

研究報告書

「相変態を利用したバルク熱電材料のナノ構造化」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：池田 輝之

1. 研究のねらい

熱電変換は、熱エネルギーを固体素子を用いて直接に電気エネルギーに変える（あるいは電気エネルギーを用いて温度勾配を作る）技術である。温度差があればどこにでも利用でき、コジェネレーションの一つの形態として、あるいは自動車エンジンやマフラーをはじめいたるところに存在する廃熱の利用に向け、実用化を目指した研究・開発が最近急激に活発化してきた。可動部がなくメンテナンスフリーであること、静謐な動作、高い信頼性等が長所である。これが、これまで代替えのきかない技術として宇宙開発に利用されてきた理由である。しかし、現状では効率が低く、普及が進んでいない。高い効率を得るには熱電材料の高性能化が必要であり、熱伝導率を低下させることは有力な手段の一つである。最近、薄膜材料が優れた熱電特性をもつことが報告されているが、熱電デバイスとして環境・エネルギー問題の解決の一助となるような広い用途に使われるためには、優れたバルク材料が不可欠である。本研究では、さまざまな相変態の原理を利用して、バルク熱電材料にナノ構造を自発的に形成させ、それを制御するプロセスを確立する。このことにより、格子熱伝導率を低下させ熱電材料の性能を向上させる。バルク材料であるため高い製造効率が見込め、デバイスへの組み込みも容易になる。また、ナノ構造のどのような因子が格子熱伝導率の低下、熱電性能指数の向上に効果的かを学術的に追究し、体系的な知見を得て今後の研究・開発のための基盤を構築する。

2. 研究成果

熱電変換デバイスの効率は無次元性能指数 zT （ $\equiv S^2\sigma/\kappa$ ）の関数であり、高い効率を得るには高い zT を示す材料が必要である。 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導度、 κ は熱伝導率、 T は温度である。 κ は、電子成分 κ_E と格子成分 κ_L の和である。 zT を向上させるには、電力因子 $S^2\sigma$ を増大させるか、熱伝導率 κ を低下させる必要がある。ヴィーデマン-フランツ則により κ_E は σ と比例するため、 κ_E の低下は有効ではない。電気伝導率を下げずに格子熱伝導率 κ_L を低下させる必要がある。“phonon-glass and electron-crystal” (Slack (1995)) のコンセプトは、熱電材料を高性能化するための方向性を示唆する標語として浸透している。

2001 年に発表された薄膜人工超格子材料 ($\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$) (Venkatasubramanian et al., *Nature*, **413**, 597) はそれまでの常識を破る $zT = 2.4$ を示した画期的な成果である。しかし、実用の観点からは、薄膜であるがゆえの低い製造効率や大きな接触抵抗などの欠点がある。これらの薄膜材料が示す低熱伝導率の原因は超格子構造の周期性ではなく、高密度の「界面」の存在にある。バルク材料で高密度の界面の導入により優れた特性が得られれば、高い製造効率が期待でき実用化への道は近い。

ナノ構造化の方法として相変態を利用すると次のような利点がある。組織の形態やサイズに関わる様々な因子を、これまで金属・合金をはじめ様々な物質で蓄積された知識体系を土

台に精密制御でき、より効果的に κ_L を低下される。次に、相変態で作られる異相界面は、二相が何らかの結晶学的方位関係をもち（半）整合であることが多いが、このことは薄膜超格子材料のエピタキシャルな積層構造と類似で、電気伝導率を低下させないために重要な機能を果たす可能性がある。また、相変態で得られる相は熱力学的に安定である。

擬二元系 PbTe 基化合物—体系的な基盤の構築

本研究では、まずともに優れた熱電材料からなる PbTe-Sb₂Te₃ をモデル系とし、バルク熱電材料にナノ構造を導入・制御する方法、及び熱電特性への効果を調べた。目的は、ナノ構造の熱電特性への影響について体系的な知見を得て、 zT を向上させる基盤とすることである。

中間化合物 Pb₂Sb₆Te₁₁ が共析変態により PbTe と Sb₂Te₃ に分離しラメラ構造を呈す（図 1a）ことを見だし、新しいラメラ間隔分布の測定法を提案し、ラメラ間隔を制御した。さらに κ_L がラメラ間隔の減少に伴い低下することを見出した（図 1c）。バルク材料への高密度異相界面の導入により、 κ_L を低下させられることを定量的に示す初めての結果である。

PbTeに近い組成では Sb₂Te₃ が板状に固相析出しウイドマンステッテン構造を形成する。この形態のナノ構造は、PbTe-Bi₂Te₃ 系（図 1 b）および PbTe-Ag₂Te 系においても形成される。板状析出物は他の形態より大きな界面積をもち、 κ_L の低下に有利であると期待される。また、高い zT を得るにはドーピングによるキャリア濃度の調節が不可欠である。析出を利用すれば、第二相の体積分率を小さく制御することができるため、ドーピングの際母相のみを考慮すればよく都合が良い。本研究では板状析出構造の単位体積あたりの界面積（界面密度）の評価法を確立し、古典核生成理論に則って析出物の数密度を制御、さらに数密度と界面密度の関係性を明らかにした。この制御に有効なパラメータは、等温アニールにおいては温度、時間、等速冷却においては冷却速度と組成、異なる化合物系の比較においては、溶解熱である。さらに、 κ_L が界面密度の増大に伴い低下することをバルク熱電材料で初めて定量的に明らかにした（図 1d）。

また、粒界の κ_L への影響を排除するため、組成を制御しつつ結晶を育成できるゾーン・レベリング法による試料作製法も確立した。

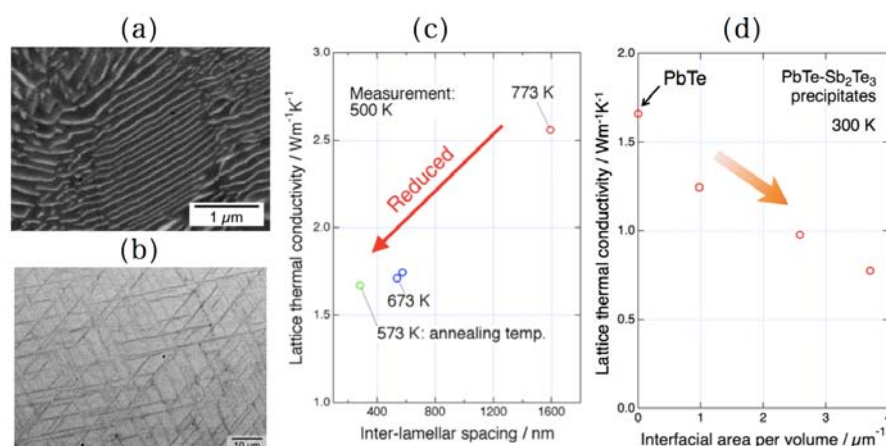


図 1. 共析変態による PbTe/Sb₂Te₃ ラメラ構造 (a) と析出による PbTe/PbBi₂Te₄ ウイドマンステッテン構造 (b). ラメラ間隔の減少 (c) あるいは界面密度の増加 (d) に伴い格子熱伝導率が低下する。

擬三元系 PbTe-Sb₂Te₃-Ag₂Te—高 zT の探索とバルク・コンビナトリ—法の提案

PbTe-Ag₂Te-Sb₂Te₃ 擬三元系は高い zT を示すことが知られている。特に

(PbTe)_{0.9}(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{0.1} の組成では、バルク熱電材料として最高の zT が報告されている (Hsu *et al.*, Science 2004). この高い zT はナノ析出物による低い κ_L に起因するとされる。一方で、均質性、再現性の問題が指摘され、状態図の確立と組織制御が喫緊の課題である。

本研究では、大温度勾配、低速度におけるブリッジマン法による一方向凝固が、試料中に状態図を反映した組成勾配を与え、ことに着目し、状態図研究、組織・熱電特性のコンビナトリー研究に利用してきた (図 2)。広大な組成空間で状態図-組織-特性間の関連を少ない労力で明らかにするためにこの手法は非常に有効であり、広く利用できる。本手法で、例えば従来完全固溶体を形成するとされてきた PbTe-Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te が、組成によっては相分離することが明らかになった (図 2)。また、試料中の熱電特性分布を測定すると、試料内に意図的に作り込んだ組成変化との対応を示すマッピング図 (図 2) が得られる。

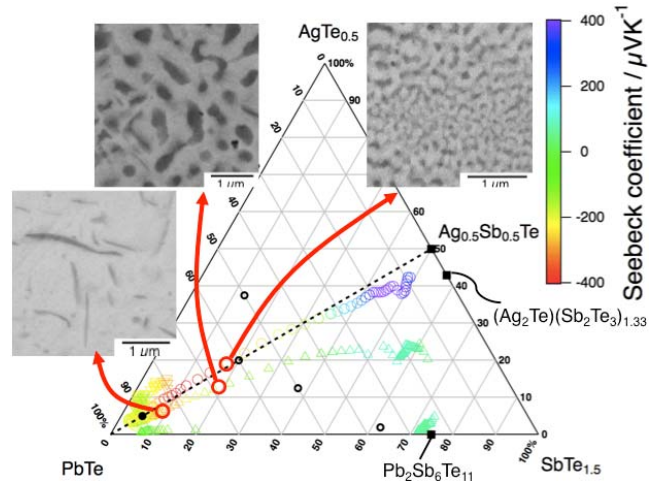


図 2. PbTe-Sb₂Te₃-Ag₂Te 系バルク材の組織と特性のコンビナトリー研究。ブリッジマン法により組成勾配を作り込んだ試料を使用し、組織と熱電特性の組成依存性を調べる。

非平衡プロセス –新しいナノ構造化法の提案

Mg₂Si はありふれた元素で構成され環境親和性に優れた新しい熱電材料として注目を集めている。存在組成範囲はほぼ化学量論組成に限られる。このような「ラインコンパウンド」に、相変態を利用してナノ構造を導入する新しい方法としてメカニカルアロイング (MA) 法を利用した非平衡プロセスを提案した。MA 法の大きなエネルギーを利用して強制固溶体を実現し、その後熱処理により大きな析出の駆動力により細かい組織を得る方法である (図 3)。この方法で Mg₂Si 中に球状のナノ Si 粒を均一に分散させることに成功した。X線小角散乱法で得られる Si の直径分布は 7 nm 付近にピークをもつ。

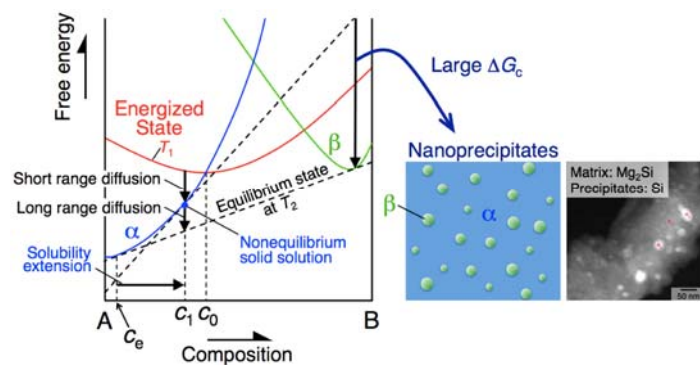


図 3. A-B 二元系の自由エネルギー模式図。“energized state” は、MA 後の非平衡状態である。α 相の自由エネルギー曲線の勾配が大きければ (ラインコンパウンド等), 過飽和固溶体を得るため高いエネルギーが必要である一方、平衡状態へ遷移する駆動力が大きいため、細かい組織が得られる。

このようなナノ構造は κ_L を低下させるために理想的であり、実際に格子伝導率の低下が見られた。

3. 今後の展開

本研究で、熱電材料中の母相・析出物間に形成される異相界面はフォノン散乱を散乱し、格子熱伝導率を効率的に低下させることが明らかになった。界面密度が重要な因子の一つであることがわかったが、今後、その他の因子（アコースティックコントラストや界面構造など）の影響についてさらに基礎的な知見を蓄積し、体系化していく必要がある。また、高い zT を実現するには適切にドーパントを選定しキャリア濃度を最適化する必要がある。この際、ドーピングがナノ構造に影響を与える可能性があるため、ナノ構造とキャリア濃度の双方を最適化するために有効なドーピングの戦略を構築しなければならない。

相変態を利用してナノ構造を導入し格子熱伝導率を低下させるという手法は、本研究で対象とした PbTe 基熱電材料にとどまらず、他の化合物系に対しても有効である。本研究では PbTe 基熱電材料をモデルケースとして状態図をもとに適切な相変態を選択し、制御するための一つの道筋を示した。今後、熱電変換技術を、環境・エネルギー問題の解決の一助とすべく広く普及させるには、構成元素が安価で環境親和性に優れ、かつ高性能を有する材料が必要であろう。そのような材料で本手法を利用した zT の向上が期待される。その際、物質系によっては、平衡状態図がナノ構造を導入するために有効な固相相変態を有していない場合も多々あり得る。本研究ではそのような場合にも有用な「状態図の制約が小さい」非平衡プロセスも提案した。

4. 自己評価

本研究の当初の目標は、1) バルク熱電材料にナノ構造を導入・制御する戦略を構築すること、2) ナノ構造を定量的に評価すること、3) ナノ構造の熱電性能指数に対する影響を体系的に明らかにすること、4) それをもとに既存の優れた熱電材料の熱電性能指数をさらに高めることである。

1)及び 2) については、構想通りいかにしてナノ構造を導入し、どのようにそれを定量的に評価するか、また、サイズ、形態をどのようにして精密に制御するかを示すことができた。また、これらの研究項目に分類される成果として、バルク熱電材料のコンビナトリ的な研究手法の提案、及びナノ構造を得るための非平衡プロセスの提案は、当初の構想になかった成果である。3) ナノ構造の熱電性能指数に対する影響の体系化については、現段階で界面密度の影響を明らかにした段階であり、まだ途上にある。4) 既存の熱電材料の性能指数の向上については、優れた性能が報告されている PbTe 基四元系熱電材料のナノ構造の精密制御に着手しており、現在ナノ構造発現のメカニズムが明らかになりつつある段階である。まだ高い zT を得るには至っていないが、今後それに焦点をおいた研究に移行する。

5. 研究総括の見解

本研究では、相変態の原理を利用してバルク材料にナノ構造を自発的に形成させ、ナノ構造による高密度界面の導入により格子熱伝導率を低下させ、性能向上をはかることを目標とした。その結果、溶解度の温度依存性を利用して、PbTe 基材料 (SbTe, BiTe, AgTe) において

ウイドマンステッテン構造(板状析出物)を導入できることを明らかにし、また PbTe-Sb₂Te₃ 系では、共析変数を利用してラメラ構造を導入できることを明らかにした。そして与えられた系にてどのような相変態を利用できるかを見極めるには、急温度勾配下・低速ブリッジマン法による一方向凝固が有効であり、状態図・微細構造・熱電特性などのバルク・コンビナトリー研究としての有用性を明らかにした。さらに固相相変態で得られるナノコンポジット構造により熱伝導率を低下させることができ、界面密度が大きいほど熱伝導率の低下が大きいことを明らかにした。これらにより、ナノ構造サイズの定量化・制御、界面密度を制御することで、擬三元 PbTe-AgSbTe 系探索により、PbTe 系に比べて格子熱伝導率として 50-70%程度低下し、0.5W/mK レベルなる値を得た意義は大きい。さらに新たなナノ構造化法の提案として、メカニカルアロイング法を利用した非平衡プロセスを提案し、実際、環境親和性に優れた新しい熱電材料として注目を集めている Mg₂Si を用いた実験により、Mg₂Si 中に球状のナノ Si 粒を均一に分散させることに成功し、ナノ構造化の寄与がない従来の Mg₂Si に比べて格子熱伝導率が 3 割低下したことを実証した。熱電材料分野にて新たな有用な手段を提供できた意義は大きいと言える。今後も引き続き、熱電材料の詳細探索とナノ構造化技術により、熱電材料指数が大きく、かつ実用化に耐えられるバルク構造探索を期待する。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. K. Bergum, T. Ikeda, G.J. Snyder, Solubility and microstructure in the pseudo-binary PbTe-Ag₂Te system, J. Solid State Chem., 184 (2011), 2543-2552.
2. T. Ikeda, M.B. Toussaint, K. Bergum, S. Iwagana, G.J. Snyder, Solubility and formation of ternary Widmanstätten precipitates in PbTe in the pseudo-binary PbTe-Bi₂Te₃ system, J. Mater. Sci., 46 (2011), 3846-3854.
3. T. Ikeda, N.J. Marolf, K. Bergum, M.B. Toussaint, N.A. Heinz, V.A. Ravi, G.J. Snyder, Size control of Sb₂Te₃ Widmanstätten precipitates in thermoelectric PbTe, Acta Mater., 59 (2011), 2679-2692.
4. T. Ikeda, G.J. Snyder, Nanostructure formation in bulk thermoelectric compounds in the pseudo binary PbTe-Sb₂Te₃ system, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1267 (2010), 1267-DD06-07.
5. F. Yang, T. Ikeda, G.J. Snyder, C. Dames, Effective thermal conductivity of polycrystalline materials with randomly oriented superlattice grains, J. Appl. Phys., 108 (2010), 034310.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(米国仮出願)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【招待講演】

1. T. Ikeda, N.J. Marolf, M.B. Toussaint, N.A. Heinz, V.A. Ravi, G.J. Snyder, "Nanostructure formation in bulk PbTe-base compounds via phase transformation," MRS Spring Meeting, April 5-9, 2010, San Francisco.

2. G.J. Snyder, T. Ikeda, Formation and control of thermoelectric composites at the nanoscale, 28th International Conference on Thermoelectrics, ICT'09, July 26–30, 2009, Freiburg, Germany.

【国際会議における口頭発表】

1. T. Ikeda, N. Bansal, N.J. Marolf, E.S. Toberer, Y. Pei, G.J. Snyder, Nanostructure control and lattice thermal conductivities of PbTe-base materials, The 30th International Conference on Thermoelectrics, July 17–21, 2011, Traverse City, Michigan, United States.
2. T. Ikeda, N. Bansal, E.S. Toberer, K. Bergum, M.B. Toussaint, N.J. Marolf, G.J. Snyder, Formation of Widmansätten precipitates and thermal conductivities in bulk PbTe-base compounds, MRS Spring Meeting 2011, April 25–29, 2011, San Francisco, United States.
3. T. Ikeda, N.J. Marolf, M.B. Toussaint, N.A. Heinz, K. Bergum, V.A. Ravi, G.J. Snyder, Nanoprecipitation size control in bulk PbTe-base compounds, The 29th International Conference on Thermoelectrics, May 30–June 3, 2010, Shanghai, China.
4. N.A. Heinz, D.L. Medlin, T. Ikeda, G.J. Snyder, Interfacial Defect Structure of Sb₂Te₃ Widmanstaetten Precipitates in Thermoelectric PbTe, MRS Spring Meeting 2010, April 5–9, 2010, San Francisco, United States.
5. T. Ikeda, N.A. Heinz, V.A. Ravi, G.J. Snyder, Nanoscale precipitation in bulk PbTe-based alloys, 28th International Conference on Thermoelectrics, ICT'09, July 26–30, 2009, Freiburg, Germany.

【著作物】

池田輝之, PbTe 基ナノコンポジット材料, 「熱電変換技術の基礎と応用—クリーンなエネルギー社会をめざして—」シーエムシー出版 pp. 102–108 (2011).