

令和元年6月6日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14108

研究課題名（和文）バンド形状エンジニアリングによる高出力・高効率層状熱電物質の理論設計

研究課題名（英文）Band-shape engineering of thermoelectric materials for high thermoelectric efficiency

研究代表者

臼井 秀知 (Usui, Hidetomo)

大阪大学・理学研究科・招へい研究員

研究者番号：10722902

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,600,000円

研究成果の概要（和文）：熱電効果の性能向上を目標として、電子が伝導する際に重要となるエネルギーバンドを制御する、バンド形状エンジニアリングによる理論的研究を行った。結果として、LaOBiS₂と呼ばれる既存の熱電物質の元素置換を仮想的に行ったLaOAsSe₂において、変換効率に相関する無次元性能指数 ZT という非常に大きな値が期待できることが判明した。また、Zintl相化合物、PtCoO₂、BiCuSeO系についても研究を行い、高性能の起源と新規物質の提案を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電効果の性能向上を目指した研究で、エネルギーバンドと呼ばれる電子状態を示す構造の形状を変化させることで高性能化を目指すという研究はこれまでほとんどなかった。本研究では、元素置換によりバンド構造の形状を制御できることを示し、仮想物質ではあるが、大きな熱電性能を生み出しうる物質を理論的に発見することが出来た。本研究により熱電物質開発の新しい指針を提案できたことから、既存の指針と組み合わせることで高性能物質開発の幅が広がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：The thermoelectric effect is a direct conversion of heat to electricity or vice versa. In this study, we instigated new thermoelectric materials by means of band-shape engineering, which means that shape of electronic band structures is modified by substituting constituent elements of compounds in order to enhance thermoelectric efficiency. We found that LaOAsSe₂, in which As and Se are hypothetically substituted with Bi and S of LaOBiS₂, can exhibit large thermoelectric performance with the dimensionless figure of merit $ZT > 2$.

研究分野：物性理論

キーワード：熱電効果 第一原理計算

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱と電気の相互変換現象である熱電効果は、エネルギー問題解決に貢献することが期待されながらも、その発電効率は太陽光発電などの代替エネルギーと比較して低い現状がある。熱電効果の性能を表す量として、無次元性能指数 ZT が用いられる。 ZT を向上させるためには、電力に比例する電力因子の上昇と同時に、熱伝導率の低減が求められる。無次元性能指数を上昇させるための一般的な指針として、ナノ構造化などによる熱伝導率の低減が挙げられ、実際に多くの物質で性能の向上が見られている。また、電力因子を増大させるための指針として、バンド構造の縮重度の増大が挙げられる。これは、エネルギーバンド端における状態密度を上昇させるためのものであるが、フェルミエネルギー近傍のバンド構造の数を増やすだけでなく、その形状を変化させることも、電力因子に大きな影響を及ぼす。その例として、「プリン型バンド形状」という特殊なエネルギーバンド形状を持つ熱電物質 Na_xCoO_2 が挙げられ、この特殊な形状が大きな電力因子の起源の一つとして考えられている。このようにエネルギーバンドの形状により電力因子を増大させることができるならば、熱伝導率が低い物質のエネルギーバンドの形状を制御することが出来れば、その性能は数倍にも上昇する可能性がある。そのため、第一原理計算を用いてエネルギーバンド構造を解析し、形状の起源を理解し制御することが出来れば、現状の熱電物質の限界を超えるような物質を探索できる可能性がある。

2. 研究の目的

上記の背景から、本研究では電子のエネルギーバンド構造を制御する「バンド形状エンジニアリング」によって、実用化の目安である無次元性能指数 $ZT \sim 1$ を超えた、 $ZT = 2$ 以上を持つ高機能熱電材料の具体的な理論提案を行うことを目的とした。熱伝導率が極めて低い BiCuSeO と LaOBiSe に「バンド形状エンジニアリング」を行い、高出力・高性能熱電物質の設計指針とその具体的な物質を提案する。具体的には層状物質という特徴を活かし、ブロック層置換により伝導層の結晶構造パラメータを制御し、電子状態の最適化を行う。結晶構造パラメータの最適条件を探索し、最適条件を実現する熱電物質を理論的に提案する。

3. 研究の方法

計算手法として、電子のエネルギーバンド計算や結晶構造の決定を第一原理計算 (VASP・WIEN2k パッケージ) により行い、最局在ワニエ軌道による強束縛模型構築から熱電効果の計算を行う。熱電効果の計算に関しては既に申請者が開発した数値計算プログラムや BoltzTraP コードを用いる。各物質の第一原理計算を行い、フェルミエネルギー近傍のバンド構造の形状の起源について解析を行い、形状を制御するためのパラメータを探索。その後、仮想的な物質も含めていくつかの元素置換を行い、新しい熱電物質の探索を行う。

4. 研究成果

当初の計画にあった LaOBiSe 系、 BiCuSeO 系の他に、 Zintl 相化合物、 PtCoO_2 系に対しても理論計算を行い、新規物質の理論提案を行った。

研究成果 1: LaOBiSe 系

LaOBiSe 系では La, Bi, S, Se 原子が実験的に元素置換可能であるため、これらの制限の中で物質探索を行った。 LaOBiSe 系は元々 2 次元性の強いバンド構造を持っているが、これは Bi の持つ強いスピン軌道相互作用と Bi と Se の準位差によって生じていることが明らかとなった。スピン軌道相互作用を弱め、かつ Bi と S の準位差を近づけることが出来れば、ギャップ構造を持つ、低次元のディラック様バンド構造が得られることがわかった。ディラック様バンド構造ではある特定の方向に大きな電気伝導が期待され、 LaOBiSe 系で適当と思われる熱伝導率や電子緩和時間の値を仮定し無次元性能指数を評価すると、仮想物質 LaOAsSe_2 において無次元性能指数 $ZT > 2$ が期待できることがわかった (図 1)。

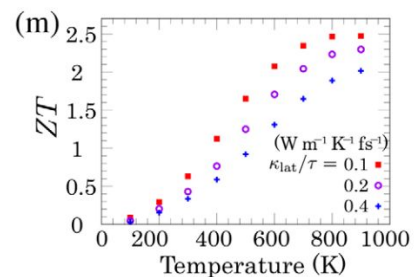


図 1. LaOAsSe_2 の無次元性能指数 ZT [雑誌論文 2 より]

研究成果 2: Zintl 相化合物系

Zintl 相化合物は、元々大きな無次元性能指数 ZT を持つ熱電物質であるが、その中でも 122 系と呼ばれる物質群に対する多くの研究は理論・実験ともに、アンチモンを含む化合物にしかされていなかった。そこで、122 系 Zintl 相化合物のアンチモンだけでなく、ヒ素、リンを含む化合物について第一原理計算によって理論計算を行った。大きな熱電性能を持ちうる候補物質を明らかにし、その起源についても考察を行った。

さらに上記の研究で得られた結果について、実験を主とする研究者らと議論を行った結果、 BaCd_2As_2 が合成可能な高性能熱電物質であるとの結論になり、実際に該当物質の合成・測定が行われた。結果として、無次元性能指数 $ZT > 0.8$ となる、熱電物質の中でも高性能に位置する物質を理論・実験の共同研究によって発見した。

研究成果 3: PtCoO₂ 系

PtCoO₂ は Pt が三角格子を構成する層状物質であり、酸化物でありながらも銅に匹敵する室温の電気伝導率を持つことが知られている。この物質の起源を理解することが出来れば、電気伝導率向上の新しい熱電物質の設計指針に繋がる可能性があると考え、研究計画にはなかったが、この物質に対する研究を行った。PtCoO₂ は Pt の d 軌道を主とする軌道成分がフェルミエネルギー近傍に存在するが、フェルミエネルギー近傍のバンド分散の形状は Pt の s と p 軌道によるものであることを明らかにした。さらに、Pt の複数の d 軌道がフェルミ面近傍に存在しており、この軌道成分の混成が電気伝導率を向上する要因の一つであることがわかった。

また、熱電物質は通常半導体に少量の電子又はホールドーピングを行うため、多量のキャリアが存在する PtCoO₂ は適していない。そのため、PtCoO₂ の元素置換により、PtCoO₂ の高移動度を保ったままの高出力・高性能物質が得られる可能性があると考え、元素置換による効果の研究を行った。その結果、Pt を Au に置換することが可能であれば、電子の緩和時間が PtCoO₂ よりある程度減少すると仮定しても、電力因子が現状の実用化物質の値を超える物質となりうることを示した。

研究成果 4: BiCuSeO 系

BiCuSeO のバンド形状はマルチバレーと呼ばれる特殊なバンド構造をしており、これが熱電性能に寄与していると考えられている。BiCuSeO のバンド構造は Cu の d_{xz/yz} 軌道であるため、元々低次元的なバンド分散を持ちうる軌道である。これらの d 軌道の特徴を活かし、元素置換によってバンド構造の次元性を低下させることが出来れば、より高性能を目指せることがわかった。そこで、BiCuSeO の類似物質を理論探索し、特にセレンの化合物ではなく、ヒ素化合物に注目し研究を行った。その結果、として、Bi を Y に、Cu を Zn に置換した仮想物質 YZnAsO が低次元的なバンド構造を持ち、電力因子が BiCuSeO の倍以上になる可能性があることを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. [Hidetomo Usui](#), Masayuki Ochi, Sota Kitamura, Takashi Oka, Daisuke Ogura, Helge Rosner, Maurits W. Haverkort, Veronika Sunko, Philip D. C. King, Andrew P. Mackenzie, and Kazuhiko Kuroki, "Hidden kagome-lattice picture and origin of high conductivity in delafossite PtCoO₂", *Physical Review Materials* **3**, 045002 (2019), 査読あり, DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.045002
2. Haruno Kunioka, Kunihiro Kihou, Hirota Nishiata, Atsushi Yamamoto, [Hidetomo Usui](#), Kazuhiko Kuroki, and Chul-Ho Lee, Thermoelectric properties of (Ba,K)Cd₂As₂ crystallized in the CaAl₂Si₂-type structure, *Dalton Transactions* **47**, 16205 (2018), 査読あり, DOI: 10.1039/C8DT02955E
3. Takanobu Nagayama, Kensei Terashima, Takanori Wakita, Hirokazu Fujiwara, Tetsushi Fukura, Yuko Yano, Kanta Ono, Hiroshi Kumigashira, Osamu Ogiso, Aichi Yamashita, Yoshihiko Takano, Hitoshi Mori, [Hidetomo Usui](#), Masayuki Ochi, Kazuhiko Kuroki, Yuji Muraoka, Takayoshi Yokoya, "Direct observation of double valence-band extrema and anisotropic effective masses of the thermoelectric material SnSe", *Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 010301 (2017), 査読あり, DOI: 10.7567/JJAP.57.010301
4. Koichiro Suekuni, Chul Ho Lee, Hiromi I. Tanaka, Eiji Nishibori, Atsushi Nakamura, Hidetaka Kasai, [Hidetomo Usui](#), 他 12 名, "Retreat from Stress: Rattling in a Planar Coordination", *Advanced Materials* **30**, 1706230 (2017), 査読あり, DOI: 10.1002/adma.201706230
5. Hitoshi Mori, [Hidetomo Usui](#), Masayuki Ochi, and Kazuhiko Kuroki, "Temperature- and doping-dependent roles of valleys in the thermoelectric performance of SnSe: A first-principles study", *Physical Review B* **96**, 085113 (2017), 査読あり, DOI: 10.1103/PhysRevB.96.085113.
6. Masayuki Ochi, [Hidetomo Usui](#), and Kazuhiko Kuroki, "Prediction of the High Thermoelectric Performance of Pnictogen Dichalcogenide Layered Compounds with Quasi-One-Dimensional Gapped Dirac-like Band Dispersion", *Physical Review Applied* **8**, 064020 (2017), 査読あり, DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.064020.
7. [Hidetomo Usui](#) and Kazuhiko Kuroki, "Enhanced power factor and reduced Lorenz number in the Wiedemann-Franz law due to pudding moldtype band structures", *Journal of Applied Physics* **121**, 165101 (2017), 査読あり, DOI: 10.1063/1.4981890.

〔学会発表〕(計 15 件)

1. Hidetomo Usui, and Kazuhiko Kuroki, First principles study on the thermoelectric properties of delafossite compounds, American Physical Society March Meeting 2019, 2019 年.
2. Haruno Kunioka, Kunihiro Kihou, Hirotaka Nishiata, Hidetomo Usui, Kazuhiko Kuroki, Chul-Ho Lee, Atsushi Yamamoto, Tsutomu Iida, and Haruhiko Obara, "High thermoelectric properties of As-based 122-Zintl compounds $Ba_{1-x}K_xCd_2As_2$ ", American Physical Society March Meeting 2019, 2019 年
3. 徳永雄斗、臼井秀知、黒木和彦, "RZnAsO の電力因子の第一原理による解析", 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年
4. 國岡春乃、木方邦広、西当弘隆、臼井秀知、黒木和彦、李哲虎, "(Ba,K)Cd₂As₂ の熱電特性", 第 15 回日本熱電学会学術講演会, 2018 年
5. Haruno Kunioka, Kunihiro Kihou, Hirotaka Nishiata, Hidetomo Usui, Kazuhiko Kuroki, Chul-Ho Lee, Atsushi Yamamoto, Tsutomu Iida, and Haruhiko Obara, "High thermoelectric properties of As-based 122-Zintl compounds $Ba_{1-x}K_xCd_2As_2$ ", 37th International Conference on Thermoelectrics, 2018 年
6. Hidetomo Usui, and Kazuhiko Kuroki, "First principles study on the thermoelectric properties of 122 Zintl phase compounds", 37th International Conference on Thermoelectrics, 2018 年.
7. 越智正之、小倉大典、水野竜太、松本花梨、森仁志、加藤大智、臼井秀知、青木 秀夫、黒木和彦, "複合アニオン化合物における低次元電子状態を利用した高機能物性の理論設計", 新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」第 3 回公開シンポジウム, 2018 年.
8. 森仁志、越智正之、臼井秀知、黒木和彦, "第一原理計算による三元系カルコゲナイドの熱電特性の解析", 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018 年.
9. 臼井秀知、黒木和彦, "122 系 Zintl 相化合物における熱電性能の第一原理計算による解析", 2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年
10. 臼井秀知, "カルコゲナイド系物質に隠れた擬 1 次元的な電子状態と熱電効果", 日本熱電学会第 22 回研究会, 2017 年
11. 越智正之、臼井秀知、黒木和彦, "第一原理マテリアルデザインに基づく BiCh₂系層状化合物における熱電性能向上の可能性", 第 14 回 日本熱電学会学術講演会, 2017 年
12. 越智正之、臼井秀知、黒木和彦, "BiS₂系層状化合物の熱電性能に関する第一原理的解析", 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年.
13. 臼井秀知, "特異なバンド構造が生み出す大きな熱電性能", 日本磁気学会第 217 回研究会, 2017 年.
14. Hidetomo Usui, and Kazuhiko Kuroki, "Effect of Band Shape on the Lorenz Number and Thermoelectric Properties", The 36th International Conference on Thermoelectrics, 2017 年.
15. Hidetomo Usui, "First principles study and model analysis on thermoelectrics and superconductivity in layered Bi(S,Se)₂-based compounds", Study of Matter at Extreme Conditions 2017, 2017 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

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。