

令和 2 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14922

研究課題名(和文)有限温度効果を考慮した新しい熱電理論の構築と環境低負荷型熱電材料の創成

研究課題名(英文)Thermoelectric calculation at finite temperature: towards environmentally benign thermoelectric materials

研究代表者

平山 尚美(Hirayama, Naomi)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号：70581750

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)：無機材料(Mg<sub>2</sub>SiとLaOBiS<sub>2</sub>型層状物質)と有機材料(カーボンナノチューブ; CNT)を扱った。まず、Mg<sub>2</sub>Si系、LaOBiS<sub>2</sub>系物質における不純物添加による電気的特性の制御の困難さの理由を、電子状態計算から明らかにした。また、Mg<sub>2</sub>Siのp形ドーパントを提案したほか、格子定数変化をもたらすキャリア輸送特性の変化から、不純物原子による化学圧力の利用が新しい開発戦略になり得ることを示した。さらに、CNTの空孔欠陥の分布が熱電物性に及ぼす影響を調査し、さらなる熱電性能向上の可能性を示した。有限温度での原子変位を考慮した計算からは、室温におけるホイスラー合金のハーフメタル性の消失を再現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、エネルギー資源の枯渇と環境汚染の問題が加速するなか、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換技術の本格的な普及が望まれる。しかし、既存の主要な熱電材料の多くは、毒性や資源希少性の問題があり、実用化には限界があった。本研究では、環境低負荷型熱電材料の性能向上にむけて、第一原理計算に基づく材料設計指針の提案を行った。キャリア密度制御のため、安定な不純物ドーピングを実現する方法を検討したほか、結晶の構造特性が熱電性能に及ぼす影響を、電子状態計算に基づき考察した。本研究から得られた知見は、熱電材料の高性能化にむけた重要な示唆を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：First, we theoretically investigated Mg<sub>2</sub>Si with various p-type dopants and found that they exhibit comparable formation energies for different impurity sites, which may explain the experimental instability of their p-type conductivity. Furthermore, our calculation predicted new acceptors (Cl and F). We also revealed that the enhancement of power factor by increasing the lattice constant originates from a larger effective mass of bottom conduction bands. Next, we investigated the fluorine doping in LaOBiS<sub>2</sub>-type layered compounds and found that the structural phase is closely related to the doping monoclinic distortion of the mother compound decreases the capability of Fluorine doping.

Finally, our analysis of semiconducting carbon nanotubes showed that their thermoelectric performance depends on the distribution of vacancies, which suggests the possibility of thermoelectric performance improvement by controlling the structural properties including defects.

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理計算 熱電材料 シリサイド 不純物効果 熱電輸送現象

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー資源枯渇および環境汚染の問題が世界規模で加速するなか、廃熱を利用して発電する熱電変換技術の本格的な導入が望まれる。しかし、既存の主要な熱電材料は、Bi や Te, Pb など重金属を含み、毒性や資源の希少性のため実用面での問題があった。RoHS 指令(2006 年)、REACH 規則(2007 年)以降、厳しさを増す環境規制に対応し、資源やコストでも優れた熱電材料の開発が喫緊の課題であり、環境低負荷な材料の開発が精力的に進められている。しかし、発電性能の低さがしばしば実用化の壁となっており、キャリアとフォノンの物性理解に基づくボトムアップ型の材料設計が強く求められる。

### 2. 研究の目的

(1) 環境低負荷かつ高効率な熱電材料の開発を目指して、無機材料としてはシリサイド材料の  $Mg_2Si$  と層状化合物の  $LaOBiS_2$  系物質、有機材料としてはカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、電子状態およびキャリア輸送特性の制御による材料設計指針を提案する。

(2) 現実的な材料設計指針を与える理論的枠組みを構築するため、有限温度効果を取り入れた電子状態および熱電物性の計算を行う。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究で扱う無機材料 ( $Mg_2Si$ ,  $LaOBiS_2$  型層状化合物) の電気的物性の制御には、不純物ドーピング法が広く用いられる。結晶の電子状態やキャリア輸送には、不純物ドーピングによる格子定数や原子位置の変化が影響し得るため、最大 100 個程度の原子を含むスーパーセル構造の構造緩和計算を行い、不純物ドーピング系の安定構造を求めた。この計算には、擬ポテンシャル法による第一原理計算を用いた。一方、構造が決定している系については、全電子法である FLAPW 法 (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave method) を用い、より正確な電子状態を求めた。FLAPW 法に基づく電子状態計算コード ABCAP (All electron Band structure Calculation Package)<sup>①</sup> の開発者である浜田典昭 氏との共同研究により、得られた電子状態からバンド毎の有効質量や、熱電係数 (電気伝導率  $\sigma$  とゼーベック係数  $S$ ) を求めた。

(2) 有限温度効果を考慮するため、グリーン関数法 (KKR 法) による電子状態計算と、線形応答理論に基づくキャリア輸送計算を行った。CPA 法 (Coherent Potential Approximation) により、ランダムに分布する不純物原子や格子欠陥を含む系に対し、 $\sigma$  や  $S$  を求めることができる。また、格子点上の原子の熱ゆらぎも結晶格子の不規則性の一種として扱うことで、これによるキャリアの散乱の効果を考慮することができる<sup>②</sup>。本研究では、スーパーセル法によるフォノン計算 (the real-space finite-displacement method) の結果から、有限温度における原子位置のゆらぎを与えた。

### 4. 研究成果

(1) 第一原理計算に基づく材料設計指針の取得

・ マグネシウムシリサイド ( $Mg_2Si$ )

$Mg_2Si$  はもともと N 形伝導性をもち、不純物ドーピングによる電気的特性の制御も N 形について行うことが多い。一方、安定な P 形伝導性を得ることが困難である。そこで、複数の不純物元素 (Ag, Li, Na, K, B, Ga, S, Se, F, Cl) について、これらを含む系の構造緩和計算を行い、構造安定性を調査した。その結果、ほとんどの P 形不純物が、異なるサイトを同程度の形成エネルギーで占有し、その結果、電子とホールを両方を放出することが分かった。このことが、格子欠陥によるキャリア密度変化とともに、P 形伝導性の不安定さの一因となることが示唆された。また、F と Cl は、元素置換ではなく格子間侵入で安定化してホールを供給する、interstitial 型のアクセプターであることが示された。

さらに、新しい性能向上の手法として、不純物原子の存在による化学圧力効果を研究した。図 1 に示すように、安定構造の格子定数 ( $a=6.26 \text{ \AA}$ ) を増加させると、3%増加時 ( $a=6.4478 \text{ \AA}$ ) に N 形  $Mg_2Si$  の出力因子は最大 2 倍になる。本研究ではこの圧力効果のメカニズムを電子バンドの有効質量から説明し、これを実現する方法として、不純物による化学圧力の利用を提案した。

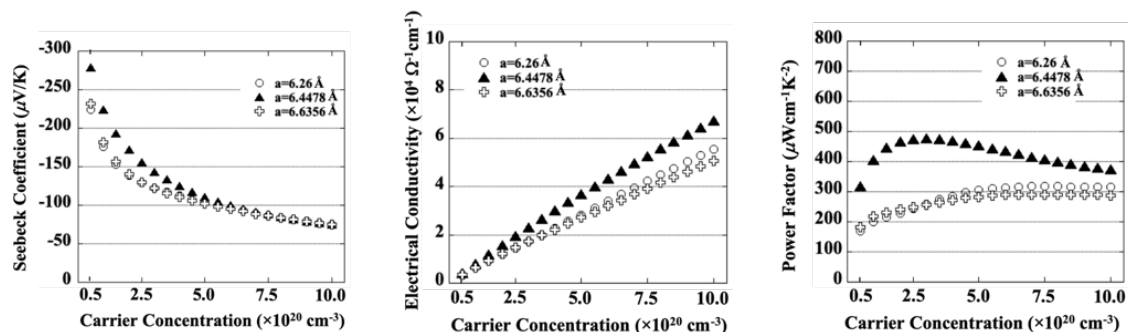


図 1. 600 K における  $Mg_2Si$  の熱電物性の格子定数( $a$ )依存性

・ LaOBiS<sub>2</sub> 型層状化合物

LaOBiS<sub>2</sub>は、図2(a)に示すようなLaOブロック層とBiS<sub>2</sub>伝導層からなる層状化合物であり、低い熱伝導率を示すことから熱電発電への応用が期待される。さらに、BiをSbに、SをSeに置換した系(LaOSbSe<sub>2</sub>)は、理論研究<sup>③</sup>により、LaOBiS<sub>2</sub>を超える高効率熱電材料になると予想されている。しかし、LaOBiS<sub>2</sub>のキャリア密度はFドーピングにより容易に変えられるのに対し、LaOSbSe<sub>2</sub>ではF添加時に電気的特性が変化せず、熱電性能の向上が困難である。そこで、本研究では、LaOSbSe<sub>2</sub>へのFドーピングし難さの原因を考察した。上記2つの系に加えてNdOBiS<sub>2</sub>、LaOBiS<sub>2</sub>も調査した結果、Fドーピング時の形成エネルギーは、小さい順にLaOBiS<sub>2</sub>< NdOBiS<sub>2</sub>< LaOBiS<sub>2</sub><LaOSbSe<sub>2</sub>となった。また、LaOSbSe<sub>2</sub>の形成エネルギーには構造特性が影響する。これらの物質はmonoclinic構造をもつが、LaOSbSe<sub>2</sub>が最もmonoclinic歪が大きい。一方、Fドーピングにより系はtetragonal構造に近づく。図2(b)から分かるように、undoped状態からtetragonal構造を仮定した場合は、LaOSbSe<sub>2</sub>の形成エネルギーはLaOBiS<sub>2</sub>と同程度に小さいが、monoclinic歪みを考慮すると、形成エネルギーが大幅に増加する。以上より、monoclinic歪みがLaOSbSe<sub>2</sub>へのFドーピングし難さに影響することが分かった。

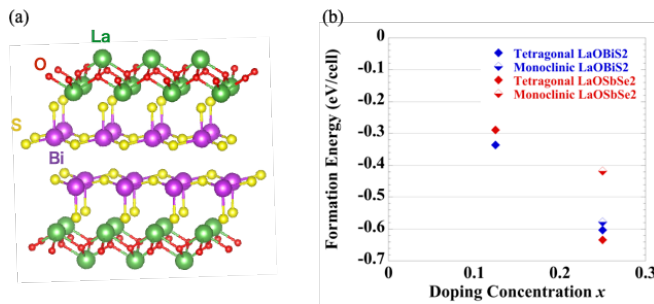


図 2. (a) LaOBiS<sub>2</sub> 型層状化合物の構造と、(b) LaOBiS<sub>2</sub>、LaOSbSe<sub>2</sub> の Fドーピング時の形成エネルギー

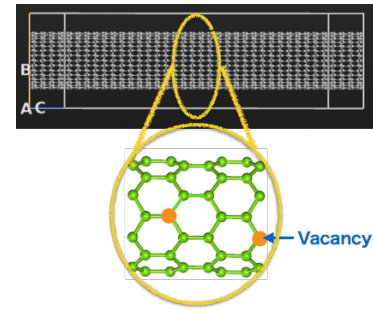


図 3. 2つの空孔を含むCNTの模式図

・ カーボンナノチューブ ((13,0)-CNT)

本研究では、室温付近での熱電発電に適したフレキシブルな有機熱電材料の開発を目指し、CNTに着目した。CNTは優れた熱電材料として注目されており、空孔欠陥を金属原子で修復する事でさらなる熱電性能の向上が期待される。そこで、図3のように2つの空孔欠陥を含むCNTの熱電特性に対し、空孔分布が及ぼす影響を調査した。その結果、Sはほとんど空孔分布によらない一方で、σは大きく変化することが分かった。本研究から、CNTの熱電性能を低下させる構造の特徴が得られ、欠陥制御による性能向上の可能性が示唆された。

(2) KKR-CPA法に基づく有限温度計算

フルホイイスラー材料であるCo<sub>2</sub>MnSiに対し、有限温度の電子状態計算を行った。図4(a)のようなフォノン計算の結果から、図4(b)に示す各原子の変位の温度依存性が得られる。CPA法により、この原子位置のずれを結晶の不規則性として電子状態計算に取り入れると、図4(c),(d)のような、有限温度における電子状態が得られる。

図4(d)より、室温ではハーフメタル性がほぼ失われることが示され、実験の傾向を再現した。また、この電子状態をもとに、線形応答理論に基づく熱電計算を実行すれば、有限温度効果を考慮した輸送係数が求められる。しかし、現在のプログラムは、図(d)のようにバンドギャップがある系について正しい結果を与えることができず、今後、プログラムの改良が必要である。

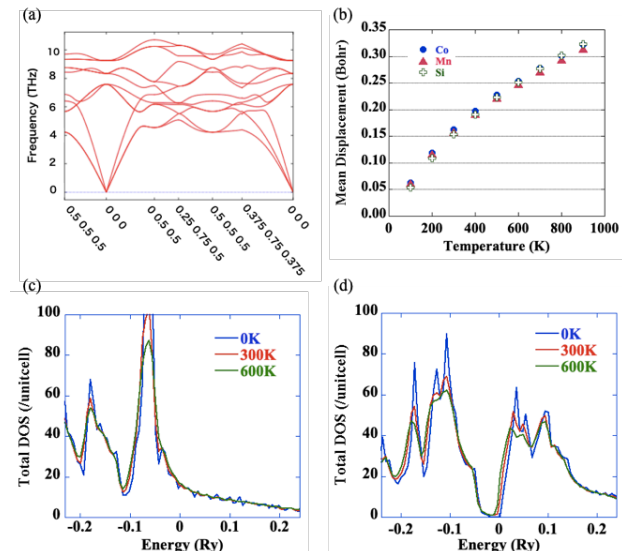


図 4. Co<sub>2</sub>MnSi の(a)フォノン状態と、これを基に得られた(b)構成原子の変位の温度依存性およびCPAによる(c)up spinと(d)down spinの状態密度

<引用文献>

- ① 浜田典昭, 計算機マテリアルデザイン入門, 第7章 (大阪大学出版会, 2005).
- ② S. Kou and H. Akai, First-principles calculation of transition-metal Seebeck coefficients, Solid State Communications **276**, 2018, 1-4.
- ③ M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, Prediction of the High Thermoelectric Performance of Pnictogen Dichalcogenide Layered Compounds with Quasi-One-Dimensional Gapped Dirac-like Band Dispersion, Phys. Rev. Appl. **8**, 2017, 064020.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>N. Hirayama, Y. Imai, and N. Hamada  | 4. 巻<br>127                 |
| 2. 論文標題<br>Conduction band engineering of Mg <sub>2</sub> Si by isotropic strain for enhancement of thermoelectric performance: a first-principles study | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Applied Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>205107 (1-11) |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br><a href="https://doi.org/10.1063/5.0001857">https://doi.org/10.1063/5.0001857</a>  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Y. Imai, N. Hirayama, A. Yamamoto, and K. Takarabe   | 4. 巻<br>59                  |
| 2. 論文標題<br>Change of the band structure of Mg <sub>2</sub> Si induced by interstitial doping with nonmetallic elements                                   | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics  | 6. 最初と最後の頁<br>SFFC04 (1-12) |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br><a href="https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab6567">https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab6567</a>                              | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>N. Hirayama, M. Ochi, and K. Kuroki  | 4. 巻<br>100                 |
| 2. 論文標題<br>Theoretical study of fluorine doping in layered LaOBiS <sub>2</sub> -type compounds   | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review B  | 6. 最初と最後の頁<br>125201 (1-8)  |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br><a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.125201">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.125201</a>                        | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Hirayama Naomi, Iida Tsutomu, Sakamoto Mariko, Nishio Keishi, Hamada Noriaki   | 4. 巻<br>20                  |
| 2. 論文標題<br>Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg <sub>2</sub> Si: a theoretical study                              | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>Science and Technology of Advanced Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>160 ~ 172     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1080/14686996.2019.1580537  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>-                   |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>N. Hirayama, T. Iida, K. Nishio, Y. Kogo, K. Takarabe, and N. Hamada                       | 4. 巻<br>57                |
| 2. 論文標題<br>Influence of native defects on structural and electronic properties of magnesium silicide | 5. 発行年<br>2017年           |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics  | 6. 最初と最後の頁<br>05DC05-1,10 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.7567/JJAP.56.05DC05   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                 |

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>N. Hirayama and H. Akai   |
| 2. 発表標題<br>Effects of Electron-phonon Scattering on Temperature Dependence of Half-metallicity of Co <sub>2</sub> MnSi |
| 3. 学会等名<br>Materials Research Meeting 2019   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>N. Hirayama, Y. Imai, and N. Hamada   |
| 2. 発表標題<br>Enhancement of Thermoelectric Performance of N-type Mg <sub>2</sub> Si by Chemical Pressure of Impurity Dopants |
| 3. 学会等名<br>17th European Conference on Thermoelectrics   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>平山 尚美   |
| 2. 発表標題<br>第一原理計算によるLa <sub>0</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>2</sub> およびLa <sub>0</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> におけるフッ素ドーピングと結晶構造の関係 |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会2018年秋季大会   |
| 4. 発表年<br>2018年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>平山 尚美   |
| 2. 発表標題<br>第一原理計算によるLaOBiS2およびLaOSbSe2におけるフッ素ドーピングと結晶構造の関係 |
| 3. 学会等名<br>第15回日本熱電学会学術講演会                                 |
| 4. 発表年<br>2018年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Naomi Hirayama   |
| 2. 発表標題<br>Theoretical Study on the Fluorine Doping for Layered Thermoelectric Materials with LaOBiS2-type Structures |
| 3. 学会等名<br>XVI INTERSTATE CONFERENCE Thermoelectrics and their applications 2018 (ISCTA 2018) (国際学会)                  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

〔図書〕 計1件

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>R. Funahashi et al.  | 4. 発行年<br>2020年 |
| 2. 出版社<br>Elsevier   | 5. 総ページ数<br>-   |
| 3. 書名<br>Thermoelectric Energy Conversion -Theory, New Phenomena, Materials Design, Modules, and Applications- |                 |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|                           |                       |    |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|