

# 平成 29 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

## 調査研究報告書(公開版)

### 【研究題目】

高性能熱電材料の創成と量子ビーム解析

### 【整理番号】

TK17-52

### 【代表機関】

高エネルギー加速器研究機構

### 【調査研究代表者（氏名、連絡先 TEL & Mail）】

神山 崇、029-284-4080、takashi.kamiyama@kek.jp

### 【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

物質材料研究機構：竹屋浩幸

筑波大学：西堀英治

東京大学物性研究所：益田隆嗣

【報告書作成者】 神山 崇      【報告書作成年月日】 2018年4月3日

### 【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

TIA 内の連携強化及び TIA 外の機関との連携拡大を目指し、以下の活動に参加した。

#### （1）シンポジウム

タイトル：第9回 TIA シンポジウム

開催日時：2017年10月2日（月）

開催場所：イノホール&カンファレンスセンター

主催：TIA

企業や大学などから 300 名を超える方々に来場、来場者と意見交換した。内閣府（出向者）からの参加者がポスター発表会場に来たので、材料開発における量子ビーム連携の重要性について意見交換した。また、他のポスター発表グループとお互いの連携について意見交換を行った。

#### （2）シンポジウム

タイトル：第3回 TIA 光・量子計測シンポジウム

開催日時：2018年2月7日（水）

開催場所：つくば国際会議場

企業や大学などから 90 名の参加者が来場した。

#### （3）ナノグリーン

TIA ナノグリーンマネジメントグループに参加した。

## 【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

### 背景：高いエネルギー変換効率を実現する3つの物理量の最適化と量子ビームの役割

ゼーベック係数が大きく電気抵抗が小さい物質は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換できる。さらに熱伝導が低ければ温度差を維持できるため、実用的な熱電素子になる得る。熱電性能を表す無次元性能指数  $zT$  は市販されている BiTe 系熱電変換素子でも 0.8 程度であり、エネルギー変換効率は高々5%に過ぎない。高いエネルギー変換効率を実現する物質開発（大きな  $zT$  を持つ物質）と熱電素子、発電モジュール開発が世界中で急ピッチに行われている。

$zT$  を大きくしエネルギー変換効率を高めるために、3つの物理量の最適化（大きなゼーベック係数、小さな電気抵抗、小さな熱伝導）が実現できる物理的メカニズムが必要である。提案されている様々なメカニズムの効果を、電子レベル&原子レベルで直接検証するためにマルチ量子ビーム計測を用いること、及び、それを物質開発にフィードバックする TIA 連携体制を構築することが本調査研究の目的である。

マルチ量子ビーム計測では、KEK-PF の角度分散型光電子分光（ARPES）から電子状態の知見を得ること、J-PARC MLF の中性子非弾性散乱（AMATERAS 分光器）からダイナミクスの知見を得ること、KEK-PF や J-PARC の放射光・中性子回折（SuperHRPD 回折装置等）から詳細な結晶構造の知見を得ることであり、これらの知見は3つの物理量の最適化に極めて有効である。

### 実行した課題：

#### 課題 1

現在最高の  $zT$  を持つ SnSe 系化合物に対しマルチ量子ビームで3つの知見を学問的に探求。

#### 課題 2

数多くの知見（電子状態の実験研究・計算科学研究、ダイナミクス研究、結晶構造研究等）が報告されている物質に対し、量子ビーム手法と物質合成を密接に連携、物質開発スピードアップ化を図る、及び、その体制作り。

### 結果：

#### 課題 1

アコーディオン型構造をもつ SnSe が高い  $zT$  (923K で 2.6) を示すことが 2014 年に報告され、2016 年に Na を僅かにドーピングすることで 300-800K の広い範囲において  $zT$  値が大幅に改善することが報告された。本研究の ARPES 実験の結果、3%Na ドーピングすることでフェルミ準位が下がり、フェルミ準位近傍で複数の電子バンドの谷が収束し、異方的になることが分かった。これらは Na ドーピングで大きなゼーベック係数、小さな電気抵抗の実現を説明する直接的成果である。

Sn-Se 結合がアコーディオン状に折りたたまれているという特徴がフォノンを著しく非調和的にしている。本研究の AMATERAS 分光器を用いた中性子非弾性散乱実験の結果、3%Na ドーピングにより低エネルギーの T0 フォノンがソフトニングを起こして非調和性を促進し、その結果熱伝導を小さくしていることが分かった。さらに、低エネルギーフォノンの半値幅が高温ほど増大しており、そのため高温で熱伝導の低下するのではないかと推測できることもわかった。これらのマルチ量子ビーム計測の結果、3つの物理量の最適化の仕組みが解明できた。

#### 課題 2

クラストレート化合物  $Ba_8(Al, Ga)_{16}Ge_{30}$  はカゴ状構造のなかを原子がラットリングすることで熱伝導を妨げる。この物質には数多くの知見（電子状態の実験研究・計算科学研究、ダイナミクス研究、結晶構造研究等）があり、それらも活用しながら、量子ビーム手法と物質合成を密接に連携することを目指した。具体的には、合成・開発と強くカップルさせ、ホスト構造を制御しながらラットリングの非調和性を量子ビームで計測した（マキシマムエントロピー法の適用）。強いカップルを実現させるため一人の大学院生を NIMS の研修生とした。

異なるステージの2課題を通じ、高性能な熱電材料の基礎研究と創成方針、カップリングの構築を目指した。その結果、メンバー機関と強固な連携協力体制を築きつつある。

以下に主な研究成果発表を列挙する。

#### 国際会議発表

W. Rika, et al., "Temperature Dependence of Thermoelectric Clathrate  $Ba_8Al_{16}Ge_{30}$ ", International Conference on Neutron Scattering, poster, international, refereed (2017/07/09-13).

Wu Peng, et al., "Crystal Structure of high-performance thermoelectric materials by Super High Resolution Neutron Powder Diffraction", ICNS, poster, international, refereed (2017/07/09-13).

#### 論文投稿

The investigation of electronic structures and lattice dynamics of thermoelectric material Na-doped SnSe, P. Wu (受託学生), K. L. Peng, M. Hagihala, B. Zhang, Y. Ishikawa, M. Kofu, S. H. Lee, H. Kumigashira, K. Nakajima, G. Y. Wang, Z. Sun, and T. Kamiyama, Physical Review B, submitted.

Temperature Dependence of Structural Disorder in Thermoelectric Clathrate  $Ba_8Al_{16}Ge_{30}$ , Widya Rika (総研大), H. Takeya, T. Mochiku, Y. Ishikawa, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, Physica B, accepted

Crystal Structure of high-performance thermoelectric materials by Super High-Resolution Neutron Powder Diffraction, P. Wu (受託学生), Y. Ishikawa, M. Hagihala, S. Lee, K. Peng, G. Wang, S. Torii, and T. Kamiyama, Physica B, accepted

#### 【今後の活動予定】

引き続き、マルチ量子ビーム計測を用いて電子状態、ダイナミクス、結晶構造を調べ、高いエネルギー変換効率を実現できる物理的メカニズムを探求する。

引き続き、4月から大学院生をNIMSの研修生とし、合成・開発と強くカップルさせながら、量子ビーム計測をすすめる。

ある程度の成果（複数の国際会議と full paper）が出つつあるので、他の補助金など新たな資金獲得を目指す。大学院生のNIMSでの研修に必要な旅費、及び、国際会議等での発表費用等については総研大に申請予定である。

グループ内連携には改善の余地があり、参加研究者の能力を活用仕切れていない。今後は、これまでの成果をもとに、不定期な会合を持ち、グループ内連携をすすめる。