

Al-Cu-Ir 系近似結晶の熱電特性

北原 功^{1,2,*} 高際 良樹^{1,3} 木村 薫^{1,2}

¹東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

²産総研・東大先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリー

³物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 6 (2018), pp. 188-196

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Thermoelectric Properties of Quasicrystalline Approximant in Al-Cu-Ir System

Koichi Kitahara^{1,2,*}, Yoshiki Takagiwa^{1,3} and Kaoru Kimura^{1,2}

¹Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8561

²AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology Open Innovation Laboratory (OPERANDO-OIL), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Kashiwa 277-0871

³National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

Thermoelectric properties of a cubic quasicrystalline approximant in Al-Cu-Ir system were investigated experimentally and theoretically. A homogeneous sample with no secondary phase was synthesized using an arc-melting and a spark-plasma-sintering processes followed by heat treatment at 1173 K, and its thermoelectric properties were measured at temperatures between 373 K and 1023 K. Theoretical calculations of the thermoelectric properties were performed under three different approximations, i.e., constant-relaxation-time, constant-mean-free-path, and constant-diffusion-coefficient approximations, for the energy dependence of the relaxation time of the electrons. The experimental Seebeck coefficient was well reproduced, and physically acceptable lattice thermal conductivity was estimated only under constant-diffusion-coefficient approximation for the present material. Thermoelectric figure of merit zT of the present sample was lower than 0.1, and the maximum value of $zT \approx 0.3$ achievable by electron doping was predicted by the theoretical calculation under the rigid-band approximation. [doi:10.2320/jinstmet.J2017055]

(Received November 24, 2017; Accepted February 6, 2018; Published March 16, 2018)

Keywords: quasicrystalline approximant, thermoelectric properties, electronic structure

1. 緒 言

アルミニウムと遷移金属から成る準結晶・近似結晶は縮退半導体的な電気特性とガラス並に低い熱伝導率を有する事から熱電材料としての応用可能性に興味を持たれて来た¹⁻¹²⁾。熱電材料の性能は、 T を絶対温度、 σ を電気伝導率、 S をゼーベック係数、 κ_{el} を電子熱伝導率、 κ_{lat} を格子熱伝導率、 $\kappa \approx \kappa_{el} + \kappa_{lat}$ を熱伝導率として、無次元の熱電性能指数 $zT = T\sigma S^2/\kappa$ により評価されるが、準結晶・近似結晶における現時点で最高の zT は Al-Ga-Pd-Mn 系準結晶の 0.26 であり⁹⁾、実用化の目安である $zT = 1$ は達成出来ていない。

近年熱電材料の特性の解析・予測に第一原理バンド計算を利用する動きが活発化している。初期の Scheidemantel 等¹³⁾の手法では電子の分散関係を第一原理的に扱い、緩和時間を状態に依存しない一定値とする近似が用いられた。この手法は BoltzTrap¹⁴⁾ というプログラムに実装され、現在多くの研究者に利用されている。一方、フォノンの輸送特性である κ_{lat}

については、分散関係と緩和時間の両方を第一原理的に計算する手法¹⁵⁾が確立されつつある。また最近になって電子の緩和時間まで含めて第一原理的に取り扱う手法も現れ始めている¹⁶⁾が、この手法を実装したプログラムが整備されていない事や、計算コストの問題から、広く活用されるには至っていない。

本研究では第一原理に基づく熱電特性の解析手法を用いて我々の着目しているアルミニウム基の準結晶・近似結晶の特性を解析し、そこで得た知見に基づき到達し得る性能を推定する事を目的とした。通常、固体に対する第一原理バンド計算では周期的境界条件を仮定するので、周期性を持たない準結晶に適用する事は出来ず、現状ではこの研究の対象は近似結晶に限られる。また、ほとんど全ての実験的に決定された近似結晶の構造モデルには化学的、構造的な乱れが含まれており、計算に用いる完全結晶のモデルを作成可能な近似結晶は多くない。我々は、近年 Dshemuchadse 等¹⁷⁾によって構造解析された Al-Cu-Ir 系の近似結晶(空間群 $Fm\bar{3}$, ピアソン記号 $cF244$)が比較的乱れの少ない構造を有する事に着目し、第一原理バンド計算手法を用いてその電子状態を調べ、この近似結晶が半金属的なバンド構造を有する可能性を報告した¹⁸⁾。本論文では同近似結晶の熱電特性を実験的に評価し、第一原理計算手法を援用して解析を行った結果を報告する。特に本

* 東京大学大学院生、現在：東京大学、産業技術総合研究所(Graduate Student, The University of Tokyo, Present address: The University of Tokyo, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

研究では従来の Scheidemantel 等の熱電特性計算手法を同程度の計算コストで実行可能な範囲で拡張し、緩和時間のエネルギー依存性についても検討したので、その手法および計算結果への影響についても紹介する。

2. 方 法

2.1 実験方法

株式会社高純度化学研究所製アルミニウム粉末(純度 99.99%以上), 銅粉末(純度 99.9%), イリジウム粉末(純度 99.9%)を秤量し, 日新技研株式会社製真空アーク溶解装置 NEV-ACD-05型を用いてアルゴン雰囲気下でのアーク溶解により母合金を作製した。次に母合金を粒径数十 μm 程度まで粉碎し, 住友石炭鉱業株式会社製スパークプラズマ焼結装置 SPS-515S を用いてアルゴン雰囲気下で緻密な円盤状に仕上げた(一軸加圧力 57 MPa, 最大温度 1226 K, 1173 K 以上での焼結時間 90 min 程度)。その後, 円盤状の試料をタンタル箔に包み, アルゴン雰囲気下で石英管に封入してから電気炉で熱処理を施した。1073 K から 1223 K の範囲で熱処理温度を検討した結果, 有意な差が見られなかった事から, 最終的に 1173 K に統一して 108 h 熱処理を施した。

作製した試料に対し, 株式会社リガク製全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab (銅の $K-L_{2,3}$ 線を使用)を用いて粉末 X 線回折法による相同定を行い, また日本電子株式会社製走査電子顕微鏡 JSM-6010LA 付属のエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 装置を用いて各相の組成を分析した。組成分析では日本電子株式会社製 EDS 用標準試料のアルミニウム単体・銅単体・イリジウム単体を特性 X 線のピーク強度の標準として用い, アルミニウムの K 線・銅の K 線・イリジウムの L 線のピーク強度比 (k レシオ) を CalcZAF コード¹⁹⁾を用いて補正し, 試料の組成を算出した。補正計算には CalcZAF コード標準の Armstrong/Love-Scott モデルを用いた。

目的とする近似結晶の単相試料が得られた場合にはさらに格子定数 (a), 密度 (ρ), 音速(縦波 v_l , 横波 v_t), 熱拡散率 (α), 定圧比熱容量 (C_p), σ , S を評価した。 a の評価では, 内部ピーク位置標準として米国国立標準技術研究所製標準珪素粉末 640 d を試料に混合し, 相同定と同一の装置を用いて, 粉末 X 線回折法により回折角 $2\theta = 70^\circ$ から $2\theta = 150^\circ$ の範囲で回折プロファイルを測定し, RIETAN-FP コード²⁰⁾を用いてフィッティングを行った。 ρ の評価では, バルク試料の見掛けの体積と質量から算出するかさ密度と, 粉末状に調整した試料の体積と質量から算出する真密度を評価した。粉末状試料の体積の評価には Micromeritics Instrument Corp. 製 AccuPyc 1330 (ヘリウム置換法)を用いた。音速の評価には KARL DEUTSCH Prüf- und Messgerätebau GmbH + Co KG 製 ECHOMETER 1061 (超音波パルスエコー法)を用いた。 α の評価にはアルバック理工株式会社製全自動レーザフラッシュ法熱定数測定装置 TC-7000を用いた。その際, 温度プロファイルの解析には国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターで配布している解析プログラム CFP32²¹⁾を用いた。 C_p の評価にはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製示差走査熱量計 DSC7020を用いた。測定にはアルミニウ

ム製の試料容器を用い, 標準試料として装置付属のアルミナ粉末を用いた。 σ と S の評価にはアルバック理工株式会社製熱電特性評価装置 ZEM-1 (直流四端子法および定常温度差法)を用いた。

2.2 計算方法

電子の分散関係の計算には, 密度汎関数理論に基づく全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法を実装した ELK コード²²⁾を基に, 本研究において必要な機能(後述の輸送スペクトルの計算部分等)を追加で実装したプログラムを用いた。先行研究¹⁸⁾では対象とする Al-Cu-Ir 系近似結晶の完全結晶の構造モデルとして $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ モデル (組成式 $\text{Al}_{0.629}\text{Cu}_{0.129}\text{Ir}_{0.242}$, 空間群 $Fm\bar{3}$, ピアソン記号 $cF248$)を作成し, プリルアンゾーン内の $4 \times 4 \times 4$ のグリッド上の波数ベクトルのサンプル点を用いて自己無撞着的に Kohn-Sham 方程式を解いた。本研究ではその結果得た電子密度を用い, $8 \times 8 \times 8$ のグリッド上の波数ベクトルのサンプル点における Kohn-Sham 軌道 (ψ_{nk} , n はバンド指標, \mathbf{k} は波数ベクトル)を計算し, 熱電特性の計算に用いた。 ψ_{nk} の軌道エネルギーを ϵ_{nk} , 速度の期待値を \mathbf{v}_{nk} , 温度 T における緩和時間を $\tau_{nk}(T)$ とする。 $\tau_{nk}(T)$ の取扱いについては後述する。

熱電特性の計算法は $\tau_{nk}(T)$ の取扱いを除いて Scheidemantel 等¹³⁾の方法と同一である。以下, 簡潔に説明する。なお本研究で扱う材料は立方晶であるので熱電係数をスカラーとして扱っている。まず電子の輸送スペクトルを $\xi(\epsilon; T) = \tau_{el}(\epsilon; T) v_{el}^2(\epsilon) N_{el}(\epsilon) / 3$ と定義する。ここで電子の緩和時間スペクトルを

$$\tau_{el}(\epsilon; T) = \frac{\int_{\text{BZ}} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\epsilon_{nk} - \epsilon) v_{nk}^2 \tau_{nk}(T) d\mathbf{k}}{\int_{\text{BZ}} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\epsilon_{nk} - \epsilon) v_{nk}^2 d\mathbf{k}}, \quad (1)$$

電子の速さスペクトルを

$$v_{el}(\epsilon) = \left[\frac{\int_{\text{BZ}} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\epsilon_{nk} - \epsilon) v_{nk}^2 d\mathbf{k}}{\int_{\text{BZ}} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\epsilon_{nk} - \epsilon) d\mathbf{k}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

と定義した。ここで $v_{nk} = \sqrt{\mathbf{v}_{nk} \cdot \mathbf{v}_{nk}}$ であり, $\delta(\dots)$ はディラックのデルタ関数, $\int_{\text{BZ}} \dots d\mathbf{k}$ は第一ブリルアンゾーンに渡る体積分である。また

$$N_{el}(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\epsilon_{nk} - \epsilon) d\mathbf{k} \quad (3)$$

は電子状態密度である。ここで便宜的に電子の化学ポテンシャル (μ) と T に依存する補助関数 $w_m(\epsilon; \mu, T) = [(\epsilon - \mu) / T]^m [-\partial f(\epsilon; \mu, T) / \partial \epsilon]$ を定義する。 $f(\epsilon; \mu, T) = 1 / (\exp[(\epsilon - \mu) / k_B T] + 1)$ はフェルミ・ディラック分布関数であり, k_B はボルツマン定数である。そして, 補助関数とエネルギーに依存する量 $A(\epsilon)$ の積の積分を

$$\langle A(\epsilon) \rangle_m(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\infty} w_m(\epsilon; \mu, T) A(\epsilon) d\epsilon \quad (4)$$

と表す事にする。 $K_m(\mu, T) = \langle \xi(\epsilon; T) \rangle_m(\mu, T)$ として, σ , S , およびローレンツ数 ($L = \kappa_{el} / T\sigma$) は μ と T の関数として

$$\sigma(\mu, T) = e^2 K_0(\mu, T), \quad (5)$$

$$S(\mu, T) = -\frac{K_1(\mu, T)}{eK_0(\mu, T)}, \quad (6)$$

$$L(\mu, T) = \frac{K_2(\mu, T)}{e^2 K_0(\mu, T)} - \left[\frac{K_1(\mu, T)}{eK_0(\mu, T)} \right]^2 \quad (7)$$

と表される。ここで e は電気素量である。

本研究では $\tau_{nk}(T)$ の等エネルギー面上での重み付き平均に相当する $\tau_{el}(\varepsilon; T)$ について次の三種類の近似的取扱いを検討した。一つ目は $\tau_{el}(\varepsilon; T)$ がエネルギーに依存しないと仮定する緩和時間一定近似 (CRA: Constant-Relaxation-time Approximation) $\tau_{el}(\varepsilon; T) \approx \tau_{CRA}(T)$ であり、 $\tau_{CRA}(T)$ は緩和時間に相当するパラメータである。二つ目は平均自由行程に相当するスペクトル $[\tau_{el}(\varepsilon; T) v_{el}(\varepsilon)]$ がエネルギーに依存しないとする平均自由行程一定近似 (CFA: Constant-mean-Free-path Approximation) $\tau_{el}(\varepsilon; T) \approx l_{CFA}(T)/v_{el}(\varepsilon)$ であり、 $l_{CFA}(T)$ は平均自由行程に相当するパラメータである。三つ目は拡散係数に相当するスペクトル $[\tau_{el}(\varepsilon; T) v_{el}^2(\varepsilon)/3]$ がエネルギーに依存しないとする拡散係数一定近似 (CDA: Constant-Diffusion-coefficient Approximation) $\tau_{el}(\varepsilon; T) \approx 3D_{CDA}(T)/v_{el}^2(\varepsilon)$ であり、 $D_{CDA}(T)$ は拡散係数に相当するパラメータである。それぞれの近似下でパラメータ $\tau_{CRA}(T)$, $l_{CFA}(T)$, $D_{CDA}(T)$ を $K_m(\mu, T)$ のエネルギーに関する積分の外に出す事が出来るので、 σ はこれらのパラメータに比例するが、 S と L はこれらのパラメータに依存しない事が直ちに分かる。

2.3 定圧比熱容量のモデル

本研究では定圧比熱容量を実験的に測定した温度範囲外まで外挿する為に、次のモデルを使用した。

まずフォノンの分散関係としてデバイモデルを仮定し、

$$C_V^{(lat)} = \frac{3R}{M} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{T}{T_{D,i}} \right)^3 \int_0^{T_{D,i}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (8)$$

により格子系の定積比熱容量を計算した。ここで R は気体定数であり、 $i=1$ は縦波分枝、 $i=2,3$ は2つの横波分枝を表す。 M は平均モル質量であり、組成の実験値から算出した。 $T_{D,i} = \hbar v_i (6\pi^2 \rho_{atom})^{1/3} / k_B$ は分枝 i のデバイ温度 ($T_{D,1} = T_{D,1}$, $T_{D,2} = T_{D,3} = T_{D,t}$) であり、 \hbar はディラック定数、 π は円周率である。 v_i は分枝 i の音速 ($v_1 = v_1$, $v_2 = v_3 = v_t$) であり、実験値を用いた。 ρ_{atom} は原子数密度であり、組成と ρ の実験値から算出した。

次に電子系の分散関係として第一原理バンド計算による計算値を用い、 $\tilde{K}_m(\mu, T) = \langle N_{el}(\varepsilon) \rangle_m(\mu, T)$ として

$$C_V^{(el)}(\mu, T) = \frac{T}{\rho} \left[\tilde{K}_2(\mu, T) - \frac{\tilde{K}_1^2(\mu, T)}{\tilde{K}_0(\mu, T)} \right] \quad (9)$$

により電子系の定積比熱容量を計算した。ここで ρ には実験値を用いた。

最後に熱力学の関係式

$$C_p = C_V + \left(\frac{1}{4} + \frac{\alpha_V^2 B_S T}{\rho C_V} - \frac{1}{2} \right) C_V \quad (10)$$

を用いて定積比熱容量 ($C_V = C_V^{(lat)} + C_V^{(el)}$) を C_p に換算した。ここで B_S は断熱体積弾性率であり、等方弾性体を仮定し、室温 (≈ 300 K) での値を ρ , v_l , v_t の実験値を使って $B_S(300 \text{ K}) = \rho(v_l^2 - 4v_t^2/3)$ と算出した。Tanaka 等²³⁾ は、材料の融点を T_m として、アルミニウムと遷移金属からなる準結晶とその他いくつかの金属・半導体材料の B_S の温度依存性が、 $B_S(T)/B_S(0 \text{ K}) = g(T/T_m)$ の様に普遍的な関係によって表される事を指摘している。本研究で対象とする近似結晶も、準結晶と同様にこの関係に従うと考えられる。具体的な関数形は提案されていないが $g(T/T_m) = 1 - [0.1T/T_m + 0.17(T/T_m)^2]$ として、基準温度である 0 K からの変化を表す右辺第二項に20%の不確かさがあるとすれば Tanaka 等のデータをばらつきを含めて概ね表現出来る。これを 300 K を基準とする式に変換すると

$$\frac{B_S(T)}{B_S(300 \text{ K})} = 1 + \frac{g(T/T_m) - g(300 \text{ K}/T_m)}{g(300 \text{ K}/T_m)} \quad (11)$$

となるので、基準温度である 300 K からの変化を表す右辺第二項に再び20%の不確かさを仮定し、 B_S の T 依存性の推定に用いた。本研究で対象とする Al-Cu-Ir 系近似結晶の T_m は明らかにされていないが、下限が 1673 K^{24,25)}、上限が 1773 K¹⁷⁾ であるので、 $T_m = 1.73(3) \text{ kK}$ と推定した。 α_V は体積膨張率であるが、本研究で対象とする Al-Cu-Ir 系近似結晶は立方晶なので、線膨張率を α_L として $\alpha_V = 3\alpha_L$ と考えて良い。 α_L の値は Edagawa 等²⁶⁾ によって報告された Al-Fe-Pd 系近似結晶と同程度の $\alpha_L = 13 \text{ MK}^{-1}$ であると、10%の不確かさがあると仮定した。

2.4 実験値と計算値の比較による未知パラメータの推定

本研究で用いた計算方法では μ と T を変数として熱電特性を計算する事が出来るが、実験値と比較する為には、実際の試料と対応する様に μ を推定しなければならない。基本単位胞 (体積 V) 当たりの価電子数 (n_{el}) が与えられれば、電子の分散関係が T や n_{el} が変化しても変わらないとするリジッドバンド近似の下で、

$$n_{el} = V \int_{-\infty}^{\infty} N_{el}(\varepsilon) f(\varepsilon; \mu, T) d\varepsilon \quad (12)$$

の関係式を解く事で μ の T 依存性を推定出来る。従って、単純には基本単位胞当たりのアルミニウム原子数 (n_{Al})、銅原子数 (n_{Cu})、イリジウム原子数 (n_{Ir}) が与えられれば $n_{el} = 3n_{Al} + 11n_{Cu} + 9n_{Ir}$ となり、 μ を推定出来ると考えられるだろう。しかし、先行研究¹⁸⁾ の結果・考察において、本研究で対象とする Al-Cu-Ir 系近似結晶の基本単位胞当たりの価電子状態数 (n_V) が基本単位胞当たりの遷移金属原子数 ($n_T = n_{Cu} + n_{Ir}$) により変化し、 $n_V = 116 + 10n_T$ となる事が示唆されている。実際、この関係式によって、類似の結晶構造を持つが組成の異なる $\text{Al}_{11}\text{Ir}_4$ 近似結晶 (空間群 $Pma2$, ピアソン記号 $oP60$)²⁷⁾ の価電子状態数が正しく算出される事が確かめられている¹⁸⁾。また、この関係式は遷移金属元素と主族元素から成る金属間化合物の価電子状態数に対する規則である $18-n$ 電子則²⁸⁾ を一般化したものの一種である事が分かっており²⁹⁾、最近の研究ではアルミニウムと遷移金属から成る準結晶の価電子状態数を推定する事にも応用された³⁰⁾。この様な背景から、リジッドバンド近似を越えた、 n_V の組成依存性を考慮した取扱いが必要

であると考えられる. 本研究ではこのような取扱いの第一近似として, 熱電特性に影響を及ぼすエネルギー範囲, すなわち $n_{el} = n_V$ となる場合のフェルミエネルギー近傍の分散関係がリジッドバンド的であり, n_V の変化はこの範囲外の分散関係の変化に因るとする近似を採用した. 以下, この意味でリジッドバンドという用語を用いる. この近似の下では n_{el} ではなく, キャリア数に対応する $n_{el}^* = n_V - n_{el}$ が実験と計算で直接比較可能なパラメータとなる. ここで n_{el}^* の符号は, n_V に対し電子不足の場合に正, 電子過剰の場合に負となる様に選ばれた.

実験的には組成, a , ρ が分かれば, 基本単位胞当たりの各原子の個数を計算する事が出来るので, 上記の方法で n_{el}^* を算出する事は可能である. しかし, この方法で推定した n_{el}^* には大きな不確かさが含まれる事が分かったので, 本研究では S の実験値と計算値が一致する様に n_{el}^* を推定する方法を併用して相補的に n_{el}^* を推定する事とした. この方法は S の計算値が緩和時間の絶対値を決めるパラメータ $\tau_{CRA}(T)$, $l_{CFA}(T)$, $D_{CDA}(T)$ に依存せず, n_{el}^* のみに依存する事を利用している. 具体的には, 実験値の不確かさを考慮した重み付き最小二乗法により n_{el}^* を推定した. すなわち, 測定温度点を区別する添字を i , 温度 T_i における実験値を S_i , その不確かさを $u(S_i)$ として, 重み付き残差平方和を $J = \sum_i \{ [S_i - S(\mu, T_i)] / u(S_i) \}^2$ と定義し, J が最小となる n_{el}^* を推定値とした. J は μ を通じて n_{el}^* に依存している.

残るパラメータは $\tau_{CRA}(T)$, $l_{CFA}(T)$, $D_{CDA}(T)$ であるが, 各近似でパラメータの物理的な意味が異なり, 比較する上で都合が悪いので, 共通のパラメータとして電子の有効緩和時間 $\tau_{el}^*(\mu, T) = \langle \tau_{el}(\epsilon; T) v_{el}^2(\epsilon) N_{el}(\epsilon) \rangle_0(\mu, T) / \langle v_{el}^2(\epsilon) N_{el}(\epsilon) \rangle_0(\mu, T)$ を用いる. さらに有効状態密度を $N_{el}^*(\mu, T) = \langle N_{el}(\epsilon) \rangle_0(\mu, T)$, 有効速さを $v_{el}^*(\mu, T) = \sqrt{\langle v_{el}^2(\epsilon) N_{el}(\epsilon) \rangle_0(\mu, T) / \langle N_{el}(\epsilon) \rangle_0(\mu, T)}$ と定義すれば, $\sigma(\mu, T) = e^2 \tau_{el}^*(\mu, T) [v_{el}^*(\mu, T)]^2 N_{el}^*(\mu, T) / 3$ と表されるので, これが実験値 $\sigma_{exp}(T)$ と一致する条件から $\tau_{el}^*(\mu, T) = 3\sigma_{exp}(T) / e^2 [v_{el}^*(\mu, T)]^2 N_{el}^*(\mu, T)$ と推定出来る. ここで μ は S の実験値と計算値の比較によって推定した値に固定されており, 勝手に選ぶ事は出来ない事に注意しておく. また, 結果としては報告しないが, 各近似固有のパラメータに換算する為には CRA では $\tau_{el}^*(\mu, T) = \tau_{CRA}(T)$, CFA では $\tau_{el}^*(\mu, T) = l_{CFA}(T) \langle v_{el}(\epsilon) N_{el}(\epsilon) \rangle_0(\mu, T) / \langle v_{el}^2(\epsilon) N_{el}(\epsilon) \rangle_0(\mu, T)$, CDA では $\tau_{el}^*(\mu, T) = 3D_{CDA}(T) / [v_{el}^*(\mu, T)]^2$ の関係を使えば良い.

3. 結果と考察

本論文では, 特に断らない限り, 数値に続く括弧内に最後の桁の値の標準不確かさを示しているが, 表記している最後の桁に不確かさが無い場合は省略している. 同様にグラフ上では標準不確かさの大きさを, 離散データの場合には誤差棒, 連続データの場合には線の背景の塗りつぶしによって表現しているが, シンボルサイズ等よりも小さい場合には適宜省略している. 相の名称は Kapush 等²⁵⁾ に従っている. 対象とする近似結晶相は C_2 相 (空間群 $Fm\bar{3}$) である.

3.1 試料作製結果

仕込み組成 $Al_{0.660}Cu_{0.110}Ir_{0.230}$ (試料 A), $Al_{0.650}Cu_{0.120}Ir_{0.230}$ (試

料 B), および $Al_{0.629}Cu_{0.129}Ir_{0.242}$ (試料 C) で作製した試料の X 線回折プロファイルを示す. 試料 A の回折ピークは C_2 相, Al_3Ir 相, および D_1 相に由来するものと同定された. ただし, C_2 相と同定された相については Al-Cu-Ir 系に存在する別の近似結晶相 (C 相) である可能性が残されている. 試料 B の回折ピークは全て C_2 相に由来するものとして同定された. 試料 C の回折ピークは C_2 相, β 相, および Al_2CuIr 相に由来するものと同定された.

EDS により評価した各相の組成を Fig. 2 の組成図上に示す. 試料 A 中の各相の組成を結ぶ三相三角形と試料 B の組成との関係から, 単相の試料 B の組成は C_2 相におけるアルミニウムの豊富な組成域の相境界近傍の組成であると考えられる. この組成は Kapush 等²⁵⁾ によって報告された 1173 K における C_2 相の相境界よりもアルミニウムのモル分率が 1% 程高いが,

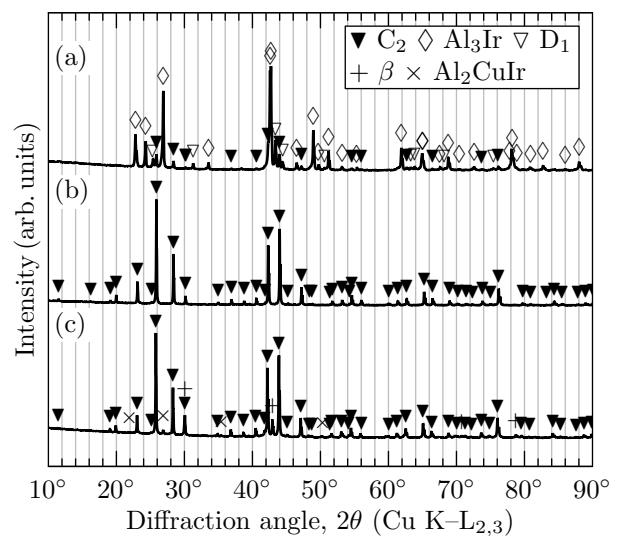


Fig. 1 XRD profiles for the samples (a) A, (b) B, and (c) C.

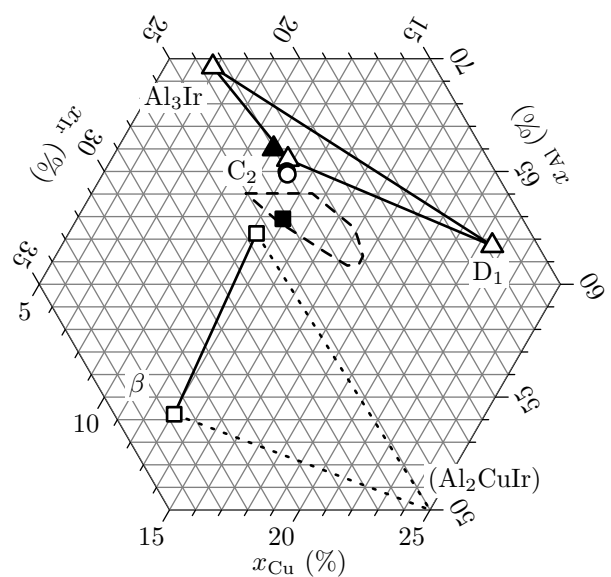


Fig. 2 Nominal (filled symbols) and analyzed (open symbols) compositions of the phases in the samples A (triangles), B (circles), and C (squares). x_{Al} , x_{Cu} , and x_{Ir} are the mole fractions of aluminum, copper, and iridium, respectively. Compositional region of C_2 phase at 1173 K reported by Kapush et al.²⁵⁾ is shown by dashed line.

Table 1 Phases in the samples and their composition.

Sample	Phase	Analyzed composition
A	C ₂ (or C)	Al _{0.655(3)} Cu _{0.118(1)} Ir _{0.227(3)}
	Al ₃ Ir	Al _{0.696(3)} Cu _{0.068(1)} Ir _{0.235(3)}
	D ₁	Al _{0.617(3)} Cu _{0.215(3)} Ir _{0.168(3)}
B	C ₂	Al _{0.649(3)} Cu _{0.121(2)} Ir _{0.230(3)}
C	C ₂	Al _{0.623(3)} Cu _{0.122(2)} Ir _{0.255(3)}
	β Al ₂ CuIr	Al _{0.542(3)} Cu _{0.131(2)} Ir _{0.327(4)} —*

* We could not find analyzable size of grains of this phase although we confirmed its existence by an XRD measurement.

この差は組成を評価する際に用いた解析アルゴリズムの違いに因ると考えられる。試料CはX線回折実験の結果からはC₂相、 β 相、Al₂CuIr相の三相から成るものと同定されたが、Al₂CuIr相についてはEDSによる組成分析が可能な大きさの粒を見つける事が出来なかった為、Fig. 2には参考情報として化学量論組成が示されている。

試料の相同定・組成分析の結果をTable 1にまとめた。結果として試料Bが目的とするC₂相の単相となったので、その特性を評価した。試料Bの格子定数は1.5390(2)nmであった。これは先行研究で報告された値の範囲(1.5384 nmから1.5395 nm^{17,25,31})の中間程度の値である。かさ密度は7.82(4)Mg m⁻³、真密度は7.8(2)Mg m⁻³であり、相対密度は101(2)%であった。以下の解析では両者を重み付き平均した7.82(3)Mg m⁻³を ρ の値として用いた。音速測定の結果、 $v_l=5.64(2)$ km s⁻¹、 $v_t=2.99(1)$ km s⁻¹を得た。分析組成から算出した M は69.5(5)g mol⁻¹であった。分析組成と ρ から算出した ρ_{atom} は68.5(5)nm⁻³であった。 v_l 、 v_t 、 ρ_{atom} から算出した $T_{D,l}$ 、 $T_{D,t}$ はそれぞれ688(5)K、365(3)Kであった。 v_l 、 v_t 、 ρ から算出した $B_S(300\text{ K})$ は156(2)GPaであった。式(11)による外挿値 $B_S(0\text{ K})=159(2)$ GPaは先行研究¹⁸⁾の計算値165 GPaよりも4%ほど小さいが、これは先行研究の計算で用いた局所密度近似が $B_S(0\text{ K})$ を過大評価する傾向がある事³²⁾に対応すると考えられる。また分析組成、 a 、 ρ から $n_{\text{Al}}=40.1(5)$ 、 $n_{\text{Cu}}=7.5(1)$ 、 $n_{\text{Ir}}=14.2(1)$ 、および $n_{\text{el}}^*=3(2)$ と算出された。

3.2 輸送スペクトルの計算結果

$\tau_{\text{el}}(\epsilon; T)$ に対する三種類の近似の下で計算したAl₃₉Cu₈Ir₁₅モデルのフェルミエネルギー(ϵ_F)近傍の $\xi(\epsilon; T)$ をFig. 3(a)に示す。ここでAl₃₉Cu₈Ir₁₅モデルの ϵ_F をエネルギーの原点として選び、 $\epsilon_F=0.0\text{ aJ}$ (0.0 eV, 1 aJ \approx 6.2415 eV)としている。 $\tau_{\text{el}}(\epsilon; T)$ を近似した事に対応して $\xi(\epsilon; T)$ の絶対値には任意性があるので、この図では0.0 aJ(0.0 eV)から0.2 aJ(1.2 eV)のエネルギー域で $\xi(\epsilon; T)$ が同程度の大きさになる様に規格化している。

まず全ての近似に共通する特徴として、0.0 aJ(0.0 eV)から0.2 aJ(1.2 eV)の幅広いエネルギー域にスペクトルの落ち込みがある事が挙げられる。これはFig. 3(b)に示す $N_{\text{el}}(\epsilon)$ の構造に由来するものであり、この様な落ち込みは擬ギャップと呼

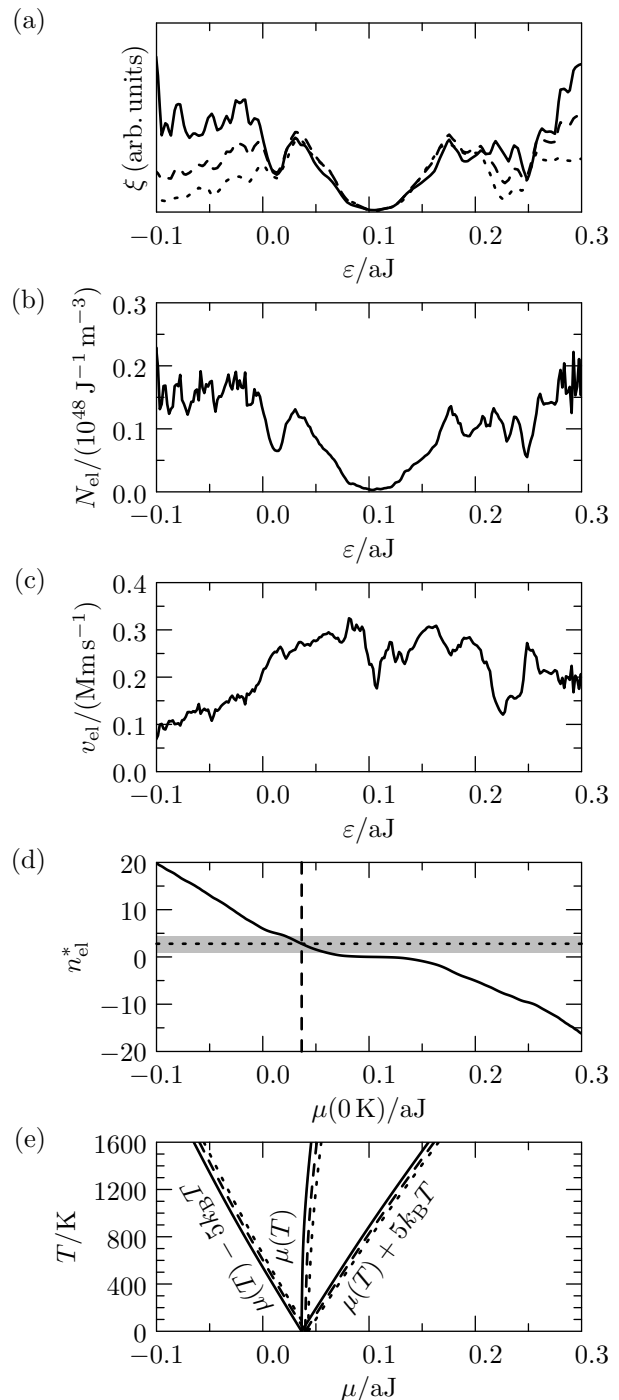


Fig. 3 Energy (ϵ) dependence of (a) the transport spectrum [$\xi(\epsilon; T)$] under CRA (dotted line), CFA (dashed line), and CDA (solid line); (b) the electronic density of states [$N_{\text{el}}(\epsilon)$]; and (c) the speed-of-electron spectrum [$v_{\text{el}}(\epsilon)$] of Al₃₉Cu₈Ir₁₅ model. (d) Dependence of the relative electron number (n_{el}^*) on the chemical potential of the electrons at 0 K [$\mu(0\text{ K})$] under the rigid-band approximation (solid line), $\mu(0\text{ K})$ (dashed line) and n_{el}^* (dotted line) of FCDA model (see Sec. 3.3 for details), and the experimental estimate of n_{el}^* for sample B (filled area). (e) Temperature (T) dependence of the chemical potential of the electrons [$\mu(T)$] of FCRA (dotted lines), FCFA (dashed lines), and FCDA (solid lines) models (see Sec. 3.3 for details).

ばれている。またFig. 3(c)に示す $v_{\text{el}}(\epsilon)$ はこのエネルギー域で概ね0.3 Mm s⁻¹程度であり、ほとんどエネルギーに依存しない。その結果、 $\xi(\epsilon; T)$ の形状はこのエネルギー域で近似の種類にほとんど依存しない。

0.0 aJ(0.0 eV)以下、または0.2 aJ(1.2 eV)以上のエネルギー

ギー域では $v_{el}(\epsilon)$ の値が擬ギャップ近傍での値と大きく異なり、近似の種類に依る $\xi(\epsilon; T)$ の差異が顕著となっている。CFA の $\xi(\epsilon; T)$ は CRA の $\xi(\epsilon; T)$ から $v_{el}(\epsilon)$ を除したものに对应し、このエネルギー域で CRA よりも $\xi(\epsilon; T)$ が大きくなっている。CDA の $\xi(\epsilon; T)$ は CFA の $\xi(\epsilon; T)$ からさらに $v_{el}(\epsilon)$ を除したものに对应し、CFA よりもさらに $\xi(\epsilon; T)$ が大きくなっている。

n_{el}^* をパラメータとして扱った場合の、 n_{el}^* と $\mu(0\text{ K})$ の関係を Fig. 3(d) に示す。擬ギャップの底近傍で $n_{el}^* = 0$ となっている事が確認出来る。

3.3 ゼーベック係数の実験値と計算値の比較

単相の試料 B の S の実験値と、実験値を最も良く再現する様に n_{el}^* を推定して計算した S の計算値を Fig. 4 に示す。実験値は 379(1) K における $12(1)\mu\text{V K}^{-1}$ から 1020(4) K における $45(2)\mu\text{V K}^{-1}$ まで T の増大に伴い増大する。実験値と計算値を比較すると、CRA や CFA では n_{el}^* を調整しても実験値を十分に再現出来ていない事に対して、CDA の計算値は 1000 K 付近の高温域を除いて、実験値を良く再現出来ている。CRA, CFA, CDA のそれぞれについて J の最小値は 127, 65, 9 であり、CDA が最も実験値を良く再現している事を定量的に確認出来る。 J を最小とする n_{el}^* の推定値は、CRA においては 2.2(1), CFA においては 2.4(1), CDA においては 2.79(6) であった。これらは分析組成, a , ρ から見積もった値 $n_{el}^* = 3(2)$ と不確かさの範囲内で一致している。

以下、それぞれの近似において n_{el}^* を推定値に固定したモデルを便宜的に FCRA(Fitted CRA)モデル, FCFA(Fitted CFA)モデル, FCDA(Fitted CDA)モデルと記す。実験値を最も良く再現した FCDA モデルの n_{el}^* は 2.79(6) であったが、対応する $\mu(0\text{ K})$ は 0.04 aJ (0.25 eV) である [Fig. 3(d)]。また各モデルにおける μ の T 依存性を Fig. 3(e) に示す。 μ は T の増大に伴って高エネルギー側に移動する。また熱電特性に寄与し得る状態

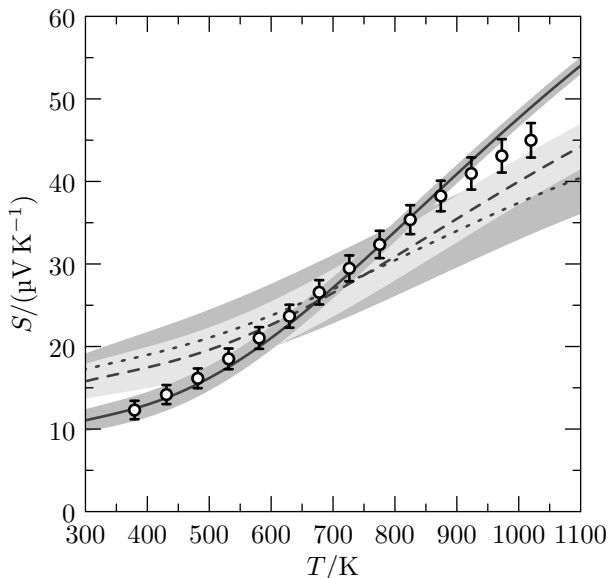


Fig. 4 Temperature (T) dependence of the Seebeck coefficient (S) of sample B (open circles), and its best-fitting theoretical curves under CRA (dotted line), CFA (dashed line), and CDA (solid line).

のエネルギー範囲を $\mu(T) \pm 5k_B T$ として同図に示した。概ね 800 K 以上では伝導帯の寄与が無視できなくなると考えられる。

3.4 電気伝導率の実験値と計算値の比較

単相の試料 B の σ の実験値を Fig. 5(a) に示す。 σ は 379(1) K における $0.43(4)\text{MS m}^{-1}$ から 1020(4) K における $0.26(2)\text{MS m}^{-1}$ まで T の増大に伴い減少する。

FCRA, FCFA, FCDA モデルに対して計算した N_{el}^* , v_{el}^* の計算値をそれぞれ Fig. 5(b), Fig. 5(c) に、 σ の実験値と計算値の比較により決定した τ_{el}^* を Fig. 5(d) に示す。 N_{el}^* , v_{el}^* の計算値は三つのモデルの間で有意な差があり、 τ_{el}^* の推定値にも差があるが、 τ_{el}^* のモデル間の差は σ の実験値から伝搬する不確かさと比較して小さく、 $\tau_{el}^*(\epsilon, T)$ に対するモデルの選択の影響は小さいと言える。 N_{el}^* , v_{el}^* , τ_{el}^* のいずれも σ と同様に T の増大に伴い減少しているが、 N_{el}^* と τ_{el}^* の減少が σ の減少の主要因である事が分かる。

3.5 熱伝導率・電子熱伝導率・格子熱伝導率の算出

単相の試料 B の α の実験値を Fig. 6(a) に示す。 α は 373 K の $1.78(5)\text{mm}^2\text{ s}^{-1}$ から 973 K の $2.11(6)\text{mm}^2\text{ s}^{-1}$ まで T の増大に伴って増大する。

示差走査熱量計を用いて測定した C_p の実験値、およびデバイモデルに基づく $C_p^{(lat)}$ と FCDA モデルに基づく $C_p^{(el)}$ を用いて式(10)により算出した C_p を Fig. 6(b) に示す。両者は示差走査熱量計による測定温度範囲で不確かさの範囲内で一致して

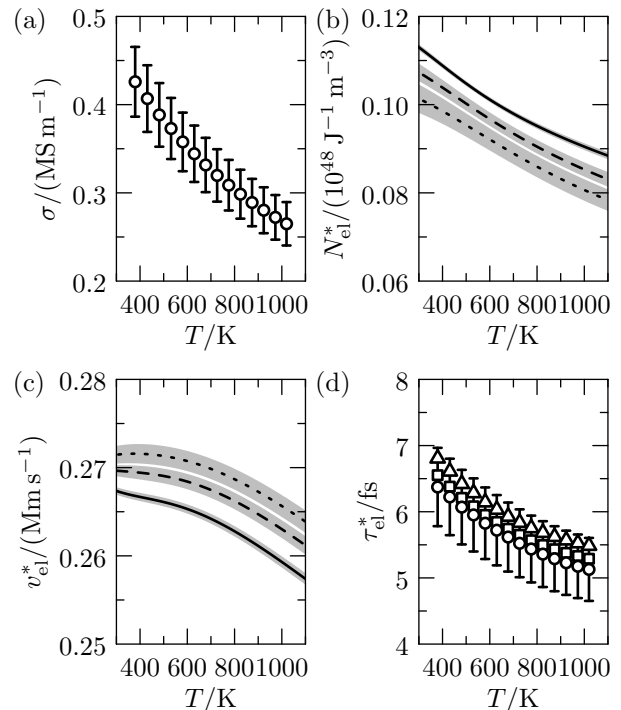


Fig. 5 (a) Temperature (T) dependence of the electrical conductivity (σ) of sample B. T dependence of (b) the effective density of states of the electrons (N_{el}^*), (c) the effective speed of the electrons (v_{el}^*), and (d) the effective relaxation time of the electrons (τ_{el}^*) of sample B based on FCRA (dotted lines or open triangles), FCFA (dashed lines or open squares), and FCDA (solid lines or open circles) models. In (d), the standard uncertainty for FCRA and FCFA models are not shown just for improving visibility. The magnitude of the standard uncertainties are similar to that for FCDA.

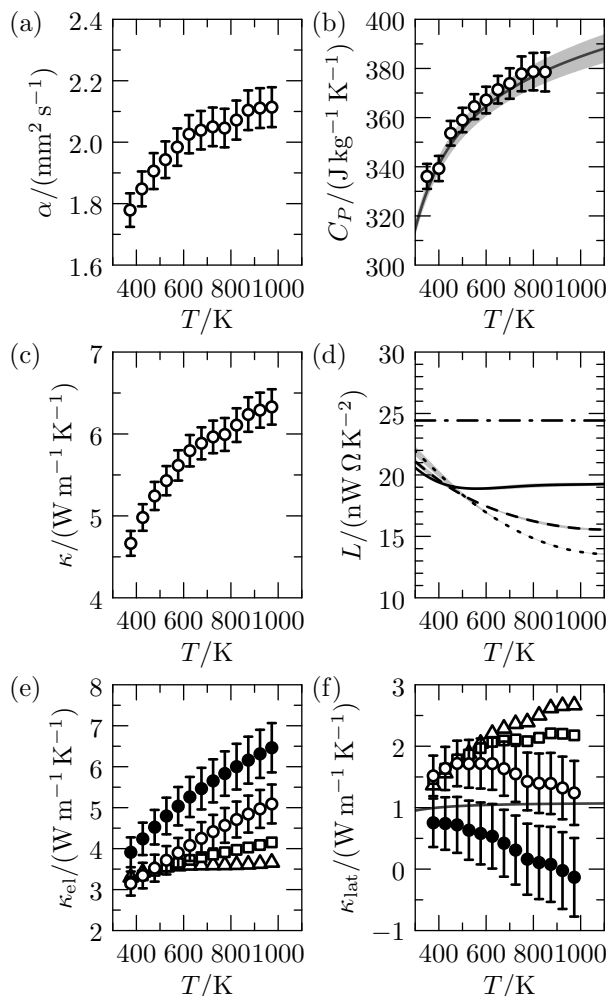


Fig. 6 Temperature (T) dependence of (a) the thermal diffusivity (α), (b) the specific heat capacity at constant (atmospheric) pressure (C_p), and (c) the thermal conductivity (κ) of sample B (open circles). In (b), C_p evaluated using Debye and FCDA models are shown as a solid line. T dependence of (d) the Lorenz number (L), (e) the electronic thermal conductivity (κ_{el}), and (f) the lattice thermal conductivity (κ_{lat}) of sample B based on FCRA (dotted line or open triangles), FCFA (dashed line or open squares), and FCDA (solid line or open circles) models, and those based on Wiedemann–Franz law (dash-dotted line or filled circles). In (f), the minimum thermal conductivity (κ_{min}) for sample B is shown as a solid line. In (e) and (f), the standard uncertainty for FCRA and FCFA models are not shown just for improving visibility. The magnitude of the standard uncertainties are similar to that for FCDA.

いる。そこで以下の κ の算出にはデバイモデルと FCDA モデルに基づく推定値を用いた。

$\kappa = \alpha C_p \rho$ により算出した κ を Fig. 6(c) に示す。 κ は 373 K の $4.7(2) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ から 973 K の $6.3(2) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ まで T の増大に伴い徐々に増大している。

Fig. 6(d) に FCRA, FCFA, FCDA モデルに対する L の計算値、およびヴィーデマン・フランツ則のローレンツ数 $L = L_0 = \pi^2 k_B^2 / (3e^2)$ を示す。 L の計算値は 3 つのモデルのいずれにおいても L_0 より 20% 程度以上小さな値であり、またモデル間にも有意な差がある。 L が L_0 よりも小さな値となる要因は二つある。一つ目の要因は式 (7) の第一項が L_0 よりも小さくなる事である。定性的には $\xi(\epsilon; T)$ の $\epsilon = \mu$ を中心とする概ね $\pm 5k_B T$ のエネルギー範囲での平均的な曲率が正の場合には L_0 よりも大きくなり、負の場合には L_0 よりも小さくなる。 Fig. 3(a) と

Fig. 3(e) を見比べると明らかな様に、 $\xi(\epsilon; T)$ の μ 近傍の平均的な曲率は負である。 600 K 以上でのモデル間の差は主に 0.0 eV (0.0 eV) 以下の $\xi(\epsilon; T)$ の形状の違いに因るものであり、FCRA モデルの L が最も小さくなっているのは $\xi(\epsilon; T)$ の平均的な曲率が最も大きい為であると理解出来る。二つ目の要因は式 (7) の第二項であるが、これは $-S^2$ に等しく、 S の絶対値が大きいほど L が小さくなる。

Fig. 6(e) に $\kappa_{el} = L\sigma T$ により算出した κ_{el} を、 Fig. 6(f) に $\kappa_{lat} = \kappa - \kappa_{el}$ により算出した κ_{lat} を示す。 κ_{el} は L の違いを反映してモデル毎に有意に異なる値となった。そして、その結果として κ_{lat} もモデル毎に有意に異なる値となった。 $L = L_0$ とした場合、 κ_{lat} は 973 K で負の値となっており、物理的に許容出来ない結果である。 FCRA モデルや FCFA モデルを用いた場合には、 κ_{lat} は T の増大に伴い増大し続けており、これも物理的な解釈に困る結果である。一つの可能性として、ここでは想定していない輻射の寄与 (κ_{rad}) が顕著であれば、 κ_{lat} が高温で増大し続ける様に見える可能性がある。文献³³⁾によれば、 $\kappa_{rad} = 16\eta^2 \sigma_{SB} T^3 / 3 k_r$ と表される。ここで η は屈折率、 σ_{SB} はシュテファン・ボルツマン定数、 k_r はロスランド平均吸収係数であり、 κ_{rad} が顕著となる為には、特に赤外領域で、試料がある程度透明でなければならない事が分かる。本研究で用いた試料は少なくとも可視光領域では不透明であり、赤外領域でも透明であるとは考え難い。また相対密度が低く、材料組織中に空隙を多く含む場合は、空隙部分は透明なので κ_{rad} の影響が顕れる可能性が考えられるが、本研究で用いた試料の相対密度は 101(2)% なので、空隙を介した輻射の影響も考えられない。また κ_{rad} は η と k_r の温度依存性を無視出来るとすれば T^3 に比例するが、FCRA モデルや FCFA モデルで算出した κ_{lat} の増大は T の関数として上に凸であるので、温度依存性という観点からも κ_{rad} の寄与があるとは考え難い。FCDA モデルを用いた場合には、 κ_{lat} は高温で減少する結果となっており、本研究で検討したモデルの中では唯一物理的に許容出来る結果を与えている。 Fig. 6(f) には Cahill 等³⁴⁾ のモデルにより計算した最小格子熱伝導率 (κ_{min}) も示しているが、FCDA モデルの κ_{lat} は高温で κ_{min} に漸近している事が分かる。

3.6 緩和時間のエネルギー依存性

S の実験値と計算値を比較した結果、FCRA, FCFA, FCDA モデルの内、FCDA モデルが最も実験値を良く再現出来る事が分かった。また、 κ_{lat} を算出した結果では、FCDA モデルのみが物理的に許容可能な結果を与えた。これらを踏まえると、Al–Cu–Ir 系近似結晶 (C_2 相) 単相の試料 B の $\tau_{el}(\epsilon; T)$ に対する近似として、CDA が最も妥当であると言えるだろう。

Takeuchi 等⁶⁾ は Al–Re–Si 系近似結晶に対し、 $\tau_{el}(\epsilon; T)$ と $v_{el}(\epsilon)$ の両方にエネルギー依存性が無いと仮定した計算により、 S の実験値を再現出来る事を報告しているが、 S の計算に限れば CDA と等価な近似であるので、一般に近似結晶に対しては CDA が良い近似になっている可能性があると言える。しかし、CDA が有効となる物理的な起源については検討を要する。Al–Re–Si 系近似結晶の場合には、電子の平均自由行程がフェルミ波長程度となるモット極限に達している事がその起源であると提案されている⁶⁾ が、平均自由行程の具体的な値

は見積もられていない。本研究では $\tau_{el}^*(\mu, T)$ と $v_{el}^*(\mu, T)$ の積として、有効平均自由行程を $l_{el}^*(\mu, T) = \tau_{el}^*(\mu, T) v_{el}^*(\mu, T)$ と算出する事が出来る。Fig. 7に FCDA モデルにおける l_{el}^* の値を示す。 l_{el}^* は379(1)Kの1.7(2)nmから1020(4)Kの1.3(1)nmまで T の増大に伴い減少している。 T 依存性がある事から、 l_{el}^* はモット極限の様な極限値には達していないと考えられる。この問題については、今後 $\tau_{el}(\epsilon; T)$ を第一原理的に計算する手法を用いて検討していく事が有効だろう。

3.7 熱電性能指数

σ , S , κ から算出した試料 B の zT を Fig. 8 に示す。 zT は 376(3)K の 0.005(1) から 973(2)K の 0.08(1) まで T の増大に伴って増大している。

次に対象とする近似結晶の zT の限界値の推定を試みる。その為に

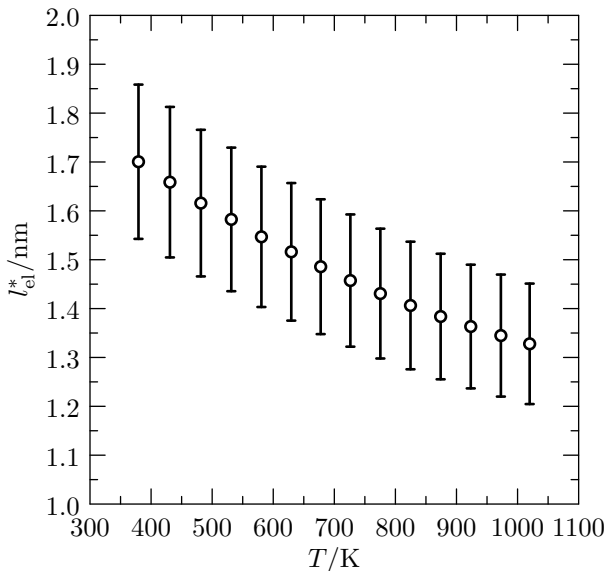


Fig. 7 Temperature (T) dependence of the effective mean free path of the electrons (l_{el}^*) of sample B based on FCDA model.

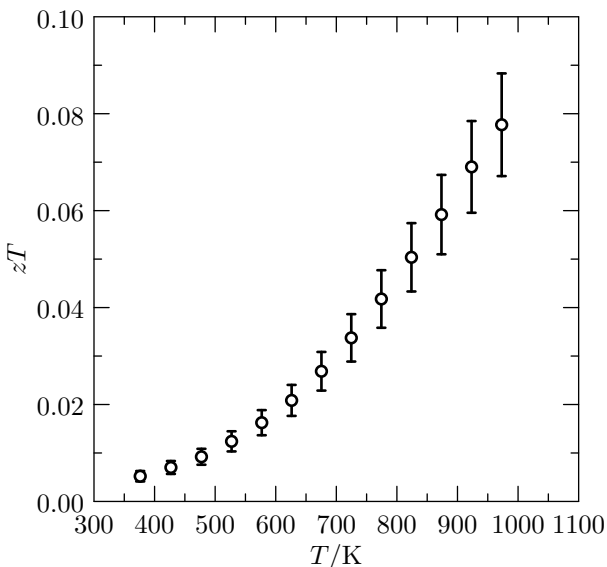


Fig. 8 Temperature (T) dependence of the thermoelectric figure of merit (zT) of sample B.

$$zT = \left[\frac{L}{S^2} + \frac{3(\kappa_{lat}/l_{el}^*)}{Te^2 v_{el}^* N_{el}^* S^2} \right]^{-1} \quad (13)$$

と書き直し、 κ_{lat}/l_{el}^* をパラメータとして、リジッドバンド近似の下で zT の計算を行う。試料 B に対して算出した κ_{lat}/l_{el}^* を Fig. 9 に示す。不確かさが大きいのが概ね $\kappa_{lat}/l_{el}^* \approx 1.2 \text{ GW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ 程度の一定値と考えて良いだろう。この値を用い、 zT を μ と T の関数として計算した後、 μ を n_{el}^* に換算してプロットした結果を Fig. 10 に示す。ここで式(13)の κ_{lat}/l_{el}^* 以外の量の計算には CDA を用いた。試料 B の n_{el}^* の推定値は CDA では 2.79(6) であったので、電子ドーピングにより zT が増大し、 $n_{el}^* = 0.5$ 程度で最大の 0.3 程度となると推定された。従って、 n_{el}^* の最適化だけでは十分な性能は得られないと考えられる。また n_{el}^* の最適化の他に、結晶粒の微細化等による κ_{lat} の低減も zT 向上の有力な手段であるが、FCDA モデルによる κ_{lat} の推定結果から、高温では κ_{lat} は概ね κ_{min} 程度の値になっていると見積もられたので、 κ_{lat} の低減は室温付近の比較的低温域でのみ有効であると考えられる。推定された最大の zT が小さい要

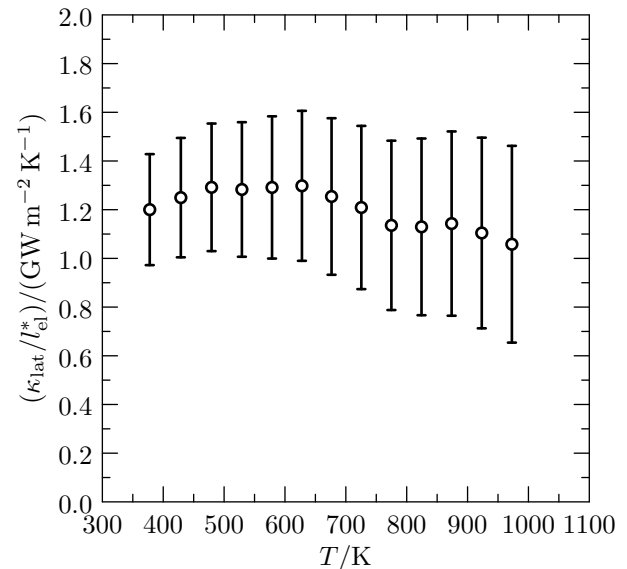


Fig. 9 Temperature (T) dependence of the lattice thermal conductivity over effective mean free path of the electrons (κ_{lat}/l_{el}^*) of sample B based on FCDA model.

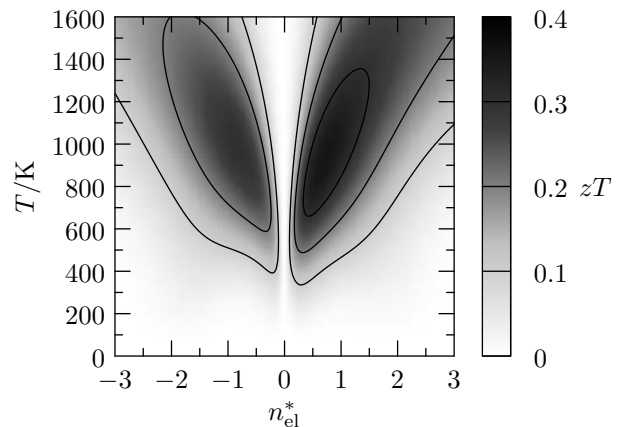


Fig. 10 Dependence of the calculated thermoelectric figure of merit (zT) on the relative electron number (n_{el}^*) and the temperature (T) under CDA with $\kappa_{lat}/l_{el}^* = 1.2 \text{ GW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

因の一つとして、今回対象としたAl-Cu-Ir系近似結晶(C₂相)の電子の分散関係が半導体的ではなく半金属的であり、エネルギーギャップを持たない事が挙げられる。ここでの推定は n_{el}^* の変化に対して電子の分散関係がリジッドバンド的である事を仮定しているが、現実的には元素添加等を行えば非リジッドバンド的な影響が少なからず存在する。実験的には実現されていないが、例えばAl-Cu-Ir系近似結晶の銅を全てアルミニウムとイリジウムに置換する事で得られるAl-Ir系近似結晶は、ある特定の原子配置が実現した場合に半導体となる可能性が指摘されている²⁷⁾。半導体的な分散関係を実現する事が出来れば推定された最大性能を上回る可能性もあり得る。

4. 結 言

本研究では結晶構造の乱れが少なく、第一原理計算手法の適用に有利なAl-Cu-Ir系近似結晶(C₂相)に着目し、その熱電特性を実験的に明らかにし、また第一原理計算を併用した解析を行う事で熱電材料としての可能性を検討した。作製した試料の zT は0.1以下の低い値であった。熱電特性の計算には広く用いられているCRAの他に、CFA、CDAを検討した。Sの実験値と計算値を比較した結果、CDAにおいて実験値を最も良く再現する計算値を得た。また各近似の下で計算した L を用いて κ_{lat} を推定したところ、CRAとCFAでは物理的に許容出来る結果が得られなかった。Sと κ_{lat} の両方について、最適な近似が一致した事は興味深い結果である。CDAが有効となる物理的な起源についてはさらなる検討が必要であるが、今回対象とした近似結晶の $\tau_{el}(e; T)$ に対してはCDAが最も妥当であると考えられる。最後にリジッドバンド近似の範囲内で到達し得る最高の zT を推定した。結果として n_{el}^* を最適化する事で到達し得る最高性能は $zT=0.3$ 程度であった。従って対象とする近似結晶において $zT=1$ を超える様な材料を実現する為には、リジッドバンドからの逸脱が必須であり、特に半導体的なバンド構造へと近づくる添加元素等を見出す必要がある。

本研究の一部は一般社団法人日本アルミニウム協会による助成を受けて行われました。

文 献

- 1) A. L. Pope, T. M. Tritt, M. A. Chernikov and M. Feuerbacher: Appl. Phys. Lett. **75**(1999) 1854-1856.
- 2) A. Bilušić, D. Pavuna and A. Smontara: Vacuum **61**(2001) 345-348.

- 3) K. Kirihara and K. Kimura: J. Appl. Phys. **92**(2002) 979-986.
- 4) T. Nagata, K. Kirihara and K. Kimura: J. Appl. Phys. **94**(2003) 6560-6565.
- 5) Y. K. Kuo, J. R. Lai, C. H. Huang, C. S. Lue and S. T. Lin: J. Phys.: Condens. Matter **15**(2003) 7555-7561.
- 6) T. Takeuchi, T. Otagiri, H. Sakagami, T. Kondo, U. Mizutani and H. Sato: Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **70**(2004) 144202-1-144202-7.
- 7) Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, C. R. Lin, C. S. Lue and S. T. Lin: J. Appl. Phys. **97**(2005) 103717-1-103717-5.
- 8) J. T. Okada, T. Hamamatsu, S. Hosoi, T. Nagata, K. Kimura and K. Kirihara: J. Appl. Phys. **101**(2007) 103702-1-103702-4.
- 9) Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J. T. Okada and K. Kimura: J. Appl. Phys. **104**(2008) 073721-1-073721-4.
- 10) Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J. T. Okada and K. Kimura: Z. Kristallogr. **224**(2009) 21-25.
- 11) Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J. T. Okada and K. Kimura: Z. Kristallogr. **224**(2009) 79-83.
- 12) Y. Takagiwa and K. Kimura: Sci. Technol. Adv. Mater. **15**(2014) 044802-1-044802-12.
- 13) T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding and J. O. Sofo: Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **68**(2003) 125210-1-125210-6.
- 14) G. K. H. Madsen and D. J. Singh: Comput. Phys. Commun. **175**(2006) 67-71.
- 15) D. A. Brodo, M. Malorny, G. Birner and D. A. Stewart: Appl. Phys. Lett. **91**(2007) 231922-1-231922-3.
- 16) B. Qiu, Z. Tian, A. Vallabhaneni, B. Liao, J. M. Mendoza, O. D. Restrepo, X. Ruan and G. Chen: EPL **109**(2015) 57006-1-57006-5.
- 17) J. Dshemuchadse, P. Kuczera and W. Steurer: Intermetallics **32**(2013) 337-343.
- 18) K. Kitahara, Y. Takagiwa and K. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. **84**(2015) 014703-1-014703-8.
- 19) "Probe Software". Probe Software, Inc. <http://www.probesoftware.com/Technical.html>, (accessed 2017-10-11).
- 20) F. Izumi and K. Momma: Solid State Phenom. **130**(2007) 15-20.
- 21) "CFP32 for Windows". National Metrology Institute of Japan. <http://www.nmij.jp/~mprop-stats/thermophys/homepage/research/cfp32/>, (accessed 2015-05-01).
- 22) K. Dewhurst et al.: "The Elk FP-LAPW Code". <http://elk.sourceforge.net>, (accessed 2017-10-11).
- 23) K. Tanaka, Y. Mitarai and M. Koiwa: Philos. Mag. A **73**(1996) 1715-1723.
- 24) D. Kapush, B. Grushko, D. Pavlyuchkov and T. Y. Velikanova: Chem. Met. Alloys **2**(2009) 30-33.
- 25) D. Kapush, B. Grushko and T. Y. Velikanova: J. Alloy. Compd. **493**(2010) 99-104.
- 26) K. Edagawa, K. Kajiyama, R. Tamura and S. Takeuchi: Mater. Sci. Eng. A **312**(2001) 293-298.
- 27) M. Mihalkovič and C. L. Henley: Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **88**(2013) 064201-1-064201-10.
- 28) V. J. Yannello and D. C. Fredrickson: Inorg. Chem. **54**(2015) 11385-11398.
- 29) K. Kitahara, Y. Takagiwa and K. Kimura: J. Phys.: Conf. Ser. **809**(2017) 012014-1-012014-4.
- 30) K. Kitahara and K. Kimura: Z. Kristallogr.-Cryst. Mater. **232**(2017) 507-513.
- 31) B. Grushko and D. Pavlyuchkov: Powder Diffr. **23**(2008) 356-359.
- 32) P. Haas, F. Tran and P. Blaha: Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **79**(2009) 085104-1-085104-10.
- 33) V. Murashov and M. A. White: *Thermal Conductivity—Theory, Properties, and Applications*, ed. by Terry M. Tritt, (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004) p. 102.
- 34) D. G. Cahill, S. K. Watson and R. O. Pohl: Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **46**(1992) 6131-6140.