

1. 氏名	後藤 陽介
2. 所属機関	産業技術総合研究所 エネルギー研究部門
3. 研究題目	革新的熱電モジュールの構築に向けた新しいpn共存型材料の開発
4. 研究の目的:	<p>一次エネルギーの多くは熱として排出されており、この未利用熱(廃熱)を有効活用する技術が社会に求められている。温度差を直接電気に変換する熱電モジュールは、廃熱を利用する環境発電技術として研究が進められている。温度差によって熱起電力が生じるゼーベック効果を利用するため、従来の熱電モジュールは、温度差と発電は必然的に同方向となる(「縦型」構造)。原理的にはメンテナンスフリーと言われる熱電発電だが、実際に温度差を付与するために熱電モジュールを高温熱源に接触させた場合には、熱電材料・界面における化学反応、元素拡散、さらには熱膨張率の差による不良等により劣化してしまうのが実情である。こうした従来の縦型熱電モジュールの課題を抜本的に解消すると期待されるのが、温度差と発電方向を直交させた「横型」熱電モジュールである。この場合、従来の劣化原因である電極界面を高温熱源から空間的に分離可能することで、高い耐久性を持つ熱電モジュールが実現できると考えられる。本研究は、高性能な横型熱電モジュールを実現するために、キャリア極性(p型・n型)が方向によって変化するという極めて特異な性質を持つ「pn共存型材料」を開発する。</p>

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>pn共存型材料を用いた横型熱電モジュールの作製は、理論的には提唱されていたものの、高性能材料が開発されておらず研究の進展が阻まれていた。特に、キャリア極性(p型・n型)が方向によって変化するという極めて特異な性質がどのような材料において発現し、どのように高性能化できるのか、設計指針がないのが研究開始当初の状況であった。</p> <p>我々は第一原理計算によりゼーベック係数を計算し、<math>Mg_3Bi_2</math>がpn共存型材料の候補材料であることに注目した。ゼーベック係数の正負はそれぞれp型・n型に相当するが、ある限られたキャリア密度の領域において、ジントル相化合物 <math>Mg_3Bi_2</math> のゼーベック係数の符号が方向によって異なる予測を得た。この予測に基づき実験を開始したが、実際の単結晶育成のために特に検討が必要な点は、Mgの高い蒸気圧および化学的反応性である。一般に単結晶育成のためには高温から長い時間をかけて冷却するが、徐冷の際にMgが欠損してしまうという課題があることがわかった。本研究では、原料としてMgを仕込む際の過剰量、るつぼの種類や冷却開始温度、冷却速度などを詳細に検討することで、キャリア密度を制御した <math>Mg_3Bi_2</math> の単結晶育成に成功した。</p> <p>作製した単結晶の熱電特性を、面内方向、面間方向について測定し、たしかにpn共存型材料であることを見出した(結果の詳細は後述)。また、得られた結果は第一原理計算と妥当な範囲で一致した。さらに、Biを同族元素のSbで置換した <math>Mg_3Sb_2</math> についても検討した。<math>Mg_3Sb_2</math> 単結晶はSbフラックスにより作製した。作製した試料はp型であり、Mg欠損の影響であると考えた。そこで、原料に電子ドープ剤としてYを添加し、さらにポストアニーリングをMg雰囲気で行った。結果として、<math>Mg_3Sb_2</math> においてもpn共存型特性を観測することに成功した。</p>
---	---

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

図 1 に Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> のゼーベック係数を示す。220 K 以上において、面内方向は負、面間方向は正の値であり、キャリア極性が方向によって変化する pn 共存型材料であることがわかった。原料の仕込み組成や温度条件を変化させることでキャリア密度を調整したところ、実験結果と第一原理計算は妥当な範囲で一致することがわかった。特に、10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 程度というキャリア密度が比較的高い領域において pn 共存型特性が発現している。これは Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> の電気伝導に電子バンド、ホールバンド両方が寄与する半金属的な電子状態に由来すると考えられる。

Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> も同様に pn 共存型特性を示したが、200 μV/K 以上という大きなゼーベック係数を得た。このときのキャリア密度は 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 程度であった。Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> はバンドギャップを有する半導体であるため、Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> よりも低いキャリア密度領域において pn 共存型特性が発現する。実際、Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> のキャリア密度を 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> の高濃度領域にしてしまうと、面内方向、面間方向のゼーベック係数の異方性が失われ、通常の n 型半導体になることがわかった。

これらの物質において pn 共存型特性が発現する起源を解明するため、第一原理計算を行った。電子バンドは Mg s 軌道から構成され、等方的なフェルミ面を有する。これに対し、ホールバンドは Sb の pz 軌道から構成され、横につぶれたフェルミ面を有する。すなわち、pz 軌道は結晶の z 軸方向に大きく広がっていることから、c 軸方向(面間方向)に伝導し、ab 軸方向(面内方向)にはあまり伝導しない。こうした電子、ホールのバンド異方性によって pn 共存型特性が発現していることがわかった。

本研究は、新しい pn 共存型材料として、Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> および Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> を見出した。キャリア密度を精密に制御した単結晶を作製し、pn 共存型特性が第一原理計算の結果とよく一致することを明らかにした。今後の課題としては、さらなる性能向上、およびモジュール化に向けた大型試料の作製が挙げられる。性能向上の方策のひとつが、Mg<sub>3</sub>(Bi,Sb)<sub>2</sub> 固溶体の作製である。実際、従来型の熱電特性という観点からは、Mg<sub>3</sub>(Bi,Sb)<sub>2</sub> 固溶体においてバンド構造が縮退すること、また熱伝導率が低減することから性能向上が実現されている。一方で、pn 共存型材料という観点から、キャリア密度を精密に制御した固溶体単結晶は未だ途上の段階にあり、今後の研究が必要である。さらに、物性解明を目的とした実験室レベルの単結晶育成から、モジュール作製へと発展させるためには、大型試料の作製が不可欠である。今後さらに研究を進めることで、高性能な pn 共存型材料を開発し、従来型熱電モジュールの課題を抜本的に解決した革新的な熱電モジュールが実現可能であると考えられる。

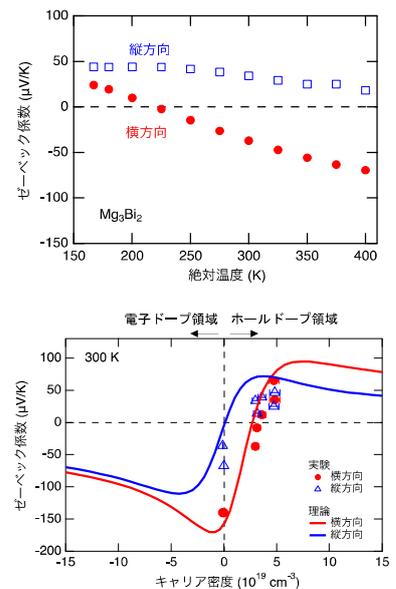


図 1(上) Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> のゼーベック係数。  
(下) ゼーベック係数の実験結果と計算結果の比較。

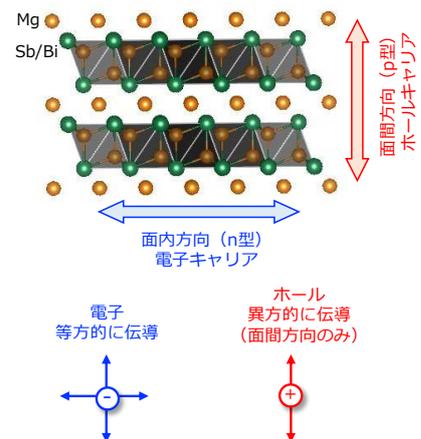


図 2 Mg<sub>3</sub>(Bi,Sb)<sub>2</sub> の結晶構造。等方的な電子と異方的なホールのバランスで pn 共存型特性が得られる。

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

キャリア極性(p型・n型)が方向によって変化するという極めて特異な性質を示すpn共存型材料は、横型熱電モジュールの実現のために有望である。しかしながら、このような性質がどのような材料において発言するのか、設計指針がない状況であった。本研究は、新しいpn共存型材料としてMg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>およびMg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>を見出し、特性発現の起源がバンド異方性にあることを明らかにした。

### 7.2\_社会的価値:

未利用熱(廃熱)の有効利用のために熱電モジュールの研究が進められているが、いまだ広く実用化されるには至っていないのが現状である。横型熱電モジュールは、高温環境に晒された界面の反応という従来の熱電モジュールの未解決課題を抜本的に解消することで、熱電モジュールの実用化、さらには将来のカーボンニュートラル社会に貢献できると考える。さらに、キャリア極性の制御は半導体応用において本質的に重要である。将来的には、熱電モジュールに止まらない応用も可能であると期待される。

### 7.3\_研究成果:

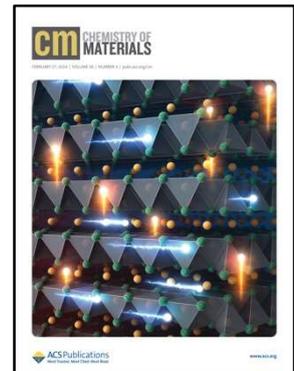
#### ・「研究論文(原著)」

Yosuke Goto, Hidetomo Usui, Masayuki Murata, Joshua E Goldberger, Joseph P Heremans, Chul-Ho Lee

○“Band Anisotropy Generates Axis-Dependent Conduction Polarity of Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> and Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>”

Chemistry of Materials, 36, 4, 2018 (2024).

Supplementary Cover art.



#### ・「国際会議発表」

Yosuke Goto, Hidetomo Usui, Yoshikazu Mizuguchi, Chul-Ho Lee

“Toward transverse thermoelectrics: EuCaAs as a predicted material for axis-dependent conduction polarity”  
International conference of Thermoelectrics, Seattle 2023.

#### ・「特許」

後藤陽介、臼井秀知、李哲虎、村田正行

○「熱電材料、横型熱電モジュール、及び熱電材料の製造方法」

特願 2023-137226、2023年8月25日出願