平成26年度　修士学位論文

BiS_2系層状化合物における新規熱電変換物質の探索

首都大学東京大学院理工学研究科

電気電子工学専攻

13882303 大町篤史

指導教官
三浦　大介　准教授
水口　佳一　助　教

目次

第１章

序論

1-1 熱電変換技術の原理と変換効率

1-1-1 熱電変換とは

熱電変換とは、熱と電気の相互作用を利用したエネルギー変換のことであり、金属や半導体などの物質を用いて熱エネルギーを電気エネルギーに、あるいはその逆に電気エネルギーを熱エネルギーに直接変換させる技術である。1821 年に、T.J.Seebeck は図 1-1(a)のように異種の金属 A,B を接合して一方の接合 L を加熱すると、端子１、２の間に電圧が生じることを発見した。その後 J.C.Peltier は、逆に端子１、２から電流を流すと電流の向きに依存して２つの接合部の一方が加熱、他方が冷却されることを発見した（図 1-1(b)）。前者はゼーベック効果、後者はペルチェ効果と呼ばれ、ゼーベック効果による発電を熱電発電という。

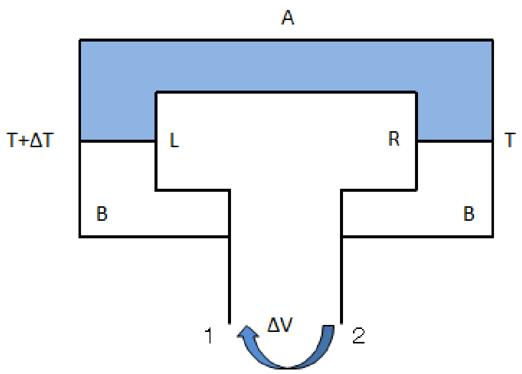


図 1-1(a)　ゼーベック効果

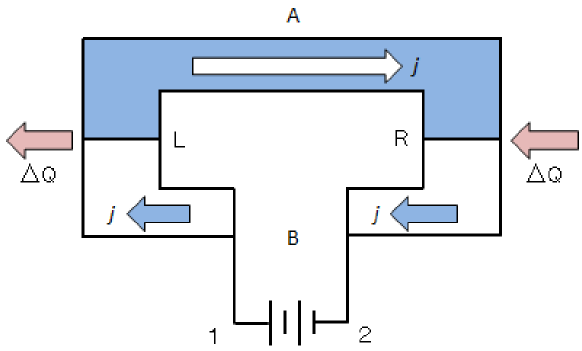


図 1-1(b)　ペルチェ効果

物質中で電気伝導を担うのは電子または正孔（ホール）である。これらの電荷の担体をキャリアと呼ぶ。物質中のキャリアは、気体分子と同様にランダムに運動している。電荷qを持つキャリアが速度vで運動すると電流qvを生じるが、電界や温度勾配などが無い一様な場合はキャリアのランダムな運動に基づく電流は打ち消されて全体として電流は生じない。しかし、そこに温度勾配が生じると、熱エネルギーによるキャリアの移動現象が引き起こされ空間的なキャリアの密度勾配が生じ、その結果起電力が生み出される。次項の図 1-2 のモデルを用いて熱電現象の起源を考える。

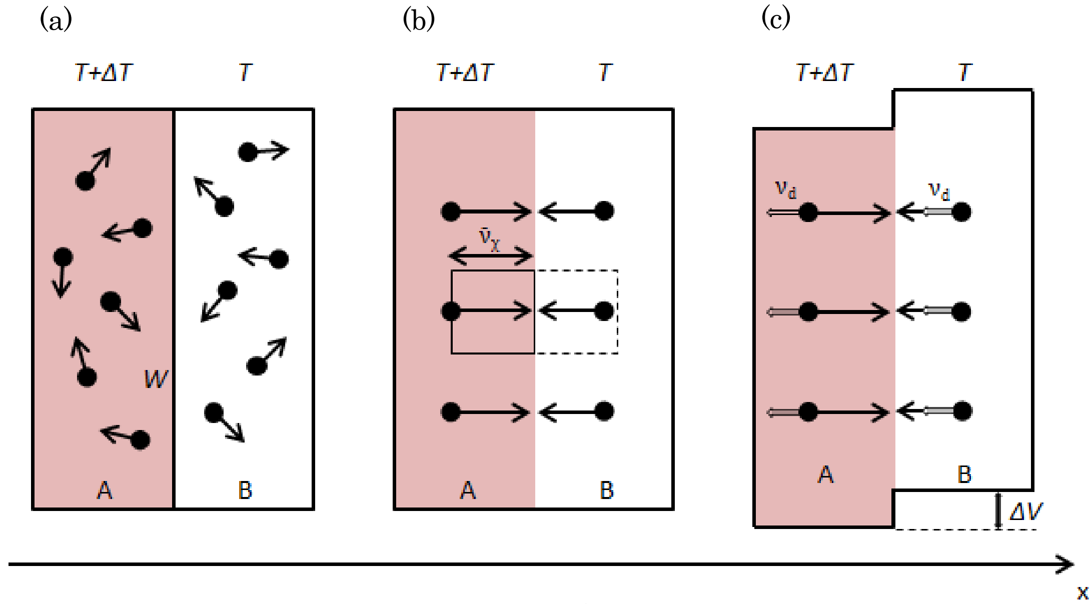


図 1-2　熱電変換の原理

物質中のキャリアは、それぞれがランダムに異なる方向運動をしている。図 1-2(a)のように仕切り板 W で区切られた箱 A と箱 B があり、温度$T+\Delta T$のキャリアと温度 T のキャリアが各々濃度 n で入っているとすると、それぞれの箱のキャリアは、半数が右向きで残りの半数が左向きの速度成分を持っている。右方向を x 軸の正の向きとし、x 軸の一方向の速度の平均値を箱 A,B についてそれぞれ$\mathrm{v_x}(T+\Delta T)$、$\mathrm{v_x}(T)$とすると、高温ほどキャリアの運動は激しくなるため$\mathrm{v_x}(T+\Delta T)>\mathrm{v_x}(T)$と考えられる。次に、仕切り板を外した瞬間、図 1-2(b)のように箱 A のキャリアは箱 B に、箱 B のキャリアは箱 A に流れ込む。x 方向の運動にのみ着目すると、A から B の方向へ単位時間、単位面積当たりを通過するキャリアの数は、底面積 1 高さ$\mathrm{v_x}(T+\Delta T)$の体積内に存在するキャリアの半分なので、その電流密度は、

$$j_{A\to B}=\frac{n}{2}q\bar{\mathrm{v}}_{\mathrm{x}}(T+\Delta T) \tag{1-1}$$

と表される。同様に、B から A の電流密度は、

$$j_{B\to A}=-\frac{n}{2}q\bar{\mathrm{v}}_{\mathrm{x}}(T) \tag{1-2}$$

となるので、全電流密度は

$$j=j_{A\to B}+j_{B\to A}=\frac{n}{2}q\bar{\mathrm{v}}_{\mathrm{x}}(T+\Delta T)-\bar{\mathrm{v}}_{\mathrm{x}}(T) \tag{1-3}$$

となる。$T>0$であるから、$q<0$ならば B から A へ、$q>0$ならば A から B へと電流が流れる。また、キャリアはそれぞれ温度に依存するエネルギー$E(T)$を持っているので、上式と同様に考えると、電流と共に高温側から低温側へ、

$$w_q=W_{qA\to B}+W_{qB\to A}=\frac{n}{2}\{E(T+\Delta T)\bar{\mathrm{v}}_{\mathrm{x}}(T+\Delta T)-E(T)\bar{\mathrm{v}}_{\mathrm{x}}(T)\} \tag{1-4}$$

のエネルギーの流れ、つまり熱流（ペルチェ熱流）が生じる。これは、温度差によるキャリアの流れに伴って電荷とエネルギーの流れが起こっていることを意味しており、これが熱電現象の起源である。

1-1-2 ゼーベック効果

仕切り板を外してしばらくすると、図 1-2(c)のように箱 A から箱 B へのキャリアの移動によってキャリア濃度は箱 B で高くなり、両者の間に電位差$\mathit{\Delta} V$が生じる。この電位差によって全てのキャリアの速度には B から A に向かう速度ν_dが加算されるが、このν_dを加えて A から B、B から A へ移動するキャリアの流れが釣り合う電位差$\mathit{\Delta} V$のところで平衡状態となる。これがゼーベック効果である。

$\mathit{\Delta} V$の正負はキャリアが有する電荷qの符号に依存し、大きさは温度差$\mathit{\Delta} T$が大きいほど大きくなる。ここで比例定数をゼーベック係数Sと呼び、

$$\mathit{\Delta} V = S\mathit{\Delta} T \tag{1-5}$$

として、その物質に固有な熱電能を表す。単位は一般に$\mu \mathrm{VK}^{-1}$で表され、一般的な金属は数$\mu \mathrm{VK}^{-1}$以下であるが半導体では$100\mu \mathrm{VK}^{-1}$以上にもなる。ゼーベック係数の正負は主に多数キャリアによって決まり、多数キャリアが正孔（ホール）のときに正で電子のとき負となる。図 1-1(a)のように端子１、２間で電位差$\mathit{\Delta} V$が発生するのは、物質 A のゼーベック係数をS_A、物質 B のゼーベック係数をS_Bとすると、

$$\begin{aligned}\mathit{\Delta} V &= \oint S \frac{dT}{dl} dl \\ &= \int_{T_1}^{T} S_B dT + \int_{T}^{T+\mathit{\Delta} T} S_A dT + \int_{T+\mathit{\Delta} T}^{T_1} S_B dT \\ &= \int_{T}^{T+\mathit{\Delta} T} (S_A - S_B) dT\end{aligned} \tag{1-6}$$

となり、ゼーベック係数が温度によらないと近似すると、

$$\mathit{\Delta} V = (S_A - S_B)\mathit{\Delta} T \tag{1-7}$$

となる。こうして、熱起電力が二つの物質のゼーベック係数の違いによって表された。この効果は、金属においては温度測定のための熱電対として利用されている。ゼーベック係数が既知の二種の金属の接合を用いて片方の端を温度一定にしておき、もう一方の接合部を測定点に接すると電位差を測定することによって測定点の温度を知ることができる。

1-1-3 ペルチェ効果

ゼーベック効果と同様に単位時間にキャリアの運ぶ熱流は電流の強さに比例し、比例定数をペルチェ係数πとして、

$$Q = \pi j \tag{1-8}$$

と表すことができる。図 1-1(b)において、回路を流れる一定の電流によって上式のような熱流が生じているが、係数πは異なる金属では違うので、二種の金属を流れる熱流は異なる。したがって、余分の熱は接点において放出されるか吸収される。この熱量は、

$$\Delta Q = (\pi_B - \pi_A) j \tag{1-9}$$

となり、接点において熱が吸収されるか放出されるかは、電流の向きに依存する。

1-1-4 ケルビンの関係式

図 1-3 のような 2 種の金属 A, B の BAB 接合を考える。金属 B の両端の温度をT_mに保ち、キャリアを一方の端から端へと準静的に移動させる。2 つの接合の温度を図のように$T,\ T+\Delta T$とすると、準静的過程であることから熱力学第一法則と第二法則より、

$$S_{BA} + \pi_{BA}(T) - \pi_{BA}(T+\Delta T) + (\pi_B - \pi_A)\Delta T = 0 \tag{1-10}$$

$$\frac{\pi_{BA}(T)}{T} - \frac{\pi_{BA}(T+\Delta T)}{T+\Delta T} + \frac{\pi_B - \pi_A}{T}\Delta T = 0 \tag{1-11}$$

が成り立つ、$\Delta T \to 0$とすると、

$$\frac{dS_{BA}}{dT} - \frac{d\pi_{BA}}{dT} + \pi_B - \pi_A = 0 \tag{1-12}$$

$$\frac{d}{dT}\frac{\pi_{BA}}{T} = \frac{\pi_B - \pi_A}{T} \tag{1-13}$$

となる。よって上式を整理すると、

$$S = \frac{\pi}{T} \tag{1-14}$$

が得られ、これをケルビンの関係式という。熱電現象は同じ原理から導かれる現象であり、物質のゼーベック係数がわかればこのように統一的に扱うことができる。

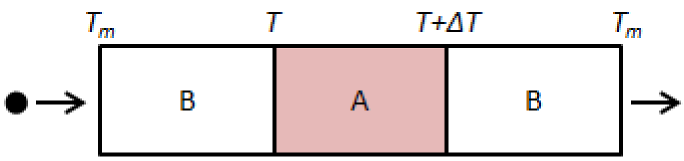


図 1-3 金属 A, B の BAB 接合

1-1-5 熱電変換技術の変換効率

次に、熱電変換の効率について考え、効率を規定している物性値を考える。図 1-4 のような、x 方向に温度勾配のある熱電物質を考える。

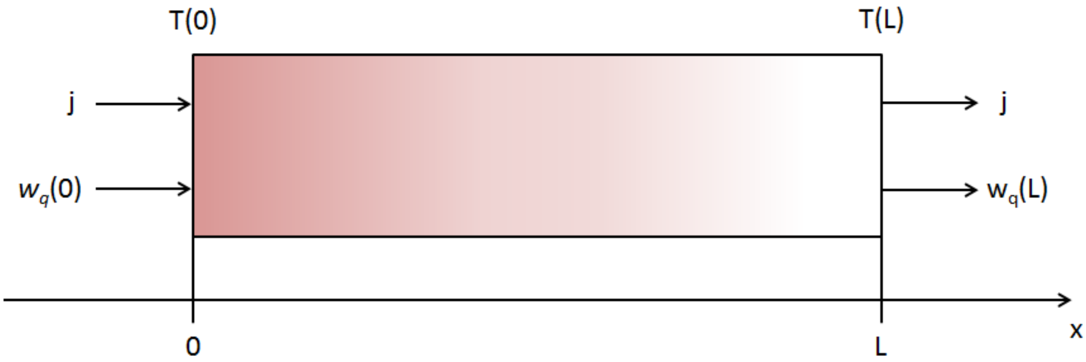


図 1-4　熱電変換効率を考えるためのモデル

両端の x 座標をそれぞれ 0、L として x=0 端から流入してくる熱流密度、x=L 端から流出する単位断面積あたりの熱流密度をそれぞれ$w_q(0)$、$w_q(L)$とし、各座標にて一定の電流密度をjとする。簡単のため、輸送特性は温度に依存しないと仮定する。

$T(0) > T(L)$かつ$w_q(0) > w_q(L)$のとき、流入と流出の温度差$\Delta w_q = w_q(0) - w_q(L)$は、熱電発電によって電気エネルギーに変換されたエネルギーであり、エネルギー変換効率η_{gen}は、得られた電気エネルギーをΔw_q、供給された熱エネルギーを$w_q(0)$として、

$$\eta_{gen} \equiv \frac{\Delta w_q}{w_q(0)} \tag{1-15}$$

と表される。

$T(0) < T(L)$かつ$w_q(0) > 0$、つまり低温側から熱が奪われ高温側へと熱が運ばれる冷却が起きているとき、そのエネルギー変換効率η_{ref}は、低温側で奪われる熱流を$w_q(0)$、加える電気エネルギーを$-\Delta w_q > 0$として、

$$\eta_{ref} \equiv \frac{w_q(0)}{-\Delta w_q} \tag{1-16}$$

と表される。

具体的に両端における熱流密度$w_q(0)$、$w_q(L)$を書き表すと、キャリアによるペルチェ熱流${w_q}^P$、内部抵抗によるジュール熱${w_q}^J$、物質の熱伝導による熱流${w_q}^k$の和で表される。両端におけるペルチェ熱流${w_q}^P$は、

$$w_q{}^P(0) = \pi(0)j = ST(0)j \tag{1-17}$$

$$w_q{}^P(L) = \pi(L)j = ST(L)j \tag{1-18}$$

となる。次に材料内を流れる電流によって発生するジュール熱$w_q{}^J$は、それぞれ半分が両端において熱流を生じており、

$$w_q{}^J(0) = -\frac{1}{2}RI^2 = -\frac{L}{2\sigma}j^2 \tag{1-19}$$

$$w_q{}^J(L) = \frac{1}{2}RI^2 = \frac{L}{2\sigma}j^2 \tag{1-20}$$

ここで、σは電気伝導率である。最後に、熱伝導による熱流$w_q{}^k$は、両端の温度勾配により高温側から低温側へ、

$$w_q{}^\kappa = \frac{\kappa}{L}(T(0) - T(L)) \tag{1-21}$$

の熱流が生じる。ここで、κは熱伝導率である。

よって両端における全熱流密度$w_q(0)$、$w_q(L)$は、

$$w_q(0) = -\frac{L}{2\sigma}j^2 + ST(0) + \frac{\kappa}{L}(T(0) - T(L)) \tag{1-22}$$

$$w_q(L) = \frac{L}{2\sigma}j^2 + ST(L) + \frac{\kappa}{L}(T(0) - T(L)) \tag{1-23}$$

と表すことができる。この結果を式(1-15)、式(1-16)に代入し、効率η_{gen}およびη_{ref}が、電流密度jに対して極値をとる条件、

$$\frac{\partial \eta_{gen}}{\partial j} = 0 \tag{1-24}$$

$$\frac{\partial \eta_{ref}}{\partial j} = 0 \tag{1-25}$$

を求めると、全く同一の条件、

$$j = \frac{\kappa(T(0) - T(L))}{S\overline{T}L}(\pm\sqrt{1 + Z\overline{T}} - 1) \tag{1-26}$$

が得られる。ここで平均温度を、

$$\overline{T} \equiv \frac{T(0) - T(L)}{2} \tag{1-27}$$

性能指数を、

$$Z \equiv \frac{\sigma S^2}{\kappa} \tag{1-28}$$

を定義した。式(1-26)の複合の$+$と$-$が、それぞれ発電と冷却の効率を与え、それぞれ式(1-15)、式(1-16)に代入することにより、最大効率として、

$$\eta_{gen}^{max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\overline{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\overline{T}} + T_L/T_H} \tag{1-29}$$

$$\eta_{ref}^{max} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \frac{\sqrt{1 + Z\overline{T}} - T_H/T_L}{\sqrt{1 + Z\overline{T}} + 1} \tag{1-30}$$

を得る。ここで、発電の場合$T(0) > T(L)$なので$T(0) \to T_H$、$T(L) \to T_L$とし、冷却の場合$T(0) < T(L)$なので$T(0) \to T_L$、$T(L) \to T_H$と書きなおした。ここで、式(1-29)の右辺に現れる、

$$\frac{T_H - T_L}{T_H} \tag{1-31}$$

はカルノー効率であり、熱電発電の効率がカルノー効率を越えないことを表す。

以上の考察により、熱電変換による発電と冷却の最大効率η_{gen}^{max}、η_{ref}^{max}は、いずれも性能指数Zの単調増加関数となるので、熱電変換効率の向上はZの増大に帰着される。また、Zは温度Tとの積ZTの形で現れ、ZTが無次元量となるため無次元性能指数と呼ばれる。カルノー効率が 50%の場合の、無次元性能指数ZTと最大発電効率η_{gen}^{max}の関係を図 1-5 に示す。$ZT = 1$において、約 10%の発電効率が得られることから、$ZT > 1$が熱電変換材料としての実用化の目安とされている。

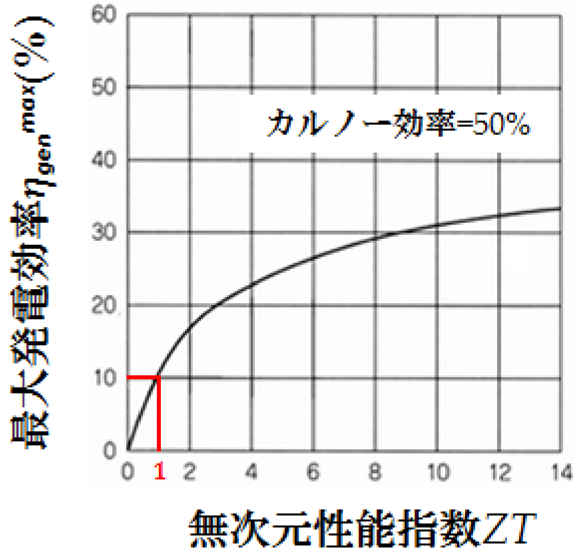


図 1-5　無次元性能指数ZTと最大発電効率η_{gen}^{max}の関係

1-1-6 性能指数と評価方法

前項で性能指数Zと無次元性能指数ZTを導出したが、ここで熱電素子によるエネルギー変換を評価する指標についてまとめる。以下の二つの指数は熱電変換物質を探索する上で非常に有用な指標を与えてくれるものである。

ひとつは、素子から取り出せる電力の指標となるものであり、出力因子（Power Factor PF）と呼ばれる。ゼーベック係数$S[\mu \mathrm{VK}^{-1}]$、電気伝導率$\sigma[S\mathrm{cm}^{-1}]$、または電気抵抗率$\rho[\mathrm{m\Omega cm}]$を用いて、

$$\mathrm{PF} \equiv \sigma S^2 = \frac{S^2}{\rho}[\mathrm{W/cmK^2}] \tag{1-32}$$

と定義される。したがって、熱電材料を起電力S、内部抵抗ρの電池とみなしたとき、取り出せる電力の最大値が出力因子 PF であるとわかる。発電においても冷却においても熱起電力Sが大きい方が良く、また、内部抵抗が小さい方が発電機内で消費される電力を小さくでき、冷却においても無駄なジュール熱の発生を抑えることができる。

次に熱電変換効率の指標となる性能指数$Z[\mathrm{K}^{-1}]$があり、これに温度Tをかけて無次元量とした無次元性能指数ZTも性能評価によく用いられる。このZは、素子から取り出し得る最大電力に材料の熱伝導によるエネルギー損失を考慮に入れた指数となっており、

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa}T = \frac{S^2}{\rho\kappa}T \tag{1-33}$$

で表すことができる。ここでκは熱伝導率$[\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}]$である。熱伝導率κが小さければ発電機では電力とならずに捨てられる熱を減少させることができ、冷却においては素子を通じて冷却を妨げる熱流を減らすことができる。

前述の通り、Zが大きいほど良い熱電材料であり、$ZT > 1$が実用化の目安とされている。しかし、図 1-6 に示すようにキャリア濃度nに対してSとσは逆の依存性を持ち、さらにσとκは比例する三すくみの状態であるため、高いZTの値を得ることは容易ではない。また、図からキャリアが高濃度にドープされた半導体領域において PF が最適化されることがわかる。

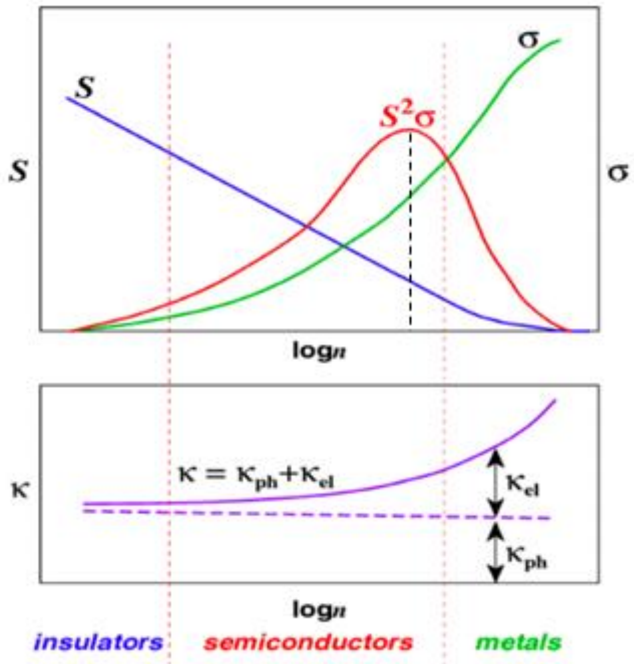


図 1-6　S, σ, κのキャリア濃度依存性

1-2 代表的な熱電変換材料

これまで、熱電変換材料の性能を規定しているのはどのような物性であるかを記述してきた。本節では、現在までに発見された代表的な熱電変換物質と、それらの特徴について記述する。

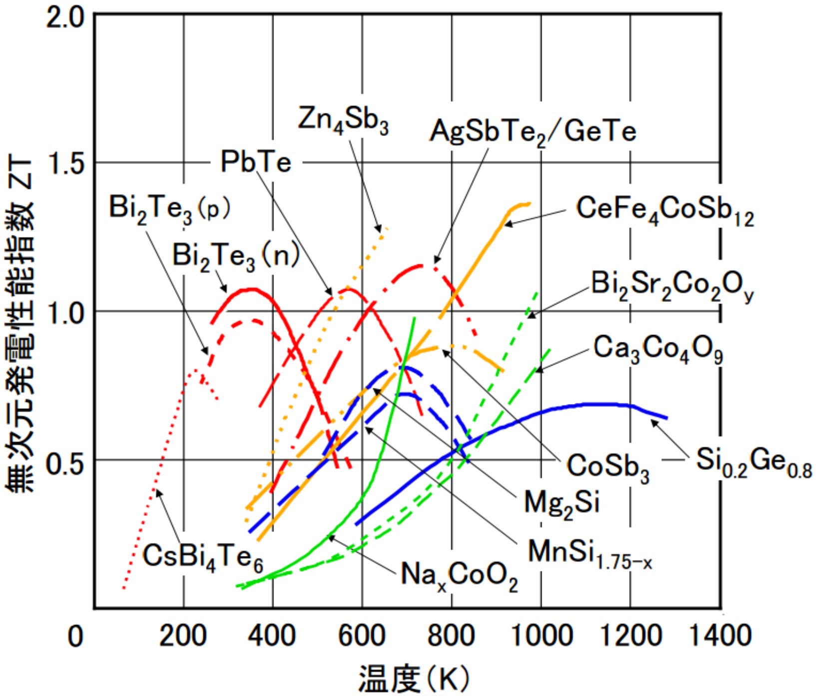


図 1-7　熱電変換物質の無次元性能指数ZT

1-2-1 Bi_2Te_3系

Bi_2Te_3系化合物は、現在最も実用化が進んでいる熱電変換材料である。Bi_2Te_3系化合物の歴史は古く、1950 年代に H. J. Goldsmid らによって発見され[2]、$ZT \cong 0.85$を示すと報告された。以下にその熱電性能を示す。

表 1-1　Bi_2Te_3系化合物の熱電性能

sample	ρ [mΩ・cm]	S [μVK^{-1}]	κ [Wm^{-1}K^{-1}]	ZT (300K)
$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$	1.1	-223	1.59	0.85
$Bi_{1.65}Te_3$	1	-240	2.02	0.86

その後、この物質は精力的に研究され、近年では$ZT = 1$を越えるような成果も多数報告されている。通常 Bi_2Te_3 系化合物は、熱伝導率の低減などの目的のため、同じ結晶構造を持つ Sb_2Te_3 や Sb_2Se_3 との合金として使用され p 型素子：$Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$、n 型素子：$(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ が代表的に用いられている[3]。図 1-8 に Bi_2Te_3 の結晶構造を示す[4]。

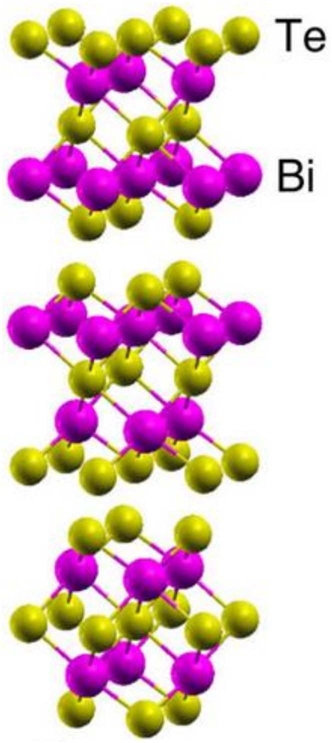


図 1-8　Bi_2Te_3 の結晶構造

Bi_2Te_3 系化合物は一般に六方晶の層状構造で、c軸方向に積み重なった Te 層間で弱いファン・デル・ワールス力による弱い結合部分が存在し、Te-Te 間におけるc軸に垂直な面（ab面）で容易にへき開する。同様にこの物質は熱電特性も異方性を示し、ファン・デル・ワールス結合を横切らないab面方向で電気伝導率が向上し、より高い熱電性能が得られることが知られている。また、微細結晶粒化することによって熱伝導率のフォノン成分が低減され熱電性能が向上することから、近年は従来の溶融法や粉末冶金法に加えて、微細化や高配向化を目指した薄膜プロセスや塑性加工法を取り入れた技術開発が行われている。

1-2-2 層状コバルト酸化物

酸化物は移動度が低く、熱電材料に最適な 10^{19}～10^{20} cm^{-3} 程度のキャリア濃度では金属的伝導を示す系は少ない。また酸化物は酸素という軽元素を含み高融点物質であるため、格子熱伝導率は一般に高く酸化物は熱電材料には適さないと考えられてきた。しかし、例外的に高い熱電特性を示す酸化物材料が見出されたことから、近年注目を集めている。

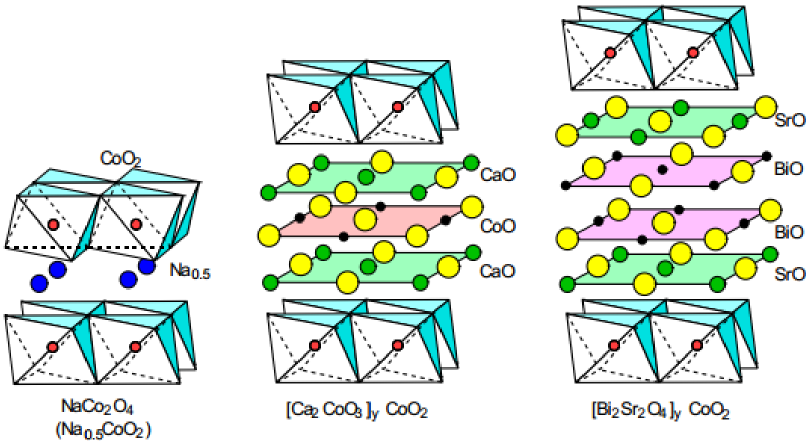


図 1-9　層状コバルト酸化物

層状コバルト酸化物の結晶構造を図 1-9 に示す[5][6]。図に示すとおり、層状コバルト酸化物は CdI_2 型の CoO_2 三角格子ブロックを共通に持つ。電気伝導はこの CoO_2 層が担い、キャリアの供給と結晶の化学的安定をもう一方のブロック層が担っている。熱電特性は 1000 K 付近の中～高温領域で最大となり、図 1-9 のいずれの層状コバルト酸化物も、単結晶の CoO_2 層方向の ZT は 1 以上に達している[7][8][9]。図 1-10(a)に $Na_{0.5}CoO_2$ 単結晶の面内方向の抵抗率を示す。ここには示していないが、面内方向に比べて面間方向は 100 から 200 倍大きく、面内方向の抵抗率は室温で約 $2\mu\Omega m$ と、遷移金属酸化物の中ではトップクラスの低さを示す。図 1-10(b)に面内熱起電力を示す。その大きさは室温で $100\mu VK^{-1}$ に達し、縮退半導体なみの値を示す。多くの酸化物と同じく、この系の移動度は決して高くない。最高の移動度を示す $Na_{0.5}CoO_2$ でも、室温で 10^{-4}~10^{-3} $m^2V^{-1}s^{-1}$ 程度の値であり、他の層状コバルト酸化物ではもっと低い。にもかかわらず高い熱電性能が実現しているのは、この系のキャリア濃度が 10^{20}～10^{22} m^{-3} と通常の熱電材料の 100～1000 倍大きく、低い移動度に打ち勝って低い抵抗率を実現しているためである。金属なみの高いキャリア濃度の系でありながら、$100\mu VK^{-1}$ という半導体なみの熱起電力が発生する要因は、Co イオン上の d 電子の持つスピン・軌道の多自由度（高いエントロピー）による巨大な熱起電力の発現であると考えられており、この物質は電子 - 電子相互作用による強相関電子系であると提案されている。

図 1-10(c)に面内熱伝導率を示す。試料によってばらつきがあることと、測定が難しいことから典型例として 3 つの試料について示した。熱伝導率の室温での値は 4~5 $Wm^{-1}K^{-1}$ であり、電子熱伝導率の分を差し引くと、格子熱伝導率は 1〜2 $Wm^{-1}K^{-1}$ 程度となり Bi_2Te_3 と同程度の低さを示す。この系の熱伝導率の低さは CoO_2 層以外のブロック層が担っている。$Na_{0.5}CoO_2$ においては、Na 層の規則格子が 50%程度欠損して非常に乱れている。ほかの系では、三角格子 CoO_2 層と岩塩型四角格子のブロック層がミスフィット構造をとりながら交互に積層している。

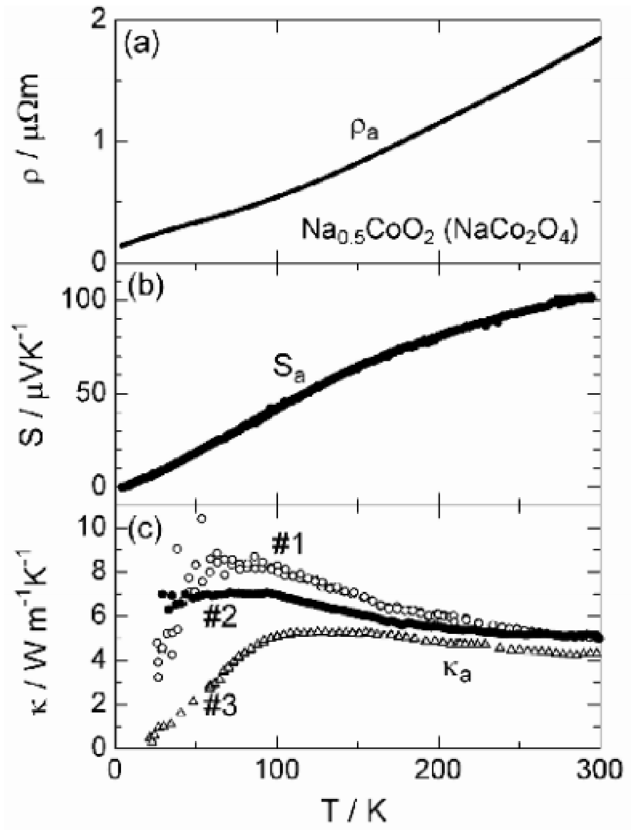


図 1-10　$Na_{0.5}CoO_2$ の熱電特性

このように、層状構造によって熱伝導率の低減を実現している点や、層状構造が生み出す2次元的な電子状態は物質設計の点でも非常に興味深い。実際に、Bi_2Te_3 をナノオーダーまで薄くすると量子サイズ効果（量子閉じ込め効果）によりZTが増大することが理論的に示されている[10]。図 1-11 に示すように、構造が低次元化すると、電子状態密度は離散化する。また、Mott の理論よりゼーベック係数Sは、

$$S = -\frac{\pi^2}{3}\frac{{k_B}^2 T}{e}\frac{1}{N(E_F)}\left[\frac{\partial N(E_F)}{\partial E}\right] \tag{1-34}$$

とあらわされる[11]。式(1-34)によれば、ゼーベック係数はフェルミ準位E_Fにおける状態密度のエネルギー勾配に比例して大きくなることから、急峻な状態密度曲線の変化を持つ低次元構造物質は高いゼーベック係数の値を示す可能性が高いことがわかる。

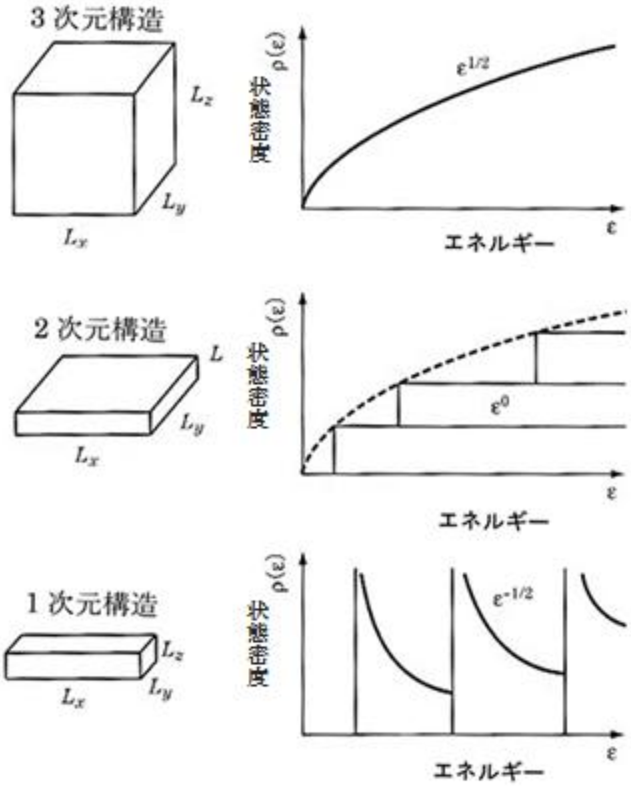


図 1-11　低次元構造とその状態密度

また、層状化合物における層界面の形成が熱伝導を低下させることが実験的にも示されており、熱電変換技術における低次元構造材料の研究開発は非常に注目を集めている[12]。

1-3 BiS_2 系層状化合物

1-3-1 BiS_2 系層状化合物の結晶構造と電子状態

我々の研究室は、2012 年に BiS_2 系層状超伝導体を発見した[13] [14]。BiS_2 層状化合物は、電気伝導層を担う BiS_2 層とブロック層の積層構造を有しており、これまでに $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$（Re = La, Ce, Pr, Nd, Sm）や $Bi_4O_4S_3$、さらに $Sr_{1-x}La_xFBiS_2$ および $EuFBiS_2$ が発見されている。$\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$ は、ブロック層 O に F を置換すると金属化し、低温下で超伝導を示す。また、その超伝導特性がキャリア濃度と結晶構造に強く依存することが報告されている。

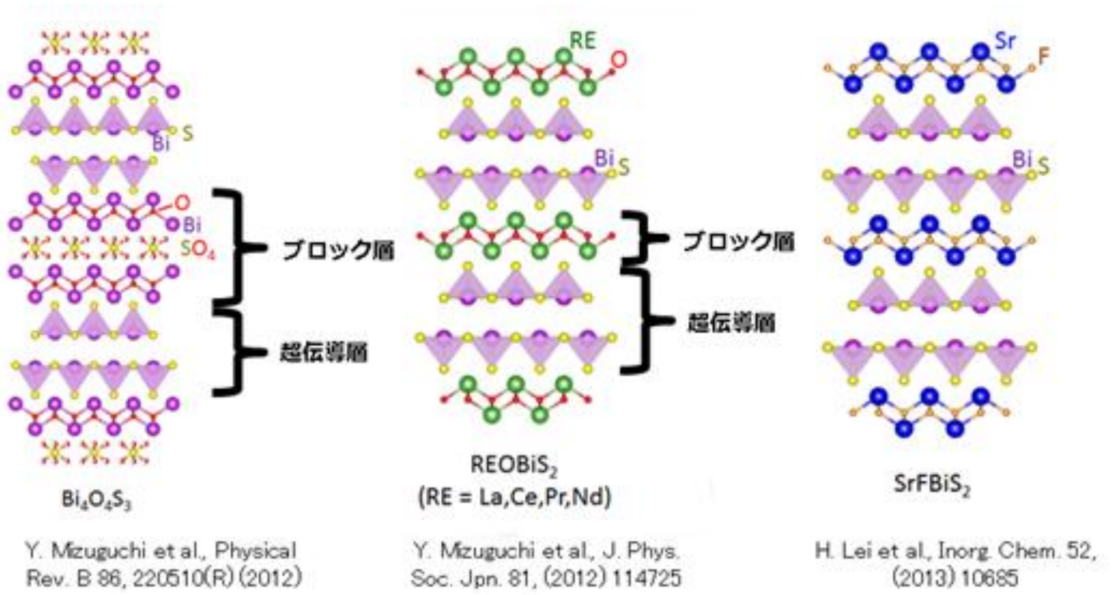


図1-12　BiS_2層状化合物の結晶構造

次に、BiS_2 系層状化合物の電子状態について述べる。図 1-13(a)と図 1-13(b)に、それぞれバンド計算により求められた $LaOBiS_2$ および $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ のバンド構造を示す[15]。$LaOBiS_2$ ではフェルミエネルギー直上のバンドは Bi-6p 軌道のエネルギーバンドで構成されている。X点及びR点を見ると、フェルミエネルギーの位置から BiS_2 伝導層の Bi のバンドまで約 1eV 程のバンドギャップがあり、半導体あるいは絶縁体となることが予想される。一方、O に F を50%置換した $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ は、フェルミエネルギーの位置が Bi-6p 軌道を横切っており、金属になることが予想される。同じ $Bi_4O_4S_3$ 及び $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$ 系の理論計算から、伝導に寄与するのは BiS_2 層の Bi-6p_x、Bi-6p_y であり、Bi-6p_z 軌道は伝導に寄与していないことから、Bi-S 面内に二次元性の高い伝導を有すると考えられている。

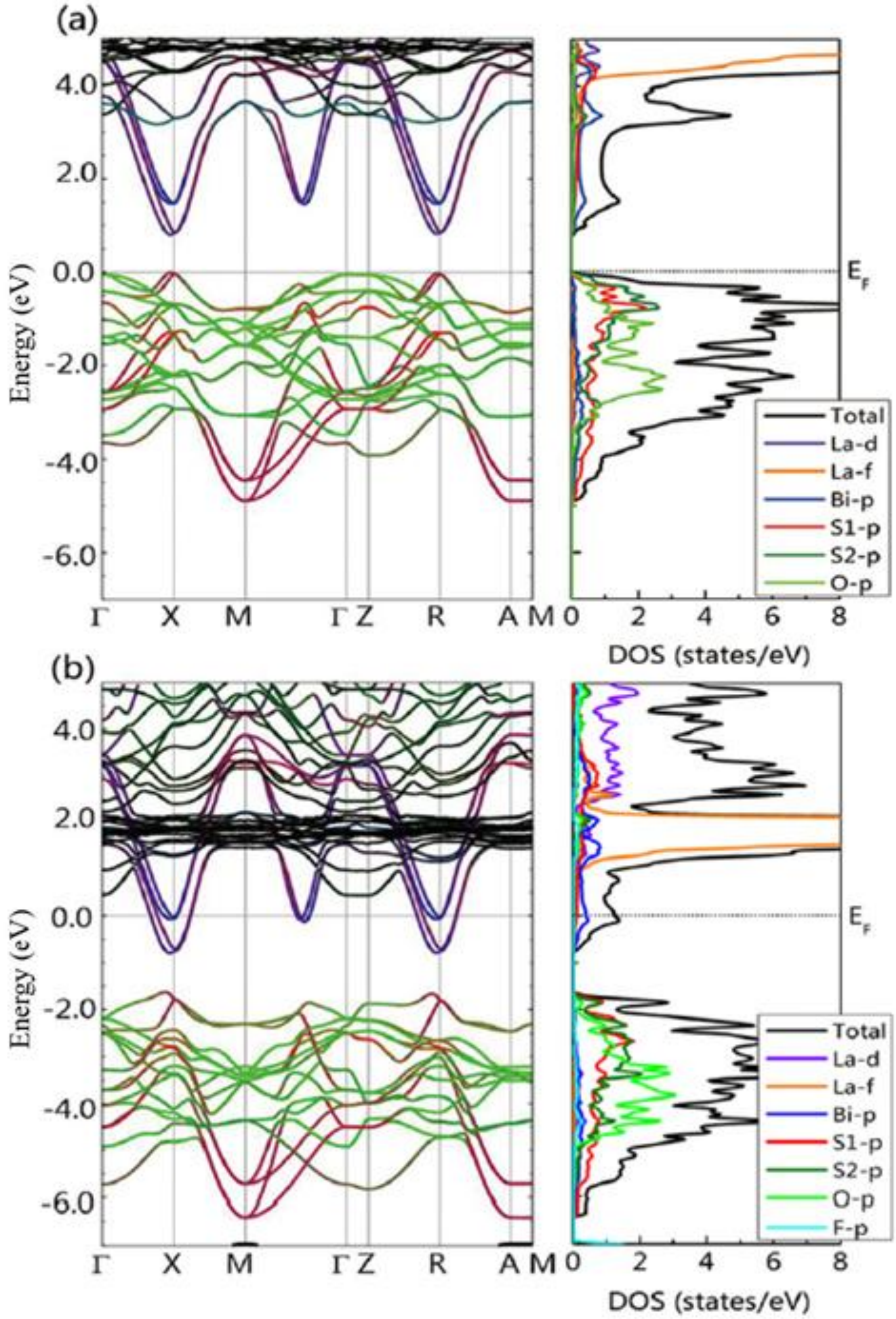


図1-13　$LaO_{1-x}F_xBiS_2$のバンド図 (a) x = 0、(b) x = 0.5

また、理論計算からバンド構造はキャリア濃度のみならず、局所的な結晶構造の変化に非常にも敏感であることが予想されている。図1-14 に$LaOBiS_2$の結晶構造と、La_2O_2層のLaとBiS_2面内のSの距離$l_{\mathrm{La-S}}$を変化させた場合のバンド構造を示す[16]。$l_{\mathrm{La-S}}$を系統的に変化させることで、バンド構造が変化している様子がわかる。この結果は、BiS_2系層状化合物のバンド構造はキャリア濃度のみならず、局所的な結晶構造に強く依存することを示唆している。

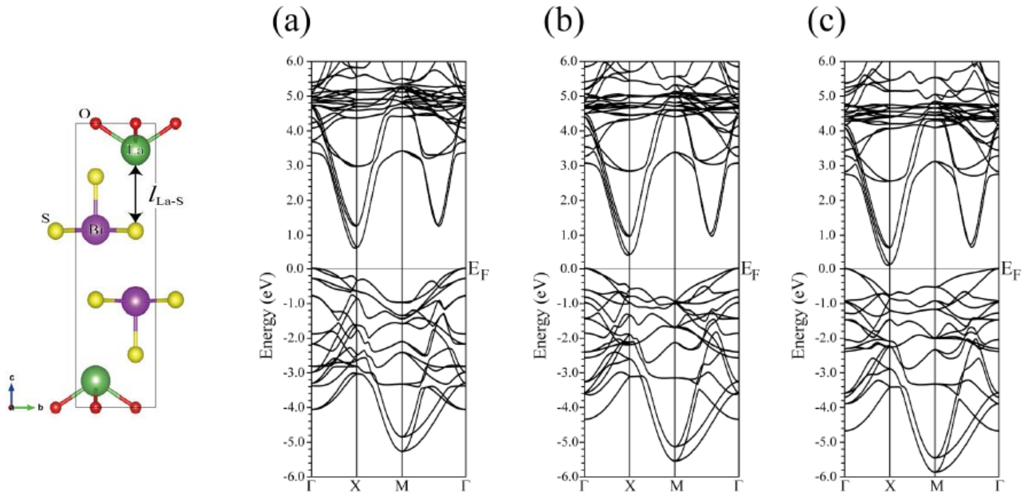


図 1-14　$LaOBiS_2$ のバンド構造の$l_{\mathrm{La-S}}$依存性 (a)$l_{\mathrm{La-S}} = 4.11$Å, (b)$l_{\mathrm{La-S}} = 3.92$Å, (c)$l_{\mathrm{La-S}} = 3.83$Å

1-4 本研究の目的

これまで、①低次元構造物質はキャリア閉じ込め効果による ZT の増大と、層界面の形成による熱伝導率の低減が図れること②BiS_2 層状化合物が構造的にも物性的にも二次元性が高く、また、F 置換によりキャリア量を変えることで容易に電子状態を制御できること、を述べてきた。

以上の点から、二次元層状構造を持ち、半導体～金属のオーダーで電気伝導度を制御できる BiS_2 系層状化合物は超伝導分野のみならず熱電変換物質の新物質としても非常に有望であると考えられる。よって、本研究では合成が比較的容易であり、物質のバリエーションが豊富な $ReO_{1-x}F_xBiS_2$ (Re = La, Ce, Nd) に着目し、その結晶構造およびキャリアドーピングの最適化により高い熱電変換性能の発現を目指した。

第 2 章

実験方法

2-1 試料作製

次に、測定試料の合成方法について記述する。本研究では、全ての試料を固相反応法により合成した。固相反応法とは、粉末原料を所定の組成となるように原料を秤量し混合した後、熱処理を行って合成する方法である。図 2-1 に固相反応法を用いた試料合成方法を示す。

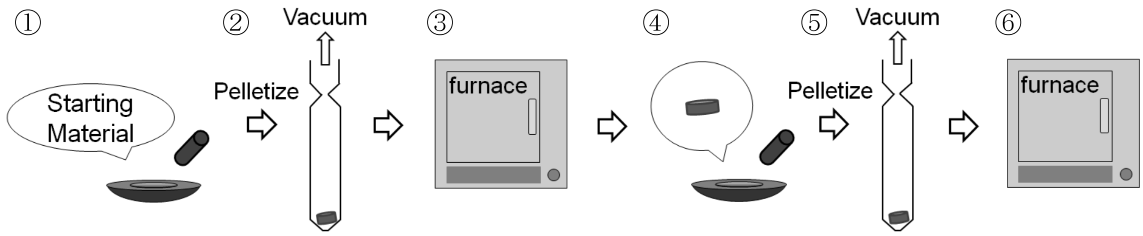


図 2-1　固相反応法を用いた試料合成方法

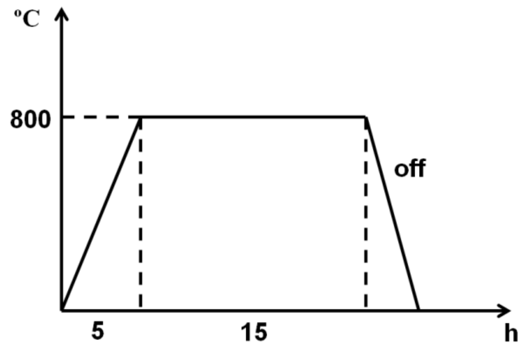


図 2-2　試料合成の温度シーケンス

まず、①表 2-1~2-3 に示す原料を、計算したモル比で乳鉢に入れ、混合する。②ペレット状に成型したのち、石英管に真空封入する。③電気炉で仮焼する。④仮焼後のペレットを再び乳鉢で混合する。⑤再度ペレット状に成型し、石英管に真空封入する。⑥電気炉で本焼する。また、仮焼と本焼は共に図 2-2 に示す温度シーケンスで焼成した。図 2-3 に得られた多結晶体試料の画像を示す。得られた多結晶体試料は約Φ10mm の大きさであった。

表 2-1　$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ の作製に使用した原料

原料（純度）および混合比率						
y	組成式	La_2S_3(99.9%)	Bi_2O_3(99.99%)	Bi_2S_3	BiF_3(99.9%)	Bi(99.999%)
0	$LaOBiS_2$	0.4369	0.3629	0.2002		
0.05	$LaO_{0.95}F_{0.05}BiS_2$	0.4369	0.3448	0.2002	0.0104	0.0081
0.25	$LaO_{0.75}F_{0.25}BiS_2$	0.4369	0.2722	0.2002	0.0518	0.0407
0.5	$LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$	0.4354	0.1808	0.1995	0.1032	0.0811

表 2-2　$CeO_{1-x}F_xBiS_2$ の作製に使用した原料

原料（純度）および混合比率						
y	組成式	Ce_2S_3(99.9%)	Bi_2O_3(99.99%)	Bi_2S_3	BiF_3(99.9%)	Bi(99.999%)
0	$CeOBiS_2$	0.4385	0.3619	0.1996		
0.25	$CeO_{0.75}F_{0.2}5BiS_2$	0.4398	0.2722	0.2002	0.0518	0.0407
0.5	$CeO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$	0.4706	0.1942	0.2142	0.1108	0.0871

表 2-3　$NdO_{1-x}F_xBiS_2$ の作製に使用した原料

原料（純度）および混合比率						
y	組成式	Nd_2S_3(99.9%)	Bi_2O_3(99.99%)	Bi_2S_3	BiF_3(99.9%)	Bi(99.999%)
0	$NdO_{0.75}F_{0.25}BiS_2$	0.4494	0.2722	0.2002	0.0518	0.0407
0.25	$NdO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$	0.4809	0.1942	0.2142	0.1108	0.871

ここで、原料は全て株式会社高純度化学研究所の製品を使用し、Bi_2S_3 は同じく株式会社高純度化学研究所製の Bi(99.999%)と S(99.99%)から自作した。

図 2-3　得られた多結晶体試料

2-2 評価方法と各測定機器の使い方

2-2-1　XRD による結晶構造解析

本研究では、XRD 装置を用いて結晶構造解析を行った。図 2-4 に XRD 測定装置の画像を示す。

図 2-4　使用した XRD 装置(RIGAKU：MiniFlexⅡ)

XRD は、原子が規則的に並んでいる結晶中に特定の角度から X 線(本研究では CuKα 線)が入射した際に起きる回折現象を利用している。結晶中に波長λの X 線を入射した場合、ある角度θにおいて光路差が波長の整数倍となり干渉して強め合う。この角度 θ から、ブラッグの条件$n\lambda = 2d\sin\theta$ (n：整数)を適用することにより原子間隔(格子面間隔) dを求めることが出来る。また、検出器においては入射方向から2θの位置で検出される。この角度2θと、その角度で検出される強度の組み合わせは物質により異なる。この組み合わせをデータベースと照らし合わせることにより物質の同定が可能である。

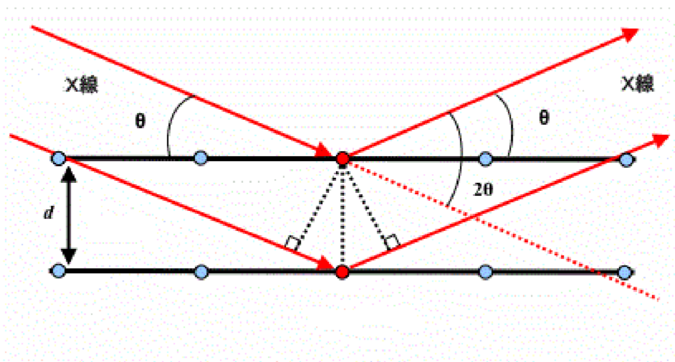


図 2-5　ブラッグの回折条件

2-2-2　ZEM による電気抵抗率及びゼーベック係数の測定

本研究において、電気抵抗率(ρ-T)及びゼーベック係数(S- T)の測定は熱電特性測定装置 ZEM-3 を用いて行った。図 2-6 に ZEM-3 の画像を示す。

図 2-6　熱電特性測定装置 ZEM-3(ULVAC-RIKO 製)

抵抗率は直流四端子法にて測定した。図 2-7 と図 2-8 に、本実験で行った電気抵抗率測定の概念図、及び等価回路図を示す。四つの端子のうち、両端の端子を直流電流源に、内側の 2 つの端子を電圧計に接続する。

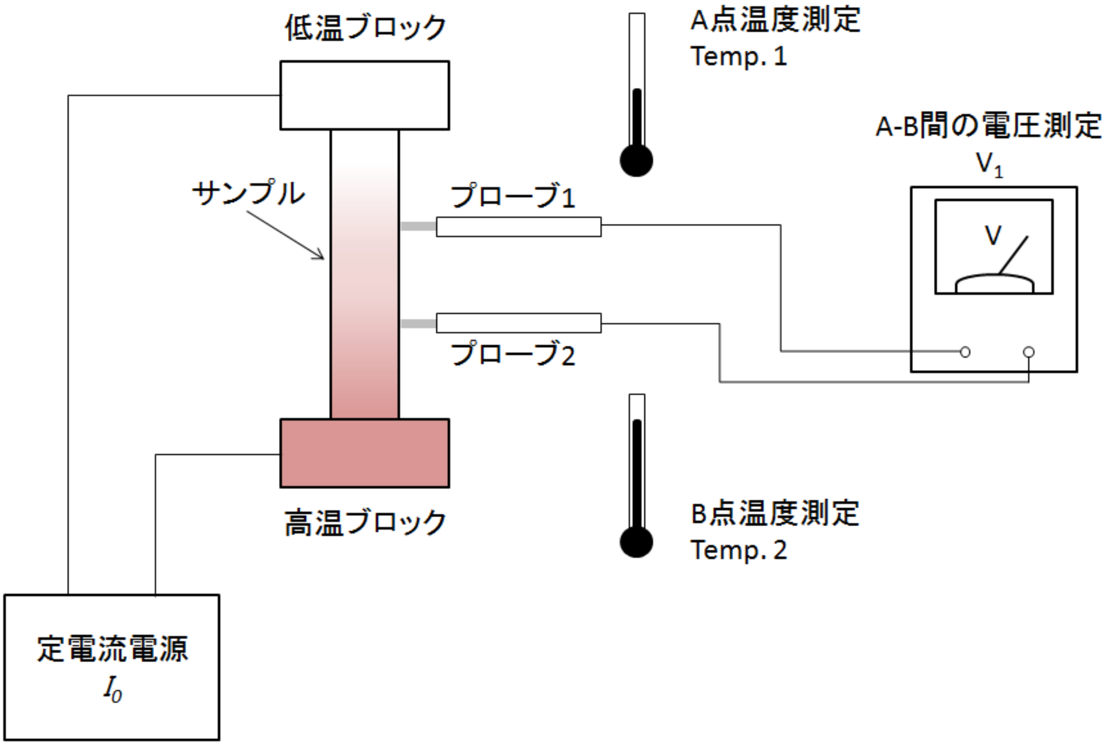


図 2-7　抵抗率測定の概念図

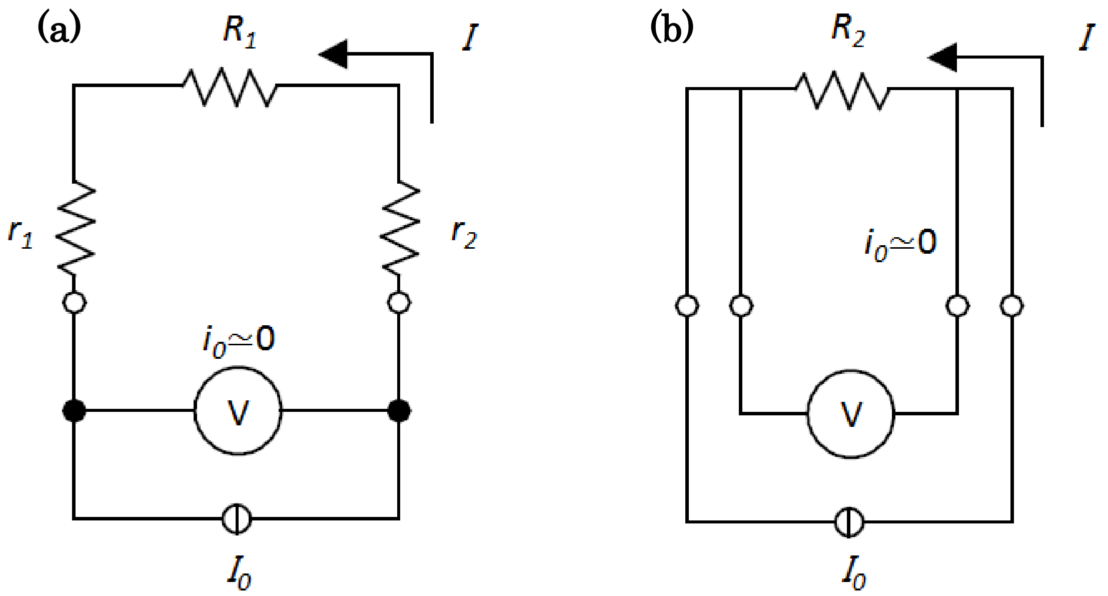


図 2-8　等価回路図 (a)二端子法回路図、(b)四端子法回路図

測定は、直流四端子法にて測定される。これは、通常の抵抗測定である二端子法 (図 2-8(a)) では、試料と電極の間の抵抗(r_1, r_2)も含めて測定することになり、測定する試料の抵抗が小さい場合はこの影響を無視できないからである。四端子法（図 2-8(b)）は電流印加端子と電圧測定端子とを分離することにより、接触抵抗を取り除き、精度の高い測定が可能になる。試料のサイズをあらかじめ測定しておき、式 2-1 より抵抗率が得られる。

$$\rho = \frac{V}{I_0} \cdot \frac{Wt}{L} \tag{2-1}$$

ここで、tはサンプルの厚さ、Wはサンプルの幅、Lは電圧測定端子間の長さである。

次に、ゼーベック係数の測定原理について記述する。図 2-8 にゼーベック係数測定の概念図を示す。

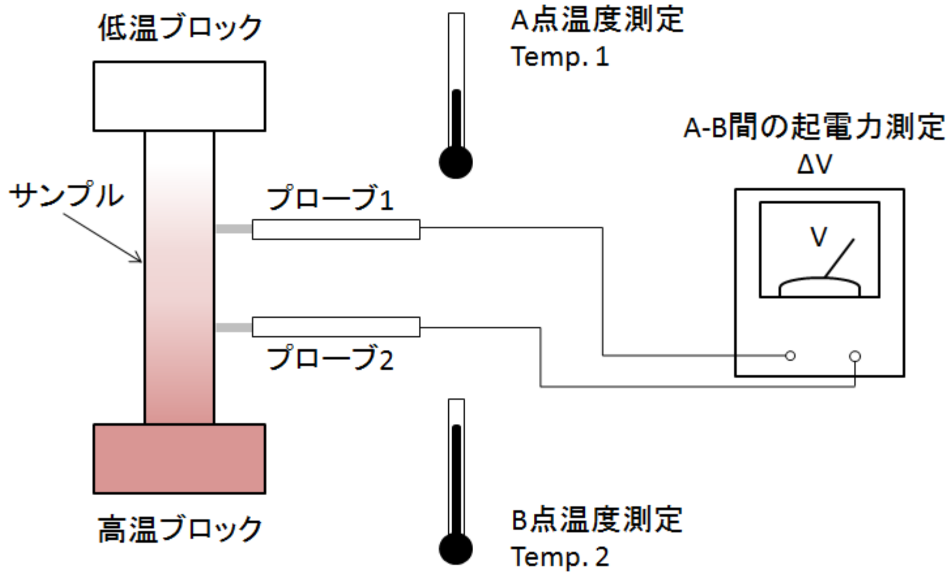


図 2-9　ゼーベック係数測定の概念図

式(1-7)より、いま$\varDelta T = \mathrm{Temp.b} - \mathrm{Temp.a}$なので、

$$S_A - S_B = \frac{\mathrm{Temp.2} - \mathrm{Temp.1}}{\varDelta V} \tag{2-2}$$

で表される。よって、サンプルのゼーベック係数をS_Aとすると、S_Bはプローブ(Pt)のゼーベック係数であり、この値は既知であるため、

$$S_A = \frac{\mathrm{Temp.2} - \mathrm{Temp.1}}{\varDelta V} + S_B \tag{2-3}$$

から、サンプルのゼーベック係数を求めることができる。
また測定温度Tは、抵抗率とゼーベック係数共に

$$T = \frac{\mathrm{Temp.1} + \mathrm{Temp.2}}{2} \tag{2-4}$$

である。

2-2-3 熱伝導度測定

本研究において、熱伝導率κの測定は定常法により測定した。試料中に温度差が生じると、勾配に沿って高温側から低温側に熱が流れる。その熱流は断面積に比例し、距離に反比例する。よって大きさが既知の試料中に一定の熱流wを流し、ある二点間の温度差ΔTを測定することで熱伝導率を求めることができる。

$$\kappa = \frac{w}{\Delta T}\frac{l}{S} \tag{2-5}$$

第 3 章
ReO$_{1-x}$F$_x$BiS$_2$（Re = La, Ce, Nd）の実験結果

3-1 $LaO_{1-x}F_xBiS_2$

3-1-1 構造解析

図 3-1 に、$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)の粉末 X 線回折結果を示す。全ての観測パターンにおいて $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$（正方晶、P4/nmm 空間群）の結晶構造であることを示すミラー指数が求められた。x = 0.5 のピーク上に示した数字がミラー指数である。図中に＊で示した 2θ = 28°付近のピークは、酸化物 La_2O_2S に由来するピークであった。

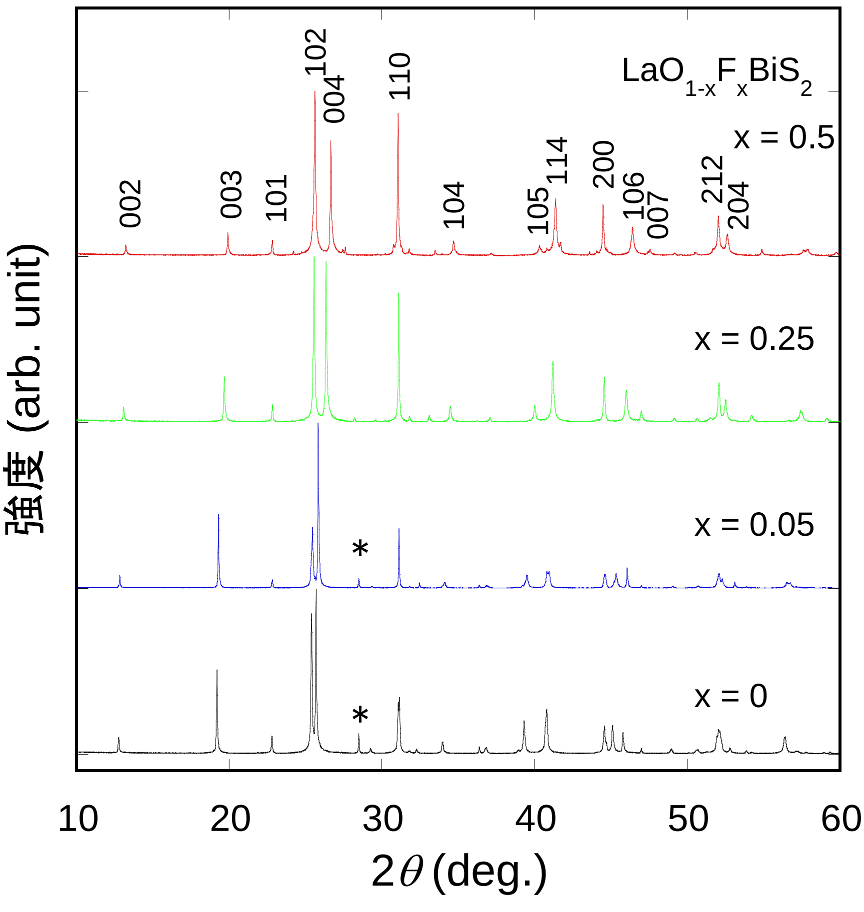
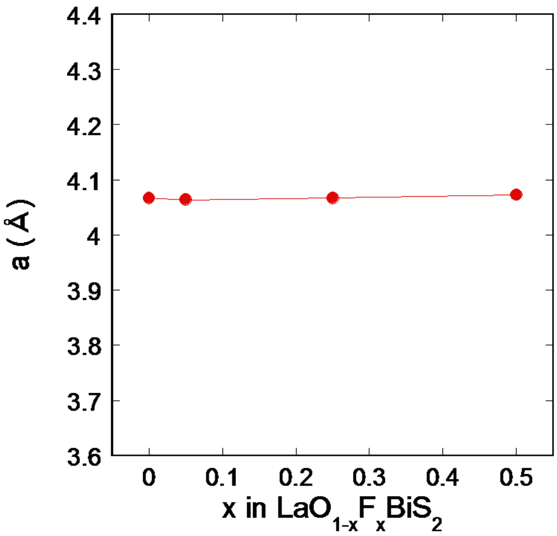


図 3-1　$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)の粉末 X 線回折結果

次に、得られたX線回折結果から、格子定数を決定する。格子定数aとcは、それぞれ(200)と(004)のピークから、ブラッグの回折条件により求めた。図3-2に$LaO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0 ~ 0.5)の格子定数のF置換量依存性を示す。



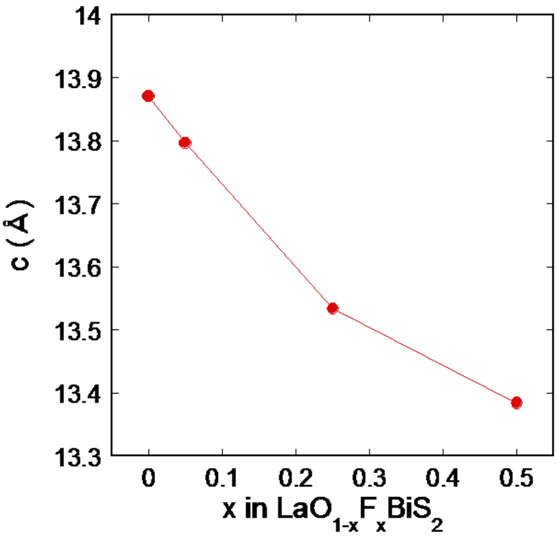


図3-2　$LaO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0 ~ 0.5)の格子定数a、cのF置換量依存性

以上の結果から、a軸に関してはF置換量による大きな変化は見られなかったが、c軸に関してはF置換量の増加と共に減少する傾向が見られた。このことから、F置換量は結晶構造において主にc軸に対して強い影響を与えていると考えられる。

3-1-2 物性測定

次に、ZEM を用いて $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ の電気抵抗率、ゼーベック係数及び出力因子（Power Factor PF）を測定した。ZEM における測定は、すべて室温（≅ 300K）から 750K まで行った。図 3-3 に $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。ノンドープの $LaOBiS_2$ は、温度上昇に伴って電気抵抗率が増加する傾向を示した。$x \geq 0.05$の試料に関しては電気抵抗率の温度変化はそれほど見られなかったが、F 置換量の増加に伴い抵抗率が減少していくことが分かった。これは、F 置換によりキャリア（電子）がドープされたためであると考えられる。

図 3-4 に $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ のゼーベック係数の温度依存性を示す。すべての試料において、ゼーベック係数の符号が負になっていることから、$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ は n 型の性質を示していることがわかる。また、すべての試料において温度上昇に伴いゼーベック係数が増加していくことがわかった。

最後に、電気抵抗率とゼーベック係数から得られた $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ の出力因子（Power Factor PF）の温度依存性を図 3-5 に示す。すべての試料において、PF は温度上昇に伴い増加していくことがわかった。よってこの系は、室温以上において高温領域で熱電性能が高くなる物質であることがわかった。また、F 置換量の増加に伴い PF は減少していくことが示された。以上の点から、$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ は、F 置換をしない $LaOBiS_2$ が最も高い熱電性能を示すことがわかり、最も高い PF の値は 750K において$1.9\mu W/cmK^2$であった。

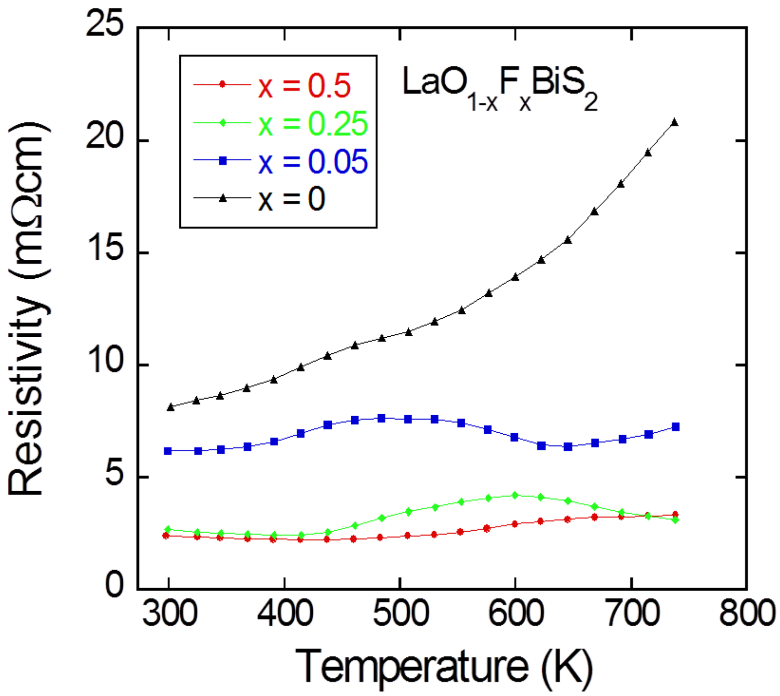


図 3-3　$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)の電気抵抗率の温度依存性

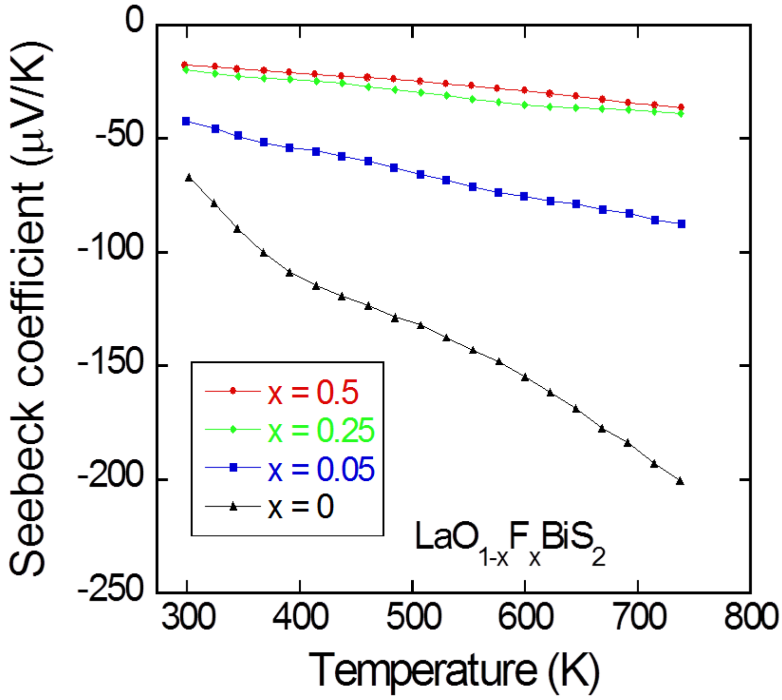


図 3-4　$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)のゼーベック係数の温度依存性

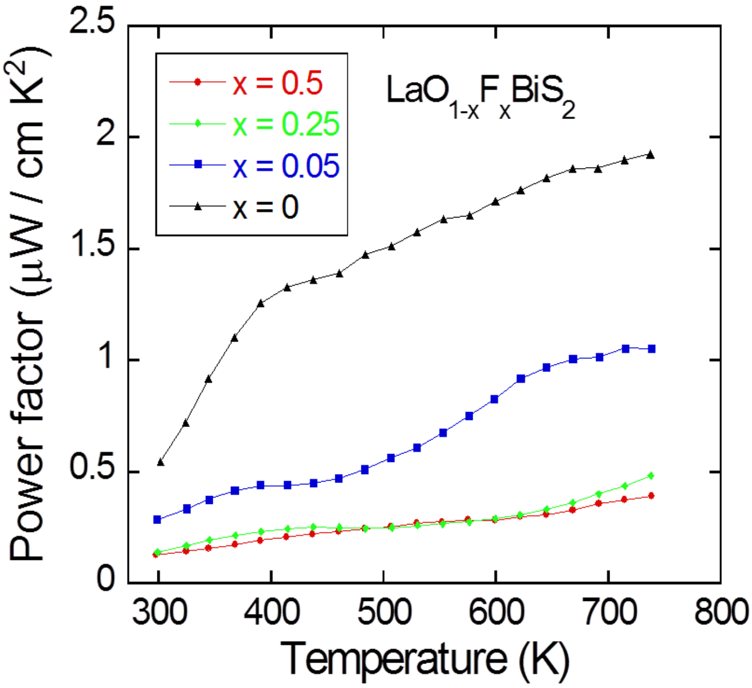


図 3-5　$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)の Power Factor の温度依存性

3-2 $CeO_{1-x}F_xBiS_2$

3-2-1 構造解析

次に、$CeO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0.25, 0.5)の粉末 X 線回折結果を図 3-6 に示す。全ての観測パターンにおいて *Re*$O_{1-x}F_xBiS_2$（正方晶、P4/nmm 空間群）の結晶構造であることを示すミラー指数が求められた。x = 0.5 のピーク上に示した数字がミラー指数である。

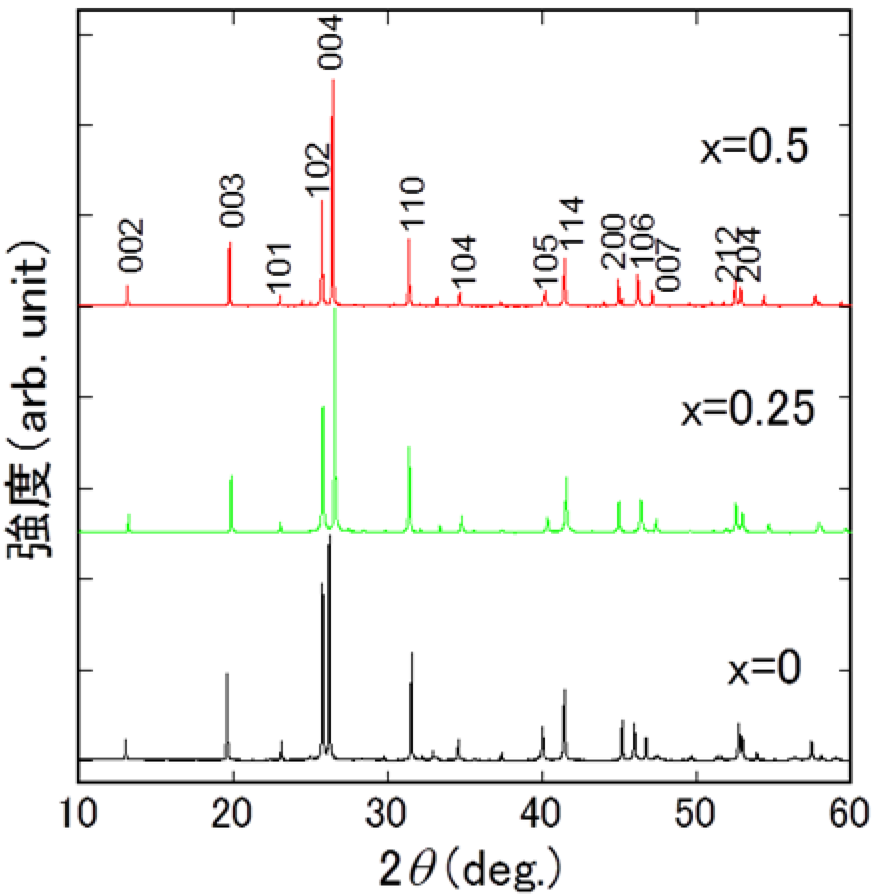
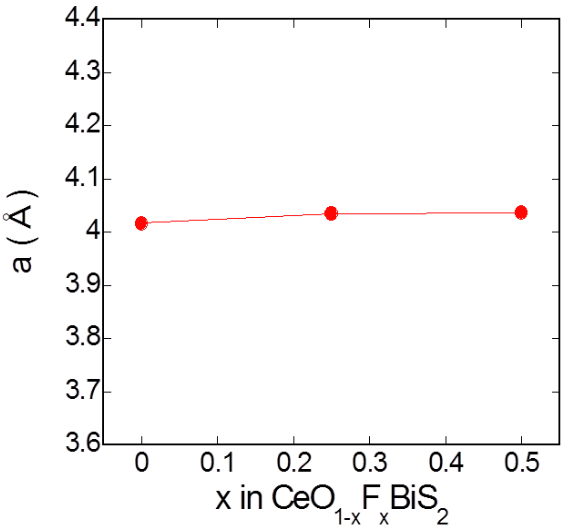


図 3-6　$CeO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)の粉末 X 線回折結果

次に、得られた X 線回折結果から、格子定数を決定する。格子定数aとcは、それぞれ(200)と(004)のピークから求めた。図 3-2 に $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)の格子定数の F 置換量依存性を示す。



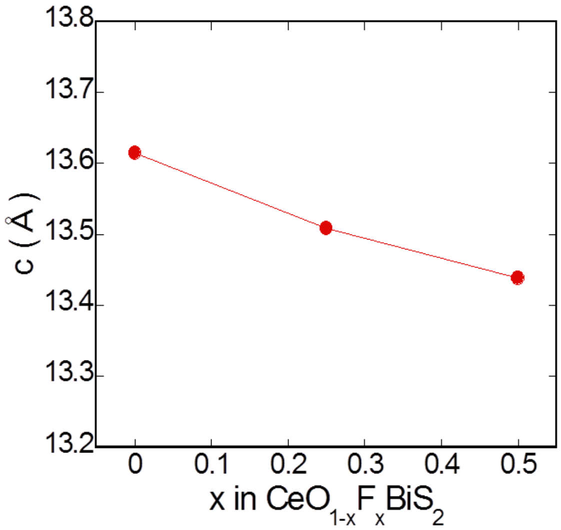


図 3-7　$CeO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0 ~ 0.5)の格子定数a、cの F 置換量依存性

図 3-7 から $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ 同様、a軸に関しては F 置換量による大きな変化は見られなかった。また、c軸に関しては F 置換量の増加と共に減少する傾向が見られ、こちらも $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ と同様の傾向が見られた。

3-2-2 物性測定

次に、ZEM を用いて $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ の電気抵抗率、ゼーベック係数及び出力因子（Power Factor PF）を測定した。図 3-8 に $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。すべての試料において、電気抵抗率の温度による変化はあまり見られなかった。また、F 置換量に関しては、x = 0.25 の抵抗率が最も高く、x = 0.5 の抵抗率が最も低いという結果が得られた。これは、ノンドープである $CeOBiS_2$ は金属であることが先行研究で示されており、Ce の価数は+3 価と+4 価をとることから、x = 0.25 の F 置換量では伝導層にキャリアがドープされないためであると考えられる。

図 3-9 に $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ のゼーベック係数の温度依存性を示す。すべての試料において、ゼーベック係数の符号が負になっていることから、$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ 同様、$CeO_{1-x}F_xBiS_2$ は n 型の性質を示していることがわかる。また、すべての試料において温度上昇に伴いゼーベック係数は増加することがわかった。

最後に、電気抵抗率とゼーベック係数から得られた $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ の出力因子（Power Factor PF）の温度依存性を図 3-10 に示す。温度変化と F 置換量による PF の大きな変化は見られなかった。最も高い PF の値は x = 0.25 試料の 750K における$0.61\mu W/cmK^2$であった。

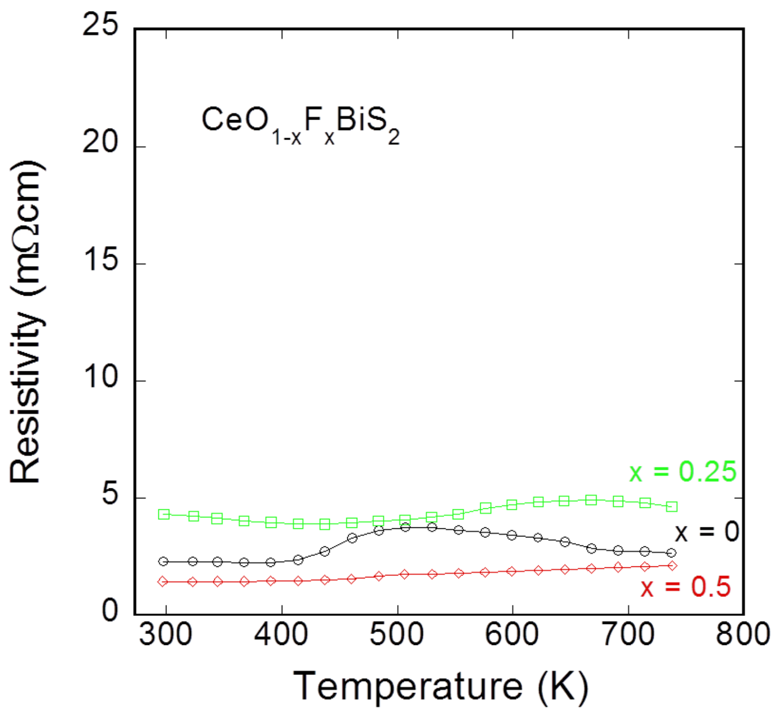


図 3-8　$CeO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0 ~ 0.5)の電気抵抗率の温度依存性

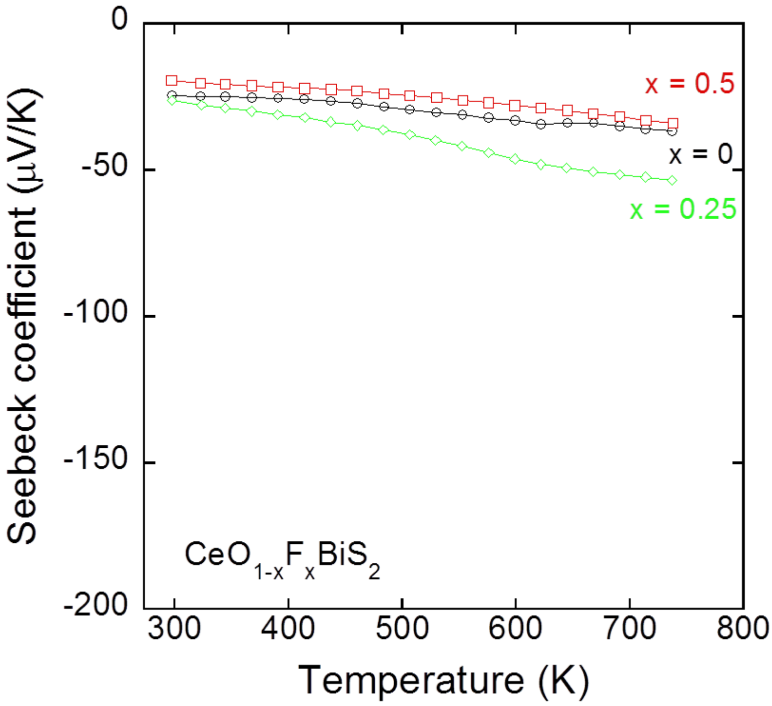


図 3-9　$CeO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0 ~ 0.5)のゼーベック係数の温度依存性

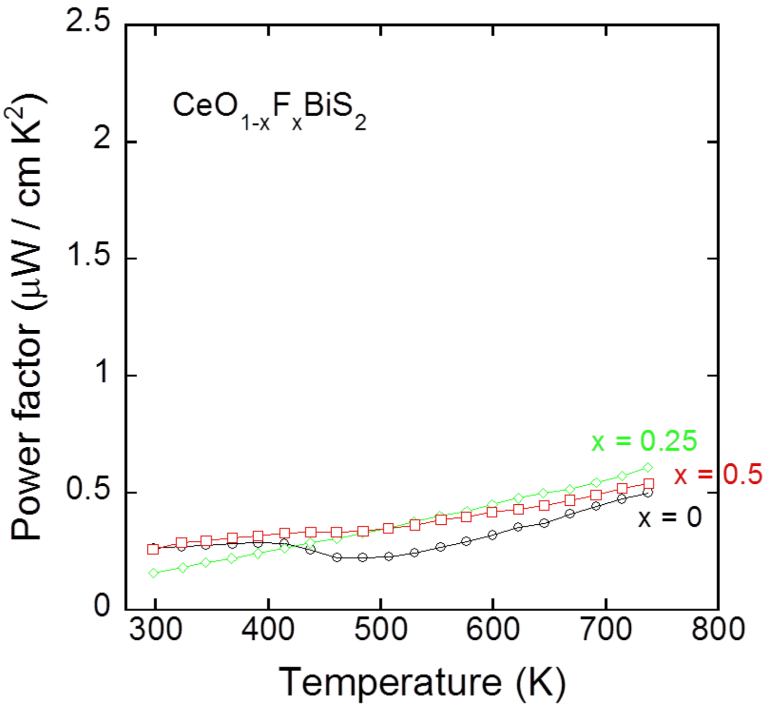


図 3-10　$CeO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0 ~ 0.5)の Power Factor の温度依存性

3-3 $NdO_{1-x}F_xBiS_2$

3-3-1 構造解析

次に、$NdO_{1-x}F_xBiS_2$（$x = 0.25, 0.5$）の粉末 X 線回折結果を図 3-11 に示す。ノンドープである $x = 0$ の試料は合成することができなかった。また、全ての観測パターンにおいて $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$（正方晶、P4/nmm 空間群）の結晶構造であることを示すミラー指数が求められた。$x = 0.5$ のピーク上に示した数字がミラー指数である。図中に＊で示した $x = 0.25$ における $2\theta = 29°$付近のピークは、酸化物 Nd_2O_2S に由来するピークであり、$x = 0.5$ における $2\theta = 27°$付近のピークは Nd_2S_3 であった。

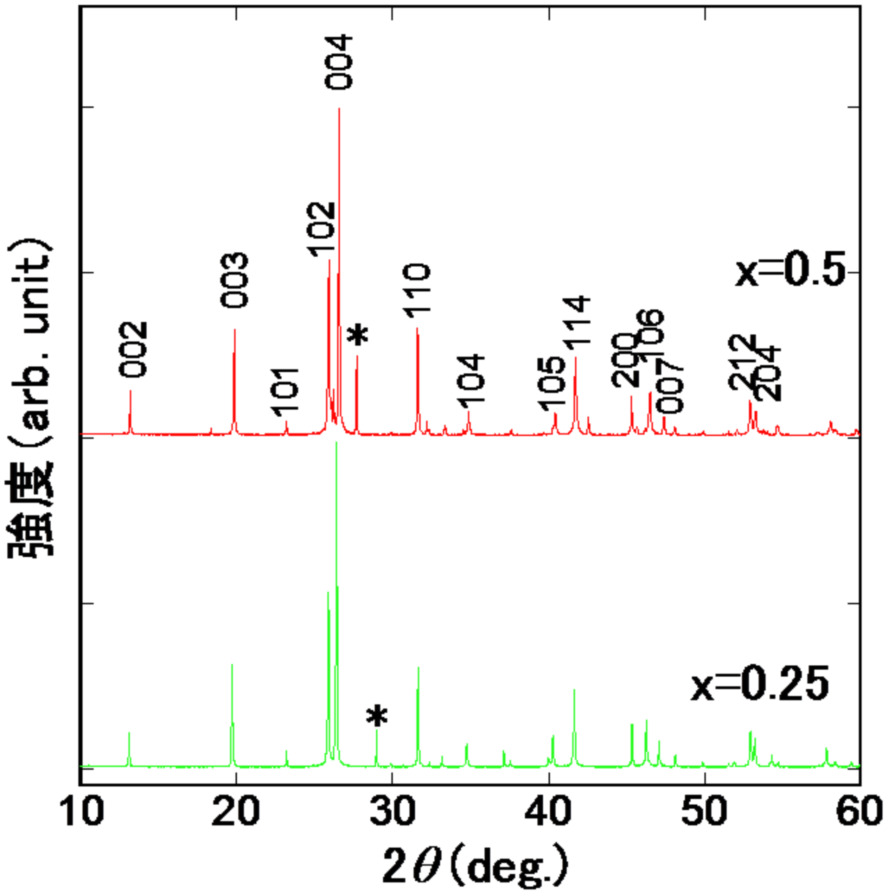
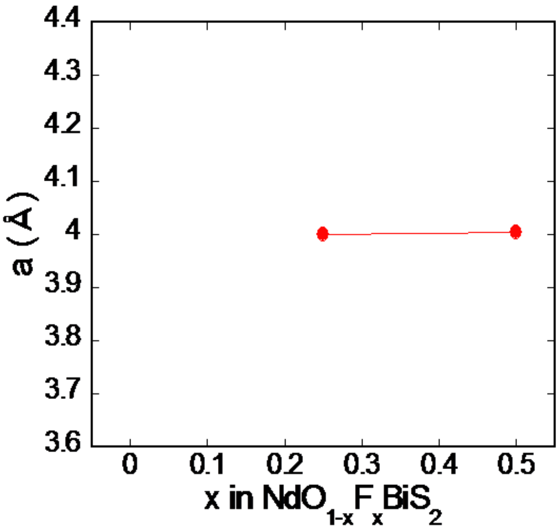


図 3-11　$NdO_{1-x}F_xBiS_2$（$x = 0.25, 0.5$）の粉末 X 線回折結果

次に、得られた X 線回折結果から、格子定数を決定する。格子定数aとcは、それぞれ(200)と(004)のピークから求めた。図 3-2 に $NdO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0.25, 0.5)の格子定数の F 置換量依存性を示す。



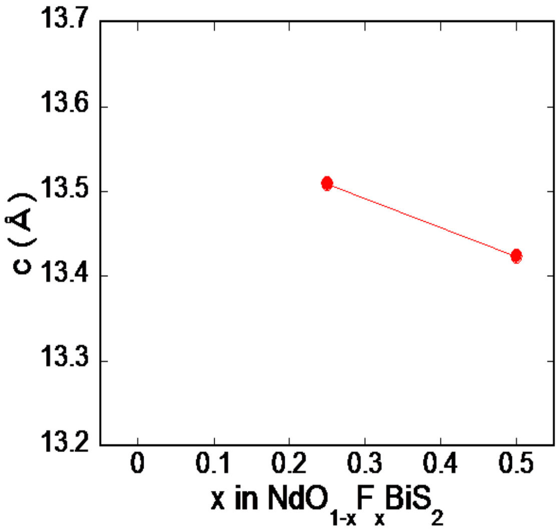


図 3-12　$NdO_{1-x}F_xBiS_2$ (x = 0.25, 0.5)の格子定数a、cの F 置換量依存性

図 3-12 から $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ と $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ 同様、$NdO_{1-x}F_xBiS_2$ もa軸に関しては F 置換量による大きな変化は見られなかった。また、c軸に関しては F 置換量の増加と共に減少する傾向が見られた。よって、F 置換により c 軸のみ縮んでいくこの傾向は $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$ に共通する特性であると考えられる。

3-3-2 物性測定

次に、ZEM を用いて $NdO_{1-x}F_xBiS_2$ の電気抵抗率、ゼーベック係数及び出力因子（Power Factor PF）を測定した。図 3-13 に $NdO_{1-x}F_xBiS_2$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。すべての試料において、電気抵抗率の温度による変化はあまり見られなかった。また、F 置換量の増加に伴い抵抗率が増加する傾向がみられたことから、$x \geq 0.5$において F 置換によるキャリアはドープされていないことがわかる。これは、$CeOBiS_2$ 同様、母相である $NdOBiS_2$ が金属で、キャリアがドープされていないからであると考えられる。

図 3-14 に $NdO_{1-x}F_xBiS_2$ のゼーベック係数の温度依存性を示す。すべての試料において、ゼーベック係数の符号が負になっていることから、$NdO_{1-x}F_xBiS_2$ も n 型の性質を示していることがわかる。また、すべての試料において温度上昇に伴いゼーベック係数が増加していくことから、これらの傾向は $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$ に共通する特性であることがわかった。F 置換量におけるゼーベック係数の変化はあまり見られなかった。

最後に、電気抵抗率とゼーベック係数から得られた $NdO_{1-x}F_xBiS_2$ の出力因子（Power Factor PF）の温度依存性を図 3-15 に示す。すべての試料において、PF は温度上昇に伴いやや増加傾向であることがわかった。また、F 置換量の増加に伴い PF は減少していくことが示された。この傾向は $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$ (Re = La, Ce, Nd)のすべての試料で示された。$NdO_{1-x}F_xBiS_2$ における PF の最大値は 750K における$0.61\mu W/cmK^2$であり、$CeO_{1-x}F_xBiS_2$ にとほぼ同じ値だった。

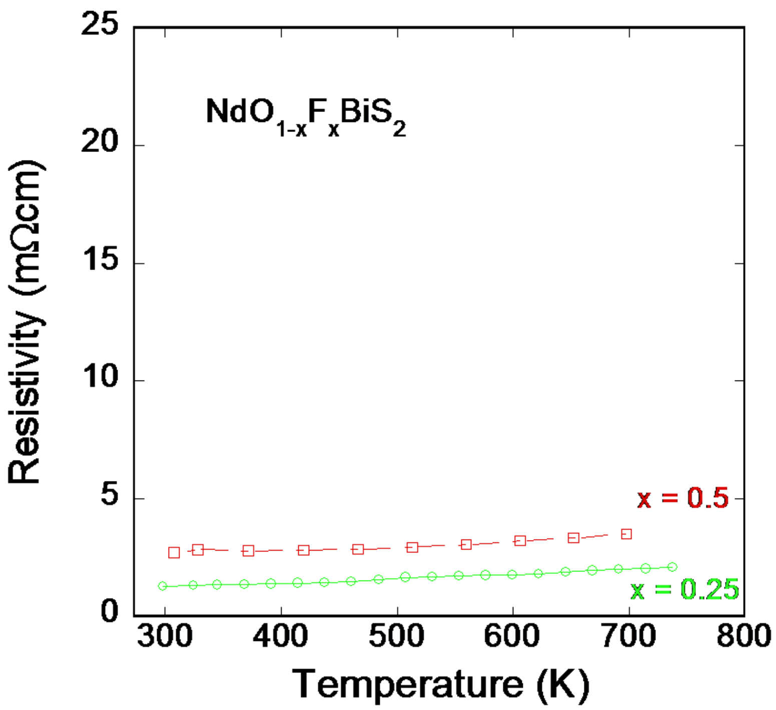


図 3-13　$NdO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0.25, 0.5)の電気抵抗率の温度依存性

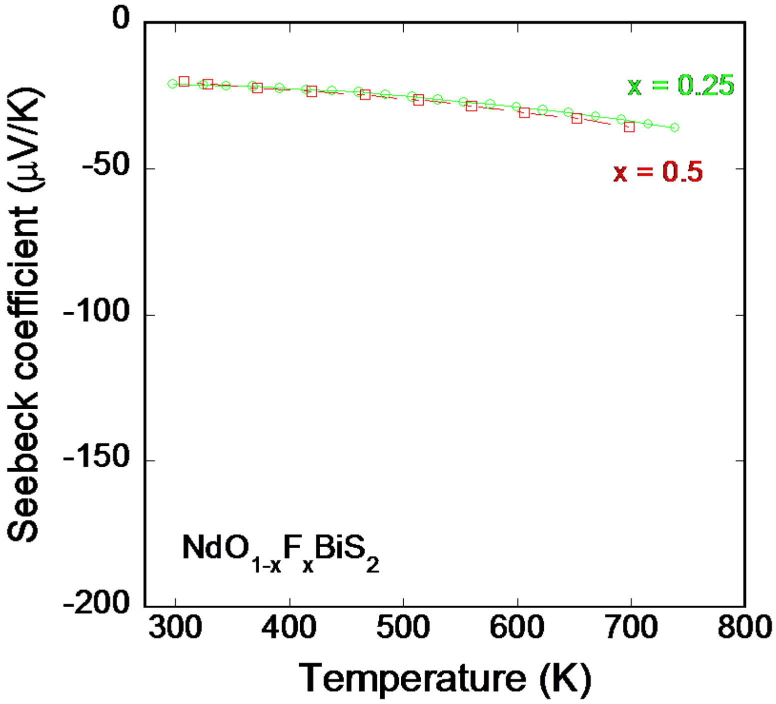


図 3-14　$NdO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0.25, 0.5)のゼーベック係数の温度依存性

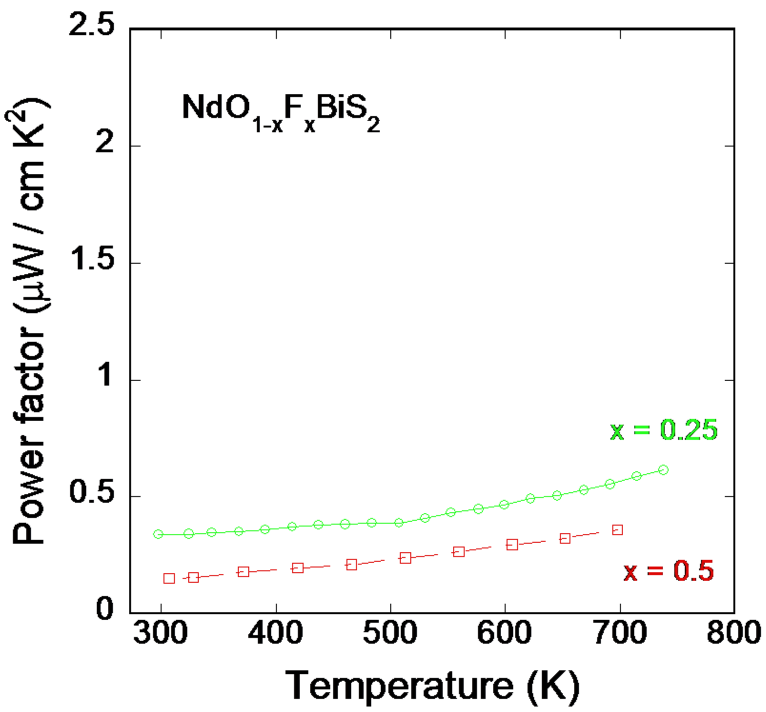


図 3-15　$NdO_{1-x}F_xBiS_2$(x = 0.25, 0.5)の Power Factor の温度依存性

以上の結果から、$ReO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$において一番高い性能を示すのは、$LaO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$のノンドープ試料である$LaOBiS_2$であることがわかった。また、F置換によるキャリアドープは$LaO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$ではPFの大きな低下を招引き起こし、$CeO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$と$NdO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$においても大きな変化を示さなかったことから、この系におけるF置換は熱電性能の向上に適さないことがわかった。

図3-16に、$ReO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$ (*Re* = La, Ce, Nd)におけるa軸長の*Re*依存性を、図3-17に$ReO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$の出力因子PF最大値の*Re*依存性を示す。a軸長と熱電性能の比較から、a軸長が最も長くなる*Re* = Laがこの系において最も高いPFを示していることがわかる。また、前項までにおける$LaO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$、$CeO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$、$NdO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$それぞれの母相の電気抵抗率において、*Re*がLa→Ce→Ndの順に金属化している傾向が見られることから、この系はa軸長の変化からも電子状態を制御でき、また、a軸が長くなることで半導体～絶縁化するブロック層を選択することが、この系における熱電性能の向上に寄与するのではないかと考えられる。

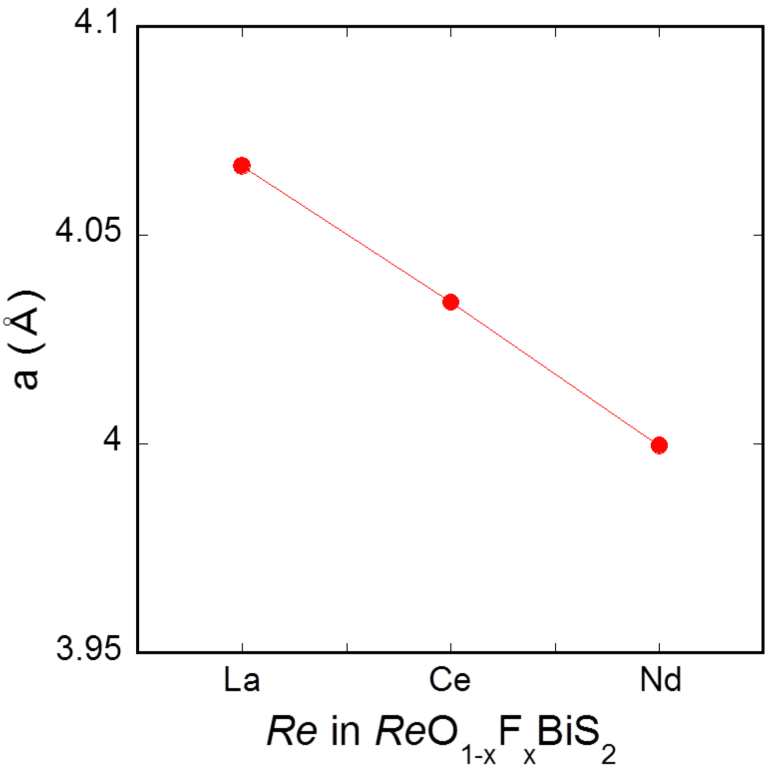


図3-16　$ReO_{1\text{-}x}F_xBiS_2$ (*Re* = La, Ce, Nd)におけるa軸長の*Re*依存性

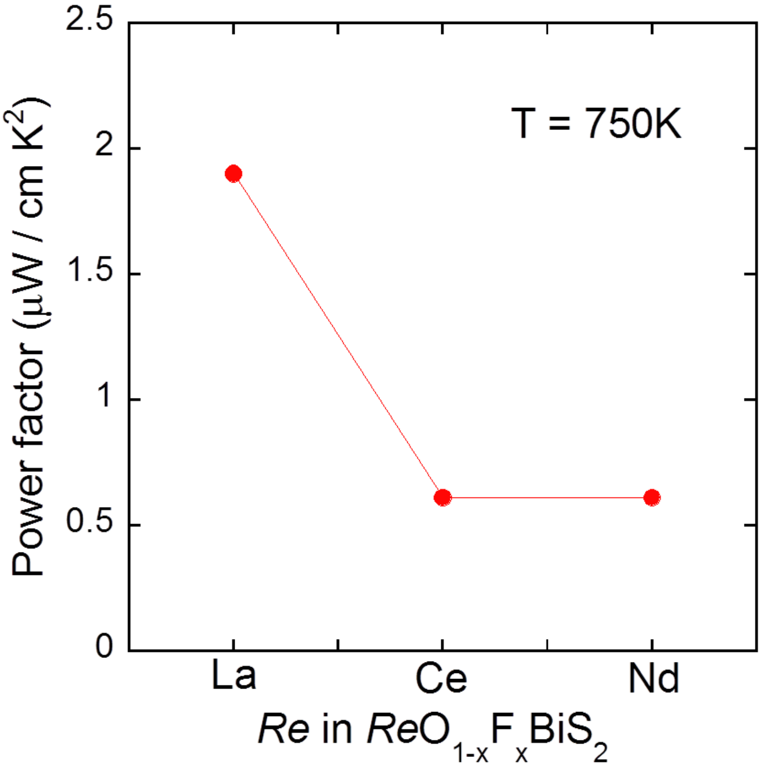


図 3-17　ReO$_{1-x}$F$_x$BiS$_2$(Re = La, Ce, Nd)における PF の最大値の Re 依存性

第 4 章

$LaOBiS_{2-x}Se_x$ の合成

及び実験結果

4-1 $LaOBiS_{2-x}Se_x$

第 4 章では、$LaOBiS_2$ の S に Se 置換を試みることで熱電性能の向上を目指す。これは、第 3 章において $LaOBiS_2$ が最も高い熱電性能を示したこと、また、キャリア量の増加による熱電性能の向上が見込めなかったことから、伝導層である BiS_2 層の S を、同族でイオン半径の大きいなる Se に置換することで伝導層における軌道の重なりを広げ、キャリアの移動度を上げることで電気抵抗率の低下、及び熱電性能の向上を目指した。

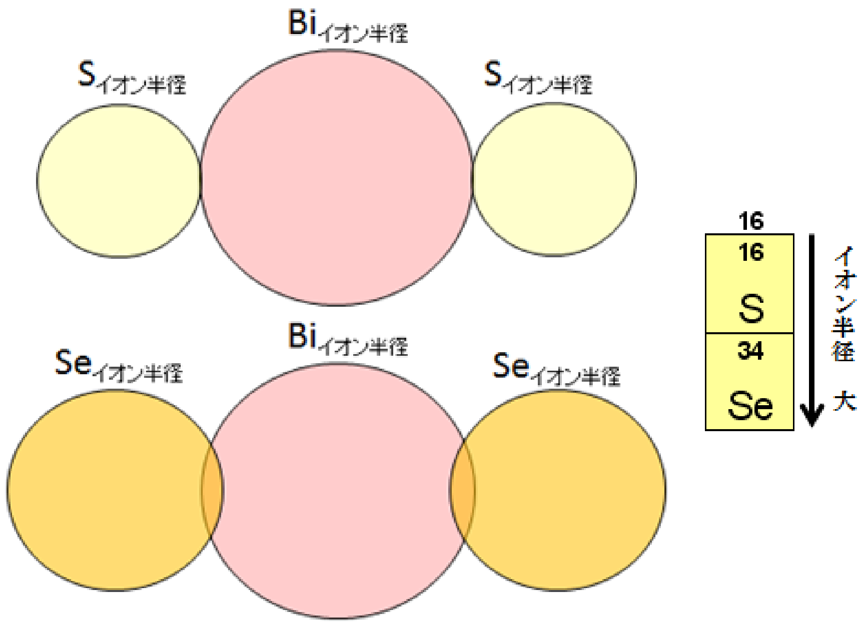


図 4-1　伝導層における Bi-S（上）と Bi-Se（下）の混成軌道のイメージ

4-4-1 試料作製

$LaOBiS_2$ の S に Se を置換した $LaOBiS_{2-x}Se_x$ は、合成された先行研究が無い新物質であったため、まず始めに合成方法について記述する。前章までの試料同様、$LaOBiS_{2-x}Se_x$ は固相反応法により合成し、仮焼と本焼を行うことで多結晶体試料を作製した。しかし、Se を置換することで焼結温度に変化が生じると思われるため、700℃と800℃でそれぞれ焼成した２パターンの試料を作製した。

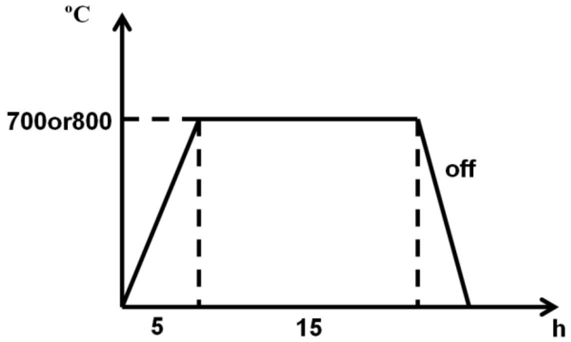


図 4-2　$LaOBiS_{2-x}Se_x$ の焼成温度シーケンス

次に、表 4-1 に $LaOBiS_{2-x}Se_x$ の作製に使用した原料を示す。

表 4-1　作製に使用した原料

原料（純度）および混合比率							
x	組成式	La_2O_3(99.9%)	Bi_2S_3	Bi_2Se_3	La_2S_3(99.9%)	$LaSe_2$	Bi(99.999%)
0.2	$LaOBiS_{1.8}Se_{0.2}$	0.2497	0.5122	0.1003	0.1433		
0.6	$LaOBiS_{1.4}Se_{0.6}$	0.2386	0.3388	0.2877	0.1369		
0.8	$LaOBiS_{1.2}Se_{0.8}$	0.2336	0.2579	0.3755	0.1341		
1.0	LaOBiSSe	0.2291	0.1808	0.4605	0.1315		
1.5	$LaOBiS_{0.5}Se_{1.5}$	0.2306	0.1819	0.3862		0.1542	0.0493
2.0	$LaOBiSe_2$	0.2194		0.5879		0.1467	0.0469

ここで、前章までの試料同様、原料は全て株式会社高純度化学研究所の製品を使用し、$LaSe_2$ は株式会社高純度化学研究所製の La(99.9%)と Se(99.99%)から自作した。

4-4-2 構造解析

図 4-3 に、700℃と800℃で焼成した $LaOBiS_{2-x}Se_x$ と $LaOBiS_2$ の粉末 X 線回折結果の比較を示す。700℃で焼成した試料は、$LaOBiS_2$ と同じ $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$（正方晶、P4/nmm 空間群）の結晶構造であることを示すミラー指数が求められた。しかし、800℃で焼成した試料は不純物が多く、同相の結晶構造は検出されなかった。よって、この系は700℃で焼成することが適していると示された。

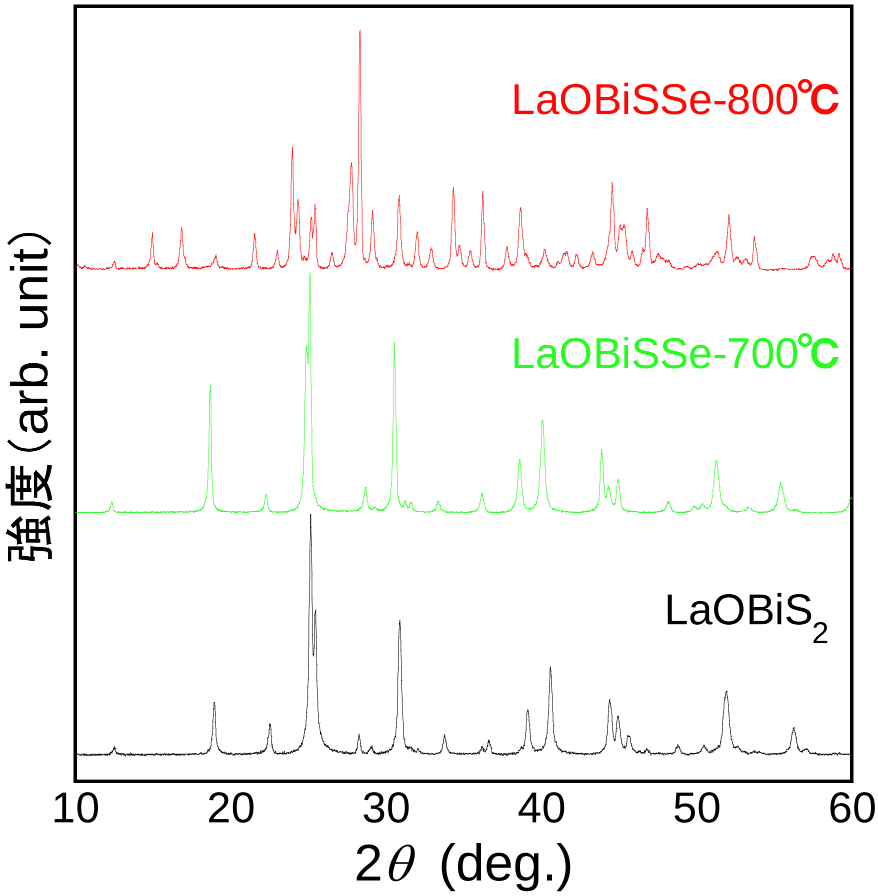


図 4-3　LaOBiSSe（700℃, 800℃）と $LaOBiS_2$ の粉末 X 線回折結果の比較

次に、図 4-4 に $LaOBiS_{2-x}Se_x$（x = 0 ~ 1.0）の粉末 X 線回折結果の比較を示す。全ての試料を700℃で焼成した。また x ＞ 1.0 の試料は合成することが出来なかった。全ての観測パターンにおいて $\mathit{Re}O_{1-x}F_xBiS_2$（正方晶、P4/nmm 空間群）の結晶構造であることを示すミラー指数が求められた。x = 1.0 のピーク上に示した数字がミラー指数である。図中に＊で示した$2\theta = 28°$付近のピークは、酸化物 La_2O_2S に由来するピークであった。

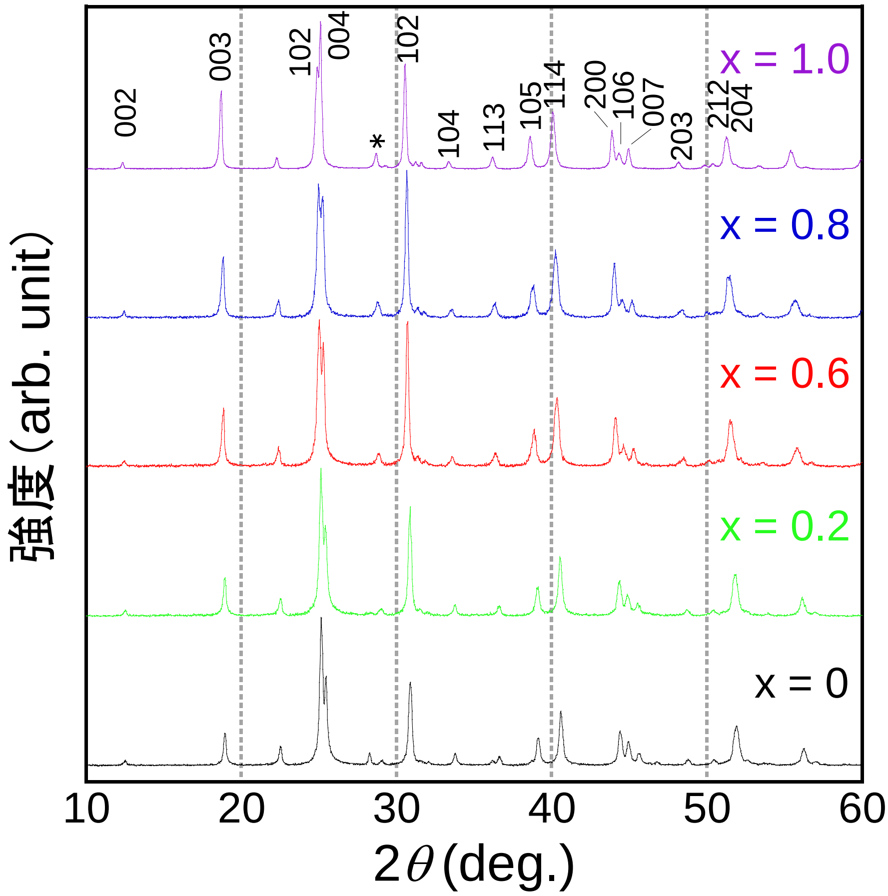


図 4-4　LaOBiS$_{2-x}$Se$_x$（x = 0 ~ 1.0）の粉末 X 線回折結果

次に、得られた X 線回折結果から、格子定数を決定する。格子定数aとcは、それぞれ(200)と(004)のピークから求めた。図 4-5 に $LaOBiS_{2-x}Se_x$ (x = 0 ~ 1.0)の格子定数の Se 置換量依存性を示す。

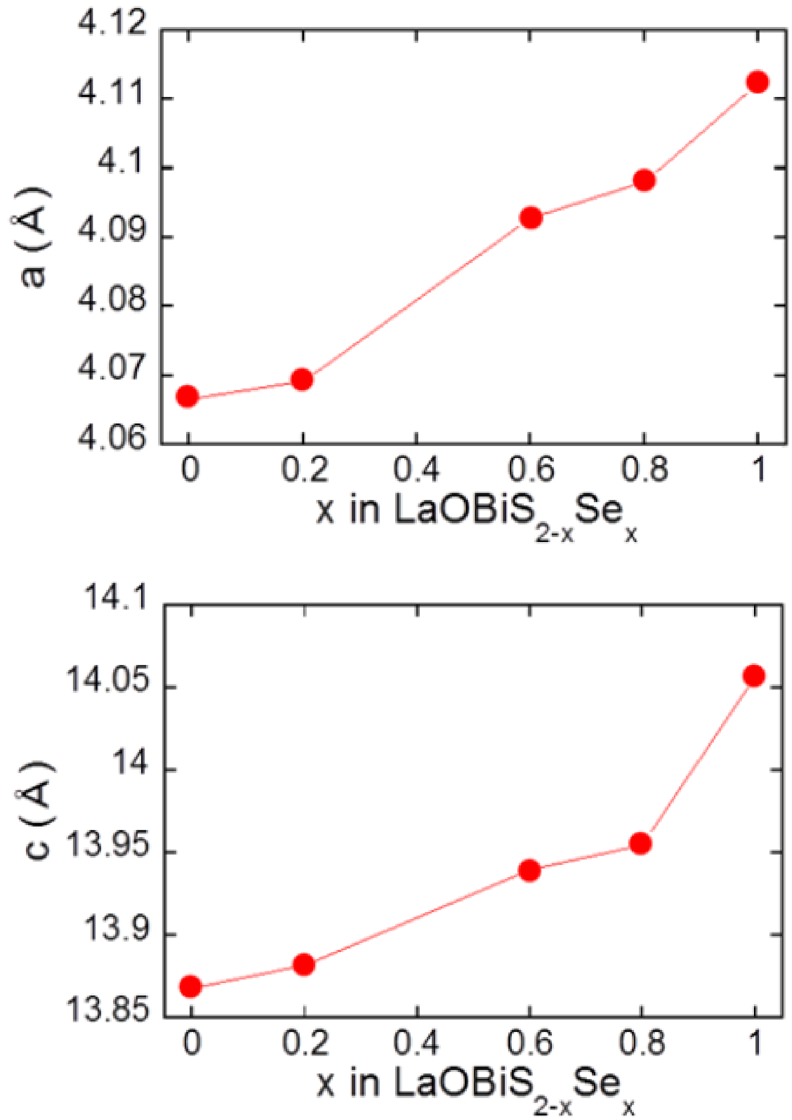


図 4-5　$LaOBiS_{2-x}Se_x$ (x = 0 ~ 1.0)の格子定数a、cの Se 置換量依存性

図 4-5 より、a軸及びc軸も Se 置換量の増加と共に増加する傾向が見られ、$ReO_{1-x}F_xBiS_2$ に対する F 置換量依存性とは異なった結果が得られた。また、a軸長の増加率の方がc軸長の増加率より大きいことが示された。

4-4-3 物性測定

次に、ZEM を用いて $LaOBiS_{2-x}Se_x$ の電気抵抗率、ゼーベック係数及び出力因子（Power Factor PF）を測定した。ZEM における測定は、すべて室温（≅ 300K）から 750K まで行った。図 4-6 に $LaOBiS_{2-x}Se_x$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。すべての試料において、温度上昇に伴い電気抵抗率が増加する傾向を示したが、$x = 0.2$ において $T \geq 700K$ でやや電気抵抗率が減少傾向を示している。また、Se 置換量の増加に伴い $LaOBiS_{2-x}Se_x$ の抵抗率が系統的に減少していくことから、Se 置換によりこの物質はより金属化していくのではないかと考えられる。

図 4-7 に $LaOBiS_{2-x}Se_x$ のゼーベック係数の温度依存性を示す。すべての試料において、ゼーベック係数の符号が負になっていることから、$LaOBiS_{2-x}Se_x$ も n 型の性質を示していることがわかる。また、すべての試料において温度上昇に伴いゼーベック係数は増加傾向にあるということがわかった。

図 4-8 に電気抵抗率とゼーベック係数から得られた $LaOBiS_{2-x}Se_x$ の出力因子（Power Factor PF）の温度依存性を示す。$x = 0.2, 0.6$ の試料において、PF は 500K 以上でほぼ一定かやや減少傾向であることがわかった。 $x \geq 0.8$ の試料では、PF は温度上昇に伴い増加する傾向を示した。最も高い PF の値を示したのは、750K における $x = 0.8$ 試料の $4.5 \mu W/cmK^2$ であり、この値は前章で最も高い PF を示した $LaOBiS_2$ の約 2 倍以上の値であり、Se 置換により熱電性能が大幅に向上することが示された。

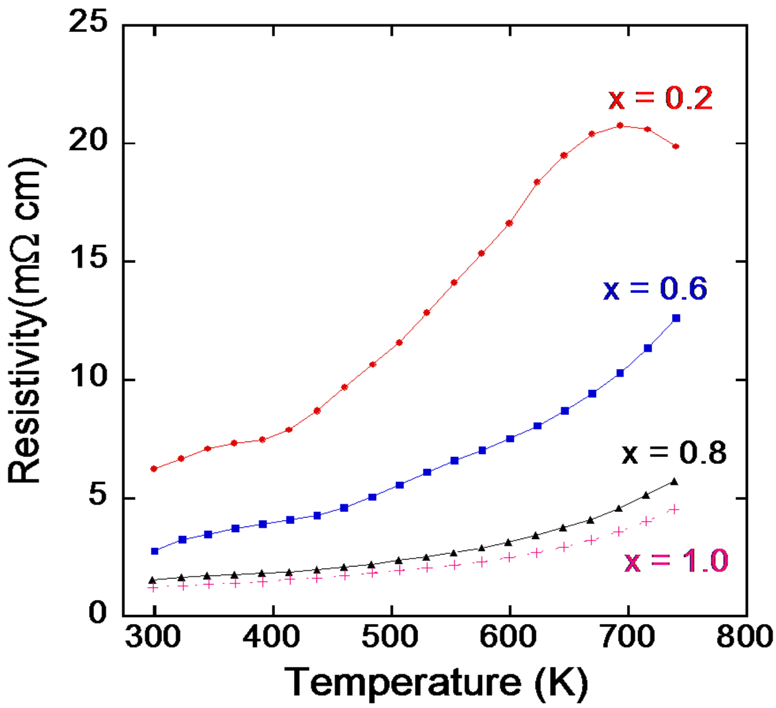


図 4-6　$LaOBiS_{2-x}Se_x$ ($x = 0.2 \sim 1.0$)の電気抵抗率の温度依存性

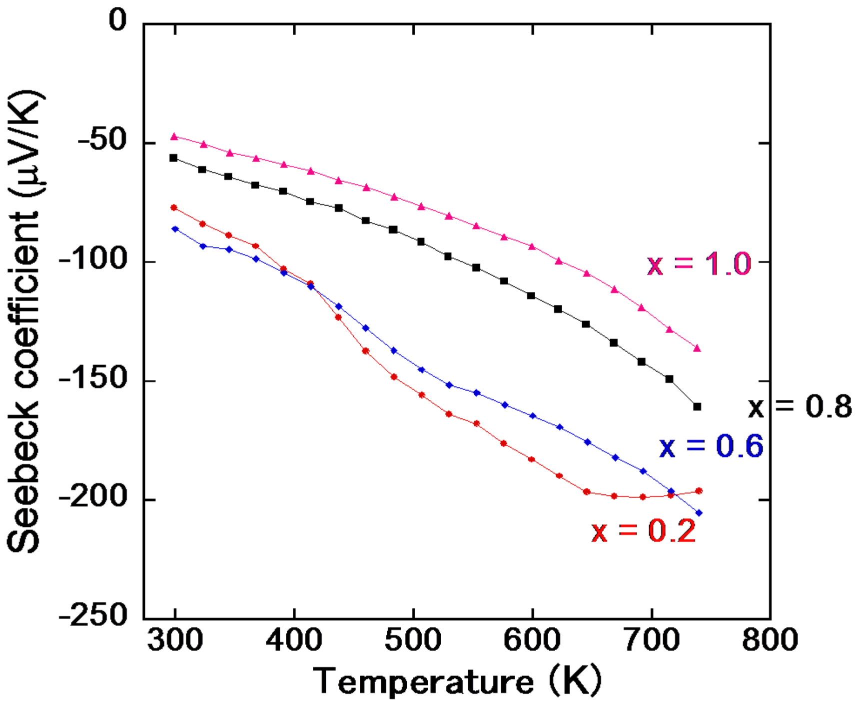


図 4-7　 $LaOBiS_{2-x}Se_x$ (x = 0.2 ~ 1.0)のゼーベック係数の温度依存性

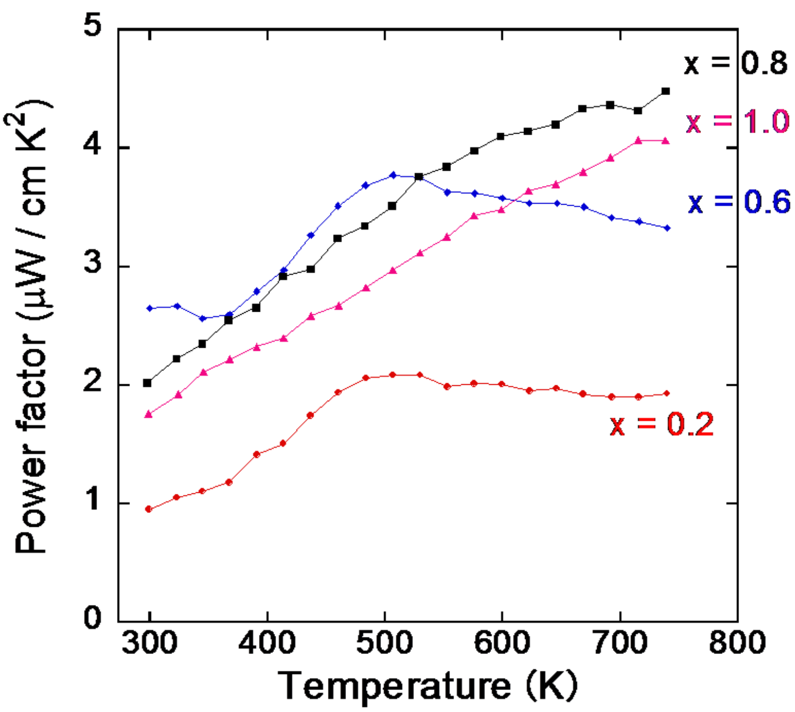


図 4-8　 $LaOBiS_{2-x}Se_x$ (x = 0.2 ~ 1.0)の Power Factor の温度依存性

最後にZTを算出するために、定常法を用いて熱伝導率を測定した。測定器の問題から、測定は室温～670K 付近まで行った。図 4-9 に $LaOBiS_2$ 及び LaOBiSSe の熱伝導率の温度依存性を示す。両試料とも、熱伝導率は温度依存性を示さず、S と Se の比率にも大きく依存しないことが示された。

固体中の熱伝導率κ_{total}は、フォノンの寄与κ_pとキャリアからの寄与κ_eの和、

$$\kappa_{total} = \kappa_p + \kappa_e \tag{4-1}$$

となる。今回の結果から S より重元素である Se を部分置換させることで格子熱伝導率は低下したと考えられるが、その分キャリアの熱伝導率は上がり相殺したことで部分置換による熱伝導率の変化は見られなかったと考えられる。よって室温付近での平均値 $2\mathrm{Wm^{-1}\,K^{-1}}$ を $LaOBiS_{2-x}Se_x$ (x = 0 ~ 1.0)における室温以上の熱伝導率の値とし、ZTを算出する。

図 4-10 に $LaOBiS_{2-x}Se_x$ の無次元性能指数 ZT を示す。全ての試料において、温度上昇に伴いZTは増加する傾向を示した。最も高い値を示したのは、750K における$ZT \simeq 0.17$であった。

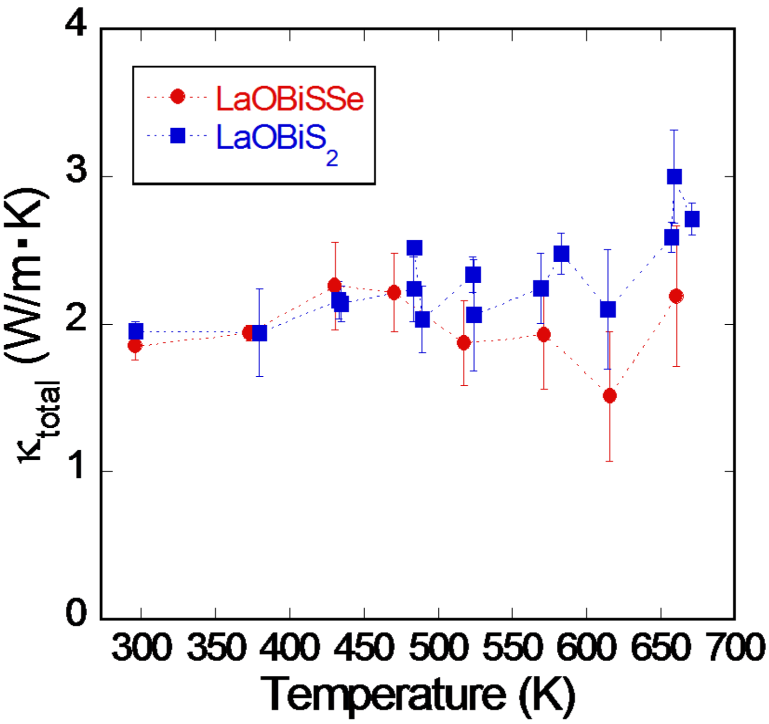


図 4-9　$LaOBiS_2$ 及び LaOBiSSe の熱伝導率の温度依存性

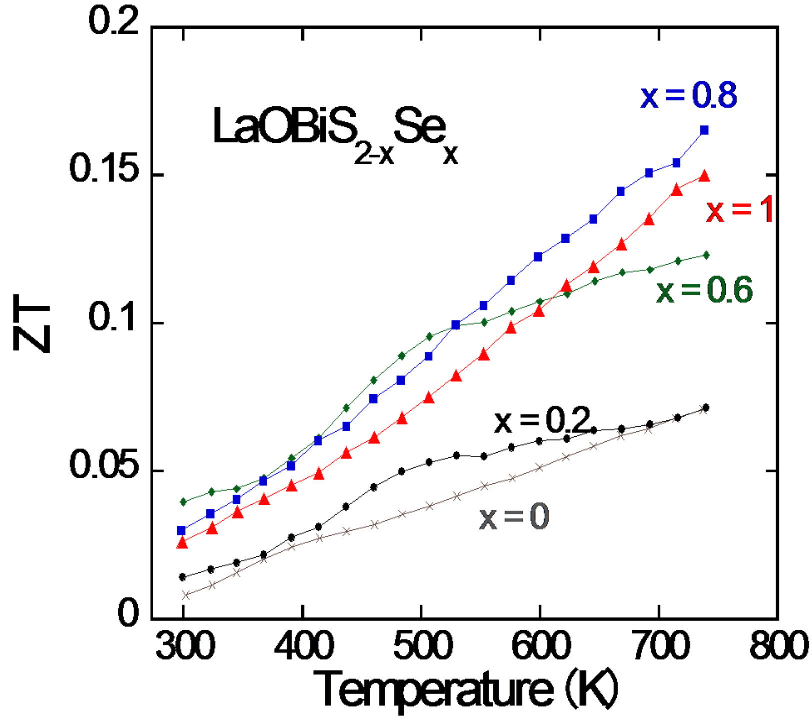


図 4-10　LaOBi$S_{2-x}$$Se_x$ (x = 0 ~ 1.0)の無次元性能指数*ZT*の温度依存性

以上の結果から、Se 置換により熱電性能の大幅な向上が示され、$ZT \simeq 0.17$という比較的大きな無次元性能指数を得ることができた。図 4-5 における格子定数aの Se 置換量依存性と図 4-8 における PF の温度依存性の比較からは、この系においてもa軸長が大きくなる方が熱電性能は大きくなるといえる。しかし、図 4-6 より Se 置換量の増加に伴い電気抵抗率は低下していることから、結晶構造におけるa軸の長さは大きくなりながらも、図 4-1 で示したような伝導層における Bi と Se の軌道の重なりが Bi と S の軌道の重なりより大きくなっていることが予想される。ただ、第 3 章ではa軸長が小さくなるブロック層の選択では熱電性能が低下する傾向が示されたことから、軸長の大小だけでは BiS_2 系層状化合物における電子状態、及び熱電性能を直接は評価できないことが示された。

第 5 章

結論と今後の研究指針

5-1 本研究のまとめ

本研究では、BiS_2 系層状化合物における新規熱電変換物質の探索を目標とし、$Re O_{1-x}F_xBiS_2$（Re = La, Ce, Nd）及び $LaOBiS_{2-x}Se_x$ を、元素置換やキャリアドーピングによって電子状態を制御することで高い熱電性能の発現を目指した。以下に結果をまとめる。

5-1-1 $Re O_{1-x}F_xBiS_2$

(1) $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ は F 置換によりキャリアをドープすると、電気抵抗率は減少するものの、ゼーベック係数も減少してしまうため全体として PF の値は減少した。最も高い PF の値は、x = 0 試料の 750K における 1.9μW/cmK^2 であった。

(2) $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ においては、F 置換によるキャリアドープによって熱電性能の大きな変化は見られなかった。最も高い PF の値は、x = 0.25 試料の 750K における 0.61μW/cmK^2 であった。

(3) $NdO_{1-x}F_xBiS_2$ においては、ノンドープである x = 0 の試料を作製することが出来なかった。F 置換量増加に伴い、電気抵抗が増加するがゼーベック係数は変化しないことから、熱電性能は低下した。最も高い PF の値は、x = 0.25 試料の 750K における 0.61μW/cmK^2 で、これは $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ における最大値とほぼ同じ値だった。

(4) $Re O_{1-x}F_xBiS_2$ で最も高い熱電性能を示したのはノンドープ試料である $LaOBiS_2$ であったことから、この系は Re = La が最適であること、また F 置換によるキャリアドープは適さないと結論付けた。

5-1-2 $LaOBiS_{2-x}Se_x$

(1) $LaOBiS_2$ に Se を置換した $LaOBiS_{2-x}Se_x$ は、$Re O_{1-x}F_xBiS_2$ より高い熱電性能を示した。最も高い PF の値は、750K における x = 0.8 試料の 4.5μW/cmK^2 であり、この値は $LaOBiS_2$ の約 2 倍以上の値であった。また、室温付近での平均値 2Wm^{-1}K^{-1} を $LaOBiS_{2-x}Se_x$ における室温以上の熱伝導率の値とし、$LaOBiS_{1.2}Se_{0.8}$ において $ZT \simeq 0.17$ という比較的高い値が得られたことから、BiS_2 系層状化合物における熱電変換材料の可能性を示すことができた。

5-2 今後の BiS_2 系熱電変換物質設計の研究指針

第 3 章の結果から、α軸長が大きくなる Re を選択することで $ReO_{1-x}F_xBiS_2$（Re = La, Ce, Nd)は半導体化し熱電性能が向上したことから、よりα軸長が大きくなるブロック層を有する $SrFBiS_2$ 及び $SrFBiS_{2-x}Se_x$ の合成、及び熱電性能の評価を試みる。しかし、第 4 章の結果から、軸長の大小だけでは熱電性能を直接考察することは難しいことがわかる。よって、今後はホール効果測定等により Se 置換によってどのパラメータが熱電性能の向上に寄与しているかを解明することが求められる。

また、Wiedemann Franz 則によると、電気伝導率σと熱伝導率の電子寄与κ_eの間に、

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = LT \tag{5-1}$$

の関係がある。よって、無次元性能指数 ZT は、

$$\begin{aligned} ZT &= \frac{S^2\sigma}{\kappa}T = \frac{S^2\sigma}{\kappa_e + \kappa_L}T \\ &= \frac{S^2}{L + \frac{\kappa_L}{\sigma T}} \end{aligned} \tag{5-2}$$

と表される。電気伝導率σは、

$$\sigma = ne\mu \tag{5-3}$$

であるから、これを式(5-2)に代入すると、

$$\begin{aligned} ZT &= \frac{S^2}{L + \frac{\kappa_L}{ne\mu T}} \\ &= \frac{S^2}{L + \frac{1}{B}f(T)} \end{aligned} \tag{5-4}$$

が得られ、物質固有の物性をまとめたパラメータ B と温度の関数$f(T)$として書き換えることができる。また、キャリア濃度nと有効質量m^*は

$$n \propto {m^*}^{3/2} \tag{5-5}$$

の関係があるため、

$$B \propto {m^*}^{3/2}\frac{\mu}{\kappa_L} \tag{5-6}$$

とあらわすことができる。このパラメータ B は B 因子と呼ばれ、この因子に対して無次元性能指数 ZT が増加関数であることから多きい B 因子の値を持つ物質の設計が求められる。また、式(5-6)の右辺に比例する、

$$U = \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} \tag{5-6}$$

は重みつきキャリア移動度Uと呼ばれ、半導体物質群で比較した場合、陽性原子と陰性原子

の平均電気陰性度差が小さく共有結合性が高いほどこの重みつきキャリア移動度Uは高い傾向にあることがわかっている[17]。Bi の平均電気陰性度は 2.02 であり、S と Se はそれぞれ 2.58 と 2.55 であることから、$\mathrm{BiS_2}$ 系層状化合物においても Se 置換により伝導層の重みつきキャリア移動度Uが大きくなることで高い熱電性能が得られた可能性も考えられる。したがって、伝導層の Bi サイトへの Sb 置換や、S サイトへの Te 置換をした $Re\mathrm{OBi}_{1-x}\mathrm{Sb}_x\mathrm{S}_{2-y}\mathrm{Te}_y$ のように、さらに伝導層の平均電気陰性度差が小さくなるような元素置換も $\mathrm{BiS_2}$ 系層状化合物の熱電性能の向上する可能性があることから、これらの物質の合成、及び熱電性能の評価を今後の研究指針とする。

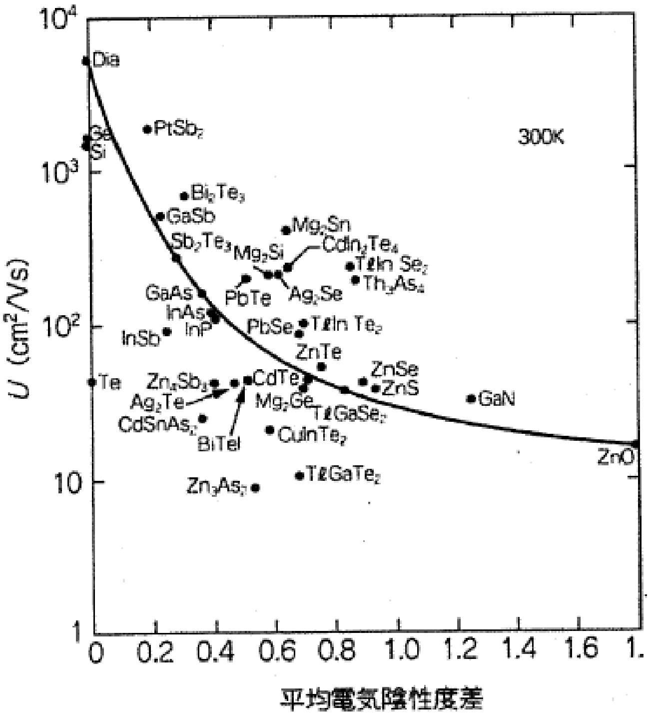


図 5-1　重みつきキャリア移動度Uと平均電気陰性度差の関係

参照文献

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

[2] H. J. Goldsmid, proc. Phys. Soc. London 71, 633 (1958).

[3] S. K. Mishra, S Satpathy and O. Jepsen J. Phys. Condens. Matter. 9 (1997) 461-470.

[4] S. V. Eremeev et al., Nature Commun. 3, 635 (2012).

[5] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, 12685(R) (1997).

[6] I. Terasaki, 日本結晶学会誌, 46, 27 (2004).

[7] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura: Jpn. J.Appl. Phys. 40 (2001), 4644-4647.

[8] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T.Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka: Jpn. J.Appl. Phys., 39 (2000), L1127-L1129.

[9] R. Funahashi and I. Matsubara: Appl. Phys. Lett. 79(2001), 362-364.

[10] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 47, 12727-31(1993).

[11] N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals, (Clarendon Press, Oxford, 1936).

[12] K. Takahara, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh and I. Terasaki, Phys. Rev. B, 61, 12551-55(2000).

[13] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura, Phys. Rev. B 86, 220510(R) (2012).

[14] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 114725 (2012).

[15] B. Li, Z. W. Xing and G. Q. Huang, 2013 *EPL* 101 47002

[16] K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, Physics Procedia 45 (2013) 21 – 24

[17] G. A. Slack, “New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling”, in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D. M. Rowe, CRC Press (1995) pp. 407-40

[18] S. Demura, Y. Mizuguchi, K. Deguchi, H. Okazaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Ozaki, H. Fujihisa, Y. Gotoh, O. Miura, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 033708 (2013).

[19] J. Xing, S. Li, X. Ding, H. Yang, and H. H. Wen, Phys. Rev. B 86, 214518 (2012)

[20] R. Jha, A. Kumar, S. K. Singh, and V. P. S. Awana, J. Sup. Novel Mag. 26, 499-502 (2013).

[21] D. Yazici, K. Huang, B. D. White, A. H. Chang, A. J. Friedman, and M. B. Maple, Philosophical Mag. 93, 673 (2012).

[22] K. Deguchi, Y. Mizuguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, T. Ozaki, H. Takeya, T. Yamaguchi, O. Miura, and Y. Takano, EPL 101, 17004 (2013).

[23] D. Yazici, K. Huang, B. D. White, I. Jeon, V. W. Burnett, A. J. Friedman, I. K. Lum, M. Nallaiyan, S. Spagna, and M. B. Maple, Phys. Rev. B 87, 174512 (2013).
[24] X. Lin, X. Ni, B. Chen, X. Xu, X. Yang, J. Dai, Y. Li, X. Yang, Y. Luo, Q. Tao, G. Cao, and Z. Xu, Phys. Rev. B 87, 020504(R) (2013).
[25] A. Omachi, J. kajitani, T. Hiroi, O. Miura and Y. Mizuguchi, J. Appl. Phys. 115, 083909 (2014)
[26] H. J. Goldsmid, *Applications of Thermoelectricity*, Butler and Tanner: London, 1960.
[27] P. Kubelka, F. Z. Munk, *Tech. Phys.* 12, 593–601 (1931).
[28] I. Pallecchi, G. Lamura, M. Putti, J. Kajitani, Y. Mizuguchi, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, Phys. Rev. B 89, 214513 (2014).
[29] J. Kajitani, T. Hiroi, A. Omachi, O. Miura, Y. Mizuguchi, arXiv:1408.2625.
[30] 大瀧 倫卓：熱-電気直接エネルギー変換のための酸化物熱電材料
[31] 独立行政法人 物質・材料研究機構：NanotechJapan Bulletin Vol. 6, No. 3, 2013
[32] (社)日本セラミックス協会・日本熱電学会：環境調和型新素材シリーズ 「熱電変換材料」日刊工業新聞社

本研究に関する発表

"High-temperature thermoelectric properties of novel layered bismuth-sulfide $LaO_{1-x}F_xBiS_2$" A. Omachi, J. Kajitani, T. Hiroi, O. Miura, Y. Mizuguchi, J. Appl. Phys. 115, 083909 (2014);

"Enhancement of thermoelectric properties by Se substitution in layered bismuth-chalcogenide $LaOBiS_{2-x}Se_x$" Yoshikazu Mizuguchi, Atsushi Omachi, Yosuke Goto, Yoichi Kamihara,Masanori Matoba[2], Takafumi Hiroi, Joe Kajitani and Osuke Miura J. Appl. Phys. 116, 163915 (2014);

謝辞

本論文は、筆者が首都大学東京大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。

同専攻准教授、三浦大介先生、並びに、同専攻助教、水口佳一先生には、指導教官として本研究の実施の機会を与えて戴き、その遂行にあたって終始、ご指導を戴いた。ここに深謝の意を表する。また、同専攻教授、須原理彦先生、並びに、同専攻准教授、中村成志先生には、副査としてご助言を戴いた。ここに感謝の意を表する。

本研究では、慶應義塾大学理工学部物理情報工学科の神原陽一准教授、並びに、同研究グループ、博士後期課程の後藤陽介氏に、熱伝導測定を行なって戴いた。ここに謝意を表する。

最後に、超伝導応用工学研究室の同志であり、研究遂行にあたって、多数のご助言を戴いた博士後期課程の井澤宏輝氏、また、BiS_2系層状化合物の研究及び輪講でともに精進した博士前期課程の梶谷文氏、同課程の廣井貴史氏、そして、研究室の普段の生活でご助言、ご指導を戴いた同課程の久保隼人氏、松浦優也氏に深謝の意を表すとともに、学士課程4年から3年間にわたって、ご指導を戴いた三浦大介准教授、水口佳一助教に、改めて心より深謝の意を表す。