

令和 5 年 5 月 17 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15117

研究課題名（和文）久保・ラッティンジャー理論による熱電ナノ材料戦略の具現化

研究課題名（英文）Suggestion of Strategy for Development of Thermoelectric Nanomaterials Based on the Kubo-Luttinger Theory

研究代表者

松原 愛帆 (Matsubara, Manaho)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・助教

研究者番号：20867832

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、近年確立された久保・ラッティンジャー理論を用いて、低次元熱電材料の熱電性能向上のための設計コンセプトを提示した。具体的には、1次元材料である窒素ドープカーボンナノチューブ(CNT)において、パワーファクター(PF)を最大化する最適な窒素ドープ量を予測し、さらにPFの最大値がCNTの直径の減少に伴い増加することを明らかにした。また、2次元材料である2層グラフェンに外部から垂直電場を印加することで、バンド端近傍でPFが向上することを定量的に評価した。最後に、外部電場などによりバンドの縮退を解くことで、大きな電気伝導率とゼーベック係数の両立が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

身の回りのあらゆるものがインターネットと繋がるIoT社会において、熱から電気を得る熱電変換材料の研究は、以前にも増して重要となっている。本研究では、熱電性能を高精度に評価することができる久保・ラッティンジャーの理論を用いて、低次元材料の熱電性能を最適化するための定量的な指針を示した。さらに、大きな電気伝導率とゼーベック係数を実現するための新たな熱電材料開発のコンセプトも提案した。これらの成果は実践的かつ汎用的であり、今後の熱電材料開発やデバイス応用への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：This study proposed design concepts to improve thermoelectric properties of low-dimensional thermoelectric materials using the Kubo-Luttinger theory. (1) We predicted the optimal nitrogen concentration that maximizes the power factor (PF) of nitrogen-doped carbon nanotubes and found that the maximum PF value increases as the carbon nanotube diameter decreases. (2) We also found that applying a perpendicular electric field to a bilayer graphene significantly enhances the PF near the band edge. (3) Finally, we suggested that if the bands are degenerate at the Fermi level, both large electrical conductivity and large Seebeck coefficient can be achieved by splitting the degeneracy of the electronic states by applying an external electric field, for example.

研究分野：計算物質科学

キーワード：カーボンナノチューブ グラフェン FeSe 熱電変換 パワーファクター ゼーベック係数

1. 研究開始当初の背景

近年, **Internet of things** が急速に発展し, 未利用の熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電材料の需要も増大している. しかし, 熱電材料開発はその基盤を支える「熱電効果の物理」自体に克服すべき課題が残されていたこともあり, 対処療法的な方法によって進められていた. しかし最近, 久保・ラッティンジャー (KL) 理論が確立され, さらに電気伝導率と熱電伝導率の関係を示すゾンマーフェルト・ベーターの関係式の成立範囲が示された[1-3]. こうした進展により熱電材料の性能をより精密に予測可能となった今, 従来理論では説明できなかった新奇な熱電現象の発見や高効率な熱電材料の開発が期待される.

熱電材料開発における現象論的なコンセプトの1つとして, 1993年に Hicks と Dresselhaus によって提案された「熱電ナノ材料戦略」がある[4]. このコンセプトの中核的なアイデアは, 材料を低次元ナノ構造化することで,

(1) 状態密度を変調し, 電気伝導率とゼーベック係数のいずれも増加

(2) ナノ構造表面のラフネスによりフォノン散乱が増強され, 熱伝導率が低下

を実現できれば, 熱電変換効率を向上させ得るというものである. このコンセプトが提案された後, 様々な熱電材料の熱電変換効率が飛躍的に向上したことは注目に値する. しかしながら, 熱電変換効率の向上に(1)と(2)のいずれもが効果を発揮したのか, いずれか一方が機能化したのかは自明な問題ではない. そこで, 様々な材料について調べてみたところ, 多くの材料において(2)の効果が顕著であり, (1)の「低次元化による電子状態の制御」には成功していないことが明らかとなった. すなわち, (1)が本当に実現するか否か, さらに(1)を実現させようとして, 低次元ナノ材料がどこまで熱電性能を向上させ得るかについて, 定量的な予測を与えるような微視的理論に基づいたコンセプトを打ち立てることが強く求められていた.

2. 研究の目的

以上の背景から, 本研究では, 低次元ナノ材料の熱電性能を KL 理論に基づき精密に予測し, さらに熱電性能を最大化するための設計指針を具体的に提示することを目的とする.

3. 研究の方法

本研究では以下に取り組んだ.

ボルツマン理論に基づくモット公式によると, ゼーベック係数 S は状態密度のエネルギー変化に比例する. このことから, 1次元熱電ナノ材料におけるバンド端での状態密度の急峻な変化を活用すれば, 巨大な S が得られることが期待される. しかしこれを実現するためには, バンド端にフェルミエネルギーを配置するように, 適量の不純物ドーピングを行う必要があるが, 1次元材料に不純物をドーピングすると, バンド端の電子状態は不純物散乱の影響を強く受けるため, ボルツマン理論に基づいたこの予測が成り立つか否かは自明ではない. そこで本研究では, 1次元熱電材料として不純物ドーピング半導体カーボンナノチューブに着目し, その熱電性能(電気伝導率 L_{11} , 熱電伝導率 L_{12} , ゼーベック係数 S , パワーファクター PF)を, KL 理論と温度グリーン関数法を組み合わせることで詳細に調査した. また, 不純物散乱の影響は self-consistent T-matrix 近似とよばれる計算手法を用いて取り込んだ.

2次元熱電材料は, 1次元材料と比べて状態密度を変調させる外部パラメータが多いことが特徴である. 例えば, 2層グラフェンはフェルミ面近傍の状態密度が一定であるために, 熱電材料には適していないが, 垂直電場を印加するとバンドギャップが形成され, バンド端には1次元系と類似の「状態密度の急峻な変化」が出現する. そこで, 垂直電場下での2層グラフェンの熱電性能を KL 理論に基づいて解析し, 外部電場による熱電性能向上の可能性について検討した.

また近年, FeSe からなる薄膜が垂直電場印加時に非常に高い PF と S を示すことが報告された[5]. そこで, この特異な熱電性能がどのような電子状態に起因するのかを明らかにするために, まずは有効質量近似と constant- τ 近似の範囲内で KL 理論を用いて詳細な調査を行った.

引用文献

1. T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 114710, 2018.
2. T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 024707, 2018.
3. M. Ogata and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 074703, 2019.
4. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 16631, 1993.
5. S. Shimizu et al., Nat Commun, **10**, 825, 2019.

4. 研究成果

(1) 不純物ドーパカーボンナノチューブの熱電性能の最適化

n型半導体カーボンナノチューブ (CNT) として、窒素がドーパされたジグザグ型半導体 CNT の熱電性能の温度依存性を明らかにした。不純物イオン領域では、温度上昇に伴い不純物準位から伝導帯へ熱励起する電子数が増加するため L_{11} は増加し、物質の熱電出力をあらわす性能指数である $PF(=L_{11} \times S^2)$ も増加する。さらに温度を上げ真性領域へ移行すると、価電子帯でのホール励起が急増するため、 L_{11} は増加するが S は減少する。これは S への電子とホールの寄与が互いに相殺するためであり、その結果 PF も減少する。すなわち、不純物ドーパ量が一定の CNT に対して PF を最大にする最適な温度が存在する。同様に、温度一定の状況下では、不純物ドーパ量を増加させると系は不純物イオン領域から真性領域へと移り、 PF が最大となる最適な不純物ドーパ量が存在する。例えば、直径 1.6 nm の(20,0) CNT では、室温において窒素ドーパ量を最適化すると PF は $0.3 \text{ W}/(\text{K}^2\text{m})$ という大きな値を示す。また、熱電性能の最適化はバンドギャップ E_g の大きさに依存するため、様々な直径のジグザグ型半導体 CNT に対して、 PF を最適化する不純物ドーパ量を調査した。その結果 CNT の直径が細くなる (E_g が増加する) に従い、 PF の最大値は指数関数的に増加し、最適な不純物ドーパ量は減少することが明らかとなった。これは、 E_g が大きくなるほどホールの熱励起が抑制され、 S の減少が抑えられるためである。また、 E_g を用いて窒素ドーパ量、 PF 、温度を再定義することで、本モデルは E_g に依存しなくなる。そのため、1つの CNT に対するデータを収集できれば、任意の直径の CNT に対して熱電性能を最適化する条件を予測できる。これは、CNT の熱電性能向上のための汎用的な設計指針となる。

(2) 電界効果による2層グラフェンの熱電性能制御

垂直電場下での2層グラフェン (BLG) の熱電性能について詳細な調査を行った。まず、2層グラフェンは多結晶であることから結晶粒界における散乱を、緩和時間のエネルギー依存性として取り込んだ。具体的には、群速度の大きさがバンド端 ($E=0$) に近づくにつれ小さくなるため、エネルギー E に反比例する緩和時間を導入し、BLG の実験データをよく再現することを確認した。また、緩和時間と群速度から見積もられる平均自由行程と実験における多結晶グラフェンの平均粒径のオーダーが一致することも確認した。

BLG は電場を印加することでバンドギャップが形成されるが、 PF はバンド端近傍で最大となる。すなわち、BLG の熱電性能の最適化のためには、化学ポテンシャル μ をバンド端近傍で制御するバンドエッジエンジニアリングが重要となる。また、垂直電場を大きくすると PF の最大値は単調に増加し、例えば室温において、 0.35 V/nm の電場を印加した際、 μ を最適化することで PF は $20 \text{ mW}/(\text{K}^2\text{m})$ に到達した。これは電場を印加しなかった場合の PF のおよそ3倍に相当する。さらに S はビスマステルル系材料に匹敵する $150 \mu\text{V/K}$ に示しており、これらの結果は、制御性をもつ熱電材料として BLG の新たな可能性を提示している。また BLG の粒径の増大、すなわち結晶品質を上げることによる熱電性能のさらなる向上も期待される。

(3) 多バンド効果による熱電性能の向上と最適化

$PF(=L_{11} \times S^2)$ を向上させるためには L_{11} と S の増大が不可欠であるが、これらはトレードオフの関係にあるため、 L_{11} と S を共に増大させることは困難であると考えられていた。しかし最近電界を印加した FeSe 薄膜が、従来の熱電材料を上回る高い PF と S を示すことが報告された[5]。FeSe 薄膜は 50K 以下で超伝導を示すことから、50K 以上では金属であると予想されるが、 S は半導体であるかのような大きな値を示す。この大きな L_{11} と S の両立の要因として、超伝導揺らぎや励起子相互作用の影響を調査したが、いずれも主要因ではないことを確認した。そこで、垂直電場の印加により FeSe の空間反転対称性が破れ、伝導帯の軌道の縮退が解けていると想定した。その結果、ある温度 T における軌道の分裂の大きさが $4k_B T$ 程度のとき、伝導バンド端 (低エネルギー側のバンド端) 近傍で S が増大することを明らかにした。これは分裂した高エネルギー側のバンドからの半導体的な影響を S が受けるためであり、この結果は大きな L_{11} と S の両立の可能性を示唆している。一方で、 PF は高エネルギー側のバンド端で最大となり、化学ポテンシャルを最適化することで電圧駆動型、電流駆動型のどちらに対しても熱電性能を最大化することが可能である。以上より、外部パラメータによって電子状態を変調させることで、大きな L_{11} と大きな S を実現するという新たな熱電材料設計のコンセプトを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Horii Hikaru, Matsubara Manaho, Sasaoka Kenji, Yamamoto Takahiro, Fukuyama Hidetoshi	4. 巻 90
2. 論文標題 Optimization of Thermoelectric Power Factor of Bilayer Graphene by Vertical Electric Field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 104711 ~ 104711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.104711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Horii Hikaru, Matsubara Manaho, Sasaoka Kenji, Yamamoto Takahiro	4. 巻 19
2. 論文標題 Maximum Thermoelectric Power Factor and Optimal Carrier Concentration of Bilayer Graphene at Various Temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 125 ~ 130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2021.125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Matsubara Manaho, Sasaoka Kenji, Yamamoto Takahiro, Fukuyama Hidetoshi	4. 巻 90
2. 論文標題 Optimal Thermoelectric Power Factor of Narrow-Gap Semiconducting Carbon Nanotubes with Randomly Substituted Impurities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 044702 ~ 044702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.044702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ichinose Yota, Matsubara Manaho, Yomogida Yohei, Yoshida Akari, Ueji Kan, Kanahashi Kaito, Pu Jiang, Takenobu Taishi, Yamamoto Takahiro, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 5
2. 論文標題 One-dimensionality of thermoelectric properties of semiconducting nanomaterials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 025404-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.025404	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 -

[学会発表] 計18件(うち招待講演 1件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Kenji Sasaoka, and Takahiro Yamamoto
2. 発表標題 Theoretical study on optimization of thermoelectric properties of impurity-doped carbon nanotubes
3. 学会等名 32rd International Conference on Diamond and Carbon Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, and Hidetoshi Fukuyama
2. 発表標題 Prediction of optimal thermoelectric properties of nitrogen-doped carbon nanotubes
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, and Hidetoshi Fukuyama
2. 発表標題 Maximization of thermoelectric power factor of nitrogen-substituted carbon nanotubes with various diameters
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Kenji Sasaoka, and Takahiro Yamamoto
2. 発表標題 Theoretical Prediction of Optimal Thermoelectric Properties of Impurity-doped Carbon Nanotubes
3. 学会等名 International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, and Hidetoshi Fukuyama
2. 発表標題 Theoretical prediction of optimal thermoelectric properties of carbon nanotubes
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Junei Kobayashi, Hikaru Horii, Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, and Hidetoshi Fukuyama
2. 発表標題 Theoretical Prediction of Optimal Thermoelectric Properties of Low-Dimensional Nanomaterials
3. 学会等名 The International Conference on Flexible and Printed Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, and Hidetoshi Fukuyama
2. 発表標題 Maximization of thermoelectric power factor of nitrogen-substituted carbon nanotubes with various diameters
3. 学会等名 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Manaho Matsubara, Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, Hidetoshi Fukuyama, Theoretical study on thermoelectric effects of nitrogen-doped carbon nanotubes
2. 発表標題 Theoretical study on thermoelectric effects of nitrogen-doped carbon nanotubes
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原愛帆, 笹岡健二, 山本貴博, 福山秀敏
2. 発表標題 不純物ドーブカーボンナノチューブの熱電性能の最適化に関する理論研究, 第18回日本熱電学会学術講演会
3. 学会等名 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原 愛帆, 笹岡 健二, 山本 貴博, 福山 秀敏
2. 発表標題 窒素ドーブカーボンナノチューブの熱電特性の最適
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 掘井 耀, 松原 愛帆, 笹岡 健二, 山本 貴博, 福山 秀敏
2. 発表標題 ゲート電場を用いた二層グラフェンの熱電性能の最適化
3. 学会等名 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 掘井 耀, 松原 愛帆, 笹岡 健二, 山本 貴博, 福山 秀敏
2. 発表標題 垂直電場による二層グラフェンの熱電性能の最適化
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原愛帆, 笹岡健二, 山本貴博
2. 発表標題 窒素ドープカーボンナノチューブの熱電特性に関する理論研究
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 掘井耀, 松原愛帆, 笹岡健二, 山本貴博, 福山秀敏
2. 発表標題 垂直電場下での二層グラフェンの熱電性能の最適化
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松原愛帆, 笹岡健二, 山本貴博
2. 発表標題 窒素ドープによるカーボンナノチューブ熱電特性の最適化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yota Ichinose, Manaho Matsubara, Yohei Yomogida, Akari Yoshida, Kan Ueji, Kaito Kanahashi, Jiang Pu, Taishi Takenobu, Takahiro Yamamoto, and Kazuhiro Yanagi
2. 発表標題 One dimensionality of the thermoelectric properties in semiconducting single walled carbon nanotubes
3. 学会等名 The 59th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yota Ichinose, Manaho Matsubara, Yohei Yomogida, Akari Yoshida, Kan Ueji, Kaito Kanahashi, Jiang Pu, Taishi Takenobu, Takahiro Yamamoto, and Kazuhiro Yanagi
2. 発表標題 Dimensionality of Thermoelectric Properties in Low Dimensional Semiconducting Materials
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 一ノ瀬遥太, 松原愛帆, 蓬田陽平, 吉田朱里, 上治寛, 金橋魁利, 蒲江, 竹延大志, 山本貴博, 柳和宏
2. 発表標題 半導体型ナノ材料における熱電物性の一次元性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------