

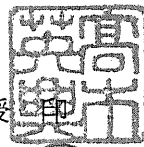
東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度  
修士論文

鉄系ホイスラー合金の熱電特性  
- Thermoelectric properties of Iron-Based Heusler Alloys -

2008 年 1 月 29 日提出

指導教官 : 高木 英典 教授  
野原 実 准教授



66155 : 山口 耕平

# 目次

第1章	序論	4
1.1	はじめに	4
1.2	熱電変換の応用と物理	6
1.2.1	熱電現象とは [3]	6
1.2.2	熱電変換におけるエネルギー変換 [1]	10
1.2.3	性能指数と評価 [3]	14
1.2.4	金属と半導体の熱電輸送特性 [1, 4]	15
1.2.5	Wiedemann Franz 則と、B 因子 [5, 6]	19
1.2.6	熱電材料の高性能化	20
1.2.7	"Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> " is Still State of the art.	22
1.3	新しい材料設計指針	23
1.3.1	バンドの非対称性と熱起電力	23
1.3.2	マルチポケットと、プリン型フラットバンド	25
1.3.3	バンド構造に着目した材料の設計指針	28
第2章	バンド計算に基づく、Fe系ホイスラー合金における高性能な熱電変換材料の設計	29
2.1	第一原理バンド計算パッケージ WIEN2K	29
2.1.1	第一原理計算	30
2.1.2	WIEN2K で求められる物性 [11]	30
2.2	鉄系ホイスラー合金 Fe <sub>2</sub> VAl	30
2.2.1	Fe <sub>2</sub> VAl の半導体的輸送特性	30
2.2.2	Fe <sub>2</sub> VAl の電子構造	31
2.3	Fe <sub>2</sub> VAl <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> の熱電特性	34
2.4	ホイスラー合金 Fe <sub>2</sub> VAl における高性能な p 型熱電変換材料の設計	35
2.4.1	Fe <sub>2</sub> VAl のバンド分散のキャラクター	35
2.4.2	Ti を用いたホイスラー合金 Fe <sub>2</sub> TiAl のバンド構造とキャラクター	35
2.5	ホイスラー合金 Fe <sub>2</sub> VAl における高性能な n 型熱電変換材料の設計	37
2.6	目的	38
第3章	実験方法	40
3.1	試料合成	40
3.1.1	アーク溶融法による合成と、アニール	40

3.2	熱電測定	40
3.2.1	測定原理	40
3.2.2	測定方法	43
第4章	$\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ におけるホールポケットを利用したp型熱電材料の開発	44
4.1	結果と考察	44
4.1.1	XRDによる $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ の全率固溶の確認	44
4.1.2	Ti置換による電気抵抗率の低減と金属的温度依存性	46
4.1.3	$\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ の大きなp型の熱起電力	46
4.1.4	$\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$ の高い出力因子	47
4.1.5	固溶体 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$ の熱伝導率と、無次元性能指数	48
4.2	本章の総括	50
4.2.1	Tiドーピングの効果	50
第5章	プリン型フラットバンドを利用したn型熱電材料開発	51
5.1	結果と考察	51
5.1.1	$\text{Fe}_2\text{NbAl}$ のXRD	51
5.1.2	本章の総括	52
第6章	総括	53
6.1	バンド計算によるホイスラー合金における高性能な熱電材料の設計	54
6.2	p型熱電材料開発	54
6.3	n型熱電材料の開発	54
6.4	本論分の意義と今後の展望	55

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

異種金属やp型n型半導体を接合してつくる素子として熱電素子がある。熱エネルギーと電気エネルギーの直接相互変換という、他にはない機能を提供する素子である。Seebeck効果により熱から電力への直接変換素子、つまり熱源さえあれば発電できる熱電池として働き、Peltier効果により電流から熱流への変換、もちろんこれはただのジュール熱ではなく電流を流すだけで冷却部の熱を強制的に取り去る固体冷却機として働く。熱電素子はさまざまな有用性を持ち、また構造の単純さや小型軽量という魅力を持つ。冷却においては、コンプレッサなどの可動部がないので壊れにくく振動などもない。また、電流の流れる向きを変えるだけで加熱冷却をすばやく切り替えることができるため、精密な温調が可能となる。発電においても、電池としての体積あたりの出力電流密度が大きい。しかも、高温熱源さえあればどこでもスマートに発電ができる。

一方で、近年ポスト化石燃料や省エネルギー対策のための研究が大学企業を問わず盛んに進められている。これらは同時に地球温暖化防止という側面も持ち、石油の高騰という現実さらさらされている一般社会からの関心も高い。熱電変換素子を用いると、これまで捨てていた焼却炉の熱や自動車の廃熱を回収して発電する電池や、電気さえあれば半永久的に作動し冷媒として温暖化ガスなどを用いない冷却機など、非常に環境負荷の小さな発電や冷却が可能になる。熱電変換に対する関心が新たに高まり、早期の技術革新、高効率化実用化が望まれているのである。

熱電材料開発の歴史は古く、1821年に金属の熱電現象が発見されて以来、特殊な一物性としてBi、Sb、などの単体金属や半金属の性質が調べられてきた [1]。1950年代にIoffeにより熱電変換素子が実用的な冷却素子として利用できること、縮退半導体が材料として最適であることが提唱されると、その研究の舞台が金属から半導体へと代わり、実用化に向けた本格的な研究が始まった。それ以降の時代に入ると、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{PbTe}$ 、 $\text{ZnSb}$ 、 $\text{SiGe}$ 合金、 $\beta\text{-FeSi}_2$ などの金属間化合物による熱電半導体が主力材料となっている。

高性能な熱電材料の条件は、高い電気伝導率 $\sigma$ と熱起電力 $S$ 、低い熱伝導率 $\kappa$ を同時に満たすことであり、無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ によって性能評価される。 $\sigma$ と $S$ による出力因子 $PF = S^2\sigma$ を最適化した後、これを保ったまま冶金学的な手法などによって熱伝導率を低減させるというのが開発の指針である。しかし、高い電気伝導率を有す金属は通常熱起電力が小さく、高い出力因子を実現することはそう簡単ではなく、キャリアは電気とともに熱も運ぶために、高い電気伝導率と低い熱伝導率の共存も簡単ではない。実際に、 $ZT = 1$ を達成し唯一実用化しているペルチェ冷却材料 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の性能もコンプレッサ型冷却機に対して三分の一の性能といわれている。

しかし1990年代に入って状況は一変している。斬新なアイデアに基づく新材料開発が相次いでおり高温においては無次元性能指数 $ZT > 2$ を超える材料もいくつか見つかってきている。た

例えば、単位格子の中の空間をイオンが飛び跳ねる効果、いわゆる rattling 効果によって格子の熱伝導率を大きく低減することができる充填スクッテルダイト化合物や、PGEC (Phonon Glass and Electron Crystal)、つまりガラスのように熱は伝えないが電気は結晶中のようによく通すという概念を基に、複雑なかご状物質であるクラスレート化合物が提唱されている。どちらも、意外な発想が新材料の創製のために有益な指針となっている。そして、Na 伝導電子に過剰なエントロピーを運ばせる強相関化合物や、近藤半導体の特異な熱電性能についての研究も注目されている。もちろん、従来の熱電材料開発の指針でも、徹底した最適化の努力の結果驚くべき性能向上を見せている。特に近年 TOSHIBA が (Ti,Zr,Hf) Ni (Sn,Sb) ハーフホイスターで出力密度  $1.6 \text{ (W/cm}^2\text{)}$  の発電モジュールの開発に成功しており、非常に注目されている [2]。

また、近年 WIEN2K などの計算パッケージなどにより、比較的簡単にバンド計算が行えるようになってきたことも特筆すべき点である。これまでの熱電特性の電子論的な研究の結果、高い熱電性能を実現するための指針がいくつか示されてきた。すなわち、Mott の式に示されるような急峻な状態密度を持つ物質、実用材料の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  のように、伝導に寄与するバンドが縮退して何倍にも増えるようなマルチポケットを持つような物質があれば、高い性能が期待できる。しかし、このような電子構造を持つような物質を積極的にこちらから設計するような方法論は明確には存在せず、非常に困難である。熱電特性の理解や予測には、フェルミレベル付近のバンド構造に関する知見が不可欠であり、このとき第一原理バンド計算は有力な研究手段となるのである。

本研究では、バンド計算により材料設計を行い、実際にこれを合成することで高性能な熱電変換材料を開発するとともに、設計の妥当性を検証することとした。

## 本論文の構成

本論文の構成について述べる。第 1 章にて熱電変換の応用と物理について述べ、実際の材料開発の方針を明らかにする。第 2 章にてバンド計算に基づいた材料設計を行い、第 3 章では実験の原理と方法について述べる。第 4 章にて p 型熱電材料開発、第 5 章にて n 型材料開発の結果について考察し、第 6 章にて全体を総括する。

## 1.2 熱電変換の応用と物理

### 1.2.1 熱電現象とは [3]

Seebeck は、図 1.1(左) のように異種の金属の A、B を接合して、一方の接合 L を加熱すると端子 1、2 の間に電圧が生じることを見出した。その後、Peltier は、逆に端子 1、2 から電流を流すと電流の向きに依存して 2 つの接合部の一方が加熱、他方が冷却されることを見出した。(図 1.1(右)) 前者はゼーベック効果、後者はペルチェ効果と呼ばれる。これらの現象は熱電現象と呼ばれる。物質中で電気伝導を担うのは、電荷を持った電子あるいはイオンである。これらの電荷

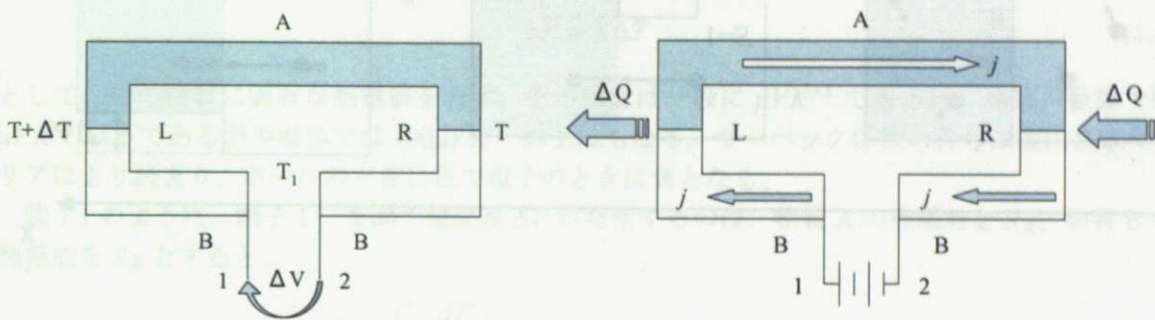


図 1.1: (左)Seebeck 効果、(右)Peltier 効果

の担体をキャリアと呼ぶ。物質中のキャリアは、気体分子と同様にランダムに運動している。電荷  $q$  を持つキャリアが速度  $v$  で運動すると電流  $qv$  を生じるが、電界や温度勾配などが無く一様な場合は、キャリアのランダムな運動に基づく電流は打ち消されて全体として流れは生じない。

そこに電界  $E$  が印加されると、キャリアは力  $F = qE$  を受けるため、キャリアは電界の方向の平均速度  $v_d$  を生じるために電流が生じる。(電気伝導)  $v_d$  は、ドリフト速度と呼ばれている。

一方、熱電現象は温度勾配によりキャリアの流れが生じることによるものである。物質中のキャリアの運動を気体中の分子運動の同様に考えることで、ある物質中の熱起電力の起源について考察する。

#### 熱電現象の起源

気体中の分子は、それぞれが異なる方向にランダムに運動をしている。図 1.2(a) のように、仕切り板  $W$  を挟んで箱  $A$  に入った温度  $T + \Delta T$  のキャリアと箱  $B$  に入った温度  $T$  のキャリアが各々濃度  $n$  であるとする。それぞれの箱の中のキャリアは、半数が右向き、残りの半数が左向きの速度成分を持っている。つまり右方向を  $x$  軸の正の向きにとると、半数のキャリアは速度の  $x$  成分は正、残りの半数は負である。 $x$  軸の一方向の速度の平均値を箱  $A, B$  についてそれぞれ  $v_x(T + \Delta T)$ 、 $v_x(T)$  とすると、高温ほど運動が激しいので  $v_x(T + \Delta T) > v_x(T)$  と考えられる。

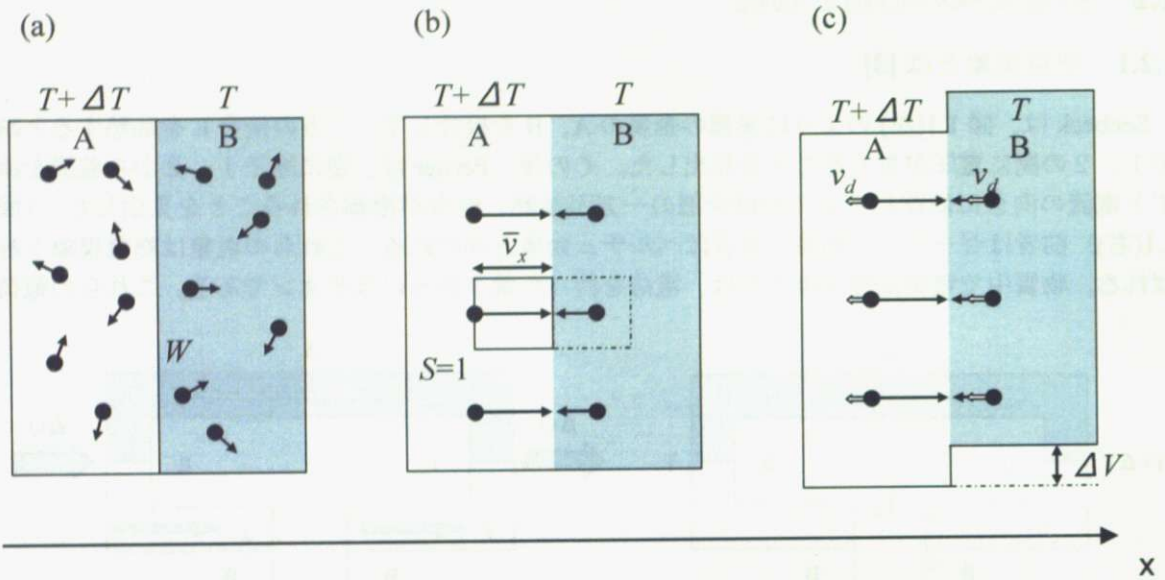


図 1.2: 熱電現象の原理

仕切り板をはずした瞬間、箱 A のキャリアは B に箱 B のキャリアは A に流れ込む (図 1.2(b))。x 方向の運動にのみ注目すると、A → B の方向へ単位時間、単位面積当たりを通過するキャリアの数は、底面積 1 高さ  $v_x(T + \Delta T)$  の筒中に存在するキャリアの中の半分なので、その電流密度は、

$$j_{A \rightarrow B} = \frac{n}{2} q \bar{v}_x(T + \Delta T) \quad (1.1)$$

とあらわせる。同様に B → A の電流密度は、

$$j_{B \rightarrow A} = -\frac{n}{2} q \bar{v}_x(T) \quad (1.2)$$

なので、全電流密度は

$$j = j_{A \rightarrow B} + j_{B \rightarrow A} = \frac{n}{2} q \bar{v}_x(T + \Delta T) - \bar{v}_x(T) \quad (1.3)$$

であらわせる。カッコ内は正なので  $q < 0$  ならば B から A へ、 $q > 0$  ならば A から B へと電流が流れる。

また、キャリアはそれぞれ温度に依存するエネルギー  $E(T)$  を持っているので、上と同様に考えると、電流と同時に高温側から低温側へ、

$$w_q = W_{qA \rightarrow B} + W_{qB \rightarrow A} = \frac{n}{2} (E(T + \Delta T) \bar{v}_x(T + \Delta T) - E(T) \bar{v}_x(T)) \quad (1.4)$$

のエネルギーの流れ、つまり熱流 (ペルチェ熱流という) が生じる。

温度差によるキャリアの流れに伴って、電荷とエネルギーの流れが同時に起こっていることを意味しており、これが熱電現象の起源である。

## ゼーベック効果

仕切り板をはずしてしばらくすると、箱 A から B へのキャリアの移動によってキャリア濃度は箱 B で高くなり、両者の間に電位差  $\Delta V$  が生じる。(図 1.2(c)) この電位差によってすべてのキャリアの速度には B から A に向かう速度  $v_d$  が加算されるが、この  $v_d$  を加えて A  $\rightarrow$  B、B  $\rightarrow$  A へ移動するキャリアの流れが釣り合う電位差  $\Delta V$  のところで平衡状態が実現される。これがゼーベック効果である。

容易に類推できるように  $\Delta V$  の符号はキャリアが有する電荷  $q$  の符号に依存し、大きさは温度差  $\Delta T$  が大きいほど大きくなる。ここで比例定数をゼーベック係数  $S$  と呼び、

$$\Delta V = S \Delta T \quad (1.5)$$

として、その物質に固有な熱電能を表す。その単位は一般に  $\mu V K^{-1}$  で表され、通常、金属で数  $\mu V K^{-1}$  以下であるが半導体では  $100 \mu V K^{-1}$  以上にもなる。ゼーベック係数の符号は主に多数キャリアにより決まり、ホールのときに正で電子のときに負となる。

図 1.1 のように、端子 1、2 間で電位差  $\Delta V$  が発生するのは、物質 A の熱電能を  $S_A$ 、物質 B の熱電能を  $S_B$  とすると、

$$\begin{aligned} \Delta V &= \oint S \frac{dT}{dl} dl \\ &= \int_{T_1}^T S_B dT + \int_T^{T+\Delta T} S_A dT + \int_{T+\Delta T}^{T_1} S_B dT \\ &= \int_T^{T+\Delta T} (S_A - S_B) dT \end{aligned} \quad (1.6)$$

となり、熱電能が温度によらないと近似すると、

$$\Delta V = (S_A - S_B) \Delta T \quad (1.7)$$

となる。こうして、熱起電力が二つの金属の熱電能の違いによって表された。

また、この構成におけるこの効果は金属においては温度測定のための熱電対として利用されている。ゼーベック係数が既知の二種の金属の接合を用い、一方の端を熱浴で温度一定としておき接合部を測定点に接すると、電位差を測定することによって測定点の温度を知ることができる。

## ペルチェ効果

ゼーベック効果と同様に単位時間にキャリアの運ぶ熱流（ペルチェ熱流）は電流の強さに比例し、比例定数をペルチェ係数  $\pi$  として、

$$Q = \pi j \quad (1.8)$$

と表すことができる。



図 1.1 のような熱の出入りがどうして起きるのかを考える。回路を流れる一定の電流によって上に示したようなペルチェ熱流が生じているが、係数  $\pi$  は異なる金属では違うので、二種の金属を流れる熱流は異なる。したがって、余分の熱は接点において放出されるか吸収される。この熱量は、

$$\Delta Q = (\pi_B - \pi_A)j \quad (1.9)$$

となり、符号、つまり接点において熱が吸収されるか放出されるかは、電流の向きに依存することも重要なことである。

#### ケルビンの関係式

熱電現象が熱伝導および電流による発熱過程（ジュール熱）と無関係であると仮定してある一つの熱電回路に熱力学の第一法則と第二法則を適用する事によってゼーベック係数、ペルチェ係数の間にケルビンの関係式が導かれる。

$$S = \frac{\pi}{T} \quad (1.10)$$

熱電現象は同じ原理から導かれる現象であり、物質の熱電能がわかればこのように統一的に扱う事が出来るのである。

### 1.2.2 熱電変換におけるエネルギー変換 [1]

これまで述べてきた熱電現象は、冷却や発電などのエネルギー変換に応用できる。一般的な熱電変換素子の基礎単位である、pn接合の図1.3を示す。

ペルチェ冷却機について考えてみると、二枚の伝熱板にサンドウィッチされたpn接合という構成となっている。一般に熱は高温側から低温側へ向け  $K(T_H - T_L)/L$  で流れる。しかし、このような素子に図1.3のような方向に電流が流れるように電圧を印加すると、低温側から高温側へと逆向きの熱流を生じさせることができる。右側のn型半導体中のキャリアは電子であり電流と逆向きに流れ、負の電荷とともにその持っているエネルギーという形で熱を運ぶ。逆に左側のp型半導体中ではキャリアはホールであり電流の向きに流れ、正の電荷とともに熱を運ぶ。よって、電流により低温側から高温側へと熱を引きずり冷却することができる。また、このようなpn接合の構成になっているのは、電流が流れるすべてのパスで有効に素子を冷却に寄与させることができるようにするためである。もちろん電流の向きを逆転させれば加熱も可能であるし、両端に温度差をつけると電圧をかけずとも熱拡散の形でキャリアが流れ出し、これは電池ともなる。実際の応用でも、このような基本単位を数多く繰り返してデバイスが構成されている。

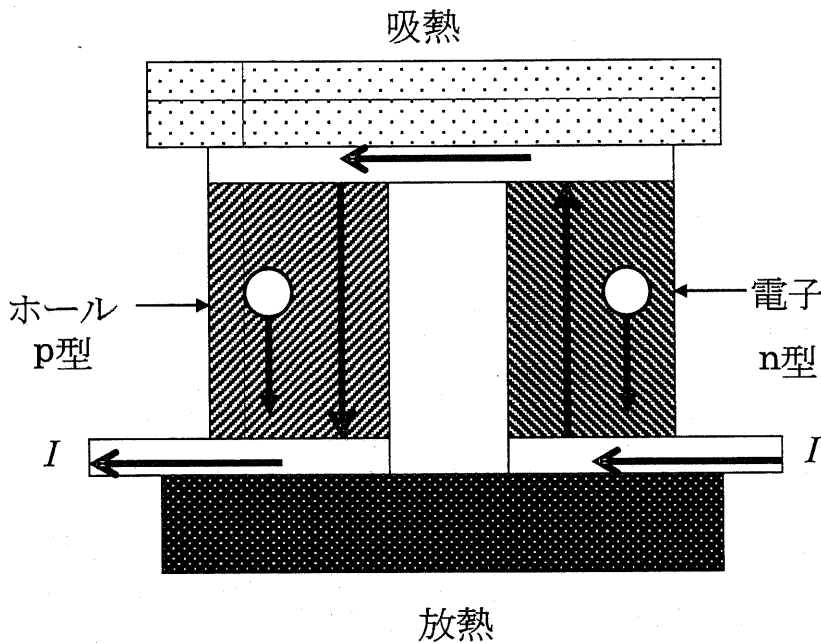


図 1.3: 熱電変換素子の構成

まず、熱電変換の変換効率について考え、効率を規定している物性値を考える。

図 1.4 のように  $x$  方向に温度勾配のある熱電材料を考える。両端の  $x$  座標をそれぞれ 0、 $L$  とし、 $x = 1$  端から流入してくる熱流密度、 $x = L$  端より流出する単位断面積あたりの熱流密度をそれ

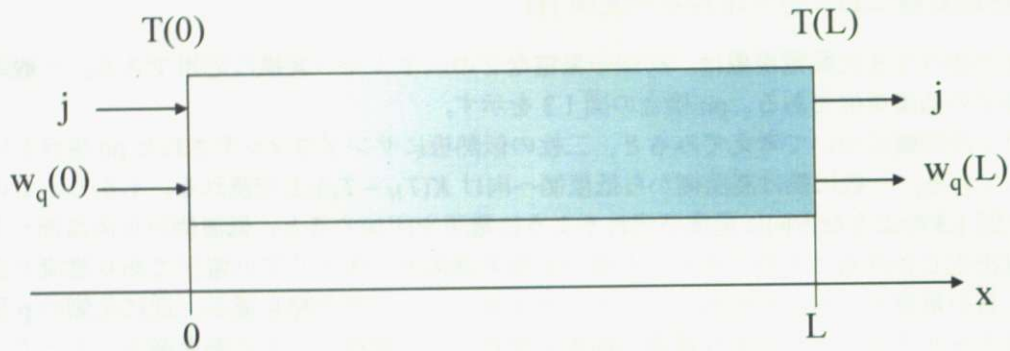


図 1.4: 熱電変換効率を考えるためのモデル。

それ  $w_q(0)$ 、 $w_q(L)$  とし、各座標にて一定の電流密度を  $j$  とする。簡単のため、輸送特性は温度に依存しないと仮定する。

- $T(0) > T(L)$  かつ  $w_q(0) > w_q(L)$  であれば、流入と流出の熱流差  $\Delta w_q = w_q(0) - w_q(L)$  は、熱電発電で電気エネルギーに変換されたエネルギーであり、エネルギー変換効率  $\eta_{gen}$  は得られた電気エネルギー  $\Delta w_q$  と供給された熱エネルギー  $w_q(0)$  の比として

$$\eta_{gen} \equiv \frac{\Delta w_q}{w_q(0)} \quad (1.11)$$

とあらわせる。

- $T(0) < T(L)$  かつ  $w_q(0) > 0$ 、つまり低温側から熱が奪われ高温側へと熱が運ばれ冷却が起きている場合、その効率  $\eta_{ref}$  は低温側で奪われる熱流  $w_q(0)$  と加える電気エネルギー  $-\Delta w_q > 0$  の比として

$$\eta_{ref} \equiv \frac{w_q(0)}{-\Delta w_q} \quad (1.12)$$

とあらわせる。

それでは、具体的に両端における熱流密度  $w_q(0)$ 、 $w_q(L)$  を書き表すと、一つには流れる電流によるペルチェ熱流、二つには内部抵抗によるジュール熱、最後に両端の温度差による熱伝導による熱流の和で表せる。

### 1. ペルチェ熱流

両端におけるペルチェ熱流は、

$$w_{\text{Peltier}}(0) = \pi(0)j = ST(0)j \quad (1.13)$$

$$w_{\text{Peltier}}(L) = \pi(L)j = ST(L)j \quad (1.14)$$

## 2. ジュール熱

材料内を流れる電流により発生するジュール熱のうち、それぞれ半分が両端において熱流を生じており、

$$w_{Joule}(0) = -\frac{1}{2}R_j^2 = -\frac{l}{2\sigma}j^2 \quad (1.15)$$

$$w_{Joule}(L) = \frac{1}{2}R_j^2 = \frac{l}{2\sigma}j^2 \quad (1.16)$$

ここで  $\sigma$  は電気伝導率である。

## 3. 熱伝導

両端の温度勾配により、高温側から低温側へ熱伝導による熱流が生じ、

$$w_{Cond} = \frac{\kappa}{l}(T(0) - T(L)) \quad (1.17)$$

ここで  $\kappa$  は熱伝導率である。

よって、両端における熱流密度  $w_q(0)$ 、 $w_q(L)$  は、

$$w_q(0) = -\frac{l}{2\sigma}j^2 + ST(0) + \frac{\kappa}{l}(T(0) - T(L)) \quad (1.18)$$

$$w_q(L) = \frac{l}{2\sigma}j^2 + ST(L) + \frac{\kappa}{l}(T(0) - T(L)) \quad (1.19)$$

とあらわせる。この結果を上記の各変換効率に代入して、各々の効率が電流密度  $j$  に対して極地を取る条件、

$$\frac{\partial \eta_{gen}}{\partial j} = 0 \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial \eta_{ref}}{\partial j} = 0 \quad (1.21)$$

を求めると、まったく同一の条件、

$$j = \frac{\kappa(T(0) - T(L))}{STL} (\pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1) \quad (1.22)$$

が得られる。ここで平均温度

$$\bar{T} \equiv \frac{T(0) + T(L)}{2} \quad (1.23)$$

と性能指数

$$Z \equiv \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (1.24)$$

を定義した。複合の+と-がそれぞれ発電と冷却の効率を与え、それぞれ各効率に代入することで最大効率として、

$$\eta_{gen}^{max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_L/T_H} \quad (1.25)$$

$$\eta_{ref}^{max} = \frac{T_H}{T_H - T_L} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - T_H/T_L}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1} \quad (1.26)$$

を得た。ここで、発電の場合  $T(0) > T(L)$  なので、 $T_H = T(0)$ 、 $T_L = T(L)$ 、冷却の場合  $T(0) < T(L)$  なので、 $T_H = T(L)$ 、 $T_L = T(0)$  と書き直した。発電効率に表れる係数、

$$\frac{T_H - T_L}{T_H} \tag{1.27}$$

はカルノー指数であり、熱電発電の効率がカルノー効率を超えないことを示す。

以上の考察により、熱電変換による発電と冷却の最大効率  $\eta_{gen}^{max}$ 、 $\eta_{ref}^{max}$  はいずれも性能指数  $Z$  の単調増加関数となるので、熱電変換効率の向上は、 $Z$  の増大に帰着される。また、 $Z$  は温度  $T$  との積  $ZT$  の形で現れ、 $ZT$  が無次元量となるため、無次元性能指数と呼ばれる。

### 1.2.3 性能指数と評価 [3]

前項で性能指数  $Z$  と無次元性能指数  $ZT$  について導出したが、熱電素子によるエネルギー変換を評価する指標についてまとめておく。以下の二つの指数は熱電変換材料を探索する上で非常に有用な指針を与えてくれるものである。

ひとつは、素子から取り出せる電力の指標となるものであり、出力因子 (Power Factor PF) と呼ばれる。Seebeck 係数  $S(\mu\text{VK}^{-1})$ 、電気伝導率  $\sigma(\text{Scm}^{-1})$ 、または電気抵抗率  $\rho(\text{m}\Omega\text{cm})$  を用いて、

$$PF \equiv S^2\sigma = \frac{S^2}{\rho} (\text{W/cmK}^2) \quad (1.28)$$

と定義される。したがって、熱電材料を起電力  $S$ 、内部抵抗  $\rho$  の電池とみなしたとき、取り出せる電力の最大値が出力因子 PF であるとわかる。定性的に考えてもわかるように、発電においても冷却においても熱起電力  $S(\pi = ST)$  が大きいほうがよく、内部抵抗が小さいほうが発電機内で消費される電力を小さくでき、冷却においても無駄なジュール熱の発生を抑えることが出来る。

次に熱電変換効率の指標となる性能指数  $Z(\text{K}^{-1})$  があり、これに温度  $T$  をかけて無次元量とした無次元性能指数  $ZT$  も性能評価に良く用いられる。この  $Z$  は素子から取り出しうる最大電力に材料の熱伝導によるエネルギー損失を考慮に入れた指数になっており、

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (1.29)$$

であらわせる。ここで  $\kappa$  は熱伝導率 ( $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) である。熱伝導率  $\kappa$  が小さければ発電機では電力とならずに捨てられる熱を減少させることが出来るし、冷却においては素子を通じて冷却を妨げる熱流を減らすことが出来る。前項で述べたが  $Z$  が大きいほど良い熱電材料であり、実用化の目標は  $ZT > 1$  であり、コンプレッサ型冷凍機の性能を  $ZT$  に変換すると  $ZT = 3$  である。

## 1.2.4 金属と半導体の熱電輸送特性 [1, 4]

これまで、熱電変換材料の性能を規定しているのはどのような物性であることを示してきた。固体中におけるキャリアの輸送現象を気体の流れと同様に考えると、ボルツマン輸送方程式によって熱起電力が定式化できる。本項では、固体材料の区分として金属と半導体に対して、輸送特性を議論する。

### 電荷と熱の輸送現象

キャリア輸送の駆動力が小さい場合では、通常、電流や熱流は駆動力に比例する。電流密度  $j$ 、熱流密度  $Q_e$  は、輸送係数  $L_{ij}$  を用いて、Fick の法則より

$$\frac{j}{e} = L_{11}(-\nabla\mu) + L_{12}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \quad (1.30)$$

$$Q_e = L_{21}(-\nabla\mu) + L_{22}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \quad (1.31)$$

と表される。ここで、第一項は、一般化して電位勾配を 1 キャリア当たりの chemical potential  $\mu \equiv e\phi + \mu_0$  の勾配に置き換えた。 $\phi$  は電位、 $\mu_0$  は 0 電界における Gibbs free energy で電子系の場合、fermi energy  $E_F$  である。定義より電気伝導度  $\sigma$  は、

$$\sigma \equiv \frac{j}{E} = \frac{j}{\nabla\phi} = e^2 L_{11} \quad (1.32)$$

で表される。また、 $j=0$  の時の chemical potential の勾配と温度勾配の比より熱起電力  $S$  は、

$$S = \frac{\nabla\mu}{\nabla T} = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (1.33)$$

とあらわせる。

Boltzmann 方程式に基づいて、輸送係数  $L_{11}$ 、 $L_{12}$  を導出する。空間的な温度勾配と、電場の存在を仮定して、Boltzmann 方程式から定常状態近似により求めた熱平衡分布からの分布関数の偏差を通して、輸送係数  $L_{11}$ 、 $L_{12}$  は

$$L_{11} = \int \tau(K)v^2(k) \left(\frac{-\partial f}{\partial E}\right) dk = \int_0^\infty \tau(E)v^2(E) \left(\frac{-\partial f}{\partial E}\right) D(E)dE \quad (1.34)$$

$$L_{12} = \int \tau(K)v^2(k)(E - E_F) \left(\frac{-\partial f}{\partial E}\right) dk = \int_0^\infty \tau(E)v^2(E)(E - E_F) \left(\frac{-\partial f}{\partial E}\right) D(E)dE \quad (1.35)$$

と表される。ここで、 $k$  は波数、 $E$ 、 $\tau$ 、 $v$  はそれぞれ波数  $k$  の電子のエネルギー、散乱時間、速度であり、 $f$  は fermi 分布関数である。尚、右辺の積分区間は  $E_F \gg k_B T$  のフェルミ縮退条件から  $E_F \rightarrow \infty$  としている。

金属の輸送特性

fermi 準位が、1つのバンドを横切る典型的な金属を考える。散乱時間  $\tau$  がエネルギー  $E$  に依存しないとすると、前項より (1.32)、(1.34) を用いて電気伝導度  $\sigma$  は、

$$\begin{aligned}\sigma &= e^2 \int \tau(E) v^2(E) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \\ &= e^2 \tau(E) M^{-1} \int D(E) dE \\ &= \frac{ne^2 \tau(E)}{m^*}\end{aligned}\tag{1.36}$$

とあらわせる。

また、熱起電力  $S$  は (1.33)、(1.34)、(1.35) を用いて

$$S = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \tau(E) v^2(E) (E - E_F) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE}{\int_0^\infty \tau(E) v^2(E) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE}\tag{1.37}$$

となる。 $E - E_F = x$  とおき、 $E_F$  を原点に取り直すと、 $(-df/dE)$  は偶関数となる。すると  $L_{11}$ 、 $L_{12}$  は

$$\begin{aligned}L_{11} &= \int_{-E_F}^\infty \tau(E) \frac{v^2(E)}{3} D(E) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \\ &= \int_{-\infty}^\infty \Phi(x + E_F) x \left( \frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^\infty (\Phi(E_F) + \Phi'(E_F)x + \dots) \left( \frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\ &\simeq \Phi(E_F) \int_{-\infty}^\infty \left( \frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\ &= \Phi(E_F)\end{aligned}\tag{1.38}$$

$$\begin{aligned}L_{12} &= \int_{-E_F}^\infty \Phi(x + E_F) x \left( \frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^\infty (\Phi(E_F) + \Phi'(E_F)x + \dots) x \left( \frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\ &\simeq \Phi'(E_F) \int_{-\infty}^\infty x^2 \left( \frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\ &= (k_B T)^2 \Phi'(E_F) \int_{-\infty}^\infty \xi^2 \left( \frac{-\partial f}{\partial \xi} \right) d\xi \\ &= \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \Phi'(E_F) \\ &= \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial L_{11}}{\partial E} \right|_{E=E_F}\end{aligned}\tag{1.39}$$



ここで、 $\tau(E)v^2(E)/3 = \Phi(x + E_F)$ とおいた。また

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \frac{e^\xi}{(e^\xi + 1)^2} d\xi = \frac{\pi^2}{3} \quad (1.40)$$

を用いた。以上より、(1.35)、(1.38)、(1.39)を用いて金属の熱起電力は、

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{eT} \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{1}{\Phi(E_F)} \left. \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \\ &= \frac{1}{eT} \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{1}{L_{11}} \left. \frac{\partial L_{11}}{\partial E} \right|_{E=E_F} \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left( \left. \frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \right) \end{aligned} \quad (1.41)$$

とあらわせる。これを Mott の公式と呼び、金属の熱起電力の解析によく用いられる。

$\tau(E)$  が、フェルミレベル近傍でほとんど変化しないと仮定すると  $(d \log \sigma(E)/dE)_{E=E_F} = 3/2E_F$  とあらわせる。

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \sim \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} \quad (1.42)$$

従って、キャリア数が多く s 軌道や p 軌道からなる幅広いバンドがバンドが電子で半分埋ったような通常の金属では、仮に、 $E_F = 1\text{eV}$ 、室温  $k_B T \sim 25\text{meV}$  と仮定すると熱起電力は  $1 \times 10^{-5} \mu\text{V/K}$  となり、非常に小さく熱電材料としては向いているとはいえない。

しかし、ここで大事なのは、

$$S \propto \left. \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \propto \left. \frac{\partial \text{DOS}(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (1.43)$$

であり、熱起電力は状態密度のエネルギー依存性に比例するということである。言い換えれば、有効質量が大きいほど (バンド分散が小さいほど) 熱起電力は大きくなる。このような系は、例えば強相関電子系や、遷移金属化合物、また U、Ce 化合物などの重い電子系であり、熱電変換材料開発の新しいフィールドとして活発に研究されている。

### 半導体の輸送特性

$E_F \gg k_B T$  である金属に対して、少量のキャリアしかないのがドーパされた半導体である。単一のバンドキャリアが輸送に寄与する場合を考える。金属の場合と同様に輸送係数は式(1.34)、(1.35)によって表される。半導体中のキャリアは、フォノンによる固有の散乱の他にさまざまな欠陥により散乱される。ここでは、音響フォノン変形ポテンシャル散乱とイオン化不純物散乱を考慮する。前者は、格子振動により原子間距離が変わり、空間的にエネルギーギャップが変調されることに起因する散乱である。低温ではイオン化不純物散乱が、高温では音響フォノン変形ポテンシャル散乱が支配的となる。音響フォノン変形ポテンシャル散乱とイオン化不純物散乱の緩和時間  $\tau_{ad}$

$\tau_{ii}$  はいずれも  $E$  のべき乗で表される。そこで、 $\tau(E) = \tau_0 E^s$  と表せる一つの散乱過程を仮定すると、電気伝導度  $\sigma$ 、熱起電力  $S$  はそれぞれ Fermi 積分

$$F_s(\xi_F) \equiv \int_0^\infty \frac{\xi^s}{(e^{\xi - \xi_F} + 1)} \quad (1.44)$$

$$\xi = \frac{E}{k_B T} \quad (1.45)$$

$$\xi_F = \frac{E_F}{k_B T} \quad (1.46)$$

を用いて、

$$\sigma(\xi_F) = \frac{4s^2 N_B \tau_0}{3 \sqrt{\pi m^*}} \left( s + \frac{3}{2} \right) F_{s+1/2}(\xi_F) \quad (1.47)$$

$$N_B = 2 \left( \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.48)$$

$$S(\xi_F) = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\left( s + \frac{5}{2} \right) F_{s+3/2}(\xi_F)}{\left( s + \frac{3}{2} \right) F_{s+1/2}(\xi_F)} - \xi_F \right\} \quad (1.49)$$

と表される。この結果は、縮退半導体に対して良い考察を与える。また、キャリア濃度の低い不純物半導体に対しては Fermi 分布関数が Maxwell-Boltzmann 分布で近似でき、

$$\sigma(\xi_F) = \frac{4\pi^2 \tau_0 \Gamma\left(s + \frac{5}{2}\right)}{3 \sqrt{\pi m^*}} n \quad (1.50)$$

$$S(\xi_F) = -\frac{k_B}{e} \left( s + \frac{5}{2} - \xi_F \right) \quad (1.51)$$

となる。音響フォノン変形ポテンシャル散乱とイオン化不純物散乱の場合、 $s$  はそれぞれ  $-1/2$ 、 $3/2$  である。Maxwell-Boltzmann 近似が適用できる場合、 $\xi_F$  は、

$$\xi_F = \ln \frac{n \hbar}{2} \left( \frac{2\pi}{m^* k_B T} \right)^{3/2} \quad (1.52)$$

とあらわせるので、

$$S(\xi_F) = -\frac{k_B}{e} \left( s + \frac{5}{2} + \ln \frac{2}{n \hbar} \left( \frac{m^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \right) \quad (1.53)$$

となる。熱起電力の符号はキャリアの符号と一致し、上式はキャリアが電子の場合を示す。ホールの場合は右辺の符号が正になる。また、熱起電力はキャリアの有効質量が大きく ( $dD(E)/dE$  が大きく)、キャリア数が少ないほど大きくなる。一方、式(1.50)より電気伝導度はキャリア数に比例するためキャリアが多いほど高くなる。電氣的な熱電性能は  $\sigma$  と  $S^2$  に比例するので、適当なキャリア数に最適化を行う必要があることが分かる。

### 1.2.5 Wiedemann Franz 則と、B 因子 [5, 6]

物質中では熱エネルギーによって原子が振動しており、その振動の程度は高温部分から低温部分へと伝導する。つまり、量子化された格子振動のエネルギーであるフォノンが熱を伝えている。また、伝導電子はフォノンと同様に高温部分から低温部分へと熱を伝導する。よって、固体中の熱伝導率  $\kappa$  はフォノンの寄与 ( $\kappa_p$ ) と、電子からの寄与 ( $\kappa_e$ ) の和

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e \quad (1.54)$$

となる。

また、Wiedemann Franz 則によると電気伝導率と熱伝導率の電子寄与の比に、

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT \quad (1.55)$$

の関係がある。よって無次元性能指数  $ZT$  は、

$$\begin{aligned} ZT &= \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_L} T \\ &= \frac{S^2}{L + \frac{\kappa_L}{\sigma T}} \end{aligned} \quad (1.56)$$

とあらわせる。

電気伝導率は、これまで示してきたように

$$\sigma = eb\mu = \frac{e^2 n \tau}{m} \quad (1.57)$$

とあらわせる。キャリア濃度が

$$n \propto m^{*3/2} \quad (1.58)$$

であるので、 $ZT$  を

$$\begin{aligned} ZT &= \frac{S^2}{L + \frac{\kappa_L}{en\mu T}} \\ &= \frac{S^2}{L + \frac{1}{B} f(T)} \end{aligned} \quad (1.59)$$

と、物質固有の物性をまとめたパラメータ  $B$  と温度の関数として書き換えることが出来る。

$$B \propto m^{*3/2} \frac{\mu}{\kappa_L} \quad (1.60)$$

これは  $B$  因子と呼ばれ、この因子に対して  $ZT$  が増加関数であることが示された。

### 1.2.6 熱電材料の高性能化

以上の考察をもとに、高性能な熱電材料開発の指針について考える。求められる条件は、

- 高い熱起電力
- 高い電気伝導率
- 低い熱伝導率

を同時に満たすことであるが、上に見てきたように各物性値はキャリア濃度などの関数であり互いに独立ではない。しかし、熱起電力の大きい物質は半導体領域にあると考え、キャリア濃度は比較的制御しやすいパラメータである。図 1.5 に示すように Ioffe は PF が  $n = 10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度の高濃度にドーピングされた縮退半導体領域で最適化されることを示した。

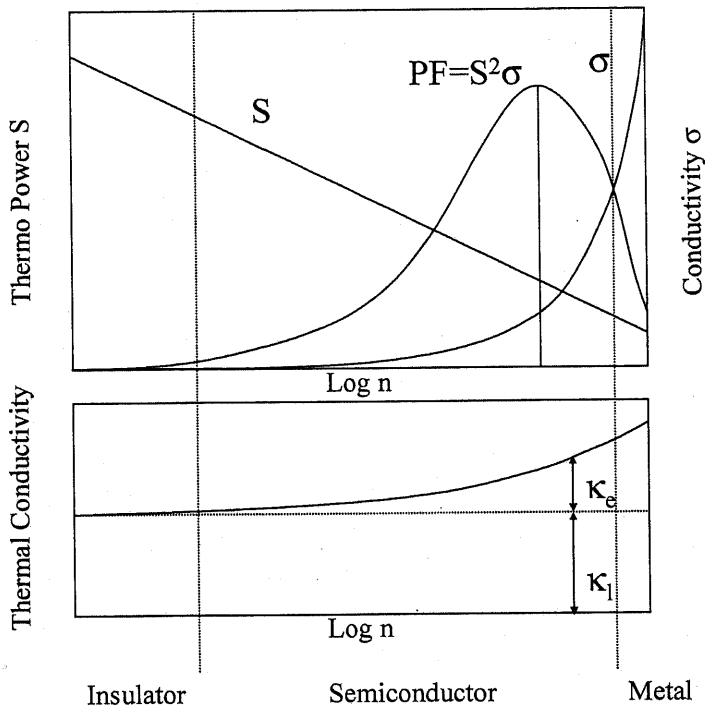


図 1.5: キャリア量と熱電特性の関係。

また、輸送特性の議論と ZT 向上の指数である B 因子が示唆する高性能な物質の条件をまとめると、

#### 1. キャリアの有効質量が大きい

キャリアの有効質量が大きいと、フェルミ面付近の状態密度 DOS が大きくなり熱起電力は大きくなる。遷移金属や希土類を用いた、強相関係で高い有効質量が期待できる。

2. 移動度が高い

移動度が高いほどキャリアが流れやすく内部抵抗が小さい。移動度は  $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$  と有効質量の逆数に比例するので1.と相反する。よって、熱電材料には有効質量に異方性があることが望ましい。また、半導体で考えたとき移動度の大きさは陽性原子と陰性原子の電気陰性度の差に相関している。つまり、共有結合性が強いほど移動度は高い。また、軌道の広がりので大きい重金属ほど、重なりが大きくなって移動度は大きくなると考えられる。

3. 格子の熱伝導が小さい

熱伝導率は  $\kappa_L = \frac{1}{3}Cv_l$  ( $C$ :比熱、 $v_l$ :フォノンの群速度、 $l$ :フォノンの平均自由行程)とあらわせるので、重元素で音速の小さい系が適している。また、平均自由行程を小さくするためにはイオン半径の異なる金属との合金化が有効である。

各種の半導体について平均電気陰性度と移動度の関係、 $\mu/\kappa_L$ と平均原子量をプロットしたものを図1.6に示す[7]。実際に、重元素によって構成された物質で、しかもイオン性の低いものほど大きな値を示す。

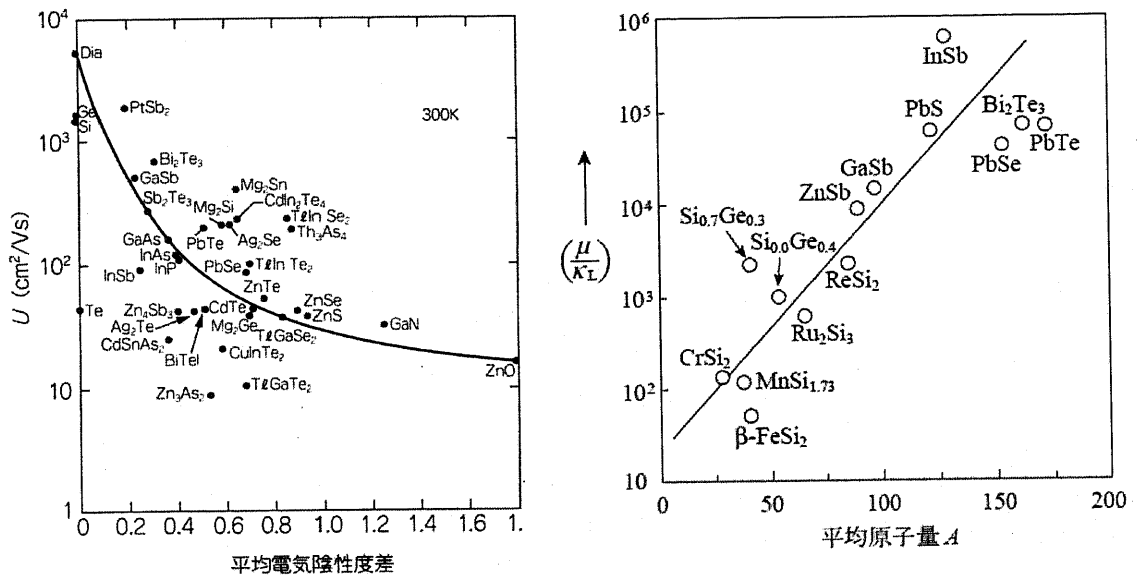


図 1.6: (左) 平均電気陰性度と移動度の関係。(右) 平均原子量と  $\mu/\kappa_L$  の関係。

よって、高性能化への指針は

- 熱起電力が大きい材料の条件  
キャリアが大きな有効質量を持ち、フェルミ面付近の状態密度のエネルギー依存性が大きい物質。

- 熱、電気輸送特性についての条件  
重元素による共有結合性化合物で移動度が高く、格子の熱伝導が小さな物質。
- 性能向上のための指針  
キャリア濃度  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  程度の高濃度にドーピングされた半導体に調整。  
合金化による格子の乱れの導入などにより、格子の熱伝導率を低減

という物性の最適化を行うこと、とまとめられる。

### 1.2.7 "Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>" is Still State of the art.

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は、現在最も使われている熱電材料である。ZT ~ 1 を実現し、以上の熱電材料探索指針で得られた中で最もよい熱電特性を示す物質のひとつであり、バンド理論に基づいた従来型の探索指針に対する答えである。

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は通常同じ結晶構造をもつ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> や Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> との合金として使われる。合金比により n 型と p 型の両方の物質を作りわけることができ、キャリア濃度も研究の結果最適値に調整されている。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の物性についてまとめる。周期表でも隣り合った電気陰性度の近い元素間の化合物であるため、移動度が高い。有効質量は低くはなく、総合すると、電気的性質の面からは高い熱電特性を示すことが予想される。また、熱的性質においても、もともと重元素のみで構成されている複雑な結晶構造で、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> との間で電気的性質を損なわずに合金化し乱れを導入できることなどの理由で、熱伝導度は低く抑えられており、この面からも高い熱電特性を示すことが予想される。これらを合わせると、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は従来型の探索指針にきれいに沿っており、優れた熱電材料であるといえる。

だが、逆にいえばこの Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> でさえ ZT が最大で 1 程度なのである。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は従来型の探索指針からするとほぼ最高の熱電材料であるが、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> くらいの変換効率ではコンプレッサー型の冷蔵庫やタービンによる発電と比べて全く歯が立たない。すなわち、バンド理論に基づいた従来型の熱電変換材料探索は現状では、汎用化には至らない水準で飽和していると言える。

### 1.3 新しい材料設計指針

これまで、熱電変換性能を決める様々な物性を定式化し、そこから得られる高性能化への一般的な指針についてまとめてきた。しかし、これらの全ての条件を満たす材料開発は理想ではあるが、前項で述べた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  にかげられた時間と等しい、明らかに途方も無い時間の労力を必要とするだろう。熱電変換材料の開発は、キャリア濃度の調整などで出力因子を最大化し、その上でこれを出来るだけ保ったまま熱伝導率の低減を図るという方針でもある。本項では、熱電変換材料開発を、出力因子の最大化、つまり低い電気抵抗率と、高い熱起電力の共存という課題に絞って、高性能化への新しい開発のアプローチを議論する。

これら電氣的な性質は、これまで示してきたように物質のバンド構造によって規定される。よって、本研究では、代表的な熱電変換材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  についてのいくつかの研究を通して、高い熱電変換性能を示す特徴的なバンド構造とは何かを明らかにし、これを新たな高い出力因子実現への指針とする。

#### 1.3.1 バンドの非対称性と熱起電力

前項でまとめたように、ボルツマン輸送方程式によると、熱起電力は輸送係数を用いて、

$$S = \frac{\nabla\mu}{\nabla T} = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (1.61)$$

とあらわせる。ここで輸送係数  $L_{11}$ 、 $L_{12}$  は

$$L_{11} = \int \tau(K)v^2(k) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) dk = \int_0^\infty \tau(E)v^2(E) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E)dE \quad (1.62)$$

$$L_{12} = \int \tau(K)v^2(k)(E - E_F) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) dk = \int_0^\infty \tau(E)v^2(E)(E - E_F) \left( \frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E)dE \quad (1.63)$$

である。

前項ではこれを具体的な例について解くことで、金属と半導体の熱起電力を定式化した。これに対して、近年理論の論文にて発表されたバンド構造の形状に着目した熱電材料開発の指針を示す [8]。ここで、緩和時間  $\tau$  を一定と考えると、極めて簡単な結果として、

$$L_{11} \sim v_A + v_B \quad (1.64)$$

$$L_{12} \sim k_B T (-v'_A + v'_B) \quad (1.65)$$

となる。つまり積分は、フェルミエネルギーのエネルギー微分項  $(-df/dE)$  によって  $k_B T$  のエネルギー幅で行い、 $v_A$ 、 $v_B$ 、 $v'_A$ 、 $v'_B (> 0)$  は、それぞれフェルミエネルギーより上の積分項と下の積分の絶対値という風に単純化し、定数項は全て書かないこととした。これらの積分値は、バンド構造を直接に反映しており、この近似でも単純な金属がわずかな熱起電力しか示さず、キャリアドーピングした半導体で高い熱起電力が実現されることが定性的に示される。

通常の s 軌道 p 軌道の作る幅広いバンドからなる金属では、図 1.7(左) に示すように  $E_F \gg k_B T$  から積分範囲であるフェルミエネルギーの上下、幅  $k_B T$  で状態密度はほとんど変化しないと近似することができる。この近似の元では、積分値は図 1.7 の斜線部の大きさと等価であり、 $v_A \sim v_B$  となる。つまり積分の結果、輸送係数  $L_{12}$  項がキャンセルしてしまうために熱起電力  $S$  は小さなものとなるのである。

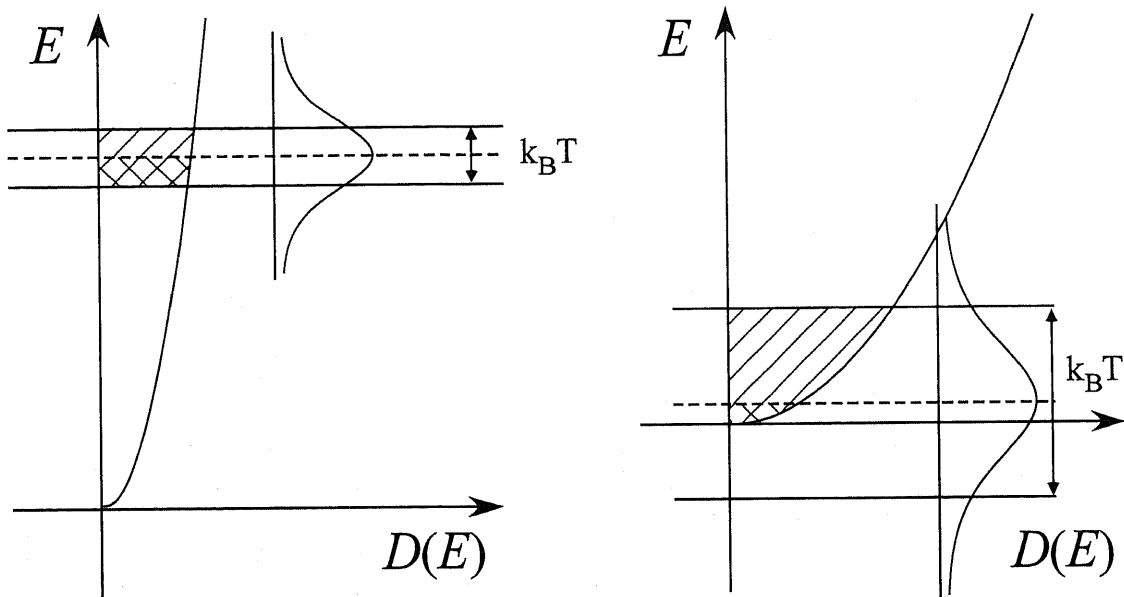


図 1.7: (左) 金属の状態密度。(右) 半導体のバンド端の状態密度。

これに対して、通常熱電材料に用いられるキャリアドープした半導体に対してもこの議論を当てはめると、図 1.7(右) に示すようにフェルミレベルはバンドの下端近くにあり、積分範囲で状態密度のエネルギー依存性が高く、フェルミエネルギー上下で状態数が大きく異なる。このために積分値は  $v_A > v_B$  が実現され、輸送係数  $L_{12}$  のキャンセルは小さくなり高い熱起電力が実現される。これらの結果より言えることは、

- フェルミエネルギーで非対称な状態密度から高い熱起電力が生れる。

ということである。非対称な状態密度は、フェルミエネルギー付近で状態密度のエネルギー依存性が非常に大きい場合やバンド端で実現され、そこでは有効質量が大きくなる。これはこれまで求めてきた熱起電力最大化への条件と本質的に同じことである。

従来の熱電変換材料開発は、非対称なバンド構造を実現するために半導体のポケットにキャリアをドープし、図 1.7(右) のように、非対称な DOS を実現してきたのである。しかし、このような系では高い熱起電力が現れてもキャリアの絶対数が少ないために電気伝導性は低いものとなる。



よって、前項でも述べたように、これら互いに相関する二つの物性をキャリア濃度で最適化することで、出力因子の最大化が図られてきたということが解釈できる。

Laue Class	Crystal Class	$N_V(\text{max})$	Laue Class	Crystal Class	$N_V(\text{max})$
m3m	cubic	48	4/m	tetragonal	8
m3	cubic	24	3m	trigonal	12
6/mmm	hexagonal	24	3	trigonal	6
6/mm	hexagonal	12	mmm	orthorhombic	8
4/mmm	hexagonal	16	2/m	monoclinic	4

表 1.1: 最大縮重度  $N_V$  と結晶対称性の関係 [9]。

### 1.3.2 マルチポケットと、プリン型フラットバンド

出力因子最大化のため、さらにもう一つ重要な設計指針がある。これは、対称性の良い物質を用いるということである。キャリアがドーブされ、ホールポケット（もしくは電子ポケット）が Brillouin zone 内に形成されるとき、対称性から zone 内の等価な点にもホールポケットが形成される。従って、仮に 6 回対称の点にポケットが形成される場合、同時に 6 個のポケットが形成されることになり、状態密度は縮重度が 1 の時に比べて 6 倍になる。このためバンド端における DOS のエネルギー依存性が大きくなる。縮重度は表 1.1 に示すように、単純にそのバンド構造から最大 48 の縮重度が立方晶の物質で実現可能であることがわかる [9]。熱的励起などによってポケットが増大する場合はさらに縮重度の値は大きくなる。実際、室温において冷却用途として用いられている p 型の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、6 重に縮退したホールポケットを持つことがバンド計算 [10]、角度分解光電子分光 (ARPES) [11] より示唆されている。図 1.8(右) に示すようにスピンと軌道の相互作用を取り入れたバンド計算から、 $\Gamma$ -a 点間、Z-F 間に Valence band の上端が位置することが見て取れ、これらの点は図 1.8(左) に示す  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の Brillouin zone より 6 重に縮退した点であることがわかる。ARPES の結果から、少なくとも  $\Gamma$ -a 点間にホールポケットが形成されることが確認されており、高い熱電性能の実現には物質の対称性による『マルチポケット』の形成が重要である事が推察される。

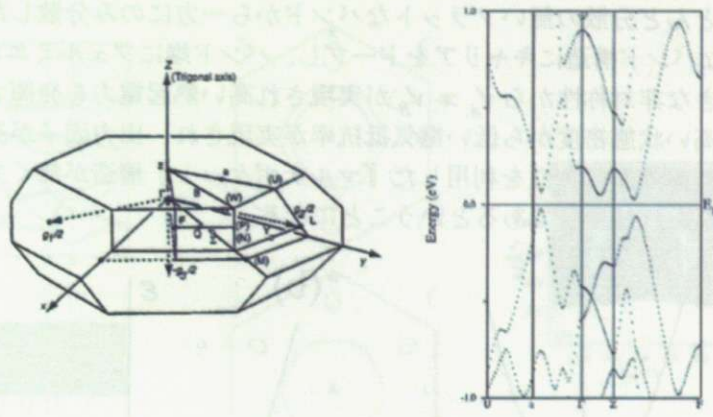


図 1.8: (左) Brillouin zone。 (右) スピン-軌道相互作用を取り入れたバンド計算 [11]。

一方で、近年金属的な電気伝導と高い熱起電力を両立させた系として強相関酸化物  $\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$  が注目を集めている [12]。図 1.9(左) の層間にある Na の欠損によってホールドープされ、室温で金属的な低い電気抵抗率  $\rho = 0.2\text{m}\Omega\text{cm}$  を示すにもかかわらず、大きな熱起電力  $S \sim +100\mu\text{V/K}$  を示す。単結晶  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  の出力因子 ( $PF = S^2/\rho$ ) は実用材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に匹敵する程である。また、その特異な物性について物理的背景の解明も精力的になされており、有力な説として、スピンや軌道の自由度が鍵であるとする強相関シナリオが提唱されているが未だ完全に解明されているわけではない。

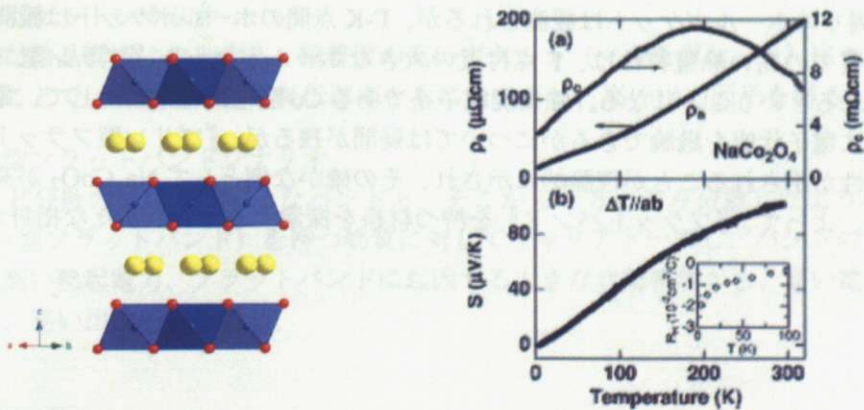


図 1.9: (左)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の結晶構造。 (右) 熱起電力と電気抵抗率の温度依存性 [12]。

しかし、新たにこの熱電特性もバンドの特徴的な形状によって説明できるとするモデルが提唱され、注目を集めている。従来の『マルチポケット』に対して、非対称な状態密度を実現するための新しいモデルとして『プリン型フラットバンド』という新しいモデルである [8]。これは、図

1.10 に示すようにほとんど分散の無いフラットなバンドから一方にのみ分散したようなバンド構造である。このようなバンド構造にキャリアをドーブし、バンド端にフェルミエネルギーを持ってくると、バンドの大きな非対称性から  $v_A \gg v_B$  が実現され高い熱起電力を発揮するとともに、フラットバンドによる高い状態密度から低い電気抵抗率を実現され、出力因子が高性能化されるというモデルである。結晶の高対称性を利用した『マルチポケット』構造が無くても、このようなフラットバンドが一つあれば十分であるということになる。

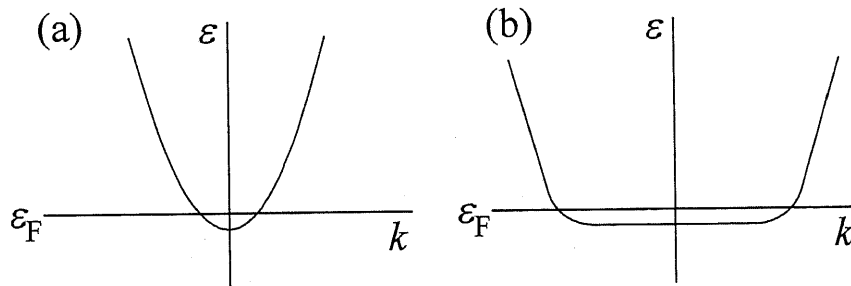


図 1.10: (a) ポケット型バンド。(b) プリン型フラットバンド。

D. J. Singh の行った LDA バンド計算によれば、六回対称の  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  においては、図 1.11(中) に示すように  $\Gamma$ -K 間に六重の小さなホールポケットと、 $\Gamma$  点付近に大きなホールポケットが存在することが分かる [13]。この計算結果からは、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  も結晶の対称性を利用した『マルチポケット』シナリオが当てはまるかと思われるが、角度光電子分光 ARPES の結果 (図 1.11(右)) を見てみると、 $\Gamma$  点の周りのホールポケットは観測されるが、 $\Gamma$ -K 点間のホールポケットは観測されていない [14]。本物質での高い熱電特性は、 $\Gamma$  点付近の大きなホールポケット『プリン型フラットバンド』で説明されるということになる。強相関電子系である Co 酸化物の系に対して、電子相関の効果を考慮せずに電子状態を議論できるかについては疑問が残るが、『プリン型フラットバンド』から高い熱電特性が示されることが理論的に示され、その確かな例として  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  が高い熱電性能を示している。よって、『フラットバンド』を持つ材料を探索するという新たな指針が得られた。

## 2.1.1 第一原理計算

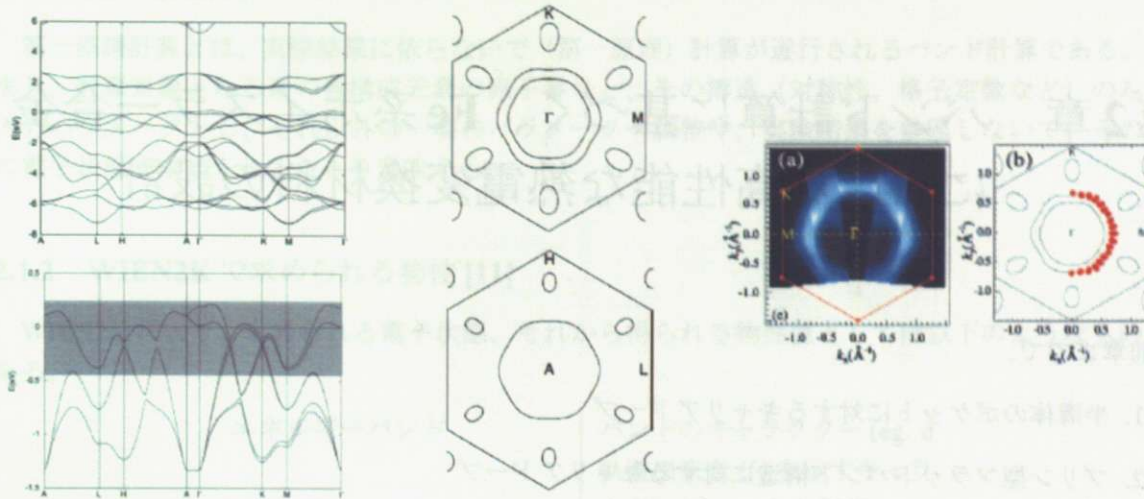


図 1.11: (左)  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  のバンド分散。(中) フェルミ面。(右) ARPES によるフェルミ面 [14]。

### 1.3.3 バンド構造に着目した材料の設計指針

前項より、従来の材料設計指針に加えて、二つの新しい材料設計指針を得ることが出来た。これは、バンド分散の形状に関するもので、

- マルチポケットシナリオ  
高対称な結晶構造に由来する、縮重度の高いポケット（マルチポケット）にキャリアをドーピングすることで、熱起電力、電気伝導率ともに向上させ、高い出力因子を得る。
- プリン型フラットバンドシナリオ  
ほとんど分散のないフラットなバンドと、そこから一方にのみ分散したようなバンド構造（プリン型フラットバンド）を持つ物質に対してキャリアドーピングし、バンドの大きな非対称性から高い熱起電力、フラットバンドに起因する大きな状態密度から、高い電気伝導率を共存させ、高い出力因子を得る。

## 第2章 バンド計算に基づく、Fe系ホイスラー合金における高性能な熱電変換材料の設計

前章までで、

1. 半導体のポケットに対するキャリアドーブ
2. プリン型フラットバンド構造に対するキャリアドーブ

など、バンド構造の特徴的な構造によって高性能な熱電材料を開発し得ることを示してきた。

フェルミ面近傍のバンド構造に関する知見を得ることが出来れば、このような特徴的なバンド構造を有する材料を設計することが出来る。このためには、第一原理バンド計算は非常に有力な研究手段となる。

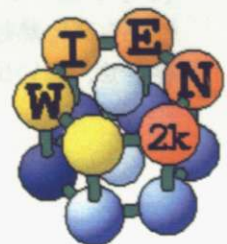
本項では、計算パッケージ WIEN2K によるバンド計算から材料設計を行った。その舞台として鉄系ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  とその関連物質に着目した。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は電子ドーブにより金属伝導と n 型の大きな熱起電力が共存し、高い出力因子を持つ材料である。また、伝導帯上部にあるほとんど分散の無いバンドをフェルミレベルまで下げることが出来れば、フラットバンドシナリオを実現できる。

### 2.1 第一原理バンド計算パッケージ WIEN2K

本研究では、ウィーン工科大学の K. Schwartz 教授らが開発した電子構造計算パッケージ、WIEN2k を用いた。本プログラムは以下のように評される [15]。

WIEN2K とは、密度汎関数法を用いて固体中の電子状態の計算を可能とするプログラムである。full-potential (linearized) augmented plane-wave ((L)APW) + local orbitals (lo) method に基づいており、最も正確なバンド計算が可能である。密度汎関数法 (DFT) においては、局所密度近似 (LDA) や、一般化された密度勾配近似 (GGA) を用いることができる。

FLAPW 法は全電子計算手法の中では、最も精度の高い結果を与えるバンド計算手法であるが、その分、必要な計算量も非常に多くなるのが難点であるとされる。しかし、対称性の良い構造では、その計算量を劇的に減らすことが出来る。



### 2.1.1 第一原理計算

第一原理計算とは、実験結果に依らないで（第一原理）計算が遂行されるバンド計算である。つまり、計算対象となる系の各構成元素の原子番号と、その構造（対称性、格子定数など）のみを入力パラメータとし、それ以外は一切のパラメータ調整や、実験結果を参照しないで、その系の電子状態を求められることを意味する。

### 2.1.2 WIEN2K で求められる物性 [11]

WIEN2K により、求められる電子状態、それから得られる物性値としては以下のようなものがある。

エネルギーバンド	バンドのキャラクター (eg. d 軌道由来など) を示すキャラクタープロットも可能
状態密度	l や m キャラクター (eg. $p_x$ , $p_y$ , $p_z$ ) による部分状態密度も可能
電荷密度、ポテンシャル	1D、2D、3D のプロットが可能、X線結晶構造因子も算出可能

本研究では、計算により種々の物質のエネルギーバンドを描くことにより、特徴的なバンド構造から高性能な熱電変換材料を探索する。また、化学的な見地からバンドの起源を考察し、これを計算によるバンドのキャラクターと比較することによって、必要なバンド構造に向けた物質設計のための足がかりとした。

## 2.2 鉄系ホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{VAl}$

本研究では、その舞台として鉄系ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  に着目した。本物質は、図 2.1(左) に示すように V と Al の岩塩構造の八配位の空隙全てに Fe 原子が挿入されたような結晶構造をとっている。

### 2.2.1 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ の半導体的輸送特性

$\text{Fe}_3\text{Al}$  の Fe サイトに V をドーピングしていく中で、ある組成  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  で電気抵抗率に半導体的な温度依存性が表れることが発見され注目を集めた [16]。図 2.1(右) にその  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。導電性の高い金属の化合物でありながら、低温では  $3\text{m}\Omega$  を超える電気抵抗率を示している。これは、興味深い電子状態の存在を示唆している。

よって、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の状態密度 DOS を計算した。用いたパラメータは表 2.1 のとおりである。

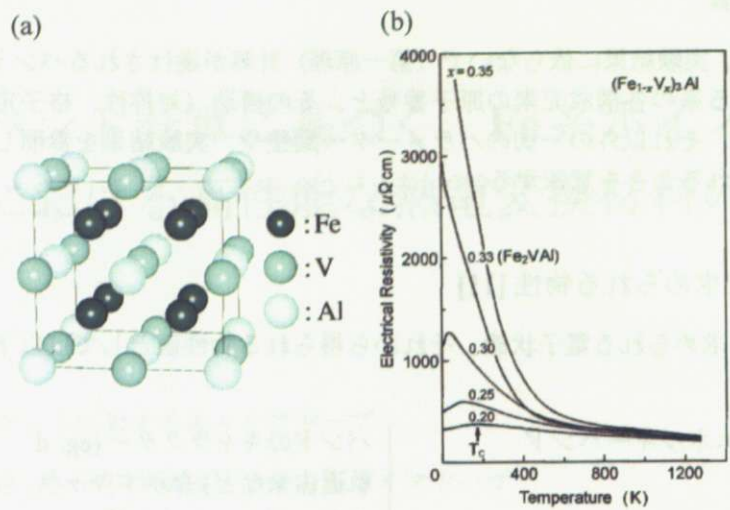


図 2.1: (a)Fe<sub>2</sub>VAI の結晶構造。(b)Fe<sub>2</sub>VAI の電気抵抗率。

Fe <sub>2</sub> VAI	
Spacegroup	225 Fm3m
Lattice parameter	5.783 Å
Number of <i>k</i> -points	50000

表 2.1: Fe<sub>2</sub>VAI の入力パラメータ。

得られた DOS を図 2.2 に示す。フェルミレベル付近で深い擬ギャップ構造を持つことが分かるが、これはすでに報告されている結果と一致している。Fe<sub>2</sub>VAI の電気抵抗率の温度依存性は、フェルミレベル付近で状態を持つものの、それは非常にわずかであるために低温では高い電気抵抗率となり、温度上昇に伴い熱励起キャリアが増加することで電気抵抗は低減していくと考えることで、説明できる。

それでは、金属間化合物においてなぜこのような擬ギャップ構造が生れたのだろうか。これよりその起源に関する考察から、Fe<sub>2</sub>VAI のバンド構造の特徴を考察する。

**2.2.2 Fe<sub>2</sub>VAI の電子構造**

I. GALANAKIS 等によると、ホイスラー合金におけるこのような擬ギャップ構造は遷移金属の d 軌道の混成などから説明できるとされる [17]。図 2.3 に彼等の提案した、一つのシナリオを示す。そのシナリオは以下のようなものである。

1. 第 1 に、構成元素の sp レベルはフェルミレベルより下にあり、遷移金属の d 軌道のみ考え

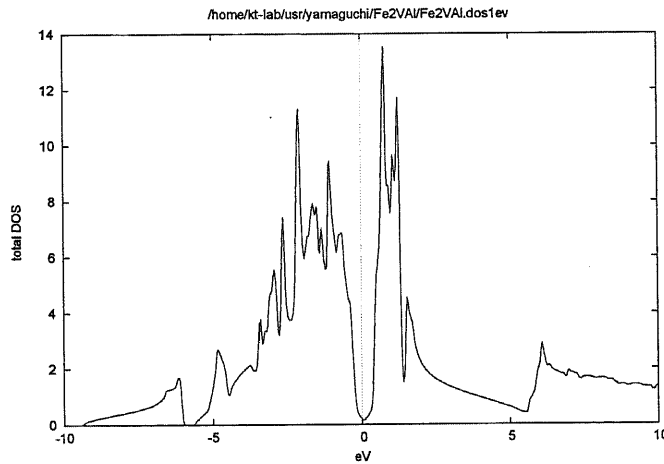


図 2.2: Fe<sub>2</sub>VAI の状態密度。

ることとする。これは、部分状態密度の計算からも明らかである。

2. 第 2 に、単純格子を組む Fe 同士の混成した結合性軌道、反結合性軌道と、V の d 軌道の混成を考えることとする。

まず、図 2.1(左)において、Fe は他の Fe に正八面体配位、V に正四面体配位されているが、一般に正八面体配位の結晶場分裂の方が大きいので、図 2.3(左)のような d 軌道の分裂を起こすと考えられる。その上で、分裂した d 軌道が同じ Fe と混成することから、 $t_{2g}$  と  $e_g$  の対称性を持つ結合性軌道、 $t_{1u}$  と  $e_u$  の反結合性軌道を作る。

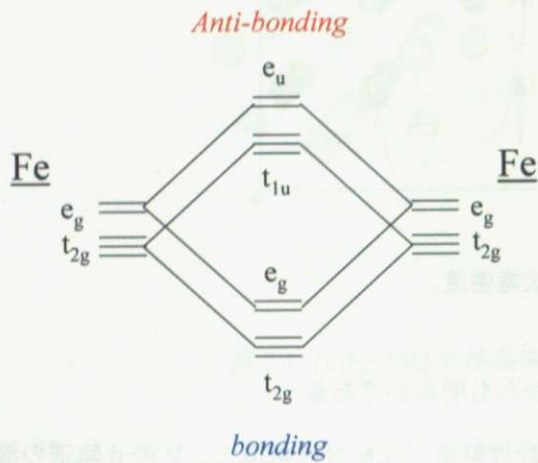
次に、Fe 格子の結合性軌道、反結合性軌道と、V の d 軌道の混成を考える。しかし、ここで u の対称性を持つ反結合性軌道は、その対称性から V のどの d 軌道とも混成できない。よって、Fe 格子の結合性軌道と V の d 軌道の混成した、新たな結合性、反結合性軌道の間に非結合性軌道として Fe の  $e_u$  軌道と  $t_{1u}$  軌道が残る。Fe<sub>2</sub>VAI の価電子 24 個を埋めると  $t_{1u}$  まで埋まり、非結合性軌道  $e_u$  と  $1_u$  のギャップがそのまま残っているというシナリオである。

このシナリオでは、本物質は明らかなギャップを持つということになるが、実際には Fe<sub>2</sub>VAI はフェルミレベルにもわずかに状態を持つ半金属である。実は、以上のような議論は各軌道の位相を 0 とした、 $k$  空間ではある一点だけの議論であり、実際には波数  $k$  によって、つまり結晶中の原子の軌道がある位相を持つとするとそのエネルギー状態は変化する。つまり  $k$  空間で考えること、またその特徴的な部分のエネルギー依存性を示したバンド分散図を考えることが重要である。図 2.4 に計算した Fe<sub>2</sub>VAI のバンド分散を示す。位相 0 に相当する  $\Gamma$  点ではギャップが存在しており、またこのギャップを作るバンドは非常に分散が小さく、Fe の非結合性軌道由来であることを支持している。しかし、 $\Gamma$  点から X 点にかけて比較的大きく分散したバンドが X 点で電子ポケットを作っており、 $\Gamma$  点のホールポケットと重なっている。以上から、Fe<sub>2</sub>VAI がフェルミレベルに状態の存在する半金属となっていることが説明される。



1. Hybridization between Fe atoms

Fe : octahedral crystal field



2. Hybridization between Fe and V

V : tetrahedral crystal field

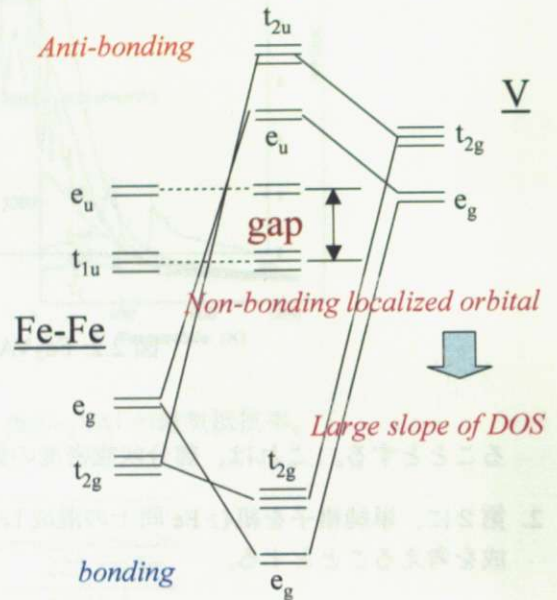


図 2.3: 擬ギャップ構造を生み出す一つのシナリオ。(左)単純格子を組む Fe 同士の混成。(右)Fe 格子と V の d 軌道の混成。

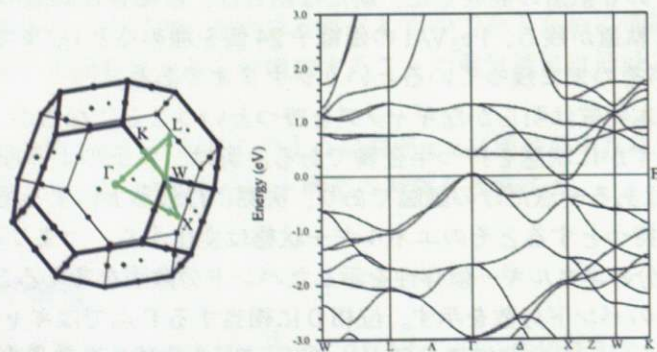


図 2.4: (左)fcc のブリュアンゾーン。(右)Fe<sub>2</sub>VAI のバンド分散。

### 2.3 Fe<sub>2</sub>VAI<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>の熱電特性

以上のようなホイスラー合金 Fe<sub>2</sub>VAI において、電子ドーピングによって n 型の高い熱電変換特性を示すことが注目を集めている [18]。Al サイトに Ge をドーピングすることで電子ドーピングを行い、図 2.5(左) に示すように -100 μV/K を超える n 型の熱起電力を実現している。

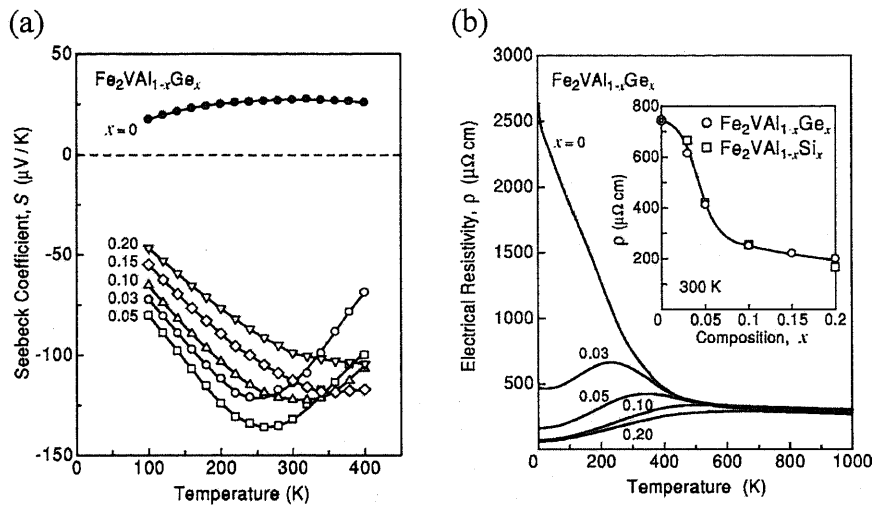


図 2.5: Fe<sub>2</sub>VAI<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> の (a) 熱起電力と、(b) 電気抵抗率。

さらに、ドーピングにより電気抵抗率も急激に低下し、500 μΩ cm 以下の金属的な低い電気抵抗率をしめすようになっている。結果、出力因子 ( $PF = S^2/\rho$ ) は Fe<sub>2</sub>VAI<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub> において最大 59 μW/cmK<sup>2</sup> にまで達した。これは、実用材料である Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を上回る高い性能である。

このような高い熱電変換性能は、なぜ生じるのだろうか。その起源について、これまで計算した Fe<sub>2</sub>VAI の電子状態から考察する。図 2.4(右) の Fe<sub>2</sub>VAI のフェルミレベル付近のバンド分散を見ると、Γ 点にホールポケット、X 点に電子ポケットが存在し、これが重なって半金属となっている。ここで、図 2.4(左) の fcc のブリュアンゾーンにおいて、X 点は 6 重に縮退している。このため、このバンド分散において、0 点である Γ 点に対して X 点の電子ポケットは 6 倍の寄与を持っていることとなる。よって、Fe<sub>2</sub>VAI<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> の高い熱電変換性能は、フェルミレベルでの電子構造の形成にほとんど寄与しない Al サイトに Ge を置換することで、rigid-band 的に X 点での電子ポケット上にフェルミレベルを移動させて n 型の熱起電力を生み出し、なおかつ 6 重縮退を利用したマルチポケットにより金属的な伝導と高い熱起電力を共存させる、マルチポケットシナリオで説明出来ると考えられる。

しかし、Fe<sub>2</sub>VAI では、Γ 点のホールポケットと X 点の電子ポケットが重なっている。このため、6 重縮退により n 型の熱起電力が優勢であるのは確かであるが、ホールポケットは正の寄与、電子ポケットは負の寄与をすることから、熱起電力は打ち消されているという問題点があると考えられる。

## 2.4 ホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ における高性能な p 型熱電変換材料の設計

前項の n 型熱電変換材料の最後でも述べたが、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  においては、 $\Gamma$  点のホールポケットと、6 重の X 点の電子ポケットが重なっており、n 型の性質が優勢であるため、p 型としての性能が期待できない。高性能な p 型材料開発のための材料設計としては、X 点での電子ポケットの影響を無くして、 $\Gamma$  点のみ伝導に寄与するようにする必要がある。 $\Gamma$  点のホールポケットも d 軌道由来であるので分散の小さく幅の小さいバンドである。この比較的大きなホールポケットにのみキャリアドープすると、p 型として高い熱電性能を示すことが期待できる。

### 2.4.1 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のバンド分散のキャラクター

本項では、以上のようなバンド制御を行うことが出来るのか、またそのためにはどのようにすればよいかなどについてを、バンド分散とそのキャラクターを調べることで明らかにしたい。ここでバンドのキャラクターとは、そのバンドを構成する軌道はどの元素のどの軌道であるかということである。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の電子構造の項で示した d 軌道の混成によるシナリオは、 $\Gamma$  点での各準位に対応しており、そのキャラクターは以下のようにになると考えられる。まず、ギャップを構成するのは Fe-Fe 格子の反結合性軌道であり、明らかに Fe の d 軌道がこれらのバンドの起源であると考えられる。また、Fe-Fe 格子の結合性軌道と V の d 軌道との混成から作られた、結合性軌道と、反結合性軌道は、Fe と V の d 軌道のエネルギー差を考えると、結合性軌道は主に Fe、反結合性軌道は主に V が寄与していると考えられる。

この予想を WIEN2K を用いて確かめる。WIEN2K によって、バンドのキャラクター、バンド分散にどの軌道が寄与しているかを投影することが出来る。その結果を図 2.6 に示す。(左)において、線の太さは Fe の d 軌道の寄与の大きさを表す。対して(右)では、V の寄与を線の太さで表している。確かにギャップを構成しているのは Fe の d 軌道であり、V の寄与はほとんどない。Fe-Fe 格子と V の d 軌道の混成による反結合性軌道は、主な寄与として V が大きく、結合性軌道は Fe の寄与のほうが大きい。よって、この結果からも I. GALANAKIS 等のシナリオの妥当性が明らかとなった。

p 型熱電材料開発のためには、X 点の電子ポケットを伝導帯側に持ち上げ  $\Gamma$  点のホールポケットのみが伝導に寄与するようにする必要がある。これまで調べてきたように、この電子ポケットを作るバンドは、ほぼ V の d 軌道のみによって構成されている。よって、V サイトに d レベルのより高い元素を用いることで電子ポケットを持ち上げ、ギャップを開くことが出来るに違いないと考えた。

### 2.4.2 Ti を用いたホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ のバンド構造とキャラクター

以上の考察より、Ti を用いたホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  のバンド分散を計算した。用いたパラメータは表 2.2 のとおりである。

図 2.7 に、V によりも d レベルの高い Ti を用いたホイスラー合金のバンド分散と、Ti-d 軌道による軌道の大きさを線の太さで示す。ここに示すように、確かに Ti の d 軌道に由来するバンドは

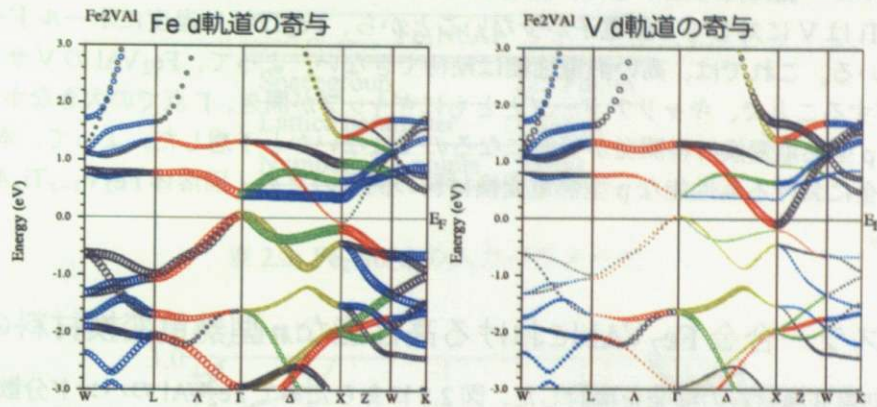


図 2.6: Fe<sub>2</sub>VAI の (左)Fe-d 軌道の寄与、(右)V-d 軌道の寄与。

Fe <sub>2</sub> TiAl	
Spacegroup	225 Fm3m
Lattice parameter	5.879 Å
Number of <i>k</i> -points	50000

表 2.2: Fe<sub>2</sub>TiAl の入力パラメータ。

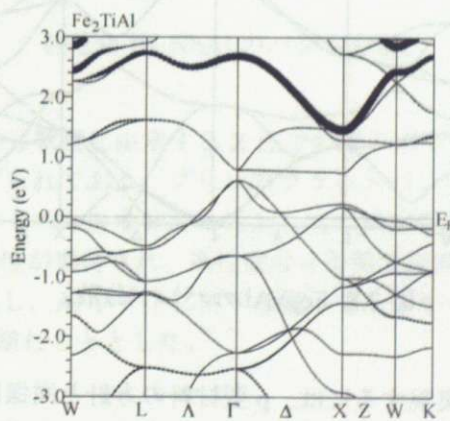


図 2.7: Fe<sub>2</sub>TiAl のバンド分散。

伝導帯項エネルギー側に持ち上げられ、価電子帯側には $\Gamma$ 点に大きなホールポケットが現れている。しかし、TiはVに対して1個電子が少ないことから、 $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ は過度にホールドーピングされた金属となっている。これでは、高い熱電性能は期待できない。よって、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のVサイトに徐々にTiをドーピングすることで、キャリアドーピングとともにギャップが開き、 $\Gamma$ 点での大きなホールポケットを利用したp型熱電変換材料開発が可能になるのではないかと予想した。よって、本研究では、ホイスラー合金における高性能なp型熱電変換材料の開発のため、固溶体 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ を合成することとした。

## 2.5 ホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ における高性能な n 型熱電変換材料の設計

次に、n型熱電変換材料の開発を検討した。図2.8にあらためて $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のバンド分散を示す。伝導帯側0.4~0.5eVにかけて、 $\Gamma$ 点からX点に向けたほとんど分散の無いフラットなバンドを持っていることがわかる。このフラットバンドにキャリアをドーピングすることで、プリン型フラットバンドを利用した高性能なn型熱電変換材料を開発できる可能性がある。よってこれを検討することとした。

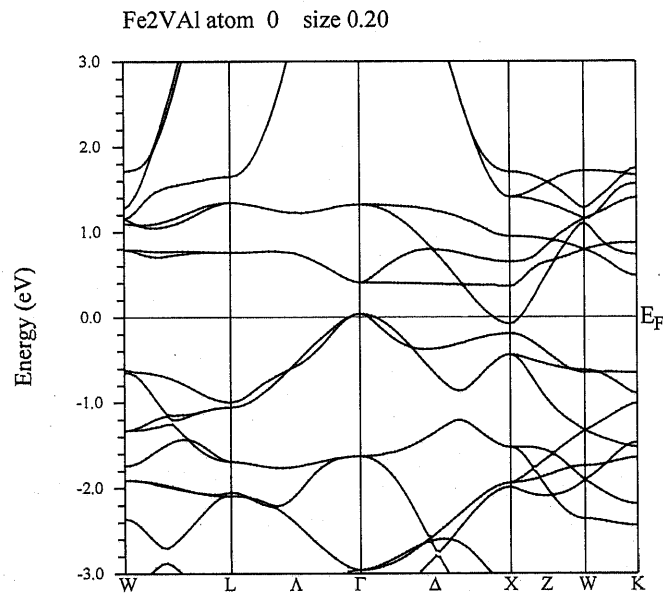


図 2.8:  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  のバンド分散。

プリン型フラットバンドを実現するには、p型材料の方針と同様にX点にある電子ポケットを伝導帯により持ち上げる必要がある。よって、Vよりもdレベルが高くVと等電子配置の元素として、同じ5族の4d金属であるNbを用いたホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ において、プリン型フラットバンドを実現出来るのではないかと考えた。これに電子ドーピングを行うことでn型の高い熱電変換性能を実現できると予想できる。

Fe<sub>2</sub>NbAl のバンド構造を計算した。用いたパラメータは表 2.3 のとおりである。

Fe <sub>2</sub> NbAl	
Spacegroup	225 Fm3m
Lattice parameter	5.838 Å
Number of <i>k</i> -points	50000

表 2.3: Fe<sub>2</sub>NbAl の入力パラメータ。

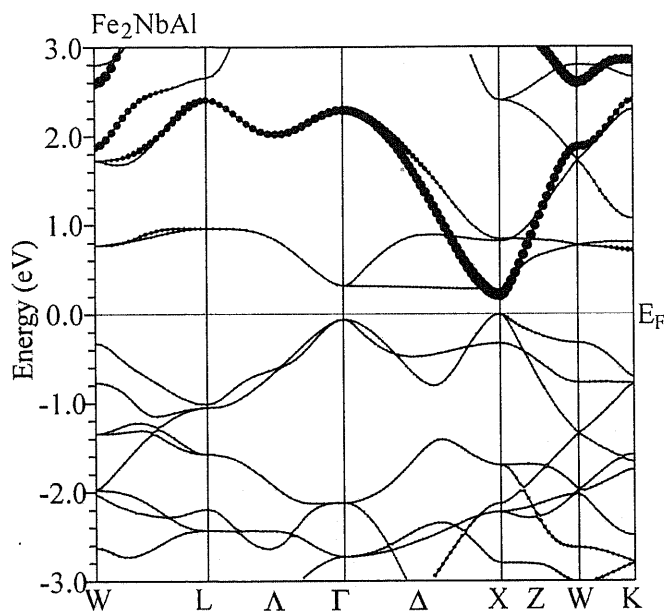


図 2.9: Fe<sub>2</sub>NbAl のバンド分散。

図 2.9 に示すように、Nb の d 軌道に由来する X 点での電子ポケットを作るバンドはフラットバンドと同程度にまで持ち上げられており、プリン型フラットバンドの条件を満たしている。この特徴的な構造によって、バンドの大きな非対称性から高い熱起電力、フラットなバンドによる高い状態密度から高い電気伝導性が期待され、高性能な n 型熱電変換性能が実現されると予想した。本研究では、Fe<sub>2</sub>NbAl を合成し、Al サイトに対する電子ドーピングから、フラットバンドを利用した n 型熱電変換材料開発に取り組むこととした。

## 2.6 目的

以上、バンド計算を用いて「ポケット」や「フラットバンド」といった特徴的なバンド構造をキーワードとした物質設計を行い、二つの指針を得た。

1.  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ における、ホールポケットを利用した p 型熱電変換材料
2.  $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ における、フラットバンドを利用した n 型熱電変換材料

本研究では、以上の材料設計を受けて実際にこれを合成し、高性能な熱電変換材料の開発を行うとともに、その妥当性を検証することとする。

## 第3章 実験方法

### 3.1 試料合成

本研究では、 $A_2BC$  (A, B: 遷移金属, C: 13~15族) であらわされる三元系金属間化合物、ホイスラー合金群をアーク溶融法にて合成した。また、合成した試料は粉末 XRD にて同定し、格子定数の変化からドーピングを確かめた。

#### 3.1.1 アーク溶融法による合成と、アニール

金属間化合物であるホイスラー合金は、一般にアーク溶融法にて合成される。アーク溶融法とは、原料である単体元素の粉末を混合しペレット化した後、アルゴンアークの高温にて融解させ、これを反応させるものである。簡便で早く合成できる方法として知られている。しかし、急冷過程であることから得られた多結晶は格子の歪を持ち、アニールなどによってこれを緩和させる必要がある。

各原料は、化学量論比にしたがって秤量し混合粉碎後ペレット化した。アルゴンで共洗いし、ターボ分子ポンプにて  $10^{-4}$  torr まで引いた後大気圧ほどのアルゴンを充填した炉中で、これをアーク放電により融解し合成した。得られたボタン状の多結晶は、真空封管中  $800^\circ\text{C}$  で1週間アニールした。

### 3.2 熱電測定

熱電性能は、温度  $T$  における試料の電気抵抗率  $\rho$ 、熱起電力  $S$ 、熱伝導率  $\kappa$  を測定し無次元性能指数  $ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T$  により評価される。本研究では PPMS を用いることで一つのサンプルについて温度をスキャンしながら同時に各物性値を測定した (非定常法)。ここでは、測定原理と測定方法について述べる。

#### 3.2.1 測定原理

##### 電気抵抗率

電気抵抗  $R(\Omega)$  は、試料の長さ  $l(\text{cm})$  に比例し断面積  $S(\text{cm}^2)$  に反比例する。よって、規格化された電気抵抗率  $\rho(\Omega\text{cm})$  を定義し

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (3.1)$$



とすることで、試料のサイズによらない評価をすることができる。

電気抵抗率  $\rho$  は、試料中に均一な電流  $I$  を流し、二点間の電圧降下  $\Delta V$  を測定することで求められる。断面積  $S$ 、電圧端子間距離  $l$  の試料に対して、

$$\rho = R \frac{S}{l} = \frac{\Delta V S}{I l} \quad (3.2)$$

である。

PPMS では抵抗率を交流 4 端子法で測定している。通常、典型的な半導体（電極がオーミック接合）や金属では定常的な接触抵抗の影響がある。また、電流によるペルチェ熱により試料中に温度差が生じると、熱起電力が発生する。接触抵抗は、4 端子法により電流端子と電圧端子を分けることでこの影響を取り除くことができる。加えて、試料中の十分な温度の均一化とペルチェ熱の伝わる前での交流正弦波を用いた測定により、出力電圧降下のうち正弦波から外れた電圧値はノイズとしてカットされるため正確な電気抵抗率の測定が可能である。

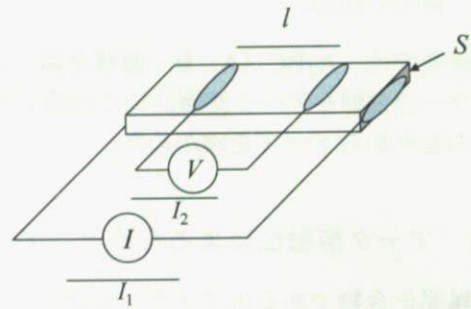


図 3.1: 4 端子法による抵抗測定

試料の抵抗を  $R_S$ 、電圧端子の接触抵抗を  $R_V$ 、電流源から流す電流を  $I_1$ 、電圧計に流れる電流を  $I_2$  とすると、電圧計で読み取る電位差は

$$V = (I_1 + I_2)R_S + I_2R_V \quad (3.3)$$

である。このため  $I_1 \gg I_2$  とすることで測定される抵抗  $R$  は

$$R = \frac{V}{I_2} = \left(1 + \frac{I_2}{I_1}\right)R_S + \frac{I_2}{I_1}R_V \rightarrow R_S \quad (3.4)$$

となり、正確な測定が可能である。

### 熱起電力

温度差  $\Delta T$  の 2 点間には、Seebeck 係数  $S$  を比例定数として熱起電力  $\Delta V$  が生じる。よって、Seebeck 係数  $S$  は、試料中に温度勾配をつけ、2 点間の温度差  $\Delta T$  と電位差  $\Delta V$  を測定することにより、

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.5)$$

として求めている。

温度をスキャンし続ける非定常法では、熱平衡状態は得られない。図 3.2 に示したように、ヒーターの On、Off に対して試料は加熱される。PPMS では、全体の温調のベースラインを引いた上で高温側と低温側の二点間の温度差を算出している。また、測定で得られる熱起電力は、電圧端

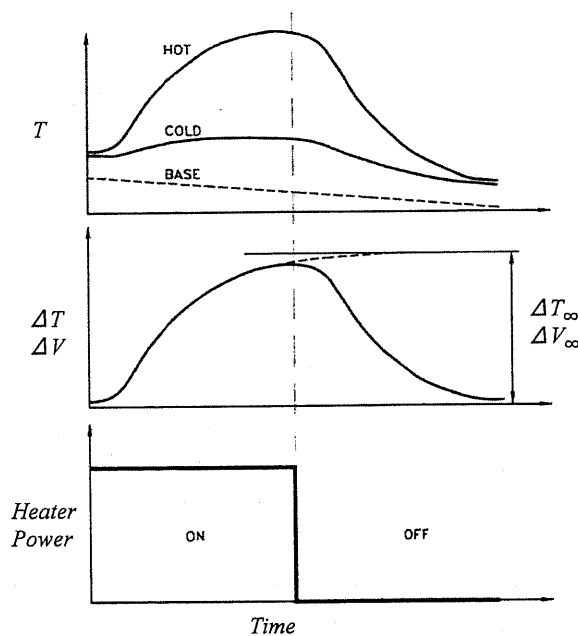


図 3.2: 非定常法における温度と温度差、電位差の時間依存性。(上) 高温側と低温側の測定点の温度と、PPMS の温度。(中) 二点間の温度差と電位差。(下) ヒータの矩形波。

子の導線などの値も合算されているので、熱起電力が既知な導線を用いてこれを取り除き試料の絶対熱起電力を算出している。どちらも中段のグラフのような時間変化を示し、測定中には平衡状態は得られないが、数学的なモデルとフィットさせることで熱平衡での値  $\Delta T_{\infty}$ 、 $\Delta V_{\infty}$  を計算し、熱電能  $S$  を求めている。

### 熱伝導率

試料中に温度差が生じると、勾配に沿って高温側から低温側に熱が流れる。その熱流は断面積に比例し、距離に反比例する。よって電気抵抗率と同様にサイズで規格化することで熱伝導率  $\kappa$  を定義し、サイズによらない評価ができる。

$$\kappa = \frac{Q l}{\Delta T S} \quad (3.6)$$

よって、サイズが既知の試料中に一定の熱流  $Q$  を流し、ある二点間の温度差を測定することで熱伝導率を求めることができる。PPMS では、熱電能と同時にヒータの供給する熱流と温度差  $\Delta V_{\infty}$  から、熱伝導率を求めている。

しかし、熱電パラメータの中で、熱伝導率は最も計測が困難で精度が低いものである。熱絶縁体は電気絶縁体と異なり効果的なものではなく、真空中でも輻射熱として伝導する。一般に熱電材

料の熱伝導率は小さいので、試料ホルダーや測定端子からの熱損失が無視できず、場合によっては数十%の誤差を生じる。PPMS では、サンプルの固定法を工夫し、サンプルスペースを  $10^{-4}$  torr に減圧した上で、試料の黒体度に応じて熱放射による損失分を計算することで誤差を少なくしている。

### 3.2.2 測定方法

熱電測定には、PPMS の TTO(Thermal Transport Option) を用いた。これにより、測定温度をスキャンしながら電気抵抗率、Seebeck 係数、熱伝導率を同時に測定した。

サンプルホルダーの概略図を図 3.3 に示す。クリスタルカッターで直方体に切り出したサンプルに対し、端子として四本の金メッキ銅線を銀入りエポテック (EPOXY TECHNOLOGY 社製) で接着した。サンプルは、接触部分による熱損失を防ぐために一方の端に接着した端子のみで宙に浮かす必要があるため、適度な硬さが必要となる。また、幅が 0.6mm の端子を距離をおいて接着するためには、長さが最低で 4mm 程度必要である。

四本のうちの一本の端子でサンプルをホルダーに固定した。ホルダーがサンプルに比べて大きな熱容量を持つため熱浴として働き、サンプルの他端は一定温度に保たれる。反対側につけたヒーターシューズプロブにはヒーターが入っており、サンプル中に一定の熱流を流し温度差をつけるとともに、熱浴側の端子とともに抵抗測定用の電流端子も兼ねる。真ん中二本の端子には、温度計シューズプロブをつけた。Cernox 温度計がついており、熱伝導率、Seebeck 係数測定の際に各点の温度を測定することができる。また、電圧端子も兼ねており Seebeck 係数測定の際には熱起電力を、抵抗測定の際には電圧降下を測定することができる。また、熱損失を防ぐためこれらの端子には熱伝導率が小さく細い導線が用いられている。

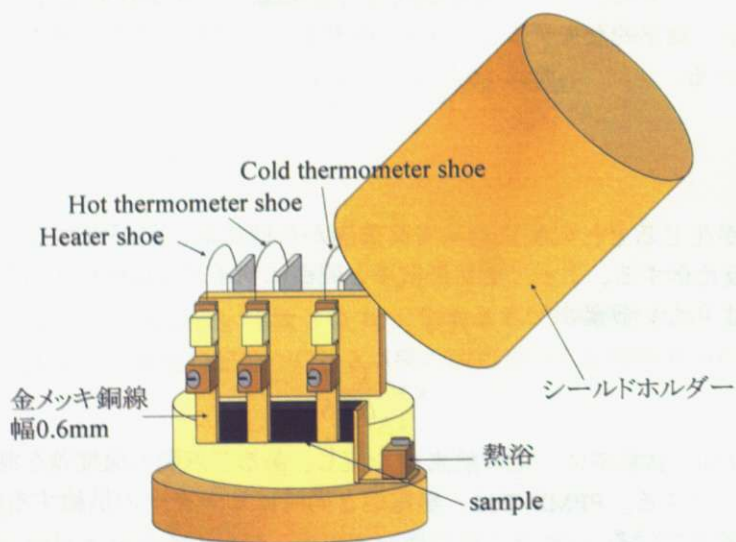


図 3.3: PPMS(TTO) のサンプルホルダー構成

## 第4章 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ におけるホールポケットを利用したp型熱電材料の開発

擬ギャップ構造を持つ $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のホールポケットを利用したp型熱電材料の開発のためには、ギャップを開きホールポケットのみが伝導に寄与できるようにする必要がある。バンド計算の結果、VサイトにTiを置換することによってキャリアドーピングとともにギャップを開くことが出来ることが予想された。本項ではこれを実際に合成し、バンド計算による材料設計の妥当性を検証した。

### 4.1 結果と考察

#### 4.1.1 XRDによる $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ の全率固溶の確認

$\text{Fe}_2\text{VAl}$ は、立方晶の結晶構造を持つ。図4.1(左)に固溶体 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ のXRD測定結果を、(右)メインピークの拡大を示す。なお、Feを含む化合物であることから、XRDのパターンには大きなバックグラウンドが現れたが、これを除去したデータを用いている。図中に示した、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のピークに対して、不純物ピークと見られるような同定できないピークは現れなかった。また、ドーピング量が増えるに従って、ピークは低角度側にシフトしており、図4.2に示すようにそこから算出した格子定数 $a$ のTi置換量 $x$ 依存性も直線的にシフトしている。この結果はVegard則に従っており、よってこの系が全率固溶であるということが分かった。

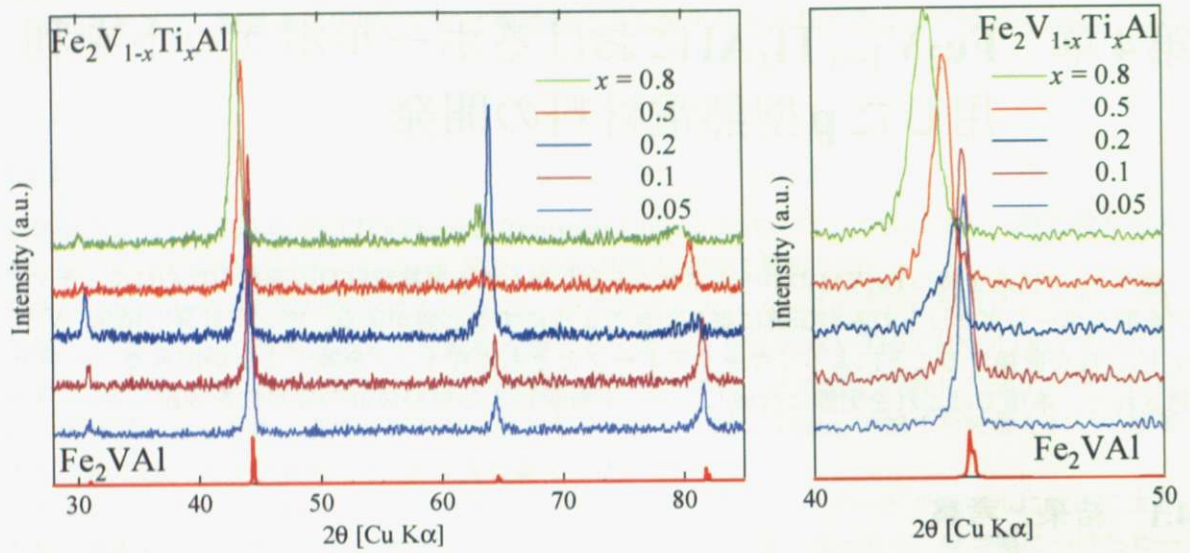


図 4.1: 固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$ ) の (左)XRD パターン、(右)メインピークの拡大。

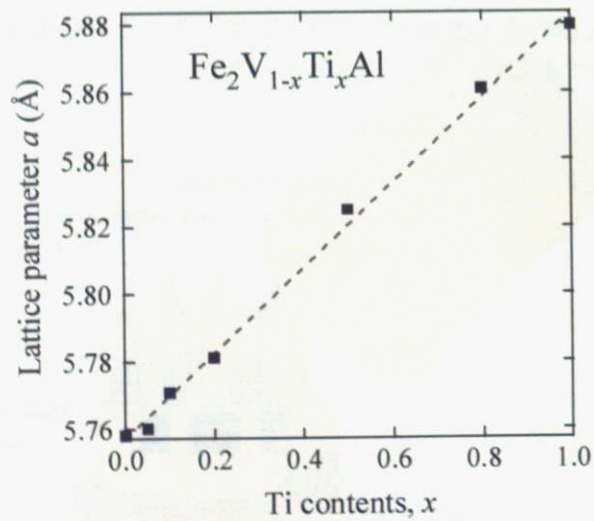


図 4.2: 固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$ ) の格子定数の Ti 置換量  $x$  依存性。

#### 4.1.2 Ti 置換による電気抵抗率の低減と金属的温度依存性

$\text{Fe}_2\text{VAl}$  の V サイトに対する電子の 1 個少ない Ti の置換により正孔がドーピングされ、電気抵抗率は急激に低減し金属化した。図 4.3(右) に電気抵抗率の温度依存性を示す。ノンドープの  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は、その擬ギャップ構造により、温度上昇に従って電気抵抗率が減少する半導体的温度依存性を示していた。しかし、V サイトへの Ti 置換により、その半導体的温度依存性は直ちに失われ、金属的温度依存性を示すようになっていく。これは、ギャップの両端を構成する軌道が Fe の d 軌道であり、バンド幅が小さく DOS に急峻な傾きを持っており、ドーピングにより急激にフェルミ面が増大したためであると考えられる。図 4.3(右) に 300K での電気抵抗率の Ti 置換量  $x$  依存性を示したが、置換量 10% までのうちにその電気抵抗率は一桁近く下がり  $100\mu\Omega\text{cm}$  にまで達した。これは、実用材料の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に比べて一桁小さい値である。

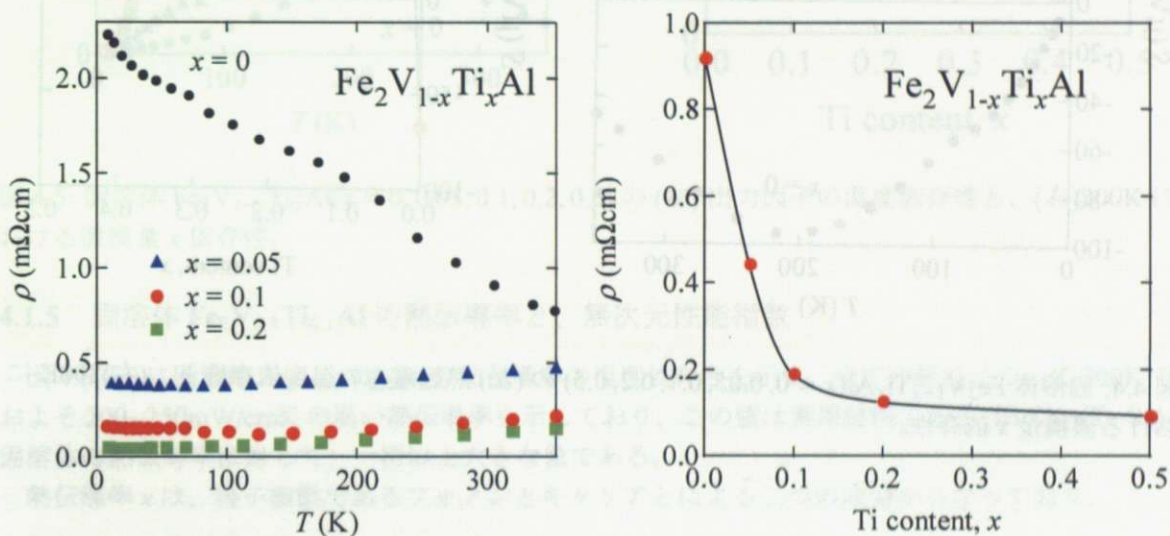


図 4.3: 固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ) の (左) 電気抵抗率の温度依存性と、(右) 300K における置換量  $x$  依存性。

#### 4.1.3 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ の大きな p 型の熱起電力

図 4.4(左) に  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  の熱起電力の温度依存性を示す。ノンドープの  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は負の熱起電力を示していることが分かる。これは、 $\Gamma$  点のホールポケットと X 点の電子ポケットが重なった擬ギャップ構造を持つ  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  において、結晶の対称性から X 点が六重縮退しており、フェルミレベルにおいて n 型の性質が優勢であることを示唆している。しかし、少量の Ti ドーピングにより熱起電力の符号は正に転換し、p 型の性質を示している。この変化は Ti 置換が単なるホールドーピングにとどまらず、電子ポケットの影響を低減させるバンド制御の役割を果たしたためではないかと推測される。図 4.4(右) に 300K での熱起電力の Ti 置換量  $x$  依存性を示すが、最適値である  $x = 0.05, 0.1$  で

最大  $+87\mu\text{V/K}$  にまで達した後に、オーバードープ領域では徐々に低減している。しかし、 $x = 0.5$  でも  $S = 50\mu\text{V/K}$  と金属としては非常に高い熱起電力を有しており、これは Fe の d 軌道由来の急峻な DOS の傾きが寄与していると考えられる。

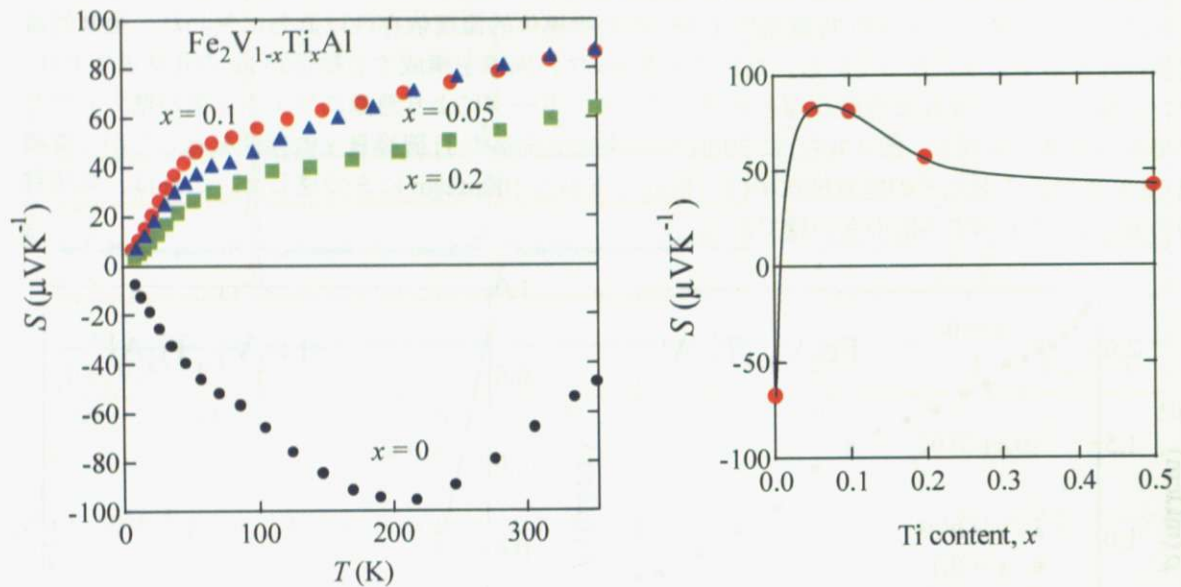


図 4.4: 固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ) の (左) 熱起電力の温度依存性と、(右)  $300\text{K}$  における置換量  $x$  依存性。

#### 4.1.4 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$ の高い出力因子

図 4.5(左)に、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  の電気抵抗率と熱起電力から算出した出力因子温度依存性を示す。ドーピングにより電気抵抗率は低減し、p 型の高い熱起電力が現れたため、出力因子  $\text{PF} = S^2/\rho$  は大きく増大し、 $x = 0.1$  では  $100\text{K}$  から  $350\text{K}$  にわたる幅広い温度範囲で最大  $35\mu\text{W/cmK}^2$  に達している。図 4.5(右)に出力因子 PF の置換量  $x$  依存性を示す。熱起電力  $S$  は  $x = 0.05, 0.1$  で最大値をとる置換量  $x$  依存性であったのに対して、電気抵抗率  $\rho$  は置換量  $x$  に対して単調減少であったため、総合して  $x = 0.1$  で最大となる置換量  $x$  依存性となった。

なお、この値は報告されているホイスラー合金、および関連物質であるハーフホイスラー合金における p 型としての最大の値であり、実用材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に匹敵するほどの大きさである。

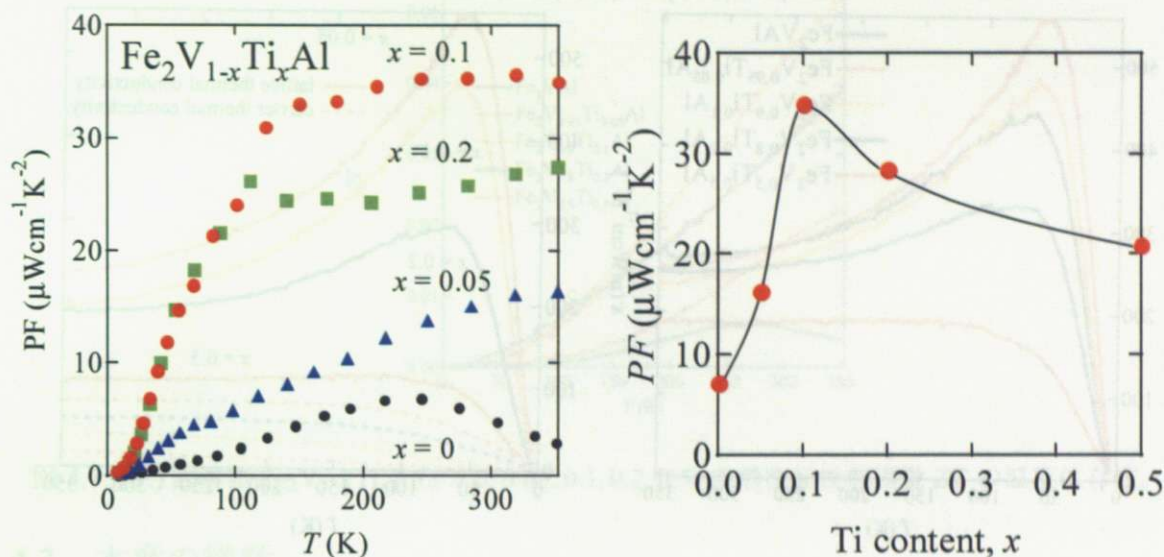


図 4.5: 固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ) の (左) 出力因子の温度依存性と、(右)300K における置換量  $x$  依存性。

#### 4.1.5 固溶体 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$ の熱伝導率と、無次元性能指数

図 4.6(左) に固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$  の熱伝導率の温度依存性を示す。全ての組成について 300K でおおよそ  $200\sim 250\text{mW/cmK}$  の高い熱伝導率を示しており、この値は実用材料である  $(\text{Bi-Sb})_2(\text{Te-Se})_3$  固溶体の熱伝導率に対して、一桁以上大きな値である。

熱伝導率  $\kappa$  は、格子振動であるフォノンとキャリアとによる二つの成分からなっており、

$$\kappa = \kappa_{\text{carrier}} + \kappa_{\text{lattice}} \quad (4.1)$$

とあらわせる。また、キャリアによる  $\kappa_{\text{carrier}}$  と電気伝導率  $\sigma$  は、

$$\kappa_{\text{carrier}} = L\sigma T \quad (4.2)$$

$$L \equiv \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} = 2.45 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2 \quad (4.3)$$

というヴィーデマン-フランツ則によって関係付けられている。ここで比例係数  $L$  は物質によらず固有の値であり、ローレンツ数と呼ばれる。

以上の関係から、すでにある電気伝導率よりキャリア寄与の熱伝導率を算出することで、フォノン寄与の熱伝導率も算出できる。よって、それぞれの熱伝導率に対する寄与を図に示す。図 4.6(右) 中、実線で示すのが結晶格子のフォノンによる寄与、破線がキャリアによる寄与である。格子による寄与は、ドーピング量が増えるにつれ小さくなっていく。これは、V サイトに対する Ti をドーピングしたことによる格子の乱れから、熱を運ぶフォノンが散乱されたためであると考えられる。5%置



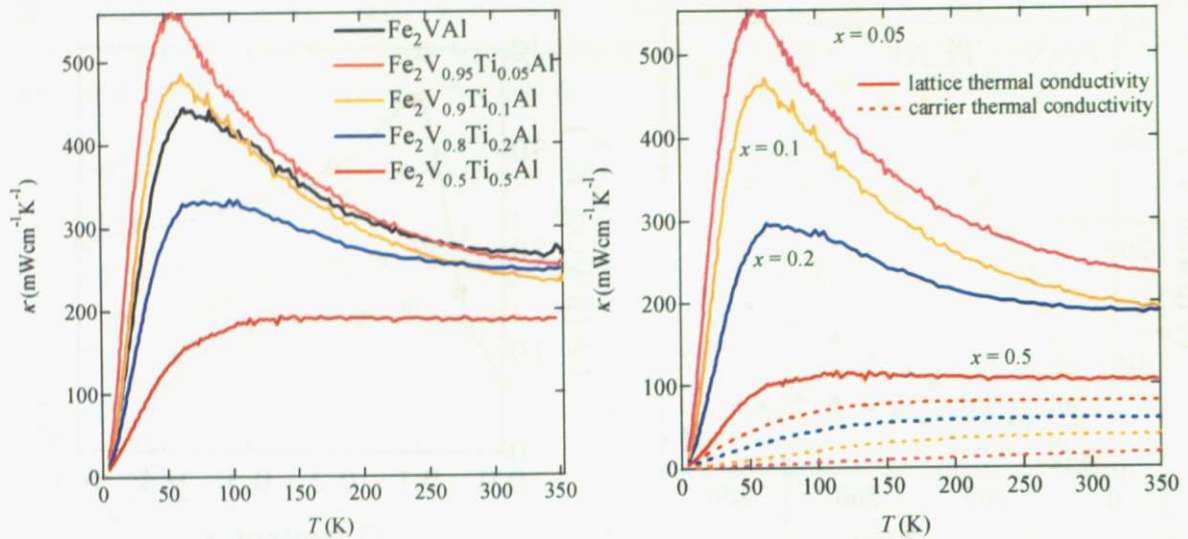


図 4.6: (左) 固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ) の熱伝導率の温度依存性。(右) 実線: 熱伝導率の格子成分と、破線: キャリア成分。

換に対して 50% 置換はほぼ半減している。一方で、キャリアの寄与は、Ti 置換量が増えるに従って増加している。これは、電気抵抗率の低減を反映して熱を運ぶキャリアが Ti 置換によって増えていることを支持しており、50% 置換サンプルでは格子の寄与に匹敵するほどの大きさを示している。これら、相反する二つの Ti 置換量依存性によって、トータルの熱伝導率は Ti 置換にあまり依存せず非常に大きな値となっている。

素子の最大出力を示す出力因子  $\text{PF} = S^2/\rho$  と、熱的な損失を示す熱伝導率  $\kappa$  により、材料のトータルの熱電変換性能を示す無次元性能指数  $ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T$  を算出することが出来る。図 4.7 に固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$  の無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性を示す。ドーピングによって出力因子 PF が急激に増加したのに対して、熱伝導率はあまり大きく低減しなかった。よって、無次元性能指数  $ZT$  の置換量依存性にも出力因子 PF の傾向がそのまま現れて、Ti5% 置換サンプルで最大となり、350K で 0.055 にまで達した。

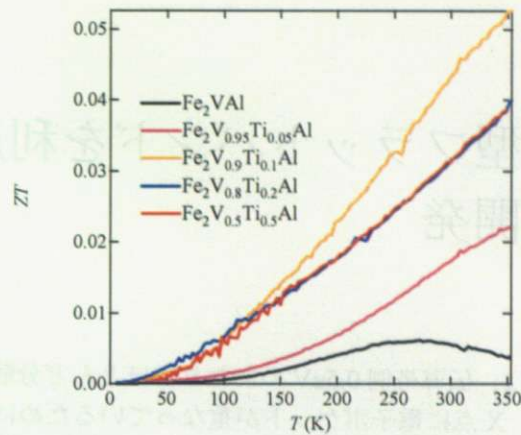


図 4.7: (左) 固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ) の無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性。

## 4.2 本章の総括

### 4.2.1 Ti ドープの効果

本研究では、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の V サイトに対する Ti 置換によってホールドープとともにバンド制御を期待し、p 型の高性能な熱電材料開発に取り組んだ。

$\text{Fe}_2\text{VAl}$  は、ホールポケットと電子ポケットの重なる擬ギャップ構造を持つが、電子ポケットが結晶の高対称性由来して 6 重縮退しているためにホールに対して優勢で、電子ドープによって高い熱電特性を示している。劣勢であるホールポケットを利用し p 型熱電材料として性能を引き出すには、電子ポケットの影響を除く、つまりギャップを開く必要がある。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  のバンド計算からバンドを構成する軌道の寄与を調べたところ、電子ポケットを構成しているバンドは V の d 軌道であることが分かり、V サイトに d レベルの高い元素を用いることで達成できると考えた。

実際に検証するために、固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  を合成しその熱電特性を調べた。V サイトに対する Ti ドープにより、電気抵抗率は金属的溫度依存性を示すようになり実用材料に比べて一桁小さい  $100\mu\Omega\text{cm}$  程度の値まで大きく低減された。同時に、ノンドープで 6 重縮退のために優勢であった n 型の熱起電力から少量のドープで正の p 型の熱起電力に転換させ、 $+87\mu\text{V/K}$  の高い熱起電力を実現したことは、Ti ドープが rigid-band 的な単なるキャリアドープではなく、電子ポケットの影響を低減させるバンド制御の役割をも果たしたためであると推測できる。金属的な電気抵抗率と、金属としては非常に大きな熱起電力により、 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$  は、300K で出力因子最大  $35\mu\text{W}/\text{cmK}^2$  にまで達した。

この系が  $\Gamma$  点のシングルポケットによって金属伝導と巨大熱起電力を実現したことは、非結合性の d 軌道に由来する  $\Gamma$  点のホールポケットを構成するバンドが分散が小さく、状態密度に大きなエネルギー依存性を持っており、また、これを有効に利用するために Ti ドープによるバンド制御を行ったためであると考えられる。以上のように、Ti ドープによって高い p 型の出力因子が実現され、計算によって予想されたバンド制御が妥当であることを示すことができた。

## 第5章 プリン型フラットバンドを利用したn型熱電材料開発

ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  には、伝導帯側  $0.5\text{eV}$  のあたりにほとんど分散の無いフラットなバンドを持っている。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  では、X 点に電子ポケットが重なっているために『プリン型フラットバンド』の条件を満たしていないが、バンド計算の結果、V サイトを Nb で置換するとこの電子ポケットを持ち上げてフラットバンドを利用できるようになることが予想された。本項では  $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  の合成を試み、バンド計算による予想の妥当性を検証した。

### 5.1 結果と考察

#### 5.1.1 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ の XRD

図 5.1 に  $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  の組成でアーク溶融法にて合成したサンプルの、XRD 測定パターンを示す。しかし、ピークは  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  のピークを低角側にシフトしたものと重なり、得られたのは格子定数の膨らんだ  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  であると予想された。よって、 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  の存在を確かめることが出来なかった。これまで、 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  の報告例は無かったものの、計算によると競合する二元系化合物よりも安定であると予想され、安定層として存在する可能性があることが示されてきたが [19]、本実験からも  $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  が、アーク溶融法による合成法では安定層として合成できないことが分かった。

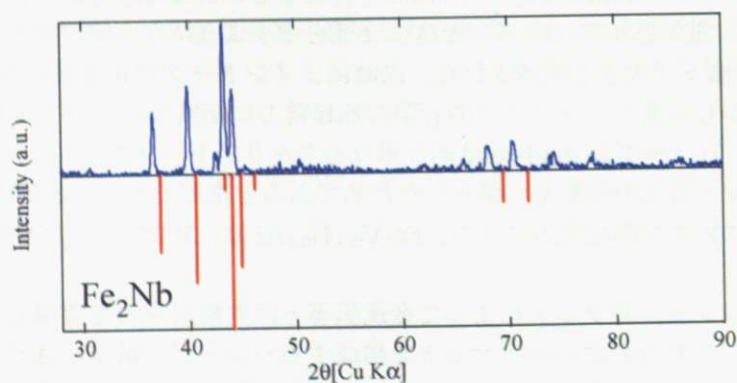


図 5.1: 組成  $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  のサンプルの XRD 測定パターン。下部は  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  のピークを示す

### 5.1.2 本章の総括

本研究では、 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  を合成することが出来なかったため、『プリン型フラットバンド』シナリオを検証することが出来なかった。しかし、このシナリオ自体が否定されたわけではなく、バンド計算による材料設計でコントロールパラメータをAlサイトにも広げることで、Fe系ホイスラー合金においてこれを実現できる系が見つかる可能性が残されている。これは、今後の課題としたい。

## 第6章 総括

熱電変換素子は熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換できる素子であり、冷媒を用いない冷却機や廃熱により発電する電池など、環境負荷の小さな冷却や発電の鍵になると期待されている。熱起電力  $S$  が大きく電氣的損失である電気抵抗率  $\rho$  が小さいほど素子の最大出力は大きくなるが、高い電気伝導性を示す金属は通常熱起電力が小さく、高い出力因子 ( $PF = S^2/\rho$ ) を実現することはそう簡単ではない。

大きな熱起電力は、フェルミレベルを中心にエネルギー軸に対して非対称なバンド構造を持つ場合にあらわれる。このため、従来の熱電材料ではそのバンド構造は、図 6.1(a) のような非対称な電子(ホール)ポケットを持つ。さらに、高対称結晶におけるポケットの高縮重度を利用し伝導に寄与するキャリア数を増やすことで、熱起電力、電気伝導性ともに向上させている。実際、実用材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、結晶の6回対称性による6重縮退した『マルチポケット』を利用している。

最近、非対称バンドの新しい例として、『プリン型フラットバンド』と言う新しいモデルが提唱された。これは、図 6.1(b) に示すように、ほとんど分散の無いフラットなバンドから一方にのみ分散したような構造で、バンドの非対称性から高い熱起電力があらわれる。さらに、フラットバンドによる大きな DOS のためマルチポケットのような縮重が無くても金属的な低い電気抵抗率が実現されることが期待される。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の金属伝導を巨大熱起電力と両立させた高い熱電特性も、このモデルで説明出来るとして注目を集めている。

近年、WIEN2K などの計算パッケージにより比較的簡単にバンド計算を行うことが可能となってきた。計算により以上のような『ポケット』や『フラットバンド』を持つ物質をデザインし、その上で物質開発を行えば、高性能な熱電材料を効率的に開発することができると考えられる。

よって、『ポケット』や『フラットバンド』といった特徴的なバンド構造をキーワードとした物質設計を行い、高性能な熱電材料を開発することを目的とした。その舞台として鉄系ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  とその関連物質に着目した。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  は電子ドーピングにより金属伝導と n 型の大きな熱起電力が共存し、高い出力因子を持つ材料である。また、伝導帯上部にあるほとんど分散の無いバンドをフェルミレベルまで下げることが出来れば、フラットバンドシナリオを実現できる。本研究では、バンド計算を用いて材料の設計を行い、実際にこれを合成することで設計の妥当性を検討した。

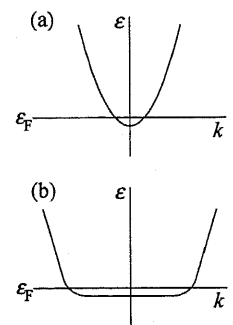


図 6.1: (a) ポケット型バンド。(b) プリン型フラットバンド。

## 6.1 バンド計算によるホイスラー合金における高性能な熱電材料の設計

本研究では、バンド計算を通して元素置換によりバンド構造を制御した材料を設計した。

第一に、p型材料の設計として $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ を提案した。ホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ は、フェルミレベルで $\Gamma$ 点のホールポケットとX点の電子ポケットが重なる擬ギャップ構造を持つ。X点が結晶の高対称性から6重縮退しているため、電子ポケットのn型の性質が優勢であり、p型の性質が引き出せないと考えられる。バンド計算と化学的な考察から、電子ポケットを構成するバンドはVのd軌道由来であることが分かったため、Vサイトにより高いdレベルを持つTiを置換することで、キャリアドーブとともに電子ポケットを持ち上げ、 $\Gamma$ 点のホールポケットによるp型の性質を引き出すことが出来ると考えた。

第二に、n型材料の設計として $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ を提案した。ホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ は伝導帯側にほとんど分散のないフラットなバンドを有している。しかし、これにX点で電子ポケットが重なっているために、プリン型フラットバンドの非対称という条件を満たせていない。よって、Vサイトによりdレベルを持つ等電子的な元素としてNbを置換することで電子ポケットを持ち上げ、プリン型フラットバンドを実現出来ると考えた。 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ に対する電子ドーブにより、プリン型フラットバンドに起因した高いn型熱電性能を引き出せると考えた。

## 6.2 p型熱電材料開発

本研究では固溶体 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ を実際に合成し、Ti置換によるバンド制御を利用したp型材料設計の妥当性を検証した。

XRDによると、この固溶系は全率固溶することが確かめられた。ノンドーブで擬ギャップ構造に由来する半導体的温度依存性を示していた電気抵抗率は、Ti置換により適切にホールがドーブされ、5%以上の置換で $500\mu\Omega\text{cm}$ 以下の金属的な伝導を示すようになった。熱起電力はノンドーブで負の値を示しており、X点の6重縮退からn型の性質が優勢であったことが支持された。しかし、Ti置換によりp型へと転換し、5、10%で最大 $+85\mu\text{V/K}$ にまで達した。この変化は、Tiドーブが単なるキャリアドーブにとどまらず、バンド制御から電子ポケットの影響を低減させることに成功したためであると推測された。

この金属伝導と高い熱起電力により、 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$ において、高い出力因子 $35\mu\text{W/cmK}^2$ を実現することが出来た。これは報告されているホイスラー合金のなかで最大の値であり、実用材料である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ に匹敵する大きさである。このように、本実験によってバンド計算によるp型熱電材料設計が妥当であったことを示すとともに、実際に高性能な材料を開発することが出来た。

## 6.3 n型熱電材料の開発

本研究では、Nbを含むホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ の合成に取り組み、プリン型フラットバンドを利用したn型材料設計の妥当性の検証を試みた。

しかし、XRDによると $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ の組成で合成したサンプルは、格子の広がった $\text{Fe}_2\text{Nb}$ のピークと一致し、 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ が安定層として合成できないことが分かった。よって、バンド計算によって予測された $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ のn型熱電特性を検証することは出来なかった。

#### 6.4 本論分の意義と今後の展望

熱電変換材料の歴史は古く、様々な観点から材料開発が進められ、数多くの開発指針が存在する。しかし、求められる電子構造を持つ物質を積極的にこちらから設計するような方法論は明確に存在せず困難である。熱電特性の理解や予測には、フェルミレベル付近のバンド構造に関する知見が不可欠であり、このとき第一原理バンド計算は有力な研究手段となる。計算により熱電材料に適切な物質を絞り込むことで、開発のスピードを格段に向上させることも可能であると考えられる。

本研究では、計算からバンド構造に関する知見を得て熱電材料に適切なバンド構造を持つ材料を設計し、実際に高性能なp型材料を得た。これにより、バンド計算に基づく材料開発というアプローチが有効であることを実証することが出来た。

今回は $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のVサイトの置換のみを検討したが、コントロールパラメータをAlサイトにも広げることで、ホイスラー合金におけるプリン型フラットバンドを利用できる物質を設計し、高性能なn型熱電材料を開発できるのではないかと考えられる。

## 関連図書

- [1] (社)日本セラミックス協会・日本熱電学会：環境調和型新材料シリーズ 熱電変換材料 日刊工業新聞社
- [2] TOSHIBA：東芝レビュー vol.61 No.3 2006
- [3] 坂田 亮：新教科書シリーズ 熱電変換－基礎と応用－
- [4] H. Kuriyama：Master thesis
- [5] G.D.Mahan：J.Appl.Phys.65(4)1989
- [6] G.D.Mahan：Physical Review B Vol.49.No.7 1994
- [7] K. Yamaguchi：B4 thesis
- [8] K. Kuroki and R. Arita：J. Phys. Soc. Jpn. 76 No.8 083707 (2007)
- [9] M. G. Kanatzidis, S. D. Mahanti and T. P. Hogan：Chemistry, Physics and Materials Science of Thermoelectric Materials KLUWER ACADEMIC/PLENUM PUBLISHER
- [10] P. Larson Phys. Rev. B 68(2003)1551121.
- [11] V. A. Greanya, C. G. Olson, D.-Y. Chung and M. G. Kanatzidis：Phys. Rev. B62(2000)16425.
- [12] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura：Phys. Rev. B56(1997)R12685.
- [13] D. J. Singh：Phys. Rev. B 61 (2000) 13397.
- [14] M. Z. Hasan, Y.-D. Chuang, D. Qian, Y. W. Li, Y. Kong, A. Kuprin, A. V. Fedorov, R. Kimmerling, E. Rotenberg, K. Rossnagel, Z. Hussain, H. Koh, N. S. Rogado, M. L. Foo and R. J. Cava：Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 246402.
- [15] <http://www.wien2k.at/>
- [16] Y. Nishino, M. Kato, and S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani：Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1909
- [17] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos and P. H. Dederichs：J. Phys. D 39 (2006) 765



- [18] Y. Nishino and S. Deguchi and U. Mizutani : Phys. Rev. B 74 (2006) 115115
- [19] R. E. Watson, M. Weinert, M. Alatalo : Phys. Rev. B 57 (1998) 12134

## 謝辞

高木・野原研究室で三年間の研究室生活を行うにあたり、多くの皆さんにお世話になりました。高木英典教授には、このような素晴らしい環境で研究をさせていただき心から感謝します。B4の時の輪講で一月近く当て続けられたのも（その時は本当に大変でしたが、）大きな糧となったと思います。本当にありがとうございました。

直接の指導教員である野原実准教授には、発表原稿や資料など、鋭い切り口で指導していただき本当にありがとうございました。ミーティングではいつもの確かなアドバイスで研究を導いてくださいました。本当にお世話になりました。

中村助教、高山助教には実験方法などで助言をいただき、大変感謝しております。また、秘書の飯田さん、八島さんには本当にいろんな面でお世話になりました。ありがとうございました。

栗山さんとは、熱電変換グループの先輩としてB4の時よりあらゆる面でお世話になり、ありがとうございました。今年から理研のほうに移られましたが、新たな舞台での活躍をお祈りします。そして都甲君とは、様々な議論をさせていただきお世話になりました。

また、野原グループの偉大な先輩である片山さんには、ミーティングなどの貴重な意見をいただき本当に感謝しております。

同期の、小林玲緒君、根本匠君、平井大悟郎君という素晴らしい仲間と過ごした研究室生活は、本当に楽しかったです。みな、それぞれの道に進むこととなりますが、みんなの活躍を祈っています。ありがとうございました。

最後に、これまで支えてくれた家族のみんなに心から感謝します。本当にありがとうございました。