

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630332

研究課題名(和文)半導体ナノ粒子によるエネルギー選択散乱効果の解明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 energy selective scattering effects

研究代表者

竹内 恒博 (Takeuchi, Tsunehiro)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00293655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子散乱にエネルギー依存性を与えることで、ゼーベック係数を効果的に増大させ、結果として、熱電材料の性能を向上させることを目的とした。高マンガンシリサイドの粒径を制御したところ、粒径の微細化により、電子散乱にエネルギー依存性が生み出されることを明らかにした。また、この効果により熱電材料としての性能が30～40%向上することを明らかにした。本成果により、安価で無害な元素から構成される高性能熱電材料が創製できる可能性が著しく高まったと言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the energy selective scatterings of electrons at the grain boundary. By employing higher manganese silicide and making its grain size smaller than 1 micro-m, we observed an effective increase of Seebeck coefficient together with a small decrease in electrical conductivity. These behaviors are well accounted for with the energy selective scattering effect. We also confirmed that the performance of higher manganese silicide based thermoelectric materials was improved by 30 - 40 % due to the energy selective scattering effect, and succeeded in preparing high-performance thermoelectric materials consisting solely of cheap, non-toxic elements.

研究分野：金属電子論，固体物理学

キーワード：熱電材料 ゼーベック係数 エネルギー選択散乱効果 ショットキー障壁

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇問題とその燃焼に伴う地球温暖化ガスの発生は深刻な社会的問題として認識されている。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、熱電発電はエネルギー変換効率が高くないために限られた用途(例えば、惑星探査衛星の通信用電源など)にしか利用されていない。持続可能な社会の構築にむけて熱電発電を広く普及させるためには、熱電材料の高性能化による熱電発電の高効率化が必要である。1990年代以降、熱電材料の性能を向上させるいくつかの新しい概念(1)Electron 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選択散乱体の導入, など)が提唱され、熱電材料の性能向上に一定の成果をあげつつある。しかし、それぞれの効果が十分に検証され、有効活用されているとは言いがたい。これらの概念を正確に理解し利用することができれば、革新的な熱電材料が創製される可能性が高い。

2. 研究の目的

本研究では、上述した新概念のうち、その有効性が議論されるものの、定量的な解析が行われておらず、制御指針が確立されていない『エネルギー選択散乱効果』の解明を目指した。物性に及ぼすその効果を微視的観点から定量的に解析することで、エネルギー選択散乱効果の制御指針を確立し、確立した制御指針を利用して、安価、無害、かつ、高性能な革新的熱電材料の創製を目指した。

3. 研究の方法

エネルギー選択散乱効果は、半導体電気伝導理論を用いて『ショットキー障壁』で説明されることが多い。しかし、この考え方では、『微細電子構造の効果』と『エネルギー選択散乱効果』を分離して考えることが難しい。また、熱電素子には、n型とp型の熱電材料を組み合わせる必要があるが、ショットキー障壁による散乱効果を利用する場合には、n型でのみ有効に働くことが予想され、p型熱電材料の性能を向上させることができない。実際に、エネルギー選択散乱効果を定量的に解析した例がなく、結果として、エネルギー選択散乱効果は、実用的熱電材料の開発にほとんど利用されていない。上記の問題点を解決する革新的なアイデアとして、本研究では、ショットキー障壁に替わる新しいエネルギー選択散乱体として、『微細分散した半導体ナノ粒子』の利用を提案する。熱電材料中に半導体ナノ粒子を微細に分散させることで、

主相となる熱電材料中に伝播する電子は、その運動エネルギーが半導体ナノ粒子のギャップ内に相当する場合において、半導体ナノ粒子により強く散乱されるはずである。この散乱確率のエネルギー依存性は、エネルギー選択散乱に他ならない。主相となる熱電材料の電子構造を、第一原理計算や先端的分光実験により解析することで、エネルギー選択散乱効果を定量的に解析できるはずである。さらに、この効果と半導体ナノ粒子による格子熱伝導度に低減効果を複合的に利用することで、高性能熱電材料を創製できると考えた。本研究では、熱電材料の性能を飛躍的に向上させる革新的技術として期待される『エネルギー選択散乱効果』の有効性を、精密物性測定と電子構造解析を併用することで検証し、得られた結果を用いて、環境調和型高性能熱電材料と熱電デバイスの創製を目指す。この目的を達成するために、以下に列挙した4項目を順次遂行した。

1. シリコンナノ粒子,あるいは, MnSiナノ粒子が微細に分散した $\text{MnSi}_{1.73}$ の作製
2. 粒径を制御した $\text{MnSi}_{1.73}$ 系試料の作製
3. 作製した試料の精密物性測定(電気伝導度,ゼーベック係数,熱伝導度,ホール係数)
4. 熱電デバイスの試作

4. 研究成果

エネルギー選択散乱効果を確認するために、 $\text{MnSi}_{1.73}$ (高マンガンシリサイド)を試料として選択した。単相生成領域は極めて狭く、Mn濃度が高い側ではMnSi(モノシリサイド)が析出し、Si濃度が高い側ではダイヤモンド構造のSi(正確には固溶体)が析出する。この性質を利用して、組成を調整することで、単相の $\text{MnSi}_{1.73}$ 試料 $\text{MnSi}_{1.73}$ 中にSiの固溶体のナノ結晶が析出した試料 $\text{MnSi}_{1.73}$ 中にMnSiのナノ結晶が析出した試料を作製した。さらに、それぞれの試料に対して、液体急冷法を施すことで、結晶粒径を数百nm~数十 μm の間で制御した。

作製した試料の熱電物性評価を行ったところ、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 中にSiの固溶体のナノ結晶が析出した試料においてゼーベック係数の増大が見られた。しかし、析出しているSi固溶体ナノ結晶の量が少ないことも有り、その増大率は高々数%程度であった。一方、金属相のMnSiが析出した試料では、若干のゼーベック係数の低下が見られた。コレラの変化が、散乱確率のエネルギー依存性に依存しているか否かについては、残念ながら、結論を得ることができなかった。

次に、粒界散乱の影響を調べるために、上述した3種類の試料に対して、液体急冷法を用いて粒径の微細化を行った。その結果、粒径が1 μm 以下の試料を作製することに成功した。また、その後の熱処理により、最大で、

10 μm 程度の粒径まで制御できることを明らかにするとともに、その試料を用いて、熱電物性の粒径依存性を確認した。

熱電物性の粒径依存性を調べた結果、単相の $\text{MnSi}_{1.73}$ 試料 $\text{MnSi}_{1.73}$ 中に Si の固溶体のナノ結晶が析出した試料、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 中に MnSi のナノ結晶が析出した試料のいずれにおいても、粒径が小さくなることで、ゼーベック係数が著しく増大することを明らかにした。その増大率は最大で 30% にも達した。さらに、ゼーベック係数が増大した試料では、電気抵抗率の若干の増大も見られ、特定のエネルギー領域で散乱確率が増大することで変化が表れた可能性が高いことがわかった。この効果を用いることで、出力因子 $PF = S^2$ で約 40% 程度の性能向上が得られた。

ショットキー障壁による特定のエネルギー領域での散乱確率増大であれば、 n 型材料でその効果が得られるはずである。しかしながら、本研究で得られた性能向上は、 p 型材料に対してであった。 p 型材料においてエネルギー選択散乱効果と思われる現象が観測された原因を解明するためには、さらなる研究が必要であると判断する。

次に、上記の粒径微細化によるエネルギー選択散乱効果を、重元素部分置換と併用することで、前者で $PF = S^2$ の向上を、後者で格子熱伝導度の低減をはかった。その結果、無次元性能指数において $ZT > 1.4$ が得られる可能性が高い結果を得た。残念ながら、 $ZT > 1.4$ を実証するに至っていないが、今後継続する研究においてこれを確認する予定である。また、同様の方法を用いることで、これまで p 型材料のみで高い性能を示していた $\text{MnSi}_{1.73}$ 系熱電材料に対して、 n 型でもほぼ同じ程度の性能が得られることを明らかにした。この成果により、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 系熱電材料のみを用いた環境に優しい安価な熱電発電素子の開発が可能になった。

残念ながら、研究期間中において、粒径を維持したままバルク化することができなかった。そのため、デバイスの試作には至っていない。一方で、研究期間終了後に行った研究において、粒径を小さく維持したままバルク化できる技術を開発することに成功したことから、今後の研究において、本研究の成果をデバイス作製にまで発展させることが可能になったことを付記しておく。

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 12 件)

[1] Thermoelectric properties of metastable MnSi_y containing small amount of W, Swapnil Ghodke, Akio Yamamoto, Hiroshi Ikuta, Tsunehiro Takeuchi, J.

- Elec. Mater. (2016). (査読有)
- [2] Thermoelectric properties of Al-Mn-Si based C54 phase containing small amount of C40 phase Akio Yamamoto, Swapnil Ghodke, Hidetoshi Miyazaki, Yoichi Nishino, Masaharu Matsunami, Tsunehiro Takeuchi Mater. Trans. (2016) in press. (査読有) [doi:10.2320/matertrans.MF201613]
- [3] Development of Thermoelectric Materials Consisting Solely of Environmental Friendly Elements Tsunehiro Takeuchi, Akio Yamamoto Swapnil Ghodke Mater. Trans. (2016) in press. (査読有) [doi:10.2320/matertrans.MF201610]
- [4] 熱電材料の設計指針の構築と高性能熱電材料の創製 竹内恒博, 山本晃生, Swapnil Chetan Ghodke 金属学会報『まてりあ』(2016) in press. (査読有)
- [5] Thermoelectric properties higher manganese silicide containing small amount of MnSi/Si nano-particles Swapnil Ghodke, Akio Yamamoto, Hiroshi Ikuta, Tsunehiro Takeuchi Ceram. Trans., (2016) in press. (査読有)
- [6] The potential of maximal ZT-value for thermoelectric materials of $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ HMS phase by calculating electronic structure Akio Yamamoto, Koichi Kitahara, Hidetoshi Miyazaki, Mamabu Inukai, Tsunehiro Takeuchi Ceram. Trans., (2016) in press. (査読有)
- [7] Thermal Conductivity Measurement of Liquid-Quenched Higher Manganese Silicides S. Nishino, M. Miyata, K. Ohdaira, M. Koyano, Tsunehiro Takeuchi J. Electron. Mater. 45, 1821-1826 (2016). (査読有)
- [8] Thermoelectric properties of super-saturated Re solid solution of higher manganese silicides A. Yamamoto, S. Ghodke, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, M. Matsunami, Tsunehiro Takeuchi Jpn. J. Appl. Phys. 55, 020301 (2016) [4 pages]. (査読有)
- [9] Thermoelectric properties of β -Indium sulfide with sulphur deficiencies Y.-X. Chen, K. Kitahara, Tsunehiro Takeuchi J. Appl. Phys. 118, 245103 (2015) [8 pages]. (査読有)

- [10] Thermoelectric properties of Al-Mn-Si C40 phase containing small amount of W or Ta
A. Yamamoto, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, Tsunehiro Takeuchi
Jpn. J. Appl. Phys. 54, 071801 (2015) [9 pages]. (査読有)
- [11] C40 相を微量に含有する Al-Mn-Si 基 C54 相の熱電特性
山本晃生, 宮崎秀俊, 西野洋一, 竹内恒博
日本金属学会誌 特集「熱電材料研究の新展開~新しい物性解析技術と新材料~」
79, 577 (2015) [4 pages]. (査読有)
- [12] Thermoelectric properties of Al-(Mn,X)-Si C54-phase (X = Ru and Re)
Akio Yamamoto, Hidetoshi Miyazaki, Tsunehiro Takeuchi
J. Appl. Phys. 115, 023708 (2014) [10 pages]. (査読有)
- 〔学会発表〕(計 33 件)
- [1] p 型及び n 型高性能 MnSi (~1.73) 系高マンガンシリサイド合金の創製
山本晃生, 竹内恒博
日本金属学会 2016 年春期講演大会 (東京理科大学葛飾キャンパス(東京都, 葛飾区), 2016/3/24)
- [2] Evolution of transport properties with microstructure in Re doped MnSi_y
Swapnil Ghodke, Akio Yamamoto, iroshi Ikuta, Tsunehiro Takeuchi
日本金属学会 2016 年春期講演大会 (東京理科大学葛飾キャンパス(東京都, 葛飾区), 2016/3/24)
- [3] Enhancement of power factor by energy filtering effect in Re substituted HMS
Swapnil Ghodke, Akio Yamamoto, Hiroshi Ikuta, Tsunehiro Takeuchi
第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学大岡山キャンパス(東京都, 目黒区), 2016/3/21)
- [4] MnSi 系高性能熱電材料の創製
山本晃生, 竹内恒博
豊田工業大学スマートエネルギー技術研究センター第 7 回シンポジウム(豊田工業大学(愛知県, 名古屋市), 2016/2/4)
- [5] 精密電子構造解析に基づく熱電物性の理解と高性能熱電材料の設計指針 (招待講演)
竹内恒博
第 25 回日本 MRS 年次大会 (横浜市開港記念会館 (神奈川県, 横浜市), 2015/12/4)
- [6] MnSi 系高性能バルク熱電材料の開発 (招待講演)
竹内恒博
第 2 7 回排熱発電コンソーシアム(安保
- ホール (愛知県, 名古屋市), 2015/11/13)
- [7] Theories of thermoelectric properties and guiding principle for developing high-performance thermoelectric materials (招待講演)
Tsunehiro Takeuchi
Thermoelectric Materials Science 2015 (名古屋大学東山キャンパス(愛知県, 名古屋市), 2015/11/9)
- [8] Development of high performance thermoelectric materials consisting solely of ubiquitous elements (招待講演)
Tsunehiro Takeuchi
14th International Union of Materials Research Societies - International Conference on Advanced Materials - (Jeju, South Korea, 2015/10/29)
- [9] 高性能マンガンシリサイド熱電材料の創製
山本晃生, Swapnil Ghodke, 竹内恒博
日本金属学会 2015 年秋季講演大会 (九州大学 伊都キャンパス(福岡県, 博多市), 2015/9/16)
- [10] 高マンガンシリサイド高性能熱電材料の創製 (招待講演)
竹内恒博, 山本晃生, Swapnil Ghodke
第 26 回シリサイド系半導体研究会(ウィルあいち (愛知県, 名古屋市), 2015/9/16)
- [11] Thermoelectric properties of W-substituted bulk higher manganese silicide
Swapnil Ghodke, Naoya Hiroishi, Akio Yamamoto, Tsunehiro Takeuchi
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場(愛知県, 名古屋市), 2015/9/13)
- [12] 構成元素 Mn の一部を Ta で部分置換した HMS の熱電物性
山本晃生, 広石尚也, 竹内恒博
(名古屋国際会議場(愛知県, 名古屋市), 2015/9/13)
- [13] Mn を重元素(Ta,W,Re)で微量置換した高マンガンシリサイドの熱電物性
山本晃生, 広石尚也, 竹内恒博
第 12 回日本熱電学会学術講演会 (九州大学筑紫キャンパス(福岡県, 春日市), 2015/9/7)
- [14] 第一原理計算を利用して開発した環境調和型高性能熱電材料 Mn_{1-x}Re_xSi_{1.75} の熱電性能
山本晃生, 竹内恒博
豊田工業大学スマートエネルギー技術研究センター第 6 回シンポジウム(豊田工業大学(愛知県, 名古屋市), 2015/9/1)
- [15] 電子構造解析に基づく環境調和型熱電材料の創製
竹内恒博

- 豊田工業大学スマートエネルギー技術
研究センター第6回シンポジウム(豊田
工業大学(愛知県,名古屋市),2015/9/1)
- [16] 廃熱・未利用熱の有効活用に利用可能な
固体材料の開発～熱電材料と熱整流材
料～
竹内恒博
豊田工業大学グリーン電子素子・材料研
究センター第1回シンポジウム豊田工業
大学(愛知県,名古屋市),2015/8/3)
- [17] Development of thermoelectric
materials using information about the
electronic structure near the chemical
potential (招待講演)
Tsunehiro Takeuchi, Akio Yamamoto,
Naoya Hiroishi, Swapnil Ghodke,,
Hiroshi Ikuta
34Th Annual International
Conference on Thermoelectrics
(Dresden, Germany, 2015/6/30)
- [18] Thermal conductivity measurement of
liquid quenched higher manganese
silicides
Shunsuke Nishino, Masanobu Miyata,
Keisuke Ohdaira, Mikoo Koyano, ,
Tsunehiro Takeuchi
34Th Annual International
Conference on Thermoelectrics
(Dresden, Germany, 2015/6/29)
- [19] Thermoelectric properties higher
manganese silicide containing small
amount of silicon nano- particles
Swapnil Chetan Ghodke, Tsunehiro
Takeuchi, Akio Yamamoto, Hiroshi
Ikuta
11th International Conference on
Ceramic Materials and Components
for Energy and Environmental
Applications
(Vancouver,Canada, 2015/6/18)
- [20] Thermoelectric properties of higher
manganese silicide containing small
amount of Re (The first prize of Best
Poster Award)
Akio Yamamoto, Tsunehiro Takeuchi
11th International Conference on
Ceramic Materials and Components
for Energy and Environmental
Applications
(Vancouver,Canada, 2015/6/16)
- [21] Development of practical
thermoelectric materials using
information about electronic structure,
electron scatterings, and phonon
scatterings
Tsunehiro Takeuchi
1th International Conference on
Ceramic Materials and Components
for Energy and Environmental
Applications
(Vancouver,Canada, 2015/6/16)
- [22] Effect of silicon nano particles on
thermoelectric properties of higher
manganese silicide
Swapnil Ghodke, Tsunehiro Takeuchi
第62回応用物理学会春季学術講演会
(東海大学 湘南キャンパス(神奈川県,
平塚市), 2015/3/12)
- [23] 3 法を用いた MnSi リボン状試料の
熱伝導率測定
西野 俊佑、広石 尚也、宮田 全展、大
平 圭介、小矢野 幹夫、竹内 恒博
第62回応用物理学会春季学術講演会
(東海大学 湘南キャンパス(神奈川県,
平塚市), 2015/3/12)
- [24] W を過剰に固溶させた高マンガンシリ
サイド MnSi の熱電物性 II
竹内恒博, 広石尚也
第62回応用物理学会春季学術講演会
(東海大学 湘南キャンパス(神奈川県,
平塚市), 2015/3/12)
- [25] 構成元素 Mn を Re で部分置換した高マ
ンガンシリサイドの熱電物性
山本晃生, 広石尚也, 竹内恒博
第62回応用物理学会春季学術講演会
(東海大学 湘南キャンパス(神奈川県,
平塚市), 2015/3/12)
- [26] 高性能熱電材料の開発における粉末冶
金の重要性
竹内恒博
粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会
(大阪大学豊中キャンパス(神奈川県,
平塚市), 2014/10/29)
- [27] C40 相を添加した Al-(Mn,X)-Si C54 相
複合材料の熱電物性
山本晃生, 竹内恒博
第11回日本熱電学会学術講演会(物質
材料研究機構(茨城県,つくば市),
2014/9/30)
- [28] 液体急冷法により作製したチムニーラ
ダー型 Mn-X-W-Re-Si 合金(X=Cr,Fe)の
熱電物性
広石尚也, 竹内恒博
第11回日本熱電学会学術講演会(物質
材料研究機構(茨城県,つくば市),
2014/9/29)
- [29] Al-Mn-Si系 C40相を添加した Al-Mn-Si
系 C54 相の熱電物性
山本晃生, 竹内恒博
日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講
演大会(名古屋大学東山キャンパス(愛
知県,名古屋市), 2014/9/25)
- [30] Study of Energy Filling Scattering
Effect on Higher Manganese Silicide
Swapnil Ghodke, Tsunehiro Takeuchi
日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講
演大会(名古屋大学東山キャンパス(愛
知県,名古屋市), 2014/9/25)
- [31] 液体急冷法により作製したチムニーラ
ダー型 Mn-X-W-Si 合金(X=Cr,Fe)の熱

電物性

広石尚也, 山本晃生, 竹内恒博

日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会(名古屋大学東山キャンパス(愛知県, 名古屋市), 2014/9/25)

- [32] W を過剰に固溶させた高マンガンシリサイド MnSi の熱電物性

竹内恒博, 広石尚也

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学札幌キャンパス(北海道, 札幌市), 2014/9/18)

- [33] Thermoelectric properties of (Mn,W)Si_y prepared by use of rapidly quenching technique

Tsunehiro Takeuchi, Akio Yamamoto, Naoya Hiroishi, Swapnil Ghodke

33rd Annual International Conference on Thermoelectrics (神戸国際会議場(兵庫県, 神戸市), 2014/7/7)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 恒博 (タケウチツネヒロ)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号: 00293655