

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15436

研究課題名（和文）トポロジーを利用した高易動度型高性能熱電物質の理論設計

研究課題名（英文）Theoretical study on high-mobility thermoelectric materials using topology

研究代表者

臼井 秀知 (Usui, Hidetomo)

島根大学・学術研究院理工学系・助教

研究者番号：10722902

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：熱電効果は熱から電気、または電気から熱への変換現象を指す。その特徴から排熱を利用した発電が可能であり、エネルギー問題の解決に寄与できることから注目を集めている。本研究では、三角格子構造を持つ化合物がトポロジーを由来とした大きな移動度を持ちうることに着目し、様々な三角格子構造の化合物について第一原理計算による熱電効果の理論研究を行った。主な結果は以下の2点となる。(1)1-2-2系ジントル相化合物25種類に対して解析を行った結果、高性能化条件の提案と新規物質の提案を行うことができた。(2)pn共存型と呼ばれる特殊な材料を含む、様々な熱電物質に対して大きな性能を持つ起源を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電物質は半導体の一部の元素を置換する、いわゆるキャリアドーピングを行うことで、初めてその性能を実験的に測定することが可能となる。このような元素置換を行うことは実験的にコストが大きいため、理論的に新規物質を提案することには大きな意義がある。本研究では新しい熱電物質設計指針の提案と、新規物質の提案を行うことができた。本研究成果により、実際に新規高性能熱電物質の合成報告が期待される。また、新しい設計指針として提案した新規パラメータは、今回計算した物質以外にも一般的に利用できるものである。このパラメータの導入により、理論による新規物質探索の発展が期待される。

研究成果の概要（英文）：The thermoelectric effect refers to the phenomenon of conversion from heat to electricity or from electricity to heat. Because of its characteristics, it is attracting attention as a possible solution to energy problems through power generation using waste heat. However, there are not many materials with high performance, and theoretical design guidelines are needed. In this study, we theoretically studied a compound with a triangular lattice structure having high mobility due to its topological origin. As a result, theoretical analyses were performed for 25 1-2-2 Zintl-phase compounds, and we found a factor for obtaining high thermoelectric performance materials and found some high-performance thermoelectric materials. We studied the origin of thermoelectric performance for various materials exhibiting axis-dependent conduction polarity.

研究分野：物性理論

キーワード：熱電効果 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

熱電効果は熱から電気への相互変換現象であり、エネルギー問題解決に寄与できる可能性があることから注目を集めている。しかしながら、現時点では性能や価格に問題があるため一般に大きく普及されるまでには至っていない。熱電変換効率は無次元指数 $ZT = \sigma S^2 / \kappa$ に相関することが知られている。ここで σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数、 κ は熱伝導率である。従って、熱電性能を向上させるためには、電気が流れやすく、ゼーベック係数が大きく、熱が流れにくい物質を探索することが求められる。しかしながら、熱電物質はただ単に物質を合成するだけでは十分な性能を発揮することができず、キャリア制御などの様々な条件を最適化させる必要がある。このような理由から新規物質探索を実験のみで行うことは困難を伴うため、理論的な観点から高性能熱電物質の設計指針を構築することが必要とされている。

我々は、酸化物にも関わらず金属に勝る電気伝導率を持つ PtCoO_2 の高移動度について理論解析した際に、Pt の d 軌道に由来する特殊なトポロジーが移動度を向上させていることを発見した[1]。これは、フェルミ面上で d 軌道が回転する、orbital-momentum locking と呼ばれるものであり、グラフェンなどのトポロジカル物質が高移動度を持つ理由の一つとされる、spin-momentum locking に対応するものである。この特殊なトポロジーにより、単一バンド状態の数倍の移動度を生み出すことが判明した。orbital-momentum locking は三角格子などで複数の軌道が混成することにより生じ、同様に p 軌道を用いても起こることがわかっている。以上から、p 軌道が伝導を担うことが多い熱電変換材料においても、大きな移動度に起因する高い熱電変換効率を持つ可能性があると考えられた。

2. 研究の目的

上記の背景を受け、新規高性能熱電物質の理論探索を目的として、p 軌道の特殊なトポロジーが得られる可能性がある三角格子構造の化合物に対して第一原理計算を行い、既存物質の熱電性能の理解とその起源について考察を行った。また、高い熱電性能の報告がある系と同じ構造を持つが、熱電性能報告がない物質についても熱電性能を評価し、新規物質の理論提案を行った。

3. 研究の方法

第一原理計算パッケージである WIEN2k、VASP を使用し、電子状態の計算を行った。結晶構造を第一原理的に決定する場合、実験結果で得られたものとずれてしまうことがある。このときフェルミエネルギー近傍のバンドの縮重度が変化してしまうため、基本的には実験による構造データを使用し、存在しない場合は構造最適化により格子定数・内部座標を決定した。得られたバンド構造からボルツマン輸送理論に基づきゼーベック効果の計算を行い、ゼーベック係数、電気伝導率、電子の熱伝導率を評価した。ただし、緩和時間一定近似を仮定した。

4. 研究成果

主な研究成果として、以下の4点をまとめた。

(1) 1-2-2 系ジントル相化合物の第一原理計算による新規熱電物質探索

三角格子構造を持つ 1-2-2 系 Zintl 相化合物は AM_2X_2 の組成であらわされ、A は主にアルカリ土類金属、M は Mg または遷移金属、X はカルコゲナイドである。p 型、n 型の両方で無次元性能指数 ZT が 1 を超えることが報告されており、注目を集めている物質群である。1-2-2 系ジントル相化合物は X=Sb, Bi の場合の理論・実験報告がほとんどであり、As などの Sb に比べると軽元素の化合物に関してはほとんど性能報告が存在しなかった。本研究では、ヒ化物、リン化合物も含めた 25 種類の 1-2-2 系化合物に対し、第一原理計算による熱電性能の解析を行った。

結果を図 1 に示す。図 1 は計算した 25 種類の化合物の 300K における無次元性能指数 ZT の最大値である。この結果から、同じ P 系、As 系、Sb 系で比較しても物質ごとの性能に大きな差が存在することが判明した。これは、構成する元素が異なることによって、フェルミエネルギー近

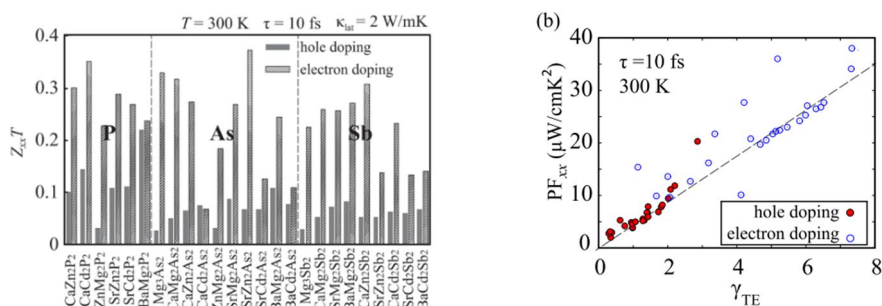


図 1. 1-2-2 系 Zintl 層化合物の ZT の評価 (左)、新規導入因子 γ_{TE} と電力因子の関係 (右) [2]

傍の電子のバンド構造が大きく変化することに起因している。それらを統一的に理解するために、新しい因子 γ_{TE} を導入した。この因子は物質ごとの固有パラメータである、フェルミエネルギー近傍の有効質量やバンド間のエネルギー差を利用したものである。図 2(右)に示すように、 γ_{TE} と計算で得られた電力因子が良く相関することを見出した。本研究で得られた新しい因子 γ_{TE} は比較的簡易に計算が可能であり、1-2-2 系ジントル相化合物に限らず一般的に用いることができるものである。したがって、本研究で得られた成果が新しい熱電物質探索に対する指針になることが期待される。

また、1-2-2 系に属する新規熱電物質の提案を行った。計算された中で最も大きな無次元性能指数を持つ物質である SrZn_2As_2 について ZT の温度依存性を調べたところ、現実的なパラメータの範囲において、800K で約 2 という非常に大きな値が得られた。これは実用化されている Bi_2Te_3 系よりも 2 倍程度大きい。

本研究成果は Journal of Physics Society of Japan 誌に掲載された[2]。本研究で比較的大きな性能を示すことが判明した BaCd_2As_2 については産業技術総合研究所と共同研究を行い、実験的に $ZT \sim 0.8$ という大きな性能を得ることが報告された[3]。

(2) pn 共存型材料の熱電変換材料 NaSnAs , EuCuAs の電子状態・熱電性能解析

本プロジェクトでは三角格子構造の熱電性能増強について研究を始めたが、研究を進めていく際に、pn 共存型材料と呼ばれる特殊な熱電材料が三角格子構造の化合物で発見されていることが判明した。この pn 共存型材料では温度差をかける方向によって p 型と n 型に変化する、通常の熱電材料ではありえない化合物である。これにより、従来熱電材料で問題であった電極の界面と高温熱源の分離が可能となり、高寿命化や小型化が期待できる。pn 共存型材料は性能がそれほど大きくなり、とも実用化に期待が持たれるため、pn 共存型材料に関して実験・理論の共同研究を行った。

pn 共存型材料 NaSnAs の多結晶体の熱電性能について、実験・理論による共同研究を行った。ゼーベック係数の計算結果は測定値と対応し、実験結果を説明することに成功した。また、本物質はプリン型バンド構造と呼ばれる特殊なバンド構造を持つことがわかり、pn 共存型ではなくなってしまうが、キャリアドープにより大きな熱電性能をもちうることを示した。本研究は Materials Today Communications 誌に掲載された[4]。

pn 共存型材料として、 BaCuAs などの複数の物質が理論的にされている。 BaCuAs と同じ構造に属する EuCuAs に対して理論計算を行い、高ホールドープ域において pn 共存型熱電材料となることを示した。多結晶体におけるゼーベック係数の実験の測定結果を理論的に説明することができた。また、この物質で pn 共存型となる原因は特殊なフェルミ面構造にあることを明らかにした。本研究結果は現在投稿中である。

(3) Eu 化合物 $\text{EuIn}_2(\text{As},\text{P})_2$ の熱電性能に関する研究

三角格子を持つ化合物である $\text{EuIn}_2(\text{As},\text{P})_2$ の熱電効果に関する理論計算を行った。 EuIn_2As_2 はトポロジカル物質であることが示されていたが、この物質の As を P に置換することによって、トポロジカル絶縁体から通常の絶縁体へと変化していくことが判明した。また、それに伴いバンドギャップが大きく開き、熱電性能が増強されることを理論的に示した。また、類似物質である SrSn_2As_2 についても計算を行い、共同研究により実験結果とよく対応することを見出した。本研究成果は ACS Applied Energy Materials 誌に掲載された[5]。

(4) AgCoO_2 の層間方向の大きな熱電性能の発見

熱電性能が大きな三角格子構造のコバルト酸化物は多く発見されているが、その類似物質である AgCoO_2 の実験研究はほとんど存在しておらず、その熱電性能は未知であった。そこで本研究では第一原理計算によりバンド構造を計算したところ、3 次元的なプリン型バンド構造と呼ばれる特異なバンド分散が得られることがわかった。このバンド構造では面間方向に大きな熱電性能が得られ、現実的な電子の緩和時間を用いた場合、電力因子は 9 mW/mK^2 という実用化物質の倍以上の性能を示すことを発見した。この大きな熱電性能の起源を解析したところ、フェルミエネルギーにあるバンド構造が $d_{3z^2-r^2}$ 軌道由来であり、デラフォサイト型構造のために面間方向に強く結合した軌道が構成されるためであると判明した。本研究成果は日本物理学会において報告を行い、今年度中に論文投稿を行う予定である。

【参考文献】

- [1] H. Usui *et al.*, Phys. Rev. Materials **3**, 045002 (2019).
- [2] H. Usui and K. Kuroki, J. Phys. Soc. Japan **89**, 124707 (2020).
- [3] H. Kunioka *et al.*, Dalt. Trans. **47**, 16205 (2018).
- [4] M. Omprakash *et al.*, Mater. Today Commun. **31**, 103558 (2022).
- [5] K. Shinozaki *et al.*, ACS Appl. Energy Mater. **4**, 5155 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinozaki Keisuke, Goto Yosuke, Hoshi Kazuhisa, Kiyama Ryosuke, Nakamura Naoto, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Usui Hidetomo, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 4
2. 論文標題 Thermoelectric Properties of the As/P-Based Zintl Compounds EuIn ₂ As ₂ ($x = 0$) and P _x ($x = 0$) and	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 5155 ~ 5164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c00687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Usui Hidetomo, Kuroki Kazuhiko	4. 巻 89
2. 論文標題 First Principles Study on the Thermoelectric Performance of CaAl ₂ Si ₂ -type Zintl Phase Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 124707 ~ 124707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.124707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Goto Yosuke, Nakanishi Shota, Nakai Yusuke, Mito Takeshi, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Usui Hidetomo, Matsuda Tatsuma D., Aoki Yuji, Nakacho Yoshifumi, Yamada Yuto, Kanamura Kiyoshi, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 9
2. 論文標題 The crystal structure and electrical/thermal transport properties of Li _{1-x} Sn _{2+x} P ₂ and its performance as a Li-ion battery anode material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7034 ~ 7041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA11045K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kunioka Haruno, Kihou Kunihiro, Kato Daichi, Usui Hidetomo, Iida Tsutomu, Nishiata Hirotaka, Kuroki Kazuhiko, Yamamoto Atsushi, Lee Chul-Ho	4. 巻 59
2. 論文標題 Thermoelectric Properties of (Ba,K)Zn ₂ As ₂ Crystallized in the ThCr ₂ Si ₂ -type Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5828 ~ 5834
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02680	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurematsu Keiya, Ochi Masayuki, Usui Hidetomo, Kuroki Kazuhiko	4. 巻 89
2. 論文標題 First-principles Study of LaOPbBiS ₃ and Its Analogous Compounds as Thermoelectric Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024702 ~ 024702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.024702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomitaka Naoki, Goto Yosuke, Morino Kota, Hoshi Kazuhisa, Nakahira Yuki, Ito Hiroaki, Miura Akira, Usui Hidetomo, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 9
2. 論文標題 Bipolar doping and thermoelectric properties of Zintl arsenide Eu ₅ In ₂ As ₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 26362 ~ 26370
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TA07559D	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Omprakash Muthusamy, Usui Hidetomo, Yanagi Kazuhiro, Mizuguchi Yoshikazu, Goto Yosuke	4. 巻 31
2. 論文標題 Conserved axis-dependent conduction polarity in NaSnAs polycrystalline bulk sample for transverse thermoelectric application	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 103558 ~ 103558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2022.103558	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hashikuni Katsuaki, Suekuni Koichiro, Usui Hidetomo, Chetty Raju, Ohta Michihiro, Takabatake Toshio, Ohtaki Michitaka	4. 巻 871
2. 論文標題 A comparative study of thermoelectric Cu ₂ TrTi ₃ S ₈ (Tr=?Co and Sc) thiospinels: Enhanced Seebeck coefficient via electronic structure modification	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 159548 ~ 159548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.159548	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 臼井秀知
2. 発表標題 コバルト酸化物AgCoO ₂ の第一原理計算による熱電性能の解析
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 臼井秀知、黒木和彦
2. 発表標題 第一原理バンド計算による層状ジントル相化合物の熱電効果の解析
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 越智正之、森仁志、加藤大智、臼井秀知、黒木和彦
2. 発表標題 CuCh ₄ (Ch = S, Se) 四面体を有する熱電物質における擬一次元的電子状態の第一原理的解析
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮本武幸、臼井秀知
2. 発表標題 第一原理計算によるA ₂ Zn ₃ As ₂ O ₂ (A=Sr, Ba)の熱電性能の研究
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 監修：森孝雄、塩見淳一郎	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 214
3. 書名 計算科学を活用した熱電変換材料の研究開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------