

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03848

研究課題名(和文)パイロクロア格子系に創出する革新的熱・エネルギー変換材料

研究課題名(英文)Pyrochlore lattice system as a high-performance energy conversion material

研究代表者

岡本 佳比古 (Okamoto, Yoshihiko)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90435636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属原子が正四面体からなるパイロクロア格子を組んだ物質が、幾何学的フラストレーション、多自由度、ラットリングといった効果によりこれまでにない高い熱電変換性能を示しうることに着目し、パイロクロア酸化物CsW206を中心として新しい熱電変換材料の開拓を行った。それにより、CsW206が金属的な電気伝導を示す物質としては大きな熱起電力と、おそらくラットリング効果に起因する極めて小さい熱伝導率を示すことを明らかにした。また、一次元鎖が三角格子を形成したTa₄SiTe₄とNb₄SiTe₄が、低温で実用水準を超える高い熱電変換性能を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、熱電変換は室温付近における赤外線センサーの冷却などの限定された用途でのみ実用化されている。本研究では、CsW206やTa₄SiTe₄といった物質が、熱電変換の幅広い実用に繋がる次世代の熱電変換材料の有力候補であることを見出した。特に、Ta₄SiTe₄は現在熱電冷却用の材料として唯一実用化されているBi₂Te₃系材料が利用できないマイナス50以下の低温領域で高い性能を示す点でユニークである。低温領域における各種デバイスの局所冷却や、液化天然ガスの冷熱を利用した発電など、これまで実用化されていない様々な用途の実用に道を拓く成果といえる。

研究成果の概要(英文)：We studied thermoelectric properties of pyrochlore-lattice systems with transition metal atoms, which are expected to show high thermoelectric performance due to the geometrical frustration, multiple degrees of freedom, and rattling effects. We focused on the b-pyrochlore oxide CsW₂₀₆ and found that this compound has large thermoelectric power as a metallic system and very small thermal conductivity probably coming from the rattling effect. We also found that Ta₄SiTe₄ and Nb₄SiTe₄, where one-dimensional chains form a triangular lattice, show excellent thermoelectric performance exceeding the practical level at low temperatures.

研究分野：固体化学

キーワード：熱電変換材料 パイロクロア構造 エネルギー変換材料

1. 研究開始当初の背景

熱電変換は固体中の伝導電子が電荷だけでなく熱も運ぶ性質を利用した熱エネルギーと電気エネルギーの直接変換である。そうした機能をもつ素子に用いられる材料を熱電変換材料と呼ぶ。我々の身の回りにはあるわずかな温度差や廃熱を利用した環境発電・廃熱発電や、電子デバイスであるため性能を損なうことなく小型化可能であることを生かした局所冷却など、持続可能な社会の実現に寄与するような幅広い実用が期待される。しかし、熱電変換の実用は現在、ペルチェ素子を利用した赤外線センサーの冷却や、核燃料の発熱を利用した宇宙用電源といった特殊な用途にとどまっている。

熱電変換の幅広い実用を阻んでいるのは、従来の設計指針により開発された実用材料のエネルギー変換性能の低さである。既存の実用材料をはるかに超える高いエネルギー変換性能を示す新材料を開発できれば、熱電変換の幅広い実用が実現すると期待される。現状の熱電変換の実用材料は重元素からなるナローギャップ半導体であり、1960年代に開発された Bi_2Te_3 系などの古典的な材料が現在も使用されている。例えば、これらを用いた発電モジュールのエネルギー変換効率は高々15%程度であり、他の実用技術と比べて低い。この設計指針では、重元素の利用により格子熱伝導率を低減することに重きが置かれ、電子の運ぶ熱をいかに大きくし、熱起電力を増大するかというより本質的な視点が手薄といえる。研究代表者は、遷移金属原子が幾何学的にフラストレートした格子の一つであるパイロクロア格子を組んだ物質が、多自由度による高エントロピー電子状態、幾何学的フラストレーション効果による電子秩序の抑制、ケージ構造によるラットリング効果の導入などの特徴により、高い熱電変換性能を示しうることに着目した。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属原子がパイロクロア格子を組んだ化合物に現れうる高エントロピー電子相において、従来材料を超える高い熱電変換性能が現れる可能性に着目し、 CsW_2O_6 型パイロクロア構造をもつ酸化物 CsW_2O_6 を中心として新しい熱電変換材料の開拓を行った。図1(a)に示したように、 CsW_2O_6 では、 $5d^{0.5}$ の電子配置をとる $\text{W}^{5.5+}$ イオンがパイロクロア格子を組む。結果として CsW_2O_6 は5d電子に起因するスピン・軌道・電荷自由度をもち、さらにそれらの自由度の秩序形成は幾何学的フラストレーション効果により妨げられるため高エントロピーな電子相が実現しうる。また、 Cs^+ イオンはオーバーサイズかつ高対称な O_{18} ケージに内包されるため、ラットリング効果により低い格子熱伝導率をもつと期待される。しかし、既報の合成法では高い焼結性をもつ CsW_2O_6 焼結体試料を得ることは難しい[引用文献]、また、これまでに単結晶試料は合成されていない。本研究では、合成法の改良により CsW_2O_6 の良質な焼結体試料と単結晶試料を合成し、熱電変換性能を評価した。

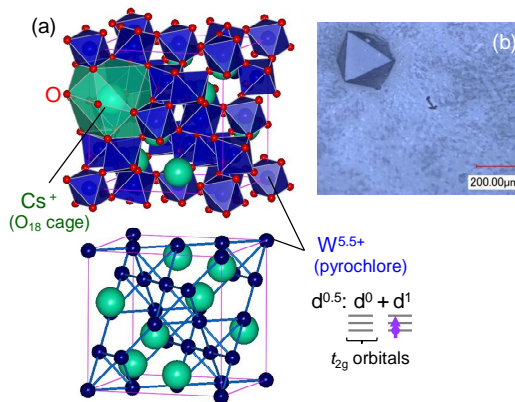


図1. CsW_2O_6 の(a)結晶構造と(b)単結晶.

研究の過程で、 M_4SiTe_4 鎖が三角格子を形成した M_4SiTe_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$)において高い熱電変換性能が現れることを見出した。 M_4SiTe_4 は、 M_4SiTe_4 鎖がTe原子間のファン・デル・ワールス結合により緩やかに結合した一次元的な強い結晶構造をもつ物質である(図2(a))。先行研究として、針状結晶を用いて測定された電気抵抗率が報告されていたが、熱電変換特性は不明であった[引用文献]。研究代表者は、様々な元素を化学置換することによりキャリア数を制御した M_4SiTe_4 針状結晶を合成し(図2(b))、その熱起電力と電気抵抗率を測定することで、本物質系が極めて高い熱電変換性能を有することを明らかにした。

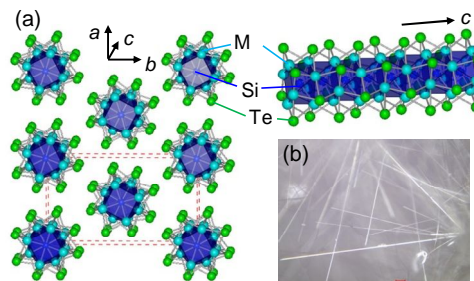


図2. M_4SiTe_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$)の(a)結晶構造と(b)合成したウィスカー結晶.

3. 研究の方法

CsW_2O_6 焼結体試料を、R. J. Cavaらによる方法[引用文献]を改良した以下の手順で合成した。3 : 1 : 3のモル比で秤量した Cs_2WO_4 、 WO_3 、 WO_2 粉末を混合、圧粉し、さらに石英管に真空封入した。これを 600°C に保った電気炉に投入することで急速に昇温し、 600°C で24 h保ち、その後氷水を用いて急冷することで CsW_2O_6 粉末試料を得た。この試料には CsW_2O_6 に加え

て水溶性の Cs_2WO_4 が含まれるため、純水で洗浄することでこれを除去した。得られた CsW_2O_6 粉末を放電プラズマ焼結法により 500°C で 15 min 加圧焼結することで良質な CsW_2O_6 焼結体試料を得た。 CsW_2O_6 単結晶試料を、気相輸送法により合成した。原料を真空封入した石英管の両端に 3 ゾーン温度勾配炉を用いて 100 K 程度の温度差をつけ、1 w 程度の期間保持することで最大で数 mm の大きさをもつ CsW_2O_6 単結晶試料を得た (図 1(b))。このようにして得られた CsW_2O_6 焼結体試料と単結晶試料の電気抵抗率、熱起電力、および熱伝導率測定を行った。

様々に元素置換を行った Ta_4SiTe_4 および Nb_4SiTe_4 の針状結晶が、石英管内の気相成長により合成された。化学量論比の Ta、Nb、Te、置換元素の単体の各粉末、および 2 倍の過剰量の Si 粉末が混合され、化学反応を促進するために添加された 20 mg の TeCl_4 粉末とともに石英管に真空封入された。この石英封管は 600°C で 24 h 保持された後、 1150°C で 96 h 保持され、その後室温に炉冷された。得られた試料から針状結晶を取り出した。針状結晶の典型的な形状は、太さ 10 μm 、長さ数 mm の円柱である (図 2(b))。得られた針状結晶を用いて電気抵抗率、熱起電力測定を行った。また、 Ta_4SiTe_4 および Nb_4SiTe_4 の焼結体試料を合成し、これを用いて熱伝導率測定を行った。

4. 研究成果

図 3(a) に CsW_2O_6 焼結体試料・単結晶試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。両試料ともに電気抵抗率は温度を減少すると $T_M = 216\text{ K}$ 以下で急激に増大し、絶縁体相に相転移する。単結晶試料の電気抵抗率は高温相の 300 K において $3\text{ m}\Omega\text{ cm}$ であり、熱電変換材料として適当な領域にある。それに対して、焼結体試料の電気抵抗率は、全温度領域にわたって単結晶試料よりも一桁以上大きな値をとり、熱電変換材料としては過大である。本研究の焼結体試料では既報の焼結体試料と比較して [引用文献] 放電プラズマ焼結法の適用により焼結度が改善し、結果として電気抵抗率が著しく減少したが、いまだに粒界の影響が大きいことを意味する。 CsW_2O_6 焼結体試料を熱電変換材料として使用するためには、粒界の影響をさらに低減させる必要がある。図 3(b) に示した CsW_2O_6 焼結体試料・単結晶試料の熱起電力 S は全温度領域で負値をとり、電子キャリアが支配的であることを示す。 T_M 以下で熱起電力の絶対値は急激に増大する。これは、金属絶縁体転移により低温相において伝導キャリアの数が著しく減少したことを反映する。図 3(b) からわかるように、低温相の熱起電力には試料依存性があるが、これは不純物準位の形成が試料によって異なることによる可能性が高い。約 215 K 以上の高温相の熱起電力は、焼結体試料・単結晶試料ともに $-50\ \mu\text{V K}^{-1}$ 程度のほとんど一定値を示す。この値は金属的な振る舞いを示す物質としては大きい、熱電変換材料としては不十分である。熱電変換材料として実用水準に達するためには、キャリア数の制御などにより、最低でも $|S| = 160\ \mu\text{V K}^{-1}$ の大きな熱起電力を実現する必要がある。

一方、 CsW_2O_6 の熱伝導率はガラス並みに小さい値をとった。本物質が熱電変換材料として高いポテンシャルを有することを示す。図 3(c) に CsW_2O_6 焼結体試料・単結晶試料の熱伝導率の温度依存性を示す。ラットリングイオンをもたない参照物質である $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ 焼結体試料の熱伝導率は、測定された 100 K から 300 K の温度範囲において、通常の絶縁体結晶に現れる温度に反比例する温度依存性を示す。それに対して CsW_2O_6 の熱伝導率は、焼結体試料・単結晶試料ともにガラスや非晶質に現れるような温度の増加とともに緩やかに増大する温度依存性を示した。この結果は、 CsW_2O_6 において粒界だけでなく Cs^+ イオンのラットリング振動が顕著なフォノン散乱機構として働いていることを示唆する。結果として CsW_2O_6 の 300 K の熱伝導率は焼結体試料・単結晶試料でそれぞれ約 $8\text{ mW cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 、 $17\text{ mW cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ と、ガラス並み、またはそれ以下の極めて小さな値をとる。

図 4 に Ta_4SiTe_4 および置換体 $(\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{Si}(\text{Te}_{1-y}\text{Sb}_y)_4$ の針状結晶の、電気抵抗率、熱起電力、出力因子の温度依存性を示す。出力因子は熱起電力の 2 乗を電気抵抗率で割ることにより得られる指数であり、熱電変換の発電・冷却出力の指標となる。無置換の Ta_4SiTe_4 針状結晶は、100-200 K において約 $2\text{ m}\Omega\text{ cm}$ の小さい電気抵抗率を示しながら、 $-400\ \mu\text{V K}^{-1}$ におよぶ極めて大きな負の熱起電力を示す。これは $80\ \mu\text{W cm}^{-1}\text{ K}^{-2}$ と、実用材料の水準の約 2 倍に達する大きな出力因子を与える。大きな出力因子が得られる温度は、化学置換により約 50 K の低温領域

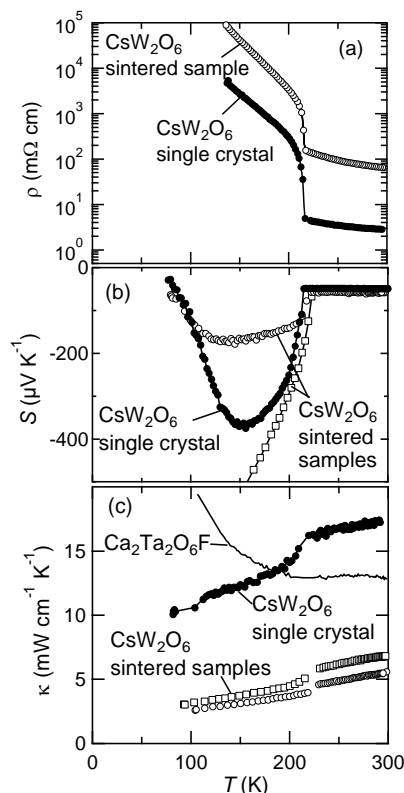


図3. CsW_2O_6 単結晶・焼結体試料の(a)電気抵抗率、(b)熱起電力、(c)熱伝導率の温度依存性。

から室温付近まで幅広い範囲で制御でき、220-280 K において出力因子は最大で $170 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ に達する。 Nb_4SiTe_4 とその置換体の針状結晶も、 Ta_4SiTe_4 と同様に高い熱電変換性能を示した。出力因子は室温付近で最大 $70 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ に達し、 Ta_4SiTe_4 系には劣るものの現在の実用材料の水準を超える。この結果は、 Bi_2Te_3 に対する Sb_2Te_3 や Bi_2Se_3 と同様に、 Ta_4SiTe_4 と Nb_4SiTe_4 を固溶体などの形で組み合わせた熱電変換材料として使用できることを示す。実際、両者を 1 : 1 のモル比で固溶させた $(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_4\text{SiTe}_4$ は最大で $50 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ と、実用材料の水準を超える大きな出力因子を示した。本物質系が、これまで実現していない低温領域における局所冷却や冷熱発電の材料として極めて有望であることを示唆する。第一原理計算によると、 Ta_4SiTe_4 と Nb_4SiTe_4 は、一次元性の強い分散をもつ電子バンドがフェルミエネルギー付近で交差する、特徴的なバンド構造をもつ。スピン軌道結合を考慮すると、この交差点において非常に小さなバンドギャップが開く。本物質系に現れる巨大な出力因子は、このようなある種のディラック電子系であることに起因する非常に小さいバンドギャップと、一次元的分散をもつバンドが一つの物質中に共存していることに起因していると考えられる。「ギャップが開いた一次元ディラック電子系」が次世代の熱電変換材料開発にとって強力な指針であることを示す。

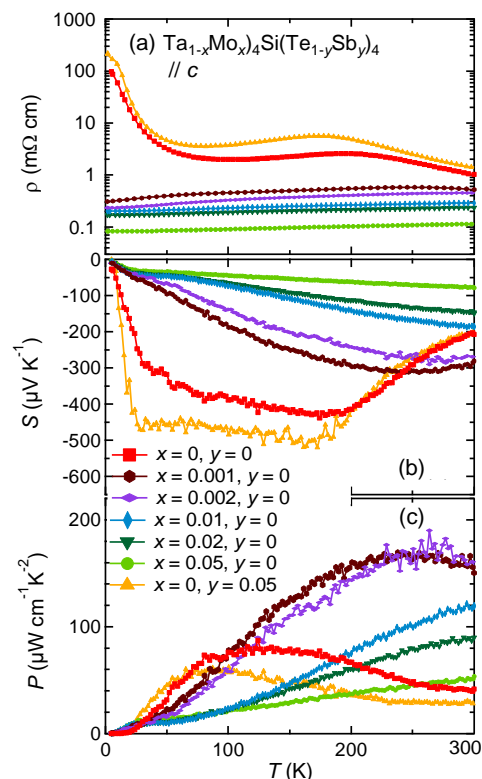


図4. Ta_4SiTe_4 、置換体 $(\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{Si}(\text{Te}_{1-y}\text{Sb}_y)_4$ 針状結晶の(a)電気抵抗率、(b)熱起電力、(c)出力因子の温度依存性。

< 引用文献 >

- R. J. Cava, R. S. Roth, T. Siegrist, B. Hessen, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., $\text{Cs}_{8.5}\text{W}_{15}\text{O}_{48}$ and CsW_2O_6 : Members of a New Homologous Series of Cesium Tungsten Oxides, *Journal of Solid State Chemistry* **103**, 359 (1993).
- D. Hirai, M. Bremholm, J. M. Allred, J. Krizan, L. M. Schoop, Q. Huang, J. Tao, and R. J. Cava, Spontaneous Formation of Zigzag Chains at the Metal-Insulator Transition in the γ -Pyrochlore CsW_2O_6 , *Physical Review Letters* **110**, 166402 (2013).
- M. E. Badding, R. L. Gitzendanner, R. P. Ziebarth, and F. J. DiSalvo, Electrical and Magnetic Properties of Tantalum Silicon Telluride and Isostructural Compounds, *Materials Research Bulletin* **29**, 327-336 (1994).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

M. Gen, D. Nakamura, Y. Okamoto, and S. Takeyama, Ultra-High Magnetic Field Magnetic Phases up to 130 T in a Breathing Pyrochlore Antiferromagnet $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **473**, 387-393 (2019), 査読有 . DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.10.088

Y. Okamoto, T. Wada, Y. Yamakawa, T. Inohara, and K. Takenaka, Large Thermoelectric Power Factor in One-Dimensional Telluride Nb_4SiTe_4 and Substituted Compounds, *Applied Physics Letters* **112**, 173905 (2018), 査読有 . DOI: 10.1063/1.5023427

Y. Okamoto, M. Mori, N. Katayama, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, Koichi Kindo, and Koshi Takenaka, Magnetic and Structural Properties of A-Site Ordered Chromium Spinel Sulfides: Alternating Antiferromagnetic and Ferromagnetic Interactions in the Breathing Pyrochlore Lattice, *Journal of the Physical Society of Japan* **87**, 034709(1-8) (2018), 査読有 . DOI: 10.7566/JPSJ.87.034709

Y. Tanaka, R. Wawrzynczak, M. D. Le, T. Guidi, Y. Okamoto, T. Yajima, Z. Hiroi, M. Takigawa, and G. J. Nilsen, Inelastic Neutron Scattering Study of the Spin Dynamics in the Breathing Pyrochlore System $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$, *Journal of the Physical Society of Japan* **87**, 073710(1-4) (2018), 査読有 . DOI:10.7566/JPSJ.87.073710

R. Wawrzynczak, Y. Tanaka, M. Yoshida, Y. Okamoto, P. Manuel, N. Casati, Z. Hiroi, M. Takigawa, and G. J. Nilsen, Classical Spin Nematic Transition in $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$, *Physical Review Letters* **119**, 087201(1-5) (2017), 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.087201

T. Inohara, Y. Okamoto, Y. Yamakawa, A. Yamakage, and K. Takenaka, Large Thermoelectric Power Factor at Low Temperatures in One-Dimensional Telluride Ta_4SiTe_4 , *Applied Physics Letters* **110**, 183901(1-5) (2017), 査読有. DOI: 10.1063/1.4982623

Y. Okamoto, D. Nakamura, A. Miyake, S. Takeyama, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, and Z. Hiroi, Magnetic Transitions under Ultrahigh Magnetic Fields of up to 130 T in the Breathing Pyrochlore Antiferromagnet $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, *Physical Review B* **95**, 134438(1-5) (2017), 査読有. DOI:10.1103/PhysRevB.95.134438

Y. Okamoto, A. Sakamaki, and K. Takenaka, Thermoelectric Properties of Antiperovskite Calcium Oxides Ca_3PbO and Ca_3SnO , *Journal of Applied Physics* **119**, 205106(1-5) (2016), 査読有. DOI:10.1063/1.4952393

[学会発表](計12件)

岡本佳比古、三十日陸斗、二木健太、天野春樹、片山尚幸、澤博、播磨尚朝、竹中康司、パイロクロア酸化物 CsW_2O_6 における三量体形成、物性研究所短期研究会「量子多体効果が生み出す液晶の電子状態」、東京大学物性研究所、2018年12月28日。

Y. Okamoto, A-Site Ordered Cr Spinel Sulfides: Alternating Antiferromagnetic and Ferromagnetic Interactions in the Breathing Pyrochlore Lattice, The 2nd Asia-Pacific Workshop on Quantum Magnetism, Bangalore, India, December 6th, 2018.

岡本佳比古、森政貴、兼松智也、片山尚幸、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、矢島健、竹中康司、ブリージングパイロクロア格子をもつ Cr スピネル硫化物の磁性、基研研究会「スピン系物理の最前線」、京都大学基礎物理学研究所、2018年11月1日。

Y. Okamoto, Crystal Growth of 5d Transition Metal Compounds: -Pyrochlore Oxide CsW_2O_6 and One-Dimensional Telluride Ta_4SiTe_4 , International Workshop on New Materials and Crystal Growth, Awaji, Hyogo, Japan, June 29th, 2018

岡本佳比古、低温で高い熱電変換性能を示す一次元テルル化物 Ta_4SiTe_4 と Nb_4SiTe_4 、第3回固体化学フォーラム、京都大学化学研究所、2018年6月12日。

Y. Okamoto, T. Wada, Y. Yoshikawa, T. Inohara, Y. Yamakawa, A. Yamakage, and K. Takenaka, One-Dimensional Telluride Ta_4SiTe_4 as a High-Performance Thermoelectric Material, The 6th Toyota RIKEN International Workshop 2017, Nagoya, Japan, November 11th, 2017.

Y. Okamoto, H. Amano, K. Niki, R. Mitoka, N. Katayama, H. Sawa, Y. Nakamura, H. Kishida, and K. Takenaka, Phase Transition in -Pyrochlore Oxide CsW_2O_6 , International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena, Hachimantai, Japan, September 28th, 2017.

岡本佳比古、井ノ原拓実、和田泰地、山川洋一、山影相、竹中康司、低温で高い熱電性能を示す1次元テルル化物 Ta_4SiTe_4 、日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学、2017年9月24日。

岡本佳比古、複数イオンの秩序による幾何学的フラストレート磁性体の構造・物性制御、日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム、神戸大学、2017年9月20日。

岡本佳比古、パイロクロア酸化物 CsW_2O_6 の金属絶縁体転移、新学術領域「多極子伝導系の物理」トピカルミーティング「強相関多極子系の超伝導」、東北大学金属材料研究所、2017年5月11日。

岡本佳比古、パイロクロア酸化物 CsW_2O_6 の金属絶縁体転移、豊田理化学研究所・特定課題研究「多元秩序制御による熱・体積機能の開拓」第4回研究会、東京工業大学フロンテ

イア材料研究所、2016年8月31日。

Y. Okamoto, M. Mori, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, Z. Hiroi, and K. Takenaka, High-Field magnetization of Spin-3/2 Breathing Pyrochlore Antiferromagnets, Highly Frustrated Magnetism 2016, Taipei, Taiwan, Sep. 8th, 2016.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：熱電変換材料および熱電変換素子
発明者：岡本佳比古、竹中康司、井ノ原拓実
権利者：国立大学法人名古屋大学
種類：特許
番号：2016-251335
出願年：2016
国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：竹中 康司
ローマ字氏名：Koshi Takenaka

研究協力者氏名：山川 洋一
ローマ字氏名：Youichi Yamakawa

研究協力者氏名：澤 博
ローマ字氏名：Hiroshi Sawa

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。