



東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO



銀ナノシートを有する層状化合物において超高電子移動度を実現
-室温以下で動作する新しい熱電変換素子の開発に道-

1. 発表者：

- 石渡 晋太郎 (東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 准教授)
塩見 雄毅 (東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 博士課程 3年)
李 鍾碩 (研究当時：東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 特任講師)
M. S. Bahramy (理化学研究所 創発物性科学研究センター 研究員)
鈴木 健士 (理化学研究所 創発物性科学研究センター 特別研究員)
打田 正輝 (東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 博士課程 3年)
有田 亮太郎 (東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 准教授)
田口 康二郎 (理化学研究所 創発物性科学研究センター チームリーダー)
十倉 好紀 (東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 教授)

2. 発表のポイント：

- ・銀のナノシートを有する層状化合物 β -CuAgSe が、室温程度の熱で動作する新たな高性能熱電変換材料として有望であることを発見
- ・結晶格子に乱れを導入しても、高純度の Si 半導体単結晶に匹敵する高い電子移動度を示すことを確認
- ・冷却能力の高いペルチェ式クーラーのための新しい熱電材料の開発に道

3. 発表概要：

最先端研究開発支援プログラム (FIRST) 課題名「強相関量子科学」(中心研究者：十倉好紀)の事業の一環として、東京大学大学院工学系研究科の石渡晋太郎 准教授と十倉好紀 教授及び理化学研究所創発物性科学研究センター(センター長：十倉好紀)らの研究グループは、銀のナノシートを有する層状化合物 β -CuAgSe が、室温程度の熱を効率的に電気エネルギーに変換する熱電変換素子の材料として有望であることを発見しました。

熱電変換材料を素子化して回路状にすると、廃熱を再利用できる発電機として機能するだけでなく、冷凍装置(ペルチェ式クーラー)としての機能をもたせることもできます。熱電変換素子は動作温度(-100°C~1500°C)に応じて様々な材料が開発されていますが、室温近傍の比較的低温領域で高い熱電性能を示す材料は、半世紀以上にわたる多くの研究が行われてきたにもかかわらずビスマスを含む化合物に限られていました。実際、市販のワインセラーに搭載されているペルチェ式クーラーは、全てこのビスマス系化合物が使われています。ペルチェ式クーラーは小型化できるなど様々な特徴を備えていますが、その冷却能力はコンプレッサー式には遠く及ばず、低温でより高い性能をもつ新しい熱電材料の開発が望まれていました。

今回東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 石渡 晋太郎准教授らの研究グループは、銀のナノシートを有する層状化合物 β -CuAgSe に化学置換を行うことで、室温から-200°Cまでの幅広い低温領域でビスマス系化合物に匹敵する高い熱電性能を示すことを見いだしました(図2)。また、磁気輸送特性や第一原理計算から、銀のナノシートを流れる電子が極めて高

い移動度^{注1)}をもっており、このことが高い熱電性能をもたらす主たる要因であることを突き止めました。今回の発見は、より高性能なペルチェ式クーラーのための熱電材料の開発に、新たな設計指針をもたらすものと期待されます。

本研究成果は、2013年4月22日に英国科学誌「Nature Materials」のオンライン版で公開されました。

4. 発表内容：

<研究の背景>

熱電変換素子は、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する機能を持ち、いたる所に存在する廃熱から環境に負荷をかけずに電気を作り出せるため、クリーンな発電技術の切り札として注目されています。また、この素子は逆に電流を流すことで温度勾配をつくりだすことも可能で、これを利用したペルチェ式クーラーは、小型化が可能、騒音・振動がない、メンテナンスフリーなどの利点をもつため、ワインセラー・光通信用半導体レーザー・医療機器などの冷却装置として広く実用化されています。ペルチェ式クーラーとして用いられている最も高性能な熱電材料であるビスマス-テルル系化合物は、約半世紀前の発見から現在に至るまで、その周辺物質の開拓やナノ構造制御による改良が進められてきました。しかしながらその熱電変換効率は10%程度と低く、これ以上の飛躍的な性能向上は見込めないことから、新しい熱電材料の開発と、そのための新しい設計指針の確立が急務とされています。

<研究の経緯>

熱電変換効率を決める無次元性能指数^{注2)}を高めるには、大きなゼーベック係数（温度差1°Cあたりの起電力）、高い電気伝導率、低い熱伝導率の3つの要素を兼ね備えた材料を探する必要があります。ただし、これらは全てキャリアー密度の関数となっており、キャリアー密度が 10^{19} cm^{-3} 程度のときに無次元性能指数が最大値をとることが知られています。例えば銀は最も電気伝導率が高い金属として知られていますが、キャリアー密度が高すぎるせいでゼーベック係数は非常に小さい値となります。ここで初等的な固体物理の知識を援用すると、無次元性能指数をさらに高めるための物質設計指針として、①電子の移動度を高くし、②格子振動による熱伝導率を低くすればよいことが分かります。格子振動による熱伝導率を低下させるための最も効果的な方法は、化学置換による結晶格子への乱れの導入ですが、一般に格子の乱れは電子移動度の低下を引き起こしてしまいます。したがって、現在①と②を併せ持つ熱電材料として、電子伝導を乱すことなく格子熱伝導を低下させることが期待されるカゴ状物質を中心に研究が進められており、実際にビスマス系化合物に匹敵する低い熱伝導率を示す材料も見つかっています。しかしながら、カゴ状構造は化学置換による自在な物性制御に適した構造とは言えず、また移動度という点ではビスマス系化合物と比べて劣っていました。そこで東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 石渡 晋太郎准教授らの研究グループは、銀を主要元素として含む $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ が乱れを有するにもかかわらずビスマス系化合物と同程度の移動度を示すことに着目し、その類縁物質であり化学置換に適した層状構造をもつ $\beta\text{-CuAgSe}$ の熱電性能を調べることにしました。

<研究内容>

本研究では、 $\beta\text{-CuAgSe}$ とその置換体 $\beta\text{-Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{AgSe}$ の多結晶試料を作製し、熱電測定や磁場中の電気抵抗測定を行いました。その結果、 $\beta\text{-CuAgSe}$ がガラス並に低い格子熱伝導率をもちながらも（図1a）、低温で $20,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い電子移動度を示すこと、さら

にNi置換体では、Cu-Se層の乱れが増大したにもかかわらず、移動度が $90,000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ まで大幅に向上することも明らかとなりました（図1b）。これは量子ホール効果を示すHgTe単結晶薄膜や高純度のSi単結晶に匹敵する値であり、化学的な乱れを有する多結晶体としては驚異的な数値です。第一原理計算を行ったところ、 $\beta\text{-CuAgSe}$ は金属と半導体の中間に位置する半金属であり、銀のs軌道からなる伝導バンドが超高移動度の電子伝導を担う一方で、Cuのd軌道とSeのp軌道からなる価電子バンドはほとんど伝導に寄与しないことが分かりました。したがって $\beta\text{-CuAgSe}$ の系は、図1に示したように、高移動度の銀ナノシートと乱れを許容するCu-Seナノシートからなる自然超格子構造によって実現した、新しいタイプの高性能熱電材料であると言えます。

<展望・社会的意義>

熱電性能を示す指標の一つとして、ゼーベック係数の二乗に電気伝導率をかけた出力因子（パワーファクター）が使われますが、これは単位温度差あたりの発電電力に相当します。図2に示したように、Ni置換体 $\beta\text{-Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{AgSe}$ は、室温以下の広い温度領域でビスマス-テルル系熱電材料と同程度の出力因子をもっており、室温近傍から100K（ -173°C ）以下の低温領域まで高い値を示しています。本研究で熱電材料として見いだされた $\beta\text{-CuAgSe}$ は、今後さらなる化学置換・ナノ構造制御を行うことで、体温のような室温程度の熱を利用した発電機や、高い冷却能力をもったペルチェ式クーラーとして応用されることが期待されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Materials」4月22日（日本時間）オンライン版

論文タイトル：Extremely high electron mobility in a phonon-glass semimetal

著者：S. Ishiwata, Y. Shiomi, J. S. Lee, M. S. Bahramy, T. Suzuki, M. Uchida, R. Arita, Y. Taguchi and Y. Tokura

DOI番号：10.1038/NMAT3621

アブストラクト URL：<http://dx.doi.org/10.1038/NMAT3621>

7. 問い合わせ先：

<研究内容に関すること>

石渡 晋太郎（イシワタ シンタロウ）

東京大学 大学院工学系研究科 物理工学専攻 准教授

http://www.qpec.t.u-tokyo.ac.jp/ishiwata_lab/index.html

<「最先端研究開発支援プログラム」に関すること>

独立行政法人 日本学術振興会 研究事業部 最先端研究助成課

URL：<http://www.jsps.go.jp/j-first/index.html>

<創発物性科学研究センターに関すること>

平林 泉（ヒラバヤシ イズミ）

独立行政法人理化学研究所 創発物性科学研究センター

URL：<http://www.cems.riken.jp/jp/>

8. 用語解説：

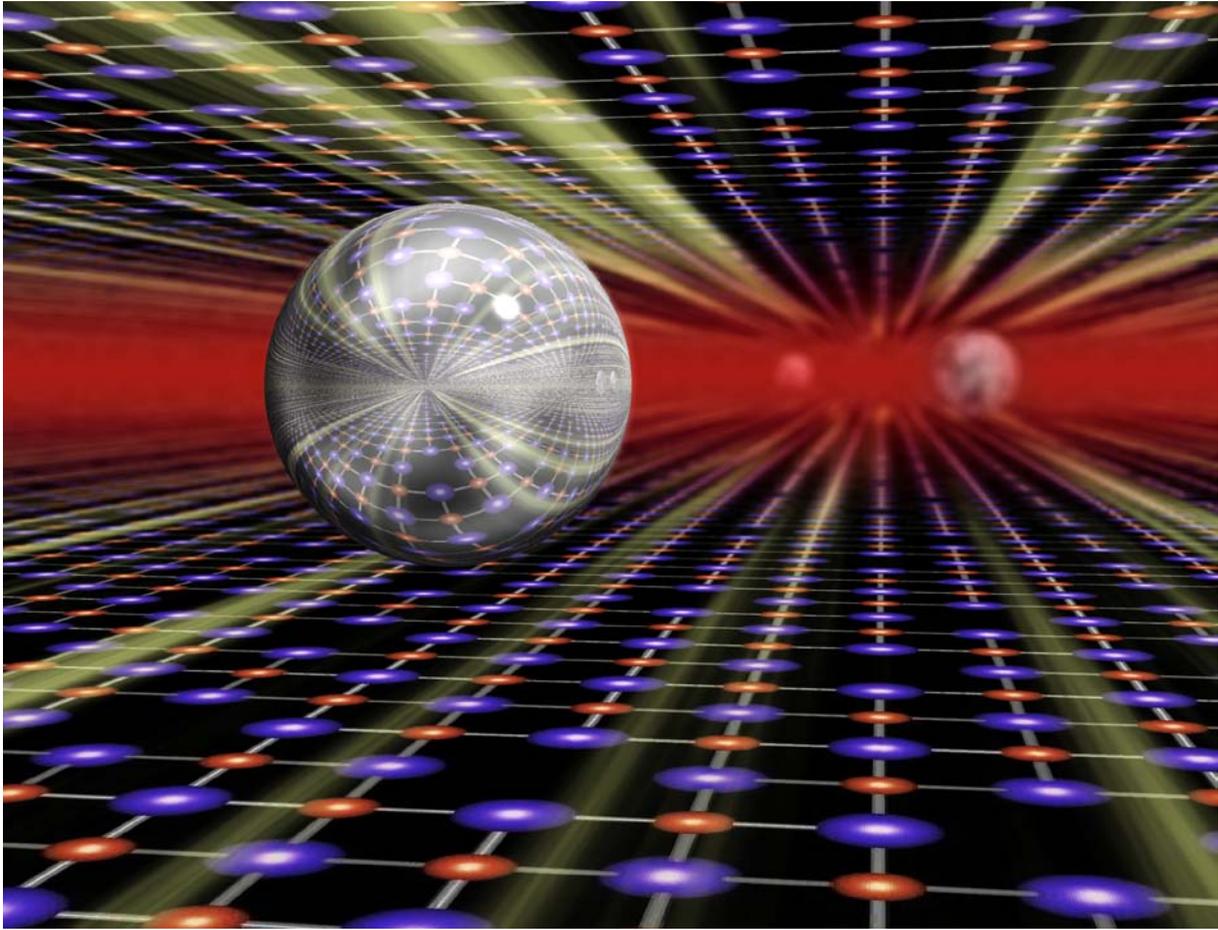
注1) 移動度

単位電場あたりの電子の平均速度であり、固体中の伝導電子の動きやすさを示す量。

注2) 無次元性能指数

ゼーベック係数の二乗に電気伝導率と温度をかけて熱伝導率で割った無次元の量。熱エネルギーと電気エネルギーの間の変換効率は、この無次元性能指数とカルノー効率によって決まる。

9. 添付資料：



本研究のイメージ図（表紙絵として Nature Materials の編集者に提案中）

格子点に存在する赤と紫の球体は、それぞれ Cu と Se を表す。銀の球体は伝導電子を表しており、Cu-Se 層に挟まれた Ag 層内を、奥の熱せられた領域から手前側に向かって超高速で移動している。

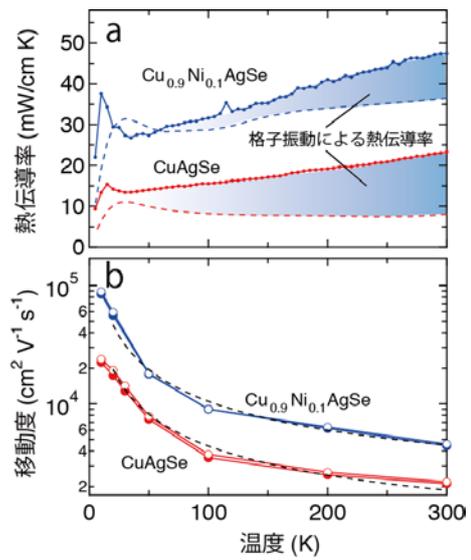
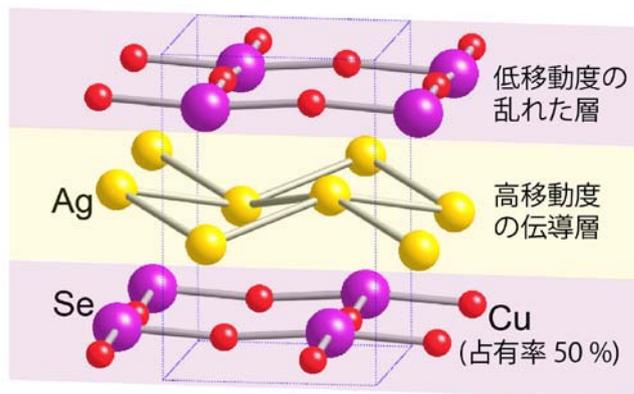


図 1. β -CuAgSe の結晶構造 (左) と、熱伝導率及び移動度の温度変化 (右)
 Cu サイトの占有率は 50% であり、Cu を含む層に乱れが存在することが分かる。試料の熱伝導率から電子による熱伝導率を差し引いたものを、格子振動による熱伝導率として示した。

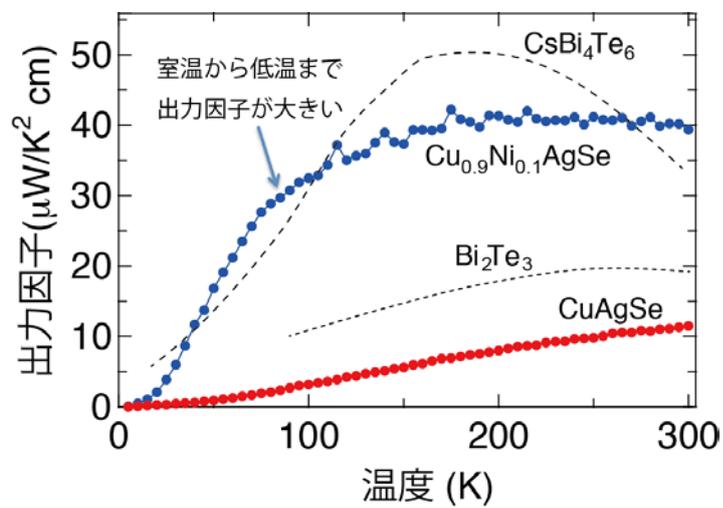


図 2. 出力因子 (パワーファクター) の温度変化