

半導体ハイパーマテリアルの熱電物性

物質・材料研究機構, 岩崎祐昂

Thermoelectric properties of semiconducting hypermaterials

NIMS, Yutaka Iwasaki

#e-mail: IWASAKI.Yutaka@nims.go.jp

これまでに 70 種類以上の熱力学的に安定な準結晶が確認されているが、これらはいずれも金属であり、原子スケールで半導体や絶縁体の準結晶は見つかっていない。半導体準結晶が存在するかどうかは固体物理学における基本的な未解決問題の一つである。また、半導体準結晶は高性能熱電材料としても期待されている。周期性を持たず、第一原理バンド計算ができない準結晶で半導体を探索するのは困難であるが、準結晶と同じ構造のクラスターを持ち、それが周期的に配列した構造を有する近似結晶では、バンド構造を計算することで半導体を探索できる。また、実験的に作製した試料の電子構造を明らかにするためには熱電物性を測定することが有効である。我々はこれまでに第一原理計算と熱電物性測定を併用することで、Al 系半導体近似結晶の探索を試みてきた。本講義では、半導体近似結晶・準結晶を探索するための指針やその熱電物性と電子構造の関係について紹介する。

半導体近似結晶の存在可能性はとして、2013 年に Mihalkovic らは熱力学的安定相として存在する Al-Ir 系 1/0 近似結晶の電子状態を計算し、これが 40meV のバンドギャップを持つことを明らかにした[1]。しかし、我々が作製した Al-Ir 系 1/0 近似結晶の熱電物性を測定したところ、金属的な電気伝導率と小さいゼーベック係数しか得られず、期待した半導体的な物性は得られなかった。第一原理計算で得られた電子構造をもとに、キャリア密度を変えてゼーベック係数を計算し、実験値と比較したところ、アルミの欠損によってキャリア過剰状態となっていることが示唆された[2]。次にこの欠損を抑制することを考えた。Al-Ir 系 1/0 近似結晶の Ir を同族の Rh に置換した Al-Rh 系 1/0 近似結晶は Al の欠損がないことが示唆されていた。しかし、Al-Rh 系 1/0 近似結晶のバンド構造を計算すると半金属的であることがわかった。これらの結果から、Rh と Ir の比を変えることで Al の欠損を抑制しながらギャップの開くような組成を探索した。しかし、結果的にはゼーベック係数が一番大きくなる組成においてもギャップの閉じた半金属的なバンド構造となることがわかった[3]。そこで Al-(Ir,Rh)系から離れて、十分なバンドギャップを持つ 1/0 近似結晶の探索を試みた。Al-Ir 系 1/0 近似結晶の軌道解析を基に、バンドギャップを広げる置換元素を探索した。その結果、Ir を Ru で、Al の一部を Si で置換した Al-Si-Ru 系 1/0 近似結晶が半導体的なバンド構造を持つことを明らかにした。作製した Al-Si-Ru 系 1/0 近似結晶は真性半導体的な電気伝導と $200 \mu\text{V K}^{-1}$ を超える大きなゼーベック係数を示し、半導体であることがわかった[4]。最近では、半導体近似結晶が高い熱電性能を示すことや、半導体準結晶探索の次のステップとして、Al-Pd-Ru 系 2/1 近似結晶が半導体的なバンド構造を持ち、その準結晶が縮退半導体的な熱電物性を示すことを実験的に明らかにした。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP19H05818 の助成を受けたものです。

[1] M.Mihalkovic *et al*, Phys. Rev. B **88** 064201 (2013).

[2] Y. Iwasaki *et al.*, J. Alloy. Compd. **763** 78 (2018).

[3] Y. Iwasaki *et al.*, J. Alloy. Compd. **851** 156904 (2021).

[4] Y. Iwasaki *et al.*, Phys. Rev. Mater. **3** 061601 (2019).