

令和元年度

卒業研究

層状ニクトゲン・カルコゲナイド

RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> の合成と熱電輸送特性

首都大学東京 都市教養学部 都市教養学科 理工学系

物理学コース

超伝導物質研究室

16163010 森野 滉太

指導教員

水口佳一 准教授

後藤陽介 助教

## 目次

### 第1章 序論

- 1-1 熱電変換技術の原理
  - 1-1-1 熱電変換材料とは
  - 1-1-2 ゼーベック効果
  - 1-1-3 ペルチェ効果
  - 1-1-4 トムソン効果
  - 1-1-5 無次元性能指数 ZT
  - 1-1-6 無次元性能指数と評価方法
  - 1-1-7 B 因子
- 1-2 RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> の熱電性能向上指針
- 1-3 化学圧力
- 1-4 近年の RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> の研究動向
- 1-5 代表的な熱電材料
  - 1-5-1 ビスマステルル
  - 1-5-2 層状コバルト酸化物
- 1-6 本研究の目的

### 第2章 実験方法

- 2-1 試料合成
- 2-2 粉末 X 線回折測定法(XRD)
- 2-3 SEM-EDX
- 2-4 リートベルト解析
- 2-5 ZEM による熱電性能測定
- 2-6 熱伝導率測定

### 第3章 結果と考察

- 3-1 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> の実験結果
  - 3-1-1 XRD による結晶構造解析結果
  - 3-1-2 熱電性能測定
- 3-2 Nd<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2</sub> の実験結果
  - 3-2-1 XRD による結晶構造解析結果
  - 3-2-2 熱電性能測定
- 3-3 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> の実験結果
  - 3-3-1 XRD による結晶構造解析結果
  - 3-3-2 Rietveld 解析

3-3-3 SEM-EDX

3-3-4 熱電性能測定

3-3-5 As 置換試料における熱伝導率の異常なふるまい

3-3-6 原子間距離および結合角の解析

第4章 まとめと今後の展望

4-1 Te 置換

4-2 Gd 置換

4-3 As 置換

4-4 今後の研究

第5章 参考文献

第6章 謝辞

# 第 1 章 序論

## 1-1 熱電変換技術の原理

### 1-1-1 熱電変換材料とは

熱電変換材料とは、熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換することのできる材料のことである。[1][2] 例えば棒状の金属、または半導体試料の両端に温度差を与える。このとき温度差に比例した電圧が生じる。この電圧を熱起電力といい、この熱起電力が生じる現象を 1821 年にゼーベックが発見したことにちなんでゼーベック効果と呼ぶ。一方で 1834 年にこのゼーベック効果の可逆過程である現象をペルチェが発見し、この現象をペルチェ効果と呼ぶ。実際の素子は、温度差に対して正の起電力を示す p 型材料と負の起電力を示す n 型材料を直列に組み合わせることで熱電発電や熱電冷却などを行う。

### 1-1-2 ゼーベック効果

温度差に比例する電位差である熱起電力は以下の式で定義することができる。符号のマイナスは伝導キャリアの符号に合わされており、伝導キャリアが電子であれば  $S < 0$ 、伝導キャリアがホールするとき  $S > 0$  である。このとき、1 度あたりの熱起電力は  $S$  であるが、これをゼーベック係数と呼ぶ。

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

### 1-1-3 ペルチェ効果

ゼーベック効果と可逆過程であるペルチェ効果は等温環境下で棒状試料に電流を通電すると一方の電極で吸熱、他方で発熱が行われる現象である。これより試料を流れる電流が熱流を運ぶのでペルチェ係数  $\Pi$  を用いれば、単位断面積あたりでは電流密度と熱流密度を以下の式で関連づけることができる。

$$j_T = \Pi j \quad (1.2)$$

また以上の導出からペルチェ係数とゼーベック係数には以下の普遍的な関係式が成立する。

$$\Pi = ST \quad (1.3)$$

#### 1-1-4 トムソン効果

トムソン効果は温度勾配と電流が同時に存在するときに、それらに比例する熱流が生じる現象であり、例えば  $x$  成分は以下の式で表すことができる。

$$(j_T)_x = \tau_T j_x \left( -\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (1.4)$$

トムソン係数の計測の利点は導線のゼーベック係数を考慮することなく測定試料のゼーベック係数を直接求めることができる点である。これは一つの材料のゼーベック係数の温度微分で与えられるため、トムソン係数を精密測定し、絶対零度でゼーベック係数がゼロであるときを考えれば温度に対して積分して以下のように求めることができる。

$$\int_0^T \frac{\tau_T}{T'} dT' = \int_0^T \frac{dS}{dT'} dT' = S(T) - S(0) = S(T) \quad (1.5)$$

#### 1-1-5 無次元性能指数 ZT

熱電発電素子の模式図を以下に示す。

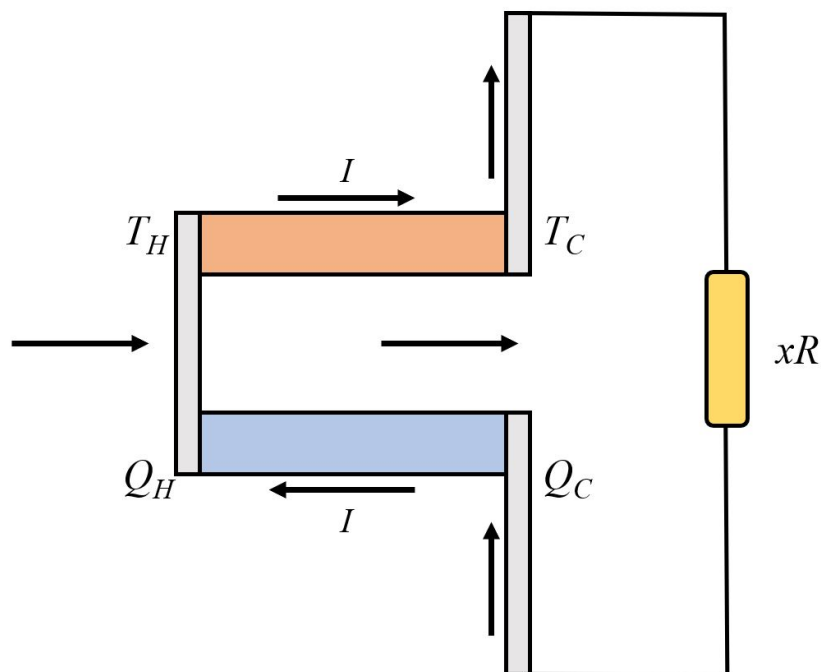


図 1.1 熱電発電素子の模式図

熱電発電の際に生じる熱流の釣り合いは以下のように計算することができる。ただし、 $R, S, K$  をそれぞれ素子の抵抗、素子のゼーベック係数、素子の熱コンダクタンスとする。

$$Q_H = ST_H I - \frac{1}{2} R I^2 + K \Delta T \quad (1.6)$$

これを用いて通常の熱機関と同様に変換効率を以下のように計算する。

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} \quad (1.7)$$

$$\eta = \frac{VI}{ST_H I - \frac{1}{2} R I^2 + K \Delta T} \quad (1.8)$$

この変換効率の極値条件を求め、最大効率を以下のように求めることができる。

$$\eta_{max} = \frac{\Delta T (\sqrt{1 + ZT_M} - 1)}{T_H \sqrt{1 + ZT_M} + T_C} \quad \left( Z = \frac{S^2}{\rho \kappa} \right) \quad (1.9)$$

このとき性能指数  $Z$  と絶対温度の積は無次元量となり、変換効率と材料特性を結びつけるものであり、 $ZT$  を無次元性能指数と呼ぶ。

以上の計算から理解できるように  $ZT$  は変換効率を決める物理量になる。

#### 1-1-6 無次元性能指数と評価方法

無次元性能指数  $ZT$  の導出を前述の通り行ったが、熱電材料のエネルギー変換効率の性能評価をする指標をまとめる。まず一つの指標として出力因子(Power factor)が挙げられる。出力因子は  $ZT$  に熱伝導率を掛け合わせた値であり、ゼーベック係数と電気抵抗率によって書き表すことができる。

この出力因子の値が大きいほど熱伝導率を除いた熱電パラメータの性能が良いことになる。

またこの出力因子は、熱電材料を起電力  $S$ 、内部抵抗  $R$  の電池とみなしたとき出力できる電力の最大値であるともいうことができる。

そして二つ目の指標として無次元性能指数  $ZT$  が挙げられる。 $ZT$  は出力因子を熱伝導率で割ることで表すことができ、熱電材料が出力できる電力の最大値に熱伝導の過程で生じるエネルギー損失の量を考慮に入れた値である。

この  $ZT$  の値も大きいほど熱電性能が良いことを示しており、 $ZT > 1$  が熱電材料として実用化することのできる目安となっている。

ここで  $S, \sigma, PF$  のキャリア密度依存性を以下のグラフに表す。ここからわかるのは  $S$  と  $\sigma$  はキャリア密度に対して逆の依存性を持つため  $ZT$  の値を大きくすることは非常に難しい。またこのグラフより  $PF$  を最大化する最適なキャリア濃度が存在していることもわかる。よってこの最適キャリア濃度のときに  $\sigma = Nnq\mu$  より移動度  $\mu$  と  $N$  を最大化することで熱電性能を向上させるというのが基本的な指針となる。

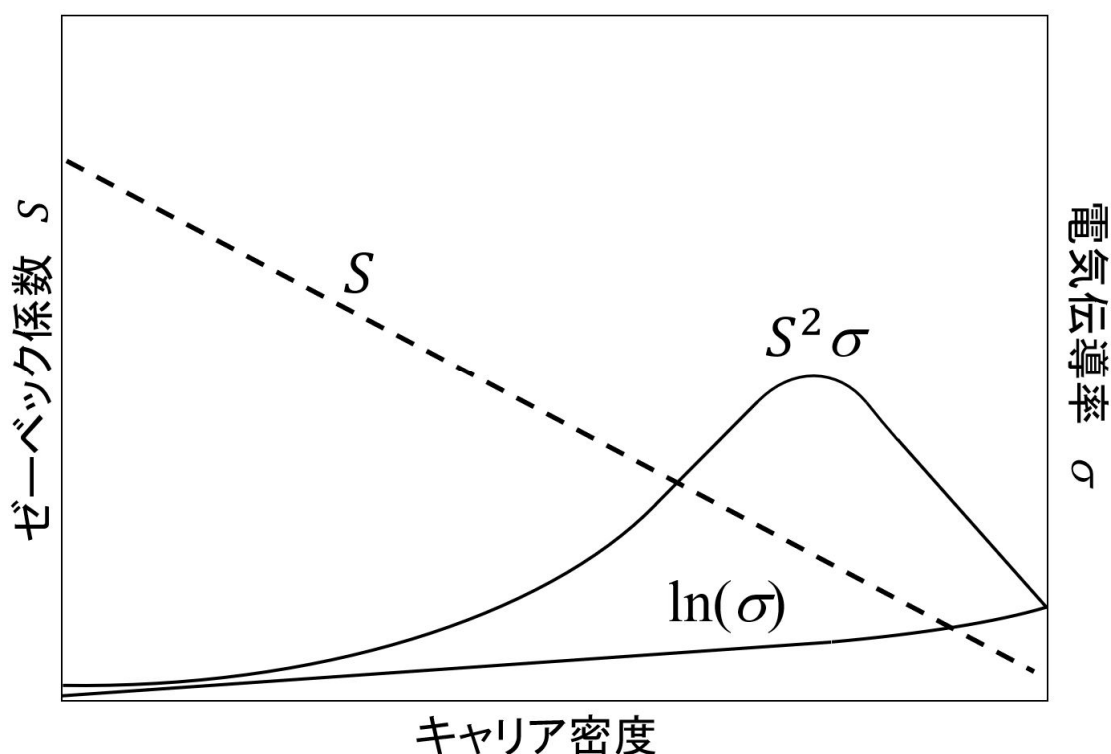


図 1.2 ゼーベック係数、電気伝導度、Power factor( $S^2\sigma$ )のキャリア密度依存性

#### 1-1-7 B 因子

$ZT$  に代わる熱電性能評価の指標として B 因子が提案されている。B 因子は上述した、最適キャリア濃度であるという条件下においてキャリアの微視的パラメータが熱電性能にどのように影響するのかわかる量である。この量は以下の式で表すことができ、この値が大き



いほどよい熱電材料であることを示している。特に有効質量  $m$  は熱起電力の大きさ、移動度  $\mu$  は電気伝導率、格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  は熱伝導率に対応している。この B 因子が用いられる理由として、今まで用いていた  $\rho, S, k$  はキャリア濃度に依存しているため独立に制御できなかった量であったが、B 因子の式で現れる  $m, \mu, \kappa_{ph}$  が独立なパラメータであるため扱いやすいからである。実験的に直接得られるパラメータで構成されてはいないが、熱電性能の評価には重要な量であると言える。

$$B = n_0 \mu_e \frac{4k_B^2 T}{q \kappa_{ph}} \propto m^{\frac{3}{2}} \mu \kappa_{ph}^{-1} \quad (1.10)$$

### 1-2 RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> の熱電性能向上指針

2012 年に発見された BiS<sub>2</sub> 系層状化合物物を代表とする RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> (RE=希土類元素, Pn=15 族元素, Ch=16 族元素)[3][4]は電気伝導を担う伝導層とブロック層が積層した化合物となっており、熱伝導率の低さや低次元構造が熱電材料に有利である。実際、低次元構造では熱電性能が向上することが実験的に示されている。[5][6]以上の特徴から熱電材料としての活用が期待されており、研究が進められている物質である。[7]実際に理論計算により RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> は非常に良い熱電材料であるとされており、AsSe<sub>2</sub> 系(Pn=As, Ch=Se)である LaOAsSe<sub>2</sub> では高温領域で ZT が 2.5 に達すると予言されている。加えて熱電性能の向上指針も示されており、Pn を周期表上で上方向の軽い元素に、Ch を周期表上で下方向の重い元素に置換することで、周期表内で Pn と Ch を近づけることにより熱電性能が向上するとされている。[8][9]この指針に従ってこの研究では現在すでに合成されている SbSe<sub>2</sub> 系(Pn=Sb, Ch=Se)[10][11]である NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2</sub> に As ドープを行うことで熱電性能の向上を目指す。

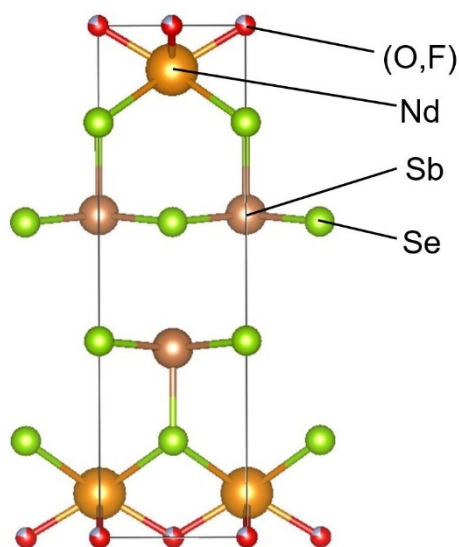


図 1.3 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2</sub> の結晶構造

### 1-3 化学圧力

RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> の RE サイトをイオン半径の小さい元素で置換することで化学圧力を印加でき、層状構造の中のブロック層が収縮し、結果的に電気伝導層内の元素同士の軌道混成率を上げることができる。[12]以上の過程より元素置換により電気抵抗率の減少を期待できる。また電気伝導層内の Ch サイトによりイオン半径の大きい元素を置換することで層状構造の中の電気伝導層内に化学圧力を印加することで伝導層内の軌道混成率を上げ、RE サイトの元素置換と同様に電気抵抗率の減少を期待することができる。[13]

上記の元素置換による化学圧力印加はキャリア濃度を変えずに電気抵抗率を下げるため熱電性能の向上をするために非常に重要な方法である。よってこの研究では化学圧力印加による熱電性能向上を研究する。

### 1-4 近年の RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> の研究動向

今回使用する母物質である RE(O,F)SbSe<sub>2</sub> は、LaO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>SbSe<sub>2</sub> では室温で約 100Ωcm 程、化学圧力が加えられたと考えられる NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2</sub> でも室温で約 0.3Ωcm 程の高い電気抵抗率を持つことがわかっており、キャリアドープがなされているにも関わらず電気抵抗率は半導体的なふるまいを示すことがわかっている。

他研究グループにおいても RE(O,F)PnCh<sub>2</sub> に関する研究が行われており、SbCh<sub>2</sub> 系に関しては Ce(O,F)SbS<sub>2</sub> をはじめとする RE(O,F)SbS<sub>2</sub> (RE=La,Pr,Nd) の単結晶の合成が報告されている。フラックス法による合成であり特に Ce(O,F)SbS<sub>2</sub> に関しては、RE(O,F)SbSe<sub>2</sub> と同様に室温において 10kΩcm 以上の高い電気抵抗を持つことがわかっている。[14]

また RE(O,F)Pn(S,Se)<sub>2</sub> (RE=La,Ce) のフラックス法による単結晶育成についても報告がなされており、この物質についても電気伝導層に化学圧力が加わっているため電気抵抗率の減少が期待できるが、仕込み値 CeO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>SbS<sub>0.5</sub>Se<sub>1.5</sub> の単結晶(測定値は S:Se=1:1 程度、O:F=0.8:0.2 程度)では、室温で約数 kΩcm 程の電気抵抗率である。[15]

化学圧力の印加などにより電気抵抗率は減少しているものの、実用化されている熱電材料(ビスマステルルでは約 1mΩcm 程)と比べるとまだ非常に大きい値となっている。これより、上述した理論的に示された熱電材料の開発方針や化学圧力の印加などにより電気抵抗率の減少が確認できるかが重要な問題であることがわかる。

## 1-5 代表的な熱電材料

### 1-5-1 ビスマステルル

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は 1954 年に Goldsmid と Douglas によって報告され、非常に優れた熱電材料として研究され、現在は実用化に至っている。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造を以下に示す。[16]

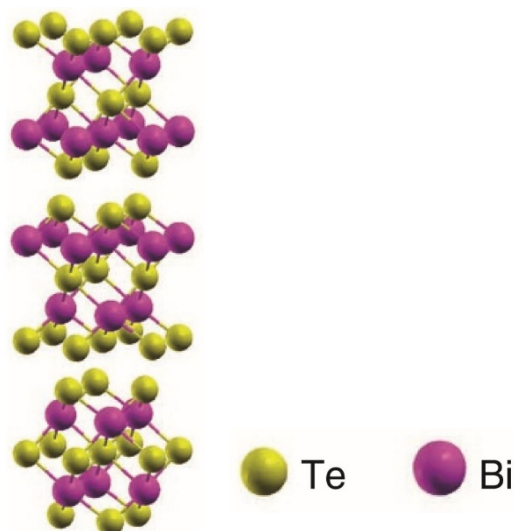


図 1.4  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造

結晶構造は Bi 層と Te 層が積み重なった層状構造をとり、各層は三角格子を形成している。特徴的なバンド構造[17]、高い移動度、重い元素と分子間結合による低い熱伝導率という熱電材料として理想的な特徴を持ち、高い熱電性能を示す。

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に適当な不純物をドーピングすることで n 型材料および p 型材料を作り出すことができ、例を挙げると n 型材料は Te サイトを Se で置換したもの、p 型材料は Bi サイトを Sb サイトで置換したものが報告されている。

次に、熱電特性について説明する。[18]電気伝導率は、室温で  $10^3 \text{ S/cm}$  程であり、金属より 1-2 桁小さな値である。またゼーベック係数の絶対値は室温で  $200 \mu\text{V/K}$  程である。性能指数を最大化するゼーベック係数の絶対値は  $200 \mu\text{V/K}$  程度であるから、室温で性能を最大化することができることがわかる。そして熱伝導率は Bi, Te という重元素で構成されているため非常に低い。熱伝導率の絶対値は  $2 \text{ W/mK}$  程度である。

以上のように非常に優れた熱電材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  であるが、トポロジカル絶縁体としても注目されている物質であり、今後の研究が期待される物質である。[19]

## 1-5-2 層状コバルト酸化物

層状コバルト酸化物の結晶構造を以下に示す[20]。

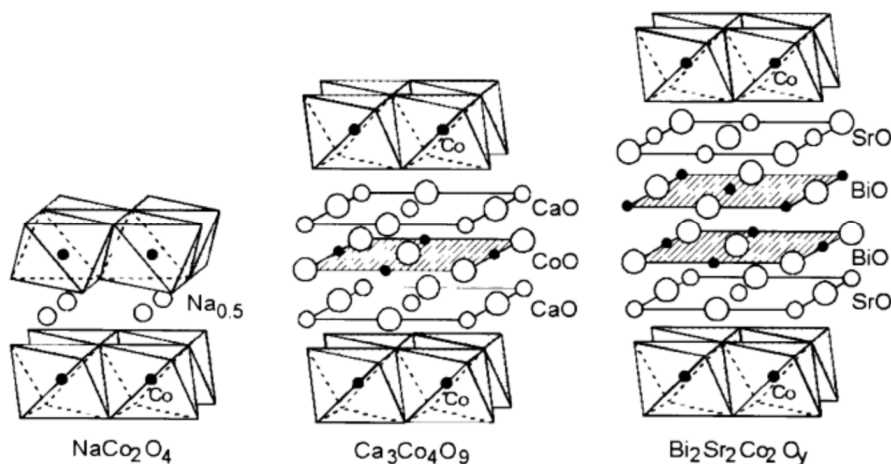


図 1.5 層状コバルト酸化物の結晶構造

層状コバルト酸化物は  $\text{CoO}_2$  三角格子ブロックを持つことが特徴である。電気伝導をこの  $\text{CoO}_2$  が担っていて、キャリアの供給と結晶構造の安定性をもう一方のブロック層が担っているといった構造となっている。そもそも酸化物は、移動度が低い上に格子熱伝導率が低いといった特徴を持っているため熱電材料に適していないと考えられていたが、この系は例外的に高い熱電性能を示すことで注目されている物質である。[21] 熱電性能はいずれの層状コバルト酸化物も単結晶では高温領域である 1000K において  $\text{CoO}_2$  層方向が  $ZT=1$  に達する物質となっている。[22], [23], [24]

具体的に各パラメータについて説明すると、抵抗率は室温で  $2\mu\Omega\text{m}$  と遷移金属酸化物の中でも非常に低い値をもち、熱起電力は  $100\mu\text{V/K}$  と縮退半導体並みの値を持つ。酸化物であるため移動度は低い、キャリア濃度が非常に大きいため移動度の低さを打ち消して結果的に電気伝導率が熱電材料として十分な値になっている。

加えて格子熱伝導率が  $1\sim 2\text{W/mK}$  ほどと、代表的な熱電材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に匹敵する値を持つ。これは層状構造であることが影響しており、 $\text{CoO}_2$  層以外のブロック層が担っていることがわかっている。

以上のように層状コバルト酸化物は代表的な熱電材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に匹敵する熱電性能をもつ材料として非常に注目されている物質である。

#### 1-6 本研究の目的

積層構造をもつ  $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{PnCh}_2$  ( $\text{RE}$ =希土類元素, $\text{Pn}$ =15 族元素, $\text{Ch}$ =16 族元素)は非常に低い熱伝導率を持ち、一方で電気抵抗率を下げる指針が存在していることを述べた。よって本研究ではすでに合成されている  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  に、以上で述べた理論的に示された方針及び化学圧力の印加による熱電性能向上の指針に従って元素置換を行い、 $\text{SbSe}_2$  系の熱電性能向上を目指した。

## 第 2 章 実験方法

## 2-1 試料合成

熱電性能向上の指針に従って  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$ ,  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  の合成を行った。Te 置換、Gd 置換は化学圧力の印加による性能向上の指針、As 置換に関しては理論予測による性能向上の指針に従う合成である。

合成方法は固相反応法を用いて焼結を行い合成する。また、熱電性能測定を行う試料については一次焼結後にホットプレスを用いて再び焼結を行った。

合成の流れは以下の通りである。

1. 原料（表）を大気中で計算したモル比で乳鉢に入れ、混合した
2. ペレット状に成形し、石英管に真空封入した
3. 電気炉で一次焼成を行った
4. ホットプレスを行った

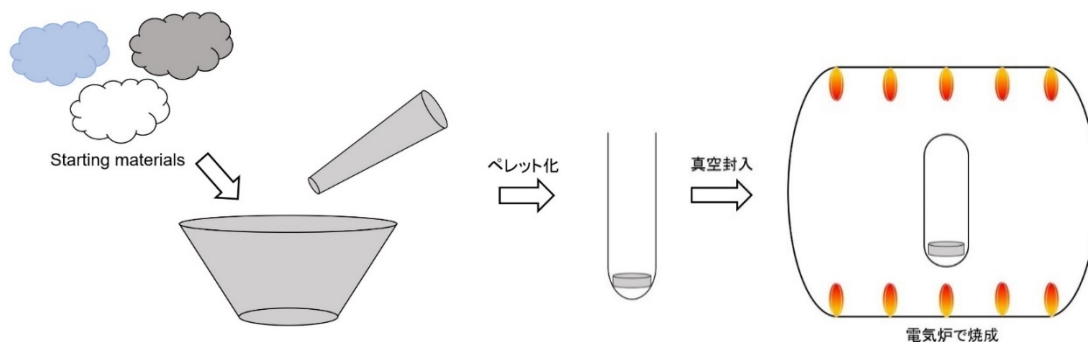


図 2.1 固相反応法を用いた試料

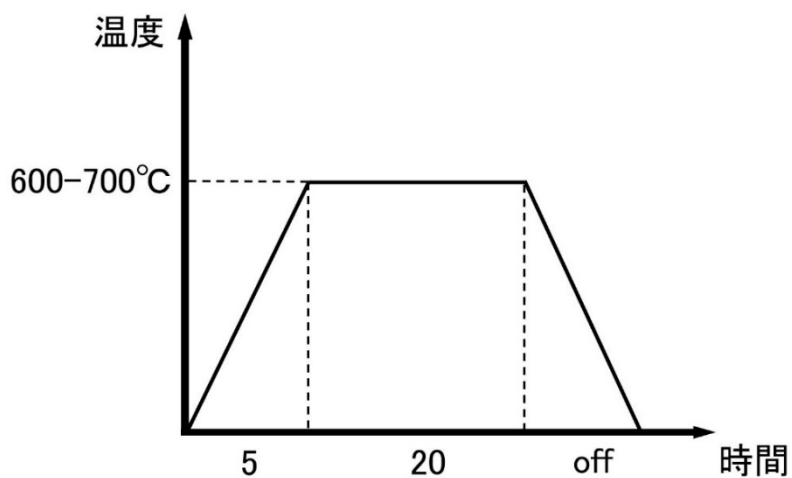


図 2.2 試料合成の温度シーケンス

As 置換を行う試料に関しては As の毒性を考慮し、合成手順を以下のように変更した。

- 1.As を除いた原料（表）を大気中で計算したモル比で乳鉢に入れ、混合した
- 2.グローブボックス内に 1 で作成した粉末を As と混ぜ合わせた
- 3.ペレット状に成形し、石英管に真空封入した
- 4.電気炉で一次焼成を行った
- 5.ホットプレスを行った

上記の手順において、電気炉での熱処理は同じシーケンス（図 2.2）を用いた。

合成に使用した原料の情報は以下の通りである。

ただし、Nd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は Nd(99.9%)と Se(99.999%)を 2:3 の比率で混合した粉末を石英管に真空封入し、電気炉で 500°C、10 時間焼成し作成した。

表 2.1 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub>の合成に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.9
NdF <sub>3</sub>	Powder	同上	99.9
Sb	Powder	同上	99.9
Te	Grains	同上	99.9
Se	Grains	同上	99.999
Nd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>			

表 2.2 Nd<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2</sub>の合成に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.9
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Powder	同上	99.9
NdF <sub>3</sub>	Powder	同上	99.9
Sb	Powder	同上	99.9
Se	Grains	同上	99.999
Nd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>			



表 2.3 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> の合成に使用した原料

原料名	形状	会社名	純度(%)
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Powder	株式会社高純度化学研究所	99.9
NdF <sub>3</sub>	Powder	同上	99.9
Sb	Powder	同上	99.9
As	Grains	同上	99.999
Se	Grains	同上	99.999
Nd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>			

## 2-2 粉末 X 線回折測定法(XRD)

XRD は粉末である多結晶試料中の規則的に並ぶ原子に特定の角度から X 線を照射し、その物質中の電子を強制的に振動させることで発生する干渉性散乱 X 線の回折強度を各回折角において測定することで構造解析を行う方法である。

原理は以下の通りである。

原子が規則的に配列されている物質中に 0.5~3Å ほどの波長をもつ X 線が入射すると、物質中の電子によって散乱をされる。散乱 X 線は干渉し、特定の方向で強めあうことがわかっている。この強め合いは干渉し合う 2 つの回折 X 線の行路差が波長の整数倍である時に発生し、この選択的条件はブラッグの式で表される。

波長がすでにわかっている X 線線源を使い、X 線を入射させ、回折角  $2\theta$  とその X 線強度を測定することで X 線回折パターンを得ることができる。この X 線回折パターンを既知物質の回折パターンと比較することで、結晶相の同定を行うことができる。

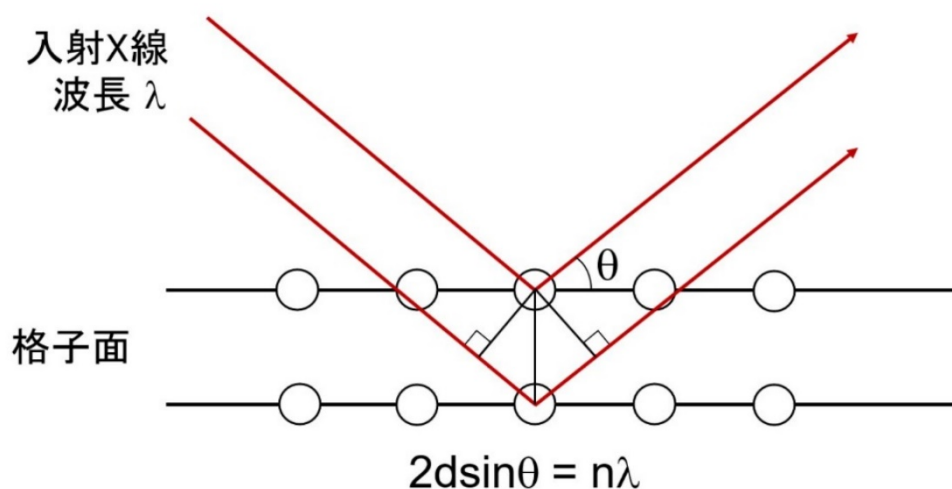


図 2.3 ブラッグ反射の説明図

### 2-3 SEM-EDX

元素モル濃度比の測定のため走査型電子顕微鏡である SEM とエネルギー分散型 X 線分析の装置である EDX を用いた。

我々の研究室では SEM は低真空 SEM を使用しており、その原理を説明する。

まず試料中に電子を入射させ、二次電子を発生させる。このとき発生した二次電子は検出器近傍に配置されたバイアス電極による電界により加速されることで残留ガスと衝突し、その時励起光を発生する。低真空二次電子検出器を搭載することによりこの励起光により像形成を行うことができ、低真空観察においても高真空二次電子像に近い像を得ることができる。

また EDX の原理は、電子を入射したときに生じる二次電子、反射電子と同時に発生している特性 X 線を検出することでモル元素比率の解析を行うことができる装置である。

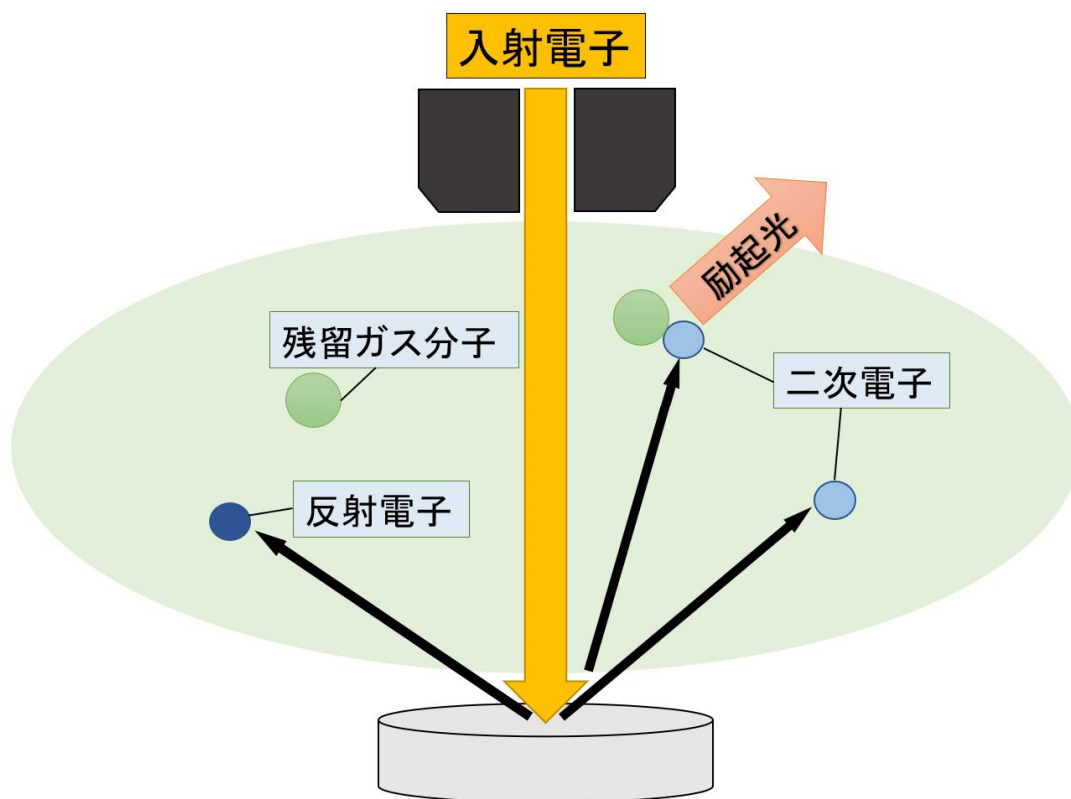


図 2.4 SEM-EDX の概略図

## 2-4 リートベルト解析

リートベルト解析は粉末 X 線回折データの解析方法の一つであり多数の結晶相が存在するような試料でも各相の結晶構造の精密構造解析を行うことができる解析である。リートベルト法は理想的な結晶構造モデルを用いて XRD パターンをシミュレートし、実験で得られた XRD パターンと計算から得られた XRD パターンの残差が最小になるように格子定数や結晶構造因子など様々なパラメータを最適化する手法である。この解析により不純物の正確な同定や、精密な構造解析をすることができ、格子定数の変化を議論する際などに有効な手法である。

## 2-5 ZEM による熱電性能測定

本研究で、電気抵抗率の温度依存性測定およびゼーベック係数の温度依存性測定は熱電特性測定装置 ZEM-3 を用いて行った。ZEM-3 の内部構造の概略図を以下に示す。

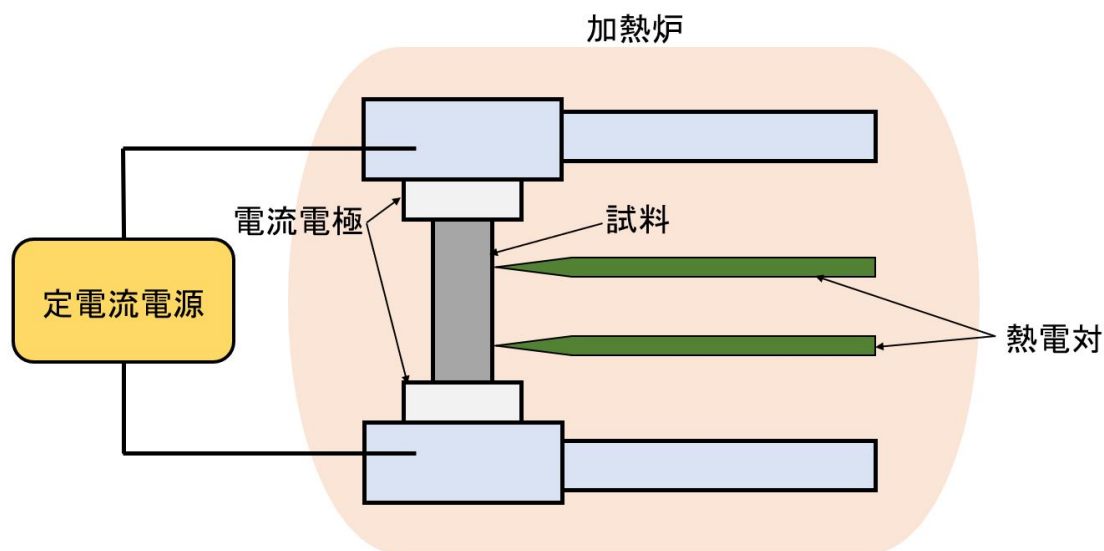


図 2.4 ZEM の内部構造の模式図

測定の原理は以下の通りである。

抵抗率は四端子法によって測定される。試料両端から直流電流を流し、試料側面の 2 つの端子で電圧を測定することで四端子法による測定を実現している。

一方でゼーベック係数の測定である。

試料両端の端子間で試料内に温度差を与え、側面の端子で熱起電力を測定することでゼーベック係数の測定を行なっている。

## 2-6 熱伝導率測定

熱伝導率測定はアドバンス理工社製 TC-1200 を使用した。

測定原理は以下の通りである。

この装置はレーザーフラッシュ法による熱拡散係数測定を行う。ペレット状に成形してある試料の片面にカーボンを一様になるように塗り、もう一方の面にレーザーを照射する。レーザーによる熱が試料中を伝わりカーボンを塗った面からの黒体放射が発生するため、その信号を読み取ることで熱拡散係数の測定を行う。熱伝導率の導出は熱拡散係数に試料の密度、および比熱をかけて算出した。ここで使用した比熱の値は *Dulong–Petit* の関係式を用いて導出したものである。

## 第 3 章 結果と考察

### 3-1 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$ の実験結果

### 3-1-1XRD による結晶構造解析結果

図 3.1.1 は  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$  の  $x = 0-0.2$  までの XRD 測定結果を示している。 $x=0.1$  に関して、母物質である  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  の X 線回折パターンと類似しているパターンが得られたため、 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  構造の相が主相である。一方で  $x = 0.2$  では  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  型の相は得られたが、不純物の発生量が大きいため合成不可能であるとみなした。

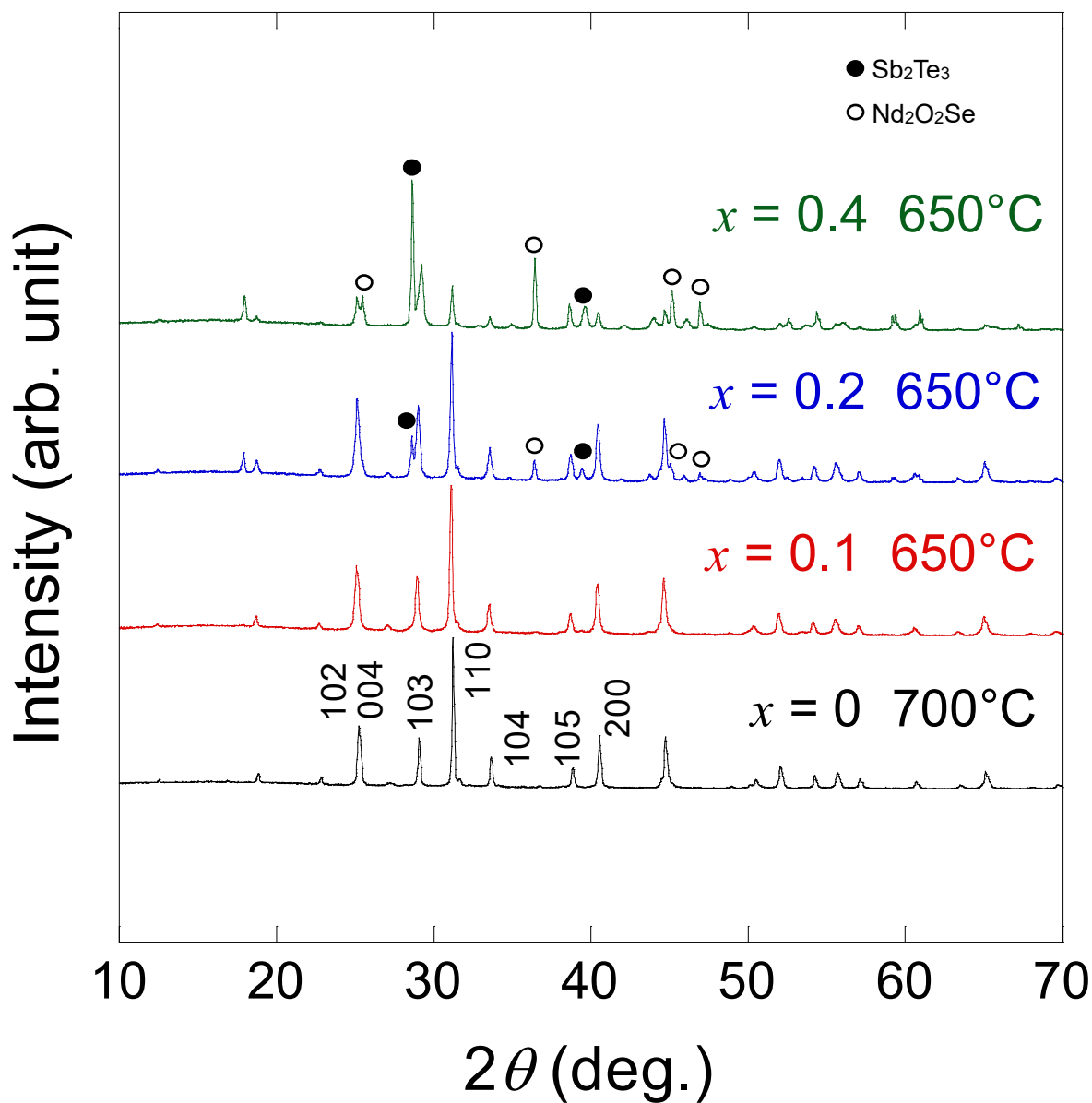


図 3.1.1  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0-0.4$ )の粉末 X 線回折結果

記号の付いているピークは、不純物のピークである。不純物相は  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  が大量に発生した。不純物相を除去するためにボールミルを用いた合成や焼成温度、焼成時間の変更などを行って合成を行ったが図を見ると、不純物相は除去できなかった。

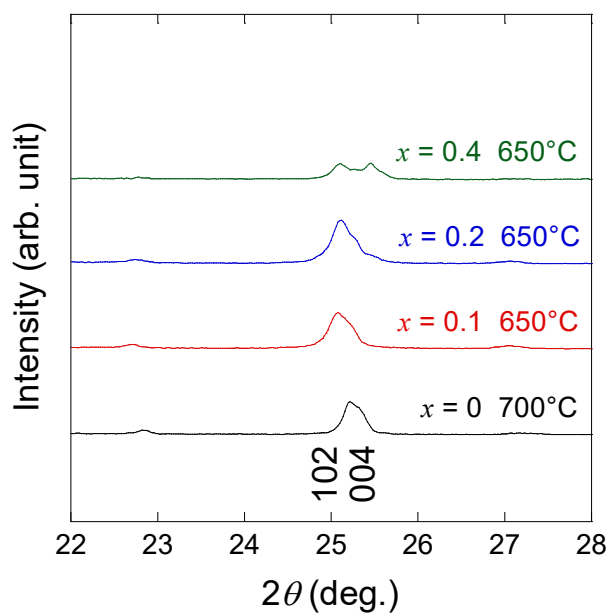


図 3.1.2  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x=0-0.4$ )の粉末 X 線回折結果 102,004 ピーク

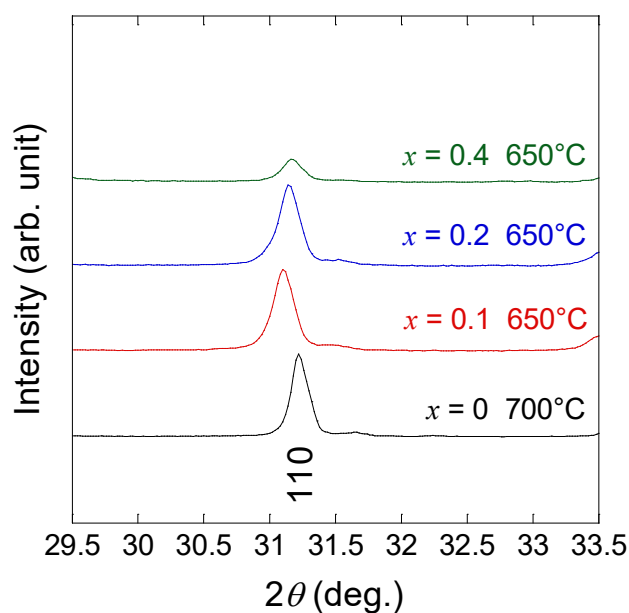


図 3.1.3  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x=0-0.4$ )の粉末 X 線回折結果 110 ピーク

004,110 ピークを見ると、Te のドーブ量を増やすと低角側にピークがシフトしていることがわかる。これより Te がドーブされていると考えられる。以上のデータより、Te ドープをしたことで  $a,c$  軸長ともに低角側へのシフトが確認できた。Se と Te のイオン半径を比較すると Te のイオン半径の方が大きいため、格子定数の増大は Te ドープ量の増加との関連性に矛盾しない。

SbSe<sub>2</sub>系の結晶構造は正方晶である。したがって Te ドープした  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$  の結晶構造も正方晶  $P4/nmm$  である可能性が高い。



3-1-2 熱電性能測定

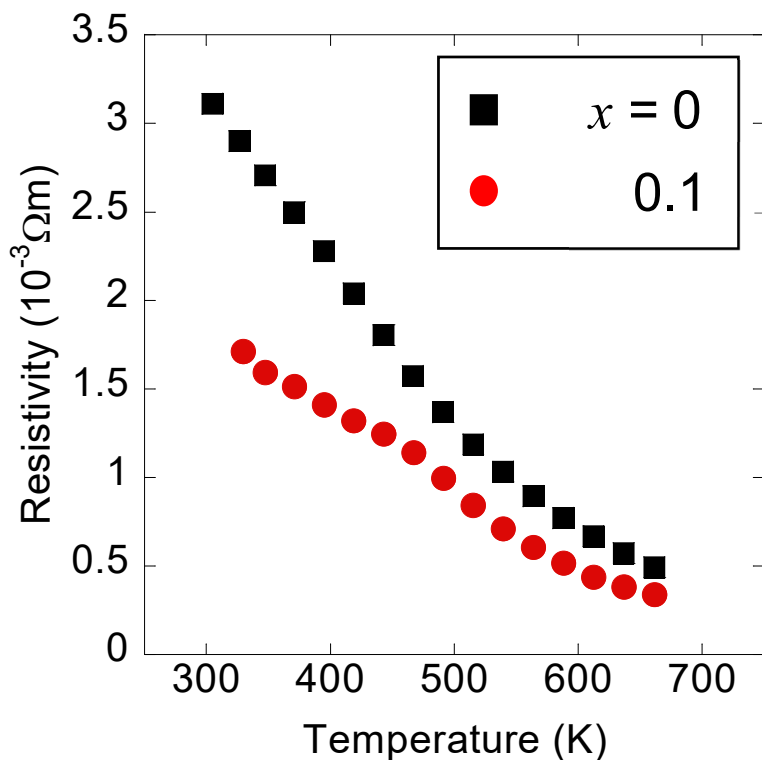


図 3.1.4  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{1.9}\text{Te}_{0.1}$  の抵抗率の温度依存性

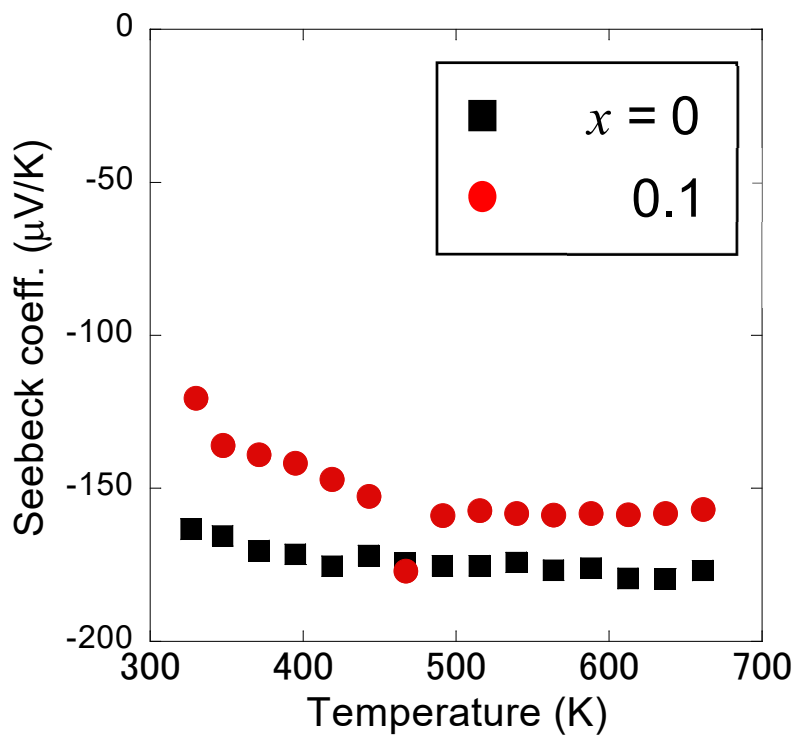


図 3.1.5  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{1.9}\text{Te}_{0.1}$  のゼーベック係数の温度依存性

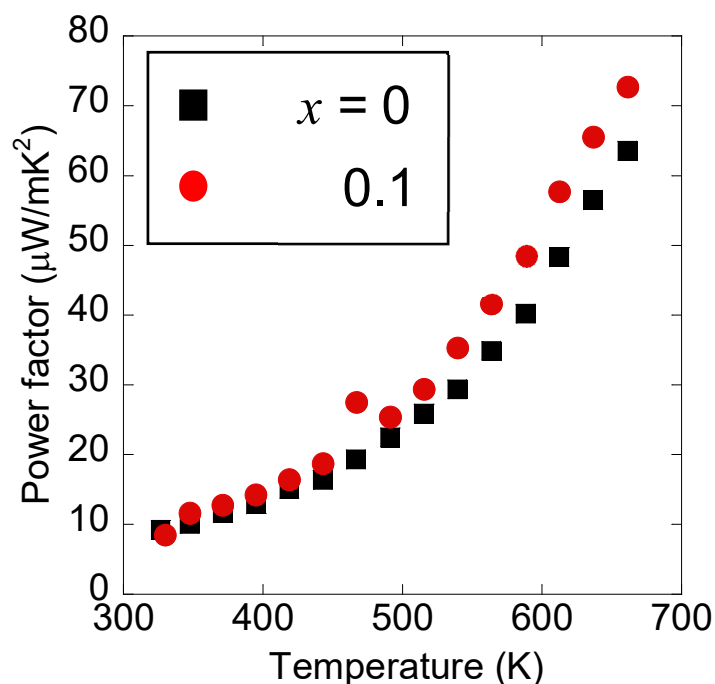


図 3.1.6  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{1.9}\text{Te}_{0.1}$  の Power factor の温度依存性

上図は熱電性能測定の結果である。 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$  について高温領域での抵抗、ゼーベック係数、電力因子を測定した。

図 3.1.4 は電気抵抗率の高温領域での温度依存性を示している。Te ドープ量の増大に伴い、電気抵抗率の低下を確認することができる。これは電気伝導相内における面内化学圧力が増大したことで原子間距離が縮小し、電気伝導相内の原子の軌道混成率が増大したことによって生じたものと考えられる。この結果より、Ch サイト置換による面内化学圧力の増加は電気抵抗率を低下させ熱電性能向上に有効であることがわかる。よって Ch サイトに対する Te 置換方法の探索が今後の課題である。

図 3.1.5 は高温領域でのゼーベック係数の温度依存性を示している。S の値が負であるから、熱電性能測定をしたすべての試料が n 型であることを示している。Te 量の増大にともない、ゼーベック係数の絶対値の減少が確認できる。Te ドープ量の増大にともないエネルギーバンド構造の変化が起きたとは考えにくく、試料内の Se 元素の欠損などによってキャリアがドープされ、結果的にゼーベック係数の絶対値の減少に繋がったと考えているが正確な原因は不明である。

図 3.1.6 は PF の高温領域での温度依存性を示している。Te ドープ量の増大により電気抵抗率の減少が確認できたものの、ゼーベック係数の絶対値の減少の影響により PF の値はノンドープ試料と同程度の値となった。

## 3-2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$ の実験結果

3-2-1XRD による結晶構造解析結果

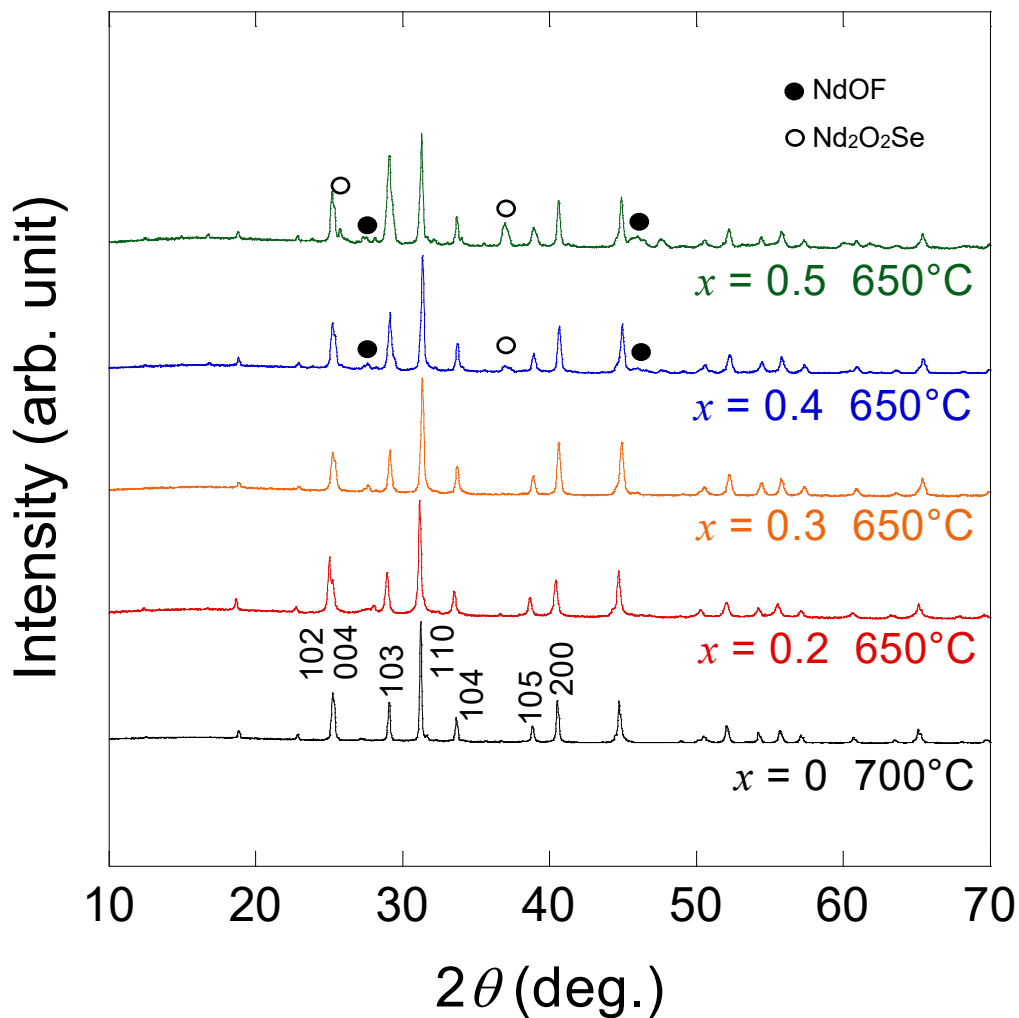


図 3.2.1  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  ( $x=0-0.5$ )の粉末 X 線回折結果

図 3.2.1 は  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  の  $x=0-0.5$  までの XRD 測定結果を示している。 $x=0-0.4$  に関して、母物質である  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  の X 線回折パターンと類似しているパターンが得られたため、 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  構造の相が主相である。一方で  $x=0.5$  では  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  型の相は得られたが、不純物の発生量が大きいため合成不可能であるとみなした。

記号の付いているピークは、不純物のピークである。不純物相を除去するために様々な焼成条件で合成を行ったが、結果的に不純物相は除去できなかった。

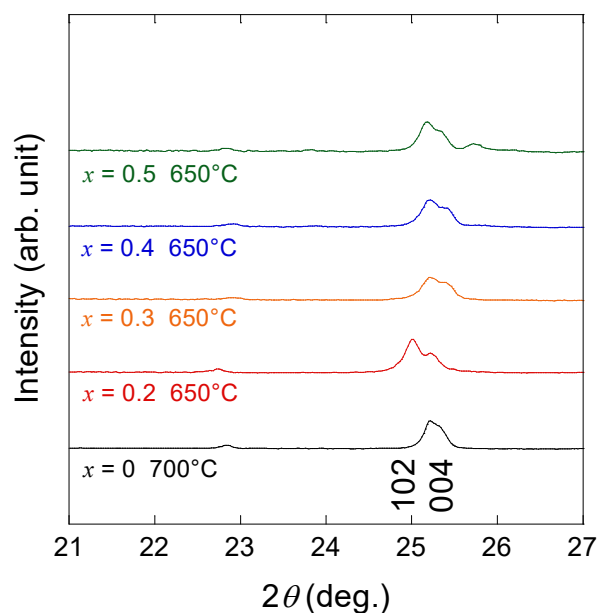


図 3.2.2  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  ( $x = 0-0.5$ )の粉末 X 線回折結果 102,004 ピーク

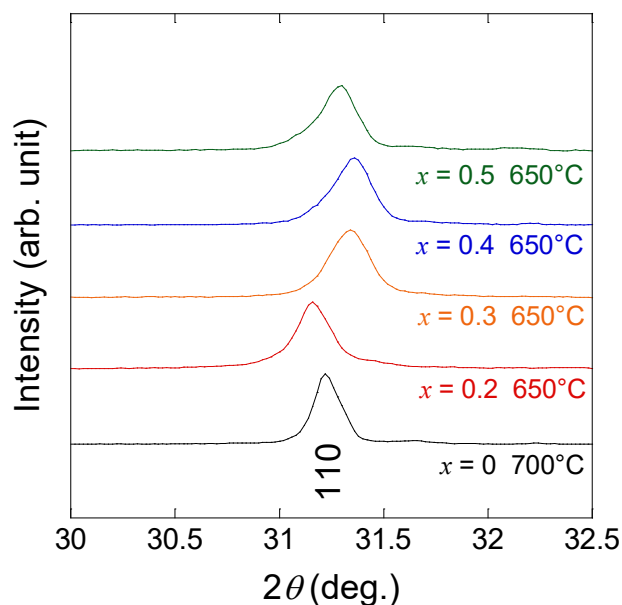


図 3.2.3  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  ( $x = 0-0.5$ )の粉末 X 線回折結果 110 ピーク

004,110 ピークを見ると、Gd のドーブ量を増やすと高角側にピークがシフトしていることがわかる。以上のデータから Gd ドーブをしたことで  $a,c$  軸長ともに高角側へのシフトが確認できた。Nd と Gd のイオン半径を比較すると Gd のイオン半径の方が小さいため、格子定数の収縮は Gd ドーブ量の増加との関連性に矛盾しない。これらの情報により Gd ドーブが成功しているといえる。

$\text{SbSe}_2$  系の結晶構造は正方晶である。したがって Gd ドーブした  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  の結晶構造も正方晶  $P4/nmm$  である可能性が高い。

3-2-2 熱電性能測定

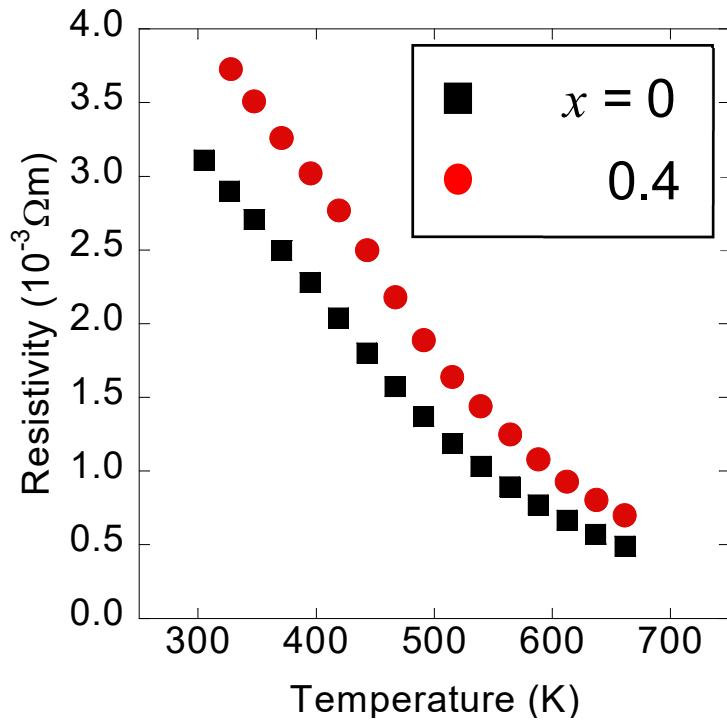


図 3.2.4  $\text{Nd}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  の抵抗率の温度依存性

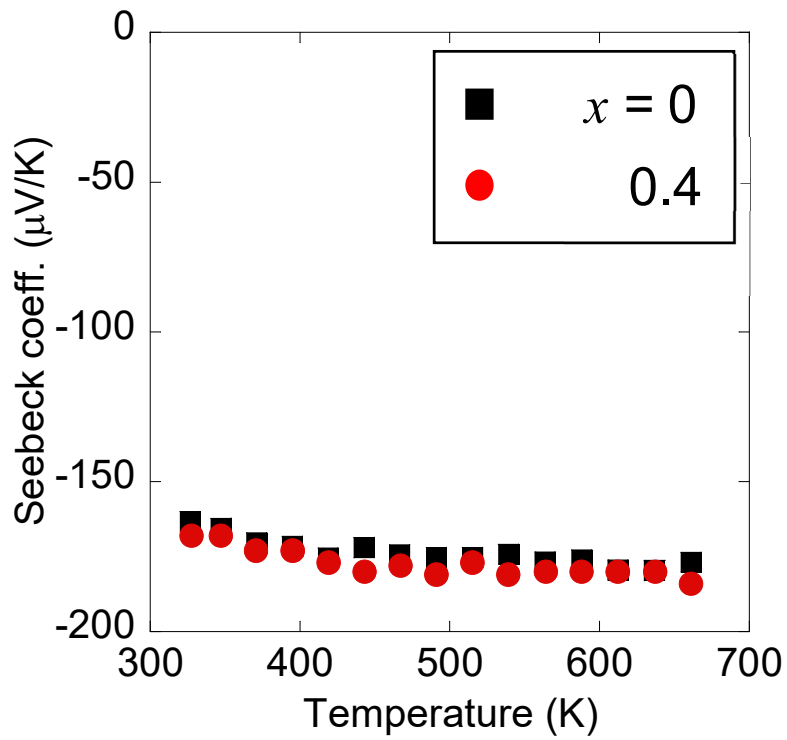


図 3.2.5  $\text{Nd}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  のゼーベック係数の温度依存性

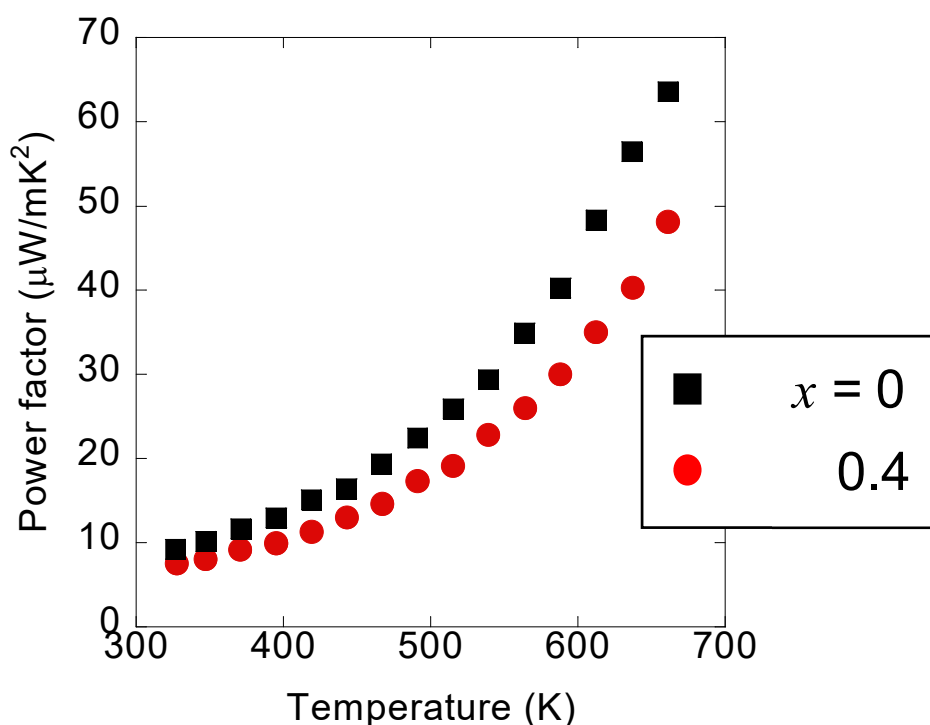


図 3.2.6  $\text{Nd}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  の Power factor の温度依存性

上図は熱電性能測定の結果である。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  について高温領域での抵抗、ゼーベック係数、電力因子を測定した。

図 3.2.4 は電気抵抗率の高温領域での温度依存性を示している。Gd ドープ量の増大に伴い、電気抵抗率の増加を確認することができる。想定ではブロック層における格子定数を収縮させたため、電気伝導層の原子間距離も収縮し、結果的に電気伝導率の増大が確認できると考えていたため、予想と反する結果となった。この結果より、RE サイトの置換は必ずしも面内化学圧力を増大させ、電気抵抗率を低下させることができるわけではないことがわかる。しかし RE サイト置換は電気抵抗率を減少させることが他の  $\text{PnCh}_2$  系の一部試料で報告されているため、今後考察すべき課題であるといえる。

図 3.2.5 は高温領域でのゼーベック係数の温度依存性を示している。S の値が負であるから、熱電性能測定をしたすべての試料が n 型であることを示している。Gd ドープ量が増大したものの、ゼーベック係数の絶対値の大きさに変化は確認できなかった。Gd ドープによってキャリア密度に変化は起こらないはずであるので、ゼーベック係数のふるまいは妥当な結果であると言える。

図 3.2.6 は PF の高温領域での温度依存性を示している。Gd ドープ量の増大により電気抵抗率の増大が発生したことに加え、ゼーベック係数の絶対値に変化がなかったため PF の値はノンドープ試料に比べて小さくなってしまった。

### 3-3 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$ の実験結果



### 3-3-1 XRD による結晶構造解析結果

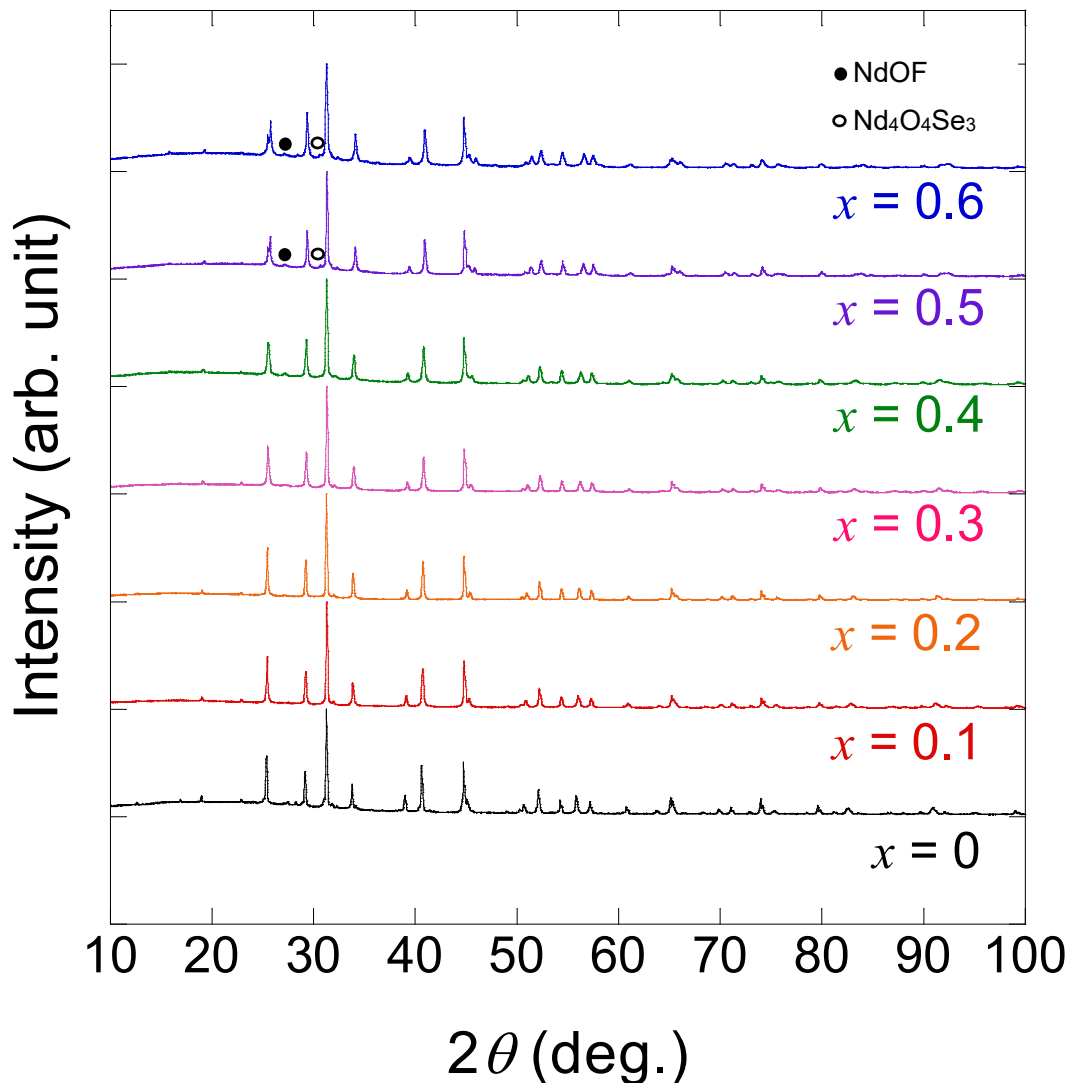


図 3.3.1  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0-0.6$ )の粉末 X 線回折結果

図は  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  の  $x=0-0.6$  までの XRD 測定結果を示している。測定は実験室内の XRD である Miniflex を用いて行った。 $x=0-0.6$  に関して、母物質である  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  の X 線回折パターンと類似しているパターンが得られたため、 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  構造の相が主相である。一方で  $x = 0.7-1$  では  $\text{SbSe}_2$  型の相が得られたが、大量の不純物が発生し合成は不可能であると結論づけた。

記号の付いているピークは、不純物のピークである。発生した不純物は NdOF, Nd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> であり、NdOF はすべての試料でほぼ同程度の量が発生し、Nd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> は As ドープ量が 50% 以上の時発生した。また As ドープ量が 70% の時 Nd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> が大量に発生した。不純物相が主相に対して占める割合は  $x = 0.6$  の時点で 5% 以下であった。不純物相を除去するためにボールミルを使用した合成や、高圧合成および焼成温度の変更など様々な方法で合成を試みたが、完全な不純物の除去をすることはできなかった。

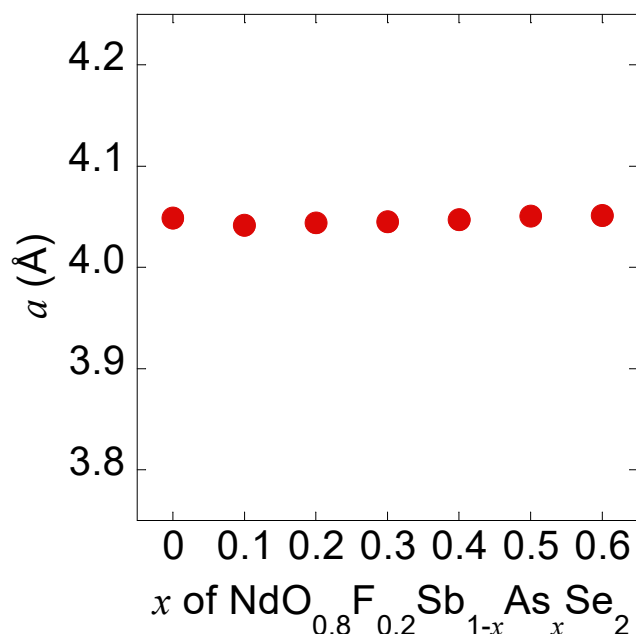


図 3.3.2 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> ( $x = 0-0.6$ ) の格子定数の  $a$  軸長

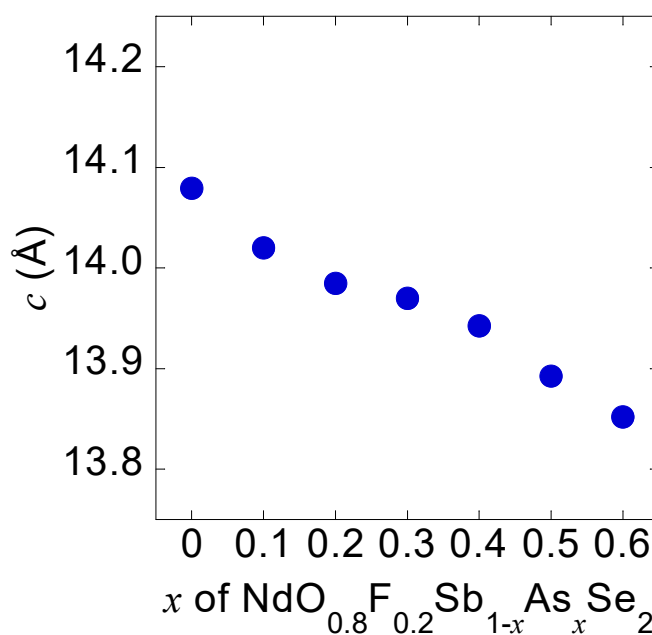


図 3.3.3 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> ( $x = 0-0.6$ ) の格子定数の  $c$  軸長

上図より、004 ピークを見ると、As のドーピング量を増やすと高角側にピークがシフトしていることがわかる。一方で 110 ピークのシフトは確認することができなかった。

以上のデータより、As ドーピングをしたことで  $a$  軸長は変化しないが、 $c$  軸長が縮小していることがわかる。Sb と As のイオン半径を比較すると As のイオン半径の方が小さいため、格子定数の収縮は As ドーピング量の増加との関連性に矛盾しない。しかし  $c$  軸長のみが収縮する理由は分かっておらず、今後の研究によってどのような構造の変化が起きているか考察する必要がある。

SbSe<sub>2</sub> 系の結晶構造は正方晶である。したがって As ドーピングした NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> の結晶構造も正方晶 P4/nmm である可能性が高い。

### 3-3-2 Rietveld 解析

リートベルト解析の結果を以下に示す。

結晶構造を正方晶 P4/nmm と仮定し解析を行った。また不純物相を NdOF 層, Nd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> 層の二層導入し、三層解析を行った。非常に良いフィッティングを行うことができ、結晶構造が正方晶であることが確認できた。

次に格子定数の評価を行った。格子定数は XRD ピークのシフトと同様に  $a$  軸長が変化せず、 $c$  軸長が収縮していることが確認できた。

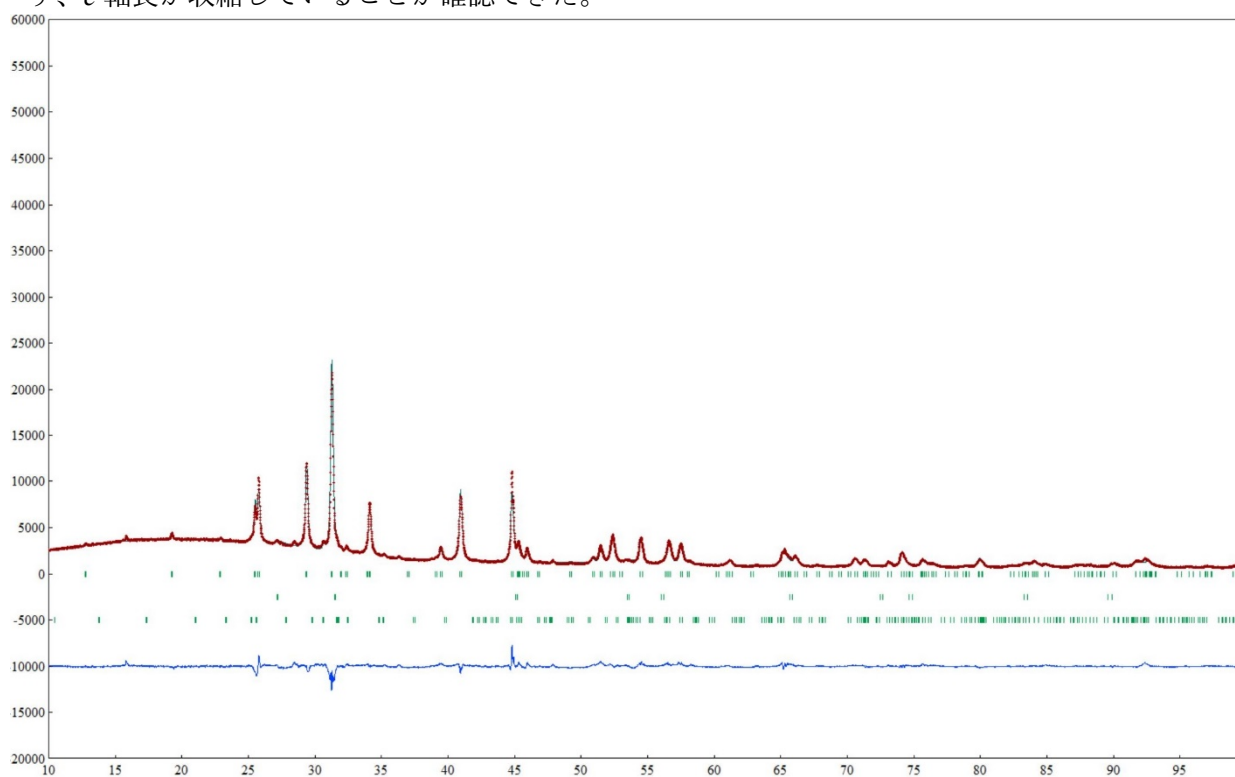


図 3.3.4 NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.4</sub>As<sub>0.6</sub>Se<sub>2</sub> のリートベルト解析結果

3-3-3 SEM-EDX

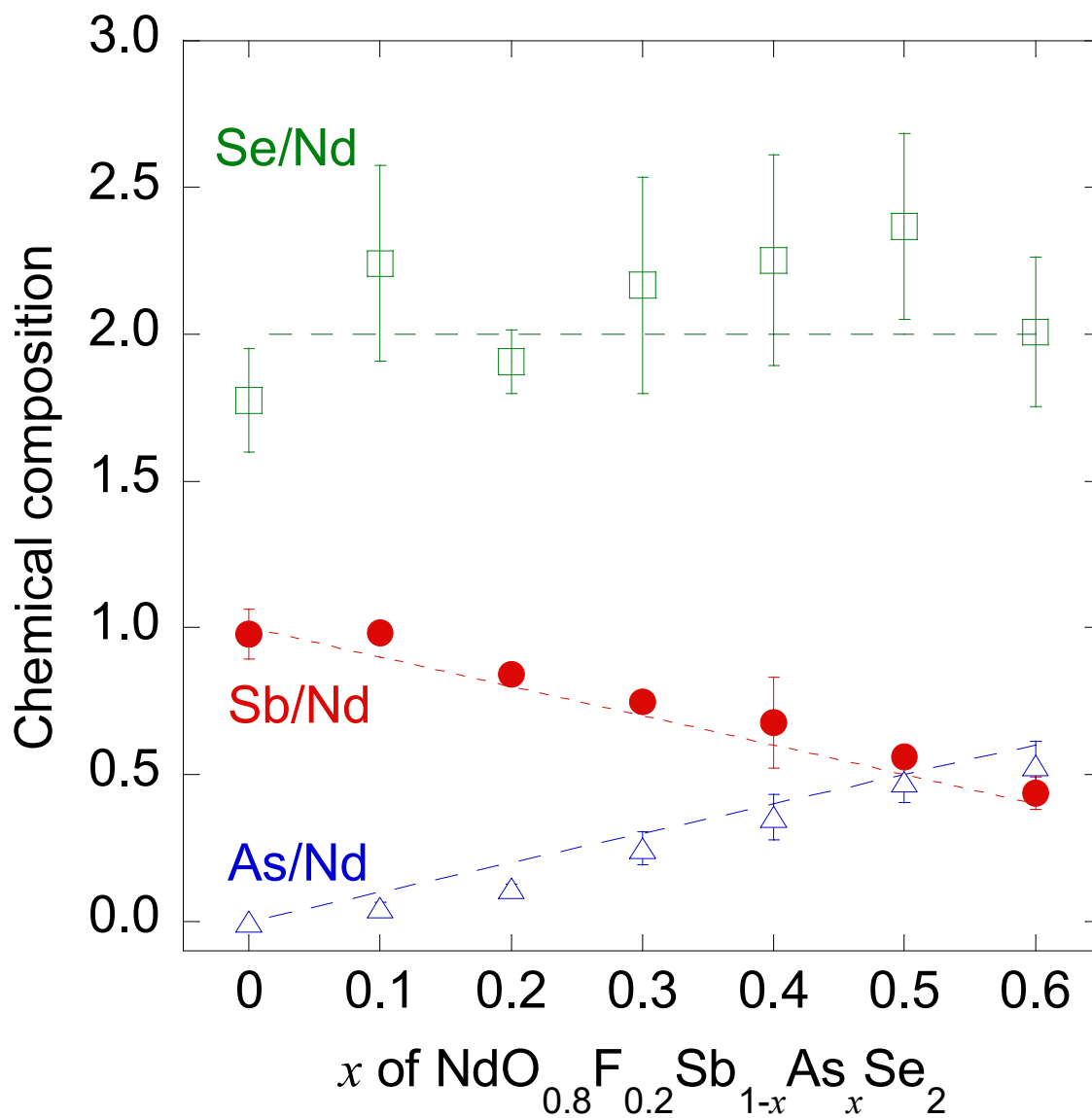


図 3.3.5  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{0.4}\text{As}_{0.6}\text{Se}_2$  ( $x = 0-0.6$ )の SEM-EDX 測定結果

図は EDX の測定結果である。点線が仕込み値であり、測定点と標準偏差がグラフ上に示してある。この結果より、 $x = 0-0.6$  のとき As をほぼ理想的な値でドーピングできていることがわかる。Se の標準偏差が大きい理由は X 線構造解析の結果から、不純物のセレン化合物が影響している可能性がある。

3-3-4 熱電性能測定

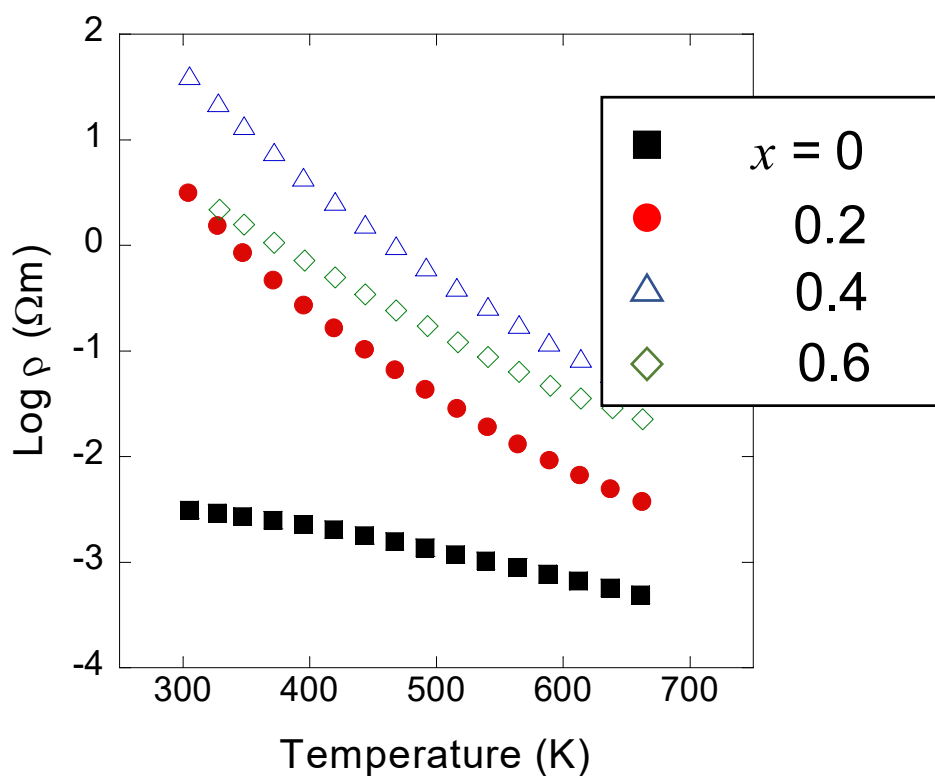


図 3.3.6  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  ( $x=0-0.6$ )の抵抗率の温度依存性

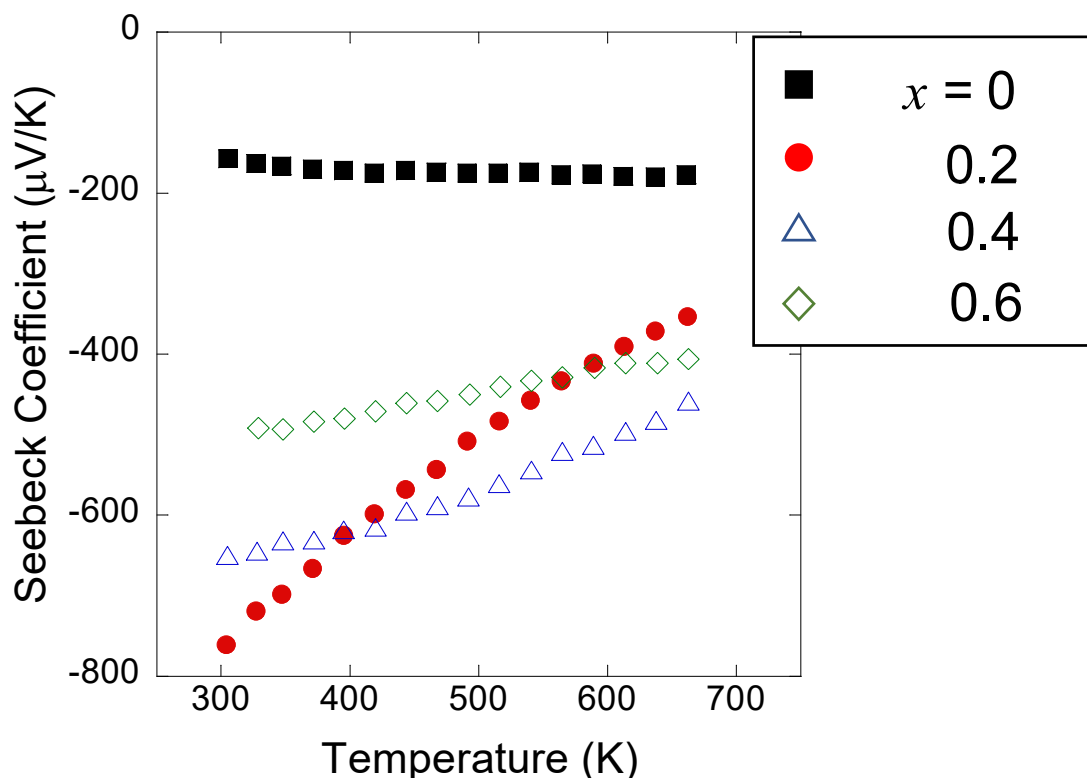


図 3.3.7  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  ( $x=0-0.6$ )のゼーベック係数の温度依存性

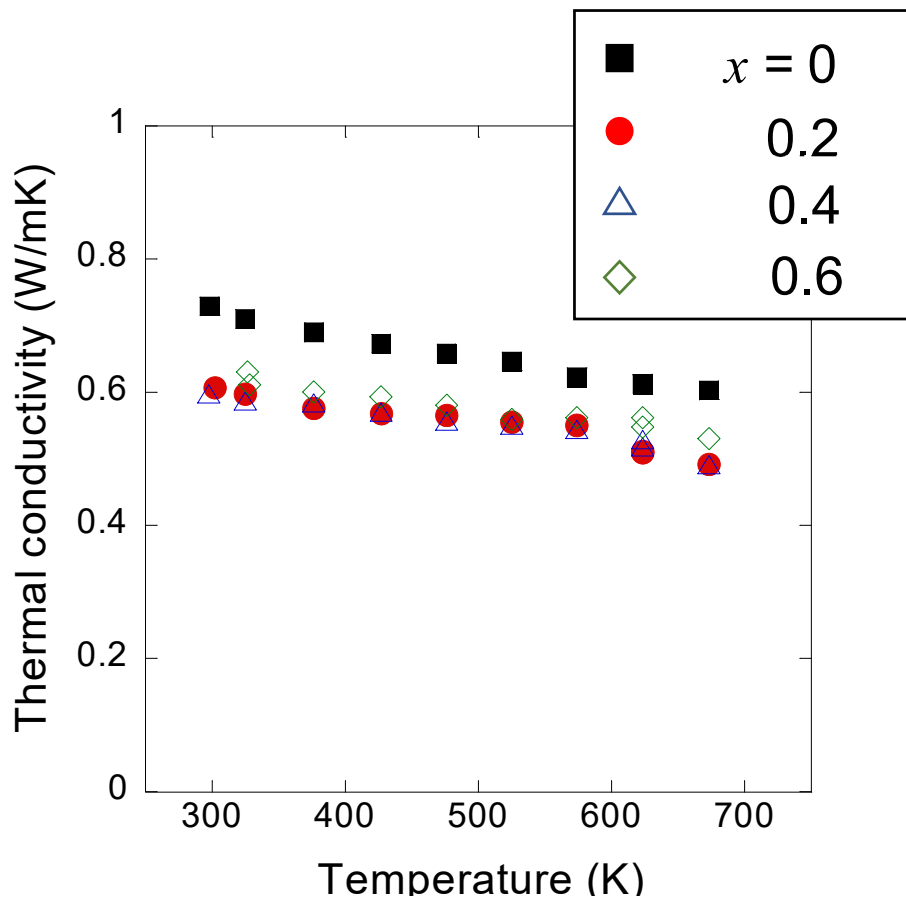


図 3.3.8  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0-0.6$ ) の熱伝導率の温度依存性

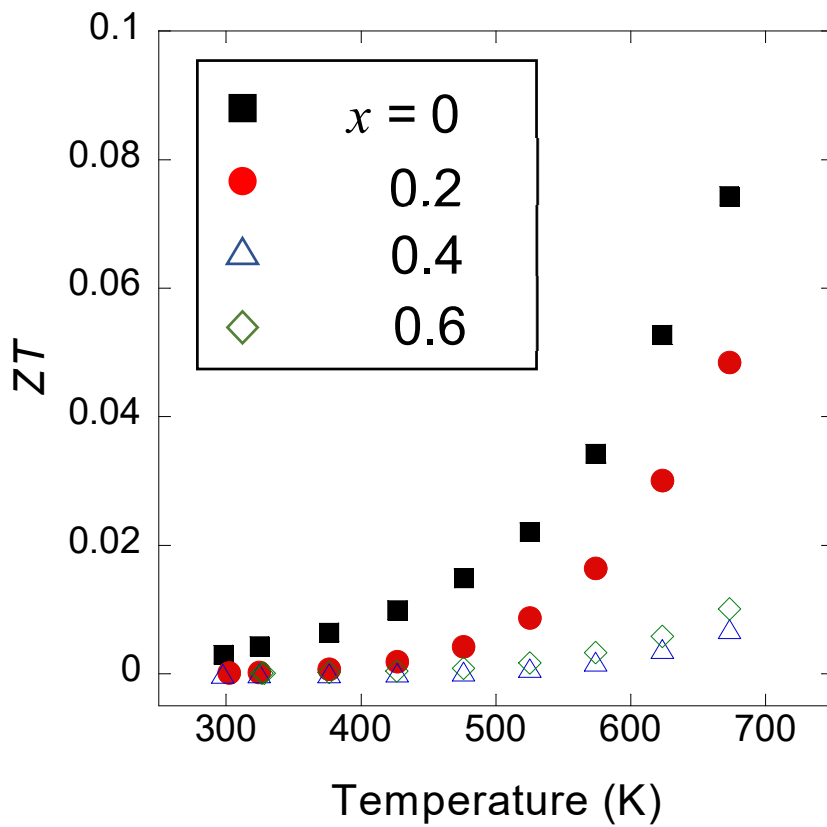


図 3.3.9  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0-0.6$ ) の  $ZT$  の温度依存性

上図は熱電性能測定の結果である。NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>について高温領域での抵抗、ゼーベック係数、電力因子を測定した。

図 3.3.6 は電気抵抗の温度依存性を示している。母物質である NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2</sub> は半導体的な振る舞いを見せていたが、As ドープ量を増やすにつれ電気抵抗の値が上昇した。この抵抗率の上昇は非常に大きく、理論予測に反し熱電性能を大きく低下させてしまう結果となった。

図 3.3.7 はゼーベック係数の温度依存性を示している。S の値が負であるから、熱電性能測定をしたすべての試料が n 型であることを示している。また S の絶対値は As ドープ後から非常に大きくなっている。この変化は理論的に示された指針の通り、熱電性能を向上させることができた。

図 3.3.8 は熱伝導率の温度依存性を示している。母物質である NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>SbSe<sub>2</sub> の値と比べると、As ドープ後に熱伝導率が大きく低下していることがわかる。この熱伝導率の低下は固溶体効果によるのもだと考えられる。この熱伝導率の値は実用化されている熱電材料に匹敵する低さである。

図 3.3.9 は無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性を示している。ゼーベック係数及び熱伝導率はノンドープ試料と比べて性能を向上することができたが、一方で電気抵抗率の上昇が非常に大きかったため、結果的に  $ZT$  の値は大幅に小さくなってしまった。上記の結果からも電気抵抗率を減少させることが大きな課題であるが、キャリアドープを行っているにも関わらず電気抵抗率が大きく上昇した原因が判明していないため、この原因を調査していくべきであると考えている。

### 3-3-5 As 置換試料における熱伝導率の異常なふるまい

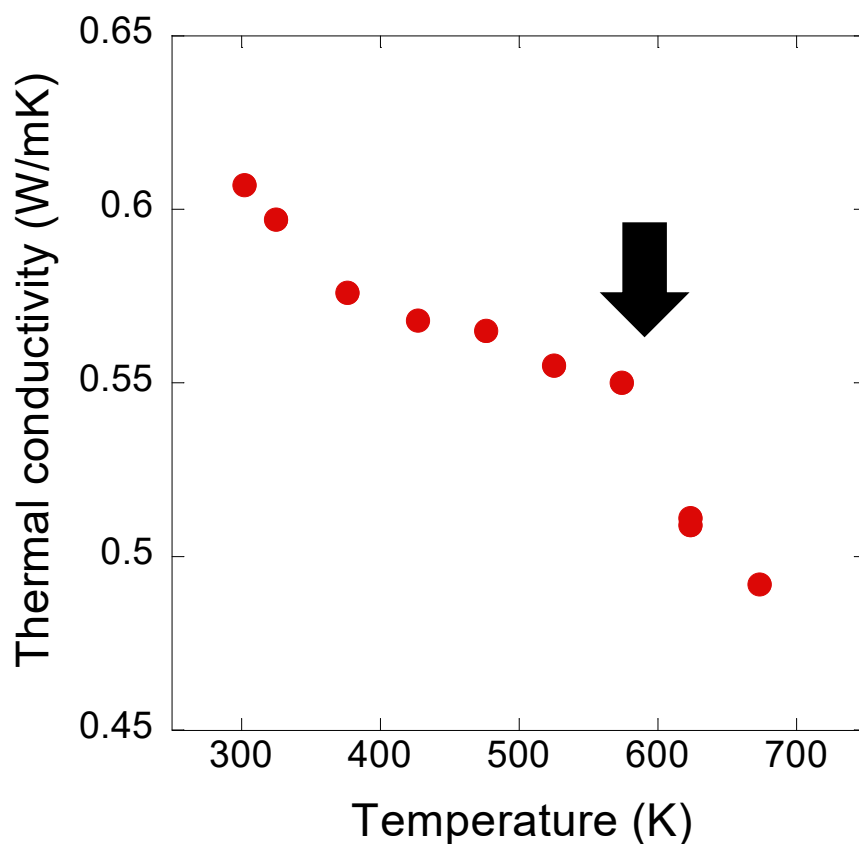


図 3.3.10  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}\text{As}_{0.2}\text{Se}_2$  の熱伝導率の温度依存性

As 置換試料の熱伝導率の温度依存性のグラフを詳細に見ると、600K 付近で熱伝導率が大きく減少していることがわかる。特に As20%置換試料ではこのふるまいが強く表れていることが確認でき、また温度上昇時、下降時のどちらにおいてもこのふるまいが確認できたため Spring-8 において詳細な測定を行い、As20%置換試料の結晶構造の温度依存性を測定した放射光 XRD データを、リートベルト解析を用いて精密に解析した。



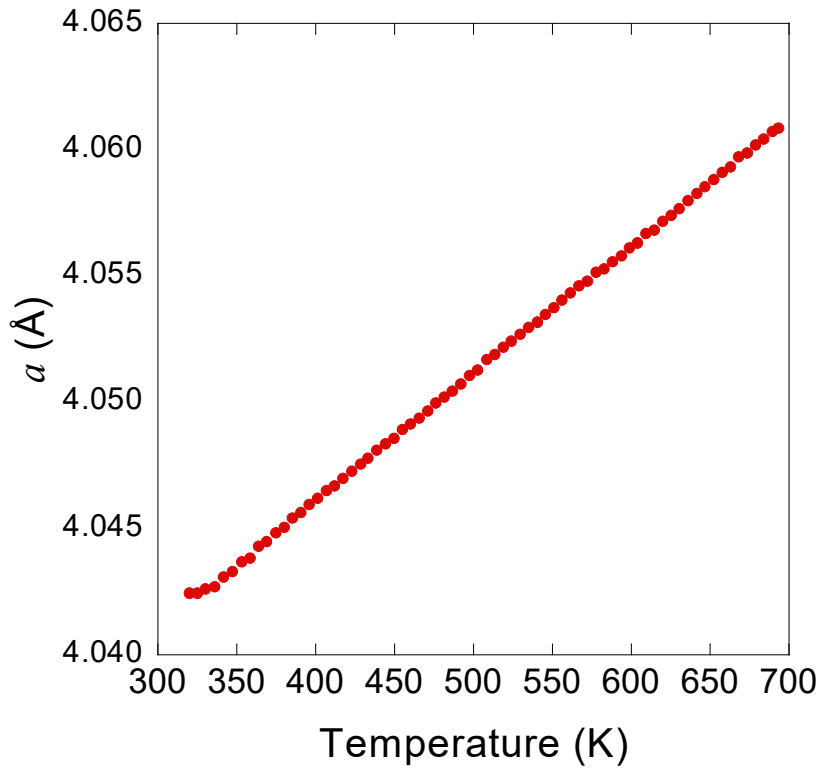


図 3.3.11  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}\text{As}_{0.2}\text{Se}_2$  の格子定数の  $a$  軸長の温度依存性

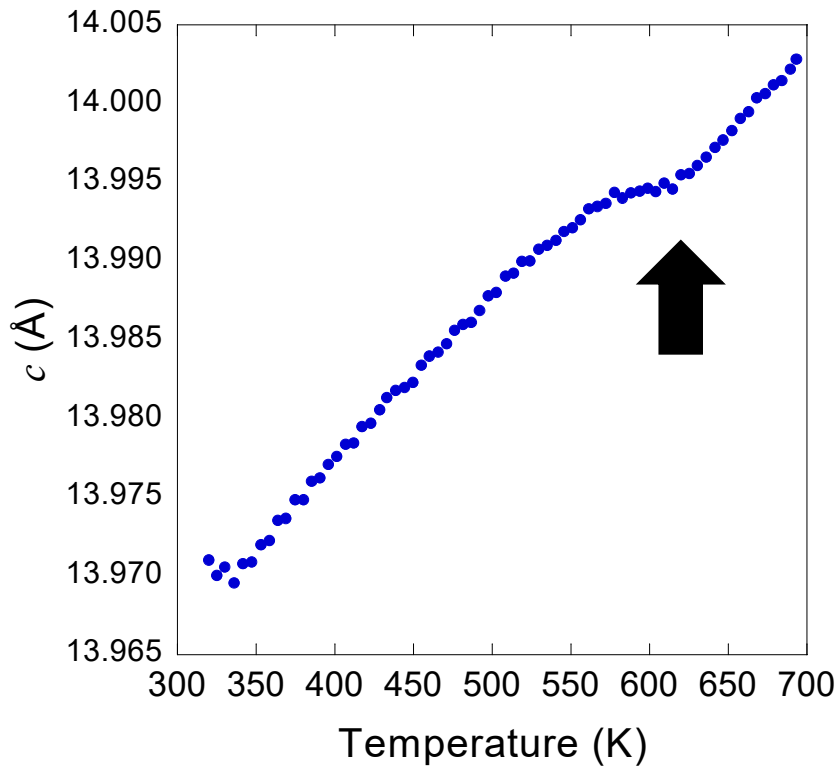


図 3.3.12  $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}\text{As}_{0.2}\text{Se}_2$  の格子定数の  $c$  軸長の温度依存性

以下は試料の格子定数の温度依存性を表したグラフである。結晶の格子定数は熱膨張により温度上昇に伴い大きくなることが予想される。実際格子定数の  $a$  軸長は温度上昇にもなって一定の速度で大きくなっていることがわかる。一方で格子定数の  $c$  軸長の温度依存性を見ると、熱伝導率で異常なふるまいが確認できた 600K 付近において、格子定数の増加量が減少していることが確認できた。また測定後室温付近まで温度を下げたあとの格子定数が測定前の格子定数とほぼ一致した。

この結果より、600K 付近における熱伝導率の温度依存性の異常なふるまいは結晶構造における 600K 付近の格子定数の増大量の変化が関連していると考えられる。またこの現象はこの As20%置換試料内における構造相転移の可能性を示唆しており、理論計算が実験結果と一致しない理由の一つになりうると考えられるので、より詳細な解析が必要であるといえる。

### 3-3-6 原子間距離および結合角の解析

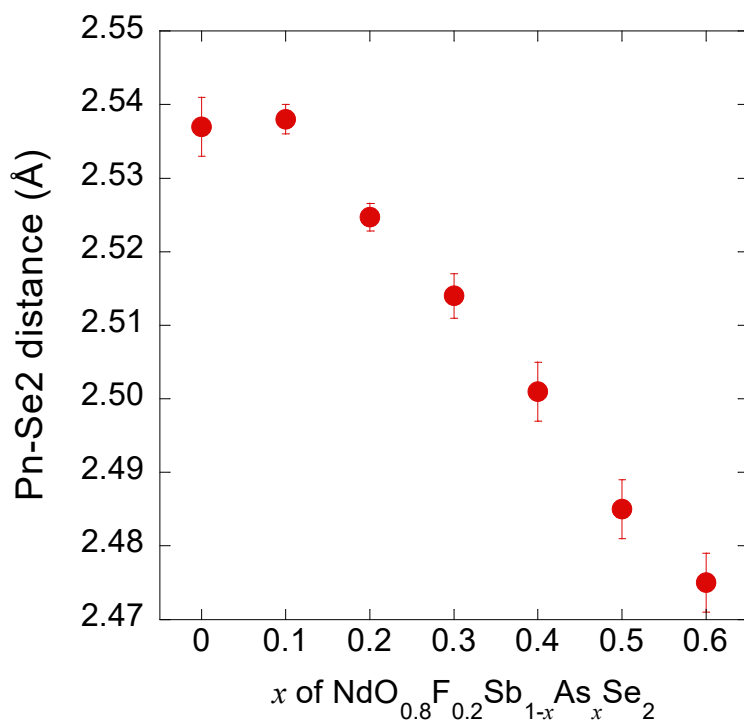


図 3.3.13(a) Pn-Se2 間の原子間距離

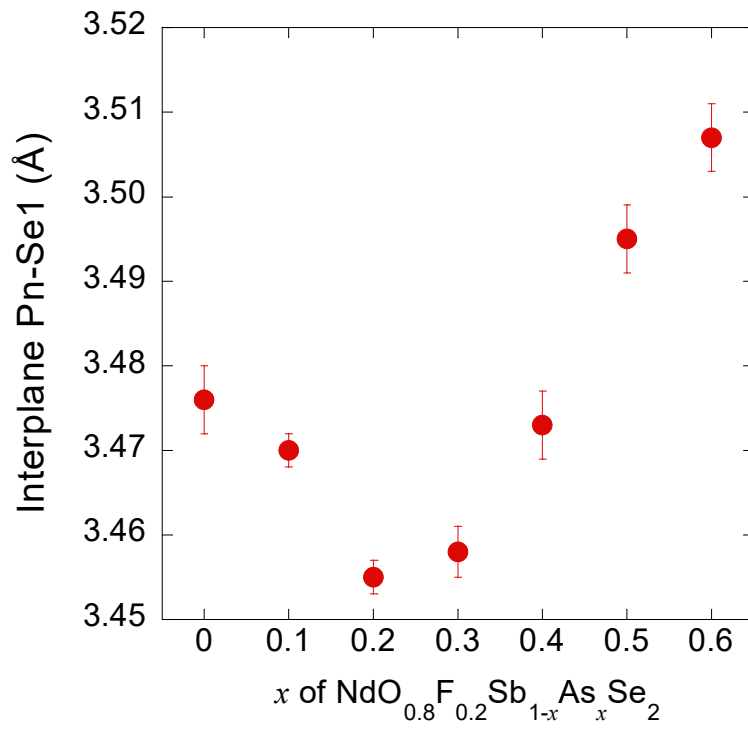


図 3.3.13(b) 面間の Pn-Se1 間の原子間距離

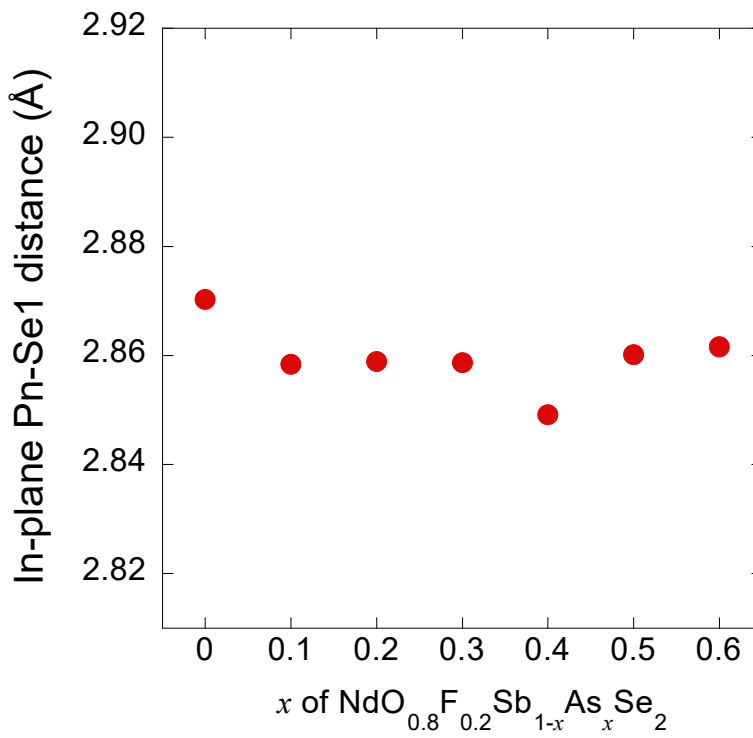


図 3.3.13(c) 面内の Pn-Se1 間の原子間距離

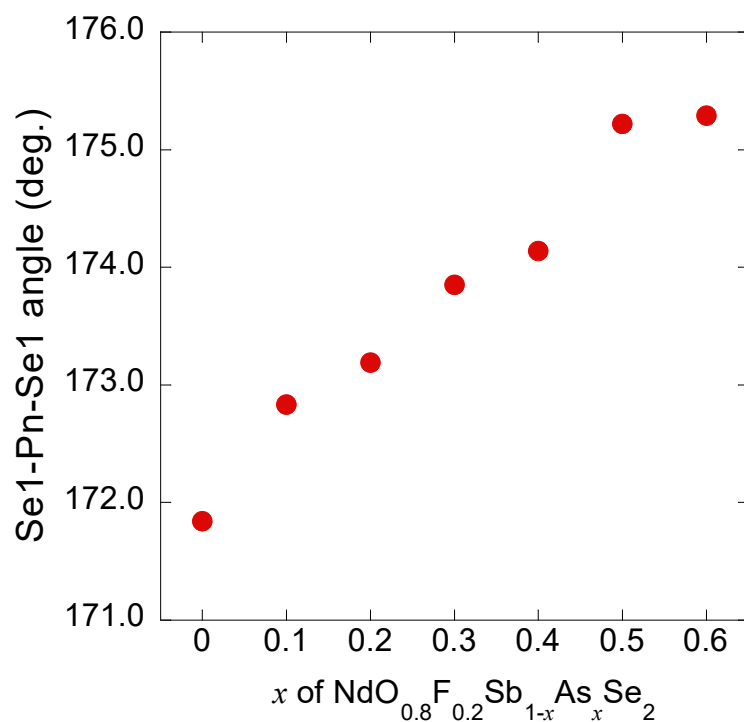


図 3.3.13(d) Se1-Pn-Se1 間の原子間距離

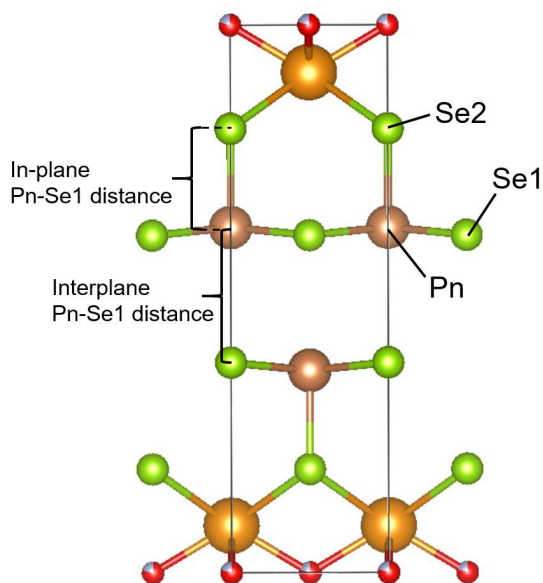


図 3.3.13(e) 原子間距離の説明図

上図は試料の原子間距離および結合角の As ドープ量依存性を示している。以上の結果からも As ドープ試料の格子定数の  $a$  軸長が一定かつ  $c$  軸長が収縮していることを確認することができる。一方で図 3.3.13(b)を見ると、 $x=0-0.2$  まで原子間距離が減少しているが、 $x=0.2-0.3$  の付近で原子間距離が増大し始めている。この結果がどのように物性に影響しているのかを解明することが現段階ではできていないが、熱伝導率の異常なふるまいが強く表れた  $x=0.2$  付近でこのような現象が確認できたのは非常に興味深いと考えている。

## 第4章 まとめと今後の展望

#### 4-1 Te 置換

$\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x=0-0.1$ )の合成に成功した。 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$ のSeサイトにTeをドーピングしたことで、 $a,c$ 軸長が大きく増大した。X線構造解析の結果から $x=0.1$ のとき少量の不純物が存在し、 $x=0.2$ 以上のドーピング量では大量の不純物が発生したことが確認できた。熱電性能測定により、 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_{2-x}\text{Te}_x$ はn型であり、半導体的な振る舞いを示す試料であることがわかった。また熱電性能は、Teドーピングによりゼーベック係数の絶対値が小さくなってしまった一方、電気抵抗率がTeドーピング量を増やすにつれ小さくなり、結果的にPFはノンドーピング試料と同程度の値となった。

#### 4-2 Gd 置換

$\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$  ( $x=0-0.4$ )の合成に成功した。 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$ のNdサイトにGdをドーピングしたことで、 $a,c$ 軸長の収縮が確認できた。X線構造解析の結果から $x=0.5$ のとき不純物の発生が確認できた。熱電性能測定により、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$ はn型であり、半導体的な振る舞いを示す試料であることがわかった。また熱電性能は、Gdドーピングによりゼーベック係数の絶対値は変化しなかったが、電気抵抗率がGdドーピング量を増やすにつれ増大し、結果的にPFはノンドーピング試料より小さくなってしまった。電気抵抗率の上昇は予想と異なっており、今後の研究で解決すべき課題である。

#### 4-3 As 置換

$\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$  ( $x=0-0.6$ )の合成に成功した。 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{SbSe}_2$ のSbサイトにAsをドーピングすることで、 $c$ 軸が大きく縮小するが $a$ 軸に変化はない。X線構造解析の結果から少量の不純物が存在し、EDXによる分析の際、Se/Ndの標準偏差に影響を与えていると考えられる。一方でEDXのモル濃度比分析結果は理想的な比率に近い値であった。熱電性能測定により、 $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$ はn型であり、半導体的な振る舞いを示す試料であることがわかった。また熱電性能は、Asドーピングによりゼーベック係数の絶対値は大きくなったが、電気抵抗率がAsドーピング量を増やすにつれ大きくなり、結果的にPFの低下に繋がった。熱伝導率の値は実用化されている熱電材料と同程度の値であったが、無次元性能指数 $ZT$ はPFの低下により非常に小さな値となった。

第一原理計算から導出されたエネルギーバンド構造から、 $\text{AsSe}_2$ 系は熱電性能の向上が予想されている試料であった。特に $ZT$ に関しては高温領域で2.5に達するという予想がなされていたため、今回の研究における熱電性能の低下という結果は予想と反しており、今回得られたデータの中で実験結果と理論予測の違いが大きいのは電気抵抗率であることがわかる。

As 置換試料における熱伝導率の温度依存性が 600K 付近において異常なふるまいを持つため、SPrnig-8 において温度を変化させながら放射光 X 線構造解析を行い、リートベルト法により精密な構造解析を行った。この解析の結果から、格子定数の  $c$  軸長の温度依存性にも 600K 付近において異常が確認できたため、結晶構造の温度依存性の異常が熱伝導率の温度依存性の異常と関連している可能性があることが確認できた。また構造相転移の可能性のあることを考察した。

600K 付近で熱伝導率に異常があったにもかかわらず、電気抵抗率およびゼーベック係数に異常が現れなかったことから格子定数と電気抵抗率、ゼーベック係数には関連性がないことがわかる。仮に格子定数になんらかの関連性があるならば、熱伝導率と同様に 600K 付近に異常な振る舞いが発生するはずである。

#### 4-4 今後の研究

本研究では As 置換試料に関して、理論的計算により導出された層状化合物  $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{PnCh}_2$  の熱電性能向上指針に従って合成および熱電性能測定を行ったが、実験結果では熱電性能は低下するというデータが得られた。また今回合成した As 置換試料は O サイトを F で 20%置換することによりキャリアドーピングが十分に行われているはずであるにもかかわらず、抵抗率の温度依存性が半導体的な挙動を示し、加えて抵抗率の値は絶縁体と言えるほど大きい抵抗率を持つという結果となった。

以上より層状化合物  $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{PnCh}_2$  において、理論予測に反して抵抗率が上昇してしまう理由、およびキャリアドーピングが行われているにもかかわらず抵抗率の温度依存性が半導体的な挙動を示す理由を解明することを、熱電性能向上にとって非常に重要であるといえる。これらの理由を、引き続き層状化合物  $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{PnCh}_2$  に対する元素置換を行い結晶構造の詳細な解析をすることで解明していくことが今後の研究方針となる。

## 第 5 章 参考文献



- [1] G. D. Mahan: Solid State Physics, 51(1998), 81-157.
- [2] G.J. Snyder and E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, Nat. Mater. 7, 105 (2008).
- [3] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura, Phys. Rev. B 86, 220510(R) (2012).
- [4] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 114725 (2012).
- [5] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 47, 12727-31(1993).
- [6] K. Takahara, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh and I. Terasaki, Phys. Rev. B, 61, 12551-55(2000).
- [7] Y. Mizuguchi, A. Nishida, A. Omachi, and O. Miura, Cog. Phys. 3, 1156281 (2016).
- [8] M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, Phys. Rev. Appl. 8, 064020 (2017).
- [9] M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 041010 (2019).
- [10] Y. Goto, A. Miura, R. Sakagami, Y. Kamihara, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 074703 (2018).
- [11] Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 024705 (2019).
- [12] M. Nagao, A. Miura, S. Demura, K. Deguchi, S. Watauchi, T. Takei, Y. Takano, N. Kumada, I. Tanaka: Solid State Commun. 178 (2014) 33-36
- [13] G. Jinno, R. Jha, A. Yamada, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, M. Nagao, O. Miura, Y. Mizuguchi
- [14] M. Nagao, M. Tanaka, R. Matsumoto, H. Tanaka, S. Watauchi, Y. Takano, and I. Tanaka, Cryst. Growth Des. 16, 3037 (2016).
- [15] M. Nagao, M. Tanaka, A. Miura, M. Kitamura, K. Horiba, S. Watauchi, Y. Takano, H. Kumigashira, and I. Tanaka: Solid State Commun. 289, 38 (2019).
- [16] S. V. Eremeev et al., Nature Commun. 3, 635 (2012).
- [17] M. Michiardi, I. Aguilera, M. Bianchi, V. E. d. Carvalho, L. O. Ladeira, N. G. Teixeira, E. A. Soares, C. Friedrich, S. Blügel, and P. Hofmann. Phys. Rev. B 90:075105, (2014)
- [18] C. B. Satterthwaite and R. W. Ure. Phys. Rev., 108:1164-1170, (1957)
- [19] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher Z. Hussain and Z.-X. Shen. Science, 325:178-181, (2009)
- [20] I. Terasaki, 日本結晶学会誌, 46, 27 (2004).
- [21] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals, Phys. Rev. B 56, R12685(R) (1997).
- [22] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 40(2001), 4644-4647.

- [23] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka: Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000), L1127-L1129.
- [24] R. Funahashi and I. Matsubara: Appl. Phys. Lett., 79(2001), 362-364.
- [25] 熱電材料の物質科学—熱力学・物性物理学・ナノ科学 内田老鶴圃 寺崎一郎著

## 第6章 謝辞

本論文は、筆者が首都大学東京都市教養学部都市教養学科理工学系物理学コースに在学中、超伝導物質研究室に所属中の研究成果をまとめたものである。

同研究室准教授、水口佳一先生、ならびに同研究室助教、後藤陽介先生には指導教官として研究の機会を与えていただき、また直接指導してくださり謝意を申し上げます。最後に研究遂行にあたって多くの助言と指導をしてくださった同研究室の先輩方、同輩方に心から感謝いたします。