

文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。 (○) 学術論文 (原著論文), ( ) 学術論文 (レビュー論文), ( ) 技術論文 (原著論文), ( ) 技術論文 (レビュー論文)
<b>Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> バルク体の結晶構造と熱電特性に与える Bi 置換の影響</b> <b>Effects of Bi-substitution on the crystal structure and thermoelectric properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> bulk materials</b>
籠本 祐基 <sup>1</sup> , 山田 幾也 <sup>2</sup> , 久保田 佳基 <sup>1</sup> , 小菅 厚子 <sup>1,3*</sup> Yuki Kagomoto <sup>1</sup> , Ikuya Yamada <sup>2</sup> , Yoshiki Kubota <sup>1</sup> , Atsuko Kosuga <sup>1,3*</sup>
Corresponding Author: a-kosuga@p.s.osakafu-u.ac.jp
<sup>1</sup> 大阪府立大学大学院理学系研究科, 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 <sup>2</sup> 大阪府立大学大学院工学研究科, 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 <sup>3</sup> JST さきがけ, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuencho, Nakaku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan <sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuencho, Nakaku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan <sup>3</sup> JST-PRESTO, 4-1-8 Honmachi, Kawaguchi, Saitama 322-0012, Japan
<b>Abstract</b> We evaluated Bi-substitution effects of Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2-x</sub> Bi <sub>x</sub> Te <sub>5</sub> ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) bulk materials on the crystal structures and low-temperature thermoelectric properties in the temperature range of 100–300 K. When the substitution amount of Bi increased from $x=0$ to 0.5, the ratio of cubic to hexagonal structure changed from 79:21 to 67:33 in wt%, resulting in increase in the ratio of hexagonal structure in the sample. With increasing $x$ , Seebeck coefficient $S$ would be mainly influenced by the increase in the phase fraction of the hexagonal structure, and electrical resistivity $\rho$ and thermal conductivity $\kappa$ would be affected by the alloy scattering. As a result, the maximum dimensionless figure of merit $zT$ at 300 K decreased from 0.07 ( $x=0$ ) to 0.02 ( $x=0.5$ ) because decrease in $S^2\rho^1$ exceeded decrease in $\kappa$ .
<b>Keywords</b> thermoelectric; crystal structure; substitution effect
Received: 25/3/2020; Accepted: 7/7/2020; Published online: 10/7/2020

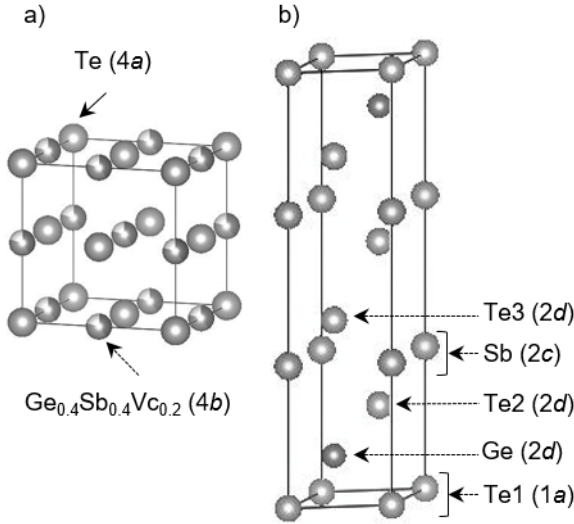
## 1. はじめに

熱を電気に変換する事ができる熱電変換材料の性能は無次元性能指数  $zT=(S^2\sigma/\kappa)T$  で表される。ここで、 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率 ( $=\rho^{-1}$ : 電気抵抗率の逆数)、 $\kappa$  は熱伝導率、 $T$  は絶対温度である。 $zT$  が大きい程、材料の熱電特性は良い。これまで報告されているバルク材料における  $zT$  の最大値は 1.5~2 程度であり<sup>1,2)</sup>、温度差にもよるが熱電変換効率として 10~20%程度に相当する。

近年、GeTe 系材料が注目されている。電子構造を変化させて特性を最適化するバンドエンジニアリングを PbTe 系材料に適用する事で、パワーファクタ  $S^2\sigma$  ( $=S^2\rho^{-1}$ ) の飛躍的な向上に成功した報告<sup>3)</sup>を皮切りに、Pb と同族元素である Ge を含む GeTe 系材料にも研究が広がったためである。実際に、 $S^2\sigma$  だけでなく  $\kappa$  も同時制御する試みにより  $zT>2$  を達成した報告も複数ある<sup>4)</sup>。一方、著者等は、 $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  ( $m$  と  $n$  は整数) の結晶構造と熱電特性の関係に着目して研究を行ってきた<sup>5,6)</sup>。特に、この材料系は GeTe-rich 側組成でみられる組成や温度変化に伴う結晶構造や微細組織の変化により、熱電特性を最適化できる可能性を持つとされている<sup>7,8)</sup>。

このような背景の下、我々は  $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  で、 $m=2$ ,

$n=1$  に相当する組成の Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> に着目した。Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> は、準安定相型の立方晶構造 (空間群:  $Fm-3m$ ) と安定相型の三方晶構造 (空間群:  $P-3m1$ ) を持つ (Fig.1)。三方晶は空間格子としては六方格子で表すことが多い。また、 $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  をはじめとする化合物群には空間群  $R3m$  や  $R-3m$  の六方晶構造も多く存在し、過去の文献では、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 三方晶を含む  $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  の一連の化合物の安定相を六方晶と表記している事が多いため<sup>9,10)</sup>、それらとの整合性を保つため以降この論文でも安定相を六方晶と表記する。立方晶構造は、岩塩型構造を有しており、4a サイトを Te が占有し、4b サイトを Ge と Sb と空孔が Ge:Sb:空孔=2:2:1 の割合でランダムに占有する<sup>11)</sup>。それに対し六方晶構造は、ホモロガス構造を有しており、Petrov 等<sup>12)</sup>、Kooi 等<sup>13)</sup>、松永等<sup>11)</sup>によって複数のモデルが提唱されている。これらの違いは、 $c$  軸方向への原子層の積層順の違いによる。Kooi モデルは、Te1(1a)-Ge(2d)-Te2(2d)-Sb(2c)-Te3(2d)の周期で単一原子層が  $c$  軸方向に積層するとされており、Petrov モデルは、Kooi モデルの Ge と Sb 層が入れ替わったモデルである。さらに、Ge と Sb の単一原子層が、Ge/Sb の混合原子層となった松永モデルも、より精度の高いモデルとして提案されている (尚、Fig.1b は Kooi モデルで描画している)。



**Fig. 1. Crystal structure of a) cubic and b) Kooi's <sup>13)</sup> hexagonal  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  drawn with VESTA<sup>14)</sup>.**

立方晶構造は、スパッタ法などの非熱平衡反応で作製したアモルファス薄膜を 150°C 付近でアニールする事で得られる準安定相である事から<sup>15)</sup>、これまでバルク体での報告はなかった。Table1 にこれまで報告されている各構造の熱電特性に関わる物性の一例を示す<sup>16-18)</sup>。尚、表中の  $\kappa_{\text{lat}}$  は格子熱伝導率を表す。

**Table 1. Reported room-temperature  $S$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa_{\text{lat}}$  of cubic and hexagonal  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .**

Authors	$S$ [ $\mu\text{VK}^{-1}$ ]	$\rho$ [ $\text{m}\Omega\text{cm}$ ]	$\kappa$ [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]	$\kappa_{\text{lat}}$ [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]
<b>Cubic</b>				
Kato <sup>16)</sup>	300	20-50	—	—
Lyeo <sup>17)</sup>	—	10-45	0.57	0.5- 0.56*
<b>Hexagonal</b>				
Lyeo <sup>17)</sup>	—	0.6	1.58	0.36*
Konstantinov <sup>18)</sup>	31	0.3	3	0.5

\*We estimated  $\kappa_{\text{lat}}$  by subtracting the electronic contribution, obtained by using Wiedemann-Franz law, from  $\kappa$ .

Table1 より、立方晶の方が高い  $S$  を示すが、これは立方晶がナローギャップの半導体的なバンド構造を持つのに対し、六方晶が半金属的である事とも対応している<sup>19)</sup>。また、第一原理計算による Sun 等の報告から、立方晶構造の  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  は 200 K 程度の低温で高い熱電特性を示

す事が予測されている<sup>20)</sup>。そこで著者等は、液体急凝固法と室温高压プレスを組みあわせる事で、立方晶構造を有する  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  バルク体を作製し、100–300 K の熱電特性を評価した<sup>21)</sup>。その結果、Sun 等の論文通り高い  $S$  と低い  $\kappa$  を再現する事ができたが、残念ながら  $\rho$  が高く、 $zT$  は 300 K で 0.1 程度にとどまった。今後、性能向上のために、元素置換で物性を最適化する事を考えているが、元素置換を行う事によりこれらの結晶構造や熱電特性がどのような影響を受けるかはわかっていない。そこで本研究では、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の Sb サイトを Bi に置換した  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  バルク体を作製し、Bi 置換が結晶構造と熱電特性に与える影響について評価した。

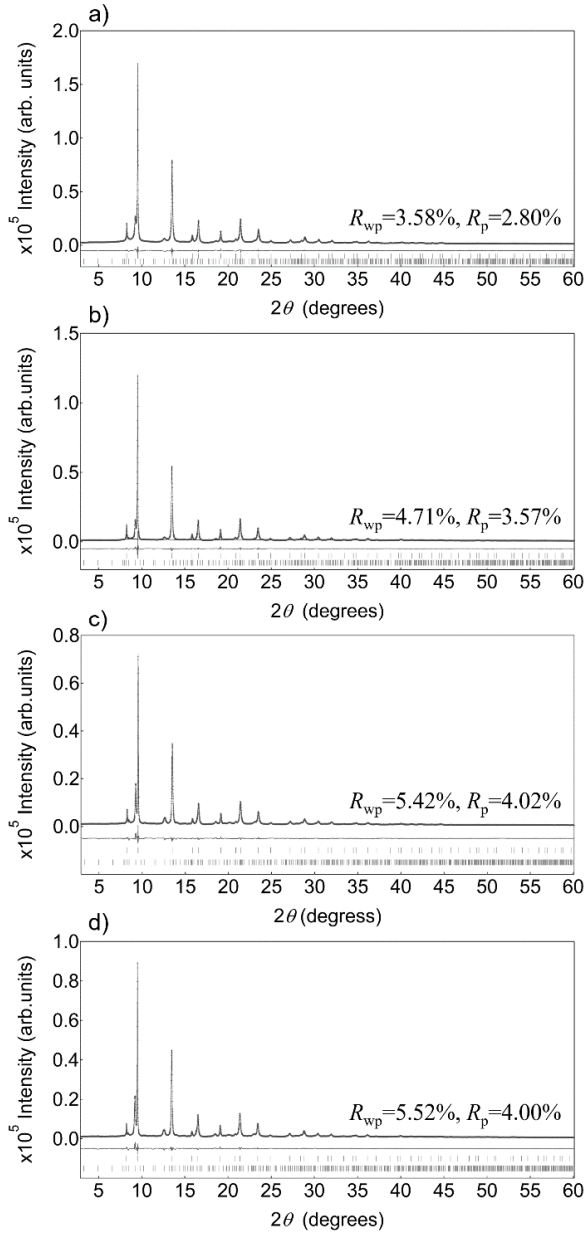
## 2. 実験方法

$\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) インゴットを作製するため、チャンク状の Ge, Sb, Bi, Te を化学量論比で混合し、石英管に真空封入し熔融した。準安定相である立方晶構造を得るために、上記で得たインゴットを液体急凝固装置内で熔融し、回転数  $39 \text{ ms}^{-1}$  で回転している銅のロール板に噴射する事で急冷し、薄片状の試料を得た。その後、Kawai 式マルチアンビルセルを用いて室温下 5 GPa の圧力で等方静水加圧を行う事によりバルク体を作製した。

作製したバルク体を粉末化し、放射光粉末 X 線回折 (SXRD) パターンを SPring-8 の BL02B2 で取得し、RIETAN-FP<sup>22)</sup> により構造解析を行った。また、100–300 K での  $S$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$ ,  $T$  を物理特性測定システム (Quantum Design 社製 PPMS) で測定し、 $zT$  を評価した。室温でのキャリア濃度  $n$  と易動度  $\mu$  をホール効果測定装置 (東陽テクニカ製 ResiTest8300) により測定する事で、室温での  $S$  と  $\rho$  の変化を考察した。

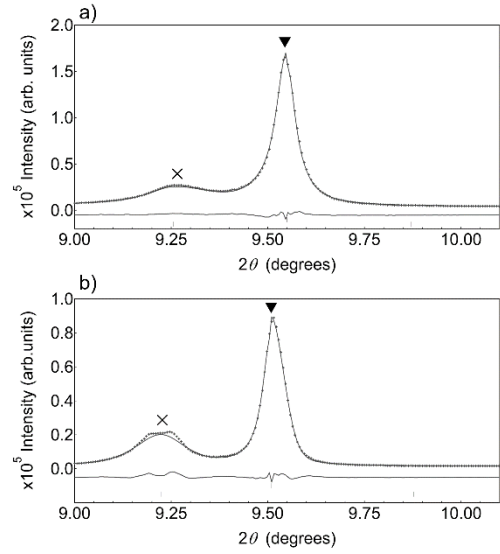
## 3. 結果と考察

$\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 全ての試料の SXRD パターンが、立方晶と六方晶の二つの構造で指数付けできた事から、いずれの試料もこれらの二相から成るとし Rietveld 解析を行った。立方晶と六方晶の構造モデルは、Fig.1 のモデルを用いた。六方晶の構造モデルとしては、松永モデルが最も確からしいが、Sb サイトの Bi 置換により、構造解析が複雑になるため、単一原子層モデルでかつ形成エネルギーが Petrov モデルより低いとされている Kooi モデルを使用し<sup>23)</sup>、2c サイトが  $\text{Sb:Bi}=1-0.5x:0.5x$

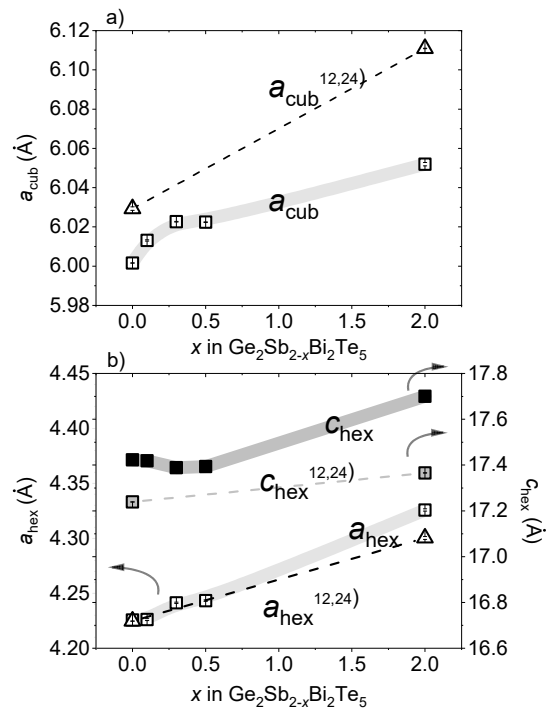


**Fig. 2. Room-temperature SXRD patterns of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  a)  $x=0$ , b)  $x=0.1$ , c)  $x=0.3$ , and d)  $x=0.5$ .**

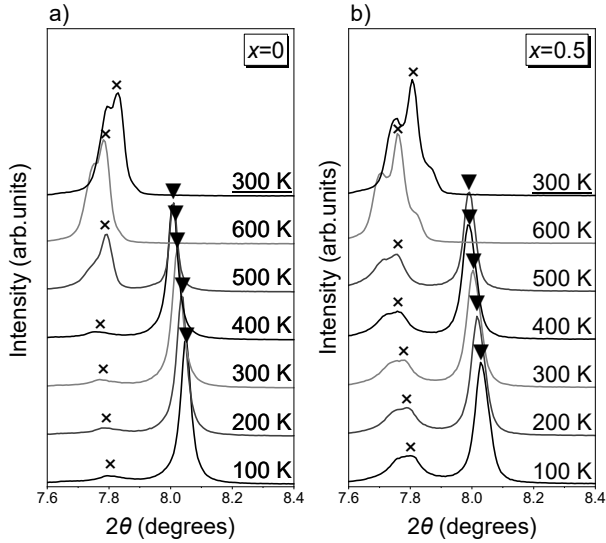
の割合で占有されると仮定した. Fig. 2 に  $x=0-0.5$  全ての試料の SXRD パターンと Rietveld 解析の結果を, 最後のページの Appendix に精密化した構造パラメータを示す. 全ての試料で比較的良好なフィットが得られているが,  $x$  の増加に従い六方晶のピーク形状が上手く再現できず信頼性因子( $R_{wp}$ ,  $R_p$ )も高くなる傾向にある事がわかる. Fig. 3 に例として,  $x=0$  と  $0.5$  の試料の  $9.50^\circ$  付近の SXRD パターンを拡大するが, 立方晶のピーク (図中  $\blacktriangledown$ ) は両試料で良いフィットを示しているのに対し, 六方晶のピーク (図中  $\times$ ) は  $x=0.5$  の試料では上手くフィットできていない. この原因は,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  六方晶構造と  $ab$  平



**Fig. 3. Enlarged image of Fig.2a and 2d at around  $9.50^\circ$ .  $\blacktriangledown$  is cubic 200 and  $\times$  is hexagonal 103 reflection, respectively.**



**Fig. 4.  $x$  in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  dependence of a) cubic lattice parameter  $a_{\text{cub}}$  and b) hexagonal lattice parameters  $a_{\text{hex}}$  and  $c_{\text{hex}}$ . The bold lines are eye guides for the experimental data and have no physical meaning. The dashed lines are lattice constants predicted by Vegard's law using the literature values of thin film  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ <sup>11)</sup> and  $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ <sup>24)</sup>.**



**Fig. 5. High-temperature SXR D patterns of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  a)  $x=0$  and b)  $x=0.5$ . The underlined 300 K are patterns of a sample that was heated to 600 K and then cooled. ▼ is cubic 200 and × is hexagonal 103 reflection, respectively.**

面に関しては類似構造を持っているが、 $c$  軸方向の積層周期が異なる構造が形成されている事によるものと考えられる。その根拠については昇温 SXR D の結果のところ後述する。Appendix より、 $x$  の増加に従い立方晶の割合は減少、すなわち六方晶の割合は増加する傾向を示した( $x=0$  のとき 21 wt%が六方晶であるが  $x=0.5$  で 33 wt%に増加)。また  $x$  の増加( $0 \leq x \leq 0.5$ )に従い立方晶の格子定数  $a_{\text{cub}}$  と六方晶の格子定数  $a_{\text{hex}}$  は増大した(Fig.4)。一方、六方晶の格子定数  $c_{\text{hex}}$  は減少しており、 $a_{\text{cub}}$ 、 $a_{\text{hex}}$  とは逆の挙動を示す。Bi のイオン半径 (1.03 Å)<sup>25)</sup> が Sb のイオン半径 (0.76 Å)<sup>25)</sup> より大きい事から考えると、 $x$  の増加に従い格子は膨張する事が予測されるため  $c_{\text{hex}}$  の挙動のみ上手く説明できない。これは前述したように、解析に含めていない六方晶構造が存在する事で、 $c_{\text{hex}}$  に寄与するピークが精度よく解析できていないためであると考えられる。

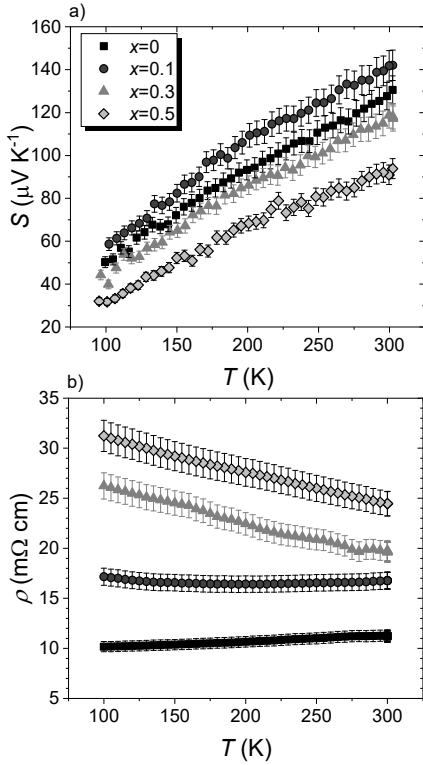
次に、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.5$ )の 100–600 K における昇温 SXR D パターンの回折角  $2\theta=8.0^\circ$  付近の拡大図を Fig. 5 に示す。100–400 K の昇温過程では、両試料共に  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の立方晶を主相及び六方晶を副相とした二相混相状態であり、そのピーク強度比も大きく変化しない事から、相分率もほとんど変化がないと考えられる。一方、400–500 K の間で、立方晶から六方晶の構造相転移が起きている事がわかる。また、過去の報告によると、

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜の立方晶から六方晶の構造相転移は 473 K 程度であるとされている<sup>15)</sup>。本研究の  $x=0, 0.5$  の試料でも同様の温度で構造相転移している事から、この範囲の Bi 置換量は、構造相転移に大きな影響を与えない事が考えられる。すなわち、全ての試料について、本研究の熱電特性の測定温度範囲(100–300 K)においては、室温での形成相が保たれていると考えられる。600 K まで昇温した後、再び 300 K に戻した  $x=0$  の試料のパターンでは、六方晶のピーク (図中×) の低角度側に新しいピークがみえている。測定時間を長くして統計精度を上げたデータを取得・解析したところ、このピークは  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ <sup>26)</sup> のものである事がわかった。 $x=0.5$  の試料のパターンでは、このピークに加えて  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  六方晶のピーク (図中×) の高角度側にもなんらかのピークが観察される事から、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  と  $ab$  平面に関しては類似構造を持っているが、 $c$  軸方向の積層周期が異なる  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  と同様の構造が形成されている事が示唆される。このピークは、100–300 K では強度が小さいため明らかには観測できないが、このピークの存在により、Fig.3 で述べたような  $x$  の増加に伴う六方晶構造のフィット精度が悪くなる現象が生じていると考えられる。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ )バルク体の相対密度は、それぞれ 93, 93, 96, 90 %であり、全ての試料において相対密度が 90%を超える緻密なバルク体が作製できた。尚、相対密度を算出する際は、各相の相分率と理論密度を考慮して算出した。Fig. 6 に、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ )の  $S, \rho$  のそれぞれの温度依存性を示す。Fig. 6a より、全ての試料は正の  $S$  の値を示し  $p$  型であった。さらに、温度上昇とともに  $S$  が増加する縮退半導体的挙動を示した。また、 $x$  の増加とともに  $S$  は減少する傾向を示した。二相混合状態の  $S$  の値は、有効媒質理論(EMT: effective medium theory)やそれにパーコレーション理論を組み込んだものなど様々な式が提案されている<sup>27-29)</sup>。文献で報告されている立方晶及び六方晶  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の  $S$  と  $\kappa$  の値を用い、金属や縮退半導体に有効である最も単純な EMT 理論をあてはめて考えると、混合相の  $S$  の値は、六方晶の増加とともに減少する。定性的には、我々の試料でも同じ事が成り立つはずであるので、 $x$  の増加とともに  $S$  が減少したのは、立方晶と比較すると  $S$  の小さい六方晶の増加の影響によるものと推測される。また、自由電子近似によると  $S$  は以下の式で表す事ができる<sup>1)</sup>。

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

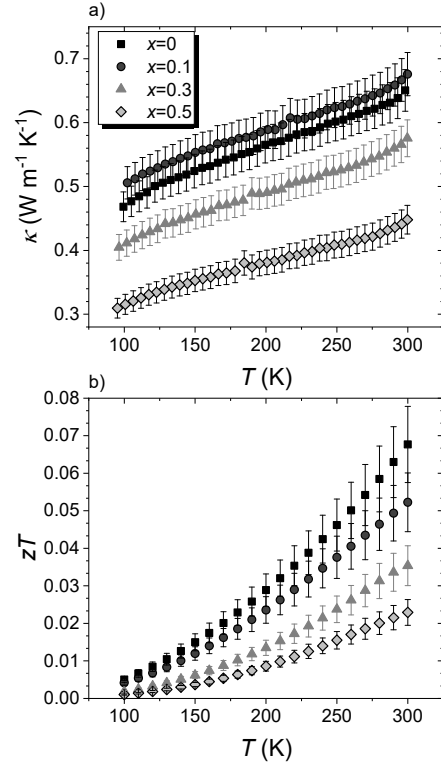
ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $e$  は電荷素量、 $h$  はプランク定数、 $m^*$  は有効質量、 $T$  は絶対温度、 $n$  はキャリア濃度である。ここで、二相混合状態の試料の  $S$  の変化が、一相目と二相目の上式の右辺パラメータの変化の和によるものと仮定し、以下議論する。 $x=0, 0.5$  の試料の  $n$  はそれぞれ  $4.5 \times 10^{20}$ ,  $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であることから、 $x$  の増加に伴う  $S$  の減少は、 $n$  の減少では説明できない。これは、 $x$  の増加に伴う六方晶構造の相分率の増加により、半金属的なバンド構造の特徴が試料全体のバンド構造に反映される事で、 $m^*$  が小さくなっている可能性が考えられる。Fig. 6b より、 $\rho$  は、 $x=0, 0.1$  の試料ではほぼ温度依存性がなく金属的挙動を示しているが、 $x=0.3, 0.5$  の試料では温度上昇とともに減少する挙動を示した。これは、置換量の多いこれらの試料では低温で顕著なイオン化不純物散乱の影響がみえて



**Fig. 6. Temperature dependence of a)  $S$  and b)  $\rho$  of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3$ , and  $0.5$ ).**

いるのではないかと推測している。また、 $x$  の増加とともに  $\rho$  は増加した。 $x=0.5$  の試料 ( $n=3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) は  $x=0$  の試料 ( $n=4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) に比べて、低い  $n$  と  $\mu$  を有する事から、 $x$  の増加に伴う  $\rho$  の増加は  $n$  と  $\mu$  の低下によるものと説明できる。本研究においては、 $\mu$  に影響を与えるものとして、バルク体の相対密度、立方晶と六方晶の相分率、Ge/Sb/Bi サイト (立

方晶) と Sb/Bi サイト (六方晶) での合金散乱が考えられる。相対密度は  $x$  の値によりバラツキがあるが、密度補正<sup>30)</sup>しても  $\rho$  の大小関係は変わらない事から相対密度の影響は小さいと考えられる。六方晶の相分率は  $x$  の増加に伴い増加しているが、立方晶より六方晶の方が  $\rho$  は小さい事が報告されている事から、 $x$  の増加に伴い  $\rho$  は小さくなる事が予測される。しかし実験結果は異なる。したがって、相分率の影響も小さいと考えられる。これらの結果より、Sb サイトの Bi 置換により生じた合金散乱の影響が大きく、 $\rho$  が増加している事と推測できる。これまでに測定した  $S$  と  $\rho$  の値から算出した  $S^2\rho^1$  より、 $x$  増加に伴い  $S^2\rho^1$  は減少し、300 K での最大  $S^2\rho^1$  は  $0.15 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  ( $x=0$ ) から、 $0.02 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  ( $x=0.5$ ) に大きく低下した。Fig. 7 に、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) の  $\kappa$ ,  $zT$  のそれぞれの温度依存性を示す。



**Fig. 7. Temperature dependence of a)  $\kappa$  and b)  $zT$  of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3$ , and  $0.5$ ).**

Fig. 7a より、 $x$  の増加に伴い  $\kappa$  は減少した。Wiedemann-Franz 則により見積もった  $\kappa$  のうちの電氣的キャリアの成分は 300 K でも  $0.03\text{--}0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  程度であり、全ての試料の  $\kappa$  の 90% 以上は、格子の寄与であると見積もられた。 $\kappa$  の格子の寄与に影響を与えるものとして、 $\mu$  と同様、バルク体の相対密度、立方晶と六方晶の相分率、Ge/Sb/Bi サイト (立方晶) と Sb/Bi サイト (六方晶) での合金散

乱が考えられる。μと同様、バルク体の相対密度を密度補正<sup>31)</sup>してもκの大小関係は変わらない事から相対密度の影響は小さいと考えられる。立方晶と六方晶のκはTable1より同程度である事から、相分率の違いはκに大きな影響を与えないと考えられる。したがって、μと同様、SbサイトのBi置換により生じた合金散乱の影響が大きく、κが減少している事と推測できる。Fig.7bより、xの増加に伴いzTは減少し、300 Kでの最大zTは0.07 (x=0)から、0.02 (x=0.5)に低下した。本研究では、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>のSbサイトをBiで置換する事で、Bi置換が熱電特性に直接影響を与えるだけでなく、試料を構成する立方晶と六方晶の相分率にも影響を与え、この相分率の変化も、間接的に熱電特性に影響を与えたと考えられる。本研究で行ったBi置換では、六方晶の割合が増加したが、今後は熱電材料として期待される立方晶をより多く含むような置換元素を選択する必要がある。それでは、どのような元素で置換すれば、立方晶構造がより安定になるであろうか。立方晶Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>は、格子点あたり3つのp電子を持ち、結晶の立体的な原子配列は、互いに直交する3方向のp電子が非局在化する事で共鳴結合を形成している<sup>32)</sup>。この時の基本単位格子は、Ge/Sbカチオンサイトを中心とし、Teを頂点とした菱面体構造(α=60°)になる。しかし元素置換等により、イオン結合性が強くなり菱面体構造(α<60°)に歪が生じると六方晶構造になると考えられる。この時のイオン性の見積り指標をLittlewood等<sup>33)</sup>が提案したr<sub>σ</sub>'で評価すると、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>よりBi置換体の方が大きいr<sub>σ</sub>'をもつ、すなわちイオン性が増加する事から、Bi置換により六方晶割合が増えた本実験結果を上手く説明できる。同じように考えると、例えばGeを同族元素のAsで置換した場合は、r<sub>σ</sub>'は小さくなることから、Asの置換では六方晶の割合は増えないと考えられる。しかしながらr<sub>σ</sub>'の指標は、同族元素での置換を行い電子数が変化しない場合でのみ適用可能なため、キャリア濃度調整を行うような目的の場合は、分子動力学計算を用いて薄膜のスパッタの条件をシミュレーションする事で形成される構造を予測する研究等<sup>34)</sup>を参考にし、液体急冷凝固の条件をシミュレーションする事で六方晶と立方晶のどちらが安定に形成されるかを予測する事が有効と考えられる。

#### 4. まとめ

液体急冷凝固法と室温高圧プレスによりGe<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te<sub>5</sub> (x=0, 0.1, 0.3, 0.5)バルク体を作製し、Bi置換が試

料の結晶構造と熱電特性に与える影響について評価した。Bi置換により、試料を構成する立方晶と六方晶の割合が、79:21 wt% (x=0)から67:33 wt% (x=0.5)に変化し、六方晶の割合が増加した。この相構成は、熱電特性の測定範囲である100–300 Kにおいては変化しない事が低温SAXRD測定により確認された。Bi置換により形成相の相分率が増加する事から、Bi置換が熱電特性に直接影響を与えるだけでなく、試料を構成する立方晶と六方晶の相分率にも影響を与え、この変化も間接的な意味で熱電特性に影響を与えると考えられる。x増加に伴いSは六方晶構造の相分率の増加の影響を、ρとκは合金散乱の影響を大きく受けたと推測される結果を得た。結果的に、S<sup>2</sup>ρ<sup>1</sup>の低下がκの低下を上回る事でzTは減少し、300 Kでの最大zTは0.07 (x=0)から、0.02 (x=0.5)に低下した。

#### 謝辞

本研究は、JST さきがけ (課題番号: JPMJPR17R4)、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究 (課題番号: 16K14425)、熱・電気エネルギー技術財団より多大なご支援を頂いた。また、放射光実験はSPring-8のBL02B2ラインにて行った (課題番号: 2016B1462, 2017A1464)。ここに謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) Snyder G.J., Toberer E.S.: *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- 2) He J., Tritt T.M.: *Science* **357**, 1369 (2017).
- 3) Pei Y., Shi X., Lalonde A., Wang H., Chen L., Snyder, G.J.: *Nature* **473**, 66 (2011).
- 4) Hong M., Zou J., Chen Z.-G.: *Adv. Mater.* **31**, 1807021 (2019).
- 5) Kosuga A., Nakai K., Matsuzawa M., Fujii Y., Funahashi R., Tachizawa T., Kubota Y., Kifune K.: *APL Mater.* **2**, 086102 (2014).
- 6) Kosuga A., Nakai K., Matsuzawa M., Fujii Y., Funahashi R., Tachizawa T., Kubota Y., Kifune K.: *J. Alloys Compd* **618**, 463 (2015).
- 7) Schneider M.N., Rosenthal T., Stiewe C., Oeckler O.: *Z. Kristallogr.* **225**, 463 (2010).
- 8) Rosenthal T., Schneider M.N., Stiewe C., Döblinger M., Oeckler O.: *Chem. Mater.* **23**, 4349 (2011).
- 9) Zheng Y., Wang Y., Xin T., Cheng Y., Huang R., Liu P., Luo M., Zhang Z., Lv S., Song Z., Feng S.: *Commun. Chem.* **2**, 13 (2019).
- 10) Zhang W., Thiess A., Zalden P., Zeller R., Dederichs P.H.,

- Raty J.-Y., Wuttig M., Blügel S., Mazzarello R.: *Nat. Mater.* **11**, 952 (2012).
- 11) Matsunaga T., Yamada N., Kubota Y.: *Acta Cryst.* **B60**, 685 (2004).
- 12) Petrov I.I., Imamov R.M. Pinsker Z. G.: *Sov. Phys. Crystallogr.* **13**, 339 (1968).
- 13) Kooi B.J., De Hosson J.Th.M.: *J. Appl. Phys.* **92**, 3584 (2002).
- 14) Monma K., Izumi F.: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- 15) Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K., Akahira N.: *J. Appl. Phys.* **69**, 2849 (1991).
- 16) Kato T., Tanaka K.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7340 (2005).
- 17) Lyeo H.-K., Cahill D.G., Lee B.-S., Abelson J.R.: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 151904 (2006).
- 18) Konstantinov P.P., Shelimova L.E., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S.: *Inorg. Mater.* **37**, 62 (2001).
- 19) Tsafack T., Piccinini E., Lee B.-S., Pop E., Rudan. M: *J. Appl. Phys.* **110**, 063716 (2011).
- 20) Sun J., Mukhopadhyay S., Subedi A., Siegrist T., Singh D.-J.: *Appl. Phys. Lett.* **106**, 123907 (2015).
- 21) A. Kosuga et al., in preparation.
- 22) Izumi F, Monma K.: *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- 23) Lee G., Jhi. S.-H.: *Phys. Rev.* **B77**, 153201 (2008).
- 24) Matsunaga T., Kojima R., Yamada N., Kifune K., Kubota Y., Takata M.: *Acta Cryst.* **B63**, 346 (2007).
- 25) Shannon R.D.: *Acta. Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 26) Matsunaga T., Yamada N.: *Phys. Rev.* **B 69**, 104111 (2004).
- 27) Sonntag J.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **73**, 175703 (2006).
- 28) Sonntag J.: *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 175703 (2009).
- 29) Vaney J.-B., Piarristeguy A., Ohorodniichunck V., Ferry O., Pradel A., Alleno E., Monnier J., Lopes E.B., Goncalves A. P., Delaizir G., Candolfi. C, Dauscher A., Lenoir B.: *J. Mater. Chem.* **C 3**, 11090 (2015).
- 30) Maxwell J.C.: *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, (1892).
- 31) Eucken A: *Forsch. Geb. Ing. VDI Forschungsheft* **16**, 353 (1932).
- 32) Lencer D, Salinga M, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Wuttig M: *Nat. Mater.* **7**, 973 (2008).
- 33) Littlewood P. B.: *CRC Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **11**, 229 (1984).
- 34) Silva J.F.D., Walsh A., Wei S.-H., Lee H., *J. Appl. Phys.* **106**, 113509 (2009).

## Appendix

Table A1. Crystal structure parameters of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ )

		$x=0$	$x=0.1$	$x=0.3$	$x=0.5$
Phase fraction of cubic : hexagonal (wt%)		79:21	84:16	74:26	67:33
cubic ( $Fm-3m$ )					
$a_{\text{cub}}$ (Å)		6.00158(9)	6.0131(3)	6.0226(2)	6.0224(2)
Te ( $4a$ ) <sup>a</sup>	$g^b$	1	1	1	1
	$B$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	1.29(2)	1.33(2)	1.31(3)	1.15(3)
Ge/Sb/Bi ( $4d$ ) <sup>a</sup>	$g$	0.4/0.40/0	0.40/0.38/0.02	0.40/0.34/0.06	0.40/0.30/0.10
	$B$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	3.05(3)	3.04(3)	3.15(4)	2.99(4)
trigonal ( $P-3m1$ )					
$a_{\text{hex}}$ (Å)		4.2258(9)	4.2261(9)	4.2414(6)	4.2433(6)
$c_{\text{hex}}$ (Å)		17.423(6)	17.419(6)	17.389(3)	17.393(4)
Te1 ( $1a$ ) <sup>d</sup>	$g^b$	1	1	1	1
	$B$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	5.3(3)	3.8(3)	2.9(2)	2.9(2)
Ge ( $2d$ ) <sup>d</sup>	$g^b$	1	1	1	1
	$B$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	0.8(3)	0.5(3)	1.0(2)	1.2(2)
Te2 ( $2d$ ) <sup>d</sup>	$g^b$	1	1	1	1
	$B$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	5.3(3)	3.8(3)	2.9(2)	2.9(2)

Sb/Bi (2c) <sup>d</sup>	<i>g</i>	1.0/0	0.95/0.05	0.85/0.15	0.75/0.25
	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	0.8(3)	0.5(3)	1.0(2)	1.2(2)
Te3 (2d) <sup>d</sup>	<i>g</i> <sup>b</sup>	1	1	1	1
	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	5.3(3)	3.8(3)	2.9(2)	2.9(2)
<i>R</i> <sub>wp</sub> (%)		3.58	4.71	5.42	5.52
<i>R</i> <sub>p</sub> (%)		2.80	3.57	4.02	4.00
<i>R</i> <sub>B-cub</sub> (%)		1.11	0.86	1.14	0.80
<i>R</i> <sub>B-hex</sub> (%)		0.36	0.49	1.08	0.88

<sup>a</sup>Atomic positions of the cubic structure referencing those of reported cubic Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub><sup>11</sup>: Te 4*a* (0, 0, 0); Ge/Sb/Te 4*d* (1/2, 1/2, 1/2).

<sup>b</sup>*g* was fixed at unity.

<sup>c</sup>Constraints used for *B* of the cubic Ge/Sb/Bi (4*a*) sites: *B*(Ge)=*B*(Sb)=*B*(Bi); the hexagonal Te1 (1*a*), Te2 (2*d*), and Te3 (2*d*) sites: *B*(Te1)=*B*(Te2)=*B*(Te3); the hexagonal Ge (2*d*), Sb/Bi (2*c*) sites: *B*(Ge)=*B*(Sb)=*B*(Bi).

<sup>d</sup>Atomic positions of the hexagonal structure were fixed at those of reported hexagonal Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub><sup>11</sup>: Te1 1*a* (0, 0, 0); Ge 2*d* (2/3, 1/3, 0.1061); Te2 2*d* (1/3, 2/3, 0.2065); Sb/Bi 2*c* (0, 0, 0.3265); Te3 2*d* (2/3, 1/3, 0.4173).