

研究終了報告書

「低温排熱回収を目的とした熱電変換材料及びデバイスの開発」

研究期間： 2017 年 10 月～2021 年 3 月

(新型コロナウイルス感染症の影響を受け 2021 年 9 月まで延長)

研究者： 小菅 厚子

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、室温付近で高性能を示す熱電変換材料とデバイスの開発を行う事で、熱電発電を利用した環境発電技術に道筋をつける事である。

熱電変換材料として、GeSbTe 系バルク状試料をベースとした材料を対象に研究を行う。熱電変換材料の高性能化のためには、一般的には、電子と熱輸送特性の最適化が必要不可欠である。GeSbTe 系バルク状試料においては、この材料特有の共鳴結合や、構成元素が比較的重い元素から成る事に起因して、元来低い熱伝導率を持つ事が予想されており、実験的にも低い熱伝導率を持つ事が確かめられている。したがって、本研究で扱う材料については、電子輸送特性を上手く制御する事が重要となる。本研究では、特に GeSbTe 系バルク状試料が、温度や組成により構造相転移を示す事に着目し、これら相転移を利用し、従来報告がなかった相の電気的特性を制御する事で、熱電特性の高性能化を目指すとともに、高性能化への新しい設計指針を構築する事を目的とする。具体的には、相転移温度を跨ぐ温度領域での熱処理や、液体急冷凝固等の試料作製手法を用い、GeSbTe 系バルク状試料の電気的特性を向上させるような電子状態を有する準安定構造や欠陥含有構造を作製し、その作製手法・得られた構造・熱電特性の相関を実験と理論計算を相互補完的に用いる事で明らかにし、さらにそこで得た知見を、試料作製条件にフィードバックする事で目的の達成を目指す。

熱電デバイスについての研究では、室温付近の廃熱を電気に変換することを目指し、熱電デバイスの設計・作製・評価を行う。具体的には、熱電デバイスの高温側が室温以上、低温側が室温の環境で、数十～数百 μW 相当の発電出力が見込まれるデバイス開発を行う。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、GeSbTe 系バルク状熱電変換材料の準安定構造や欠陥含有構造に着目し、熱電特性の高性能化と新しい設計指針の構築を目的とした研究を行った。その結果、以下のような成果が得られた。

A) Ge と Te の割合が多い GeSbTe 系材料の室温付近の熱電変換出力因子を、既存材料 Bi_2Te_3 の最大 2 倍に増大させる事に成功した。この高性能化は、従来熱電性能に寄与すると知られていた価電子バンドに加えて、新しい価電子バンドのバンド端が非常に狭いエネルギー領域で縮重する、バンド端縮重に起因する事を、実験と計算から解明した。図1、2)。コロナ延長期間における考察と追実験及び解析により、成果をまとめる事ができた。

B) (A)より Ge と Te の割合が少ない組成である GeSbTe 系材料において、特殊な試料作製手法を用いる事で、バルク体ではこれまで報告がなかった準安定相を作製する事に成

功し、その熱電特性を実験的に明らかにした。さらに、この準安定相が安定相に相転移する過程で形成される欠陥含有構造が、通常の安定相より高性能な熱電特性をもち、かつ準安定構造よりも安定性に優れる事を示した(図3)。

- C) 申請者が開発した GeSbTe 系熱電材料の p 型と n 型の素子を用いると、消しゴム大サイズ(断面積が約 6cm^2 程度)のデバイスで、30mW の出力が得られるシミュレーション結果を得た。(図4)

(2) 詳細

以下、上記項目 A～C の成果を具体的に説明する。

(A-1) バンド構造の精密制御による高性能室温熱電材料の開発

GeTe 系材料は、600–800 K の中温域で高熱電特性を示す p 型熱電材料として期待されている。この材料系の高性能化の設計指針の一つとして、バンド端縮重という概念が知られており、GeTe 系熱電材料においても、価電子帯の L と Σ バンドを収束させる事で状態密度有効質量を増大させ、電気的特性が最大化されるという報告が数多くある。一方我々は、GeTe に Sb_2Te_3 を固溶させた GeTe リッチな GeTe- Sb_2Te_3 擬二元系化合物上の材料において、結晶構造とバンド構造の精密制御により、従来から知られている L と Σ バンドに加え、 Δ バンドを非常に狭いエネルギー領域で収束させる事に成功した。その結果、我々の試料が、従来の GeTe 系材料と比較して、室温付近で高い電気的特性を示し、さらに既存の室温材料として知られている Bi_2Te_3 の最大 2 倍の熱電変換出力因子を示す事を明らかにした。この結果により、GeTe 系材料に限らず、従来は中温域の熱電材料として考えられていた材料でも、結晶構造とバンド構造を精密に制御することにより、環境発電応用に向く室温付近で、高熱電特性を発現させる事ができる可能性を示した(図1)。

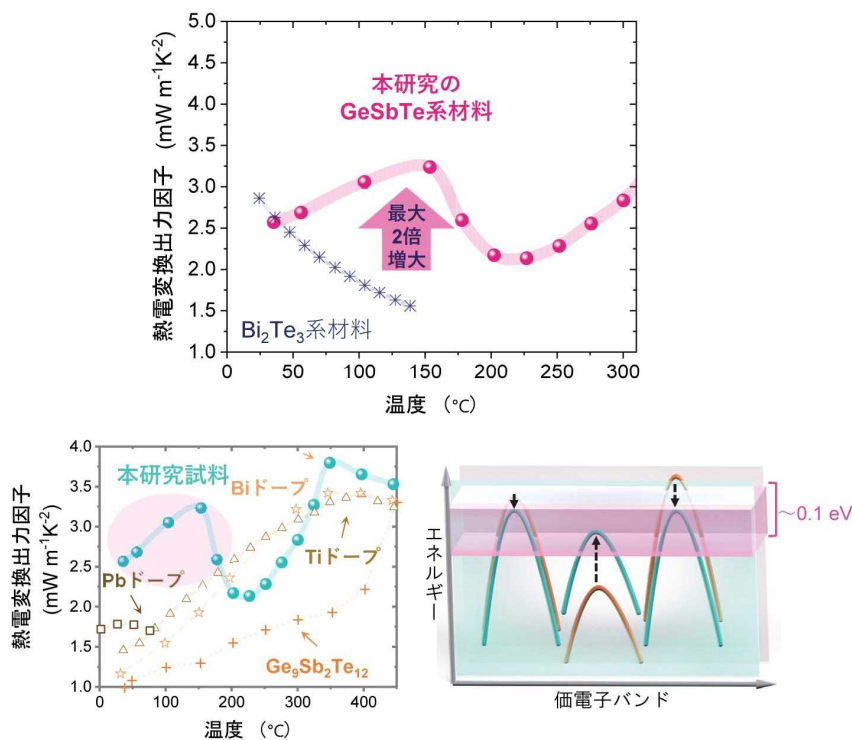


図 1. 上) 本研究の GeSbTe 系材料と既存材料 Bi₂Te₃ の熱電変換出力因子。左下) 本研究の GeSbTe 系材料と従来の GeTe 系材料の熱電変換出力因子の温度依存性。図中 Pb、Bi、Ti ドープは、GeTe にこれらの元素をドープしたもの。(右下) 本研究の GeSbTe 系材料 (水色の曲線) と従来の GeTe 系ドープ材料 (茶色の曲線) のバンド端縮重の模式図。

(A-2). 試料作製手法が組成や結晶性の均一性及び熱電特性に与える影響の解明

上記のようなバンド構造の精密制御に加え、試料作製条件を変化させる事で、熱電特性が大きく変化する事に着目した。この材料系では、既に数多くの研究報告があるが、申請者が開発した試料の熱電特性とは異なる傾向のものが多く、なぜ熱電特性に違いが生じるかが大きな疑問点であった。様々な試料作製条件で試料を作製したところ、従来の研究報告と同様の熱電特性を示す材料も作製する事ができた。そこで、熱電特性の良い材料とそうでない材料について、形成された構造や結晶性を詳細に分析した結果、室温付近で高い性能を示す我々の材料は、従来の文献で報告されている試料と同様の性能を示す試料よりも、結晶構造の対称性が高くかつ結晶性の高い試料である結果が得られた。したがって、様々なスケールでの構造を制御する事が、この材料系においては非常に重要であり、室温付近の熱電特性に大きな影響を与えるという事が本研究により明らかになった (図 2)。

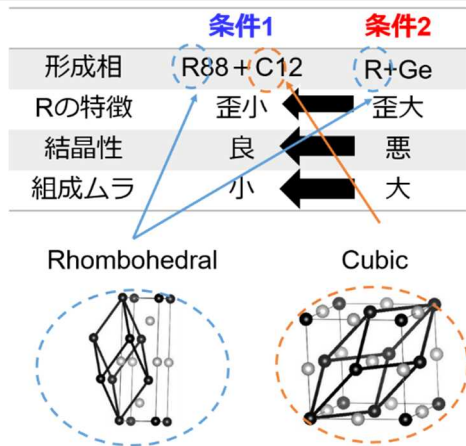


図2. 試料作製条件（条件1と条件2）の違いにより、得られる形成相、構造中に含まれる菱面体晶(R)の特徴、結晶性、組成ムラの違いが生じる事をまとめた図。条件1の方が、結晶構造の対称性が高く、結晶性が良く、より均一な組成の試料が得られており、これらの違いが熱電特性に大きな影響を与えている事が明らかになった。

(B-1). 液体急冷凝固と室温高圧プレスによる準安定相バルク体の作製

第一原理計算により室温付近で高い熱電特性が予測されている $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 準安定構造熱電変換材料に着目し、そのバルク状試料を作製、熱電特性を明らかにすることを目的に行った。特に、[目的1] 準安定相のバルク状試料を作製する上で行った液体急冷凝固法と室温高圧プレスが、結晶構造と輸送特性に与える影響の解明、[目的2] 本研究で得られた熱電特性と第一原理計算で予測された熱電特性の違いの原因の考察を行った。その結果、[結果1] 液体急冷凝固法を用いる事で、GST 準安定相を 90 wt. % 以上含んだ試料粉末が作製する事ができ、その粉末を室温高圧プレスする事で、準安定相から安定相の相転移を起こさず、緻密な準安定相バルク体を得ることに成功した。また、室温高圧プレスにより、試料中に歪みが導入される結果が得られた。GST 準安定相バルク体の輸送特性は、歪み・バルク密度に影響を受けて変化した。輸送特性の詳細な解析の結果、これらの変化はシングルパラボリックバンドモデルで説明できることがわかった。さらに、[結果2] 本研究で得られた熱電特性と、第一原理計算で予測された熱電特性に違いがある原因は、試料の有効質量の違いに起因している事を明らかにした。以上のように、GST 準安定相熱電変換材料の熱電特性についての新しい知見を得た (図3)。

(B-2). 相転移を利用した欠陥含有準安定構造における熱電特性の向上

液体急冷凝固法により $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 立方晶型準安定相の多結晶粉末を作製し、得られた試料を相転移温度近傍で短時間放電プラズマ焼結 (SPS) する事で、熱力学的に安定な六方晶構造の原子位置に原子が十分に拡散しきれいな状態の構造—言い換えると、欠陥を含んだ六方晶構造—を作製する事で、この構造と熱電特性の相関を明らかにすることを目的とした。本研究では、上記試料作製手法による試料 (SPS 試料) と、さらにこの試料を相転移以上の温度で長時間アニールした試料 (SPS+anneal 試料) を比較した。その結果、この作製手法により導入されたと考えられる欠陥により、SPS 試料の方が、SPS+anneal 試料より電気的特性の増大と熱伝導率の低減が起こり、熱電特性の最大値が約 1.5 倍向上する結果となった。すなわち、本研究では、立方晶から六方晶の相転移過程の中間構造が、SPS+anneal 試料の電気的特性を向上させる上で有効であ

る事を示した (図 3)。

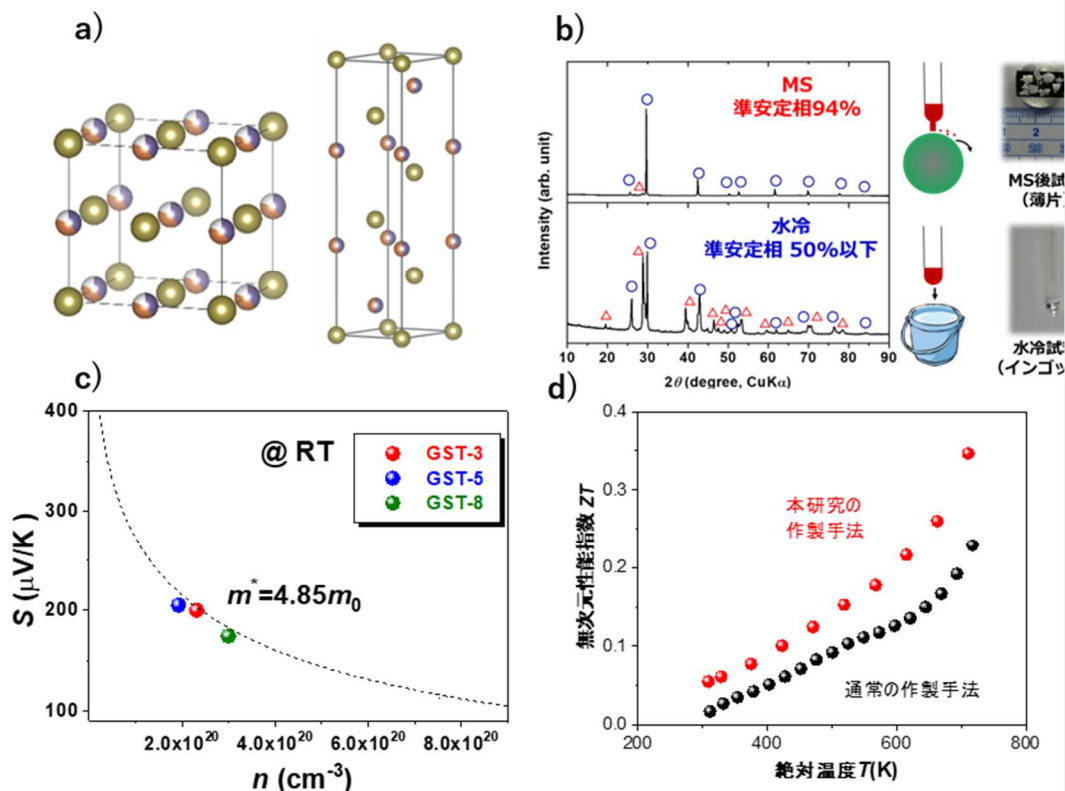


図 3. a) 立方晶と六方晶の結晶構造。オリーブ色の球が Te 原子、青色/赤色/白色の原子が Ge/Sb/空孔で占められた原子を表す。 b) 液体急冷凝固法 (MS) と水冷で作製した試料の X 線回折パターン。MS 法で作製した試料では 90wt%以上の準安定相を含む試料が得られている事がわかる。 c) 液体急冷凝固法 (MS) + 室温高圧プレスで作製した試料のゼーベック係数 S のキャリア濃度 n 依存性。シングルパラボリックモデルで表せる事が示されている。 d) 相転移を利用した欠陥含有準安定構造の熱電特性。

(C). 熱電デバイスの発電特性シミュレーション

本研究により開発した p 型と n 型の熱電材料を用いて、素子サイズ $(2 \times 2) \text{ mm}^2$ 、高さ 5mm の素子を、素子間隔 0.5mm として 100 対配置したデバイスの発電特性をシミュレーションすると、温度差 0.1K、0.5 K、1K で 0.3mW、8mW、32mW の出力を示すという結果が得られた。今回は、素子自体が脆くデバイスを作製することができなかったが、これらの問題を克服する事ができ、実際にデバイスを作製する事ができたとすると、環境発電応用としての応用が視野にはいる

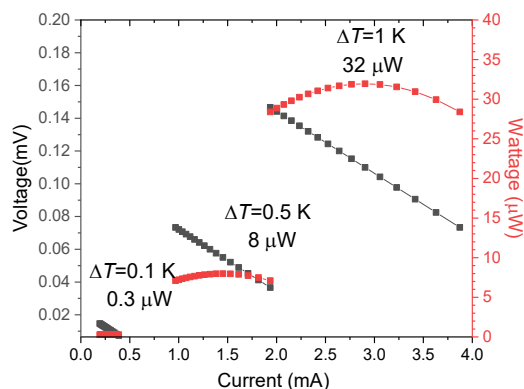


図 4. 本研究で開発した p 型と n 型素子を用いた熱電デバイスの発電特性シミュレーション。

熱電デバイスとなる事が期待できる（図 4）。

3. 今後の展開

本研究の熱電変換材料開発フェーズでは、結晶構造とバンド構造を精密制御することで、環境発電応用に適する室温付近で高性能な熱電特性を示す材料開発に成功した。しかしながら、試料としては物性測定用の加工に必要な程脆く、デバイス用素子作製時の加工処理や発電試験に耐える事ができる強度を備えていないと考えられる。したがって、今後は、デバイス化する際に、熱電性能の劣化をおこさず、かつ機械的強度が高いバルク体が得られるような作製プロセスの工夫が必要である。将来的にはより実用に適したデバイス開発につながる研究へと展開していきたい。

4. 自己評価

・研究目的の達成状況

本研究で開発した GeSbTe 系材料と同様の簡単な試料作製プロセスで作製した、室温既存材料 Bi₂Te₃ より、室温～150°Cの温度範囲で最大2倍大きい熱電変換出力因子を達成したという点で、当初の目標通り環境発電用途に適した材料の一つの候補を示す事ができたと考えている。しかしながら、材料自体が十分な強度を有していない事から、開発した材料でのデバイス開発には繋げられなかったという点が課題であるので、今後はデバイス化に繋がるような熱電特性と高強度を兼ね備えた材料開発を行い、デバイス化研究に展開していきたいと考えている。

・研究の進め方

研究開始1, 2年目に試料作製や物性評価に用いる装置やクラスターコンピュータを購入し、効率的に実験と計算のサイクルを回す事で研究を進める事ができた。特にこれまで外部機関で借りていた装置を自身の研究室で持つ事ができたため、再現性を確かめる実験等、数多くの実験を行う事が可能になった。常時大学院生2名と、2年目からは技術スタッフを雇用する事ができ、研究を加速する事ができた。研究開始3年目後半から新型コロナウイルスの感染拡大により、特に実験が思うようには進まなかったが、計算機で行える第一原理計算なども駆使して、実験結果の考察を進める事ができた。コロナ延長期間においては、これまでの考察に基づき、さらに追加実験等や解析を行う事で、これまでの成果を原著論文としてまとめる事ができた。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

本研究で得られた高性能化の原理をその他の材料系に適用する事で、従来は室温熱電材料の探索対象から外れていた材料群から、新しい室温熱電材料が発見される可能性もあり、「室温熱電材料」の新しい設計指針としての波及効果が期待できる。また、今回得られた材料は、従来のビスマスの代わりにゲルマニウムを用いた化合物であるが、希少金属のビスマスの代わりに資源量が約30倍多いゲルマニウムを用いた代替材料として、省資源化戦略にも大きく貢献する事が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 7件

1. 籠本祐基, 山田幾也, 久保田佳基, 小菅厚子. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ バルク体の結晶構造と熱電特性に与える Bi 置換の影響. 日本熱電学会誌. 2020, 17(1), 7-13.

$\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_5$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) バルク材料の結晶構造と低温熱電特性に及ぼす Bi 置換効果を 100~300 K の温度範囲で評価した。Bi 置換量を $x=0$ から 0.5 に増加させると、立方晶構造と六方晶構造の比は重量%で 79:21 から 67:33 に変化し、試料中の六方晶構造の比が増加した。 x の増加と共に、Seebeck 係数 S は六方晶構造の相分率の増加により主に影響され、電気抵抗率 ρ と熱伝導率 κ は合金散乱により影響された。その結果、300 K における最大無次元性能指数 zT は減少した。これは $S^2\rho^{-1}$ の減少が κ の減少を上回ったためである。

2. Tomohiro Oku, Hiroki Funashima, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, and Atsuko Kosuga. Superior room-temperature power factor in GeTe systems via multiple valence band convergence. *Mater. Today Phys.* published online August 12, 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100484>)

※コロナ延長時の成果

$(\text{GeTe})_n\text{Sb}_2\text{Te}_3$ の組成が、結晶構造、電気的特性、バンド構造に与える影響について評価した。GeTe と Sb_2Te_3 を固溶体化させ、電子構造を精密制御する事により、室温付近の熱電変換出力因子を、既存材料の最大2倍に増大させる事に成功した。さらに、この熱電性能向上には、従来知られている価電子バンドに加えて、新たな価電子バンドが寄与している事を明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1

(3) 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)

主要な学会発表

1. Atsuko Kosuga, "Effect of non-equilibrium processing on the structure disorder and thermoelectric properties of Ge-Sb-Te bulk materials", 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Suntec Convention & Exhibition Center, Singapore, July 22nd-27th, 2018. (Invited)
2. 小菅厚子, "Ge-Sb-Te 系熱電材料の構造と熱電特性", 日本化学会第 99 春季年会(2019), 2019 年 3 月 16 日(土) - 19 日(火), 甲南大学岡本キャンパス. (依頼講演)
3. Atsuko Kosuga, "Effect of Preparation Conditions on the Structure and Thermoelectric Properties of Ge-Sb-Te Bulk materials", The 5th International Conference on Smart Materials and Nanotechnology (SmartMat@2020), Garden Cliff Resort & Spa Hotel, Pattaya, Thailand & virtual conference, December 1-4, 2020. (Invited)
4. Atsuko Kosuga, "Thermoelectric Ge-Sb-Te bulk materials: fabrication processes, structures, and transport properties", THERMEC' 2021 International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS: Processing,

Fabrication, Properties, Applications, virtual conference, June 1st– 5th, 2021. (Invited) ※
コロナ延長時の発表

主要な著作物

1. 小菅厚子, “はじめに”, 「次世代熱電変換材料・モジュールの開発—熱電発電の黎明—」(CMC 出版), (2020) 第1章1節の分担執筆と編集担当.

プレスリリース

1. 電子構造の精密制御により熱電性能を2倍増大—近未来の IoT 社会に貢献する環境発電技術への応用に期待—, 2021 年 8 月 11 日. ※コロナ延長時の成果

以上