The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	鉄を用いた環境調和熱電材料の開発
Author(s)	潮田, 康隆
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76570
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

鉄を用いた環境調和熱電材料の開発

潮田　康隆

2019 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

1 章　背景 4
1-1　社会情勢 4
1-1-1　エネルギー消費と廃熱 4
1-1-2　熱電変換 4
1-1-3　熱電変換材料の現状と実験の目的 5
1-2　熱電変換の原理 8
1-2-1　熱電現象と熱電変換効率 8
1-2-2　熱電性能と材料物性 10
1-2-3　まとめ 15

2 章　材料探索 17
2-1　材料データベース 17
2-2　電子状態計算 18
2-3　新規材料 $Al_2Fe_3Si_3$ の計算結果 21

3 章　Fe 系新規熱電変換材料の開発 28
3-1　$Al_2Fe_3Si_3$ 単相の合成と物性測定 28
3-1-1　背景 28
3-1-2　実験手法 29
3-1-3　結果と考察 36
3-1-4　結論 45
3-2　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の熱電特性評価 46
3-2-1　背景 46
3-2-2　実験手法 47
3-2-3　結果と考察 47
3-2-4　結論 59
3-3　章を通しての結論 60

4 章　Fe 系スクッテルダイトの Sn 添加による熱電性能向上 66
4-1　背景 66
4-2　実験手法 69
4-3　結果と考察 72
4-4　結論 81

5 章　結論と展望 84
5-1　開発した材料の社会的価値 84
5-2　論文を通して得た知見と課題 85

謝辞 87

研究業績 88

1 章　背景

1-1　社会情勢

1-1-1　エネルギー消費と廃熱

現在わが国では年間 20×10^{18} J ものエネルギーを消費している[1]。CO_2 排出量削減や、エネルギー資源を効率的に利用するため省エネルギー技術が発展し、その利用効率は年々上昇している[2]。また、火力発電所の排熱を隣接する工場に供給したり、ゴミ処理施設の排熱を住宅地の暖房・給湯用に利用したりするなど、大規模な未利用熱を有効に活用する取り組みも進められている[3]。しかしながら、一次エネルギーベースで半分以上を占める熱エネルギーは未だ十分に活用されていない。この理由は、この熱エネルギーの多くが民生、運輸部門の暖房や給湯、自動車排熱や、産業分野で生じるの低品位の熱など、分散した熱に相当するからである[3,4]。エネルギー利用の効率化のためには、このような分散した排熱の回収が不可欠である。

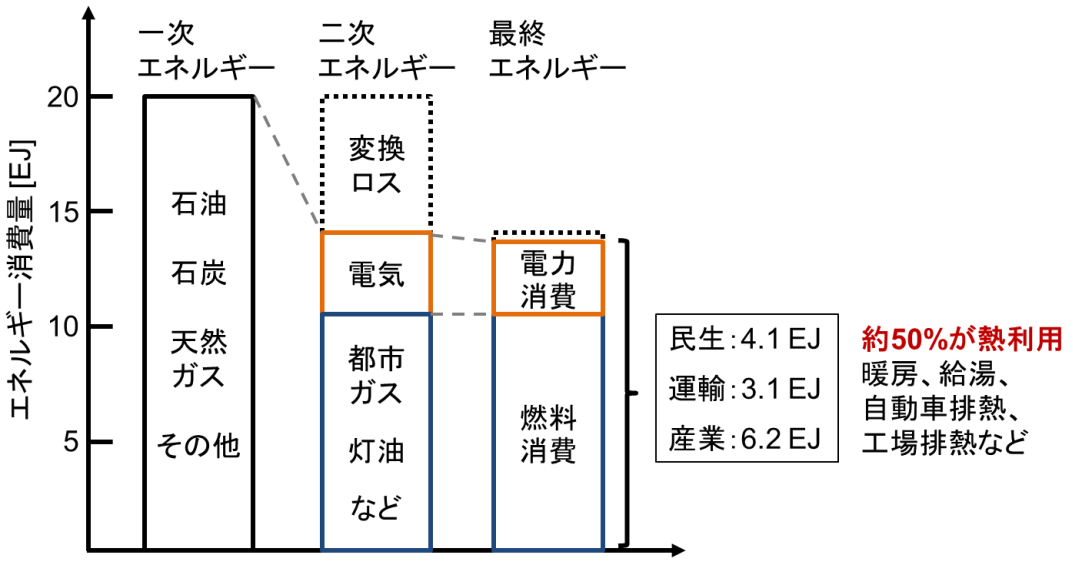


図 1-1　日本のエネルギー利用の概要[3,4,5]

1-1-2　熱電変換

熱電変換は、物質のゼーベック効果を利用し、素子に温度差をつけ発電する技術である。大規模なタービンでの発電とは違い、数 cm 角の素子を熱源にあてがうだけで発電できる。熱電変換にはスケールメリットがなく、無振動かつ配線も不要なため、分散した廃熱も回収することができる。さらに、熱を電気に変換することで、蓄熱や蒸気輸送による熱の直接利用とは異なり、エネルギーの輸送・貯蔵・使用が容易になる。熱電変換によって、多くの排熱を有効活用できるようになると考えられる。

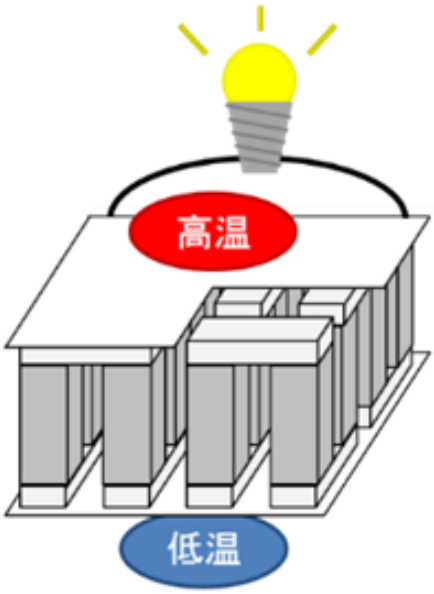


図 1-2　熱電変換素子の外観

熱電変換の応用先として、特に自動車が注目されている。自動車のエンジン周りの廃熱が 400℃に達することや、発電した電気を電池に貯められることから、機構の面で熱電変換と相性がよい。運輸部門の最終エネルギー消費が 3.1 EJ にのぼることを考慮すれば、非常にインパクトが大きい分野である。

また、近年では熱電変換を IoT 用のセンサー電源に利用することも期待されている。近年 ICT 技術の発達に伴い、ものと情報通信とをつなぐ IoT が普及しつつある。将来 1 兆個ものセンサーが身の周りのありとあらゆる所に普及し、生活空間の様々な情報を得、処理し、新しいサービスやアプリケーションが実現すると考えられている[5]。この無数のセンサー一つ一つに配線し給電することは困難であるが、熱電変換によるエネルギーハーベスティングを活用すれば、メンテナンスフリーのセンサーを実現でき、エネルギーの有効利用にもつながる。このサービスの向上とエネルギーの有効利用が、GDP/エネルギー比の向上に貢献すると予想される。

1-1-3　熱電変換材料の現状と実験の目的

熱電変換材料の熱電性能は、無次元性能指数 *ZT* とよばれる指標（詳しくは後述）で表現される。この *ZT* の数値が高いほど熱電変換効率が高くなる。この *ZT* は温度依存性を示し、物質によって *ZT* が高くなる温度範囲が異なる。既存の代表的な熱電変換材料の *ZT* の温度依存性を図 1-3 に示す。Bi_2Te_3 は室温域で高い *ZT* をもつ代表的な材料で、KELK 社から発売されている素子にはこの物質が使用されている[6]。300 – 500℃では PbTe や $CoSb_3$、$FeSb_3$（スクッテルダイト）が、より高温域では Mg_2Si や Si-Ge が高い熱電性能を示す。

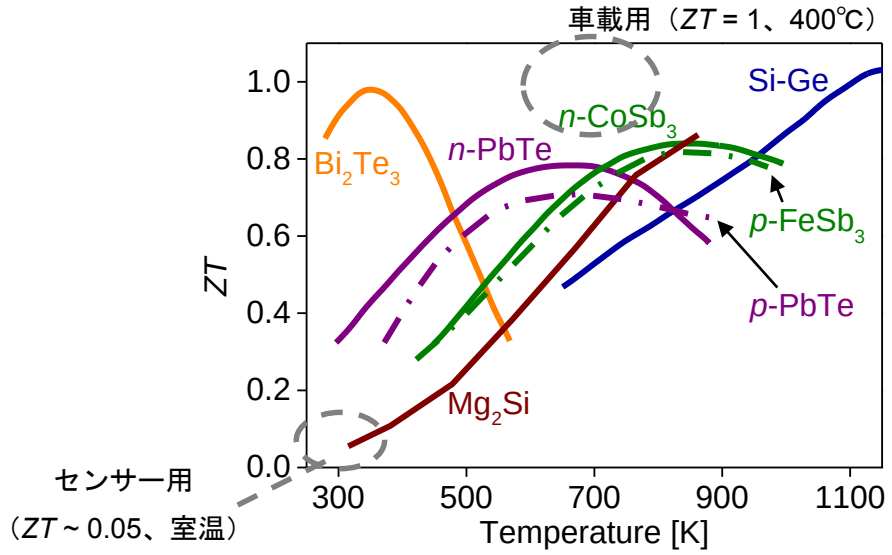


図 1-3　既存熱電変換材料の *ZT* 温度依存性[7–10]

熱電変換材料の実用化の目安として、車載用は 400℃で *ZT* = 1 が必要とされる。センサー電源には室温・温度差 5℃で 100 μW/cm^2 発電することが求められ、市販の熱電モジュールの出力特性から大雑把に計算すると、同条件で 100 μW/cm^2 発電するには、少なくとも *ZT* = 0.05 が必要となる。車載用としては PbTe やスクッテルダイトが 400℃で高い *ZT* を示し、ほぼこれをクリアしている。センサー用としては例示した物質全てが熱電性能の面で適用可能である。しかし、現状では Bi_2Te_3 素子が一部販売されているのみで、ほとんどに実用化には至っていない。この原因の一つは、材料の毒性にある。既存の熱電変換材料を構成する元素の毒性を表 1-1 に示す。高い熱電性能をもつ Bi_2Te_3 や PbTe は、それ自体の毒性は定かでないが、有毒な Pb、Te を含み有害な可能性がある。既存材料のうちスクッテルダイトは Fe、Co、Sb で構成され、Co や Sb（Sb は環境放出量が決められている）は全く無害なわけではないものの、Pb や Te と比べると有害性は小さい。熱電性能を向上すれば毒性の小さい熱電材料として、自動車用に広く応用できると考えられる。一方、ありとあらゆる所に普及し、使い捨てが想定されるセンサー用の電源には、人や環境へ暴露する機会が多いため、Fe や Si など有害性のない元素のみで構成されることが望ましい。しかし既存材料にはこれに合致する物質がなく（Mg_2Si は Mg の扱いが難しく敬遠される傾向にある）、新規の材料を開発する必要がある。

表 1-1　既存の熱電変換材料を構成する元素の LD50、GHS における有害性区分

元素	LD_{50}	変異原性	発がん性	生殖毒性
Mg	-	-	-	-
Al	-	-	-	-
Si	3160 mg/kg	-	-	-
Fe	-	-	-	-
Co	6171 mg/kg	-	区分 2	-
Ge		-	-	-
Sn	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-
Te	83 mg/kg	-	-	区分 1B
Pb	> 1000 mg/kg	区分 2	区分 2	区分 1A
Bi	5000 mg/kg	-	-	-

※有害性は高純度化学研究所、フルウチ化学 SDS を参照
有害とする目安の値は GHS を、毒性試験の手法・結果は ATSDR などを参照されたい。

資源量も重要である。車やセンサーはたいへん数が多いため、これら一つ一つに熱電材料を搭載するには、豊富な元素を使用した材料でなければならない。車、センサーに載せるためには、それぞれにどのくらいの熱電材料が必要か概算する。

車載用の熱電発電システムを試作した例は様々だが、ここでは熱電モジュール 24 個を使用したもの[11]を参考とする。この熱電モジュール一つには 1 cm^3 の熱電材料が使用されているから、システム全体では 24 cm^3 使用することになる。また、世界の四輪車の生産台数は毎年 1 億台で[12]、このうち電気自動車の生産シェアは 2017 年時点で 2%弱[13]となっている。この熱電発電システムをこれから生産する非電気自動車に全て搭載するとすれば、熱電材料は年間約 2.4×10^9 cm^3（材料の密度を 8 g/cm^3 とすれば 2 万トン程度）必要になる。センサーは、Janusz Bryzek 氏が提唱した”Trillion Sensors Universe”によれば毎年 1 兆個普及すると言われている[14][15]。年間 1 兆個の小型熱電モジュール（7 mm × 7 mm、モジュール全体で約 0.3 g[6]、熱電材料部分で 0.06 g 程度）を載せるとすれば、年間約 6 万トンの熱電材料が要る。

表 1-2 に元素ごとの価格と地殻存在率を示す。Te や Bi は埋蔵量に乏しいため、コスト面で現実的でなく、資源を充分確保することすら困難である。ここで再度スクッテルダイトに着目すると、Fe の存在率は非常に高く、Co や Sb も Te・Bi に比べれば豊富に存在する。非常に豊富というわけではないものの、車載用の熱電材料は簡単に再利用できることも期待されるから、スクッテルダイトは資源量の面でも車載用熱電材料に適用しうると考えられる。恐らく、センサー電源用にも適用可能と思われるが、使い捨てするセンサー電源用の熱電材料にはスクッテルダイトのような高熱電性能の物質でなく、できるだけ豊富

で最低限の熱電性能をもつ材料が望ましい。資源量の観点では、センサー電源には豊富な元素のみで構成される熱電材料の開発が求められる。

表 1-2　既存の熱電変換材料を構成する元素の価格、地殻存在率

元素	価格 (円/g)	地殻存在率 (ppm)
Mg	0.2	23,000
Al	0.2	82,000
Si	0.2	277,100
Fe	0.06	41,000
Co	3	20
Ge	100	1.8
Sn	2	2.2
Sb	0.9	0.2
Te*1	300	0.005
Pb	0.3	14
Bi	2	0.05

※価格は JOGMEC 金属資源情報「鉱物資源マテリアルフロー」での平均輸入価格を参照した。なお 1 ドル= 110 円で換算している。
*1 Te は輸入価格の情報がなかったため、参考までに、高純度化学研究所での試薬の値段を載せている。

1-2　熱電変換の原理

1-2-1　熱電現象と熱電変換効率

まず始めに、センサー電源用の材料開発に取り組む。完全に新規の材料を開発するにあたり、闇雲に材料を作製するだけでは良好な熱電性能は望めない。この節では熱電変換効率を、次の節では材料物性との関係性を述べることで、高い熱電性能を示す物質を探す指針を得る。

導体に温度差をつけると、熱い部分の電子はよく動き、冷たい部分の電子はあまり動かない。この電子の動きの差が駆動力になり、電子は熱い部分から冷たい部分へと流れ、電流が生じる（熱い部分では、フェルミ・ディラック分布関数に従い電子のエネルギー分布が広がる。物質の電子状態密度はエネルギーに対し一定でないから、電子の分布が変化するとともに、フェルミ準位も変化する。その結果冷たい部分でのフェルミ準位と差が生じ、この電位差が起電力となる）。これをゼーベック効果とよび、この効果を利用して熱電変換が行われる。ゼーベック効果は導体一般に見られる現象ではあるものの、その全てが熱電変換材料に十分な性能を持っているわけではない。高い熱電性能を示す物質は構成元素や物性にある程度決まった傾向がみられる。

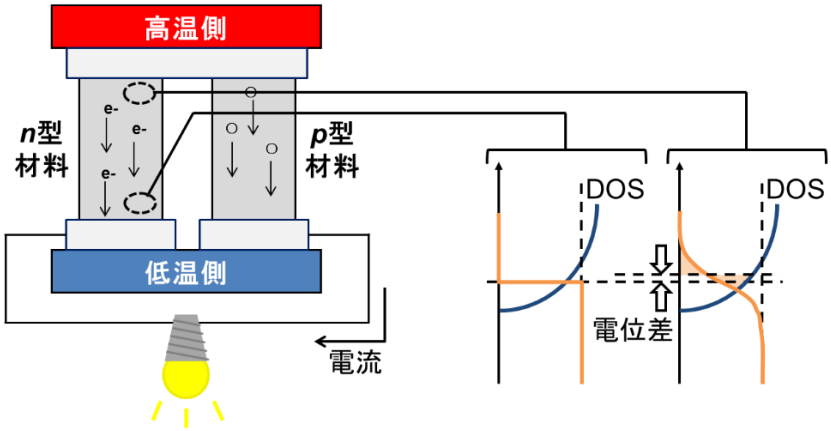
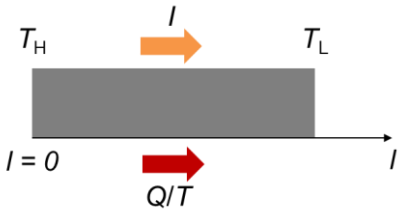


図 1-4　ゼーベック効果と、ゼーベック効果が起きているときの電子状態の模式図

熱電現象は導体における電流と熱流の干渉と表現できる。導体に温度差をつけ、電流が生じたとき、このときの電流を I、エントロピー流を Q/T（Q は熱流）とし、線形輸送方程式をつくると、



$$\begin{bmatrix} -I \\ Q/T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon \\ \partial T/\partial l \end{bmatrix} \tag{1-1}$$

（L_{ij}：輸送係数でオンサーガの相反関係式 $L_{ij} = L_{ji}$ をみたす、ε：導体に生じる電位差、l：熱電流に対して平行な導体の距離、T：絶対温度）となる。この電流とエントロピー流の結びつきの強さは熱電輸送係数に依存し、変換効率を高くすることは、L_{ij} を大きく（または小さく）することに帰着する。この輸送係数を材料の物性値に置き換えるため、式(1-)を展開すると、

$$L_{11} = \sigma \tag{1-2}$$

$$L_{12} = L_{21} = \sigma S \tag{1-3}$$

$$L_{22} = \kappa/T + (\kappa/T + S^2\sigma) \tag{1-4}$$

（σ：電気伝導率、S：ゼーベック係数、κ：熱伝導率）であることがわかる。最大熱電変換効率 η_{max} は、導出は省くが、

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1+Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1+Z\bar{T}} + T_L/T_H} \tag{1-5}$$

となり、ZT の値が大きいほど高くなる。この ZT は無次元性能指数とよばれ、熱電輸送係数

のみに依存し、

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T \tag{1-6}$$

となる。この ZT が材料の熱電性能を示す。熱伝導が格子と電子の寄与で担われるとして

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T = \frac{S^2\sigma}{\kappa_L + \kappa_e}T \tag{1-7}$$

（κ_L：格子熱伝導率、κ_e：電子熱伝導率）とも表現される。電子熱伝導率 κ_e は

$$\kappa_e = L\sigma T \tag{1-8}$$

（L：ローレンツ数）であり電気伝導率に比例する。電気伝導率が上昇すると分母も分子もともに大きくなるが、電気伝導率の増加とともにゼーベック係数が減少しない限りは、分子の増え方がより大きい。従ってゼーベック係数と電気伝導率が高く、熱伝導率が低いほど ZT および変換効率は高くなる。そこで次の節では、ゼーベック係数・電気伝導率・熱伝導率と、その他材料物性や構成元素との関連を示す。

1-2-2　熱電性能と材料物性

・キャリア濃度

無次元性能指数 ZT は、分母の $S^2\sigma$（出力因子）が大きいほど高くなる。しかし、ゼーベック係数と電気伝導率はそれぞれ独立に制御することができず、物質のキャリア濃度についてトレードオフの関係にある。この関係を図 1-5 に示す。電気伝導率 σ は

$$\sigma = \mathrm{e}n\mu \tag{1-9}$$

（e：電荷素量、n：キャリア濃度、μ：キャリア移動度）と表現されキャリア濃度に比例する。一方ゼーベック係数はキャリア濃度の増加に伴い減少し、出力因子 $S^2\sigma$ はキャリア濃度に対して極大値をもつ。このときのキャリア濃度が 10^{19}–10^{21} cm^{-3} であるため、高い熱電性能を示すためには、金属と絶縁体の間くらいのキャリア濃度をもつ物質、すなわち半導体を用いることが望ましい。

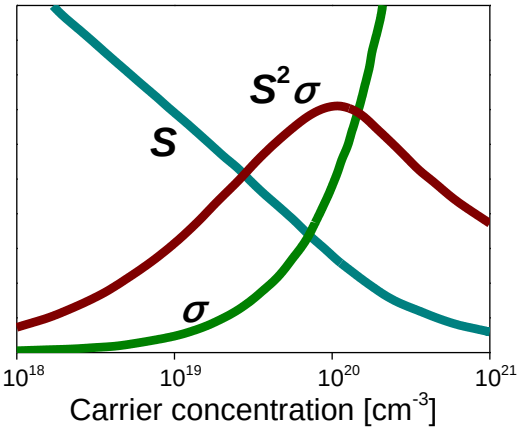


図 1-5　電気伝導率、ゼーベック係数、出力因子のキャリア濃度依存性[7]

・電気陰性度

物質を構成する元素どうしの電気陰性度差が大きい、イオン結合性の高い物質は、軌道のエネルギー差に由来するバンドギャップをもつことから、半導体が多く存在する。一方、化合物を構成する元素の電気陰性度の差が小さいほど移動度は高くなる傾向にある。化合物の平均電気陰性度差と、その物質の移動度との関係[11]を図 1-6 に示す。単体や、Si、Sb の化合物は比較的高い移動度を示すが、酸化物や窒化物など電気陰性度差の大きい物質は移動度が小さい傾向にある。高い移動度をもつには、イオン結合より、共有結合の割合が大きい物質を採用することが望ましい。

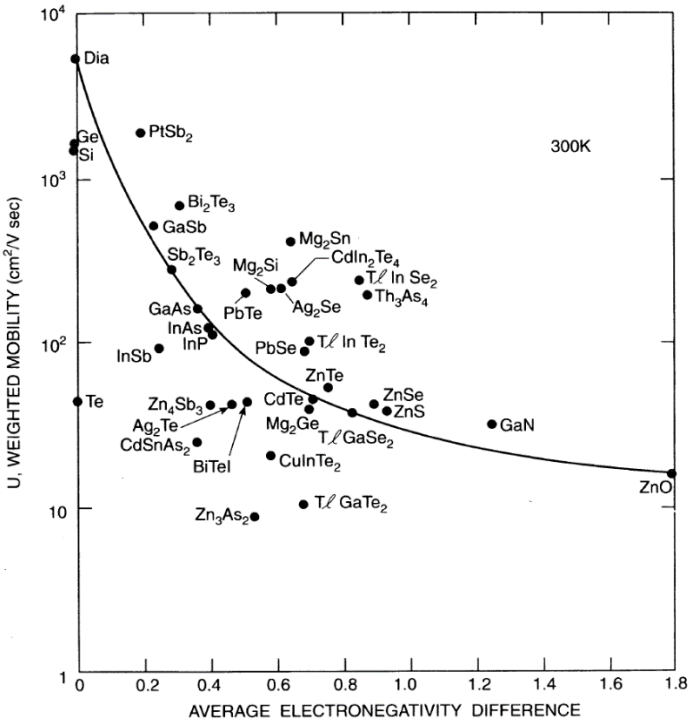


図 1-6　物質の移動度と平均電気陰性度差との相関[16]

・原子間距離（結合力）

バンドギャップを形成する（つまり半導体になる）条件として、電気陰性度差の他に、結合力の強さが挙げられる。原子間距離が近いほど結合力が強く、ギャップは広がる傾向にある。14 族元素を例に挙げると、α-Sn の 0.1 eV、Ge の 0.7 eV に対し、原子半径の小さい Si は 1.1 eV、C（ダイヤモンド）は 5.5 eV のギャップをもつ。Pb は原子間距離が遠いため sp3 混成軌道を形成できず、配位数の多い面心構造をとる。この点で Pb の結合力の小ささが表れている。この関係性を図 1-7 に示す。

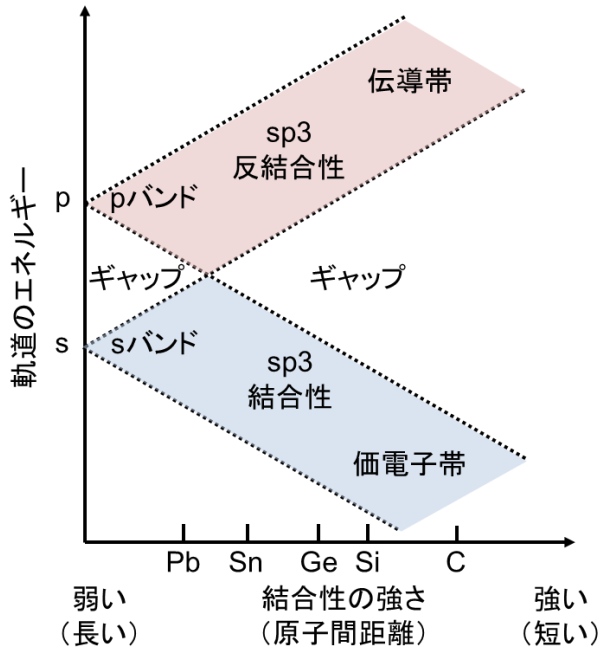


図 1-7　14 族元素の結合力の強さとバンドギャップとの関係性

Si や C など原子間距離が小さい軽元素を含む化合物であれば、電気陰性度差が小さくとも、高い結合力によって半導体を形成していることが期待される。

また、材料が硬い、という点でも軽元素化合物は熱電変換材料に有望と考えられる。Si や C（ダイヤモンド）は結合が強い分、α-Sn や Ge より硬い。正確には弾性率が高いのであり、破壊靭性値が高いとは限らないが、いずれにせよ重元素化合物と比較すると高い強度をもつ傾向にある。

結合力が強い物質には、問題点もある。高い弾性率は、言い換えれば強い結合によって格子振動が伝わりやすいということであり、それだけ高い格子熱伝導率をもつことを意味する。Slack のモデルによると、物質の格子熱伝導率は

$$\kappa_{\mathrm{L}} = \frac{\mathrm{B}\overline{M}\delta\theta_{\mathrm{D}}^{3}}{N^{2/3}\gamma^{2}T} \tag{1-10}$$

（B は定数、$\overline{M}$：平均原子量、δ：平均原子サイズ、θ_{D}：デバイ温度、N：単位格子中の原子数、γ：グリューナイゼン定数）と表される[17]。結合力が強いほどその物質のデバイ温度は高く、格子熱伝導率も高い値を示す。デバイ温度が 2250 K の C は高い格子熱伝導率をもち、Si（645 K）、Ge（373 K）、Sn（199 K）、Pb（106 K）[18]と重元素になるほど低くなる傾向にある（これとは別に、重元素では格子振動が非調和になり、グリューナイゼン定数が上昇する効果も現れる）。Bi_2Te_3 や PbTe の熱電性能が高いのは、重元素特有の低い格子熱伝導率による寄与が大きい。

・結晶構造

物質の格子熱伝導率は、結晶構造にも依存する。単純な結晶構造では結晶の周期が短いため、波長の短い振動モードをとれる分格子熱伝導率は高くなる。一方、結晶構造が複雑であれば、結晶の周期が長くなる分、格子振動の周波数が小さくなり、格子熱伝導率は低くなる。式(1-10)の Slack のモデルには単位格子中の原子数 N として構造の複雑さが考慮されている。複雑な構造であれば N が大きく、格子熱伝導率は低くなることがわかる。複雑な結晶構造の物質を選択すれば、軽元素で構成されていても、低い格子熱伝導率が期待することができる。

・電子状態密度と構成元素

物質のゼーベック係数は、ボルツマン輸送方程式によって

$$S = -\frac{1}{eT}\frac{\int \sigma_{\alpha\beta}(E)(E-\mu_{\mathrm{c}})\left[\frac{df(E)}{dE}\right]dE}{\int \sigma_{\alpha\beta}(E)\left[\frac{df(E)}{dE}\right]dE} \tag{1-11}$$

と表現される。なお $\sigma_{\alpha\beta}(E)$はスペクトル伝導度であり、

$$\sigma_{\alpha\beta}(E) = \frac{1}{N}\sum_{i,\vec{k}}\sigma_{\alpha\beta}(i,\vec{k})\frac{d(E-E_{i,\vec{k}})}{dE} \tag{1-12}$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(i,\vec{k}) = e^2\tau_{i,\vec{k}}\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_{i,\vec{k}}}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \tag{1-13}$$

となる（k : バンドの波数、i : バンドの番号、τ : キャリアの緩和時間、E : バンドのエネルギー、$\hbar$: 換算プランク定数、α, β : バンドの異方性、μ_{c} : 化学ポテンシャル、f : フェルミディラック分布関数）[19][20]。式(1-)のスペクトル伝導度を化学ポテンシャルまわりでテーラー展開したのち、バンド構造が等方的、キャリアの緩和時間と群速度のネルギー依存性が無視できると近似すると、式(1-)のゼーベック係数は

$$S = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_{\mathrm{B}}^2}{e}\left\{\frac{d\ln D(E)}{dE}\right\}_{E=\mu_{\mathrm{c}}} \tag{1-14}$$

となる（k_{B} : ボルツマン定数、$D(\varepsilon)$: 電子状態密度）[20]。これは、$(d\ln D(E)/dE)_{E=\mu\mathrm{c}}$ 、すなわちフェルミ準位近傍の電子状態密度の傾きが大きいほど、ゼーベック係数が高くなることを表している。固体の電子状態は、それを構成する原子の電子構造に依存する。元素ごとに特有の、最外殻電子の軌道の特徴を捉えれば、どのような物質で急峻な電子構造が現れるかを予想することができる。

この電子状態密度の傾きは、結晶を構成する結合が s、p 電子のみで形成されると小さく、d 電子が関与すると大きくなる。例えば sp3 混成軌道で構成されるダイヤモンド構造の Si よ

り、最外殻が d 電子の Fe を含む FeSi の方が急峻な電子状態密度をもつ。Si、FeSi のフェルミ準位近傍の計算上の電子状態密度[21]を図 1-8 に示す。縦軸の DOS（Density of states）は電子状態密度のことであり、図中黒線が Si、緑線が FeSi の電子状態密度を表している。Si はバンドギャップ近傍の DOS の立ち上がりがなだらかなのに対し、FeSi は急峻な立ち上がりが見られる。この DOS を反映し、FeSi では 50 K で 1000 μV/K ものゼーベック係数が報告されている[22]（因みに、室温では FeSi のゼーベック係数はほぼ 0 μV/K になる。計算上のバンドギャップは 0.2 eV 程度であるが、実際にはもっと小さく、室温よりずっと低い温度でキャリアが熱励起していると考えられている）。

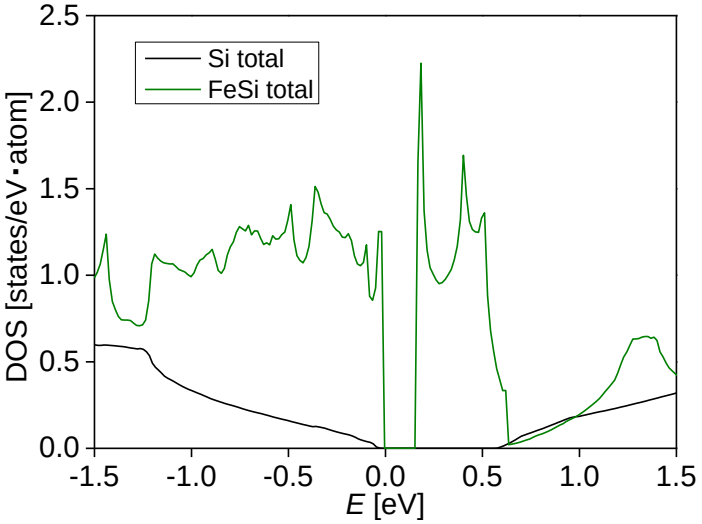


図 1-8　Si（黒線）と FeSi（緑線）の計算上の電子状態密度[21]

また、d 電子由来の DOS の形状は、最外殻の d 軌道のエネルギー、すなわち 3d、4d、5d、･･･でも異なり、3d 軌道が最も急峻となる。これを比較するため、FeSi、RuSi、OsSi の電子状態密度[21]を図 1-9 に示す。Fe と同族の Ru、Os はそれぞれ 4d、5d 電子を最外殻にもつ。これらは FeSi 構造のモノシリサイド化合物を形成し FeSi に似た電子構造をとる。これらを比較することで 3d、4d、5d 軌道の違いも見られ、図 1-5 では RuSi、OsSi は FeSi より緩やかな電子状態をもつことが確認できる。（余談ではあるが、RuSi、OsSi のギャップは FeSi より大きい。一般的には原子半径の減少とともにギャップは広がるが、RuSi、OsSi は FeSi より格子のひずみが大きく、それがバンドギャップの拡大に寄与している[23][24]。）従って、高いゼーベック係数を実現するには、3d 電子を最外殻にもつ第 4 周期の遷移金属を含むことが望ましい。

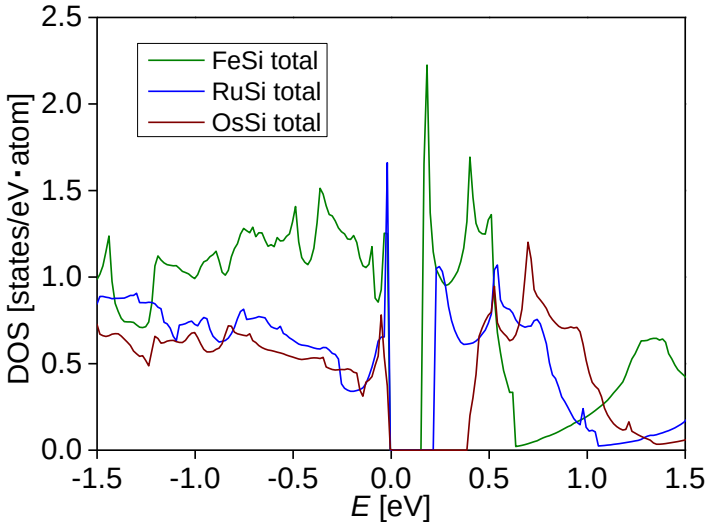


図 1-9　FeSi（緑線）、RuSi（青線）、OsSi（赤線）の計算上の電子状態密度[21]

1-2-3　まとめ

上記まとめると、物質と熱電性能の関係はおおまかに表 1-3 で表される。第 4 周期遷移金属の化合物であれば高い電気的特性が予想される。この 3d 元素のうち Fe は無毒であり、資源量も極めて豊富である。Fe 系の材料であれば、毒性が低く、資源も豊富で、かつ高い熱電性能も達成できると考えた。そこで本論文では Fe を含む物質に着目した。先に着目したスクッテルダイト $FeSb_3$ は実際に高い熱電性能が報告されていることから、車載用熱電素子にはこの Fe 系スクッテルダイトの開発を行うことに決定した。センサー電源用には、Fe 系の新規化合物を開発する。条件は Fe 以外の構成元素も無毒、豊富なことである。また熱電性能の面では、軽元素で構成されれば半導体であることが期待され、複雑な構造ならば低い格子熱伝導率が達成できると考えられる。

表 1-3　物質の構成元素や軌道と熱電性能との関係

軽元素系	元素	重元素系
硬い	硬さ	柔らかい
広い	ギャップ	狭い
高い	格子熱伝導率	低い
複雑	結晶構造	単純
低い	格子熱伝導率	高い

共有性	結合	イオン性
狭い	ギャップ	広い
高い	移動度	低い
3d	価電子の軌道	s、p、4d、5d...
急	電子状態	ゆるやか

参考文献

[1] 経済産業省資源エネルギー庁「平成 28 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2017）」

[2] 経済産業省資源エネルギー庁「エネルギー需給の概要（エネルギー白書 2018）」(2019)

[3] 資源エネルギー庁「熱の有効利用について」(2015)

[4] 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合技術開発センター「産業分野の排熱実態調査報告書」(2019)

[5] 経済産業省「エネルギー需給実績」(2017)

[6] 株式会社 KELK，2019「熱電発電モジュール製品」株式会社 KELK ホームページ, https://www.kelk.co.jp/products/generation.html, （2019 年 12 月 18 日閲覧）

[7] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7** (2008) 105.

[8] J. Tani and H. Kido, *Phys. B Condens. Matter*, **364** (2005) 218.

[9] R.W. Fritts, *Thermoelectric Materials and Devices*, 143, Rheinhold, New York.

[10] Skrabek, E. A. & Trimmer, D. S., *CRC Handbook of Thermoelectrics* (ed. Rowe, D. M.), 267–275, CRC, Boca Raton, 1995.

[11] C.T. Hsu, G.Y. Huang, H.S. Chu, B. Yu, and D.-J. Yao, Appl. Energy, **88** (2011) 1291.

[12] JAMA 一般社団法人 日本自動車工業会「世界各国の四輪車保有台数（2017 年末現在）」http://www.jama.or.jp/world/world/world_2t1.html（参照：2020 年 1 月 27 日）

[13] 経済産業省「自動車新時代戦略会議（第 1 回）資料」（2018）

[14] 総務省「情報通信白書平成 28 年度版 特集 IoT・ビッグデータ・AI～ネットワークとデータが創造する新たな価値～」

[15] 富士通総研「IoT を支える 1 兆個のセンサー」（2015）, https://www.fujitsu.com/jp/group/fri/column/opinion/201508/2015-8-5.html（参照：2020 年 1 月 27 日）

[16] G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (ed. Rowe, D. M.), 419, CRC, Boca Raton, 1995.

[17] G. A. Slack, *Solid State Physics*, **34** (1979) 1.

[18] G. R. Stewart, *Rev. Sci. Instrum.*, **54** (1983) 1.

[19] G.K.H. Madsen and D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.*, **175** (2006) 67.

[20] T. Takeuchi, 日本金属学会誌 **69** (2005) 403.

[21] 国立研究開発法人物質・材料研究機構 CompES-X，https://compes-x.nims.go.jp/（参照：2019 年 10 月 30 日）

[22] B.C. Sales, O. Delaire, M.A. McGuire, and A.F. May, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 125209.

[23] H. Hohl, A.. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, and E. Bucher, *J. Alloys Compd.*, **278** (1998) 39.

[24] J.M. Tomczak, K. Haule, and G. Kotliar, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.*, (2013) 45–57.

2 章　材料探索

2-1　材料データベース

1 章では材料開発の指針を得るため、元素の毒性や資源量、またどのような物質で高い熱電性能を示しうるか述べた。これらの条件に適合する物質を作製すればよいが、そのためには膨大な無機化合物の中から目的に適う物質を探索する必要がある。近年材料データベースが充実してきたことで、数万の物質の中から絞り込みを行いつつ材料を探索し、その安定性や電気的特性を予測することができるようになった。本章ではこの材料探索のプロセスと、実際に見出した新規材料を紹介する。

材料探索を行うため、Materials Project[1]を利用した。これは 2019 年 11 月時点で 12 万種の無機化合物のデータを掲載しているデータベースである。実在する物質や仮想の物質について電子状態計算で求めた電子構造や安定性が登録されており、構成元素や結晶構造から材料を検索することができる。ここでは Fe と軽元素で構成される物質を中心に探索した。材料探索の絞込みは次の手順で行った。

1. Fe を含む化合物　10,109 件
2. 熱力学的に準安定でなく、安定な化合物　1,428 件
   Materials Project で Energy Above Hull = 0 と設定するとこれに対応する物質を絞り込める。
3. 豊富な元素（C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti）のみ含む　70 件
   環境調和の熱電材料を実現するため、クラーク数が高く（この中ではクラーク数が一番低い C で 14 位）、GHS で有害性の報告がない元素を選択した。
4. 単体の得やすい元素のみ含む（Na、Mg、K、Ca をのぞく）　31 件　Fe_3AlC など
5. バンドギャップ 0.1–2.0 eV　8 件
6. 酸化物を除く　Fe_2TiSi、FeSi、$FeSi_2$、$Al_2Fe_3Si_3$
7. 複雑な結晶構造をもつ　$FeSi_2$、$Al_2Fe_3Si_3$

FeSi や $FeSi_2$ の熱電特性は既に知られている。新規材料として、ここでは Fe_3AlC、Fe_2TiSi、$Al_2Fe_3Si_3$ に着目した。C や Ti は無毒であり、資源量も豊富にある。また、$Al_2Fe_3Si_3$ を構成する Si、Al、Fe は、表 2-1 に示すようにクラーク数上位 2、3、4 位の元素であり、圧倒的に豊富である。無毒性、資源量ともにこれらの候補材料は適当と考えられる。

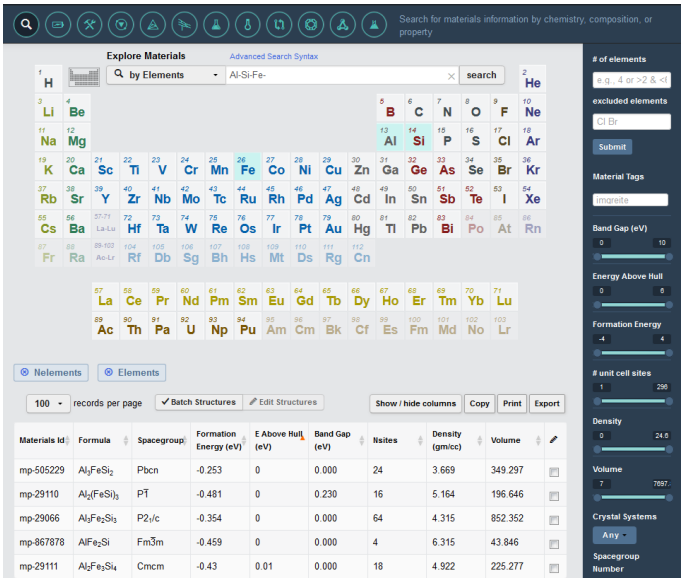


図 2-1　Materials Project の物質検索画面[1]

表 2-1　クラーク数上位 8 元素
上位 8 元素が地殻表面の 98%を占める

元素	地殻存在率 (ppm)
O	23,000
Si	82,000
Al	277,100
Fe	41,000
Ca	20
Na	1.8
K	2.2
Mg	0.2

2-2　電子状態計算

データベースで検索した物質は、物性が知られているものから全く作成例がないものまで様々である。熱電特性が明らかでない物質は、試作し、測定することで始めて性能を知ることができる。しかしながら電子状態計算を行えば電気的特性をある程度予測することができ、試料作製をしなくてもスクリーニングを行える。この節では計算の概要[2]を説明し、次節ではデータベースで見出した新規材料の計算例を示す。

電子状態計算では、はじめに結晶構造と元素を指定し、計算条件とともにコマンドを入力することでエネルギーバンドや電気的特性を計算することができる。ここでは第一原理計算により電子状態を計算し、その結果をボルツマン輸送方程式からゼーベック係数と電気伝導率に変換した。図 2-2 はそのフローチャートを示す。

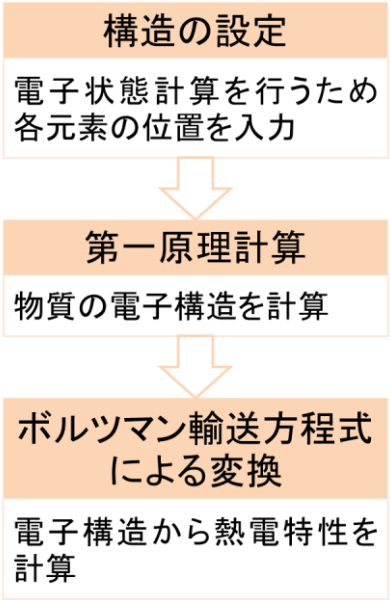


図 2-2　電子状態計算による物性予測のフローチャート

第一原理計算では入力された構造、原子のデータから、原子核や電子それぞれの相互作用を考慮し、シュレディンガー方程式を解くことで実行される。

$$\hat{H}_k \varphi_k = E_k \varphi_k$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_i}}_{\text{原子核の運動エネルギー}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m}}_{\text{電子の運動エネルギー}} \underbrace{-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}_j\right|}}_{\text{原子核と電子のクーロン相互作用}} \underbrace{+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}}_{\text{電子同士のクーロン相互作用}} \underbrace{+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}}_{\text{原子核同士のクーロン相互作用}}$$

ボルン・オッペンハイマー近似　　密度汎関数法　　ボルン・オッペンハイマー近似

図 2-3　物質の電子状態計算に使用されるシュレディンガー方程式

このとき波動関数とエネルギーが共に未知であるため、値が収束するまで繰り返し計算を行う自己無撞着計算が行われる。

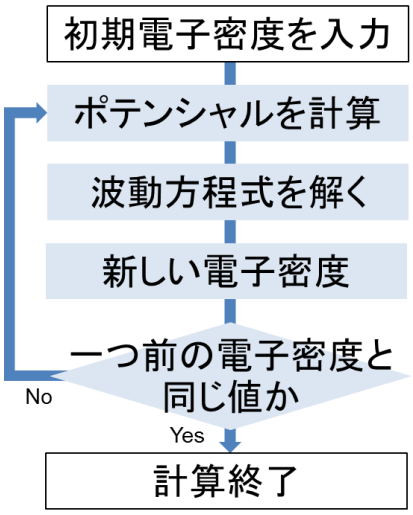


図 2-4　自己無撞着計算のフローチャート

第一原理計算において全ての原子核、電子に関する項を計算すると計算コストが膨大になり、様々な近似が用いられる。第一項、第五項について、原子核の質量は電子の 1840 倍であり、電子と比べ原子核はほぼ静止していると見なすことができ、ボルン・オッペンハイマー近似より原子核の運動エネルギーは 0、原子核同士のクーロン相互作用は定数に近似される。また第二項から第四項については、電子の分布を密度で近似した密度汎関数法という手法が用いられる。3 次元空間内の N 個の電子を取り扱う場合、一つ一つの電子を考慮すると 3N 個の関数を考えなければならない。一方これを電子密度と捉えれば電子の数に関わらず 3 つの関数で表現可能である。電子密度での近似には、密度が全て一様であるとした local density approximation (LDA)や密度に勾配をつけた generalized gradient approximation (GGA)などがあり、前者は電子が一様に存在する金属、後者は電子が局在するような系でよく当てはまる。また、電子状態に直接関与しない内殻電子については、全電子法では計算が行われるが、擬ポテンシャル法では既知の値が使用される。

自己無撞着計算を行う際、波動関数が全くの未知だと計算を始められないため、予め雛形となる基底関数を用意する必要がある。基底関数の種類としては平面波、原子軌道関数、LCAO などがある。平面波は関数が単純であるが波動関数の表現には多くの関数が必要であり、LCAO は比較的少ない数で波動関数を表現できるが、LCAO の関数自体が複雑である。

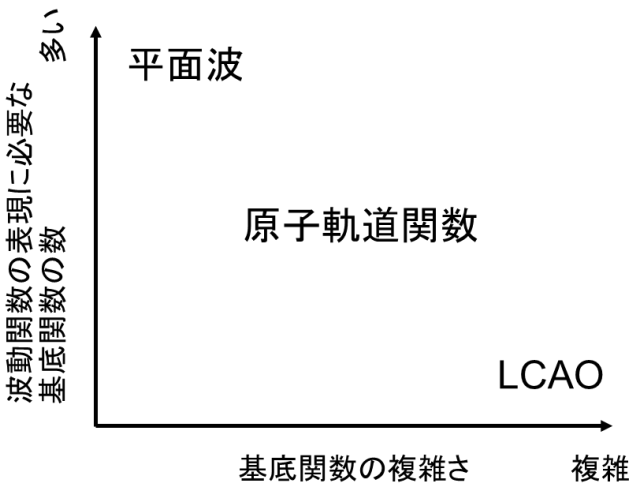


図 2-5　基底関数の種類と性質

本研究では第一原理計算に Vienna ab-initio simulation package (VASP) [13] パッケージを使用した。VASP では内殻電子のポテンシャルの表現に projector augmented wave (PAW) 法という、全電子法と擬ポテンシャル法を組み合わせたものが使用され、基底関数には平面波が用いられる。ここでは、密度汎関数に Perdew, Burke, Ernzerhof が考案した GGA の派生である GGA-PBE[14]が適用されている。

電気伝導率とゼーベック係数の導出には、BoltzTraP[15]コードを使用した。BoltzTraP は式(1-11)、(1-12)、(1-13)に基づき、電子軌道の E-k 関係から電気伝導率やゼーベック係数に変換を行う。このとき電気伝導率は σ/τ として算出され、緩和時間 τ は算出されずパラメータとして残るため、τ は推定で値をきめる。一般的には $\tau = 10^{-14}$ s が用いられることが多い。

2-3　新規材料 $Al_2Fe_3Si_3$ の計算結果

データベースでの候補選定の結果、Fe_3AlC、Fe_2TiSi、$Al_2Fe_3Si_3$ の 3 物質に候補を絞り込んだ。それぞれ電子状態計算で出力因子を予測、スクリーニングした。この中で $Al_2Fe_3Si_3$ は複雑な結晶構造をもつだけでなく、計算上高い電気的特性を示した。そこでここでは新規熱電変換材料としてこの $Al_2Fe_3Si_3$ に注目した。以下ではこの $Al_2Fe_3Si_3$ の電子状態計算結果を紹介する。

計算に使用する $Al_2Fe_3Si_3$ の結晶構造ファイルは Materials Project からダウンロードした cif ファイルを使用した。この $Al_2Fe_3Si_3$ の結晶構造を図 2-6 に示す。$Al_2Fe_3Si_3$ は三斜晶、空間群 P-1 の構造をとり、単位格子中に 16 の原子をもつ。VASP コードを使用し $Al_2Fe_3Si_3$ の構造最適化並びに電子状態の計算を行った。電子状態計算はカットオフエネルギー550 eV、k 点の区切りは 21 × 15 × 15 で行った。

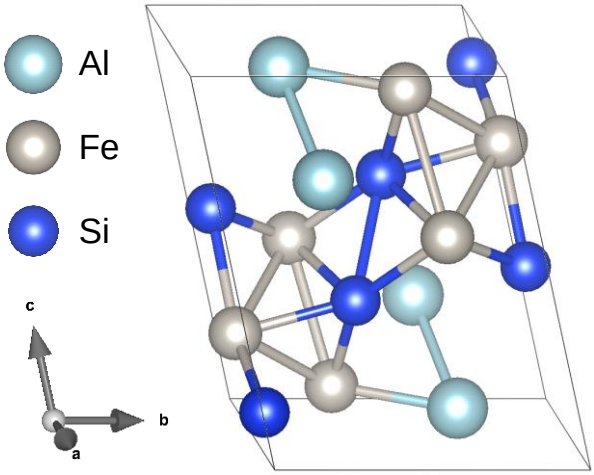


図 2-6　$Al_2Fe_3Si_3$ の単位格子

$Al_2Fe_3Si_3$ の計算上のバンド構造を図 2-7 に示す。バンド構造からは、電気伝導を担う軌道の形や数、バンドギャップを読み取ることができ、外観のみで電気的特性をある程度推測できる。縦軸は $Al_2Fe_3Si_3$ 結晶の電子軌道のエネルギーを、横軸は逆格子空間の位置を表している。横軸の記号 X や Γ は逆格子空間上の特徴的な点を表し、それぞれ図 2-8 の記号に対応している。（逆格子空間は、簡単にいうと実空間の $Al_2Fe_3Si_3$ 結晶中のどこかの位置と対応し、その位置での電子軌道のエネルギーを図 2-7 は表している。電子のエネルギーと波数は相関関係にあり、記述しやすいため逆格子空間を導入していると捉えて差し支えない。）0 eV あたりの線のない領域がバンドギャップであり、$Al_2Fe_3Si_3$ は 0.2 eV 程度のバンドギャップをもつことが分かる。ギャップに最も近い上側の線が伝導帯を、下側の線が価電子帯を表す。逆格子空間上の Y 点に、伝導帯と価電子帯それぞれの端が位置し、*n* 型、*p* 型とも、主にこの Y 点の軌道で電気伝導が担われる。図 2-8 から $Al_2Fe_3Si_3$ の Y 点は 2 つあり、伝導帯、価電子帯それぞれ 2 つの等価な Y バンドが伝導に寄与していることを読み取れる。

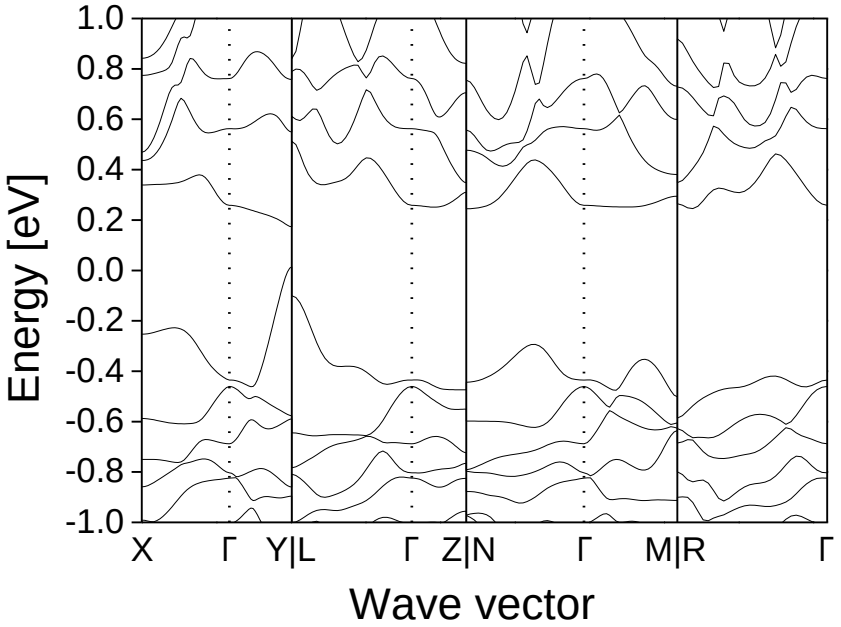


図 2-7　第一原理計算より求めた $Al_2Fe_3Si_3$ のバンド構造

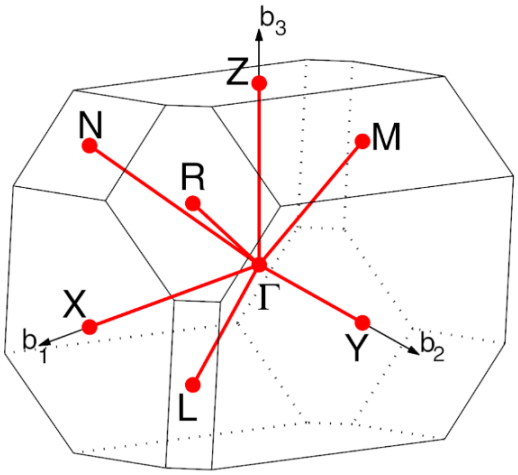


図 2-8　$Al_2Fe_3Si_3$ の逆格子空間[5]

電子状態密度からも、その物質の電気的な特性を推測できる。図 2-9 に $Al_2Fe_3Si_3$ の電子状態密度を示す。電子状態密度は、電子軌道の数のエネルギー分布を表したもので、バンド構造と基本的に同じ情報を持っている。電子状態密度で表すことでギャップ近傍の立ち上がり具合が見やすくなり、$Al_2Fe_3Si_3$ では、価電子帯（E < 0 eV）の端と伝導帯（E > 0 eV）の端ともに急峻な電子状態密度の立ち上がりが見られる。従って、$Al_2Fe_3Si_3$ は *p*、*n* 型ともに高いゼーベック係数が期待される。

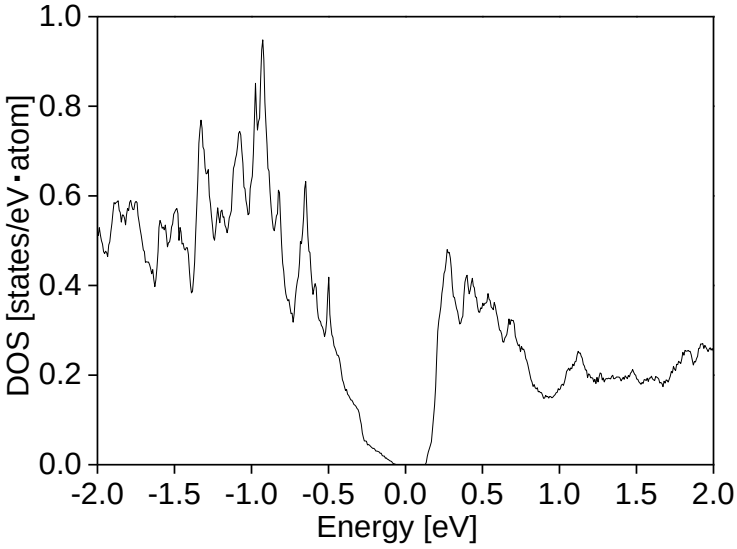


図 2-9　$Al_2Fe_3Si_3$ の電子状態密度

BoltzTraP を用いることで、物質の電気的特性を定量的に予測することができる。図 2-10 に、$Al_2Fe_3Si_3$ の 300 K での電子状態密度と、それを BoltzTraP で変換したゼーベック係数、電気伝導率、出力因子を示す。ゼーベック係数は、価電子帯、伝導帯の端でそれぞれ正、負に大きな値を示している。これは、バンド端で電子状態が急な傾きを持つことに対応する。これに対し、電気伝導率は軌道が多い（電子状態密度の高い）ところで高くなる傾向があり、バンドギャップ近傍では軌道の数が少ないため小さい値をとる。その結果、出力因子とゼーベック係数がそれぞれ最大になるエネルギーは一致せず、電気伝導率がある程度高くなるところで出力因子は最大になる（1 章の図 1-を参照するとわかりやすい）。図 2-9 四つ目の点線は、フェルミ準位のエネルギー（横軸）とキャリア濃度（縦軸右）の対応を表している。例えば、伝導帯側、つまり *n* 型で出力因子が最大になるフェルミ準位は+ 0.27 eV に位置しており、このときのキャリア濃度は、点線をたどると 1×10^{21} cm^{-3} であることがわかる。同様に、*p* 型ではキャリア濃度を 2×10^{20} cm^{-3} に調整すれば、最大の出力因子を示すことが予想される。

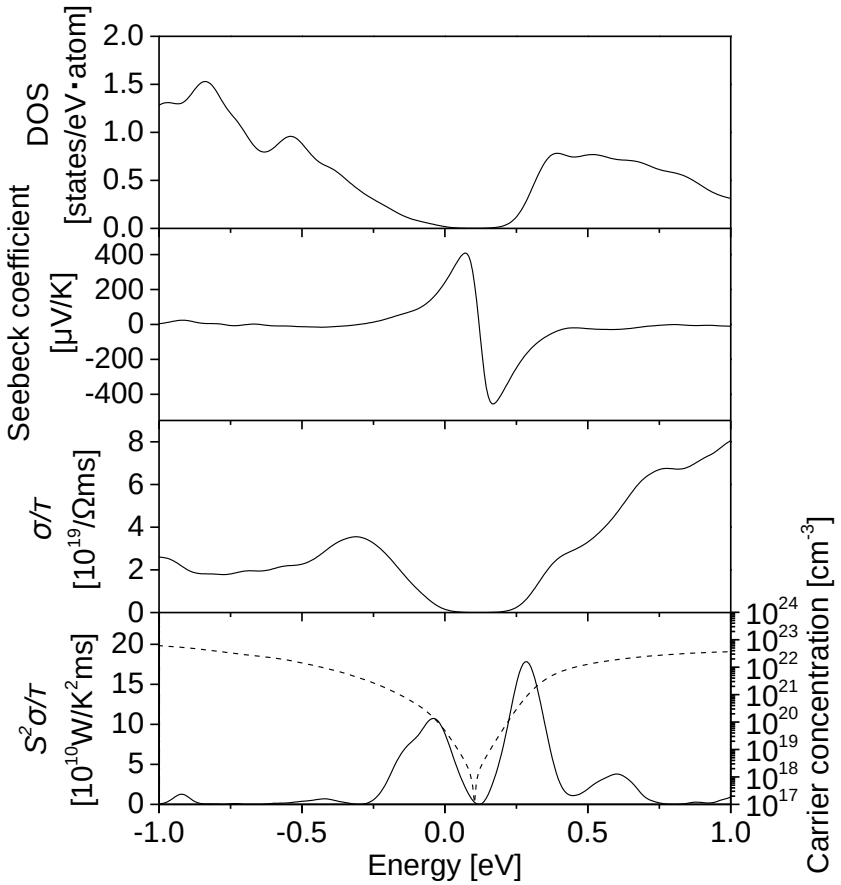


図 2-10　300 K での $Al_2Fe_3Si_3$ の電子状態密度（一番上）と、BoltzTraP で求めた
ゼーベック係数（上から二つ目）、電気伝導率（三つ目）、出力因子（四つ目実線）

そこで、この最適キャリア濃度におけるゼーベック係数、電気伝導率、出力因子の温度依存性をそれぞれ図 2-11、2-12、2-13 に示す。ここでは緩和時間を 10^{-14} s とした。ゼーベック係数は *p* 型、*n* 型ともに 600 K でピークを示したが、センサー電源として使用が想定される 300 K においても+ 100 μV/K、- 150 μV/K と高い値を示した。これに伴い出力因子は 300 K で *p* 型：1.0×10^{-3} W/mK^2、*n* 型：1.8×10^{-3} W/mK^2 と計算された。この値は PbTe や Bi_2Te_3 に匹敵する値である。仮に $Al_2Fe_3Si_3$ の格子熱伝導率を 5 W/mK とすると *ZT* は *p* 型で 0.05、*n* 型で 0.09 に達し、目標の熱電性能を達成する見込みである。

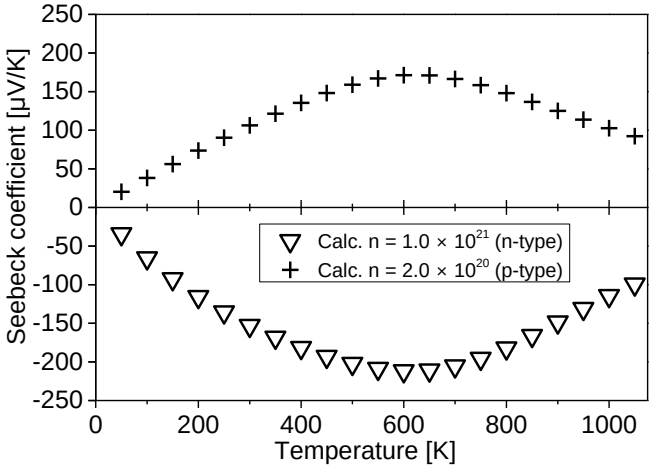


図 2-11　最適キャリア濃度における計算上のゼーベック係数温度依存性

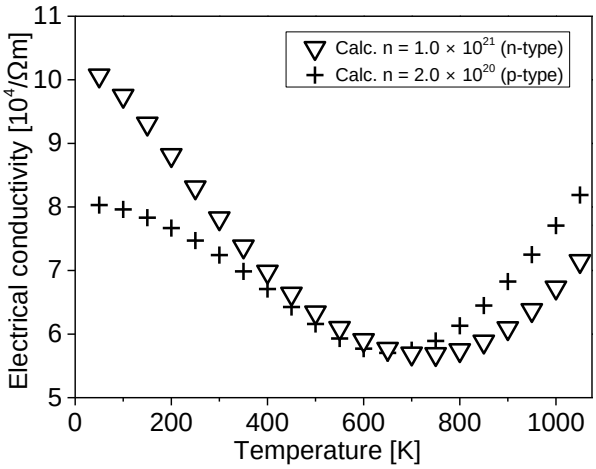


図 2-12　最適キャリア濃度における計算上の電気伝導率温度依存性

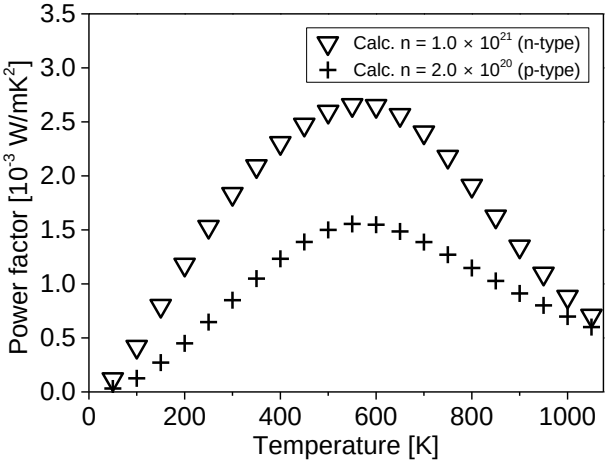


図 2-13　最適キャリア濃度における計算上の出力因子温度依存性

参考文献

[1] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K.A. Persson, *APL Mater.*, **1** (2013) 011002.

[2] 中山将伸（2004）「第一原理計算１」中山将伸-のホームページ. https://mmnakayama.jimdo.com/study/（閲覧日：2017 年 1 月 12 日）.

[3] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169.

[4] G.K.H. Madsen and D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.*, **175** (2006) 67.

[5] W. Setyawan and S. Curtarolo, *Comput. Mater. Sci.*, **49** (2010) 299.

3 章　Fe 系新規熱電変換材料の開発

3-1　$Al_2Fe_3Si_3$ 単相の合成と物性測定

3-1-1　背景

2 章では、新規熱電変換材料として $Al_2Fe_3Si_3$ を見出し、計算上高い電気的特性が予測されることを示した。この節では、実験に先立ち、$Al_2Fe_3Si_3$ に関する研究の状況を示し、実験の目標を明確にする。

$Al_2Fe_3Si_3$ は、Al-Fe-Si 合金中に安定に存在することが報告されている。例えば、合金中に単結晶で存在する $Al_2Fe_3Si_3$ 相に対し X 線回折測定し、図 2-6 に示す三斜晶構造（空間群 P-1）をとることが示されている[1]。また $Al_2Fe_3Si_3$ は Al-Fe-Si 三元系状態図中にも存在が示唆されている。図 3-1 は 900℃における Al-Fe-Si 状態図[2]を示す。τ_1 相が $Al_2Fe_3Si_3$ に相当し、$Al_2Fe_3Si_3$ は広い Al-Si 比で存在することが報告されている。

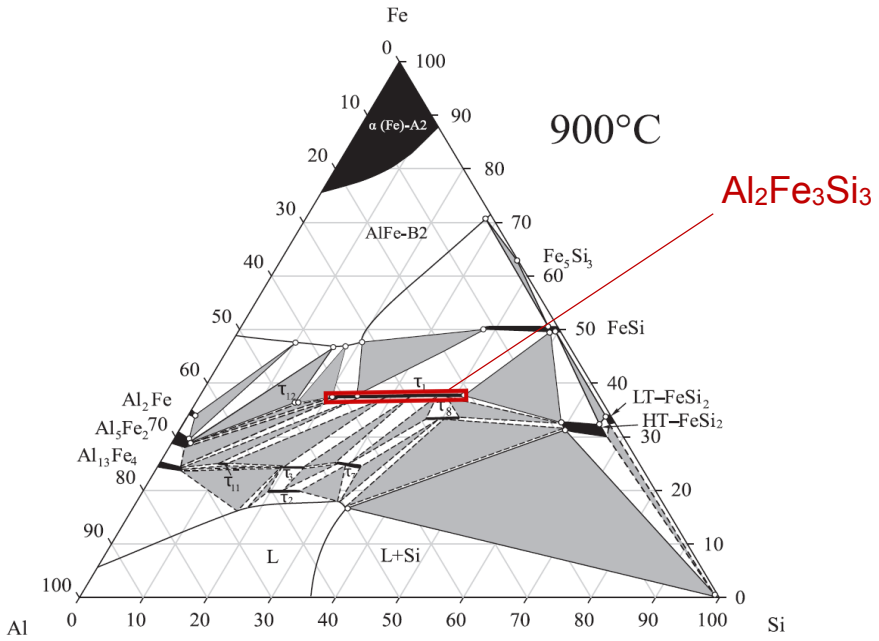


図 3-1　900℃における Al-Fe-Si 三元系状態図と $Al_2Fe_3Si_3$ の組成範囲[2]

このように安定に存在することを示す先行研究がある一方、$Al_2Fe_3Si_3$ の単相作製は全く報告がなかった。これは想像であるが、Al-Fe-Si 系は 2 : 3 : 3 以外に様々な組成比の金属間化合物を形成するために $Al_2Fe_3Si_3$ 単相の合成が極めて困難であったと思われる。そのため結晶構造以外の物性は未知であり、$Al_2Fe_3Si_3$ 相の存在すら疑問視されている、という状況であった。この $Al_2Fe_3Si_3$ を応用しようとするにあたり、まずはその単相を合成し、基礎的な物性を広く明らかにすることが、熱電変換材料として掘り下げていくはじめの段階として必要と考えられる。この章の前半は、$Al_2Fe_3Si_3$ の単相を作製し、その物性を明らかにすることを目的とする。

3-1-2　実験手法

・試料作製

Al、Fe、Si 単体をアーク溶解で融解した後、インゴットを粉砕し、放電プラズマ焼結でペレットを作製した。これを熱処理したのち X 線回折測定、SEM-EDS で相の同定を行い、その後機械的特性や熱電特性の測定を行った。以下に詳細を示す。

Al （(株) 高純度化学研究所、5 N)、Fe（(株) 高純度化学研究所、4 N)、Si（(株) 大阪チタニウム、11 N）を原子量比で 2 : 3 : 3 の割合（$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$）になるよう秤量した。$Al_2Fe_3Si_3$ は焼結プロセスで Al が欠損しやすいため、Al を 6、22 at.%過剰にした組成（$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$）も準備した。(株) 日新技研製の超小型真空アーク溶解装置を用いてそれぞれ融解し、インゴットを作製した。このときインゴットをチャンバー内で 2 回ひっくり返し、3 回ずつ融解した。このインゴットを WC 製の乳鉢と乳棒で手粉砕した後、粉末を内径 12.7 φ の黒鉛ダイスに充填し、(株) 住友石炭鉱業製の放電プラズマ焼結装置 DR. SINTER SPS-515A を使用して焼結を行った。焼結条件は Ar フロー、圧力 100 MPa、室温から 600℃まで 5 分で昇温、その後 800℃まで 5 分で昇温し、800℃に到達後すぐに焼結を終了した。また、焼結時に出力が急上昇すると Al の欠損だけでなく試料の割れにもつながるため、出力が 300–600 A を上回らないよう調節した。

放電プラズマ焼結は、試料を加圧しながらパルス電流を流し、通電による電磁的なエネルギー、材料の発熱、粒子間の放電プラズマエネルギーと圧力により焼結させる方法である。図 3-2 に放電プラズマ焼結の模式図を示す。焼結で試料を成形することで、物性測定に適した形状にすることができ、また放電プラズマ焼結では短時間に高密度な試料を得ることもできる。

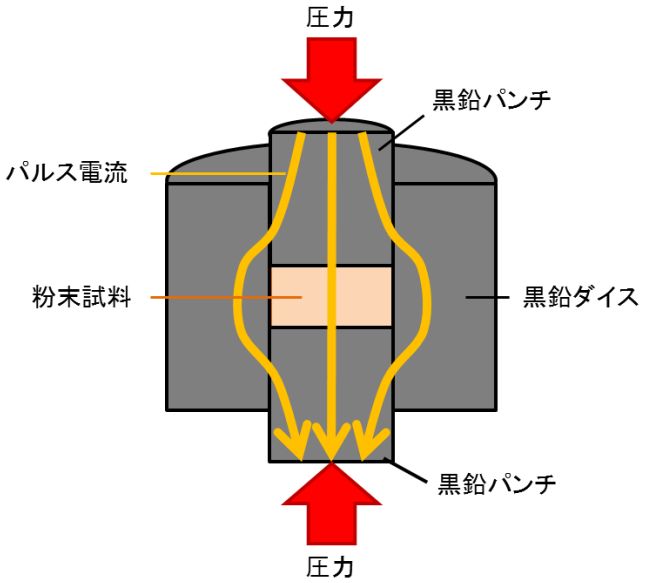


図 3-2　放電プラズマ焼結の模式図

作製したペレットは、焼結した時点では組成が不均一であり、不純物を多く含む。相の均一化のため、ペレットを石英管中に真空封入し、電気炉を使用して 800℃で 72 時間熱処理を行った。このとき石英管と試料との反応を防ぐため、真空封入の際にペレットを Mo 製の箔で包んだ。

・相同定

（株）リガク製の X 線回折装置 Ultima-IV を使用し X 線回折（XRD : X-ray Diffraction）法によって熱処理後の試料の構造解析を行った。入射角は 20–120°とした。また WPPF 法により回折パターンから格子定数を算出した。

XRD とは、測定対象に X 線を照射し、回折した X 線強度とそのときの回折角から、対象の結晶構造を分析する手法である。図 3-3 に XRD の模式図を示す。XRD では原子間距離よりも短い波長の光を結晶面に入射することで、入射角によって回折光が強め合ったり弱めあったりする。回折光の強め合いはブラッグ条件で記述される。X 線の行路差が

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3-1}$$

（d : 結晶のある面間隔、θ : 入射角、n : 整数、λ : X 線の波長）となるとき回折光の強度が強くなる。強めあいが起きる入射角は結晶構造や面間隔に依存するから、ある物質に X 線を照射し強い回折が現れる入射角を調べることで、その物質の結晶構造を特定することができる。

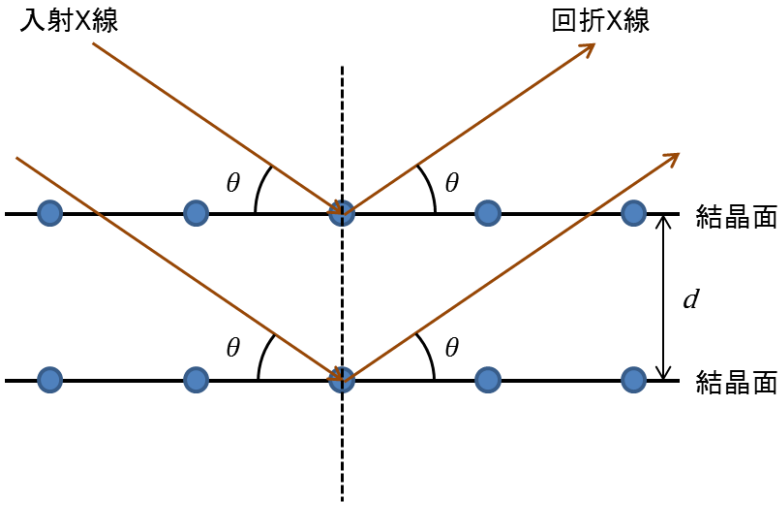


図 3-31　XRD の模式図

また、鏡面研磨した試料表面を、（株）JOEL 製の電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope）、JSM-6500F を使用し観察した。走査電子顕微鏡は、真空中で試料表面を電子線で走査し、表面から放出される二次電子や後方散乱電子を検出することで試料表面に現れている組織を観察する装置である。また、SEM 観察と同

時に、（株）JOEL 製 EX23000BU を使用し、EDS（Energy-dispersive spectroscopy）による元素分析も行った。SEM 観察で試料に電子ビームを照射すると、その入射電子によって観察対象の内殻電子が一部はじき出され、軌道間で遷移が起き、試料を構成する原子から特性 X 線が放出される。EDS ではこの特性 X 線を検出することで、元素の分布を調べることができる。

・熱膨張係数の測定

熱膨張係数を測定するために、（株）リガク製 Ultima-IV を使用して高温 X 線回折測定を行い、格子定数の温度依存性を調べた。アタッチメントには Reactor X を使用した。ここでは式(3-2)から各温度での格子定数を算出した。

$$h^2\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}^* + k^2\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}^* + l^2\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}^* + 2hk\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^* + 2lh\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}^* + 2kl\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{d}^*_{hkl}{}^2$$

$$h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* = 4\sin^2\theta/\lambda^2$$

$$S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{13}lh + 2S_{23}kl = 4\sin^2\theta/\lambda^2$$

$$S_{11} = a^{*2} = b^2c^2\sin^2\gamma/V^2$$

$$S_{22} = b^{*2} = a^2c^2\sin^2\beta/V^2$$

$$S_{33} = c^{*2} = a^2b^2\sin^2\alpha/V^2$$

$$S_{12} = a^*b^*\cos\gamma^* = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)/V^2$$

$$S_{13} = a^*c^*\cos\beta^* = ab^2c\,(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta)/V^2$$

$$S_{23} = b^*c^*\cos\alpha^* = a^2bc\,(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)/V^2 \qquad (3\text{-}2)$$

（a, b, c：a、b、c 軸方向に対する単位格子長さ、α, β, γ：軸同士がなす角度、h, k, l：面指数）

・弾性率の評価

（株）超音波工業製 UVM-2 を使用し、シングアラウンド法で試料の音速を測定した。シングアラウンド法は、図 3-4 に示すようにトランスデューサから試料に対しパルス音波を発振し、試料中を伝達、反射し音波が戻るまでの時間を計測し、音速を測定する手法である。出力する音波を変えることで縦波、横波それぞれの音速を測定することができる。縦波、横波それぞれの音速 V_L、V_S は、

$$V_L, V_S = 2D/t \qquad (3\text{-}3)$$

（D：試料厚さ、t：縦波・横波それぞれの伝播時間）と計算される。

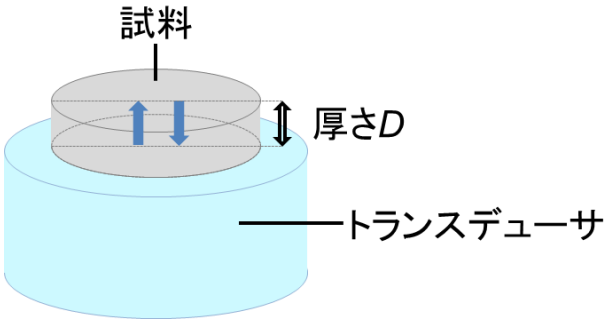


図 3-4　シングアラウンド法の模式図

音速を測定することで、その物質の弾性率を計算することができる。ヤング率 E、剛性率 G、体積弾性率 B、デバイ温度 θ_D はそれぞれ次式(3-4) ~ (3-7)で表される[3,4]。

$$E = \frac{\rho V_S^2 (3V_L^2 - 4V_S^2)}{(V_L^2 - V_S^2)} \tag{3-4}$$

$$G = \rho V_S^2 \tag{3-5}$$

$$B = \rho (V_L^2 - \frac{4}{3} V_S^2) \tag{3-6}$$

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{9N}{4\pi V (V_L^{-3} + 2V_S^{-3})} \right]^{\frac{1}{3}} \tag{3-7}$$

（ρ：試料のかさ密度、h：プランク定数、k_B：ボルツマン定数、N：単位格子中の原子数、V：単位格子の体積）ヤング率、剛性率、体積弾性率の音速依存性に着目すると、音速が大きいほど各弾性率は大きく、硬い物質であることが分かる。デバイ温度も音速が大きければ高くなり、同様に機械的強度を表すパラメータであるといえる。Slack のモデルで物質の格子熱伝導率がデバイ温度に依存するのはこのことと関連している。

・ビッカース硬さ、破壊靭性値の測定

（株）松沢精機製の MHT-1 を用いてビッカース硬さ試験・圧子圧入法による試験を行い、（株）オリンパス製の走査型共焦点レーザー顕微鏡を用いて圧痕や亀裂長さを測定することで、ビッカース硬さと破壊靭性値を測定した。ビッカース硬さ試験並びに圧子圧入法の模式図を図 3-5 に示す。

ビッカース硬さ試験は、押し込み硬さの一種であるビッカース硬さを測定するものである。均質な材料に対し、押し込み加重の大きさに関わらず一定の硬さの値が得られ、様々な材料の硬さを同一の尺度で測定することができる。ビッカース硬さ H_V N/mm^2 (= HV) は、図 3-に示すように正四角錐のダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、表面に残った圧痕の対角線長さ a を測定することで、

$$H_V = 0.1891F/a^2 \text{ [HV]} \tag{3-8}$$

と求められる。

また、試料の破壊靭性 K_{IC} を圧子圧入法から測定した。圧子圧入法では圧痕長さと亀裂長さから破壊靭性値を求める手法で、新原の式[5]から

$$K_{IC} = 0.042E^{0.4}F^{0.6}(a/2)^{0.8}/(c/2)^{3/2} \text{ [MPa·m}^{1/2}\text{]} \tag{3-9}$$

または

$$K_{IC} = 0.0114E^{0.4}F^{0.6}(a/2)^{0.8}/(c/2)^{3/2} \text{ [MPa·m}^{1/2}\text{]} \tag{3-10}$$

（E：ヤング率、c：亀裂長さ）と計算される。c/a ≥ 2.5 の試験点は median crack が生じているとして式(3-9)を、c/a < 2.5 の亀裂は Palmqvist crack とみなして式(3-10)を用いて破壊靭性値が計算された。ここでは加重を 9.8 kN、加重保持時間を 10 s とし、ビッカース硬さは試験点 12 点の、破壊靭性値は 21 点の平均値を取った。

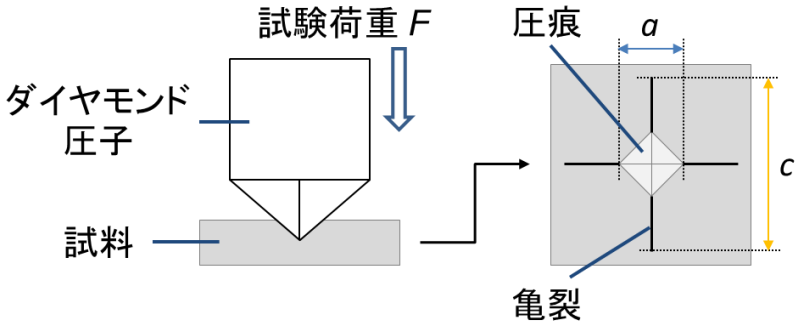


図 3-5　ビッカース硬さ試験、圧子圧入法の模式図

・比熱の計算と測定

定圧比熱 C_p は、定積比熱 C_V と熱膨張による寄与 C_d の足し合わせとし、

$$C_p = C_V + C_d \tag{3-11}$$

から求めた。C_V は音速測定で求めたデバイ温度 θ_D から

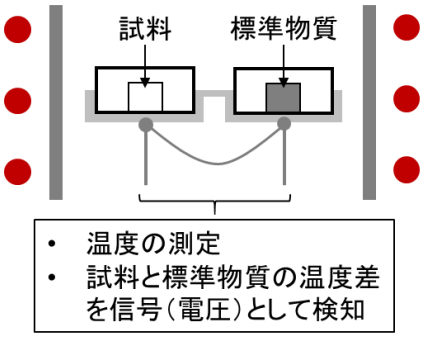
$$c_V = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T}{\theta_D}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \tag{3-12}$$

（N_A：アボガドロ数）と計算される。また熱膨張項 C_d は体積弾性率 B、高温 XRD で求めた体積熱膨張率 β から

$$C_d = B\beta V_m T \tag{3-13}$$

（V_m：モル体積）と求めることができる。

また、この定圧比熱の計算結果が妥当かを確かめるため、（株）Netzsch 製 STA 449C を用い示差走査熱量測定（Differential scanning calorimetry, DSC）を行った。DSC では定圧比熱が既知の標準物質を使用し、測定対象との温度差を測定することで対象の定圧比熱を求めることができる。DSC の模式図を図 3-6 に示す。



$$C_{ps} = \frac{m_{ref}}{m_s} \times \frac{DSC_s - DSC_{blank}}{DSC_{ref} - DSC_{blank}} \times C_{p\,ref}$$

C_{ps} : 試料の比熱　$C_{p\,ref}$: 標準物質の比熱
m_s : 試料の質量　m_{ref} : 標準物質の質量
DSC_s : 試料のDSC信号
DSC_{ref} : 標準物質のDSC信号
DSC_{blank} : 空の容器のDSC信号

図 3-6　DSC の模式図

・熱伝導率測定

（株）Netzsch 製の LFA457 を使用し、レーザーフラッシュ法によって試料の熱拡散率を測定した。レーザーフラッシュ法の模式図を図 3-7 に示す。レーザーフラッシュ法では測定対象にパルスレーザーを瞬間的に照射し、試料内を伝達した熱を赤外線検出器で計測する手法である。熱拡散率 α は、このときの温度変化の挙動からハーフタイム法で求められる。ハーフタイム法では図 3-右に示すように、レーザーを入射後、試料温度が定常状態の半分だけ上昇するまでの時間（ハーフタイム、$t_{1/2}$）から、熱拡散率 α を

$$\alpha = 0.1388 \times d^2/t_{1/2} \tag{3-14}$$

（d : 試料厚さ）として計算する。なお、試料がレーザーによって加熱されるのと同時に、試料からは熱が放出されており、正しいハーフタイムを得るにはこの熱放出による温度低下も考慮する必要がある。ここでは試料表面、裏面のみから熱が放出されると仮定した Cowan モデルを使用した。

熱伝導率は、この熱拡散率 α から

$$\kappa = \rho\alpha Cp \tag{3-15}$$

（ρ : 試料のかさ密度、Cp : 定圧比熱）と求められる。ここでの定圧比熱には弾性率から計算された値が使用された。

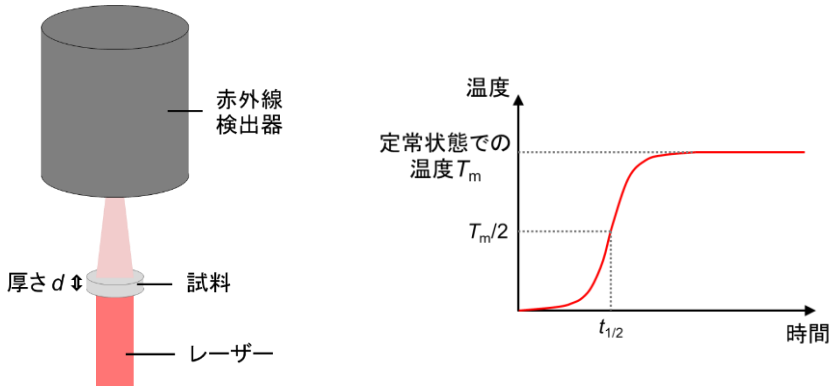


図 3-7　レーザーフラッシュ法の模式図とハーフタイム法の原理

上記で求められる熱伝導率は、格子振動やキャリアの熱輸送などの寄与を全て含んでいる。このうちキャリアによる寄与、すなわち電子熱伝導率 κ_e を、ヴィーデマン・フランツ則

$$\kappa_e = L\sigma T \tag{3-16}$$

（L：ローレンツ数、σ：電気伝導率、T：絶対温度）から算出した。ローレンツ数は、測定する物質が単一のバンドで電気伝導していると仮定し、ゼーベック係数の値からフェルミ積分[6]を使用して計算された。ゼーベック係数、電気伝導率は同じ試料での測定値を使用している。また、ここでは熱伝導率が格子熱伝導率 κ_L と電子熱伝導率 κ_e のみの寄与だとし、格子熱伝導率を

$$\kappa_L = \kappa - \kappa_e = \kappa - L\sigma T \tag{3-17}$$

と計算した。

・電気伝導率、ゼーベックの係数測定

（株）ULVAC 製の ZEM-3 を使用し、四端子法で試料の電気伝導率を、定常法でゼーベック係数を測定した。四端子法では電圧計の抵抗を大きくすることで、電圧計部分に流れる電流を小さくし、試料とプローブの接触抵抗やプローブ自体の抵抗を受けずに試料の抵抗を正しく測定することができる。図 3-8 に測定の模式図を示す。電気伝導率 σ、ゼーベック係数 S はそれぞれ

$$1/\sigma = R \times A/d = V_1/I \times A/d = V_1/(V_2/R_0) \times A/d \tag{3-18}$$

$$S = V_1/(T(\mathrm{a}) - T(\mathrm{b})) \tag{3-19}$$

（d：プローブ間距離、V_1：プローブ間に生じる電圧、V_2：基準抵抗間の電圧、I：印加電流、R_0：基準抵抗、T(a), T(b)：上側・下側のプローブにおける温度）と計算される。

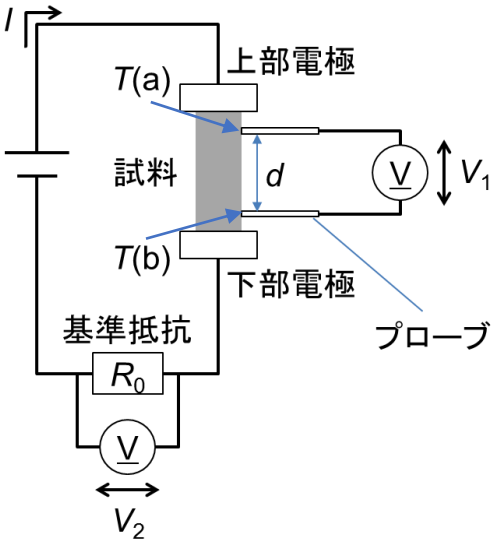


図 3-8　四端子法、定常法の模式図

3-1-3　結果と考察

以下では試料を Al、Fe、Si の仕込み組成でよぶ。例えば、Al を過剰に加えていない試料の組成比は 100 分率で Al : Fe : Si = 25 : 37.5 : 37.5 なので $Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$ と記載する。図 3-9 に $Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ の X 線回折パターンと、$Al_2Fe_3Si_3$ の文献のピークを示す。いずれの試料も文献とピーク位置・強度比がよく一致し、三斜晶の $Al_2Fe_3Si_3$ とみられる相が多く占めていることがわかった。$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$ の回折パターンには 35°で FeSi 相の、Al を 22 at.%過剰に加えた $Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ には 21°、44°、47°にそれぞれ Al_8Fe_2Si 相、Al_2FeSi 相、Al_5FeSi 相のピークが確認された。一方、Al を 6 at.%過剰に加えた $Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ では不純物由来のピークは確認されなかった。

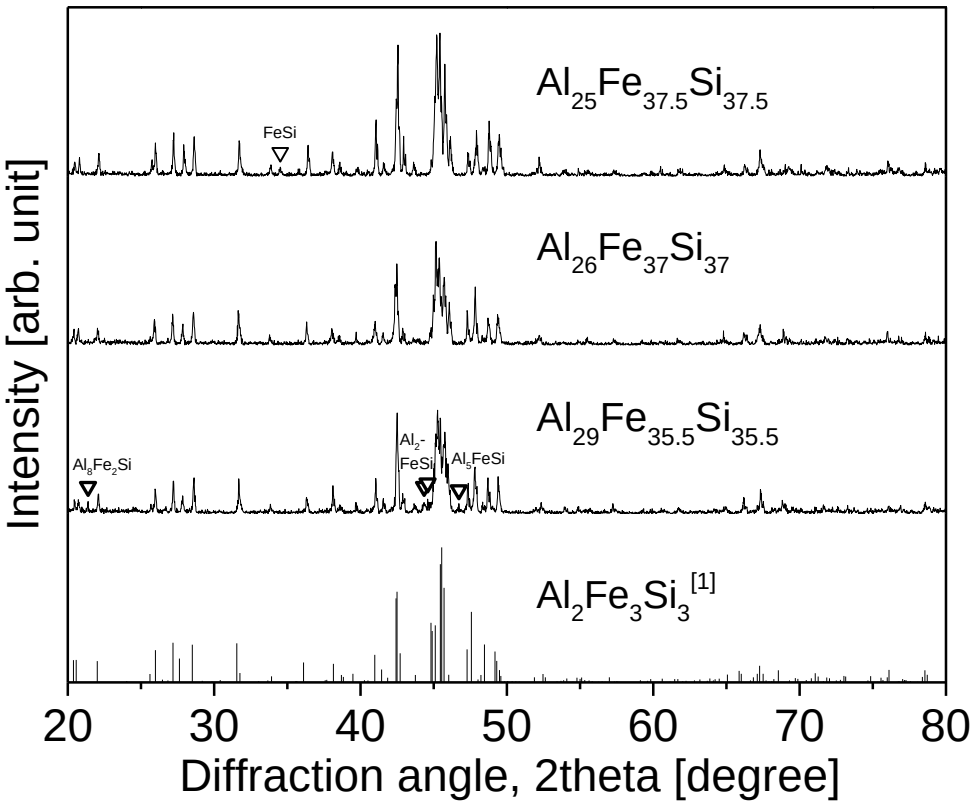


図 3-9　$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ の X 線回折パターン
並びに $Al_2Fe_3Si_3$ の文献のピーク[1]

図 3-10 に $Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ の SEM 観察像（それぞれ左側）と、対応する Al の EDS 元素マッピング像（それぞれ右側）を示す。SEM 観察像で比較的明るく、対応する元素マッピング像の黒い領域は Al 組成が多い相を示し、SEM 像で暗く EDS 像では白い領域は Al 組成が少ない相を示している。$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$ では Al 組成が少ない（Fe、Si が多い）、また $Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ では Al 組成の多い不純物を含むことが明らかになった。これに対し $Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ では均一な相がみられた。

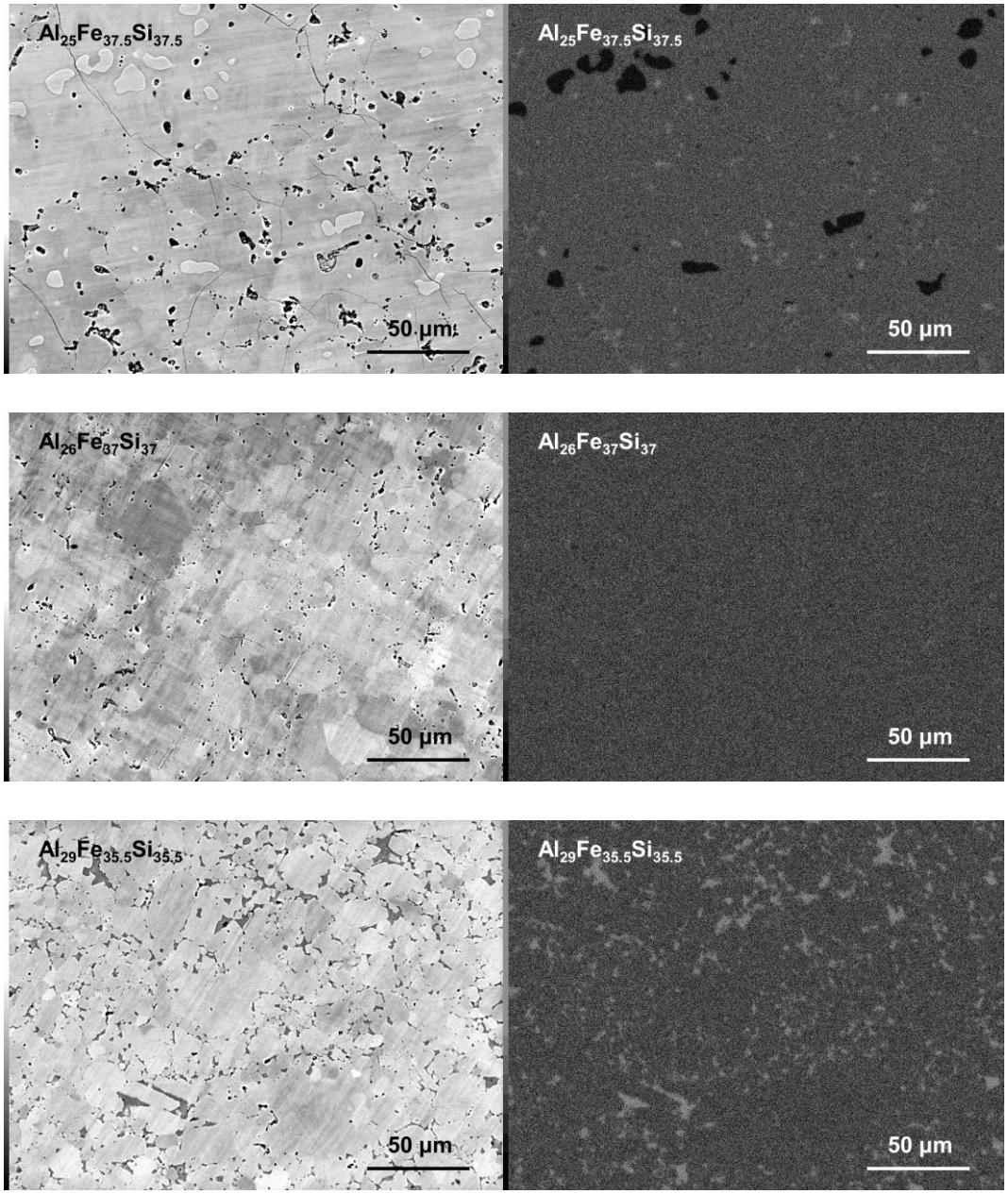


図 3-10　$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ の SEM 観察像（左）と、
対応する Al の EDS 元素マッピング像（右）

図 3-10 で観察された母相と、Fe・Si または Al 組成が多い相における元素の割合の定量分析結果を表 3-1 に示す。各試料とも母相の組成は Al : Fe : Si ~ 2 : 3 : 3 であった。XRD の結果を踏まえ、$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ の母相はいずれも $Al_2Fe_3Si_3$ 相であり、また $Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ は $Al_2Fe_3Si_3$ 単相で構成されることが判明した。（$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ を構成する $Al_2Fe_3Si_3$ 相の組成比はいずれも Fe が 37.5%より 1%程度多く、$Al_2Fe_3Si_3$ 相は Si や Al が少し欠損した状態で形成しているとみられる。また、

仕込みで Al を 22 at.%まで過剰に加えたにも関わらず、Al-Si 比は多くとも 1%以内に収まっている。室温では、先行研究で示された状態図ほど広い Al-Si 比で $Al_2Fe_3Si_3$ 相は存在しないと考えられる。）

表 3-1　図 3-で観察された $Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ の母相、Fe・Si または Al 組成が多い相における元素の定量分析結果

試料	相	Al [at.%]	Fe [at.%]	Si [at.%]
$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$	母相	25.0 ± 0.4	38.7 ± 0.4	36.3 ± 0.5
	Fe、Si 多	5.9 ± 0.5	48.8 ± 1.4	45.2 ± 1.7
$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$	母相	25.3 ± 0.4	38.8 ± 0.4	36.0 ± 0.5
$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$	母相	26.1 ± 0.5	38.3 ± 0.3	35.6 ± 0.7
	Al 多	43.4 ± 2.5	27.5 ± 2.3	29.1 ± 1.0

$Al_2Fe_3Si_3$ 単相で構成される $Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ の相対密度は 98%T.D.であった。この試料を用い、各物性の測定を行った。表 3-2 に、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ の X 線回折パターン（図 3-9 上から二つ目）から得られた $Al_2Fe_3Si_3$ の格子定数と、高温 X 線回折測定から求めた熱膨張係数を示す。a、b、c はそれぞれ a、b、c 軸方向の格子定数、α、β、γ は b-c、c-a、a-b 軸間の角度を、V は単位格子の体積を表す。α_a、α_b、α_c は a、b、c 軸方向に対する線熱膨張係で、β は体積熱膨張係数である。図 3-11 は、高温 X 線で測定された格子定数の温度依存性を示す。a、b、c および体積 V は温度上昇にともなう増加がみられる。一方、角度 α、β、γ は温度との相関はみられなかった。

表 3-2　$Al_2Fe_3Si_3$ の結晶構造と格子定数、熱膨張係数

物性		
結晶構造		三斜晶、P-1
格子定数	a	0.4618 ± 0.0008 nm
	b	0.6325 ± 0.0011 nm
	c	0.7481 ± 0.0008 nm
	α	101.45 ± 0.09°
	β	106.13 ± 0.08°
	γ	101.05 ± 0.09°
	V	0.1986 ± 0.0005 nm^3
熱膨張係数	α_a	9.4×10^{-6} K^{-1}
	α_b	8.2×10^{-6} K^{-1}
	α_c	5.1×10^{-6} K^{-1}
	β	2.1×10^{-5} K^{-1}

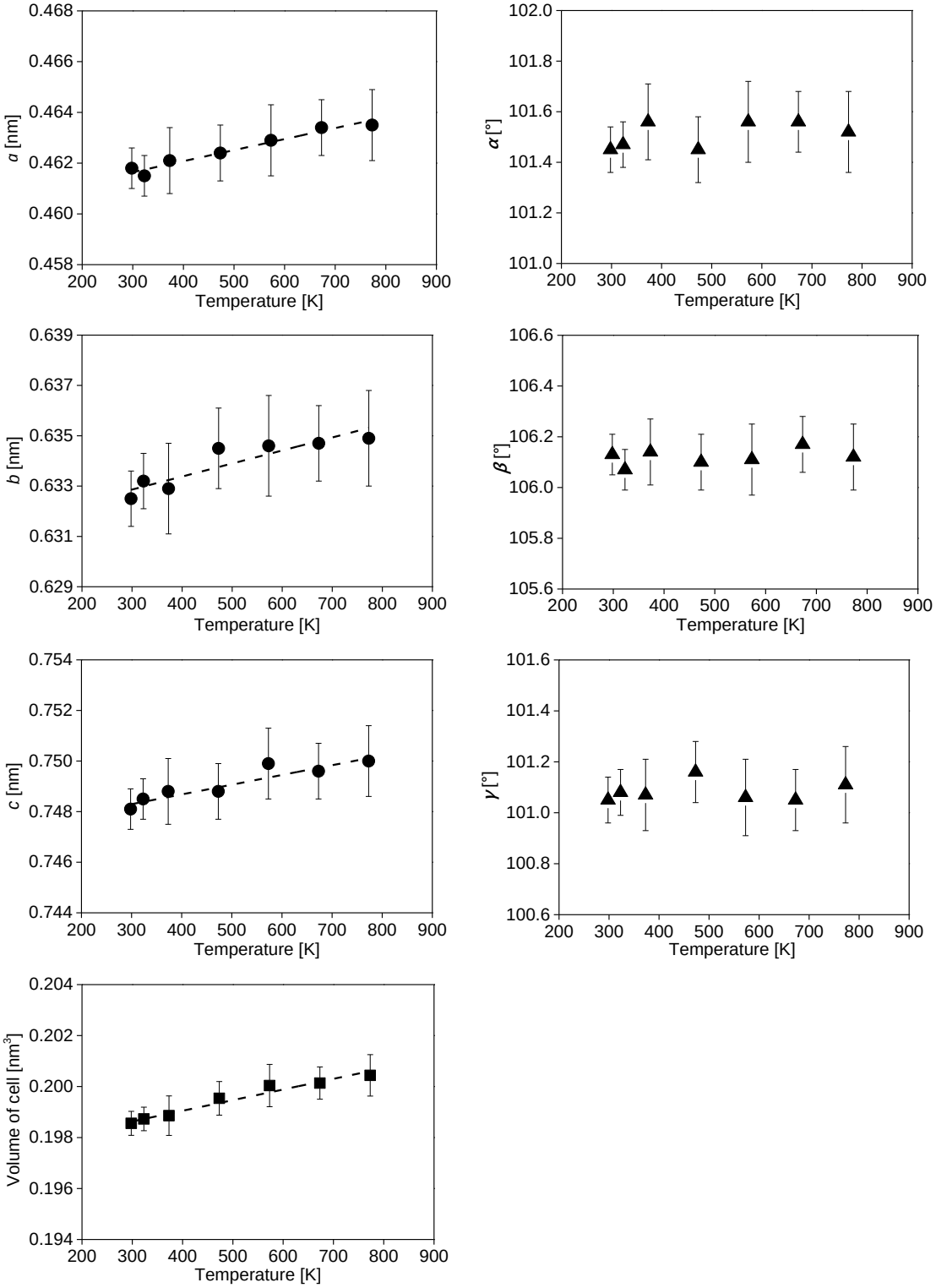


図 3-11　$Al_2Fe_3Si_3$ の格子定数の温度依存性

表 3-3 に $Al_2Fe_3Si_3$ の弾性率とビッカース硬さ、破壊靭性値を示す。$Al_2Fe_3Si_3$ のデバイ温度 640 K は、Fe_2VAl や Mg_2Si などの軽元素化合物と比べて高く、より硬い物質であることがわかった。これについては格子熱伝導率の部分で詳しく述べる。図 3-12 は硬さ試験で $Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ 試料につけられた圧痕と亀裂の外観である。$Al_2Fe_3Si_3$ のビッカース硬さは 882 HV、破壊靭性値は 1.6 MPa $m^{1/2}$ であった。図 3-13 では $Al_2Fe_3Si_3$ と既存熱電変換材料との破壊靭性値を比較している。$Al_2Fe_3Si_3$ は高い破壊靭性値を示し、惑星探査機で実用化されている Si-Ge と同等の値を示したことから高い強度を持つと考えられる。

表 3-3　$Al_2Fe_3Si_3$ の弾性率とビッカース硬さ、破壊靭性値

物性	値
縦波の音速 V_L	7610 m/s
横波の音速 V_S	4530 m/s
ヤング率 E	249 GPa
剛性率 G	102 GPa
体積弾性率 B	152 GPa
デバイ温度 θ_D	640 K
ビッカース硬さ H_V	882 HV
破壊靭性値 K_{IC}	1.6 MPa $m^{1/2}$
グリューナイゼン定数 γ	1.2

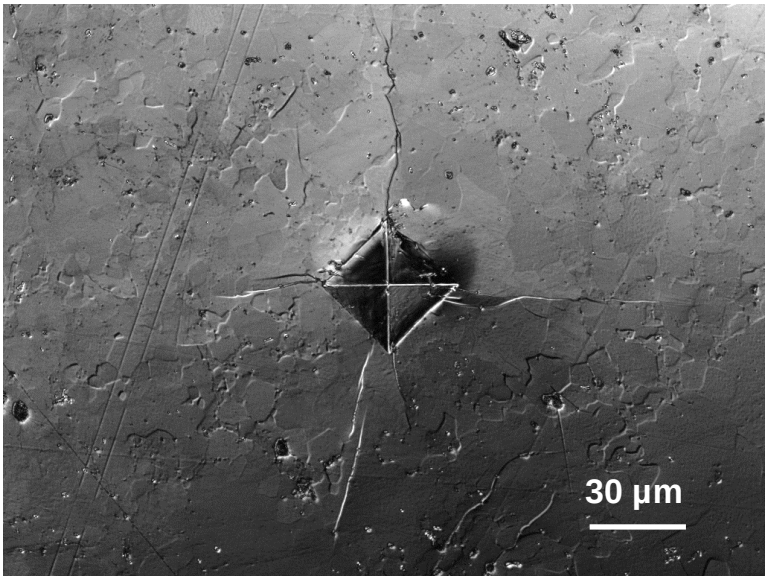


図 3-12　ビッカース硬さ試験、圧子圧入法に伴う圧痕と亀裂の外観

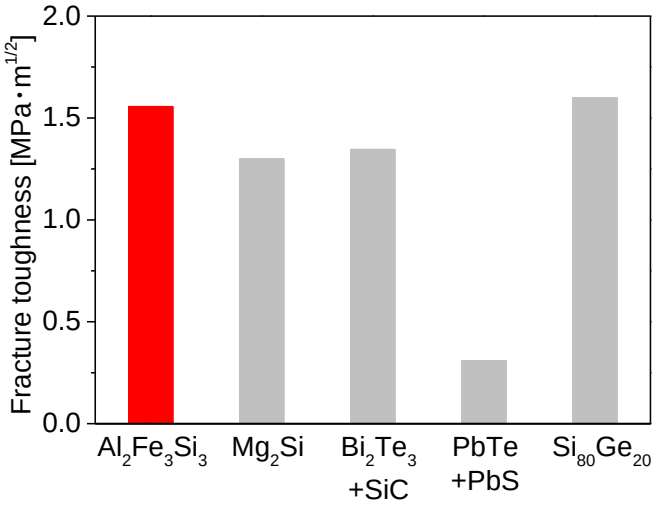


図 3-13　$Al_2Fe_3Si_3$ と Mg_2Si[7]、Bi_2Te_3[8]、PbTe[9]、$Si_{80}Ge_{20}$[10]の破壊靭性値比較

図 3-14 に、$Al_2Fe_3Si_3$ の弾性率から計算した定圧比熱と、DSC による定圧比熱の実測値を示す。両者よく一致していることから、$Al_2Fe_3Si_3$ の弾性率、定圧比熱とも正しく測定されていると考えられる。

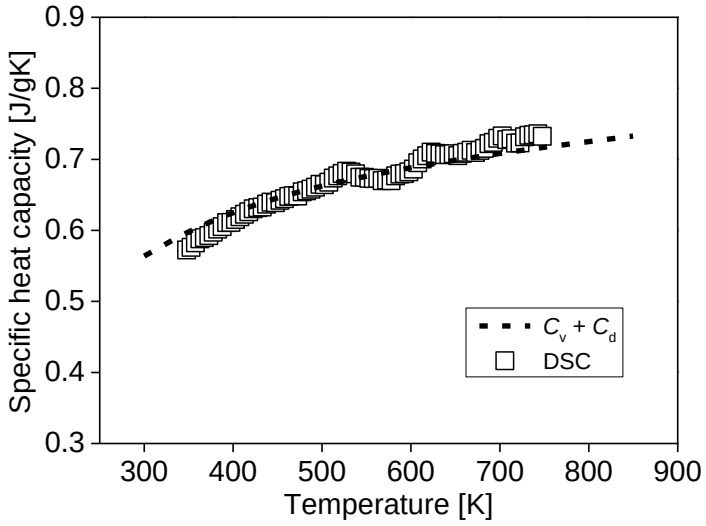


図 3-14　$Al_2Fe_3Si_3$ の弾性率から計算した定圧比熱（点線）と
DSC による実測値（□）

図 3-15 は $Al_2Fe_3Si_3$ の熱伝導率を示す。電気伝導率、ローレンツ数は後述の測定値を使用している。格子熱伝導率は室温から 900 K にかけて 4–5 W/mK を示した。これは、他の軽元素化合物よりも低い。図 3-16 と表 3-では $Al_2Fe_3Si_3$ と既存の軽元素系熱電変換材料の、デバイ温度における格子熱伝導率の実験値と、式(1-10)の Slack のモデルで求めた計算

値を比較している。表 3 に示すように、$Al_2Fe_3Si_3$ は比較的高いデバイ温度をもつにも関わらず、低い格子熱伝導率を示している。これは、$Al_2Fe_3Si_3$ の単位格子中の原子数が 16 もあること、すなわち結晶構造の複雑さに起因していると考えられる。$Al_2Fe_3Si_3$ は強固な結合をもつが、それよりも構造が複雑なことによる影響が大きく、低い格子熱伝導率を示していると考えられる。

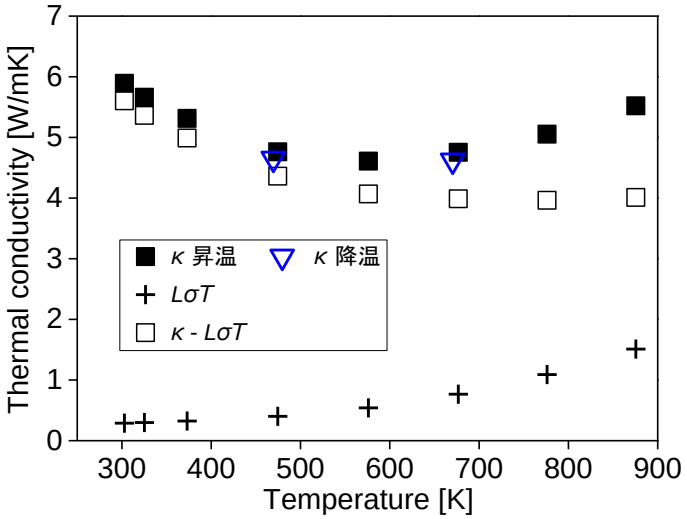


図 3-15　$Al_2Fe_3Si_3$ の全熱伝導率（■）、電子熱伝導率（+）、格子熱伝導率（□）

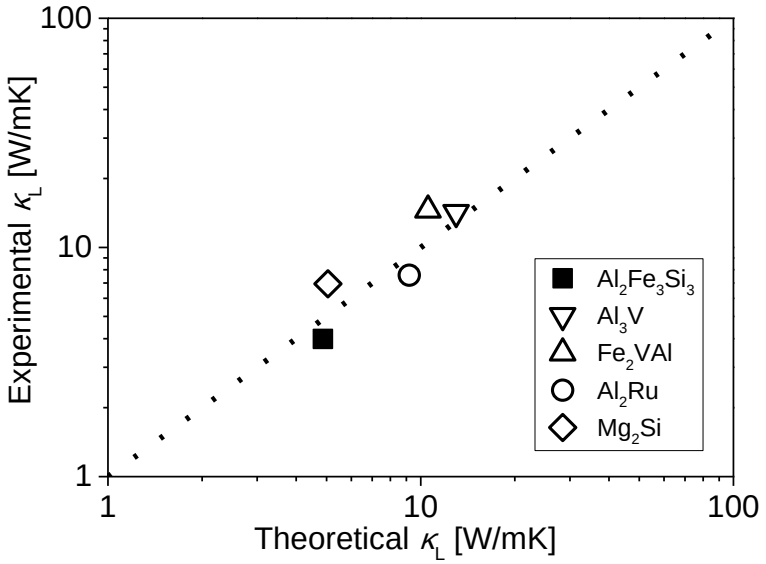


図 3-16　$Al_2Fe_3Si_3$ と既存の軽元素系熱電変換材料の、デバイ温度における格子熱伝導率の実験値（縦軸）と Slack のモデルによる計算値

図中点線は実験値と計算値が一致する点を結んだものを表す。各物質のプロットはそれぞれ点線に近く、Slack のモデルが格子熱伝導率の実験値をよく再現していることを示している。なお、Slack の式における定数とグリューナイゼン定数は、いずれの物質も、それぞれ

$B = 8.5 \times 10^3$、 $\gamma = 1$ と仮定している。

表 3-4　$Al_2Fe_3Si_3$、軽元素系熱電変換材料のデバイ温度における格子熱伝導率の実験値 κ_L と単位格子中の原子数 N、デバイ温度 θ_D、平均原子量 M、平均原子サイズ δ

物質	κ_L at θ_D（実験値）[W/mK]	N	θ_D [K]	M [g/mol]	δ [Å]
$Al_2Fe_3Si_3$	4.0	16	640	38.2	2.33
Al_3V	14.2[11]	4	690[11]	33.0	2.45
Fe_2VAl	14.6[12]	4	540[13]	47.4	2.27
Al_2Ru	7.6[14]	6	535[15]	51.7	2.41
Mg_2Si	6.9[16]	3	417[17]	25.6	2.78

図 3-17 に $Al_2Fe_3Si_3$ の電気伝導率とゼーベック係数の温度依存性を示す。物質のバンドギャップ E_g [eV]は電気伝導率の高温側の温度依存性から推定することができ、

$$\ln\sigma = -E_g \times (1/k_B)T + (\text{定数}) \tag{3-20}$$

となる。このため電気伝導率は縦軸を自然対数、横軸を $1/k_BT$ としている。図中の点線は高温での $\ln\sigma$ の傾きに沿った直線で、この傾きから $Al_2Fe_3Si_3$ のバンドギャップは 0.1 eV と推定される。また、ゼーベック係数からもギャップの値を推定でき[18]、

$$|S_{max}| \sim E_g/2eT_{max} \tag{3-21}$$

（S_{max}：ゼーベック係数の最大値、T_{max}：S_{max} をとる温度、e：素電荷 $= 1.602 \times 10^{-19}$ C）となる。$Al_2Fe_3Si_3$ は 430 K で最大ゼーベック係数+ 110 μV/K を示し、バンドギャップは 0.1 eV となる。これは、電気伝導率での推定値とよく一致している。電子状態計算での予測値 0.2 eV より小さいのは、計算ではバンドギャップを過大評価する傾向にあるのと、実際の物質に含まれる欠陥がバンドギャップを狭めているためと予想される。$Al_2Fe_3Si_3$ は正のゼーベック係数を示したことから、p 型の伝導を示すことも明らかになった。

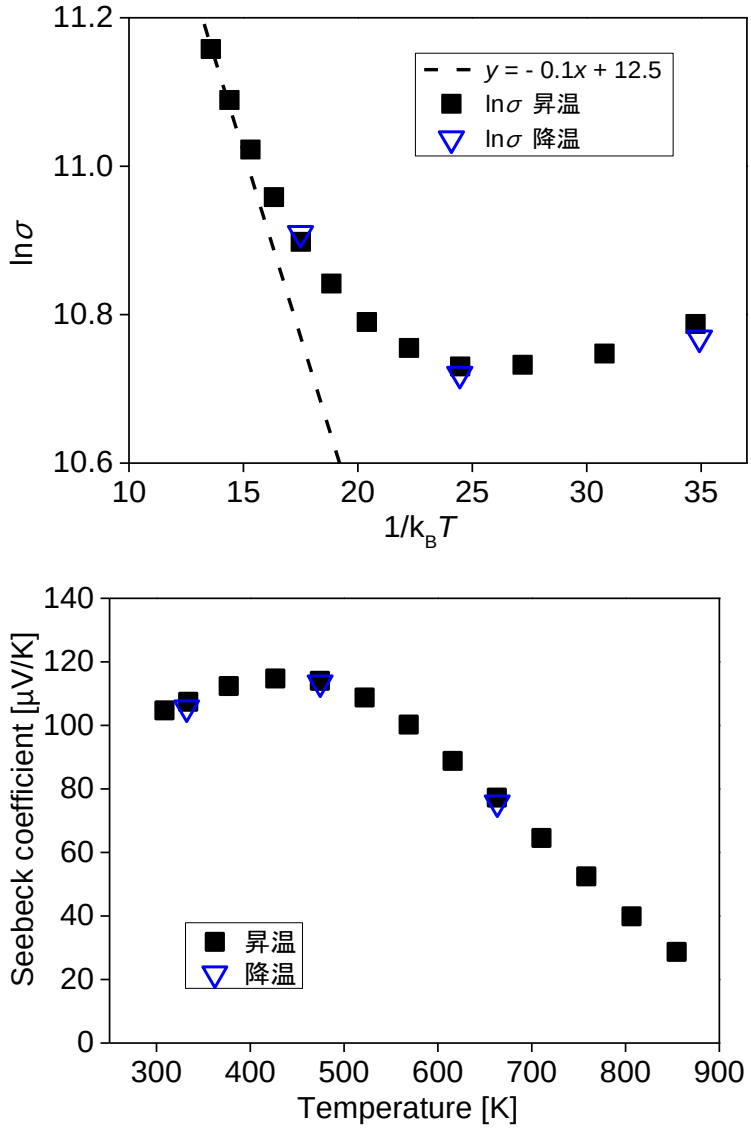


図 3-17　$Al_2Fe_3Si_3$ の電気伝導率（上）とゼーベック係数（下）の温度依存性

$Al_2Fe_3Si_3$ の *ZT* は、室温で約 0.03、500 K で 0.06 を示した。センサーの電源に必要な *ZT* は概算で 0.05 であるから、$Al_2Fe_3Si_3$ はセンサー用熱電変換材料として見込があると考えられる。

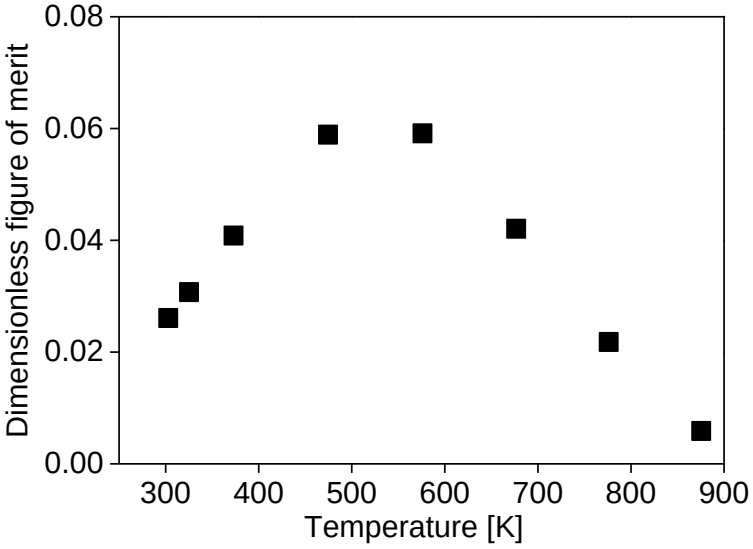


図 3-18　$Al_2Fe_3Si_3$ の *ZT* 温度依存性

物性測定に使用した試料の外観を図 3-19 に示す。測定前後で外観に変化は見られず、熱的に安定と考えられる。図 3-15、3-17 には全熱伝導率、電気伝導率、ゼーベック係数を降温時に測定した値が▽印で示してある。いずれも昇温時の値■によく一致していることからも、$Al_2Fe_3Si_3$ は熱的に安定なことが分かった。

図 3-19　$Al_2Fe_3Si_3$ 試料の外観

3-1-4　結論

Al、Fe、Si を 26 : 37 : 37 で秤量し、アーク溶解、放電プラズマ焼結、熱処理を行うことで $Al_2Fe_3Si_3$ 単相試料を作製した。熱電特性だけでなく、弾性率、破壊靭性値、比熱を測定し、その物性を明らかにした。$Al_2Fe_3Si_3$ は既存熱電変換材料と比べ高い破壊靭性値をもち熱に対する安定性も確認された。また熱電性能は室温で $ZT = 0.03$ を示した。このことから $Al_2Fe_3Si_3$ は耐久性・熱電性能の点でセンサー用電源に適すると考えられる。最も重要な点は、無毒かつ非常に豊富な Al、Fe、Si で構成されることである。手で触ることもでき、豊富なため容易に捨てられる $Al_2Fe_3Si_3$ は、センサー電源用の新規熱電変換材料として有望と考えられる。

3-2　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の熱電特性評価

3-2-1　背景

章の前半では、$Al_2Fe_3Si_3$ 単相を作製し、その物性を明らかにした。*ZT* は室温で 0.03 を示し、センサー応用の見込があることが示された。しかし、依然目標値 0.05 には届いていない。またモジュール化を想定し、*p* 型だけでなく *n* 型の試料を作製することも求められる。そこでここでは $Al_2Fe_3Si_3$ の Fe サイトに対する Co、Mn 添加に注目した。

Co、Mn 添加を施すことで合金化散乱が生じ、格子熱伝導率の低減が期待される。合金化散乱は低温域で顕著に現れるため、室温の *ZT* を向上するために効果的と考えた。また、Co、Mn はそれぞれ Fe と 1 価違いなため、元素置換によりキャリアが調整され、*n* 型 *p* 型両方の $Al_2Fe_3Si_3$ を合成できると考えられる。さらに、キャリア調整に伴う出力因子の向上も期待される。図 2-10 の電子状態計算の結果に基づくと、$Al_2Fe_3Si_3$ の出力因子の最大値はフェルミ準位のエネルギーが± 0.1 – 0.2 eV のところに位置し、これは 10^{20}–10^{21} cm^3 のキャリア濃度に相当する。未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ のキャリア濃度は 10^{19} cm^3 であるから、キャリア濃度を増加すれば電気的特性の向上が見込まれる。

キャリア調整の手法として、3価のAlと4価のSiの比を調整することも挙げられる。実際、Al-Si比の調整に伴う$Al_2Fe_3Si_3$のキャリア調整が報告されている[19][20]。図3-1の900℃におけるAl-Fe-Si三元系状態図を参照すると、$Al_2Fe_3Si_3$相は$Al_{1.72–3.6}Fe_{2.92–3}Si_{0.68–3.32}$の組成範囲で安定に存在し、Al、Si比を変えても$Al_2Fe_3Si_3$相を維持しながらキャリア調整を行えると想像される。2章の計算で$Al_2Fe_3Si_3$は*n*型で1×10^{21} cm^{-3}、*p*型では2×10^{20} cm^{-3}が最適キャリア濃度と予測されたため、*n*型は$Al_1Fe_3Si_4$、*p*型なら$Al_{2.1}Fe_3Si_{2.9}$の組成に調整すればよいことになる。しかし、$Al_1Fe_3Si_4$の組成は$Al_2Fe_3Si_3$相の存在範囲を超えている。$Al_{2.1}Fe_3Si_{2.9}$の組成は$Al_2Fe_3Si_3$相の範囲内であるものの、3章前半の相同定の結果を踏まえると、室温では僅かなAl、Si比の変化でも不純物が形成すると考えられる。高温での使用を想定し、$Al_2Fe_3Si_3$相の存在範囲が広がることを期待するならば、室温で不純物が形成することに構わずAl、Si比を調整することは有効と考えられる。しかし、室温での使用を想定するならば、不純物形成が懸念されるAl、Si比の調整ではなく、より単相を維持しやすい手法をとることが有効と考えた。

Co、MnはFeとほぼ同じ原子半径（Fe : 0.1165 nm、Co : 0.1157 nm、Mn : 0.1168）[21]と電気陰性度（Fe : 1.64、Co : 1.70、Mn : 1.60）[22]をもつため、不純物形成を抑制しつつ元素置換を行えると考えた。この3章後半の目的は、$Al_2Fe_3Si_3$のFeに対しCo、Mn添加を施すことで$Al_2Fe_3Si_3$格子熱伝導率低減を図ること、またキャリア調整を行い*n*、*p*型材料の作製と電気的特性を向上することである。

3-2-2　実験手法

・試料作製

作製手法は前半の単相合成のときと同じである。Co（3 N）と Mn（3 N）を用いて組成 $Al_2Fe_{3-x}M_xSi_3$（M = Co, Mn、Co では x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0、Mn では 0.1, 0.2, 0.3）となるよう秤量した。いずれの組成も、$Al_2Fe_3Si_3$ 単相が形成したときと同様に、Al の欠損を考慮し 6 at.%過剰の Al を添加した。

・物性測定

X 線回折測定、SEM-EDS で相の同定を行った。（株）東陽テクニカ製 ResiTest 8340 を使用し、Van der Pauw 法でキャリア濃度、移動度を測定した。その後（株）Netzsch 製 LFA467 を使用し、フラッシュ法での熱伝導率測定、ZEM-3 を使用した四端子法、定常法による電気伝導率、ゼーベック係数の測定を行った。フラッシュ法はレーザーフラッシュ法の光源がレーザーからキセノンランプに変わったのみであり、得られる結果は LFA457 のものと変わりない。

3-2-3　結果と考察

試料を呼称しやすいよう、以下では（添加元素）-（添加量）で試料名を記述する。たとえば $Al_2Fe_3Si_3$ の Fe に対し Co を 0.1 置き換えた、組成が $Al_2Fe_{2.9}Co_{0.1}Si_3$ の試料は Co-0.1 とする。表 3-5 に Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ 試料のかさ密度と相対密度を示す。いずれの組成も 94–99%の相対密度をもつ試料を得ることができた。

表 3-5　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ 試料のかさ密度と相対密度

試料	かさ密度 [g/cm^3]	相対密度 [%T.D.]
$Al_{27}Fe_{36}Si_{36}$	4.96	98.7
Co-0.1	5.00	99.2
Co-0.2	4.94	98.5
Co-0.3	4.97	98.0
Co-0.4	4.78	94.3
Co-0.5	4.96	98.1
Co-1.0	5.03	99.5
Mn-0.1	4.98	98.8
Mn-0.2	4.98	99.0
Mn-0.3	4.99	99.4

図 3-19 に Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の XRD パターンを示す。図の一番上は前半で得た $Al_2Fe_3Si_3$ 単相試料のパターンを、一番下は $Al_2Fe_3Si_3$ の文献のピークを示す。Co-0.1–0.3 並びに Mn-0.1–0.3 のパターンは $Al_2Fe_3Si_3$ 単相試料や文献のピークとよく一致し、$Al_2Fe_3Si_3$ 単相で構成されることが示された。Co-0.4、0.5 のパターンには $Al_2Fe_3Si_3$ 相によるピークのほか、$2\theta = 44°$には $Al_2Fe_3Si_4$ に由来するとみられる小さなピークが現れた。Co-1.0 では $2\theta = 26.5°$、33°、47°、51°にピークが現れ、これは $AlCo_2Si_2$ 相によるものと考えられる。

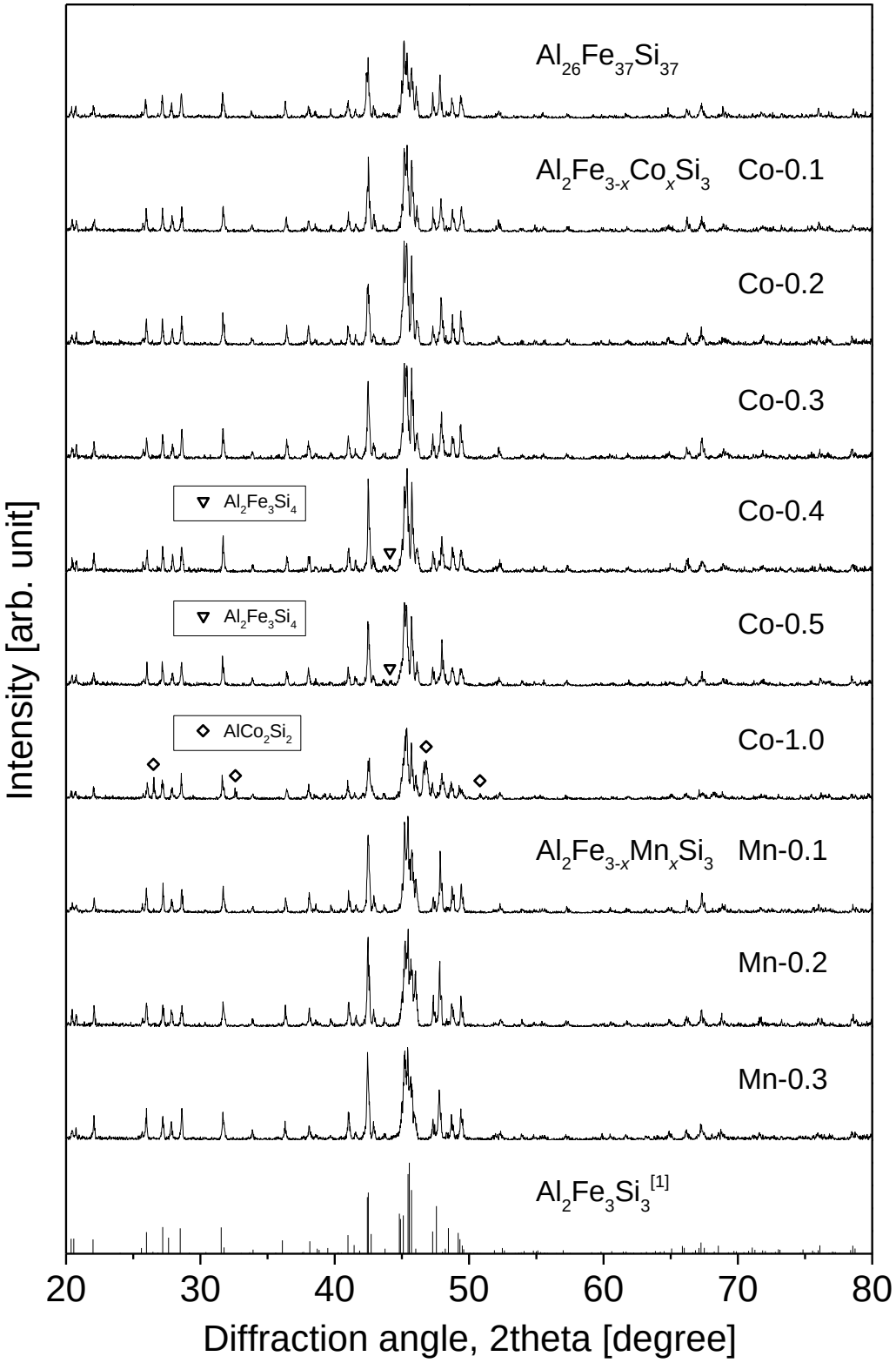


図 3-19　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の X 線回折パターン

一番上は前半で $Al_2Fe_3Si_3$ 単相を示した $Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ の、一番下は $Al_2Fe_3Si_3$ のピークの文献値を示す。

次に、試料表面の観察結果を図 3-20 に示す。ここでは最も高い Co または Mn 組成をもつ Co-0.5、Co-1.0、Mn-0.3 の SEM-EDS 像を代表として載せている。Co-1.0 を除く、全ての Co、Mn 添加試料で均一な Co や Mn の分布が EDS 像から確認された。従って $Al_2Fe_{3-x}(Co, Mn)_xSi_3$ では少なくとも、Co は $x = 0.5$、Mn は $x = 0.3$ まで固溶すると考えられる。一方 Co-1.0 では、図 3-(b3)で示すように、Co の分布が不均一であった。これは XRD でみられたように不純物 $AlCo_2Si_2$ が形成していることが原因と考えられる。

この他に、全ての Co、Mn 添加試料では Fe と Si、または Al の多い相が見られた。これらは XRD では検出されず、相全体の中では微量と考えられる。また、Co-0.4、0.5 の XRD パターンで確認された $Al_2Fe_3Si_4$ 相は、組成が $Al_2Fe_3Si_3$ に近いためと予想されるが、SEM-EDS 像では観察されなかった。これらの相は $Al_2Fe_3Si_3$ 相よりずっと少ないため、熱電特性に与える影響はほとんどないと考えられる。

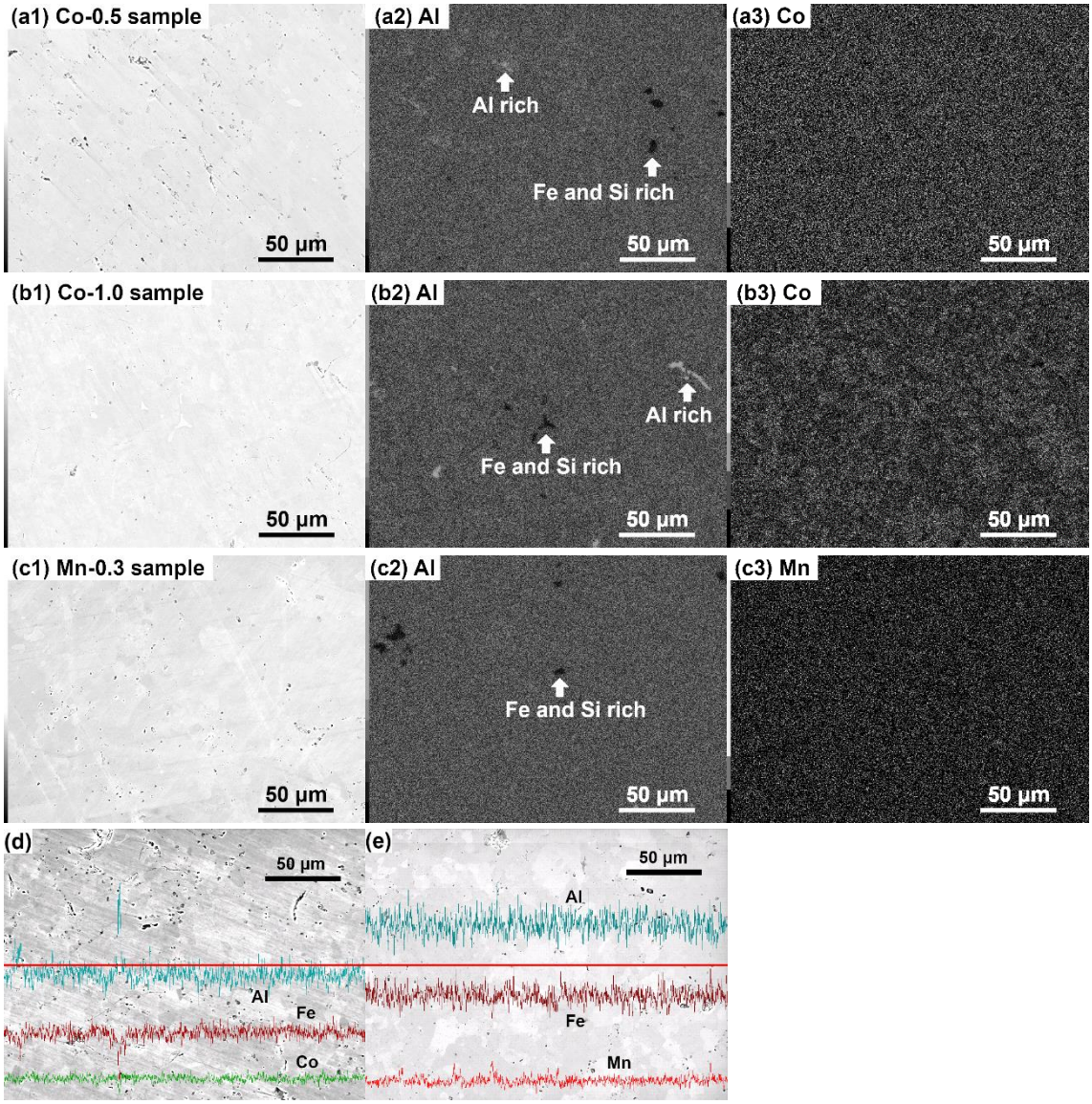
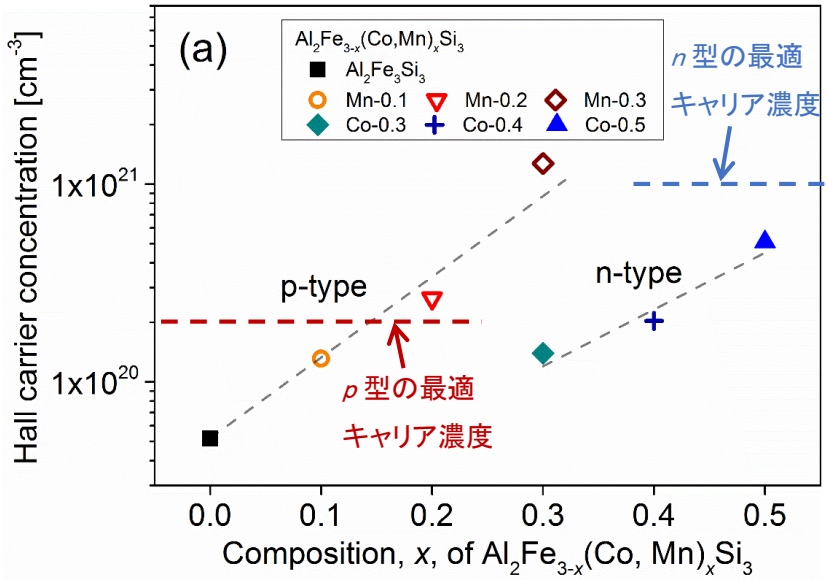


図 3-20　Co-0.5 (a1–3)、Co-1.0 (b1–3)、Mn-0.3 (c1–3)の SEM 観察像と対応する EDS 像 (a1)、(a2)、(a3)はそれぞれの SEM 観察像を、(b1)、(b2)、(b3)はそれに対応する Al の分布、(c1)、(c2)、(c3)は Co または Mn の分布を示す。(d)と(e)はそれぞれ Co-0.5 と Mn-0.3 に対し線分析を行った結果を表す。図中心の水平な赤線に沿って元素分析が行われ、その他の線は検出された元素の多さを示している。

図 3-21(a)に Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ のホールキャリア濃度と、そのときの Co、Mn 組成を示す。Co 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は *n* 型を、未ドープおよび Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は *p* 型を示した。いずれも Co、Mn 添加量の増加に伴いキャリア濃度は増加し、*n* 型では 5.1×10^{20} cm^{-3}、*p* 型では 1.3×10^{21} cm^{-3} に達した。このことから、Co、Mn 添加により Fe が置換され、電子・正孔濃度が増加したことが明らかになった。電子状態計算では 300 K での出力因子が、*n* 型で 1×10^{21} cm^{-3}、*p* 型は 2×10^{20} cm^{-3} のキャリア濃度で最大になると予想された。

Co、Mn 添加により *n* 型、*p* 型ともにこの最適キャリア濃度に近づけることができた。

図 3-21(b)はホールキャリア濃度とホール移動度の相関を示している。*n* 型、*p* 型とも、Co、Mn 組成が増えキャリア濃度が増加するとともに、移動度には減少がみられた。これは元素置換に伴いイオン化不純物散乱が増加したためと考えられる。また、同じキャリア濃度のとき、*n* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ は *p* 型より小さい移動度を示したことから、より大きい有効質量をもつと予想される。有効質量についてはゼーベック係数の項で再度触れる。



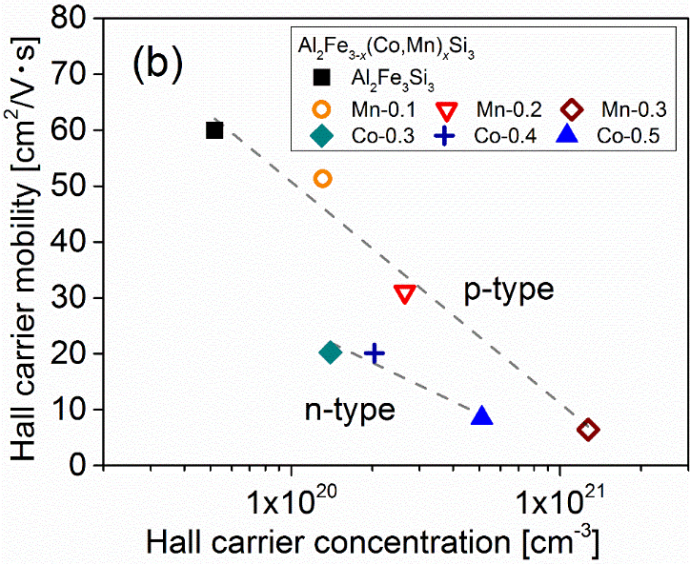


図 3-21　$Al_2Fe_{3-x}(Co, Mn)_xSi_3$ の Co、Mn 組成 *x* と、ホールキャリア濃度との相関(a)、ホールキャリア濃度・ホール移動度の相関(b)

図中破線は *n*、*p* 型の $Al_2Fe_3Si_3$ をそれぞれ区別しやすいよう補助的に引かれてある。

図 3-22 に Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ のゼーベック係数を示す。未ドープや Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は正のゼーベック係数を示した一方、Co-0.2–1.0 はいずれも負のゼーベック係数であった。また、Co-0.3、0.4、0.5 および Mn-0.1、0.2、0.3 の順にそれぞれゼーベック係数の絶対値は減少し、キャリア濃度が増加しているとみられる。このことはホール効果測定の結果と辻褄が合う。（Co-0.1 は高温域でゼーベック係数が 0 μV/K を示した。これは不純物キャリア濃度が少ないためと予想される。不純物によるキャリア濃度が少ないと、低温では少量の電子（または正孔）のみをもつため高いゼーベックを示す。一方高温では、熱励起で生成する電子・正孔対がすぐに不純物キャリアの量を上回るため、ゼーベック係数は急激に減少する。）

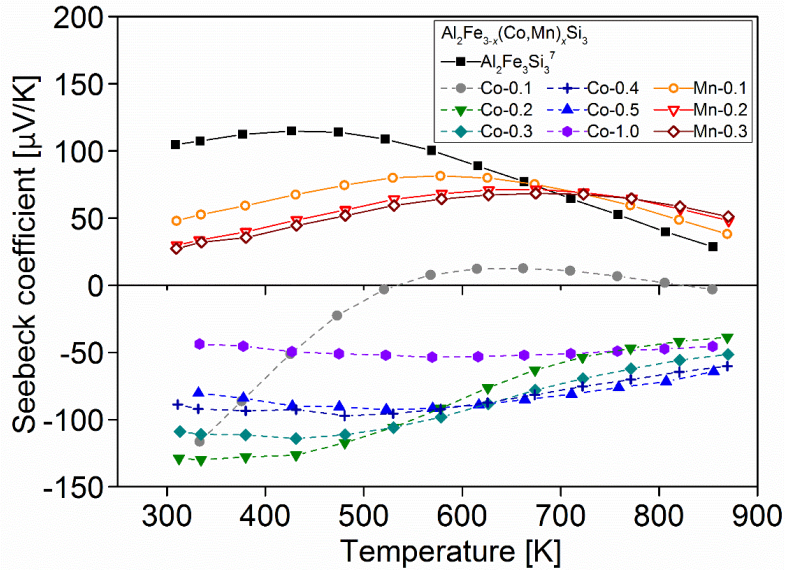


図 3-22　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ のゼーベック係数

図 3-23 は Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の室温でのゼーベック係数の絶対値とキャリア濃度との相関を示す。同じキャリア濃度では *n* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ が *p* 型より大きいゼーベック係数を示し、より大きな有効質量をもつことが示された。このことは、$Al_2Fe_3Si_3$ の計算上の DOS で伝導帯端が価電子帯端より大きな傾きを持っていたこと（や、*n* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ の移動度が *p* 型より低かったこと）とも一致する。Co-0.3、0.4 は $m^*/m_e = 1.5$（m^*：結晶中の電子の有効質量、m_e：孤立電子の質量）のピサレンコプロットに、未ドープ、Mn-0.1、0.2 は $m^*/m_e = 0.7$ によく一致し、$Al_2Fe_3Si_3$ の電子、正孔はそれぞれ 1.5、0.7 程度の有効質量をもつことがわかった。表 3-に Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の有効質量を示す。Co-0.5、Mn-0.3 はピサレンコプロットを外れ、他の *n*、*p* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ より高い有効質量を示した。これらはキャリア濃度が高いためフェルミ準位が伝導帯の N・R 点、もしくは価電子帯の L 点に達し、複数のバンドが電気伝導に寄与する分高い有効質量を示したと推測される。

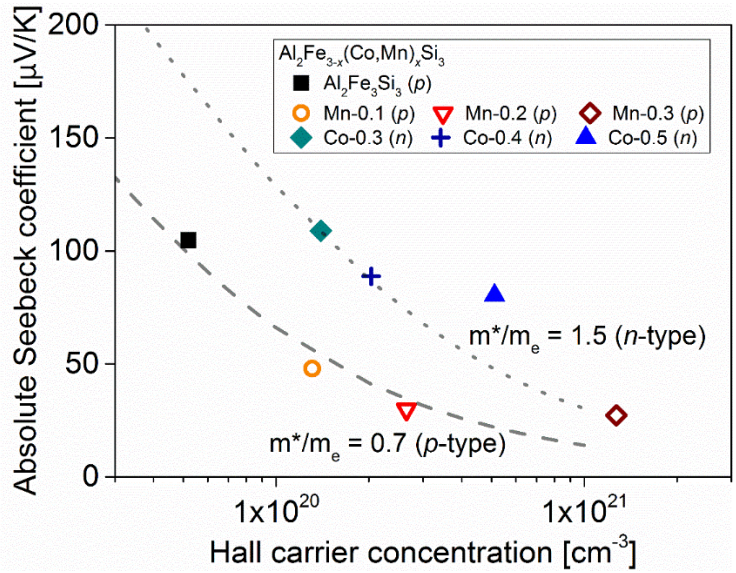


図 3-23　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の室温でのゼーベック係数絶対値と対応するキャリア濃度
図中点線は 300 K で $m^*/m_e = 1.5$ のピサレンコプロットを示し、*n* 型の Co-0.3、0.4、0.5 と比較がされている。図中破線は 300 K、$m^*/m_e = 0.7$ のピサレンコプロットであり、*p* 型の未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$、Mn-0.1、0.2、0.3 と比較している。

表 3-6　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の室温における有効質量

試料	伝導型	ホールキャリア濃度 [cm^{-3}]	ホールキャリア移動度 [cm^2/Vs]	m^*/m_e
Co-0.3	*n*	1.4×10^{20}	20	1.5
Co-0.4	*n*	2.0×10^{20}	20	1.5
Co-0.5	*n*	5.1×10^{20}	8.5	2.3
$Al_2Fe_3Si_3$	*p*	5.2×10^{19}	60	0.7
Mn-0.1	*p*	1.3×10^{20}	51	0.6
Mn-0.2	*p*	2.6×10^{20}	31	0.6
Mn-0.3	*p*	1.3×10^{21}	6.4	1.5

Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の電気伝導率を図 3-24 に示す。Co、Mn 組成の増加に伴い電気伝導率の上昇が見られた。（細かい話になるが、一応、電気伝導率の図について考察を加えておく。Co-0.1、0.2 の電気伝導率が未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ より低いのは、$Al_2Fe_3Si_3$ に元々ある正孔と Co 添加に伴う電子が打ち消しあったためと考えられる。もう一点、Co 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は室温付近から電気伝導率が上昇しているのに対し、Mn 添加は 800 K 以降にようやく上昇し始める。これは熱励起によって伝導に寄与し始める少数キャリアの種類の違いによると考えられる。Co 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は元々電子を多くもつため、熱励起で電子・正孔が生成すると、正孔の影響がよく反映される。$Al_2Fe_3Si_3$ の正孔は電子より移動度が大き

いため、電気伝導率上昇に大きく寄与すると考えられる。Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は元々移動度の高い正孔を多くもつため、熱励起した遅い電子の電気伝導への寄与は比較的小さく、それよりもキャリア-フォノン散乱による電気伝導率の減少が温度上昇とともに顕著に現れているとみられる。）

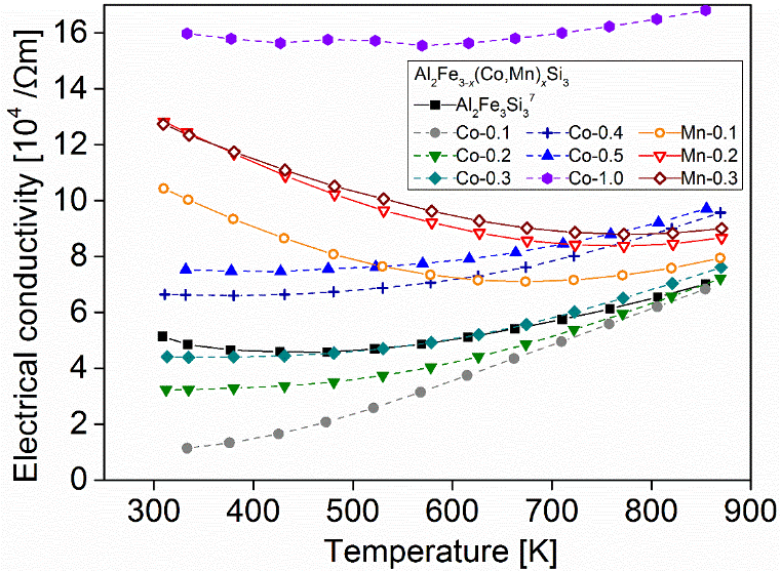


図 3-24　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の電気伝導率

300 K における Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ のキャリアと出力因子の関係を図 3-25 に示す。Co、Mn 添加に伴いキャリア濃度は出力因子に対する最適値に近づいたにも関わらず、出力因子は減少した。これは $Al_2Fe_3Si_3$ 相に生じた Si や Al の欠陥が原因と推測される。計算では組成比 2 : 3 : 3 の理想的な $Al_2Fe_3Si_3$ 結晶を想定したが、実際の $Al_2Fe_3Si_3$ 相には Si や Al の欠損が生じていることが判明した。この欠損に伴いバンド構造が変化し、最適な組成（およびキャリア濃度）が計算で予測したものからずれたと考えられる。

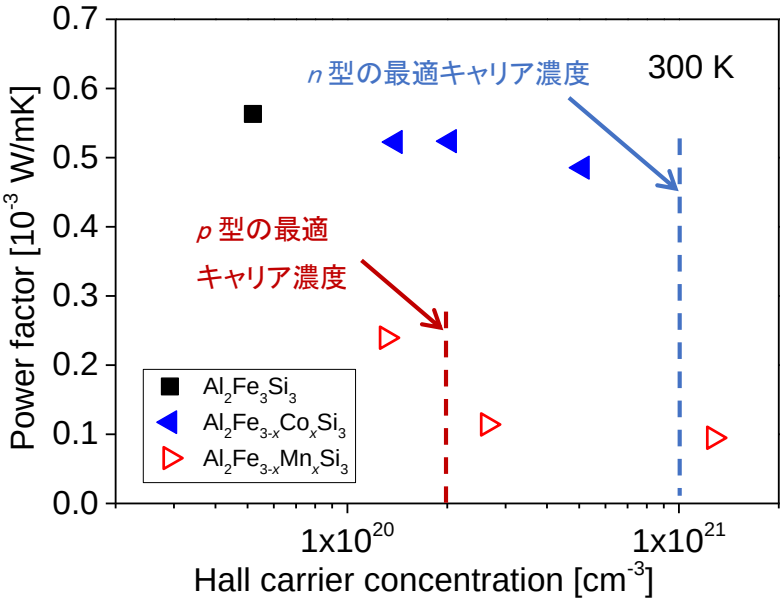


図 3-25　$Al_2Fe_3Si_3$ の 300 K での出力因子のキャリア濃度依存性

図 3-26 に Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の熱伝導率、電子熱伝導率、格子熱伝導率を示す。未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ に比べ、Co-0.4、0.5、1.0 と Mn-0.1、0.2、0.3 は電気伝導率の増加に伴う電子熱伝導率の増加がみられた。未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ の格子熱伝導率は室温で最も高く、高温側で減少し、フォノン-フォノン散乱の影響が顕著にみられた。一方、Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$、特に添加量の多い Co-0.5、1.0、Mn-0.3 では低温側で格子熱伝導率が減少した。これは点欠陥によるフォノン散乱の影響によると考えられる。

図 3-27 に $Al_2Fe_{3-x}(Co, Mn)_xSi_3$ の 300 K での格子熱伝導率と、Co、Mn 組成 x との相関を示す。Co、Mn 組成の増加に伴い、室温での格子熱伝導率は減少していることがわかる。また、同じ添加量で比較すると、Co 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は Mn 添加より低い格子熱伝導率を示した。これは Fe、Co、Mn の原子量で説明できると考えられる。置換型固溶体の格子熱伝導率 $\kappa_{L,alloy}$ は純物質の格子熱伝導率 $\kappa_{L,pure}$ に対して

$$\kappa_{L,alloy} = \kappa_{L,pure}\tan^{-1}(u)/u$$
$$u^2 = \pi\theta_D\Omega/(2\hbar v^2) \times \kappa_{L,pure}\Gamma \qquad (3\text{-}22)$$

（Ω：1 原子あたり体積、$\hbar$：換算プランク定数、v：平均音速、Γ：散乱パラメータ）と記述される[23,24]。この散乱パラメータ Γ は

$$\Gamma = x(1-x)\left[\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 + \varepsilon\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2\right] \qquad (3\text{-}23)$$

（x：元の原子とそれを置換する原子とのモル比、M：原子量、ΔM：元の原子とそれを置換する原子との原子量差、r：原子半径、Δr：原子半径差、ε：定数）である[25]。式(3-23)から、置換量が増加するとその固溶体の格子熱伝導率は減少する。さらに、元の原子と置き

換わる原子との原子量差が大きいほど、格子熱伝導率は大きく下がることを示している。Fe-Co の原子量差は Fe-Mn より大きいため、同じ置換量でも比較的低い格子熱伝導率を示したと考えられる。

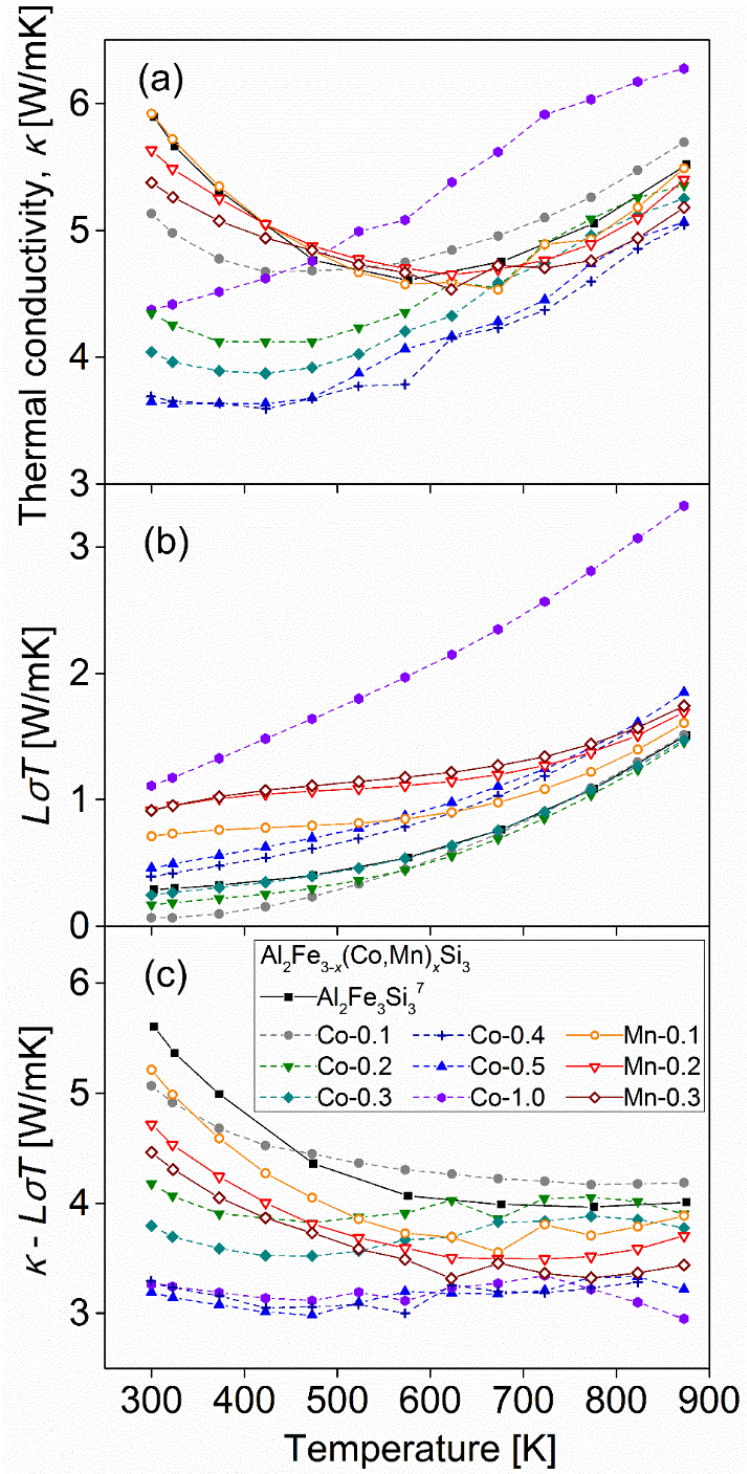


図 3-26　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の(a)熱伝導率、(b)電子熱伝導率、(c)格子熱伝導率

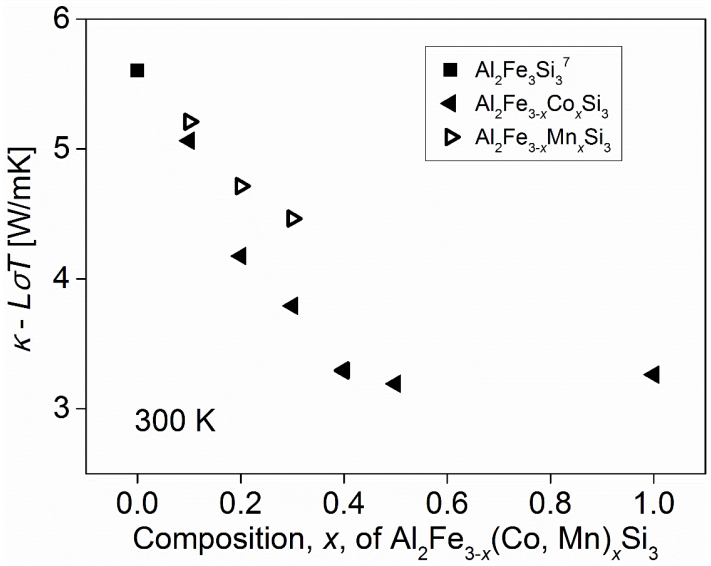


図 3-27　$Al_2Fe_{3-x}(Co, Mn)_xSi_3$ の Co、Mn 組成 x と 300 K での格子熱伝導率との相関

図 3-28 に Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の ZT を示す。Co 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ に比べ、出力因子わずかに減少したものの格子熱伝導率が大きく低減し、室温で ZT は向上した。Mn 添加でも室温の格子熱伝導率は低減したが、出力因子が大きく低減したため、室温の ZT は未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ より低減した。図 3-29 は Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の 300 K における ZT の Co、Mn 組成依存性を示す。Co 添加に伴い ZT は向上し、n 型 $Al_2Fe_{2.5}Co_{0.5}Si_3$ は 300 K で $ZT = 0.04$ に達した。p 型は未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ が最も高い ZT を示し、300 K で 0.03 となった。

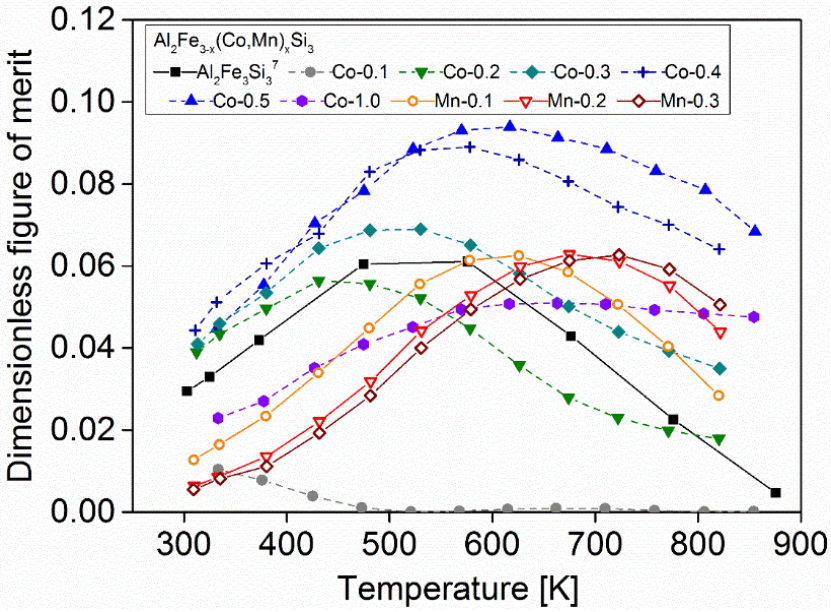


図 3-28　Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ の ZT

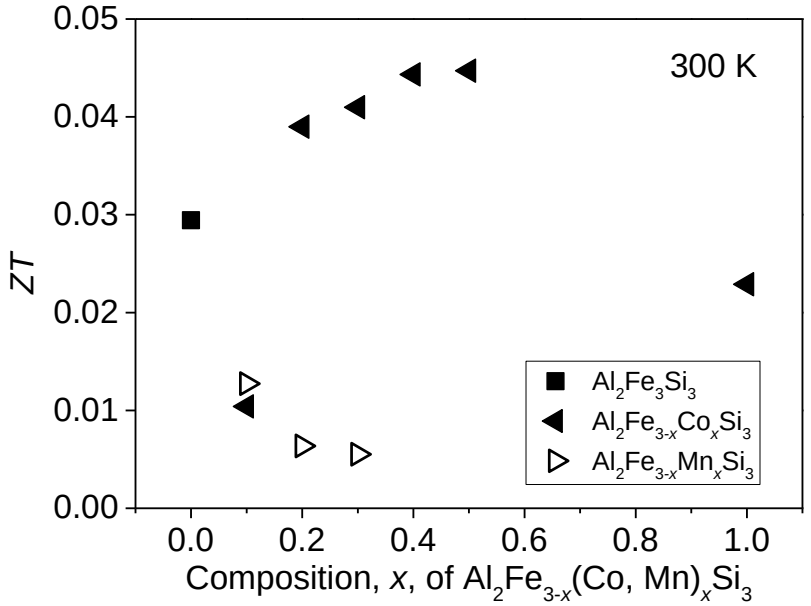


図 3-29　$Al_2Fe_{3-x}(Co,Mn)_xSi_3$ の 300 K における *ZT* の Co、Mn 組成依存性

3-2-4　結論

$Al_2Fe_3Si_3$ のキャリア濃度を調整して電気的特性を向上し、*ZT* を上昇させるために、Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ を作製した。$Al_2Fe_{3-x}(Co, Mn)_xSi_3$ に対し Co、Mn はそれぞれ x = 0.5、0.3 まで、ほぼ不純物を形成することなく固溶することが確かめられた。元素置換に伴いキャリア濃度は増加し、*n* 型では 5.1×10^{20} cm^{-3}、*p* 型では 1.3×10^{21} cm^{-3} に達した。この値は計算上の最適キャリア濃度 1×10^{21} cm^{-3}（*n* 型）、2×10^{20} cm^{-3}（*p* 型）をほぼ達成している。しかしながら、Co、Mn 添加に伴い出力因子は減少した。この理由は $Al_2Fe_3Si_3$ 相の Si、Al 欠陥にあると考えられる。計算では組成比 2 : 3 : 3 の理想的な $Al_2Fe_3Si_3$ 結晶を想定したが、実際には欠陥が存在し、バンド構造が変化したことで最適な組成が予測からずれたと考えられる。格子熱伝導率は Co、Mn 置換に伴う点欠陥散乱に伴い、特に低温域で大きく低減した。これに伴い *n* 型 $Al_2Fe_{2.5}Co_{0.5}Si_3$ は未ドープ $Al_2Fe_3Si_3$ より高い *ZT* を示し、室温で *ZT* = 0.04 となった。Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は、出力因子が大きく低減したため室温の *ZT* は減少した。*p* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ は未ドープのものが最も高い *ZT* をもち、室温で 0.03 となった。今回の実験では、*p* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ の熱電性能は向上しなかったものの、*n* 型では元素置換による格子熱伝導率の低減を達成することができ、*ZT* は向上した。またキャリア調整によって *p* 型だけでなく *n* 型の $Al_2Fe_3Si_3$ を合成することができた。

3-3　章を通しての結論

センサー応用を目標とし、触れても安全で容易に捨てられる新規熱電変換材料として $Al_2Fe_3Si_3$ を見出した。単相をはじめて合成し、その物性を明らかにした結果、高い耐久性と良好な熱電性能を持つことが判明した。また熱電性能向上と、*p*、*n* 両方の $Al_2Fe_3Si_3$ を作製するため Co、Mn 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ を作製した。Co 添加 $Al_2Fe_3Si_3$ は格子熱伝導率の低減に伴い熱電性能が向上した。また Co 添加によるキャリア調整により *n* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ も作製された。結果的に、室温での最大 *ZT* は *p* 型 $Al_2Fe_3Si_3$ で 0.03、*n* 型 $Al_2Fe_{2.5}Co_{0.5}Si_3$ では 0.04 に達した。この値はセンサー電源に必要な *ZT* ~ 0.05（室温）をほぼ達成している。依然熱電性能の向上は必要であるものの、今後さらに実験が進めば、センサー電源に必要な *ZT* を充分達成しうる。本章の実験を通して、センサー電源用に有望な新規熱電変換材料を開発することができた。$Al_2Fe_3Si_3$ はモジュール化もされており[26]、今後実験が進み、熱電性能が向上すれば、$Al_2Fe_3Si_3$ はセンサー電源として広く利用されると期待される。

以下、今後 $Al_2Fe_3Si_3$ の熱電性能を向上するための展望と、最新の $Al_2Fe_3Si_3$ の研究動向を合わせて述べる。

・キャリア濃度の最適化

今回の実験を行うにあたり、予想ではキャリア濃度を増加することで出力因子は向上すると考えていたが、実際には減少した。図 3-25 の出力因子キャリア濃度依存性をみると、むしろキャリア濃度を減少させることで出力因子は増加すると考えられる。他の報告と比較すると、室温では Al-Si 比を調整した *n* 型 $Al_{25.5}Fe_{36.5}Si_{38}$[20]が、今回作製した *n* 型 $Al_2Fe_{2.5}Co_{0.5}Si_3$ より高い出力因子を示している。恐らく *n* 型 $Al_2Fe_{2.5}Co_{0.5}Si_3$ より小さいキャリア濃度をもつために、出力因子（並びにゼーベック係数）のピークが低温側にあることで、室温で高い出力因子を示したと考えられる。同様に、今回作製した *p* 型 $Al_2Fe_3Si_3$（$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$）は、報告されている $Al_{27.7}Fe_{36.5}Si_{35.8}$[20]よりも恐らくキャリア濃度がより小さいため出力因子のピークが低温側に位置し、室温でより高い出力因子を示している。$Al_2Fe_3Si_3$ のキャリア濃度を小さくすれば、室温での出力因子を向上できると考えられる。

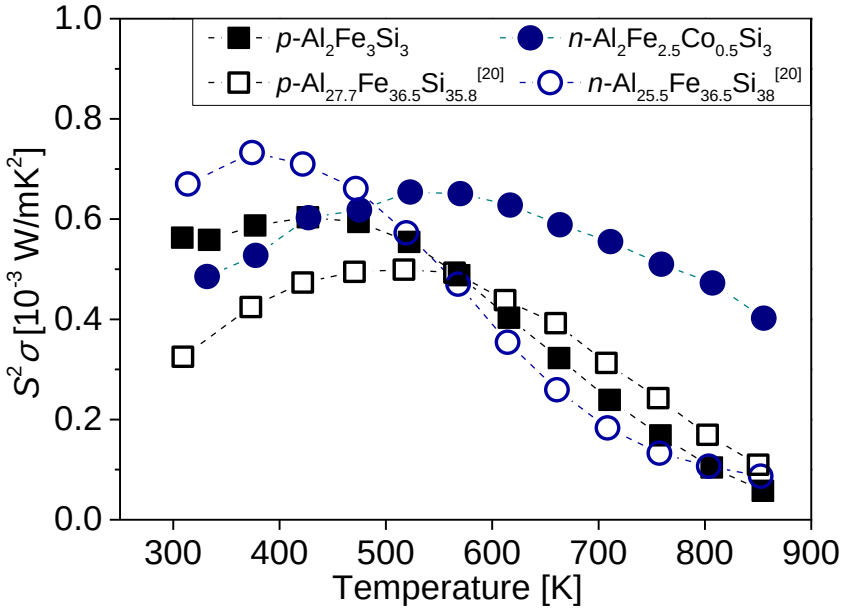


図 3-30　今回作製した *p* 型 $Al_2Fe_3Si_3$、*n* 型 $Al_2Fe_{2.5}Co_{0.5}Si_3$ と、
Al-Si 比を調整した $Al_2Fe_3Si_3$[20]の出力因子温度依存性

・Si、Al 欠陥の補償

キャリア濃度の最適化以前の問題として、今回作製された $Al_2Fe_3Si_3$ 相には Si、Al の欠損が見られた。これがバンド構造を変え、最適な組成（キャリア濃度）をずらした可能性がある。この欠陥を補えば、バンド構造が計算で予測したような理想的な形状に近づき、欠陥準位の消失も期待され、出力因子が向上すると考えられる。Si、Al の欠損を補うには、Si、Al の仕込み組成を調節すればよい。3 章前半では $Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ と組成を変更し、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$ のみで単相が得られ、微妙な Al 添加量の差で不純物が形成する結果となった。しかしながら、実験結果では紹介しなかったが、Al を 8.5、11 at.%過剰に添加し同手法で作製した $Al_{26.6}Fe_{36.7}Si_{36.7}$ と $Al_{27}Fe_{36.5}Si_{36.5}$ もほぼ $Al_2Fe_3Si_3$ 単相を示した。図 3-31、3-32 に $Al_{26.6}Fe_{36.7}Si_{36.7}$ と $Al_{27}Fe_{36.5}Si_{36.5}$ の X 線回折パターンと SEM 観察像を示す。元素分析は行えていないが、Fe に対して Al 組成を増やし単相を維持したことから、11%程度までは、余剰の Al が不純物を形成するのでなく、$Al_2Fe_3Si_3$ 相の Al（または Si）の欠陥を補った可能性が考えられる。まずは、単相を維持する範囲内で、欠損を補償するため Si や Al を最大限添加し、次に元素置換や Al-Si 比の調節でキャリア調整することで、$Al_2Fe_3Si_3$ の出力因子を最大化できると考えられる。

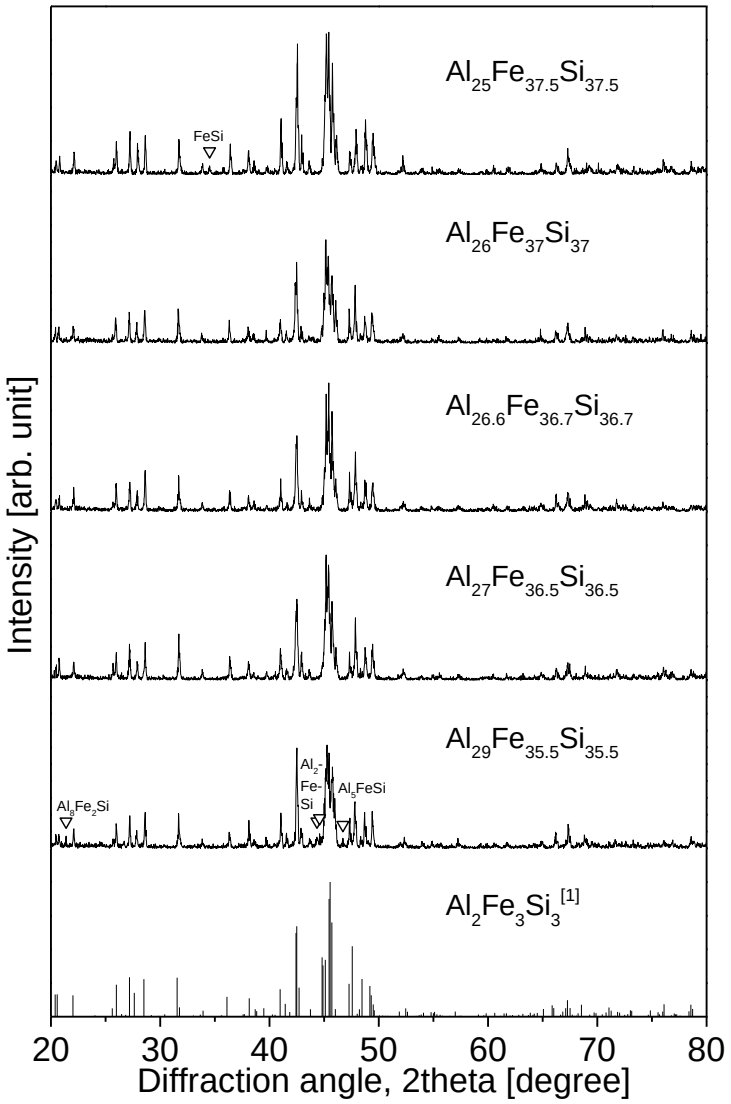


図 3-31　$Al_{25}Fe_{37.5}Si_{37.5}$、$Al_{26}Fe_{37}Si_{37}$、$Al_{26.6}Fe_{36.7}Si_{36.7}$、$Al_{27}Fe_{36.5}Si_{36.5}$、$Al_{29}Fe_{35.5}Si_{35.5}$ の X 線回折パターン

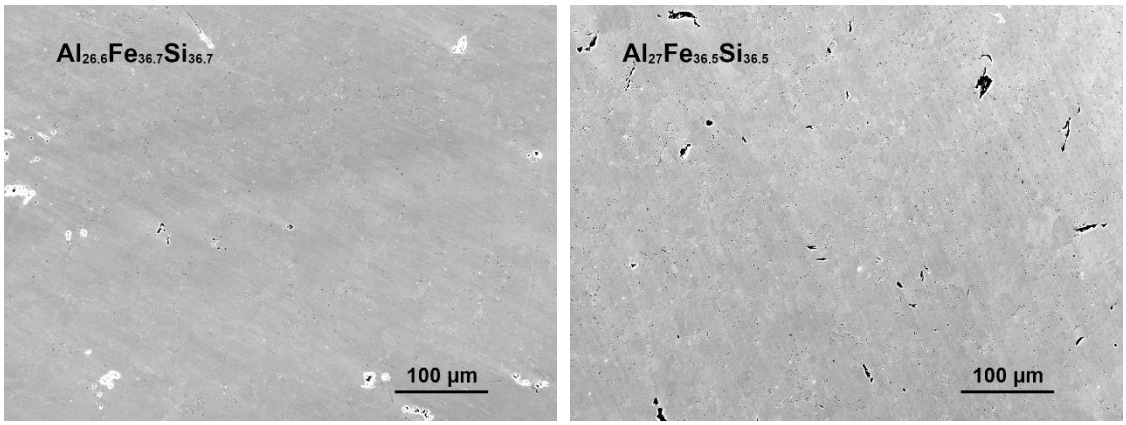


図 3-32　$Al_{26.6}Fe_{36.7}Si_{36.7}$、$Al_{27}Fe_{36.5}Si_{36.5}$ の SEM 観察像

Si、Al が欠損しやすい要因の一つは、焼結中の融解にあると思われる。表 3-7 Al、Fe、Si の融点、沸点を示す。本プロセスでは 800℃で焼結を行っており、アーク溶解で混合せず残った Al が焼結の際溶け出している可能性がある。図 3-33 に Al-Si 二元系状態図を示す。Si は Al と共晶をつくり、Al とともに焼結中に溶け出すことで欠損していると考えられる。また、Al は蒸気圧が高く、アーク溶解中に蒸発している可能性も考えられる。

表 3-7　Al、Fe、Si の融点、沸点

	融点[℃]	沸点[℃]
Al	660	2467
Fe	1535	2750
Si	1410	2355

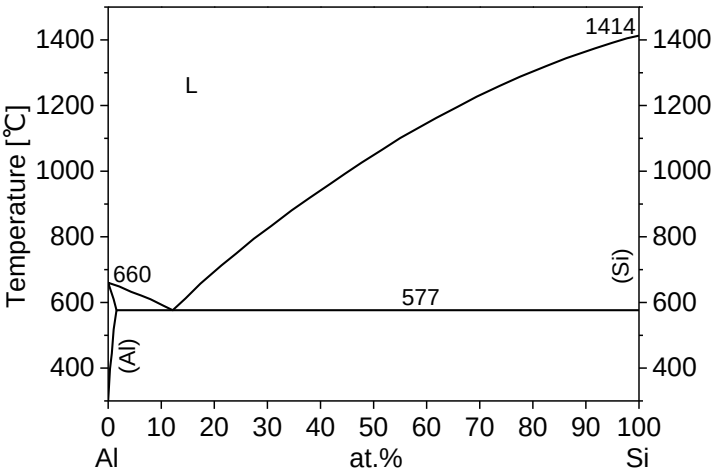


図 3-33　Al-Si 二元系状態図[27]

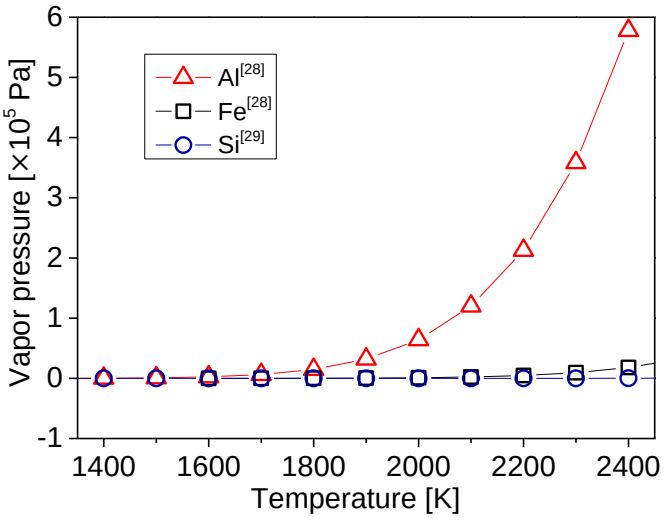


図 3-34　Al、Fe、Si の蒸気圧温度依存性

・格子熱伝導率の低減

今回の実験では Co、Mn 置換によって $Al_2Fe_3Si_3$ の格子熱伝導率を低減した。$Al_2Fe_3Si_3$ の Fe に対しては Co 置換でより格子熱伝導率低減がみられ、$Al_2Fe_{3-x}Co_xSi_3$ に対し Co0.5 で最も低い値を示した。格子熱伝導率低減効果の大きい元素をうまく選べば、今後さらなる熱電性能向上が期待される。最近では $Al_2Fe_3Si_3$ のフォノン分散が計算で求められており[30]、$Al_2Fe_3Si_3$ の格子熱伝導率低減に有効な置換元素の選定に活用可能と思われる。（問題は出力因子との兼ね合いである。今回作製した試料では、Co 組成に対して出力因子と格子熱伝導率がトレードオフの関係にあった。熱電性能を最大化するにはこれを解消する必要がある。Si、Al 欠損を補償すれば高キャリア濃度の領域に出力因子の最大値がシフトすると予想され、この上に Co を 0.5 程度置換すれば格子熱伝導率と出力因子を同時に最適化できると考えられる。もちろん、Al、Fe または Si と等価な元素を置換して格子熱伝導率を低減し、Al-Si 比を変えて独立にキャリア調整する方法も考えられる。）微細構造化も格子熱伝導率低減に有効と考えられる。プロセスに液体急冷やボールミルを加えれば試料の粒径を小さくできる。他の元素を新たに加える必要がなく、資源の観点でも効果的と思われる。

参考文献

[1] T.I. Yanson, M.B. Manyako, O.I. Bodak, N. V. German, O.S. Zarechnyuk, R. Cerný, J. V. Pacheco, and K. Yvon, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, **52** (1996) 2964.

[2] M.C.J. Marker, B. Skolyszewska-Kühberger, H.S. Effenberger, C. Schmetterer, and K.W. Richter, *Intermetallics*, **19** (2011) 1919.

[3] F. Birch, *J. Geophys. Res.*, **66** (1961) 2199.

[4] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1963) 909.

[5] K. Niihara, R. Morena, D.P. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** (1982) 13.

[6] C.B. Vining, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 331.

[7] R.D. Schmidt, E.D. Case, J. Giles, J.E. Ni, T.P. Hogan, *J. Electron. Mater.*, **41** (2012) 1210.

[8] L.D. Zhao, B.P. Zhang, J.F. Li, M. Zhou, W.S. Liu, J. Liu, *J. Alloys Compd.*, **455** (2008) 259.

[9] J.E. Ni, E.D. Case, K.N. Khabir, R.C. Stewart, C.I. Wu, T.P. Hogan, E.J. Timm, S.N. Girard, M.G. Kanatzidis, *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.*, **170** (2010) 58.

[10] S. Bathula, B. Gahtori, M. Jayasimhadri, S.K. Tripathy, K. Tyagi, A.K. Srivastava, A. Dhar, *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2014) 061902.

[11] M. Kumagai, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, *Phys. Status Solidi B.*, **472** (2016) 469.

[12] K. Kurosaki, H. Muta, Y. Endo, A. Charoenphakdee, M. Uno, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **486** (2009) 507.

[13] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **352** (2003) 48.

[14] Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, A. Suzumura, J.T. Okada, K. Kimura, *Mater. Trans.*,

51 (2010) 988.

[15] D. Mandrus, V. Keppens, B.C. Sales, *Phys. Rev. B.*, **58** (1998) 3712.

[16] J. Tani, H. Kido, *Phys. B. Condens. Matter.*, **364** (2005) 218.

[17] B.C. Gerstein, F.J. Jelinek, M. Habenschuss, W.D. Shickell, J.R. Mullaly, P.L. Chung, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 2109.

[18] H.J. Goldsmid, J.W. Sharp, *J. Electron. Mater.*, **28** (1999) 869.

[19] Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto, and Y. Shinohara, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **131** (2018) 281.

[20] Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto, and Y. Shinohara, *J. Phys. Chem. Solids*, **118** (2018) 95.

[21] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 542.

[22] A.L. Allred and E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5** (1958) 264.

[23] P.G. Klemens, *Phys. Rev.*, **119** (1960) 507.

[24] J. Callaway and H.C. von Baeyer, *Phys. Rev.*, **120** (1960) 1149.

[25] B. Abeles, *Phys. Rev.*, **131** (1963) 1906.

[26] *Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed.*, Ed. T.B. Massalski (1990) 1, 211-213, Murray J.L.

[27] J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918) 45.

[28] T. TOMOOKA, Y. SHOJI, and T. MATSUI, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47** (1999) 49.

[29] Z. Hou, Y. Takagiwa, Y. Shinohara, Y. Xu, and K. Tsuda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019) 11545.

4 章　Fe 系スクッテルダイトの Sn 添加による熱電性能向上

4-1　背景

3 章までは新規熱電変換材料 $Al_2Fe_3Si_3$ の開発に取り組み、センサー用に充分な性能を示すことを明らかにした。4 章では、もう一つのターゲットである車載応用を目的に、既存材料のなかでも無害でかつ熱電性能の高い $FeSb_3$・$CoSb_3$（スクッテルダイト）に着目し、この材料のさらなる開発に取り組んだ。

環境負荷の小さいスクッテルダイトが実用化されていない理由は、熱電性能にある。図 4-1 に代表的なスクッテルダイトの熱電性能を示す。*n* 型 $CoSb_3$ は 400℃で $ZT = 1.2$ を超えている。*p* 型 $FeSb_3$ も高い *ZT* を示してはいるものの、400℃で 0.8–0.9 に留まり、依然 *n* 型より低い値を示す。スクッテルダイトの実用化には、この *p* 型 $FeSb_3$ の熱電性能向上が不可欠である。

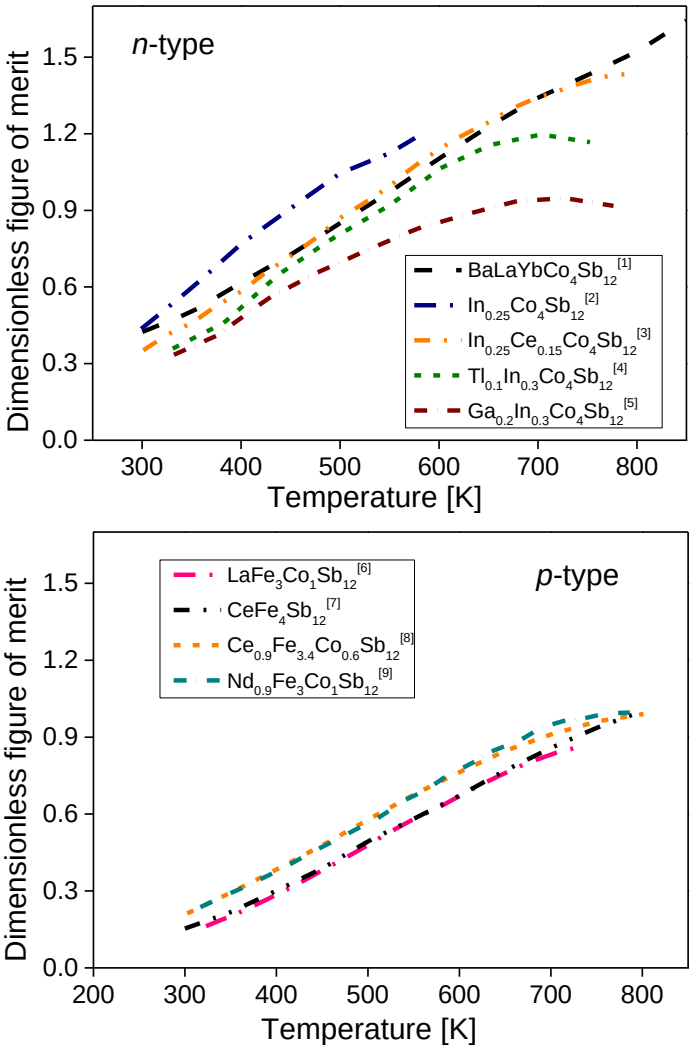


図 4-1　先行研究における *n* 型 $CoSb_3$ と *p* 型 $FeSb_3$ の ZT 温度依存性[1–9]

熱電変換材料としてのスクッテルダイト化合物には、遷移金属とプニコゲンからなる骨格の隙間に、フィラーと呼ばれる原子を組み込んだものを用いることが多い。このフィラーが充填されているスクッテルダイトを充填スクッテルダイトとよぶ。充填スクッテルダイトの結晶構造を図 4-2 に示す。フィラーは Co_4Sb_{12} や Fe_4Sb_{12} の組成に対し最大 1 入り、RM_4X_{12} と表記される（R：Na, K, Sr, Ba, Yb, Ce, In など、M：遷移金属元素、X：プニコゲン）。このフィラーは Co(Fe)-Sb 骨格と弱く結びつき緩やかに振動し、低い周波数のフォノンを生じる。これにより充填スクッテルダイトの格子熱伝導率は極めて低く、高い熱電性能を示している。また、$FeSb_3$ にとっては、フィラーはスクッテルダイト相の安定化にも欠かせない。$CoSb_3$ は強固な Co-Sb 結合を形成し、フィラーがなくても安定してスクッテルダイト相を形成する。一方 $FeSb_3$ は、骨格をつくる Fe-Sb 結合自体がゆるく、フィラーがなければスクッテルダイト構造がくずれてしまう。$FeSb_3$ の Fe-Sb 結合の弱さはデバイ温度にも現れており、$CoSb_3$ より低い値を示すことが知られている[10]。

フィラーの種類、またその充填量によって電気的特性や格子熱伝導率は異なり、様々な組成の充填スクッテルダイトの熱電性能が報告されている[2,9,11,12]。また、フィラーを 1 種ではなく複数種充填することで、その分様々な周波数のフォノンを散乱することができ、より低い格子熱伝導率を達成することができる。Ba・La・Yb の 3 種のフィラーを充填した $CoSb_3$ では 0.5 W/mK を下回る格子熱伝導率が達成された[1]ほか、$CoSb_3$ への Tl・In 充填[4]、(Fe,Co)Sb3 への Ce・Nd 充填[13]、Ce・In 充填[14]など数多く報告されている。また、フィラーの充填限界を利用し、余ったフィラーが形成するナノ析出物によって格子熱伝導率が低減した報告もされている[3,7]。この他、Fe や Co の遷移金属サイトを置換することで電気的特性の向上も図られている[6,15,16]が、スクッテルダイトの先行研究の多くは、出来るだけ低い格子熱伝導率を達成することが重要視されてきた。

実際、充填スクッテルダイトはその低い格子熱伝導率に起因し、高い熱電性能を示す。図 4-1 で挙げた Ce、Nd 充填 *p* 型スクッテルダイトの格子熱伝導率を、図 4-3 に示す。これらの格子熱伝導率はわずか 1 W/mK に留まっている。

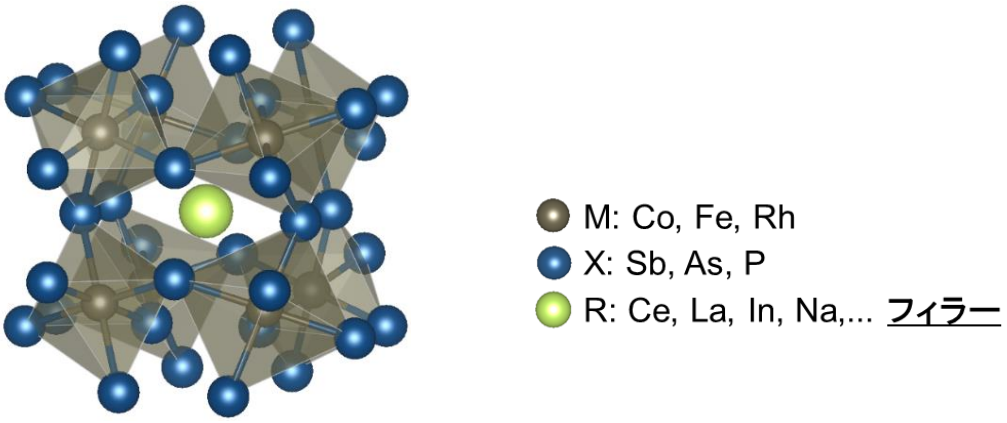


図 4-2　充填スクッテルダイトの結晶構造

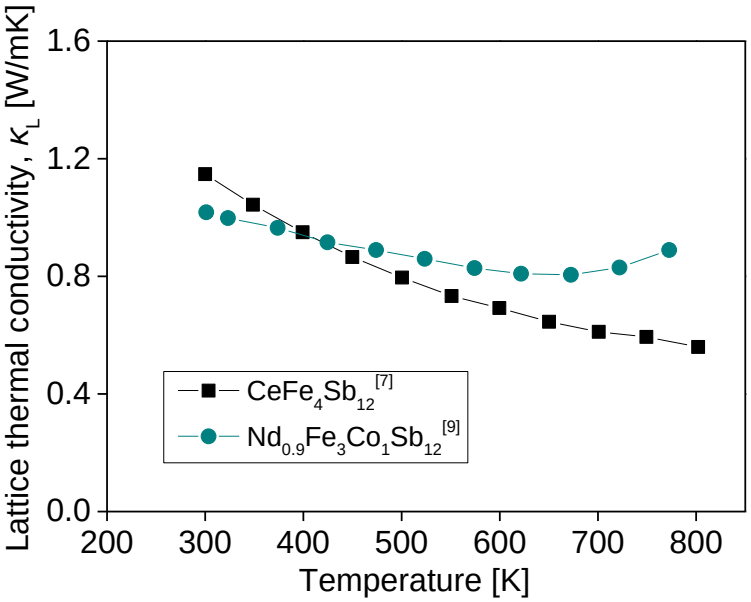


図 4-3　Ce、Nd 充填 $FeSb_3$ の格子熱伝導率[7,9]

このような低い格子熱伝導率にも関わらず、これらの *p* 型スクッテルダイトの熱電性能は *n* 型に比べると充分ではない。その理由は電子熱伝導率にあると考えられる。図 4-3 で挙げた Ce、Nd 充填 *p* 型スクッテルダイトの電子熱伝導率を図 4-4 に示す。これらのスクッテルダイトは正孔濃度が過剰なために、電子熱伝導率は格子熱伝導率と同等、もしくはより高い値を示している。*p* 型スクッテルダイトの *ZT* を向上するには、過剰な正孔濃度を調整し、電子熱伝導率を低減することが必要と考えられる。また、正孔濃度を減らすことでゼーベック係数が向上し、副産物的に出力因子が向上することも期待される。

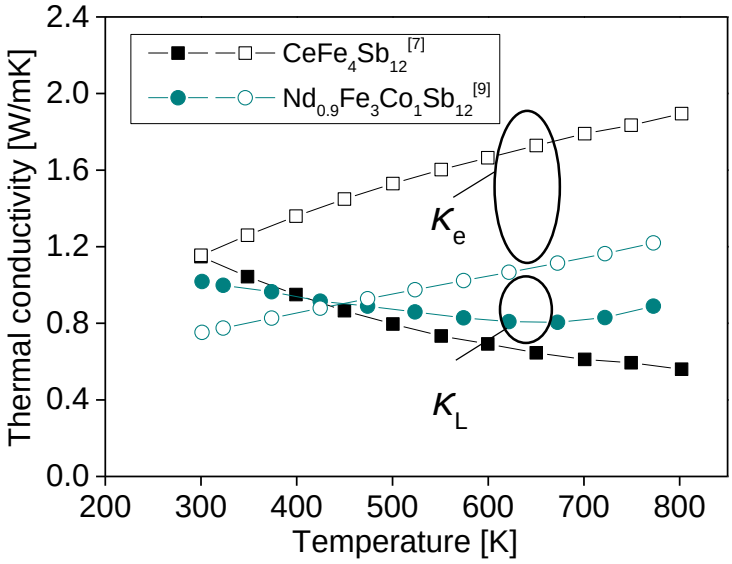


図 4-4　Ce、Nd 充填 *p* 型 $FeSb_3$ の格子熱伝導率と電子熱伝導率[7,9]

Co は Fe より 1 価多いため、置換によって正孔濃度を下げられる。しかし、$CoSb_3$ は $FeSb_3$ より高い音速をもつ[10]ため、過剰に置換すると格子熱伝導率を増加させる恐れがある。Sb の Te 置換も正孔濃度を下げるが、Te は毒性をもつため候補から除外した。そこで、ここでは充填サイトへのドープに着目した。Sn が 4 価のフィラーになると想定し、Ce（$FeSb_3$ のフィラーによく用いられている）など 3 価のフィラーを置き換えることで、正孔濃度を下げられるのではと考えた。Sn の充填は、これまで $FeSb_3$ へは報告されていなかったものの、$CoSb_3$ への充填は報告がある[17][18]。

本研究の目的は、Ce 充填の *p* 型スクッテルダイトに対し Sn 添加を施すことで電子熱伝導率を下げ、出力因子を増加し、*ZT* 向上を試みることである。

4-2　実験手法

この実験で最も重要なことは、Sn 添加の影響を正しく評価することである。そのためにスクッテルダイト単相試料を作製することが欠かせない。$FeSb_3$ は充填元素を添加しても不純物を形成することがあり、Fe を Co で置換していくほどスクッテルダイト単相を得やすい。そこで、始めに Fe/Co 比を調整して $Ce_{0.95}Fe_4Sb_{12.2}$、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ を作製し、相同定を行った。次に、スクッテルダイト単相が得られた Fe/Co 比に対し、Sn を添加した試料を作製した。組成は、Sn が充填サイトに入ると想定し Ce/Sn 比を調整した $Ce_{0.95-x}Sn_xFe_3Co_1Sb_{12.2}$ と、理由は後述するが単に追加で Sn を添加した ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$x, y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の二通りを準備した。いずれの試料も、Ce（3N）、Sn（4N）、Fe（4N）、Co（3N7）、Sb（5N）を上記の仕込み組成になるよう秤量し、内部を黒鉛でコーティングした石英管中に真空封入した。これを 1100℃で 24 時間加熱融解した後水冷し、インゴットの上端を切り取り、残りをアルゴン雰囲気で液体急冷した。回転速度は 2000 rpm とした。液体急冷で得られたリボンを粉砕し、これを 550℃で 15 分放電プラズマ焼結してペレットを作製した。秤量、リボンの粉砕はグローブボックス内で行った。仕込み組成の過剰な Sb は、プロセス中の欠損を補うためのものである。作製したペレット用いて XRD による相同定と、フラッシュ法による熱伝導率測定、四端子法・定常法による電気伝導率・ゼーベック係数の測定を行った。また Sn の占有サイトを調べるため、日立製作所、日立金属株式会社のご指導のもと、Spring-8 のビームライン 16B2 を使用し X 線吸収スペクトルの取得を行った。X 線の単色化には単結晶 Si (3 1 1)を使用した。ここで、X 線吸収を少し紹介しておく。

・EXAFS

X 線吸収では、X 線回折や電子顕微鏡では測定・観察が困難な、原子サイズの微細構造の情報を得ることができる。物質に X 線を照射したときの吸光度と X 線の波長との関係を図 4-5 に示す。ある原子に X 線が照射されると、X 線のエネルギーがイオン化エネルギーを超えていれば、原子の内殻電子が光電子として放出される。X 線の波長を連続的に変え

ると、原子の S、L、…殻のイオン化エネルギーに相当する波長で吸光度は急激に増加する（このピークを吸収端と呼ぶ）。イオン化エネルギーは元素に特有であるから、この吸収端のエネルギーを調べれば元素の種類を特定することができる。また、このピークには図 4-5 点線のように波打ったスペクトルが存在する。これは、光電子の一部が、まわりの原子によって散乱され、再び吸収原子に戻ることに由来する。散乱された電子が終状態に影響し、電子の遷移確率、つまりは吸光度を変化させている。スペクトルの形状は吸収原子と周辺原子との原子間距離・配位数に依存するから、スペクトルを解析することで吸収原子周りの構造を把握することができる。この実験においては、スクッテルダイトに添加された Sn がどのサイトに位置するか EXAFS で調べる。まず始めに Sn の吸収端を取得し、次に吸収端のスペクトルを解析する。スペクトルは充填サイト・遷移金属サイト・プニコゲンサイトでそれぞれ特有であり、Sn の吸収端のスペクトルがどのサイトのものに合致するか調べれば Sn の占有サイトを特定できる。

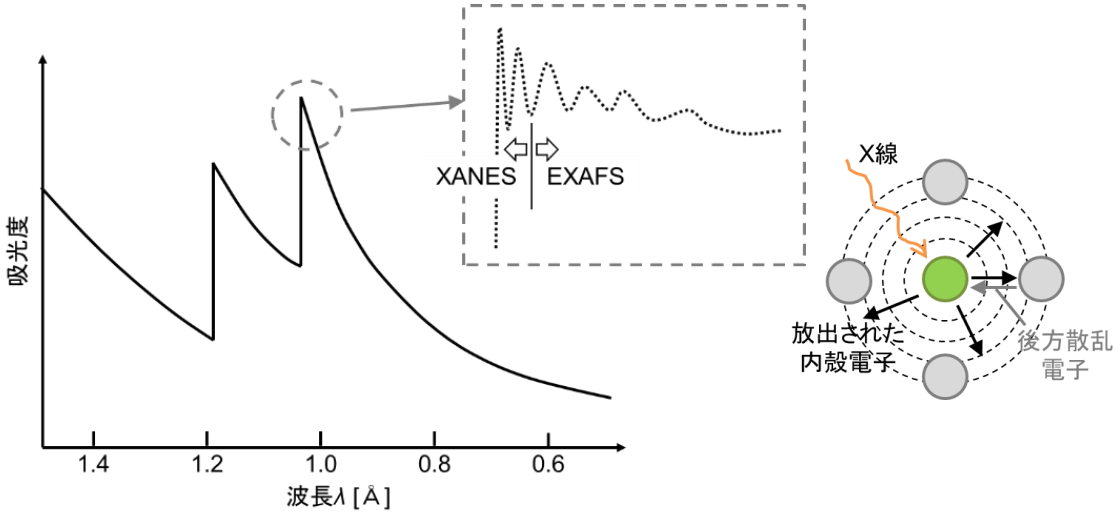


図 4-5　X 線吸収スペクトル（左）と
原子に X 線が照射され光電子を放出している様子（右）

図 4-5 左は物質に X 線を照射させたときの吸光度の波長依存性を表す。原子のイオン化エネルギーに相当する X 線の波長で吸光度は増加する。このとき励起される内殻電子の軌道によって、吸収端を K 端、L 端などとよぶ。図 4-5 の挿絵は拡大した吸収端スペクトルの模式図を示す。このスペクトルのうち、高エネルギー側の領域を EXAFS（extended X-ray absorption fine structure）領域とよび、原子位置の情報はこの領域のスペクトルを解析して得られる。この領域は、吸収原子から放出された光電子の波長が吸収原子-散乱原子間の距離よりも短いように選ばれている。要は EXAFS の解析では、光電子が周りの原子に散乱されて吸収原子まで戻りうる部分を調べることで、吸収原子の周辺の構造を得ているということである。

吸収原子の周りに位置し、光電子を散乱する原子は、中心原子に最も近い原子だけではなく、第二、第三... 隣接原子の影響も受ける。吸収原子の EXAFS スペクトルは、この複数のシェルからの寄与の合計で表され、

$$X(k) = \sum_i X_i(k) \tag{4-1}$$

（$X(k)$：EXAFS スペクトル、k：波数、i：シェルの番号、$X_i(k)$：i 番目のシェルに由来する EXAFS スペクトル）となる。あるシェルに由来する EXAFS スペクトルは、次のように波の振幅と周期の部分に分割できる。

$$X_i(k) = A_i(k) \times \sin(2kR_i + \delta_i(k)) \tag{4-2}$$

（$A_i(k)$：EXAFS スペクトルの振幅、R_i：吸収原子と第 i 隣接シェルとの距離、$\delta_i(k)$：位相因子）この sin 内でスペクトルの振動周期が変化し、（位相因子の特定は必要だが）スペクトルの周期から吸収原子-隣接原子間距離を解析することができる。また、EXAFS スペクトルの振幅は

$$A_i(k) = N_i \,|\, f_i(k,\pi) \,| \times \exp(-2\sigma_i^2 k^2 + R_i / \lambda) / kR_i^2 \tag{4-3}$$

（N_i：シェルの原子数（配位数）、$f_i(k, \pi)$：後方散乱因子（散乱原子の種類に依存する）、$\sigma_i^2 k^2$：デバイワラー因子（熱に対する原子の揺らぎ具合に依存する））となり、振幅から配位数を解析することができる。上記まとめると、図 4-6 のとおりになる。実際には、単純に周波数から原子間距離を、振幅から配位数を求める、というわけにはいかず、スペクトルの抽出や位相因子、後方散乱因子の決定など手順を踏む必要がある。詳細な原理は専門書を参照されたい[19]。

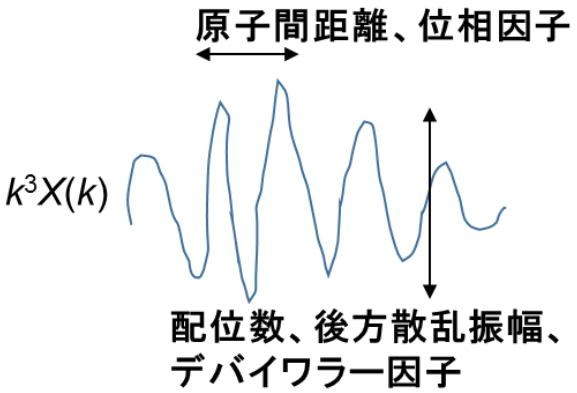


図 4-6　EXAFS スペクトルから得られる情報の概要

EXAFS スペクトルはそのまま解析するのでなく、この図のようバックグラウンドを除いて振動部分のみを取り出す。また振動を強調するためスペクトルには波数を掛け $k^3X(k)$の形にしたり、フーリエ変換して強度を見やすいようにしたりすることが多い。

4-3　結果と考察

図 4-7 に $Ce_{0.95}Fe_4Sb_{12.2}$、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ の X 線回折パターンを示す。図 4-7 右側は不純物の有無を見やすいよう、同試料の $2\theta = 28–34°$のパターンを抜き出したものである。$Ce_{0.95}Fe_4Sb_{12.2}$ では 28.5°で Sb に、32°付近では $FeSb_2$ 相に由来するピークがみられた。一方、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ はスクッテルダイト単相で構成されることが明らかになった。Co を添加することで骨格が安定化し、スクッテルダイト相の形成が促されたと考えられる。これ以降は $Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ の組成を基準に Sn 添加試料の作製を行った。

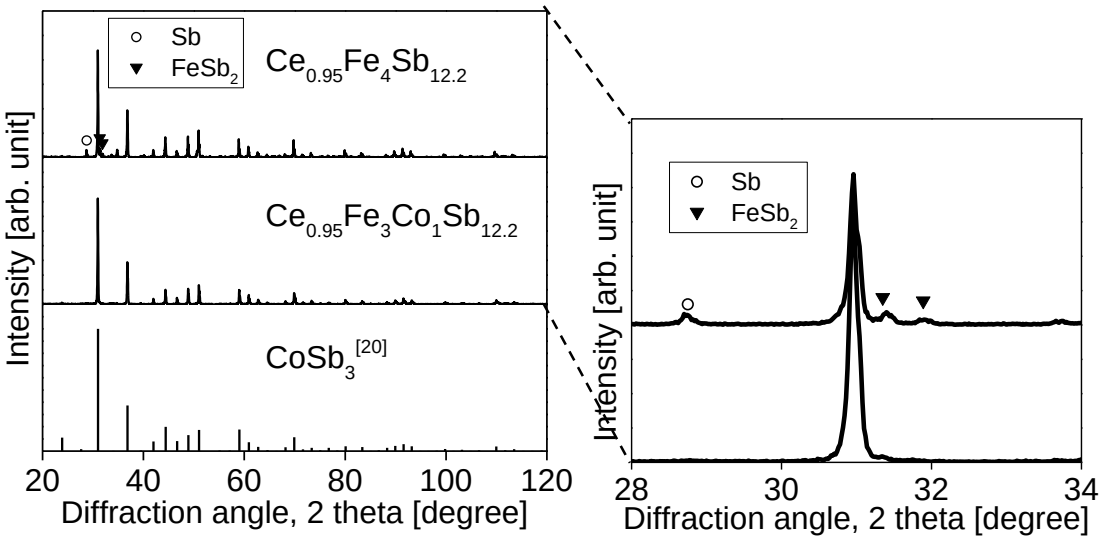


図 4-7　$Ce_{0.95}Fe_4Sb_{12.2}$、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ の X 線回折パターン

図 4-7 左一番下は、スクッテルダイト相 $CoSb_3$ の XRD ピークの文献値を示す。図 4-7 右側は $2\theta = 28–34°$における $Ce_{0.95}Fe_4Sb_{12.2}$、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ の X 線回折パターンを拡大したもので、上から $Ce_{0.95}Fe_4Sb_{12.2}$、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ に対応する。

$Ce_{0.95-x}Sn_xFe_3Co_1Sb_{12.2}$（$x = 0.1, 0.2, 0.3$）の X 線回折パターンを図 4-8 に示す。$Ce_{0.75}Sn_{0.2}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$、$Ce_{0.65}Sn_{0.3}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ はスクッテルダイト単相を示さず、Sb、$FeSb_2$ 相が現れた。

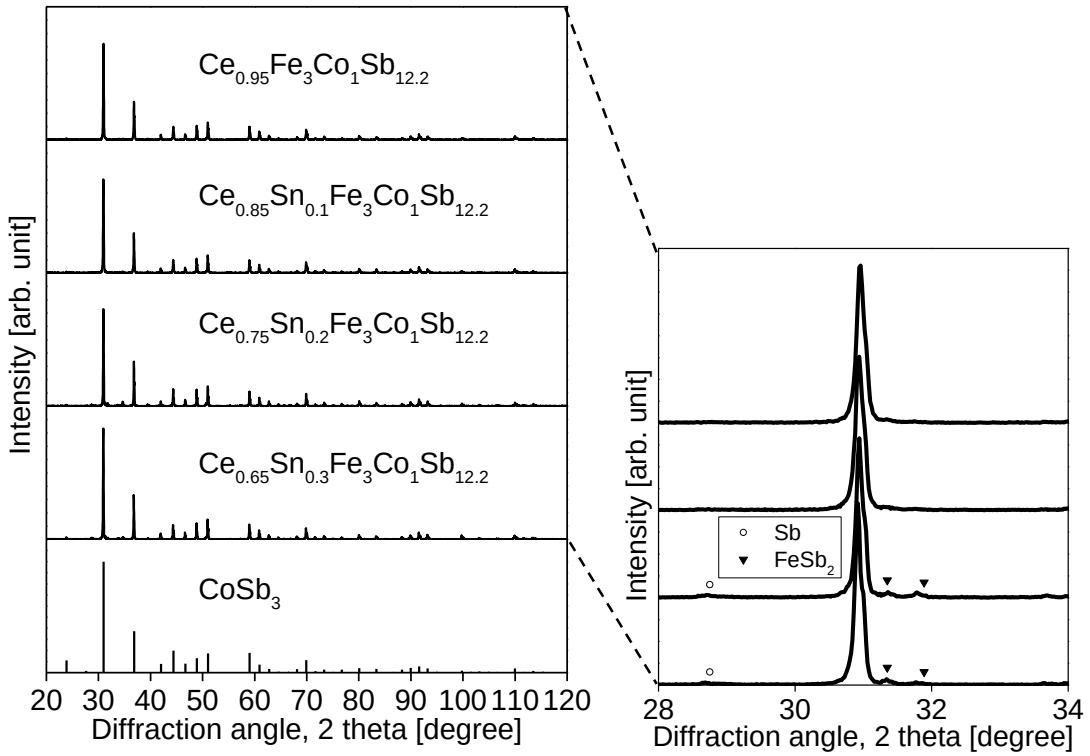


図 4-8　$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ および $Ce_{0.95-x}Sn_xFe_3Co_1Sb_{12.2}$（$x$ = 0.1, 0.2, 0.3）の XRD パターン

この $Ce_{0.95-x}Sn_xFe_3Co_1Sb_{12.2}$（$x$ = 0.1, 0.2, 0.3）の電気伝導率とゼーベック係数を図 4-9 に示す。$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ と比べ、Ce を減らし Sn を添加した $Ce_{0.75}Sn_{0.2}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$、$Ce_{0.65}Sn_{0.3}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ は電気伝導率が増加、ゼーベック係数が減少し、正孔濃度は増加する傾向が見られた。

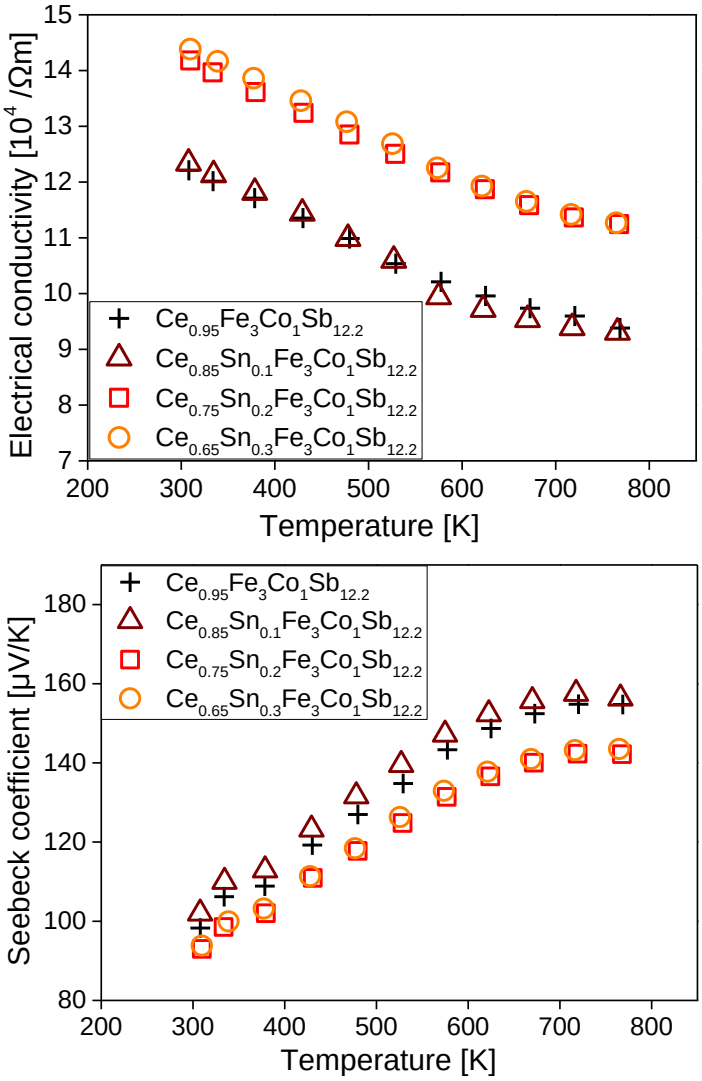


図 4-9　$Ce_{0.95-x}Sn_xFe_3Co_1Sb_{12.2}$（$x$ = 0.1, 0.2, 0.3）電気伝導率（上）とゼーベック係数（下）

相同定の結果を踏まえると、Sn の添加が電気伝導率の増加をもたらしたととれるが、一方で、Ce を減らしたことで不純物が形成し、電気伝導率が上昇した可能性も考えられる。Sn はそれ自体ではスクッテルダイト相を安定化させる効果が見られなかったが、Ce を充分に充填してスクッテルダイト相を安定化させた上で Sn を添加すれば、Ce の入っていない余った充填サイトに Sn が入り込み、電子を供給することで、正孔濃度を減少できるのではと考えた。このために、Ce 組成を減らさず、Sn を単に追加した ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の組成を準備した。

ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の X 線回折パターンを図 4-10 に示す。Ce 組成を 0.95 に維持することで、Sn の添加量に関わらず、いずれもスクッテルダイト単相を示した。

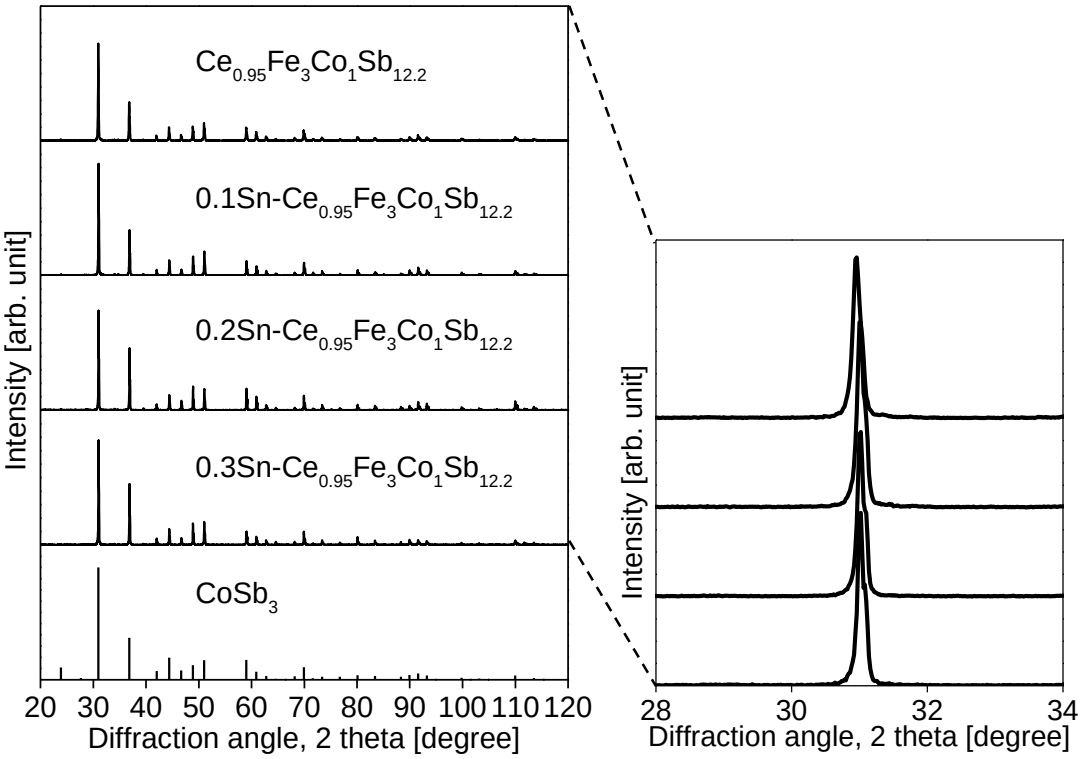


図 4-10　ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の X 線回折パターン

図 4-11 に ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の電気伝導率並びにゼーベック係数を示す。$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ と比べ 0.1Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$、0.2Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$、0.3Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ はいずれも電気伝導率が減少し、ゼーベック係数は向上した。したがって、Ce 組成を維持したまま Sn を添加することで正孔濃度は減少する傾向にあることが明らかになった。

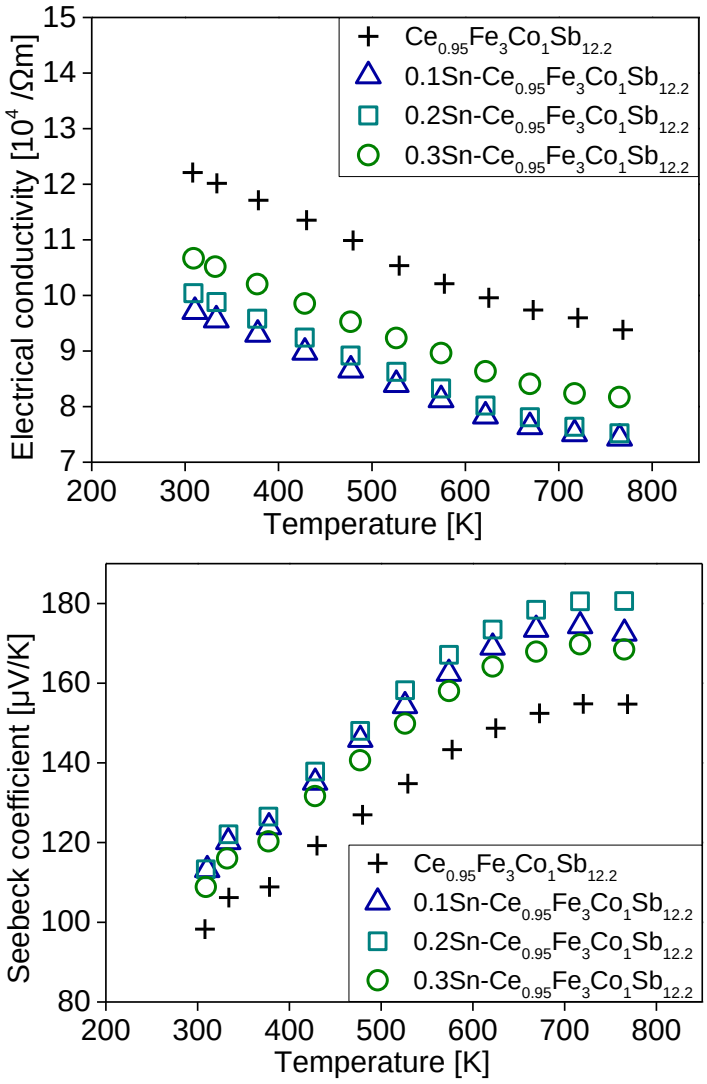


図 4-11　ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の電気伝導率（上）、ゼーベック係数（下）

そこで、添加された Sn の占有サイトを特定し、その効果を確かめるため、EXAFS スペクトルの解析を行った。X 線吸収測定にはスクッテルダイト単相をもち、かつ Sn の添加量が最も多い 0.3Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ を使用し、Sn、Sb の K 吸収端を取得した。この EXAFS スペクトルをフーリエ変換したものを、図 4-12 に示す。Sn が充填サイトを占めていれば、3.5 Å 程度の Ce-Sb 間距離で強いピークが現れるはずである。しかし予想に反し、Sn のスペクトルは Sb と同様、Fe(Co)-Sb 原子間距離に相当する約 2.2 Å で最大のピークをもち、他のピークもほとんど Sb と同じ距離に位置していた。配位数の解析は、時間の関係上できておらず、断定はできないものの、Sn のほとんどは充填サイトでなくプニコゲンサイトを占めていることが示唆された。

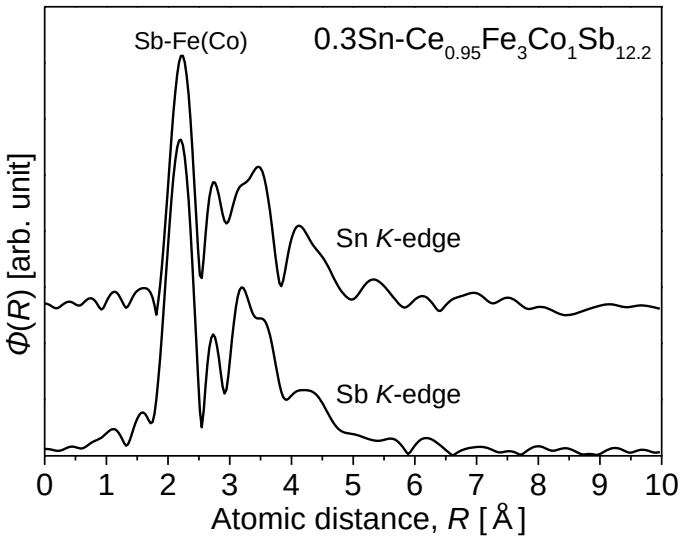


図 4-12　フーリエ変換された $0.3Sn\text{-}Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ の
Sn、Sb の K 吸収端での EXAFS スペクトル

横軸は原子間距離を、縦軸はフーリエ変換された Sn、Sb の吸収スペクトルの強度を表す。Sn、Sb とも 2.2、2.7、3.5 Å で高い強度を示し、Sn、Sb を中心に 2.2、2.7、3.5 Å の位置に隣接原子が多く存在していることを示唆している。それぞれ Sb-Fe(または Co)、Sb-Sb 結合、約 3.5 Å の重なったピークは長めの Sb-Sb もしくは Sb-Ce 結合間距離におおよそ一致する。

（現在、Sn の EXAFS スペクトルへのフィッティングまで行った。Sn の EXAFS スペクトルと、その第一近接ピークまわりを窓関数にとりフィッティングした曲線を図 4-13 に示す。フィッティングはピークならびにフーリエ変換前のスペクトルによく一致している。今後、これを用いて配位数の解析をすすめていく。）

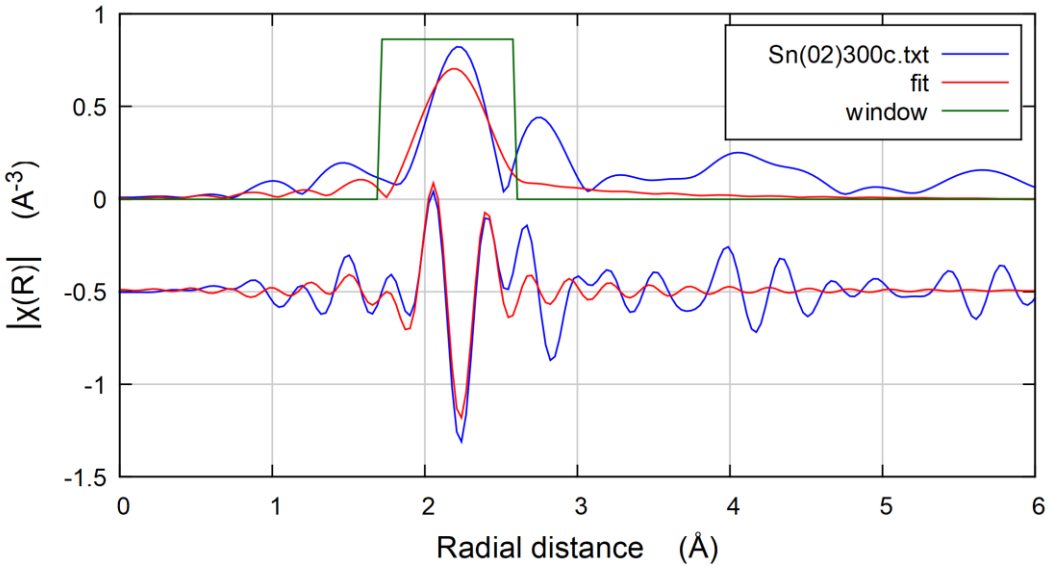


図 4-13　Sn のフーリエ変換された EXAFS スペクトル（上側の青い曲線）、
フーリエ変換前のスペクトル（下側の青い曲線）と、第一近接
まわりを窓関数にとりフィッティングした曲線（上下の赤い曲線）

窓関数の範囲は図中緑線のとおり。フィッティング曲線の R 因子は 0.017（0.05 以下でよい一致を表す）でありフーリエ変換後の第一近接ピーク、変換前のスペクトルによく合っている。

5 価の Sb に 4 価の Sn が置き換わると、1 価小さい分、正孔濃度は減少せず、増加するはずである。しかし、電気的特性の結果は、Sn の添加に伴い正孔濃度は減少したことを示している。これは、$FeSb_3$ 中に存在する Sb の点欠陥が原因ではないかと考えられる。スクッテルダイト中に Sb 欠陥が生じるとフェルミ準位は下がり、正孔濃度は増加することが知られている[21]。今回作製した $Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ は、仕込みで Sb を余分に加えているにも関わらず、Sb 点欠陥が存在したのではと考えられる。これにより過剰な正孔濃度をもっており、Sn 添加によってこの Sb 欠陥が補われたことで正孔濃度は増加するのでなく、減少したのではないかと考えられる。想像ではあるが、$FeSb_3$ は（$CoSb_3$ より）弱い結合をもつ分、Sb を欠損しやすいのではと捉えている。

ゼーベック係数を再び確認すると、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ より 0.1Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$、0.1Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ より 0.2Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ が高い値を示した。さらに Sn 添加量の多い 0.3Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ は、かえって 0.2Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ よりゼーベック係数が減少した。Sn の添加量が少ない場合、Sn は空いている Sb 欠陥を補いドナーとして作用する一方、Sn を過剰に添加し全ての Sb 欠陥が満たされると、余った Sn は既にプニコゲンサイトを占める Sb を置換し、アクセプタになったと考えられる。今回作製した試料では Sb 欠陥が $Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ に対し 0.2 程度存在し、添加量が多いと余った Sn が Sb を置換し始めると予想される。

図 4-14 は ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の出力因子を示す。Sn を加えた試料ではいずれも $Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ より高い出力因子を示した。n 型スクッテルダイトは伝導帯のバンド縮重度が大きいため、電子濃度を減らすと伝導に寄与するバンドが減り、ゼーベック係数は単純には増加しない。しかし、p 型は縮重度が小さいため、正孔濃度の減少がそのままゼーベック係数の向上に寄与したと考えられる。

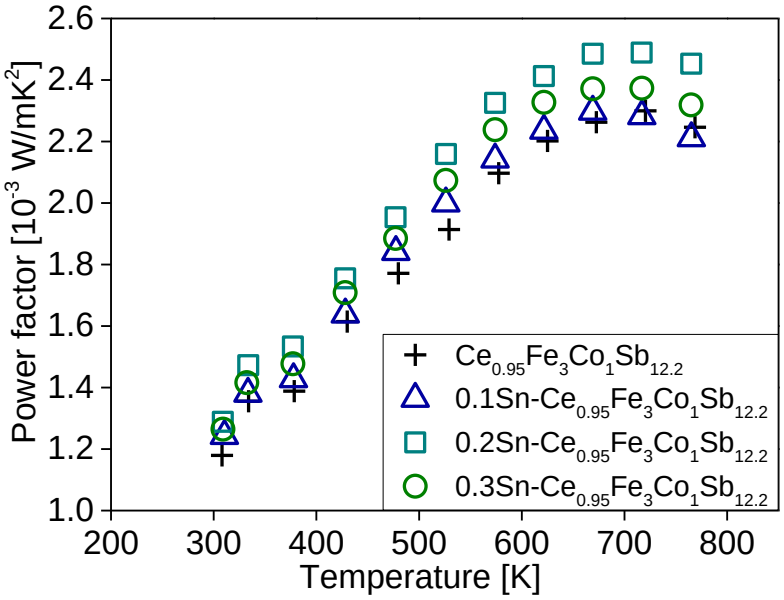


図 4-14　ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の出力因子

図 4-15 は 673 K における ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の格子・電子熱伝導率の Sn 組成依存性を示す。格子熱伝導率は Sn 添加量に関わらずほぼ一定の値を示した。一方電子熱伝導率は Sn 添加に伴い減少した。Sn を加えることで、格子熱伝導率を増加することなく電子熱伝導率が低減された。

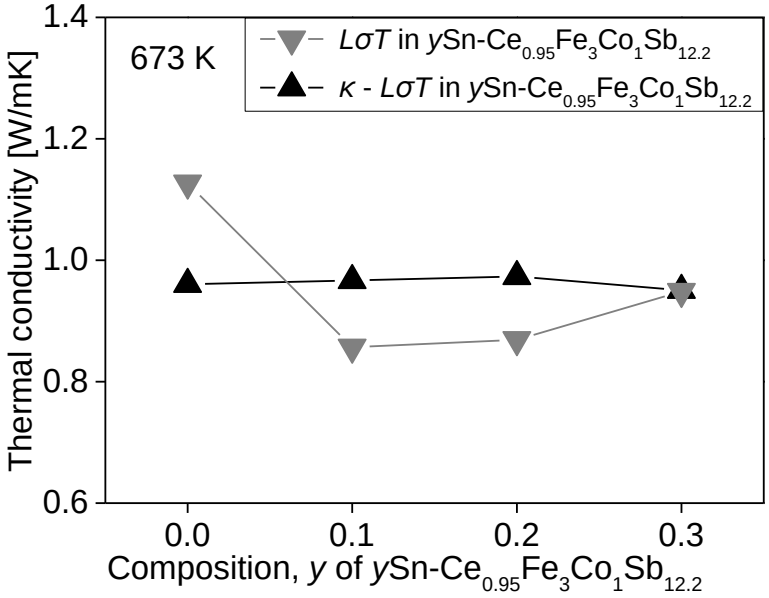


図 4-15　673 K における ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の
格子・電子熱伝導率の Sn 組成 y 依存性

出力因子の向上と電子熱伝導率の低減に伴い、0.1Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$、0.2Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$、0.3Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ はいずれも $Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ より高い ZT を示した。これを図 4-16 に示す。このうち 0.2Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ は 673 K で ZT = 0.9 に達し、これは過去の p 型スクッテルダイトと比較しても高い値であった。

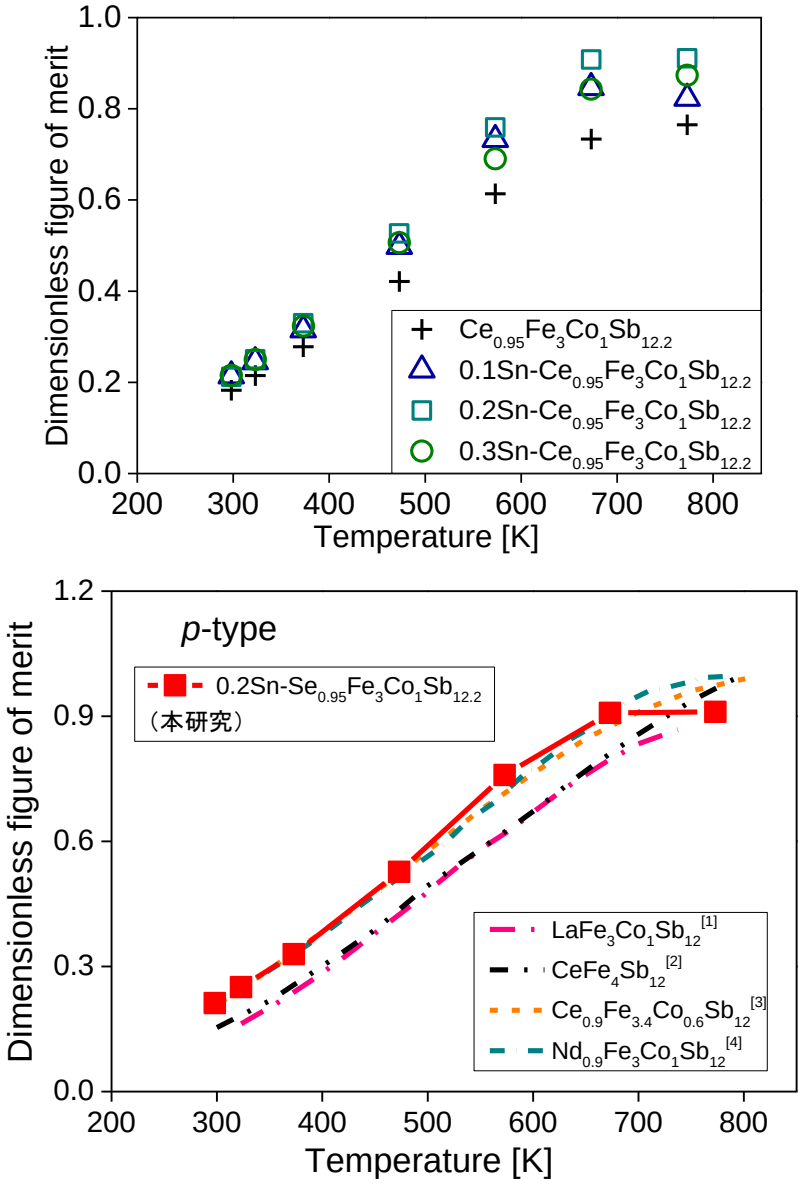


図 4-16　ySn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$（$y$ = 0.1, 0.2, 0.3）の ZT（上）、最大 ZT を示した 0.2Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ と先行研究の p 型スクッテルダイトとの ZT 比較（下）

4-4　結論

正孔濃度低減による p 型スクッテルダイトの熱電性能向上を行った。ここでは Ce 充填 p 型スクッテルダイトの Sb 欠陥に着目し、Sn を加えるというこれまでに無い手法で電子熱伝導率の低減、出力因子の向上を達成し、熱電性能は向上した。0.2Sn-$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ は 673 K で ZT = 0.9 に達し、過去の p 型スクッテルダイトと比較しても高い値を示した。EXAFS の解析によって Sn は Sb サイトを占めることが判明した。4 価の Sn が 5 価の Sb のサイトを占めているにも関わらず、正孔濃度の減少がみられたのは、$Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ に元々Sb 欠陥が存在し、Sn がその欠陥を補ったためと考えられる。

本章の実験で *p* 型スクッテルダイトの熱電性能が向上し、ほぼ目標の *ZT* に達することができた。単に Sn を添加するのみで *p* 型 $FeSb_3$ の正孔濃度が低減し、この手法は、格子熱伝導率低減などのこれまでの手法と容易に併用できる。今後さらに *p* 型 $FeSb_3$ の熱電性能が向上すれば、スクッテルダイトは車載用熱電材料として広く使用されると考えられる。最後に、今回作製した Sn 添加 $Ce_{0.95}Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ の熱電性能をさらに向上しうる手法を紹介して章を括りたい。

・Fe-Co 比の調整

$FeSb_3$ は $CoSb_3$ より格子熱伝導率が低い。今回はスクッテルダイト単相を得るために $(Ce_{0.95})Fe_3Co_1Sb_{12.2}$ の組成にしたが、もし単相を得られるならば、格子熱伝導率の点では Fe_4Sb_{12} の組成にすることが望ましい。逆に、正孔濃度の観点からは Co 組成が高いほうがよい。Fe-Co 比の最適化により熱電性能が向上される見込がある。

・Sn 添加量の最適化

仕込みの Sb 組成や作製手法で Sb の欠陥量は変わりうる。欠陥を補う限り Sn はドナーとして作用するが、欠陥に対して Sn が過剰に存在すると、余った Sn は元々ある Sb を置換しアクセプタとなってしまう。ちょうど Sb 欠陥量と Sn 添加量が一致するように組成やプロセスが調整されればさらなる熱電性能向上が見込まれる。勿論、Sb を仕込みでさらに多く添加し欠陥がなくなるのであればそれに越したことはない。

・I（や Te）の添加

I（や Te）は Sb と近い原子半径をもち、Sb や Sn より価数が大きい。したがって、もし I（や Te）が Sb 欠陥を補償できるのであれば、正孔濃度低減の効果をより大きく得られ、過剰に添加してしまってもアクセプタにならずドナーとして作用し続ける。このように Sb 欠陥を補償する元素の選択によっても熱電性能向上が期待される。

参考文献

[1] X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M. Chi, J.Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 7837.

[2] T. He, J. Chen, H.D. Rosenfeld, and M.A. Subramanian, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 759.

[3] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 102114.

[4] A. Harnwunggmoung, K. Kurosaki, A. Kosuga, M. Ishimaru, T. Plirdpring, R. Yimnirun, J. Jutimoosik, S. Rujirawat, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, *J. Appl. Phys.*, **112** (2012) 043509.

[5] S. Choi, K. Kurosaki, A. Harnwunggmoung, Y. Miyazaki, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, Jpn. *J. Appl. Phys.*, **54** (2015).

[6] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science*, **272** (1996) 1325.

[7] G. Tan, Y. Zheng, and X. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013) 183904.

[8] G. Tan, W. Liu, S. Wang, Y. Yan, H. Li, X. Tang, and C. Uher, *J. Mater. Chem. A*, **1** (2013) 12657.

[9] L. Guo, Y. Zhang, Y. Zheng, W. Yao, G. Wang, G. Wang, and X. Zhou, *J. Electron. Mater.*, **45** (2016) 1271.

[10] A. Möchel, I. Sergueev, N. Nguyen, G.J. Long, F. Grandjean, D.C. Johnson, and R.P. Hermann, *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 064302.

[11] Y. Tang, R. Hanus, S. Chen, and G.J. Snyder, *Nat. Commun.*, **6** (2015) 7584.

[12] X. Li, Q. Zhang, Y. Kang, C. Chen, L. Zhang, D. Yu, Y. Tian, and B. Xu, *J. Alloys Compd.*, **677** (2016) 61.

[13] R. Liu, J. Yang, X. Chen, X. Shi, L. Chen, and C. Uher, *Intermetallics*, **19** (2011) 1747.

[14] M. Benyahia, J.B. Vaney, E. Leroy, O. Rouleau, A. Dauscher, B. Lenoir, and E. Alleno, *J. Alloys Compd.*, **696** (2017) 1031.

[15] T. Dahal, Q. Jie, Y. Lan, C. Guo, and Z. Ren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 18170.

[16] G. Tan, Y. Zheng, Y. Yan, and X. Tang, *J. Alloys Compd.*, **584** (2014) 216.

[17] R.C. Mallik, J. Jung, V. Damodara Das, S. Ur, and I. Kim, *Solid State Commun.*, **141** (2007) 233.

[18] G.S. Nolas, H. Takizawa, T. Endo, H. Sellinschegg, and D.C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 52.

[19] 宇田川康夫「X 線吸収微細構造-XAFS の測定と解析-」株式会社学会出版センター(1993).

[20] L. Bertini, C. Stiewe, M. Toprak, S. Williams, D. Platzek, A. Mrotzek, Y. Zhang, C. Gatti, E. Müller, M. Muhammed, and M. Rowe, *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 438.

[21] C. Hu, X. Zeng, Y. Liu, M. Zhou, H. Zhao, T.M. Tritt, J. He, J. Jakowski, P.R.C. Kent, J. Huang, and B.G. Sumpter, *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 165204.

5 章　結論と展望

5-1　開発した材料の社会的価値

熱電変換材料の普及に貢献するため、無毒な材料の開発に取り組んだ。センサー電源用には新規化合物 $Al_2Fe_3Si_3$ を見出し、車載用には Sn 添加 $FeSb_3$ の開発を行った。熱電性能の面では、いずれもほぼ目標 *ZT* 向上を達成することができた。

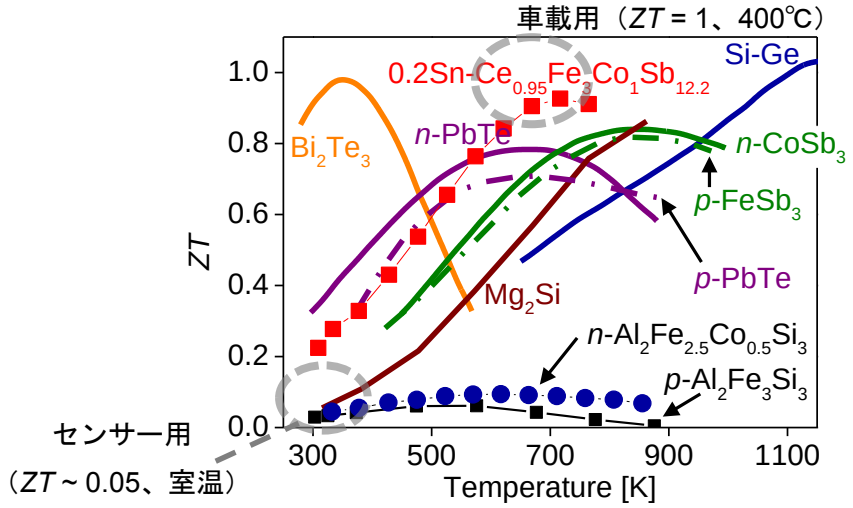


図 5-1　$Al_2Fe_3Si_3$ と Sn 添加 $FeSb_3$、既存熱電変換材料の *ZT* 温度依存性と、センサー用電源、車載用素子に必要な *ZT*

使用温度域が同じ Bi_2Te_3 と比較すると、実用上 $Al_2Fe_3Si_3$ には様々な利点がある。これを表 5-1 に示す。$Al_2Fe_3Si_3$ は無害であり、値段もただ同然のため回収の必要がない。有毒で高価なため回収の必要がある Bi_2Te_3 と比べると、$Al_2Fe_3Si_3$ は非常に普及させやすい。これは、ありとあらゆる所に普及が想定されるセンサー用の電源として極めて適していると言うことができる。（$Al_2Fe_3Si_3$ の安全性は、コストの面でも有利に働く。回収の必要がないためランニングコストがかからないだけでなく、直接触れられるためむき出しの簡素なモジュールで運用することも考えられる。）

熱電モジュールには、種類によるが、熱電材料のほかに Ni や Cu のめっき、はんだ、アルミナ板で構成される。それぞれ原料の値段はおおざっぱに

Ni：1.2 円/g（JOGMEC 金属資源情報「マテリアルフロー」参照、1 ドル= 110 円）

Cu：0.6 円/g（同上）

はんだ：（鉛フリーはんだを想定し Sn の値段として）2.3 円/g（同上）

アルミナ板：5 cm 角、厚さ 1 mm で 1000 円（AS ONE 販売のものを参照）

となる。$Al_2Fe_3Si_3$ を用いて 7 mm × 7 mm の小型モジュール一つを作製するのに、原料コストは熱電材料部分で 0.03 円、接合部はほぼ 0 円、セラミック部分で 20 円程度となる。熱

電モジュールが大量生産された際の製造コストはよく分からない。製造業では材料費が労務費の半分程度を占めることから[1]、製造コストは 10 円程度となるかもしれない。$Al_2Fe_3Si_3$ を使用した小型熱電モジュールを概算すると一つ約数十円と考えられ、使い捨てできる程度の値段と思われる。また、セラミックを使用しない簡素なモジュールをつくればよりコストを抑えられる可能性もある。

表 5-1　$Al_2Fe_3Si_3$ の実用上の利点

	$Al_2Fe_3Si_3$	Bi_2Te_3
廃棄	ゴミ箱に捨てられる	捨てられない
	回収不要	要回収
安全性	触れられる	触れられない
価格	殆どタダ	高い

この $Al_2Fe_3Si_3$ は、例えば建物の配管や暖房機器に設置し振動センサーや赤外線センサーに給電することで、配管や壁などの異常な振動を検知し不良箇所の特定に役立てたり、人の移動を可視化して照明や冷暖房の効率的な利用に役立てたりできると想像される。また、体温を電気に変換することで腕時計や衣服の生体センサーを動作させ、身に付けるだけで健康状態をスクリーニングできるようになる可能性もある。飲料のパッケージに付け中身と外気の温度差で発電し、商品がいつ売れていつ消費されるかという情報まで得られるようになるかもしれない。このような運用の仕方は有害な熱電変換材料では実現できず、全く無害な $Al_2Fe_3Si_3$ でこそ可能な使い方である。モジュール化技術やセンサーとのパッケージング技術が発達すれば、$Al_2Fe_3Si_3$ はありとあらゆる所に使用される熱電変換材料として社会的に大きなインパクトを与えると考えられる。

Sn 添加 Fe 系スクッテルダイトは、同温度域で高い *ZT* を示す PbTe よりも構成元素の有害性が少なく、かつ高い熱電性能を両立している。環境負荷が小さいことはそれ自体重要であるし、また製造や再利用、廃棄が比較的容易なことにもつながり低いランニングコストが実現できると考えられる。スクッテルダイトは自動車の燃費を向上する目的で広く普及すると期待される。

5-2　論文を通して得た知見と課題

Fe と結合する原子は欠損しやすく、その欠損が熱電特性に大きく影響することを実感した。$Al_2Fe_3Si_3$ は元素置換により最適キャリア濃度に近づいたにも関わらず、キャリア調整する前より出力因子は低下した。$Al_2Fe_3Si_3$ 相は元素分析から Al、Si の欠損がある状態で形成しているとみられ、おそらく、バンド構造が変化したために最適な組成（キャリア濃度）がずれたと考えられる。また、$FeSb_3$ では、Fe と結合する Sb に欠陥があるとみられ、結果的にその欠陥を補うことで熱電性能の向上に至った。同じスクッテルダイトの $CoSb_3$

では、$CoSb_3$ 自体が安定なこと、Sb サイトに入った Sn がドナーになった例がみられないことから判断し、Sb 欠陥は多分あまり存在せず、Sb 欠陥は $FeSb_3$ に特有と思われる。このことから Fe と結合する原子が欠陥を作りやすい印象を強くした。実際の物質にある欠陥が思いのほか熱電性能に影響するという知見を、本論文を通じて得ることができた。

$Al_2Fe_3Si_3$ や $FeSb_3$ だけでなく、様々な Fe 系化合物の欠陥のできやすさを、例えば透過電子顕微鏡観察や RietVeld 解析などで調べれば、Fe と結合する原子の欠損のしやすさを定量的に評価できるのではと考えられる。図 5-2 は $Al_2Fe_3Si_3$ の透過電子顕微鏡像を示す。

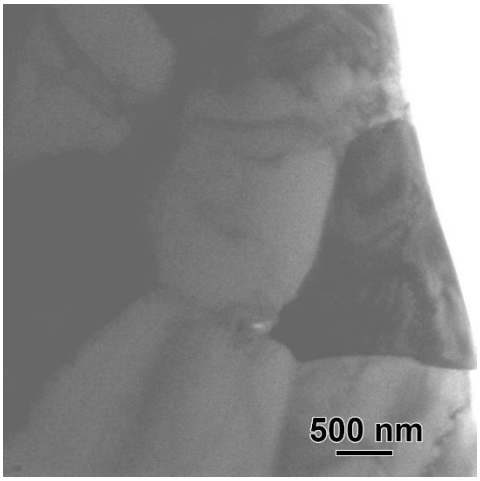


図 5-2　$Al_2Fe_3Si_3$ の透過電子顕微鏡観察像

今回の実験ではまだ欠陥の解析には至っていないが、例えばこのように微細構造を観察することで化合物ごとに欠陥量を系統的に調べれば、組成を決めるだけでその化合物の欠陥量を予測することも可能になるのではと思われる。これを電子状態計算の精度向上に役立てたり、化合物ごとに欠陥を補う手法を確立したりすれば、熱電変換材料をはじめとする様々な無機化合物の性能向上に活用できると考えられる。

参考文献

[1] 中小企業庁「中小企業実態基本調査 平成３０年調査の概況」

謝辞

いつも親身に研究のご指導をしていただき、非常に様々な実験・勉強の機会を賜っただけでなく、就職活動に際しても多大なご尽力をいただいた、本論文の主査であられます指導教員の牟田浩明准教授に厚く御礼申し上げます。研究から輪講まで熱心にご指導いただき、いつも気さくに接してくださる大石佑治助教に厚く御礼申し上げます。実験や論文作成の際大変丁寧にご教示賜り、また本論文の副査もご担当いただきました黒崎健教授に厚く御礼申し上げます。研究と研鑽の場を与えていただき、ご懇篤なるご指導とご鞭撻を賜りました山中伸介名誉教授に厚く御礼申し上げます。本論文の作成にあたり、大変ご多忙のなか丁寧にご指導賜りました、副査であられます山本孝夫教授、北田孝典教授、秋山庸子准教授に厚く御礼申し上げます。共同研究にて大変なお力添えを賜りました日立金属株式会社の島田武司様、松田三智子様、EXAFS の取得から解析まで大変お力添えを賜りました日立製作所の南部英様に厚く御礼申し上げます。透過電子顕微鏡のご指導を賜っただけでなく、視野を広げて頂き、社会人としての心構えをご教示いただいた市川聡特任教授に厚く御礼申し上げます。事務をしていただき、日頃から研究室での活動を支えて下さいました樫麻由美氏、古谷須美子氏に厚く御礼申し上げます。研究室の先輩であり、博士の学生としての姿勢を教えていただいた熊谷将也氏、中森文博氏、Xie Jun 氏、同級生として共に切磋琢磨した石井大翔氏、近藤俊樹氏、Silpqwilawan Wanthana 氏、TANUSILP SORA-AT 氏、Wang Yunxia 氏、忙しいなか実験を手伝ってくれた山本訓央氏、柴田靖生氏、上田正和氏、角野悠馬氏、そして苦楽を共にした研究室の皆様に心より感謝します。

度重なる進学を許してくれて、日常生活を必死に支えてもらい、また、人としてのあり方を示してくれる両親、家族に心から感謝します。

研究業績

投稿論文

[1] Y. Shiota, H. Muta, K. Yamamoto, Y. Ohishi, K. Kurosaki, S. Yamanaka, “A new semiconductor $Al_2Fe_3Si_3$ with Complex Crystal Structure” *Intermetallics*, **89** (2017) 51.

[2] Yasutaka Shiota, Kunio Yamamoto, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, and Hiroaki Muta, “Thermoelectric Properties of Co- and Mn-doped $Al_2Fe_3Si_3$” *Journal of Electronic Materials*, **48** (2019) 475.

[3] Yasutaka Shiota, Yuji Ohishi, Michiko Matsuda, Takeshi Shimada, Akira Nambu, and Hiroaki Muta, “Improvement of Thermoelectric Property in Ce Filled $Fe_3Co_1Sb_{12}$ by Sn Addition” *Journal of Alloys and Compounds*, submitting.

国際学会発表

[1] Yasutaka Shiota, Hiroaki Muta, Kunio Yamamoto, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, “Thermoelectric Properties of Bulk $Al_2Fe_3Si_3$” TMS 2017 146th Annual Meeting & Exhibition, L-22, San Diego, February-March, 2017.

[2] Yasutaka Shiota, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Michiko Matsuda, Takeshi Shimada, and Hiroaki Muta, “Reduction of Electronic Thermal Conductivity in *p*-type Ce Filled Skutterudite” ICT2019 - 38th International Conference on Thermoelectrics, 304F, Gyeongju, July, 2019.

国内学会発表

[1] 潮田康隆，牟田浩明，大石佑治，黒崎健，山中伸介，“変調ドープによる単結晶Siの電気的特性向上”第12回日本熱電学会学術講演会，PS15，福岡，2015年9月.

[2] 潮田康隆，牟田浩明，山本訓央，大石佑治，黒崎健，山中伸介，“バルク$Al_2Fe_3Si_3$の熱電特性評価”第13回日本熱電学会学術講演会，PS31，東京，2016年9月.

[3] 潮田康隆，牟田浩明，柴田靖生，大石佑治，黒崎健，山中伸介，“擬ギャップを有する二元系 Ti 合金の熱電特性評価”第 14 回日本熱電学会学術講演会，PS46，大阪，2017 年 9 月.

[4] 潮田康隆，大石佑治，松田三智子，島田武司，牟田浩明，“Sn ドープによる Ce 充填 $Fe_3Co_1Sb_{12}$ の電子熱伝導率低減” 第 16 回日本熱電学会学術講演会，S2A2，名古屋，2019 年 9 月.