

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

研究者：小菅 厚子

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、環境発電に適した熱電変換材料及び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 μ W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) GeTeリッチなGeSbTe系材料が、室温付近で、高い熱電特性を示す事を見出した。この高い熱電特性は、組成の最適化によりバンド構造を精密制御した事と、高い結晶性を実現する試料作成手法に起因する事を明らかにした(図1、2)。
- B) (A)よりGeTe-poorな組成である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も優れる事を示した(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室温でのバンド収束

GeTe 系材料は、 $600\text{--}800\text{K}$ 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、バンド収束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、D 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 に匹敵する電気的特性を示す事を発見した。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)。

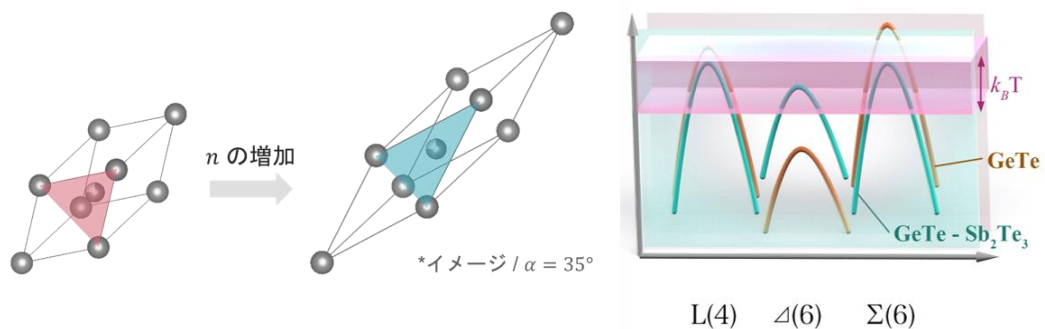


図1. 左) $(\text{GeTe})_n\text{Sb}_2\text{Te}_3$ の n の増加により、この構造の基本単位格子である菱面体晶がより歪む様子、右) GeTe と Sb_2Te_3 の固溶体化で、価電子帯の3つのバンド端が収束する様子。

(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)。

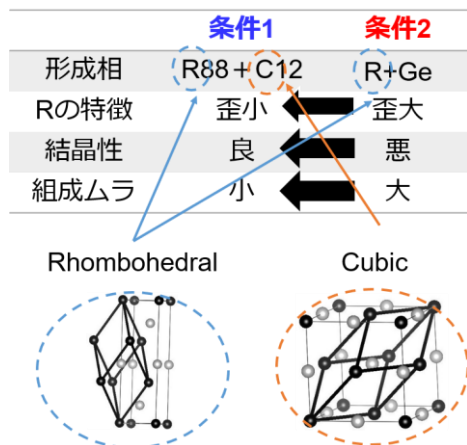


図2. 試料作製条件(条件1と条件2)の違いにより、得られる形成相、構造中に含まれる菱面体晶(R)の特徴、結晶性、組成ムラの違いが生じる事をまとめた図。条件1の方が、結晶構造の対称性が高く、結晶性が良く、より均一な組成の試料が得られており、これらの違いが熱電特性に大きな影響を与えている事が明らかになった。

(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に、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)。

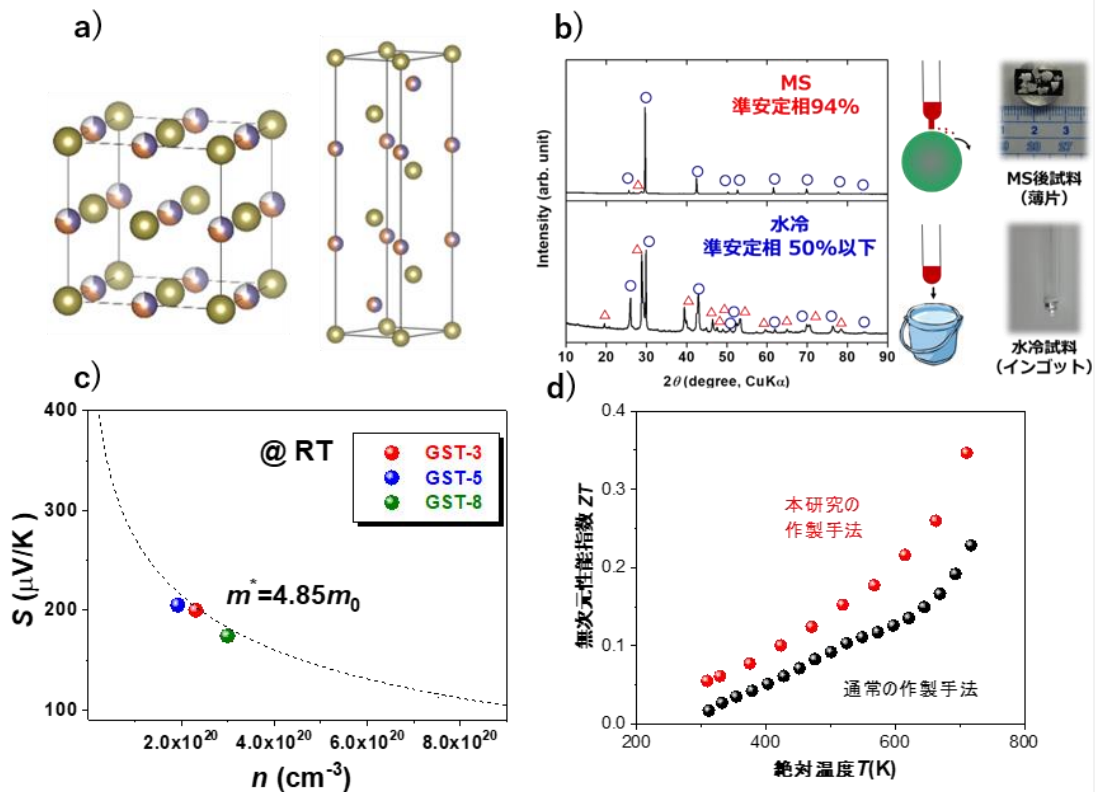


図3. a) 立方晶と六方晶の結晶構造。オリーブ色の球が Te 原子、青色/赤色/白色の原子が Ge/Sb/空孔で占められた原子を表す。 b)液体急冷凝固法(MS)と水冷で作製した試料の X 線回折パターン。MS 法で作製した試料では 90wt%以上の準安定相を含む試料が得られている事がわかる。c)液体急冷凝固法(MS)+室温高圧プレスで作製した試料のゼーベック係数 S のキャリア濃度 n 依存性。シングルパラボリックモデルで表せる事が示されている。d)相転移を利用した欠陥含有準安定構造の熱電特性。

(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熱電デバイスとなる事が期待できる(図 4)。

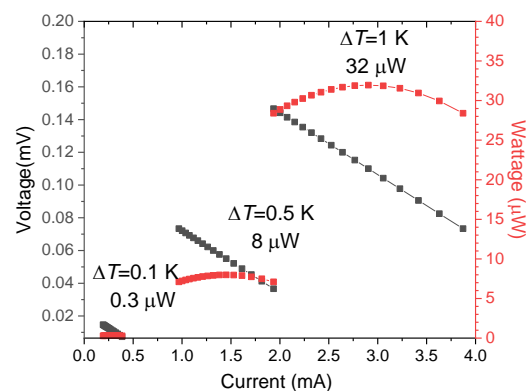


図 4. 本研究で開発した p 型と n 型素子を用いた熱電デバイスの発電特性シミュレーション。

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も注意が必要な程脆く、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

室温付近で高性能を示す熱電変換材料を開発し、その高性能化の要因となるものを突き止めたという意味では、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。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

精密に結晶構造とバンド構造を制御する事で、これまで中温域で高い熱電特性を示すとされていた材料が、室温域で高い熱電特性を持つ事を見出した事は、本研究で扱った材料系だけでなく、その他の熱電材料にも適用できる「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。

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: 6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. Room-temperature high convergence of electronic bands to achieve superior power factor of thermoelectric GeTe-system, to be submitted in March 2021.

(GeTe) $_x$ Sb $_2$ 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。組成を変える事により、結晶の対称性が連続的に変化し、GeTe-poor になるほど、より歪みの少ない菱面体構造となる事がわかった。さらに、ゼーベック係数と電気抵抗率の増大がおこり、電気的特性が最大化された。歪みの少ない菱面体構造において、実験的に得られたキャリア濃度に対応するエネルギー領域に多数のバンドが縮退する事で、ゼーベック係数が大きく増大される事が、電気的特性の最大化の原因である事を突き止めた。

3. Takuya Isuzugawa, Tomohiro Oku, Yoshiki Kubota, Takao Mori, and Atsuko Kosuga. Enhancement of room-temperature thermoelectric properties Ge $_{12}$ Sb $_2$ Te $_{15}$ by improvement homogeneity at atomic to micro scales. in preparation

Ge $_{12}$ Sb $_2$ Te $_{15}$ の作製手法が、結晶構造、熱電特性に与える影響について評価した。その結果、試料作製時の例訳速度の違いにより、結晶構造の対称性や結晶性に違いが生じ、その事により熱電特性が大きな影響を受ける事を明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 (特許公開前のもも含む)

※特許公開前の出願案件につき、表には記載していない。

(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)

1. “Effect of non-equilibrium processing on the structure disorder and thermoelectric properties of Ge-Sb-Te bulk materials” (Invited)

Atsuko Kosuga

12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Suntec Convention & Exhibition Center, Singapore, July 22th-27th, 2018.

2. “Ge-Sb-Te 系熱電材料の構造と熱電特性 (依頼講演)”

小菅厚子

日本化学会第 99 春季年会 (2019), 2019 年 3 月 16 日 (土) - 19 日 (火) (於: 甲南大学岡本キャンパス)