2013 年 3 月

狭ギャップ $TMGa_3$ 金属間化合物における熱電物性のキャリア・ドーピング効果

物質系専攻　学籍番号 47-116049　松浦　裕介
指導教員：木村　薫（教授）

キーワード： 熱電変換材料、金属間化合物、狭バンドギャップ

【緒言】物質に温度差を与えると起電力が生じる。この現象はゼーベック効果として知られており、大きな熱起電力を有し、内部抵抗の小さい、かつ試料内に温度差のつきやすい材料は、熱電発電に応用できることが期待されている。一般に、熱電材料の特性は無次元性能指数（*ZT*）によって評価される。

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T$$

S は熱起電力(ゼーベック係数)、σは電気伝導率、κ は熱伝導率、*T* は絶対温度である。

本研究で対象とした、１３族典型元素 Ga と、８族遷移金属（TM: Fe, Ru）からなる $TMGa_3$ 型の金属間化合物は、１３族典型元素の *s* 軌道、*p* 軌道と、遷移金属の *d* 軌道の混成により、フェルミ準位近傍に狭バンドギャップを形成する(図 1)。

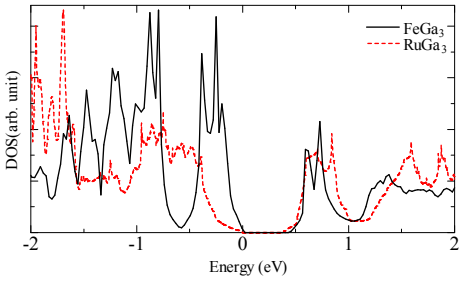

図1　$RuGa_3$ と $FeGa_3$ の状態密度(DOS)

どちらの場合も、フェルミ準位付近では、価電子帯・伝導帯の両方で状態密度の急峻な立ち上がりが見られる。Mott によれば、*S* はフェルミ準位での状態密度のエネルギー微分に比例し、状態密度に反比例する[1]。このため、これらの化合物では、大きなゼーベック係数の値を持ち、キャリア濃度を最適化することによって、大きなパワーファクター$S^2\sigma$を持つことが期待できる。$RuGa_3$ は *p* 型の、$FeGa_3$ は *n* 型の特性を示すことが報告されている。近年、Wagner ら[2] [3]や Takagiwa ら[4]は構造同型の $RuIn_3$ における In の Sn または Zn 置換、及び Ru の Co 置換効果を報告しており、ホールドーピング（Zn 置換）や、電子ドープ(Co 置換)によって *ZT* の増大が観測されている。

本研究では、*p* 型である $RuGa_3$ へはホールドープ、*n* 型である $FeGa_3$ へは電子ドープを行い、$RuGa_3$ 及び $FeGa_3$ の熱電物性を向上させることを目指した。

【実験方法】$FeGa_3$および電子ドープ試料$FeGa_{3-x}Sn_x$　(x = 1, 2, 3, 4, 5)は、構成元素であるGa（純度99.99%・850μm以下粉末）、Fe（純度99.9%・150μm以下粉末）、およびSn(純度99.99%・63μm以下粉末)を混合し、Ta るつぼに入れ、Arガス雰囲気下、石英管に真空封入し、973Kで２４ 時間加熱して、単相試料を得た。一方、ホールドープ試料$RuGa_{3-x}Zn_x$　(x = 1, 2, 3, 4, 5)は、Ga, Ru,(純度99.95%・200μm以下粉末） およびZn(純度99.999%・75μm以下粉末)を混合し、同様の方法で1073Kで24 時間加熱して得た。得られた粉末の粒径を調整し(38μm以下)、放電プラズマ焼結(SPS) 法により焼結体を作製した。373K～773K の温度範囲で熱電特性の測定を行った。σと*S*は、アルバック理工社製熱電性能評価装置ZEM-1を用いて、それぞれ直流四端子法、定常温度差法により測定を行った。κは、同社TC-7000を用いて、レーザーフラッシュ法により測定を行った。

【結果】電子ドープ試料 $FeGa_{3-x}Sn_x$ およびホールドープ試料 $RuGa_{3-x}Zn_x$は、x=3 まで単相であることを確認した。熱電物性測定の結果、ドーピングを行った試料ではいずれも、ドープしていない $RuGa_3$ と $FeGa_3$ 試料に比べてσが増大し、350K から 500K までの範囲での温度依存性が金属的になった(図２(a))。これは、キャリアー濃度の増大を示唆している。一方、S は、$FeGa_{3-x}Sn_x$(x = 1, 2, 3)においては、800K までの温度範囲で 100 μV/K 以上の大きな負の値となった。$RuGa_{3-x}Zn_x$(x = 1, 2, 3)においては、350K から 773K までの範囲で約３００μV/K の正の値を有していた（図２(b))。ドープ量の増加に伴って S の絶対値が減少したことは、キャリア濃度の増大と対応しているといえる。また、$FeGa_{3-x}Sn_x$(x = 1, 2, 3)においては、ドープ前に比べκが低減された。一方で、$RuGa_{3-x}Zn_x$(x = 1, 2, 3)においては、ドープ前よりκが増大した(図２(ｃ))。得られたκから、Wiedemann-Franz 則を用いて算出したキャリアによる熱伝導への寄与を差し引くことで、格子振動による熱伝導への寄与（格子熱伝導率，κ_L）を算出した(図２(d))。$FeGa_{3-x}Sn_x$(x = 1, 2, 3)においては、ドープ前に比べκ_Lは小さくなったが、$RuGa_{3-x}Zn_x$(x = 1, 2, 3)においては、ドープ前と同程度のκ_Lとなった。焼結体試料の SEM 観察によれば、バルク中の Zn は仕込み組成より１桁程度少ない濃度で飽和していることが分かった(表１)。このため、$RuGa_{3-x}Zn_x$において、フォノンの不純物による散乱の効果があまり機能せず、κ_Lが低減されなかったのではないかと考えられる。結果として、いずれの系でも無次元性能指数 ZT はドーピングによって大幅に向上し、$FeGa_{3-x}Sn_x$(x = 2)においては、 最大で n 型として 0.11（６００K)、$RuGa_{3-x}Zn_x$(x = 2)においては、p 型として 0.21(773K)という値が得られた(図２(e))。

表 1 エネルギー分散型 X 線分光によるバルク組成分析結果

$Ga_{75-x}Ru_{25}Zn_x$ (x=1)	$Ga_{74}Ru_{25}Zn_{0.2}$
$Ga_{75-x}Ru_{25}Zn_x$ (x=2)	$Ga_{73}Ru_{26}Zn_{0.4}$
$Ga_{75-x}Ru_{25}Zn_x$ (x=3)	$Ga_{75}Ru_{25}Zn_{0.1}$

【まとめ】

本研究では、$FeGa_3$ およびその電子ドープ試料 $FeGa_{3-x}Sn_x$(x = 1, 2, 3)及び $RuGa_3$ のホールドープ試料 $RuGa_{3-x}Zn_x$(x = 1, 2, 3)の単相試料を作製し、熱電物性の測定を行った。ドーピングを行った試料では、σを増大させることに成功し、かつ、高い S を維持できた。特に、$FeGa_{3-x}Sn_x$(x = 1, 2, 3)においては、不純物によるフォノン散乱により、κ_Lが低減でき、無次元熱電性能指数の大きな向上に成功した。

【参考文献】

[1] N. F. Mott, H. Jones, The theory of the properties of metals and alloys, Clarendon Press, Oxford, (1936)
[2] M. Wagner *et. al.*, J. Mater. Res. **26**, 1886-1893 (2011).
[3] D.Kasinathan *et. al.*, Phys. Rev. B. **85**, 035207 -1-10 (2012).
[4] Y. Takagiwa *et. al.*, J. Appl. Phys. **111**, 123707-1-11 (2012).

【学会発表】

1. Y. Matsuura, Y. Takagiwa, and K. Kimura : IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012) “Carrier doping effect on thermoelectric properties of narrow-bandgap (Ru,Fe)Ga_3 intermetallic compounds.”
2. 松浦裕介，北原功一， 高際良樹， 木村薫：日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会“キャリアードーピングが $FeGa_3$ の熱電物性に与える影響に関する研究”

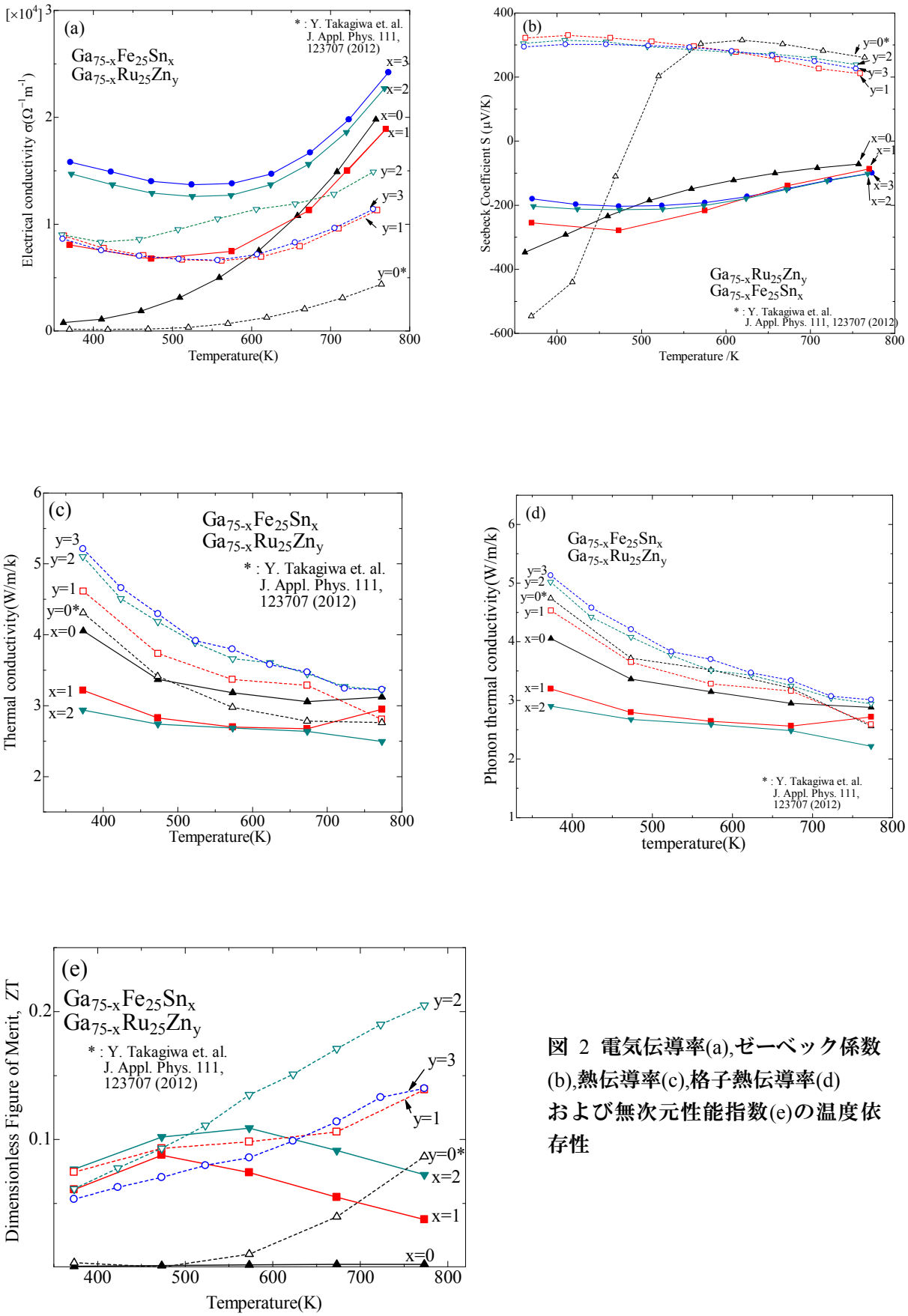

図 2 電気伝導率(a),ゼーベック係数(b),熱伝導率(c),格子熱伝導率(d)および無次元性能指数(e)の温度依存性