

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14801

研究課題名(和文)熱電機能改善に向けた高熱抵抗発現添加元素の放射光局所歪み解析と探索

研究課題名(英文) Analysis of a local distortion around dopant inducing a high thermal resistance of thermoelectric materials based on the synchrotron radiation

研究代表者

木村 耕治 (Kimura, Koji)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20772875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：重元素ドーピングは、熱を直接電気に変換できる熱電材料の性能向上に広く用いられている。特に、ドーピングは熱電材料の性能指数に比例する熱抵抗を効果的に向上させる。

本研究では、その機構を、TaをドーピングしたFe<sub>2</sub>VAlヘイスラー型熱電材料を対象に、放射光X線を用いて詳しく調べた。その結果、Taに由来する共鳴モードと呼ばれる振動が観測され、Taの熱振動挙動は母材元素とは著しく異なることが明らかになった。このドーパント特有の熱振動が、熱伝導を担うフォノンの伝搬を阻害し、熱抵抗の上昇に寄与していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電材料は、廃熱を直接電気に変換できることから、エネルギー問題解決のキーとなる材料の一つである。熱電変換効率向上のために元素ドーピングがこれまで多くなされてきたが、本研究では新たに、ドーピングした元素の振動状態に着目した性能向上効果を示唆することが出来た。これは、新しい材料設計戦略の基礎となる成果であり、ドーパントの種類や量を従来とは異なった観点から最適化することにつながると期待される。

研究成果の概要(英文)： Heavy element doping is a widely adopted strategy to improve a performance of thermoelectric materials, which can directly convert heat into electricity. In particular, the doping effectively enhances the thermal resistance, which is proportional to the figure of merit of thermoelectric materials.

In this study, the underlying mechanism was investigated in detail by using synchrotron radiation for the Fe<sub>2</sub>VAl Heusler type thermoelectric material doped with a heavy element of Ta. We observed the so-called resonant mode originating from the Ta doping, and found that the thermal vibration of Ta is remarkably different from that of the matrix element. This difference disturbs the propagation of the phonons, the carrier of the heat, and consequently should contribute to the enhancement of the thermal resistance.

研究分野：X線物理学

キーワード：熱電材料 フォノン 放射光X線 蛍光X線ホログラフィー X線非弾性散乱

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

重元素ドーピングは、熱電材料の性能向上に広く用いられている手法である。熱電材料の性能は、無次元性能指数  $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$  で表される。ここで、 $T$  は温度、 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率である。従って、性能向上には低い熱伝導率が求められる。 $\kappa$  は電子の成分  $\kappa_e$  と格子の成分  $\kappa_{ph}$  に分けられるが、多くの場合、重元素ドーピングによって、格子の成分  $\kappa_{ph}$  が大きく低減する。

元素ドーピングによる  $\kappa_{ph}$  低減は、従来、Klemens の摂動論によって、記述されてきた。この理論は、ドーパントを静的な格子欠陥と見なして、熱伝導を担うフォノンが散乱される効果を取り扱っている。一方で、最近では、カゴ状物質や FeSi などの熱電材料において、ドーパント自身の振動運動が  $\kappa_{ph}$  に及ぼす影響が議論されるようになり、 $\kappa_{ph}$  を効果的に抑制する欠陥の動的な効果が注目されている。それ故、ドーパントのダイナミクスを詳しく調べることで、 $\kappa_{ph}$  低減の新たな機構の発見や材料設計指針の提言へとつながる可能性がある。

Fe<sub>2</sub>VAl ホイスラー型熱電材料は、元素ドーピングが  $\kappa_{ph}$  に及ぼす影響を調べる上で、適した物質である。まず、これまで、様々な元素がドーピングされていることから、ドーパントの種類や濃度に関して系統的な研究が可能である。さらに、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> やスクッテルダイト、クラスレート化合物など他の熱電材料と比較して結晶構造が極めてシンプルであることから、元素ドーピングに関してより精緻な議論が可能である。

元素ドーピング効果に関する微視的理解を得る上で、ドーパントまわりの局所構造の情報は、有用である。この情報は、X 線吸収微細構造(XAFS)測定や蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)によって得ることが出来る。特に、これらの手法はドーパントの熱振動に敏感である。XAFS は、広く用いられている手法であり、熱振動は Debye-Waller ファクターによって定量評価可能である。一方、XFH は比較的新しい手法である。この手法は、ドーパントまわりの 3 次元の原子配列を特別なモデルなしに可視化できる手法である。得られた原子像の形状や、強度は原子位置の揺らぎを強く反映しており、熱振動の評価が可能である。XFH は XAFS と比較して空間分解能が劣るが、3 次元的に 1 nm 程度の広い領域の局所構造を与える点に優位性がある。従って、両手法を組み合わせることで、詳細な局所構造解析が可能である。

さらに、元素ドーピングが、熱伝導を担う格子振動に与える影響も調べるのが有用である。格子振動の詳細は、X 線非弾性散乱(IXS)によって、調べることが可能である。IXS は、フォノンの分散係数を与える手法であり、これまで、様々な熱電材料に適用されてきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、Fe<sub>2</sub>(V<sub>0.95</sub>Ta<sub>0.05</sub>)Al を対象に、XAFS、XFH、IXS 実験を実施し、ドーパントである Ta と置換元の V との熱振動挙動の違いを明らかにすることを目的とする。Fe<sub>2</sub>(V<sub>0.95</sub>Ta<sub>0.05</sub>)Al は、ノンドーピングの試料と比較して約 45% の  $\kappa_{ph}$  低減が報告されている系である。XAFS 測定、XFH 測定により得られる Ta まわりの局所構造情報と IXS 測定で得られる Ta 由来の振動モードの情報を総合して、 $\kappa_{ph}$  低減機構について議論する。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 単結晶試料の育成

Fe<sub>2</sub>(V<sub>0.95</sub>Ta<sub>0.05</sub>)Al のインゴットはアーク溶解によって合成し、真空炉内で規則化焼鈍を行った。XFH 測定、IXS 測定で必要となる単結晶は、合成したインゴットをトリアーク炉に入れて、チョクラスキー法によって育成した。育成した単結晶は直径約 7 mm のサイズであった。ラウエ測定を行ったところ、明瞭な斑点のパターンが観測され質の高い単結晶が得られたことが確認された。結晶方位の確認も行い、(100)面に沿ってカットを行った。XAFS 測定で必要となる粉末試料も、インゴットを粉砕しボロンナイトライドと混合してペレット状に整形して準備した。

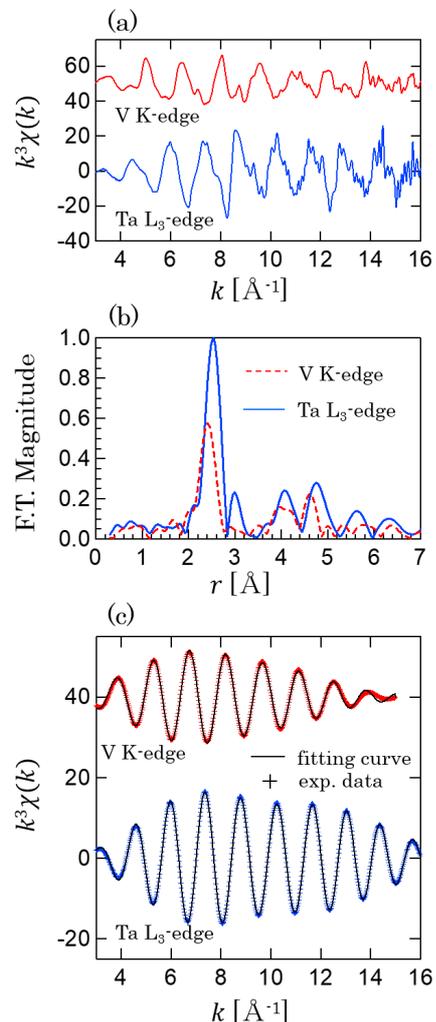


図 1(a) V-K 端、Ta- $L_3$  端の EXAFS 振動  $k^3\chi(k)$  及び (b) フーリエ変換強度。 (c) (b) を逆フーリエ変換して得られたカーブ及びフィッティング曲線。

### 3.2 放射光 X 線による元素ドーブ効果解析

XAFS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL01B2 で実施した。入射 X 線のエネルギーは、V の K 吸収端(5.465 keV)と Ta の  $L_3$  吸収端(9.881 keV)付近の、5.4 keV から 6.4 keV 及び 9.8 keV から 10.8 keV の範囲で変化させた。V の K 吸収端のスペクトルは透過法で、Ta の  $L_3$  吸収端のスペクトルは蛍光法で記録した。

XFH 測定は、SPring-8 の BL13XU およびフォトンファクトリーの BL6C で実施した。入射 X 線のエネルギーを 11.9 keV から 14.4 keV の範囲で 0.5 keV 刻みで変化させて、V の  $K\alpha$  線及び Ta の  $L\alpha$  線のホログラムを、それぞれシリンドリフト検出器とアバランシェフォトダイオードを用いて記録した。

IXS 測定は、ノンドープの  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  及び Ta ドープの  $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$  を対象に実施した。測定は、SPring-8 の BL35XU で実施した。Si(11 11) 背面反射を用いて、入射エネルギー 21.747 keV に対して約 1.5 meV のエネルギー分解能で実験を行った。(800)及び(600)の  $\Gamma$  点を有する二つのブリルアンゾーンで測定を行い、それぞれ [100] 方向の音響モードと光学モードを検出した。XAFS、XFH、IXS 測定は全て室温で実施した。

## 4. 研究成果

### 4.1 局所構造

図 1(a)(b)に、V の K 吸収端、Ta の  $L_3$  吸収端の EXAFS 振動  $k^3\chi(k)$  及びこれらのフーリエ変換強度を示す。注目すべき点は、Ta-Fe のピーク高さが V-Fe よりも約 1.7 倍も大きい点である。さらに、Ta-Al のピークが  $r=2.93$  に観測される一方、V-Al のピークは明瞭でない。図 1(c)に、カーブフィッティングの結果を示す。V の K 吸収端、Ta の  $L_3$  吸収端のカーブは、それぞれ図 1(b) のフーリエ変換強度を  $1.80 < r < 2.88$  及び  $1.80 < r < 2.88$  の範囲で逆フーリエ変換した結果である。カーブフィッティングにおいて、X 線回折に基づいたリートベルト解析の結果を踏まえて Ta は、V サイトに配置した。配位数は周囲の Fe 及び Al に対してそれぞれ 8 及び 6 とした。図 1(c)に示すように、フィッティングカーブは実験結果を良く再現している。得られた V-Fe、Ta-Fe の距離は、それぞれ 2.50、2.55 となった。これは、Ta まわりで Fe の副格子が 0.05 外側に歪んでいることを示している。この歪みは Ta の方が V よりも大きいイオン半径を有することから妥当である。V-Fe と Ta-Fe の相関に関する Debye-Waller 因子は、それぞれ 0.09、0.06 となった。これは、図 1(b)に観測される V-Fe よりも Ta-Fe のピークが高いことを反映している。

図 2(a)(b)に、入射 X 線のエネルギー 12.4 keV で記録した V の  $K\alpha$  線、Ta の  $L\alpha$  線の蛍光 X 線ホログラムを示す。明瞭な定在波線が観測され質の高いデータが得られたことが確認できる。これらのホログラムをフーリエ変換することで V、Ta まわりの原子配列を再構築することが出来る。

図 3(a)に、V まわりの Fe の原子像を示す。丸印は、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の結晶構造から想定される Fe の原子位置を示している。丸印の中に明瞭な原子像が観測される。図 3(b)は、Ta まわりの Fe の原子像である。原子像の位置は、図 3(a)とよく一致している一方、原子像の強度が Ta まわりの方が強いことが分かる。これは、EXAFS 実験の結果とコンシステントである。さらに、強い原子像は Ta まわり 1 nm 以上の広い範囲に渡って観測されることが分かる。

一般に、Debye-Waller 因子や原子像強度は、格子歪み及び熱振動に左右される。格子歪みの効果は、ドーパントまわりで特に強く現れるのが一般的であり、Debye-Waller 因子が大きく、原子像強度が小さくなる。しかし、本結果は逆の挙動を示している。ことから、本結果は V と Ta の熱振動の違いを反映したものと考えられる。Ta は周囲の Fe を追従させつつ振動し、互いの位置関係を維持する傾向にあると考えられる。

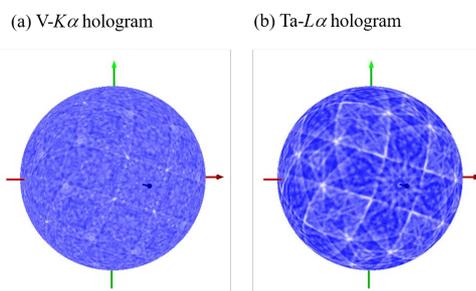


図 2(a)入射 X 線のエネルギー 12.4 keV で記録した(a)V の  $K\alpha$  線、(b)Ta の  $L\alpha$  線の蛍光 X 線ホログラム。

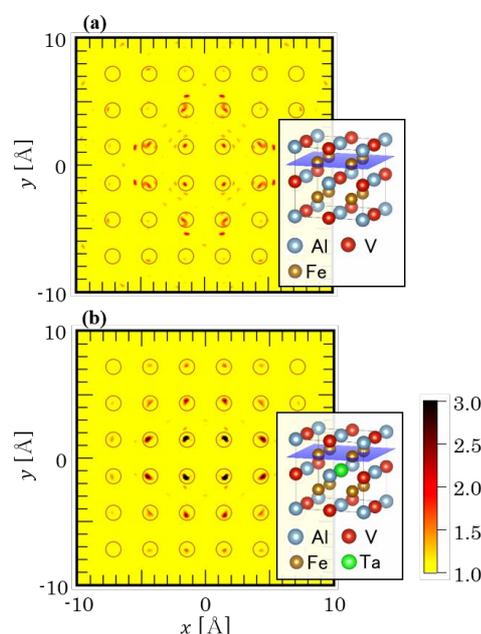


図 3(a)V まわり及び(b)Ta まわりの Fe の原子像。

## 4.2 原子ダイナミクス

図 4(a)(b)に、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  の IXS スペクトルを示す。これらのスペクトルは、横波を観測するのに適した実験配置で測定した。また、(800)及び(600)の  $\Gamma$  点を有する 2 つのブリルアンゾーンを選択した。これらのブリルアンゾーンは、それぞれ、音響モードと光学モードを測定するのに適している。図 4(a)には、上矢印で示すように音響モードが主に観測される。一方、図 4(b)では、音響モードが抑制され、光学モードが 27 meV と 45 meV 付近に観測される。

上述の特徴は、図 4(c)(d) に示す  $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$  の IXS スペクトルにも観測され、全体的な形状は  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  のスペクトルと類似している。しかし、17meV 付近に、ブロードなピークが観測される点が、大きく異なっている。このピークは、何らかの Ta の振動モードであると考えられる。

図 5(a)に IXS スペクトルを減衰調和振動モデルでフィットすることで得られた  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  のフォノン分散を示す。実験は、縦波を測定する配置でも実施しており、対応する分散関係は、色が塗られたシンボルで示している。曲線は  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  の分散関係の計算結果である。実験で得られたフォノン分散は、計算とよく一致していることが見て取れる。

図 5(b)には、 $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$  のフォノン分散を示す。全体的な特徴は、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  と類似しているが、17 meV 付近に  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  には見られない新たなモードが観測される。これは、図 5(b)のブロードなピークに対応しており、Ta の振動に由来していると考えられる。

## 4.3 共鳴モード

結晶中のドーパントの振動に関しては、古くから研究がなされており、特に、重元素をドーブするといわゆる共鳴モードが生じることが知られている。共鳴モードは、重元素のドーパント位置で大きな振幅を有し、そこから離れるにつれてゆっくりと減衰していく振動モードである。このモードの特徴は、軽いドーパントの場合と対照的である。軽いドーパントの場合、ドーパント位置での大きな振幅は、空間的に急速に減衰していく。これに対し、共鳴モードの特徴は、ドーパントの振動は独立して生じているのではなく、周囲の原子を引き連れて振動する点にある。これは、XFH や XAFS に基づいた局所構造解析の結果と定性的に一致しており、共鳴モードを反映したものであると解釈できる。

共鳴モードが  $k_{\text{ph}}$  に及ぼす影響は、いくつかの系で議論されている。中性子非弾性散乱と第一原理計算を組み合わせた研究では、Os ドープ  $\text{FeSi}$  において Os の共鳴モードが音響モードの線幅をブロードにする効果が報告されており、 $k_{\text{ph}}$  の減少に寄与していると考えられる。 $\text{KNO}_2$  ドープ  $\text{KCl}$  では、 $k_{\text{ph}}$  の温度依存性に窪みが現れることが観測されている。この挙動は、共鳴モードを考慮した簡単な振動子モデルで再現されている。これらの結果から、共鳴モードの  $k_{\text{ph}}$  への影響は、一般的に生じることが予測され、 $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$  においても Ta の共鳴モードが  $k_{\text{ph}}$  の減少に

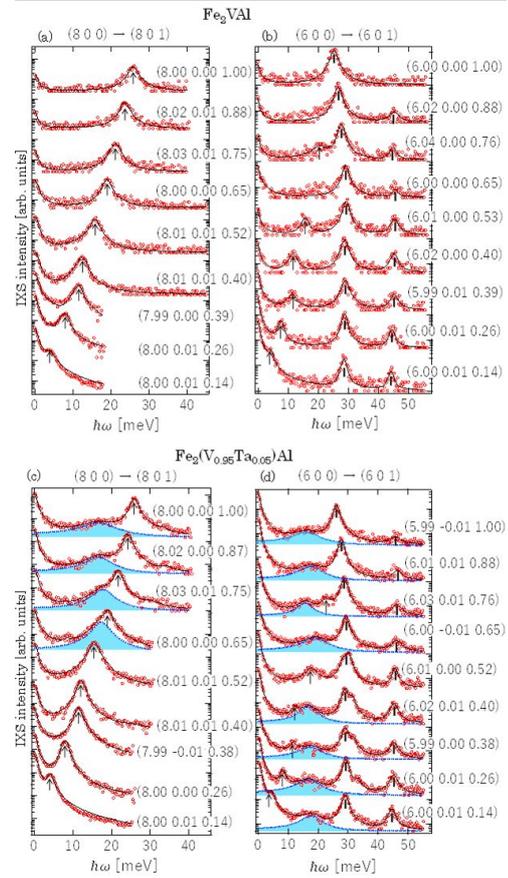


図 4 (a)(800)と(b)(600)の  $\Gamma$  点を有するブリルアンゾーンにおいて測定した  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  の IXS スペクトル。(c)と(d)は、対応する  $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$  の IXS スペクトル。

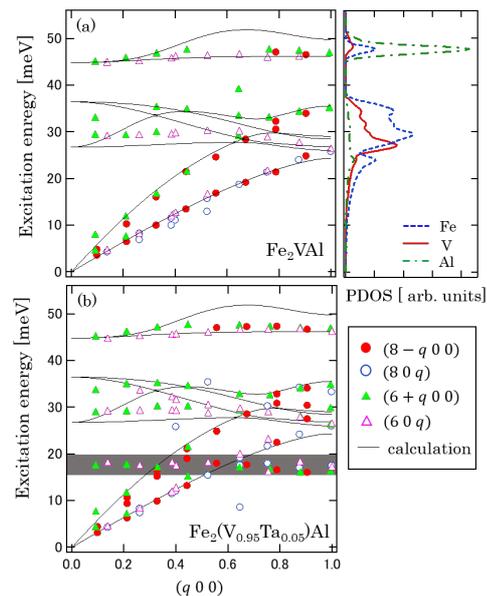


図 5(a) $\text{Fe}_2\text{VAI}$  と(b)  $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$  のフォノン分散。実線は、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  に対する計算結果。右上の図は  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  の部分状態密度である。

寄与していると考えるのは妥当である。

本研究から、XAFS、XFH、IXS は、ドーパントのダイナミクスを調べるのに強力な手法であることが示された。今後、より系統的な測定を行うことにより、共鳴モードが熱伝導度へ与える効果を定量的に評価出来れば、新たな材料設計の指針を提言できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Kimura, K. Yamamoto, K. Hayashi, S. Tsutsui, N. Hapoo, S. Yamazoe, H. Miyazaki, S. Nakagami, J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, T. Matsushita, H. Tajiri, A. K. R. Ang, and Y. Nishino	4. 巻 101
2. 論文標題 Local structure and atomic dynamics in Fe <sub>2</sub> VAl Heusler-type thermoelectric material: The effect of heavy element doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 024302-1 - 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.024302">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.024302</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 K. Kimura, K. Yamamoto, K. Hayashi, J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, N. Haapo, T. Matsushita, H. Tajiri, H. Miyazaki, Y. Nishino
2. 発表標題 X-ray Fluorescence Holographic Study on Ta Doped Fe <sub>2</sub> VAl Thermodynamic Material
3. 学会等名 International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村 耕治
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによる添加元素まわり原子位置揺らぎ解析
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村耕治・山本健太・林好一・J. R. Stellhorn・細川伸也・八方直久・松下智裕・田尻寛男・宮崎秀俊・西野洋一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによるTaドーブFe <sub>2</sub> VAlホイスラー型熱電材料のTaまわり局所構造解析
3. 学会等名 新学術領域「3D活性サイト」第7回成果報告会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本健太・木村耕治・林好一・J. R. Stel lhorn・細川伸也・戎佳宏・尾崎徹・八方直久・田尻寛男・宮崎秀俊・西野洋一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによるTaドーブFe2VAI熱電変換材料の局所構造解析
3. 学会等名 日本金属学会 2017年秋季(第161回)講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村耕治・林好一・山本健太・J. R. Stel lhorn・戎佳宏・八方直久・田尻寛男・尾崎徹・細川伸也・宮崎秀俊・西野洋一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによるFe2VAIホイスラー型熱電材料のドーバントまわり局所構造解析
3. 学会等名 第30回 日本放射光学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村耕治・林好一・山本健太・J. R. Stel lhorn・戎佳宏・八方直久・田尻寛男・尾崎徹・細川伸也・宮崎秀俊・西野洋一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによるTaドーブFe2VAIホイスラー型熱電材料の局所構造解析
3. 学会等名 2016年度 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村耕治
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィー：不純物まわりの原子配列イメージング
3. 学会等名 第28回 格子欠陥フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村耕治・山本健太・林好一・筒井智嗣・山添誠司・宮崎秀俊・中神秀麻・J. R. Stellhorn・細川伸也・松下智裕・田尻寛男・A. K. R. Ang・西野洋一
2. 発表標題 放射光X線を用いたTaドーブFe <sub>2</sub> VAlホイスラー型熱電材料のフォノン及び局所構造解析
3. 学会等名 第16回 日本熱電学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村耕治
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによる構造・機能材料の元素選択局所構造解析
3. 学会等名 第33回 日本放射光学会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中神秀麻・木村耕治・筒井智嗣・宮崎秀俊・林好一・西野洋一
2. 発表標題 放射光 X 線を用いたホイスラー 型Fe <sub>2</sub> VAl 基熱電材料のフォノ ン分散におけるTa 置換効果
3. 学会等名 第16回 日本熱電学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="http://structure.web.nitech.ac.jp/">http://structure.web.nitech.ac.jp/</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----