

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02795

研究課題名(和文) 共晶体構造の自己組織化を利用した高特性ナノ構造化熱電バルク体の開発

研究課題名(英文) Development of high-performance nanocomposite thermoelectric bulk using self-organizing eutectic structure

研究代表者

横田 有為 (Yokota, Yuui)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60517671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、共晶体構造の自己組織化を利用して、規則的なナノ構造を有する熱電材料のバルク体を実現した。具体的には、酸化物系熱電材料ではNb、La、Prを添加したSrTiO₃/TiO₂共晶体結晶、合金系熱電材料ではSn/SnSeおよびSnSe₂/SnSe共晶体結晶のバルク体を作製する技術を確立した。本研究の目的であった熱電材料のマトリックス相中にロッド相を均一に分散させた共晶体構造を自己組織化することができた。熱電特性評価では、フォノンの散乱に起因して熱伝導率が低減し、性能指数ZTの向上を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共晶点組成の溶融凝固による相分離を利用した研究は一部報告されているが、それらは全て一方向凝固を用いておらず、バルク体全体で均一な相分離構造を形成することができていない。さらに、育成速度の制御も行っていないため、相分離構造のナノレベル化の報告例もない。一方、本研究ではナノレベルの相分離構造を一工程で実現しており、熱伝導度の低減にも成功している。本技術はナノ粒子を用いることなく、バルク化したナノ構造材を実現できる点で将来を見据えた理想的な熱電バルク体の製造法となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we realized thermoelectric bulk crystals with uniform nanostructures by utilizing the self-assembly of the eutectic structure. Specifically, we have established a technology to produce SrTiO₃/TiO₂ eutectic bulk crystals with dopants of Nb, La, and Pr as a thermoelectric oxide material, and Sn/SnSe and SnSe₂/SnSe eutectic bulk crystals as a thermoelectric alloy material. Self-assembly of the eutectic structure composed of the uniform rod phase in the matrix phase of the thermoelectric material could be achieved. In the thermoelectric characterization, the thermal conductivity was reduced because of the phonon scattering, and the figure of merit ZT was improved.

研究分野：無機材料学

キーワード：熱電材料 共晶体 一方向凝固

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

火力発電所や自動車等における未利用の排熱を電気に直接変換することができる熱電材料は、更なるエネルギー有効利用の応用展開のために、性能向上(変換効率の向上)が要求されている。熱電材料では、熱から電気への変換効率を表す無次元性能指数 ZT は、 $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$ [S :ゼーベック係数、 σ :電気伝導度、 κ :熱伝導率、 T :温度]で表される。ゼーベック係数は物質固有の値であるため、

ゼーベック係数が大きい材料において、いかに大きな電気伝導度と小さな熱伝導率を達成するかが ZT の向上に重要となるが、通常のパルク体では電気伝導度と熱伝導率は正の相関関係にあり、独立に制御することは困難である。

一方、低次元材料による量子閉じ込め効果で性能指数が大幅に向上することが理論的に予想され、2次元量子井戸構造やナノワイヤーにおける性能指数の向上が行われてきた。さらに、ナノコンポジット材料において格子振動による熱伝導率の低減が可能であることが示され、ナノ粒子を用いて作製したナノ構造化バルク材料で熱伝導率の低減による ZT の向上が報告されている。つまり、ナノワイヤー等で低次元化された熱電材料は量子閉じ込め効果により大幅に ZT が向上し、一方、フォノンとキャリアの平均自由行程の中間のサイズで粒界を制御した熱電材料はフォノンのみの散乱により ZT 向上が可能である。

しかし、現状の技術では実用レベルのナノワイヤーは製造できず、ナノ構造化バルク材料も原料として用いるナノ粒子を前もって製造しておく必要がある上、ナノ粒子の粒径制御の必要性、製造時の不純物の混入、バルク体成型時の粒成長、バルク体中のナノ粒子不均一性、バルク化の困難さ、高い製造コストなどの様々な問題点がある。

一方、申請者は共晶体構造を利用した機能性材料の開発を行ってきた。共晶体構造材料とは、2-3種類の化合物が同時に析出する共晶点において、融液から一方向凝固することで自己組織化の結果得られる構造材料(図1)である。共晶点組成の制御により、マトリックス相中にロッド状の相を有する構造や三次元的に各相が絡み合った構造、ラメラ状構造等を有する材料を融液から直接バルク体として製造でき、さらに育成速度の制御により各相のサイズ制御が可能である。これまで、共晶体構造を利用した熱電材料開発の例は申請者以外になく、共晶体構造をナノレベル化することができれば、熱電材料のナノワイヤー構造や熱電材料中にナノロッドが均一分散したナノ構造化材料がバルク体として得られる。

2. 研究の目的

本研究では、共晶体構造の自己組織化を利用して、規則的なナノ構造を有する熱電材料のパルク体を実現することを目的とする。具体的には、低次元化したナノワイヤー状の熱電材料相が規則的に配列した構造をマトリックス相中に含有するバルク結晶体(図2(a))、もしくは熱電材料のマトリックス相中にナノロッド相が規則的に分散したバルク結晶体(図2(b))を、共晶点組成の融液を一方向凝固することでバルク体として作製する技術を確認する。前者の場合、量子閉じ込め効果により大幅なゼーベック係や電気伝導度の向上が、後者の場合、ナノ粒子に起因するフォ

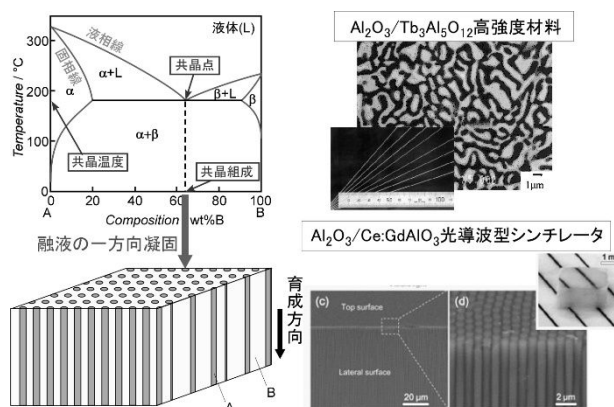


図1 共晶体構造材料の模式図と応用例(高強度材料と光導波型シンチレータ)。

ノンの散乱による格子熱伝導率の低減が期待され、その結果性能指数 ZT の向上が期待できる。

3. 研究の方法

共晶体熱電材料の設計

共晶体構造を有する熱電材料の設計では、まずは既に共晶体構造の作製を実現している $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ (マトリックス相の SrTiO_3 が熱電材料)に加えて、より高い熱電特性を示す材料系として金属間化合物の SnSe に関して設計を行った。

共晶体熱電材料の育成

本研究では効率的な材料探索を実施するため、申請者が所有する融液からの結晶成長が可能なマイクロ引き下げ(μ -PD)法(図 3)^[1]、および μ -PD 炉を用いた垂直ブリッジマン(VB)法を用いた(図 4)。 μ -PD 法は単結晶や共晶体材料を高速で作製可能な手法である。一方、VB 法は坩堝内で結晶育成する手法であり、バルク体の結晶試料を得ることが可能である。

VB 法では 50mm、高さ 50mm の白金ヒーターを用いることで、高周波誘導加熱によってヒーター内に設置した坩堝とその内部の原料を加熱する機構を検討した。さらに、ヒーターからの放熱を抑えるため、その周囲にはアルミナおよびジルコニア製の多孔質断熱材を配置した。その状態で上部から熱電対を坩堝内に設置して高周波電源の出力と坩堝内の温度の相関関係を調べた。

共晶体熱電材料の評価

作製した試料の評価は、切断・研磨後、申請者所有の走査型電子顕微鏡(SEM)で局所構造(ロッド径、ロッド相の分布、試料内均質性等)を明らかにし、各相の相分析・組成分析は、粉末 X 線回折測定、エネルギー分散型分光分析(EDX)および電子プローブ微小部分分析(EPMA)で行った。

性能指数の算出に必要なゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率の高温域の温度依存性は、東北大学所有の熱電特性評価装置(ゼーベック係数、電気抵抗率)とレーザーフラッシュ(熱拡散係数)(図 5)、示差熱分析(DSC)装置(比熱)を用いて測定した。さらに、各熱電特性評価の結果を用いることで、評価試料の Power factor および性能指数 ZT の算出を行った。室温以下の熱電特性評価に関しては、PPMS を有する産総研が評価を担当し、育成方位や育成速度と熱電特性の相関も含めた評価を行った。

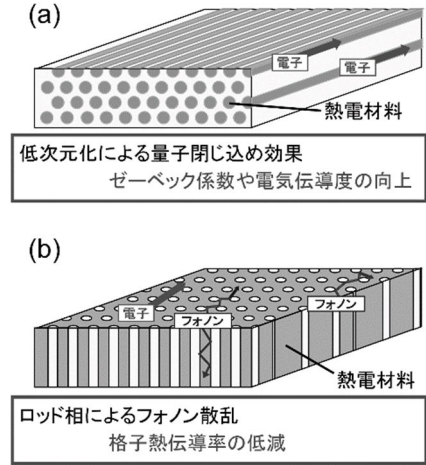


図 2 熱電材料が(a)ナノロッド相と(b)マトリックス相の場合の共晶体構造熱電材料の模式図。

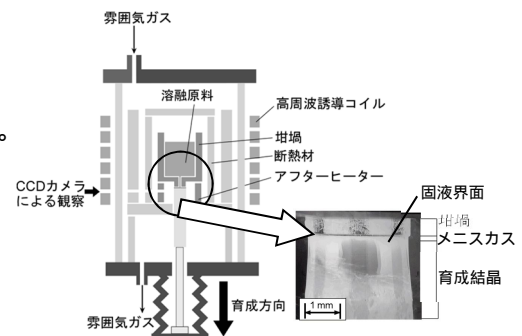


図 3 μ -PD 法の模式図。



図 4 μ -PD 炉を用いた VB 法。

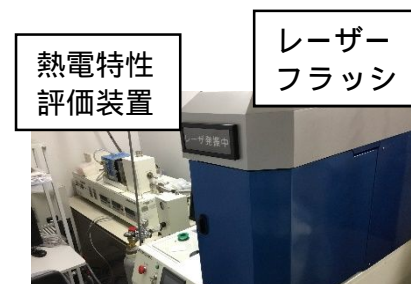


図 5 熱電特性評価装置とレーザーフラッシュ。

4. 研究成果

共晶体熱電材料の設計

既に共晶体構造の作製を実現している SrTiO₃/TiO₂[STO/TO] では、SrO-TiO₂ 状態図上の SrTiO₃ と TiO₂ の共晶点(SrO:TiO₂ =20:80)において共晶体熱電材料の作製を行った。

一方、SnSe 熱電材料に関しては、図 6 の Sn-Se 状態図上で、Sn:Se=49:51 の共晶点で Sn/SnSe、Sn:Se=33.3:66.6 の共晶点で SnSe/SnSe₂ の共晶体が作製できると予想した。さらにそれぞれの共晶点温度は、状態図から Sn/SnSe が 882、SnSe/SnSe₂ が 628 であることが分かる。SnSe 熱電材料は合金であるため、共晶点温度において安定して使用可能なセラミックス坩堝として、アルミナ(Al₂O₃)坩堝もしくはジルコニア(ZrO₂)坩堝を選択した。

共晶体熱電材料の育成

まずは、Ir 坩堝を使用した μ -PD 法によって Nb を添加した STO/TO [Nb:STO/TO]共晶体熱電材料の育成を行った^[2]。育成中における引き下げ方向の温度勾配を、断熱材構成や坩堝位置の調整によって最適な条件に近づけた結果、メニスカス形状が安定化し、径が安定した結晶試料が得られた(図 7)。さらに、Pr および La を添加した STO/TO 共晶体熱電結晶(Pr:STO/TO, La:STO/TO)の作製も試みた。Nb:STO/TO において確立した最適な結晶育成条件を用いることで、どちらも容易に安定した結晶育成を達成することができた(図 7)。特に、La:STO/TO に関しては、育成速度と共晶体構造・熱電特性の相関関係を明らかにするため、育成速度を 0.02 ~ 1 mm/min まで変化させた条件下で結晶育成を行った^[3]。

次に、SnSe 熱電材料の共晶体である SnSe/SnSe₂ および Sn/SnSe 共晶体構造熱電結晶の作製を試みた。育成中の Se の蒸発を懸念して、炉内の厳密な雰囲気制御が可能な真空チャンバー型 μ -PD 炉を用いた VB 法によって育成を行った。まずは、結晶育成を行う加熱条件を決定するため、使用する坩堝、ヒーターおよび断熱材を設置した状態で、高周波出力と坩堝内温度の相関関係を求めた。得られた高周波出力と坩堝内温度の相関関係より、ほぼ直線状に高周波出力の増加とともに坩堝内温度が増加することが分かった。得られた直線フィットの結果から、各共晶点温度が高周波コイル下端近傍で実現する高周波電源出力を算出した。

そこで、この結果を用いて実際に SnSe/SnSe₂ 共晶構造バルク体の作製を試みた。まずは、アルミナ製テーパなしの坩堝(坩堝内径 1 インチ)を用いて SnSe/SnSe₂ の組成比 (Sn:Se=33.3:66.6) で混合した Sn, Se 原料粉末を VB 法で一方向凝固した。育成雰囲気は、窒素ガス (流量 1 l/min)、育成速度は 10 mm/min とした。

結晶育成後の坩堝と育成した 1 インチ径 SnSe/SnSe₂ 共晶体結晶を図 8 に示す。育成後の坩堝に破損等は見られず、坩堝内の原料は溶融凝固していることが分かった。さらに、同じ形状を有

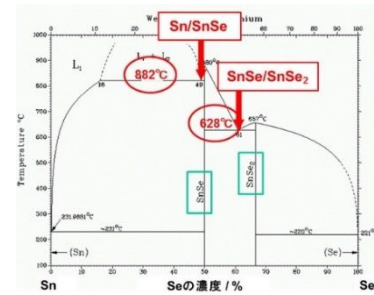


図 6 Sn-Se 状態図。

Nb 添加 STO/TO 共晶体結晶



Pr 添加 STO/TO 共晶体結晶



La 添加 STO/TO 共晶体結晶

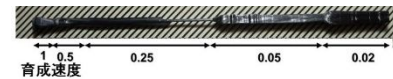


図 7 μ -PD 法で作製した Nb, Pr, La 添加 STO/TO 共晶体結晶。



図 8.育成した 1 インチ径 SnSe/SnSe₂ 共晶体結晶。



図 9.育成した 1 インチ径 Sn/SnSe 共晶体結晶。

するジルコニア製坩堝においても同様の条件下において一方向凝固を行い、1 インチ径 SnSe/SnSe₂ 共晶体結晶を得ることができた。さらに、1 インチ径 SnSe/SnSe₂ 共晶体結晶の作製技術を基にして、1 インチ径 Sn/SnSe 共晶体結晶の作製も行った。高周波出力以外は同じ育成条件下において結晶育成を行い、Sn/SnSe 共晶体結晶についても図 9 に示すような 1 インチ結晶を得ることに成功した。

共晶体熱電材料の評価

まずは、 μ -PD 法で作製した Nb:STO/TO 共晶体結晶の内部組織を評価した。その結果を図 10 に示す^[2]。

得られた SEM 像から結晶試料全体で均一な構造を有しており、マトリックス相中にロッド相が存在する共晶体構造となっていた。均一な共晶体構造は、結晶育成時に安定した固液界面が実現できたことに起因すると考えられる。EDX による組成分析の結果、マトリックス相が STO で、ロッド相が TO であることが分かった。また、育成速度を変えて作製した La:STO/TO 共晶体の内部組織では、育成速度が速くなるにしたがって、SEM 像から算出したロッド相の平均径が徐々に小さくなる傾向を示した。得られた育成速度とロッド相の径の相関関係から、**(育成速度) × (ロッド相の径)² = 一定**の式を満たすことが明らかとなった^[3]。つまり、ナノロッド相を実現するためには 100 mm/min 以上の高速結晶育成が必要であることが判明した。実際に 100 mm/min で結晶育成したところ、100~400 nm の径のロッド相が確認でき、ナノレベルのロッド相が分散した共晶体構造の熱電結晶を作製することができた。

作製した Nb:STO/TO および La:STO/TO 共晶体結晶の室温以下の熱電特性を評価した結果、熱伝導率は、共晶体構造化によるフォノン散乱の効果で、全ての試料において単結晶材料に比べて室温で低い熱伝導率を示した。一方、電気抵抗率では、全ての試料において単結晶材料に比べて高い電気抵抗率となっており、TO 相の高い電気抵抗率が影響していることが示唆された。以上の結果を基に無次元性能指数 ZT を算出したところ、育成速度 0.5 mm/min、そして 0.02 mm/min の La:STO/TO 結晶、そして Nb:STO/TO 結晶の順に ZT が大きい値となっており、それぞれ室温で 0.025、0.015、0.007 という結果となった。

次に、SnSe/SnSe₂ および Sn/SnSe 共晶体結晶に関して熱電特性の評価を行った。SnSe/SnSe₂ 共晶体結晶のゼーベック係数は SnSe より小さい値となったが、このゼーベック係数の低下は、SnSe₂ のゼーベック係数が負の値を示すことから、SnSe の正のゼーベック係数との打ち消し合いが生じた結果に起因することが示唆される。一方で Sn/SnSe 共晶体結晶のゼーベック係数は、SnSe とほぼ同等のゼーベック係数を示した。電気抵抗率は、SnSe とほぼ同等の値を示しており、金属系熱電材料において共晶体構造化による電気抵抗率の上昇を抑制できたことは大きな利点である。熱電特性評価結果を基に算出した性能指数 ZT は、SnSe/SnSe₂ 共晶体結晶ではゼーベック係数の低下の影響で 300 において 0.002 となり、SnSe と比べて大きく低下した。一方、Sn/SnSe 共晶体結晶では、600 において、 $ZT = 1.14$ を達成した。

<引用文献>

- [1] 吉川 彰、横田 有為、我田 元、液相からの結晶成長入門 育成技術と評価方法、日刊工業新聞、2022
- [2] Y. Yokota, et al., "Thermoelectric properties of Nb-doped SrTiO₃/TiO₂ eutectic solids fabricated by unidirectional solidification", J. Electron. Mater. Vol.48, No.4, 2019, pp. 1827-1832, DOI:10.1007/s11664-018-06880-2
- [3] Y. Yokota, et al., "Microstructure and thermoelectric properties of La-doped SrTiO₃/TiO₂ eutectic crystals grown by Micro-Pulling-Down method", J. Cryst. Growth, Vol.583, 2022, pp. 126551, DOI:10.1016/j.jcrysgro.2022.126551

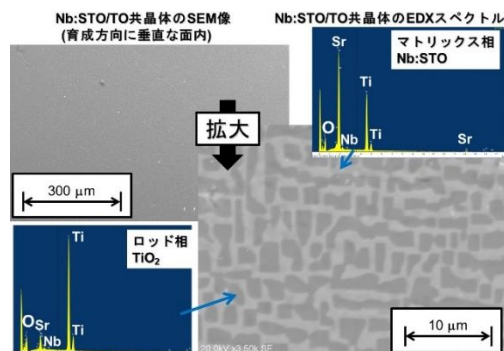


図 10. Nb:STO/TO 共晶体結晶の内部組織。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

1. 著者名 Yokota Yuui, Horii Shigeru, Ogino Hiraku, Yoshida Yoshiyuki, Yoshikawa Akira	4. 巻 583
2. 論文標題 Microstructure and thermoelectric properties of La-doped SrTiO ₃ /TiO ₂ eutectic crystals grown by Micro-Pulling-Down method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126551 ~ 126551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2022.126551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Yuui Yokota, Shigeru Horii, Hiraku Ogino, Masao Yoshino, Akihiro Yamaji, Hiroki Sato, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Control of microstructure for La-doped SrTiO ₃ /TiO ₂ eutectic thermoelectric material by growth rate
3. 学会等名 The 38th International Conference on Thermoelectrics and The 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuui Yokota, Shigeru Horii, Hiraku Ogino, Yoshiyuki Yoshida, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Microstructure and Thermoelectric Properties of La-doped SrTiO ₃ /TiO ₂ Eutectic Crystals Grown by Micro-Pulling-Down Method
3. 学会等名 The 22nd American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-22) and The 20th US Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Improvement of thermoelectric properties on SrTiO ₃ with eutectic morphology
2. 発表標題 Yuui Yokota, Shigeru Horii, Hiraku Ogino, Masao Yoshino, Akihiro Yamaji, Satoshi Toyoda, Hiroki Sato, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
3. 学会等名 The Directionally Solidified Eutectics Conference IV (DSEC IV) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横田有為, 堀井滋, 荻野拓, 吉田良行, 吉川彰
2. 発表標題 SrTiO ₃ 熱電材料における共晶体組織利用
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議 (JCCG-50)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横田有為, 堀井滋, 荻野拓, 吉田良行, 吉野将生, 山路晃広, 豊田智史, 佐藤浩樹, 大橋雄二, 黒澤俊介, 鎌田圭, 横田有為
2. 発表標題 SrTiO ₃ /TiO ₂ 共晶体結晶の共晶体構造と熱電特性の育成速度依存性
3. 学会等名 2019年秋季第80回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本フラックス成長研究会, 吉川 彰, 横田 有為, 我田 元	4. 発行年 2021年
2. 出版社 日刊工業新聞社	5. 総ページ数 216
3. 書名 液相からの結晶成長入門 - 育成技術と評価方法 -	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	荻野 拓 (Ogino Hiraku) (70359545)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・ 製造領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------