

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 21 年度

修士論文

第一原理計算を基盤とした
新規熱電変換材料の開発

Exploration of Novel Thermoelectric Materials
based on First Principle Calculation

2010 年 1 月 26 日提出
指導教員：高木 英典 教授 印

47-086057：山下 隆

目次

緒言	3
1. 熱電変換材料とその開発の指針	4
1.1 熱電現象とその応用	
1.2 熱電材料の性能評価	
1.3 電荷と熱の輸送現象	
1.4 相対する物質値	
1.5 従来の開発指針と現状	
1.6 第一原理計算を基盤とした新しい材料設計の指針	
2. 目的と戦略	22
2.1 目的	
2.2 フラストレートした格子とフラットバンド	
2.3 硫化スピネル群とそのバンド計算	
2.4 CuCo_2S_4	
3. 実験方法	27
3.1 試料合成	
3.2 試料評価	
3.3 熱電特性の測定	
3.4 熱量測定	
3.5 バンド計算	
4. 実験結果と考察	32
4.1 Co^{3+} の実現	
4.2 Ti 置換体 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の熱電特性	
4.3 Co 置換体 $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{S}_4$ の熱電特性	
4.4 CuCo_2S_4 の少量置換による熱電特性の変化	
5. 総括	46
6. 付録	49
6.1 熱電発電の最大変換効率と ZT の関係	
6.2 Boltzmann 輸送方程式と熱輸送特性	
謝辞	56
参考文献	57

緒言

現代において、利用可能なエネルギーのうち実に 7 割が熱として無駄に排出されている。資源枯渇や CO₂ 問題などの重大な諸問題の解決のためにもエネルギーの有効な利用法を模索することは急務である。

こうした状況の中、熱エネルギーから電気エネルギーを取り出す方法として熱電発電が注目されている。特に自動車や工場などから排出される熱を利用して発電することが期待されている。駆動部分がないため静音で場所もとらないなどメリットも多い。しかし今のところコストや変換効率・出力などの性能面で問題があり一部の特殊な用途（惑星探査機など）以外では実用化には至っていない。材料のレベルからの抜本的な解決が必要であり、安価で高性能な材料の開発が求められている。

熱電現象そのものの歴史は古く、200 年ほど前にはすでに知られていた。以降研究は進められ、特に 20 世紀の中ごろでは宇宙空間で電気エネルギーを得る方法として着目され爆発的に開発が進んだ。現在一部用途で使われている材料もこのころ開発されたものである。その後研究はやや下火となったが、先に述べた事情により再び盛んに研究されてきている。充填スキテルダイト化合物^[1]、酸化物高温耐性材料、ハーフホイスラー合金材料^{[2][3]}、またナノ技術を用いた材料の高性能化^{[4][5]}など新しい材料や技術も開発されてきているが、依然実用化の段階にはいきついていない。

こうした中、近年のコンピュータ技術の発達により信頼性のある理論計算を行えるようになり、材料開発へと適用できるようになってきた。加えて今日、フラットバンド構造をもつ物質で高い性能が出るのが理論的に提案された^[6]。この理論は、今まで高い Seebeck 係数と低い電気抵抗は両立しないと考えられていたことを覆す革新的なアイデアである。本研究ではフラットバンドというアイデアをもとに理論計算に基づいた従来にない高出力な材料の開発に取り組んだ。

1. 熱電変換材料とその開発の指針

1.1 熱電現象とその応用

2つの異なる金属A、Bを接合して作られた閉回路ループにおいて、2つの接合部に温度差をつけるとこの閉回路に電流が流れる。また一部開いた回路であれば開端部分で電圧が生じる。Seebeck 効果と呼ばれているこの現象は、1821 年 Seebeck によって発見された。その後、Peltier によって、閉回路に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、もう一方が冷却されることが発見された。これは Peltier 効果と呼ばれている。これらの現象を総称して熱電現象と呼ぶ。以下ではこの二つの効果とその応用例について述べる。

(1) Seebeck 効果^[7]と熱電発電

前述の通り、Seebeck 効果は図 1.1 のような片方を閉じた異なる導体A、Bからなる回路を考えると、温度差をつけることにより端子 1、2 の間に電圧が発生する。温度差が小さい場合は、端子間に生じている起電力 ΔV の大きさは温度差 ΔT に比例するため、

$$\Delta V = S \Delta T \quad (1.1)$$

と書ける。 S は熱起電力または Seebeck 係数と呼ばれ物質に固有な値であり、その符号は多数キャリアによって決まる。キャリアがホールの場合は正、電子の場合は負になる。またキャリアがホールの材料を p 型材料、電子の材料を n 型材料という。

図 1.1 において、物質Aの Seebeck 係数を S_A 、物質Bの Seebeck 係数を S_B とし、端子部分の温度を T' とすると、端子 1、2 間に発生する電位差は、

$$\begin{aligned} \Delta V &= \int_{T'}^T S_A dT + \int_T^{T+\Delta T} S_B dT + \int_{T+\Delta T}^{T'} S_A dT \\ &= \int_T^{T+\Delta T} (S_B - S_A) dT \\ &= \int_T^{T+\Delta T} S_{AB}(T) dT \end{aligned} \quad (1.2)$$

となる。ここで S_{AB} は相対 Seebeck 係数である。この式を見ると、 ΔV は温度のみの関数であり経路に依存しないことがわかる。 S_{AB} は物質の組み合わせで決まる固有の値であるため、片方の端子の温度が既知であれば、生じた電圧を読み取ることで反対側の端子の温度を測ることができる。これを利用した温度センサーが熱電対であり、現在でも幅広く利用されている。

また別の応用例として、熱電発電がある。図 1.2 のように p 型と n 型の材料をつなげて閉じた

回路を作り温度差をつけるとその回路内に電流が生じる。いいかえれば熱エネルギーを電気エネルギーに変換したことになる。これが熱電発電である。

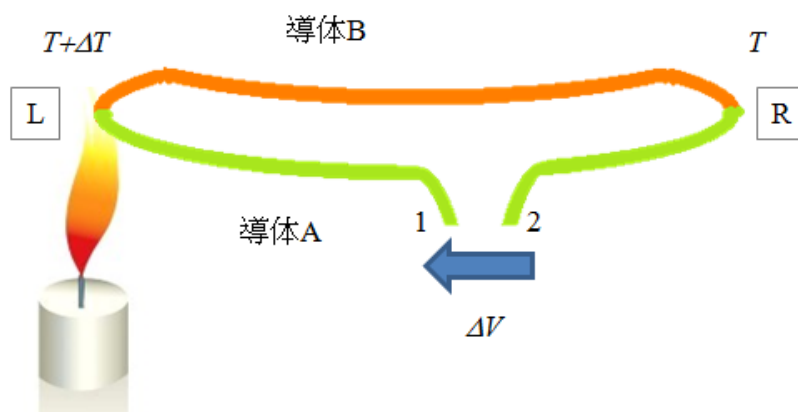


図 1.1 Seebeck 効果の概念図.

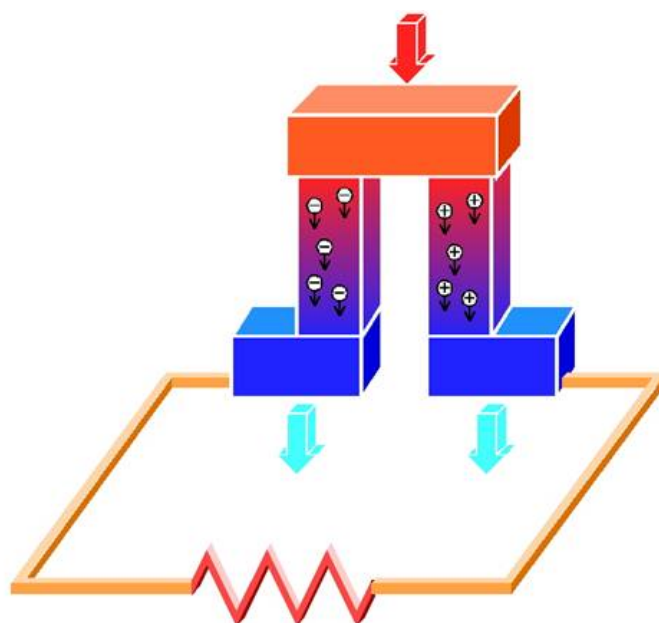


図 1.2 熱電発電の原理^[8].

(2) Pertier 効果¹⁷⁾と熱電冷却

Pertier 効果は図 1.3 のような 2 つの異なる導体 A、B からなる閉回路を作ったときに、端子 1、2 から電流 I を流すと電流の向きにより接合部 L、R において熱の放出、あるいは吸収が起こる現象である。接合部 L において、電流 I (A) が A から B に向かって流れるときの放熱量 ΔQ [W] は、

$$\Delta Q = \pi_{AB} \cdot I \quad (1.3)$$

となり、 π_{AB} は Pertier 係数と呼ばれている。電流の向きが変われば符号も変わるため、もう一方の接合部 R では同じ量の熱が吸収されている。

Pertier 効果は、2 つの導体中のキャリアにエネルギー差があることから、界面を通過するときその差に相当するエネルギーを放出、または吸収することによって起こる。これは、図 1.4 のような金属-半導体接合を考えると理解しやすい。金属側の電子は Fermi 準位 E_F と等しいエネルギーをもち、半導体（この場合は n 型）の電子は伝導帯と等しいエネルギーをもつ。金属と半導体を接合すると、半導体側に電子が流れて界面での半導体中の伝導電子のポテンシャルは接合前より高くなり、互いの Fermi 準位が一致したところで安定化する。そのため、金属から n 型半導体へ電流が流れると、電子は n 型半導体から金属に移動し $E_c' - E_F$ に相当するエネルギーを格子に与えるので接合境界で放熱が生じる。逆に n 型半導体から金属に電流を流せば、電子はポテンシャル障壁を乗り越えるために $E_c' - E_F$ 分のエネルギーを格子から受け取るので吸熱が生じる。金属と p 型半導体を接合した場合は n 型半導体と逆になり、金属から p 型半導体に電流を流すと吸熱、p 型半導体から金属に電流を流すと放熱が生じる。

Pertier 効果の応用例として精密温度コントローラがある。電流量と流す向きを調節することで温度制御できるため、高速応答かつ精密で安定した温度コントロールが可能である。また特に吸熱に特化した応用を熱電冷却といい、ワインセラーなどの冷却機として用いられている。ヒートポンプ式の冷却法と比べ、駆動部分がなくスリムで静音な冷却装置を作ることができる。

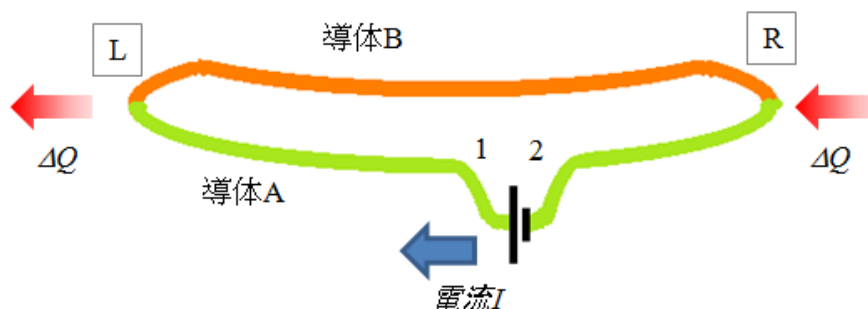


図 1.3 Pertier 効果の概念図.

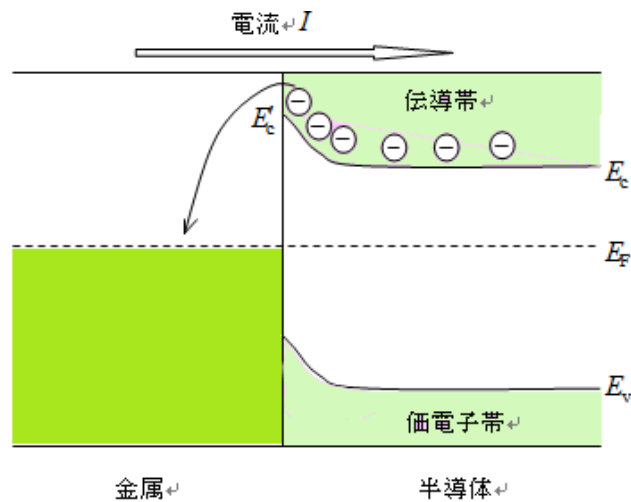


図 1.4 金属と n 型半導体の接合におけるエネルギー帯の模式図^[7].

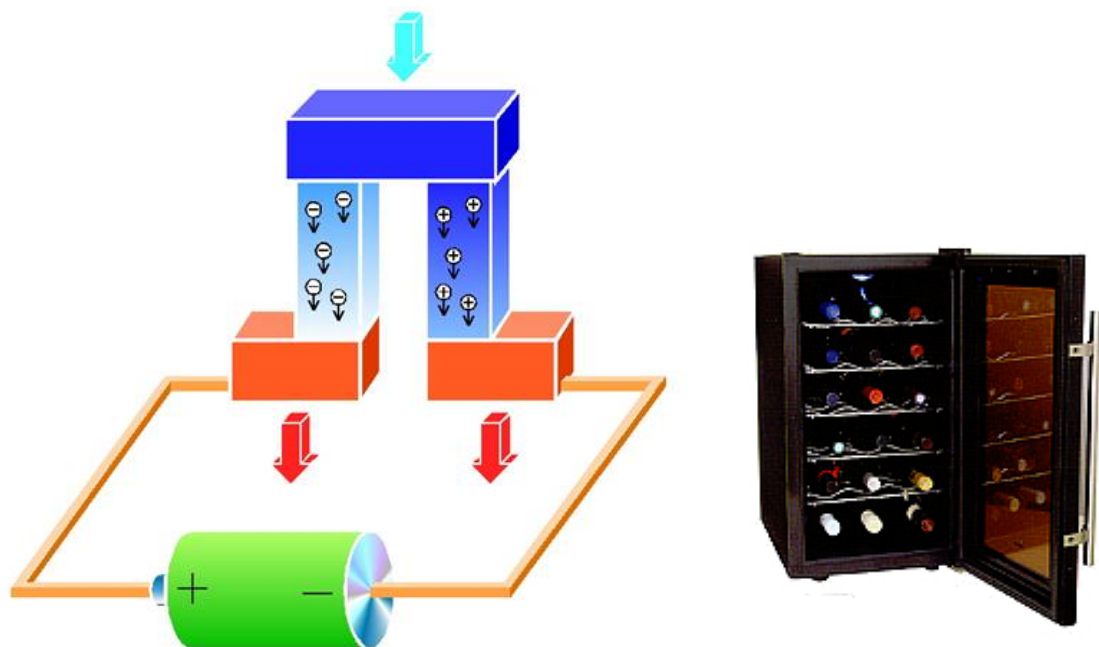


図 1.5 熱電冷却の原理^[8] (左) と熱電冷却式ワインセラー^[10] (右).

(3) Kelvin の関係式

熱電現象において熱伝導および電流によるジュール熱が無視できると仮定すると、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ことで Seebeck 係数、peltier 係数の間に Kelvin の関係式が導ける。

$$S = \frac{\pi}{T} \quad (1.4)$$

本研究では熱電発電に主眼を置いているため、これから先は Seebeck 効果を中心に話を進めていくことにする。しかし、Kelvin の関係式にもあるように、Seebeck 効果と Peltier 効果は基本的に同じ原理から導かれるものであり、この先で述べることも、Peltier 効果に同様に当てはまる内容である。

1.2 熱電材料の性能評価

熱電材料に求められる性能は、効率、出力、耐久性などいくつかあるが、ここでは、材料開発に特に重要な出力因子 PF と無次元性能指数 ZT の二つについて説明する。

(1) 出力因子 PF

出力因子は、Seebeck 係数 S ($\mu\text{V/K}$)、電気伝導率 σ (Scm^{-1}) または電気抵抗率 ρ (Ωcm) を用いて、

$$PF = S^2 \sigma = \frac{S^2}{\rho} \quad (\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}) \quad (1.5)$$

で定義される量で、材料に温度差を与えたときどの程度の出力が生じるかの指標である。この式は、図 1.6 のように、熱電材料を Seebeck 係数 S 、内部抵抗 ρ の電池とみなしたときに、その電池から取り出せる最大電力を意味している。

温度差 ΔT を与えると、前述のゼーベック効果により、材料間で $S\Delta T$ の電位差が生じる。単位体積あたりの出力は $IV = V^2/\rho$ であるから、 V に $S\Delta T$ を代入すると、 $(S^2/\rho)\Delta T^2$ となる。 ΔT は可変量であることから、 S^2/ρ が材料特性を表す。すなわちこの値が大きいほど大きな出力を得ることができる。

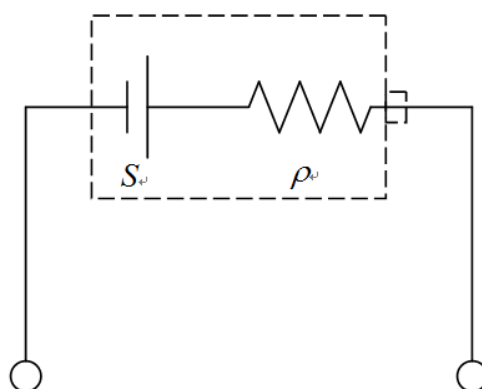


図 1.6 熱電変換材料の仮想電池図.

(2) 無次元性能指数 ZT

無次元性能指数は

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2}{\rho \kappa} T \quad (1.6)$$

で定義される量で、材料のエネルギー変換効率を表す指標である。詳しい導出は付録 6.1 に後述するが、簡単なイメージとしては、出力 $(S^2/\rho)\Delta T^2$ を熱損失 $\kappa\Delta T$ で割った量といえる。

厳密に議論すると ZT と変換効率は、平均動作温度 $T = (T_H + T_L)/2$ を用いて

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (1.7)$$

の形で与えられる (付録 6.1)。ここで T_H 、 T_L は動作時の高温側と低温側の温度である。これをグラフにすると、図 1.7 のようになり、 ZT と変換効率との間には正の相関があることがわかる。すなわち、 ZT の大きい材料ほど変換効率がよいということになる。動作温度や与える温度差にもよるが、 $ZT = 1$ 程度で 10 %、 $ZT = 2$ 弱で 15 % の変換効率に対応する。一般に $ZT = 1$ が実用水準の目安とされており、材料開発において一つの目標となる値である。

材料開発の立場では直接変換効率を求めることは難しいため、 ZT を用いて材料の性能を評価することが多い。本研究でも材料の性能評価としてこの ZT を使用する。

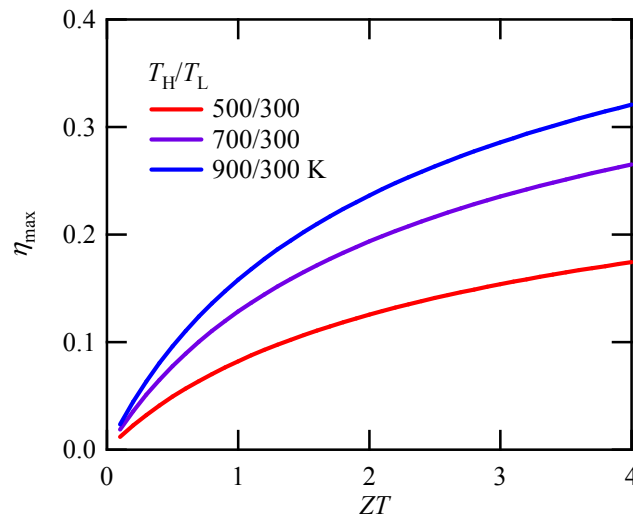


図 1.7 熱電変換効率と ZT の関係.

以上出力因子 PF と無次元性能指数 ZT について述べたが、材料開発としては、両者の大きい材料を探すことが目標となる。言い換えれば Seebeck 係数が大きく、電気抵抗率が小さく、熱伝導率が小さい材料を探すということである。また、これら 3 つの物性値と、そこから算出される PF 、 ZT の二つの指標を合わせて、熱電特性と表現することにする。

1.3 電荷と熱の輸送現象

前項で述べた 3 つの物性値のうち、Seebeck 係数と電気抵抗率については、Boltzmann 輸送方程式から導出可能である。ここでは二つの電氣的な性質を理論的な立場から考察し、材料設計の足掛りとするを目的とする。

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

$$\frac{j}{e} = L_{11}(-\nabla\mu) + L_{12}\left(\frac{\nabla T}{T}\right) \quad (1.8)$$

と表される。ここでは一般化のため、電位勾配の代わりに 1 キャリア当たりの化学ポテンシャル $\mu \equiv e\phi + \mu_0$ の勾配を用いた。 ϕ は電位、 μ_0 は 0 電界における自由エネルギーで電子系の場合 E_F である。電気伝導度 $\sigma(1/\rho)$ は、式 (1.8) において温度勾配を 0 として、

$$\sigma \equiv \frac{j}{E} = \frac{j}{\nabla\phi} = \frac{j}{\nabla\mu} = e^2 L_{11} \quad (1.9)$$

で表される。また、 $j=0$ の時の化学ポテンシャルの勾配と温度勾配の比より Seebeck 係数 S は、

$$S \equiv \frac{\nabla\mu}{\nabla x} = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (1.10)$$

と表される。

一次元方向の温度勾配と電場の存在を仮定しすると、Boltzmann 輸送方程式から輸送係数 L_{11} 、 L_{12} は

$$\begin{aligned} L_{11} &= \int_0^\infty \tau(E) v^2(E) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \\ L_{12} &= \int_0^\infty \tau(E) v^2(E) (E - E_F) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \end{aligned} \quad (1.11)$$

と表される (付録 6.2)。ここで、 k は波数、 E 、 τ 、 v はそれぞれ波数 k の電子のエネルギー、散乱時間、群速度であり、 f は Fermi 分布関数である。また、右辺の積分区間は $E_F \gg k_B T$ の Fermi 縮退条件から $0 \rightarrow \infty$ としている。以上から、電気伝導率と Seebeck 係数は次のようになる。

$$\sigma = e^2 \int \tau(E) v^2(E) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \quad (1.12)$$

$$S = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \tau(E) v^2(E) (E - E_F) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE}{\int_0^\infty \tau(E) v^2(E) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE} \quad (1.13)$$

この式そのものはやや煩雑な形をしているが、Fermi 分布関数のエネルギー微分項 $(-df/dE)$ から Fermi 準位近傍 $k_B T$ 範囲のキャリアのみが輸送特性に寄与していることに注目すると、緩和係数 τ

と状態密度 $D(E)$ が Fermi 準位を挟んでほとんど変化しないものと仮定できる。結局輸送係数 L_{11} 、 L_{12} の定性的な性質は Fermi 準位の付近での粒子の群速度によって決まり、

$$L_{11} \sim \tau D(E_F)(v_A^2 + v_B^2) \quad (1.14)$$

$$L_{12} \sim \tau k_B T D(E_F)(v_B^2 - v_A^2) \quad (1.15)$$

と見なすことができる。

ここで、 v_A 、 v_B はそれぞれ Fermi 準位近傍におけるホール及び電子の群速度である。式 (1.13)、(1.14)、(1.15) から電気伝導率及び Seebeck 係数 S は、

$$\sigma \propto D(E_F)(v_A^2 + v_B^2) \quad (1.16)$$

$$S \propto \frac{v_B^2 - v_A^2}{v_A^2 + v_B^2} \quad (1.17)$$

となる。

この式から、電気伝導率を上げるためには粒子の群速度を上げること、状態密度を大きくすることが必要であり、Seebeck 係数 S を上げるためには、ホールと電子の速度差を大きくする必要があることが分かる。

通常の金属では、図1.8（左）に示すように、Fermi面近傍においてバンドが対称な分散を持つために、有効な積分範囲である Fermi 準位の上下の幅 $k_B T$ においてキャリアの速度差は少なく $v_A \sim v_B$ である。そのため電子とホールの寄与が打ち消しあって Seebeck 係数が非常に小さくなってしまう。一方で状態密度は大きいので、電気伝導性には優れている。

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では、図1.8（右）に示すように、Fermi面を挟んだ上下で分散の傾きが異なることから、 $v_A > v_B$ となって熱励起する電子とホールに速度差が生じる。このために式 (1.17) の分子が金属に比べて大きくなり、適度にキャリアドープされた半導体では大きな熱起電力が生じる。

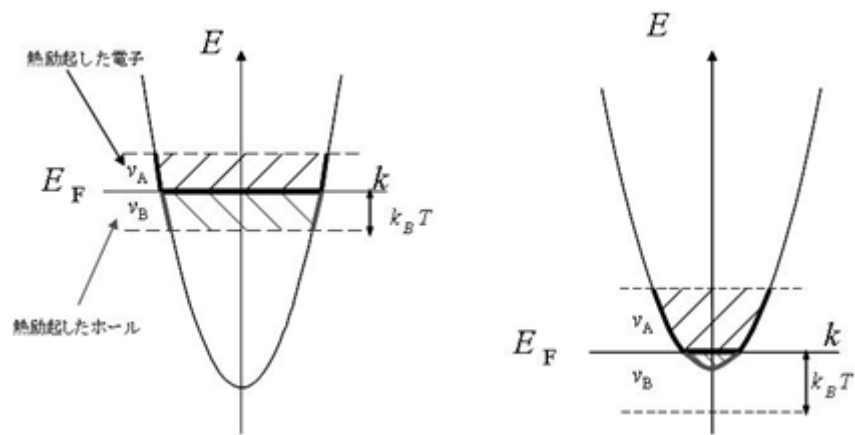


図1.8 金属のバンド構造（左）と半導体のバンド構造（右）。

金属と半導体の場合について、Seebeck係数と電気抵抗率の定性的な性質について述べた。以下では式 (1.13) から定量的な解釈を試みる。

・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について式 (1.13) を解くと(詳細は付録 6.2)、その Seebeck 係数 S は

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (1.18)$$

と表される。この式は Mott の公式と呼ばれている。緩和時間 $\tau(E)$ が、fermi 準位近傍で変化しないと仮定すると、 $(d \log \sigma(E)/dE)_{E=E_F} = 3/2E_F$ と表せるので、

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \sim \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} \quad (1.19)$$

となる。よってキャリア数の多い通常の金属では、仮に $E_F = 1\text{eV}$ 、室温を $k_B T \sim 25\text{ meV}$ と仮定すると、Seebeck 係数は $1 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{V/K}$ と非常に小さいことがわかる。

・半導体の輸送特性

単一のバンドキャリアに少量のキャリアがドーピングされた場合の電荷輸送を考えてみる。詳しい導出は付録 6.2 に添えるとして、式 (1.13) より Seebeck 係数 S は

$$S(E_F) = -\frac{k_B}{e} \left(s + \frac{5}{2} + \ln \frac{2}{n\hbar} \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \right) \quad (1.20)$$

と表される。 s は散乱による寄与を表す定数で、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、それぞれ $-1/2$ 、 $3/2$ である。また n は状態密度、 m^* は有効質量を表す。Seebeck 係数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である。ホールの場合は右辺の符号が正になる。この式から Seebeck 係数は、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ことが分かる。一方、式 (1.13) より電気伝導率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。電気的な熱電性能は σ と S^2 に比例するので適当なキャリア数で最適化されることになる。

1.4 相対する物性値

熱電特性における三つの物性値は互いに独立ではない。例えば、キャリアをドーブして電気抵抗率を下げると同時に熱伝導率も上がってしまう。このことは低抵抗かつ低熱伝導の材料を求める熱電開発においておおきなジレンマである。この項では 3 つの物性値が互いに相対していることを述べ、それが熱電材料の要請するものと相反し材料開発を難しくする要因であることを説明する。

(1) Wiedemann-Franz 則

固体中における熱の移動は、主に格子振動の伝搬とキャリアの移動によって生じる。そのため熱伝導率 κ は格子からの寄与(κ_p)と電子からの寄与(κ_e)の和、

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e \quad (1.21)$$

で表される。

一方、式 (1.5)、(1.6) から熱電特性の性能を高めるには、電気抵抗率と熱伝導率を小さくすればよいことが分かる。つまり結晶のように電気をよく伝えガラスのように熱を伝えない材料がよい。この仮想概念は、PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) とよばれている。しかし、実際にはキャリアが移動することで同時にキャリア自身の持つエネルギーを熱として移動させてしまうため、電気だけを流し熱を流さないようにすることは不可能である。電子の移動と熱伝導率の関係については Wiedemann-Franz 則^[11]が知られている。これによれば、非常に低温の場合を除いて電子の熱伝導率と電気伝導率の比は温度に比例し、その比例定数 L は

$$L = \frac{\kappa_e}{\sigma T} = 2.45 \times 10^{-8} \quad [\text{W}\Omega\text{K}^{-2}] \quad (1.22)$$

となる。これは、電子の熱伝導率は温度と電気伝導率によって一意的に決まってしまうことを意味する。これは式 (1.21) から熱伝導率を下げるためには格子の熱伝導率を下げる他ないということである。

そこで格子振動の熱伝導率への寄与の大きさを考えるため、格子と電子の熱伝導率の比をとり $\kappa_p/\kappa_e = a$ とおくことにする。すると式 (1.6) は式 (1.21) と合わせて、

$$ZT = \frac{S^2}{L(1+a)} \quad (1.23)$$

と書ける。 L 定数であるから、結局、性能指数 ZT は S と a の関数で表されることになる。 $a = 0$ 、つまり κ_p が κ_e に比べて無視できるほど小さい場合 ZT は最大となる。このことから ZT が実用化の目安である 1 を超えるためには、 $S > 150 (\mu\text{V/K})$ が必要であることが分かる。実際は格子の熱伝導の寄与を無視できないので、より大きな Seebeck 係数が必要となる。

(2) 最適キャリア濃度

競合する物性値は熱伝導率と抵抗率だけではない。前項の後半で示したように Seebeck 係数と抵抗率も互いに競合している。例えば金属ではキャリアが多く電気抵抗は非常に小さいが、Seebeck 係数も非常に小さい。逆に半導体では、式 (1.20) からわかるようにキャリアが少ないほど起電力が大きい、キャリア数の減少により電気抵抗も大きくなってしまふ。これらの相反する条件により、性能指数 PF はあるキャリア量で最大値をとることになる。このような最適なキャリア量の条件については半導体の場合 Ioffe によって理論化されており、その理論によれば、図 1.9 に示すように、性能指数 PF はキャリア濃度が 10^{19} cm^{-3} 程度で最大値をとると考えられている^[12]。また図 1.9 には熱伝導度 κ とキャリア数の関係も示してある。キャリア数の増加に伴い、熱伝導に対する電子の寄与 κ_e が大きくなることがわかる。性能指数 Z の向上には κ の低減も重要であるから、キャリアによる熱伝導を抑えるという意味でもキャリア数の最適化が必要であることがわかる。

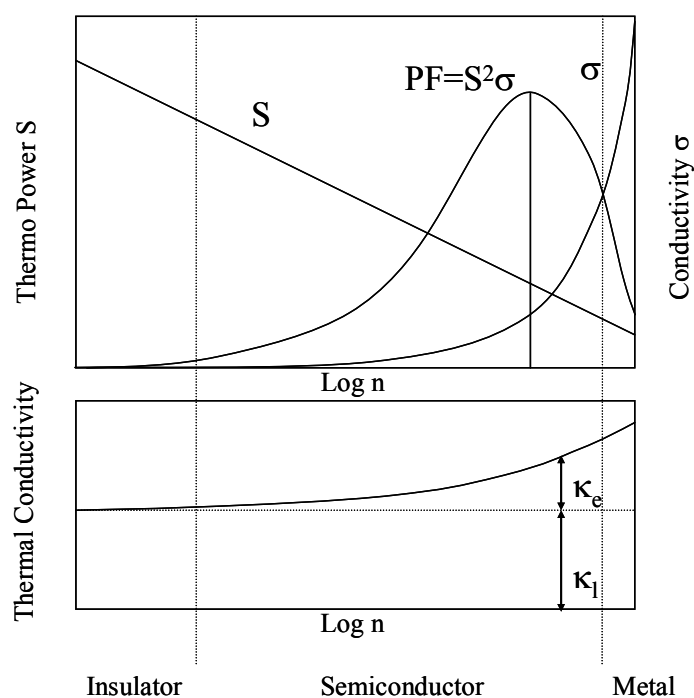


図 1.9 キャリア濃度と熱電特性の関係^[9].

以上 Wiedemann-Franz 則と最適キャリア濃度について説明したが、これら 2 つが意味するところは、

- 低い電気抵抗率と熱伝導率の両立は困難
- 高い Seebeck 係数と低い電気抵抗率の両立も困難
- $ZT = 1$ を超えるには $S > 150 \mu\text{V/K}$ 以上が必要

ということである。これらの要因が高性能な熱電変換材料の開発を難しいものとしている。また、

熱電材料の特性は結局のところ電氣的性質によるものと格子の状態によるものの二つに分けられることもわかる。Seebeck 係数、電気抵抗率、電子熱伝導率は前者であり、格子の熱伝導率は後者である。これら二つは互いに散乱しあうなどの影響もあるが、ある程度は独立的とみなせる。そのため従来の開発では、始めにキャリアドーピング量を調整して電氣的な性質である Seebeck 係数と電気抵抗率を最適化し、その上で格子の熱伝導率を下げるということがなされてきた。次項ではそのもっとも典型的な例として Bi_2Te_3 について紹介する。

1.5 従来の開発指針と現状 - Bi_2Te_3 -

前項で、熱電材料の性能を決める 3 つの物性値、 S 、 ρ 、 κ は互いに関係し合い、独立に変化させることは困難であることを述べた。

一般的に、金属は電気抵抗率が小さいが Seebeck 係数も数 $\mu\text{V/K}$ と小さく、一方絶縁体は Seebeck 係数は大きいと電気抵抗率も非常に大きく、どちらも熱電材料には適さない。そのため、従来の材料探索は半導体によるものが大半である。特に 1950 年代に Ioffe が前述の理論を提唱してからは、大きな Seebeck 係数を持つ半導体の電気特性をキャリア濃度の調整によって最適化し、その上で大きな PF を維持したまま熱伝導率の低減を図ることが中心に行われてきた。1960 年代の後半にはこのような指針に沿った材料候補が調べつくされ、 Bi_2Te_3 系合金が室温付近で優れた特性を持つことが発見された。

Bi_2Te_3 は通常同じ結晶構造をもつ Sb_2Te_3 や Sb_2Se_3 との合金として使われる。この物質は、有効質量が比較的小さいため高い Seebeck 係数を持ち、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く良い電気伝導性を示す。一方、熱的性質においても、重元素のみで構成されていることに加え Sb_2Te_3 と合金化することで電氣的性質を損なわずに乱れを導入できるので、熱伝導を低く抑えることができる。また、 n 型と p 型の両方を作り分けられることも強みである。これらを合わせると、 Bi_2Te_3 は従来の探索指針に基づいた理想的な熱電材料と言えるが、それでも $ZT = 1$ を大きく超えることはできなかった。図 1.10 に従来の熱電変換材料の性能指数を示す。室温付近で最高性能となっている Bi_2Te_3 も高温域で候補として挙げられている物質もバルク材料では ZT が 1 を大きく超えることはできていない。

バルク体での開発が行き詰るなか、ここ数年、材料の薄膜化やナノワイヤー化により材料の飛躍的な性能向上に成功している。これは量子井戸効果により、狭い空間にキャリアを閉じ込めることで単位体積当たりのキャリア濃度を一定に保ちつつ Seebeck 係数の増大を促すというものである^[25]。また格子振動に比べキャリアの平均自由行程が短いことから、格子振動の自由行程より短くキャリアの自由行程より長い空間を作ることによって熱伝導を低減することも期待される。特にペロブスカイト化合物 SrTiO_3 の薄膜や Si ナノワイヤーなどで顕著な成果が報告されている^{[4][5]}。 Bi_2Te_3 の微細化もなされており、最大で $ZT \sim 1.4$ に達している^[13]。しかし、薄膜化やナノ構造化は実用的なサイズ of 材料を作ることが難しく、時間もコストもかかるため産業で利用するには向かない。そのため、バルクでの高性能材料を発見することが望ましい。

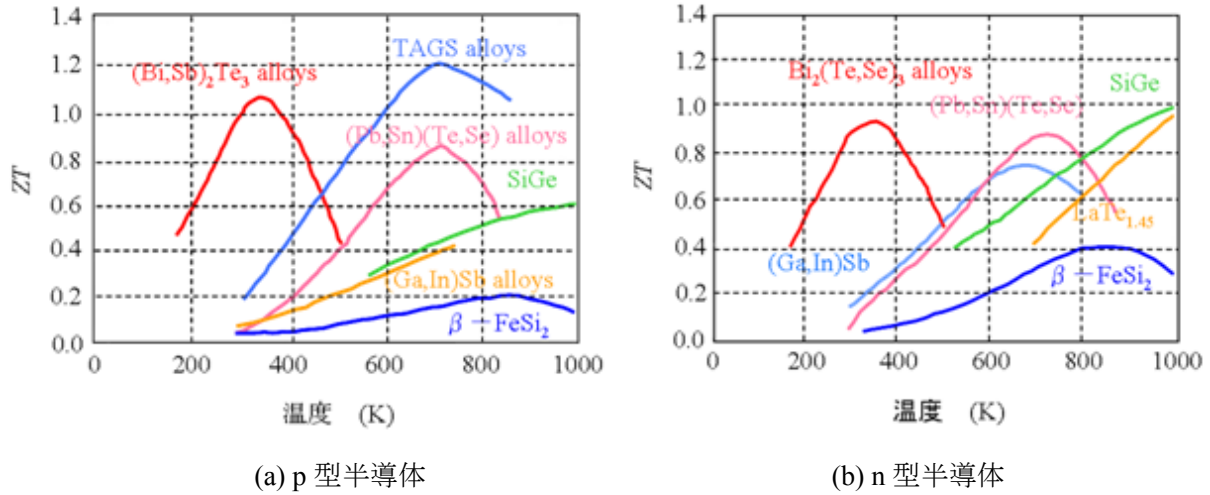


図 1.10 従来の半導体熱電変換材料の無次元性能指数^[14].

1.6 第一原理計算を基盤とした新しい材料設計の指針

これまで、熱電変換材料の性能を決める物性を定式化し、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。従来の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 PF 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ものであった。Wiedemann-Franz則がある以上今後もこの基本方針が変わることはないであろう。

そこで開発の焦点は、出力因子 PF を大きくすることと、格子の熱伝導率を下げることに分けられる。本研究ではいかにして大きな PF を得るかに焦点をあてた。すなわち、いかにして大きなSeebeck係数と低い電気抵抗率を実現するかということである。今まで低い電気抵抗率と高いSeebeck係数の両立は難しいと考えられていたが、近年、代表的な熱電変換材料である Bi_2Te_3 と、 Na_xCoO_2 についてのいくつかの研究を通して、ある種の特徴的なバンド構造が大きな PF を得るためのカギであることが分かってきた^{[6][15]}。

本項では、バンド構造と熱電特性の関係について考察したのち、特徴的なバンド構造が大きな PF を実現しうることを述べる。

(1) バンド構造と熱電特性

1.3にて、電気伝導率 σ 及びSeebeck係数 S は、

$$\sigma \propto D(E_F)(v_A^2 + v_B^2) \quad (1.24)$$

$$S \propto \frac{v_B^2 - v_A^2}{v_A^2 + v_B^2} \quad (1.25)$$

となることを示した。

この式から、大きなSeebeck係数を得るためには、ホールと電子の速度差を大きくする必要があることがわかる。バンド分散の傾きがキャリアの群速度をあらわすことから、バンド分散がFermi準位近傍で急激に変化していることが大きなSeebeck係数を得る条件と言える。つまり、図1.11に示すように、バンド構造がFermi準位をはさんで非対称であることが良いということである。半導体ではこの非対称なバンド構造が実現されているため、Seebeck係数が大きいわけである。

一方で電気伝導率を上げるためには、式 (1.24) から、Fermi準位での状態密度が大きくキャリアの群速度が大きいことが必要である。つまりFermi面が大きく、かつバンド分散の傾きが大きいことがよいといえる。しかしながら図1.11のような単純な形のバンド構造では、Fermi面が小さく、また分散の傾きも小さいためよい伝導性を期待できない。

そこで、大きなSeebeck係数と低い抵抗率を実現するために、非対称でかつ十分に大きなFermi面をもつようなバンド構造が望まれる。このような状態を実現する例として、マルチポケット構想とフラットバンドモデルがあり、それぞれについて紹介する。

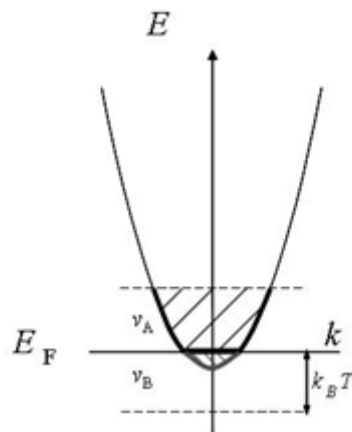


図1.11 半導体の単一バンド構造.

(2) マルチポケット構想

大きいSeebeck係数はバンドの非対称性で得られる。一方、伝導率を稼ぐにはFermi面を大きくする必要がある。図1.11のような単純なバンド構造でも、数を集めることでFermi面を大きくすることはできるのではないかと考えられる。結晶構造の対称性を利用して数を増やし、電気伝導を稼ごうというのがマルチポケット構想の狙いである。

キャリアがドーピングされ、電子ポケット（もしくはホールポケット）がBrillouin zone（以下BZ）内に形成されると、逆格子空間の対称性からBZ内の等価な点にも電子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。逆格子空間の対称性は結晶構造の対称性と同じであることから、立方晶場合では、表1.1 に示すように、最大48の縮重度が実現可能である^[15]。

さらに熱的励起などによって電気伝導に寄与するポケットが増大する場合、縮重度はますます大きくなる。複数のポケットが存在するときのSeebeck係数 S は、一つ一つのポケットで観測されるSeebeck係数に電気伝導率の重みを付けた加重平均で表され、

$$S_{total} = \frac{\sum_i S_i \sigma_i}{\sum_i \sigma_i} = S_0 \quad (1.26)$$

となり、電気伝導率 σ は、

$$\sigma_{total} = \sum_i \sigma_i = n \sigma_0 \quad (1.27)$$

となる。ここで S_0 σ_0 は単一のバンドのときのSeebeck係数と電気伝導率である。式 (1.26)、(1.27) はマルチポケット構造をもつ物質では、Seebeck係数を維持したまま縮重度に比例した電気伝導が得られることを示している。

表1.1 縮重度の最大値.

N の最大値	
立方晶	48
六方晶	24
正方晶	16
斜方晶	8
その他	< 4

実際、p 型 Bi_2Te_3 では、6 重に縮退したホールポケットの存在がバンド計算^[16]、角度分解光電子分光 (ARPES) ^[17]により確認されている。図1.12 (右) に示すスピンと軌道の相互作用を取り入れたバンド計算から、 Γ -a 点間、Z-F 間に価電子帯の上端が位置することが見て取れ、これらの点は図1.12 (左) に示す Bi_2Te_3 のBZ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 Γ -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。

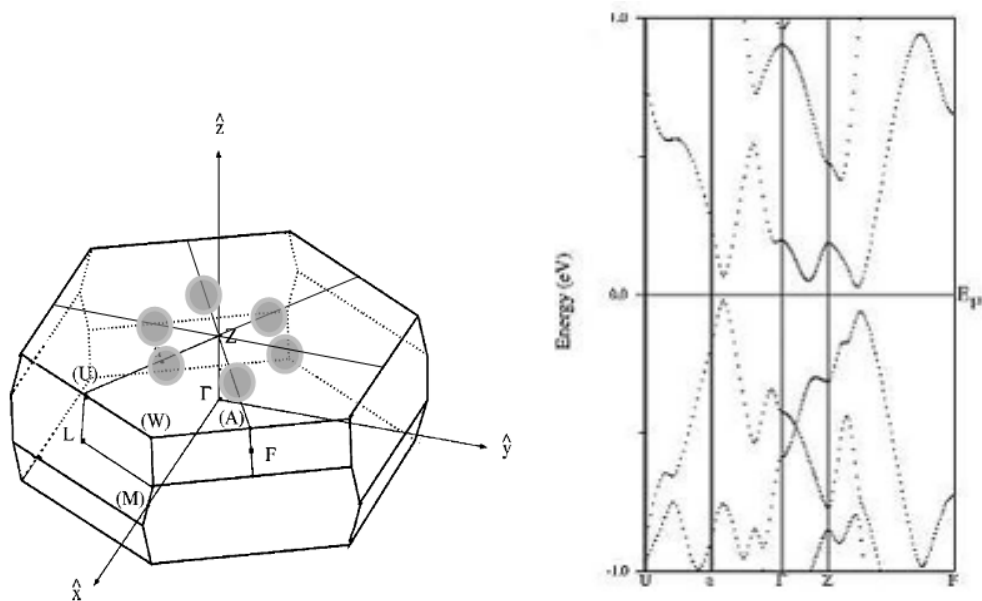


図1.12 Bi_2Te_3 のBZ (左) とスピン-軌道相互作用を取り入れたバンド計算^[16] (右) .

(3) フラットバンドモデル

一方で、近年金属的な電気伝導と高いSeebeck係数を両立させた例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^[18]。図1.13 (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 $\rho \sim 0.2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ を示すにもかかわらず、大きなSeebeck係数 $S \sim 100 \text{ }\mu\text{V/K}$ を持つ。単結晶 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の出力因子 PF は実用材料である Bi_2Te_3 を上回る程である。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。

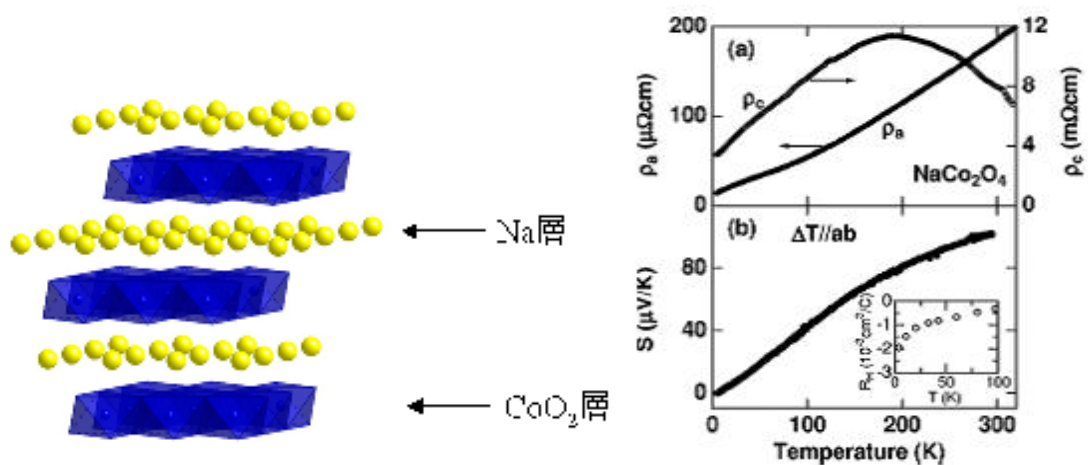


図1.13 Na_xCoO_2 の結晶構造 (左) とSeebeck係数、電気抵抗率の温度依存性^[18] (右) .

しかし、この熱電特性をバンドの特徴的な形状によって説明するモデルが提唱され、注目を集めている。マルチポケットに対する”フラットバンド”である^[6]。ここでいうフラットバンドとは、図1.14 に示すような、フェルミ準位をはさんで一方ではほとんど分散が無く平らでありながら、もう一方では急な傾きの分散をもつバンド構造をさしている。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Fermi準位を持ってくると、バンドの非対称性から $v_A \gg v_B$ 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大きいFermi面から低い電気抵抗率が実現され、出力因子が高性能化されるというシナリオである。

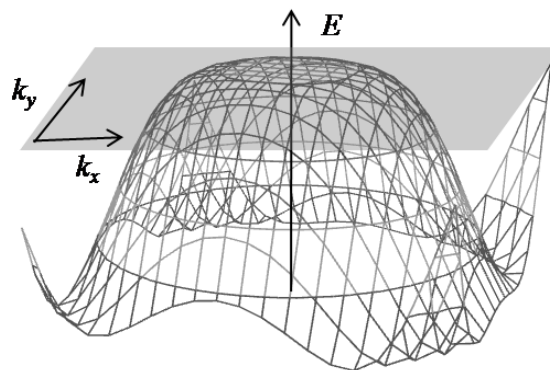


図1.14 フラットバンドの概念図.

D. J. Singhの行ったLDAバンド計算によると、 Na_xCoO_2 においては、図1.15 (中) に示すように Γ -K間に6重の小さなホールポケットと、 Γ 点付近に大きなFermi面が存在することが分かる^[19]。この計算結果からは、 Na_xCoO_2 も結晶の対称性を利用したマルチポケット構想が当てはまりそうだが、図1.15 (右) の角度光電子分光ARPESの結果を見てみると、 Γ 点の周りの大きなFermi面は見られるが Γ -K点間のホールポケットは観測されていない^[20]。つまり本物質での高い熱電特性は、 Γ 点付近の大きなフラットバンド構造で説明されることになる。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することに疑問は残るものの、 Na_xCoO_2 がフラットバンドモデルを実証する良い例であることは間違いない。フラットバンドを持つ材料を探索することは何年もの間性能向上が飽和している熱電変換材料開発において注目されるべき新たな指針であると考えられる。

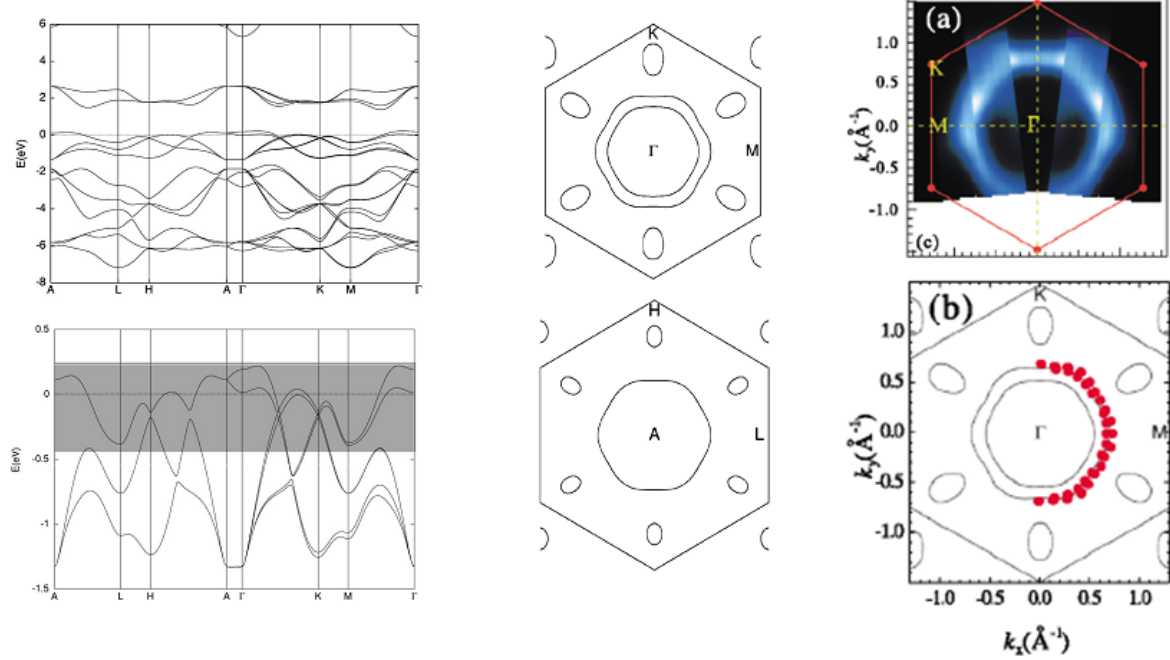


図1.15 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ のバンド分散^[19] (左)、Fermi面^[19] (中)、ARPES によるFermi面^[20] (右) .

2. 目的と戦略

2.1 目的

前章の最後に、フラットバンド構造を持つ物質が良い熱電特性を示しうることを述べた。本研究では、このフラットバンド構造に着目し、このような構造を持つ物質が良い熱電特性を示すことを実証することを目的とした。また、フラットバンドモデルの有用性を示し、このアイデアに基づいて実用レベルに足る高性能な材料を見出すことを最終目標とした。

2.2 フラストレートした格子とフラットバンド

本研究の事前準備として、フラットバンドがいかに関生じるかを考察する必要がある。フラットバンド構造はカゴメ格子やパイロクロア格子のような幾何学的フラストレーションを持つ物質で見られることが知られている。これは幾何学的フラストレーションにより最近接相互作用が見かけ上なくなることに起因する。

カゴメ格子では、固有状態の一つとして図 2.2 に示すような 6 つの原子が軌道を出し合い、符号を交互に変えながら円状に並べたものが存在する。この固有状態は、波動関数の正負が交互に変わっているため、図 2.2 の×印部分では、波動関数が打ち消しあい見掛け上 0 になっている。そのため最近接相互作用のみを考えると、この×印上の原子と 6 角形の基底状態間では、相互作用によるエネルギー利得が生じず基底状態があたかも孤立しているかのようにふるまう。結果、バンド分散の波数依存性がなくなり完全にフラットなバンドが生じる。実際、水素原子を仮想的にカゴメ格子状に並べてそのバンド構造を計算したところ、図 2.3 に示すように、Fermi レベルより少し上のところに完全に平らなバンド構造が現れた。また格子間距離を変えて調べたところ、格子間距離が短くなるにつれて、平坦な部分が減っていった。これは、格子間距離が短くなることで、最近接原子間の相互作用だけでなく第二、第三近接原子間での相互作用の影響が無視できなくなったためである。熱電材料に使うためには、完全に平らであるよりは幾分鈍っているほうが望ましいので、適度な格子間距離であることが必要である。逆にいえばサイト置換などにより格子間の調整することでバンド構造をコントロールし性能を向上させることも可能であるといえる。

またパイロクロア格子においても同様の計算を行ったところ、図 2.4 に示すように、Fermi 準位より上にフラットバンド構造をみることができ、カゴメ格子同様に格子間距離によってバンド構造に変化が見られた。

このようにフラストレートした格子がフラットバンド形成のカギであると考えられる。

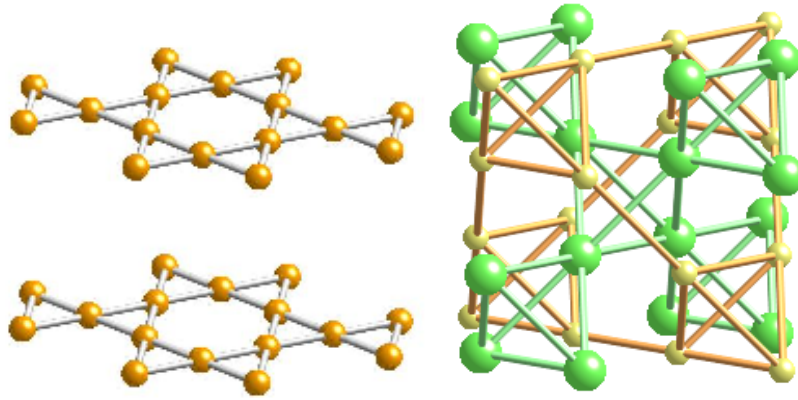


図 2.1 カゴメ格子 (左) とパイロクロア格子 (右).

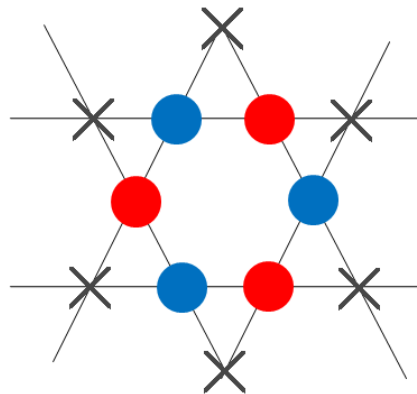


図 2.2 カゴメ格子のフラットバンドを形成する基底状態. 赤青は位相の違いを表す.

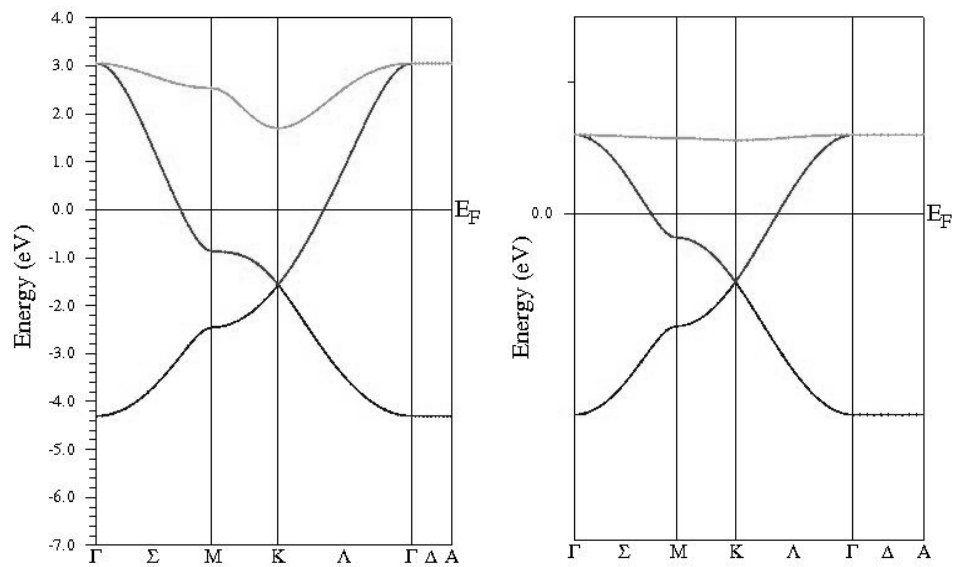


図 2.3 カゴメ格子状に並べた水素原子のバンド構造.
格子間距離は左図が 2 \AA 、右図が 2 \AA の場合.

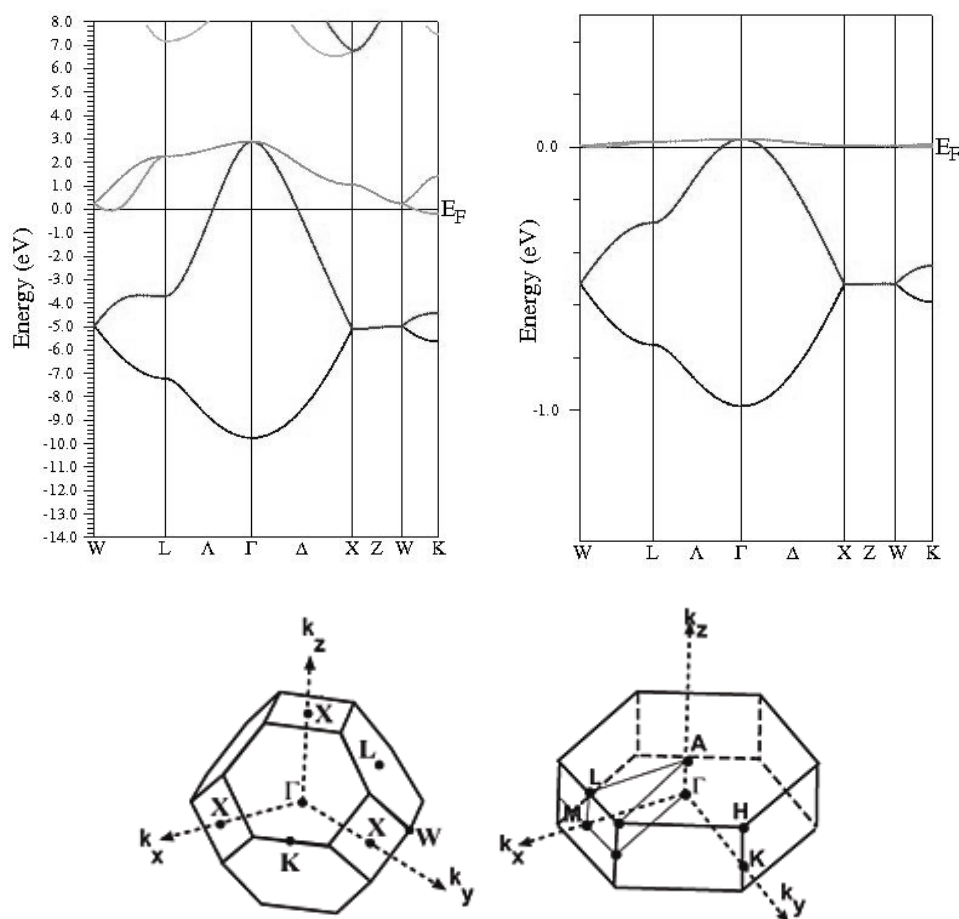


図 2.4 パイロクロア格子状に並べた水素原子のバンド構造.
格子間距離は左図が 1.7 Å、右図が 3.5 Å の場合.
下左図は面心立方格子の BZ、下右図は六方晶の BZ.

2.3 硫化スピネル群とそのバンド計算

硫化スピネルは MgAl_2O_4 と同様の構造で、 AB_2S_4 の組成式で成り立ち、空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する化合物である。S が面心立方格子状に並んでおり、その四面体空隙が A サイト、八面体空隙が B サイトである。B サイトの原子はパイロクロア格子を組んでいる。

この群ではおよそ 50 程度の化合物が知られている。一覧を表 2.1 に示した。

硫化スピネル群の特徴として次のことが挙げられる。

- B サイトがパイロクロア格子型に並んでいるため、伝導特性を担う B サイト元素がフラットバンド構造を形成する可能性がある
- 等方的な化合物であることから、多結晶バルク材料の開発に向いている
- 酸素に比べ硫黄の軌道が大きいことから、酸化物よりも伝導性に優れる
- 物質のバリエーションが多く材料探索に適している

以上の理由により、硫化スピネル群がフラットバンドモデルを実証するにちょうど良い対象であると考えた。まず表 2.1 に示した化合物すべてにおいてバンド計算を行ったところ、 CuCo_2S_4 で理想的なフラットバンド構造を見出した。そこで本研究ではこの CuCo_2S_4 を出発物質とし、そこにサイト置換を施し電子量を調整することでフラットバンドを有効に利用した熱電特性の発現を試みた。なお、バンド計算は 3.5 で紹介する WIEN2k パッケージを用いて行った。

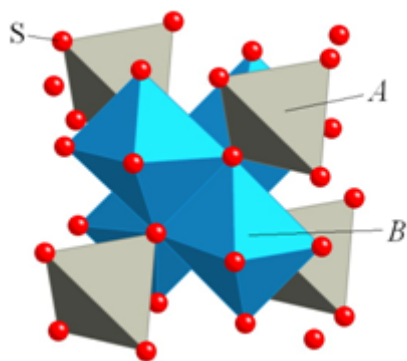


図 2.5 硫化スピネルの結晶構造.

表 2.1 硫化スピネル群 (AB_2S_4) ^[21].

A	B	A	B	A	B	A	B
Mg	Cr	Fe	Cr	Cu	Co	Cd	Al
Mg	In	Fe	Fe	Cu	Cr	Cd	Cr
Mg	Lu	Fe	In	Cu	Ir	Cd	Dy
Mg	Sc	Fe	Lu	Cu	Rh	Cd	Er
Mg	Yb	Fe	Ni	Cu	Ti	Cd	Ga
Sn	Mg	Fe	Sc	Cu	V	Cd	Ho
Cr	Al	Fe	Yb	Cu	Zr	Cd	In
Cr	Fe	Fe	Cr	Cu	Al	Cd	Lu
Cr	In	Co	Co	Cu	Rh	Cd	Sc
Mn	Cr	Co	Cr	Cu	Sn	Cd	Tm
Mn	In	Co	In	Cu	Cr	Cd	Yb
Mn	Lu	Co	Ni	Zn	Al	Cd	Cr
Mn	Sc	Ni	Co	Zn	In	Cd	In
Mn	Yb	Ni	Cr	Zn	Cr	Hg	Cr
		Ni	In			Hg	In
		Ni	Ni			Rh	Ni
						Ag	In
						Ag	Sn
						Ag	Cr

2.4 CuCo₂S₄

図 2.6 のバンド図を見ると、Fermi 準位よりもやや上の位置に見られる。このことから、電子を何らかの方法でドーブし Fermi 準位を上げフラットバンドの部分を利用することができれば、材料の性能を飛躍的に向上させることができるのではないかと考えた。

電子ドーブでは、サイト置換が基本的かつ有効的な方法として用いられている。本研究でもこの手法を用いることにした。この方法では置換するサイトと元素およびその量が重要となる。古典的な解釈では、この物質では Cu^+ 、 $\text{Co}^{3.5+}$ 、 S^{2-} の状態になっていると考えるのが自然である。Co はまわりに S が等方的に 6 配位していることから、結晶場分裂により 3 重縮退の t_{2g} 軌道と、2 重縮退の e_g 軌道に分かれる。 Co^{3+} は d^6 状態で、低スピン状態ならばちょうど t_{2g} の軌道が一杯になることから、 Co^{3+} になるように上手い置換をすることができれば、その付近で置換量を調節することにより、高い性能を発揮する物資を見出せるのではないかと期待する。

Co^{3+} を実現するものとして、 ZnCo_2S_4 、 CuCoTiS_4 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_3\text{Cl}$ の 4 つを考えた。うち CuCoTiS_4 と $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ に関しては、合成の報告はあるが熱電特性に関する報告はなされていない。また残りの二つに関しては合成の報告はなされていない。そこで本研究では、これら 4 つの物質の合成を行った。合成できたものに関してはその熱電特性を調べることにした。また置換量を変えながら熱電特性を調べ、最適な置換量を模索した。合成できなかったものに関しては、母物質 CuCo_2S_4 の一部を置換していき、どこまで置換できるかを調べた。またそのときの熱電特性の変化を調べた。

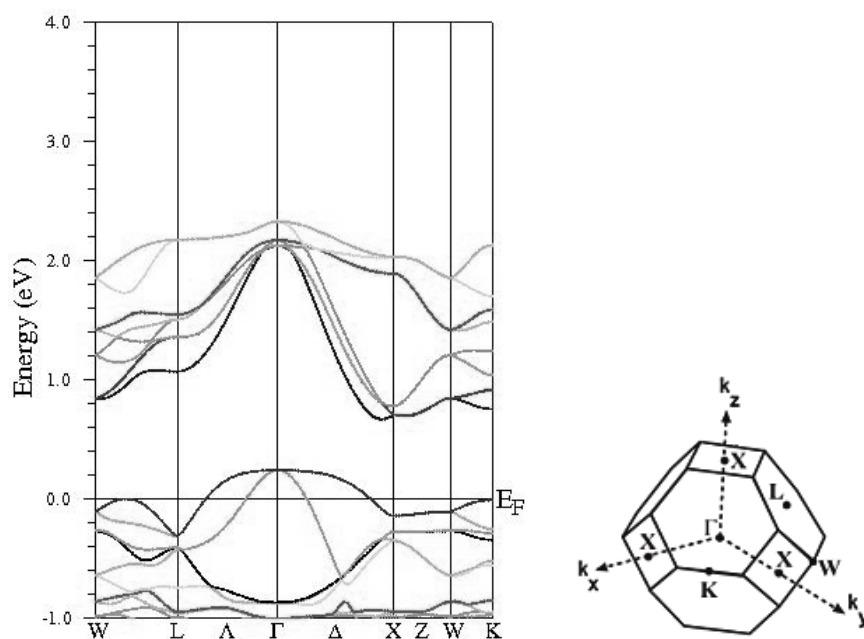


図 2.6 CuCo_2S_4 のバンド図.

3. 実験方法

3.1 試料合成

試料はすべて、粉末試薬を量論比で混ぜ、酸素による酸化を防ぐため真空石英管中で焼成し作成した。熱電特性の測定にはある程度固さのある試料が必要であることから、焼成した試料をペレット化し再焼成して焼結体にした。

3.2 試料評価

試料の同定は、粉末 X 線回折 (XRD) (RINT2200 Rigaku) を用いて平行法により行った。また回折パターンから格子定数を決定した。置換系では結晶構造は大きく変わっていないものと考え、空間群は無置換のものと同じにし、格子定数を決定した。

3.3 熱電特性の測定

低温域 (50 K~350 K) での熱電特性の測定には、Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) の TTO (Thermal Transport Option) を用いた。このオプションでは、熱電材料の性能を評価するために必要な Seebeck 係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ を同時に測定することが可能である。本研究では PPMS の TTO を用いて各物性値を非定常法により同時測定した。

熱伝測定では接触部分による熱損失を防ぐためにサンプルを宙に浮かし固定する必要があるため、端子は接着強度のある銀入りエポテック (EPOXY TECHNOLOGY 社製) でとりつけた。

以下、TTO で行われている測定についてその原理と方法を簡単に述べる。

(1) 電気抵抗率

電気抵抗率 ρ (Ωcm) は、電気抵抗 R (Ω) を試料の長さ l (cm) と断面積 S (cm^2) で規格化した量で、

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

である。電気抵抗率 ρ は、試料中に均一な電流 I を流し、二点間の電圧降下 ΔV 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、

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

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、図 3.1 に示すような 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。

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

$$V = (I_1 + I_2)R_s + I_2 R_v \quad (3.3)$$

である。このため、 I_1 、 I_2 とすることで測定される抵抗 R は

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

となり、正確な測定が可能である。

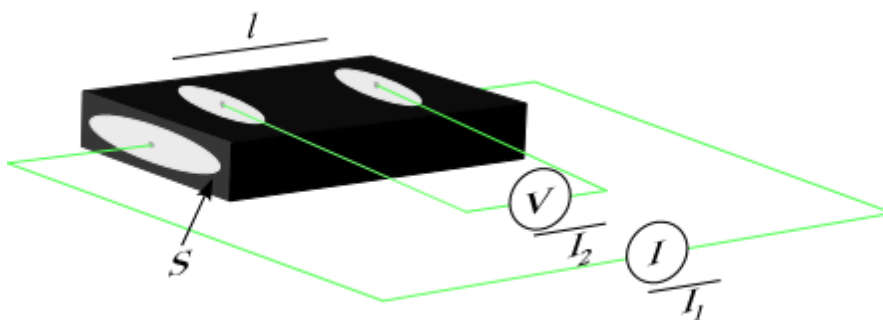


図 3.1 4 端子法による抵抗測定。

(2) Seebeck 係数

温度差 ΔT の 2 点間には、Seebeck 係数 S を比例定数として Seebeck 係数 ΔV 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 ΔT と電位差 ΔV 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 2 点間の温度差を算出している。また、測定で得られる Seebeck 係数は、電圧端子の導線などの値も合算されているので、Seebeck 係数が既知な導線を用いてこれを取り

除き試料の絶対 Seebeck 係数を算出している。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 ΔT_{∞} 、 ΔV_{∞} を計算し、熱電能 S を求めている。

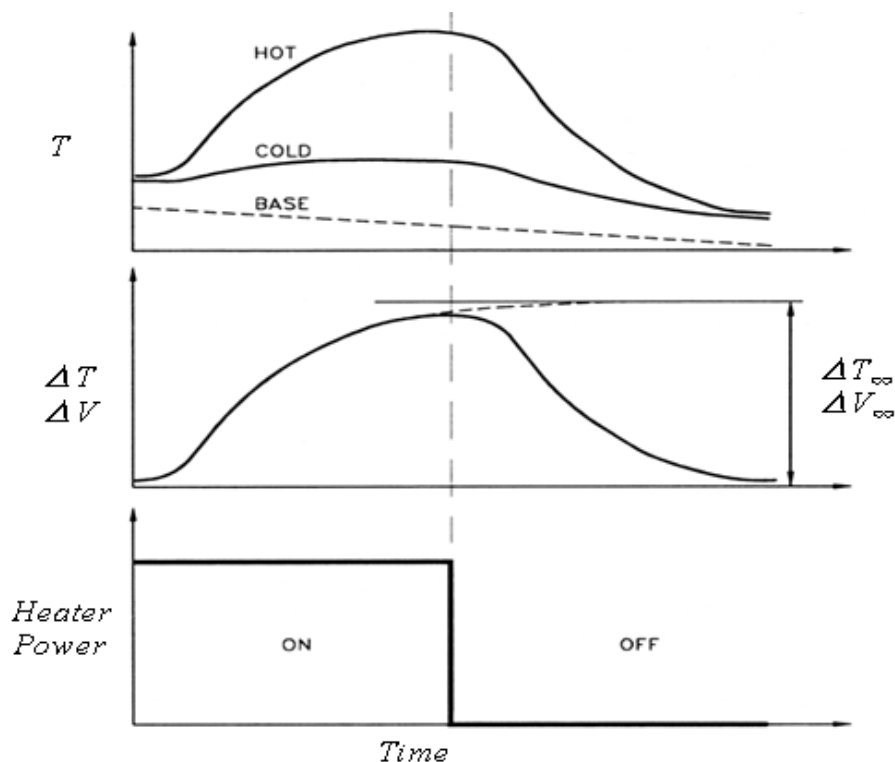


図 3.2 非定常法における、温度と温度差、電位差の時間依存性。
 (上) 高温側と低温側の測定点の温度と、PPMS の温度。
 (中) 二点間の温度差と電位差。(下) ヒータの矩形波。

(3) 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 κ を定義し、

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

これより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 ΔT_{∞} から、熱伝導率を求めている。

しかし、熱電特性の中で、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10%の誤差を生じる。PPMS では、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。

(4) TTO 用サンプルパック

同オプションのサンプルホルダーの概略図を図 3.3 に示す。端子接続部が4つあり、うち3つがシューズ型プローブ、残りがホルダー固定用である。シューズ型プローブには熱損失を防ぐため熱伝導率の小さな細い導線が用いられている。ホルダー固定用の端子接続部は、熱浴としても機能する。左側につけたヒーターシューズプロー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同時に、熱浴側の端子とともに抵抗測定用の電流端子も兼ねている。真ん中の2本の端子には、温度計シューズプローブをつけた 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 Seebeck 係数を、抵抗測定の際には電圧降下を測定することができる。

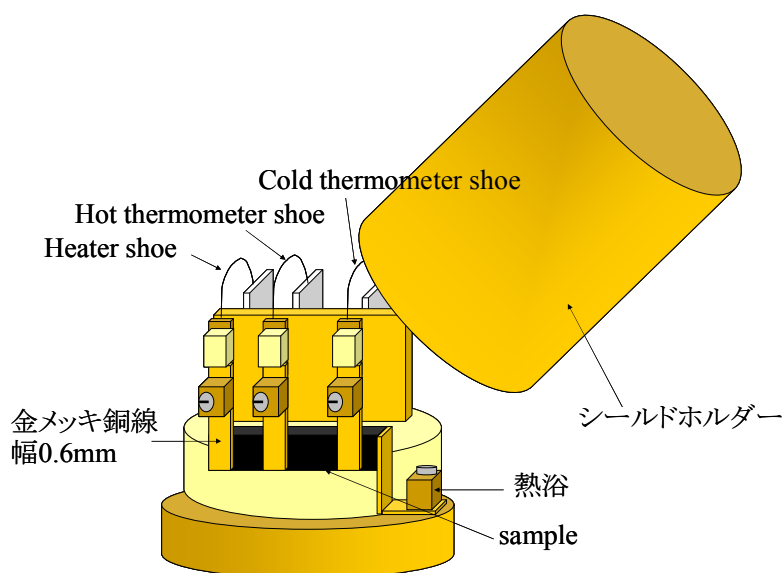


図 3.3 PPMS TTO サンプルホルダー.

3.4 熱量測定

BRUKER AXS 社製 TG-DTA を用いて熱量測定を行った。標準試料としてアルミナ (Al_2O_3) を用いた。空気中で、室温から 1100 K まで測定した。

3.5 バンド計算

本研究では、バンド計算に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。WIEN2K は、密度汎関数法を用いて固体中の電子状態の計算を行うプログラムである^[22]。

このプログラムでは、現在利用できる中で理論的に最も正確である full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) + local orbitals (lo) method に基づいた第一原理計算を行うことができる。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。本研究ではより精度の高い GGA を用いた。また、同プログラムでは、スピン軌道相互作用や電子相関等の効果を取り入れることが可能であるが、本研究で扱う物質群は硫化物で比較的軽い元素で構成されていることから、特にこれらの項を取り入れる必要はないと判断した。

主な入力項目は結晶構造のみである。構造ファイルは結晶構造データベース (ICSD) に登録されている cif ファイルを参照した。

4. 実験結果と考察

4.1 Co^{3+} の実現

CuCo_2S_4 を母体とする物質の中で、 Co^{3+} を実現すると思われる ZnCo_2S_4 、 CuCoTiS_4 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_3\text{Cl}$ について合成をおこなった。合成条件は以下のとおりである。

Zn 置換体 : $\text{Zn} + 2\text{Co} + 4\text{S} \rightarrow \text{ZnCo}_2\text{S}_4$ (850°C 2 日、再焼成 2 日)

Co 置換体 : $0.5\text{Cu} + 2.5\text{Co} + 4\text{S} \rightarrow \text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ (850°C 2 日、再焼成 2 日)

Cl 置換体 : $2\text{Co} + 3\text{S} + \text{CuCl} \rightarrow \text{CuCo}_2\text{S}_3\text{Cl}$ (850°C 2 日、再焼成 2 日)

Ti 置換体 : $\text{Cu} + \text{Co} + \text{Ti} + 4\text{S} \rightarrow \text{CuCoTiS}_4$ (850°C 2 日、再焼成 2 日)

出来上がったサンプルについて XRD を用いて同定を行ったところ、 CuCoTiS_4 と $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ では不純物ピークは見られず純良な試料を得ることができた。一方、Zn 置換体では ZnS と CoS_2 、Cl 置換体では CuCl と Co_3S_4 が生成されており、目的物質である ZnCo_2S_4 および $\text{CuCo}_2\text{S}_3\text{Cl}$ は得られなかった。Ti、Co では目的物質を得ることができたので、こちらはこの近辺で置換量を変化させることにより、その熱電特性の変化を見ることにした。また、Zn、Cl に関しては CuCo_2S_4 に少しずつ置換を施し、どこまで置換できるかを調べた。またその時の物性変化を見ることにした。

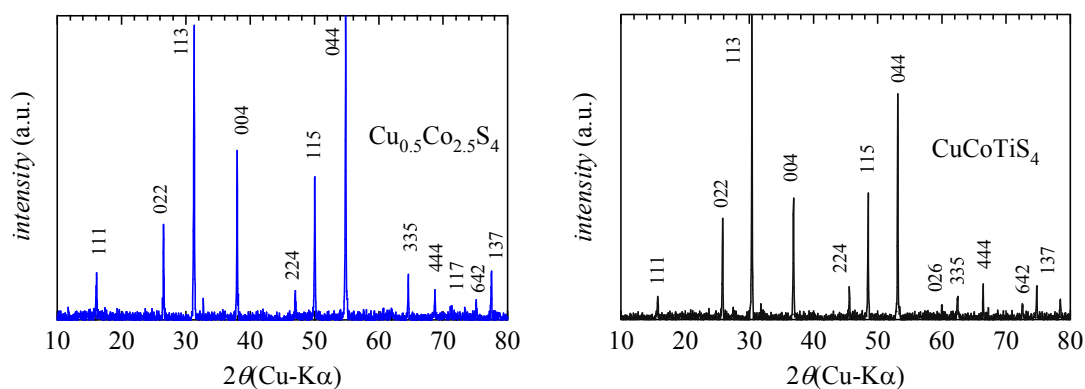


図 4.1 CuCoTiS_4 (左)、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ (右) の XRD パターン。

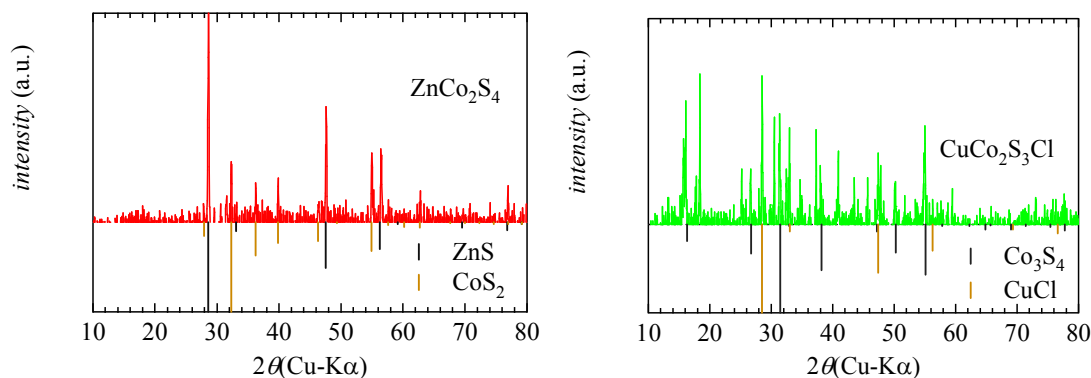


図 4.2 ZnCo_2S_4 (左)、 $\text{CuCo}_2\text{S}_3\text{Cl}$ (右) の XRD パターン。

4.2 Ti 置換体 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の熱電特性

前項の XRD の結果から $x=1$ に当たる CuCoTiS_4 の合成に成功したので、置換量 x を 1 付近で変えることでどのように特性が変化するかを調べた。

$\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の合成も CuCoTiS_4 と同条件で行った。図 4.3 に示す XRD の結果より、これら置換体はすべて正スピネルの構造を持ち、不純物のない純良なサンプルであることがわかった。また図 4.4 に示すように XRD パターンの一部を拡大したところ、置換量に応じた系統的なピークシフトも見られ、同パターンから算出した格子定数も Vegard 則に従うことから、Co の Ti 置換は成功したと考えられる。

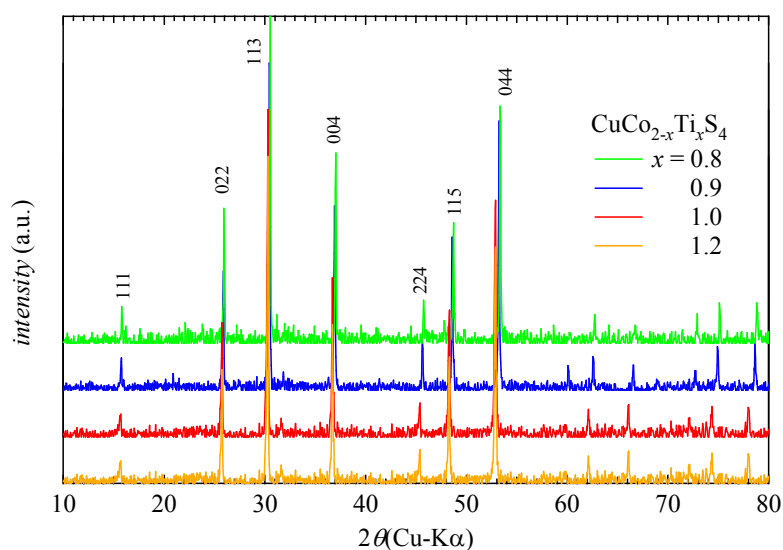


図 4.3 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の XRD パターン.

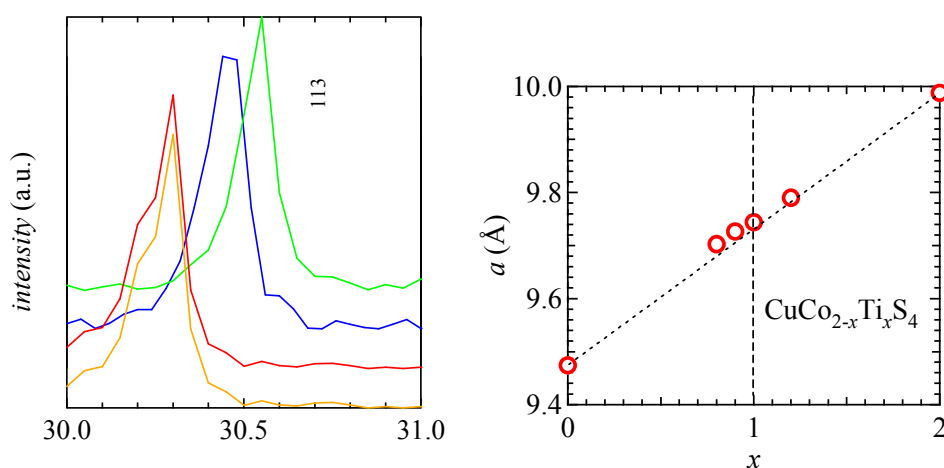


図 4.4 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の XRD パターン拡大図 (左) と格子定数変化 (右).

$x = 0.0, 2.0$ の格子定数は^{[23][24]}.

得られたサンプルについて熱電特性を調べたところ、図 4.5（左上）に示すように、置換量が $x = 1$ に近づくにつれ Seebeck 係数は大きくなり p 型の特性を示した。 $x = 0.8$ の時点で 350 K にて 100 $\mu\text{V/K}$ 近くに達し、 $x = 1$ では 200 $\mu\text{V/K}$ と非常に大きい値を示した。一方、電気抵抗率は置換量が $x = 1$ に達する直前で急激に大きくなった。特に $x = 0.9$ から $x = 1$ にかけては電気抵抗率が 1 桁以上上昇している。これは当初の予想通り、 $x = 1$ でフラットバンド直近まで Fermi レベルが上がり、半導体的な性質を示すようになったためではないかと考えられる。両物理量を合わせて考えると、置換量が $x = 0.9$ のケースでは Seebeck 係数が 150 $\mu\text{V/K}$ 程度と高い一方、抵抗率は 7 $\text{m}\Omega\text{cm}$ と小さく、狙い通り高い Seebeck 係数と低い抵抗率を実現することに成功した。これにより同ケースで出力因子 PF は 3 $\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ となった。

一方、図 4.5（左下）に示すように、熱伝導率は 10 ~ 20 $\text{mWcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とガラス並みに小さい値を示している。また、それぞれの試料は置換量によらず同様の熱伝導率を示しているが、これは格子振動による熱輸送が支配的なためであろう。温度の上昇とともに熱伝導率も上昇しているが、これは温度の上昇に伴い格子振動が励起されたためであると考えられる。

以上から性能指数 ZT は $x = 0.9$ で 0.05 (350 K) に達した。実用レベルである $ZT \sim 1$ には及ばないが、 ZT が温度上昇に対して飽和していないことから、高温領域では更なる性能向上が期待できる。またこの物質では構成元素が比較的軽いものばかりなので、重元素で置換することで格子振動を抑制し性能を向上させることができるのではないかと考えられる。

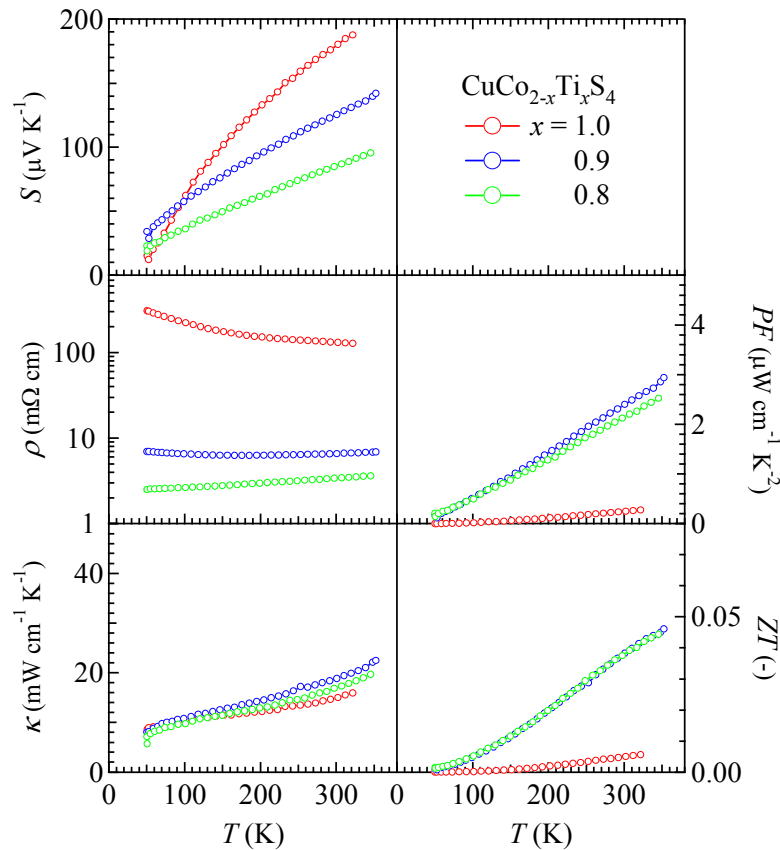


図 4.5 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ の熱電特性.

Seebeck 係数 S (左上)、電気抵抗率 ρ (左中)、熱伝導率 κ (左下)、
出力因子 PF (右中)、無次元性能指数 ZT (右下).

以上、Co 過剰 ($x < 1$) の範囲で熱電特性の変化を見てきたが、Ti 過剰 ($x > 1$) の範囲でどのように変化するか興味深いところである。そこで Ti 過剰の試料として $\text{CuCo}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{S}_4$ を作製した。図 4.3 に示すようにこの試料も純良なものであったため、Co 過剰のときと同様に熱電特性について調べたところ、図 4.6 (左上) に示すように、Seebeck 係数が $-100 \mu\text{V/K}$ と n 型の特性を示した。Co と Ti の組成比が 1:1 を境として Seebeck 係数の正負が逆転していることから、やはり CuCo_2S_4 の Ti 置換によって Fermi 準位が上がり、組成比が 1:1 の近くでちょうどフラットバンド端に到達したのではないかと考えられる。他の熱電特性についてみると、抵抗率は $20 \text{ m}\Omega\text{cm}$ とやや高めであった。Co 過剰領域 ($x < 1$) 領域のほうが抵抗率が小さいのは、フラットバンド構造による大きな Fermi 面の存在によって、Ti 過剰領域 ($x > 1$) に比べてキャリア数が多いためではないかと考えられる。このことからフラットバンドモデルの有効性がうかがえる。一方、熱伝導率に関しては、図 4.5 (左下) と図 4.6 (左下) を比べても、置換量による違いは見られなかった。これもやはり Co 過剰領域同様、格子の熱伝導が支配的なためであろう。

$\text{CuCo}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{S}_4$ ($x = 1.2$) において ZT は 0.01 (350 K) と比較的大きい値を示した。すなわち、 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ では Co と Ti の比率を変えるだけで $ZT = 0.01$ 以上の高性能な p 型、n 型両方の材料を作れたことになる。同一構造で組成比のみで p 型、n 型を作り分けられることは実用モジュール設計のためにも有益なことである。Co 過剰域同様 ZT がまだ飽和していないことから、高温域においてさらに高い性能が期待される。また組成比を細かく振り置換量を調整することで性能の向上が予想される。

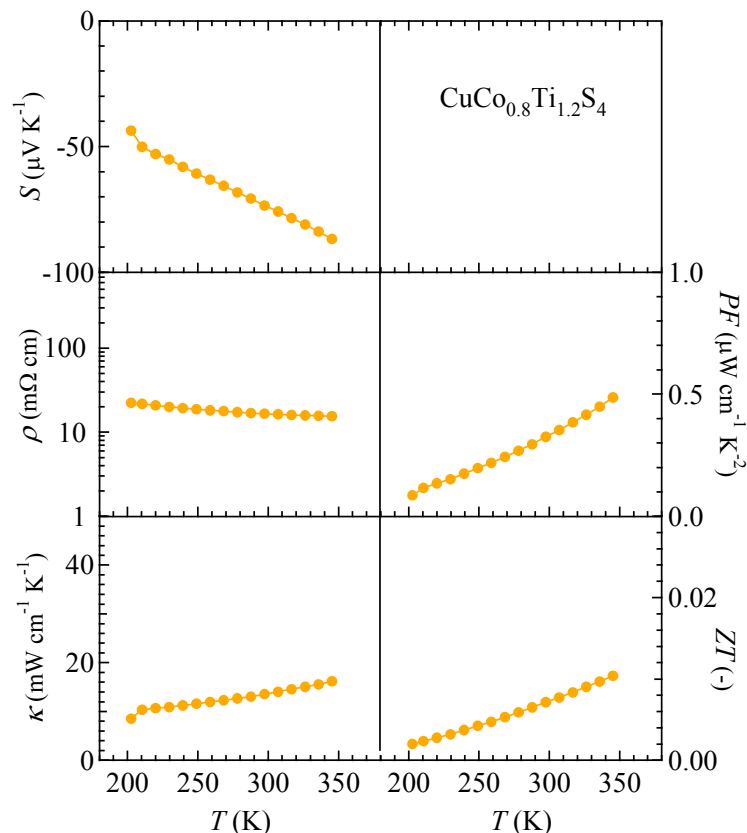


図 4.6 $\text{CuCo}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{S}_4$ の熱電特性.

4.3 Co 置換体 $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{S}_4$ の熱電特性

$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ の作成に成功したので、Ti の場合と同様置換量 x を換えることで、熱電特性がどのように変化するかを調べた。図 4.7、図 4.8 にある XRD の結果より、 $x = 0.2$ では CuS_2 の不純物ピークがみられるものの、格子定数は系統的に変化していることから、 $x = 0.2 \sim 0.5$ の範囲で Cu サイトを Co に置き換えることができたと考えられる。

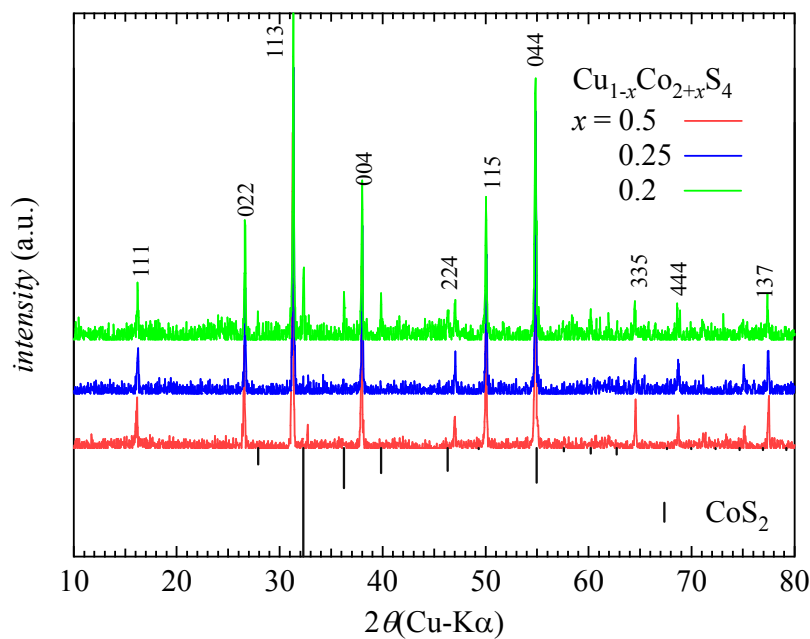


図 4.7 $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{S}_4$ の XRD パターン.

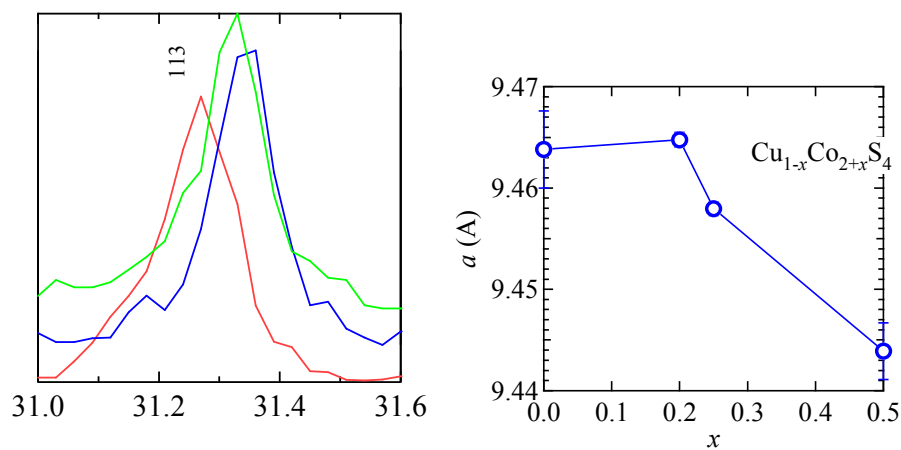


図 4.8 $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{S}_4$ の XRD パターン拡大図 (左) と格子定数変化 (右).

得られた焼結体について熱電特性を調べたところ、Seebeck 係数の値は Ti の場合と異なり、置換量が増えるにつれ小さくなっていった。電気抵抗率はすべて金属的な挙動を示し、室温では $0.5 \sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度で、置換量による顕著な違いは見られなかった。熱伝導率の変化も少なく、結果として性能指数 ZT は $x = 0.2$ で 0.002 、 $x = 0.5$ では 0.0002 と非常に小さい値となった。

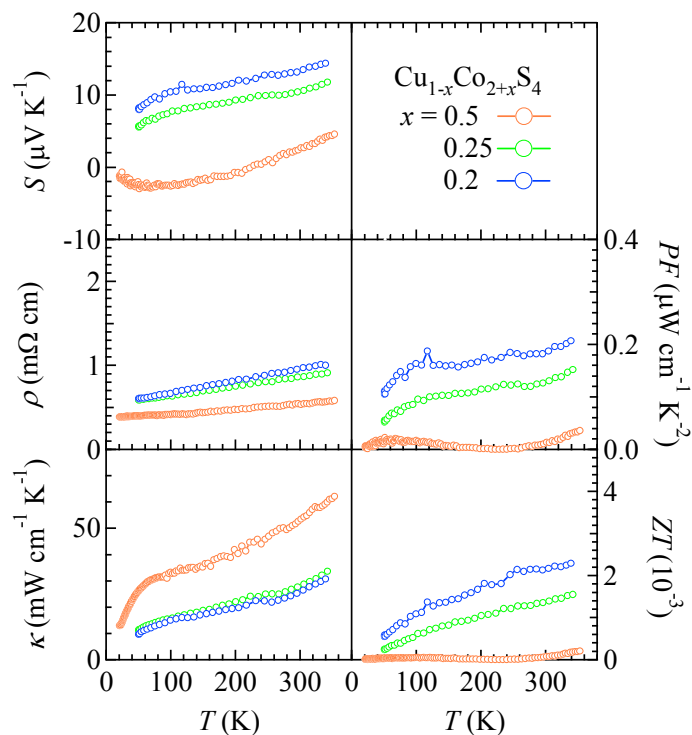


図 4.9 $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{S}_4$ の熱電特性.

Ti のケースと Co のケースで熱電特性に大きな違いが生じたことについて、バンド図を用いて考察を試みる。WIEN2k では中間体である CuCoTiS_4 や $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ の計算はできないので、代わりに完全に置換された CuTi_2S_4 と Co_3S_4 についてバンド計算をすることで中間層を予測することにした。計算結果は図 4.11 に示すとおりである。 CuTi_2S_4 では下側 ($< -0.6 \text{ eV}$) の Cu のバンドが上側 ($> -0.6 \text{ eV}$) の Ti のバンドにわずかに接する形になっている。このため CuCoTiS_4 では、 CuCo_2S_4 に見られたフラットバンド構造がある程度残った状態で、上側のバンドに接するか否かのバンド構造を形成しているのではないかと考えられ、これにより高い熱電特性が得られたものと思われる。これに対して、 Co_3S_4 では CuCo_2S_4 に似たバンド構造が見られたが、よく見ると Fermi 準位が CuCo_2S_4 よりも下がっているように見える。これは A サイト Co の t_{2g} 軌道に電子が流れ込み、電子ドーピングというよりもホールドーピングの形になってしまったものと考えられる。このことから Co 置換をしても A サイト Co の t_{2g} 軌道が Fermi 面を横切り金属的な低い熱電特性を示したのだと考える。

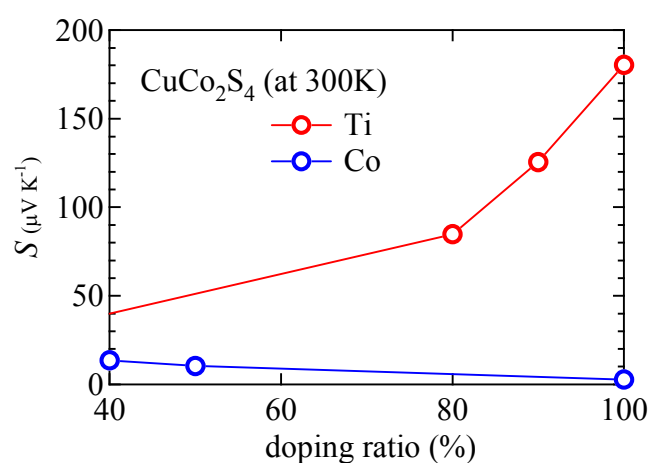


図 4.10 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ と $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{S}_4$ の置換量による Seebeck 係数変化.

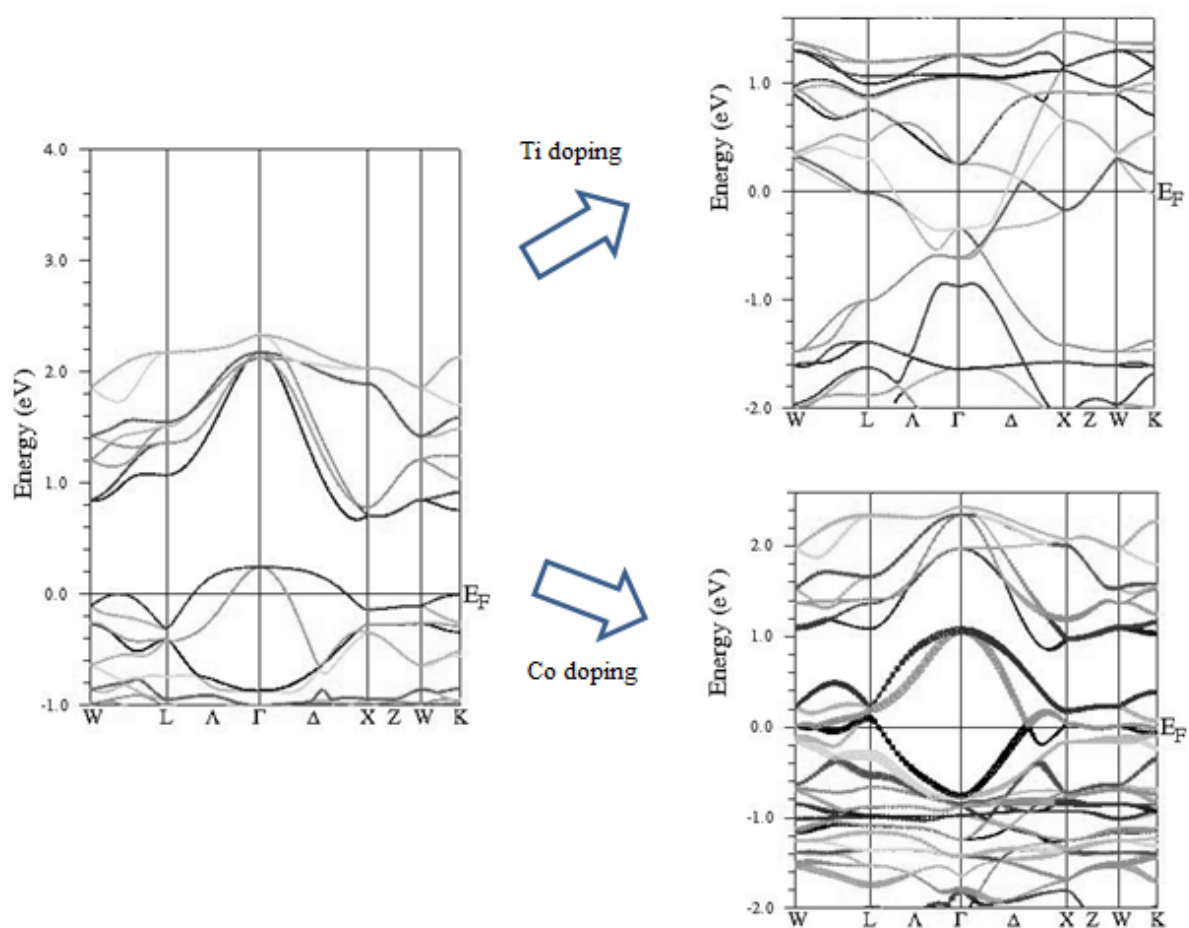


図 4.11 CuCo_2S_4 (左) と CuTi_2S_4 (右上)、 Co_3S_4 (右下) のバンド図.

右下図では A サイト Co の t_{2g} を強調した.

4.4 CuCo₂S₄ の少量置換による熱電特性の変化

(1) 母物質 CuCo₂S₄ の熱電特性

先に述べた結果は Co³⁺を実現させることからスタートしたものであるが、逆に CuCo₂S₄ に対して置換量を徐々に増やしてゆくとうなるかについて Zn と Cl 置換を通して考察してみる。はじめに母物質である CuCo₂S₄ について調べた。合成の結果、CuCo₂S₄ を主成分とする焼結体を得られたが、XRD の結果より、CoS₂ の不純物もかなり含まれていることが分かった。この物質に関して熱電特性を調べたところ、図 4.13 のように、Seebeck 係数は負の値を示しており、電気抵抗は金属的な傾向を示していることが分かった。CoS₂ が不純物として含まれていることから、この CoS₂ に関しても合成し熱電特性を調べたところ、図 4.13（黒線）のようになった。図 4.13 の赤線と黒線を比較すると、特に Seebeck 係数の温度依存性に関して顕著な相似が見られる。このことから、母物質 CuCo₂S₄ の熱電特性は、多かれ少なかれ CoS₂ の影響を受けていることが考えられる。正しいデータを得るためにはより純度の高いサンプルを得て再現性の確認をする必要があるが、Seebeck 係数が小さいことを見ても母物質そのものはあまりよい熱電特性を示す見込みはないので、本研究ではこのまま先に進むことにした。

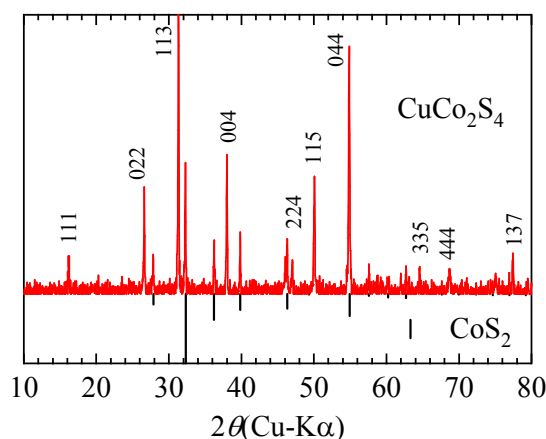


図 4.12 CuCo₂S₄ の XRD パターン.

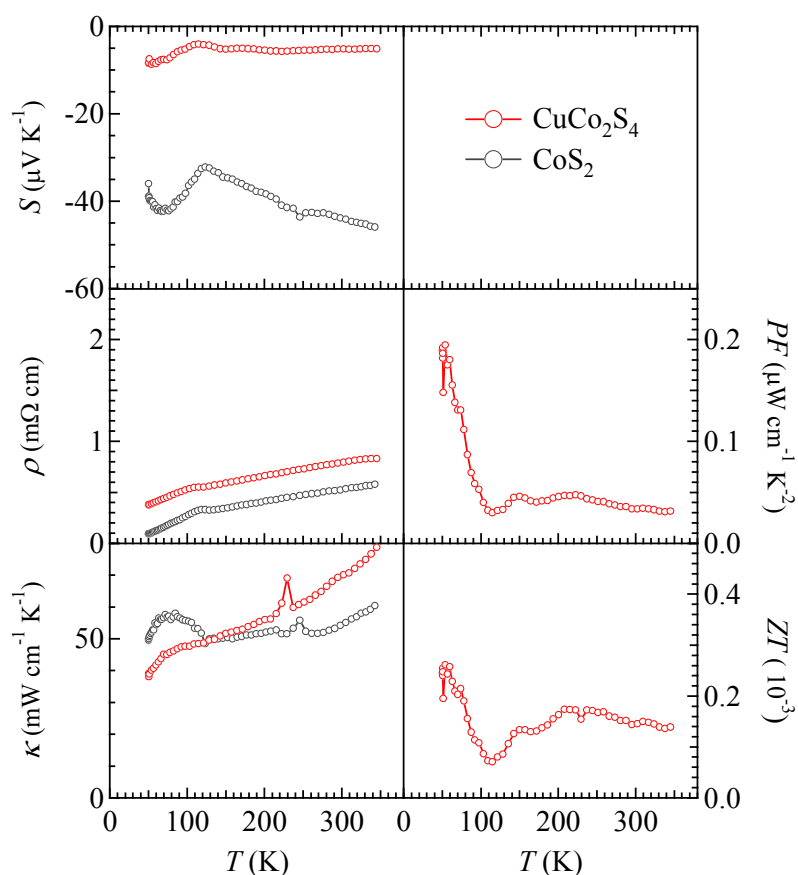


図 4.13 CoS₂ の熱電特性.

(2) Zn 置換体 Cu_{1-x}Zn_xCo₂S₄ の熱電特性

図 4.14、図 4.15 にある XRD の結果より、 $x = 0.1$ までは格子定数の変化が系統的に見られるが、 $x = 0.2$ では ZnS の不純物ピークがあり格子定数の変化もないことから、 $x = 0.1$ まで Cu サイトを Zn に置き換えることができたと考えられる。また Zn で置換することにより、CoS₂ の不純物ピークが小さくなったが、これは Zn の置換により、Co⁴⁺ よりも Co³⁺ のほうが安定な状態になり、スピネルの構造をとりやすくなったためではないかと推測する。さらに Zn を置換していくと、今度は ZnS の生成が促進されてしまうようである。

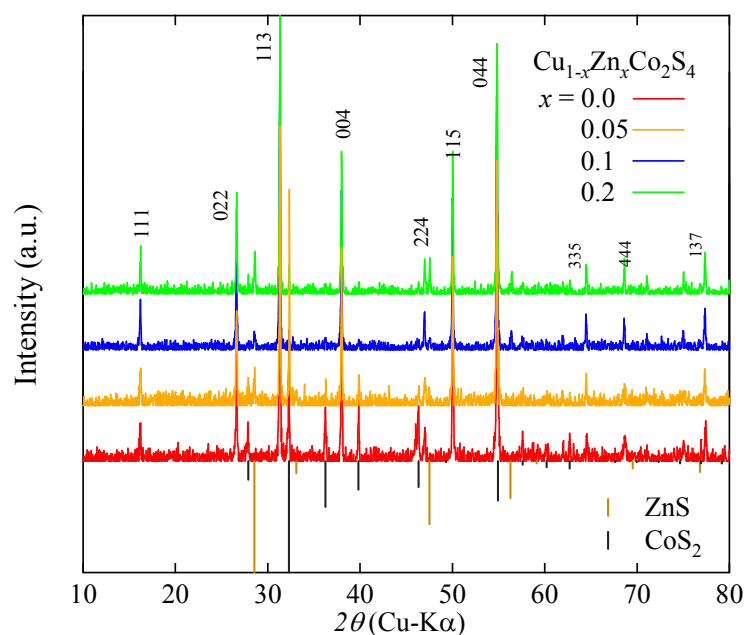


図 4.14 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_2\text{S}_4$ の XRD パターン.

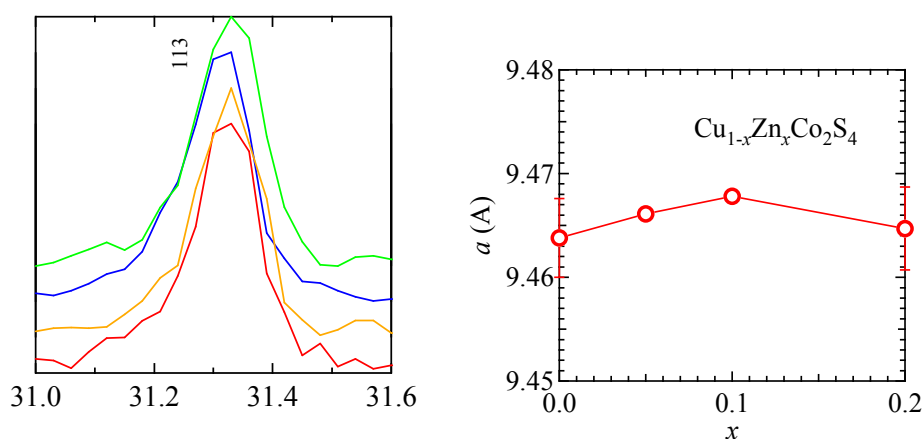


図 4.15 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_2\text{S}_4$ の XRD パターン拡大図 (左) と格子定数変化 (右).

得られたサンプルについて熱電特性を調べたところ、図 4.15 のように、Seebeck 係数の値が系統的に上昇した。電気抵抗率の結果では、置換による変化はほとんど見られず、金属的な挙動を示し、室温では母物質と同様 $0.5 \sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度であった。熱伝導率は母物質に比べ半分程度に下がった。これは置換によって格子が乱れ、格子振動の散乱が促されたためであろう。以上の結果より無次元性能指数 ZT をみると、 $x = 0.1$ で最大となり 0.003 となった。

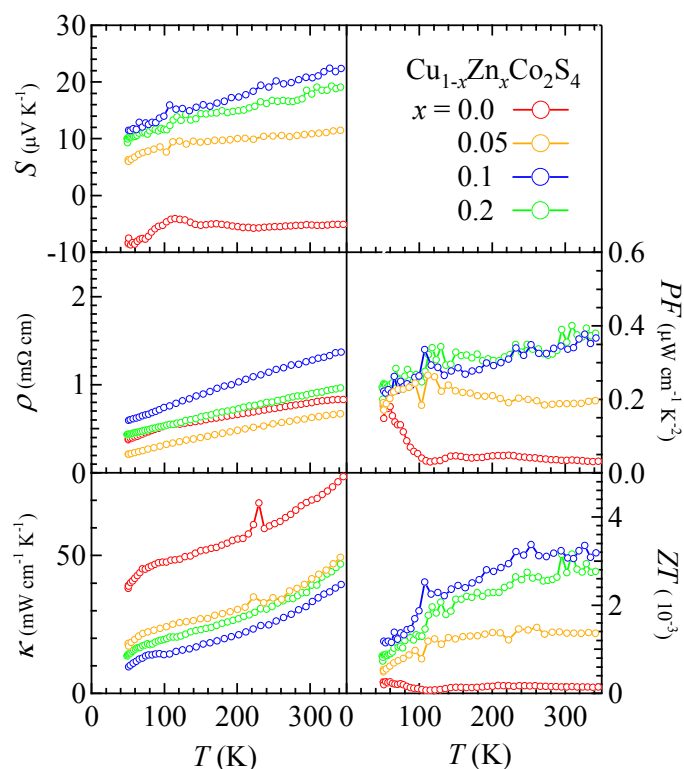


図 4.16 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_2\text{S}_4$ の熱電特性.

(3) Cl 置換体 $\text{CuCo}_2\text{S}_{4-x}\text{Cl}_x$ の熱電特性

Zn 置換では Cu サイトに対して最大 10 % 分の電子までしかドーピングできなかったが、Cu サイトに比べ S サイトのほうが 4 倍多いため Zn 置換に比べ Cl 置換のほうが最大置換量が大きくなるのではないかと期待する。

図 4.17、図 4.18 の XRD の結果より、 $x = 0.3$ まで強度ピークのシフトや格子定数の変化が系統的に見られることから、この範囲まで S サイトを Cl に置き換えることができたと考えられる。 $x = 0.4$ では CuCl が析出したことから、置換は $x = 0.3$ 付近で飽和しているものと思われる。このことから、Cl 置換では Cu サイトに対して最大 30%分の電子をドーピングできたことになる。これは Zn 置換の 3 倍量であるが、これは Cu サイトに対して、S サイトが 4 倍多く置換による格子への影響が少ないためではないかと考えられる。また Cl 置換の系では、得られた焼結体の一部がきらきらしており、部分的に単結晶が成長していた。塩化物は化学輸送法による単結晶の育成に使用されることを考えると、反応中に中間体の塩化物が生成され、それが一種のセルフフラックスとなりサンプルの結晶成長を促したと思われる。測定にはなるべくこのようなよく成長した結晶を含まない個所を利用した。理由は、材料特性を評価するうえで、特に熱伝導においては結晶粒の大きさや焼結体の密度などの影響を受けやすいため、他の置換方法と比較することを考え、なるべく条件が同じものを使用したかったことによる。

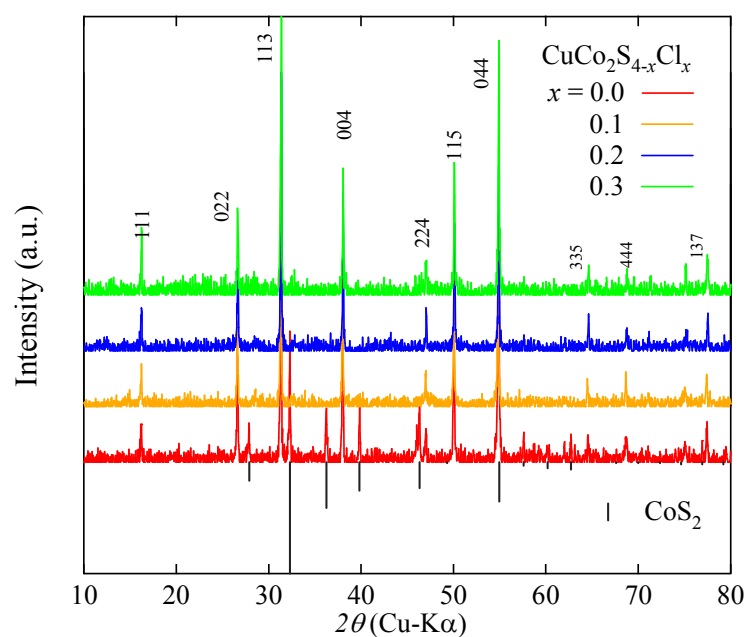


図 4.17 $\text{CuCo}_2\text{S}_{4-x}\text{Cl}_x$ の XRD パターン.

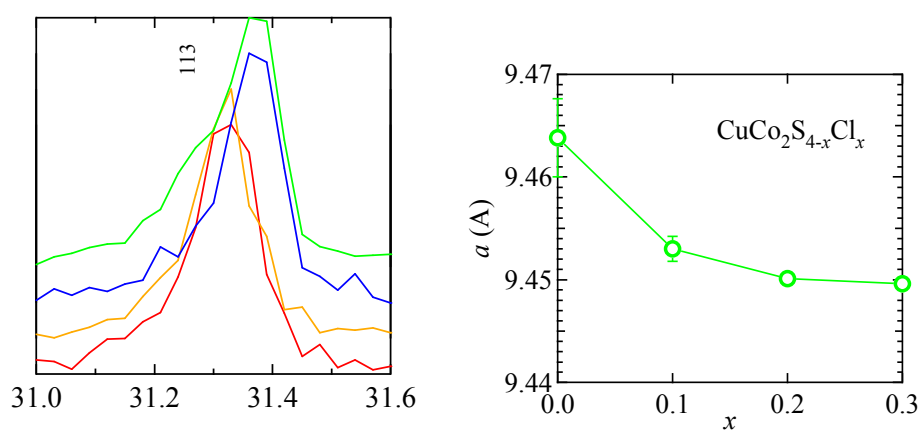


図 4.18 $\text{CuCo}_2\text{S}_{4-x}\text{Cl}_x$ の XRD パターン拡大図 (左) と格子定数変化 (右).

得られた焼結体について熱電特性を調べたところ、Seebeck 係数の値は始めは上昇するものの、 $x = 0.2$ から置換量が増すにつれ徐々に下降していった。電気抵抗率の結果では、Zn 同様置換による変化はほとんど見られなかった。熱伝導率は母物質に比べ半分程度に下がったが、これも Zn 置換の時と同様格子の乱れによる格子振動の散乱によるものであろう。以上の結果より無次元性能指数 ZT をみると、 $x = 0.1$ で最大となり 0.003 となった。

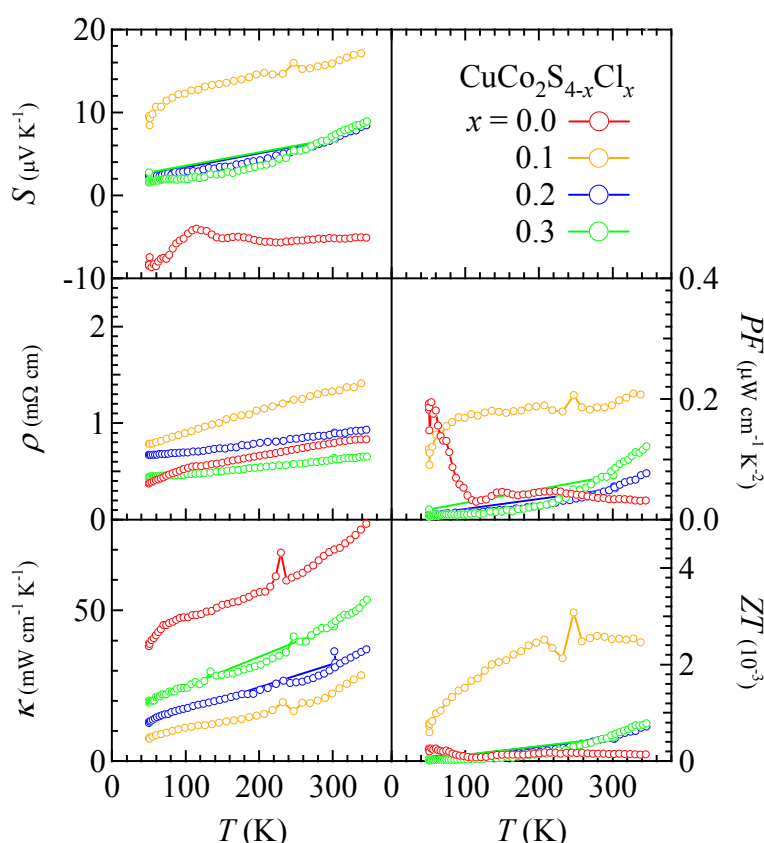


図 4.19 $\text{CuCo}_2\text{S}_{4-x}\text{Cl}_x$ の熱電特性.

ここで少量置換の結果についてまとめる。まず合成について述べると、母物質 CuCo_2S_4 では CoS_2 の不純物ピークが見られたが、サイト置換することで、XRD で見る限り不純物の量は減少した。これは系の電子数が増し Co^{4+} よりも Co^{3+} が安定化され、 CoS_2 の生成が抑制されたためだと考えられる。

熱電特性の測定では、電気抵抗率に関しては、置換サイトや被置換物および置換量による影響は見られず、母物質と同様の金属的な挙動を示し $0.5 \sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度であった。熱伝導率では、置換することにより母物質に比べ 2 分の 1 程度に下がった。これは格子が乱れたことにより、フォノンの散乱が促進されたためと考えられる。

以上の二つと比べ、Seebeck 係数は置換により比較的大きな変化を見せた。300 K での置換量に対する Seebeck 係数の変化を図 4.20 にまとめた。これをみると、被置換体によらず、Seebeck 係数は最初上昇するが、ドーパ量が増えるにつれて緩やかに減少している様子がわかる。始め、Fermi 準位が上昇したことにより、図 4.21 の Γ 点付近のフラットバンドの効果が高まり、Seebeck 係数が正の値に転じたと考えたが、さらに置換量が増えると減少することから、K 点および W-L 間にある Fermi 準位付近のホールポケットが Seebeck 係数の変化に大きく影響しているのではないかと推測する。始めはポケットが Fermi 準位近くに存在し Seebeck 係数を上げる方向に作用するが、置換量が増すにつれ Fermi レベルがポケットから遠ざかりポケットによる影響が小さくなるため、

Seebeck 係数が減少したのではないかと考える。最大置換量がバンド絶縁体になると予想される量の 30 % 程度であることから、Zn、Cl の少量置換のケースでは Γ 点付近に見られるフラットバンドは十分活用されていないようである。

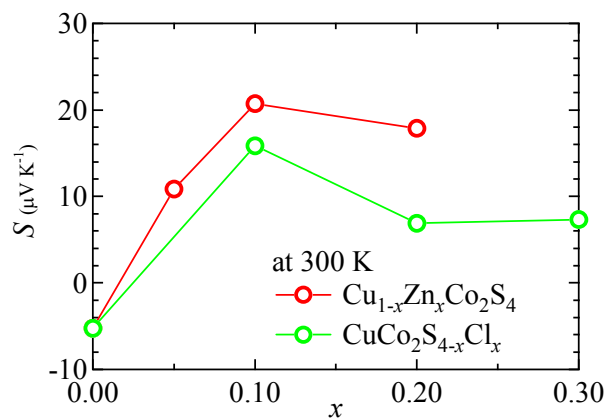


図 4.20 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_2\text{S}_4$ と $\text{CuCo}_2\text{S}_{4-x}\text{Cl}_x$ の置換量による Seebeck 係数変化.

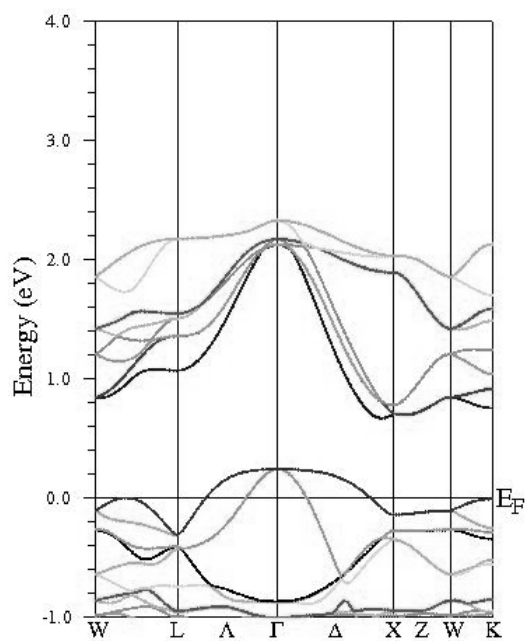


図 4.21 CuCo_2S_4 のバンド図.

5. 総括

本研究の目標

熱電変換材料は、効率的なエネルギー利用という社会的要請にこたえる重要な材料である。しかし開発の現状では、生産コスト、エネルギー変換効率、モジュール化など様々なポイントで問題を抱えている。特に材料のレベルでの抜本的解決が望まれている。

熱電変換材料の開発指針は 1 章で述べたように大きく分けて 2 つある。ひとつは大きな出力因子 PF を得ること、もう一つは PF を落とさずに格子の熱伝導を抑制することである。本研究では、1.6 で紹介したフラットバンドという概念をもとに大きな出力因子 PF を得ることに焦点を当て、理論計算を取り入れた従来にない材料開発に取り組んだ。本研究の大きな目標は、このフラットバンドモデルの有用性を実証し、またこの概念に基づいて新規の高性能材料を見出すことである。

バンド計算によるスクリーニング

研究は、始めにバンド計算を通してフラットバンド構造を有する物質を探し、実際にその物質を合成して評価する、という流れで行った。フラットバンド構造が幾何学的にフラストレートした物質で見いだされる傾向にあること、酸化物に比べ硫化物のほうが伝導性に優れることなどから硫化スピネル群に着目した。この群についてバンド計算によるスクリーニングを行ったところ、 CuCo_2S_4 において理想的なフラットバンド構造を見出したので、この物質を研究の対象とした。

CuCo_2S_4 のバンド構造とイオンの描像による考察から、電子ドーピングを施し Cu^{3+} 状態に近づけることで高い性能が出ることが予想された。 Co^{3+} 状態を実現するものとして、Ti、Co、Zn、Cl をドーピングした CuCoTiS_4 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ 、 ZnCo_2S_4 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_3\text{Cl}$ の 4 つを考えた。うち CuCoTiS_4 と $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{S}_4$ の合成に成功したので、それぞれ Ti、Co の置換量を変えることでどのように特性が変わるかを調べた。また合成できなかった Zn、Cl のケースについては CuCo_2S_4 に少量ずつドーピングしていき、物性がどのように変化するかを調べた。

結果と考察

・Ti 置換と Co 置換

Ti 置換体 $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ では、 $x = 1$ を境にして Seebeck 係数 S の正負が逆転し、 $x = 1$ で半導体的な電気伝導を示していることから、Ti 置換によって Fermi 準位が上がり、 $x = 1$ の近くで丁度フラットバンドの端に到達したと考える。 $x = 1$ 近辺で置換量を調節したところ、 $x = 0.9$ 、 0.8 置換体において、 $100 \mu\text{V/K}$ 以上の大きい Seebeck 係数と $5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度の小さい電気抵抗率の両立に成功した。結果、両物質とも p 型材料で無次元性能指数 ZT は 0.05 (350 K) に達した。また $x = 1.2$ 置換体において $ZT = 0.01$ の n 型材料を得た。これにより同一構造で組成比の調整のみで p 型 n 型を作り分けることに成功した。これはモジュール設計のためにも有益である。p 型 n 型とも実用水準とされる $ZT \sim 1$ には及ばないが、どちらも ZT が飽和していないことから、高温域においてさらに高い性能が出ることが期待される。また構成元素が比較的軽い元素ばかりであることから、重元素によるサイト置換を施すことで熱伝導率を低減し、 ZT を向上させることができるのではない

かと期待する。

一方、Co 置換では顕著な変化は見られなかった。この違いについては、それぞれのケースにおけるバンド構造の変化が重要であると考ええる。Ti の場合では Ti の d 軌道が Co の t_{2g} 軌道よりも上にあるため、バンドの重なりが起きず CuCoTS₄ の状態で半導体的なバンド構造が実現され高い熱電特性が得られたのに対し、Co 場合では A サイト側 Co の t_{2g} 軌道が Fermi 準位付近にあるため、この軌道によって金属的なバンド構造が形成され低い熱電特性になったものと憶測する。

・ Zn、Cl による少量置換

合成の結果、Zn は Co^{3+} 状態を目標値として最大 10%、Cl では 30%まで置換できた。母物質 CuCo₂S₄ では CoS₂ の不純物ピークが見られたが、サイト置換することで、XRD で見る限り不純物の量は減少した。これは系の電子数が増し Co^{4+} よりも Co^{3+} が安定化され、CoS₂ の生成が抑制されたためと考えられる。

熱電特性の測定では、電気抵抗率に関しては、Zn、Cl 置換とも置換量による影響は見られなかったが、熱伝導率では、置換することにより母物質に比べ 2 分の 1 程度に下がった。これは格子が乱れたことによりフォノンの散乱が促進されたためと考えられる。Seebeck 係数は始め上昇するが、置換量が増えるにつれて徐々に下がっていった。これは Fermi 準位近くのホールポケットが Seebeck 係数の変化に影響しているのではないかと推測する。しかし、いずれの場合も Seebeck 係数の値は小さく ZT も 0.002 程度と非常に小さい。置換量が少なくフラットバンドの領域をうまく利用できていないためであると考えられる。

まとめと本研究の意義

本研究では物質開発の新しい方法として、第一原理計算による物質の絞り込みを取り入れた。CuCo₂S₄ を主体とする物質でよい特性を示すことが予想されたため、実際に合成しその性能を評価した。その結果、Co サイトを Ti で置換した試料で高い Seebeck 係数と金属的な電気伝導を両立することに成功し、 $ZT=0.05$ (350 K) の p 型材料を得た。一方さらに Ti 置換することにより $ZT=0.01$ の n 型材料の開発にも成功した。同一構造で組成比の調整のみで p 型 n 型を作り分けられることはモジュール設計のためにも有益である。どちらも実用水準とされる $ZT\sim 1$ には及ばないが、高温域での性能の飛躍やサイト置換による熱伝導率の軽減などにより性能指数の向上を図りたい。

また本研究は第一原理計算による材料設計の有効性を示す一つの結果でもある。理論計算を用いれば、試料を合成する手間がなくなり時間的にも資源的にも効率のよい材料開発が可能となる。これからの材料開発の発展のため本研究が有意義なものとなることを期待する。

今後の課題

・ 完全自動スクリーニングシステムの開発

現段階では、バンド構造を見ながら人為的な判断により材料のスクリーニングを行っている。しかし、スクリーニングという目的であるならば、“見た目”で判断することよりも定量的に判断できることのほうが望ましい。幸い Seebeck 係数は

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

で与えられ、緩和時間 τ が一定であると仮定すれば、バンド計算から導出可能な量である。そこでバンド計算の結果から Seebeck 係数を割り出し、その値がある一定以上のもののみにについて扱うようにすればかなりの手間が省ける。また、現状ではバンド計算を行う際に手動操作が多分に含まれている。バンド計算は基本的に結晶構造のデータのみで行うことができるので、入力部に結晶構造のデータベースを接続し、出力として各物質における Seebeck 係数の一覧を提示するようなシステムを構築できれば、計算機を用いた大規模な材料の絞り込みが可能となるであろう。

・高温測定装置の開発

本研究では硫化物を中心に物質探索を行ったが、硫化物における一つの問題点として高温領域における材料の劣化があげられる。特に空気中では材料が酸化してしまい組成変化を起こしやすい。実際本研究で取り扱った CuCoTiS_4 を TG-DTA 測定により高温空気中の質量変化を調べたところ、図 6.1 に示すように約 800 K 付近で質量の急激な変化が見られた。XRD による同定から CoTiO_3 に変わっていることがわかった。熱電特性の測定、特に Seebeck 係数測定に関しては定常法を用いた測定が望ましく、高温状態で長時間保持されることから材料の安定性が求められる。このことから、硫化物のように高温空気中で不安定な物質の測定は難しい。真空中で測定可能な高温装置の開発が必要である。

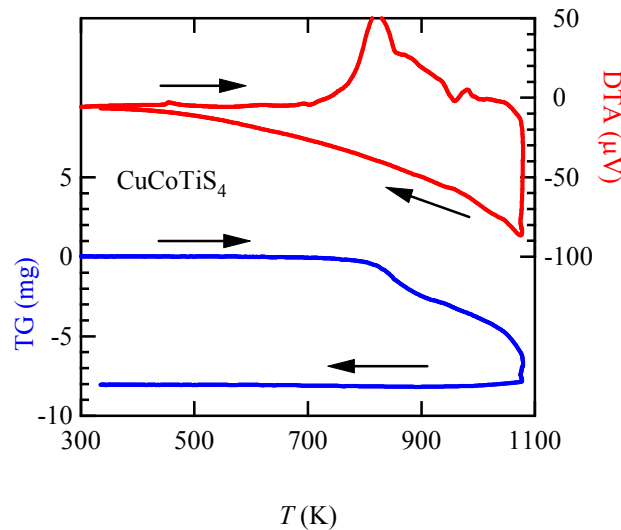


図 6.1 CuCoTiS_4 の熱量測定の結果.

6. 付録

6.1 熱電発電の最大変換効率と ZT の関係

ここでは熱電発電の最大変換効率を導出し、その過程で出てくる無次元性能指数と発電効率との関係について述べる。熱電変換材料の物性値は温度によらず一定であると仮定し、金属板片側に供給される全熱量と電力との比をとることで発電効率を導出する。

高温側に供給される全熱量は

$$\begin{aligned} Q_{\text{total}} &= Q_{\text{in}} + Q_{\text{flow}} - Q_{\text{J}} \\ &= S_{\text{np}} \cdot I \cdot T_{\text{H}} + K(T_{\text{H}} - T_{\text{L}}) - \frac{1}{2} I^2 r \end{aligned} \quad (6.1)$$

ここで右辺第 1 項は熱源から吸収される熱量、第 2 項は高温側から低温側へ流れ込む熱量 (K は熱コンダクタンス)、第 3 項は高温側に流れ込むジュール熱を表す。素子の内部抵抗を r とすると、

$$I = \frac{S_{\text{np}}(T_{\text{H}} - T_{\text{L}})}{R + r} \quad (6.2)$$

さらに、外部抵抗との抵抗比を $m = R / r$ とすると、

$$I = \frac{S_{\text{np}}(T_{\text{H}} - T_{\text{L}})}{r(1 + m)} \quad (6.3)$$

これを式 (6.1) に代入して、

$$Q_{\text{total}} = \frac{S_{\text{np}}^2 (T_{\text{H}} - T_{\text{L}})}{r(1 + m)} \left\{ T_{\text{H}} + \frac{Kr(1 + m)}{S_{\text{np}}^2} - \frac{T_{\text{H}} - T_{\text{L}}}{2(1 + m)} \right\} \quad (6.4)$$

また、外部抵抗によって取り出せる電力 P (W) は、

$$\begin{aligned} P &= I^2 R \\ &= \frac{S_{\text{np}}^2 (T_{\text{H}} - T_{\text{L}})^2}{r} \frac{m}{(1 + m)^2} \end{aligned} \quad (6.5)$$

以上より発電効率 η は

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P}{Q_{\text{total}}} \\ &= \frac{T_{\text{H}} - T_{\text{L}}}{T_{\text{H}}} \frac{\frac{m}{(m + 1)}}{1 + \frac{Kr(m + 1)}{S_{\text{pn}}^2 T_{\text{H}}} - \frac{T_{\text{H}} - T_{\text{L}}}{2T_{\text{H}}(m + 1)}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

で与えられる。 Kr の極小値は、

$$Kr = (\sqrt{\kappa_{\text{p}} \rho_{\text{p}}} + \sqrt{\kappa_{\text{n}} \rho_{\text{n}}})^2 \quad (6.7)$$

であるから $\partial\eta/\partial m = 0$ として η_{\max} を求めると、

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{M - 1}{M + \frac{T_L}{T_H}} \quad (6.8)$$

となる。ここで、 M は次の通りである。

$$M = \sqrt{1 + \frac{S_{pn}^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} \frac{T_H + T_L}{2}} \quad (6.9)$$

また、

$$Z_{np} = \frac{S_{np}^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} \quad (6.10)$$

とおき、単一の熱電材料の場合を考えれば、p 型もしくは n 型材料の物理定数を全て零として、

$$Z = \frac{S^2}{\kappa \rho} \quad (6.11)$$

式(1.27)は平均動作温度 $T = (T_H + T_L)/2$ を用いて

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (6.12)$$

$(T_H - T_L)/T_H$ はカルノー効率を表す。つまり熱力学的可能な最大効率を表しており、動作温度の温度差が大きいほど効率が上がることを意味している。また式 (6.12) から熱電発電で可能な最大変換効率は ZT の関数で ZT に対して単調に増加していることがわかる。つまり、 ZT が大きいほど発電効率は上がることになる。このことから材料開発の現場としては、 ZT の大きい材料を開発すればよいことになる。

6.2 Boltzmann 輸送方程式と熱輸送特性^[7]

ここでは熱電特性のうち電気的特性である Seebeck 係数 S と電気伝導率 σ を Boltzmann 輸送方程式から導出し、典型的な金属、半導体の場合における両特性について定量的に述べる。

(1) 輸送係数

外場や温度勾配が x 軸方向のみ存在する場合の Boltzmann 輸送方程式は、

$$\frac{df}{dt} = -\frac{1}{\hbar} F_x \frac{\partial f}{\partial k} - v_x \frac{\partial f}{\partial x} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} = 0 \quad (6.13)$$

となる。 f は状態分布関数である。状態分布の時間変化は、外場、空間的な位置、キャリア同士の衝突による状態分布のずれの和であることを意味する。定常状態であるとき、時間変化はないものとみなせるので $df/dt = 0$ と近似できる。

衝突前後でのエネルギー変化が小さいと仮定すると、衝突項は緩和時間近似を用いて

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} = \frac{f(k) - f_F(k)}{\tau(k)} \quad (6.14)$$

とあらわされる。また状態分布の熱平衡状態（Fermi 分布）からのずれを $g(x, k)$ とおくと、

$$f(x, k) = f_F(x, k) + g(x, k) \quad (6.15)$$

$$f_F(x, k) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(k) - E_x(x)}{k_B T(x)}\right) + 1} \quad (6.16)$$

また、外場 F_x は化学ポテンシャルの勾配（ここでいう化学ポテンシャルは電位による勾配も含んだものである）によって生じる電場であるから、

$$F_x = -q \frac{d\mu}{dx} \quad (6.17)$$

以上から、式 (6.13) に式(6.13)、(6.14)、(6.15) を代入すると、

$$\frac{1}{\hbar} \left(-q \frac{d\mu}{dx} \right) \left(\frac{\partial f_F}{\partial k} + \frac{\partial g}{\partial k} \right) + v_x \left(\frac{\partial f_F}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial x} \right) + \frac{g(k)}{\tau(k)} = 0 \quad (6.18)$$

補正項 g が小さいとすると、 g の微分こうは無視できて、

$$g(k) \approx \tau(k)v_x(k) \left\{ \left(-\frac{d\mu}{dx} \right) + \frac{E - E_F}{T} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \right\} \left(-\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) \quad (6.19)$$

一方電流密度 j は全空間での電荷の偏りから、

$$\begin{aligned} j &= \int (qv_x) f(x, k) D(E) dE \\ &= \int (qv_x) g(x, k) D(E) dE \end{aligned} \quad (6.20)$$

となるので

$$\begin{aligned} \frac{j}{q} &= \int v_x(k) \tau(k) v_x(k) \left\{ \left(-\frac{d\mu}{dx} \right) + \frac{E - E_F}{T} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \right\} \left(-\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE \\ &= \left[\int \tau(k) v_x^2(k) \left(-\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE \right] \left(-\frac{d\mu}{dx} \right) \\ &\quad + \left[\int \tau(k) v_x^2(k) (E - E_F) \left(-\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE \right] \left(-\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) \end{aligned} \quad (6.21)$$

それぞれの項の積分部分を、

$$L_{11} = \int_0^\infty \tau(E) v^2(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \quad (6.22)$$

$$L_{12} = \int_0^\infty \tau(E) v^2(E) (E - E_F) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \quad (6.23)$$

とおき、輸送係数と呼ぶ。

温度勾配がないときの式 (6.21) より電気伝導率 σ は、

$$\sigma \equiv \frac{i}{E} = \frac{j}{\nabla \phi} = \frac{j}{\nabla \mu} = e^2 L_{11} \quad (6.24)$$

で表される。また、 $j=0$ の時の化学ポテンシャルの勾配と温度勾配の比より Seebeck 係数 S は、

$$S \equiv \frac{\nabla \mu}{\nabla x} = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (6.25)$$

(2) 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 τ がエネルギー E に依存しないとすると、電気伝導率 σ は式 (6.22)、(6.24) を用いて、

$$\begin{aligned}
\sigma &= e^2 \int \tau(E) v^2(E) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \\
&= e^2 \tau(E) M^{-1} \int D(E) dE \\
&= \frac{e^2 \tau(E)}{m^*}
\end{aligned} \tag{6.26}$$

と表せる。

一方 Seebeck 係数 S は式 (6.22)、(6.23)、(6.25) を用いて

$$S = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \tau(E) v^2(E) (E - E_F) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE}{\int_0^\infty \tau(E) v^2(E) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE} \tag{6.27}$$

となる。 $E - E_F = x$ とおき、 E_F を原点に取り直すと、 $(-df/dE)$ は偶関数になる。式 (6.22)、(6.23) より L_{11} 、 L_{12} は

$$\begin{aligned}
L_{11} &= \int_{-E_F}^\infty \tau(E) \frac{v^2(E)}{3} \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) D(E) dE \\
&= \int_{-\infty}^\infty \Phi(x + E_F) \left(\frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\
&= \int_{-\infty}^\infty (\Phi(E_F) + \Phi'(E_F)x + \cdots) \left(\frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\
&\approx \Phi(E_F) \int_{-\infty}^\infty \left(\frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\
&= \Phi(E_F)
\end{aligned} \tag{6.28}$$

$$\begin{aligned}
L_{12} &= \int_{-\infty}^\infty \Phi(x + E_F) x \left(\frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\
&= \int_{-\infty}^\infty (\Phi(E_F) + \Phi'(E_F)x + \cdots) x \left(\frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\
&\approx \Phi'(E_F) \int_{-\infty}^\infty x^2 \left(\frac{-\partial f}{\partial x} \right) dx \\
&= (k_B T)^2 \Phi'(E_F) \int_{-\infty}^\infty \xi^2 \left(\frac{-\partial f}{\partial \xi} \right) d\xi \\
&= \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \Phi'(E_F) \\
&= \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{\partial L_{11}}{\partial E} \Big|_{E=E_F}
\end{aligned} \tag{6.29}$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi} + 1)^2} d\xi = \frac{\pi^2}{3} \quad (6.30)$$

を用いた。

式 (1.25)、(1.28)、(1.29) を用いて金属の Seebeck 係数は

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{eT} \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \\ &= \frac{1}{eT} \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial L_{11}}{\partial E} \right|_{E=E_F} \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \end{aligned} \quad (6.31)$$

と表される。この式を Mott の公式と呼び、金属の Seebeck 係数の解析によく用いられる。 $\tau(E)$ が、fermi 準位近傍でほとんど変化しないと仮定すると $(d \log \sigma(E)/dE)_{E=E_F} = 3/2E_F$ と表せて

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \sim \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} \quad (6.32)$$

従ってキャリア数が多く s 軌道や p 軌道からなるバンドが電子で半分埋ったような通常の金属では、仮に、 $E_F = 1\text{eV}$ 、室温を $k_B T \sim 25\text{meV}$ と仮定すると Seebeck 係数は $1 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{V/K}$ となり、非常に小さいことがわかる。しかし、見方を変えると、

$$S \propto \left. \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \propto \frac{\partial \text{DOS}(E)}{\partial E} \quad (6.33)$$

であり、Seebeck 係数は状態密度のエネルギー微分に比例することから、有効質量が大きいほど (バンド分散が小さいほど) Seebeck 係数は大きくなるといえる。この条件を満たす例として強相関電子系や、遷移金属化合物があり、熱電開発の一つの分野として盛んに研究されている。

(3) 半導体の輸送特性

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り、エネルギーの $1/2$ 乗と温度に比例する。温度の上昇とともにエネルギーの高いキャリアが増加することから、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と考えられる。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 τ_{dp} 、 τ_{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 σ 、Seebeck 係数 S はそれぞれ Fermi 積分

$$F_s(\xi_F) \equiv \int_0^\infty \frac{e^\xi}{(e^{\xi-\xi_F} + 1)} d\xi, \quad \xi = \frac{E}{k_B T}, \quad \xi_F = \frac{E_F}{k_B T} \quad (6.34)$$

を用いて、

$$\sigma(\xi_F) = \frac{4e^2 N_B \tau_0}{3\sqrt{\pi m^*}} \left(s + \frac{3}{2} \right) F_{s+1/2}(\xi_F), \quad N_B \equiv 2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (6.35)$$

$$S(\xi_F) = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\left(s + \frac{5}{2} \right) F_{s+3/2}(\xi_F)}{\left(s + \frac{3}{2} \right) F_{s+1/2}(\xi_F)} - \xi_F \right\} \quad (6.36)$$

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、

$$\sigma(\xi_F) = \frac{4e^2 \tau_0 \Gamma\left(s + \frac{5}{2}\right)}{3\sqrt{\pi m^*}} \quad (6.37)$$

$$S(\xi_F) = \frac{k_B}{e} \left(s + \frac{5}{2} - \xi_F \right) \quad (6.38)$$

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、 ξ_F は、

$$\xi_F = \ln \frac{n \hbar}{2} \left(\frac{2\pi}{m^* k_B T} \right)^{3/2} \quad (6.39)$$

と表されるので、

$$S(\xi_F) = -\frac{k_B}{e} \left(s + \frac{5}{2} + \ln \frac{2}{n \hbar} \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \right) \quad (6.40)$$

となる。Seebeck 係数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。Seebeck 係数はキャリアの有効質量が大きく ($dDOS(E)/dE$ が大きく)、キャリア数が少ないほど大きくなる。一方、電気伝導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。

謝辞

本論文をまとめるにあたり多くの方々のお力を頂きました。お世話になりました方々にささやかながらお礼申し上げます。

指導教官であります高木英典先生には、ミーティング時に鋭いご指摘を数々頂戴いたしました。おかげさまでこの3年という短い間ではありましたが、自分自身も多少打たれ強くなったように思います。これからも先生の豊かな発想力と行動力で学生を引っ張って行ってください。

現岡山大学教授であります野原実先生には、B4、M1の時お世話になりました。先生の妥協しない指導は時に厳しくもありましたが、特に今回の熱電材料というテーマにおいてはその基礎となる輸送方程式からの理論的な考察について熱心にご指導いただいたおかげで本論文をまとめるにあたりとても役立ちました。感謝しております。

助教の高山さんには、いろいろご迷惑をおかけしました。とくに修論中間発表の要旨作成の時は、提出前日まで結果がない状態で話の流れすらおぼつかない中、自分の非常に稚拙な英文を隅々まで読んで訂正してくださり、本当にありがとうございました。また高温装置立ち上げにも多大なご指導をいただき、おかげさまで大分手動ではありますが測定できるようになりました。せめてものお礼として、もう少し装置のシステムを整えて卒業していきたいと思います。これからも時々焼き肉を注入しながら頑張ってください。

同じく助教の中村さんには装置のメンテナンスでお世話になりました。秘書の八島さん飯田さんには書類関係でお世話になりました。いつも陰ながら研究室の環境を整えてくださりありがとうございました。

この研究室は学生が多くそこでの暮らしはにぎやかで楽しいものでした。単に研究だけでなく、人として多くのことを学びました。自分がこの研究室に入れて本当によかったなあとと思います。この研究生活を良きものにしてくださいました皆さまにひとことずつ。矢島さんこれからも負けずに頑張ってください。ピョンさんにはD論直前でも合コンにいく姿に感動を覚えました。栗山さんの修論、とても参考になりました。富田さん本当にお酒が強く。平井さんテニス教えていただきありがとうございました。大橋君、あちこちイベントがあるたび引っ張ってくれてありがとう。北澤君 PC のテクをいろいろ教えてくれてありがとう、でもお酒には注意を。桑野君、写真ありがとう、あとある曲のエンドレスリピートが頭から離れません。柳君、今後の熱電班はまかせました、あと回らないすしもよろしく。佐藤君とは次元のかけた世界で語り合うことができました。栃木君 HP の改造よかったです。井原君ぜひ高木先生にぎやふんと言わせてください。小川君、実験の RTA に挑戦してみてもいい。中居君、次は何をお勧めしましょうか。松浦君、いつまでも高尚でいてください。河底君、ZT4 以上目指して頑張ってください。

あまりまとまりませんが、スペースもないので最後に皆様に、3年間ありがとうございました。これからも高木研究室が素晴らしい研究室でありますように。

2010 年 1 月 山下 隆

参考文献

- [1] B.C.Sales, D.Mandrus, B.C.Chakoumakos, V.Keppens and J.R.Thompson : *Phys.Rev.B* **56** 15081 (1997).
- [2] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner : *Phys.Rev.B* **59** 8615 (1999).
- [3] S.Sakurada and N.Shutoh : *Appl.Phys.Lett* **86** 082105 (2005).
- [4] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III and James R. Heath : *nature* **451** 168 (2008).
- [5] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura,,S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto : *nature materials* **6** 129 (2007).
- [6] K. Kuroki and R. Arita : *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 No.8 083707 (2007).
- [7] 坂田 亮 : 新教科書シリーズ 熱電変換－基礎と応用－ 裳華房.
- [8] <http://www.jaist.ac.jp/ms/symposium/thermoelectronics/>.
- [9] 梶川武信 他 : 熱電変換材料ハンドブック NTS.
- [10] <http://www.wineyasan.com/goods/winecellar.html>.
- [11] キッテル : 固体物理学入門 (上) 丸善.
- [12] A. F. Ioffe : *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London, 1957).
- [13] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren : *science* **320** 634 (2008).
- [14] 梶川 武信 : セラミックス **33** 151 (1998).
- [15] M. G. Kanatzidis, S. D. Mahanti and T. P. Hogan : *Chem. Phys. Mater. Sci. Thermoelectric Mater. kluwer academic/plenum publisher*.
- [16] P. Larson : *Phys.Rev.B* **68** 155121 (2003).
- [17] V. A. Greanya, C. G. Olson, D.-Y. Chung and M. G. Kanatzidis : *Phys. Rev. B* 62 16425 (2000).
- [18] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura : *Phys. Rev. B* **56** R12685 (1997).
- [19] D. J. Singh : *Phys. Rev. B* **61** 13397 (2000).
- [20] 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).
- [21] <http://icsd.fiz-karlsruhe.de/icsd/>.
- [22] <http://www.wein2k.at/>.
- [23] S. G. Smirnov and Ya. A. Kesler : *Doklady Phys. Chem.* **31** 331 (1990).
- [24] E. Riedel and E. Horvath : *Mater. Res. Bulletin* **8** 973 (1973).
- [25] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus : *Phys. Rev. B* **47** 12727 (1993).