

令和 6 年 6 月 22 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18609

研究課題名（和文）重い電子系を利用した革新的熱電デバイスの創製

研究課題名（英文）Innovative thermoelectric devices based on heavy fermion systems

研究代表者

松波 雅治（Matsunami, Masaharu）

豊田工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：30415301

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は重い電子系の特性を活かした革新的熱電デバイスの創製に挑戦したものである。特にその候補物質としてYbB6を取り上げ、単結晶試料においてYbとBを化学量論比から僅かにずらすことで極性を制御し、その際の熱電性能の変化を追跡した。結果としてn型の組成において極めて大きなゼーベック係数を観測し、その出力因子は実用化されている熱電材料Bi-Te系の値に匹敵することがわかった。以上の成果はこの材料をベースとした次世代熱電デバイスの応用に向けて重要な知見を与えるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重い電子系は高い熱電出力因子が得られるにも拘わらず熱伝導度の低減が困難なために熱電材料としての実用化は進んでいない。本研究はこれに対する逆転の発想として熱伝導度が影響しない熱電デバイスに重い電子系の熱電特性を最適化することにより新しい熱電デバイスの創製を目指したものである。本研究で作製した単結晶試料は既存の材料に匹敵する熱電性能を示しており、この方向性で研究がさらに発展すれば革新的な熱電デバイスの開発につながることを期待できる。

研究成果の概要（英文）：The heavy-fermion systems have been expected as a candidate material for next generation high performance thermoelectric devices. In this study, we focused on YbB6 and have investigated the thermoelectric properties of its single crystals at several compositions of B/Yb to verify their tuning availability. As a result, we observed a large Seebeck coefficient in the n-type composition, leading to the very high power factor comparable to that of the Bi-Te systems, one of the typical thermoelectric materials. These results provide important insights for the application of next-generation thermoelectric devices based on these systems.

研究分野：固体物理学

キーワード：重い電子系 熱電材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題の観点から、省エネルギー技術の革新が強く求められている。その意味で熱電変換技術にかかる期待は極めて大きい。本研究で扱う重い電子系を熱電材料の性能指数の点 ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) で評価すると、高い電気伝導度 σ を有する金属にも関わらず、電子の大きな有効質量に起因して大きなゼーベック係数 S を示す (すなわち出力因子 $PF = S^2\sigma$ が大きい) が、高い熱伝導度 κ の低減がネックとなる。その結果、容易に高い PF が得られるにも関わらず、熱電材料としての実用化は進んでいない。

この状況を打破するための逆転の発想として、本研究では、熱伝導度が影響しない、あるいはむしろ高い熱伝導度が必要な熱電デバイスに注目し、ここに重い電子系を材料として適用することを計画した。すなわち本研究は、重い電子系の特徴を特別な熱電デバイスに最適化することにより、既存の材料で得られている性能を大きく凌駕する熱電デバイスの開発につなげることを目指したものである。

2. 研究の目的

本研究では、新しい重い電子系熱電デバイスの候補物質として YbB_6 を選定した。その理由としては、 YbB_6 においてはまた微小なエネルギーギャップをもち、また Yb と B を化学量論比から僅かにずらすことによって極性を p 型から n 型まで連続的に制御できることが知られており、この点で様々な熱電デバイスへの応用が期待できるからである。しかしながら、極性が連続的に変化する詳しいメカニズムはよくわかっておらず、これを理解するためには、Yb/B の組成比を制御した YbB_6 試料の高品質な単結晶を作製し、その熱電特性を基礎物性や電子構造と関連付けて調べる必要がある。その結果に基づいて、新しい熱電デバイス応用への可能性を探ることを本研究の目的に設定した。

3. 研究の方法

本研究では主に YbB_6 の単結晶試料を作製することに比重を置いた。初年度にはキセノンランプを用いたフローティングゾーン法を用いて試料作製を行ったが、熱電特性の測定に必要なサイズの単結晶は得られなかった。そのため、2 年目以降はより簡便に作製が可能であり、報告者の研究室の設備で行うことができるフラックス法を採用した。ただし、この試料の融点は 1400°C を越えるため、通常の電気炉では溶かすことができない。そのため近年我々の研究室において整備を進めてきた高温真空電気炉を用いて作製を行った。なお、その際に必要となる電気炉の高度化にも取り組んだ。この電気炉を用いて、フラックスの種類・量、および温度シーケンス等を試行錯誤の末に最適化したレシピで作製した試料に対して、X 線回折法を用いて結晶構造解析を行い、電子プローブマイクロアナライザにより組成分析を行った。また試料の単結晶性は背面ラウエ法により確認し、ゼーベック係数(定常法)および電気抵抗率(四端子法)は、低温物性測定装置と高温物性測定装置を用いて測定した。

4. 研究成果

図 1 に本研究においてアルミニウムフラックス法を用いて作製した $YbB_{6+\delta}$ の単結晶の写真を示す。今回得られた単結晶の多くは、物性測定が可能な大きさであることがわかる。特に大きなサイズの単結晶が得られた $YbB_{6+\delta}$ ($\delta = 0$) においては、明瞭なラウエ写真が得られたことから高品質な単結晶の作製に成功していることがわかった。粉末 XRD の結果から $YbB_{6+\delta}$ の $\delta = -1.1 \sim 0$ においては単相の YbB_6 の結晶構造をもち、 $\delta = -2.6$ と $\delta = +0.2$ においては別の構造(例えば YbB_4) をもつことが確認された。EPMA による組成分析においては、軽元素である B の定量的な評価は困難であった。すなわち結果として YbB_6 型の構造をもつ単結晶が得られる仕込み組成は特定できたものの、従来の方法では厳密な組成比を分析

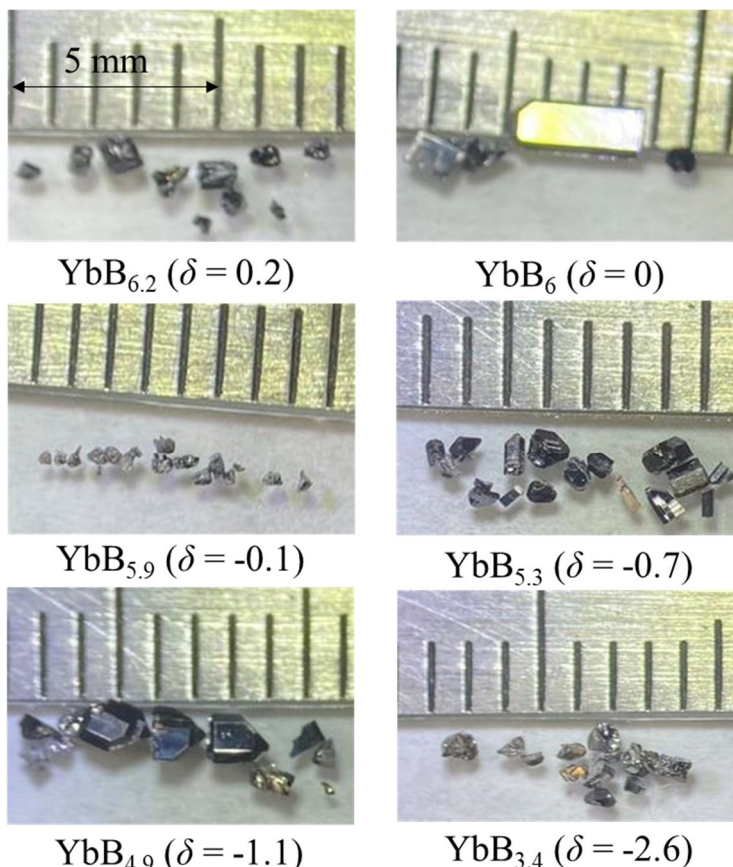


図 1. 様々な仕込み組成の $YbB_{6+\delta}$ に対してフラックス法で作製した単結晶試料の写真。

することは困難であることがわかった。この点に関して、現段階でより詳細な分析を行うよりは仕込み組成と熱電特性の関係を調べることで組成制御ができているかどうかを調べるのが先決と考えた。

現状で測定可能なサイズの結晶が得られている $\text{YbB}_{6+\delta}$ の熱電特性の温度依存性に関しては、先行研究と類似の傾向を示し、特に n 型である $\delta = -0.7$ においては室温付近で既に実用化されている Bi-Te 系熱電材料を凌駕する出力因子が得られることがわかった。一方で $\delta = 0$ においてはそれほど大きなゼーベック係数を示さなかったことから、本研究で作製した単結晶においては仕込み量の違いによって組成を制御できていることを示唆している。ここで注意すべき点は、n 型試料については比較的大きなサイズの単結晶が得られ、また仕込み組成によって制御が可能である手応えは得ているものの、p 型試料については大きなサイズの単結晶が得られていないため、その熱電特性も不明であることである。この辺りは多結晶やフローティングゾーンによる試料とは異なっており、試料作製時の Yb の蒸発やまた仕込み組成に依存する可能性があり、今後の研究で明らかにしていきたい。それに加えて現状の試料作製レシピをさらに見直すことでこの問題を解決できる可能性は残されており、今後もこの点に集中的に取り組んでいく計画である。

以上、本研究では革新的な熱電デバイスの創製を目標として、いくつかの Yb/B 比での $\text{YbB}_{6+\delta}$ の単結晶試料をフラックス法によって作製し、この系において熱電特性が組成によって制御できるかどうかを調べた。その結果、いくつかの組成に関しては熱電特性が可能なサイズの単結晶の作製に成功し、特に n 型の $\delta = -0.7$ 付近の組成に関しては極めて高い熱電性能を示し、その値は実用化されている熱電材料 Bi-Te 系の値に匹敵することが分かった。以上の成果はこの材料をベースとした次世代熱電デバイスの応用に向けて重要な知見を与えるものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 前田創太, 久我健太郎, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 熱電デバイス応用のためのYbB6の組成制御
3. 学会等名 第20回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Matsunami
2. 発表標題 Anisotropy of thermoelectric properties in Yb-based heavy fermion compounds
3. 学会等名 The 39th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------	---------