

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360278

研究課題名(和文)電子構造とフォノン分散を考慮した熱電材料設計指針の構築と高性能熱電材料の創製

研究課題名(英文)Development of high performance thermoelectric materials using information about fine electronic structure and phonon dispersions

研究代表者

竹内 恒博 (Takeuchi, Tsunehiro)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・その他

研究者番号：00293655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：熱電発電素子およびペルチェ冷却素子の性能は、素子内で利用されている熱電材料の物性により決定される。これらの物性を予測すれば、既存の材料の性能を凌駕する次世代熱電材料の開発が可能である。本研究では、電子構造、電子散乱、フォノン分散、および、フォノン散乱を考慮して環境に優しい合金系において、高性能熱電材料の開発を行った。フェルミ準位近傍の電子構造からAl-Mn-Si系合金を選定した。これらの合金を作製することで、実際に良い電子物性を示すことを明らかにするとともに、電子物性に影響を与えずに格子熱伝導度のみを低減させることが可能な元素置換を提案し、実際に格子熱伝導度のみを低減可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we constructed a guiding principle for the high-performance thermoelectric materials using detailed information about electronic structure and phonon dispersions, and developed new thermoelectric materials.

As a result of first principles calculations, we found that some of the selected alloys possess a electronic structure suitable for practical thermoelectric materials. Their possession of large of Seebeck coefficient and metallic electrical conduction was confirmed experimentally.

We also found, by using cluster calculation, that some of the heavy elements do not cause any variation in electrical properties but supposed to cause significant reduction in lattice thermal conductivity when they are partially substituted for the constituent elements. This tendency was confirmed experimentally, and the cheap, environmentally friendly thermoelectric materials usable at around 500 K were consequently developed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ゼーベック係数 フォノン散乱 格子熱伝導度 熱電材料 熱電物性 第一原理計算 電子構造 電気伝導度

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇問題、その燃焼に伴う地球温暖化ガスの発生、東日本大震災と原発事故に端を発するエネルギー価格の高騰が社会的問題として注目されている。エネルギー利用効率を高めることで、上記の問題を解決しつつ、持続可能な低炭素社会を実現することが強く望まれている。このような強い社会的要求の中で、無駄に捨てられている廃熱を有効な電気エネルギーとして回収できる熱電発電が注目されている。しかしながら、効率が低いことのために、熱電発電は限られた用途にしか利用されていない。

熱電発電におけるエネルギー変換効率は、熱電材料の無次元性能指数 $ZT$ の増加関数であるため、 $ZT$ の大きな材料の開発が強く望まれている。熱電発電の概念が構築された1950年代以降現在に至るまで、 $ZT$ の大きな材料を開発する目的の研究が数多く行われてきた。しかし、新しい材料の開発は決して多くなく、現状において、概ね50年以上前に開発された高価で環境負荷の高い熱電材料材料が、未だに、実用材料として使われ続けている。

1990年代以降、いくつかの新しい概念(①Electron Crystal & Phonon Glass, ②低次元材料における量子効果, ③強い電子相関と電子状態の多重度により生み出される電子エントロピーの利用, ④伝導電子に対するエネルギーフィルタリング散乱体の導入, など)が提唱され、一定の成果をあげつつある。しかし、残念ながら、これらの概念に基づき新しく開発された材料が古くから使われている実用材料を駆逐するに至っていない。

熱電材料開発研究の停滞した状態を打破するためには、既存の材料開発指針の問題点を明らかにし、高度に改善された新しい材料設計指針を構築する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者がこれまでに行ってきた『微視的観点に基づく熱電材料の物性評価とその結果を利用した熱電材料の開発研究』を発展させ、『様々な用途に利用可能な、安価で、環境に優しく、高性能な、熱電材料と熱電発電デバイスを開発する』ことを目指した。

3. 研究の方法

本研究は下記の3つの研究フェーズから構成されている。

(1) 熱電材料の物性を正確に理解するた

めの基礎研究

(2) 基礎研究の結果を利用した材料設計指針の構築

(3) 構築した熱電材料設計指針に基づく新規熱電材料と新規熱電デバイスの創製

第1フェーズでは、第一原理計算(バンド計算とクラスター計算)、高分解能角度分解光電子分光、試料作製、Rietveld構造解析、広い温度領域における物性測定を駆使することで、目的とする熱電物性の支配因子の解明とその制御方法の確立を目指した。

第2フェーズでは、数値シミュレーションを駆使するとともに、理論的な考察を重ねることで、熱電材料として最適な結晶構造と組成を特定した。

第3フェーズは実用化材料とそれを用いた熱電モジュールの創製を目指した。PLD法とスパッタ法を駆使することで生態適合型薄膜熱電発電素子を作製し、その特性を評価した。

4. 研究成果

【1】熱電材料の物性を正確に理解するための基礎研究

① ゼーベック係数における化学ポテンシャル効果の解明

FeSb<sub>2</sub>は30K以下の低温において-45000  $\mu$ V/Kを越える巨大なゼーベック係数を示すことが知られているが、巨大なゼーベック係数の発現機構は良く理解されていない。分子科学研究 UVSORにて行った高分解能角度分解光電子分光実験により、我々の試料で観測された-800  $\mu$ V/Kのゼーベック係数が、ほぼ、化学ポテンシャルの温度依存性により生み出されていることを解明した。しかしながら、FeSb<sub>2</sub>では、ブリルアンゾーンが大きいことに加えて、フェルミ面が $\Gamma$ 点から離れて存在しているために、フェルミ面近傍の電子状態を解明することができなかった。

フェルミ面を観測するために、米国 Synchrotron Radiation Center において比較的高い入射光を利用して角度分解光電子分光実験を実施した。その結果、フェルミ面近傍の電子状態を観測することに成功した。観測された光電子分光スペクトルを解析した結果、ゼーベック係数の増大に関連して、低温での準粒子寿命が著しく増大すること、および、ゼーベック係数の値が小さい試料では、準粒子寿命の増大率が小さくなっていることも明らかにした。

磁化率および比抵抗の測定において、高

濃度近藤効果で説明可能な挙動を観測したことから、準粒子状態の寿命の増大は、局在モーメントの消失に伴う伝導電子のスピン散乱の減少を示唆していると考えている。しかし、現状では、化学ポテンシャルを通して巨大なゼーベック係数を生み出している可能性の高い非占有準位に存在する近藤ピークは、観測できていない。

今後、継続して研究を実施することで、光学測定を駆使することで近藤ピークを観測し、光電子分光の結果を併せて考慮することで、ゼーベック係数に及ぼすその効果を解明する必要があると結論した。

## ② 長周期構造による格子熱伝導度低減機構の解明

高性能熱電材料を開発するために、長周期構造が格子熱伝導度に与える影響を定量的に解明する研究を進めた。対象物質は、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系ホイスラー合金である。この物質を人工超格子化することで、フォノン分散の折畳み効果を導入し、格子熱伝導度を著しく低減することを目指した。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系ホイスラー合金は、熱電材料として良い電子物性を示すことがわかっていることから、格子熱伝導度を有効的に低減することで、レアメタル (Te) を主成分とする  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の代替材料となるはずである。

RF スパッタ装置を用いて  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系ホイスラー合金薄膜試料を作製した。製膜条件を最適化することで、数十～数百 nm の膜厚を有する単相のエピタキシャル薄膜試料を作製することに成功した。作製した  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系ホイスラー合金単層厚膜試料 (膜厚 600 nm～1000 nm) に対して、薄膜熱伝導度を評価した。その結果、格子熱伝導度がバルク材料の 1/10 程度にも低下することがわかった。この値からは、電子濃度を精密に制御できれば  $ZT \sim 1$  が実現する可能性が強く示唆される。

残念ながら、現状では、目的である人工超格子化を実現することはできなかった。しかし、人工超格子を作製するために必要となる製膜条件を確立できたことから、引き続き研究を継続することで、数年で、人工超格子化を達成できると考えている。

## 【2】基礎研究の結果を利用した材料設計指針の構築

研究代表者は、本研究を開始する以前に様々な材料に対して電子構造解析に基づく熱電物性の定量評価を実施することで、s, p-軌道を主成分とするバンドのバンド端近傍に d バンドが存在する状況において良い熱電性能が得られることを提案した。また、この指針に基づき、Al-Mn-Si 系 C54 相を熱電材料の有力な候補であると

予測し、実際に、良い熱電物性が得られることを実験により証明した。本研究では、上記の指針 (条件) を改良することを目的に、数値シミュレーションによる最適電子構造の探索を行った。

シミュレーションの結果、エネルギーギャップの端から数  $k_B T$  程度のエネルギー領域に複数のバンドが存在する場合に、良い熱電物性が得られることを見いだした。また、実際に、実用化が期待されている PbTe 系熱電材料や  $\text{Mg}_2\text{Si}$  系熱電材料において、上記の電子構造が実現していることを確認した。

次に、緩和時間近似の枠組みの中で、(a) 比較的散乱が弱い場合、(b) 散乱が中程度に強い場合、および、(c) 強散乱極限の 3 つの条件分けを行いつつ、強束縛近似から得られる電子構造を利用して化学ポテンシャルの温度依存性とゼーベック係数を計算した。その結果、バンド幅が狭いバンドとバンド幅が広いバンドを重複させることで、化学ポテンシャルの温度依存性が顕著になり、(a)～(c)のいずれの場合にも大きなゼーベック係数が得られることがわかった。また、与えられた電子構造で得られる最大の  $ZT$  を意味する  $A = S^2 \sigma T / \kappa_{el}$  を評価したところ、(c) 強散乱極限の場合において  $A$  が最も大きくなることがわかった。一方で、(c) の条件は  $B = 1 / (1 + \kappa_{lat} / \kappa_{el})$  を小さくする。残念ながら、(a)～(c)のうちいずれの条件を用いて  $ZT = A \times B$  を最大化できるのか現状では判定できていない。

今後、継続して研究を実施することで、バンド幅、2 バンドの相対的位置関係、キャリア濃度などのパラメータをより詳細に検討することで、熱電材料として最適な条件を特定したいと考えている。

## 【3】構築した熱電材料設計指針に基づく新規熱電材料と新規熱電デバイスの創製

本研究では、電子構造やフォノン分散の解析により得られた知見を利用して研究代表者が構築してきた設計指針をもとに、環境に優しく安価な高性能熱電材料を創製する研究を進めた。

これまでに、第一原理計算により熱電材料として好ましい電子構造を有している材料として、Al-Mn-Si C54 相、Al-Mn-Si C40 相、 $\text{MnSi}_7$  チムニーラダー相を選定した。また、第一原理計算を用いることで、3 相に共通する構成元素である Mn を Ru, Re, Ta, W で置換した場合に、不純物準位がフェルミ準位近傍に形成しないことを確認した。実際に、Ru, Re, Ta, W を用いて構成元素である Mn を部分置換し結果、Al-Mn-Si C54 相、および、Al-Mn-Si C40 相において、電子物性の特徴を維持したまま格子熱伝導度のみを著しく低減するこ

とに成功した。これにより、現状で、Al-Mn-Si C54 相、および、Al-Mn-Si C40 相において、無次元性能指数として、それぞれ、 $ZT = 0.38$  (n 型) と  $ZT = 0.25$  (n 型) を得た。

残念ながら、目標とする  $ZT > 1$  に達していないが、安価で安全な元素のみから構成されることを条件に材料を開発したことから、前者は既存材料の約 1/5 倍、後者は、既存材料の約 1/20 の材料費であり、性能の対費用効果を計算すると、それぞれ、約 2 倍および約 7 倍にも達することが明らかになった。

MnSi<sub>y</sub> チムニーラダー相では、W 置換を試みたが、W の固溶量は極く僅かであり、固溶による性能向上が得られなかった。そこで、液体急冷法を活用して W を過剰に含んだ準安定なチムニーラダー相の作製を試み、3 at. %W を含有する試料を作製することに成功した。作製したリボン状試料の熱伝導度を測定するために、周期加熱熱拡散率測定装置を自作し、3 at. %の W 置換により、予想通り、格子熱伝導度が約 1/2 に低減されていることを明らかにした。結果として、700 K において  $ZT \sim 0.7$  (p 型) の試料を得ることに成功した。さらに、熱分析を行うことで、少なくとも 900 K までは(Mn,W)Si<sub>y</sub> チムニーラダー相から不純物相が析出しないことを明らかにした。

本研究では、上記の 3 試料に加えて、Fe<sub>2</sub>VAl 系試料でも  $ZT = 0.25$  (n 型) を得ている。現在、本研究で開発した材料を用いて熱電発電素子を自作し、廃熱から有効に電力を発生できることを確認する研究を継続して行っている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 28 件)

1. T. Kondo, Y. Hamaya, A. D. Palczewski, T. Takeuchi, J. S. Wen, Z. J. Xu, Genda Gu, Jorg Schmalian, A. Kaminski. *Nature Physics*, **7** pp.21-25 (2011). 査読有.
2. Y. Okada, T. Kawaguchi, M. Ohkawa, K. Ishizaka, T. Takeuchi, S. Shin, H. Ikuta. *Physical Review B*, **83** 104502 (4 pages) (2011). 査読有.
3. T. Takeuchi, H. Goto, Y. Toyama, T. Itoh, M. Mikami. *Journal of Electronic Materials*, **40** pp. 1129-1135 (2011). 査読有.
4. Y. Toyama, H. Hazama, R. Asahi, T. Takeuchi. *Journal of Electronic Materials*, **40** pp. 1052-1056 (2011). 査読有.
5. A. Yamamoto, K. Ogawa, T. Takeuchi. *Materials Transactions*, **52** pp. 1539-1545 (2011). 査読有.
6. H. Hazama, M. Matsubara, R. Asahi, T. Takeuchi. *Journal of Applied Physics*, **110** 063710 (6 pages) (2011). 査読有.
7. T. Takeuchi, A. Yamamoto, K. Ogawa. *Materials Research Society Proceedings*, Vol. 1314 (2011). 査読有. DOI: 10.1557/opl.2011.513
9. 竹内恒博. 日本熱電学会誌, 第 8 巻 第 2 号, pp.18-23 (2011). 解説論文, 査読無.
10. 竹内恒博. 日本熱電学会誌, 第 8 巻 第 3 号, pp.27-31 (2011). 解説論文, 査読無.
11. Y. Terazawa, M. Mikami, T. Takeuchi. *Journal of Electronic Materials*, **41** pp. 1348-1353 (2012). 査読有.
12. A. Yamamoto, T. Takeuchi. *Journal of Electronic Materials*, **41** pp. 1743-1748 (2012). 査読有.
13. T. Takeuchi, H. Goto, R. Nakayama, Y. Terazawa, K. Ogawa, A. Yamamoto, T. Itoh, M. Mikami. *Journal of Applied Physics*, **111** 093517 (7 pages) (2012). 査読有.
14. M. Mikami, Y. Kinemuchi, K. Ozaki, Y. Terazawa, T. Takeuchi. *Journal of Applied Physics*, **111** 093710 (6 pages) (2012).
15. I. Zeljkovic, E. J. Main, T. L. Williams, M. C. Boyer, K. Chatterjee, W. D. Wise, Yi

- Yin, Martin Zech, A. Pivonka, T. Kondo, **T. Takeuchi**, H. Ikuta, J. Wen, Z. Xu, G. D. Gu, E. W. Hudson, J. E. Hoffman  
Nature Materials, **11** pp. 585–589 (2012).  
査読有.
16. 寺澤佑一, 三上祐史, 伊藤孝至, **竹内恒博**  
日本金属学会誌, 第76巻 第3号  
pp.216-221 (2012). 査読有.
17. **竹内恒博**  
日本熱電学会誌, 第9巻 第1号,  
pp.27-31 (2012). 解説論文, 査読無.
18. **竹内恒博**  
日本熱電学会誌, 第9巻 第2号,  
pp.21-26 (2012). 解説論文, 査読無.
20. **T. Takeuchi**, Y. Terazawa, Y. Furuta, A. Yamamoto, M. Mikami.  
*Journal of Electronic Materials*, **42** pp. 2084-2090 (2013). 査読有.
21. M. Mikami, K. Ozaki, H. Takazawa, A. Yamamoto, Y. Terazawa, **T. Takeuchi**.  
*Journal of Electronic Materials*, **42** pp. 1801-1806 (2013). 査読有.
22. T. Kondo, Y. Nakashima, W. Malaeb, Y. Ishida, Y. Hamaya, **T. Takeuchi**, S. Shin.  
*Physical Review Letters*, **110** 217006 (4 pages) (2013). 査読有.
23. T. Kondo, A.D. Palczewski, Y. Hamaya, **T. Takeuchi**, J. S. Wen, Z. J. Xu, G. Gu, A. Kaminski.  
*Physical Review Letters*, **111** 157003 (5 pages) (2013). 査読有.
24. Y. He, Y. Yin, M. Zech, A. Soumyanarayanan, I. Zeljkovic, M. M. Yee, M. C. Boyer, K. Chatterjee, W. D. Wise, T. Kondo, **T. Takeuchi**, H. Ikuta, P. Mistark, R. S. Markiewicz, A. Bansil, S. Sachdev, E. W. Hudson, J. E. Hoffman.  
*Science* (2013). Accepted and now in press.  
arXiv:1305.2778. 査読有.
25. Y. Furuta, K. Kato, T. Miyawaki, H. Asano, **T. Takeuchi**.  
*Journal of Electronic Materials*, (2014).  
Accepted and now in press. 査読有.
26. R. Nakayama, **T. Takeuchi**.  
*Journal of Electronic Materials*, (2014).  
Accepted and now in press. 査読有.
27. A. Yamamoto, H. Miyazaki, **T. Takeuchi**.  
Thermoelectric properties of Al-(Mn,X)-Si C54-phase (X = Ru and Re )  
*Journal of Applied Physics*, **115**, 023708 (2014). 査読有.
28. **竹内恒博**  
工業材料 62巻 第4号 pp. 22-25 (2014). 解説論文, 査読無.
- [学会発表] (計 76 件)
1. **Tsunehiro Takeuchi**.  
JSPS Japan France Joint Seminar  
Effects of Heavy Element Substitution on Electronic Structure and Lattice Thermal Conductivity of Fe<sub>2</sub>VAl-based Alloys  
2011/11/9
  2. **竹内恒博**  
金属学会鉄鋼協会東海支部学術講演会 (招待講演)  
熱電材料の現状・課題と最近の研究  
2012/2/23
  3. 応用物理学会 2012 春季講演会 (招待講演)  
電子構造とフォノン分散を考慮した熱電材料設計指針の構築  
2012/3/15
  4. **竹内恒博**  
日本金属学会第3回熱電変換材料研究会 (招待講演)  
熱電物性における散乱因子の役割  
2012/3/29
  5. **竹内恒博**  
UVSOR 研究会  
熱電材料開発研究における高分解能光電子分光の利用 (招待講演)  
2012/6/21
  6. **Tsunehiro Takeuchi**, Yuichi Terazawa, Yukihiro Furuta, Akio Yamamoto, Masashi Mikami  
The 31st International & 10th European Conference on Thermoelectrics  
Improvement in thermoelectric performance of Fe<sub>2</sub>VAl-based materials

- by means of heavy element partial substitutions  
2012/7/10
7. **竹内恒博**  
日本熱電学会第15回研究会(招待講演)  
「最先端スペクトロスコープを用いた熱電変換材料の研究最前線」  
高性能熱電材料開発における高分解能光電子分光法の利用  
2012/8/2
8. **Tsunehiro Takeuchi**, Ryu-suke Nakayama, Masashi Mikamid, Hidetoshi Miyazaki  
APERIODIC 2012  
Development of Thermal-Rectifier Using Al-Based Quasicrystals  
2012/9/6
9. **Tsunehiro Takeuchi**, Yuichi Terazawa, Yukihiko Furuta, Akio Yamamoto, Masashi Mikami  
International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2012  
Improvement in thermoelectric performance of Fe<sub>2</sub>VAl-based Heusler alloys by using electronic structure analysis  
2012/9/25  
2012/9/25
10. **竹内恒博**  
第4回日本機械学会マイクロナノ工学シンポジウム(招待講演)  
熱電物性の支配因子とマイクロ・ナノ構造の影響  
2012/10/23
11. **竹内恒博**, 山本晃生  
平成25年電気学会全国大会(招待講演)  
Al-Mn-Si系環境調和型熱電材料の創成  
2013/3/20
12. **Tsunehiro Takeuchi**  
SRC Quantum Lunch Seminar (Invited Talk)  
Precise determination of superconducting gap of Bi<sub>2</sub>(Sr,R)<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub> (R = La and Sm)  
2013/4/25
13. **Tsunehiro Takeuchi**,  
The 12th International Conference on Quasicrystals (Invited Talk)  
Thermal rectification in icosahedral quasicrystals  
2013/9/3
14. **Tsunehiro Takeuchi**, Wataru Takahara, Akira Kobayashi  
The 7th International Workshop on

- Plasma Application and Hybrid Functionally Materials  
Preparation of Thermal diode using plasma jet splaying technique  
2014/3/8
15. **竹内恒博**  
日本金属学会2014年春期(第154回)講演大会(基調講演)  
高性能熱電材料における界面の役割  
2014/3/23
16. **竹内恒博**  
日本物理学会第69回年次大会(招待講演)  
狭い擬ギャップと準周期性を利用した熱整流材料の開発  
2014/3/29

その他 60 件

[図書] (計 2 件)

1. **竹内恒博** 他  
熱電変換技術の基礎と応用第2章 第5節(株式会社 シーエムシー出版, 2011)
2. **T. Takeuchi** 他  
CRC handbook "Thermoelectrics and its Energy Harvesting, Vol.1 Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics" Section 1-7 (CRC Press, 2012)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
竹内 恒博 (TAKEUCHI, Tsunehiro)  
名古屋大学・エコトピア化学研究所・准教授 研究者番号: 00293655