

令和三年度

卒業研究

Zintl 相化合物 $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ の  
両極性ドーピングと熱電特性

東京都立大学 理学部 物理学科

超伝導物質研究室

18121205 富高 直紀

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
  - 1-1-1 熱電変換とは
  - 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 電力因子
  - 1-1-7 B 因子
- 1-2 移動度と加重移動度
- 1-3 Zintl 相化合物
- 1-4  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  と関連物質の研究
- 1-5 本研究の目的

### 第 2 章 実験方法

- 2-1 試料の合成
- 2-2 粉末 X 線回折測定法(XRD)
- 2-3 SEM-EDX
- 2-4 熱伝導率の測定
- 2-5 ZEM による熱電性能の測定
- 2-6 Le Bail 解析
- 2-7 Rietveld 解析
- 2-8 五端子法によるホール測定

### 第 3 章 実験結果と考察

- 3-1  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  の測定結果
  - 3-1-1 EDX による化学組成分析
  - 3-1-2 XRD による結晶構造解析結果
  - 3-1-3 熱電性能の測定結果
  - 3-1-4 電荷キャリア輸送
- 3-2  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-x}\text{Zn}_x\text{As}_6$  の測定結果
  - 3-2-1 EDX による化学組成分析
  - 3-2-2 XRD による結晶構造解析結果
  - 3-2-3 熱電性能の測定結果

3-2-4 電荷キャリア輸送

3-3  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$ と  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ の比較

第4章 まとめ

参考文献

付録 第一原理計算

第5章 謝辞

# 第 1 章 序論

## 1-1 熱電変換技術

### 1-1-1 熱電変換とは

熱電変換とは直接、熱と電気を相互変換する技術のことである[1,2]。熱電変換は、熱を電気に変換する熱電変換や電流によって物を冷却する熱電冷却が行える。通常、熱電素子には p 型材料と n 型材料を直列に組み合わせたものが用いられる。熱電変換素子は変換効率が低いものの寿命が長く、原理的にはメンテナンスを必要としないことが特徴的である。

### 1-1-2 ゼーベック効果

試料の両端に温度差を与えると、温度差に比例した電圧が生じる。この電圧は熱起電力と呼ばれ、1821 年にゼーベックによってこの現象が見出されたため、ゼーベック効果と呼ばれる。熱起電力はゼーベック係数  $S$  を用いて以下の式で表せる。ゼーベック係数は 1 度あたりの熱起電力を表し、伝導キャリアが電子ならば  $S < 0$ 、伝導キャリアがホールならば  $S > 0$  となる。

$$\Delta V = -S\Delta T$$

### 1-1-3 ペルチェ効果

等温環境で試料に通電すると一方の電極で吸熱、もう一方で発熱が生じる。この現象は 1834 年にペルチェによって見出されたため、ペルチェ効果と呼ばれる。ペルチェ効果はゼーベック効果の可逆な過程である。試料中を流れる電流が熱流を運んでおり、電流密度  $j$  と熱流密度  $j_T$  がペルチェ係数  $\Pi$  を通じて以下の式で関係づけられる。

$$j_T = \Pi j$$

また、線形応答の範囲内でゼーベック係数とペルチェ係数には以下の式が系の詳細によらず成立する。

$$\Pi = ST$$

### 1-1-4 トムソン効果

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をトムソン効果という。この効果はゼーベック係数の温度変化により生じる。ここで x 成分はトム

ソン係数  $\tau_T$  を用いて書き下すと以下のようになる。

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

トムソン係数  $\tau_T$  の計測の利点は、通常導線のゼーベック係数との差として観測される、試料のゼーベック係数を直接求められることにある。トムソン係数は1つの材料のゼーベック係数の温度微分で与えられ、導線の寄与を無視できる。したがって、絶対零度でゼーベック係数がゼロであることを要請すると以下の式が得られる。

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

#### 1-1-5 無次元性能指数 $ZT$

熱電冷却素子の場合冷却部で汲み上げられる熱流  $Q_C$  と放熱部で放出される熱流  $Q_H$  は素子の抵抗  $R$ 、素子のゼーベック係数  $S$ 、素子の熱コンダクタンス  $K$  を用いて以下の様に書ける。

$$Q_C = ST_C I - \frac{1}{2} R I^2 - K \Delta T$$

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

冷却素子の変換効率、成績係数  $\phi$  で評価される。成績係数  $\phi$  は以下の式で書ける。

$$\phi = \frac{Q_C}{W} = \frac{ST_C I - R I^2 / 2 - K \Delta T}{(S \Delta T + I R) I}$$

成績係数の電流微分をとり、極値条件から最適電流を求められる。これを成績係数に代入して計算すると成績係数の極値が求められる。

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

熱電発電素子の場合冷却部で汲み上げられる熱流  $Q_C$  と放熱部で放出される熱流  $Q_H$  は以下の様に書ける。

$$Q_C = -\alpha T_C I - \frac{1}{2} R I^2 - K \Delta T$$

$$Q_H = \alpha T_H I - \frac{1}{2} R I^2 + K \Delta T$$

熱電変換素子の変換効率 $\eta$ は通常の熱機関と同じように変換効率 $\eta$ を以下の様 $\eta$ に書ける。

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} \\ &= \frac{VI}{ST_H I - RI^2/2 + K\Delta T} \end{aligned}$$

冷却素子と同様に極値条件から最大変換効率を求めることができる。

$$\eta^{\max} = \frac{\Delta T (\sqrt{1 + ZT_M} - 1)}{T_H \sqrt{1 + ZT_M} + T_C}$$

冷却素子、発電素子ともに変換効率が高温部と低温部の温度と性能指数のみで決まることが見て取れる。性能指数 $Z$ と絶対温度 $T$ の積 $ZT$ は無次元量となり無次元性能指数と呼ばれる。この値が大きいほど熱電物質の性能が良いとされ、変換効率も良くなる。低温部と高温部の温度差には限界があるため、性能指数の向上以外には性能向上の方法はない。性能向上にはゼーベック係数の絶対値が大きいこと、電気伝導率と熱伝導率の値の小ささが必要だとわかる。

#### 1-1-6 電力因子

発電時に素子の接合抵抗などの外部要因を除いた、最大出力を決める量を電力因子といい、以下の式で書かれる。

$$\frac{S^2}{\rho} = S^2 \sigma$$

電力因子はゼーベック係数と電気抵抗率によって書くことができ、熱伝導率を除いた時の性能を評価することができる。この値が大きいほど性能が良いと考えられる。ゼーベック係数と電気抵抗率は一つの装置で測定できるので、電力因子は無次元性能指数と比べても評価がしやすい。

#### 1-1-6 B 因子

性能指数 $Z$ は電気伝導率 $\rho$ 、ゼーベック係数 $S$ 、熱伝導率 $\kappa$ からなるが、それぞれキャリア密度に依存するため独立に記述することができない。そこで性能指数を独立な物理量

で記述するために  $B$  因子は考えられた。 $B$  因子は移動度  $\mu$ 、格子熱伝導率  $\kappa_{\text{ph}}$ 、谷間縮退度  $N_v$ 、有効質量  $m^*$  に依存し、以下の様に書かれる。

$$B = n_0 \mu \frac{4k_B^2 T}{q \kappa_{\text{ph}}} \propto \frac{N_v \mu m^{*3/2}}{\kappa_{\text{ph}}} \quad n_0 = 2N_v \left( \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

性能指数を決めるパラメーターが材料の微視的パラメーターに分解されており、ここから良い熱電変換材料には、多くの多谷縮退度、高い移動度、大きな有効質量、低い格子熱伝導率が必要だとわかる。

### 1-2 移動度と加重移動度

移動度とはキャリアが電解などの外力を加えられた際にどれだけ動きやすいかを示す物理量で以下の式で表される。ここで  $R_H$  はホール係数、 $I$  は電流、 $B$  は磁束密度、 $V$  はホール電圧、 $d$  は試料の厚みを表す。

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} = \frac{Vd}{IB} \frac{1}{\rho}$$

加重移動度とは電子状態の密度で重み付けされた電子移動度のことでゼーベック係数と電気抵抗率から計算できる。その利点としては移動度が低くホール効果によって移動度が求められない場合にも計算から移動度を見積もれることにある。ゼーベック係数  $|S| > 20 \mu\text{VK}^{-1}$  の自由電子モデルを 3% 以内に近似する。加重移動度の温度による変化は移動度の温度依存性と一致している。値としては移動度よりも加重移動度の方が大きく出ることが多い。また、移動度の測定ができていてもマルチキャリアなどの理由によりゼーベック係数の絶対値が小さく、電気抵抗率が高くなる物質では加重移動度は低く計算される可能性がある。そのため、移動度が求められるものに関しては移動度の測定も行い、そのうえで加重移動度を計算し、比較するとよい。加重移動度は電子の質量  $m_e$ 、ボルツマン定数  $k_B$ 、電子電荷  $e$  を用いて以下のように書かれる [3]。

$$\mu_w = \frac{3h^3 \sigma}{8\pi e (2m_e k_B T)^{3/2}} \left[ \frac{\exp\left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2\right]}{1 + \exp\left[-5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp\left[5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} \right]$$

### 1-3 Zintl 相化合物

ジントル相は Eduard Zintl によって最初に発見され、1941 年に Laves によって命名された金属間化合物の総称。広義にはアルカリ金属およびアルカリ土類金属と Al、Ga、In、Tl、P、As、Sb などとが作る金属間化合物の総称を表し、狭義にはそれらの金属間化合物



のなかで価電子を受け取った金属原子がそれと同じ電子配置を持つ別の元素と同じ構造をとるもののことを指す。その組成/構造の多様性と有望な熱電特性のために広く研究されてきた[4-6]。単位胞が大きいほど格子熱伝導率は低いとわかっており、正にイオン化したイオンを取り囲むようにイオン結合を担う部分と共有結合を担う陰イオンが配置され、単位胞が大きく複雑な結晶構造となる。優れた  $ZT$  が観測される物質は Sb、Tl、Te を含むものが有名である。また、電気及び熱輸送を化学的に調節できるため有望な熱電特性を示す。ジントル相の熱電特性の報告を図 1-2 から図 1-5 にまとめた。図 1-2 に示すように p 型のものが多いが、図 1-3 に示すように高性能な  $Mg_3Sb_2$  系の熱電材料[7,8]が報告され、新しい n 型ジントル相化合物の探索に注目が集まっている。現在までに報告された n 型ジントル相ニクタイトは、 $ABX_4$  (A はアルカリ金属、およびアルカリ土類金属、B は遷移金属、X はニクトゲンを表す) [9,10]や  $Eu_{5-x}La_xIn_{2.2}Sb_6$ [11]、 $Eu_3InAs_3$ [12]および  $Ba_3Cd_2P_4$ [13]に限られている。また、Sb 系ジントル相化合物は多く研究されているが (図 1-4)、同族元素を用いた As 系ジントル相化合物は報告例が少なく (図 1-5)、物質探索の余地が十分にあると考えられる。

#### 1-4 $Eu_5In_2As_6$ と関連物質の研究

$Eu_5In_2As_6$  は 2019 年に Childs らによって類似物質  $Sr_5In_2As_6$  とともに報告された[14]。 $Eu_5In_2As_6$  と  $Sr_5In_2As_6$  はともに斜方晶に結晶化し、 $Ca_5Ga_2As_6$  構造タイプ (空間群  $Pbam$ ) に属している。各 In 原子は As 原子によって 4 配位され、 $c$  軸に沿ってコーナー共有され、 $InAs_4$  四面体を形成する。 $InAs_4$  四面体のチェーンは As-As 結合によってさらにつながり、これらのチェーン間の Eu 原子は電子を提供し、全体的な電荷バランスをとる。図 1-1[18]に  $Eu_5In_2As_6$  の結晶構造を示す。おそらく  $Eu^{2+}$  が 3 つの異なる結晶学的サイトを含むことが原因で、この材料は 5 K と 16 K で 2 段階の磁気遷移を起こす。

類似物質として  $Eu_5In_2Sb_6$  があり、 $Eu_5In_2As_6$  よりも早く研究がなされていた。 $Eu_5In_2Sb_6$  の研究でドーパントとして La や Zn を用いたものがある。1 つが  $Eu_5In_{2-x}Zn_xSb_6$ [15]であり、性能の向上やキャリア濃度の変化から Zn ドープが有用であることを示した。

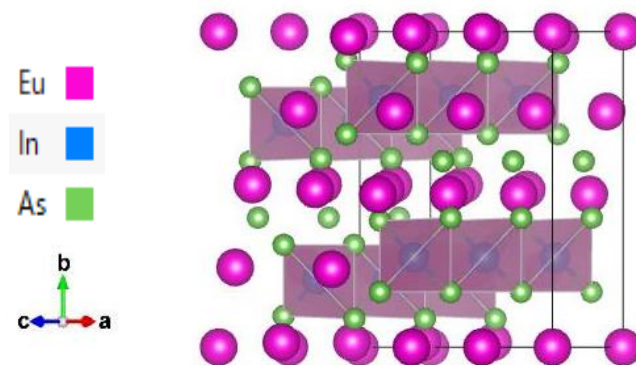


図 1-1  $Eu_5In_2As_6$  の結晶構造

$\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_{2.2}\text{Sb}_6$ も La ドープによる性能向上から La ドープが有用性を示した。ここで  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_{2.2}\text{Sb}_6$ で  $\text{In}_{2.2}$  となっているのはジントル相化合物の中にはカチオンの欠陥により、p 型極性を示すものがあり、過剰な In により欠陥を制御し、n 型極性を実現するためである[16,17]。また、これらの物質の極性から  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ もドーパントによって p 型、n 型両方が実現できる可能性が考えられるが、詳細な熱電特性の報告はなされていない。

### 1-5 本研究の目的

本研究では、 $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ を合成し、その熱電特性を明らかにする。特にドーパントを複数検討し、p 型、n 型への制御（両極性ドーピング）が可能なのかを解明することを目的とする。P 型、n 型にドープした試料の輸送特性を研究することで、ジントル相化合物のキャリア制御、ひいては新しい熱電材料の開発についてさらなる知見が得られるものと考えられる。

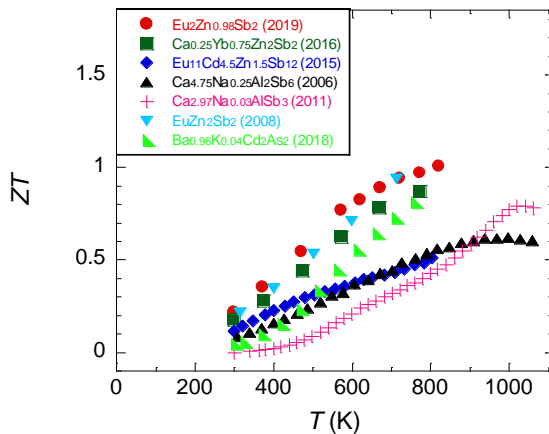


図 1-2 p 型ジントル相化合物

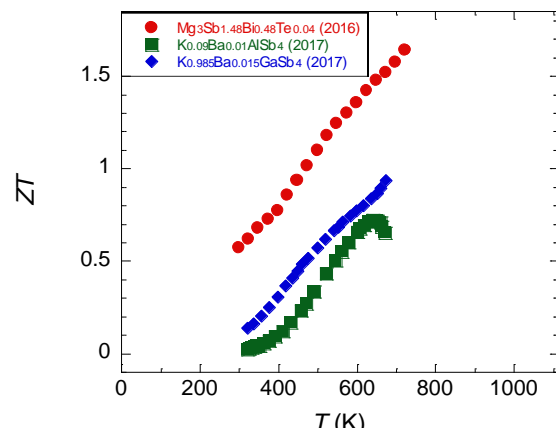


図 1-3 n 型ジントル相化合物

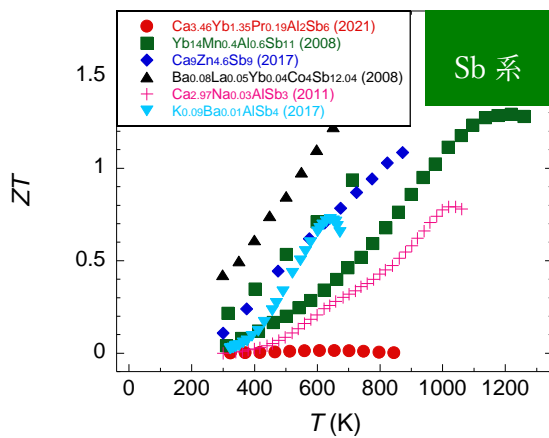


図 1-4 Sb 系ジントル相化合物

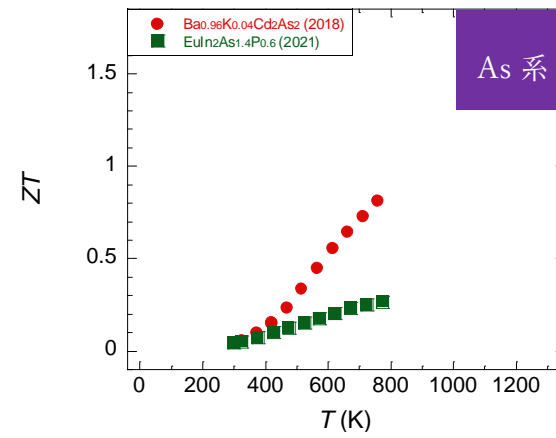


図 1-5 As 系ジントル相化合物

## 第 2 章 実験方法

## 2-1 試料の合成

$\text{Eu}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ の過去の研究と $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ の過去の研究を参考に $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ の合成を行った。

多結晶 $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ は  $\text{EuAs}$ 、 $\text{InAs}$ 、 $\text{In}$  (99.99%) 粉末を反応させることによって合成した。この方法は、以前の研究で採用された方法と同様である[19,20]。 $\text{EuAs}$  は  $\text{Eu}$  (99.9%) と  $\text{As}$  (99.9999%) を物質量比 1 : 1、カーボンコーティングされた石英管に入れ 850°C で 10 時間反応させることにより得られた。 $\text{Eu}$  のインゴットは使用前に表面を削った。次に  $\text{Eu}$  インゴットと  $\text{As}$  粒子を細かく切断、粉碎し、表面積を増やして反応が起こりやすくした。また、石英管はアセトンを蒸発させることで炭化した。 $\text{InAs}$  は、真空封入された石英管内で 950°C、10 時間、物質量比 1 : 1 で  $\text{In}$  と  $\text{As}$  を反応させることで得られた。次に  $\text{EuAs}$ 、 $\text{InAs}$ 、 $\text{In}$  を物質量比 5 : 1 : 1 で混合し、ペレット化し、カーボンのつぼに入れ、真空封入した石英管内で 800°C、30 時間加熱し合成した。 $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) の合成も行った。 $\text{LaAs}$  は  $\text{La}$  (99.9%) と  $\text{As}$  を物質量比 1 : 1、石英管内で 700°C、20 時間反応させることにより合成した。 $\text{EuAs}$ 、 $\text{LaAs}$ 、 $\text{InAs}$ 、 $\text{In}$  を物質量比  $(5-x) : x : 1 : 1$  で  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  の時と同様にして合成した。 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  ( $y = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ ) の合成も行った。 $\text{EuAs}$ 、 $\text{InAs}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Zn}$  (99.9%) を物質量比 5 : 1 : (1- $y$ ) :  $y$  で  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  の時と同様にして合成した。

## 2-2 粉末 X 線回折測定法(XRD)

XRD は一定波長の X 線を試料に照射すると原子の周りには電子によって、散乱や干渉を起こす。この X 線の回折強度を回折角ごとに測定し、構成成分の同定や定量、結晶サイズや結晶化度を解析する手法である。

原子の規則正しく配列する物質に原子間隔と同程度の波長の X 線が入射すると X 線は散乱され干渉し、特定の方向で強め合う。光路差が入射 X 線の波長の整数倍の時に強め合い、この条件は以下の Bragg の式にて記述される。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

本実験では放射光 XRD ( $\lambda = 0.495810\text{\AA}$ ) と実験室 XRD ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ) を使用し、回折角と X 線の強度を測定することにより X 線回折パターンが得られた。実験室 XRD は  $\text{Eu}_5\text{In}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{As}_6$  でのみ使用した。実験室では Rigaku 製 MiniFlex を用いた。X 線回折パターンの形状は結晶を構成する原子や分子の配列に依存するため、実測した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により、結晶相を同定した。

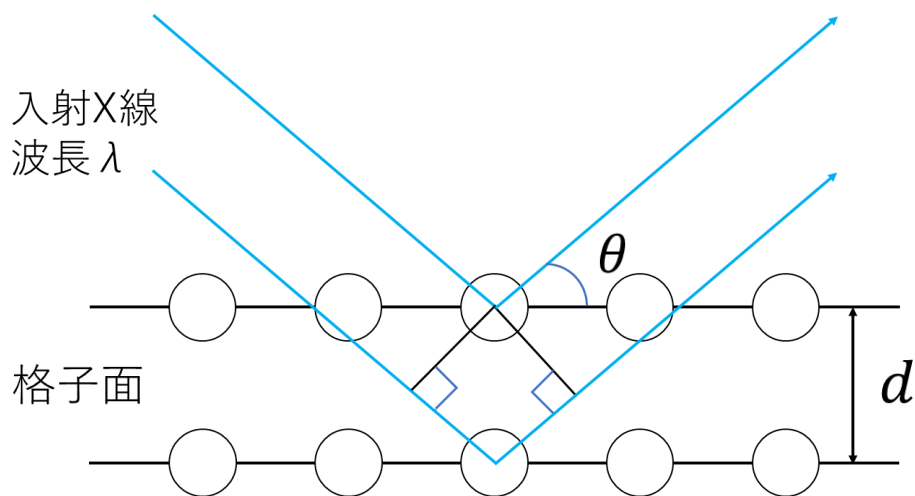


図 2-1 ブラッグ反射の説明

### 2-3 SEM-EDX

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、電子線を絞って電子ビームとして試料表面上を走査させて照射し、試料表面から放出される二次電子や反射電子を検出器近くに配置されたバイアス電極による電界により加速させる。残留ガスと衝突した際の励起光から低真空二次電子検出器を搭載すること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、試料を観察できる電子顕微鏡の一種である。本研究では SEM 測定には日立ハイテック社製 Miniscope TM4000 を用いた。

EDX は、エネルギー分散型 X 線分析の装置で電子線照射により発生する特性 X 線を検出し、エネルギーで分光することによって、元素分析や組成分析を行う。本研究では EDX 測定には Oxford 製 SwiftED3000 を用いた。

SEM-EDX では、試料内部における電子線の広がりによって、バルク試料では数百 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  程度の領域の情報、つまり表面付近の情報を読み取る。

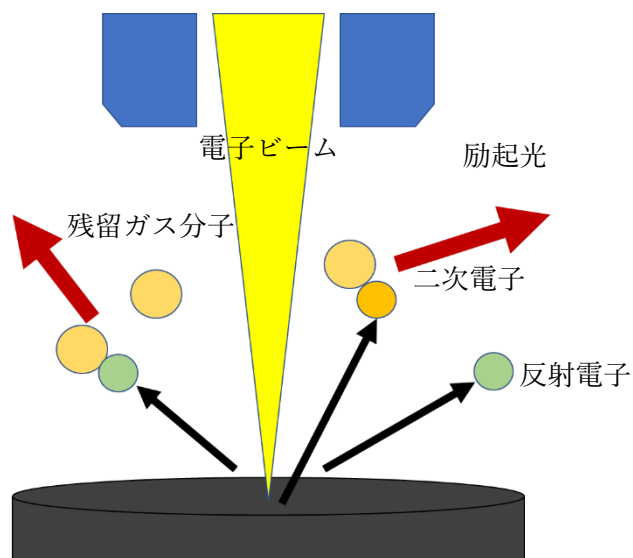


図 2-2 SEM-EDX の概略図

## 2-4 熱伝導率の測定

熱伝導率は熱拡散率に試料の密度、比熱をかけることで求められる。ここで、比熱は Dulong-Petit の関係式から導出し、定数として扱った。熱拡散率はアドバンス理工社製 TC-1200 を使用し、レーザーフラッシュ法を用いて測定を行った。

表 2-1 比熱と密度

| 組成式   | 比熱(J/g・K) | 密度(g/cm <sup>3</sup> ) |      | 相対密度(%) |
|---|-----------|------------------------|------|---------|
|   |           | 本実験                    | 計算値  |         |
| <b>Eu<sub>5</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub></b>                     | 0.225     | 6.46                   | 6.70 | 96.4    |
| <b>Eu<sub>4.95</sub>La<sub>0.05</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub></b> | 0.225     | 6.19                   | 6.70 | 92.4    |
| <b>Eu<sub>4.90</sub>La<sub>0.10</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub></b> | 0.226     | 6.43                   | 6.69 | 96.1    |
| <b>Eu<sub>5</sub>In<sub>1.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>As<sub>6</sub></b> | 0.226     | 6.14                   | 6.69 | 91.8    |
| <b>Eu<sub>5</sub>In<sub>1.90</sub>Zn<sub>0.10</sub>As<sub>6</sub></b> | 0.226     | 6.29                   | 6.69 | 94.0    |
| <b>Eu<sub>5</sub>In<sub>1.85</sub>Zn<sub>0.15</sub>As<sub>6</sub></b> | 0.226     | 6.22                   | 6.68 | 93.1    |

実験での密度を計算値の密度で割ることによって求められる相対密度が高いほどホットプレスによる粒子接触面積の増大、粘性および塑性流動による原子の移動の増加などが起き、焼結体の緻密化がなされていることがわかる。一つの目安として相対密度 90 % があり、この値を超えると熱電性能を測るに適した試料だといえる。

レーザーフラッシュ法では、断熱真空下に設置した試料の表面にレーザーを照射することで加熱し、発生した黒体放射の信号を読み取り、試料裏面温度の時間変化として観測することで、熱拡散率を求めた。測定の際には、試料の片面にカーボンスプレーなどを薄く塗布して測定した[21]。

## 2-5 ゼーベック係数と電気抵抗率の測定

特性測定装置 ZEM によってゼーベック係数と電気抵抗率を測定することができる。上下ブロック内のヒーターにて温度勾配をつけている。本実験ではアドバンス理工社製 ZEM-3 を用いた。

ゼーベック係数は試料側面に押し当てた熱電対でそれぞれ温度差を測定し、熱電対間の起電力を測定することから求められる。

電気伝導率は直流四端子法により測定されている。一定電流を試料両端に印加して熱電対の同じ素線間の電圧降下を測定し、リード抵抗や接触抵抗による熱起電力を除いて求めることができる。

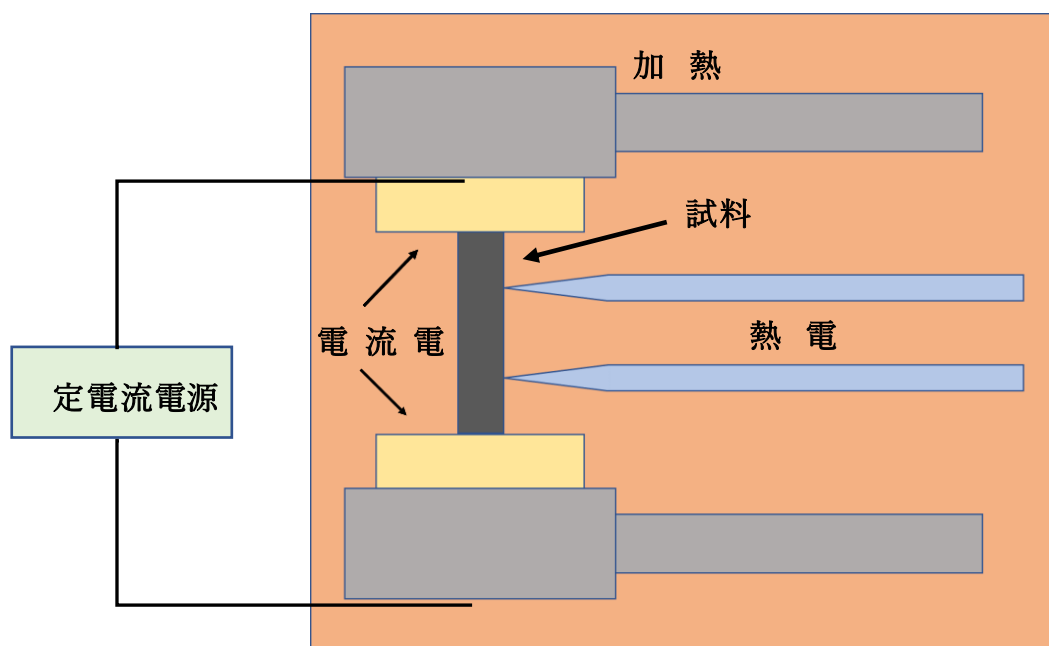


図 2-3 ZEM の内部構造

#### 2-6 Le Bail 解析

Le Bail 法は構造パラメーターを精密化せずに、重なった反射を分離するパターン分解の方法の一つである。Le Bail 解析では非線形最小 2 乗法で精密化するのは、尺度因子、格子定数、プロファイル・ピーク位置シフト・バックグラウンドに関係したパラメーターに限られる。Le Bail 法は重なった反射の強度の再分配であり、Rietveld により導入された抽出法を繰り返し用いる。格子定数とプロファイルパラメータはある程度制約されていないと失敗しやすいため、スタート地点となる初期モデルが必要となる [22,23]。本実験では結晶構造解析プログラム JANA2020 を用いた。

#### 2-7 Rietveld 解析

リートベルト法は観測した回折パターンから結晶構造を直接精密化する手法のことで各原子の位置、熱振動などを主に精密化する。リートベルト法は最小二乗法による精密化であり、パラメーターは初期値近傍の極小値に収束するため、最小値近傍のパラメーターから精密化を始める必要がある。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になどに有効な手法である [24]。本実験では結晶構造解析プログラム JANA2020 を用いた。

#### 2-8 五端子法によるホール測定

本実験では、日本カンタム・デザイン社製、電気抵抗測定装置および物理特性測定装置

(PPMS: Physical Properties Measurement System)を用いてホール測定を行った。

五端子法では図 2-4 のように端子付けを行う。四端子法のように接触抵抗や配線抵抗を取り除くことができることに加え、五端子法ではオフセット電圧を取り除くことができる。

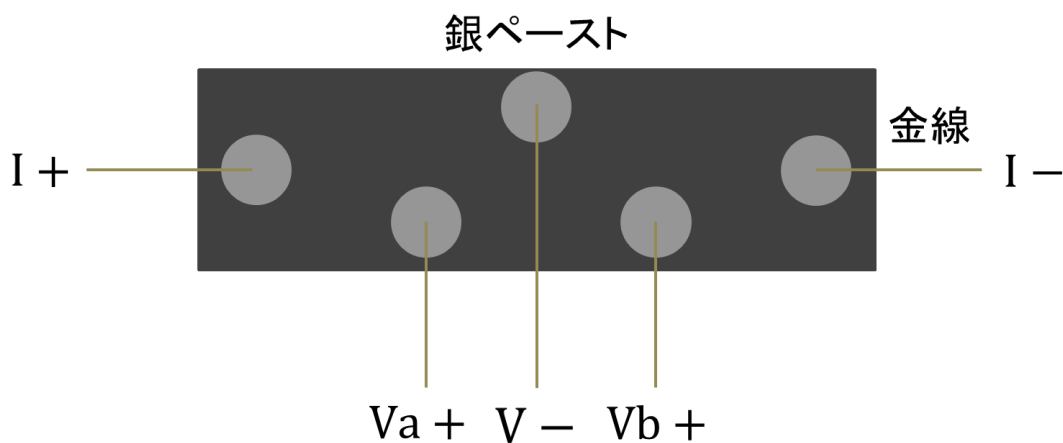


図 2-4 五端子法の端子付け

ホール係数 $R_H$ はホール電圧 $V_H$ 、磁束密度 $B$ 、電流 $I$ 、試料の厚さ $d$ を用いて以下の式で与えられる。ホール係数はキャリアがホールならば正を、電子ならば負の値をとる。ここで $V_H/B$ は測定結果を  $B$ - $V$  グラフにプロットし、最小二乗法によって近似した傾きを利用した。

$$R_H = \frac{dV_H}{IB} = \frac{1}{qn}$$

また、 $q$ はキャリアの電荷を、 $n$ はキャリア密度を表す。ドーピングによるキャリアの変化をキャリア密度の変化から読み取ることができる。



## 第3章 実験結果と考察

### 3-1 Eu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の測定結果

#### 3-1-1 EDX による化学組成分析

表 3-1 に各試料の組成比を示す。組成式の各元素の比と比較すると EDX によって分析された組成はおおむねに一致している。

表 3-1 Eu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の EDX によって得られた化学組成

| 化学組成  | Eu      | La      | In      | As      |
|---|---------|---------|---------|---------|
| <b>Eu<sub>5</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub></b>                     | 4.7(2)  | 0       | 2.04(6) | 6.3(3)  |
| <b>Eu<sub>4.95</sub>La<sub>0.05</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub></b> | 4.69(5) | 0.01(1) | 2.03(5) | 6.27(7) |
| <b>Eu<sub>4.90</sub>La<sub>0.10</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub></b> | 4.57(7) | 0.03(2) | 2.02(4) | 6.4(1)  |

#### 3-1-2 XRD による結晶構造解析結果

試料Eu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>( $x = 0.05, 0.10$ )の XRD 結果を Rietveld 解析することで得られる、XRD パターンを図 3-1-1 に示す。不純物としてEu<sub>3</sub>In<sub>2</sub>As<sub>4</sub>とEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が検出された。また、Le bail 解析と Rietveld 解析ではEu<sub>3</sub>In<sub>2</sub>As<sub>4</sub>とEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を不純物相として 3 相解析を行った。図 3-1-1 において、赤い円は観測データ、黒色の線は計算によるデータを表す。また、青色の線は観測データと計算データ間の残差を表し、緑色の線は各層のピーク位置を表している。ピークは下からEu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>、Eu<sub>3</sub>In<sub>2</sub>As<sub>4</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順に表されている。GOF は観測データと計算データの残差に関係した値でフィッティングの度合いを表している。wt.%は質量での不純物の割合を示す。

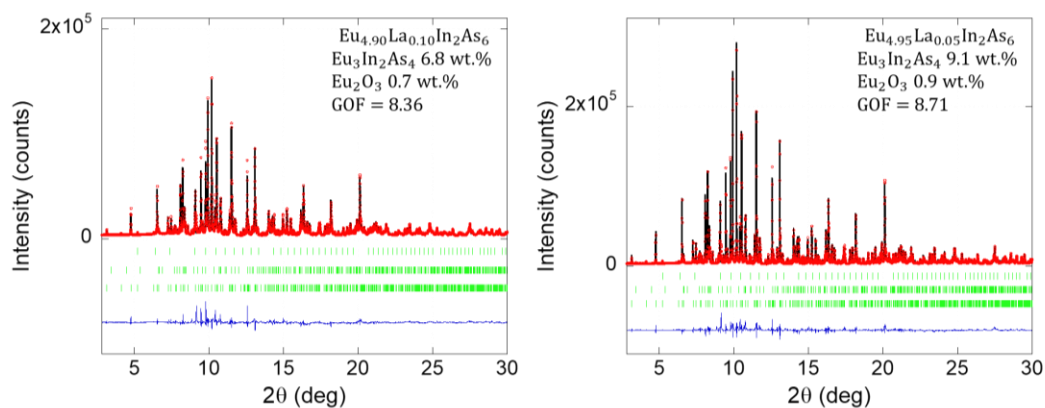


図 3-1 Eu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の放射光 XRD パターン

回折ピークのほとんどは *Pbam* の空間群に割り当てられる。そのため、主相は

Eu<sub>5</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>型の構造であるということがわかる。不純物Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は合成前のEuが酸素と結びついたものと考えられる。

表 3-2 に各試料の格子定数を記載している。ドーピングしていないEu<sub>5</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の格子定数と格子体積は過去の報告値とほぼ一致している。格子定数、格子体積ともにLaドーピングによって変化した、系統的な変化は見ることができない。La<sup>3+</sup>のイオン半径( $r = 1.03 \text{ \AA}$ )はEu<sup>2+</sup>のイオン半径( $r = 1.17 \text{ \AA}$ )よりも小さいのにも関わらず、変化が見られないのはLaのドーピング量が少量のため、もしくは陽イオンなどの欠損によって補償されていると考えられる[25]。

リートベルト解析にて占有率の解析も行ったが、LaとEuは電子数が近いいためか妥当な結果を得ることは困難であった。そのため、LaがEuのどのサイトにドーピングされるのか、その選択性を議論することは困難である。

表 3-2 Eu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の格子定数、格子体積

| 組成式   | $a$ (Å)      | $b$ (Å)      | $c$ (Å)      | $V$ (Å <sup>3</sup> ) |
|---|--------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Eu <sub>5</sub> In <sub>2</sub> As <sub>6</sub>                       | 11.89005(4)  | 13.79079(4)  | 4.350601(13) | 713.38(4)             |
| Eu <sub>4.95</sub> La <sub>0.05</sub> In <sub>2</sub> As <sub>6</sub> | 11.88898(7)  | 13.79293(8)  | 4.350208(24) | 713.364(7)            |
| Eu <sub>4.90</sub> La <sub>0.10</sub> In <sub>2</sub> As <sub>6</sub> | 11.88856(15) | 13.79437(17) | 4.35080(5)   | 713.51(2)             |

### 3-1-3 熱電性能の測定結果

図 3-1-2 から図 3-1-6 にEu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>( $x = 0, 0.05, 0.10$ )の熱電性能の温度依存性を示す。

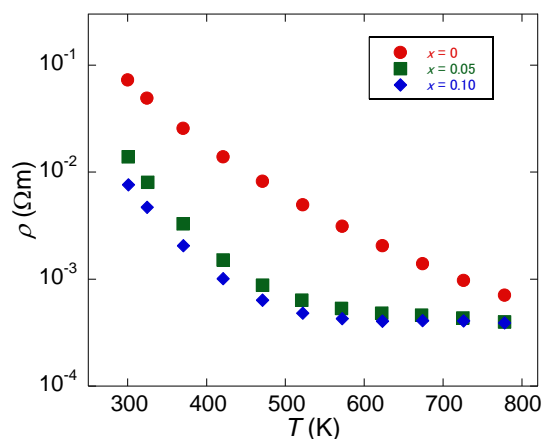


図 3-1-2 Eu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の電気抵抗率

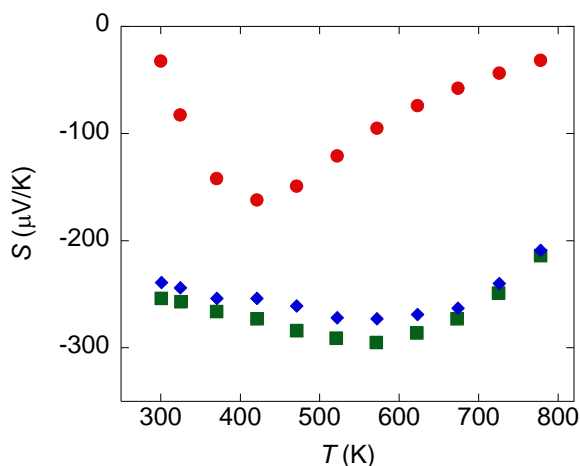


図 3-1-3 Eu<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>In<sub>2</sub>のゼーベック係数

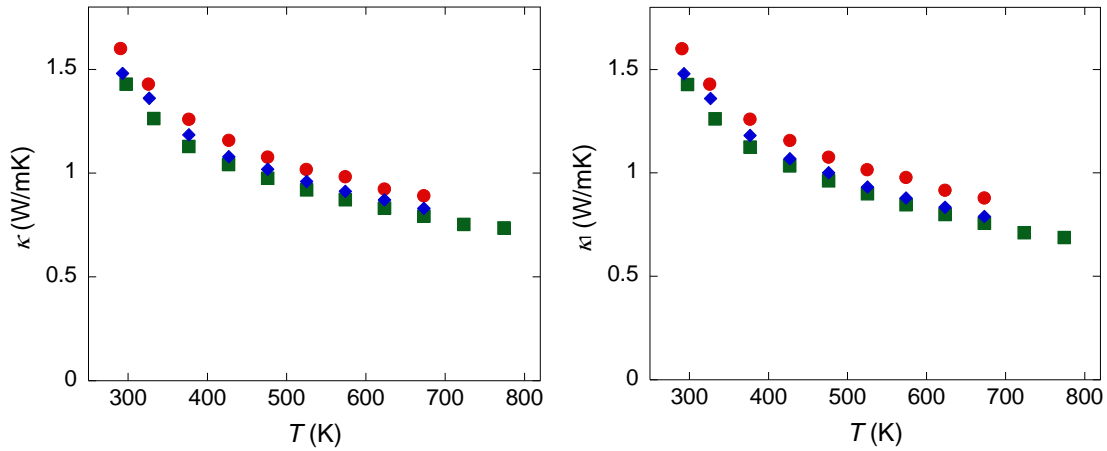


図 3-1-4  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  の熱伝導率と格子熱伝導率

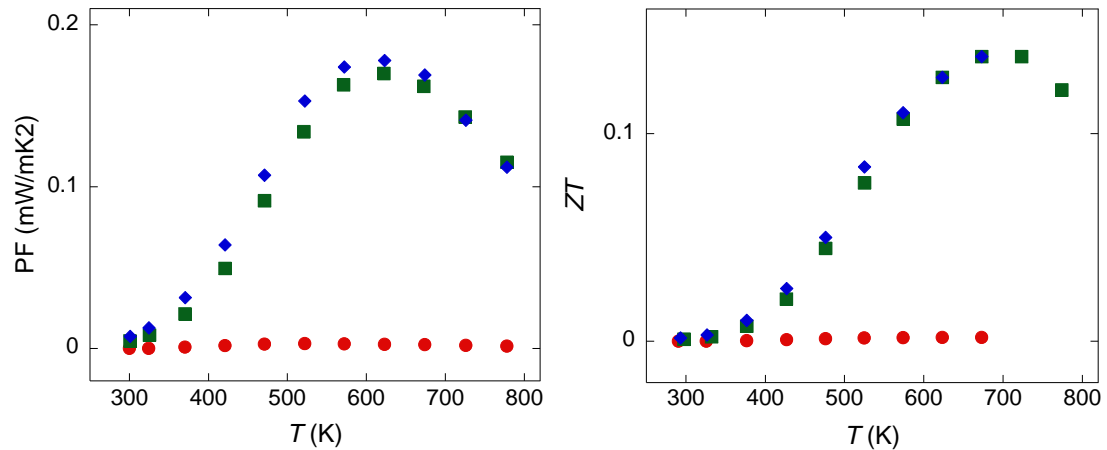


図 3-1-5  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  の電力因子

図 3-1-6  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  の  $ZT$

図 3-1-2 電気抵抗率を見るとドーピングしていない  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  では  $300\text{ K}$  で  $7.3 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$  であったが La をドーピングした  $\text{Eu}_{4.95}\text{La}_{0.05}\text{In}_2\text{As}_6$  では  $1.3 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$ 、 $\text{Eu}_{4.90}\text{La}_{0.10}\text{In}_2\text{As}_6$  では  $7.6 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$  となり、La ドーピングによって減少した。

図 3-1-3 ゼーベック係数を見るとドーピングしていない試料では  $300\text{ K}$  で  $-32\ \mu\text{V/K}$  であった。ゼーベック係数の符号はキャリア極性と対応するため、ドーピングされていない  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  は n 型極性を示すことがわかった。多くの Zintl 相化合物は p 型極性を示すため特徴的である。また、前述のように電気抵抗率が高いにも関わらず、ゼーベック係数の絶対値が大きくないことはこの試料がマルチキャリア（電子と正孔が共存している状態）であるためだと考えられる[26]。これはゼーベック係数が  $400\text{ K}$  付近で最小値をとり、それ以上の温度では増加する温度依存性や後述のように移動度が小さいことから考察することができる。La をドーピングした  $\text{Eu}_{4.95}\text{La}_{0.05}\text{In}_2\text{As}_6$  では  $-250\ \mu\text{V/K}$ 、 $\text{Eu}_{4.90}\text{La}_{0.10}\text{In}_2\text{As}_6$  では  $-240\ \mu\text{V/K}$  となり La ドーピングによって減少し、絶対値が増加した。よってイオンの価数

(Eu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>)からも予想されるように、La がEu<sub>5</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の電子ドーパントとし機能することがわかる。

図 3-1-4 熱伝導率を見るとドーピングしていない試料では 300 K で1.6 W/mKであった。La をドーピングしたEu<sub>4.95</sub>La<sub>0.05</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>では1.4 W/mK、Eu<sub>4.90</sub>La<sub>0.10</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>では1.5 W/mKとなり、また、フォノンのウムクラップ散乱が原因で温度上昇とともに減少する。熱伝導率では La ドーピングによる変化はほとんど見られなかった。測定された熱伝導率は格子熱伝導率とキャリアによる熱伝導率の和によって表される。キャリアによる熱伝導率は Wiedemann–Franz の関係から $\kappa_{el} = LT\rho^{-1}$ で計算できる。ここで、 $L$ はローレンツ数で $L = 1.5 + \exp(S/116)$ から計算でき、単位は $10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^2$ である[27]。この計算からキャリアによる熱伝導率の寄与は小さく、格子熱伝導率の寄与がほとんどであり、実験の不確か性の範囲であると考えられる。これらの格子熱伝導率はEu<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>の格子熱伝導率と近い値となるため、低い熱伝導率は構造の複雑さや結合の非調和性によるものだと推測できる。

図 3-1-5 電力因子を見るとドーピングしていない試料に比べて、La ドーピングをした試料の性能が向上していることがわかる。しかし、電気抵抗率が高いため0.2 mW/mK<sup>2</sup>未満の値となっている。

図 3-1-6 無次元性能指数  $ZT$  はすべての試料の熱伝導率の大きさの差が小さく、温度依存性も同様であったため、電力因子と似た温度依存性を示している。ドーピングしていない試料は測定内の最大値が 673 K で $1.8 \times 10^{-3}$ で、La ドーピングをした試料では性能向上されていたが 673 K で0.14の最大値であった。

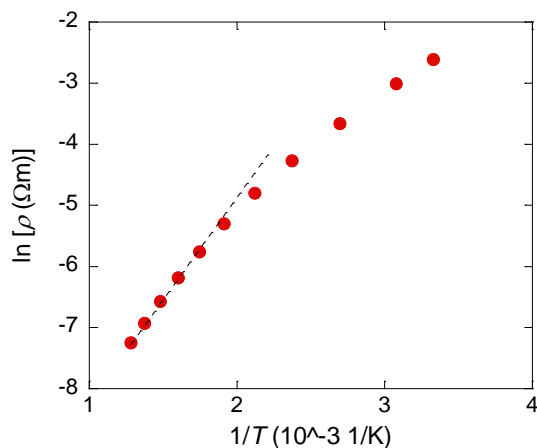


図 3-1-7 Eu<sub>5</sub>In<sub>2</sub>As<sub>6</sub>の電気抵抗率の温度依存性

ドーピングされていないサンプルは、高抵抗率の半導体挙動を示し、活性化エネルギーは、図 3-1-7 アレニウスプロットを使用して 0.29 eV と評価される。

### 3-1-4 電荷キャリア輸送

La ドープのサンプル  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) では信頼できるホール係数を得ることはできなかった。これは電子移動度が低いためだと考えられる。移動度を考えるために加重移動度を計算した。 $\text{Eu}_{4.95}\text{La}_{0.05}\text{In}_2\text{As}_6$  の加重移動度の大きさは  $0.61\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $\text{Eu}_{4.90}\text{La}_{0.10}\text{In}_2\text{As}_6$  の加重移動度の大きさは  $0.94\text{cm}^2/\text{Vs}$  であり La ドープした試料では電子移動度が低く、ホール係数の測定が難しいことを示している。

### 3-2 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ の測定結果

#### 3-2-1 EDX による化学組成分析

表 3-3 に各試料の組成比を示す。組成式の各元素の比と比較すると EDX によって分析された組成はおおむね一致している。

表 3-3  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の EDX によって得られた化学組成

| 化学組成   | Eu      | In      | Zn      | As     |
|--|---------|---------|---------|--------|
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$ | 4.6(1)  | 1.99(4) | 0.01(1) | 6.4(1) |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$ | 4.65(8) | 1.95(8) | 0.03(2) | 6.4(1) |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{As}_6$ | 4.6(1)  | 2.0(1)  | 0.04(3) | 6.4(2) |

#### 3-2-2 XRD による結晶構造解析結果

試料  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  ( $y = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ ) の XRD 結果を Rietveld 解析することで得られる、XRD パターンを図 3-2-1 に示す。不純物として La ドープの時と同様に  $\text{Eu}_3\text{In}_2\text{As}_4$  と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が検出された。また、Le bail 解析と Rietveld 解析では  $\text{Eu}_3\text{In}_2\text{As}_4$  と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を不純物相として 3 相解析を行った。図 3-2-1 において、赤い円は観測データ、黒色の線は計算によるデータを表す。また、青色の線は観測データと計算データ間の残差を表し、緑色の線は各層のピーク位置を表している。ピークは下から  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_3\text{In}_2\text{As}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の順に表されている。GOF は観測データと計算データの残差に関係した値でフィッティングの度合いを表している。wt.% は質量での不純物の割合を示す。

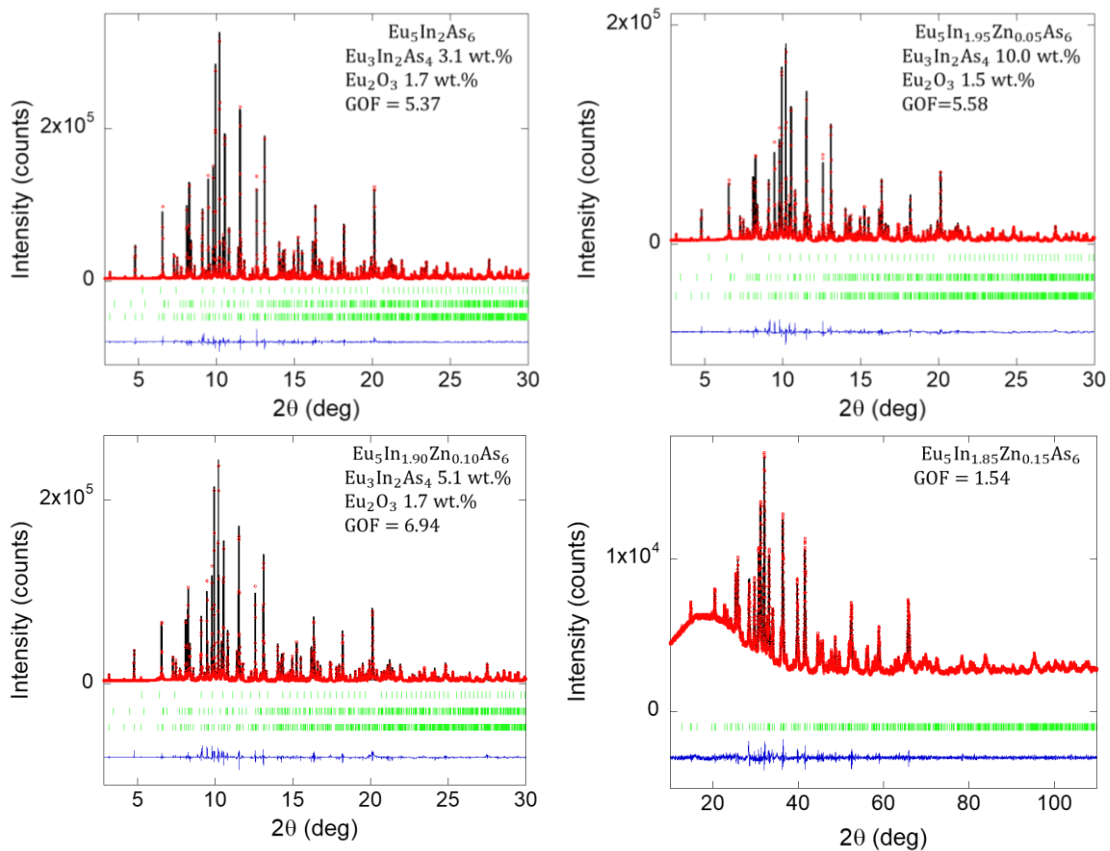


図 3-2-1  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ の放射光 XRD パターン ( $y = 0.05, 0.15$ ) と  
実験室 XRD パターン ( $y = 0.15$ )

回折ピークのほとんどは *Pbam* の空間群に割り当てられます。そのため、主相は  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  型の構造であるということがわかる。不純物  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  は合成前の Eu が酸素と結びついたものと考えられる。

表 3-4 に各試料の格子定数を記載している。放射光 XRD ( $\lambda = 0.495810 \text{ \AA}$ ) にて測定した  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$  では格子定数、格子体積ともに Zn ドープ量が増加するごとに小さくなっている。 $\text{Zn}^{2+}$  のイオン半径 ( $r = 0.60 \text{ \AA}$ ) は  $\text{In}^{3+}$  のイオン半径 ( $r = 0.62 \text{ \AA}$ ) よりも小さいことから予想できる結果となっている。

リートベルト解析にて占有率の解析も行った結果、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$  に対して  $\text{In} : \text{Zn} = 0.95 : 0.05$  が得られ、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$  に対しては  $\text{In} : \text{Zn} = 0.94 : 0.06$  が得られた。そのため、Zn が実際に In サイトを占有していることを支持する結果が得られたといえる

表 3-4  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の格子定数と格子体積

| 組成式  | $a$ (Å)      | $b$ (Å)     | $c$ (Å)      | $V$ (Å <sup>3</sup> ) |
|--|--------------|-------------|--------------|-----------------------|
| $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$                      | 11.89005(4)  | 13.79079(4) | 4.350601(13) | 713.38(4)             |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$ | 11.89106(6)  | 13.78907(8) | 4.34756(2)   | 712.855(6)            |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$ | 11.88062(6)  | 13.78546(7) | 4.34384(2)   | 712.032(6)            |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{As}_6$ | 11.89168(19) | 13.7879(2)  | 4.34427(7)   | 712.29(2)             |

### 3-2-3 熱電性能の測定結果

図 3-2-2 から図 3-2-6 に  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  ( $y = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ ) の熱電性能の温度依存性を示す。

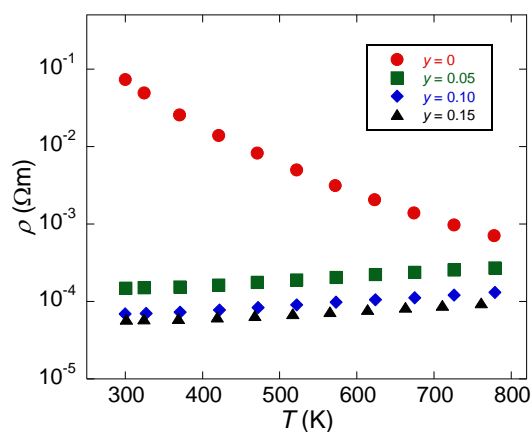


図 3-2-2  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の電気抵抗率

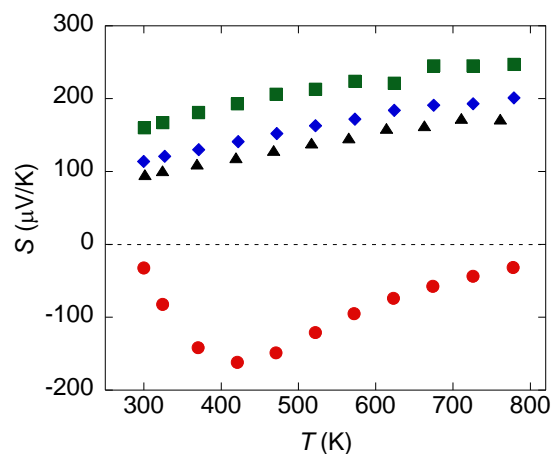


図 3-2-3  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  のゼーベック係

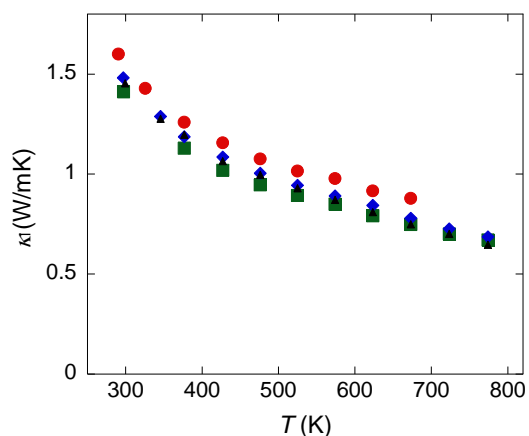
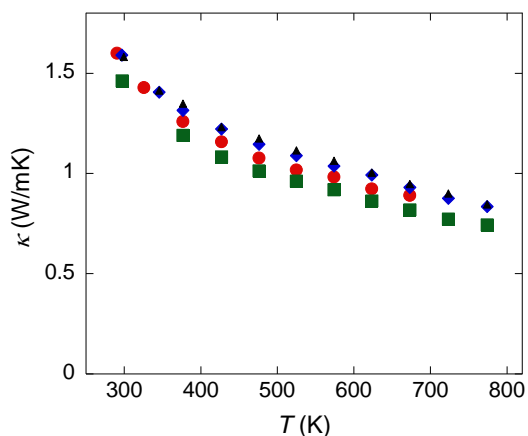


図 3-2-4  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の熱伝導率と格子熱伝導率



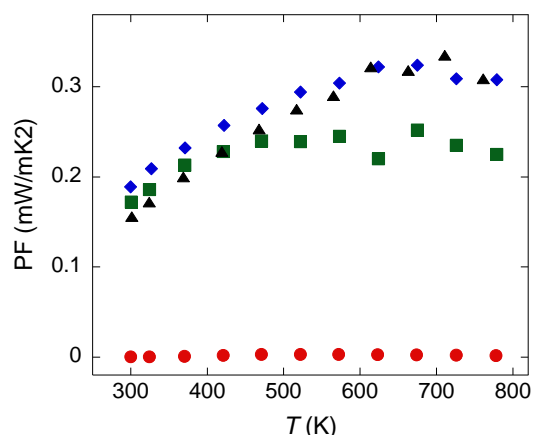


図 3-2-5  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_x\text{As}_6$  の電力因子

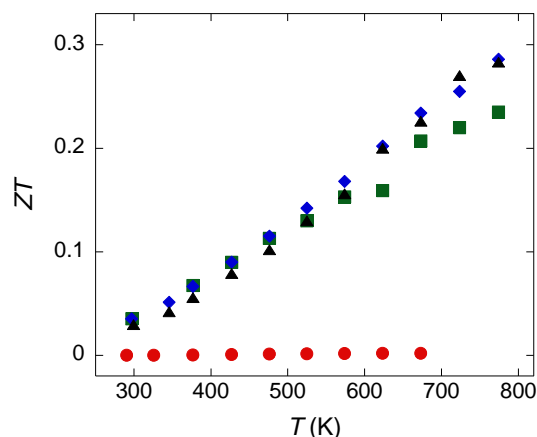


図 3-2-6  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_x\text{As}_6$  の  $ZT$

図 3-2-2 電気抵抗率を見るとドーピングしていない  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  では  $300\text{K}$  で  $7.3 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$  であったが  $\text{Zn}$  をドーピングした  $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$  では  $1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$  では  $6.9 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{As}_6$  では  $5.9 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$  となり、 $\text{Zn}$  ドーピングによって大幅に減少した。つまり、 $\text{Zn}$  は  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  にキャリアを提供する効果的なドーパントである。

図 3-2-3 ゼーベック係数を見るとドーピングしていない試料では  $300\text{K}$  で  $-32 \mu\text{V}/\text{K}$  であった。 $\text{Zn}$  をドーピングした  $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$  では  $160 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$  では  $114 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{As}_6$  では  $96 \mu\text{V}/\text{K}$  となり  $\text{Zn}$  ドーピングの増加によって減少した。よってイオンの価数 ( $\text{In}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ ) から予想されるように、 $\text{Zn}$  が  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  のホールドーパントとし機能することがわかる。これは電気抵抗率の減少と一致している。

図 3-2-4 熱伝導率を見るとドーピングしていない試料では  $300\text{K}$  で  $1.6 \text{W}/\text{mK}$  であった。 $\text{Zn}$  をドーピングした  $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$  では  $1.5 \text{W}/\text{mK}$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$  では  $1.6 \text{W}/\text{mK}$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$  では  $1.6 \text{W}/\text{mK}$  となり、 $\text{La}$  ドーピングの時同様、温度上昇とともに減少した。 $\text{Zn}$  ドーピングした試料ではキャリアの寄与が増加するため、わずかに高い熱伝導率を示す。キャリアによる熱伝導率の計算からキャリアによる熱伝導率の寄与は小さく、格子熱伝導率の寄与がほとんどであり、実験の不確実性の範囲であると考えられる。これらの格子熱伝導率も  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  の格子熱伝導率と近い値となるため、低い熱伝導率は構造の複雑さや結合の非調和性によるものだと改めて推測される。

図 3-2-5 電力因子を見るとドーピングしていない試料に比べて、 $\text{Zn}$  ドーピングした試料の性能が向上していることがわかる。また、広い温度範囲 ( $500\text{K} \sim 800\text{K}$ ) で  $0.3 \text{mW}/\text{mK}^2$  付近の電力因子を示し、類似物質  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  の電力因子に匹敵します。

図 3-2-6 無次元性能指数  $ZT$  はすべての試料の熱伝導率の大きさの差が小さく、温度依存性も同様であったため、電力因子と似た温度依存性を示している。ドーピングしていない試料は測定内の最大値が  $673\text{K}$  で  $1.8 \times 10^{-3}$  であったが、 $\text{Zn}$  ドーピングをした試料では  $773\text{K}$  で  $0.29$  の最大値をとっており、性能向上されていることがわかる。これはキャリアドーピング

グが十分にされているからである。

### 3-2-4 電荷キャリア輸送

物性測定システム (Quantum Design) を用いた五端子法を用いてホール係数の測定をおこなった。ドーピングされていない試料のホール係数は $-35.4 \text{ cm}^3/\text{C}$ であった。この符号は $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ がn型極性だと示しており、ゼーベック係数の符号と一致する。また、ホールキャリア濃度はZnのドーピング量増加とともに増加した。ここでノンドープの $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ の加重移動度が $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と明らかに小さいのは電気抵抗率がドーピングされた試料に比べ高く、ゼーベック係数の絶対値が小さいことによる。図3-2-7に示すように実験でのキャリア濃度は各Znが一つのホールを作成する仮定の下での計算値よりも低いもののZnのドーピング量増加とともに増加する振舞いは期待値と一致する。

3-5  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ のキャリア濃度、移動度、加重移動度

| 組成式  | $n_{\text{H}}(\text{cm}^{-3})$ | $\mu_{\text{H}}(\text{cm}^2/\text{Vs})$ | $\mu_{\text{w}}(\text{cm}^2/\text{Vs})$ |
|--|--------------------------------|---|---|
| $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$                      | $1.8 \times 10^{17}$           | 4.9                                     | $5.3 \times 10^{-3}$                    |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$ | $1.1 \times 10^{20}$           | 3.7                                     | 19.2                                    |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{As}_6$ | $1.9 \times 10^{20}$           | 4.7                                     | 23.5                                    |
| $\text{Eu}_5\text{In}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{As}_6$ | $2.8 \times 10^{20}$           | 3.8                                     | 21.6                                    |

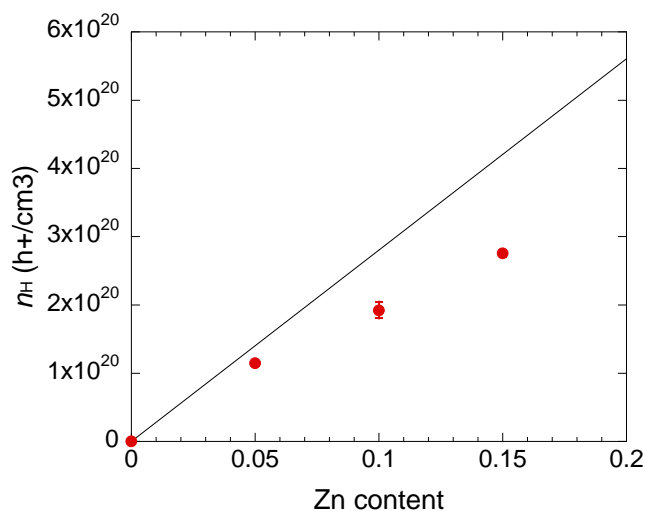


図 3-2-7  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ のホール濃度

### 3-3 $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$ と $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ の比較

図 3-3-1 から図 3-3-5 に  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  と  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の熱電性能測定結果を示す。

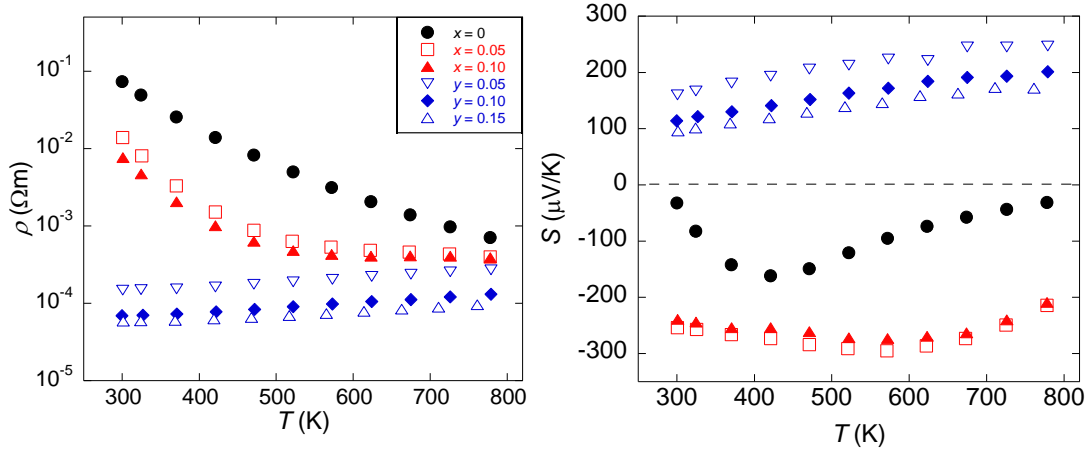


図 3-3-1  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の電気抵抗率

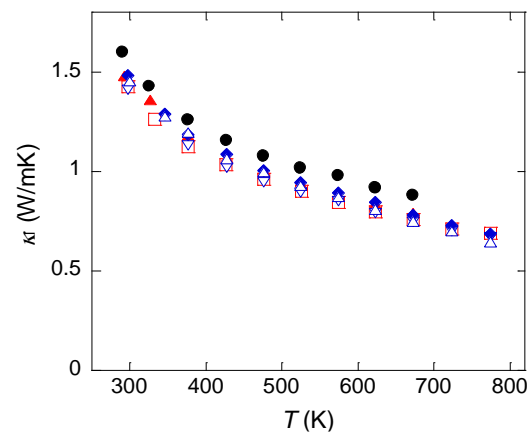
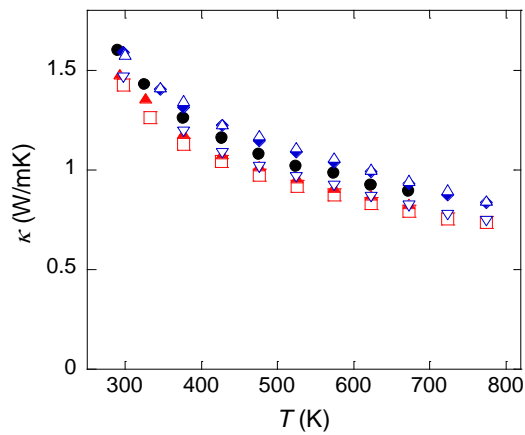


図 3-3-3  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の熱伝導率、格子熱伝導率

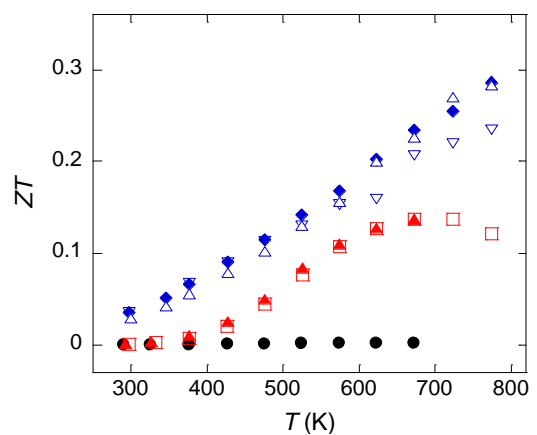
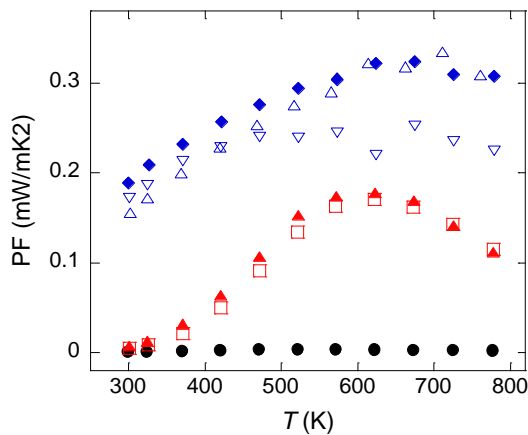


図 3-3-4  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の電力因子

図 3-3-5  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の  $ZT$

図 3-3-1 電気抵抗率を見ると Zn ドープ、La ドープの試料どちらもドープしていない試料に比べドープ量の増加に伴い小さくなっている。La ドープ試料は Zn ドープ試料と比べるとドープ量に対する電気抵抗率の減少量が少ないことがわかる。また、La ドープ試料は温度の増加とともに電気抵抗率は減少し、Zn ドープ試料は反対に上昇している。そのため測定した温度範囲より高い温度では電気抵抗率が同じになる可能性がある。

図 3-3-2 ゼーベック係数を見るとノンドープの試料と La ドープの試料は n 型、Zn ドープの試料が p 型極性を示すことがわかる。つまり  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  はドーパントによって p 型、n 型両方の極性となると示している。また、どちらのドープされた試料もノンドープの試料に比べて温度依存性が緩やかになっていることから、ドープによって片方のキャリアの影響が強くなったと考察でき、 $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  はマルチキャリアだと考えられる。

図 3-3-4 熱伝導率を見ると La ドープの試料がわずかに低く、Zn ドープされた試料がわずかに高い。キャリアによる熱伝導率が Zn ドープの試料の方が高いため、格子熱伝導率はどちらのドープされた試料も同じ程度となる。

図 3-3-5 電力因子と図 3-2-12 無次元性能指数  $ZT$  を見るとどちらもノンドープの試料に比べ性能が向上しているが、明らかに Zn ドープの試料の方が性能向上していることがわかる。また、 $ZT$  は  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  で最大で 0.14 であったが、 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  では最大で 0.29 に達した。

加重移動度を比較すると  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  では  $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、 $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  では  $10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。この差から La ドープの試料は電荷移動度が低いことがわかり、ドーピングによる非対称性を見ることができる。ここで、ホール測定の結果から求められた移動度によってノンドープの試料と Zn ドープの試料を比較し、加重移動度の値で Zn ドープの試料と La ドープの試料を比較すべきであり、その結果  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ 、 $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  の順にキャリアの移動度が高いことがわかる。

## 第4章 まとめ

本研究では、Zn がホールを供給する効果的なドーパントであることが示された。一方で La をドーパントとして使用した電子ドーピングは陽イオン欠損などの欠損により補償されているように見られた。一部のジントル相化合物では過剰量の陽イオンが空孔の抑制に効果的であったため、過剰量の In もしくは Eu を用いた La ドープの  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  を合成し、熱電性能測定を行った。しかし、これらの試料は過剰な In や Eu を含まない試料とほとんど変わらぬ熱電輸送を示した。また、電子を供給するドーパントとして Se を用いた

$\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_{6-z}\text{Se}_z$  ( $z = 0.06, 0.12$ ) の合成を行った。XRD での測定結果から主相の最大ピークと同程度の強度を持った  $\text{Eu}_3\text{In}_2\text{As}_4$  の不純物相が見られた。よって熱電性能の測定結果が  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  によるものと判断できないため、Se をドープした  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_{6-z}\text{Se}_z$  を除外した。

$\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  が p 型、n 型どちらもドープによって実現可能な材料であることを示した。電気抵抗率が高かったことから、電子濃度は最適値よりも低いことがわかるが、La ドープをした  $\text{Eu}_{5-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{As}_6$  では n 型極性が確認された。Zn ドープをした  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  では p 型極性が確認され、ホール濃度が最適化された結果 773 K で  $ZT = 0.29$  となった。このドーピングによる非対称性は加重移動度の違いから理解できる。P 型、n 型双極ドープ可能な材料として  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  はジントル相化合物のドーピングによる非対称性を理解するための大きな手掛かりとなる。

- [1] G. D. Mahan: *Solid State Physics*, 1998, 51, 81-157.
- [2] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 2008, 7, 105–114.
- [3] G. J. Snyder, A. H. Snyder, M. Wood, R. Gurunathan, H. Snyder and C. Niu, Weighted mobility, *Adv. Mater.*, 2020, 32, 2001537–2001541.
- [4] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices. *Dalton Trans.* 2007, 21, 2099 – 2107.
- [5] E. S. Toberer, A. F. May and G. J. Snyder, Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 624–634.
- [6] J. Shuai, J. Mao, S. Song, Q. Zhang, G. Chen and Z. Ren, Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials, *Mater. Today Phys.*, 2017, 1, 74–95.
- [7] H. Tamaki, H. K. Sato and T. Kanno, Isotropic conduction network and defect chemistry in  $\text{Mg}_3+\delta\text{Sb}_2$ -Based layered zintl compounds with high thermoelectric performance, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 10182–10187.
- [8] J. Zhang, L. Song, S. H. Pedersen, H. Yin, L. T. Hung and B. B. Iversen, Discovery of high-performance low-cost n-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands, *Nat. Commun.*, 2017, 8, 13901–13908.
- [9] B. R. Ortiz, P. Gorai, T. Braden, E. A. Bensen, S. D. Wilson, V. Stevanović and E. S. Toberer, Discovery of n-Type Zintl phases  $\text{RbAlSb}_4$ ,  $\text{RbGaSb}_4$ ,  $\text{CsAlSb}_4$ , and  $\text{CsGaSb}_4$ , *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 2182–2191.
- [10] B. R. Ortiz, P. Gorai, V. Stevanović and E. S. Toberer, Thermoelectric performance and defect chemistry in n-Type Zintl  $\text{KGaSb}_4$ , *Chem. Mater.*, 2017, 29, 4523–4534.
- [11] J. Lin, W. Lv, Y. Gu, K. Guo, X. Yang and J. Zhao, Intentional carrier doping to realize n-type conduction in Zintl phases  $\text{Eu}_{5-y}\text{La}_y\text{In}_{2.2}\text{Sb}_6$ , *Materials*, 2019, 12, 264.
- [12] K. Rajput, S. Baranets and S. Bobev, Observation of an unexpected n-type semiconducting behavior in the new ternary Zintl phase  $\text{Eu}_3\text{InAs}_3$ , *Chem. Mater.*, 2020, 32, 9616– 9626.
- [13] A. Balvanz, S. Baranets and S. Bobev, Synthesis and structural characterization of the new Zintl phases  $\text{Ba}_3\text{Cd}_2\text{P}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{Cd}_2\text{P}_3$ . Rare example of small gap semiconducting behavior with negative thermopower within the range 300 K–700 K, *J. Solid State Chem.*, 2020, 289, 121476.
- [14] A. B. Childs, S. Baranets and S. Bobev, Five new ternary indium-arsenides discovered. Synthesis and structural characterization of the Zintl phases  $\text{Sr}_3\text{In}_2\text{As}_4$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{As}_4$ ,  $\text{Eu}_3\text{In}_2\text{As}_4$ ,  $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{As}_6$  and  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ , *J. Solid State Chem.*, 2019, 278, 120889.
- [15] S. Chanakian, U. Aydemir, A. Zevalkink, Z. M. Gibbs, J. P. Fleurial, S. Bux and G. Jeffrey Snyder, High temperature thermoelectric properties of Zn-doped  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ , *J.*

- Mater. Chem. C, 2015, 3, 10518–10524.
- [16] W. Zhang, C. Chen, H. Yao, W. Xue, S. Li, F. Bai, Y. Huang, X. Li, X. Lin, F. Cao, J. Sui, S. Wang, B. Yu, Y. Wang, X. Liu and Q. Zhang, Promising Zintl-phase thermoelectric compound SrAgSb, Chem. Mater., 2020, 32, 6983–6989.
- [17] A. Zevalkink, W. G. Zeier, E. Cheng, J. Snyder, J.-P. Fleurial and S. Bux, Nonstoichiometry in the Zintl phase  $\text{Yb}_1 - \delta\text{Zn}_2\text{Sb}_2$  as a route to thermoelectric optimization, Chem. Mater., 2014, 26, 5710–5717.
- [18] M. Radziejowski, F. Stegemann, S. Klenner, Y. Zhang, B. P. T. Fokwa and O. Janka, On the divalent character of the Eu atoms in the ternary Zintl phases  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{Pn}_6$  and  $\text{Eu}_3\text{MAS}_3$  (Pn = As-Bi; M = Al, Ga), Mater. Chem. Front., 2020, 4, 1231–1248.
- [19] K. Shinozaki, Y. Goto, K. Hoshi, R. Kiyama, N. Nakamura, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Usui and Y. Mizuguchi, Thermoelectric Properties of the As/P-Based Zintl Compounds  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  ( $x = 0-2$ ) and  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$ , ACS Appl. Energy Mater., 2021, 4, 5155–5164.
- [20] Y. Goto, S. Nakanishi, Y. Nakai, T. Mito, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Usui, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Nakacho, Y. Yamada, K. Kanamura and Y. Mizuguchi, The crystal structure and electrical/thermal transport properties of  $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_2 + x\text{P}_2$  and its performance as a Li-ion battery anode material, J. Mater. Chem. A, 2021, 9, 7034–7041.
- [21] M. Akoshima Thermal Diffusivity Measurement using the Laser Flash Method, Journal of High Temperature Society, 2008, 34, 188-195.
- [22] T. Kamiyama, Towards Structure Solution from Powder Diffraction Data, Journal of the Crystallographic Society of Japan, 2002, 44, 168-175.
- [23] F. Izumi and T. Ikeda, Analysis of Unknown and Disordered Structures by Utilizing RIETAN-2000, Journal of the Crystallographic Society of Japan, 2002, 44, 30-34.
- [24] D. Hashizume, Structure Refinements of Organic Crystal Using Rietveld Method, Journal of the Crystallographic Society of Japan, 2011, 53, 299-306.
- [25] I. D. Brown and R. D. Shannon, Empirical bond-strength–bondlength curves for oxides, Acta Crystallogr. Sect. A, 1973, 29, 266–282.
- [26] A. F. May, G. J. Snyder, Introduction to modeling thermoelectric transport at high temperatures, Chapter 11 in thermoelectrics and its energy harvesting Vol 1, edited by D. M. Rowe. CRC Press (2012).
- [27] H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang and G. J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement, APL Mater., 2015, 3, 041506.
- [28] I. Terasaki, Material science of thermoelectric materials-thermodynamics, condensed matter physics, nanoscience, Uchida roukakuho, 2017



以下の第一原理計算の結果は島根大学の臼井先生にして頂いたものである。私自身の研究成果ではないため、この論文の理解を深めるために補足として示す。

VASP 5.4.4[29,30]を使用して密度汎関数理論 (DFT) 内で第一原理計算を実行し、実験的に決定された構造パラメーターを採用して $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ の電子構造を取得した。  $3 \times 3 \times 8$  kメッシュを使用して、修正された Becke-Johnson ポテンシャル[31]と自己無撞着に、スピン軌道相互作用を含む電子密度を計算した。平面波基底関数系のカットオフエネルギーは 350eV に固定された。 Eu については、f 電子のオープンコア処理で得られたポテンシャルを使用した。  $11 \times 10 \times 29$  kメッシュを使用して、BoltzTraP コード[32]で実装されているように、ボルツマン輸送理論内のゼーベック係数を計算した。ゼーベック係数テンソルを計算するために、剛体バンド近似と一定の緩和時間を仮定した。多結晶サンプルの実験結果と比較するために、ゼーベック係数テンソルの  $xx$ 、 $yy$ 、および  $zz$  成分を平均することにより、ゼーベック係数の最終結果を取得した。

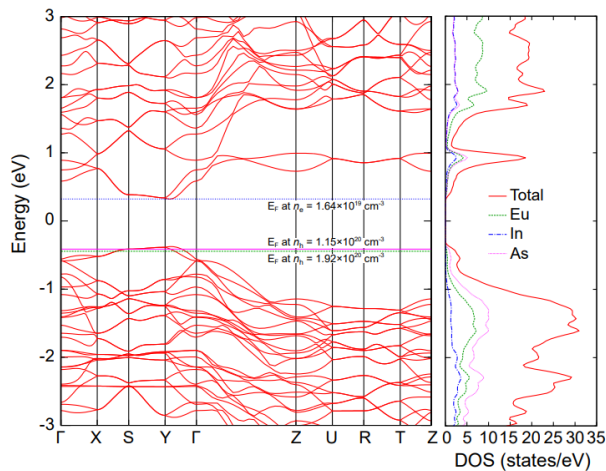


図 5-1  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  のバンド構造と状態密度 (DOS)

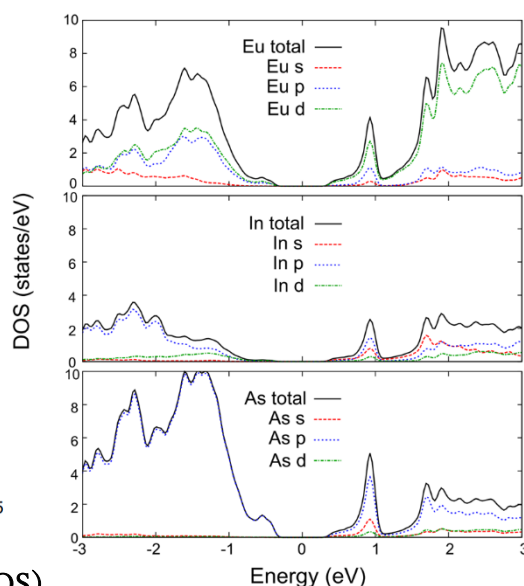


図 5-2  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  の部分状態密度

第一原理計算は、図 5-1 に示すように、 $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  が半導体バンド構造を持っていることを示す。バンドギャップは 0.7 eV と評価され、電気抵抗率の温度依存性 0.58 eV を使用して実験的に得られた値と合理的に一致している。価電子帯の最大値 (VBM) と伝導帯の最小値 (CBM) の両方が Y- $\Gamma$  線上にある。VBM の状態密度 (DOS) は、CBM の状態密度よりも高い値を持っている。図 5-2 に示すように、VBM は主に As 4p 軌道で構成されているが、CBM は In 5s/5p、As 4p、および Eu 5d 軌道で構成されている。

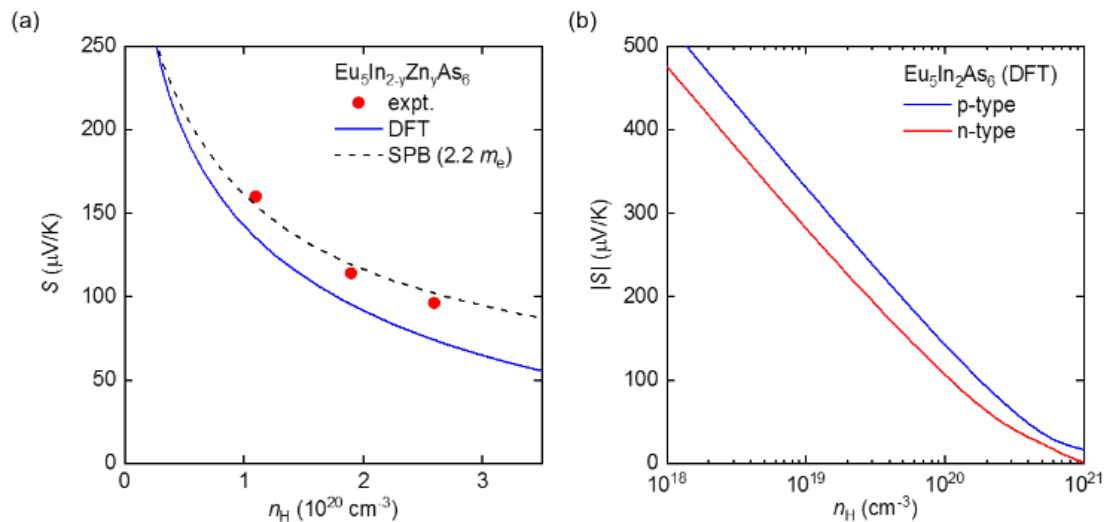


図 5-3 (a)  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の計算および測定されたゼーベック係数の正孔濃度依存性  
 計算されたデータは、音響フォノン散乱を伴う DFT および SPB モデルを使用して、 $2.2 m_e$  の有効質量を想定して取得された。ここで、 $m_e$  は自由電子の静止質量を表す。  
 (b) p 型および n 型  $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$  の DFT を使用して計算されたゼーベック係数の絶対値のキャリア濃度依存性

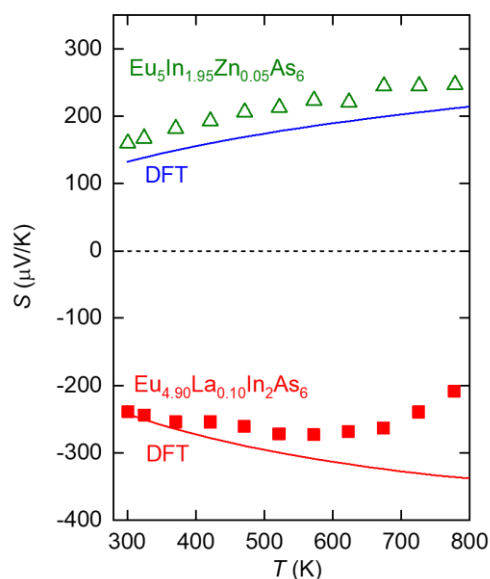


図 5-4  $\text{Eu}_5\text{In}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_6$  および  $\text{Eu}_{4.90}\text{La}_{0.10}\text{In}_2\text{As}_6$  のゼーベック係数 (S) の温度 (T) 依存性  
 密度汎関数理論 (DFT) を使用して計算された S も示す。測定された正孔濃度 ( $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) を使用して p 型領域の計算結果をプロットしたが、n 型 La ドープサンプルでは信頼できるホール係数が得られないため、n 型領域では電子濃度  $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を想定した。

計算および測定されたゼーベック係数の正孔濃度依存性を図 5-3 (a) に示す。ここで、これらのサンプルでホール係数が正常に取得されたため、p 型極性の  $\text{Eu}_5\text{In}_{2-y}\text{Zn}_y\text{As}_6$  の結果を示す。DFT を使用した計算結果は、実験結果とかなり一致しているが、計算は実験結果をわずかに過小評価している。また、音響フォノン散乱を伴う単一放物線バンド (SPB) モデルを使用して得られたゼーベック係数を示す。[38-40]測定されたゼーベック係数は  $2.2m_e$  の有効質量でよく再現されます。ここで、 $m_e$  は自由電子の残りの質量である。図 5-3 (b) は、p 型および n 型極性の第一原理計算を使用して得られたゼーベック係数を示している。図 5-2 に示すように、p 型極性の方が高いゼーベック係数が得られる。これは、CBM 付近よりも VBM 付近の DOS が高いことと一致している。ゼーベック係数の温度依存性を図 5-4 に示す。p 型領域の場合、ゼーベック係数は温度の上昇とともに増加する。これは実験結果と一致している。一方、n 型領域で計算されたゼーベック係数も、中温領域で最大値を示す実験とは異なり、温度の上昇とともにほぼ単調に増加する (図 3-3-2)。これは、理論計算では一定であると想定されている電子と正孔の緩和時間の非対称性が原因である可能性がある。3-1-4、表 3-5 に示すように、キャリア緩和時間の非対称性は、p 型サンプルと n 型試料の加重移動度の大きな違いによっても示唆される。

※参考文献

- [29] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 1996, 54, 11169–11186.
- [30] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 1758–1775.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
- [32] G. K. H. Madsen, and D. J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.* 2006, 175, 67–71.

## 第 5 章 謝辞

本論文は、筆者が東京都立大学理学部物理学科に在学中、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。

本研究を行うにあたりご指導いただいた同研究室准教授、水口佳一先生ならびに同研究室助教、後藤陽介先生、理論計算の結果を提供して頂きました、島根大学の白井先生に謝意を申し上げます。また同研究室所属の皆様にも多くの助言やご協力を頂き、心から感謝の意を表します。

また、本研究をまとめた論文が *Journal of Materials Chemistry A* に掲載されました (Tomitaka et al. *J. Mater. Chem. A* 2021, 9, 26362.)。ご協力いただいた皆様に厚く御礼申し上げます。