

「新物質科学と元素戦略」研究領域 領域活動・評価報告書

—平成28年度終了研究課題—

研究総括 細野 秀雄

1. 研究領域の概要

物質の機能は、それを構成する元素と不可分な関係にあることが知られています。しかし、元素の数は 100 あまりに過ぎず、そのうち実際に材料に使えるものは、資源や毒性などの制約のために、数が限定されてきています。よって、社会を支え要求に応える材料を産み出すためには、これまでの各元素に対するイメージを刷新し、新しい可能性を切り開く成果が研究者に求められています。物質・材料分野の飛躍的進展には、ナノ領域の科学と技術の開拓が不可欠であるとの共通の認識から、世界各国でその研究が重点的に行われてきています。これからは、その基盤の上に各国の特質を反映した施策が実行される時期です。「元素戦略」は、天然資源に乏しい我が国が世界に先駆けて開始した研究施策のひとつで、これまで希少な元素を駆使して実現してきた有用な機能を、できるだけありふれた元素群から知恵を絞って実現しようというものです。これは学術的には、持続可能な社会のための新しい物質科学を確立することを意味します。

本研究領域は、資源、環境、エネルギー問題などを解決するグリーン・イノベーションに資するべく、クラーク数上位の元素を駆使して、ナノ構造や界面・表面、欠陥などの制御と活用による革新的な機能物質や材料の創成と計算科学や先端計測に立脚した新しい物質・材料科学の確立を目指します。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 1件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「新物質科学と元素戦略」領域に設けた選考委員13名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準

(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>) の他、以下の点を重視した。

- ・物質科学にジャンプをもたらす
- ・何故元素戦略か明確に説明できる
- ・テーマ自体のオリジナリティー
- ・裏打ちする研究業績とベースデータがある
- ・ジャンプが期待される人材(先の長い人)

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者19名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ1課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数			
対象数	18件	27件	12件	内訳	3年型	11件(0件)
					5年型	1件(0件)

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

平成23年度採択課題のうち、5年型採択の竹内恒博研究者を今年度の事後評価対象とする。

5. 研究実施期間

平成23年10月～平成29年3月(5年型)

6. 領域の活動状況

領域会議: 1回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 竹内研究者 1回

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成28年 10月 評価会開催(第11回領域会議)

平成28年 12月 研究総括による事後評価

平成29年 1月 被評価者への結果通知と確認

8. 事後評価項目

(1)外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

(2)得られた研究成果の科学技術への貢献

9. 評価結果

竹内 恒博研究者「フェルミ準位近傍の微細電子構造と特徴的フォノン分散を利用した環境調和型熱電材料と機能性電子材料の創製」

本研究は、合金のフェルミレベル近傍の電子構造とユニークなフォノン分散の活用により毒性のない元素を用い
ないで、高性能の熱電材料と関連する電子機能材料を実現することを目的としている。

主な成果として、Al-Mn-Si 系チムニラダー相 ($Mn_{32.0}Re_{6.0}Si_{63.6}$) で、性能指数 $ZT > 1.5$ を実現した。この物質は独自の設計指針① $10k_B T_A$ (T_A : 使用温度) を超えるエネルギーギャップを有する縮退半導体であること、② T_A における化学ポテンシャルがバンドギャップ内に存在すること、に基づいて探索したものである。得られた性能は既存の代表的熱電物質 Bi_2Te_3 ($ZT=1.3$) や $PbTe$ ($ZT=1.1$) を凌ぐものであるが、希少金属の Re のドーピングが必要となっている点が残念である。

もう一つの主な成果は、室温以上で動作する熱整流材料の実現である。熱流の大きさが熱流の流れる方向により変化する熱整流材料は、これまで 150K 以下の低温でしか動作せず、その整流効果は 1.4 程度であった。Al ベースの準結晶が温度とともに熱伝導率が増大、一方 $CuGaTe_2$ や Ag_2Te はその逆の温度依存性を示すことに着目し、両者を組み合わせることで、高温端 900K と低温端 300K で熱整流比 = 2.2 を得ている。また、 Ag_2Se 系との組み合わせでは、423K と 408K の温度差で整流比 1.5 を得ている。

本研究者のアプローチは、独自の指針を設定し、それに沿って探索を進めるもので、着眼点も優れていると評価できる。上記の成果は米国物理学会年会などで招待講演を行うなど熱電コミュニティで評価されている。もう一押しあればブレークに繋がる可能性を秘めているので、ここでもうひと頑張りを期待したい。研究成果として 37 報の論文と 5 件の特許出願が出ているが、世界トップレベルのジャーナルには未だ掲載されていない。IF で論文の価値を計るのは乱暴だが、若手研究者の登龍門となっている「さきがけ」で、しかも大挑戦型の採用された研究者には言い訳は許されない。今後、1 年以内に是非とも、世界トップレベルのジャーナルに論文を最低でも 1 報は掲載して頂きたい。

10. 評価者

研究総括 細野 秀雄 東京工業大学フロンティア研究センター／応用セラミックス研究所・教授

領域アドバイザー（五十音順。所属、役職は平成 25 年 3 月末現在）

相田 卓三 東京大学大学院工学系研究科・教授

北川 宏*1 京都大学大学院理学系研究科・教授

佐々木 高義 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・フェロー

瀬戸山 亨 三菱化学株式会社 フェロー

(株)三菱化学科学技術研究センター合成技術研究所／無機系機能材料研究所 所長

田中 勝久*2 京都大学大学院工学研究科・教授

田中 健*3 東京農工大学大学院工学研究院・教授

谷垣 勝己 東北大学大学院理学研究科・教授

玉尾 皓平 理化学研究所 研究顧問・グローバル研究クラスター長

常行 真司 東京大学大学院理学系研究科・教授

中嶋 敦 慶應義塾大学理工学部・教授
 中山 智弘 文部科学省元素戦略プロジェクトプログラムオフィサー
 科学技術振興機構研究開発戦略センター エキスパート
 野崎 京子 東京大学大学院工学系研究科・教授
 真島 豊 東京工業大学応用セラミックス研究所・教授
 村井 眞二 奈良先端科学技術大学院大学・特任教授
 山口 周 東京大学大学院工学系研究科・教授
 山根 久典 東北大学多元物質科学研究所・教授
 若井 史博*4 東京工業大学応用セラミックス研究所・教授

*1 平成 22 年 10 月～平成 23 年 11 月まで参画

*2 平 24 年 1 月から参画

*3 平 24 年 12 月から参画

*4 平 25 年 2 月から参画

(参考)

件数はいずれも、平成29年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	8	29	37
口頭	121	39	160
その他	0	0	0
合計	129	68	197

(2)特許出願件数

国内	国際	計
5	0	5

(3)受賞等

・竹内 恒博

公益財団法人永井科学技術財団 学術賞

室温以上で動作する固体熱整流材料の開発

2016/3/14

(4)招待講演

国際 4件

国内 0件

別紙

「新物質科学と元素戦略」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(5年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成29年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
竹内 恒博 (兼任)	フェルミ準位近傍の微細電子構造と特徴的フォノン分散を利用した環境調和型熱電材料と機能性電子材料の創製 (豊田工業大学)	豊田工業大学 大学院工学研究科教授 (名古屋大学エコトピア科学研究所准教授)	91

研究報告書

「フェルミ準位近傍の微細電子構造と特徴的フォノン分散を利用した環境調和型熱電材料と機能性電子材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 竹内 恒博

1. 研究のねらい

化石燃料を燃焼させることで得られる1次エネルギーのうち、有効利用されているエネルギーは高々40%程度であり、残りの60%は主に低温廃熱として捨てられている。化石燃料の枯渇によるエネルギー問題、その燃焼により発生するガスに起因した地球温暖化問題、原発停止に伴う電力供給不足などの諸問題を緩和するために、廃熱として無駄に捨てられている約60%のエネルギーを有効に活用することが強く望まれている。

熱電発電を利用すると、廃熱から電力を得られ、上述した問題を大きく緩和できるが、熱電発電におけるエネルギー変換効率は高くないことや、素子に使われる元素が希少で有害であるために、低温熱源を利用した熱電発電の普及は著しく妨げられている。熱電発電素子を用いた廃熱回収を広く普及させるためには、費用対効果に優れ、環境調和性が高く、性能の高い熱電材料を開発しなければならない。

本研究では、第一原理計算や高分解能角度分解光電子分光などの先端的な研究手法を駆使して得られる電子構造とフォノン分散に関する情報を用いて、熱電発電の性能を決定する熱電物性(ゼーベック係数、比抵抗、電子熱伝導度、格子熱伝導度)を精密に制御する方法を確立する。さらに、確立した物性制御方法を用いて、既存材料を凌駕する性能を示す熱電材料を環境に優しい合金系において創製することを目的とする。

熱電材料の開発研究で確立する材料開発手法は、他の機能性材料の開発にも展開可能である。未利用熱の利用を促す熱マネジメントの概念が注目されており、熱流の大きさが熱流の流れる方向により変化する熱整流材料が、熱マネジメントを実現するための基礎技術としての利用が期待される。しかし、これまでに報告されている熱整流材料の動作温度領域は150 K以下の低温であり、かつ、整流効果は1.44倍程度にしかすぎない。そこで、高性能熱電材料の開発で得られる知見を活用して、室温以上で動作し、かつ、大きな整流効果を示す材料の開発研究を展開することを第2の目的とする。

2. 研究成果

(1) 概要

環境調和型高性能熱電材料開発研究において、これまでに以下の研究を実施した。

(a-1) 高性能熱電材料設計指針の構築。

(a-2) 第一原理計算による材料の絞り込みと良好な熱電特性を示す材料の作製。

(a-3) 薄膜熱電材料を作製し、その性能を評価。

電子構造の特徴から安価で環境に優しい Al-Mn-Si 合金系において熱電材料としてふさわ

しい電子構造を有する3つの結晶相(C54相, C40相, チムニーラダー相)を選定した。それぞれの材料を作製し熱電物性を調べることで、いずれの材料も熱電材料として良好な電子物性を示すことを明らかにした。さらに、構成元素を部分置換することで、キャリア濃度を調整するとともに、電子物性に影響を与えずに格子熱伝導度を低減させることに成功し、C54相で $ZT = 0.38$, C40相で $ZT = 0.25$, チムニーラダー相で $ZT = 1.04$ を達成した。

さらに、安価で環境に優しい Fe-V-Al 系で得られる Fe_2VAl 系熱電材料の高性能化にも取り組み、バルク材料として $ZT = 0.25$ を実現した。 Fe_2VAl 系薄膜熱電材料の作製も行い、薄膜化により格子熱伝導度を 1/6 以下に抑制できることを見いだした。また、 In_2S_3 系材料や FeVSb 系材料に対しても、第一原理計算と実験を併用した手法により、 $ZT > 1.5$ が得られる可能性が高いことを示した。

熱整流材料については、下記の2項目を実施した。

(b-1) Al 基準結晶を主構成材料とする熱整流材料の創製

(b-2) Ag_2Ch (Ch = S, Se, Te) 系材料熱整流材料の創製

Al 基準結晶を利用することで、室温以上で動作し、かつ、大きな整流効果を示す熱整流材料を創製できると予想し、実際に試料を作製することで、その熱整流特性を評価した。まずは、Al 基準結晶で観測される熱伝導度の温度依存性を顕著にする材料改質を行い、1000K と 300K の熱伝導度の比を 11 にまで増大させることに成功した。昇温に伴い熱伝導度が低下する材料として Si, Al_2O_3 , CuGaTe_2 を選定し、それらを Al-Cu-Fe 準結晶と組み合わせることで熱整流材料を創製した。300K と 900K の熱浴間に挟み込むことで、2.2 倍を超える熱性有効を観測することに成功した。

また、 Ag_2Ch (Ch = S, Se, Te) において観測される異常格子熱伝導度を利用して、15K 程度の温度差で 1.8 倍にも達する熱整流効果を観測することに成功した。

開発した材料で観測された熱性流効果は、固体熱整流材料に対してこれまでに報告されている値としては最大である。また、室温異常の温度領域で動作することに意義を有している。

(2) 詳細

研究テーマ A-1「高性能熱電材料設計指針の構築」

熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T / (\kappa_{el} + \kappa_{lat})$ の増加関数であることが知られている。 S , σ , κ_{el} および κ_{lat} は、それぞれ、ゼーベック係数、電気伝導度、電子熱伝導度、格子熱伝導度である。 ZT を大きくする条件を得るために2つの因子の積 $ZT = A \cdot B$ ($A = S^2\sigma T / \kappa_{el}$, $B = (1 + \kappa_{lat} / \kappa_{el})$) に変形し、 A と B に分割して考えることを報告者は提案している。ここで A は3つの電子物性 (S , σ , κ_{el}) によって決定されている。電子物性は、一般的に、電子構造と電子散乱の双方に強く影響を受けているが、 A は、分子と分母に散乱に関係する緩和時間を有しているため、それらが相殺され、結果として、電子散乱には鈍感になっている。すなわち、 A の値は電子構造により決定されていると考えて良い。この特徴から、以後、 A を電子構造因子と呼ぶことにする。一方、 B は電子熱伝導度 κ_{el} と格子熱伝導度 κ_{lat} によって決定される。ここでは、 B を熱伝導度因子と呼ぶことにする。熱伝導度因子 B は $\kappa_{lat} / \kappa_{el} = 0$ で1を示し、 $\kappa_{lat} / \kappa_{el}$ の増大に伴い、単調に減少する。さらに、 A と B の特徴を考慮すると、前者は材料が有する電子構造で得られる最大の ZT を表していることに気がつく。また、格子熱伝導度 κ_{lat} が著しく小さい実用化材料において、概ね、 $\kappa_{lat} \approx \kappa_{el}$ の条件が満たされていることを考慮すると、 B の最大値は 1/2 程度であることがわかる。すなわち、 A の値は目的の ZT の値の2倍以上である必要があることがわかる。この考察に基づき、いくつかの電子構造モデルを用いて、良い電子構造の条件を求めめる研究を実施した。

数値シミュレーションの結果、材料が使われる温度を T_A とした場合、 A の値を大きくするためには

- ① $10k_B T_A$ を超えるエネルギーギャップを有する縮退半導体であること。
- ② T_A における化学ポテンシャルがバンドギャップ内に存在することが望ましいこと

が条件であることを見いだした。なお、②の条件は、価電子帯(伝導帯)内に定義されるフェルミエネルギーにおいて比較的小さな状態密度を呈し、フェルミエネルギーから数 $k_B T$ 程度離れた高エネルギー側(低エネルギー側)に極めて大きな状態密度を有することで実現できる。別の言い方をすれば、価電子帯(伝導帯)の端部に、伝導を担う比較的広がったバンドが存在し、かつ、ギャップ端から $5\sim 10 k_B T$ 程度の領域に大きな状態密度を生み出す狭いバンドが共存していれば良い。このような材料を選択し、キャリア濃度を適切に調整すれば、良い熱電物性が生み出されると結論した。

さらに、バンドギャップ内に比較的大きな状態密度を有する不純物準位を形成させた場合の電子物性の変化を検討したところ、狭いエネルギー幅を有する不純物準位が、低温の熱電物性を著しく変調させることを明らかにした。特に、バンド端近傍に、そのような不純物準位を形成させた場合には、 ZT の最大値が増大するとともに、温度依存性が緩やかになることを示した。予測された結果は、実用的な熱電材料には好ましく、不純物準位を積極的に活用する材料設計につながるはずである。

次に、 B を増大させるための方針をまとめた。一般的に主張させているように、格子熱伝導度を低下させれば良いので、単位胞の大きな複雑構造物質、ラットリング機構を有する物質、非調和格子振動が顕著な物質を選択すると良いと考えられる。ただし、フォノンによる熱伝導には様々な波長のフォノンが寄与するため、単一の因子による制御が困難であり、様々な特徴を有するフォンを散乱する複合的な機構を考える必要がある。残念ながら、研究期間中に、フォノン伝導を完全に制御する指針を構築するまでには至らなかったため、『様々な特徴を有するフォンを散乱する複合的な機構』の解明については、報告者の今後の研究課題としたい。

なお、本研究内容は日本熱電学会誌(2011)(2012)、情報機構(2014)、工業材料(2014)などに解説記事としてまとめられている。

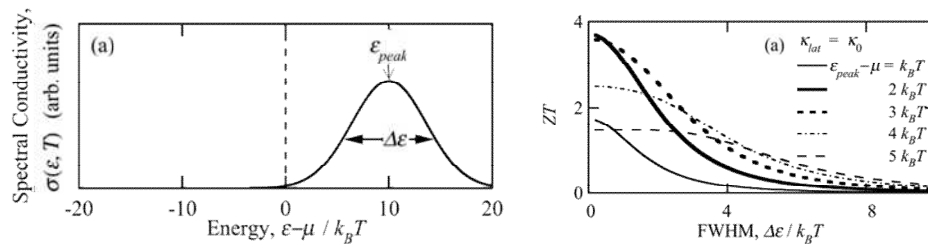


図1 (左)モデルスペクトル伝導から得られる(右)無次元性能指数。化学ポテンシャルがスペクトル伝導度のピークから2~4kBT程度離れている場合に、 $ZT > 2$ が得られる可能性が高くなることがわかる。

研究テーマ A-2「第一原理計算による材料の絞り込みと良好な熱電特性を示す材料の作製」

バンドギャップが十分に大きく、かつ、バンド端近傍の狭いエネルギー領域に複数のバンドが共存していることを条件にして高性能熱電材料の候補材料の探索を行った。また、すべての構成元素が安価で環境負荷を与えないことも考慮した。その結果、Al-Mn-Si 合金系で得られるC54相、C40相、チムニーラダー相、および、 In_2S_3 相、FeVSb系ハーフホイスラー相が良い電子構造を示すことを明らかにした。

バンド計算からは、Al-Mn-Si 合金系の中で電子構造が最も理想に近い材料はC54相であると予想されたが、C54相はAlとSiの化学的不規則性により、第一原理計算で予測されるよりも小さなギャップを有していることがわかった。なお、実験的に得られるギャップの大きさは、C40相よりもチムニーラダー相の方が大きくなっていった。これらの特徴により、低温ではC54相が最も良い電子物性を示すが、高温では、チムニーラダー相の性能が上回ることを予測した。また、C40相は、バンド端の電子構造およびギャップサイズに関して他の2相よりも劣るが、十分に考慮に値すると考えた。次に、格子熱伝導度であるが、単位胞に内包される原子の数は、C54相が最も小さく、チムニーラダー相が最も大きい。このことから、格子熱伝導度はチム

ニラダー相が最も小さく、次いで、C40相、C54相になると予想した。

In_2S_3 相、および、FeVSb系ハーフホイスラー相については、いずれも、電子構造的にはフェルミエネルギーが価電子帯にある状態、すなわち、p型でよい性能が得られることが予想された。また、 In_2S_3 相では、非調和振動が得られやすい金属-非金属化合物であること、構造が複雑で、かつ、構造内に空孔サイトがあること、さらに、高温で構造相変態を示すことから、格子熱伝導が著しく小さくなる可能性が高いと予想した。

実際に、Al-Mn-Si系C54相、Al-Mn-Si系C40相、Mn-Si系チムニラダー相、 In_2S_3 相、および、FeVSb系ハーフホイスラー相を作製したところ、いずれも大きなゼーベック係数と金属的な電気伝導を示すことを確認した。それぞれの材料で得られたZTは、Mn-Si系チムニラダー相、Al-Mn-Si系C54相、Al-Mn-Si系C40相、 In_2S_3 相、および、FeVSb系ハーフホイスラー相で、それぞれ、0.45、0.15、0.07、0.4、0.25であり、比較的大きな値を示したものの、残念ながら、既存材料が示す $ZT = 1.0$ には到達できなかった。この原因として、キャリア濃度の最適化が行われていないこと、および、格子熱伝導度が大きいことが自明であったことから、次のステップとして元素置換によりキャリア濃度の調整と格子熱伝導度の低減

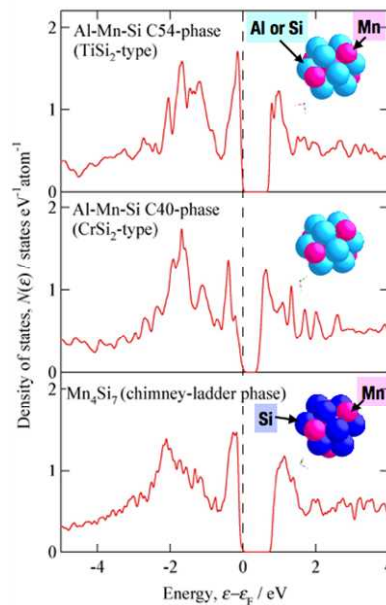


図2 Al-Mn-Si系C54相、C40相、チムニラダー相の電子状態密度。

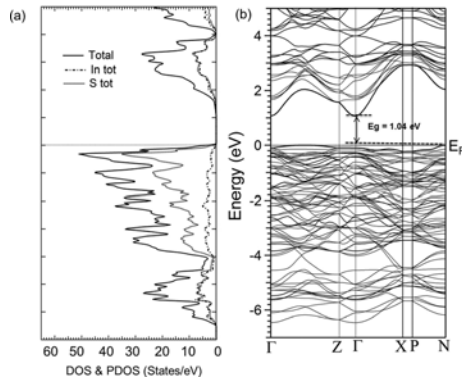


図3 In₂S₃の(a)電子状態密度と(b)エネルギーと運動量の分散関係. 高性能p型熱電材料になることが強く示唆される。を試みた。

Al-Mn-Si系C54相, Al-Mn-Si系C40相, Mn-Si系チムニーラダー相に対して, クラスタ一計算を駆使することで, 重元素であるRu, Re, WをMnに対する置換元素として選定し, 重元素を含む試料を作製した. その結果, 数%の重元素置換で, 格子熱伝導度を数十%も低減することに成功した. ZT の値は, Al_{33.0}Mn_{26.5}Fe_{1.0}Ru_{3.0}Re_{3.0}Si_{33.5} C54相で約5倍($ZT = 0.38$), Al_{27.5}Mn_{29.0}Fe_{1.0}W_{3.0}Si_{39.5} C40相で約2倍($ZT = 0.25$), Mn_{32.0}Re_{6.0}Si_{64.0}チムニーラダー相で約2.5倍($ZT = 1.04$)が得られることを明らかにした. 特にMn_{31.4}Re_{6.0}Si_{63.6}チムニーラダー相で得られた成果は, 目的としていた性能をほぼ満たしており, 広く応用に利用される材料になり得ると考えている。

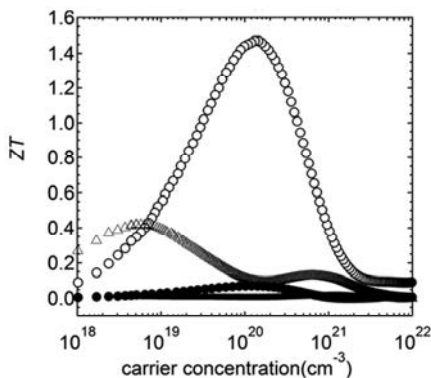


図6 第一原理計算から得られた電子構造と, 実験により得た格子熱伝導度および伝導電子の緩和時間を用いて計算したIn₂S₃における ZT のキャリア濃度依存性. $ZT > 1.5$ が示

In₂S₃相, および, FeVSb系ハーフホイスラー相では, 第一原理計算により, キャリア濃度の調整が不十分であることを証明した. さらに, 仮にキャリア濃度が調整できた場合, 前者では $ZT > 1.5$ が, 後者では $ZT > 0.9$ が得られることを予測した. In₂S₃相に関しては, InをMgで部分置換することで, $ZT = 0.5$ が得られたが, 現状でキャリアの制御が十分に出来ているわけではない. また, 後者についても, キャリアを調整することが可能な元素置換を探索している. これらの材料で, 予測された大きな ZT を得ることは, 今後の課題である。

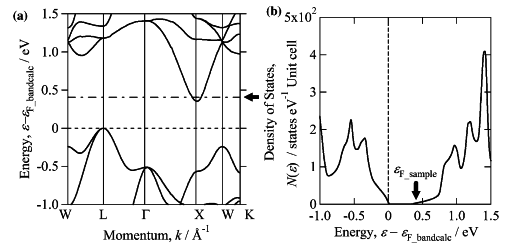


図4 FeVSb ハーフホイスラー相の(a)エネルギーと運動量の分散関係 (b) 電子状態密度と. 図中の矢印は作製した試料のフェルミエネルギーを示している. In₂S₃と同様にp型で良い熱電物性が観測されることが予

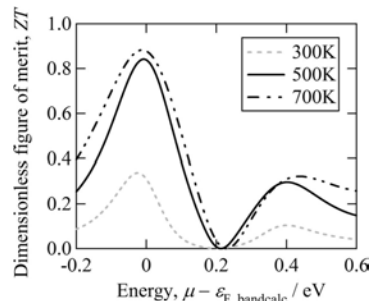


図7 第一原理計算から得られた電子構造と, 実験により得た格子熱伝導度および伝導電子の緩和時間を用いて計算したFeVSb系ハーフホイスラー合金における ZT の化学ポテンシャル依存性. 格子熱伝導度を低下させなくても, $ZT > 0.8$ が実現可能である。

研究テーマ A-3「薄膜熱電材料の作製とその性能を評価」

著しく小さい熱伝導度が観測される材料群に対してフォノン分散の計算により解析した結果、格子熱伝導度を小さくするためには、光学的フォンを低エネルギー化し、低温から生むクラップ散乱の確立を増大させるとともに、平均群速度を低下させると良いと考察した。例えば、単位胞に内包される原子数が著しく多い複雑構造化合物や、ラットリング機構を有する化合物において、光学的フォンの低エネルギー化が生じる。複雑構造化合物では小さなブリルアンゾーンに関連してフォノン分散が折り畳まれることにより光学的フォンの低エネルギー化するが、この機構は、周期性を精密に制御した人工超格子でも観測されるはずである。そこで、人工超格子を作製することで熱電材料を高性能化することを最終目的に、薄膜熱電材料の作製に取り組んだ。選択した試料は、既存の熱電材料を凌駕する電子物性を示すが、格子熱伝導度が大きいために小さな無次元性能指数しか示さない Fe_2VAl 系熱電材料である。試料作製には RF スパッタ法を用いた。

薄膜作製に先立ち、 Fe_2VAl 系熱電材料をバルクとして高性能化した。用いた方法は、研究テーマ A-2 で Al-Mn-Si 合金を高性能化した方法と同じである。構成元素を重元素で部分置換しない場合には無次元性能指数は $ZT = 0.04$ であったが、V を Ta で 1.25% 置換することで、格子熱伝導度を著しく低下させることに成功し、 $ZT = 0.25$ を達成した。この成果は、J. Elec. Mater. において 2013 年に出版され、その後、Advances in Engineering に Featured Article として取り上げられた。

次に、Ta を含まない薄膜試料の作製を行った。その結果、基板温度が 873 以上において L_{21} 構造が得られるとともに、表面が著しく粗くなることが判明した。この結果から、873K での製膜が人工超格子の作製に最も適していることを明らかにした。ゼーベック係数に関しては、基板温度が 1073K においてバルクとほぼ同じになることを明らかにした。

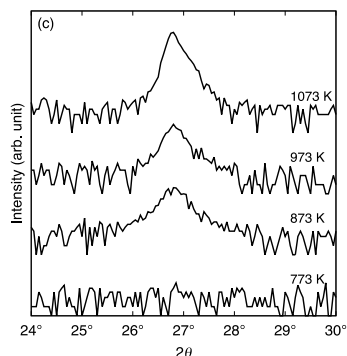


図 8 Fe_2VAl 系薄膜熱電材料の (111) 回折ピーク。873K 以上でピークが形成しており、 L_{21} 構造の形成には 873K 以上の高温が必要であることがわかる。

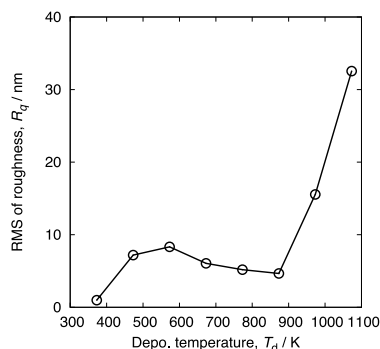


図 9 Fe_2VAl 系薄膜熱電材料の RMS 表面粗さ。 L_{21} 構造が成長する 873K 以上で表面が極端に粗くなっていることがわかる。

873K で製膜した Fe_2VAl 系薄膜熱電材料に対して、熱伝導度の膜厚依存性を測定した結果、400 nm 以下の膜厚において熱伝導度が膜厚の低下とともに著しく低下することがわかった。このことは、自由行程の最高長さが 400nm であることを意味している。さらに、Mo や W を Fe_2VAl 系薄膜熱電材料に挟み込んで超格子を作製したところ、単層膜と同じ厚さの周期を有した超格子膜では、熱伝導度が単層膜よりも大きくなることがわかり、一部のフォノンが Mo や W 層をすり抜けていくことが明らかになった。また、W と Mo では W を挟み込んだ方が、熱伝導度が小さくなった。同じ周期長で同じ膜厚の人工超格子において、Mo と W の層数を変化させたところ、短調に減少するのではなく、少数の W 層の導入により効果的に熱伝導度が低下した。この結果は、フォノン分散の変調効果が重元素で顕著になったことを示唆している。

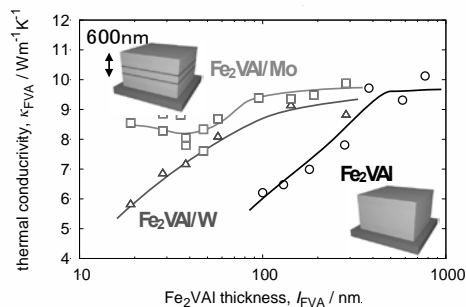


図 10 Fe₂VAI 系薄膜熱電材料の熱伝導度. 横軸は Fe₂VAI 層の厚さを表している. ○ は単相膜, △および□は人工超格子膜の熱伝導度を示している.

現在, 上記の人工超格子膜の熱伝導度を周期長, 重量分布のフーリエ成分に分解して解析を行っている. また, 重元素を分散させた効果や, 準周期性を取り入れた効果についても解析を行っている. これらの結果は, 近日中にとりまとめ, 論文として投稿する予定である.

研究テーマ B-1 「AI 基準結晶を主構成材料とする熱整流材料の創製」

固体内を流れる熱流密度 J_Q は, 一般的に, フーリエの法則 ($J_Q = -\kappa \nabla T$) により記述され, 温度勾配の大きさ $|\nabla T|$ が同じであれば, 熱流密度の大きさ $|J_Q|$ が方向依存性を有することはない. しかし, いくつかの“特殊な機構”を利用することで, 同じ材料内においても熱流密度の大きさに方向依存性をもたせることが可能になる. このような材料は, 熱整流材料 (Thermal rectifier) と呼ばれている. 無駄に捨てられている廃熱を必要とされる箇所に移動して利用する熱マネジメントの概念が注目されており, 実用温度域で再現性が高く大きな整流効果を示す熱整流材料があれば, 熱マネジメントの中核をなす可能性が高い. しかし, 残念ながら, その要求を満たす材料の開発が開発されるに至っていない.

報告者は, 熱伝導度の温度依存性の異なる 2 つの材料を組み合わせることにより発現する熱整流機構に着目した. 温度上昇に伴い熱伝導度が上昇する材料 A と温度上昇に伴い熱伝導度が減少する材料 B を組み合わせ, 高温と低温に維持された熱浴の間に挟み込む場合を考える. 材料 A と B が, それぞれ, 高温側と低温側に配置された場合, いずれの材料も大きな熱伝導度を示し, 大きな熱流密度 J_{AB} が得られる. 一方, 逆に配置された場合には, 2 つの材料の熱伝導度は小さくなり, 熱流の大きさ J_{BA} は小さくなる. この機構を利用すれば, 熱整流材料の性能はバルクの物性で支配されることになり制御が容易である. さらに, 熱流の機構が微視的に変化しない限りサイズ効果を持たず, かつ, 熱流の大きさが素子の厚さで調整することも可能であることから, 実用化における障壁が少ないと判断される. 性能の高い熱整流材料を創製するためには, 熱伝導度に顕著な温度依存性を示す材料を用いれば良いことも自明である.

AI 基準結晶の熱伝導度は低温においてガラス並に小さく, また, 高温では温度上昇に伴い増大することが報告されている. 熱伝導度における同様の傾向は, 準結晶と同じ局所構造を有する近似結晶においても観測される. 研究代表者は, これまでに, 構造解析が可能で, かつ, 第一原理計算により電子構造の情報が得られる近似結晶の熱伝導度を解析することで, 準結晶で観測される熱伝導度の特徴が, ①準周期性と②フェルミ準位近傍に形成する狭く深い擬ギャップにより生み出されている異常電子熱伝導度の特徴であることを明らかにしてきた. また, この特徴を利用することで, 室温以上で動作し大きな整流効果を示す熱整流材料を開発できるはずであると考えた.

AI 基準結晶と組み合わせる材料には, 高温において熱伝導度が低下することが求められ

る。そのような特徴を持つ材料として、デバイ温度の高い絶縁体、高温において非調和振動が顕著になる材料、および、規則-不規則相転移を伴う材料の利用を利用した。デバイ温度が高い絶縁体では、電子の寄与がなく、かつ、昇温に伴いウムクラップ散乱が徐々に増大するために、緩やかに熱伝導度が低下する。この特徴を有する材料として Si と Al₂O₃ を利用することにした。それぞれの材料において、 $\kappa_{300K} / \kappa_{1000K} \approx 3.5$ と 4.8 が得られる。また、CuGaTe₂ はデバイ温度が低いにも関わらず、高温まで熱伝導度の低下が観測され、 $\kappa_{300K} / \kappa_{1000K} \approx 6.9$ を示す。Ag₂Te に代表されるカルコゲナイド化合物では Ag などのイオンがイオン伝導を生じやすいことを考慮すると、昇温に伴う熱伝導度の低下は Cu 近傍において非調和振動が顕著になる結果であると予想される。Ag₂Te は約 400K に構造変態を示し、高温側では Ag がイオン伝導することが知られている。この特徴により、狭い温度領域において大きく熱伝導度に変化し、 $\kappa_{400K} / \kappa_{420K} \approx 1.9$ が得られる。構造相変態を伴うと体積変化により試料の形状を維持することが難しくなるが、ごく狭い温度領域で動作する熱整流材料を創製できると考えた。

Al_{61.5}Cu_{26.5}Fe_{12.0} 準結晶/Si, Al_{61.5}Cu_{26.5}Fe_{12.0} 準結晶/Al₂O₃, Al_{61.5}Cu_{26.5}Fe_{12.0} 準結晶/CuGaTe₂, Al_{61.5}Cu_{26.5}Fe_{12.0} 準結晶/Ag₂Te において熱流を測定したところ、顕著な熱整流効果を観測することに成功した。観測された熱整流係数は $TRR = |J_{Q_large}| / |J_{Q_small}| = 1.81, 2.01, 2.20$, および 1.65 であった。これらの値は、すでに報告されている固体熱整流材料の TRR としては最大である。また、動作温度が室温以上であることも応用の観点から極めて重要である。

次に、Al 基準結晶を利用した熱整流材料をさらに高性能化するために、準結晶の熱伝導度の温度依存性をより顕著にすれば良いと考えた。準結晶の熱伝導度の温度依存性は電子熱伝導度の挙動から生み出されていることから、格子熱伝導度を低減させることで、上記の目的を達成できると考えた。研究テーマ A において熱電材料を高性能化する際に熱電材料の構成元素を重元素で置換して格子熱伝導度のみを低減させたが、この方法は準結晶にも適用可能であると考え、Fe の一部を Re で置換した試料を作製し、熱伝導度を測定した。Fe を Re の固溶限 (0.5at.%) まで置換した試料では、熱伝導度が測定した全温度領域に亘り低下した。この低下は格子熱伝導度の低下であり、その値は Re を含有しない試料の格子熱伝導度の 65% であった。格子熱伝導度を低減させた Al_{61.0}Si_{0.5}Cu_{26.5}Fe_{11.5}Re_{0.5} 準結晶と CuGaTe₂ を組み合わせた熱整流材料を、高温端 900 K と低温端 300 K に挟み込んで流れる熱流を評価したところ、 $TRR = 2.24$ を得た。同様に、Al_{61.0}Si_{0.5}Cu_{26.5}Fe_{11.5}Re_{0.5} 準結晶と Ag₂Te を組み合わせた熱整流材料では、高温端 543 K と低温端 300 K に挟み込むことで、 $TRR = 1.71$ を実現した。これらの値は、Al_{61.5}Cu_{26.5}Fe_{12.0} 準結晶を用いた場合の TRR よりも明らかに大きくなっている。

以上の成果は、2012 年に J. Appl. Phys に、2014 年にて Sci. Technol. Adv. Mater. および固体物理に論文として発表した。さらに、2016 年に上記の研究成果により、公益財団法人永井科学技術財団より、第 33 回永井学術賞を受賞した。

Table 1 Al 基準結晶を構成要素とする熱整流材料の性能

材料 A	材料 B	T _H /K	T _L /K	TRR _{exp}	TRR _{calc}	TRR _{exp} /TRR _{calc}
Al _{61.5} Cu _{26.5} Fe _{12.0} 準結晶	Si	900	~300	1.81 ± 0.16	2.10	0.86
Al _{61.5} Cu _{26.5} Fe _{12.0} 準結晶	Al ₂ O ₃	900	~300	2.01 ± 0.13	2.17	0.92
Al _{61.5} Cu _{26.5} Fe _{12.0} 準結晶	CuGaTe ₂	900	~300	2.20 ± 0.13	2.26	0.97
Al _{61.5} Cu _{26.5} Fe _{12.0} 準結晶	Ag ₂ Te	543	~300	1.65 ± 0.16	1.75	0.96
Al _{60.5} Si _{0.5} Cu _{26.5} Fe _{11.5} Re _{0.5} 準結晶	CuGaTe ₂	900	~300	1.71 ± 0.13	1.75	0.97
Al _{60.5} Si _{0.5} Cu _{26.5} Fe _{11.5} Re _{0.5} 準結晶	Ag ₂ Te	543	~300	2.24 ± 0.14	2.30	0.97

研究テーマ B-2 「Ag₂Ch (Ch = S, Se, Te) 系材料熱整流材料の創製」

エンジンなどの熱源と冷却水の間に配置する熱流制御材料の創製に取り組み、約 120°C 付近で規則・不規則相変態を示す Ag₂Se の相転移点を構成元素の部分置換により、90°C 付近に低下

させるとともに、相変態に伴う熱伝導度の変化量を増大させる材料改質を行った。相転移点を変化させるためには、エントロピーに変調を与えるか、内部エネルギーに大きな変調を与える必要があることから、まずは、前者を考慮してAgをCu, Pdで、SeをTe, Sで部分置換した。その結果、Cuを数%導入した試料において相変態温度が90°C程度まで低下することを明らかにした。さらに、相変態の際に、加熱に伴い熱伝導度が2~3倍に増大し、その後、ピーク値の1/3以下に低下することを明らかにした。

さらに、相変態に伴う熱伝導度の増大の起源を探りつつ、 Ag_2Ch ($Ch = Se, Te, S$)を用いた熱整流素子の試作を行った。測定手法としてレーザーフラッシュ法と定常法を用いたが、いずれの場合においても、熱伝導度の増大が確認され、測定異常ではないことを確認した。また、熱伝導度のピーク温度近傍で14時間の熱伝導度測定を行った結果、大きな熱伝導度は小さくなることなく定常的に得られることを確認した。さらに、電気伝導度とゼーベック係数を測定し、電子熱伝導度を見積もったが、ピークは観測されなかった。すなわち、熱伝導度のピークは電子の寄与ではなく、格子あるいは遍歴的なイオンの寄与によると判断される。

熱伝導度、電気伝導度、ゼーベック係数、結晶構造に対して、温度依存性を詳細に調べた結果、 Ag_2Ch 系材料が低温相(規則相)と高温相(不規則相、イオン伝導体)のいずれにおいても、 $0.5Wm^{-1}K^{-1}$ 程度の極めて小さな熱伝導度しか示さないことが明らかになった。また、熱伝導度のピークは格子熱伝導度起因していることが判明した。高温相はイオン伝導体であるので、格子熱伝導度が著しく小さくなっていることは想像に難くないが、低温相においても同様の特徴が得られたことは極めて重要であると考えている。低温相の低熱伝導度の起源として、Ag原子まわりのポテンシャルの非対称性と、それに伴う、格子振動の非調和性が示唆される。相変態温度において構造が変化する過程において、Ag原子まわりのポテンシャルが擬等方的になり、その結果として調和振動に由来する格子熱伝導度が若干回復したと考察した。すなわち、熱伝導度にピークが生じるためには、相変態過程において、低温相も高温相も格子の非調和振動が顕著であることが必要条件であると結論した。

Ag_2Ch 系試料で得られる熱伝導度の増大は組成変化に伴い大きく変化する。組成の異なる試料を作製し、それらの熱伝導度の温度依存性を評価した。Chサイトに複数の元素を混在させること、あるいは、Agサイトでも同様にCuやPdを部分置換することで、相転移温度が変化するとともに、熱伝導度も敏感に変化することがわかった。これらの試料の熱伝導度の温度異存性に関して、特許の出願を行った。さらに、Agサイトの占有率を低下させた $Ag_{1.3}Se_{0.77}S_{0.23}$ において5倍を超える熱伝導度の増大を観測した。このような大きな熱伝導度変化は熱スイッチや熱ダイオードに利用可能であると判断される。

約123°C(396 K)に熱伝導度のピークを有する Ag_2Se と約110°C(383 K)に熱伝導度のピークを呈する $Ag_{1.85}Cu_{0.1}Pd_{0.05}Se$ を複合化することで、熱整流材料を創製した。この熱整流素子を109°Cと122°Cに保持した熱浴間に挟み込むことで、熱整流比 $TRR = 1.83$ を得ることに成功した。計算値 $TRR_{calc} = 2.1$ よりも若干小さいものの、わずか13Kの温度差で十分に大きな熱整流効果を得たことは意義がある。さらに、 Ag_2Se と $Ag_{1.85}Cu_{0.1}Pd_{0.05}Se$ の熱整流素子と同様に $TRR = 1.5$ 程度の整流効果が得られることを確認した。

上記の研究成果は、現在、論文として取りまとめ作業を行っており、近日中に投稿する予定である。

3. 今後の展開

①熱電材料および②熱整流材料に関する研究の今後の展望を示す。

【熱電材料】

熱電材料では、フェルミ準位近傍の電子構造の特徴による材料のスクリーニング、フェルミ準位近傍における電子構造に変調を与えない構成元素の部分置換により $ZT > 1.0$ を示す熱電材料を創製することに成功した。しかし、ブレークスルーを生み出すような高性能熱電材

料の開発を行うには至らなかった。 $ZT > 2.0$ を示すバルク材料を作製するには、(a) フェルミ準位近傍における電子構造に電子物性に良い影響を与えるように変調を加える、(b)格子熱伝導度をさらに低減させる機構の導入、の2点が必要であると判断している。

前者については、元素置換に伴う不純物準位の利用を考えている。特に、局所的な d 電子や f 電子を利用した場合、化学ポテンシャルの温度依存性を通して、Seebeck 係数に大きな影響を与えることが示唆されることから、電子構造を正確にかつ詳細に変調する材料改質を行いたいと考えている。特に、SnSe 系材料や Cu_2Se 系材料では、すでに $ZT > 2.0$ が報告されていることから、これらの材料に対して電子構造を constructive に改変できれば、数年の間に、 $ZT > 3.0$ が得られる可能性が高いと考えている。

後者については、フォノンの多様性を理解した上での散乱因子の導入と、非調和振動で特徴づけられる材料の選定方法を構築する計画である。前者については、 Fe_2VAl 系薄膜熱電材料において、人工的に導入した散乱源の条件別の効果が明らかになりつつある。この研究を継続することで、波長や自由行程に多様性を有するフォノンを効率的に散乱させるための因子の組み合わせが解明できると考えている。

非調和振動が顕著になる材料を見いだす方法として、構成元素(例えば、金属と非金属)、構造中の空孔サイトの有無、構造相転移の有無が有力な判断基準であると考えている。さまざまな材料の熱伝導度を評価することで、これらの判断基準が正しいことを証明するとともに、新しい判断基準を見だし、熱電材料の設計指針に組み込みたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけ研究では、第一原理計算や高分解能角度分解光電子分光などの先端的な研究手法を駆使して、電子構造、電子散乱、フォノン分散、フォノン散乱などの情報を詳細に調べ、得られた情報を基に熱電材料に代表される機能性材料の開発を行うことを目的としてきた。これまでの研究において、材料研究者や技術者が容易に理解して利用可能な熱電材料設計指針を提案し、その指針に基づき、無害な材料系において $ZT > 1.0$ を示す熱電材料を開発することに成功した。報告者の提案した指針・研究手法を用いる研究者の数は年々増加しており、熱電材料開発における波及効果は十分に得られたと考えている。さらに、開発した材料に関して、企業との共同研究に発展するとともに、他の企業との共同研究は NEDO エネルギー・環境先導プログラム(2年 1.5億円)に採択されるなど、研究が発展している。

一方で、フォノン分散の解析、フォノン散乱解析については、本さがけ研究を申請した当初に予定していたよりも、研究の進捗が思わしくなかった。主な理由としては、さがけ研究で得た資金を利用して人工超格子薄膜作製に取り組んだが、ノウハウをため込む作業に想定以上に時間をとられたことがあげられる。しかしながら、研究期間の後半になり、この研究も軌道にのり、良い成果が得られるようになってきた。今後、1から2年程度で、その成果を大々的に報告できると考えている。

第一原理計算の利用に関しては、電子構造計算、ボルツマン輸送方程式に基づく解析、科実験との併用による緩和時間、電子熱伝導度の算出など、本さがけ研究を開始する以前よ

りも活用できるようになってきた。また、研究成果も多く出すことが出来たと考えている。一方で、もうひとつの柱であると考えていた高分解能角度分解光電子分光に関しては、想定したほど活用ができなかった。主な理由は、高分解能角度分解光電子分光測定が高品質な単結晶を要すること、基礎的な解析としては大変有効であるが熱電材料を高性能化する研究とは方向性が異なってしまうことにあった。現状では、高分解能角度分解光電子分光測定装置を研究室に導入することができたことから、今後は、実用材料についても、積極的に利用して、電子構造測定を行いたいと考えている。特に、観測される電子物性の評価に利用していく予定である。

熱整流材料の開発では、正解に先駆けて室温以上の温度領域で動作し、100%以上の整流効果($TRR > 2.0$)を示す材料の開発に成功した。その際に、Wiedemann-Franz 則では説明できない異常電子熱伝導度や、異常な格子熱伝導度を利用し、その制御方法についても提案している。これらの研究成果は、実用化材料の創製につながるとともに、熱マネージメントやフォノンエンジニアリングなどの分野の発展に寄与すると考えられる。熱の効率的利用に関しては、社会的なニーズも大きいことから、開発した材料の高性能化を図ることで、今後、さらに注目をあつめると予想する。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

竹内 恒博研究者「フェルミ準位近傍の微細電子構造と特徴的フォノン分散を利用した環境調和型熱電材料と機能性電子材料の創製」

本研究は、合金のフェルミレベル近傍の電子構造とユニークなフォノン分散の活用により毒性のない元素を用いないで、高性能の熱電材料と関連する電子機能材料を実現することを目的としている。

主な成果として、Al-Mn-Si 系チムニラダー相($Mn_{32.0}Re_{6.0}Si_{63.6}$)で、性能指数 $ZT > 1.5$ を実現した。この物質は独自の設計指針① $10k_B T_A$ (T_A :使用温度)を超えるエネルギーギャップを有する縮退半導体であること。② T_A における化学ポテンシャルがバンドギャップ内に存在すること、に基づいて探索したものである。得られた性能は既存の代表的熱電物質 Bi_2Te_3 ($ZT=1.3$)や $PbTe$ ($ZT=1.1$)を凌ぐものであるが、希少金属の Re のドーピングが必要となっている点が残念である。

もう一つの主な成果は、室温以上で動作する熱整流材料の実現である。熱流の大きさが熱流の流れる方向により変化する熱整流材料は、これまで150K以下の低温でしか動作せず、その整流効果は1.4程度であった。Al ベースの準結晶が温度とともに熱伝導率が增大、一方 $CuGaTe_2$ や Ag_2Te はその逆の温度依存性を示すことに着目し、両者を組み合わせることで、高温端900Kと低温端300Kで熱整流比 $=2.2$ を得ている。また、 Ag_2Se 系との組み合わせでは、423Kと408Kの温度差で整流比1.5を得ている。

本研究者のアプローチは、独自の指針を設定し、それに沿って探索を進めるもので、着眼点も優れていると評価できる。上記の成果は米国物理学会年会などで招待講演を行うなど熱電コミュニティで評価されている。もう一押しあればブレークに繋がる可能性を秘めているの

で、ここでもうひと頑張りを期待したい。研究成果として 37 報の論文と 5 件の特許出願が出ているが、世界トップレベルのジャーナルには未だ掲載されていない。IF で論文の価値を計るのは乱暴だが、若手研究者の登龍門となっている「さきがけ」で、しかも大挑戦型の採用された研究者には言い訳は許されない。今後、1 年以内に是非とも、世界トップレベルのジャーナルに論文を最低でも 1 報は掲載して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1.	Tsunehiro Takeuchi, Hiroki Goto, Ryu-suke Nakayama, Yu-ich Terazawa, Koto Ogawa, Akio Yamamoto, Takashi Itoh, Masashi Mikami, Improvement in rectification ratio of an Al-based bulk thermal rectifier working at high temperatures, Journal of Applied Physics, 111 093517 (2012). ※Al 基準結晶を用いた熱整流材料の開発
2.	Tsunehiro Takeuchi, Yu-ichi Terazawa, Yukio Furuta, Akio Yamamoto, Masashi Mikami. Effect of heavy element substitution and off-stoichiometric composition on thermoelectric properties of Fe ₂ VAl thermoelectric material, Journal of Electronic Materials, 42 pp. 2084-2090 (2013). ※Featured Article in Advances in Engineering.
3.	Tsunehiro Takeuchi, Very large thermal rectification in bulk composites consisting partly of icosahedral quasicrystals, Science add Technology of Advanced Materials 15 (2014) 064801 (8 pages). ※依頼解説論文. 固体熱整流材料の創製
4.	Akio Yamamoto, Swapnil Ghodke, Hidetoshi Miyazaki, Mamabu Inukai, Yoichi Nishino, Masashi Matsunami, Tsunehiro. Takeuchi, Thermoelectric properties of super-saturated Re solid solution of higher manganese silicides, Japanese Journal of Applied Physics 55, 020301 (2016) [4 pages] ※ZT>1.0 の熱電材料の開発.
5.	Tsunehiro Takeuchi, Akio Yamamoto, Swapnil Ghodke, Development of Thermoelectric Materials Consisting Solely of Environmental Friendly Element, Materials Transactions 57, 1029-1034 (2016). ※解説論文. 熱電材料開発指針

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 5 件

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 受賞

竹内恒博

公益財団法人永井科学技術財団 学術賞

室温以上で動作する固体熱整流材料の開発

2016/3/14

2. 招待講演(海外)

Tsunehiro Takeuchi,

Development of high performance thermoelectric materials consisting solely of



ubiquitous elements,

14th International Union of Materials Research Societies – International Conference
on Advanced Materials

2015/10/29

Jeju, Korea

3.招待講演(海外)

Tsunehiro Takeuchi, Akio Yamamoto, Naoya Hiroishi, Swapnil Ghodke, Hiroshi Ikuta
Development of thermoelectric materials using information about the electronic
structure near the chemical potential

34th Annual International Conference on Thermoelectrics & 13th European Conference
on Thermoelectrics

2015/6/30

Wuhan, China

4.招待講演(海外)

Tsunehiro Takeuchi

Development of thermal rectifier using unusual electron thermal conductivity of
icosahedral quasicrystals

APS March Meeting

2015/3/5

San Antonio, TX, USA

5.招待講演(海外)

Tsunehiro Takeuchi

Thermal rectification in icosahedral quasicrystals

The 12th International Conference on Quasicrystals

2013/9/3

Krakow, Poland