様式Ｆ－１９

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成　25　年　6　月　5　日現在

機関番号：12601
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2011 ～ 2012
課題番号：23760623
研究課題名（和文）　III 族-遷移金属元素からなる新規熱電変換材料の創製と評価

研究課題名（英文）　Synthesis and evaluation of new thermoelectric materials composed of group-III and transition metal elements
研究代表者
高際　良樹（TAKAGIWA YOSHIKI）
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教
研究者番号：90549594

研究成果の概要（和文）:
ノンドープで高いZTを示す$RuGa_2$に関して、Ruを各種ドーパント(Co, Rh, Ir, Ni, Pd)で置換し、熱電特性に与える影響を明らかにした。電子ドープによりn型材料の創製に成功し、Ir-Ru置換で最も高いn型特性(ZT_{max} = 0.31)を示した。その他、$RuIn_3$, $FeGa_3$, $RuGa_3$ベースの金属間化合物に対しても、キャリアドープを行い、p型・n型ともに性能向上に成功した。

研究成果の概要（英文）:
The effects of transition metals (Co, Rh, Ir, Ni, Pd) substitution for Ru site in $RuGa_2$ have been investigated. Indeed, we have obtained n-type material of ZT_{max} = 0.31 through Ir substitution for Ru. Also, ZT for $RuGa_3$, $FeGa_3$, and $RuIn_3$ compounds as p-and n-type materials has been enhanced by carrier doping.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：金属物性
科研費の分科・細目：工学・材料工学、金属物性
キーワード：
金属物性、熱電変換材料、物性実験、バンド計算、廃熱利用

１．研究開始当初の背景

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する環境に優しい発電方法として、熱電発電が期待されている。これまで廃熱として大気中に逃してきた熱エネルギーを少しでも回収し、電気エネルギーに変換して利用することは、省エネルギーだけではなく二酸化炭素削減にも貢献できる。しかし、その変換効率の低さから幅広く民生利用するには至っていないのが現状である。また、既存の実用材料の一つであるビスマス・テルル系化合物(Bi_2Te_3)は重元素テルル(Te)を多く含み、発電方法自体は環境に優しいが、材料自体は環境に優しいとは言い難い。従って、実用化のためには低コスト化も重要ではあるが、安全で変換効率の高い材料が必要とされている。熱電変換材料としての評価は一般的に無次元熱電性能指数 ZT が用いられ、実用化の目安としては ZT = 1 以上(変換効率 10%以上)が望

まれる。ZT は $ZT = S^2\sigma T / \kappa$ で定義され、S は Seebeck 係数、σ は電気伝導率、κ は熱伝導率、T は温度である。この式から、高い ZT を得るためには、S と σ が大きく、小さい κ が望まれるが、それぞれキャリア濃度に依存するために独立に制御することが困難とされる。材料としての電気的特性($S^2\sigma$:電気出力因子)は、概ね電子構造により決定され、熱伝導に関しては結晶構造や結合性(結合性の強弱は電気的特性にも影響を与える)により影響を受けるが、近年、結晶粒微細化による熱伝導率の低減が盛んに報告されている。

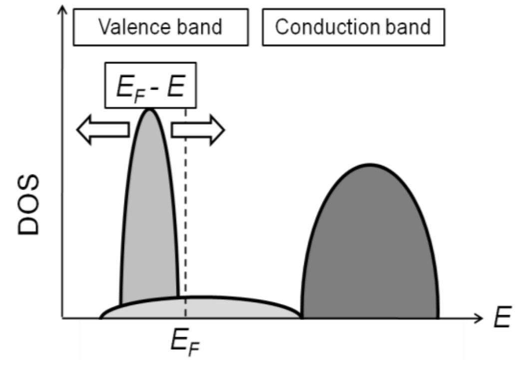

図 1 高い熱電特性を得るための理想的な電子構造[1,2]

高い熱電特性を得るための理想的な電子構造は図 1 に示すように、フェルミ準位近傍に傾きの大きな状態密度(DOS)を形成し、更にフラットな伝導バンドが存在することが望ましい[1,2]。このような理想的な状態密度に近い電子構造を有する合金系として、III 族元素(Al, Ga, In)と遷移金属(Ru, Fe)からなる金属間化合物を見出した。これらの化合物は重元素を含まない新規材料である。典型例として、図 2 に WIEN2k のパッケージプログラムを用いて計算した $RuGa_2$ の DOS 計算結果を示す[3]。実際、$RuGa_2$ の無次元熱電性能指数 ZT は 773K で 0.50 という金属間化合物の中では極めて高い値を示す[3]。電気的特性は既存の実用材料と同程度の値が得られており、更に高い ZT を得るためには熱伝導率の低減が必要不可欠である。実用化目標を達成するために、①合金化散乱や②微細な結晶粒界を導入することによって、フォノンの散乱を増加させることにより熱伝導率の格子成分の低減を図ることが考えられる。

熱電モジュールを構築するためには、p 型・n 型材料の両方が必要である。p 型材料として遷移金属：III 族元素の比が 1：2 の $RuAl_2$ をベース合金として用い、格子熱伝導率の低減を図る。デバイ近似とフォノンの平均自由行程がフォノンの半波長に等しくなることを仮定した場合の $RuGa_2$ の最低格子熱伝導率は 1 $Wm^{-1}K^{-1}$ であり、現状の 4 $Wm^{-1}K^{-1}$ から下げられる余地は十分にあると考えられ、更なる性能向上が可能であると予想される。

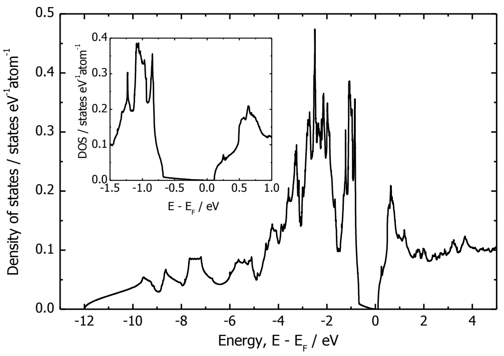

図 2 $RuGa_2$ の電子構造[3]

一方、高性能 n 型材料の創製のためのベース合金としては、遷移金属 : III 族元素の比が 1 : 3 の $RuGa_3$, $FeGa_3$, $RuIn_3$ も電子構造から有望である。これらの金属間化合物に電子ドープによりフェルミ準位を伝導帯側にシフトさせることができれば、n 型材料として用いることが可能であると予想される。

フェルミ準位近傍における狭ギャップの形成は高性能熱電材料の創製に有利に働く。非金属元素を含む合金系では狭ギャップを形成する場合が多く見られるが、金属間化合物ではごく限られた合金系のみであり、本研究課題で取り組む III 族元素-遷移金属からなる合金系がそれに該当する。非金属元素を含まない金属間化合物がなぜ狭ギャップを形成するのかを調べるために、まずは放射光施設で X 線回折データを取得し結晶構造解析を行い、電子密度分布解析から原子間の結合性を評価し、電子構造と物性との対応を明らかにしたい。

２．研究の目的

熱電変換材料の実用化のためには、前述のように安全で変換効率の高い材料が望まれている。III 族元素(Al, Ga, In)と遷移金属(Ru, Fe)からなる金属間化合物は、主に p 型材料として高い熱電特性を有し、また毒性元素・重元素を含まないため、新規熱電変換材料の候補となり得る。微細結晶粒界を導入することによって、格子熱伝導率を低減することにより p 型材料としての性能向上だけではなく、上記金属間化合物をベース合金として、高性能 n 型材料の創製することにある。

さらに、上記の金属間化合物が熱電変換材料として理想的な電子構造を形成する起源

を明らかにすることは、今後更なる新機能性材料を創製する上で重要である。その為の一つの手立てとして、放射光施設にて X 線回折データを取得し、電子密度分布解析から実験的に原子間の結合性と電子構造の関係を調べることを目的とした。

３．研究の方法

p 型熱電変換材料としては、遷移金属：III 族元素= 1 : 2 の化合物である $RuGa_2$ が有望である。これまでの研究により、773 K～1000 K で高い熱電性能指数 ZT_{max} = 0.5 [3]を示すことを明らかにしている。$RuGa_2$ は実用材料並の高い電気出力因子($S^2\sigma$)(1.5‐3.0 $mWm^{-1}K^{-2}$)を有しており、更なる高性能化には熱伝導率の低減が必要不可欠である。

そこで、(1) 合金化散乱、(2) 微細結晶粒界の導入、による格子熱伝導率の低減を図る。(1)については、遷移金属 Ru の Re 置換を既に試みており、異種元素の置換による格子熱伝導率の低減には成功している[4]。しかし、キャリア濃度の増加による電子熱伝導率の増加分が大きく、無次元性能指数の向上には至っていない。従って、キャリア濃度を変えることなく、格子熱伝導率を低減するために、Ru と同族元素である Fe での置換が考えられる。(2)については、ボールミルにより粉砕した後に、放電プラズマ焼結法により焼結体の試料を作製し、熱電特性を評価する。

$RuGa_2$ の試料作製方法は確立しており[3]、アーク溶解及び放電プラズマ焼結(SPS)法を用いて作製する。但し、ナノ粒子作製の際に不純物の混入や、微細結晶粒界の導入による電気伝導率の低下が予想される。最適な作製方法の条件の確立を行う必要があり、SEM や TEM を用いて粒径や粒界についても多角的に評価する。

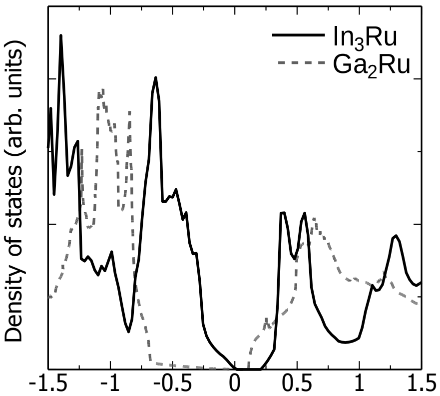

図 3 $RuIn_3$ 及び $RuGa_2$ のフェルミ準位近傍の状態密度の比較

図 3 に示すように、*p* 型材料として高い熱電特性を有する $RuGa_2$ とは異なり、遷移金属：III 族元素= 1 : 3 の化合物である $RuIn_3$(及び $RuGa_3$)は、フェルミ準位直上に急峻な状態密度の立ち上がりを示す。Seebeck 係数は、状態密度の傾きに比例するので、状態密度の大きな変化を有することは高い Seebeck 係数を得るために有効である。リジッドバンドを仮定すると、電子ドープによりフェルミ準位を伝導帯に移動させることにより、高性能な *n* 型材料を見出すことが出来ると考えられる。

一方、$FeGa_3$, $RuGa_3$ 及び $RuIn_3$ の試料作製方法は、タンタルるつぼに原料粉末を入れ、電気炉に入れ反応させる。得られた試料を粉砕し、SPS 法により焼結体を作製する。

フェルミ準位近傍に狭ギャップを形成し、半導体的な電気物性を示す $TiSi_2$ タイプの結晶構造を有する $RuGa_2$ と 及び $FeGa_3$ タイプの結晶構造を有する $TM(Ga,In)_3$ の物性起源を明らかにするために、電子密度分布解析を行う。電子構造計算からは、III 族元素の *sp* 電子と遷移金属の *d* 電子の軌道が混成し、狭ギャップを形成していることが示唆されている[5]。III 族元素と遷移金属間の結合性を評価することは、半導体的物性の起源の理解につながり、機能性材料創製のための手立てになると考えられる。

実験は、SPring-8 にて X 線回折データを取得し、MEM/Rietveld 法により電子密度分布解析を行う。また、得られた結晶構造パラメタを用いて第一原理計算により電子構造を求めて、計算により物性値を算出し実験値との比較を行う。

４．研究成果

本研究期間内において、主に下記の成果が得られた。

1) $FeGa_3$ タイプの $RuGa_3$, $RuIn_3$ の熱電特性を明らかにし、$RuIn_3$ における Ru-Co 置換により *n* 型材料の創製に成功した。[論文①]

2) $TiSi_2$ タイプの $RuGa_2$ をベース合金として、Ru-Ir 置換により *n* 型材料の創製に成功した。[論文④]

1)2)ともにバンド計算を援用し、バンド構造・電子構造から実験値を理解できることを明らかにした。

3) $RuGa_2$ をベース合金として、Ru サイトを Co, Rh, Ni, Pd で置換した場合の熱電物性を明らかにし、KKR-CPA 法を用いた電子構造計算により、不純物準位が物性に与える影響を明らかにした。[論文⑤]

4) $RuGa_2$をベース合金として、ボールミルによる結晶粒径の微細化の影響を調べ、無次元熱電性能指数の向上に成功した[論文投稿準備中]。

5) $FeGa_3$及び $RuGa_3$をベース合金として、Ga-Sn, Ga-Zn 置換によりそれぞれ、*p* 型及び *n* 型材料としての性能向上に成功した[論文投稿準備中]。

以上のように、研究目的の通り、III 族元素(Al, Ga, In)と遷移金属(Ru, Fe)からなる金属間化合物に対して、目的の *p* 型材料としての性能向上に成功し、かつ新型 *n* 型材料の創製にも成功した。更なる性能向上のためには、ボールミルによる結晶粒微細化のプロセスが有効であるかどうかを、様々な合金系で確認する必要がある。

一方、物性の起源を探るための原子間結合性の評価に関しては、SPring-8 にてデータを取得しており、現在解析が進行中である。

【参考文献】

[1] J. S. Tse and D. D. Klug, in: D.W. Rowe (Ed.), Thermoelecrics Handbook Macro to Nano, Taylor & Francis, Boca Raton, Chapter 8-1-27 (2006).

[2] T. Takeuchi, Mater. Trans. **50**, 2359 (2009).

[3] Y. Takagiwa *et al.*, J. Alloy Compd. **507**, 364 (2010).

[4] Y. Takagiwa *et al.*, J. Electron. Mater. **40**, 1067 (2011).

[5] M. Weinert and R. E. Watson, Phys. Rev. B **58**, 9732 (1998).

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 6 件）

① Y. Takagiwa, Y. Pei, G. Pomrehn, and G. J. Snyder, Validity of rigid band approximation of PbTe thermoelectric materials, APL-Materials, 査読有, vol. 1, 2013, 印刷中

② Y. Takagiwa, K. Kitahara, and K. Kimura, Effects of Transition Metal (TM: Co, Rh, Ni, and Pd) Substitution for Ru on Thermoelectric Properties for Intermetallic Compound $RuGa_2$, Materials Transactions, 査読有, vol. 54, 2013, 953-957

③ Y. Takagiwa, K. Kitahara, and K. Kimura, Effect of electron doping on thermoelectric properties for narrow-bandgap intermetallic compound $RuGa_2$, Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 113, 2013, 023713-1-7

④ Y. Takagiwa, Y. Pei, G. Pomrehn, and G. J. Snyder, Dopants effect on the band structure of PbTe thermoelectric material, Applied Physics Letters, 査読有, vol. 101, 2012, 092102-1-3

⑤ K. Yamada, M. Saito, H. Suzuki, I. Kanazawa, Y. Takagiwa, and K. Kimura, Structural vacancies of Al-based quasicrystals and anomalous transport property: Positron annihilation studies, Physics Procedia, 査読有, vol. 35, 2012, 51-56

⑥ Y. Takagiwa, K. Kitahara, Y. Matsubayashi, and K. Kimura, Thermoelectric properties of $FeGa_3$-type narrow-bandgap intermetallic compound $Ru(Ga,In)_3$: Experimental and calculational studies, Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 111, 2012, 123707-1-11

〔学会発表〕（計 8 件）

① Y. Takagiwa, A. Zevalkink, K. Kitahara, K. Kimura, and G. J. Snyder, Thermoelectric properties of environmental friendly thermoelectric materials: Zintl compounds, TMS2013 (San Antonio, United States), 2013 年 3 月 4 日 [招待講演]

② Y. Takagiwa, K. Kitahara, Y. Matsubayashi, Y. Matsuura, K. Kato, M. Takata, and K. Kimura, Structure, Chemical Bonding, and Thermoelectric Properties of Narrow-bandgap Intermetallic Compounds $TM(Al,Ga)_2$ and $TM(Ga,In)_3$: Calculational and Experimental Studies, 2012 MRS Fall meeting (Boston, United States), 2012 年 11 月 29 日 [口頭発表]

③ 松浦裕介, 北原功一, 高際良樹, 木村薫, キャリアドーピングが $FeGa_3$の熱電物性に与える影響に関する研究, 日本金属学会秋期大会(愛媛大学) , 2012 年 9 月 19 日

④ 高際良樹, 北原功一, 木村薫, 電子ドープした金属間化合物 $RuGa_2$の熱電特性, 日本金属学会春期大会 (横浜国立大学), 2012 年 3 月 30 日 [口頭発表]

⑤ Y. Takagiwa, K. Kitahara, Y. Matsubayashi, J. T. Okada, and K. Kimura, Novel new thermoelectric materials: Al-based icosahedral quasicrystals and binary intermetallic compounds, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces; From Fundamentals to Application (東北大学), 2011 年 11 月 26 日 [口頭発表]

⑥ 高際良樹, 北原功一, 木村薫, 狭バンドギャップ金属間化合物 $Ga_2Ru_{1-x}(Co,Rh)_x$ の熱電特性, 第 8 回日本熱電学会学術講演会 (北海道大学), 2011 年 8 月 8 日 [口頭発表, 講演奨励賞受賞]

⑦ Y. Takagiwa, K. Kitahara, Y. Matsubayashi, and K. Kimura, Thermoelectric properties of polygrained $FeGa_3$-type intermetallic compound $Ru(Ga,In)_3$, International Conference on

Thermoelectrics 2011 (Michigan, United States), 2011 年 7 月 19 日 [口頭発表]

⑧ Y. Takagiwa, I. Kanazawa, and K. Kimura, Thermoelectric properties of Al-based quasicrystals and related semiconducting intermetallic compounds, 5th Asia Region International Workshop on Quasicrystals (Seoul National University, Korea), 2011 年 6 月 1 日 [招待講演]

〔図書〕（計 1 件）

① 高際良樹, 木村薫, 熱電変換技術の基礎と応用-クリーンなエネルギー社会を目指して-, シーエムシー出版 (2011), pp.122-129 [分担執筆]

〔その他〕

ホームページ等

http://www.phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp/

６．研究組織

(1)研究代表者

高際　良樹 (TAKAGIWA TOSHIKI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科
助教
研究者番号：
90549594