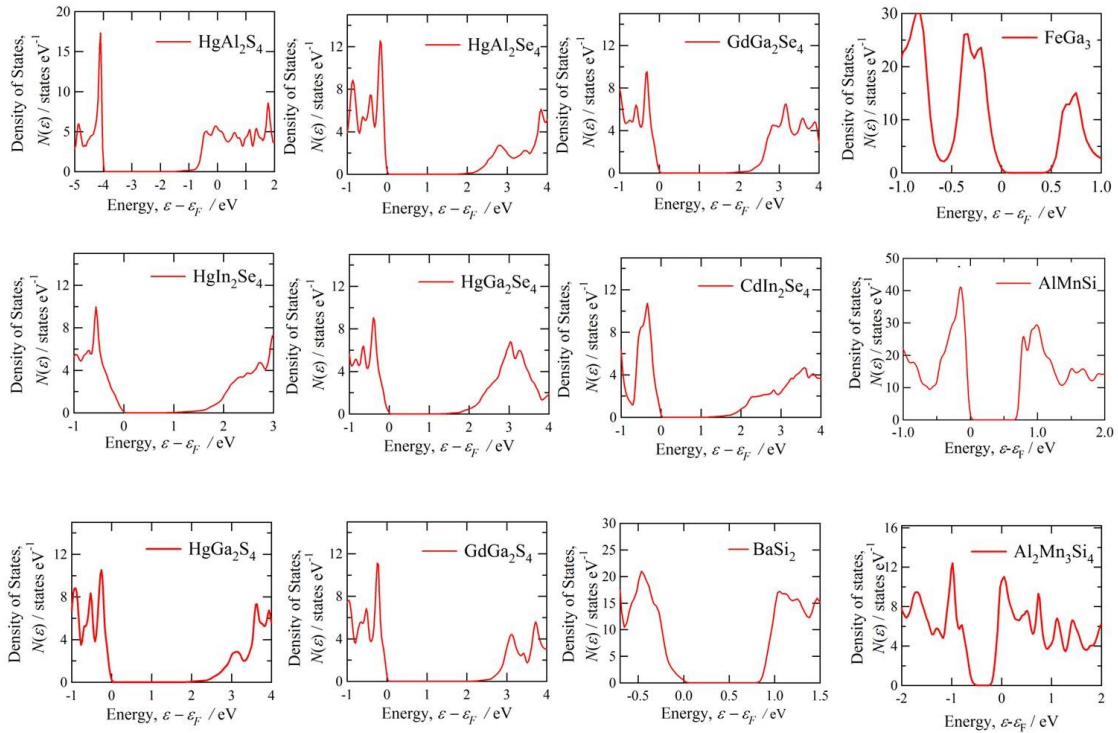


図 6.1 文献[1]に記載されていた半導体に対して、FLAPW-GGA 法で計算した電子状態密度 $N(\varepsilon)$

Al-Mn-Si C40 相($\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_4$)を除いて、いずれの材料においても、大きなギャップが生じていることがわかる。Al-Mn-Si 系 C40 相($\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_4$)についても、ギャップの幅はやや小さい ($\Delta E \sim 0.3 \text{ eV}$) が、室温付近で利用するのであれば、十分な大きさのギャップを有していると言える。

本研究では、環境調和型高性能熱電材料を開発することを目指していることから、ここで、環境調和な元素で構成される束縛条件を考慮する。この条件を明らかに満たしている相は、Al-Mn-Si C54 相と Al-Mn-Si C40 相である。そこで、本研究ではこれらの2つの相を用いて、環境調和型高性能熱電材料を開発することにした。

6.2 Al-Mn-Si C54 相

6.2.1 結晶構造の特徴

Si_2Ti 型構造(C54-phase, Pearson Symbol : $oF24$, Space group : $Fddd$) Al-Mn-Si C54 相は、単純金属元素 Al と Si が Si_2Ti の Si サイトを占有し、一方、Mn が Ti サイトを占有する。文献[2]によると、格子定数は ($a = 7.889 \text{ \AA}$, $b = 4.570 \text{ \AA}$, $c = 8.506 \text{ \AA}$)であり、結晶構造を以下の図 6.2 に示す。その構造の特徴は、遷移金属 Mn の周りを Al と Si が六角形に配位した層状構造が 4 層周期で積層していること、さらに、基本単位胞内に 6 個の原子を含むことである。

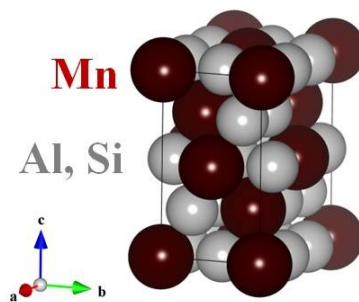


図 6.2 Al-Mn-Si C54 相の結晶構造

6.2.2 電子構造の詳細な特徴

Al-Mn-Si C54 相のバンド構造を実施するにあたり、規則構造を考えて計算をする必要がある。図 6.2 の 4 層積層構造において、上から Si-Al-Si-Al の規則性を持たせており、その時の構造（組成比は $\text{Al} : \text{Mn} : \text{Si} = 1 : 1 : 1$ である。）が最も全エネルギーが低かったことから、

その AlMnSi の構造を Al-Mn-Si C54 相の電子構造として採用した．その構造でのフェルミレベル近傍の詳細な電子構造を図 6.3 に示す．図 6.3 の(a)と(b)から，AlMnSi C54 相の電子構造を見ると，750 meV のバンドギャップをもち，尚且つ，バンド端近傍に複数本のバンドが重複していることがわかる．

価電子帯と伝導帯のバンド端近傍における状態密度のエネルギー依存性を同時に見るために，価電子帯と伝導帯のバンド端におけるエネルギーを 0 として表した図を 6.3 の(c)に示す．いずれもバンド端からの状態密度のエネルギー依存性は比較的大きいことがわかる．これは，図 6.3(b)からわかるように，バンド端近傍に作られている状態密度の成分はほぼ Mn の *d* 軌道成分であることに起因している．従って，Al-Mn-Si C54 相はキャリア濃度を適切に調節することによって，n-type と p-type とともに大きな *A* 因子を呈する良い電子構造をもつと予測される，

ちなみに，図 6.3 の(c)を拡大した(d)の図で価電子帯と伝導帯におけるバンド端からの状態密度を比較すると， $\varepsilon - \varepsilon_{\text{edge}} \sim 0.05$ eV で状態密度の大小関係が逆転してことがわかる．各々の特徴として，価電子帯の状態密度はバンド端近傍から $\varepsilon - \varepsilon_{\text{edge}} \sim 0.03$ eV を境に状態密度が大きくなり，一方，伝導帯の状態密度では，価電子帯のそれと比べて緩やかな変化であり，且つ， ε_F が $\varepsilon - \varepsilon_{\text{edge}} < 0.05$ eV のエネルギー領域では状態密度は価電子帯よりも大きいことがわかる．仮に，n-type と p-type で各々の ε_F が $\varepsilon - \varepsilon_{\text{edge}} \sim 0.05$ eV にあるとすると，化学ポテンシャルの温度依存性は，n-type よりも p-type の方が大きい．熱電材料としては，半導体材料のバンド端に僅かにキャリアを注入した方が望ましいことから，p-type の方が化学ポテンシャルの温度依存性は大きいと予測される．

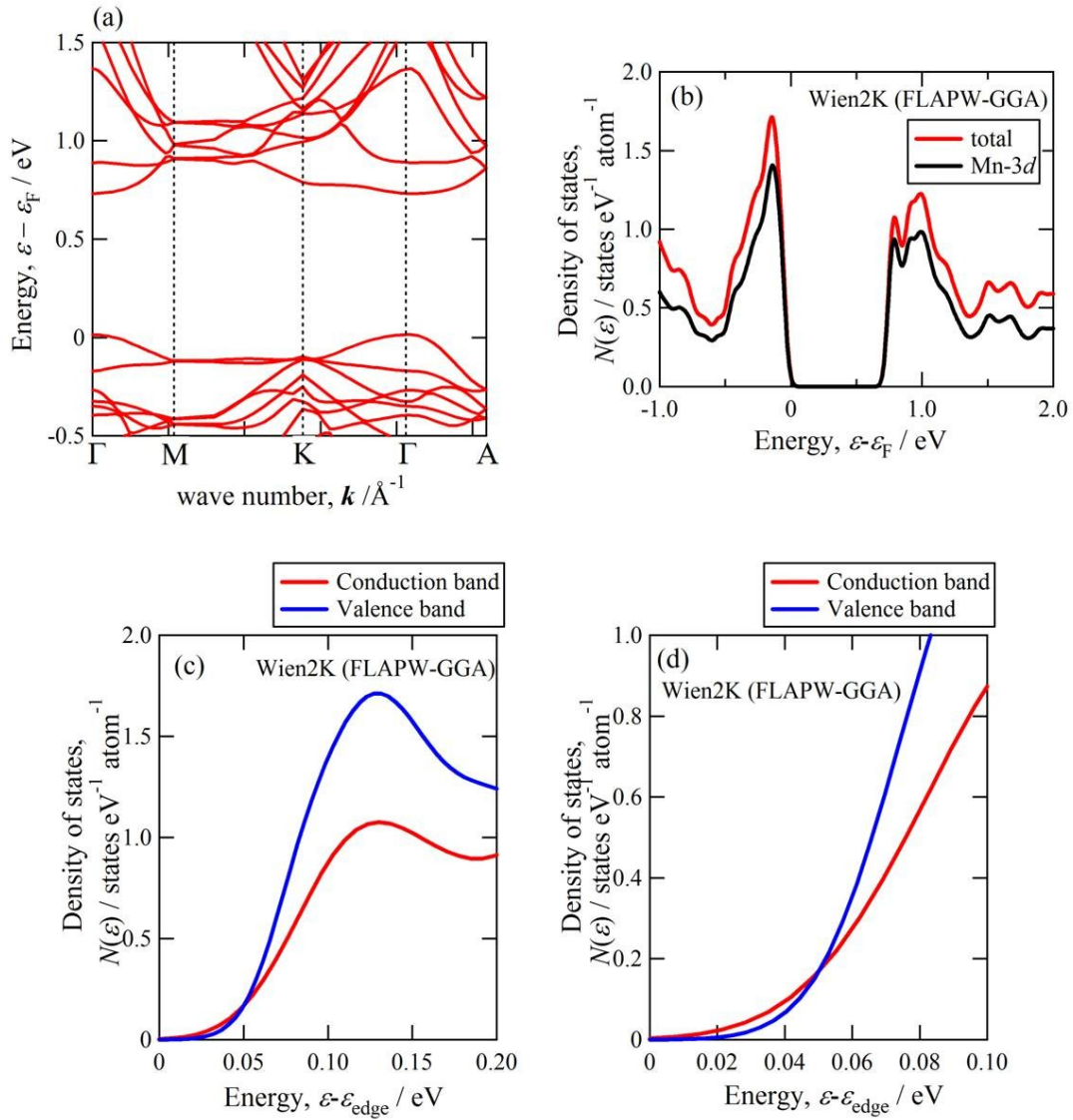


図 6.3 FLAPW-GGA 法で計算した Al-Mn-Si C54 相の(a) ε - k 関係, (b) total 電子状態密度及び Mn3d の部分状態密度. (c)及び(d) バンド端近傍の価電子帯と伝導帯における状態密度のエネルギー依存性. なお, バンド端 $\varepsilon_{\text{edge}}$ を横軸の原点としてエネルギー依存性を記載している.

6.2.3 キャリア濃度を变化させる指針

バンド理論では単位構造内で 1 つのバンドあたりに 2 個の電子を収納できる. このことから, 与えられた結晶構造におけるフェルミエネルギーを求めるためには, 単位構造あたりの総電子数を考慮すると良いと考えられる.

電子濃度は(VEC : Valence Electron Concentration)で特徴づけられ, 遷移金属化合物の場合, 単位構造あたりの遷移金属元素数が一定である化合物に対して, 遷移金属あたりの電子数が用いられることがある. チムニーラダ化合物として知られている $\text{MnSi}\gamma$ ($\gamma \sim 1.74$)では,

VEC=14 の時, 原子欠損のない場合には電子は価電子帯の d バンドまでが占有された半導体になる[3]. さらに, Fe_2VAl の系では, その熱電物性が VEC によって系統的に説明できることが知られている[4]

遷移金属化合物の Al-Mn-Si C54 相はチムニーラダ化合物のプロトタイプであることから[5,6], VEC = 14 において半導体になると予測される.

A_2TM 構造(単純金属元素 : A, 遷移金属元素 : TM)である Al-Mn-Si C54 相のキャリア濃度を調節する指針は, Al や Si を A 元素内の価電子数の異なる元素で部分置換置換する, もしくは Mn を TM 元素内の価電子数の異なる元素で部分置換することである.

6.3 Al-Mn-Si C40 相

6.3.1 結晶構造の特徴

Si_2Cr 型構造(C40-phase, Pearson Symbol : $hP9$, Space group : $P6_222$) Al-Mn-Si C40 相は, 単純金属元素 Al と Si が Si_2Ti の Si サイトを占有し, 一方, Mn が Cr サイトを占有する. 文献[2]によると, 格子定数は ($a = 4.483 \text{ \AA}$, $b = 4.483 \text{ \AA}$, $c = 6.451 \text{ \AA}$)であり, 結晶構造を以下の図 6.4 の(a)に示す. なお, 構造の特徴を見やすくするために, $3 \times 3 \times 1$ の超格子構造を図 6.4 の(b)に示す. その構造の特徴は, 遷移金属 Mn の周りを Al と Si が六角形に配位した層状構造が積層しており, C54 相と同じ特徴を有している. ただし, C54 相では 4 層周期であったのに対して, C40 相は 3 層周期になっていることに相違点がある. また, C40 相は基本単位胞内に 9 個の原子を含んでおり, C54 相より多いことも特徴である.

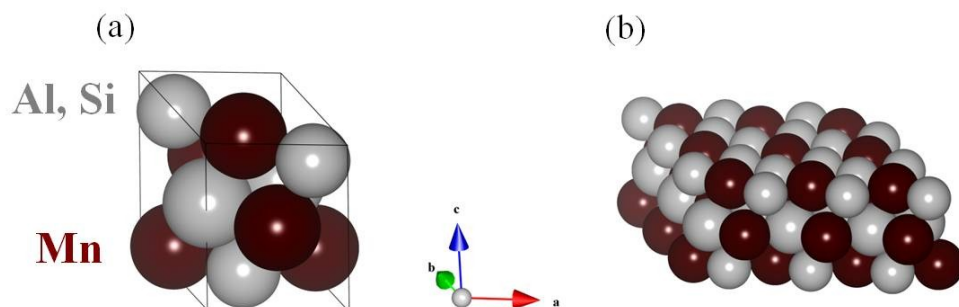


図 6.4 Al-Mn-Si C40 相の結晶構造. (a)基本単位胞と(b) $3 \times 3 \times 1$ の超格子構造

6.3.2 電子構造の詳細な特徴

Al-Mn-Si C40 相のバンド構造を実施するにあたり, 図 6.4 の 3 層積層構造において, 上から Si-Al-Si の規則性を持たせており, その時の構造(組成比は Al : Mn : Si = 2 : 3 : 4 である.) が最も全エネルギーが低かったことから, その $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_4$ を Al-Mn-Si C40 相の電子構造として採用した. その構造でのフェルミレベル近傍の詳細な電子構造を図 6.5 に示す. 図 6.5 の(a)と(b)から, AlMnSi C40 相の電子構造を見ると, 300 meV のバンドギャップをもっている.

価電子帯と伝導帯のバンド端近傍における状態密度のエネルギー依存性を同時に見るために, 価電子帯と伝導帯のバンド端におけるエネルギーを 0 として表した図を 6.3 (c) に示す. いずれもバンド端近傍に作られている状態密度の成分はほぼ Mn の d 軌道成分であるが, 重複している分散が伝導帯側の方が多くことに起因し, バンド端から 0.4 eV までの広いエネルギー領域にわたって伝導帯の方が明らかにエネルギー依存性は大きい. 従って, n -type の方が高い熱電特性が期待できる電子構造をもっていることが確認される. さらに, バンド端近傍からの急激な状態密度の変化は, バンド端近傍に複数本のバンドが重複していることも意味する.

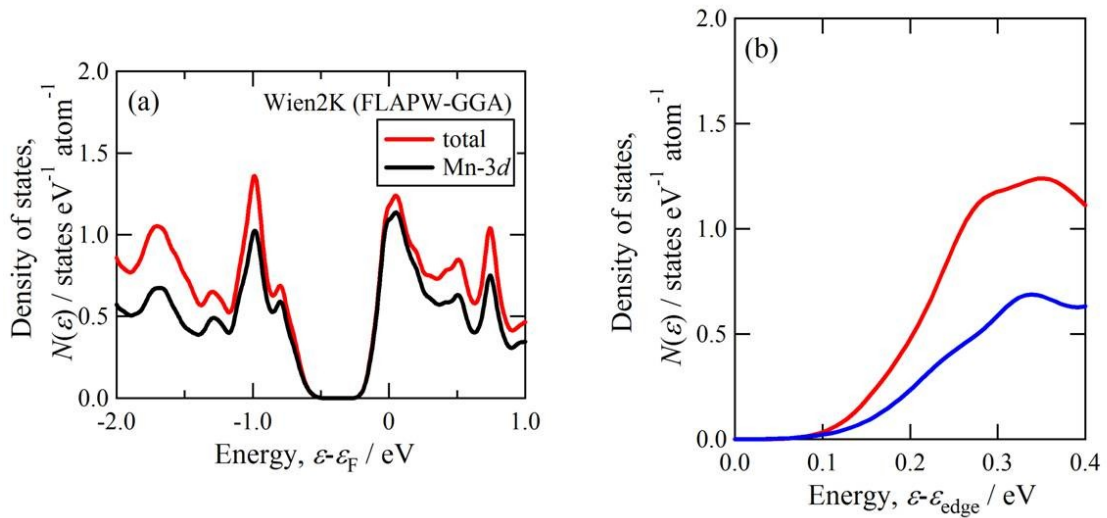


図 6.5 (a) FLAPW-GGA 法で計算した Al-Mn-Si C40 相の total 電子状態密度及び Mn3d の部分状態密度. (b) バンド端近傍の価電子帯と伝導帯における状態密度のエネルギー依存性. なお, 横軸はバンド端を原点としてエネルギー依存性を記載している.

6.3.3 キャリア濃度を变化させる指針

C40 相もチムニーラダ化合物に属する物質であることから、遷移金属当たりの価電子数を表す VEC = 14 で半導体になると考えられるが、 $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_4$ C40 相では VEC = 14.33 であることから、伝導帯のキャリアが多く導入された組成であることがわかる。それは電子構造からも確認される。熱電材料では ε_F がバンド端から僅かにキャリアが注入された状態が望ましいことから、電子数を減らす必要がある。その指針として、Al や Si を価電子数の少ない元素で部分置換する、もしくは Mn で部分置換することである。

6.4 まとめ

A 因子は与えられた電子構造から得られる ZT 値の上限値を意味していることから、大きな A 因子を示す電子構造を有する材料を見つけることが重要である。第 3 章において、大きな A 因子を得るためには、以下の 3 つの条件が電子構造に求められることを説明した。

1. バンドギャップが $10k_B T$ 程度以上有する縮退半導体である。なお、ここで、 T は想定される熱電材料の利用温度を意味している。 $T = 500 \text{ K}$ であれば、少なくとも 400 から 500 meV 程度のギャップ幅が要求される。
2. ε_F 近傍から数 $k_B T$ 程度の狭いエネルギー領域に複数本のバンドが重複している。
3. バンド端における状態密度の立ち上がりが大きい。

その結果、上記の条件を満たし、尚且つ、環境調和な元素で構成される条件を満足する材料として、Al-Mn-Si C54 相が良いことがわかった。また、Al-Mn-Si C40 相は、300 meV のギャップを有しており、1 の条件を満足していないものの、十分な大きさのギャップであることから、この材料も有望であると判断した。

参考文献

- [1] Physico-chemical properties of semiconductors
- [2] P. Villars, Pearson's Handbook Desk Edition
- [3] H. Nowotny : L. R. Eyring and M. O'Keefe, Editors : "*The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*" , North-Holland, Amsterdam 223 (1970).
- [4] K.Soda, S. Harada, M. Kato, S. Yagi, M. Inukai, H. Miyazaki, Y. Sandaiji, Y. Tamada, S. Tamada, S. Tanaka, T. Sugiura and Y. Nishino : *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* **184** pp. 236-239 (2011).
- [5] T. Caillat, J. -P. Fleurial, A. Borshchevsky, *Journal of Alloys and Compounds*, **252**, pp.12-15 (1997).
- [6] W. B. Peason, *Acta Crystallogr. B*, **26**, pp.1044-1046 (1970).

第 7 章 Al-Mn-Si 系 C54 相熱電材料の開発

7.1 はじめに

Al-Mn-Si C54 相の単相領域及びその試料の熱電物性は外山らにより報告されている [1,2,3]. C54 相が得られる組成を示した組成図を図 7.1 に, その XRD パターンを図 7.2 に示す. 外山らによると, Al : Mn : Si = 1 : 1 : 1 の組成でなく, 僅かに Al が少ない Al : Mn : Si = 32 : 34 : 34 の組成比で単相が得られている. また, Al-Mn-Si C54 相の単相生成領域は非常に狭く, 構成元素の比をわずか 1 at.% 変化させた組成において, 第 2 相が析出することが報告されている.

$\text{Al}_{32}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{34}$ の組成で得られる C54 相単相のゼーベック係数を図 7.3(a) に示す. ゼーベック係数は全温度領域にわたり負の値を示している. また, $T = 400 \text{ K}$ で最大値 $|S| = 320 \mu\text{V} / \text{K}$ を示していることがわかる. 一方, $\text{Al}_{33}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{33}$ の組成で作製された試料は, ごく僅かな不純物が析出しているが, ゼーベック係数の値は全温度領域にわたり正に変化している. ごく僅かな組成変化により, フェルミ準位が伝導帯から価電子帯に移動したことを反映していると思われる. また, ゼーベック係数の最大値は, $\text{Al}_{32}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{34}$ の組成で得られる C54 相単相試料と同程度に大きく, $T = 490 \text{ K}$ において最大値 $|S| = 330 \mu\text{V} / \text{K}$ を呈する. ただし, いずれの試料においても 500 K 以上の高温域においてゼーベック係数の低下が確認される. このことは, バンドギャップの幅が第一原理計算で予測された値よりも小さい可能性を示唆している.

図 7.3(b) に示すように, この 2 つの試料はいずれも $5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ を越える大きな残留抵抗を有している. 電気抵抗率の値は温度上昇に伴って緩やかに増大し, 450 K 付近で最大値を示した後, 減少している. 電気抵抗率の温度係数が正から負に変化していることから, フェルミエネルギー近傍に比較的狭いバンドギャップを有する縮退半導体であると考えられる. 残留抵抗の値が大きく, 電気抵抗の温度依存性は顕著ではない. このことは, 試料内に不規則性が存在していることを示唆している.

図 7.3(c) に示すように, 熱伝導度の値は室温付近において, $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度の大きさを示している. この値は, 熱電材料としては致命的に大きい. ビーデマン・フランツ則を用いて大まかに電子熱伝導度の寄与を計算すると, その値は $0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以下であることから, 大きな熱伝導度は格子熱伝導度に支配されていることが理解される.

300 K 以上の高温において熱伝導度がほぼ一定であると仮定した場合, $\text{Al}_{32}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{34}$ では 500 K において $ZT \sim 0.07$ を示すと試算される. また, $\text{Al}_{33}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{33}$ では 400 K において $ZT \sim 0.02$ が得られる. このとき, A 因子と B 因子はそれぞれ 4.5 と 0.07 , および, 4.1 と 0.02 になっている. A 因子の値をみるかぎり, C54 相で得られる電子構造を利用すれば, ZT を最

大で4程度まで大きくすることができると判断される。一方、 B 因子は明らかに小さく、Al-Mn-Si 系 C54 相の熱電材料としての高性能化するためには、 A 因子に影響を与えずに B 因子を大きくすることが必須である。

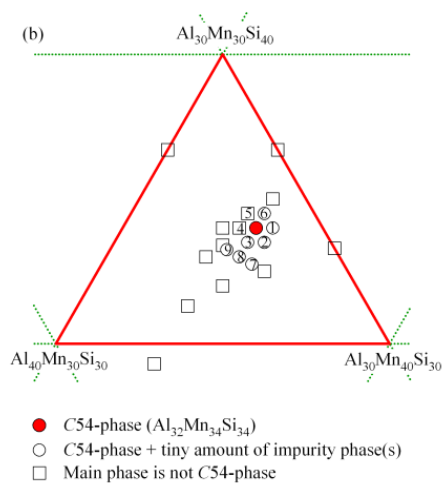


図 7.1 Al-Mn-Si C54 相の单相生成領域 [1,2]. Al:Mn:Si = 32:34:34 で单相が得られているが、この組成から僅かに組成を変化させただけで、第 2 相の析出が見られている

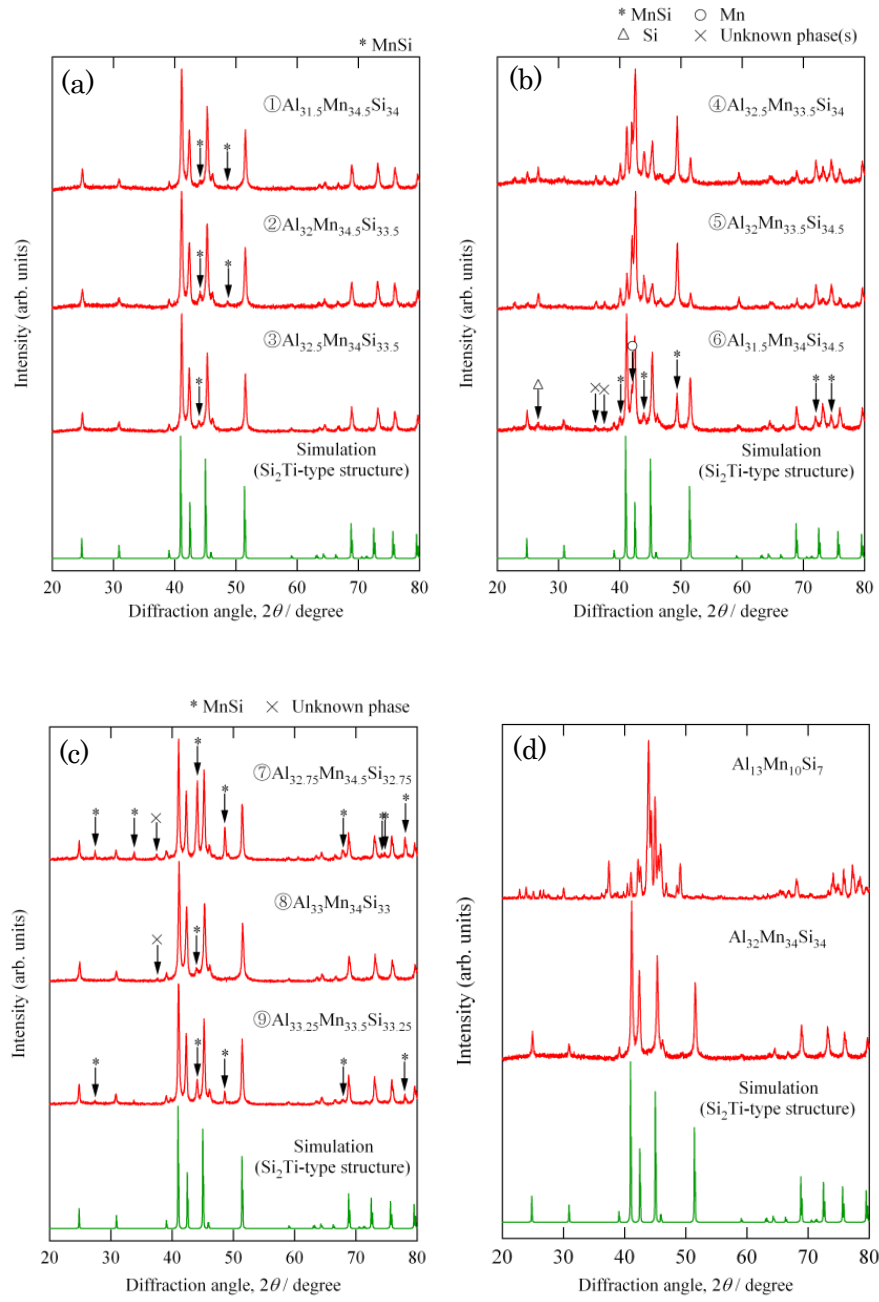


図 7.2 (a)~(d)Al, Mn, 及び Si の濃度比を変化させた試料で観測した粉末 XRD パターン

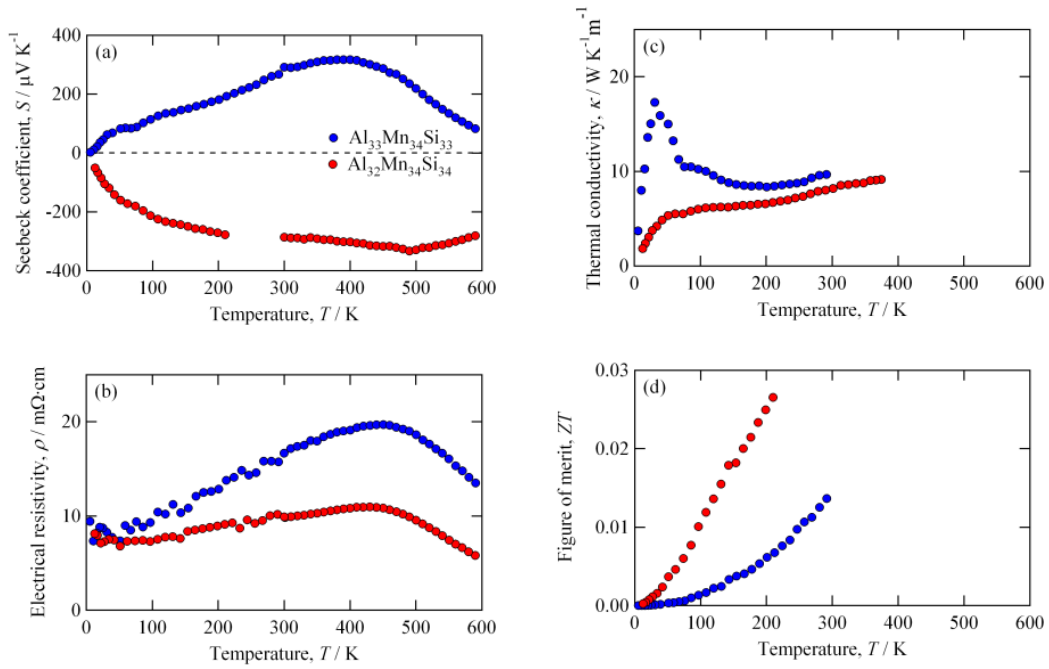


図 7.3 $\text{Al}_{32}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{34}$ と $\text{Al}_{33}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{33}$ の (a)ゼーベック係数の温度依存性, (b)電気抵抗率の温度依存性, (c)熱伝導度の温度依存性, および, (d) ZT の温度依存性[1,2].

7.2 Al-Mn-Si C54 相熱電材料の ZT を増大する指針

Al-Mn-Si C54 相の A 因子を維持したまま, B 因子を増大させる手法として, 構成元素を重元素で部分置換することが有効であると判断した. 以下にその理由を述べる.

規則性が高い結晶では, 一般的に, 電子の平均自由行程が長くなっている. このような結晶に対して構成元素を重元素で部分置換した場合, フォノンの散乱確率が増大することで格子熱伝導度が低減される. しかし, 同時に, 電子散乱確率も増大され, 電気抵抗率の増加を招く. その結果, この場合には $B = 1 / (1 + \kappa_{\text{lat}} / \kappa_{\text{el}})$ が著しく大きくなることができない.

Al-Mn-Si C54 相では, 電子の平均自由行程はすでに限界 (Ioffe-Regel-Mott 極限 [4]) 近くまで短くなっているが, 格子の熱伝導度はまだ十分に短くなる余地を残している. このことは, 温度依存性の少ない電気抵抗率と, 低温にピークを有する格子熱伝導度から容易に理解される. このような特殊な状況下において, 構成元素を重元素で部分置換した場合, 電子の平均自由行程にはほとんど変化が生じないが, フォノンの平均自由行程が劇的に短くなることが予想される. すなわち, B 因子が著しく大きくなるであろう. また, 置換元素と被置換元素の質量差が大きいほど, B 因子の減少も顕著になるであろう.

一方, 電子物性は電子の平均自由行程だけでなく, 電子構造にも依存していることから,

元素置換によりフェルミ準位近傍の電子構造が変化した場合には、良好な電子物性を維持することは困難である。電子物性を決定する伝導電子のエネルギー領域が化学ポテンシャル μ から高々 $10 k_B T$ であることを考慮すると、置換する重元素として、このエネルギー領域内に不純物準位を形成しない元素を選定すれば、電子物性は変化しないはずである。

バンド計算の結果を参照すると、バンドギャップ近傍におけるバンドの大半は d 軌道を主成分とするバンドであり、 s , p 軌道の寄与は無視できるくらい小さい。また、 s , p 軌道は元素の種類に依らず、コヒーレントな“ほぼ自由電子的バンド”を形成することからも、それらの元素による不純物準位の形成を考慮する必要はないと判断される。一方、遷移金属元素 Mn を遷移金属の重元素で置換する場合、 d 軌道は波動関数が空間的に広がっていないことから、置換元素の d 軌道は不純物準位を形成するであろう。遷移金属元素を置換に用いるのであれば、その d 軌道を主成分とした不純物準位を同定する必要があると判断される。

7.3 部分置換する重元素の選定及び固溶限の特定

7.3.1 単純金属元素の部分置換

本研究では、まず、単純金属元素である Al と Si を同族元素で置換することを試みた。Al の同族元素として Ga と In を用いた。また、Si を、Ge および Sn で部分置換した。

図 7.4 に Ga あるいは In で Al を 1 at.% だけ置き換えた試料と、同様に Ge あるいは Sn に Si を 1 at.% だけ置き換えた試料の粉末 X 線回折パターンを示す。いずれの試料においても明らかに第 2 相が析出していることがわかる。この結果からこれらのサイトでは原子量の大きな単純金属元素は置換元素として適切ではないと判断した。

C54 相は Ga-Ru 系や Al-Ru 系でも安定相として存在している。このことを考慮すると、Al を Ga に置換しても C54 相の安定性が変化しないように予想されるが、実験的には第 2 相の析出が生じてしまった。おそらく、C54 相の近傍には、C54 相と比較的近い自由エネルギーを有した結晶相が存在し、それらとの競合により各相の単相領域が決定されていると考えられる。実際に、C54 相と類似の結晶構造を有する相として、C40 相、C11b 相、チムニーラダー相などが知られている。不純物相として C40 相が析出していることから、この考察が妥当であると判断される。

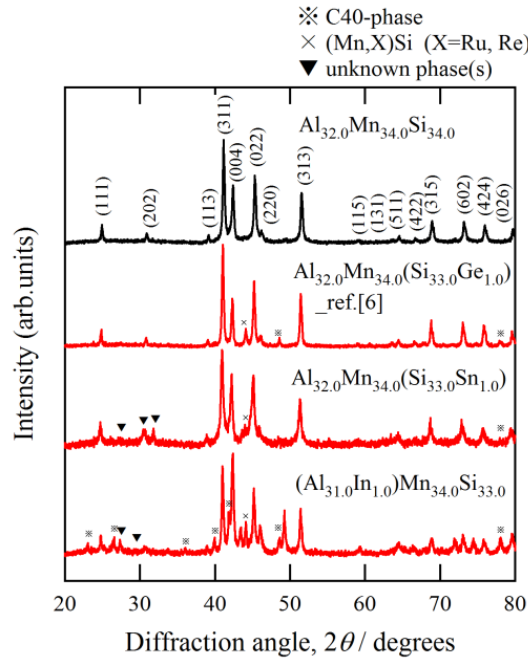


図 7.4 $\text{Al}_{32}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{34}$ に対して、Si を Ge で 1 at. % 置換した試料[2]、Si を Sn で 1 at. % 置換した試料、及び Al を In で 1 at. % 置換した試料の XRD パターン

7.3.2 Mn の重元素による部分置換

■置換に用いる元素の選択（不純物準位の計算）

Al_2Ru , Ga_2Ru は Al-Mn-Si C54 相と同じ結晶構造を有していることから、Mn を Ru で部分置換できる可能性が示唆される。しかし、Ru は 4d 遷移金属元素であり、置換元素と被置換元素の質量差を大きくする観点からは、最も適切な元素であるとはいえない。より質量差を大きくするためには、5d 遷移金属元素を利用すべきであろう。毒性元素である Os, Pb, Hg と稀少な Ir, Au, Pt を除いて、Ta, W, Re が候補になると考えた。

上記の 4 元素(Ru, Ta, W, Re)で Mn を置換した際に、 d 軌道を主成分とする時不純物準位が化学ポテンシャル近傍（特にバンドギャップ内）に形成されないことを確認するために、クラスター計算を実施した。クラスター計算した際に利用したクラスター構造を図 7.5 に示す。元素置換による局所構造の変化を取り込むために、置換した元素を中心とした $2 \times 2 \times 1$ の超格子構造を単位胞として、計算量の少ない擬ポテンシャル法を利用したバンド計算を実施することで、構造を最適化した。最適化した構造から、置換元素を中心にした 37 個の元素から構成されるクラスターを抜き出した。抜き出したクラスターに対して DVX α 法を用いて、クラスター軌道を計算した。さらに、電気伝導特性に悪影響を与える可能性がある不純物準位の情報を得るために、クラスター中心の遷移金属元素の d 軌道成分を有するクラスター軌道のみを抜きだし、それらに 0.05 eV の半値幅のガウス関数でコンボリューション

ョンすることで不純物準位スペクトルを作成した．得られたスペクトルを図 7.6 に示す．

驚くべきことに，計算した元素は，いずれも，バンドギャップ内に d 軌道を主成分とした不純物準位を形成していないことがわかった．この結果から，Al-Mn-Si C54 相において Mn を Ru, Ta, W, Re で部分置換することで，電子物性に影響を与えずに格子熱伝導度を低減できると予想できる．別の言い方をすれば，大きな A 因子を維持したまま B 因子を増大させることが可能であり，結果として， ZT を著しく増大させることができるはずである．

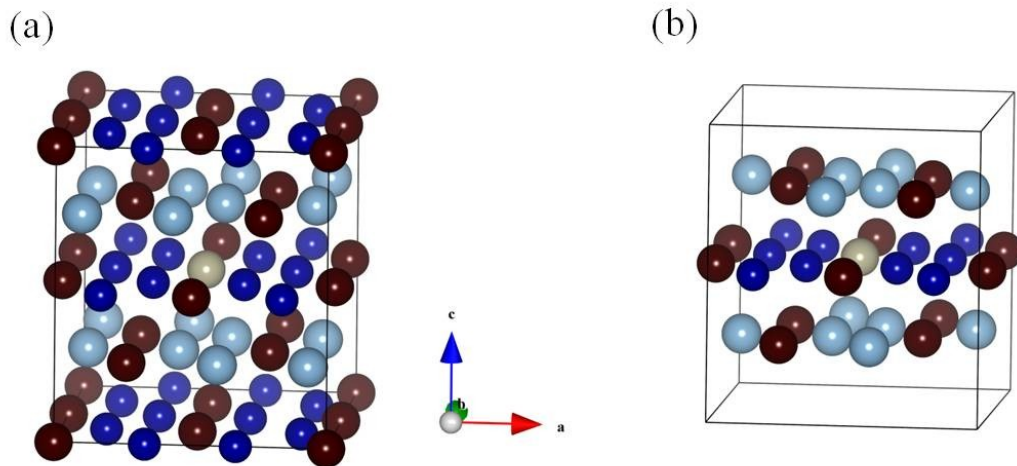


図 7.5 (a)に示した AlMnSi C54 相の $2 \times 2 \times 1$ の supercell に対して，中心の Mn を置換する元素に置き換え，PHASE を用いて構造最適化を行った．構造を最適化した後に，(b)に示した置換した元素を中心とした第 11 近接原子までのクラスターを抜き出し，クラスター計算を行った．

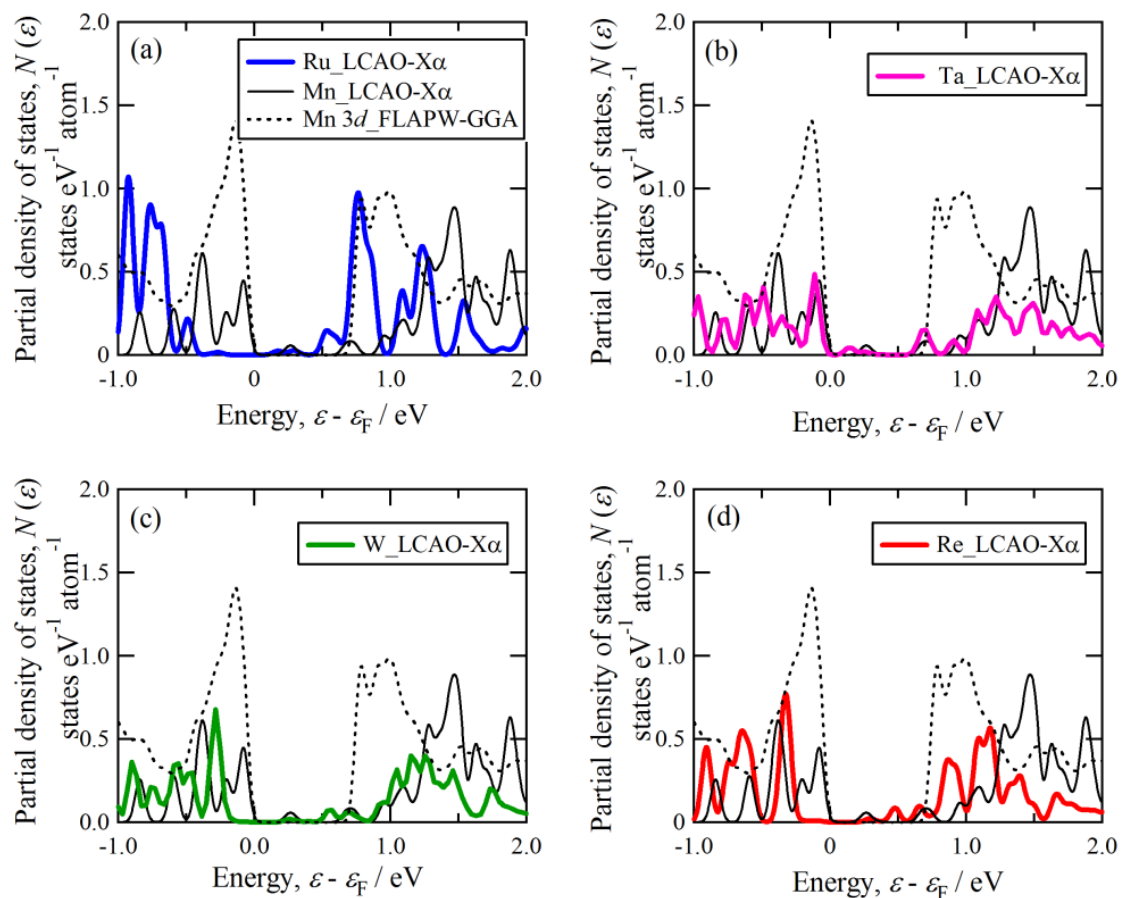


図 7.6 図 7.5 (b)のクラスター構造における中心元素 Mn を(a)Ru, (b)Ta, (c)W 及び(d)Re で置換した時の、重元素の d 軌道を主成分とした部分状態密度

■ Al-(Mn,X)-Si 系 C54 相 (X = Ru, Ta, W, Re) の単相生成領域

構成元素 Mn を重元素 Ru, Ta, W, または Re で部分置換した試料の粉末 X 線回折パターンを、それぞれ、図 7.7(a), 7.8(a), 7.9(a), および、7.10(a)に示す。Mn を Ru で部分置換した試料では、3 at. % Ru まででは不純物が比較的少ないが、それ以上では不純物の析出が顕著になっている。図 7.7(b)に示した格子定数の Ru 濃度依存性を参照すると、3 at. % Ru までは線形に増加しているのに対して、3 at. % 以上で飽和していることがわかる。これらの結果から、Al-Mn-Si-Ru C54 相における Ru の固溶限は 3 at. %であると判断される。

Al-Mn-Si C54 相の単相を得た組成 Al : Mn : Si = 33 : 33.5 : 33.5 に対して、Mn を Ta または、W で 1 at. % 置換した場合 (図 7.8(b)および図 7.9(b)に示した組成図中における①の組成)、C54 相ではなく CrSi₂ 型の C40 相が主相として得られ、C54 相は全く析出していなかった。詳細は 8 章 2 節に示すが、重元素を含まない Al-Mn-Si 合金系において、C40 相の単相領域は C54 相の単相領域と比較すると、Si 濃度が多い組成領域で安定化している。このことは、

1 at.%Mn を Ta, あるいは, W で置換した場合にも, Si 濃度の多い領域において C40 相が安定化し, 逆に Al 濃度の多い領域に C54 相の生成領域がある可能性を示唆していると考えられる. この考察が正しければ, Al 濃度を増やすことで C54 相が得られる可能性がある. そこで, Mn 濃度を 32% に固定したまま, Si 濃度を減らし, Al 濃度を増やした②と③の組成において試料を作製した.

これらの試料の粉末 X 線回折実験を行った結果, Ta を含有する試料では C54 相が全く析出せず, 1at.% Mn を Ta に置換することで C54 相がむしろ不安定化することがわかった. 一方, W 置換では②, ③へ移るにつれて C54 相の析出量が増えていた. このことは, より Al 濃度が高い側に C54 相単相の生成領域があることを示唆している. C54 相の単相領域が 1at.%W を含んだ Al-Mn-Si 合金系中に存在しているか否かについては, 残念ながら, 今回の限られたデータからは判断できない. これを明らかにするためには, 今後, さらなる試料の作製と評価が必要であるが, 本研究では, C54 相の W を含む C54 相単相生成領域を絞り込めていない.

一方, Mn を Re で置換した試料では, 1 at. % Re までは単相であるが, それ以上では明瞭に不純物が析出している. さらに, 外挿法を用いて算出した格子定数は Re 濃度の増大に伴い線形に増加し, 1 at. % 以上で飽和している. これらの結果から, Al-Mn-Si-Re 系 C54 相における Re の固溶限は 1at. % であることがわかった.

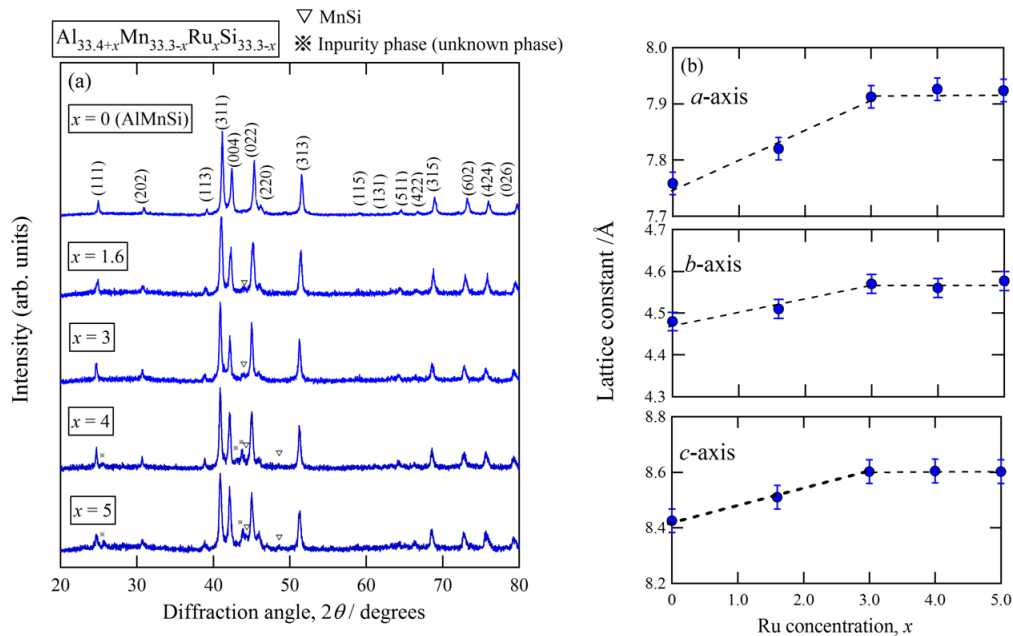


図 7.7 (a) AlMnSi C54 相に Al_2Ru を固溶させた $(\text{AlMnSi})_{100(1-x)/3}(\text{Al}_2\text{Ru})_{100x/3}$ 合金の XRD パターン. $x=3$ までの固溶では, 不純物の析出が少ないが, それ以上では顕著に析出している. (b)(a)の回折パターンから算出した格子定数.

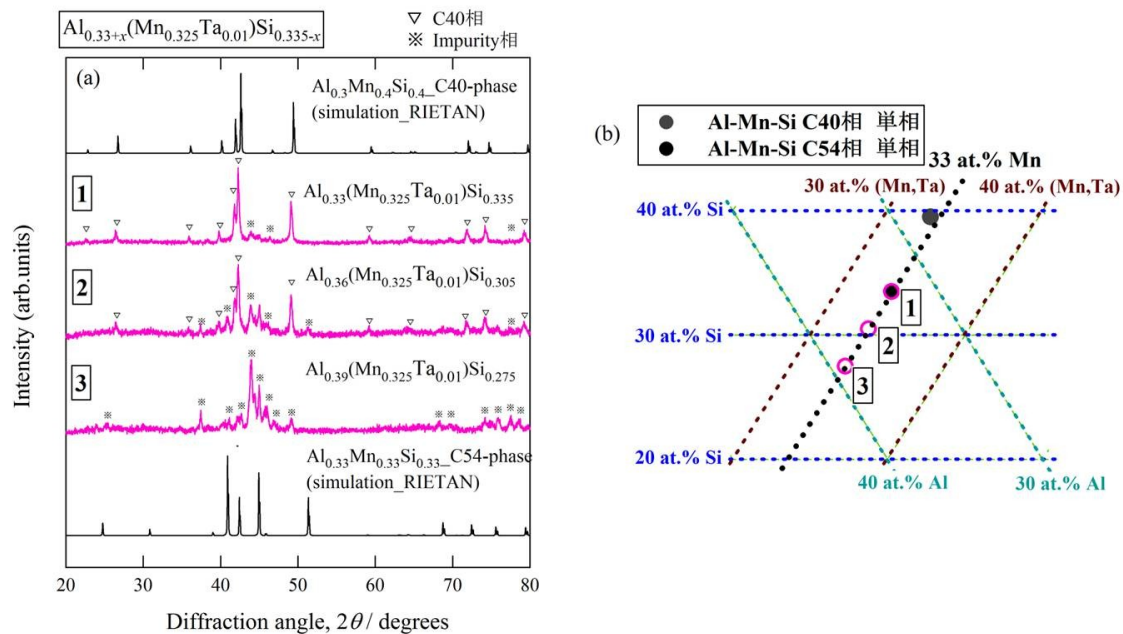


図 7.8 (a) 33.5 at.% Mn(~33 at.% Mn)のもと作製した $\text{Al}_{33+x}(\text{Mn}_{32.5}\text{Ta}_1)\text{Si}_{33.5-x}$ 合金の XRD パターン. (b)には作製した試料の組成を三元状態図に表している.

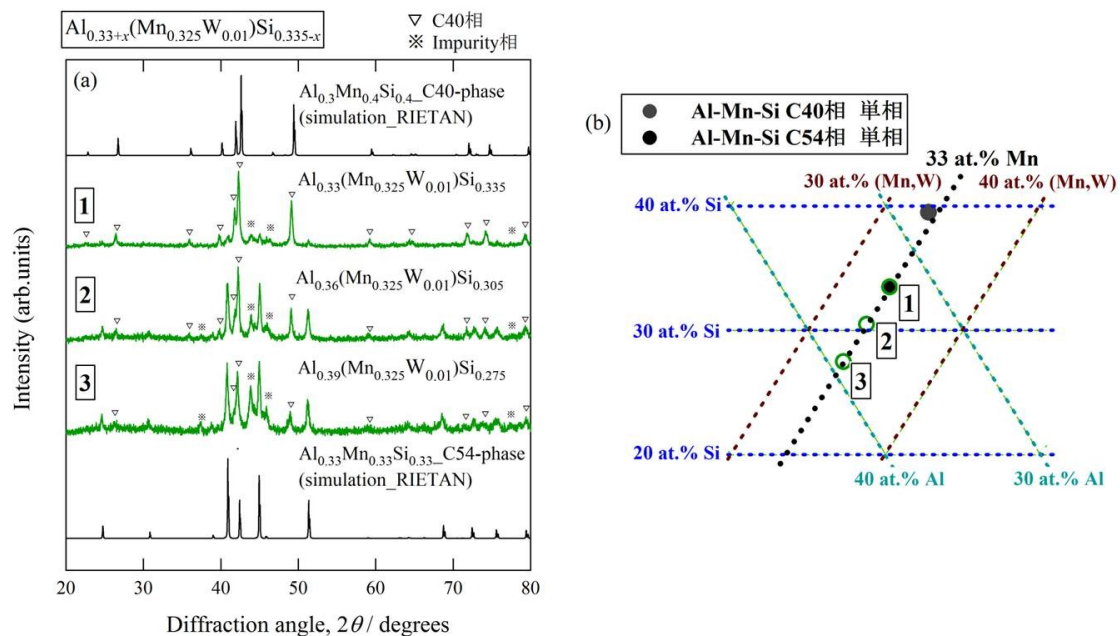


図 7.9 (a) 33.5 at.% Mn(~33 at.% Mn)のもと作製した $\text{Al}_{33+x}(\text{Mn}_{32.5}\text{W}_1)\text{Si}_{33.5-x}$ 合金の XRD パターン. (b)には作製した試料の組成を三元状態図に表している.

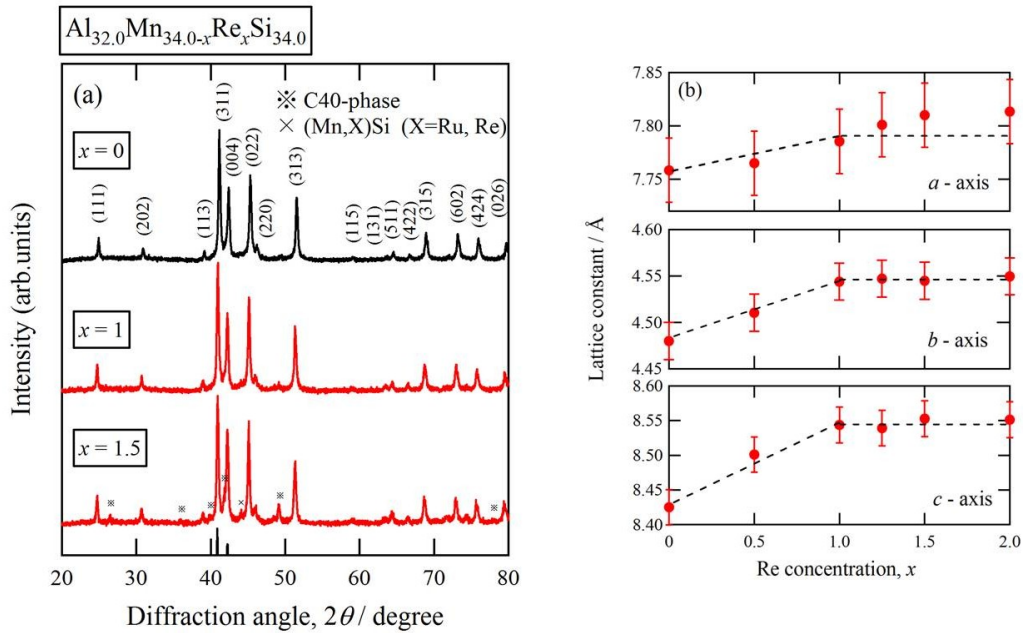


図 7.10 (a) Mn を同族の Re で部分置換した $\text{Al}_{32}(\text{Mn}_{34-x}\text{Re}_x)\text{Si}_{34}$ 合金の XRD パターン. $x=1$ まででは, C54 相の単相が得られているが, $x=1.5$ では不純物が顕著に析出している. (b) 回折パターンから算出した格子定数.

■Al-(Mn,Ru,Re)-Si 系 C54 相の単相生成領域

前節に示した実験結果により, Al-Mn-Si 系 C54 相の構成元素である Mn を Ru と Re で部分置換した際の固溶限はそれぞれ 3 at. %, 1 at. %であることがわかった. これらの置換量では格子熱伝導度を十分に低下させることができない可能性もある. したがって, C54 相中における重元素の量を増やす目的で, Ru と Re を同時に含有する試料の作製を試みた.

図 7.11 に作製した試料の粉末 X 線回折パターンを示す. また, 粉末 X 線回折パターンから同定した C54 相の単相生成領域を図 7.12 に示す. Ru と Re の固溶限は, それぞれを単独で利用した際の固溶限 (それぞれ 3 at.% と 1 at.%) よりも小さくなる可能性があると考えていたが, 驚くべきことに, Ru の固溶限を維持したまま, Re の固溶限が最大で 3 at.% まで広がっていることがわかった.

図 7.13 に 3 at.%Ru と 3 at.%Re を含有する $\text{Al}_{37.0}\text{Mn}_{27.0}\text{Ru}_{3.0}\text{Re}_{3.0}\text{Si}_{30.0}$ C54 相の走査電子顕微鏡像を示す. 極めて均質的な試料が作製できていることがわかる. さらに, 試料の組成をエネルギー分散化型 X 線分光法により調べた結果, 表 7.1 に示した通り, ほぼ仕込み組成通りの $\text{Al}_{36.1}\text{Mn}_{28.4}\text{Ru}_{3.0}\text{Re}_{3.4}\text{Si}_{29.1}$ であることがわかった. この結果は X 線回折実験から結論された $\text{Al}_{37.0}\text{Mn}_{27.0}\text{Ru}_{3.0}\text{Re}_{3.0}\text{Si}_{30.0}$ における C54 相単相生成を強く裏付けている.

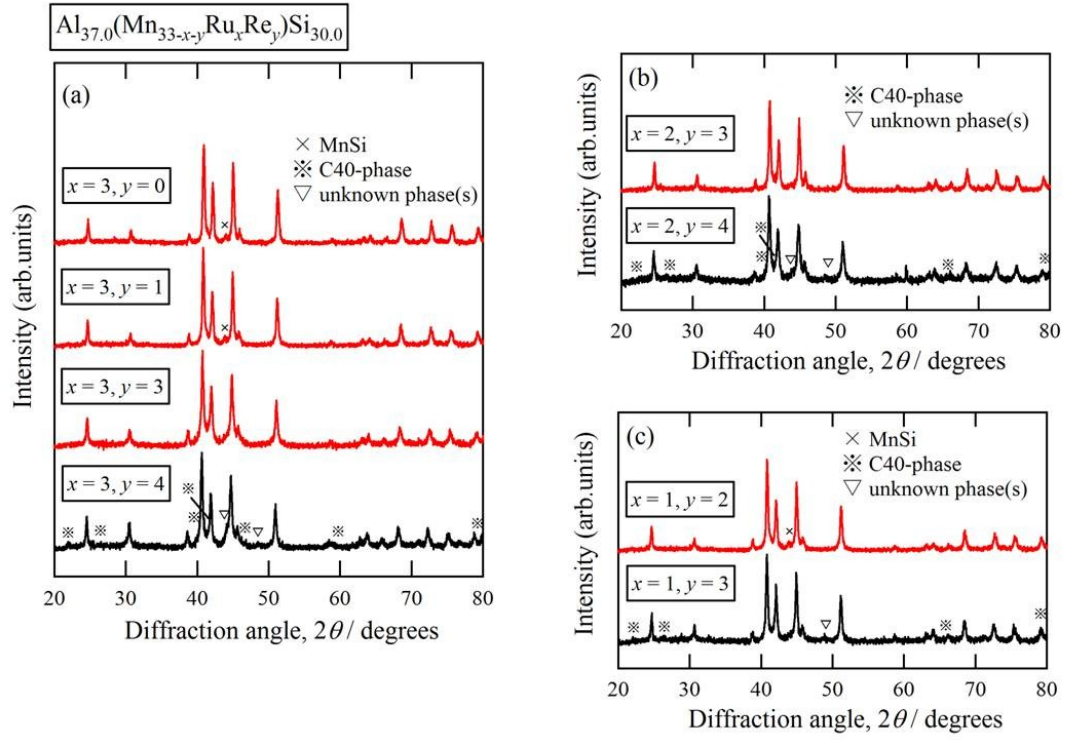


図 7.11 (a)Mn を Ru と Re で共置換した $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{33-x-y}\text{Ru}_x\text{Re}_y)\text{Si}_{30}$ の XRD パターン. (a)は Ru 単独の固溶限 $x=3$ に固定し, Re 濃度を変化させた試料, (b)は Ru 濃度を $x=2$ に固定し, Re 濃度を変化させた試料, (c) は Ru 濃度を $x=1$ に固定し, Re 濃度を変化させた試料である.

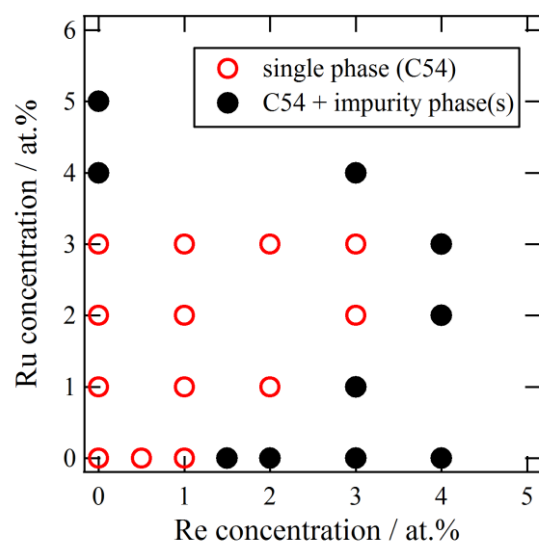


図 7.12 XRD パターンを基に，単相を得た組成を○で，一方，不純物が析出している組成を●で示している．

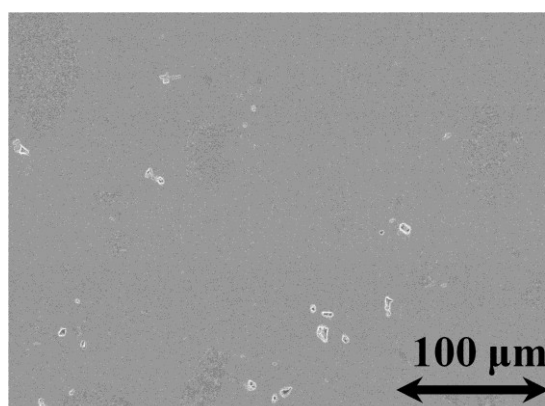


図 7.12 仕込み組成 $\text{Al}_{37.0}\text{Mn}_{27.0}\text{Ru}_{3.0}\text{Re}_{3.0}\text{Si}_{30.0}$ C54 相の SEM 像

表 7.1 $\text{Al}_{37.0}\text{Mn}_{27.0}\text{Ru}_{3.0}\text{Re}_{3.0}\text{Si}_{30.0}$ の分析組成

| | Al / at. % | Mn / at. % | Ru / at. % | Re / at. % | Si / at. % |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 仕込み組成 | 37 | 27 | 3 | 3 | 30 |
| EDS分析組成 | 36.1 | 28.4 | 3 | 3.4 | 29.1 |

7.4 Al-Mn-Si 系 C54 相におけるキャリア濃度調節

大きな A 因子を得るためには、電子構造のエネルギー依存性だけでなく、キャリア濃度を適切な量に調整する必要がある。外山らは、Al-Mn-Si 系 C54 相において組成を変化させることでキャリア濃度を変化させた。しかし、Al-Mn-Si 合金系では、C54 相の単相生成領域は極めて狭く、正のゼーベック係数を呈する試料と負のゼーベック係数を呈する試料を得ることは成功したもの、キャリア濃度を十分に制御できなかった。彼らは、Mn を Cr あるいは Fe で置換することも試み、結果として、Mn を Fe ではほとんど置換できないが、Cr では最大 2.5 at% 程度まで置換できることを報告した[2]。

本研究では、キャリア濃度を調整する目的で、まず第一段階として、外山らにより報告されている結果の検証を行った。C54 相単相が得られる $\text{Al}_{33}\text{Mn}_{33.5}\text{Si}_{33.5}$ 中の Mn を Fe あるいは Cr で置き換えた組成において試料を作製した。得られた試料の X 線回折パターンを図 7.13 に示す。X 線回折パターンからは、少なくとも 2at.% まで不純物相が析出することなく Mn を Cr で置換できることがわかる。また、Fe で Mn を置換しようと試みた試料では、明らかに、不純物相が析出しており、Al-Mn-Si 系 C54 相における Fe の固溶量は極めて小さいことがわかる。これらの結果は、前述した外山らの報告と良く一致している。

次に、Ru を 3at.% 含有する試料、3at.% Ru + 1at.% Re を含有する試料、および、3at.% Ru + 3at.% Re を含有する試料に対して、Mn の Cr あるいは Fe による部分置換を試みた。それぞれの試料に対して得られた X 線回折パターンを図 7.14～図 7.16 に示す。3at.% Ru を含有する試料では、少なくとも 2 at.% まで Mn を Cr あるいは Fe で置換できることが判明した。3at.% Ru + 1at.% Re を含有する試料においても、3at.% Ru を含有する試料と同様に、少なくとも 2 at.% まで Mn を Cr あるいは Fe で置換できることが判明した。また、3at.% Ru + 3at.% Re を含有する試料では、Cr は 2at.% まで導入可能であるが、Fe の固溶量が若干低下し、1at.% 程度に抑制されていることを確認した。

Ru を含まない試料において固溶しなかった Fe が、Ru や Re を含有する試料において固溶する理由については、現状では不明である。しかし、Fe の固溶により キャリア濃度を増大させることが可能になったことは、熱電材料の開発の観点から、特筆すべき結果であると判断する。

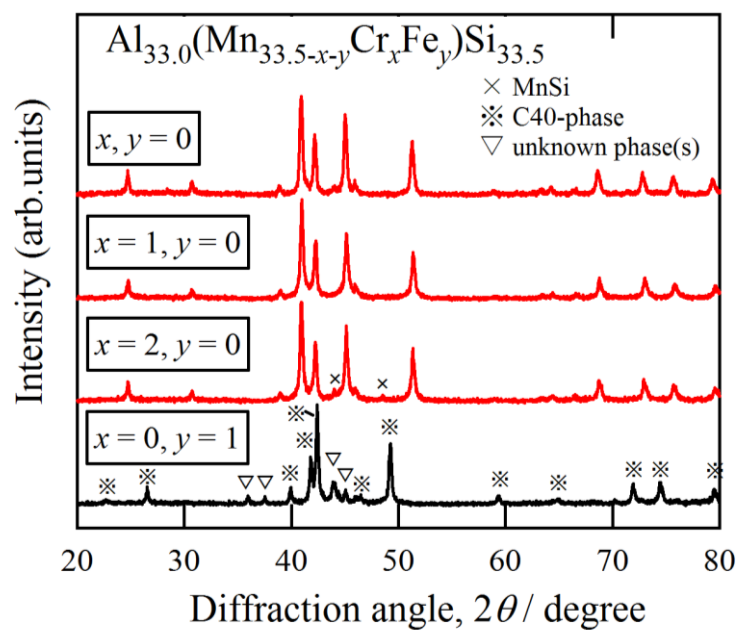


図 7.13 Mn を Cr または Fe で部分置換した $\text{Al}_{33}(\text{Mn}_{33-x-y}\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{33.5}$ の XRD パターン

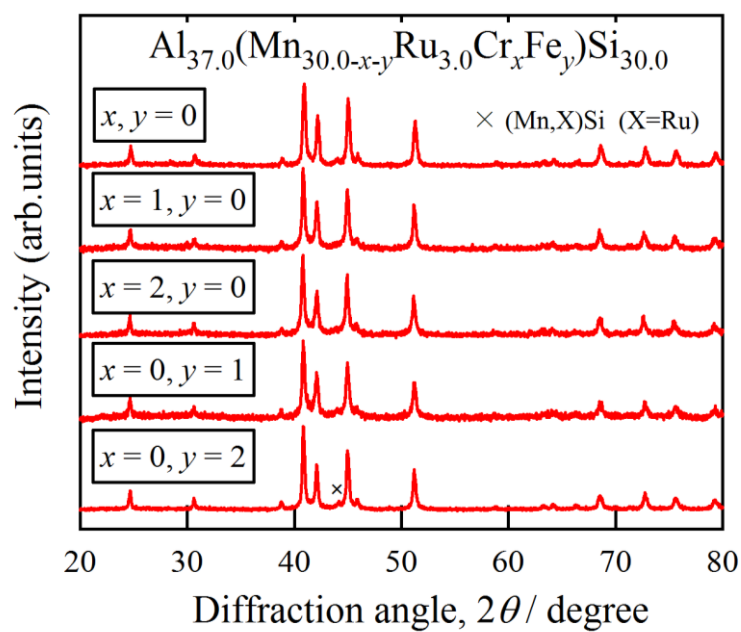


図 7.14 Mn を Cr または Fe で部分置換した $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{30-x-y}\text{Ru}_3\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{30}$ の XRD パターン

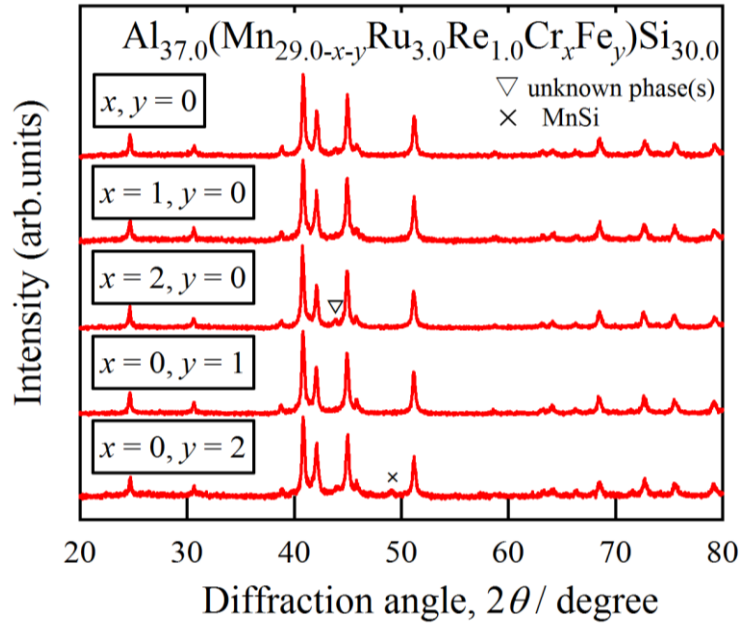


図 7.15 Mn を Cr または Fe で部分置換した $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{29-x-y}\text{Ru}_3\text{Re}_1\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{30}$ の XRD パターン

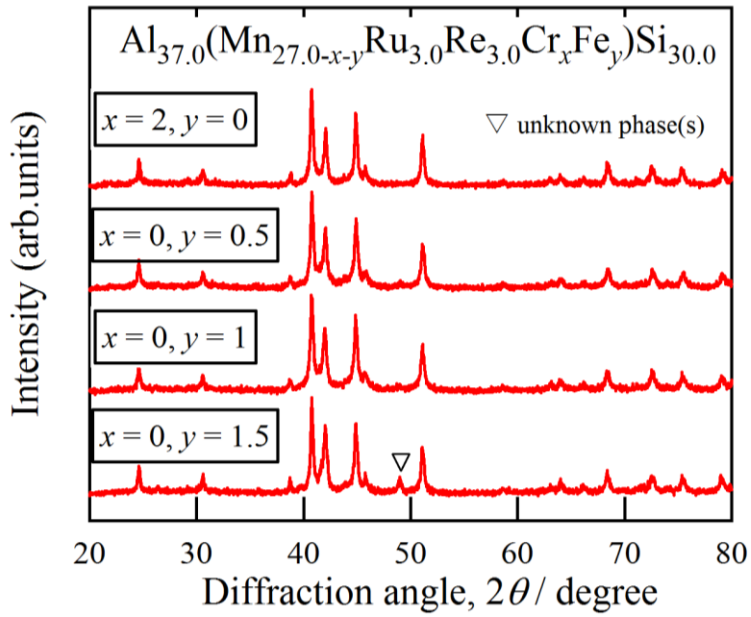


図 7.16 Mn を Cr または Fe で部分置換した $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{27-x-y}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{30}$ の XRD パターン

7.5 元素部分置換による熱電物性への影響

7.5.1 元素部分置換による格子熱伝導度の低減効果

本研究では、格子熱伝導度を低減させる目的で、Al-Mn-Si 系 C54 相の構成元素を重元素で部分置換した。Klemens によると、格子熱伝導度の低減は被置換元素と置換元素の原子量の差が大きいほど顕著になるはずである。本研究では、Mn を 3d 元素(Fe, Cr), 4d 元素(Ru), および、5d 元素(Re)で置換していることから、単純に格子熱伝導度を下げるだけでなく、Klemens により提案されている格子熱伝導度低減機構の正当性も検証することができる。なお、ヴィーデマンフランツ則から見積もった電子熱伝導度は、いずれの試料においても、 $0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以下であることから、本節で議論する熱伝導度の変化は格子熱伝導度の変化であると考えて良い。

室温 ($T=300 \text{ K}$) における熱伝導度 κ を置換元素の濃度に対してプロットし、図 7.17 に示す。置換元素が Fe あるいは Cr である場合には、熱伝導度がほとんど変化していないことがわかる。一方、Ru に置換した場合には、明らかに格子熱伝導が低下している。さらに、Re で置換した場合には、Ru で置換した場合よりも、明らかに、不純物濃度に対する格子熱伝導度の低下率が大きいことがわかる。これらの効果は、Klemens による指摘が定性的に正しいことを示唆している。Mn を Ru と Re で共置換した試料では、さらに熱伝導度が低下し、最低で $2.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の値を得ることができた。この値は、無置換試料の値 ($8.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) の約 34% になっており、置換した量が僅か 6 at.% であることを考慮すると、効果的に格子熱伝導度を低減できたと考えられる。

Klemens により提案された不純物散乱による格子熱伝導度の低減を表す式(3.5)と(3.6)の正当性を検証するために、全ての試料に対して散乱強度 Γ を計算し、熱伝導度の逆数を Γ に対してプロットし、図 7.18 に示した。(2.20)式を参照すると、 Γ と格子熱伝導度は逆比例の関係に有り、 κ^{-1} を Γ に対してプロットすると直線が得られるはずである。図 7.18 を参照すると、確かに、全てのデータが直線状に分布していることを確認できる。この解析結果から、格子熱伝導度の低減を主にもたらしめているのは不純物によるフォノンの散乱効果であると判断される。

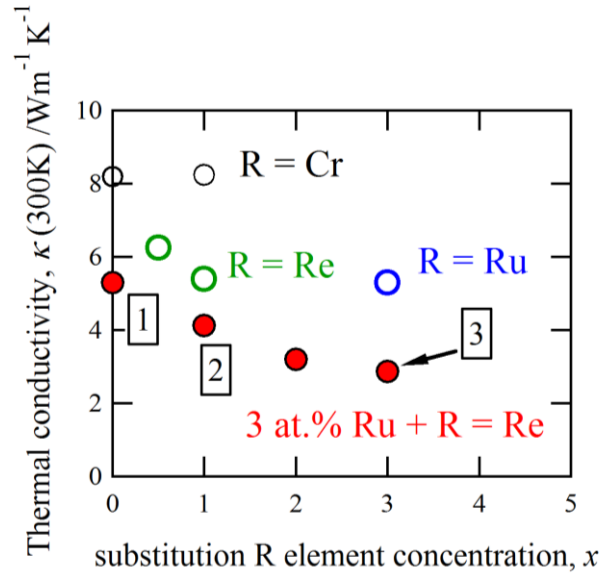


図 7.17 室温 ($T=300 \text{ K}$) における熱伝導度 κ の置換元素濃度依存性

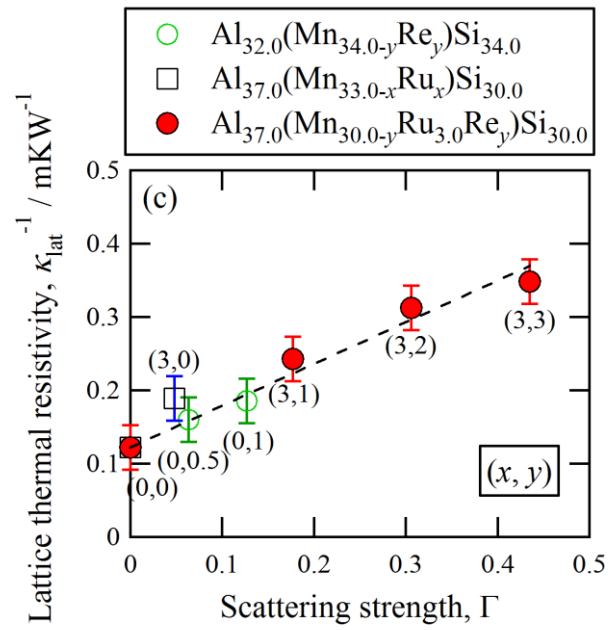


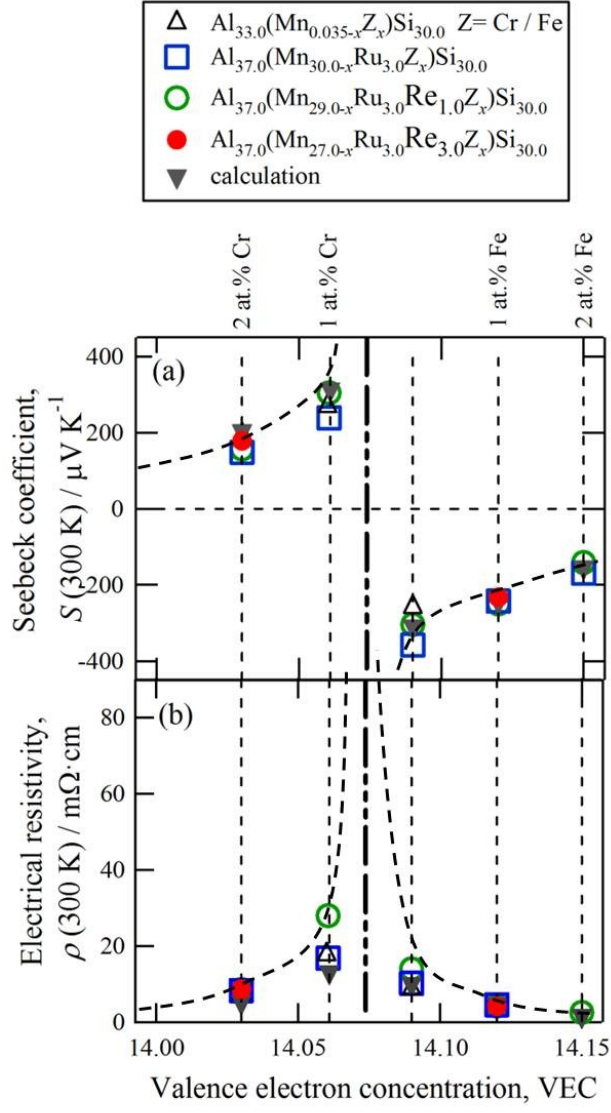
図 7.18 格子熱伝導度の逆数 $1/\kappa_{\text{lat}}$ の散乱強度 Γ 依存性

7.5.2 元素置換が電子物性に与える影響

本研究で用いた Mn に対する置換元素は、Mn サイトに置換した際に、フェルミ準位近傍に不純物準位を形成しない条件から選定した。すなわち、置換重元素を含有する試料の電子物性は、基本的に、置換重元素を含有しない試料と大きく異ならないはずである。このことを検証するために、電気抵抗率とゼーベック係数を測定し、比較した。

図 7.19(a)および(b)に、それぞれ、室温 (300 K) で測定したゼーベック係数及び電子抵抗率の価電子濃度依存性を示す。横軸には、遷移金属当たりの価電子濃度 (Valence Electron Concentration: VEC) を記した。VEC が小さい試料では、ゼーベック係数が正であり、逆に、VEC が大きい試料ではゼーベック係数が負になっている。さらに、ゼーベック係数の符号が逆転する組成近傍で、電気伝導度が発散的に大きくなっていることが確認できる。この特徴は、有限なエネルギーギャップを有している材料において、フェルミ準位をリジットバンド的に変化した際に得られる特徴と定性的に一致している。すなわち、C54 相の電子構造を反映していると言える。特筆すべきことに、ゼーベック係数も電気抵抗率は、重元素の有無や量に関わらず、共通の VEC 依存性を示している。このことは、今回作製した、重元素を部分置換した試料のフェルミ準位近傍の電子構造が、重元素を含まない試料の電子構造と基本的に同じであることを意味している。すなわち、バンド計算やクラスター計算を駆使して置換元素を決定する手法が、電子物性を変化させずに格子熱伝導度のみを低下させる材料改質に極めて効果的であると言える。

次に、室温 (300 K) 以外の温度域でも定量的に一致しているかを検証するために、重元素の含有量が異なる試料に対して、300 K において最も出力因子 ($PF = S^2/\rho$) が大きくなった p 型材料 (VEC=14.03) と、最も出力因子が大きくなった n 型材料 (VEC=14.12) におけるゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を比較した。図 7.19 の(c)~(f)に 300 K から 600 K まで測定したゼーベック係数及び電気抵抗率を示す。ゼーベック係数および電気抵抗率は、部分置換した重元素の種類や量に依らず、良く一致していることを確認できる。この結果も、選定した重元素を用いる限り、Mn を重元素で置換してもフェルミ準位近傍の電子構造に大きな変化は生じないことを示している。



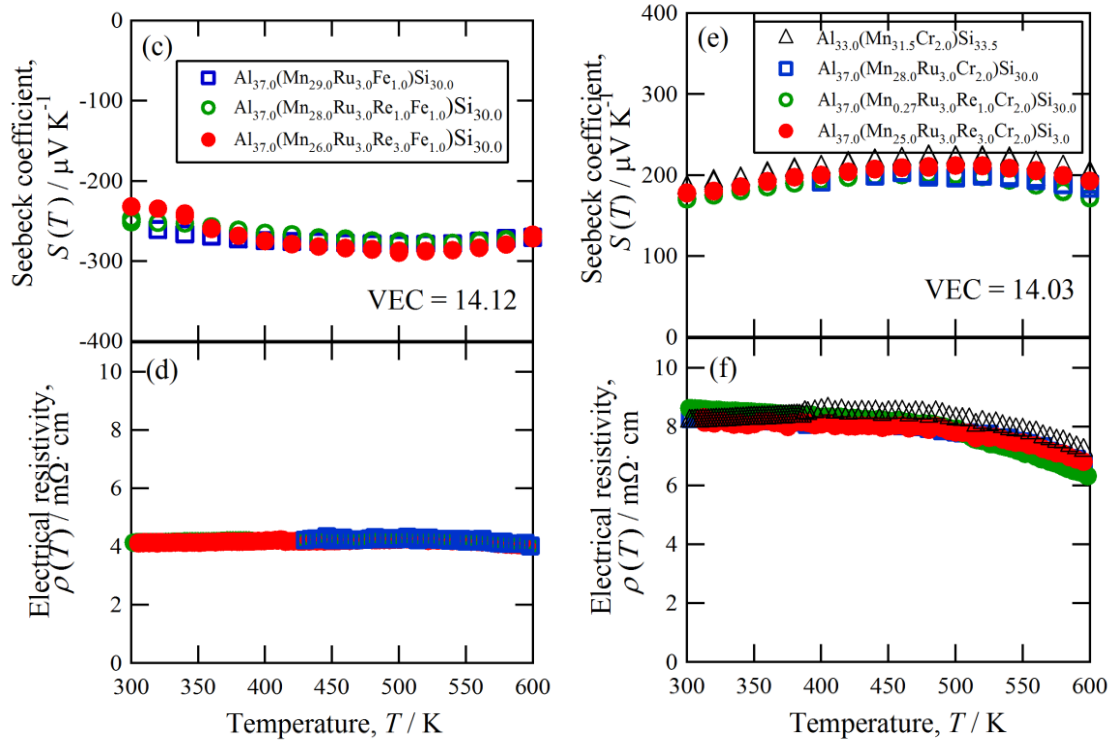


図 7.19(a-b)(Δ) $\text{Al}_{33}(\text{Mn}_{33-x-y}\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{33.5}$, (\square) $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{30-x-y}\text{Ru}_3\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{30}$, (\circ) $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{29-x-y}\text{Ru}_3\text{Re}_1\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{30}$ 及び, (\bullet) $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{27-x-y}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_{30}$ の室温におけるゼーベック係数と電気抵抗率の VEC 依存性(Cr または Fe 濃度依存性). 及び後述する AlMnSi C54 相のバンド計算から得た情報を基に算出した各 VEC の(\blacktriangledown)計算値.
(c-d)VEC=14.12 及び, (e-f)VEC=14.03 におけるゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性.

7.6 バンド計算で得られた電子構造の妥当性

Al-Mn-Si C54 相の電気抵抗率の温度依存性が極めて小さいことから、電子の平均自由行程が原子間隔程度まで短くなっている Ioffe-Regel-Mott 極限近くまで達しているであろうことは既に述べた. この場合、電子が波束として伝搬することのできないことから、Al-Mn-Si 系 C54 相の緩和時間 τ は温度依存性を失い、群速度 v は意味を成さなくなる. 結果として、スペクトル伝導度 $\sigma(\epsilon, T)$ は状態密度に直接比例するようになると考えて良い.

$$\sigma(\epsilon, T) \approx \sigma(\epsilon) \propto N(\epsilon) \quad (7.1)$$

そこで、バンド計算から得られた状態密度 $N(\epsilon)$ をスペクトル伝導度と考え、ゼーベック係数を計算した. 各キャリア濃度における $S(300 \text{ K})$ の値が合うようにフェルミエネルギー ϵ_F ($= \mu(0 \text{ K})$) を決定した. その値を図 7.20 の(a)に示した状態密度上に \downarrow にて示した. また, $S(300 \text{ K})$ の計算値は図 7.19(a)に \blacktriangledown でプロットした. 化学ポテンシャルは温度依存性を有することか

ら、室温に於ける化学ポテンシャルを状態密度とフェルミエネルギーから計算し、図 7.20(b) に示した。フェルミエネルギーがバンド端近傍にあることに起因して、化学ポテンシャルが顕著な温度依存性を示していることを確認できる。

また、計算で得られたゼーベック係数と測定されたゼーベック係数の温度依存性を図 7.20(c) に示す。300K 以下のゼーベック係数は計算により良く再現されている。このことから、価電子帯、あるいは、伝導帯のエネルギー依存性は計算により良く再現されていると判断される。一方、300K 以上の高温では、ゼーベック係数の絶対値が低下し始める温度において、実測値の方が計算値よりも明らかに低くなっている。ゼーベック係数の低下は、ホールと電子の共励起に伴う両極性拡散効果として議論される。別の言い方をすれば、フェルミ分布関数が増加するエネルギー幅がバンドギャップの大きさを越えることで生じた効果であると理解される。実測値が計算値よりも低温からこの効果を示すことは、バンドギャップの大きさが計算において過大評価されていることを意味する。一般的に LAD や GGA を用いると半導体のギャップ幅が過小評価されることが知られている。今回の試料においてギャップ幅が逆に過大評価された原因は、今のところわかっていない。理論と実験の双方から、さらに検証する必要があると判断する。

ゼーベック係数の計算で用いた ε_F を用いて、300K における電気抵抗率の組成依存性を計算した。未知の因子 α ($\sigma(\varepsilon, T) = \alpha N(\varepsilon)$) については、VEC=14.12 における計算値と実測値が一致するように決定した。図 7.19 の(b)に▼でプロットしたところ、実験値と良く一致する。このことから、計算された電子構造が、実際の電子構造を良く反映していることが理解される。

以上の結果から、FLAPW-GGA 法で計算した電子構造は、Al-Mn-Si-X 系 C54 相の価電子帯および伝導帯のバンド端近傍の電子構造を良く再現していると結論される。しかし、バンドギャップは正確な値が得られておらず、実際のギャップ幅よりも 2 倍程度過大評価していることがわかった。

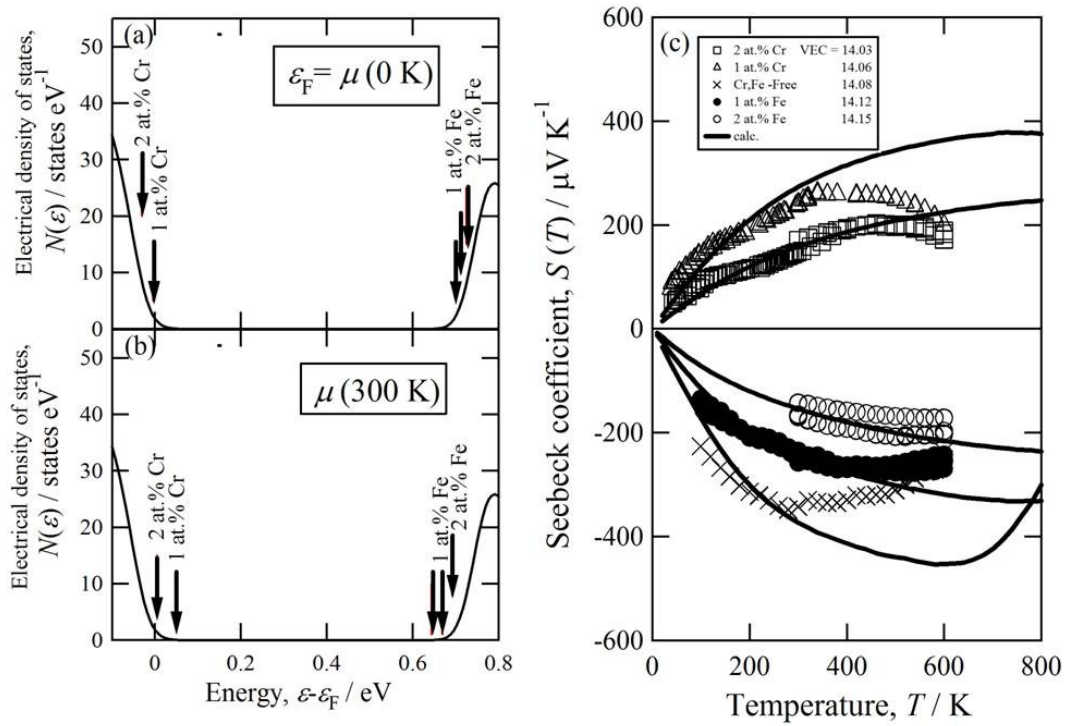


図 7.20 (a) Al-Mn-Si C54 相の状態密度から計算したゼーベック係数が図 7.19 (a)に示した各 VEC の $S(300\text{K})$ の値に合うように設定した $\mu(0 \text{ K})$ の位置. (b) (a) で設定した $\mu(0 \text{ K})$ に対して, $S(300 \text{ K})$ と同時に導出される $\mu(300 \text{ K})$ の位置. (c) ゼーベック係数の温度依存性の実験値と計算値.

7.7 熱電材料としての性能評価

7.7.1 高い ZT が得られるキャリア濃度の決定

3 at. % Re+3 at. % Ru を含有する試料および 1 at. % Re+3 at. % Ru を含有する試料の出力因子 $PF(=S^2/\rho)$ を温度の関数として図 7.21 に示す. いずれのシリーズの試料群においても, PF の大小が温度によって入れ替わることはなく, 最も大きな PF を与える VEC の条件は室温の PF から決定すれば良いことがわかる. 図 7.22 に PF の VEC 依存性を示す. この図より, $VEC = 14.12$ (1 at.% Fe) において最も高い PF を示す n 型材料が得られ, $VEC = 14.03$ (2 at.% Cr) において最も高い PF を示す p 型材料が得られることがわかる.

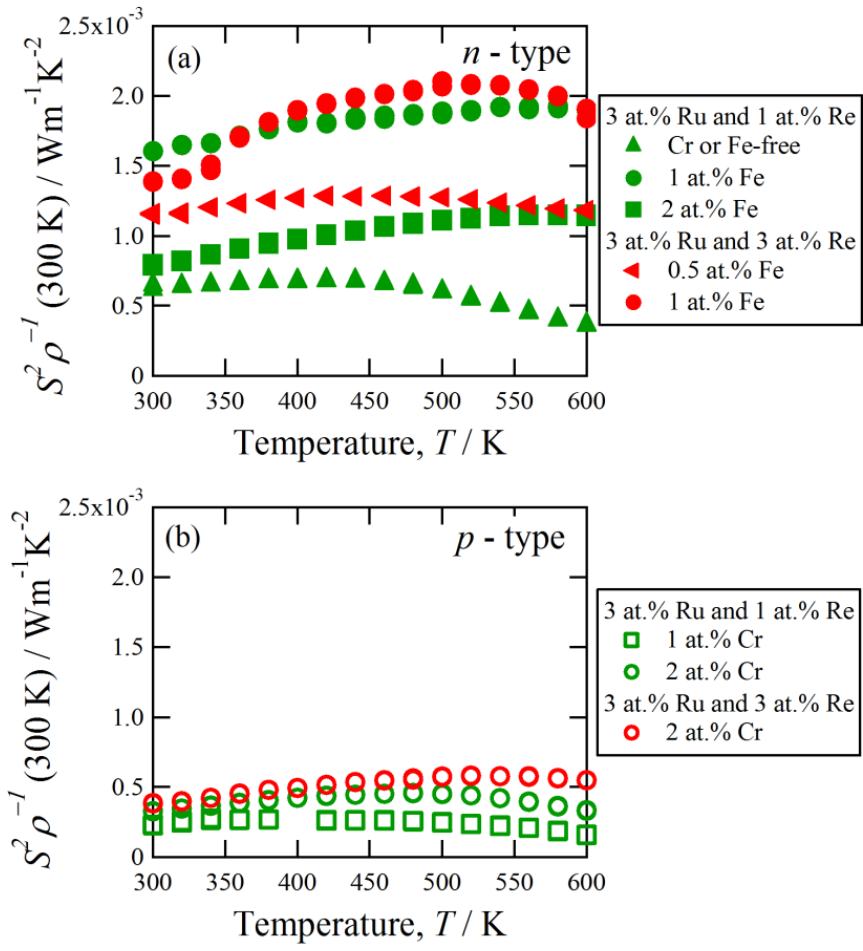


図 7.21 (a)*n*-type 及び(b)*p*-type 試料における $PF=(S^2/\rho)$ の温度依存性

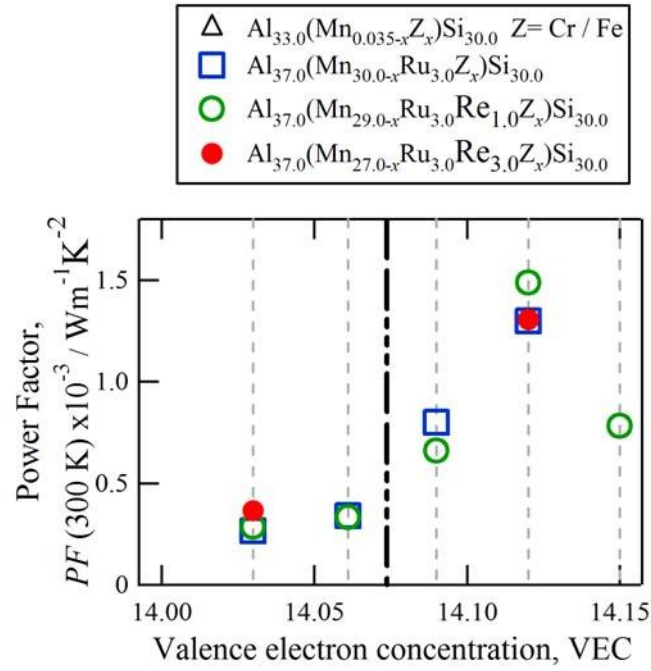


図 7.22 $PF=(S^2/\rho)$ の VEC 依存性

次に、最も高い PF を示す n 型、および、 p 型材料 ($VEC = 14.12$ 及び、 $VEC = 14.03$) の試料に対して、無次元性能指数 ZT の温度依存性を計算し、図 7.23 に示した。Ru および Re の濃度が増大すると、電子物性が変化せずに格子熱伝導度のみが低減する。この効果により、Ru および Re の濃度が、増大に伴い、 ZT が著しく増大している様子が図 7.23 で確認できる。Ru や Re を含まない試料での ZT の最大値は、 n 型で 0.07 (500 K), p 型で 0.02 (400 K) であったが、3at.%Ru+3at.%Re を含有することで、 n 型で 0.38 (520 K), p 型で 0.12 (540 K) まで増大した。いずれも、約 5~6 倍変化していることがわかる。

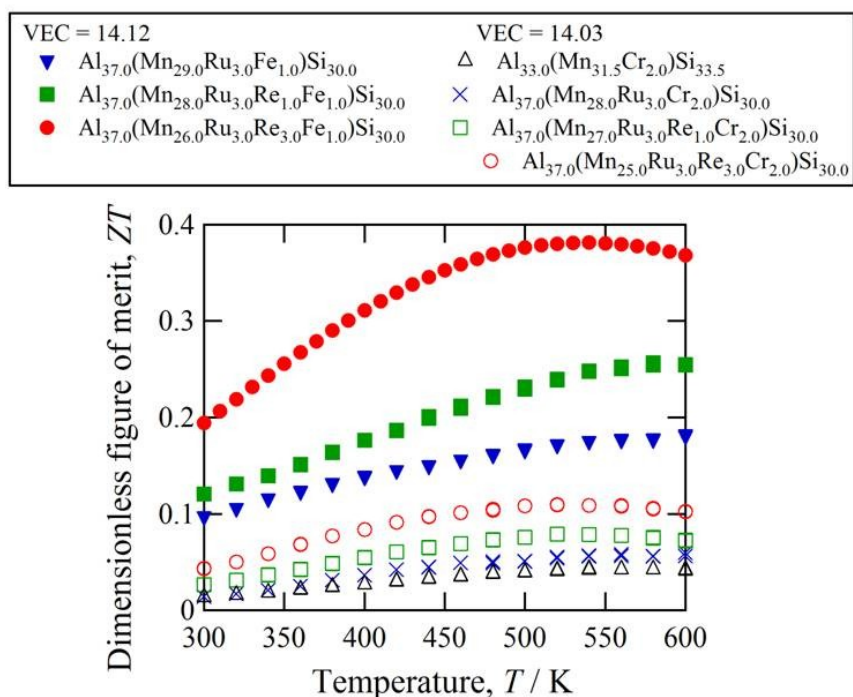


図 7.23 (a)*n*-type 及び(b)*p*-type の無次元性能指数の温度依存性

7.8 重元素部分置換によるさらなる *ZT* 増大への取り組み

Al-Mn-Si 系 C54 相をさらに高性能化するためには、前節で得られた $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{26}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{30}$ C54 相の、格子熱伝導度をさらに低減させる必要がある。そのためには、重元素の濃度をさらに増やすことが必要であろう。元素置換により電子構造や電子濃度に変化がないと仮定すると、5d 遷移金属の含有量を 2 at.% 増やすことで $ZT = 0.6$ が得られ、4 at.% まで増やすことで $ZT = 0.7$ が得られる。また、5d 遷移金属の含有量を 6 at.% まで増大させることが可能になれば、 $ZT = 0.9$ が得られると予想される。

7.3 節において、Mn を Ta または W で部分置換しても化学ポテンシャル近傍の電子構造に変化がないと予測したが、現状では W や Ta を含有する C54 相単相を得ることは出来ていない。しかしながら、Mn を Ru と Re で共置換することで、Re の固溶限が著しく増大したことを考慮すると、 $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{26}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{30}$ C54 相に Ta 又は W を部分置換できる可能性も否定はできない。そこで、 $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{26}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{30}$ C54 相中の Mn を Ta または W で置き換えた試料の作製を行った。

$\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{27}\text{Ru}_3\text{Re}_3)\text{Si}_{30}$ 中における Mn を W で 1 at.% 部分置換した試料を作製した。その粉

末 XRD パターンを図 7.24 に示す．残念ながら，W を僅か 1 at.%置換しただけで，顕著に C40 相が不純物として析出していることがわかる．1 at.%W を含有する試料において C54 相が主相として残存していることを考えると，より詳細な組成探索を行うことで，Ru, Re, および W を同時に含有した試料を作製できるかも知れない．

一方， $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{27}\text{Ru}_3\text{Re}_3)\text{Si}_{30}$ の Mn を Ta で置換した試料では，図 7.24 に示すように，C54 相がほとんど消失し，C40 相が主相として得られている．この結果からは，C54 相に Ta を導入することは困難であると判断される．

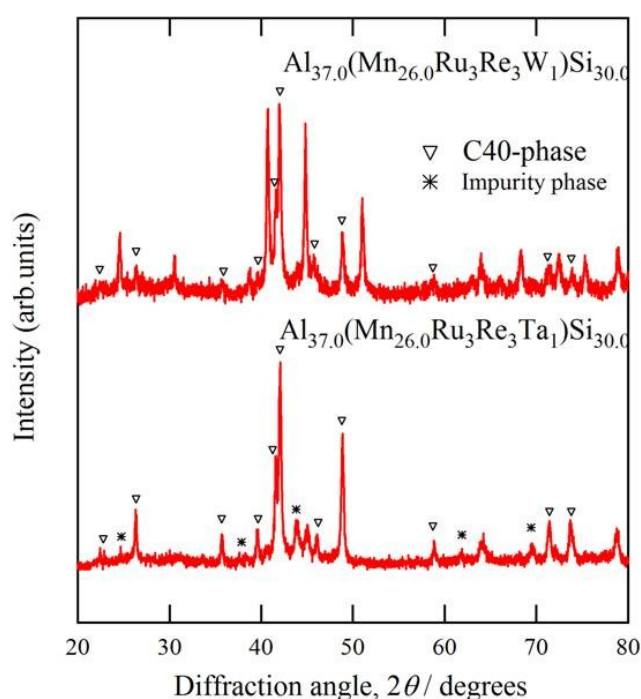


図 7.24 $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{27}\text{Ru}_3\text{Re}_3)\text{Si}_{30}$ の Mn を W または Ta で 1 at. %部分置換した試料の XRD パターン．

7.9 Al-Mn-Si 系 C54 相を用いた素子の熱電変換効率

Al-Mn-Si 系 C54 相において現状で得ている最大の $ZT=0.38$ の値は，実用材料 Bi_2Te_3 の $ZT=1$ に比べると小さく，さらなる ZT の増大が望まれることは間違いない．熱電素子の発電効率は ZT の増加関数であるが，線型に増加しないことを考慮すると，本研究で開発した熱電材料が実用化される可能性も示唆される．図 7.25 に高温端と低温端を，それぞれ，600 K と 300 K に固定した際の熱電発電素子の変換変換効率 η と ZT の図を示す．また，この図に本研究で得られた $ZT=0.38$ と Bi_2Te_3 など得られる $ZT=1$ の点をプロットした．本研究で得た $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{26}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{30}$ の η は Bi_2Te_3 の η の約 50%に達していることがわかる．作製

した $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{26}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{30}$ の原料の体積当りの価格は、貴金属である Ru と Re が少量入っていることを考慮しても Bi_2Te_3 の原料の体積当りの価格の 1/4 程度である。その結果、費用対効果は Bi_2Te_3 の約 2 倍に相当することから、本研究で得られた $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{26}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{30}$ C54 相は Bi_2Te_3 の代替材料として有望であると言える。

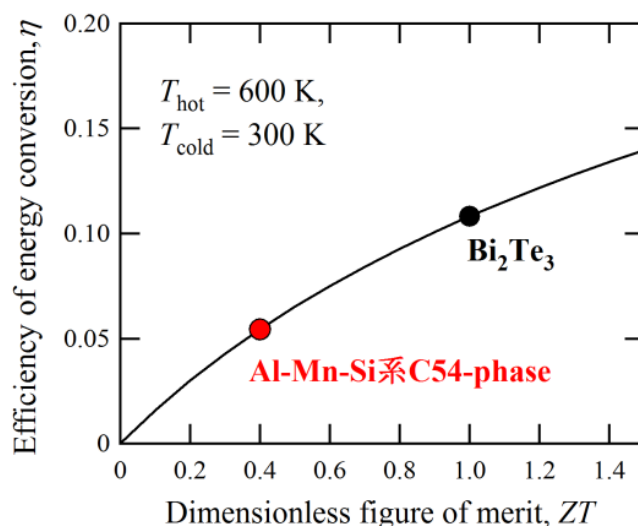


図 7.25 熱電発電において最大エネルギー変換効率 η と ZT の関係の図に実用材料 Bi_2Te_3 と本研究で得た $\text{Al}_{37}(\text{Mn}_{26}\text{Ru}_3\text{Re}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{30}$ 合金をプロットした図。

7.10 まとめ

6 章で行ったバンド計算により選定した Al-Mn-Si 系 C54 相を実際に作製し、その熱電物性を評価した。その結果、Al-Mn-Si 系 C54 相は $|S| > 300 \mu\text{VK}^{-1}$ のゼーベック係数を示し、電子構造から材料を選定する方法の正当性を確認することができた。一方、格子熱伝導度が $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度であることに起因して、 ZT の値は 0.1 以下の小さな値しか得られなかった。クラスター計算を駆使することで、C54 相の構成元素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を特定し、それらの元素を実際に用いることで、電子物性を維持しつつ格子熱伝導度のみを低減させることを試みた。特定した重元素は Ru, Re, W, Ta であったが、これらのうち Ru と Re で Mn を置換可能であることを実験により確認した。また、Ru と Re を部分置換すると、実際に、格子熱伝導度が著しく低下することや、電子物性に影響がないことを確認した。結果として、 ZT を n 型材料で $ZT = 0.38$ まで、p 型材料で $ZT = 0.12$ まで増大させることに成功した。

本研究で作製した試料は、 Bi_2Te_3 に比べて 1/4 程度の材料価格であり、現状において 50% 程度の性能を発揮できることを計算により予測した。今後も、 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 n-type の材料は Bi_2Te_3 の代替材料として極めて有望であると結論する。

参考文献

- [1] T. Takeuchi, Y. Toyama, A. Yamamoto, H. Hazama, and R. Asahi : *Mater. Trans.* **51** pp. 1127-1135 (2010).
- [2] 外山 泰弘 : 名古屋大学修士論文 (2011).
- [3] Y. Toyama, H. Hazama, R. Asahi, and T. Takeuchi : *J. Electron. Mater.* 40 pp.1052-1056 (2011).
- [4] A.F. Ioffe and A.R. Regel : *Prog. Semicond.* **4** 237 (1960).

第 8 章 Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料の開発

8.1 はじめに

2012 年, 舟橋らによって報告された Al-Mn-Si C40 相の熱電物性を図 8.1 に示す[1]. 構成元素 Mn を Cr で部分置換することでキャリア濃度が調節した結果, 図中の(e)の試料において, 573 K にて *n*-type として $ZT=0.3$ が得られたと報告された. ゼーベック係数の大きさから算出した *A* 因子の値は, $A=1.05$ であった. この値からは, ZT を 1 以上にすることは困難であると考えられる. しかしながら, もし C40 相の格子熱伝導度を大きく低減させて $B \geq 0.37$ を得ることが出来れば, 現状で得られている C54 相よりも大きな ZT を得ることが出来るはずである.

C40 相の結晶構造は 6 章にて詳しく述べた C54 層と類似している. いずれの材料も Si と Al から構成される 2 次元的なハニカム構造の中心に遷移金属が配置した 2 次元的な層が層に垂直方向に積層することで結晶構造を形成している. C54 相の場合, 4 層構造であるが, C40 相の場合 3 層構造になっている. 単位構造の大きさは, C54 相が 6 個であるのに対し, C40 相では 9 個になっている. 単位構造の数はフォノンの分枝数に対応する為, C40 相の方が多くの光学的フォノン分枝を有していることを意味している. この特徴は, 室温以上の温度領域における格子熱伝導度の低下を意味し, C40 相において小さな格子熱伝導度を得られる可能性が高いと言える. さらに, もし仮に, より多くの重元素を含有することができれば, 格子熱伝導度が著しく低くなり, 結果として大きな *B* 因子が得られる可能性があると考えた.

重元素置換による熱電材料の高性能化には, (1)用いる重元素がフェルミ準位近傍に不純物準位を形成しないこと, および, (2)電子散乱が強散乱極限にあることが必要である. 前者に関しては, 類似の結晶構造から C54 相の高性能化に利用できた重元素 (Ta, W, および, Re) が利用可能であると予想される. さらに, C54 相に W や Ta を導入した際に C40 相が安定化したことを考慮すると, 安価な W や Ta を用いて C40 相の高性能化を行える可能性が示唆される. 一方, 電子散乱に関しては, 後に詳しく述べるが電気抵抗率の温度依存性がないことから C40 相の伝導電子は強散乱極限にあることが理解され, 重元素置換により有効的に ZT の向上を図れると予想する.

本研究では, クラスタ計算を用いて上記の考察 (Mn を Ta, W, Re で置換する方法) が利用可能であることを確認するとともに, それらの元素を用いて C54 相の高性能化を図る.

C40 相を高性能化した研究について記述する前に, C40 相の熱電物性に関する報告[1]の問題点を指摘しておく. 舟橋らにより報告された合金は, 図 8.2 に示した SEM 像から容易に理解されるように, 相当量の不純物相を含有していた. 熱電材料には適切な電子構造が要求されることを考慮すると, ほとんどの場合において不純物相の共存は性能向上につな

がらない．にもかかわらず大きな ZT を示していることは大変興味深い．ただし，大きな ZT を示している条件において各物性を参照すると，ゼーベック係数だけが異常に大きくなっていることに気がつく．やや理解しがたい温度依存性を示していることから，ゼーベック係数については実際に大きな値が得られるか検証するべきであると判断する．

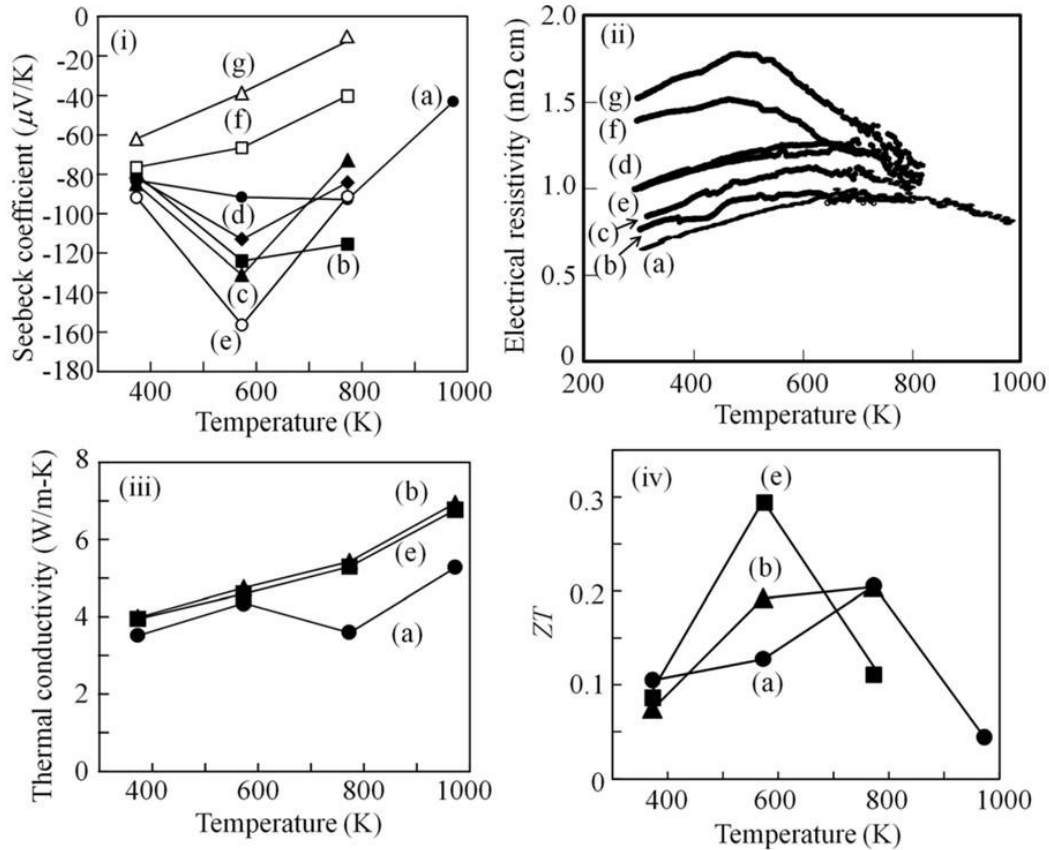


図 8.1 $\text{Al}_3\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Si}_4$ ((a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.2$, (e) $x=0.3$, (f) $x=0.5$, (g) $x=0.7$)の熱電物性及び ZT [1]. (i)ゼーベック係数, (ii)電気抵抗率, (iii)熱伝導度, (iv) ZT を表す.

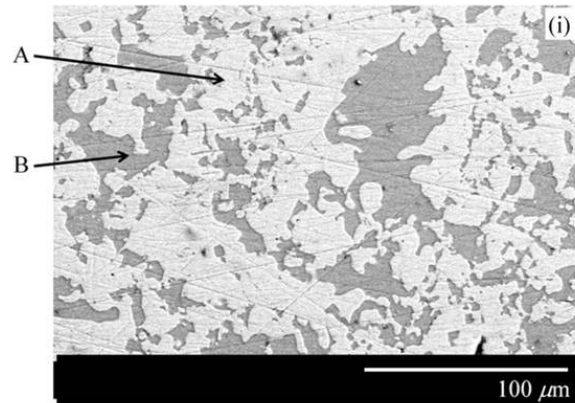


図 8.2 仕込み組成 $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Si}_{40}$ の SEM 像[1]

表 8.1 SEM 像 A と B の組成分析結果[1]

| | Al (at.%) | Mn (at.%) | Si (at.%) |
|---|---------------|---------------|---------------|
| A | 24.7 | 32.3 | 43.0 |
| B | 35.0 | 16.7 | 48.3 |

8.2 Al-Mn-Si C40 相の単相域特定

Al-Mn-Si C40 相を高周波溶解法により作製した。また、密度の高い試料を得る為に、液体急冷法によりリボン化した後に粉碎し、PCS 法により焼結した。得られた試料の密度は、いずれも 98%以上であったことから、試料中の空隙などの存在による物性値の測定誤差は考えなくて良いと言える。

作製した試料の組成を図 8.3(a)に示す。また、それぞれの組成で得られた試料の粉末 X 線回折パターンを図 8.3(b)および(c)に示す。舟橋らにより報告された組成 $\text{Al}_{30.0}\text{Mn}_{30.0}\text{Si}_{40.0}$ にて作製した試料（組成図上で●で示した。）は、文献の報告通り、不純物相を多量に含んでいることがわかった。一方、C40 相が単相として得られる分析組成として舟橋らにより報告された組成（ $\text{Al}_{22.2}\text{Mn}_{33.3}\text{Si}_{44.5}$ 、図中●）においても、単相試料が得られることはなかった。

そこで、次に、結晶構造から予測される 33.3 at.%Mn に近い 33.5 at.%Mn の組成線上で #1 ~ #4 で示される組成（それぞれ、 $\text{Al}_{23}\text{Mn}_{33.3}\text{Si}_{43.5}$ 、 $\text{Al}_{26.5}\text{Mn}_{33.3}\text{Si}_{40}$ 、 $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{33.3}\text{Si}_{36.5}$ ）にて試料を作製した。その結果、#2 で示された $\text{Al}_{26.5}\text{Mn}_{33.3}\text{Si}_{40}$ において、不純物相（MnSi）は混在しているものの、C40 相が主相となる試料が得られた。不純物相（MnSi）の組成から離れる側に僅かに組成をずらした #5 $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$ において再度試料を作製したところ、C40 相がほぼ単相の試料を得ることに成功した。この組成において VEC を計算すると、14.29 になることから、電子が相当導入された n 型の縮退半導体であることが期待される。

図 8.4 に #5 $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$ において作製された試料の SEM 像を示す。極く僅かな空隙が存在するものの、極めて均質的な試料ができていることがわかる。さらに、EDX にて分析した組成を表 8.2 に示す。分析により得られた組成は、仕込み組成とほぼ一致している。また、異なる箇所から得られた組成もまた、ほぼ一致している。これらの結果から、Al-Mn-Si C54 相は $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$ 付近の極く狭い組成領域において単相化すると判断される。

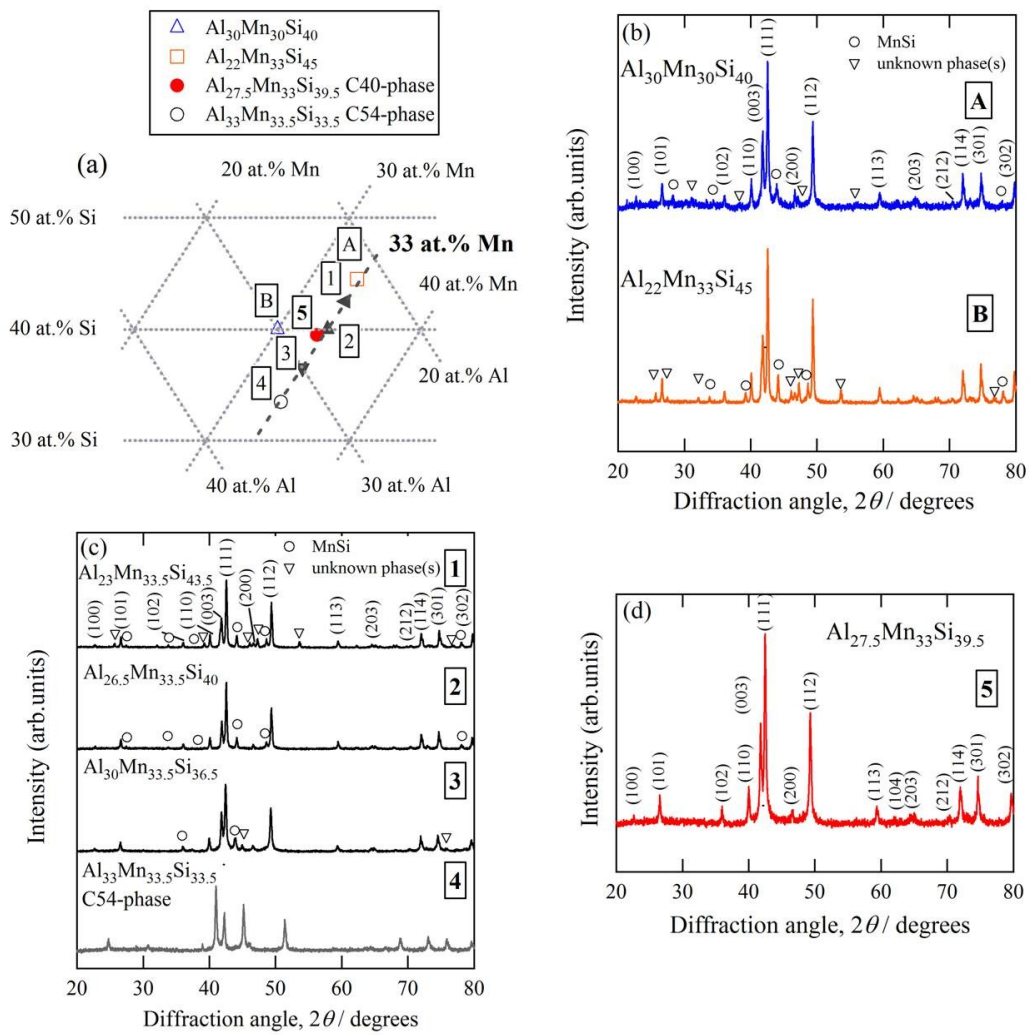


図 8.3 (a)作製した試料の組成分布をまとめた図. (b-d)作製した試料の XRD パターン.

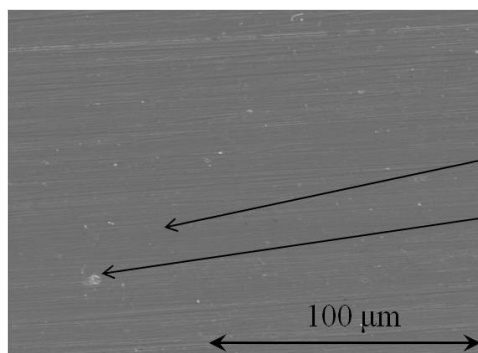


表 8.2 $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$ の組成分析結果

| | Al (at.%) | Mn (at.%) | Si (at.%) |
|---|------------|------------|------------|
| 1 | 28.3 | 32.4 | 38.6 |
| 2 | 27.3 | 32.1 | 39.7 |

図 8.4 $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$ の SEM 像

8.3 部分置換した重元素の選定及び固溶限の特定

Al-Mn-Si C54 相において、クラスター計算を駆使することで、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 (Ru, Re, Ta, W) を特定した。Al-Mn-SiC 40 相は C54 相と良く似た結晶構造を有していることから、同じ重元素 (Ru, Re, Ta, W) を置換しても、フェルミ準位近傍に不純物準位を形成しないと考えられる。このことを証明するために、Mn を 5d 遷移金属である Re, Ta, W で置換した結晶構造に対して、クラスター計算を行った。

C40 相中の Mn 元素の 1 つを Ta, W, および, Re で置き換え, その元素を中心とする 37 原子クラスターのクラスター軌道を計算した。元素置換に伴う局所構造の変化を計算に取り入れる為に, 図 8.5 に示した置換した原子を中心として $3 \times 2 \times 1$ の超格子構造に対して, 擬ポテンシャル法によりバンド計算を行い, 電子系のエネルギーが最小になるように構造を最適化した。37 原子クラスターは最適化した構造から抜き出した。図 8.6 に Ta, W, および, Re により作り出される不純物準位を示す。

図 8.6 より, W はギャップ内に d 軌道を主成分とする不純物準位を形成しないことがわかる。すなわち, W は置換した際に電子物性を変えない元素として有効であると予測した。一方, Ta は, 価電子帯のバンド端に 50%以上の d 成分を有した不純物準位を形成していることから, 少なくとも p 型材料の物性改質には不適切であり, Re はギャップ内に大きな d 成分を有した不純物準位を形成していることから, 物性改質用に不適切であると判断した。しかしながら, Ta や Re で置換する量が, 極少量であれば, 大きく電子物性を変えない可能性があることから, これらの元素を微量に含んだ試料も作製することにした。

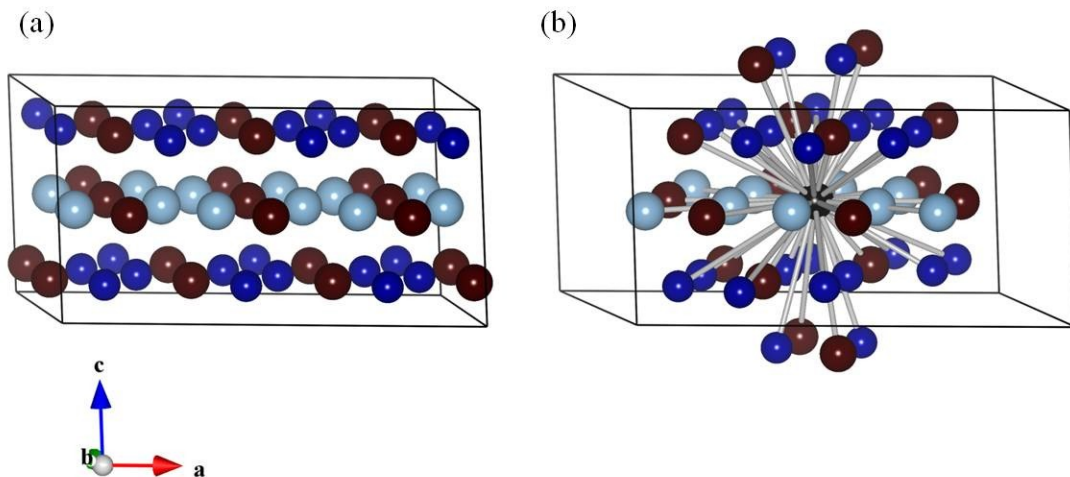


図 8.5 (a)Al-Mn-Si C40 相の $3 \times 2 \times 1$ の supercell. (b) (a)の中心元素を重元素に置き換え構造の最適化を行い, 第 11 近接原子までを抜き出した 37 atoms cluster.

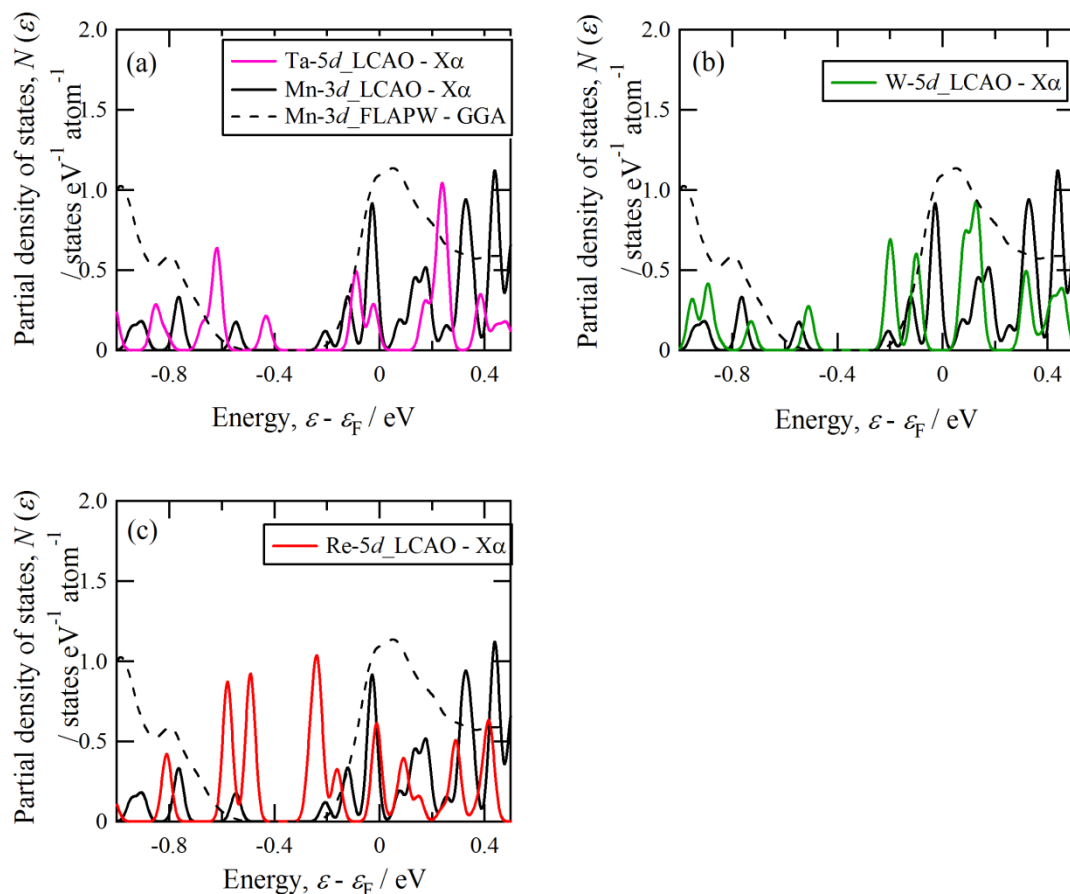


図 8.6 図 8.5 の(b)に示したクラスター構造における中心元素 Mn を(a)Ta, (b)W, 及び(c)Re で置き換えたときの置換元素における d 軌道を主成分とした部分状態密度

$\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$ 中の Mn を Ta, W, または Re で部分置換した試料の粉末 X 線回折パターンを図 8.7～図 8.9 の(a)に, 回折パターンから算出した格子定数の置換元素濃度依存性を図 8.7～図 8.9 の(b)に示す.

Ta 置換では $x = 3$ 以上で不純物の回折ピークが確認できる. また格子定数は 2.5 at. % Ta 近傍で格子定数が飽和していることから, Ta の固溶限は 2.5 at. % 近傍であることがわかった.

Mn を W で置換した試料では, $x = 5$ までの試料に不純物ピークは見られない. しかし, $x = 4$ 以上で観測される回折パターンにおいて, 各々のピークが低角側に裾をひいている. 一方, 格子定数は 3 at. % W で飽和しているように見えることから, W の固溶限は 3 at. % であると考えることが妥当であろう.

Mn を Re で置換した試料では, いずれの Re 濃度においても不純物ピークが確認できるものの, 比較的単相度の高い C40 相が得られた. 格子定数の変化を見ると, 2at.%Re まで明瞭

な Re 濃度依存性が得られ、 2 at. % 以上の Re 濃度で格子定数が飽和している。以上のことから、Re の固溶限は 2.0 at. % 近傍であることがわかる。

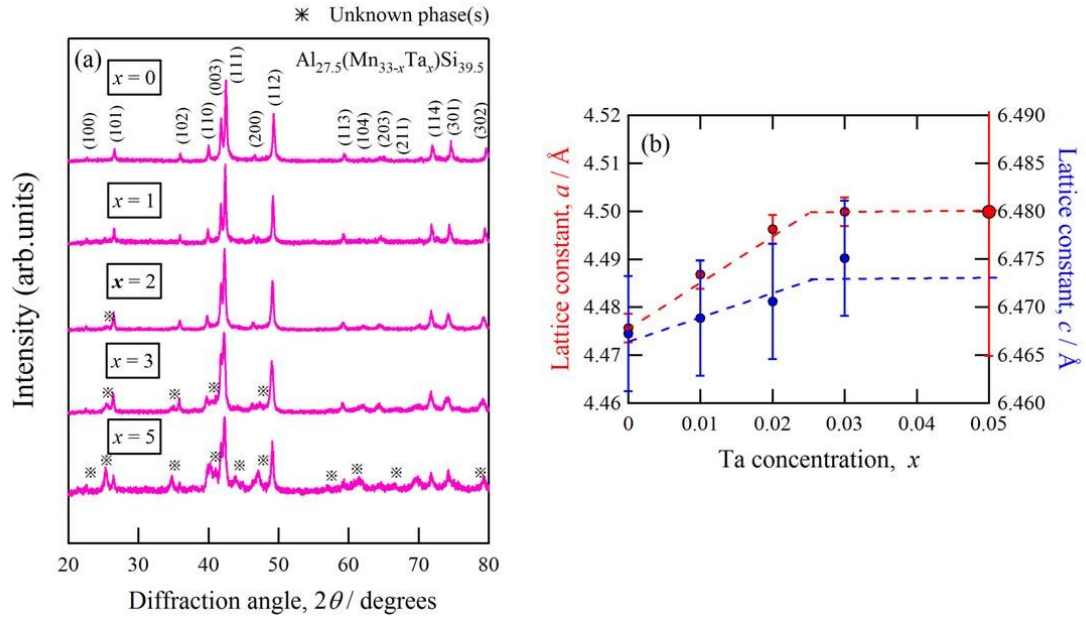


図 8.7 (a) $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Ta}_x)\text{Si}_{39.5}$ の XRD パターン. (b) (a)の回折パターンから算出した格子定数の Ta 濃度依存性.

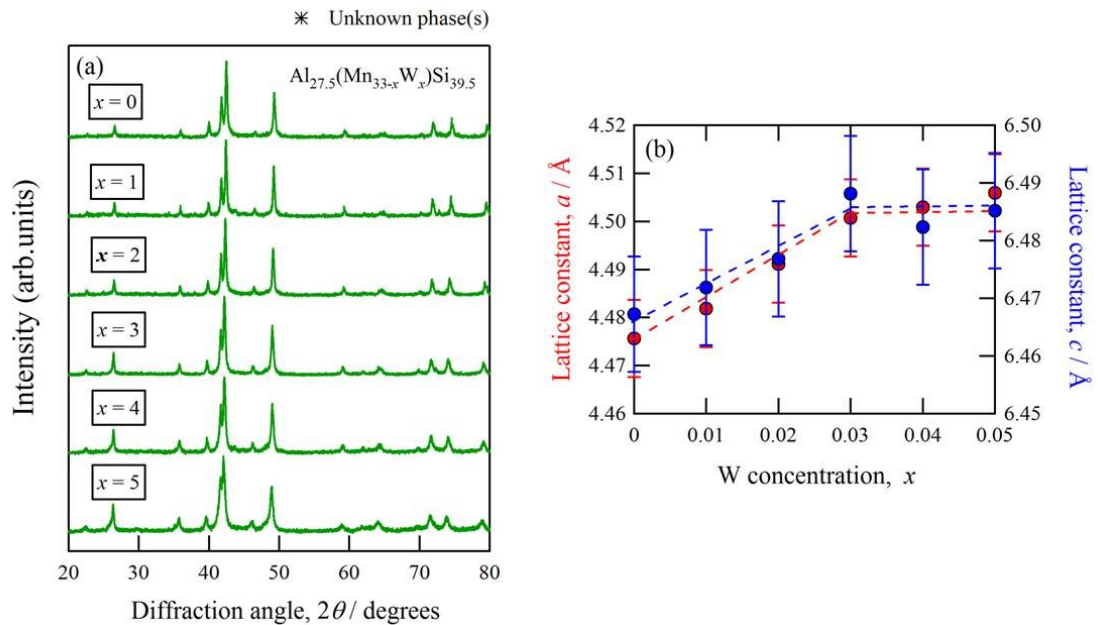


図 8.8 (a) $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{W}_x)\text{Si}_{39.5}$ の XRD パターン. (b) (a)の回折パターンから算出した格子定数の W 濃度依存性.

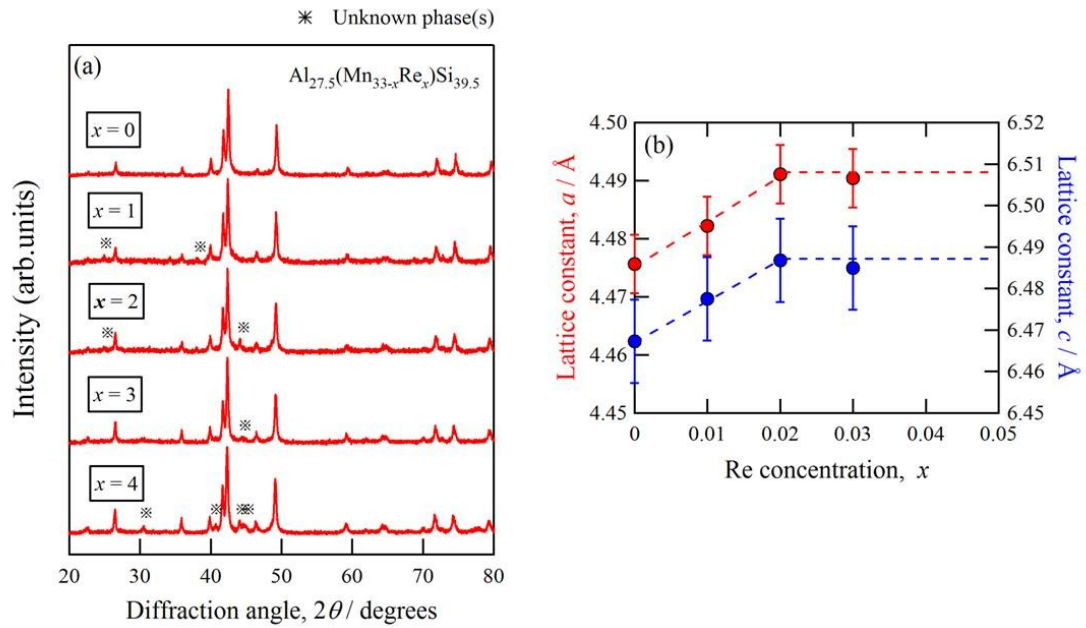


図 8.9 (a) $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Re}_x)\text{Si}_{39.5}$ の XRD パターン. (b) (a)の回折パターンから算出した格子定数の Re 濃度依存性.

8.4 Al-Mn-Si C40 相におけるキャリア濃度調節

C40 相の単相が得られた組成 $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33}\text{Si}_{39.5}$ から遷移金属あたりの価電子濃度 (VEC) を算出すると 14.28 になる. 第一原理計算の結果を参照すると, Al-Mn-Si C40 相において価電子帯の電子がすべて占有される条件は $\text{VEC} = 14$ であり, $\text{VEC} = 14.28$ は遷移金属あたり 0.24 個の電子がキャリアとして導入されていることを意味する. 熱電半導体ではキャリア濃度は金属のキャリア濃度よりも 2 桁程度小さいキャリア濃度が良いとされることから, 遷移金属あたり 0.24 個の電子は, 明らかに過剰に伝導電子を有していると言える. そこで, 本研究では, VEC を 14 に近づける為に, Mn を価電子が 1 つ少ない Cr で部分置換した.

図 8.10 に, 作製した $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x = 0, 1, 2, 4, 6, 7.5$, および, 10) の XRD パターンを示す. $x = 2, 4, 6, 7.5$ では, ごく僅かな不純物ピークが見られるものの, Cr を最も多く置換した $x = 10$ においては単相を得ている. この結果から, $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ において Mn を Cr で少なくとも 10 at. % まで置換可能であると判断した.

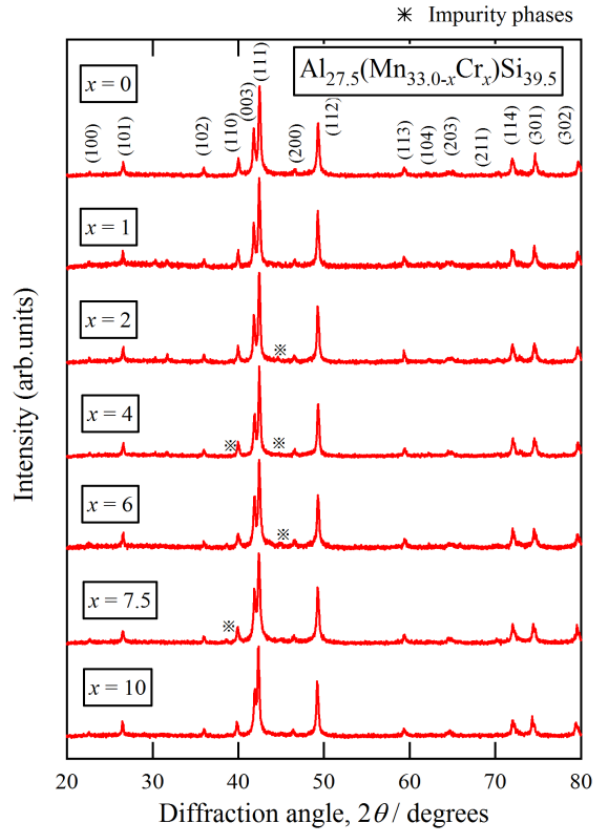


図 8.10 $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33.0-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ の ($x=0, 1, 2, 4, 6, 7.5, 10$) の XRD パターン

8.5 部分置換による熱電物性への影響

8.5.1 重元素部分置換による格子熱伝導度低減効果

第 7 章において Al-Mn-Si C54 相における元素置換に伴う格子熱伝導度の低下を議論する際に、置換する元素と置換される元素の質量差が小さい場合、格子熱伝導度低下は無視できるほど小さいことを述べた。また、逆に、軽元素を重元素で置換した際には、僅かに数 at. % の置換であっても、効果的に熱伝導度を低減できることを明らかにした。C40 相に対しても同様の効果があるはずであり、系元素から構成される C40 相の格子熱伝導度を有効に低減する為に、より重い元素で置換することが望ましいと判断される。そこで、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ことをクラスター計算により明らかにした元素を用いて、電子物性に影響を与えずに格子熱伝導度を低減させることが可能であることを検証した。

図 8.11(a) に Mn を Ta, Re, W で部分置換した試料の 300 K における熱伝導度を示す。また、図 8.11(b) に測定値からヴィーデマン・フランツ則でおおまかに見積もった電子熱伝導度を

用いて算出した格子熱伝導度を示す。図より C40 相における熱伝導度は、概ね、格子熱伝導度に支配されていることがわかる。C54 相の結果と同様に、Mn を重元素 Ta, W, Re で部分置換することによって格子熱伝導度は効果的に低減できていることがわかる。その低減率割合は Mn を 5*d* 遷移元素で 2 at. % 置換した場合には約 51%, 3 at. % 置換した場合には約 56%であった。

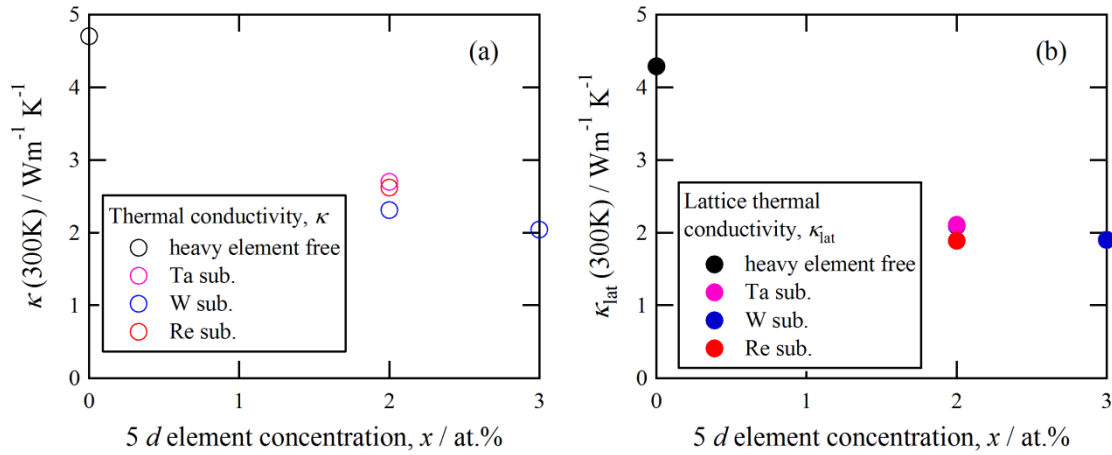


図 8.11 $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{X}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($\text{X}=\text{Ta}, \text{W}$, 及び Re) の 300 K における熱伝導度 $\kappa(300\text{ K})$, 及び格子熱伝導度 $\kappa_{\text{lat}}(300\text{ K})$ の 5 *d* 元素濃度依存性.

図 8.12 に κ_{lat} の逆数を散乱強度 Γ の関数としてプロットした。その結果、C40 相の格子熱伝導度は、明らかに、単一の直線にのっておりも Klemens の式で、不純物散乱による格子熱伝導度の変化を良く説明できることがわかった。参考のためにプロットした C54 相の熱伝導度の逆数と比較すると、C40 相の熱伝導度の逆数を表す直線は、C54 相の傾きと同程度になっていることがわかる。このことは、Klemens の式における Γ の係数が同じことを意味している。 Γ の係数は置換する重元素濃度、置換される元素の重量、及び、置換される元素と置換する元素の質量差によって決まっていることから、結晶構造の類似性が傾を同じにしたと判断される。

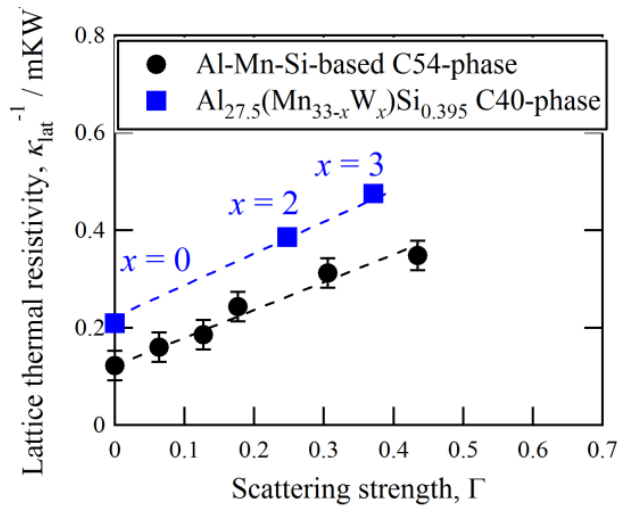


図 8.12 Al-Mn-Si C40 相の Mn を W で部分置換した試料及び Al-Mn-Si 系 C54 相の $1/\kappa_{\text{lat}}-\Gamma$ 関係

8.5.2 元素置換が電子物性に与える影響

$\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 7.5, 10$), $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Ta}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x = 2$), $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{W}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x = 2, 3$), および, $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Re}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x = 2$) の 300 K における電気抵抗率及びゼーベック係数を, それぞれ, 遷移金属当たりの価電子濃度 VEC に対してプロットし, 図 8.13 (a) および (b) に示した.

$\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 7.5, 10$) において, $\text{VEC} = 14.1$ 近傍で電気抵抗率が発散的に大きくなり, 同時に, ゼーベック係数の符号が変化している. これらの実験事実は, 図 6.5 に示したような有限のギャップをもった半導体的な電子構造の特徴と整合する. また, Mn を W や Re で部分置換した試料の 300 K における電子物性と, 重元素を置換していない試料の 300 K における電子物性とを比較すると, 良く一致している. 一方, Ta 置換では, 仕込み組成から得られる同じ VEC の試料において, $|S(300 \text{ K})|$ と $\rho(300 \text{ K})$ の値は低下していることが確認できる.

図 8.13(c) および (d) に W を含んだ試料と重元素を含まない試料における電子物性の温度依存性を示した. 温度依存性を比較すると電子物性は良く一致していることがわかる. この結果は, W 置換によりフェルミエネルギー近傍に不純物準位が形成していないことを意味し, クラスタ計算から予測される結果に矛盾しない.

一方, Re 置換や Ta 置換においては温度依存性を測定できていないことから, 残念ながら, クラスタ計算との整合性を確認することはできない. Re 置換においてはクラスタ計算によると, ギャップを小さくするものの, 図 8.13(a) と (b) に示した Re を含む試料はバンド端からキャリアが比較的多く注入されたキャリア濃度であるために, 300 K ではほとんど変わっていないのかもしれない. Ta 置換においては, 仮に価電子帯に不純物準位を形成することや, 結晶構造内に空孔を生じることによって, 実際の電子濃度が変化しているのかもしれない.

れない．なぜならば，図 8.13(a)と(b)における Ta 置換試料の電子濃度で得た電子物性の値を 2 at.% Cr 置換の電子濃度へ平行移動した場合，良く合っているからである．仮に，クラスター計算から予測されるように，価電子帯に不純物準位を形成しているのであれば，Ta 置換は *p*-type では電子物性を大きく変える可能性があるが，一方，*n*-type ではその変化は小さいであろう．

上記の考察を検証するためには，今後，キャリア濃度を調節した Ta 置換系列試料と Re 置換系列試料を準備する必要がある．

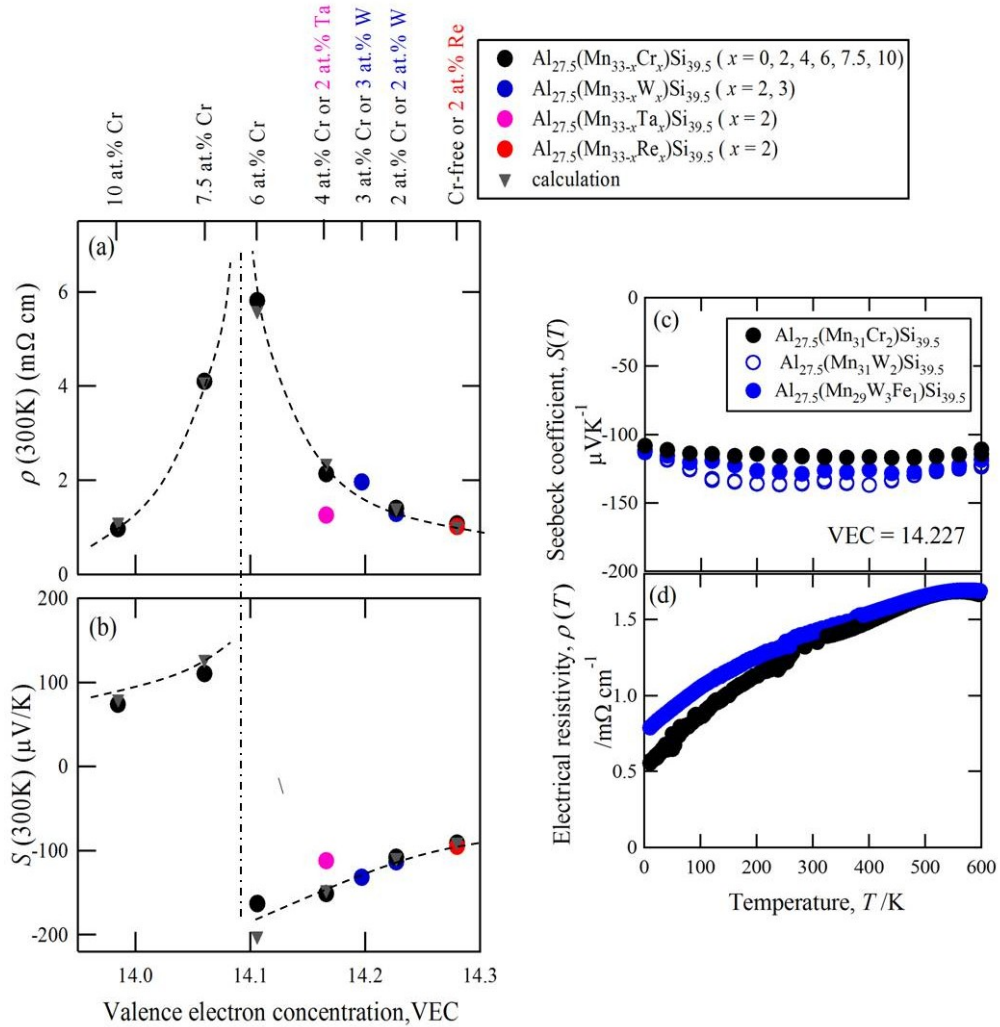


図 8.13 $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x=0, 2, 4, 6, 7.5, 10$)， $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Ta}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x=2$)， $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{W}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x=2, 3$)，及び $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Re}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x=2$) の 300 K における (a)電気抵抗率，及び，(b)ゼーベック係数の VEC 依存性．同じ VEC (=14.227)の $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{31}\text{Cr}_2)\text{Si}_{39.5}$ ， $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{31}\text{W}_2)\text{Si}_{39.5}$ ，及び， $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{29}\text{W}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{39.5}$ における (c)ゼーベック係数と (d)電気抵抗率の温度依存性．

8.6 バンド計算で得られた電子構造と電子物性

バンド計算によると, C40 相のバンドギャップの幅は 300 meV であり, C54 相のギャップ幅 1/2 以下である. 仮に, C40 相においてもバンドギャップを過大評価しているのであれば, 300 K におけるゼーベック係数を定量的に評価することによってバンド端からキャリアを注入したエネルギー ε_F を決定するよりも, 電気抵抗率から決定する方が望ましいと判断した. なぜならば, 電気伝導度を決定するエネルギー領域よりもゼーベック係数のその方が広いからである. そこで, 300 K における電気抵抗率の値が合うように, ε_F を決定し, 決定した ε_F を基に計算した 300 K におけるゼーベック係数も図 8.14 に示した. 図 8.15 には, 電気伝導度の組成依存性から計算した $\mu(0 \text{ K})=\varepsilon_F$ をバンド計算から得られた状態密度状に示した. また, 状態密度と ε_F から計算される $\mu(300 \text{ K})$ も記載した.

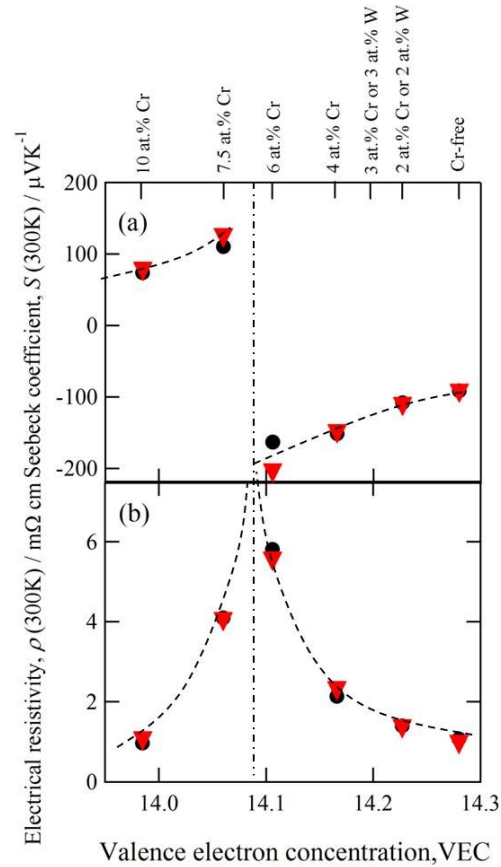


図 8.14 300 K における $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x=0, 2, 4, 6, 7.5, 10$) と, $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{W}_x)\text{Si}_{39.5}$ の測定値を黒で, 一方, 状態密度から計算した計算値を赤で表している.

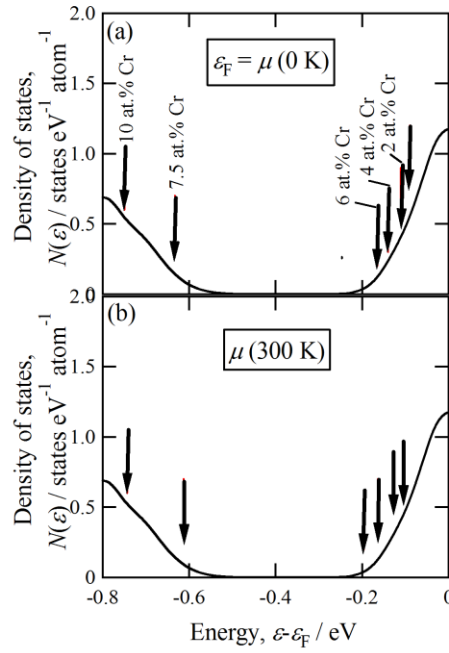


図 8.15 図 8.13 に示した各 VEC の $\rho(300\text{K})$ の値に合うように設定した $\mu(0 \text{ K})$. (b) 0 K から温度変化により移動した $\mu(300 \text{ K})$ におけるエネルギー位置.

8.7 熱電材料としての性能評価

$\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ ($x = 0, 2, 3, 4, 6, 7.5, 10$) における ZT の温度依存性を以下の図 8.16 に示す. ゼーベック係数の符号から, $0 < x < 6$ は n -type, 一方, $6 < x < 10$ は p -type である.

n -type では, 2 at. % Cr の試料で最も高い ZT が得られ. 一方, p -type では 10 at. % Cr の試料で最も高い ZT が得られた. キャリア濃度を詳細に調節することにより, n -type と p -type でさらに大きな ZT を得ることができる可能性はあるが, 現状でそこまでの追求ができていない. 詳細なキャリア濃度調整は今後の課題である.

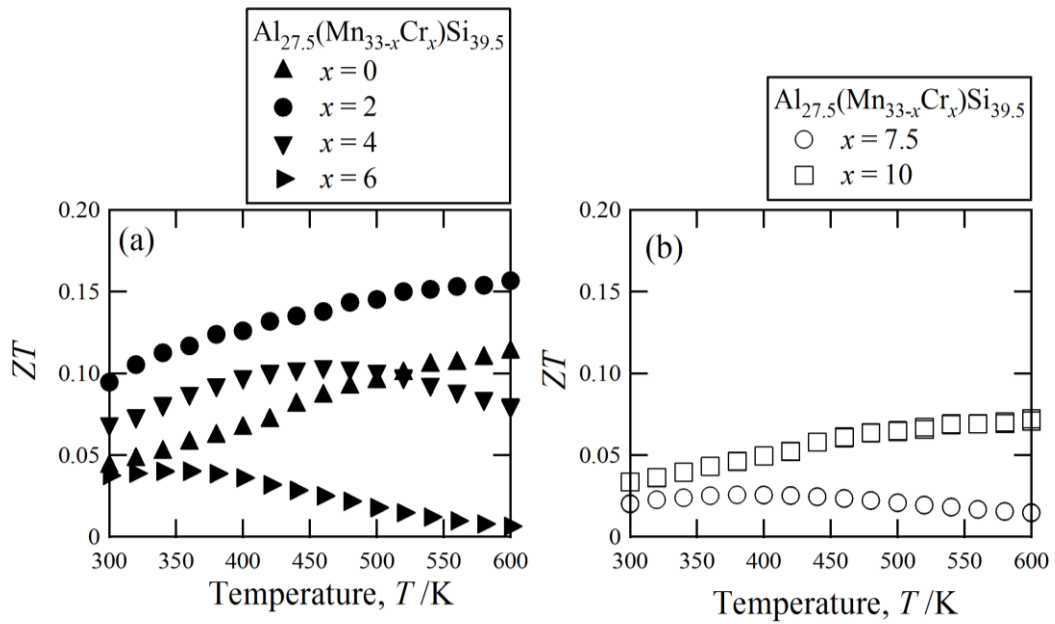


図 8.16 $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{33-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_{39.5}$ の(a) n -type, 及び, (b) p -type における PF の温度依存性

作製した中では, $\text{VEC}=14.23$ の試料は最も高い ZT を得たことから, 電子物性を決定しているエネルギー領域の電子構造を変えない W を, 固溶限 3 at.% まで導入しつつキャリア濃度を合わせた試料 $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{29}\text{W}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{39.5}$ を作製した. 図 8.17 に, n 型試料 $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{31}\text{Cr}_2\text{Si}_{39.5}$ ($\text{VEC} = 14.23$) と, 同じ電子濃度に調節した $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{29}\text{W}_3\text{Fe}_1)\text{Si}_{39.5}$ の ZT をプロットした.

Mn を W で 3 at. % 部分置換したことによって, 電子物性を変えないまま格子熱伝導率のみを低減させた結果, ZT を 0.15 ($\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{31}\text{Cr}_2\text{Si}_{39.5}$, $T = 600 \text{ K}$) から 0.25 ($\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{29}\text{W}_3\text{Fe}_1\text{Si}_{39.5}$, $T = 500 \text{ K}$) まで増大させることに成功した. 増大率は 1.7 倍である.

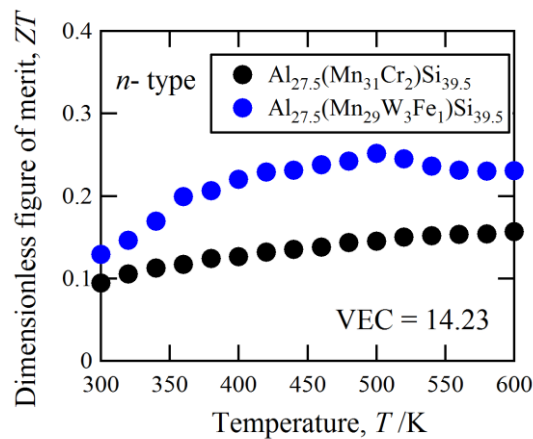


図 8.17 算出した $\text{VEC} = 14.23$ における重元素 free 試料と, W で 3 at. % 置換した試料における ZT の温度依存性

8.8 文献値との比較

ここで、舟橋らによって報告された $ZT=0.3$ を呈する Al-(Mn,Cr)-Si 合金[1]と、本研究で得た $ZT=0.15$ を呈する Al-(Mn,Cr)-Si 合金 (W を含まない試料) の電子物性 (ゼーベック係数および電気抵抗率) を比較する. 図 8.18 にゼーベック係数, 電気抵抗率, および, PF の温度依存性を示す. 本研究で得たゼーベック係数の最大値は文献値[1]の 0.75 倍であった. 一方, 電気抵抗率では 1.38 倍である. その結果, PF の最大値は, 文献値の 0.4 倍程度に抑制されている. ZT が 0.5 倍であることを考慮すると, この PF の違いが ZT 値の違いを生み出していると判断される.

文献値においてゼーベック係数が大きく, かつ, 電気抵抗率が小さいということは, 単一の電子構造で 2 つの試料の物性の違いを説明することができないことを意味する. 熱電半導体では, 一般的に, キャリア濃度の低下に伴い, 電気抵抗率が大きくなり, 同時に, ゼーベック係数の絶対値も大きくなる. しかしながら, 本研究で作製した C40 相単相試料は, 文献[1]の値よりも高い電気抵抗率をもつと同時に, 300 K のゼーベック係数が小さくなっている. 舟橋らにより報告された C40 相を主相とする試料が高い ZT を示す理由は[1], おそらく, 熱電物性の良い第 2 相との複合化の結果であると考えられる. 今後, 舟橋らの試料に含まれる第 2 相の特定と, その物性評価が重要になるであろう. 一方で, ZT が最も大きくなった条件を見る限り, その温度でのみ, ゼーベック係数の著しい増大が見られている. やや不自然な温度依存性であることを考慮すると, 舟橋らと同じ条件で試料を作製し, 大きな ZT を示すことを再検証する必要があるかもしれない.

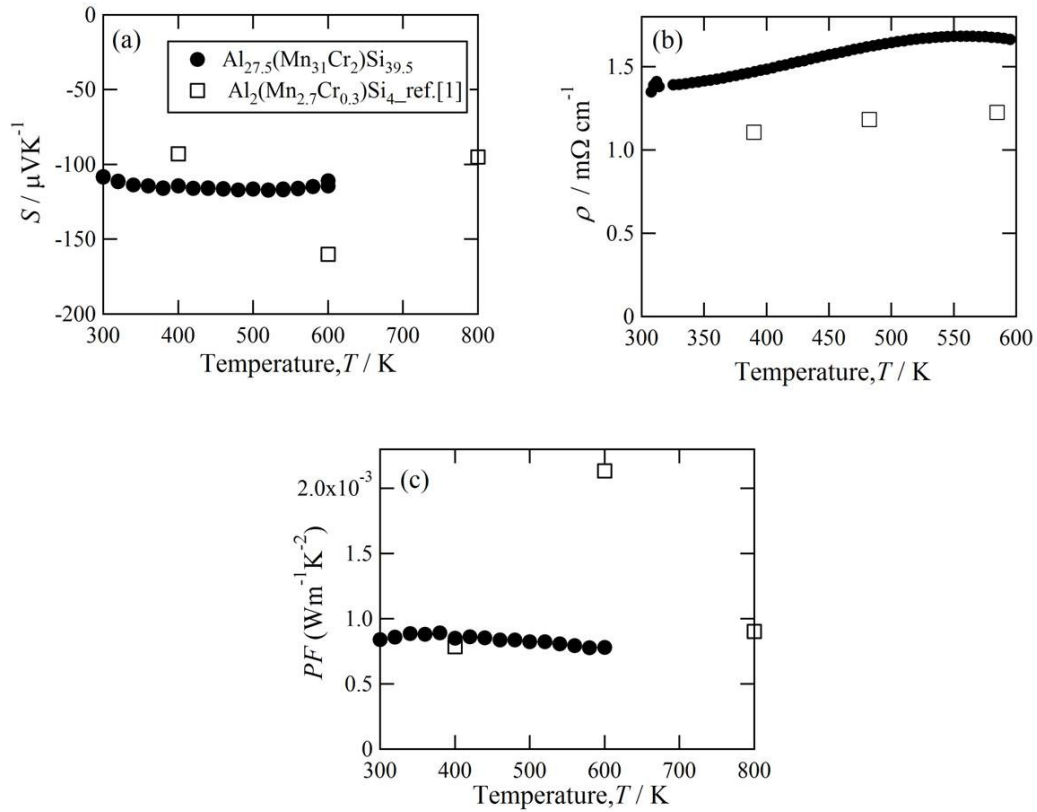


図 8.18 本研究で作製した $\text{Al}_{27.5}(\text{Mn}_{31}\text{Cr}_2)\text{Si}_{39.5}$ と、文献で最も高い ZT が得られていた試料[1]の(a)ゼーベック係数, (b)電気抵抗率, 及び, (c) PF の温度依存性を比較した図

8.9 C40 相をさらに高性能化する指針

本研究で作製した C40 相の ZT は高々 0.25 程度であることから、今後、さらなる ZT の増大を図る必要がある。そのために、以下の研究を行うべきであると考察する。

1. n 型試料および p 型試料における最適なキャリア濃度を決定する。
2. Mn を Re や Ta で部分置換した試料を作製し、Mn の Re や Ta 置換が電子物性を変えるような不純物準位をギャップ内に形成するかを検証する。
3. Ta が n 型の置換元素として電子物性を変えないのであれば、Mn を W と Ta で共置換した試料を作製し、格子熱伝導度を極限まで低下させる。

例えば、3 at.%W を含有する Al-Mn-Si C40 相に対して、さらに Re を導入でき、かつ、Re 置換によって電子物性が変化しないと仮定する。この場合、2 at.%Mn を Re で置換することが出来れば、 $ZT = 0.34$ に達すると予測される。共置換により、単独の置換より多くの W や Re が導入できる可能性も残っており、その場合には、 ZT はさらに多くなるであろう。

8.10 まとめ

安価で無害な元素のみから構成される Al-Mn-Si C40 相を熱電材料として高性能化させることを目的とし、構成元素を重元素で部分置換した。上記の目的を達成するために、第一原理計算を用いて、Mn を部分置換した際に、電子物性に影響を与えずに格子熱伝導度のみを低減できる有効な置換元素を選定した。その結果、クラスター計算から W が有効な元素であることを見出した。Re 置換では、現状では検証が十分ではないが、少なくともギャップ内に不純物準位を形成する実験結果は得られていない。さらに、Ta は仕込み組成から見積もった VEC で比較すると、電子物性に悪影響を与えているようにも見える実験結果を得たが、空孔や不純物準位の形成による VEC の変化によって、n-type において見かけ上悪影響を与えている可能性があるため、今後、検証を行う必要がある。

3 at.%Mn を W で置換したことにより、C40 相の熱電材料として良好な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に成功した。その結果 ZT を 0.15 から 0.25 まで約 1.7 倍に増大させることに成功した。

参考文献

[1] R. Funahashi, Y. Matsumura, H. Tanaka, T. Takeuchi, W. Norimatsu, E. Combe, R. O. Suzuki, Y. Wang, C. Wan, S. Katsuyama, M. Kusuniki, and K. Koumoto: *J. Appl. Phys.* **112** 073713 1-5 (2012).

9 章 総括

本論文に記載した研究では、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目的で、電子構造計算を駆使した材料選択と、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ことを強調するとともに、本研究の目的を述べた。

第2章では、熱電材料における基本的な情報を記載した。さらに、熱電物性の基礎理論を簡単に述べた。特に、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。さらに、微視的観点から構築された熱電材料の設計指針を説明するとともに、改良すべき点について説明した。

第3章では、竹内らがその研究から得られた知見をもとに提案した材料設計指針について述べた。その内容は、まず $ZT = A \times B$ と変形でき、 $A = S^2 \sigma T / \kappa_{el}$ 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ことを示した。 B 因子は常に1以下の値を示すことから、実用化の指標値 $ZT > 1$ を得るためには、 $A > 1$ を実現する電子構造を有していることが必要条件である。そこで、電子構造がどのような特徴をもつと A 因子が大きくなるのか、及び、さらに B 因子を大きくする (κ_{lat} を低減させるため) の有効な手法について紹介した。

第4章では、本研究の特色である、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、用いた計算手法と実験方法を述べた。

第5章では、化学ポテンシャルの温度依存性を実験的に観測することで、高性能熱電材料の開発に重要である材料設計指針を検証することを行った。その結果、スペクトル伝導度の制御のみならず、電子状態密度の制御も重要であることがわかった。竹内により提案された指針に加えて、『フェルミエネルギーにおける状態密度の急激な変化』を熱電材料の設計指針に加えるべきであると言える。

第6章では、竹内によって提案された設計指針に、第5章の結果に基づき得た知見から得た指針を加えて、安価で無害な元素から構成され、高い熱電性能を示す (大きな A 因子をもつ) 可能性のある材料を、第一原理計算 (バンド計算) を用いて選定した。第一原理計算を駆使して、Al-Mn-Si C54 相が熱電材料として望ましい電子構造をもち、 n -type と p -type で高い A を呈すると予測した。さらに Al-Mn-Si C40 相も n -type で、比較的高い熱電特性をもつと予想される電子構造をもつことがわかった。

第7章では、第6章で選定した Al-Mn-Si 系 C54 相熱電材料を開発した結果を述べた。様々な組成の試料を作製することで単相領域を特定し、その物性を測定したところ、予想通り、 n -type と p -type で $A \geq 4$ の大きな値をもち、この値は既存材料 Bi_2Te_3 の A 因子の約2倍であ

ることがわかった。しかし、残念ながら、構成元素がすべて軽いことと基本単位胞内の原子数が 6 個と少ないことに起因して、格子熱伝導度が大きく B 因子は 0.07 以下であった。大きな ZT を得るためには、大きな A 因子を維持したまま、 B 因子を大きくする(格子熱伝導度を小さくする)必要がある。

そこで、フォノン散乱確率の増大のみを導入することを目的に、構成元素を重元素で部分置換することがこの材料には有効であることを予測し、クラスター計算を駆使することで、C54 相の構成元素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を特定し、それらの元素を実際に用いることで、電子物性を維持しつつ格子熱伝導度のみを低減させることを試みた。特定した重元素は Ru, Re, W, Ta であったが、これらのうち Ru と Re で Mn を置換可能であることを実験により確認した。また、Ru と Re を部分置換すると、実際に、格子熱伝導度が著しく低下することや、電子物性に影響がないことを確認した。結果として、 ZT を n 型材料で $ZT=0.38$ まで、 p 型材料で $ZT=0.12$ まで増大させることに成功した。 n -type と p -type の ZT 値は、重元素を含まない試料で得た ZT の共に 5.5 倍以上である。

本研究で作製した試料は、 Bi_2Te_3 の 1/4 程度の価格で作製可能であり、現状において 50% 程度の性能を発揮できることを計算により予測した。今後も、 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 n -type の材料は Bi_2Te_3 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、第 6 章で選定した Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料を開発した結果を述べた。初めに、Al-Mn-Si C40 相の単相生成組成を明らかにした。次に、その材料を高性能化させることを目的とし、構成元素を重元素で部分置換した。上記の目的を達成するために、第一原理計算を用いて格子熱伝導度のみを低減できる有効な置換元素を選定した。計算の結果、W が n -type と p -type 共に有効な元素であり、Ta も n -type では有効であると予測した。W 置換はギャップ内の電子物性を決定するエネルギー領域に顕著な不純物準位を形成しないことがわかった。Mn を W で 3 at. % 部分置換することにより、電子物性を維持しつつ格子熱伝導度のみを低減させることに成功した結果、 ZT を 1.7 倍増大させることに成功した。

Mn を W で部分置換した試料は、 Bi_2Te_3 の 1/20 程度の価格で作製可能であり、現状において 35% 程度の性能を発揮できることを計算により予測した。費用対効果(効率/価格)は約 6.8 倍であることを考慮すると、本研究で得た n -type の材料も、 Bi_2Te_3 の代替材料として有望であると結論する。

研究業績

論文

1. T. Takeuchi, Y. Toyama, and A. Yamamoto: “Role of temperature dependent chemical potential on thermoelectric power”, *Mater. Trans.*, **51** (2010) pp. 421-427.
2. T. Takeuchi, Y. Toyama, A. Yamamoto, H. Hazam, and R. Asahi: “Thermoelectric properties of Si_2Ti -type Al-Mn-Si alloys”, *Mater. Trans.* **51** (2010) pp. 1127-1135.
3. A. Yamamoto, K. Ogawa, and T. Takeuchi: “Effect of chemical potential on thermoelectric power of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 ”, *Mater. Trans.* **52**, (2011) pp. 1539-1545.
4. T. Takeuchi, A. Yamamoto, and K. Ogawa: “Effect of temperature dependent chemical potential on Seebeck coefficient of TiS_2 thermoelectric materials”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1314** (2011)
5. T. Takeuchi, H. Goto, R. Nakayama, Y. Terazawa, K. Ogawa, A. Yamamoto, T. Itoh, and M. Mikami: “Improvement in rectification ratio of an Al-based bulk thermal rectifier working at high temperatures”, *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 093517.
6. A. Yamamoto, and T. Takeuchi: “Effect of Ru substitution for Mn in the Si_2Ti -type Al-Mn-Si alloy”, *J. Electron. Mater.*, **41** pp. 1743-1748. (2012).
7. T. Takeuchi, Y. Terazawa, Y. Furuta, A. Yamamoto, and M. Mikami: “Effect of heavy element substitution and off-stoichiometric composition on thermoelectric properties of Fe_2VAl -based Heusler Phase”, *J. Electron. Mater.* **42** pp. 2084-2090. (2013).
8. A. Yamamoto, H. Miyazaki, and T. Takeuchi: “Thermoelectric properties of Al-(Mn, X)-Si C54-phase ($X = \text{Ru}$ and Re)”, *J. Appl. Phys.*, (2013) Accepted and now in press

国内学会

1. ○山本晃生, 外山泰弘, 竹内恒博: “熱電能における化学ポテンシャル効果(Si_2Ti 型 Al-Mn-Si 合金の光電子分光)”, 第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 9P045, イーグレひめじ, 兵庫県姫路市, 2010/1/8. (ポスター発表)

2. ○山本晃生, 外山泰弘, 竹内恒博: “化学ポテンシャルの温度依存性と熱電能に及ぼすその効果”, 日本金属学会 2010 年春季講演大会 (第 146 回), 548, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2010/3/27. (口頭発表)
3. ○山本晃生, 竹内恒博: “熱電能における化学ポテンシャルの温度依存性効果”, 日本金属学会 2010 年秋季講演大会 (第 147 回), 564, 北海道大学札幌キャンパス, 北海道札幌市, 2010/9/27. (口頭発表)
4. ○山本晃生, 竹内恒博: “熱電能における化学ポテンシャルの温度依存性効果”, 第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 9P051, エポカルつくば, 茨城県つくば市, 2011/1/8. (口頭発表)
5. ○山本晃生, 竹内恒博: “Al-Mn-Ru-Si 系 C54 相の熱電物性”, 第八回 日本熱電学会学術講演会, S6-1, 北海道大学学術交流会館, 北海道札幌市, 2011/8/8. (口頭発表)
6. ○山本晃生, 竹内恒博: “Al-Mn-Ru-Si 系 C54 相の熱電物性”, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会, 356, カルチャーリゾートフェストーネ, 沖縄県宜野湾市, 2011/11/9. (口頭発表)
7. ○山本晃生, 竹内恒博: “構成元素の部分置換による Al-Mn-Si C54 相熱電材料の物性改質”, 日本金属学会 2012 年春期大会, 499, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2012/3/30. (口頭発表)
8. ○山本晃生, 小林明, 竹内恒博: “重元素部分置換による Al-Mn-Si C54 相熱電材料の物性改質”, 第九回 日本熱電学会学術講演会, S4-2, 東京工業大学 東工大蔵前会館, 東京都, 2012/8/27. (口頭発表)
9. ○山本晃生, 竹内恒博: “Al-Mn-Si C54 相熱電材料の構成元素部分置換効果”, 日本金属学会 2012 年秋期大会, 319, 愛媛大学, 愛媛県松山市, 2012/9/19. (口頭発表)
10. ○山本晃生, 竹内恒博: “重元素を部分置換した Al-(Mn, X)-Si C54 相 (X=Ru, Re) の熱電物性”, 日本金属学会 2013 年春期大会, 251, 東京理科大学 神楽坂キャンパス, 東京都, 2013/3/29. (口頭発表)
11. ○山本晃生, 竹内恒博: “構成元素を重元素を部分置換した Al-(Mn, X)-Si C40 相 (X=Ta,

W, Re)の熱電物性”, 第十回 日本熱電学会学術講演会, S 14-1, 名古屋大学 東山キャンパス, 愛知県名古屋市, 2013/9/9. (口頭発表)

12. ○山本晃生, 竹内恒博: “Al-(Mn, X)-Si C40 相 (X=Ta, W)の熱電物性”, 日本金属学会 2013 年秋期大会, 568, 金沢大学 角間キャンパス, 石川県金沢市, 2013/9/18. (口頭発表)

国際学会

1. A. Yamamoto, and T. Takeuchi: “*Chemical potential effect on thermoelectric power*”, 29th International Conference on Thermoelectric, P1-129, Shanghai, China, 2010/6/1. (ポスター発表)

2. A. Yamamoto, and T. Takeuchi: “*Effects of Ru substitution for Mn in the Si₂Ti-type Al-Mn-Si alloy*”, 30th International Conference on Thermoelectrics, P54, Traverse City, Michigan USA, 2011/7/18. (ポスター発表)

3. A. Yamamoto, and T. Takeuchi: “*Thermoelectric properties of Si Ti-type Al-Mn-Ru-Si C54-phase*”, International Symposium on EcoTopia Science 2011, 10F01-04, Nagoya University, Nagoya, Japan, 2011/12/10. (口頭発表)

4. A. Yamamoto, and T. Takeuchi: “*Effects of Ru substitution for Mn in the Si₂Ti-type Al-Mn-Si alloy*”, JSPS-CNRS Joint Seminar, Winc-Aichi, Nagoya, Japan, 2012/11/10. (ポスター発表)

5. A. Yamamoto, and T. Takeuchi: “*Improvement of thermoelectric properties of Al-Mn-Si C54-phase by means of partial element substitution*”, International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials 2012, C-9-O25-007, Nagoya University, Nagoya, Japan, 2012/9/25. (口頭発表)

6. A. Yamamoto, and T. Takeuchi: “*Thermoelectric properties of Al-(Mn, X)-Si C54-phase (X = Ru, W, Ta, and Re)*”, 32th International Conference on Thermoelectrics, P099, Kobe, Japan, 2013/7/1. (ポスター発表)

謝辞

本研究の遂行にあたり，多大な御指導と助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻 竹内恒博准教授（現 豊田工業大学物質工学分野 教授）には，研究者としての素養を育てて頂きましたことに深く御礼申し上げます．また，本研究に関して多大なご指導とご助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻 生田博志教授，竹中康司 准教授（現 名古屋大学大学院工学研究科応用物理学分野 教授）に深く御礼申し上げます．また，小生の本論文を査読して下さった副査の名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻 浅野秀文 教授，名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 伊藤孝至 准教授にも厚く御礼申し上げます．

本研究で行った角度分解光電子分光装置の使用法に関して，ご指導頂きました浜谷陽一郎氏（現 三菱電機），大阪大学大学院生命機能研究科・理学研究科物理学専攻 木村真一 教授，自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設 松波雅治 助教授，羽尻哲也博士（現 学振特別研究員）に感謝の意を表します．

本研究の遂行にあたり，熱伝導度装置で測定を行わせて頂いた名古屋工業大学 宮崎秀俊 助教授には，多いに測定にご協力して頂いたことに，誠に感謝致します．

上記で述べた方々だけでなく，研究以外でも 5 年間にわたる研究生生活を送るなかで，数えきれない方々にお世話になってきました．中でも，先輩・同輩・後輩に改めて感謝の意を表します．最後に，生活全般を支えて頂きました両親に感謝致します．