

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24681021

研究課題名(和文) ナノスケール熱電変換のボトムアップ的シミュレーション

研究課題名(英文) Bottom-up simulation on nanoscale thermoelectric conversion

研究代表者

山本 貴博 (Yamamoto, Takahiro)

東京理科大学・工学部・講師

研究者番号：30408695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ材料の熱電変換物性を高精度に予測するシミュレーターを開発した。さらに、入力ファイル作成やシミュレーション結果の可視化を支援するGUIの開発し、一般公開した。これを用いることで、計算科学の専門家でなくても、ナノ材料の熱電物性をシミュレーションし、熱電物質開発の指針を得ることができる。実際、今回開発したシミュレータを用いて、カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性を明らかとし、国内の実験グループと共同で、世界初となるオールカーボンナノチューブ・フレキシブル熱電素子の開発に成功した。また、本シミュレータを用いて各種ナノ材料の熱電物性予測を行い、多くの成果を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the new simulator for nanoscale thermoelectric conversion. Moreover, we have developed GUI for supporting the creation of input files and visualization of output data. The simulator has been opened to the public. Using the simulator, the user can easily perform the simulation on thermoelectric exchange of nanoscale materials and can obtain a guideline for designing of high-performance thermoelectric nanomaterials. In fact, we have investigated thermoelectric exchange of carbon-nanotube thin-films using the simulator. Based on the simulation results, we have succeeded to develop the carbon-nanotube-based flexible thermoelectric devices in collaboration with experimental groups. In addition, we obtained various novel thermoelectric properties of nanoscale materials, such as graphene, phosphorene, and transition metal dichalcogenides.

研究分野：物性理論, 計算物質科学

キーワード：ナノ構造科学 熱電変換 シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

(1) 国内・国外の研究動向及び位置づけ

廃熱から有用な電気エネルギーを回収する熱電材料の開発は、エネルギー枯渇や地球温暖化などの環境問題を克服するための重要項目として再注目されており、自然エネルギーや再生可能エネルギーの自給率向上を重視し始めた我が国にとっては、その重要性和緊急性は以前にも増して高まっていた。しかしながら研究開始当初においても現時点においても熱電材料は高価である上に変換効率が低いため、その利用範囲は極めて限定されている。また、既存の熱電材料の多くはBiやPb, Te, Seなどの重元素を含むために環境問題の観点から望ましくなく、クラーク数の大きいO, Si, Al, Fe, Ca, Mg, C等のユビキタス元素からなる環境調和型の高性能熱電材料の創製が強く望まれる。2008年にUCバークレー[Nature 451, 163 (2008)]とカルフォルニア工科大学[Nature 451, 168 (2008)]の実験グループがそれぞれ異なる工夫を行うことでSi ナノワイヤーの熱電変換効率を飛躍的に向上させたことを皮切りに、ユビキタス元素からなるナノ物質を基軸とした高性能熱電材料の探索が世界的に活気を帯び始めた。高性能熱電材料の開拓には、フォノンに対してはガラスの様に振る舞う『低い熱伝導性』と電子に対しては結晶の様に振る舞う『高い電気伝導性』を兼ね備えた PGEC (Phonon Glass & Electron Crystal) の実現が求められる。PGEC 実現のためには、量子力学の原理に基づいた原子レベルからのボトムアップ的シミュレーションによる材料設計と物性予測が強力な武器となりうる。しかしながら研究開始当初においては、ナノ物質の熱電変換に関するボトムアップ的シミュレーション研究はその技術的困難さのために進展が随分と遅れていた。PGEC の実現は材料工学のみならず物性物理学と計算科学の新たな挑戦でもあった。

(2) 本研究の着想に至った経緯

本研究プロジェクト開始前の10年間で、ナノ物質の電気伝導シミュレーションと熱伝導シミュレーションに関する研究は目覚ましい発展を遂げてきたものの、その両者が独立して発展してきた経緯もあり、電気伝導と熱伝導の交差相関現象である熱電変換(非平衡熱電相関現象)を原子レベルで解析するボトムアップ的シミュレーションの開発は随分と遅れていた。そのような中、研究代表者はナノ物質の電気伝導と熱伝導の両方の研究に従事してきた。ナノスケール電気伝導の研究では、ナノ物質の非弾性電子輸送における発熱(これも一種の非平衡熱電相関現象)に関して先駆的な仕事を行い[Phys. Rev. Lett. 95, 065501 (2005)]、一方、ナノスケール熱伝導の研究においては世界に先駆けて新規な理論解析手法を構築し[Phys. Rev. Lett. 92,

075502 (2004), Phys. Rev. Lett. 96, 255503 (2006)]、その手法に立脚した計算機シミュレータの開発を行ってきた。また、そのシミュレータを用いてナノカーボン物質の熱伝導への同位体効果を解析し、ナノカーボン物質による PGEC 実現のアイデアを提示した[Phys. Rev. Lett. 106, 215503 (2011)]。このような経緯から、ナノスケール非平衡熱電相関現象の問題に正面から取り組むことの重要性和その緊急性を痛感するようになり、これまでの研究成果を踏まえてこの問題に取り組めば、他に先駆けてこの問題に対する飛躍的進展を図りうる可能性にも気づき、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、物性物理学と計算科学の立場からこの問題に貢献すべく、ナノ物質の熱電変換を高精度に解析するシミュレータの開発と一般公開を行い、開発したシミュレータを各種ナノ物質に適用することで、バルク物質では得られないナノ物質に特有の非平衡熱電相関現象の理論予測を行う。さらに、ユビキタス元素を用いた高性能熱電変換ナノ材料の設計とデータベースの公開を行い、研究成果を広く社会に発信する。

3. 研究の方法

期間内(平成24年度~平成26年度)に以下の3つの研究項目:

【項目1】ナノ物質の熱電変換シミュレータの開発

【項目2】ナノ物質に特有の非平衡熱電相関現象の理論予測

【項目3】ユビキタス元素を基軸とした PGEC ナノ物質の理論設計とデータベースの公開

を実施した。初年度(平成24年度)には項目1と項目2を実施し、2年目以降(平成25年~26年度)に項目3を項目1, 2と並行して実施する。本研究は基本的に研究代表者1人で実施する研究であるが、シミュレータの汎用性と利便性の向上を目指し、ソフトウェア開発の専門家の協力を得てユーザーフレンドリーなソフトウェアの開発を行った。また開発したシミュレータによって得られた研究成果はWEB上に公開した。

4. 研究成果

まず、上記3項目の研究成果についての概略を記す。

項目1では、非平衡グリーン関数法と密度汎関数法に基づく熱電物性シミュレータを世界に先駆けて開発し、さらに、入力ファイル作成やシミュレーション結果の可視化を支援するグラフィカルインターフェース(GUI)を開発した。項目2では、カーボン

ナノチューブ薄膜（バッキーペーパー）の熱電物性のキャリアドープ量依存性をシミュレーションにより明らかとし、国内の実験グループと共同で、世界初となるオールカーボンナノチューブ・フレキシブル熱電素子の開発に成功し、その熱電パフォーマンスを電氣的に制御することに成功した。また、遷移金属ダイカルコゲナイド物質に円偏光した光を照射することで、無磁場でさえもネルンスト効果が起こること（バレーネルンスト効果）を発見した。項目3では、2014年に発見されたばかりのユビキタス元素からなる新物質「黒リン原子層」を伸張させることで、その熱電パワーファクターを変調させることができることを発見した。ソフトウェアおよびデータベースの公開に関しては、ホームページを一般公開することで、本研究成果の普及に務めた。以下では、バッキーペーパーとフォスフォレンの熱電物性について報告する。

(1) カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性

図1は、p型半導体カーボンナノチューブ薄膜のゼーベック係数（実験値は黒丸、第一原理シミュレーション値は実線）とパワーファクター（実験値は白丸、第一原理シミュレーション値は点線）を、電気抵抗率 ρ の関数として表したものである。シミュレーションでは、化学ポテンシャルを変化させてキャリア（ホール）数を変化させ、電気抵抗率 ρ を変化させた。一方、実験には高純度の半導体SWNTからなるカーボンナノチューブ薄膜を用い、カーボンナノチューブ薄膜を様々な分子で酸処理することでキャリア（ホール）数を変化させ、電気抵抗率 ρ を変化させた。なお、図1のシミュレーションのゼーベック係数 S とパワーファクター P および電気抵抗率 ρ の値は、実験値に一致するようにスケールしたものである。

図1から分かるように、ゼーベック係数の電気抵抗依存性 $S(\rho)$ とパワーファクターの電気抵抗率依存性 $P(\rho)$ が実験結果とシミュレーション結果が（特に低抵抗率のときに）良い一致を示すことが分かる。高抵抗側での両者

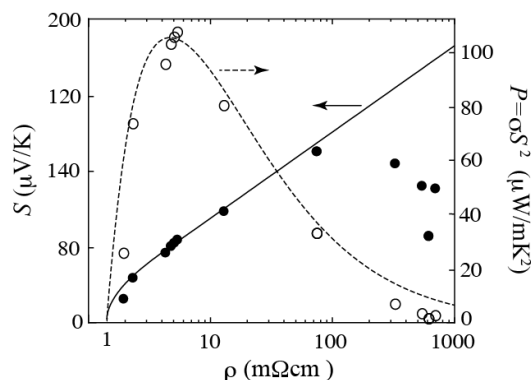


図1 カーボンナノチューブ薄膜のゼーベック係数（実験値は黒丸、シミュレーション値は実線）とパワーファクター（実験値は白丸、シミュレーション値は点線）を抵抗率の関数として表す。



図2 カーボンナノチューブ薄膜による熱電変換のデモンストレーション

の不一致は、シミュレーションで用いたモデルは半導体 SWNT 同士の接合であるのに対して、実験で用いた試料には少量の金属 SWNT が含まれているためであり、この不一致は予想通りの不一致である。

上述の両者の一致から結論づけられる重要なことは、SWNT が複雑にパーコレートした材料であるカーボンナノチューブ薄膜の熱電特性が、SWNT 同士の接触部分で本質的に決まっていることである。この結果は、SWNT 自体は熱伝導率が極めて大きいため SWNT 内部での温度勾配は極めて小さく、温度差は SWNT 間の接触部で生じ、熱起電力は主として接触部で起こることを示している。また、接触部での熱抵抗は非常に大きいため、カーボンナノチューブ薄膜の熱伝導率は小さいために、大きな無次元性能指数 ZT が期待される。例えば、カーボンナノチューブ薄膜状の SWNT の熱伝導率 $\kappa = 0.15$ W/mK（理論値）を用いると、 $ZT=0.13$ ($T=350$ K) と見積もられる。また、試料の純度等を高めることで、 $ZT=0.33$ 程度まで向上できることを試算している。

図2には、p型の半導体カーボンナノチューブ薄膜と金属カーボンナノチューブ薄膜を直列に10個つないだ熱電変換素子による発電デモンストレーションの様子を示す。この熱電変換素子の特徴的な点は、フレキシブル性を有しており「ユビキタス元素（=炭素）からなるフレキシブル熱電素子」であることである。また、図2に示したように、体温と室温の差で10mV程度の電圧が生じていることが分かる。

本研究は、シミュレーションによって設計指針を与え、それに基づき熱電デバイスの創成に成功した良い例といえるであろう。

(2) フォスフォレンの熱電物性

近年、グラフェン、六方晶窒化ホウ素、単層遷移金属ダイカルコゲナイドなどの様々な原子層材料が合成され、その特性が精力的に調べられている。とりわけ注目されているのが 2014 年に合成されたばかりの単層黒リン、いわゆるフォスフォレンである。フォスフォレンは、これまで合成された原子層材料の中で唯一、単一元素からなる直接遷移型半導体である。さらに、移動度も大きく、 $1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に達することから次世代電子デバイスへの応用が期待されている。一方、電気伝導率と熱伝導率が互いに直交する方向で大きくなるという特徴と大きなゼーベック係数を有することから、優れた熱電特性を持つことが理論的に予言されている。ユビキタかつ毒性の無いリンから構成されるフォスフォレンは、環境調和型かつフレキシブルな熱電材料として注目され始めている。

フォスフォレンを始めとする原子層材料の最大の魅力の一つは、引張りや圧縮などの力学的変形により電子状態を容易に変調できる点である。フォスフォレン本来の優れた熱電特性を、引張りや圧縮によりさらに増大させることができれば、フォスフォレンの熱電材料としての可能性が一気に広がる。本研究では、フォスフォレンのパワーファクターに関する第一原理シミュレーションを行った。その結果、フォスフォレンを 10% 引張ると、伸張り前に比べパワーファクターが 150% も増大することを見出した。以下では、このフォスフォレンの伸張り可変熱電特性について報国する。

図 3 は、伸張り前のフォスフォレンの結晶構造である。図 3 からわかるように、 y 軸方向にシワの寄ったような凹凸した形状をしている。そのため、原子一層の平面内で大きな非等方性があり、バルク材料はもちろん、他の原子層材料にも無いフォスフォレンの大きな特徴となっている。この結晶構造の非等方性が電子物性や熱物性の非等方性を生じさせる。

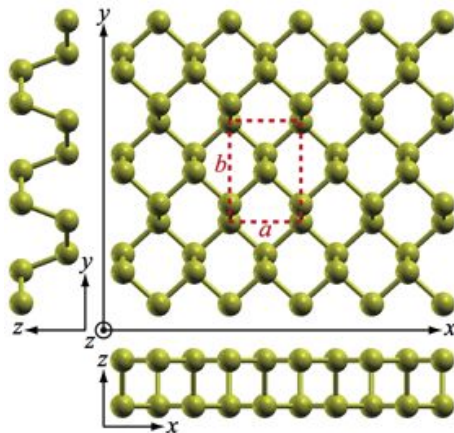


図 3 フォスフォレンの結晶構造。点線で囲まれた領域は単位胞を示している。

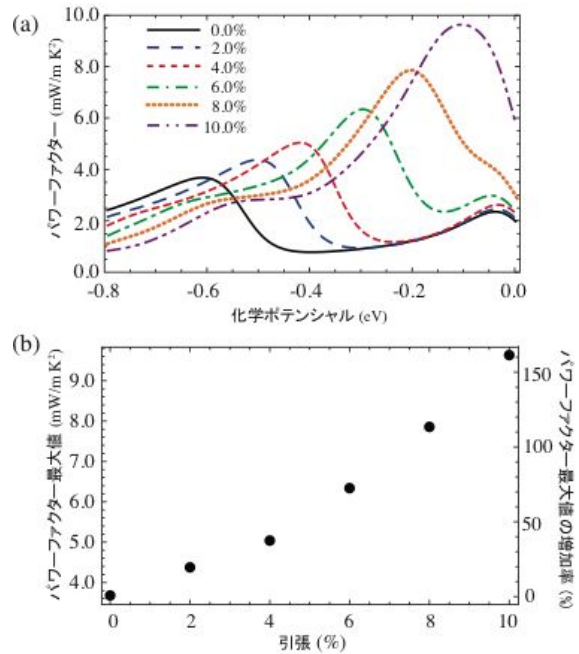


図 4 (a)引張に対するパワーファクターの変化の化学ポテンシャル依存性。(b)パワーファクターの最大値と増加率の引張依存性。

図 4 にパワーファクターのシミュレーション結果を示す。シミュレーションは、正孔ドープしたフォスフォレンを x 方向に 0%~10% 引張ったときの、 x 方向のパワーファクターについて行った。またシミュレーション結果は全て室温 (300K) に対するものである。図 4(a) から明らかなように、パワーファクターの最大値は、引張りとともに増大し、なおかつ最大パワーファクターを与える化学ポテンシャルは価電子帯トップに近づいている (横軸ゼロが価電子帯トップに対応している)。これは、引張りとともに最適ドープ量が減少することを示している。パワーファクターの変化をより定量的に見るため、引張に対するパワーファクターの最大値と増加率を図 4(b) に示す。引張り前には $3.7\text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ であったパワーファクターが、10% の引張り変形率では $10.0\text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ まで大きく増大している。これは増加率で言うと、およそ 150% にも達する。パワーファクターの $10.0\text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ という値は、カーボンナノチューブや PEDOT:PSS などの既存のフレキシブル熱電材料と比べると、実に 2 桁以上大きい。この計算結果は、引張り制御によりフォスフォレンの熱電特性が飛躍的に延びることを示しており、高性能熱電材料としての応用が期待される。

このように、フォスフォレンのような新材料の新たなナノ材料の特異な熱電物性を明らかにし、従来のバルク熱電材料では実現不可能な熱電機能をシミュレーションによって予測できたことは、本研究の重要な成果であり、特記に値する。

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 14 件)

- (1) Satoru Konabe, Takahiro Yamamoto, Significant enhancement of the thermoelectric performance of phosphorene through the application of tensile strain, Applied Physics Express, 査読有、8 巻、2015、015202(4pages)、DOI : 10.7567/APEX.8.015202
- (2) Kazuhiro Yanagi, Shouhei Kanda, Yuki Oshima, Yoshimasa Kitamura, Hideki Kawai, Takahiro Yamamoto, Taishi Takenobu, Yusuke , Nakai, Yutaka Maniwa, Tuning of the Thermoelectric Properties of One-Dimensional Material Networks by Electric Double Layer Techniques using Ionic Liquids, Nano Letters, 査読有、14 巻、2014、6437/6442、DOI : 10.1021/nl502982f
- (3) Satoru Konabe, Takahiro Yamamoto, Valley Photothermoelectric Effects in Transition Metal Dichalcogenides, Physical Review B, 査読有、90 巻、2014、075430(4pages)、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.075430>
- (4) 山本貴博、小鍋哲、グラフェンとその関連物質の熱伝導と熱電物性、Journal of the Vacuum Society of Japan, 査読有、57 巻、2014、457/460、<http://dx.doi.org/10.3131/jvsj2.57.457>
- (5) Kengo Takashima, Takahiro Yamamoto, Conductance fluctuation of edge-disordered graphene nanoribbon: Crossover from diffusive transport to Anderson localization, Appl. Phys. Lett., 査読有、104 巻、2014、93105、DOI:10.1063/1.4867473
- (6) Yusuke Nakai, Kazuya Honda, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, Teppei Kato, Takahiro Yamamoto, Yutaka Maniwa, Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film, Appl. Phys. Express, 査読有、7 巻、2014、25103、DOI:10.7567/APEX.7.025103
- (7) Derek Ashley Thomas, Takahiro Yamamoto, Tomofumi Tada, Satoshi Watanabe, Non-Equilibrium Thermal Transport Simulation of Conical Carbon Nanofibers, Transactions of the

Materials Research Society of Japan, 査読有、38 巻、2013、183、DOI: 10.14723/tmrsj.38.183

- (8) Yasuhiro Takada, Takahiro Yamamoto, Wave Packet Dynamics Simulation on Electronic Transport in Carbon Nanotubes with Randomly Distributed Impurities, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、52 巻、2013、06GD07、DOI:10.7567/JJAP.52.06GD07
- (9) Teppei Kato, Shinji Usui, Takahiro Yamamoto, Nanostructural Effects on Thermoelectric Power of Graphene Nanoribbons, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、52 巻、2013、06GD05、DOI:10.7567/JJAP.52.06GD05
- (10) T. Shiga, S. Konabe, J. Shiomi, T. Yamamoto, S. Maruyama, S. Okada, Graphene-diamond hybrid structure as spin-polarized conducting wire with thermally efficient heat sinks, Applied Physics Letters, 査読有、100 巻、2012、233101-1~4、DOI : 10.1063/1.4725485
- (11) W. Liu, K. Sasaoka, T. Yamamoto, T. Tada, S. Watanabe, Elastic Transient Energy Transport and Energy Balance in a Single-Level Quantum Dot System, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、51 巻、2012、094303-1~6、DOI : 10.1143/JJAP.51.094303
- (12) W. Liu, K. Sasaoka, T. Yamamoto, T. Tada, S. Watanabe, Inelastic Transient Electrical Currents and Phonon Heating in a Single-Level Quantum Dot System, Journal of Applied Physics, 査読有、113 巻、2013、123701-1/123701-9、DOI : 10.1143/JJAP.51.094303

他 2 件

[学会発表](計 48 件)

- (1) 林大介、中井 祐介、客野遥、柳和宏、宮田耕充、真庭豊、山本貴博、SWCNT フィルムの熱電物性：半導体型・金属型混合の効果、第 62 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/3/13、神奈川県平塚市(東海大・湘南キャンパス)
- (2) Kengo Takashima, Takahiro Yamamoto, Crossover between Localization and Delocalization in Edge-Disordered Graphene Nanoribbons, 第 48 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2015/2/21、東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール

- (3)加藤哲平、臼井信志、山本貴博、カーボンナノチューブ薄膜の熱電特性：シミュレーションとデバイス動作特性、第35回日本熱物性シンポジウム、2014/11/24、東京工業大学（大岡山キャンパス）
- (4)Kento Tada、Takahiro Yamamoto、G-mode modulation of graphene by mechanical strain、The 17th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations、2014/11/4、Seoul, Korea
- (5)Kengo Takashima、Takahiro Yamamoto、Quantum Transport in Disordered Graphene Nanoribbons with Randomly Distributed Edge Vacancies、The 17th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations、2014/11/4、Seoul, Korea
- (6)Hiromu Fujii、Kengo Takashima、Takahiro Yamamoto、Electronic Structure of Graphene Nanomeshs with Triangular Nanoholes、The 17th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations、2014/11/3、Seoul, Korea
- (7)Satoru Konabe、Takahiro Yamamoto、Anomalous Photo-thermoelectric Effects in Transition Metal Dichalcogenides、The 6th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2014)、2014/9/25、Taipei, Taiwan
- (8)Kengo Takashima、Hiromu Fujii、Takahiro Yamamoto、Computational Simulation on Coherent Electronic Transport in Edge-Disordered Graphene Nanoribbons、The 6th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2014)、2014/9/25、Taipei, Taiwan
- (9)Satoru Konabe、Takahiro Yamamoto、Photo-induced anomalous Nernst effects in transition metal dichalcogenides、第75回 応用物理学会秋季学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia、2014/9/17、北海道大学（札幌）
- (10)柳和宏、河合英輝、神田翔平、大島侑己、北村典雅、山本貴博、中井祐介、真庭豊、電気二重層キャリア注入による半導体型単層カーボンナノチューブの熱電物性の制御、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014/9/7、中部大学春日井キャンパス 愛知県春日井市
- (11)小鍋哲、山本貴博、遷移金属ダイカルコ

ゲナイドにおけるパレーネルンスト効果、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014/9/7、中部大学春日井キャンパス 愛知県春日井市

- (12)小鍋哲、山本貴博、Photo-Induced Anomalous Nernst Effects in Transition Metal Dichalcogenides、第47回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2014/9/5、名古屋大学 名古屋
- (13)山本貴博、Heat-Transport and Thermoelectric Properties of Carbon Nanotubes、第47回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2014/9/4、名古屋大学 名古屋
- (14)Tepei Kato、Shinji Usui、Takahiro Yamamoto、Seebeck coefficient of carbon-nanotube thin-films、2014/8/26、Fukuoka University, Fukuoka, Japan
- (15)Kengo Takashima、Hiromu Fujii、Takahiro Yamamoto、Edge-Vacancy Effect on Electronic Transport in Narrow Graphene Nanoribbons、IUMRS-ICA2014、2014/8/26、Fukuoka University, Fukuoka, Japan

他 33 件

〔図書〕(計 1 件)

- (1)上村洸、山本 貴博、裳華房、基礎からの量子力学、2013、388

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：黒リン単原子膜、熱電材料、及び熱電変換素子

発明者：山本 貴博

権利者：同上

種類：特許

番号：特許 2014-209402 号

出願年月日：平成 26 年 10 月 10 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ：熱電物性シミュレーションの可視化ツール QTWARE

<http://www.rs.tus.ac.jp/takahiro/QTWare.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 貴博(YAMAMOTO, Takahiro)

東京理科大学・工学部第一部教養・講師

研究者番号：30408695