

# 放射光硬 X 線光電子分光による 熱電材料の電子構造解析

松波雅治\*

## 1. はじめに

熱電材料の性能を向上させるためには、ゼーベック係数、電気抵抗率、および熱伝導度の三つのパラメータを最適化制御する必要がある<sup>(1)</sup>。しかしながらこれらは互いに複雑に影響を及ぼし合っているため、温度変化や元素置換に対して単純に連動しないケースもあり、仮に何らかの方法で性能が上がったとしても原因がわからなければそれ以上の方向性は定まらないことになる。そのような場合には、これらの熱電特性を生み出す電子構造と関連付けて理解することが必要となる。最近では第一原理計算が比較的手軽に行えるようになってきたために、電子構造の情報は計算に任せることが多くなっている。しかしながら、現時点では計算によってあらゆる材料の電子構造が完全に再現できるわけではないので、実験的に電子構造を調べることの重要性はあまり変わっていない。この場合に筆頭となる実験手法は光電子分光(XPS = ESCA, または UPS)<sup>(2)</sup>であるが、熱電材料の研究分野においてはその普及があまり進んでいない印象を受ける。その主な要因としては光電子分光の実験手法の煩雑さとデータ解釈の任意性といった点が挙げられる。近年飛躍的な発展を遂げた硬 X 線光電子分光(HAXPES: Hard X-ray Photoemission Spectroscopy)は、通常の XPS を凌駕する高いエネルギー分解能、深い内殻準位が測定可能、オージェ成分がほとんど乗らない、ハンドリングの簡便性、といった優れた特徴をもつ。その中でも特に HAXPES の「バルク敏感性」は非常に強力で、難しい表面処理が必要ない(場合が多い)こと、データの任意性が少なくなること、といった点で機能性材料の研究に最適である<sup>(3)</sup>。この意味で次世代の熱電材料開発におい

ても重要な貢献ができるはずである。

本稿では熱電材料のバルク電子構造を明らかにすることを目的として行った HAXPES の二つの例として、高マンガンシリサイドと銀カルコゲナイドに関する研究を紹介する<sup>(4)(5)</sup>。それぞれで研究の動機は異なるものの、p 型と n 型の典型的な熱電材料を取り上げているので、光電子スペクトルからどのような情報が得られ、どういった部分が議論の対象になるかという点に関しては、他の材料にも応用できると考えられる。特に放射光硬 X 線を用いることで価電子帯スペクトルの測定においても十分な強度が得られる点も強調したい。

なお本稿で扱う HAXPES 実験の結果は全て室温で測定されたものであるが、そのスペクトルを説明する際に「化学ポテンシャル」という用語は使わずに全て「フェルミ準位( $E_F$ )」で統一している。これは厳密には正しくないが、光電子分光での慣習に倣ったものとしてご容赦頂きたい。

## 2. 高マンガンシリサイドの熱電特性に対する電子構造の影響

高マンガンシリサイド(HMS: Higher Manganese Silicides)  $MnSi_\gamma$  ( $1.73 \leq \gamma \leq 1.75$ )は、低コストかつ無毒で高性能な熱電材料の候補の1つとして知られている。HMS の熱電特性については既に詳しい報告があるので参照されたい<sup>(6)(7)</sup>。典型的な非ドープ HMS においては、ゼーベック係数  $\sim 230 \mu V K^{-1}$ 、電気抵抗率  $\sim 2 m\Omega cm^{-1}$ 、熱伝導度  $\sim 2.5 W m^{-1} K^{-1}$  という値を示し、800 K での無次元性能指数  $ZT$  は  $0.3 \sim 0.45$  と報告されている。この  $ZT$  を向上させるために第一に考えるべきことは熱伝導度の抑制であり、そのため

\* 豊田工業大学; 准教授(〒468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1)  
Electronic Structure of Thermoelectric Materials Investigated by Synchrotron Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy; Masaharu Matsunami (Toyota Technological Institute, Nagoya)  
Keywords: *electronic structure, photoemission spectroscopy, HAXPES (Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy), XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy)*  
2024年9月24日受理[doi:10.2320/materia.64.8]

には重元素置換が有効であるが、HMSにおいて例えばMnに対するReの固溶限界は2.5 at%未満しかないという問題がある。これに対し我々は液体急冷法を用いることで $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ において不純物相の析出が見られない条件でReの固溶限界を10 at%まで拡張できることを示した。この方法により格子熱伝導度は抑制され、 $x=6$ の場合に $ZT$ は900 Kで1を超えることがわかった<sup>(8)</sup>。ただしこの $ZT$ の向上は格子熱伝導度の抑制だけが原因ではなく、ゼーベック係数に大きな変化がないまま電気抵抗率が低下したことも効いている。これは次の二つの点で異常である。一つは電気抵抗率とゼーベック係数はどちらもキャリア濃度に依存したトレードオフの関係にあるが、それが成立していない点、もう一つはReによるMnの部分置換によってランダムネスが増加し得る状況で電気抵抗率が低下している点である。したがってHMSにおけるRe置換による熱電性能の変化は、従来のリジッドバンドモデルでは説明できないため、フェルミ準位( $E_F$ )付近の電子構造が何らかの形で変調されることを示唆している。

そこで本研究ではHAXPESによってHMSのバルク電子構造とそのRe置換依存性を解明することを目的とした。過飽和固溶体Re-HMSの試料については $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ は仕込み組成 $x=0, 4, 6$ , および10で合成した多結晶試料を用いた<sup>(8)</sup>。HAXPESはSPring-8のBL46XUで行い、光子エネルギーは7940 eV、エネルギー分解能は250 meV、測定温度は室温に設定し、試料の清浄表面は真空中での破断によって得た。

図1にHAXPESによって得られた $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ の価電子帯スペクトルを示す。Reを含まない試料( $x=0$ )のスペクトルはおおまかに2つの構造、すなわち $-8$  eV付近を中心とするブロードな構造と、 $E_F$ 付近の鋭いピークから構成されている。バンド計算の結果<sup>(9)(10)</sup>と比較すると、前者のブロードな構造は主にSi 3s状態によるものであり、後者の $E_F$ 付近のピークは主にMn 3d状態によるものである。Reを部分置換することによって出現する $-2.7$  eV付近のピークは、 $x$ の増加とともに系統的に発達していることからRe

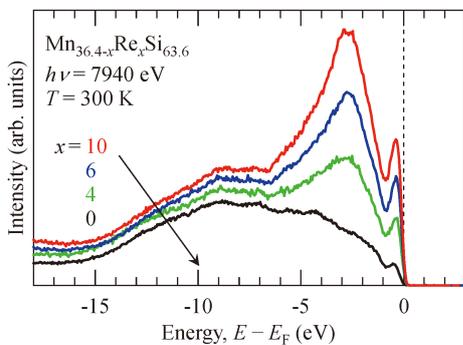


図1 HAXPESで測定した $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$  ( $x=0, 4, 6, 10$ )の価電子帯スペクトル。スペクトル強度はSi 1s内殻ピーク(非表示)<sup>(4)</sup>の積分強度で規格化した。(オンラインカラー)

5d状態によるものであることがわかる。なおこのRe 5dのピーク位置はほとんど $x$ に依存しない。

次に熱電特性を支配する $E_F$ 付近に注目する。図2(a)は $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ の価電子帯スペクトルの $E_F$ 付近を拡大したものである。ここでは、約 $-0.2 \sim -0.5$  eVに位置するMn 3d状態のピークの高さで規格化して表示している。全てのスペクトルにおいて $E_F$ に明確なフェルミエッジは見られないものの有限のスペクトル強度が観測されており、 $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ が全てp型であることと矛盾しない。価電子帯スペクトルは分解能を畳み込んだフェルミディラック分布関数で割ることによって、図2(b)に示すような状態密度(DOS)の形に変換できる。Reで部分置換した試料( $x=4, 6, 10$ )についてはMn 3dピークにほとんど変化はないが、Reを含まない試料( $x=0$ )だけは、わずかに深いエネルギーに位置していることがわかる。この結果はMn 3dピークの積分強度がRe置換に依存しないと仮定すると、 $x=0$ でのみ $E_F$ でのDOSが抑制されていることを示している。電気抵抗率は $E_F$ 上のDOSに反比例するため、以上の解析により $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ の電気抵抗率の $x$ 依存性、すなわちReのわずかな置換で大きく減少するが置換量には鈍感であること<sup>(8)</sup>を説明できる。

モットの理論によれば<sup>(11)</sup>、ゼーベック係数は群速度と緩和時間のエネルギー依存性を無視したときに、 $\text{DOS}[D(E)]$ を用いて

$$S \sim \frac{-1}{D(E_F)} \left[ \frac{\partial D(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}$$

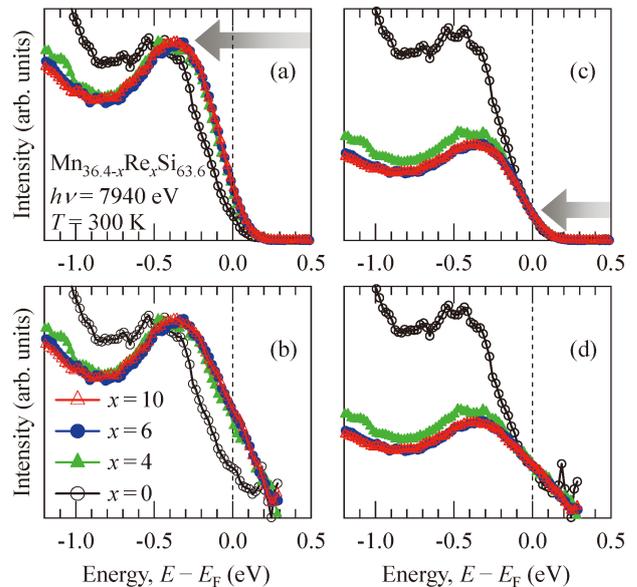


図2 (a)  $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$  ( $x=0, 4, 6, 10$ )の価電子帯スペクトルの $E_F$ 近傍の拡大図。スペクトル強度は $-0.2 \sim -0.5$  eVに位置するMn 3d状態のピークの高さ(矢印で表示)で規格化した。(b) (a)の価電子帯スペクトルをフェルミディラック分布関数で割って得られたスペクトルDOS。(c) (a)と同じデータを $E_F$ での強度(矢印で表示)で規格化したもの。(d) (c)から計算されたスペクトルDOS。(オンラインカラー)

と表されるため、 $E_F$  上の DOS と  $E_F$  での DOS のエネルギー微分を考慮する必要がある。この解析を行うために、図 2 (c) と (d) に示すように  $E_F$  での強度でスペクトルを規格化した。全ての DOS の  $E_F$  での傾きが負であることは、これらの試料が p 型であることと矛盾しない。またその傾向がよく重なっていることは  $x$  に鈍感なゼーベック係数の挙動とよく一致している。 $E_F$  上の DOS の大きさは Re 部分置換によって Mn 3d ピークが  $E_F$  に向かってシフトすることで増加するが、一方で同時に  $E_F$  での傾きは急になる。上式から明らかのように、ゼーベック係数においてこれら両方の効果は互いに相殺するため、結果として  $x$  に鈍感な挙動を示したと考えられる。以上の解析から、Re 置換 HMS における熱電特性の異常な挙動は、Mn 3d バンドのシフトによって説明できることが明らかになった。

最後に Re 置換により HMS の電子構造に変調を引き起こす原因について考察する。Re 5d ピークを含めた全ての内殻準位において明確な化学シフトは観測されていないため<sup>(4)</sup>、Mn の価数等の化学的性質は Re 部分置換によってほとんど変化しないと考えられる。それを踏まえると Re 部分置換によって Mn 3d ピークが  $E_F$  側にシフトした原因としては、スピン偏極によるバンドの分裂が考えられる。このシナリオは Mn 3d バンドのシフトがわずかな Re 置換 ( $x < 4$ ) で発生し、置換量には依存しないことを説明できる。実際に理論計算から HMS の小さな磁気モーメントを伴う弱強磁性の可能性が議論されている<sup>(10)</sup>。この点を明らかにするためには、Re 置換 HMS の磁気特性やスピン偏極バンド構造といった観点からの研究が必要である。

### 3. $Ag_2X$ ( $X = S, Se, Te$ ) における電子相関と電子構造

銀カルコゲナイド  $Ag_2X$  ( $X = S, Se, Te$ ) は狭いエネルギーギャップ、一次相転移、高温相での超イオン伝導、 $X = S$  における金属的延性、 $X = Se$  および  $Te$  における巨大磁気抵抗といった興味深い性質を示し、熱電材料だけでなく様々な機能性材料の観点からも注目を集めている。このような  $Ag_2X$  の多彩な物性の起源を明らかにする目的で一般化勾配近似 (GGA) を用いた密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算が行われている<sup>(12)-(17)</sup>。しかしながら、通常の GGA 計算では、例えば  $Ag_2S$  の格子定数の圧力依存性を再現できないことが知られている<sup>(13)</sup>。これを解決する方法として、1 つの Ag サイトに 2 つの電子を収納する際のエネルギーコストであるオンサイトクーロン相互作用  $U$  を導入することがある。 $Ag_2S$  の場合には、Ag 4d 電子としては比較的大きい値である  $U = 4 \sim 6$  eV を考慮した GGA +  $U$  計算により格子定数の圧力依存性が再現できると報告されている<sup>(13)</sup>。またこの  $U$  の値を参考にした GGA +  $U$  に基づく第一原理分子動力学シミュレーションが行われており、 $Ag_2Se$  の超イオン伝導相における構造的および動的特性が説明されている<sup>(17)</sup>。当然であるが、パラメータ  $U$  の導入は構造的特性だけでな

く電子的特性にも大きな影響を与えるため、 $U$  と電子構造の関係性を調べることは不可欠である。このような背景に基づいて、我々は HAXPES を用いて  $Ag_2X$  の電子構造の研究を行った。

$Ag_2X$  ( $X = S, Se, Te, S_{0.5}Se_{0.5}, Se_{0.5}Te_{0.5}, S_{0.1}Te_{0.9}$ ) の多結晶試料は自己発熱反応法と溶融法を用いて合成した。HAXPES は SPring-8 の BL09XU で行い、光子エネルギーは 8000 eV、エネルギー分解能は 250 meV、測定温度は室温 (全ての試料の低温相に相当) に設定し、試料の清浄表面は真空中での破断によって得た。電子構造計算は VASP コードで GGA +  $U$  を用いて行った。なお  $Ag_2X$  における電子構造計算と熱電特性の関係性に関してより詳細に検討した研究が行われているので参照されたい<sup>(18)</sup>。

図 3 (a) に HAXPES によって得られた  $Ag_2X$  の価電子帯スペクトルを示す。これらのスペクトルは電子構造計算との比較から次の 3 つの部分に分解できる。すなわち約 -10 ~ -15 eV に存在するピークはカルコゲンの s 電子、つまり S 3s, Se 4s, および Te 5s 状態によるものであり、約 -6 eV を中心とするメインピークは Ag 4d 状態によるものである。このメインピークから  $E_F$  までの構造は、Ag 4d, 5s 電子とカルコゲンの p 電子、つまり S 3p, Se 4p, および Te 5p 電子の間の混成状態によるものである。これらのスペクトル形状は  $X$  の置換によって系統的に変化しており、固溶体  $Ag_2S_{0.5}Se_{0.5}$ ,  $Ag_2Se_{0.5}Te_{0.5}$ , および  $Ag_2S_{0.1}Te_{0.9}$  のスペクトルは母物質のスペクトルの重ね合わせによって大まかには説明できる。

次に  $E_F$  付近の構造を詳しく見てみると、いずれのスペクトルにも金属の場合に現れるフェルミエッジは観測されず、スペクトルの立ち上がりが  $E_F$  から離れたエネルギー位置に

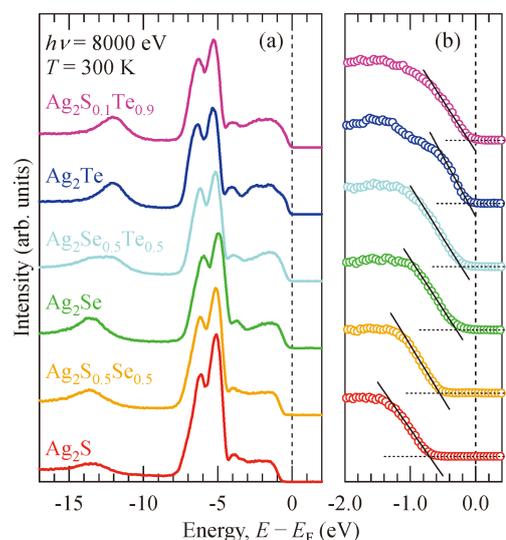


図 3 (a)  $Ag_2X$  の価電子帯スペクトル。スペクトル強度は -16.5 eV 以上のエネルギー範囲での価電子帯の積分強度で規格化した。(b) VBM 付近の拡大図。VBM はベースラインとリーディングエッジの交点によって決定した。(オンラインカラー)

存在している．この事実は，全ての試料が  $n$  型半導体としての性質をもつことと符合する．スペクトル強度が観測されないエネルギー幅とエネルギーギャップの大きさを比較するために，図 3(b) に示すように，HAXPES スペクトルにおける立ち上がり（リーディングエッジ）を価電子帯の上端（Valence Band Maximum: VBM）として見積り，その値と  $E_F$  とのエネルギー差を評価した．これらの値と電気抵抗率<sup>(19)(20)</sup> および GGA +  $U$  計算から評価されたエネルギーギャップの大きさを比較した結果を図 4 に示す．電気抵抗率から求められたエネルギーギャップの大きさは，2 つの異なるグループ間で非常に近い値を示しており，またそれらの値は我々の GGA +  $U$  計算の値ともよく一致していることがわかる．一方で HAXPES スペクトルから評価した VBM- $E_F$  間のエネルギー差に関しては，特に  $\text{Ag}_2\text{S}$  の場合において顕著な不一致が見られる．この点については後述する．

図 5 に  $\text{Ag}_2\text{X}$  の HAXPES スペクトルと GGA +  $U$  計算による状態密度の  $U$  依存性を比較したものを示す． $U = 0$  eV

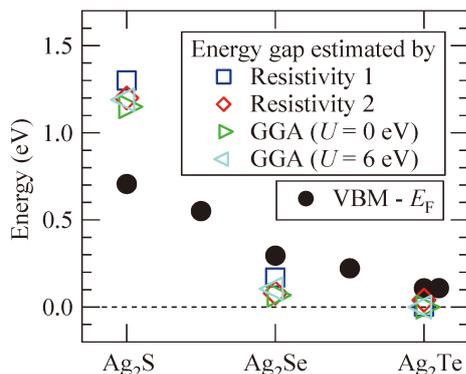


図 4 HAXPES から評価したフェルミ準位と VBM の間のエネルギー差と，GGA +  $U$  計算および電気抵抗測定 (Resistivity 1<sup>(19)</sup>, Resistivity 2<sup>(20)</sup>) から評価したエネルギーギャップとの比較．右端のデータは  $\text{Ag}_2\text{S}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$  のもの．(オンラインカラー)

について示した  $\text{Ag } 4d$  の部分 DOS との比較から，メインピークは  $\text{Ag } 4d$  状態が支配的であることが確認できる．このメインピークは， $U$  の値の増加とともに低エネルギー側へとシフトする．全ての試料において  $U$  が 4~6 eV の場合に HAXPES スペクトルをよく再現していることがわかる．これらの  $U$  の値は，以前に報告された格子定数の圧力依存性を再現するために用いられた値<sup>(13)</sup> と一致しており，その妥当性を保証すると同時に電子構造を再現する際にも  $U$  を考慮しなければならないことがわかった．他の  $\text{Ag}$  を含む系に関しては，例えば  $\text{Ag}$  単体<sup>(21)</sup> や  $\text{AgGaO}_2$ ,  $\text{AgO}_2$ <sup>(22)</sup> に対する HAXPES や XPS によって  $U$  の値が 2~4 eV と推定されており，これらと比較して  $\text{Ag}_2\text{X}$  は比較的強い  $U$  が働いていることになる．

ここで重要な点は，図 4 に示してあるように，計算から評価されたエネルギーギャップの大きさは  $U$  にほとんど依存しないことである．実際，図 5 に拡大して示した計算による  $E_F$  付近の電子構造においても  $\text{Ag } 4d$  メインピークとは対照的に  $U$  の違いによる大きな変化は見られない．すなわち， $U$  による影響は電子輸送特性においてはそれほど重要ではないことを示している．この少々変わった  $U$  依存性は  $\text{Ag}_2\text{X}$  特有の性質である可能性もあるが，一方でそもそも DFT 計算において  $4d$  電子に関する電子相関をどのように扱うべきかという基本的な問題に帰着すると考える方が自然かもしれない．

最後に， $\text{Ag}_2\text{X}$  の電子構造と熱電特性の関係について議論する．前述したように  $\text{Ag}_2\text{S}$  については，図 4 に示したように，HAXPES スペクトルの VBM- $E_F$  間のエネルギー差と報告されているエネルギーギャップの値のズレが大きいことから， $E_F$  が伝導帯の下端に位置していないことが示唆される． $\text{Ag}_2\text{S}$  のゼーベック係数は，室温で 1 mV/K を超える大きな絶対値を示すことから<sup>(23)</sup>， $E_F$  はエネルギーギャップの中央付近に位置しており，伝導帯の下端からはエネルギー的に離れていることを示唆している．一般的に  $ZT$  の最大値は

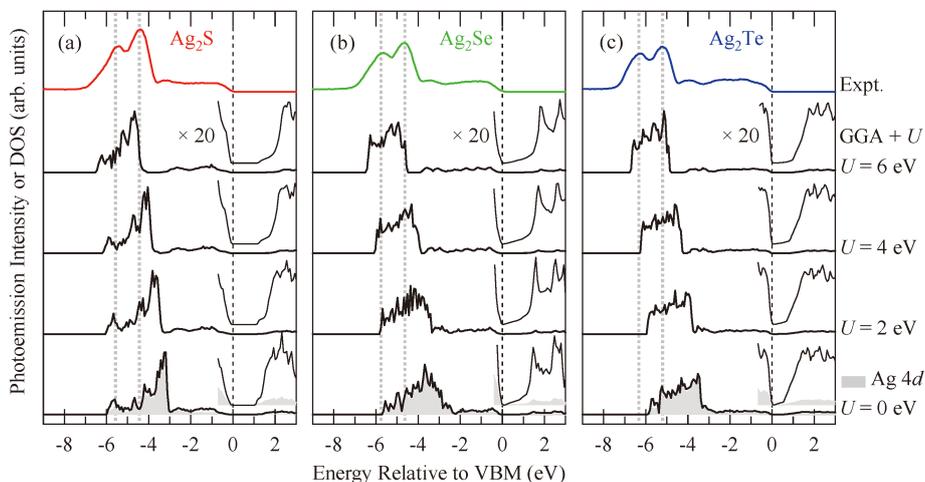


図 5  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  における価電子帯スペクトルと GGA +  $U$  計算から求めた DOS との比較．横軸は VBM を基準としている． $U = 0$  については  $\text{Ag } 4d$  部分 DOS も示してある．(オンラインカラー)

