

熱電材料物質への X 線非弾性散乱の応用

筒井智嗣*

1. 緒言

熱電材料は熱を電気に変換する材料として高効率なエネルギーの利用という観点から重要な材料の一つである。熱電材料の性能の指標となる無次元性能指数は、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度、温度を用いて

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

の様に記述される。熱伝導度に関しては、電子によって熱が運ばれる寄与 κ_{el} とフォノンによって熱が運ばれる寄与 κ_{lat} (格子熱伝導度) の 2 つの過程が存在する。このため、式 (1) は

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{el} + \kappa_{lat}} \quad (2)$$

と書き換えることができる。電子によって熱が運ばれる寄与については、経験則である Wiedemann-Franz 則の適応範囲内で電気伝導度に比例することが知られている⁽¹⁾。性能の良い熱電材料では無次元性能指数が大きいので、それを実現するために式 (2) の分母にある格子熱伝導度が抑制されることが必須となる。すなわち、格子熱伝導度の抑制機構解明は高効率の熱電材料物質の開発において重要な要素の一つである。

格子熱伝導度は物質中で原子がコヒーレントに振動していれば向上することが知られている。その一例は、ダイヤモンドやゲルマニウムの熱伝導における同位体効果である⁽²⁾⁽³⁾。ダイヤモンドやゲルマニウムは半導体であり、熱伝導全体に対する格子熱伝導の寄与は大きい。加えて、同位体効果は基本的に電子状態を変化させないので、熱伝導の変化は格子熱伝導の変化であると考えられる。ダイヤモンドおよびゲルマ

ニウムを構成する同位体はそれぞれ ^{12}C (98.9%) と ^{13}C (1.1%), ^{70}Ge (21.23%), ^{72}Ge (27.66%), ^{73}Ge (7.73%), ^{74}Ge (35.94%) と ^{76}Ge (7.44%) であるので(カッコ内は同位体存在比)、同位体純度を上げることで熱伝導度が向上することは原子が結晶中にコヒーレントに振動していることと関連付けることができる。逆に、熱伝導を抑制するためにはコヒーレントに振動しない状況を作ればよいことになる。その一つの例が、Slack によって提唱された Phonon-Glass-Electron-Crystal モデルである⁽⁴⁾。この Phonon-Glass-Electron-Crystal モデルを実現した系として充填スクッテルダイトやクラスレートなどの候補物質が該当する。これら物質群についてはフォノン分散に関する研究が精力的に行われてきたが、その研究例に関しては既に解説記事が出版されているので、そちらを参考にしていただきたい⁽⁵⁾。本稿では、直感的にダイヤモンドやゲルマニウムの同位体効果で説明できる元素置換効果をフォノン分散の立場から明らかにした例として、図 1 に示すような非常に簡単な結晶構造を有する IV 族半導体 Si-Ge およびホイスラー合金の X 線非弾性散乱を用いたフォノンに関する研究例について紹介する。

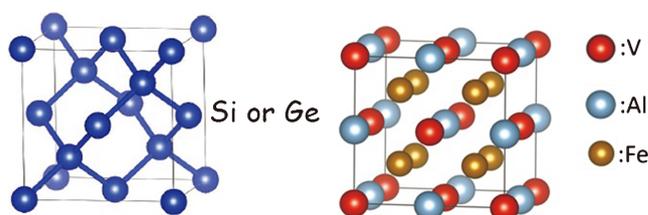


図 1 Si-Ge の混晶系の結晶構造(ダイヤモンド構造, 左)とホイスラー合金 Fe_2VAl の結晶構造(右)。(オンラインカラー)

* (公財)高輝度光科学研究センター; 主幹研究員(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)

Application of Inelastic X-ray Scattering to Thermoelectric Materials; Satoshi Tsutsui* (*Center for Synchrotron Radiation Research, Japan Synchrotron Radiation Research Institute)

Keywords: thermoelectric materials, inelastic X-ray scattering, phonon dispersion relation, lattice thermal conductivity, Si-Ge alloy, heusler alloy
2024年9月23日受理[doi:10.2320/materia.64.18]

2. X線非弾性散乱について

X線非弾性散乱は、X線を用いてフォノンに関する知見が得られる手法であり、フォノン分散やフォノン励起の観測という観点では中性子非弾性散乱と相補的な関係にある。フォノンの計測においてX線非弾性散乱と中性子非弾性散乱では、主に測定試料の準備と散乱断面積の観点で差異が見られる。前者は、X線の方が中性子に比べて集光がしやすいことから、小さな試料での測定が可能であることを意味している。中性子もX線も実験する施設によって利用可能なビームのサイズには差異があるが、概ね中性子非弾性散乱の場合には cm^3 オーダーの試料が必要であり、X線非弾性散乱の場合には mm^3 オーダーの試料があれば十分に実験を実施することが可能である。また、X線非弾性散乱はエネルギー分析装置に背面反射光学系を採用するために巨大な実験装置を設置するためのスペースが必要なことに加えて、20 keV前後の強力な入射X線が必要なことから、大型第3世代放射光施設であるESRF、APSやSPring-8だけで実施可能な実験である。装置の詳細に関しては既報の解説記事を参照していただきたい⁽⁶⁾⁽⁷⁾。後者は、X線が電子によって、中性子が原子核によって散乱されるという物質に対するX線と中性子の散乱機構の違いに依拠している。大雑把に言えば、X線の散乱は電子の2乗に比例するThomson散乱であるので、散乱強度は原子番号順に大きくなる。一方、中性子の散乱は、散乱能が原子番号とは無関係のため、軽元素でも散乱能が大きくなる場合や原子番号が連続する原子の間でも散乱強度が大きく異なる場合がある。この違いは、ホイスラー合金のX線非弾性散乱の解釈において積極的に利用している⁽⁸⁾ので、詳細は後述する。

3. IV属半導体Si-GeのX線非弾性散乱

Si-Geの混晶は、全率固溶系の相図を有するダイヤモンド構造を有する系である。また、熱電材料としては、安価な熱電材料として知られている。SiやGeは半導体であることから、Si-Geの混晶系の熱伝導度の大部分は格子熱伝導であると考えて良い。また、Si-Geの混晶の熱伝導度は、Si(Ge)に少量のGe(Si)を添加することで急激に減少し、SiとGe固溶領域の広い範囲で低い熱伝導度を実現されることが知られている。SiもGeもSi-Geの混晶も全てダイヤモンド構造を有していることが知られている⁽⁸⁾。また、教科書通りフォノン分散を理解すれば、フォノン分散は結晶構造の空間群を反映している。したがって、結晶構造学的にフォノンを理解しようとするれば、期待されるフォノン分散は原子量を組成から期待される平均値としたダイヤモンド構造固有のフォノン分散が観測されることが期待される。その一方で、Si-Ge混晶系では質量数が異なるSiおよびGeが同じ結晶学サイトを占有するため、ダイヤモンドやGeの同位体効果と同じモデル⁽²⁾⁽³⁾で混晶系の低い熱伝導度が説明できるように思わ

れる。

Si-Geの混晶における特徴的なX線非弾性散乱スペクトルは、(6 0 0)をゾーン中心とするブリルアン・ゾーンで観測される⁽⁹⁾。ダイヤモンド構造を有するSiやGeでは、(1 0 0)方向において(2n 0 0)がゾーン中心であるが、(4n + 2 0 0)ではブラッグ反射が観測されないため、X線非弾性散乱では極めて稀なケースとして Γ 点での非弾性散乱スペクトルが観測可能である。図2は Γ 点でのX線非弾性散乱スペクトルである。SiやGeなどのダイヤモンド構造の物質において、 Γ 点で空間群として許容な光学フォノンは1つに限られるが、Si-Geの混晶である $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ では、3本の光学フォノンが観測されていることがわかる。

X線非弾性散乱スペクトルの移行運動量依存性から得られるフォノン分散であり、本研究で得られた $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ のフォノン分散は図3の中央部分の様になる。図3の両端に配置したSiおよびGeのフォノン分散と比較すると⁽¹⁰⁾、57 meV付近に観測される光学フォノンは最近接の4つの元素が全てSiであるSiの振動(Si-Siモード)、36 meV付近に観測される光学フォノンは最近接の4つの元素が全てGeであ

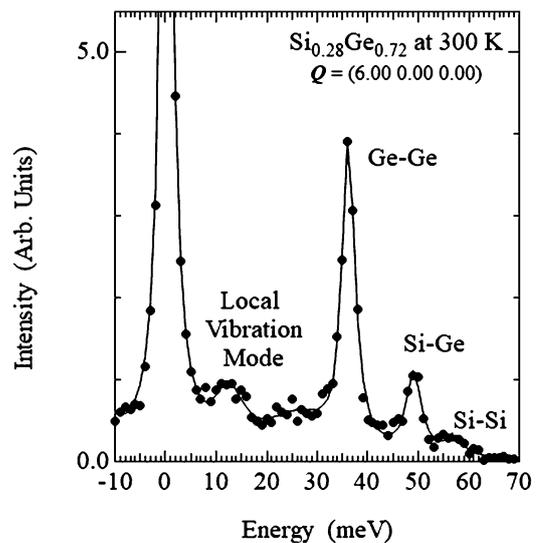


図2 $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ の Γ 点におけるX線非弾性散乱スペクトル⁽⁹⁾。

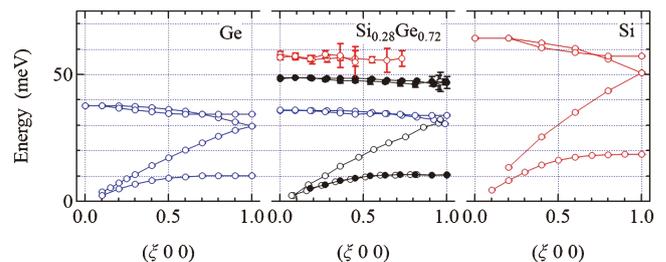


図3 Ge, $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ および Si のフォノン分散。Ge および Si は報告されている中性子非弾性散乱で得られたものであり、 $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ は X 線非弾性散乱によって得られたものである⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

る Ge の振動 (Ge-Ge モード) とアサインできる. Si-Si モードは Si で観測される光学モードより全体的に低エネルギー側にシフトし, Ge-Ge モードは Ge で観測される光学モードより少なくとも X 点 ($q = (1, 0, 0)$) でわずかに高エネルギー側にシフトしているが, これらの振舞いは格子定数の組成依存性で説明できる. Si-Ge の混晶系の格子定数がほぼ Vegard 則に従うので⁽⁸⁾, Si(Ge) の格子定数の増加 (減少) によって, 負 (正) の圧力効果から期待されるフォノンのエネルギー変化で説明が可能である. また, 残された 50 meV 付近に観測される光学フォノンは Si と Ge が混在しているサイトの Si もしくは Ge の振動 (Si-Ge モード) であると定性的に解釈することができる.

一方で, これは以下の様な簡単なモデルで定量的に説明できる. 今, ダイヤモンド構造の単位胞 (primitive cell) が 2 原子で構成されるので, Si-Si モード, Si-Ge モードおよび Ge-Ge モードにおける相対質量を $\mu_{\text{Si-Si}}$, $\mu_{\text{Si-Ge}}$ や $\mu_{\text{Ge-Ge}}$ と定義する. この時に Si や Ge の占有サイトのバネ定数を K とすれば, このサイトのフォノン・エネルギーはそれぞれ $\sqrt{K/\mu_{\text{Si-Si}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Si-Si}}$), $\sqrt{K/\mu_{\text{Si-Ge}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Si-Ge}}$) および $\sqrt{K/\mu_{\text{Ge-Ge}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Ge-Ge}}$) と書ける. 各光学モードのエネルギーの比 $\omega_{\text{Si-Si}}/\omega_{\text{Ge-Ge}} \approx 0.63$ および $\omega_{\text{Si-Ge}}/\omega_{\text{Ge-Ge}} \approx 0.88$ は, $\sqrt{\mu_{\text{Ge-Ge}}/\mu_{\text{Si-Si}}} = 0.63$ と $\sqrt{\mu_{\text{Ge-Ge}}/\mu_{\text{Si-Ge}}} = 0.84$ によく一致する. すなわち, ここで提起した 2 体問題に基づく簡単なモデルで定量的に考察しても, 観測された 3 つのエネルギー帯に観測される光学モードがそれぞれ高エネルギー側から Si-Si, Si-Ge および Si-Ge モードに対応することを説明することができた.

フォノン分散に関してもう少し詳細に述べる. Si-Si モードに関しては Brillouin ゾーンの途中で消失しているように見える. これは, Si-Si モードがゾーン境界付近で消失しているのではなく, 今回の測定条件ではフォノン励起の信号強度が検出限界以下であるという解釈が妥当であると考えられる. また, 光学フォノンの移行運動量依存性は純粋な Si や Ge に比べると平坦な分散関係に見える. これは, 恐らく Si と Ge の原子半径の違いによる効果であると考えられる. Si-Ge の混晶において全ての元素が回折実験で観測される格子定数で規定される格子点に存在するのであれば, フォノン分散も Si や Ge で報告されているフォノン分散と相似形であることが自然である. しかしながら, 実際には Si-Si, Si-Ge および Ge-Ge の原子間距離が異なる可能性が排除できない. これらの原子間距離が異なる可能性については, Si-Ge の混晶系でクラスター化によるフォノン励起の観測が議論されていることと矛盾しない⁽¹¹⁾.

4. ホイスラー合金 Fe₂VAl の X 線非弾性散乱

ホイスラー合金は, 図 1 に示すような非常に単純な構造を有しつつ, その組み合わせに応じて磁性材料や熱電材料としての機能が発現する様々なデバイスの母物質として位置づけられる物質群である. ホイスラー合金は A₂BC の組成式で書かれるが, 多様な組み合わせが知られている. その中

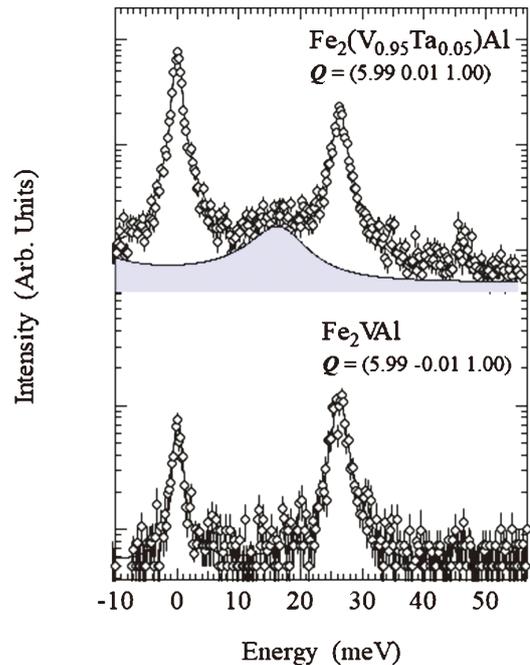


図 4 V サイトを 5% Ta 置換した Fe₂VAl (上図) および Fe₂VAl. (下図) の X 線非弾性散乱スペクトル⁽¹³⁾. (オンラインカラー)

で, 自然界に多く含まれる元素で構成される Fe₂VAl は熱電材料の候補物質となる母物質であり, 各サイトの元素置換を行うことで急激に格子熱伝導度が低下することが知られている⁽¹²⁾. この格子熱伝導度の抑制機構の解明を目的として, Fe₂VAl と一部の V を同じ属の Ta で置換した Fe₂V_{1-x}Ta_xAl の X 線非弾性散乱を実施した.

(1 0 0) 方向のゾーン境界付近の Fe₂VAl と V サイトを 5% 置換した Fe₂VAl の X 線非弾性散乱スペクトルを図 4 に示す⁽¹³⁾. 明瞭な違いは 15 meV 付近のフォノン励起の有無である. このことは, 前述の Si-Ge の X 線非弾性散乱スペクトルにおいて観測された Si-Ge モードの素性とよく似ていると考えられる. X 線非弾性散乱の移行運動量依存性から得られたフォノン分散を図 5 に示すと, Ta 置換した試料だけで観測される 15 meV 付近の平坦な分散が観測されることがわかる. このフォノン分散の差異, Ta 置換で観測される新たなフォノン分枝は, Ta 置換によって晶系の変化が無いことから, 置換された Ta によるものであることが定性的に説明できる.

Ta 置換することで新たに観測されたフォノン分枝が置換効果によることは比較的簡単なモデルで概ね定量的に議論ができる. 図 5 に母物質の Fe₂VAl の各元素由来のフォノンの部分状態密度を併記している⁽¹⁴⁾. 測定した試料は V の一部分が Ta で置換されているので, 本来 V 原子がいたサイトを Ta が占有していると考えればよい. 今, V サイトのバネ定数を K とすれば, このサイトのフォノン・エネルギーは V 原子の質量を M_V とすれば, 凡そ $\sqrt{K/M_V}$ ($\equiv \omega_V$) と表記できる. 同様に, V 原子を置換した Ta のフォノン・エネルギー

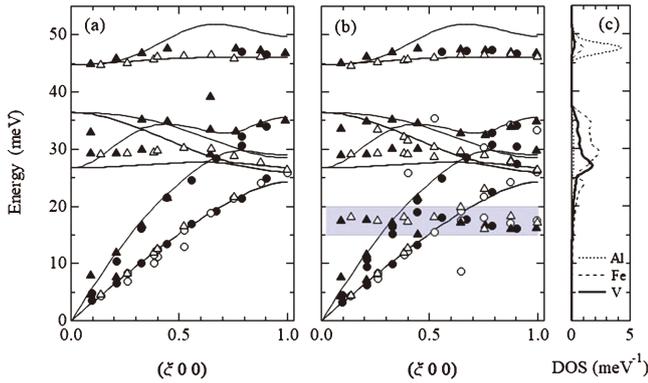


図5 X線非弾性散乱で得られた Fe_2VAl (a)とVサイトを5% Taで置換した Fe_2VAl (b)のフォノン分散⁽¹³⁾. 実線は第一原理計算によって得られた Fe_2VAl のフォノン分散. (c)は第一原理計算による個々の構成元素のフォノン部分状態密度⁽¹³⁾. Fe_2VAl ハイライトしている分散がTa置換の試料だけで観測されたフォノン分散.(オンラインカラー)

一は $\sqrt{K/M_{\text{Ta}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Ta}}$)と表記できて、 $\omega_{\text{Ta}} = \sqrt{M_{\text{V}}/M_{\text{Ta}}}\omega_{\text{V}}$ となる. 図5の部分状態密度からV原子が大きく関わる光学フォノン分枝は28 meV付近に大きな状態密度を有する. Ta置換によって観測されたフォノン分枝は15 meV付近に観測され、Vが関わる光学フォノン分枝の $\sim 54\%$ である. この値は $\sqrt{M_{\text{V}}/M_{\text{Ta}}} \approx 0.53$ にほぼ等しいから、フォノン・エネルギーの立場からTa置換の試料だけで観測されるフォノン分枝がTa原子由来であるということが示唆される. また、微量なTa置換量で観測されることについても、X線非弾性散乱で観測される各原子由来のフォノン励起の散乱断面積が原子番号の2乗にほぼ比例するThomson散乱であることで説明ができる. Vは原子番号が23であり、Taは原子番号が73であることから、同じ組成であってもTa原子の寄与はV原子の寄与の10.1倍となる. さらに、ある移行運動量 \mathbf{Q} でのX線非弾性散乱スペクトル $S(\mathbf{Q}, \omega)$ が移行エネルギー ω の関数として

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{stokes}}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{\text{anti-stokes}}(\mathbf{Q}, \omega)$$

$$S_{\text{stokes}}(\mathbf{Q}, \omega) = N \sum_{\mathbf{q}} \sum_j |F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2 \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \boldsymbol{\tau}} \langle n_{\mathbf{q}j} + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}j})$$

$$S_{\text{anti-stokes}}(\mathbf{Q}, \omega) = N \sum_{\mathbf{q}} \sum_j |F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2 \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \boldsymbol{\tau}} \langle n_{\mathbf{q}j} \rangle \delta(\omega + \omega_{\mathbf{q}j})$$

$$|F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2 = \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}j}} \left| \sum_d \frac{f_d(\mathbf{Q})}{\sqrt{2M_d}} e^{-W_d} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}jd} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d} \right|^2$$

$$\mathbf{Q} \equiv \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$$

と記述できる. $S_{\text{stokes}}(\mathbf{Q}, \omega)$ および $S_{\text{anti-stokes}}(\mathbf{Q}, \omega)$ はそれぞれフォノンの生成および消滅に関するスペクトルであり、 $\langle n_{\mathbf{q}j} + 1 \rangle$ および $\langle n_{\mathbf{q}j} \rangle$ はボーズ因子である. 添え字の j および d はそれぞれフォノン・モードと構成元素を表す. また、 $\boldsymbol{\tau}$ はブリルアン・ゾーン中心となる格子点の逆格子ベクトル、 \mathbf{q} はブリルアン・ゾーン内での移行運動量(波数)を表す. このうち、 $|F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2$ にあるフォノンのエネルギー $\omega_{\mathbf{q}j}$ の寄与により、Ta由来のフォノン励起は質量によるエネルギー

の低下分でさらに強度が増強される. 加えて、最近行ったX線非弾性散乱実験では15 meV付近のフォノン励起の強度はTa置換濃度と実験誤差の範囲で比例関係にあることも確認している⁽¹⁴⁾. 以上のことから、Ta置換した Fe_2VAl において15 meV付近に観測されるフォノン分枝はTa由来であると結論付けることができる.

5. 考 察

Si-Geおよび Fe_2VAl のX線非弾性散乱で観測されたフォノン分散の組成依存性が熱伝導度抑制機構と関連する理由について、ダイヤモンドやGeの同位体依存性を例として簡単に議論したい. Si-Geの場合には、混晶系の相図上の両端に位置するSiやGeにとって、Siに対してGe(Geに対してSi)は、結晶構造が組成に対して通常試料の晶系の確認程度に行われる回折実験で帰属される範囲では不変であることから、フォノンの立場からは質量数が大きく異なる同位体とみなすことができる. これはホイスラー合金 Fe_2VAl においても同様である. 一方、ダイヤモンドやGeでは同位体純度が向上すれば、熱伝導度が向上する⁽²⁾⁽³⁾. 言い換えれば、系を構成する元素の質量数の分散が大きくなれば、熱伝導度が抑制される. すなわち、今回取扱ったIV族半導体Si-Geやホイスラー合金 Fe_2VAl において、混晶や添加元素で新たなフォノン分枝が観測されたことは格子熱伝導度を提言するためのフォノン分枝が可視化されたと言い換えることができる. また、 Fe_2VAl では動的構造因子においてSi-Geのようなクラスター化を示唆する励起スペクトルは観測されていないが、ホログラフィーの実験において添加元素による周辺格子の歪は観測されている. この詳細については、本特集記事の木村氏の解説記事をご覧ください⁽¹⁶⁾.

6. ま と め

本稿では、晶系も基本的な物性も異なるIV族半導体Si-Geと Fe_2VAl のX線非弾性散乱についてフォノン分散と格子熱伝導度抑制機構との関わりを取り上げた. 両者ともに簡単な結晶構造であることを反映して、それぞれのフォノン分散を詳細に調べることができた. その結果、前者では混晶効果、後者では置換効果による新たなフォノン分枝の観測に成功した. 観測されたフォノン分枝の素性が構成元素の質量比や原子番号などで半定量的に議論できたことから、既報のダイヤモンドやGeの同位体効果を利用したモデルで格子熱伝導度の抑制機構と結びつけることに成功した. ホイスラー合金系 Fe_2VAl では置換効果による格子熱伝導度抑制機構として、本稿で紹介した機構と異なる格子熱伝導度抑制機構もX線非弾性散乱を用いて最近明らかにすることができた. 本稿で紹介したように、結晶の単位胞レベルで格子熱伝導度抑制機構が議論できる場合には、本稿で扱ったX線非弾性散乱と同様に、長年フォノン励起に関する研究に用いられてきた中性子散乱も利用することが可能である.

