

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26610101

研究課題名(和文)新しいバンド形状最適化戦略に基づく高性能・高機能熱電物質の理論設計

研究課題名(英文) Theoretical guiding principle for thermoelectrics deesigning based on a new band-shape optimization strategy

研究代表者

黒木 和彦 (Kuroki, Kazuhiko)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：10242091

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円

研究成果の概要(和文)：(1) τ -型分子性有機導体の第一原理バンド計算を行い、ゼーベック係数を計算した。その結果、実験結果をほぼ定量的に再現する結果を得た。(2) 近年、熱電物質として注目を集めるSnSeにおいて、キャリアーとして電子が入った場合には無次元性能指数が3近くなることを示した。(3) バンド形状と熱電特性の関係を一般的に調べた。理想的なプリン型バンド形状においては、大きな電力因子と小さな電子熱伝導度が組み合わさることで、現実的な格子熱伝導度を仮定したときに無次元性能指数が4程度になることを示した。(4) LaOBiS₂系において、元素置換によるバンド形状制御によって、飛躍的な性能向上を見込めることを示した。

研究成果の概要(英文)：(1) We performed a band structure calculation for τ -type molecular crystals, and calculated the Seebeck coefficient. We have succeeded in quantitatively reproducing the experimental results. (2) We performed a band structure calculation for a recently found thermoelectric material SnSe, and found that the ZT value reaches close to 3 when electrons are doped. (3) We investigated in general the relationship between the thermoelectric properties and the band shape. We have found that an ideal pudding mold type band can give rise to a ZT value of 4 when a reasonable value is assumed for the lattice thermal conductivity. (4) We studied the thermoelectric properties of LaOBiS₂ and related materials, and found that some element substitution can give rise to a strong enhancement of the power factor.

研究分野：物性理論

キーワード：熱電効果 バンド形状 物質設計

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題や環境問題に対する関心が高まるなか、ゼーベック効果に関する研究は基礎・応用の両側面からその重要度を増している。ゼーベック効果は物体に温度勾配を与えたとき、それに比例して起電力が発生する現象であり、その比例係数がゼーベック係数 S である。大きな電力を得るには大きな電気伝導率 σ が必要であり、電力因子 $PF=S^2\sigma$ は熱電特性の指標となる。さらに、温度勾配を保つためには熱伝導率 κ が低い必要もあり、 $ZT=PF/\kappa$ はしばしば熱電物質の総合性能を評価する指数として用いられる。特に温度を T とするとき、 ZT を無次元性能指数と呼び、通常 ZT が実用可能性の目安とされるが、日本熱電学会が発表したロードマップによれば、2030年には $ZT=2\sim3$ を目指すことが掲げられている。しかし、通常は大きな S と σ は両立しないため、大きな電力因子を得ることは難しい。

2. 研究の目的

申請者らは大きなゼーベック係数と大きな電気伝導度が両立し得るバンド形状として、「プリン型バンド形状」(図1)を提唱した。本申請課題では、バンド形状という観点をより広範囲に拡張した研究を行う。元素置換によるバンド形状の最適化によって、無次元性能指数 ZT が3を超える物質の理論的設計を目指す。

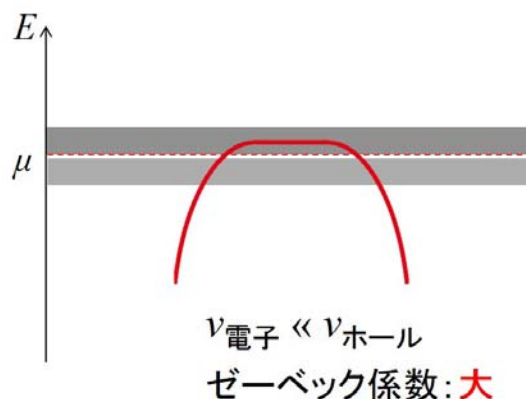


図1：プリン型バンド形状。

3. 研究の方法

物質のバンド構造を第一原理計算を用いて計算し、そのバンド構造を再現するタイトバインディングモデルを構築する。そのモデルに対してボルツマンの輸送理論を適用し、ゼーベック係数、電気伝導率、電子の熱伝導率を計算する。これをもとに電力因子を計算し、その元素置換やキャリアドーピング依存性を調べる。

4. 研究成果

(1) τ 型と呼ばれる分子性有機導体においては、大きなゼーベック効果が得られる。このゼーベック効果の起源を調べるため、第一原理バンド計算を行い、ゼーベック係数を計算した。その結果、実験結果をほぼ定量的に再現する結果を得た。上向きと下向きのプリン型バンドが小さなギャップを介して接近しているバンド構造をしているため、ゼーベック係数は特異的な温度依存性を示すが、その温度依存性が分子の形状・大きさによって変わる様子まで再現することに成功した。

(2) 熱電物質として近年注目を集めているSnSeに関する研究である。この物質は合成時に自然にホールが入ることが知られているが、人工的にホールおよび電子をドーピングできた場合の熱電特性を、第一原理計算をもとに予想した。ホールが入った場合でも無次元性能指数は2を超え、電子が入った場合には、特定の結晶軸方向に無次元性能指数が3近くなることを示した(図2)。電子状態の詳細を調べ、これらの大きな熱電性能の起源をバンド形状の観点から明らかにした。ホールが入った時には、我々が以前より提唱しているプリン型バンド形状が有効であるのに対して、電子が入った場合には、擬一次的なバンド形状が熱電効果に有利に働くことがわかった。この成果は現在、米国 Physical Review B 誌に投稿中である。

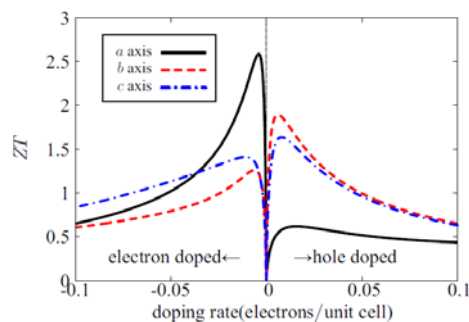


図2：キャリアをドーピングしたSnSeにおけるZTの理論計算による予想値

(3) バンド形状と熱電特性の関係を一般的に調べた。バンド端が平坦で、そこから離れると強い分散を持つプリン型バンドは、電力因子が大きいのみならず、電気伝導率と電子の熱伝導率との比を与えるヴィーデマン・フランツ則において、通常のバンド構造よりも、熱伝導を抑制する効果があることを示した。理想的なプリン型バンド形状においては、大きな電力因子と小さな電子熱伝導率が組み合わせることで、現実的な格子熱伝導度を仮定したときに無次元性能指数が4程度になることを示した(図3)。この成果は、米国 Journal of Applied Physics に掲載された。

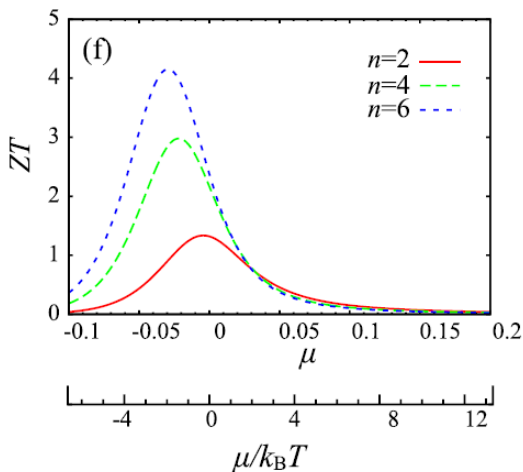


図3：バンド形状に対する ZT の化学ポテンシャル依存性の変化。 $n=2$ は通常の放物線型バンド、 n が増えるにつれて、バンド端がつぶれたバンド形状になる。

(4) 近年発見された超伝導体である LaOBiS_2 系は、超伝導体としてのみならず、熱電物質としてのポテンシャルの高さを感じさせる実験結果が得られている。我々はこの物質について第一原理バンド計算から構築したモデルを用いて、ゼーベック係数の計算を行った。その結果、実験結果をほぼ定量的に再現する結果を得た。さらに、ごく最近、元素置換によるバンド形状制御によって、飛躍的な性能向上を見込めることを示し、論文作成中である。

本科研費の最終年度後半からは JST の CREST 事業プロジェクトに採択された課題に主たる共同研究者として参画し、本科研費で得た知見を活かして、熱電物質探索に対して理論からのサポートを行っている。現在(2017年5月)、上述した電子ドーピングした SnSe , LaOBiS_2 系の元素置換を含めて、4つの熱電材料の理論予想をしている。(現時点では具体的物質名は公表できない。)

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 2 件)

① Hidetomo Usui and Kazuhiko Kuroki
Enhanced power factor and reduced Lorenz number in the Wiedemann–Franz law due to pudding mold type band structures
Journal of Applied Physics 121, 165101 (2017); doi: 10.1063/1.4981890.

② Hirohito Aizawa, Kazuhiko Kuroki, Harukazu Yoshino, George A. Mousdis, George C. Papavassiliou, and Keizo Murata, Molecular Dependence of the

Large Seebeck Effect in τ -Type Organic Conductors, Journal of the Physical Society of Japan 83, 104705 (2014)
dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.104705.

[学会発表] (計 10 件)

① H. Mori, H. Usui, M. Ochi, K. Kuroki, First-principles study on the high thermoelectric efficiency originating from “pudding-mold” bands in n- and p-type SnSe 2017年03月13日～2017年03月17日 American Physical Society March Meeting 2017 (国際学会) New Orleans, LA, USA

② H. Usui and K. Kuroki, First principles analysis of powerfactor in thermoelectric material BiCuSeO

The 35th International Conference and the 1st Asian Conference on

Thermoelectrics (国際学会) 2016年05月29日～2016年06月02日, Wuhan, China

③ 白井秀知, 黒木和彦
熱電効果におけるバンド形状とヴィーデマン・フランツ則
応用物理学会 2016 年秋季大会
2016年09月13日～2016年09月16日
朱鷺メッセ

④ 森仁志, 白井秀知, 越智正之, 黒木和彦
n 型及び p 型 SnSe のゼーベック効果の第一原理的理論解析
第十三回日本熱電学会学術講演会
2016年09月05日～2016年09月07日
東京理科大学

⑤ 森仁志, 白井秀知, 越智正之, 黒木和彦
第一原理計算による n 型及び p 型 SnSe のゼーベック効果の解析
日本物理学会 2016 年秋季大会
2016年09月13日～2016年09月16日
金沢大学

⑥ 白井秀知, 有田亮太郎, 黒木和彦
 $\text{LnOBi}(\text{S}, \text{Se})_2$ の結晶構造とバンド構造の相関関係
日本物理学会第 70 回年次大会
2015年03月21日～2015年03月24日
早稲田大学

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒木 和彦 (KUROKI, Kazuhiko)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：10242091