

平成 21 年 6 月 20 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710071
 研究課題名（和文） 高性能 n 形中温度域カルコゲン化合物熱電材料の創製
 研究課題名（英文） Creation of High Performance n-type Chalcogen Thermoelectric Material for Intermediate Temperature Range

研究代表者
 米田 征司（YONEDA SEIJI）
 神奈川大学・工学部・助教
 研究者番号：40343636

研究成果の概要： 高熱電性能を有する Ag-Sb-Te および Pb-Te 系熱電材料の複合添加化合物 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ を取り上げ、ドーパントとして PbI_2 を $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ に対して系統的に添加し、材料性能の温度変化に対する PbI_2 の添加効果を調べて、高性能化の可能性について検討した。得られた結果では、 PbI_2 の添加量が 1 mass% のときに最も大きく熱電性能を向上させることが可能であることを示した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	0	2,800,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	180,000	3,580,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：

1. 研究開始当初の背景

熱電変換発電とは熱電変換材料を利用して熱を電気に直接変換するエネルギー変換である。これは未利用熱や排熱をリサイクルすることによるエネルギーの有効利用が可能となり、 CO_2 排出量削減にも繋がることからエネルギー・環境問題解決の有力な手段として注目され、国家戦略の一つになっている。

現在、国内外の熱電変換に関する研究は、エネルギー変換効率改善を中心に行われている。国内における国家的プロジェクト研究の熱電変換発電モジュールの開発目標は、変

換効率 15% に設定されている。

ところで、2004 年に学術雑誌 SCIENCE で新規熱電変換材料に関する研究論文が発表された。報告された熱電変換材料は $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ で、その材料の性能として無次元性能指数 ZT （ Z : 熱電材料の良否を決めるもので熱電能の二乗を比抵抗と熱伝導率で割ったもの、 T : 絶対温度）は、2.2 であった。この値は中温度域（400～800 K）の熱電変換材料の中では、最も高い値である。本材料をモジュールなどに応用できれば、現在国内で目標とされる変換効率をさらに上回ることができると言える。

我々のこの系の材料の研究成果では、複雑な組織構造を持った p 型熱電材料 $\text{Ag}_{0.208}\text{Sb}_{0.275}\text{Te}_{0.517}$ が $ZT = 1.2$ まで改善可能となる組成を見出した。国内における多くの新規熱電材料の開発レベルが $ZT = 1$ を下回っている現状から考えると、熱電変換材料の開発技術力は高い水準にあるものと言える。その技術を応用して、本申請者らも $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ を作製し、その熱・電気的特性と組織との関係について調べ、性能改善の方法として検討する。

2. 研究の目的

そこで、本研究では $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ を取上げ、実用熱電変換材料である n 形 PbTe に最適なドーパントとして添加されている PbI_2 を $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ に対して系統的に添加する。ドーパント添加量と $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ の組織および比抵抗、熱電能、熱伝導率の 800K までの温度依存性との関係について調べ、性能指数 Z および無次元性能指数 ZT を明らかにすることによって、高性能 n 形中温度域カルコゲン化合物熱電材料の創製を目的とする。

3. 研究の方法

(1) $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$

試料の作製方法

高純度 (6N) の Ag , Pb , Sb , Te 各原料を希望組成に秤量し、透明石英アンブルに入れて、油拡散真空装置と酸水素バーナーを用いて真空封入する。それらのアンブルを多元素を十分に攪拌するために準備した攪拌溶解ロッキング炉内に配置し、一方向性凝固法を用いて $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ インゴットを作製する。

試料の評価方法

粉末 X 線回折装置、組成分析装置、X 線光電子分光装置等を利用して分析を行う。また、本申請設備品である光学偏光顕微鏡観察システムを用いて、 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ の複合組織の観察を行う。さらに、インゴットから比抵抗、熱電能、熱伝導率の評価試料を切り出した。それらの試料は、各評価装置を用いて評価を行った。

(2) PbI_2 を添加した $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$

試料の作製方法

高純度 (6N) の Ag , Pb , Sb , Te 各原料を希望組成に秤量し、ドーパントとしての PbI_2 を (0, 1.0, 3.0, 5.0 mass%) 添加した後、透明石英アンブルに入れて、油拡散真空装置と酸水素バーナーを用いて真空封入する。それらのアンブルを多元素を十分に攪拌するために準備した攪拌溶解ロッキング炉内に配置し、一方向性凝固法を用いて PbI_2 を添加した $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ インゴットを作製した。

試料の評価方法

粉末 X 線回折装置、組成分析装置、X 線光電子分光装置等を利用して分析を行う。また、本申請設備品である光学偏光顕微鏡観察システムを用いて、 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ の複合組織の観察を行う。得られたインゴットから比抵抗、熱電能および熱伝導率の評価試料を切り出した。それらの試料は、比抵抗・熱電能測定装置および熱伝導率評価装置を用いて、アルゴン雰囲気中で 800K までの温度依存性について調べた。各データを用いて 800K までの熱電性能指数 $Z (= \text{熱電能}^2 / (\text{比抵抗} \times \text{熱伝導率}))$ の温度依存性を算出した。 Z の温度依存性を調べて、最も効果の高いドーパント添加量を見出した。

4. 研究成果

(1) $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$

インゴットの評価

得られた $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ は図 1 に示すような直径 15 mm、長さ 40 mm のインゴットであった。成長方向に沿って EPMA による組成分析を行った。その結果、個々の元素は均一に分布していることが確認された。また、図 1 に示した C 点と E 点で X 線回折を行った。すべての回折ピークは、 PbTe の回折ピークとほぼ一致した。格子定数は C 点で 6.444 Å、D 点で 6.441 Å であった。C、D 点の格子定数は PbTe と AgSbTe_2 の格子定数のベガーズ則に従うことがわかった。

次に、インゴットの切断面を鏡面研磨し、表面をエッチングした。光学顕微鏡によって観察した表面組織を図 2 に示す。約 100 μm 程度の析出物が非常に多く分散していた。図 2 に示した析出物を EPMA による組成分析した結果を図 3 に示す。白く観察されているところほど濃度が高く、それとは逆に青いところほど濃度は低下している。析出物は Ag 、 Sb 、 Te の濃度が、他の場所よりも高かった。X 線回折実験の結果に基づくと析出物は AgSbTe_2 であることが示唆された。

熱電特性の評価

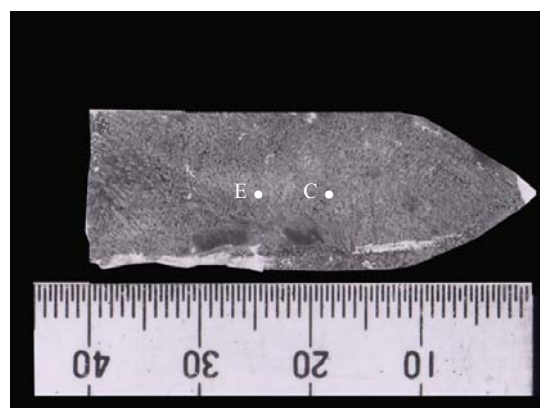


図 1 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ インゴット

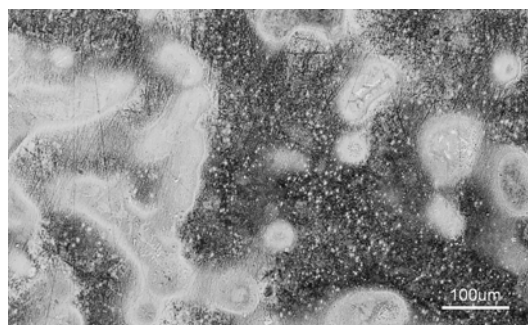
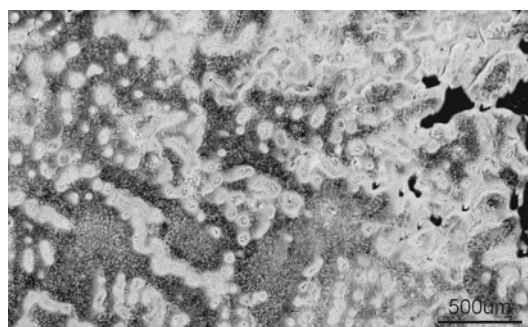


図 2 光学顕微鏡観察による AgPb₁₈SbTe₂₀

表 1 に比抵抗 ρ 、熱電能 α 、熱伝導率 κ 、熱電性能指数 Z 、ホール係数 R_H 、キャリア濃度 n_H 、ホール移動度 μ_H 、熱伝導率のキャリア成分 κ_{car} および熱伝導率の格子成分 κ_{ph} を示す。ここで、 κ_{ph} は以下の様に表させる。

$$\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_{car} \quad (1)$$

また、 κ_{car} は以下のように表される

$$\kappa_{car} = LT / \rho \quad (2)$$

ここで、 L および T はそれぞれローレンツ数および絶対温度である。 L は $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ を使用した。得られた κ_{car} の値は、非常

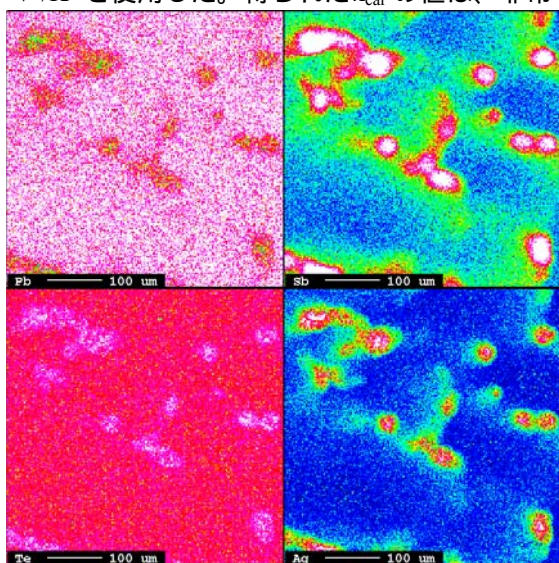


図 3 AgPb₁₈SbTe₂₀ の組成分析結果

表 1 AgPb₁₈SbTe₂₀ の熱・電気的特性

ρ	α	κ	Z	
[Ωm]	[$\mu\text{V}/\text{K}$]	[$\text{W}/(\text{mK})$]	[$1/\text{K}$]	
2.72×10^{-4}	-273.0	1.23	2.2×10^{-4}	
R_H	n_H	μ_H	κ_{cal}	κ_{ph}
[m^3/C]	[$1/\text{m}^3$]	[m^2/Vs]	[$\text{W}/(\text{mK})$]	[$\text{W}/(\text{mK})$]
6.5×10^{-6}	9.6×10^{23}	0.024	0.03	1.20

に小さな値であった。 κ において κ_{ph} が支配的であることがわかった。 ρ の値は SCIENCE 誌での報告値よりも 2 桁大きかった。 κ の値は報告値の半分であった。 α の値は報告値の 2 倍であった。これらすべてのパラメータに共通する物理的因子は、キャリア濃度である。一般的に、実用的な熱電材料の最適なキャリア濃度は、およそ 10^{25} m^{-3} である。しかしながら、 n_H の値は 10^{23} m^{-3} 程度であった。本研究における試料の特性と論文で報告されたものとの差の理由は、非常にキャリア濃度が低いことが原因であることが示唆された。このことから、キャリア濃度の制御によって、その性能向上の可能が示された。

(2) PbI₂ を添加した AgPb₁₈SbTe₂₀

図 4 に AgPb₁₈SbTe₂₀ および PbI₂ 添加 AgPb₁₈SbTe₂₀ の ρ の温度依存性を示す。AgPb₁₈SbTe₂₀ の ρ は 125 °C まで急速に低減し、その後温度の増加に伴い、緩やかに増加した。一方、PbI₂ を添加した AgPb₁₈SbTe₂₀ の ρ は温度の増加とともに 380 °C まで増加し、その後減少に転じた。380 °C 以上の領域では ρ の減少の傾きはほぼ等しくなっていた。このことから、380 °C 以上の温度域は真性領域であることが示唆された。また、PbI₂ の添加量の依存性については、PbI₂ が 1 mass% のとき最小となり、3mass% 以上ではほとんど依存性を示さなかった。このことから、ドーパントとしての PbI₂ は添加量として効果的な量と

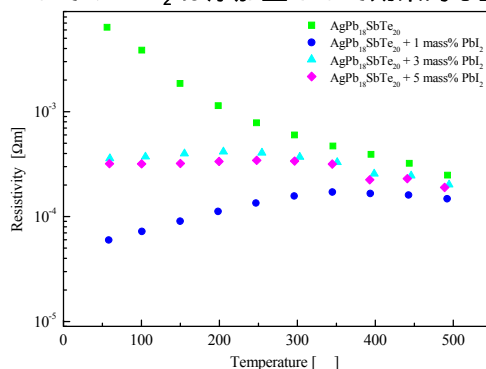


図 4 PbI₂ 添加 AgPb₁₈SbTe₂₀ の ρ の温度依存性

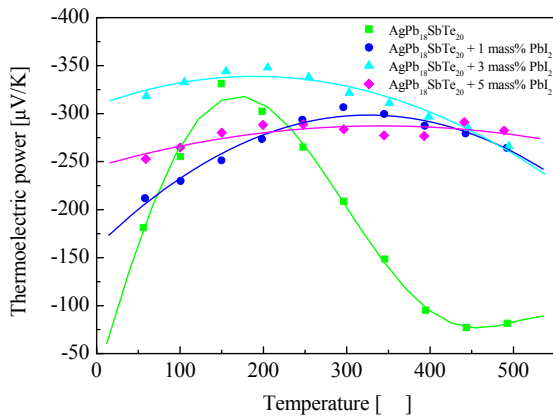


図5 PbI₂添加 AgPb₁₈SbTe₂₀ の α の温度依存

しては 1 mass%であることがわかり、最適な量を超えた場合、 α の増加を生じさせることがわかった。

図 5 に AgPb₁₈SbTe₂₀ および PbI₂ 添加 AgPb₁₈SbTe₂₀ の α の温度依存性を示す。AgPb₁₈SbTe₂₀ の α は 160 μ V/K まで温度とともに増加し、その後減少する傾向を示し、その変化の大きさは最大を示した。PbI₂ を添加した AgPb₁₈SbTe₂₀ の α は測定温度域全体に渡って大きな値を示し、放物線的な温度変化を示しているが、非常に緩やかな変化で、大きな α の値を保持していた。また、PbI₂ の添加量の依存性については、PbI₂ が 3 mass% のとき最大を示した。

図 6 に AgPb₁₈SbTe₂₀ と PbI₂ 添加 AgPb₁₈SbTe₂₀ の κ の温度依存性を示す。AgPb₁₈SbTe₂₀ の κ は温度の増加とともに直線的に増加した。PbI₂ を添加した AgPb₁₈SbTe₂₀ の κ は、すべてにおいて、放物線を描き 200 ~ 300 $^{\circ}$ C 程度で最小を示した。また、PbI₂ の添加量が 3.0 と 5.0 mass% の場合は、ほぼ同じ温度依存性を示したが、1.0 mass% のときのみ最大を示す傾向を示した。

図 7 に AgPb₁₈SbTe₂₀ と PbI₂ 添加 AgPb₁₈SbTe₂₀ の性能指数 Z の温度依存性を示す。無添加の

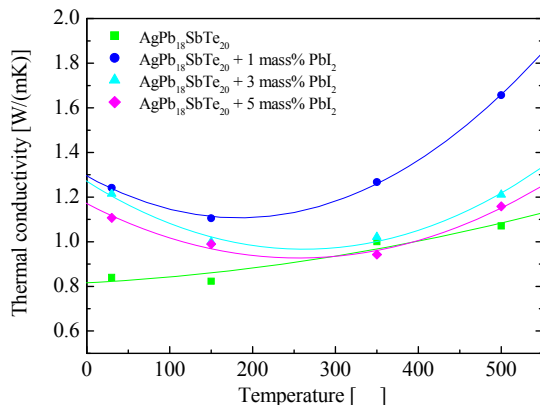


図6 PbI₂添加 AgPb₁₈SbTe₂₀ の κ の温度依存

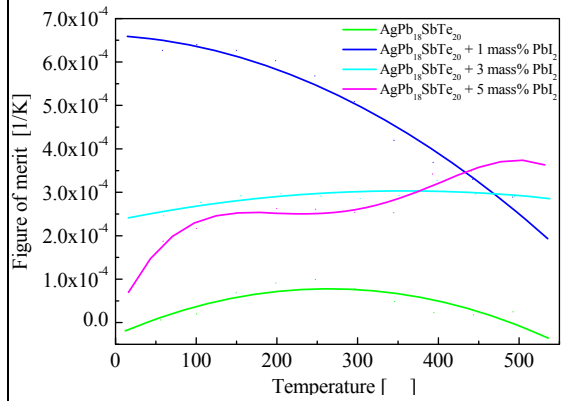


図7 AgPb₁₈SbTe₂₀ の Z の温度依存性

AgPb₁₈SbTe₂₀ の Z の温度変化は約 250 $^{\circ}$ C で最大値を示すような放物線を描いた。このときの最大性能指数 Z_{max} は $2.6 \times 10^{-4} K^{-1}$ を示した。PbI₂ を添加したすべての AgPb₁₈SbTe₂₀ の Z は、無添加の AgPb₁₈SbTe₂₀ を大きく上回っていた。また、PbI₂ の添加量が 1.0 mass% のとき最大を示した。室温で最大を示した後、温度の増加とともに Z は低減した。PbI₂ の添加量が 3.0 および 5.0 mass% のものは、同じような挙動を示し、PbI₂ の添加量が 1.0 mass% と無添加の AgPb₁₈SbTe₂₀ の中間の性能を示した。これらの結果から総合すると、PbI₂ の添加の最適量は、1.0 mass% であることがわかった。そこで、最大性能を示した PbI₂ 添加量 1.0 mass% の試料について、詳細に分析を行った。

PbI₂ を 1.0 mass% 添加した AgPb₁₈SbTe₂₀ 試料を鏡面研磨し、その表面をエッチングした。その表面を光学顕微鏡で観察した結果を図 8 に示す。無添加の AgPb₁₈SbTe₂₀ 同様、約 100 μ m 程度の析出物が非常に多く分散していた。その析出物を EPMA による組成分析した結果を図 9 に示す。白く観察されているところほど濃度が高く、それとは逆に青いところほど濃度は低下している。析出物は Ag、Sb、Te、I の濃度が、他の場所よりも高かった。これらの析出物は AgSbTe₂ であることが示唆さ

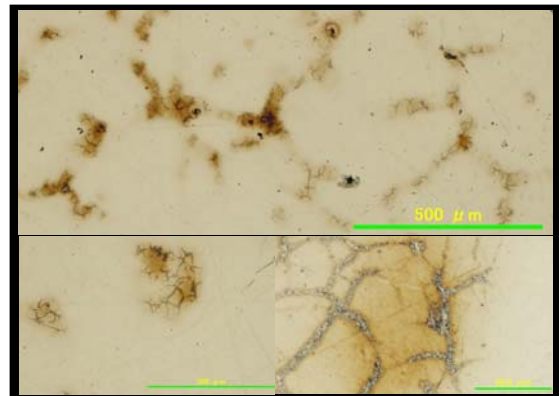


図8 AgPb₁₈SbTe₂₀ の光学顕微鏡による組織観察

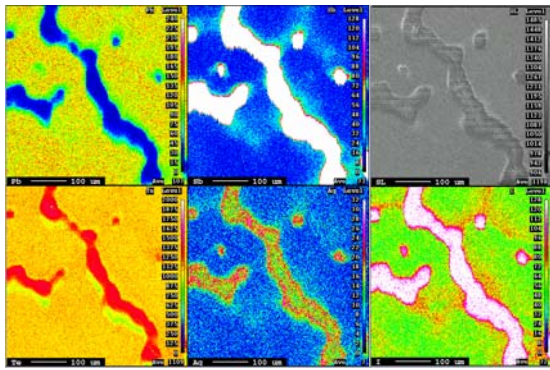


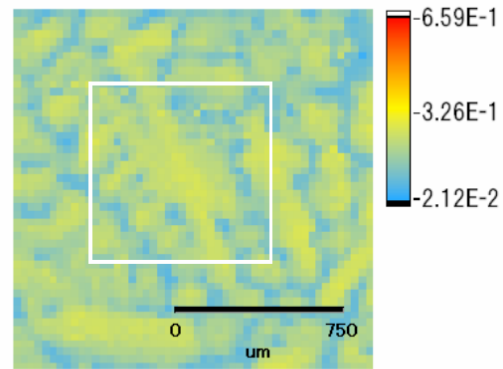
図9 AgPb₁₈SbTe₂₀の組成分析結果

れた。また、高倍率下では析出物の中に、くもの巣状の小さな析出物が観察された。この部分は Ag の濃度が他のところよりも高かった。また、I は AgSbTe₂ の析出相において PbTe 相よりも濃度が高く検出された。これらのことから、ドーパント濃度が大きくなり過ぎると AgSbTe₂ に非常に多く取り込まれ、キャリアおよび熱の流れを妨げるようになり、そのため熱伝導率の低減化は図れるものの、電気的特性も低下することから、全体の性能を低下させる要因になったものと考えられる。

ここで、さらに PbI₂ を 1.0 mass% 添加した AgPb₁₈SbTe₂₀ 試料の熱伝導および熱電能の分布についてサーマルプローブ法を用いて分析を行った。その結果を図9に示す。熱伝導性の分布で青く示されているところが、析出物であり、これは図8.9で示した析出物と一致しているものと思われる。すなわち、Ag, Sb, Te および I からなる化合物であり、AgSbTe₂ であると考えられる。また、黄色く示されているところは母相である PbTe と考えられる。PbTe 単体での熱伝導率は一般に 2~3 W/mk² 程度であることが知られており、本測定結果ともよく一致しているものと言える。さらに析出物と考えられる AgSbTe₂ は、非常に熱伝導率の低い特徴を持った熱電材料であるが、分析でも示されているように、周辺の母相と比較しても一桁程度低く、これによって、ドーパントの添加による2桁程度の電気伝導性の改善にも関わらず、熱伝導率はほとんど増加しておらず、それがこの析出している組織によって抑制されているものと考えられる。

次に熱電能の分布についても調べた。析出物は黄色い色を示し、母相は青い色を示していた。母相である PbTe の方が熱電能は高いことがわかった。しかしながら、どちらの相も非常に熱電能は高い傾向を示し、その結果試料全体の熱電能として、大きな値を示していると思われる。AgSbTe₂ は一般的に p 型を示すことから、無添加の試料ではやはり結果的に平均的な熱電能は小さく出ていた。しかしながら、PbI₂ の添加によって PbTe に効果的で

熱伝導性(arb.unit)



熱電能(VK⁻¹)

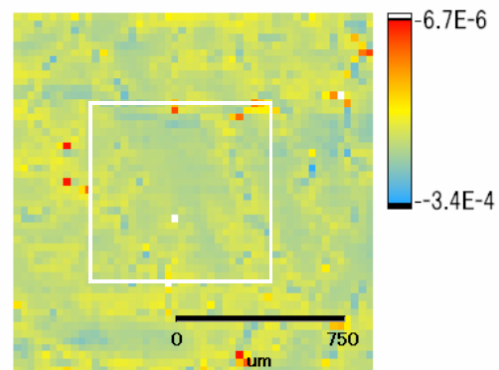


図10 AgPb₁₈SbTe₂₀の熱伝導性

および熱電能の分布解析結果

あるとともに、析出物である AgSbTe₂ 相にも I の濃度が高く検出されたことから、AgSbTe₂ 相に対しても熱電能の改善効果を示すことがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

S. Yoneda, Y. Hikage, Y. Ohno, Y. Isoda, Y. Imai and Y. Shinohara, Synthesis and Characterization of AgPb₁₈SbTe₂₀ doped with PbI₂, Trans. of Materials Research Society of Japan, Vol.33, No.2, 311-313, 2008, 査読有

Y. Hikage, S. Yoneda, Y. Ohno, Y. Isoda, Y. Imai, Y. Shinohara, I.J. Ohsugi, Study of Oxidation and Evaporation Behavior of PbTe Compounds by Using Thermal Analysis, Trans. of Materials Research Society of Japan, Vol.33, No.4, 1123-1126, 2008, 査読有

〔学会発表〕(計1件)

S. Veeramalai, R. Kumar, S. Yoneda, A. Cornelius, Thermoelectric properties of mechanically milled AgSbTe₂, 2009

American Physical Society March Meeting, 2009

〔図書〕(計1件)

米田征司(分担執筆)、梶川武信 監修、熱電変換技術ハンドブック、株式会社エヌ・ティール・エス、2008

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

米田征司

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし