

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23760647

研究課題名(和文) 網羅的電子状態計算を利用したフロンティア熱電変換材料の設計と探索

研究課題名(英文) Design and search for frontier thermoelectric materials by

研究代表者

桂 ゆかり (Katsura, Yukari)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：00553760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換材料とは温度差と電気を相互変換する材料であり、冷却素子や発電素子として応用されています。しかしこれらは毒性元素や希少元素を含んでいるという問題があり、代替材料の開発が急務です。そこで本研究では、電子構造や格子振動の特性が変換効率や熱抵抗の目標値の達成に十分であるか判定するための理論計算手法を開発しました。これらの手法を用いて500種類以上の化合物の計算を行い、有望な化合物の特徴を解明しました。研究の過程で見つかった候補物質は実際に合成し、MgSrSi型化合物やSnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>などのスズ硫化物が非常に低い熱伝導率を持つ有望な熱電変換材料候補物質であることを発見しました。

研究成果の概要(英文)：Because of their ability to convert temperature difference and electricity, thermoelectric materials are used as cooling or power-generation devices. However, substitute materials are under search, because of the toxicity and rareness of the constituent elements of the current thermoelectric materials. In this study, we developed calculation methods to evaluate if the electronic structure and the phonon structure of the material are promising enough to satisfy the target values for conversion efficiency and thermal resistivity. We carried out such calculations over 500 compounds, to reveal the characteristics of compounds with high efficiency and high thermal resistivity. Some compounds found during the study were synthesized and evaluated. We found that MgSrSi-type compounds and tin sulfides including SnS and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> are promising candidate thermoelectric materials with extremely low thermal conductivity.

研究分野：物性物理

キーワード：熱電変換 第一原理計算 電子構造 熱伝導率 輸送特性 新物質探索

1. 研究開始当初の背景

温度差と電位差を相互に変換する熱電材料は、工場排熱や地熱、太陽熱からの熱電発電や、電流から温度差を作り出すペルチェ素子としての応用が進められている。しかし、さらなる普及のためには高性能化が不可欠であり、変換効率を決定する無次元性能指数  $ZT = S^2 \sigma / (\kappa_{el} + \kappa_{ph})$  の高さが要求される。さらに、希少元素や有毒元素を含む材料では環境へ多大な負荷を及ぼすため、豊富で安全な元素からなる高性能熱電材料の開発が強く求められている。

高  $ZT$  熱電材料の探索は意外に難しい。  $ZT$  の上昇には大きなゼーベック係数  $S$ 、高い電気伝導率  $\sigma$ 、低い熱伝導率  $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$  ( $\kappa_{el}$ : 電子熱伝導率、 $\kappa_{ph}$ : フォノン熱伝導率)が必要であるが、このうち  $S$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa_{el}$  はいずれも強いキャリア濃度依存性を持つため、同じ材料でも  $ZT$  は何ヶタも変化してしまうためである。これまで、各物質群の熱電材料としての有望性は、「報告された最高の  $ZT$  値」によって語られてきたが、試料によってこのように  $ZT$  が大きく異なると、本当に有望な物質を見逃してしまう可能性がある。

このため、より本質的な候補化合物スクリーニング手法が必要であると考へた。熱電特性は電子構造に強く依存するため、第一原理電子状態計算によって予測できると期待できる。熱電変換材料の第一原理計算はこれまでも行われてきたが、多くは1つの物質に着目してその特性を説明する研究であり、物質横断的に計算して、そこから有望な候補物質を選び抜くというアプローチは、未だ確立していなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では第一原理計算を用いて、大規模かつ網羅的に新規熱電変換材料の候補をスクリーニングする手法を開発した。これらと並行して、有望と考えられた候補化合物の合成と熱電特性評価を行い、高  $ZT$  熱電変換材料の発見を目指した。

3. 研究の方法

有望な候補化合物の探索のため、理論の確立、装置の製作、物性評価という3つの方向で研究を進めた。まず、多数の物質の網羅的な計算から、 $ZT$  の理論的最大値  $Z_c T = S^2 \sigma / \kappa_{el}$  の計算手法と最低熱伝導率  $\kappa_{min}$  の計算手法を確立し、それらの物質依存性を調査した。そして、新物質試料測定に特化した、熱電特性測定装置を開発した。さらに、電子構造から有望だと判断した  $MgSrSi$  型構造を持つ化合物や、スズ硫化物を合成し、それらの熱電特性を評価した。

4. 研究成果

$Z_c T$  の理論的最大値の物質依存性

比較的単純な結晶構造で表せる既存熱電変換材料約20種類について、第一原理計算から得られた電子構造に対してボルツマン輸送方程式を解き、 $S$ 、 $(\sigma/\tau_{el})$ 、 $(\kappa_{el}/\tau_{el})$  をキャリアドープ量  $n$  と  $T$  の関数として計算した。ここで  $\tau_{el}$  は緩和時間と呼ばれ、電子散乱の時間間隔に対応する未知変数である。 $\sigma$  や  $\kappa_{el}$ 、 $\kappa_{ph}$  の絶対値が計算からはわからないものの、 $\kappa_{ph} \rightarrow 0$  の極限における  $ZT$  の理論値  $Z_c T$  は計算可能であることに着目し、この物

質依存性を調べた。

まず計算方法の確立のため、Si を対象として輸送特性を計算した。その結果を図1に示すが、今回の計算方法では、十分に高い  $Z_c T$  を得るには十分に広いバンドギャップ  $E_g \sim 4-10 k_B T$  ( $k_B$ : ボルツマン定数)を持つことが必要であるということがわかった。これは、熱電材料としてしばしば有望視される  $E_g \sim 0$  eV の擬ギャップ金属では、実用レベルの  $Z_c T$  を得ることは困難であるということも示していた。

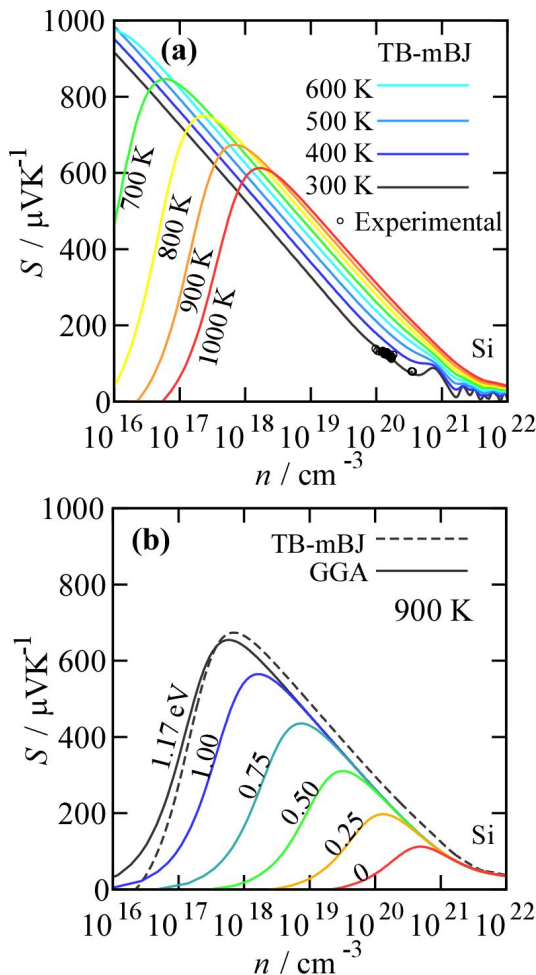


図 1. (a) 温度(b)バンドギャップを変化させた場合における  $p$  型 Si のゼーベック係数のキャリアドープ量依存性の計算値。

続いて、約20種類の既知熱電材料について  $Z_c T$  の  $n$  依存性を計算し、電子構造と熱電特性の関係を調査した。論文によって単位がばらばらであった状態密度曲線(DOS)を規格化して比較したところ、バンド端において急峻なDOSを持つ物質、たとえば  $3d$  遷移金属化合物や  $p$  型酸化物では、図2のように、高  $n$  まで高い  $Z_c T$  を示すことがわかった。これは、実験的傾向とよく一致した。一方、未知パラメータ( $\kappa_{ph}/\tau_{el}$ )の値や、バンドギャップの計算値のばらつきにより、計算結果に大きな誤差が生じることも確認された。さらに、これらを実験的パラメータを用いたフィッティングにより算出することにも成功し、優れた熱

電材料探索のための計算手法の基礎を構築することに成功した。

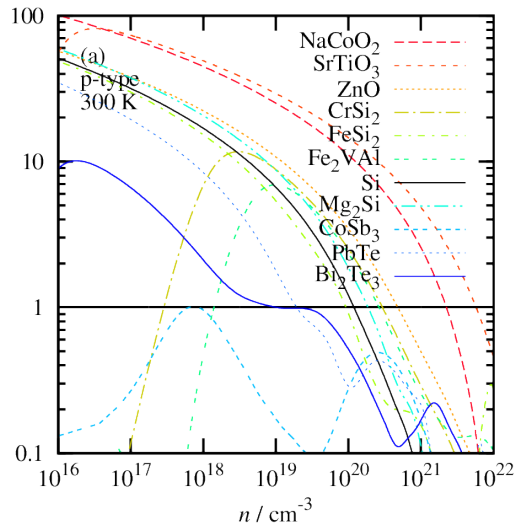


図 2. 既知熱電材料の  $Z_T$  のキャリアドープ量依存性。

#### 最低熱伝導率の物質依存性

第一原理計算による熱伝導率の計算というと、純粋物質の  $\kappa_{ph}$  の計算がほとんどであった。しかし通常、熱電材料は大量の不純物元素や格子欠陥を導入して、 $\kappa_{ph}$  を大幅に低減した状態で実用化される。このため、純粋物質の  $\kappa_{ph}$  より重要なのは、これはフォノン平均自由行程が極限まで短くなった熱伝導率、すなわち最低熱伝導率  $\kappa_{min}$  である。そこで、結晶構造データベースに存在した 394 種類の 1~2 元系立方晶化合物と 20 種類の既知熱電材料について、第一原理計算によって体積弾性率  $B$  を計算し、この値から  $\kappa_{min}$  の物質依存性を評価した。すると、図 3 に示すように、原子 1 個あたりの体積 ( $V_{atom}$ ) が大きな物質において、低い  $\kappa_{min}$  が得られることを発見した。この傾向を考慮すると、できるだけ大きなイオン半径を持つ物質で構成された物質が、低熱伝導率材料の候補として有望だと言える。

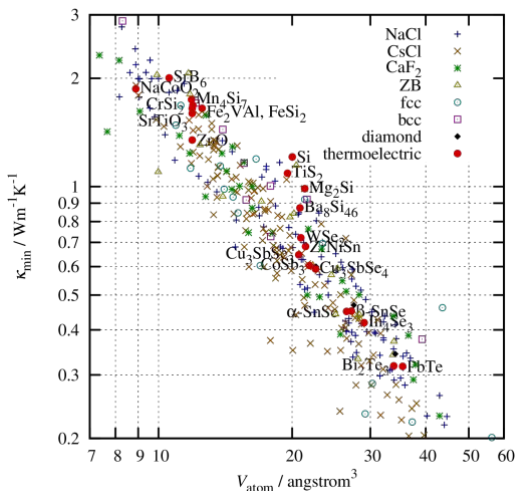


図 3. 最低熱伝導率の平均原子体積依存性。

#### 高温熱電特性測定装置の開発

実験的な新規熱電材料探索には、微小な試料でも測定可能な高温ゼーベック係数・電気伝導率測定装置が必要である。そこで、独自の温度制御機構を持つ熱電特性測定装置を開発した(図 3)。これにより、単結晶を含む幅広い試料形状に対応しつつ、従来の 10 倍以上の高速測定と、 $S$  の測定精度の大幅な向上に成功した。

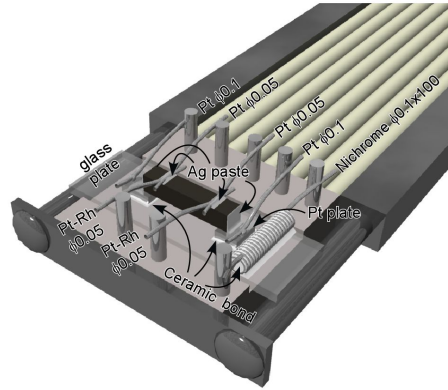


図 3. 高温熱電特性測定プローブの模式図

#### MgSrSi 型構造熱電材料の探索

図 4 に示す MgSrSi 型構造は、多数の化合物が属する結晶構造にもかかわらず、熱電特性が評価されていない物質がほとんどであった。そこで 130 種類の MgSrSi 型化合物について第一原理計算を行ったところ、価電子数が 8 個である 33 種類の MgSrSi 型化合物  $A_2X$  ( $A=Ca, Sr, Ba; X=Si, Ge, Sn$  など) が、既知熱電材料と同等の高い  $Z_T$  を示すことを予想した。これらを合成したところ、 $X=Si$  の試料は大気中でも安定であり、 $Ca_2Si$  は室温で  $1.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  という低い  $\kappa_{ph}$  を示すことを見出した。最高の  $ZT$  はまだ 0.08 (900 K) であるが、 $n$  の最適化による上昇の余地が見込まれるため、安全・豊富な元素で構成された新規熱電材料群として期待できる。

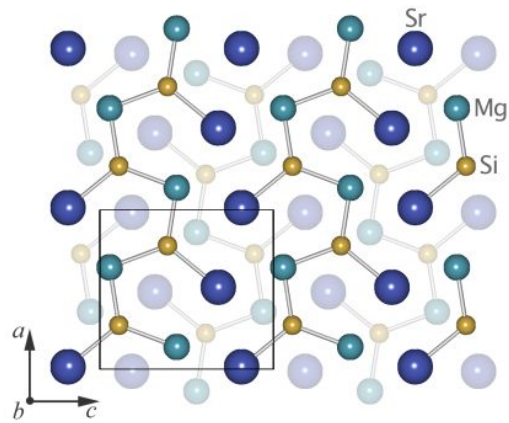


図 4. MgSrSi 型化合物の結晶構造。枠線は単位格子を示す。

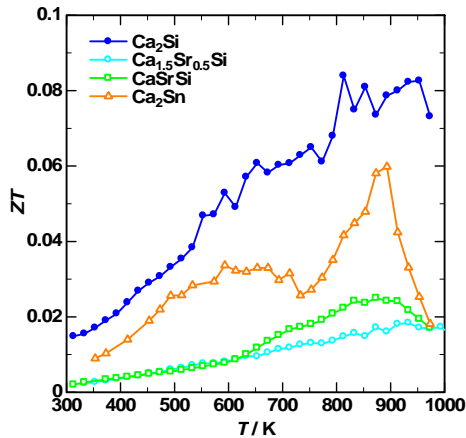


図 5. MgSrSi 型化合物(Ca,Sr)<sub>2</sub>Si, Ca<sub>2</sub>Sn の ZT の温度依存性 (実験値)。

スズ硫化物における新規熱電材料の探索  
スズ硫化物(SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS: 図 8)は、安全・豊富な元素で構成された物質であり、第一原理計算から、急峻な DOS の勾配と十分に広い E<sub>g</sub> を持ち、高い ZT<sub>el</sub> が期待できることがわかった。そこでこれらを合成したところ、Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> と SnS は室温でも 1 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 前後の低い κ<sub>ph</sub> と高い S を示すことを発見した。最高の ZT は Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> における 0.06 (In 5% ドープ, 873 K) ですが、n の上昇によって改善する余地が見込まれる。

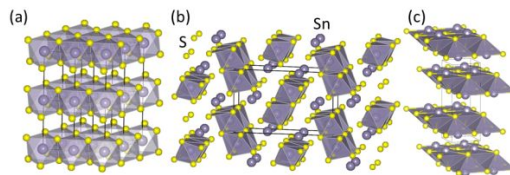


図 6. (a)SnS<sub>2</sub>, (b) Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (c) SnS の結晶構造。

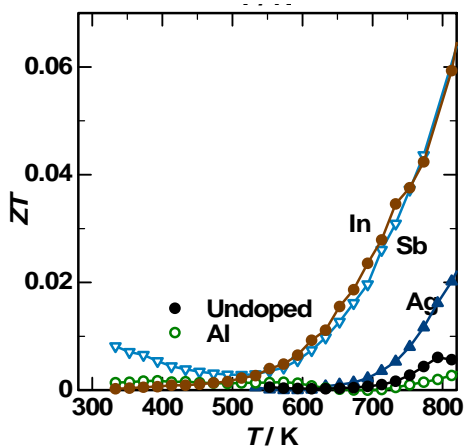


図 7. 不純物元素を 5% 添加した Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 多結晶体の ZT の温度依存性の実験値。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 4 件)

- Yukari Katsura, Hidenori Takagi, "MgSrSi-type compounds as possible new family of thermoelectric materials", *J. Electron. Mater.*, **42**, 1365-1368 (2013). 査読有
- 桂ゆかり, "計算科学基礎講座 熱電研究のための第一原理計算入門 第 3 回 Boltzmann 輸送方程式による熱電特性計算", *日本熱電学会誌*, **11** 巻, 2 号, 19-30 (2014), 査読無
- 桂ゆかり, "計算科学基礎講座 熱電研究のための第一原理計算入門 第 2 回 バンド計算から得られる情報", *日本熱電学会誌*, **11** 巻, 1 号, 18-25 (2014). 査読無
- 桂ゆかり, "計算科学基礎講座 熱電研究のための第一原理計算入門 第 1 回 密度汎関数法による第一原理バンド計算", *日本熱電学会誌*, **10** 巻, 3 号, 20-25 (2014). 査読無

### 〔学会発表〕(計 14 件)

- Yukari Katsura, "Material dependence of maximum possible ZT and minimum thermal conductivity", The 34th International Conference of Thermoelectrics (ICT2015) / 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT2015), (Oral, Dresden, Germany, 2015.6.28-7.2).
- 桂ゆかり, 高木英典, "最低熱伝導率の観点に基づく低熱伝導率材料の候補物質", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 特別シンポジウム「フォノンエンジニアリング ナノスケール熱制御のための新しい材料科学、理論、シミュレーション、計測技術、およびこれによるデバイス革新」(口頭発表, 東海大学湘南キャンパス 2015 年 3 月 14 日)
- Yukari Katsura, Hidenori Takagi, Atsushi Oshiyama, "First-principles calculation of minimum thermal conductivity to design low thermal conductivity materials", The 2015 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA 2015), (Oral, Taipei, Taiwan, 2015.2.8-11).
- 桂ゆかり, 高木英典, "最低熱伝導率計算に基づく新規低熱伝導率材料の設計指針", 第 11 回日本熱電学会学術講演会, S8-2 (口頭発表, 物質・材料研究機構, 2014 年 9 月 29-30 日).
- Yukari Katsura, Hidenori Takagi, "Material dependence of sound velocity and minimum phonon thermal conductivity from first-principles", The 33rd International Conference of Thermoelectrics (ICT2014), (Poster, Nashville, TN, USA, 2014.7.6-10).
- 桂ゆかり, 高木英典, "第一原理計算を用いた熱電特性のキャリア濃度依存性の

解析", 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-PG11-12, 神奈川(口頭発表, 青山学院大学相模原キャンパス, 2014 年 3 月 17-20 日)

桂ゆかり, "バンド計算で比較する熱電変換材料~新規材料探索への応用", 日本金属学会研究分科会 第 5 回熱電変換材料研究会, 「熱電変換材料の性能向上には今何が必要なのか?」, 東京(口頭発表; 東京工業大学田町キャンパス, 2013 年 11 月 23 日).

Yukari Katsura, Yuta Tashiro, Masahiro Nakamura, Tomohiro Takayama, Yoshinobu Nakamura, Koji Taniguchi, Hidenori Takagi: "Towards discovery of new thermoelectric materials: a calculation-aided search", The 32nd International Conference of Thermoelectrics (ICT2013), B7\_15, Kobe International Convention Center, Hyogo, Japan (Oral, Kobe International Convention Center, 2013.6.30-7.4)

Yukari Katsura, Hidenori Takagi, "Possibility of Tin Sulfides as New Class of Thermoelectric Materials", IUMRS-ICEM2012, Yokohama Japan (Oral, Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan, 2012.9.24-27).

桂ゆかり, 高木英典, "新規熱電変換材料としての MgSrSi 型化合物の可能性 (Possibility of MgSrSi-type compounds as new thermoelectric materials)", 第九回日本熱電学会学術講演会(口頭発表; 東京工業大学, 2012 年 8 月 27-28 日)

Yukari Katsura, Hidenori Takagi, "MgSrSi-type semiconductors as possible new family of thermoelectric materials", The 31st International Conference of Thermoelectrics (ICT2012), P4-7, Aalborg, Denmark (Poster, Nordkraft, Aalborg Denmark, 2012.7.9-12)

桂ゆかり, 高木英典, "スズ硫化物における新規熱電変換材料探索", 応用物理学会 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 17p-B3-6, 東京(口頭発表; 早稲田大学, 2012 年 3 月 15-18 日)

Yukari Katsura, Hidenori Takagi, "Search for novel thermoelectric materials in MgSrSi-type compounds", UK-Japan Meeting 2012 in Tokyo "Novel Quantum Matter in Correlated Oxides" "Functional Oxide Materials Discovery Using Extreme Conditions", Tokyo, Japan (Poster, Univ. of Tokyo, 2012.1.9-10).

桂ゆかり, 高木英典: "MgSrSi 型構造化合物における新規熱電変換材料探索", 日本物理学会 2011 年度年次大会, 24pGP-3, 富山(口頭発表; 富山大学, 2011 年 9 月 21-24 日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

桂 ゆかり (KATSURA YUKARI)

東京大学・大学院工学系研究科・特任研究員

研究者番号: 00553760