

鉄化合物における巨大な熱電効果の起源解明 —低温で高い性能を示す熱電変換素子の新たな設計指針—

1. 発表者：

高橋英史（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 助教、研究開始時:名古屋大学大学院理学研究科 日本学術振興会特別研究員 PD）

岡崎竜二（東京理科大学理工学部物理学科 講師、研究開始時:名古屋大学大学院理学研究科 助教）

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/JST さきがけ研究者）

谷口博基（名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 准教授）

奥谷頭（大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 博士後期課程3年）

萩原政幸（大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 教授）

寺崎一郎（名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

◆半導体 FeSb_2 が極低温で示す巨大な熱電効果（ゼーベック効果）の起源は、これまで実験と理論の両面から議論の的になっていましたが、試料のサイズに注目することで、この問題を解決しました。

◆超高純度単結晶のサイズを大きくすると、原子の集団振動による熱電効果の増大が促進されること、またこのサイズ効果は、電子の有効質量（注1）が大きいほど顕著であることを明らかにしました。

◆極低温で動作する高性能ペルチェ式クーラーの開発に向けた新たな材料設計指針を提案しました。

3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻の高橋英史助教（研究開始時：名古屋大学大学院理学研究科 日本学術振興会特別研究員 PD）、同研究科の石渡晋太郎准教授（JST さきがけ研究者兼任）、名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻の寺崎一郎教授、大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センターの萩原政幸教授らの研究グループは、鉄を主成分とする化合物 FeSb_2 が示す極低温における巨大な熱電効果の起源を解明し、低温での熱電変換素子の新たな設計指針を提唱しました。

熱電変換材料は、電気エネルギーと熱エネルギーを直接変換することができるため、廃熱を利用した発電や、フロンガスを用いない冷凍装置（ペルチェ式クーラー）として用いることができます。室温近傍で動作する熱電変換材料としては、ビスマス系化合物が知られており、ワインクーラーなどに使われています。一方、超伝導リニアなどの動作に必要な極低温を実現するための熱電変換素子は実用化されておらず、低温熱電材料の新たな設計指針の提案が望まれていました。

鉄化合物 FeSb_2 は、 -260°C の極低温でビスマス系熱電材料に比べて100倍以上の巨大な熱電効果を示すことが報告されており、低温で動作する熱電材料として期待されています。しかしな

がら、この巨大な熱電効果の起源は分かっておらず、熱電性能のさらなる向上に向けた設計指針は得られていませんでした。今回、本研究グループは、 FeSb_2 の超高純度単結晶を育成し、その結晶サイズを大きくすることで、実際に熱電効果が巨大化すること、またその起源が結晶格子の振動（フォノン、注 2）と電子の相互作用（図 1）に起因することを明らかにしました。また、このフォノンと電子の相互作用（フォノンドラッグ効果）が電子の有効質量が大きい場合により顕著に現れることを見出しました。本研究の成果は、極低温で高い性能をもつ熱電材料の新たな設計指針を与えるものとして期待されます。

本研究成果は、Nature Communications 誌（日本時間 9 月 6 日午後 6 時）に掲載されます。

4. 発表内容：

【背景】

熱電変換材料は、素子化することで冷却装置（ペルチェ式クーラー）として利用することができます。その場合には、小型で騒音・振動がなくメンテナンスフリーな利点があるため、特に室温付近において、ワインセラー・光通信用半導体レーザーなどに実用化されています。さらに近年では、超伝導リニアなどに代表されるように、超伝導材料を用いた製品が実用化されつつあり、超伝導転移温度以下まで冷やせるペルチェ式クーラーの利用価値が高まっています。しかし、これまでの材料開発の方法では、極低温で高い性能を示す材料は見つかっておらず、熱電材料の新しい設計指針の確立が必要とされています。

【研究の経緯】

熱電変換効率を決める無次元性能指数（注 3）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。この無次元性能指数を向上させる手段として、物質中の電子密度や電子移動度（注 4）を制御し大きなゼーベック係数と高い電気伝導率を実現する方法があります。これは出力因子（注 5）という量で評価され、単位温度差あたりの発電電力に相当します。もう一つの手段として、結晶格子の振動によって運ばれる熱を制御し、熱伝導率を下げる方法があります。結晶格子の振動は、量子力学を用いることで粒子とみなすことができ、フォノンと呼ばれています。熱伝導率を下げるには、フォノンを散乱されやすくし、フォノンが散乱されずに進む距離である平均自由行程（注 6）を短くする必要があります。このように従来の熱電材料の設計指針では、電子とフォノンを独立に制御し高い無次元性能を目指していました。しかし、この従来の方法では、超伝導が観測されるような極低温で、高い出力因子と低い熱伝導率を同時に満たす材料は発見されていません。そこで、本研究グループは、鉄化合物 FeSb_2 に注目しました。この物質は、低温（ -260°C ）において、一般的な熱電材料（例えば Bi_2Te_3 ）で観測される値に比べ 100 倍以上の巨大なゼーベック係数が観測されており、出力因子もこれまで発見されている物質の中で最大値を示す YbAgCu_4 （ $\sim 235 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ ）と比べても 50 倍以上の値を示します。この巨大なゼーベック係数や出力因子は、電子とフォノンの相互作用によるフォノンドラッグ効果（図 1）に起因することが予想されており、この効果を利用することで極低温で高い無次元性能指数を実現できる可能性があります。しかし、 FeSb_2 におけるフォノンドラッグ効果については実験的に証明されていません。また、高い熱伝導率のため無次元性能指数としては低い値しか実現しておらず、実際に実用化するためには、フォノンドラッグ効果の実証とその時の熱電変換効率の向上に向けた設計指針の解明が重要な課題として挙げられています。

【内容】

本研究では、 FeSb_2 の超高純度単結晶を合成し、サイズが異なる5種類の単結晶(0.08 mm ~ 0.27 mm)を用い(図2)、電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の測定を行いました。その結果、結晶サイズを大きくすることで、熱伝導率とゼーベック係数が増大し、サイズが最大の結晶において高い熱伝導率(770 W/mK)と巨大なゼーベック係数(-27 mV/K)が実現することを発見しました(図2)。この熱伝導率とゼーベック係数のサイズ依存性から、熱を運ぶフォノンが結晶境界により散乱されることが明らかとなり、さらに、電子-フォノンの相互作用を介し高温から低温へ移動するフォノンが電子を運ぶフォンドラッグ効果(図1)によって巨大なゼーベック係数が観測されることを見出しました。そして、サイクロトロン共鳴実験(大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター)により電子の有効質量が自由電子の質量に比べ5倍程度大きくなっており、この大きい有効質量を持つ電子がフォノンによって運ばれることで、ゼーベック係数が増大していることを明らかにしました。したがって、 FeSb_2 において観測される巨大なゼーベック係数と出力因子が、結晶境界で散乱されるような平均自由行程の長いフォノンと有効質量の大きい電子の相互作用に起因することを実証しました。

【展望】

本研究では、電子-フォノン相互作用に起因したフォンドラッグ効果による無次元性能指数 zT を評価し(図3)、この値がフォノンの平均自由行程と電子の有効質量に比例することを見出しました。この結果は、従来の電子とフォノンを独立に制御する熱電材料設計の常識とは異なり、電子とフォノンの相互作用を利用することで、高い熱伝導率に打ち勝つ巨大なゼーベック係数を実現し、無次元性能指数を向上させられることを意味しています。さらに、電子の有効質量が大きい材料を選ぶことで、実用化可能な熱電変換効率を実現することが可能であり、今後、極低温ペルチェ素子と超伝導材料を組み合わせた、新しい製品への応用が期待されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Communications」(オンライン版：日本時間9月6日午後6時)

論文タイトル：Colossal Seebeck effect enhanced by quasi-ballistic phonons dragging massive electrons in FeSb_2

著者：Hidefumi Takahashi*, Ryuji Okazaki, Shintaro Ishiwata, Hiroki Taniguchi, Akira Okutani, Masayuki Hagiwara, Ichiro Terasaki.

DOI番号：10.1038/NCOMMS12732

6. 用語解説：

(注1) 有効質量：真空中の電子の(静止)質量に対し、結晶中の電子は周りのイオンや電子と相互作用するため、見かけ上真空中の電子と異なる質量をもっているように観測される。例えば、電子が電子相関(電子同士の反発力)によって動きにくくなると、有効質量は大きくなる。

(注2) フォノン：結晶格子を構成する原子の集団振動を量子化したもの。特定の運動量とエネルギーをもった準粒子として結晶中を動き回る。

(注3) 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。

(注 4) 電子移動度：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 5) 出力因子（パワーファクター）：無次元性能指数の一部であるゼーベック係数の二乗に電気伝導率をかけた量。これは単位温度差あたりの発電電力に相当する。

(注 6) 平均自由行程：電子やフォノンなどの粒子（準粒子）が散乱源による散乱（衝突）で妨害されることなく進むことができる距離の平均値。ここでは、単結晶の結晶表面がフォノンの散乱源となっており、結晶サイズを小さくすることで平均自由行程が小さくなると考えられる。

7. 添付資料：

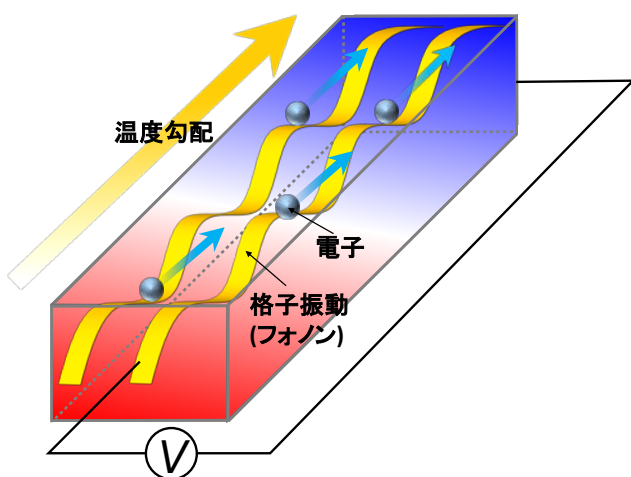


図 1: フォノンドラッグ効果の概念図。結晶中の温度勾配により格子振動（フォノン）が高温から低温に伝わる。フォノンは、電子—格子相互作用を通じて電子を運ぶことが可能であり、また電子と同様に高温側から低温側に移動する性質をもつため、通常の熱電効果に重畳する形で温度勾配の方向に電圧を発生させることができる。

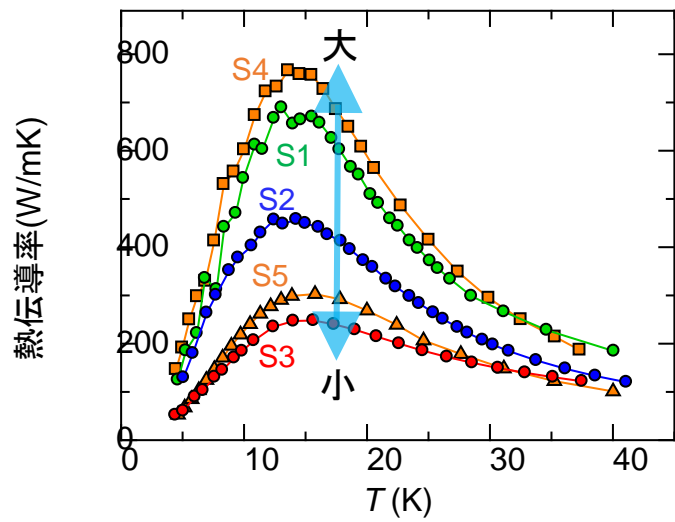
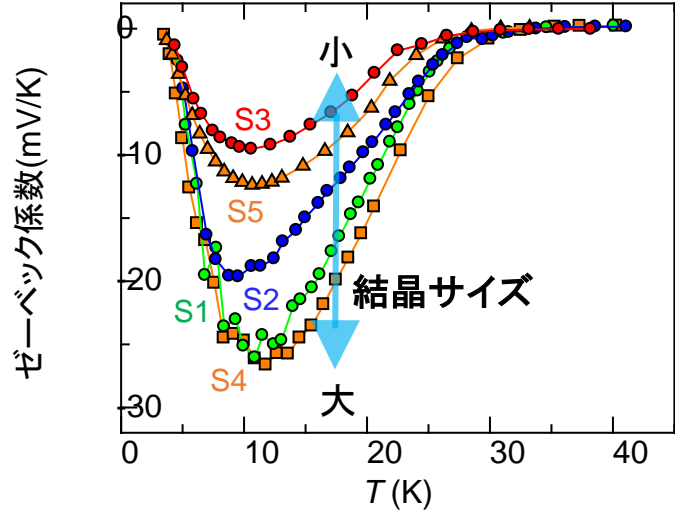
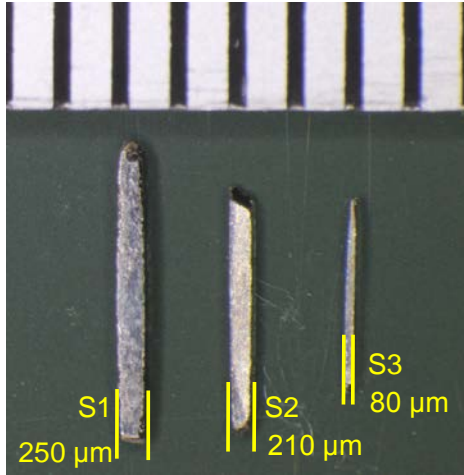


図 2 : 5 種類のサイズ (断面積) の異なる結晶の写真とゼーベック係数・熱伝導率測定の結果。ゼーベック係数の絶対値と熱伝導率が結晶サイズを大きくすることで増大する。

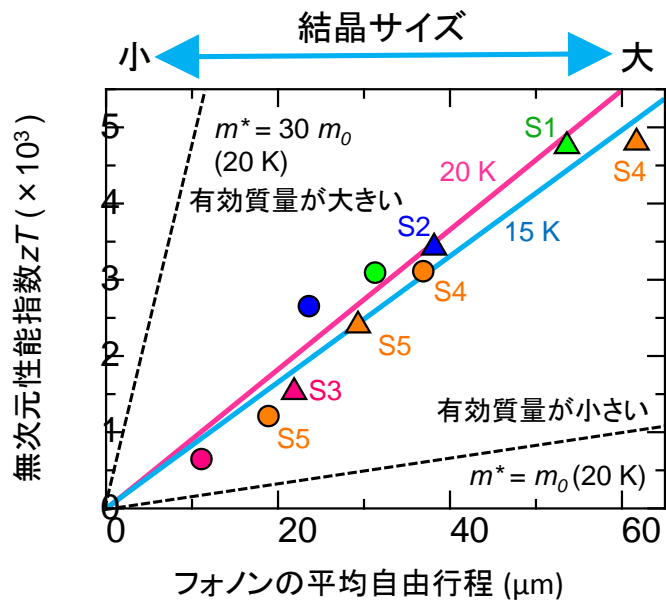


図 3：無次元性能指数のフォノン平均自由行程依存性。結晶サイズが大きいほどフォノンの平均自由行程が長く、無次元性能指数が大きい。また、電子の有効質量が大きいほど性能が上がることを期待される。