

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20486

研究課題名（和文）ブロッホ軌道エンジニアリングとハイエントロピー化による高性能熱電材料の創製

研究課題名（英文）Bloch orbital engineering and high-entropy alloying for high performance thermoelectric materials design

研究代表者

岩崎 祐昂（IWASAKI, Yutaka）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・ナノアーキテクトニクス材料研究センター・研究員

研究者番号：20964232

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：中低温廃熱回収用熱電発電デバイスへの応用を見据えて、熱・化学的安定性が高く、機械特性に優れた熱電材料を作製するために、第一原理計算を用いた軌道解析に基づいて熱電材料に適したバンド構造を有する合金系材料を探索した。その結果、チムニーラダー構造を有するRu(Al,Si) で無次元性能指数は973Kで0.5を示した。また、鉄を含む不規則構造合金であり、欠陥を多く含む構造によって競合となる鉄系ホイスラー合金よりも低い熱伝導率を実現した。また、ニッケルを含む合金においても、鉄系ホイスラー合金に匹敵する高い出力因子を示す材料の作成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、実用化に資する熱電材料の候補物質を見つけることができた。特に今回合成したチムニーラダー相Ru(Al,Si) は、類似構造をもつ物質群においてn型で高性能が得られた報告が少ない材料系であるが、その中でも熱電材料にとって好適な低い熱伝導率と高い出力因子し、高い無次元性能指数を実現することができた。

研究成果の概要（英文）：In order to synthesize thermoelectric materials with high thermal and chemical stability and excellent mechanical properties for use in thermoelectric power generation devices for medium- and low-temperature waste heat recovery, we searched for alloy-based materials with a suitable band structure for thermoelectric materials based on orbital analysis using first principles calculations. As a result, a dimensionless figure of merit of 0.5 was obtained at 973 K for Ru(Al,Si) with a chimney ladder phase. The second was an iron-based alloy with an irregular structure that achieved lower thermal conductivity than the competing iron-based Heusler alloy due to its defect-rich structure. The other is a nickel-based alloy that exhibits a high power factor comparable to that of iron-based Heusler alloys.

研究分野：材料科学

キーワード：熱電材料 金属間化合物 ホイスラー合金 第一原理計算

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電材料は、熱と電気の相互変換が可能な機能性材料であり、体温や電子機器から生じる微小な熱、工場・自動車から生じる中高温度領域の廃熱を利用して発電できるため、持続可能な社会の実現に大きく貢献する発電方法として注目を集めている。熱電材料の性能は無次元性能指数 $zT = S^2 T (\kappa_{el} + \kappa_{lat})^{-1}$ で評価され、この値が大きいほど変換効率が高い。ここで、 S は Seebeck 係数、 κ は電気伝導率、 κ_{el} は電子熱伝導率、 κ_{lat} は格子熱伝導率、 T は試料の平均絶対温度を表す。分子の S^2 はパワーファクター(PF)と呼ばれ、その物質の生み出す電力量を表す。大きな PF を示す材料の条件として、狭ギャップ半導体であること、バンド端の縮退数 N_{ν} の多いマルチバレー構造をもつこと(PF $\propto N_{\nu}$)、等が挙げられてきた。研究代表者は、これまでにアルミニウム(Al)と遷移金属(TM)からなる準結晶とその類似構造を持つ関連物質である近似結晶を熱電材料として応用する研究を進めてきた。これらの材料は複雑な構造に起因して本質的に低い κ_{lat} を持つ。しかし、半導体の準結晶・近似結晶は 2019 年までは存在せず、PF (特に S) が小さいことが問題であった。研究代表者は第一原理計算が適用できる近似結晶を対象に半導体近似結晶の創製を狙った。具体的には、ギャップの閉じた半金属的なバンド構造を持つ Al-Ir 系近似結晶に注目し、価電子帯上端と伝導帯下端のプロッホ軌道を可視化することでギャップを広げる指針を得て、Al-Si-Ru 系で世界初となる半導体近似結晶を創製した。また、キャリア密度を p , n 型共に最適化することで、 $zT = 0.2$ を 400-500 K で達成した。これは、Al-Si-Ru 系半導体近似結晶が低温廃熱回収用の熱電材料として有望であることを示唆する結果となった。この結果から着想を得て「複雑なバンドを持つ近似結晶のプロッホ軌道を解析し、半導体近似結晶の創製に成功した手法(プロッホ軌道エンジニアリングと称する)に基づいて、劇的に変化した電子構造と複雑組成を持った多元素系の新奇熱電材料を創製し、巨大な PF と低い κ_{lat} を達成することはできるか」を本研究課題として位置付けた。

2. 研究の目的

プロッホ軌道エンジニアリングに基づいて既存の金属間化合物から派生した多元系新奇材料を創製し、熱電特性の大幅な向上を狙う。

3. 研究の方法

プロッホ軌道エンジニアリングによる金属間化合物熱電材料の高性能化を検証するための試金石として、フルホイスラー合金、チムニーラダー合金、近似結晶などの金属間化合物に注目して研究を行った。これらのバンド構造と軌道を解析し、熱電材料に好適な電子構造にするための添加元素を考察し、それに基づいて実際に合成・物性測定を行った。

4. 研究成果

(1)新規チムニーラダー相 $Ru(Al, Si)$ を合成し、その熱電物性が 973K で $zT=0.5$ と高い値を示すことを見出した。チムニーラダー型化合物 MX (M : 遷移金属、 X : 13 - 14 族元素、 $1.5 < x < 2$) は、 $MnSi$ ($x=1.73$) や、 $FeGe$ ($x=1.52$) 等で高い zT を示すことが報告されている。チムニーラダー型化合物の結晶構造は、 M のチムニー(煙突)型副格子と X のラダー(梯子)型副格子から構成される複合結晶である。ここで、 M と X の組成比 x が無理数の物質は非整合複合結晶と呼ばれ、低い格子熱伝導率 κ_{lat} を示す。一方で x が単純な有理数をとる整合複合結晶の場合は、非整合複合結晶と比較して高い κ_{lat} を示す。 κ_{lat} の大小の差異が整合-非整合のそれに起因するかは自明ではない。最近、我々は $Ru-Al-Si$ 系の状態図を探索する過程で、チムニーラダー型化合物 $RuSi_{1.5}$ に Al が 20at.% 以上固溶し、 κ_{lat} が系統的に変化することを見出した。(図1) Al と Si の原子質量はほぼ同じであり、質量差に起因する κ_{lat} の低減は小さいと予想されるため、 $Ru(Al, Si)$ は整合-非整合の違いが κ_{lat} に与える影響を調べる上で良い試金石となり得る。そこで、Al の固溶濃度を系統的に変えて作製した $Ru(Al, Si)$ の熱電特性を明らかにした。Al が含まれていない $RuSi_{1.5}$ における室温の κ_{lat} は $4.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。一方で、 $x = 0.1$ の試料は室温で $\kappa_{lat} = 2.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と、平均原子量の変化率が 1% 未満であるにもかかわらず 53% も κ_{lat} を低減させることに成功した。 $x > 0.1$ においても κ_{lat} は概ね $\sim 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を示した。また、 $RuSi_{1.5}$ は真性半

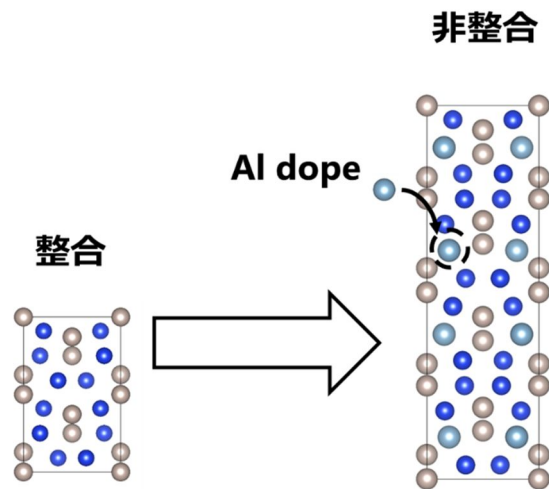


図1 チムニーラダー相 Ru_2Si_3 と非整合構造を持つ $Ru(Al, Si)$

導体的な熱電特性に起因して S_2 は低い値にとどまっていたが、 x の増加に伴って $|S|$ () は減少 (増加) し、縮退半導体的な特性になることで $(S_2)_{\max} = 1 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と $zT_{\max} = 0.49$ を 973 K で達成した。

(2) 鉄系ホイスラー合金の関連物質である、鉄を含む不規則構造合金を合成し、欠陥を多く含む構造によって母材量よりも低い熱伝導率を実現した。また、多くの欠陥を含むにも関わらず、電子構造の乱れによるゼーベック係数の減少は比較的抑えられ $100 \mu\text{V/K}$ を示した。

(3) ニッケルを含む合金において、鉄系ホイスラー合金に匹敵する高い出力因子を示す材料の作成にも成功した。また、この材料におけるゼーベック係数の挙動は従来の半金属・半導体合金系材料と異なる輸送特性を示し、この解明には緩和時間のエネルギー依存性を考慮した解析が必要であることが示唆された。

(4) Al-Pd-Co 系に存在する F 相は単位胞当たり 128 個の原子を含む近似結晶の 2 倍の超格子構造を持ち、半導体候補物質として有望であった。しかし、そのバンドギャップの形成機構は従来の金属間化合物半導体の電子則である $18-n$ 則や $5t+4c-b$ 則では説明できなかった。そのため、バンドギャップの形成機構を明らかにするために、第一原理計算により電子状態の解析を試みた。第一原理計算によって得られたバンド構造から、Al-Pd-Co 系 KGB1/1 モデル ($\text{Al}_{92}\text{Pd}_{8}\text{Co}_{28}$ per unit cell) が半導体となることが分かった。この半導体的な電子構造の起源を調べるために、最局在ワニエ関数によるモデルを構築したところ、遷移金属クラスター間に共有結合が存在することが分かった。結合軌道の中には従来の $1/0$ 近似結晶で確認されている従来の 2 中心結合だけでなく、金属間化合物としてはユニークな 3 中心結合が存在することが分かった (図 2)。この結果は、従来の Al 系近似結晶やそれに関連する金属間化合物半導体の電子状態を説明する $5t+4c-b$ 則の例外となる重要な結果である。

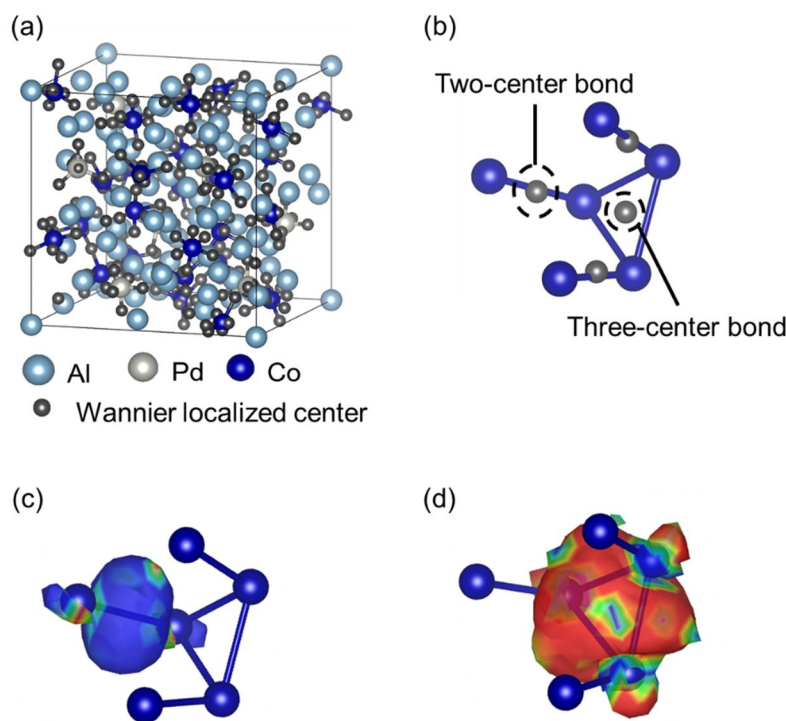


図 2 Al-Pd-Co 系 F 相の (a) 結晶構造とワニエ中心座標、(b) 原子間に局在したワニエ中心座標、(c) 二中心結合軌道、(d) 三中心結合軌道

参考文献

- J.O. Sofo et al., Phys. Rev. B. 49 4565-4570 (1994).
- Y. Pei et al., Nature. 473 66-69 (2011).
- Y. Iwasaki et al., Phys. Rev. Mater. 3 061601(R) (2019).
- Y. Iwasaki et al., Phys. Rev. Mater. 5 125401 (2021).
- Y. Iwasaki et al., J. Phys. Chem. C 127 20945-20950 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iwasaki Yutaka, Kimura Kaoru, Kitahara Koichi	4. 巻 127
2. 論文標題 Three-Center Bonds in an Al-Pd-Co Quasicrystalline Approximant: Wannier Function-Based Chemical Bonding Analysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20945 ~ 20950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c05477	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Takagiwa Yoshiki, Iwasaki Yutaka	4. 巻 6
2. 論文標題 Effect of Off-Stoichiometry and Point Defects on Thermoelectric Properties of a W-Substituted Fe ₂ VAl Heusler Compound	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 8256 ~ 8265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c01370	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 岩崎 祐昂 木村薫
2. 発表標題 半導体近似結晶の輸送特性解析
3. 学会等名 第20回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩崎 祐昂
2. 発表標題 半導体ハイパーマテリアルの熱電材料応用
3. 学会等名 SATテクノロジー・ショーケース2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩崎 祐昂, 木村 薫
2. 発表標題 半導体近似結晶の欠陥制御による $zT > 0.4$ の実現
3. 学会等名 第28回準結晶研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 IWASAKI Yutaka, Koichi Kitahara, KIMURA Kaoru
2. 発表標題 Semiconducting quasicrystal and its approximant as thermoelectric materials
3. 学会等名 International conference on complex orders in condensed matter: aperiodic order, local order, electronic order, hidden order (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 IWASAKI Yutaka, KIMURA Kaoru, Koichi Kitahara
2. 発表標題 Semiconducting quasicrystal and its approximant as thermoelectric materials
3. 学会等名 15th International Conference on Quasicrystals (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木村 薫, 岩崎 祐昂, 北原 功一, 高際 良樹, 岡田 純平, 廣戸 孝信, 湯蓋 邦夫
2. 発表標題 半導体準結晶探索の現状
3. 学会等名 文部科学省科学研究費助成事業 新学術領域研究「ハイパーマテリアル」第8回領域会議 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣戸 孝信, 岩崎 祐昂, 高際 良樹, 木村 薫
2. 発表標題 Thermoelectric properties of Au - (Al, Ga, In) - Gd Tsai-type approximants
3. 学会等名 Aperiodic 2022 (10th International Conference on Aperiodic Crystals) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎 祐昂, 北原功一, 木村 薫, 高際 良樹
2. 発表標題 チムニラダー型化合物Ru(Al,Si) の熱電特性
3. 学会等名 第19回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村 薫, 桂 ゆかり, 北原 功一, 廣戸 孝信, 岡田 純平, 岩崎 祐昂, 高際 良樹
2. 発表標題 Search for Semiconducting Quasicrystal
3. 学会等名 21st International Symposium on Boron, Borides and related materials (ISBB2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎 祐昂
2. 発表標題 ブロッホ軌道エンジニアリングに基づいた高性能熱電材料設計
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永井佑紀, 岩崎 祐昂, 北原功一, 木村 薫, 志賀基之
2. 発表標題 準結晶・近似結晶における異常高温比熱解明への試み:機械学習 分子動力学シミュレーションからのアプローチ
3. 学会等名 第9回ハイパーマテリアル領域会議 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瓜生 寛堂, 山田 庸公, 北原 功一, シン アロク, 岩崎 祐昂, 木村 薫, 宮尾 直哉, 石川 明日香, 田村 隆治, Chang Liu, 吉田 亮
2. 発表標題 多相粉末X線回折図から準結晶相を同定する機械学習モデル
3. 学会等名 新学術領域研究「ハイパーマテリアル」第9回領域会議 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎 祐昂, 宮崎謙, 高際 良樹, 北原功一, 瓜生寛堂, 山田庸公, 木村 薫
2. 発表標題 Al-Si-Ru系熱電材料の探索
3. 学会等名 第9回ハイパーマテリアル領域会議 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------