

軟X線高分解能光電子分光を用いた高効率熱電変換材料の電子構造の研究

Study on electronic structure of thermoelectric materials with high efficiency
studied by soft X-ray high-resolution PES叶茂¹⁾, 崔芸涛¹⁾, 木村昭夫¹⁾, 島田賢也²⁾, 鹿又武³⁾, 生天目博文²⁾, 谷口雅樹^{1,2)}Ye Mao¹⁾, Yi-Tao Cui¹⁾, Akio Kimura¹⁾, Kenya Shimada²⁾, Takeshi Kanomata³⁾, Hirofumi Namatame²⁾, Masaki Taniguchi²⁾¹⁾ 広大院理 ²⁾ HSRC ³⁾ 東北学院大工

(要約 2~3 行)

軟X線励起光電子分光により p 型熱電変換材料 XPtSn (X=Ti, Zr, Hf) の価電子帯電子構造を実験的にはじめて明らかにした。

キーワード：熱電変換材料、ゼーベック係数、p 型、光電子分光、価電子帯スペクトル

1. 目的

熱電変換材料はエネルギー・環境問題へのキーマテリアルとして近年大変注目されている。最近、東芝の桜田らにより、ハーフホイスラー型合金をベースとした XNiSn (X=Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}など) が 700K において高い性能指数を示すことが報告され、国内外の企業や研究機関から大きな注目を浴びている。これらは優れた n 型の熱電特性を示すが、熱電素子は基本的に p 型と n 型の半導体を組み合わせて構成するために、p 型で高い熱電効率を示す材料が切望されていた。最近 p 型の熱電特性を示す化合物として XPtSn (X=Ti, Zr, Hf) が発見され大きな注目されている。しかしながら、このような p 型で高い熱電変換効率を示す原因については未だ明らかになっていなかった。本研究では、高分解能軟X線光電子分光を用いて、正孔キャリア型・ハーフホイスラー型合金 XPtSn (X=Ti, Zr, Hf) 高効率熱電変換材料のフェルミレベル付近の電子構造を直接的に詳細に観測し、熱電変換機構を電子構造の立場から理解し、高効率熱電変換材料の開発指針を与えることを目的とした。

2. 方法

実験は原子力研究開発機構の SPring-8 BL23SU 軟X線光電子分光実験ステーションを利用した。入射光エネルギーは 500eV、全エネルギー分解能は 80meV と評価された。超高真空中で試料を破断することにより清浄表面を得た。

3. 研究成果

入射光エネルギー 500eV で励起した XPtSn (X=Ti, Zr, Hf) および参照物質の MnPtSn の価電子帯光電子スペクトルを図 1 に示す。X=Ti, Zr, Hf とともに束縛エネルギー (E_B) が 1.2eV にピーク構造が現れている。また $E_B=3-7$ eV に構造が観測される。これは価電子帯に主にイオン化断面積の大きい Pt 5d 軌道の寄与が主に寄与していると考えられる。 $E_B=9$ eV にも強度は小さいがピークが観測される。これは主に Sn 5s 軌道が寄与している。基本的にこれら 3 物質について価電子帯光電子スペクトル形状が似通っている。またどれもフェルミレベル近傍の状態密度が小さく擬ギャップを形成している。ただし、 E_F での状態密度は Ti, Zr, Hf の順に増加していることが分かった。

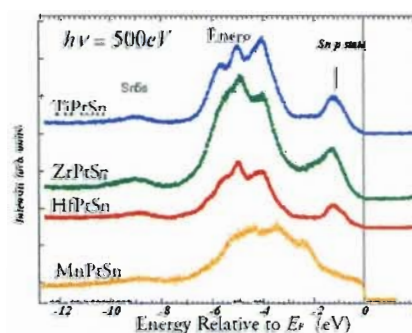


図 1

4. 結論・考察

このように今回初めて p 型熱電変換材料 XPtSn の価電子帯電子構造の観測を行った。その結果、熱電変換効率に深く関わるフェルミレベル近傍の電子構造の違いを捉えることが出来た。今後理論計算との比較などを行い、熱電変換効率と電子構造の関連を明らかにしていきたい。

5. 引用(参照)文献等

[1] S. Sakurada and N. Shutoh, Appl. Phys. Lett **86**, 082105 (2005).