

令和元年6月24日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14425

研究課題名（和文）非熱平衡反応を利用した新しい低温熱電材料の創生と輸送特性の最適化

研究課題名（英文）Development of low-temperature thermoelectric materials prepared by non-thermal equilibrium reaction and optimization of its transport properties

研究代表者

小菅 厚子（Kosuga, Atsuko）

大阪府立大学・理学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：30379143

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、室温以下のマイナス温度域で高性能な熱電特性が予測されているが、作製が極めて困難であるためこれまで作製されたことがない熱電材料を、非熱平衡反応を用いて作製することに挑戦した。その結果、試料作製に成功したのみならず、試料作製時の条件を変化させたり、試料に対して元素置換を行ったりすることで、熱電材料の電気と熱輸送特性がどのような影響を受けるかについての詳細な理解も得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案した、「非熱平衡反応を用いた準安定相バルク材料の作製法」は、熱電分野のみならず、準安定相バルク状材料を得ることのほか、物性が得られないような分野にも応用できることから、これまで明らかになっていない基礎物性の解明に繋がる可能性があるという点で意義がある。また、本研究をさらに発展させ、高い熱電特性をもつ材料が今後開発できれば、マイナス温度域の廃熱回収技術の一端を担うという意味で、社会的にも重要な研究に繋がると期待できる。

研究成果の概要（英文）：Metastable Ge-Sb-Te system (GST) was suggested as a potential low-temperature thermoelectric material. In this study, we prepared metastable GST bulk material by combination of melt spinning technique and room-temperature high-pressure (RTHP) pressing. The melt spun GST powder contained high ratio of the metastable phase. The RTHP pressing made it possible to prepare high density of the GST bulk sample without transformation of the metastable to the stable GST phase. Our samples exhibited high Seebeck coefficient with high electrical conductivity at room temperature, which is characteristic feature of the metastable GST material. We predicted the relationship between the introduced defects and transport properties using ab-initio calculation in order to tune the transport properties of the metastable cubic GST bulk material.

研究分野：材料科学、無機機能材料、熱電物性

キーワード：熱電材料 非熱平衡反応 電気的特性 熱伝導率

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

熱電発電技術は、希薄に分散した廃熱を回収し、利便性の高い電気に変換する技術である。熱電発電技術に要求されることとしては、モジュールを構成する熱電材料の特性が高いこと、材料につける温度差を大きくする必要があることが挙げられる。すなわち、バルク状で熱電特性が高い材料を開発することが必要不可欠である。ごく最近、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST)が立方晶構造(c-GST)を持った場合、低温域(200-300K)で、超高性能熱電材料となることが、第一原理計算により予測された(1)。しかしながら、c-GSTは準安定相であり、バルク状試料を対象とした時、従来の作製方法では熱力学的に安定な六方晶(h-GST)しか作製できない(2)。また、仮に準安定相の粉末作製に成功したとしても、高密度のバルク状試料を作製するための焼結過程で、安定相に相転移することが予想される。したがって、従来の試料作製方法及び焼結技術を組み合わせただけでは、バルク状試料のc-GSTを作製することは極めて困難である。

### 2. 研究の目的

本研究では、「準安定相のバルク状試料を作製」するための新しい手法を提案し、この手法により作製したc-GSTの熱電特性を最適化することで、高性能熱電特性を発現させる事を目的とする。本研究を達成することができれば、液化天然ガスのサテライト基地などで発生する冷熱廃熱利用を目的とした熱電発電デバイスの開発に繋がると期待できる。現時点で、全国に液化天然ガス受け入れ基地が多数あるが、年間取扱量が少ないサテライト基地では、冷熱利用はほとんど進んでいないとされている(3)。新エネルギー基本計画にも、低炭素社会の早期実現のためには、天然ガスシフトを推進すべきと記載されていることから、液化天然ガスサテライト基地の増設が今後予想され、莫大な冷熱廃熱が発生すると想定される。しかしながら、これら廃熱は、小規模に分散していること、熱としてそのまま利用する際は、需要と供給とのマッチングが課題となることから、スケールメリットがなく、利便性の高い電気に変換することができる熱電発電技術へのニーズは高いことが想定される。本研究を達成することができれば、これまで未開拓であり、今後需要が予測される冷熱廃熱利用の研究への道筋をつけることが可能になる。ひいては、エネルギーの高効率利用に繋がり、昨今の環境・エネルギー問題に貢献することが期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では、c-GSTの輸送特性の最適化のため、以下に示すような3種類の試料作製を行った。

- [1] GSTを液体急冷凝固して作製した後、圧力条件を変えて室温高压プレスしたバルク体
- [2] GSTに、元素置換を行った試料を、[1]と同じ手法で作製したバルク体
- [3] GSTを液体急冷凝固して作製した後、圧力と温度を変えて放電プラズマ焼結したバルク体

この報告書では、[1]で作製した試料の研究について、詳細に説明する。インゴット状の多結晶体GSTは、化学量論比で秤量したGe, Sb, Teの元素単体を真空封入し、熔融することにより得た。このインゴットを、適切な条件で液体急冷凝固することで薄片状の試料を得た。液体急冷凝固とは、熔融した金属間化合物を高速回転した銅ロールに噴射することで、急速急冷した箔状の試料を得る手法であり、磁性体のアモルファス状試料を得るための手法としてよく知られている。今回、GSTを液体急冷凝固して得られた試料を、以降GST-MSと呼ぶ。その後、液体急冷凝固して得た薄片状試料をハンドミルすることで粉末化し、室温高压プレスを行った。室温高压プレスとは、我々が提案した手法であり、対象とする試料に、室温下でギガパスカルオーダーの静水圧を加えることにより、熱を加えずにバルク化を行う手法である。GST粉末にかける室温高压プレス時の圧力を、3, 5, 8 GPaとし、3種類のバルク体を得た。得られた試料を以降、それぞれGST-3, GST-5, GST-8とする。これらの構造を粉末X線回折により同定し、Rietan-FP(4)を用いた構造解析を行った。また、電子及び熱輸送に関わる物性パラメータを測定及び評価した。

### 4. 研究成果

c-GSTの作製に際して、液体急冷凝固法の有効性を確認するため、この手法で得られた試料と、熔融した試料を水冷した試料の室温での粉末X線回折パターンの比較を行った。結果を図1に示す。図1中、○はc-GSTの、△はh-GSTのピークである。これら2つの構造の質量相分率を求めたところ、水冷試料ではc-GSTが40 wt%程で残りの60 wt%程はh-GSTであった。それに対し、液体急冷凝固で作製した試料は、c-GSTが約95 wt%含まれており、ほぼ単相のc-GST構造をもつ試料作製に成功したといえる。この結果から、液体急冷凝固は、c-GST構造を得るために有効な手法であることが確かめられた。また、100-600 Kの範囲で、温度を可変させたX線回折測定を行った結果、GST-MSは、100-500 Kの範囲では、室温での相状態と同じ状態を保つが、600 K付近で試料中に含まれるc-GSTがh-GSTへ相転移し始めた。したがって、本研究で熱電特性の評価を行った温度域100 - 300 Kでは、室温と同じ相状態が維持されていると考えられる。

次に、室温高圧プレス前後の結晶構造を比較するため、GST-3, GST-5, GST-8の室温での放射光 X 線回折パターンを測定し、GST-MS と比較したものを図 2 に示す。室温高圧プレス前後で高圧相の出現、相転移の発生、ピークのシフトなどは確認されなかったが、3, 5, 8GPa と圧力が増加するに従い、ピークがブロードニングしていることが確認された。このブロードニングが何に起因するのかを、より詳細に解析したところ、結晶中に含有されている歪によるものということがわかった。一般的に、歪は試料に導入された点欠陥、線欠陥、面欠陥等の欠陥量と関係する。今回の解析により、室温高圧プレスの圧力の増加に伴い、歪が増加することから、圧力の増加に伴い、何らかの欠陥が導入されたことが示唆される結果が得られた。試料の密度は輸送特性に大きな影響を与えることから、ノギスで測った試料寸法と天秤で量った試料質量から求めたバルク密度を評価した。

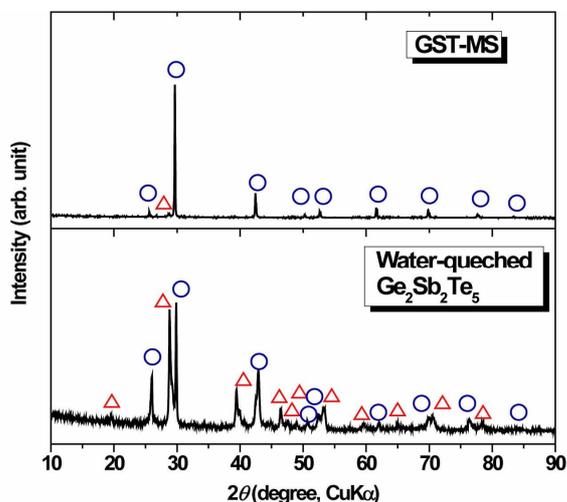


図 1 (上)液体急冷凝固した  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST-MS) と (下) 熔融後水冷した  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (Water-quenched  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) の室温での X 線回折パターン。

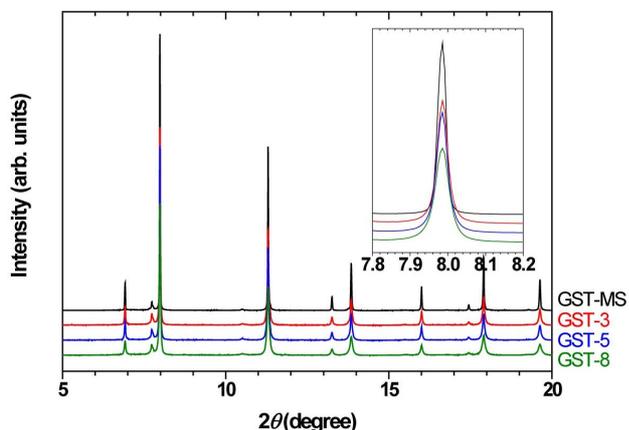


図 2 . 液体急冷凝固した  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST-MS) と 3, 5, 8 GPa で室温高圧プレスした  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST-3, GST-5, GST-8) の室温での放射光 X 線回折パターン . 波長は 0.5 で測定 .

その結果、室温高圧プレスの圧力値の増加に従い、試料密度が大きくなっている傾向がみられた。とはいうものの、GST-3, GST-5 の密度の差異は小さいことも分かった。理論密度 ( $6.21 \text{ g/cm}^3$ ) と比べると、いずれの試料においても理論密度の 95 % 以上の密度を持っていることから、今回の作製プロセスで緻密なバルク体が作製可能であることが検証できた。

図 3 (a)(b)(c)(d) にゼーベック係数  $S$ 、電気抵抗率  $\rho$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性を示す。図 3 (a) より、全ての試料の  $S$  は、測定温度範囲でプラスであり、P 型の伝導を有していることがわかる。 $S$  は温度上昇とともに増加し、300 K での値は、GST-3, GST-5 でおよそ  $200 \mu\text{V/K}$ 、GST-8 では  $170 \mu\text{V/K}$  程であった。過去の報告では安定相の  $S$  は  $20\sim 30 \mu\text{V/K}$  であり、準安定相のものは  $150\sim 200 \mu\text{V/K}$  であるとされている。これは、準安定相のバンド構造が、半導体的であるのに対し、安定相のバンド構造が、半金属的であるのに起因している。今回作製した試料は過去の準安定相の値に近い (5)。これは、室温高圧プレスを行っても準安定相を保持しているという本研究の X 線回折測定結果とも一致している。また、GST-3, GST-5 の  $S$  の値に対して、GST-8 のものは少し小さな値を持っている。 $S$  は、Mott の式より、キャリア濃度に反比例することが知られているが、我々の測定からも、GST-8 のキャリア濃度が GST-3 と GST-5 と比べると大きいことから、キャリア濃度の違いが、この結果に影響していると考えられる。図 3 (b) より、 $\rho$  は、温度依存性がほぼなく、縮退半導体的な挙動を示している。また、測定温度範囲において、GST-3, GST-5, GST-8 の試料の  $\rho$  は 30, 23, 15 ( $\text{m}^{-1}\text{cm}$ ) 程度の値をもつ事がわかった。つまり、室温高圧プレスの処理圧力の増加に従い、 $\rho$  は小さくなる傾向が見られた。一般的に試料の  $\rho$  の大きさは、バンド構造の影響を反映したキャリア濃度・移動度等の微視的パラメータだけでなく、バルク体の密度・組織等にも影響されるため、双方の影響を考える必要がある。まず試料の密度の影響を考えると、一般的に、試料の密度が大きい程、 $\rho$  は低くなるが、本研究でも、試料の密度の大きさの順番、つまり GST-8, GST-5, GST-3 の順番で電気抵抗率が低くなっていることが確認できた。したがって、 $\rho$  は密度の影響を受けている可能性がある。キャリア濃度も移動度も、測定誤差が大きいものの、GST-3 と GST-5 の値に比べると、GST-8 が

最も大きい値をとることが確認できた。キャリア濃度と移動度は、 $\rho$ と反比例関係にあることから、GST-8 が GST-3 及び GST-5 より小さい $\rho$ を持つ一因となっていると考えられる。本結果と、各試料の歪量、バルク密度の結果を比較すると、室温高圧プレスの圧力値が増大する事により、バルク密度が増大し、試料の $\rho$ が減少するという効果と、欠陥の導入に起因する歪が導入され、それによりキャリア濃度と移動度が增大するという効果の両効果が、試料の $\rho$ の大きさに寄与していることが推測された。次に $\kappa$ の温度依存性を図3(c)に示す。また、ヴィーデマン-フランツ則より求めたキャリアの $\kappa$ を、全 $\kappa$ から差し引いたものを格子熱伝導率としてその温度依存性も評価した。その結果、いずれの試料においてもキャリア熱伝導率に比べ格子熱伝導率が高く、格子熱伝導率が支配的であることが分かった。キャリア熱伝導率は GST-3、GST-5 では全温度域でほとんど同じ値を持っており、GST-8 では少し大きな値を持っている。一方、格子熱伝導率も同様に、GST-3、GST-5 と比較して GST-8 が大きな値をもっている。これは密度による影響であると考えられる。最後に、これらのパラメータより算出した  $ZT$  の温度依存性を図3(d)に示す。試料の中では、GST-5 が最大  $ZT$  を示し、その値は 300 K にて約 0.1 程度であった。また、詳細は割愛するが、理論計算で予測された物性値(1)と本研究で実験的に得られたものに違いがあり、その原因として、試料作製時の組成ずれや欠陥の導入による試料の有効質量の違いが関連していることと推測した。 $ZT$  値としては今後改良の余地はあるが、本研究で提案した新しい試料作製方法が、c-GST の構造と熱電特性に与える影響について新たな知見を得ることができた。

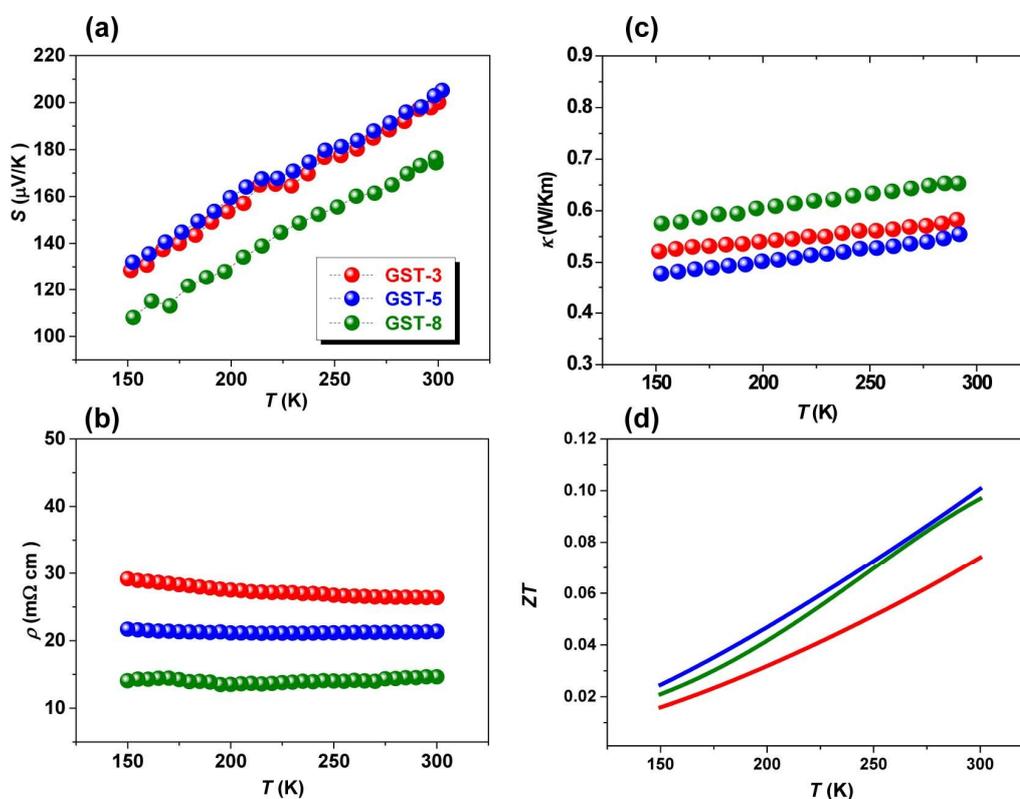


図3 . 3, 5, 8 GPa で室温高圧プレスした  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST-3, GST-5, GST-8) の(a)ゼーベック係数  $S$ , (b)電気抵抗率  $\rho$ , (c) 熱伝導率  $\kappa$ , (d)無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性 .

#### 【参考文献】

- (1) J. Sun et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 123907 (2015).
- (2) 松永等、日本結晶学会誌 **51**, 292 (2009).
- (3) 熱電発電ハンドブック, 631.
- (4) F. Izumi et al., *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- (5) E.-R. Sittner et al., *Phys.Stat. Solidi A*, **210**, 147 (2013).

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

“Structure and thermoelectric transport analysis of defect containing CuGaTe<sub>2</sub> prepared by room-temperature high-pressure treatment”, Yosuke Fujii, Hiroki Funashima, Hiroshi Katayama-Yoshida, Ikuya Yamada, and Atsuko Kosuga, *J. Appl. Phys.* **125**, 035105 (2019). 査読有  
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5079687>

“Relationship between electrical properties and electronic structure of the thermoelectric Ag-In Te system with chalcopyrite structure and its related defect-containing structure” Yosuke Fujii\*, Koki Tanaka, and Atsuko Kosuga, *Scripta Mater.* **162**(15), 272-276 (2019). 査読有  
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.017>

「Ge-Sb-Te 系熱電材料の研究紹介と私のさきがけ研究の展望」, 小菅厚子, 日本熱電学会誌(日本熱電学会), **15**(1), 24-26, (2018) 査読無

“High-temperature formation phases and crystal structure of hot-pressed thermoelectric compounds with chalcopyrite-type structure”, (mini-review) Atsuko Kosuga, Yosuke Fujii, and Akito Horie, *Rare Metals*, **37**(4), 360-368 (2018). 査読有  
DOI: 10.1007/s12598-018-1031-0,

“High-temperature formation phases and crystal structure of hot-pressed thermoelectric CuGaTe<sub>2</sub> with chalcopyrite-type structure”, Yosuke Fujii\* and Atsuko Kosuga, *J. Electron. Mater.* **47**(6), 3105-3112 (2018). 査読有  
DOI: 10.1007/s11664-017-5929-3

“Crystal Structure and Low-Temperature Thermoelectric Properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te<sub>5</sub> (x = 0, 0.1, 0.3, and 0.5)”, Yuki Kagomoto, Yoshiki Kubota, Ikuya Yamada, and Atsuko Kosuga, Proceedings of the 30<sup>th</sup> Symposium on Phase Change Oriented Science PCOS2018, 73-74, (2018) 査読無

“Synthesis of Thermoelectric Cubic Ge<sub>12</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>15</sub> by Mechanical Alloying”, Panida Pilasta, Tomohiro Oku, Yuka Ohkita, Tosawat Seetawan, and Atsuko Kosuga, Proceedings of the 30<sup>th</sup> Symposium on Phase Change Oriented Science PCOS2018, 86-87, (2018) 査読無

“Effect of the crystal structure on the electronic structure and electrical properties of thermoelectric GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> prepared by hot pressing”, Wanatchaporn Namhongsang, Tatsuro Omoto, Yosuke Fujii, Tosawat Seetawan, and Atsuko Kosuga, *Scripta Mater.* **133**, 96-100 (2017). 査読有  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.013>

“Formation Phases and Electrical Properties of Ge-Bi-Te Compounds with Homologous Structures”, Tatsuro Omoto, Hiroki Kanaya, Hiroki Ishibashi, Yoshiki Kubota, Kouichi Kifune, and Atsuko Kosuga, *J. Electron. Mater.* **45**(3), 1478-1483 (2016). 査読有  
DOI: 10.1007/s11664-015-4083-z

“Potential of GeSbTe phase change materials for thermoelectric applications”, Atsuko Kosuga, Hiroki Ishibashi, Yoshiki Kubota, and Kouichi Kifune, Proceedings of the 28<sup>th</sup> Symposium on Phase Change Oriented Science PCOS2016, 37-40, (2016). 査読無

[学会発表](計 33 件: 主要な発表抜粋)

「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)

「放電プラズマ焼結により焼結した Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> の結晶構造と熱電特性」, 大野郁也、河口彰吾、久保田佳基, 小菅厚子, 第 15 回日本熱電学会学術講演会, 2018 年 9 月 13 日(木)-15 日(土)。(於: 東北大学 青葉山キャンパス)。

“Effect of non-equilibrium processing on the structure disorder and thermoelectric properties of Ge-Sb-Te bulk materials” (Invited), Atsuko Kosuga, 12<sup>th</sup> International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Suntec Convention & Exhibition Center, Singapore, July 22<sup>th</sup>-27<sup>th</sup>, 2018.

“Crystal structure and thermoelectric properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> prepared by spark plasma sintering” Fumiya Ohno, Yuki Kagomoto, Atsuko Kosuga, 37<sup>th</sup> Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2018), Congress Center of Caen, France, July 1<sup>st</sup>-5<sup>th</sup>, 2018.

「立方晶 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> パルク状熱電材料の Sb サイトへの Bi 置換の影響」, 籠本祐基, 小菅厚子, 第 14 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017), 2017 年 9 月 11 日(月) - 13 日(水)。(於: 大阪大学豊中キャンパス)。

“Thermoelectric Properties of Metastable Cubic Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Bulk Material” (Invited), Atsuko Kosuga, International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2017 (IUMRS-ICA2017), Taipei, Taiwan, November 6-9, 2017.

“Effects of Bi substitution on the low temperature thermoelectric properties of metastable cubic Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te<sub>5</sub> bulk material”, Yuki Kagomoto and Atsuko Kosuga, 36<sup>th</sup> Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2017), Pasadena Convention Center, CA, USA, July 30<sup>th</sup>-August 3<sup>rd</sup>, 2017.

“Potential of GeSbTe phase change materials for thermoelectric applications” (招待講演), Atsuko Kosuga, Hiroki Ishibashi, Yoshiki Kubota, and Kouichi Kifune, 第 28 回相変化研究会シンポ

ジウム(PCOS2016)、2016年11月24日(木) - 25日(金)(於: KKR ホテル熱海)

「 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  準安定相バルク状熱電変換材料の結晶構造及び低温熱電特性の評価」, 大本達朗、久保田佳基, 山田幾也, 小菅厚子, 第13回日本熱電学会学術講演会(TSJ2016), 2016年9月5日(月) - 7日(水)(於: 東京理科大学葛飾キャンパス).

「 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  準安定相バルク状熱電変換材料の結晶構造及び低温熱電特性の評価」, 大本達朗、久保田佳基, 山田幾也, 小菅厚子, 日本金属学会2016年秋期(第159回)講演大会、2016年9月21日(水) - 23日(金)(於: 大阪大学 豊中キャンパス).

〔その他〕

大阪府立大学 理学系研究科 物理科学専攻 小菅研究室

<http://www.p.s.osakafu-u.ac.jp/~a-kosuga/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 久保田 佳基

ローマ字氏名: Kubota Yoshiki

所属研究機関名: 大阪府立大学

部局名: 大学院理学系研究科・物理科学専攻

職名: 教授

研究者番号(8桁): 50254371