

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709051

研究課題名(和文)バンドエンジニアリングによる新規熱電変換材料の創製と構造機能物性の解明

研究課題名(英文)Development of new thermoelectric materials through band structure engineering and understanding structure-properties relationship

研究代表者

高際 良樹 (Takagiwa, Yoshiki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：90549594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年、エネルギーハーベスティングに対する注目度が上がる中で、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する「熱電発電」の研究が、実用化に向けて着実に進展している。本研究課題は、電子構造を制御することにより、高い出力を示す新規材料の創製・評価・解析を系統的に行い、構造と機能の関係を明らかにする。その結果、新規材料として、特に、Sb系Zintl化合物およびMoSi₂型Al₆Re₅Si₄化合物において有望な特性を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, extensive studies on thermoelectric conversion have been performed toward practical usage on thermoelectric materials which can directly convert from waste heat into electrical energy. In this research project, we synthesized high-performance new materials through band structure engineering, measured the thermoelectric properties, and evaluated the physical properties from theoretical point of view toward better understanding physics behind materials. We found that Sb-based Zintl compounds and MoSi₂-type Al₆Re₅Si₄ compounds are both attractive for new thermoelectric materials.

研究分野：材料物性

キーワード：構造・機能材料 熱電変換材料 狭ギャップ 擬ギャップ

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギーハーベスティングに対する注目度が上がる中で、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する「熱電発電」の研究が、実用化に向けて着実に進展している。

熱電変換材料としての評価は、無次元熱電性能指数 zT が用いられ、実用化目標としては $zT = 1$ 以上(おおよそ変換効率 10% 以上に対応する)が望まれている。 zT は $zT = S^2\sigma T/\kappa$ で定義され、 S は熱起電力、 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(分子 $S^2\sigma$)は、おおよそ電子構造により理解され[1]、熱伝導率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。近年、結晶粒微細化による格子熱伝導率の低減[2]の試みが盛んに行われている。

図 1 に、例えば p 型材料として高い熱電特性を得るための電子構造を示す。 $zT = 1.5$ を示す PbSe 半導体[3]や $zT = 0.5$ を示す RuGa₂ 金属間化合物[4](両者の zT の違いは、主に、熱伝導率の違いによる)の電子構造は、フェルミ準位近傍に狭バンドギャップを形成し、バンド端近傍に急峻な状態密度を形成する。バンド構造をみると、価電子帯は、有効質量(m^*)の小さいバンド(実線)と大きいバンド(破線)からなる。これらの異なる m^* を有するバンドの縮重を利用することで、移動度を減少させることなく、高い Seebeck 係数を得ることが期待出来る。この場合、両者のバンド間のエネルギー差は 0.2 eV 以下が望ましい[5]。

以上のことを踏まえ、本研究では、バンドエンジニアリングを利用して、高い電気出力因子($S^2\sigma$)を有する新規材料の創製・評価・解析を系統的に行い、構造と機能の関係を明らかにする。

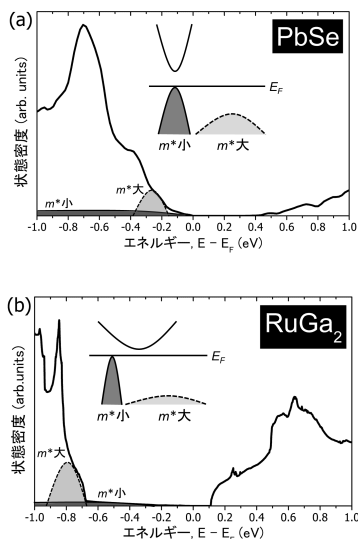


図 1 高い熱電特性を示す電子構造の例

(a) PbSe [3] (b) RuGa₂ [4]

【参考文献】

[1] G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **93**, 7436 (1996).
 [2] M. G. Kanatzidis, Chem. Mater. **22**, 648 (2010).
 [3] H. Wang *et al.*, Energy Environ. Sci. **7**, 804 (2014).
 [4] Y. Takagiwa *et al.*, J. Alloys Compd. **507**, 364 (2010).
 [5] Y. Pei *et al.*, Nature **473**, 66 (2011).

2. 研究の目的

本研究課題は、熱電発電モジュールの性能を左右させる材料サイドの課題に焦点を当て、性能とコスト面で両立する新規材料を探索し、機能と物性の関係を明らかにすることを目指している。

一つの有望な化合物群として、アルカリ土類金属と 13 族元素、アンチモン(Sb)からなる 3 元系 Zintl 化合物に着目する。Sb 系 Zintl 化合物の特徴の一つとして、熱伝導率が室温で 1 W/m-K 程度またはそれ以下とガラス並に低く、高温で最小格子熱伝導率に漸近する。図 1 に示したような電子構造・バンド構造を有することで、キャリア濃度調整やバンド縮重を利用した物性制御により、高い性能が期待できる。学術的に興味深い点は、基本構造単位である 13 族元素を内包した Sb 四面体クラスターの配列・配向が異なること、即ち、構造と電気的・熱的物性の関係である。

また、材料探索の過程で、MoSi₂ 型の結晶構造を有する Al₃Re₅Si₄ 相も図 1 に近い電子構造を形成し得ることが明らかになった。この新規材料に関しても、電子状態計算と実験を併用しながら、特性の最適化を行う。

その他にも、図 1 のような電子構造とは異なるものの、フェルミ準位近傍に擬ギャップを形成する、Ti-TM-Ru-B 系、Fe-Al 系、Au-Al-RE 系化合物にも焦点を当て、幅広い材料探索と物性評価、および構造との関連性を議論する。

3. 研究の方法

材料探索及び選定、試料合成、実験及び理論計算の両面からの物性評価、化学結合性の評価から、構造と機能(物性)との関係を明らかにする。

に関しては、電子構造計算を積極的に活用し、ボルツマン輸送方程式もしくはモデル計算から、高い熱電特性を示すポテンシャルを有する合金系を選定する。続いて、クラック等の外因的影響を除去するために、高密度バルク単相試料の作製条件の確立を行う。

理論的に求めた物性値と実験値を比較し、物性の起源を検討する。第一原理計算や MEM/Rietveld 解析により化学結合性を評価し、構造と機能との関連性を議論する。これにより、更なる性能向上のための材料設計指針を構築する。

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) Sb系 Zintl 化合物

CaAl₂Si₂型の結晶構造を有するAZn₂Sb₂ (A: Ca, Sr, Eu, Yb)は、700 K付近で高い熱電特性を有することが明らかになっている。この中でも、EuZn₂Sb₂およびYbZn₂Sb₂は、高いキャリア移動度を示し、結果として高い熱電特性を示すことが明らかになっている。YbZn₂Sb₂に関しては、Ybの非化学量論組成の影響や元素置換効果が報告されており、これにより更なる性能向上が報告されている。一方で、EuZn₂Sb₂に関しては、これまで精力的に研究は行われていない。

我々は、EuZn₂Sb₂をベース化合物として、Euの非化学量論組成の影響およびEu-Yb元素置換効果を系統的に調べた。その結果、Eu-Yb元素置換を行った試料において、無次元熱電性能指数の増大が見られた。

Eu-Yb元素置換により、キャリア濃度は単調に増加し、これにより、Seebeck係数の絶対値は減少した。これに対し、電気伝導率はYb置換濃度に対して単調には変化しなかった。このキャリア濃度の単調減少は、Aサイト欠損の増加に起因するものと思われる。一方、Eu-Yb元素置換により、格子熱伝導率は合金化散乱の影響を受け低減した。最終的には、Eu_{0.9}Yb_{0.1}Zn₂Sb₂の試料において、773 Kにおいて $zT = 0.68$ を達成し、無置換試料の $zT = 0.58$ からの増大に成功した。

しかしながら、単一放物バンドモデルを用いた解析から得られた指針は、キャリア濃度を少なくする方向である。即ち、Aサイト欠損が生じやすいEuよりもAサイト欠損の生じにくいSrを用いることである。この方針が有効に働くかどうかは、更なる実験による実証が必要である。

(2) MoSi₂型 Al₆Re₅Si₄化合物

第一原理計算を用いたプレスクリーニングの結果、既に我々が精力的に研究を行ったTiSi₂型化合物の関連構造であるMoSi₂型の結晶構造を有するAl₆Re₅Si₄化合物が、フェルミ準位近傍に0.3 eV程度の狭ギャップを形成することが明らかになった。この化合物は安定相として存在することは明らかになっていたが、物性測定に関しては全く報告されていなかった。ボルツマン輸送方程式を用いて、熱電物性の算出を行ったところ、p型・n型ともに新規材料として有望であることが明らかになった。

電気抵抗率の温度変化測定の結果から、アレニウスプロットによりバンドギャップを見積もった結果、0.53 eVの狭ギャップの形成が示唆された。理論計算ではバンドギャップを過小評価する傾向を考えると、比較的良好な対応を示している。AlとSiの組成比を変化させることにより、価電子数の調整が可能に

なり、p型・n型両方の特性を発現させることが出来る。100におけるSeebeck係数は、p型として100 μV/K、n型として-400 μV/Kという大きな値を示す。従って、室温から100付近の温度範囲でも、1.4 mW/m-K²という高いパワーファクタを示す。この実験事実は、MoSi₂型Al₆Re₅Si₄化合物が高い熱電物性を有することを示しており、第一原理計算を用いたプレスクリーニングの有効性を端的に示したものである。

結晶構造が単純であることに起因して、熱伝導率は室温で8-14 W/m-Kという熱電材料として求められる水準と比較して高いが、今後、元素置換やナノ構造化等によるフォノンエンジニアリングにより、低減できる余地は残されている。

(3) Ti-TM-Ru-B系化合物

半導体元素Bを含む金属間化合物の探索を進めていく中で、(α-, δ-, ζ-)Ti-Ru-B系近似結晶とTi-Ru-B系化合物に着目した。前者は二次元構造を有し、後者は三次元構造を有する新規材料である。第一原理計算を用いた電子状態密度計算の結果、両化合物群は、フェルミ準位近傍にギャップを形成せず、比較的深い擬ギャップを形成することが明らかになった。(1)(2)で述べた化合物群と比較すると、フェルミ準位近傍に狭ギャップを形成する化合物の方が高いSeebeck係数を示すことが予想されるが、擬ギャップ系化合物として高い特性を有するFe₂VAl化合物との類推から、高いパワーファクタは期待できる。

しかし、(α-, δ-, ζ-)Ti-Ru-B系近似結晶に関しては、測定された熱電物性測定は、Al系十角形相(準結晶・近似結晶)や関連物質と同程度となり、特筆した物性は得られなかった。一方で、Ti₁₀Ru₁₉B₈化合物に関しては、比較的高い電気伝導率とSeebeck係数が共存し、高温で1.4 mW/m-K²という高いパワーファクタを示した。更なる高パワーファクタ化の指針として、金属析出相とのコンポジット化が有望であることが明らかになった。

(4) Au-Al-RE系化合物

近年発見されたAu-Al-RE (RE: 希土類元素)系Tsai型クラスター固体は、重い電子系を中心とした興味深い物性を示す舞台として着目されている。一方、熱電材料としての興味は、フェルミ準位近傍に擬ギャップを形成することと、REのf軌道由来のシャープな電子状態密度の各種物性への影響である。

本研究では、RE: Yb, Tm, Gdに着目し、準結晶と近似結晶の相違、組成依存性を系統的に評価した。その結果、局在f軌道由来の鋭い状態密度の形成に関する確証は、熱電物性測定の結果からは明らかにならなかったが、とりわけ、特に広い生成域を有するGdにおいては、擬ギャップ構造に起因する際立った電子構造の特徴を捉えることに成功した。その結果、組成の最適化により、Tsai型および

Bergman 型クラスター固体の中でも、最も高いパワーファクタを示す材料の創製に成功した。

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 11 件)

A. Ishikawa, Y. Takagiwa, K. Kimura, and R. Tamura, Probing the pseudogap via thermoelectric properties in the Au-Al-Gd quasicrystal approximant, *Physical Review B*, 査読有, vol. 95, 2017, pp. 104201-1-5.

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.104201

Y. Takagiwa, Y. Sato, A. Zevalkink, I. Kanazawa, K. Kimura, Y. Isoda, and Y. Shinohara, Thermoelectric properties of EuZn_2Sb_2 Zintl compounds: zT enhancement through Yb substitution for Eu atom, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, vol. 703, 2017, pp. 73-79.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.350

Y. Takagiwa, N. Kuroda, E. Imai, I. Kanazawa, H. Hyodo, K. Soga, and K. Kimura, Improvement in Thermoelectric Performance of Cu-Doped β -Rhombohedral Boron, *Materials Transactions*, 査読有, vol. 57, 2016, pp. 1066-1069.

DOI: 10.2320/matertrans.MF201609

N. Sato, Y. Takagiwa, A. Kuwabara, N. Uchida, and K. Kimura, First-Principles-Based Phonon Calculation and Raman Spectroscopy Measurement of RuGa_2 and RuAl_2 with High Thermoelectric Power Factors, *Materials Transactions*, 査読有, vol. 57, 2016, pp. 1050-1054.

DOI: 10.2320/matertrans.MF201605

K. Tobita, N. Sato, K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura, Effect of Anomalous Crystal Structure of Iron Aluminides Fe_2Al_5 and $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$: Low Phonon Thermal Conductivity and Potentiality as Thermoelectric Materials, *Materials Transactions*, 査読有, vol. 57, 2016, pp. 1045-1049.

DOI: 10.2320/matertrans.MF201607

N. Sato, H. Ouchi, Y. Takagiwa, and K. Kimura, Glass-like Lattice Thermal Conductivity and Thermoelectric Properties of Incommensurate Chimney-Ladder Compound FeGe_7 , *Chemistry of Materials*, 査読有, vol. 28, 2016, pp. 529-533.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03952

Y. Takagiwa, S. Utada, I. Kanazawa, and K. Kimura, MoSi_2 -type narrow band gap intermetallic compound $\text{Al}_6\text{Re}_5\text{Si}_4$ as a thermoelectric material, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, vol. 3, 2015, pp. 10422-10429.

DOI: 10.1039/c5tc01608h

Y. Takagiwa, K. Kimura, K. Sawama, T. Hiroto, K. Nishio, and R. Tamura, Thermoelectric properties of Tsai-type Au-Al-RE (RE: Yb, Tm, Gd) quasicrystals and approximants, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, vol. 652, 2015, pp. 139-144.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.081

Y. Takagiwa, Y. Miyazaki, T. Yoshida, D. Yanagihara, S. Ueda, K. Kitahara, and K. Kimura, Thermoelectric properties of (α -, δ -, ζ -)Ti-Ru-B approximants for the decagonal quasicrystal, *Solid State Sciences*, 査読有, vol. 47, 2015, pp. 32-38.

DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.02.008

H. Wang, X. Cao, Y. Takagiwa, and G. J. Snyder, Higher mobility in bulk semiconductors by separating the dopants from the charge-conducting band – a case study of thermoelectric PbSe, *Materials Horizons*, 査読有, vol. 2, 2015, pp. 323-329.

DOI: 10.1039/c5mh00021a

Y. Takagiwa, T. Yoshida, D. Yanagihara, and K. Kimura, Thermoelectric Properties of Pseudogap $\text{Ti}_{10}\text{Ru}_{19}\text{B}_8$ and $\text{Ti}_9\text{TM}_2\text{Ru}_{18}\text{B}_8$ (TM: Cr-Cu) Compounds, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, vol. 44, 2015, pp. 1483-1490.

DOI: 10.1007/s11664-014-3423-8

[学会発表](計 20 件)

高際良樹, 実験と計算を組み合わせた擬ギャップ系・狭ギャップ系熱電材料の研究, 日本物理学会年次大会, 2017年3月19日, 大阪大学(大阪府, 豊中市) [招待講演]

高際良樹, 準結晶および関連結晶の熱電物性, 第10回東北大学多元物質科学研究所新機能無機物質探索研究センターシンポジウム, 2017年2月10日, 東北大学(宮城県, 仙台市) [招待講演]

R. Maeda, Y. Takagiwa, I. Kanazawa, K. Kimura, S. Ohhashi, and A. P. Tsai, The 13th International Conference on Quasicrystals, 2016年9月19日~22日, Kathmandu (Nepal) [ポスター発表]

前田諒太, 高際良樹, 金沢育三, 木村薫, 大橋諭, 蔡安邦, AlCuFe 準結晶の熱電特性: Feサイトの Au, Pt 置換効果, 日本物理学会秋季大会, 2016年9月14日, 金沢大学(石川県, 金沢市) [口頭発表]

高際良樹, 13族-遷移金属からなる金属間化合物の熱電特性, 第13回日本熱電学会学術講演会, 2016年9月7日, 東京理科大学(東京都, 葛飾区) [招待講演]

Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto, and Y. Shinohara, Synthesis and measurement of ubiquitous bulk thermoelectric materials, 2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, Orlando (United States), 2016年8月16日 [口頭発表]

佐藤直大, 大内秀恭, 高際良樹, 木村薫, 鉄-ゲルマニウム系チムニ-ラダー化合物の

熱電特性, 日本金属学会春期講演大会, 東 2016 年 3 月 24 日, 東京理科大学 (東京都, 葛飾区) [口頭発表]

石川明日香, 高際良樹, 田村隆治, Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶の熱電物性, 日本金属学会春期講演大会, 2016 年 3 月 24 日, 東京理科大学 (東京都, 葛飾区) [口頭発表]

高際良樹, 廣戸孝信, 木村薫, 澤間圭吾, 石川明日香, 田村隆治, Au-Al-RE (RE: Tb, Tm, Gd) 準結晶・近似結晶の熱電特性, 日本物理学会年次大会, 2016 年 3 月 22 日, 東北学院大学 (宮城県, 仙台市) [口頭発表]

Y. Takagiwa, Y. Sato, I. Kanazawa, K. Kimura, Y. Isoda, and Y. Shinohara Thermoelectric properties of Zintl compounds: $\text{Eu}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ and $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, 2015 International Conference on Eco-Materials, 2015 年 11 月 9 日, Tainan (Taiwan), [口頭発表]

高際良樹, Yanzhong Pei, Heng Wang, Gregory Pomrehn, G. Jeffrey Snyder, バンドエンジニアリングによる鉛カルコゲナイド熱電材料の性能向上, 日本物理学会秋季大会, 2015 年 9 月 17 日, 関西大学(大阪府, 吹田市) [口頭発表]

佐藤直大, 大内秀恭, 高際良樹, 桑原彰秀, 内田紀行, 木村薫, チムニラダー型化合物 TE_7 (T = Ru, Fe, E = Al, Ga, Ge) の熱電物性, 日本物理学会秋季大会, 2015 年 9 月 17 日, 関西大学(大阪府, 吹田市) [口頭発表]

高際良樹, 歌田翔真, 金沢育三, 木村薫, MoSi_2 型狭バンドギャップ金属間化合物 $\text{Al}_6\text{Re}_5\text{Si}_4$ の熱電物性, 第 12 回日本熱電学会学術講演会, 2015 年 8 月 7 日, 九州大学(福岡県, 春日市) [口頭発表]

佐藤直大, 大内秀恭, 高際良樹, 桑原彰秀, 内田紀行, 木村薫, 非整合構造を有する Fe-Ge 系チムニラダー化合物の熱電特性, 第 12 回日本熱電学会学術講演会, 2015 年 8 月 7 日, 九州大学(福岡県, 春日市) [口頭発表]

高際良樹, 北原功一, 木村薫, 13 族-遷移金属からなる金属間化合物の熱電特性, 日本物理学会年次大会, 2015 年 3 月 22 日, 早稲田大学(東京都, 新宿区) [口頭発表]

佐藤好貴, 齋藤清生, 金沢育三, 高際良樹, 木村薫, Sb 系 Zintl 化合物 EuZn_2Sb_2 の熱電特性, 日本金属学会春期講演大会, 2015 年 3 月 19 日, 東京大学(東京都, 目黒区) [口頭発表]

Y. Takagiwa, Thermoelectric properties of narrow band gap compounds: experimental and theoretical studies, 2015 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA2015), 2015 年 2 月 9 日, Taipei (Taiwan) [招待講演]

高際良樹, 吉田拓也, 木村薫, Ti-Ru-B 系近似結晶の関連物質 $\text{Ti}_{10}\text{Ru}_{19}\text{B}_8$ 及び $\text{Ti}_9\text{TM}_2\text{Ru}_{18}\text{B}_8$ (TM: Cr-Cu) の熱電特性, 日本物理学会秋季大会, 2014 年 9 月 8 日, 中部大学(愛知県, 春日井市) [口頭発表]

D. Yanagihara, S. Ueda, T. Yoshida, Y. Miyazaki, Y. Takagiwa, and K. Kimura,

Thermoelectric properties of $(\alpha, \delta, \zeta)\text{BTiRu}$ approximant crystals of quasicrystal and $\text{Ti}_{10}\text{Ru}_{19}\text{B}_8$ compound, The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 2014 年 9 月 2-4 日, Honolulu (United States) [ポスター発表]

Y. Takagiwa, E. Imai, T. Yoshida, D. Yanagihara, I. Kanazawa, and K. Kimura, Thermoelectric properties of complex structure borides: Cu-doped β -boron and ternary $\text{Ti}_{10}\text{Ru}_{19}\text{B}_8$ compounds, International Conference on Thermoelectrics 2014, 2014 年 7 月 7-8 日, Nashville (United States) [ポスター発表]

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/TAKAGIWA_Yoshiki-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高際 良樹 (TAKAGIWA YOSHIKI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・

エネルギー・環境材料研究拠点・

主任研究員

研究者番号: 90549594