

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289246

研究課題名(和文) 高エネルギー非平衡状態を利用した熱電材料のナノ構造化と新機能

研究課題名(英文) Nanostructuring of thermoelectric materials via high-energy nonequilibrium processes and their novel functions

研究代表者

池田 輝之 (Ikeda, Teruyuki)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：40314421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：地球上に豊富に存在する元素で構成され、環境にも低負荷な熱電材料にナノ構造を導入し、その機能による熱電特性の向上の新しい戦略を探索した。シリコンにナノ析出を分散させることによる固溶度(キャリア密度)の増大効果、Mg<sub>2</sub>Siの新しい低温合成法の開発、Mg<sub>2</sub>Si中で板状に析出物が生成する条件の解明、組成-組織(ナノ構造を含む)-熱電特性の相関を系統的に効率よく調べる手法の開発が本研究の成果として挙げられる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we searched novel strategies to improve thermoelectric properties via functions of nanostructuring thermoelectric materials which are abundant on the earth and environmentally friendly. Achievements of this project are as follows: 1) enhancement of carrier concentration from the Gibbs-Thomson effect by dispersion of nanoprecipitates in Si, 2) development of novel low temperature synthesis method for Mg<sub>2</sub>Si, 3) clarification of the condition for the formation of Si precipitates in plate shape in Mg<sub>2</sub>Si, and 4) development of an efficient method to study the relation among chemical composition-microstructure-thermoelectric properties.

研究分野：材料物性

キーワード：熱電特性 ナノ構造 相変態 状態図

1. 研究開始当初の背景

熱電変換デバイスの効率は熱電材料の無次元性能指数  $zT$  ( $\equiv S^2\sigma T/\kappa$ ) 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、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率、 $T$  は温度である。 米国 Northwestern 大のグループは PbTe-AgSbTe<sub>2</sub> 系<sup>(1)</sup>や PbTe-SrTe 系<sup>(2)</sup>のバルク熱電材料を固相析出反応を利用してナノ構造化し、 $zT=2.2$  と非常に高い性能指数を報告し、「ナノバルク」熱電材料が注目される契機となった。我々は PbTe 基材料の固相相変態を精密に制御し、体積あたりの異相界面密度を上昇させるにつれ、熱伝導率の格子成分  $\kappa_L$  が低下することを世界で初めて定量的に示した (図 1)<sup>(3)</sup>。これは、フォノンがマスコントラストのある異相界面で効率よく散乱される (フォノンの平均自由行程が減少する) ことを意味する。一方、導体同士の整合または半整合の異相界面の電気伝導への影響は少なく、 $\sigma$  は低下しない。すなわち、固相相変態は  $\kappa_L$  の低下を通して  $zT$  の向上に直接寄与する。

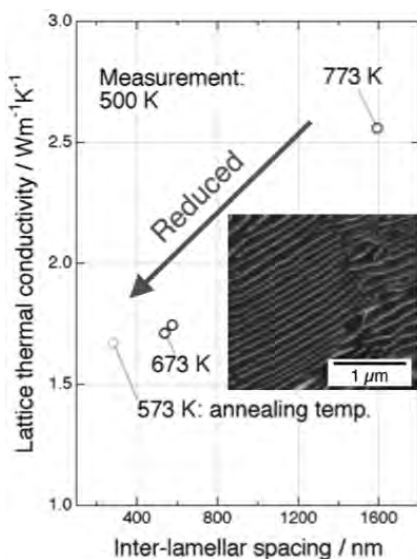


図 1 熱伝導率と PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノラメラ間隔の関係<sup>(3)</sup>。

さらに我々は、「固相相変態により高密度異相界面を導入する」というストラテジーの汎用性を高めるため、状態図上に安定な固溶体が存在するかに関わらず非平衡固溶体を形成させ、その状態から相分離反応を起こさせる方法を提案した。この方法では、高エネルギーボールミリングにより、材料を一時的に自由エネルギーが非常に高い状態とし、その後、平衡状態へ遷移 (相分離)

させる<sup>(4,5)</sup>。このプロセスは、状態図の制約を取り払うだけでなく、平衡状態への遷移の駆動力が大きいことに起因し非常に微細な構造が得られる利点がある。予備的研究では、Mg<sub>2</sub>Si 中に、直径が 7 nm にピークをもつ Si の析出粒子を分散させることに成功した<sup>(4,5)</sup>。バルク熱電材料で 10 nm を切る「シングルナノ」メートルサイズの構造が実現できる今、その構造の微細さに起因する新しい機能を発現させ、さらなる  $zT$  の向上に結びつける道が拓けた。

2. 研究の目的

熱電材料を廃熱発電デバイスとして広く普及させるためには、安価で環境親和性に優れた材料にこのような知見を応用し、特性を著しく向上させなければならない。シリコンやシリサイド半導体は、安価で生体への毒性も少なく低環境負荷型の材料である。中には、熱電材料として電気的 ( $zT$  の表式の分子  $S^2\sigma$ ) には最先端材料と同等の性能を示すものもある非常に有望な化合物群であるが、 $\kappa_L$  が大きいのが欠点である。境界散乱がない場合に支配的なフォノン-フォノン散乱によるフォノン平均自由行程  $l$  はデバイ温度が高いほど長い傾向にあるため、ナノ構造化により  $l$  を減少させるというストラテジーはシリコンやシリサイドのようなデバイ温度の高い物質 (表 1) に対しより効果的である。高いデバイ温度に起因する高い熱伝導率という短所はナノ構造化による大きな  $l$  の低減により払拭される。 $\kappa_L$  を大幅に低下させられれば、構成元素の豊富さ、低環境負荷という利点に加え、熱電特性でも他の熱電材料を凌駕し、熱発電への応用が期待される。ところが、シリサイドについてはナノコンポジット化の研究は少ない。理由は、シリサイドには状態図上でいわゆる「ラインコンパウンド」が多く、固相析出等の反応を利用しにくいことである。前述の高エネルギー非平衡固溶状態を利用するプロセスは、このような

表 1 物質のデバイ温度、熱伝導率  $\kappa_L$  の関係

物質	デバイ温度 (K)	$\kappa_L$ ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )
Si	658	130
Mg <sub>2</sub> Si	476	10
PbTe	132	2.1
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	155	1.4

物質のナノ構造化を可能にする。

そこで、本研究ではボールミリングによる高エネルギー非平衡状態を利用し、シリコン、シリサイドに「シングルナノ」サイズの構造を導入し、 $\kappa_L$  を大幅に低減させる。このような微細なコンポジット構造には、次のような課題も解決する新しい機能が期待できる。

一般に  $zT$  はキャリア濃度に大きく依存するため、高い  $zT$  を得るにはキャリア濃度を最適化する必要がある。一方、可能な最大ドーパント濃度は熱平衡固溶度で決まる。例えば、シリコンには n 型ドーパントとしてリンが使われるが、固溶度の制約から  $zT$  は上昇しきれていない。固溶度を増大させることができれば、 $zT$  を高められる。また、 $zT$  は温度の関数でもあり、温度上昇に伴い上昇する。しかし高温では少数キャリアが励起され  $zT$  は下降を始める。すなわち、バンドギャップが大きいほどより高温まで  $zT$  の低下が抑えられるため  $zT$  の最大値は向上する。

本研究では、 $\kappa_L$  の低下に加え、シングルナノサイズの構造にドーピング固溶度の増大 (界面エネルギーに由来) およびバンドギャップの増大 (歪みに由来) という新しい機能を発現させ、これら複数の組み合わせにより大幅に  $zT$  を向上させる。本研究は次の要素から成る。

- (1) 高エネルギー非平衡状態を利用するプロセスにより、シリコン及びシリサイドに「シングルナノ」オーダーの構造を導入・制御する。
- (2) 電気伝導度を維持しつつ大幅に  $\kappa_L$  を低下させるための条件 (すなわち電子は通すがフォノンが散乱するような界面

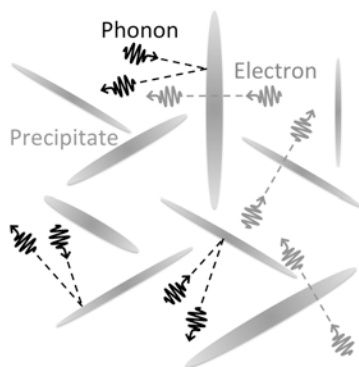


図 2 介在物におけるフォノンと電子の振る舞い。熱電材料ではフォノンのみが散乱されるのが理想的。

(図 2) とはどのような界面か?) を明確に示す。

- (3) バルク材料のナノ構造化の新しい機能 (ドーパントの固溶度およびバンド構造の改変) を体系的に明らかにする。
- (4) それらをもとに  $zT$  を向上させる新しい普遍的ストラテジーを確立する。

### 3. 研究の方法

非平衡状態を介した固相相変態を利用してシリコン、シリサイド化合物を中心としたバルク熱電材料をナノコンポジット構造化する。導入した構造のサイズ (界面密度など) を定量化し、相変態の原理に照らして制御する。続いて、定量化したナノコンポジット構造の形態及びサイズと熱電特性 (熱及び電気伝導率、ゼーベック係数、バンドギャップ) 及び固溶度の関わりを実験的に調べる。あわせてナノ構造中の歪み状態を観察と組織形成シミュレーションの両面から明らかにする。本研究で得られる全ての新しい知見をもとに、高い  $zT$  をもつ熱電材料を開発する。

### 4. 研究成果

シリコンはクラーク数が 2 番目に多い地球上に豊富に存在する元素であり、環境にも低負荷である。シリコン単体は、真性半導体であり少量のドーパント添加により伝導性が付与され、優れた熱電特性も持ち合わせているため、最近、熱電材料としての応用に期待が高まっている。しかし、熱電材料として実用化のためには、熱伝導率が高いこと、キャリア濃度の可変領域が低いことなどを克服しなければならない。本研究は、シリコンを熱電材料として使用できるようにするため、熱伝導率の低下及びドーパント固溶度の増大をともに達成することを目的に、ドーパント元素のナノ粒子を Si 中に分散させるための研究を行った。熱伝導率の低下、ドーパント固溶度の増大はともに熱電性能指数  $zT$  の向上に寄与する。ドーパント元素として、Sb を選定した。まず、メカニカルアロイングによりドーパントを Si 中に強制固溶させた。その後、1000 °Cにて焼結により粉体を固化させるとともに、Sb を固相析出させナノ複合体を得た。

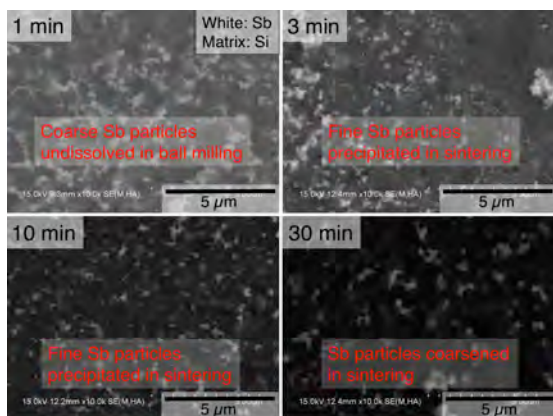


図 3. さまざまな時間焼結した Si-3at.%Sb の組織。

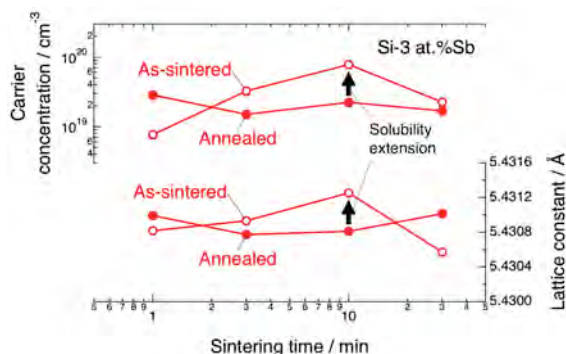


図 4. Si-3at.%Sb の焼結時間とキャリア濃度、格子定数の関係。

図 3 にナノ複合体組織の走査電子顕微鏡写真を示す。焼結時間によりナノ組織のサイズは変化が見られる。図 4 に焼結時間の増加に伴う格子定数及びキャリア濃度の測定結果を示す。格子定数は X 線回折法により、キャリア濃度はホール効果の測定により決定した。

図 3 に見られるようにナノ構造は 10 min 焼結の試料で最も細かい。それに伴い、10 min 焼結の試料においてはキャリア濃度が高い。このキャリア濃度の増加は格子定数の増加を伴っている。従って、シリコンに対し、原子サイズの大きいアンチモン原子が置換型に固溶することによって、キャリアを発生したと解釈することができる。一方で、試料を 24 h アニールすることにより組織を粗大化させると格子定数、キャリア濃度とも減少しており、焼結時間に依存せず、一定である。従って、アニール後の試料は、ナノ組織の効果が薄れた状態でのキャリア濃度、格子定数であると考えられる。

では、アニール前のキャリア濃度が高い状態とはナノ構造の何によってもたらされるだろうか？それは、ナノ複合組織のもた

らす高密度界面エネルギーの効果、すなわち、ギブス-トムソン効果によりシリコン中のアンチモンの固溶度が拡張した結果だと解釈できる。

また、優れた熱電特性が報告され、無毒性、環境低負荷性で注目される  $Mg_2Si$  のナノ構造化研究の一環として低温度での合成法を開発した。この結果、 $300^\circ C$  という非常に低い温度で  $Mg_2Si$  の焼結体の作製に成功した<sup>(6)</sup>。通常、 $Mg_2Si$  のホットプレスは、温度は  $700^\circ C$  以上で行われる。このように低温度で合成可能である理由は、次のように考えられる。ボールミルの前処理として行う Si のボールミルによる微細化とその Si 粉末の Mg 粉末との混合により柔らかい Mg 粒子に固く微細な Si 粒子が突き刺さった状態 (図 5) が形成される。このような構造は微細なため拡散距離が短くて済む上、前処理により欠陥を多く含むため拡散も速く  $300^\circ C$  という低温度でも十分に Mg と Si の反応が起こると考えられる。このようにして作製した  $Mg_2Si$  に Bi をドーブした試料は非常に高い  $zT$  を示す。

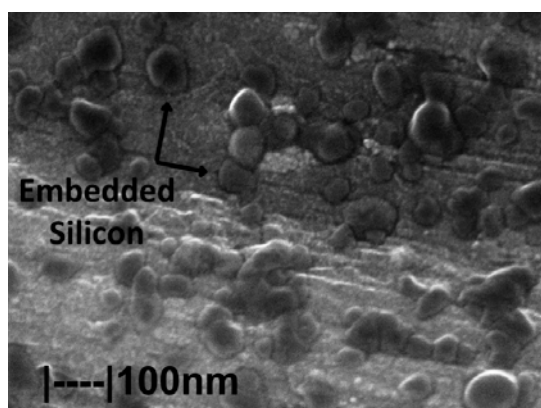


図 5. ボールミリングした Mg, Si 混合粒子の微細組織。Mg 母相に Si 粒子が埋め込まれている。

$Mg_2Si$  のナノ構造化については、非平衡プロセスにより Si の固相析出構造を導入すると熱伝導率の低下が見られることを以前に報告している<sup>(5)</sup>。この報告では Si 析出物は球状であった。フェーズフィールド法による組織形成シミュレーションを行ったところ、アイゲン歪の存在下では Si 析出物は板状に形成することが分かった<sup>(7,8)</sup>。同じ体積分率の Si 析出物が形成すると仮定して比較すると球状よりも板状の方が界面積は大きいため、フォノン散乱の効果は大きいと考えられ、熱伝導率の低下の観点

では優位であると考えられる。

さらに、組成-組織(ナノ構造を含む)-熱電特性の相関を系統的に効率よく調べる手法を開発する目的で、一方向凝固法により意図的に組成傾斜させた試料 (PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Te) を作製し熱浸透率の分布を測定した。その結果、図6に示すように一つの試料から熱浸透率を組成の関数として得ることに成功した<sup>(9)</sup>。本手法は、化学組成が複雑で熱電特性が分かっていない系で熱電特性の探索的研究を開始する際に有用である。

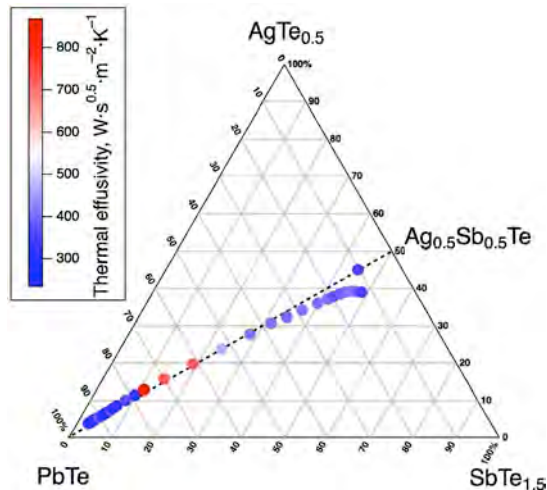


図6 PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Te における熱浸透率と化学組成の関係

#### <引用文献>

- (1) K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis: *Science*, **303** (2004), 818.
- (2) K. Biswas, J. He, Q. Zhang, Guoyu Wang, C. Uher, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis: *Nature Chemistry*, **3** (2011), 160.
- (3) F. Yang, T. Ikeda, G.J. Snyder, C. Dames: *J. Appl. Phys.*, **108** (2010), 034310.
- (4) 池田輝之, ジェフリー・スナイダー, 熱電材料の製造方法, 熱電材料及び熱電変換素子, 特許第 5545586 (2014).
- (5) T. Ikeda, L. Haviez, Y. Li, G.J. Snyder: *Small*, **8** (2012), 2350.
- (6) B. Alinejad, T. Ikeda: To be published, (2018).
- (7) B. Liu, T. Ikeda, Y. Sasajima: *Mater. Trans.*, **57** (2016), 922.
- (8) B. Liu, T. Ikeda, Y. Sasajima: *Materials Science & Engineering B*, **229** (2018), 65.
- (9) T. Nishi, S. Yamamoto, M. Okawa, K. Hatori,

T. Ikeda, H. Ohta: *Thermochim. Acta*, **659** (2018), 39.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. B. Liu, T. Ikeda, Y. Sasajima, Phase-field simulation of the Si precipitation process in Mg<sub>2</sub>Si under an applied stress, *Mater. Sci. Eng. B*, **229** (2018), 65-69, 査読有, 10.1016/j.mseb.2017.12.022
2. T. Nishi, S. Yamamoto, M. Okawa, K. Hatori, T. Ikeda, H. Ohta, Thermal microscope measurement of thermal effusivity distribution in compositionally graded PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Te alloy system, *Thermochimica Acta*, **659** (2018), 39-43, 査読有, 10.1016/j.tca.2017.11.004
3. B. Liu, T. Ikeda, Y. Sasajima, Simulation of the Si Precipitation Process in Mg<sub>2</sub>Si Using a Phase-Field Kinetic Model, *Mater. Trans.*, **57** (2016), 922-926, 査読有, 10.2320/matertrans.M2015479
4. N.A. Heinz, T. Ikeda, Y. Pei, G.J. Snyder, Applying Quantitative Microstructure Control in Advanced Functional Composites, *Adv. Func. Mater.*, **24** (2014), 2135-2153, 査読有, 10.1002/adfm.201302899

[学会発表] (計 40 件)

1. B. Alinejad, T. Ikeda, Low temperature rapid fabrication of Mg<sub>2</sub>Si via activated reactive consolidation, TMS 2018 147rd Annual Meeting & Exhibition, March 11-15, 2018.
2. T. Ikeda, Microstructure control of bulk thermoelectric materials via phase transformations, SPARCA 2018, February 9-12, 2018.
3. T. Ikeda, 他二名, "Nanostructuring and its effects on thermoelectric properties of Si base composites", IUMRS-ICAM 2017, August 27-September1, 2017.
4. T. Ikeda, 他一名, "Fabrication of highly pure, dense Mg<sub>2</sub>Si via single-step low temperature reactive consolidation", IUMRS-ICAM 2017, August 27-September1, 2017.
5. T. Ikeda, Microstructural size and morphology control of Si base thermoelectric composites, TMS 146rd Annual Meeting &

- Exhibition, USA, February 26-March 2, 2017.
6. 劉濱, 篠嶋 妥, 池田輝之, 応力下における  $Mg_2Si$  合金の Si 析出相の成長過程のシミュレーション, 軽金属学会第131回秋期大会, 2016年11月5-6日.
  7. 西 剛史, 池田輝之, 太田 弘道, 他三名, 熱物性顕微鏡を用いた  $Pb_{30}Sb_{10}Ag_{10}Te_{50}$  熱電材料の局所熱浸透率測定, 日本金属学会秋期講演大会, 2016年9月21-23日.
  8. 池田輝之, 組織制御熱電材料の現状とこれから, 応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13-16日.
  9. 渡部紘介, 池田輝之, バルクシリコンのナノ構造化とドーパント固溶度, 日本熱電学会, 2016年9月5日~7日.
  10. T. Ikeda, 他六名, Nanostructuring thermoelectric materials and its functions in various aspects, The 35th International Conference & The 1st Asia Conference on Thermoelectrics, May 29-June 2, 2016.
  11. 劉濱, 池田輝之, 篠嶋 妥,  $Mg_2Si$  合金における Si 析出相の成長過程の Phase-Field シミュレーション, 2016年日本金属学会春期講演大会, 2016年3月23-25日.
  12. 池田亜矢子, 池田輝之, マルチ拡散対法による効率的な多元系状態図の作成, 日本金属学会春期大会, 2016年3月23-25日.
  13. 池田輝之, 熱電材料研究の現状とこれから, 一般社団法人資源・素材学会東北支部春季大会, 2015年6月17日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 熱電材料の製造方法, 熱電材料及び熱電変換素子  
 発明者: 池田輝之, ジェフリー・スナイダー  
 権利者: 科学技術振興機構, カリフォルニア・インスティテュート・オブ・テクノロジー  
 種類: 特許  
 番号: 2013/540140  
 出願年月日: 2013年9月2日  
 国内外の別: 国内

名称: Method for manufacturing thermoelectric material  
 発明者: T. Ikeda, G.J. Snyder  
 権利者: Japan Science and Technology Agency, California Institute of Technology  
 種類: 特許  
 番号: US 13/431107

出願年月日: 2013年3月27日  
 国内外の別: 国外

○取得状況 (計 2 件)

名称: 熱電材料の製造方法, 熱電材料及び熱電変換素子  
 発明者: 池田輝之, ジェフリー・スナイダー  
 権利者: 科学技術振興機構, カリフォルニア・インスティテュート・オブ・テクノロジー  
 種類: 特許  
 番号: 2013/540140  
 取得年月日: 2014年5月23日  
 国内外の別: 国内

名称: Method for manufacturing thermoelectric material  
 発明者: T. Ikeda, G.J. Snyder  
 権利者: Japan Science and Technology Agency, California Institute of Technology  
 種類: 特許  
 番号: US 8728340 B2  
 取得年月日: 2014年5月20日  
 国内外の別: 国外

[その他]

<http://tematiu.web.fc2.com/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

池田輝之 (IKEDA, Teruyuki)  
 茨城大学・工学部・教授  
 研究者番号: 40314421

(2)研究分担者

鵜殿 治彦 (UDONO, Haruhiko)  
 茨城大学・工学部・教授  
 研究者番号: 10282279

太田 弘道 (OHTA, Hiromichi)  
 茨城大学・工学部・教授  
 研究者番号: 70168946

篠嶋 妥 (SASAJIMA, Yasushi)  
 茨城大学・工学部・教授  
 研究者番号: 80187137

永野 隆敏 (NAGANO, Takatoshi)  
 茨城大学・工学部・講師  
 研究者番号: 70343621

(3)連携研究者  
 なし

(4)研究協力者  
 なし