

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760519

研究課題名 (和文) 自然ナノ構造高性能バルク熱電材料の開発

研究課題名 (英文) Development of High Performance Bulk-Nano Thermoelectric Materials

研究代表者

黒崎 健 (KUROSAKI KEN)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90304021

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、材料中に自然にナノ構造が生じる  $Ga_2Te_3$  関連物質について、バルクナノ材料を製作し、そのナノ構造と熱電特性の相関を詳細に研究した。その結果、材料中に存在する構造空孔が面状に集合して存在するとき、熱伝導率が飛躍的に低減され、熱電特性が向上することを見出した。

研究成果の概要 (英文)：

In the present study, bulk nanostructured samples of  $Ga_2Te_3$ -related compounds were synthesized and the thermoelectric properties were examined. It was revealed that the in-plane type vacancies scattered phonons efficiently, leading to significant reduction of the thermal conductivity and enhancement of the thermoelectric figure of merit.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：半導体物性、熱電材料

## 1. 研究開始当初の背景

熱電発電システムの産業化のためには、熱電エネルギー変換を担う熱電材料の高性能化が必要不可欠である。熱電材料の性能は無次元性能指数 (ZT) と呼ばれる指標によって決定される。ZT は、材料のゼーベック係数 (S)、電気伝導率 ( $\sigma$ )、熱伝導率 ( $\kappa$ )、ならびに絶対温度 (T) を用いて、 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$  とあらわされる。したがって、熱電材料の高性能化のためには、高い S と  $\sigma$  はもちろんのこと、低い  $\kappa$  が要求される。商用バルク熱電材料の ZT の値は最大でも 0.8 程度であり、 $ZT > 1$

を目指した材料開発が世界中ですすめられている。仮に  $ZT > 1.5$  (つまり既存材料の約二倍の性能) を示す高性能材料が開発されれば、最大変換効率 15% 超達成の目処が立ち、近年の地球温暖化問題と相俟って、爆発的な応用展開が期待できる。

$ZT > 1.5$  を達成するためのアプローチとして、今最も注目されていることは、材料のナノ構造化 (低次元化) である。MIT の Dresselhaus 教授の提唱によれば、材料をナノ構造化することで生じる量子サイズ効果により、ゼーベック係数の増大と格子熱伝導

率の低減が同時に起こり、ZT が大幅に向上することが予測されている。実際、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の超格子構造や  $\text{PbTe}$  と  $\text{PbSeTe}$  の量子ドット構造、さらには  $\text{SrTiO}_3$  をベースとした酸化物超格子構造などにおいて、 $\text{ZT} > 1.5$  が達成されている。しかしながら、産業化を見据えた際、上記のような超格子薄膜構造は、作製に特別な技術や長い時間を要したりコストが高くなるなどの理由で、実用化に向けたスケールアップに多大な労力や費用がかかるというデメリットがある。このことから、たとえ熱電性能は申し分なくとも、このような薄膜材料を廃熱回収型熱電デバイスに搭載することは現実的な選択肢とはなりえない。作製が容易で大量生産に向くバルク体において、高性能熱電材料を開発することが重要となる。

## 2. 研究の目的

このような背景のもと高性能熱電材料の開発研究をすすめていたところ、非常に興味深い物質を見出した。それは、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  である。 $\text{Ga}$  という比較的軽元素を含み、また結晶構造も閃亜鉛鉱型構造と非常に単純であるにもかかわらず、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の熱伝導率は  $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  程度と極端に低い。また、この極端に低い熱伝導率は、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  中に自然に形成される「ナノスケールで長周期的に配列する空孔面」による効果的なフォノン散乱によるところを明らかにした。しかしながら、空孔面の分布状態と熱伝導率の相関は、まだ完全には明らかになっていない。

そこで、本研究では、我々のグループが独自に発見した「材料中に自然にナノ構造が生じる  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ 」について、そのナノ構造と熱電特性の相関を詳細に研究し、熱電特性の高度化（特に熱伝導率の低減）のための指針を策定することを目的とする。

## 3. 研究の方法

我々のグループでは、自然ナノ構造熱電材料になりうる物質として  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  に注目して研究をすすめている。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  は、閃亜鉛鉱型構造をとる。分子式において、 $\text{Ga}$  と  $\text{Te}$  の比は 2:3 であるにもかかわらず格子点の数は 1:1 であることから、 $\text{Ga}$  サイトの三分の一が空孔となる。我々は、この結晶中に多量に存在する空孔の分布状態をコントロールすることで、材料中にナノスケールで周期的な空孔集合体を構築できないかと考えた。

本研究では、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  を異なる二つの条件下で熱処理を施し、得られる空孔の分布状態を観察するとともに熱伝導率を測定し、空孔の分布状態が熱伝導率に与える影響を評価した。

表 1 に、熱処理条件をまとめる。今回は、低温 (673 K) と高温 (973 K) の二種類の温

度条件下で熱処理を施した。試料を石英管内に真空封入し、石英管ごと電気炉内に挿入し熱処理を施した。低温での熱処理後は炉冷、高温での熱処理後は急冷により試料を冷却した。

表 1  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の熱処理条件

試料名	GT-LT (低温で熱処理された $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )	GT-HT (高温で熱処理された $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )
熱処理温度	673 K	973 K
熱処理時間	14 日	14 日
冷却方法	炉冷	急冷

## 4. 研究成果

図 1 に、異なる二つの条件下で熱処理を施した後に得られた  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  インゴット試料に対する [110] 入射の高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察像とそれに対応する電子回折図形を示す。TEM 観察像より、高温で熱処理を施した  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  中には、(111) 面の約十倍ごとに白いコントラストで示される面状欠陥が周期的に配列していることが確認できる。また電子回折図形からは、各基本反射をおよそ十等分する位置にサテライト反射が出現していることが確認できる。一方で、低温で熱処理を施した  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  中には、同様の空孔面の存在は確認できるが、その存在間隔に周期性は無くランダムであることが確認できる。電子回折図形においても、各基本反射間にストリークが観察されている。以上より、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の空孔の分布状態と熱処理条件の関係として、以下のことが明らかとなった。

- 673 K で 14 日間熱処理後炉冷した場合

→ 空孔は (111) 面に集積して面状に存在する。ただし、空孔面の存在間隔に周期性は無くランダムに存在する。

- 973 K で 14 日間熱処理後急冷した場合

→ 空孔は (111) 面に集積して面状に存在する。空孔面は約 3.5 nm 間隔で周期的に存在する。

図 2 に、異なる二つの条件下で熱処理を施した後に得られた  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  インゴット試料の熱伝導率の温度依存性を示す。両試料とも非常に低い熱伝導率を示すことがわかった。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  中に存在するシングルナノメートル間隔で配列する空孔面が、熱を伝えるフォノンを強力に散乱することで熱伝導率が大幅に低減していることが示唆される。一方で、両試料間で熱伝導率の大きさには殆ど差が無いことがわかった。つまり、空孔がナノスケールで面状に存在していれば、その配列の周期性は熱伝導率の大小に影響を与えないことが明らかとなった。

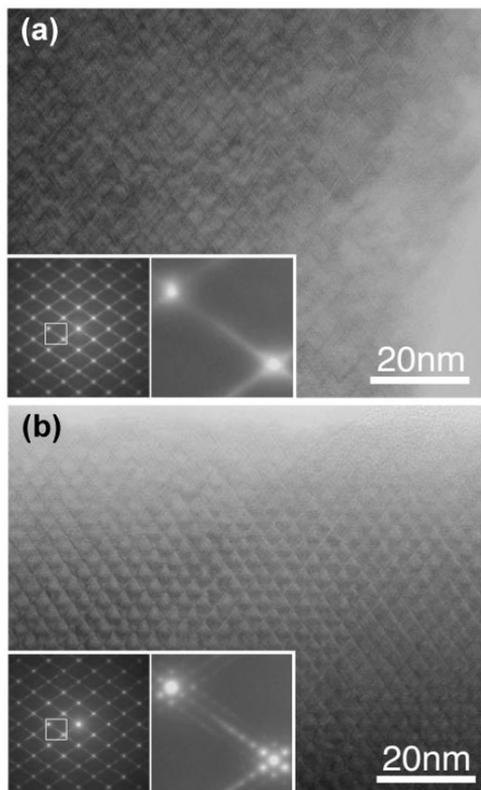


図 1 異なる二つの条件下で熱処理を施した後に得られた  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  インゴット試料に対する  $[110]$  入射の高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察像とそれに対応する電子回折図形  
 (a) 673 K で 14 日間熱処理後炉冷した試料、  
 (b) 973 K で 14 日間熱処理後急冷した試料

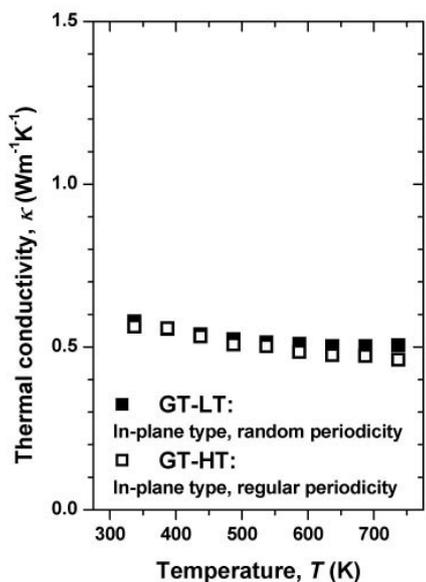


図 2 異なる二つの条件下で熱処理を施した後に得られた  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  インゴット試料の熱伝導率の温度依存性

以上をまとめると、我々の注目する  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  は、非常に単純な結晶構造を有しながら、極端に低い熱伝導率を示す。この低い熱伝導率は、材料中に自然に形成される空孔面による効果的なフォノン散乱に起因していると考えられる。本研究において、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  中に存在する構造空孔は、面状に集積して存在しやすいことが明らかとなった。また、熱処理条件を調整することで、空孔面が約 3.5 nm 間隔で規則的に配列する場合と、配列の間隔がランダムな場合の二種類の試料を作製することに成功した。これら二種類の試料の熱伝導率の間に差は殆ど無く、空孔面の存在間隔の周期性は、熱伝導率の大小に殆ど影響を与えないことが明らかとなった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Adul Harnwungmoung, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Effects of Tl-filling into the voids and Rh substitution for Co on the thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$ , J. Alloys Compd., 査読有, 509 (2011) 1084-1089.
- ② Adul Harnwungmoung, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, High-temperature thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites, Appl. Phys. Lett., 査読有, 96 (2010) 202107-1-202107-3.
- ③ Adul Harnwungmoung, Ken Kurosaki, Anek Charoenphakdee, Aikebaier Yusufu, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Effect of Rh substitution for Co on the thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$ , Mater. Trans., 査読有, 51 (2010) 882-886.
- ④ Anek Charoenphakdee, Ken Kurosaki, Adul Harnwungmoung, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of gold telluride:  $\text{AuTe}_2$ , J. Alloys Compd., 査読有, 496 (2010) 53-55.
- ⑤ Do-young Jung, Ken Kurosaki, Chang-eun Kim, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Thermal expansion and melting temperature of the half-Heusler compounds:  $\text{MNiSn}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ), J. Alloys Compd., 査読有, 489 (2010) 328-331.
- ⑥ Chang-eun Kim, Ken Kurosaki, Manabu Ishimaru, Do-young Jung, Hiroaki Muta,

and Shinsuke Yamanaka, Effect of periodicity of the two-dimensional vacancy planes on the thermal conductivity of bulk  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ , phys. status solidi-R, 査読有, 3 (2009) 221-223.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 黒崎健、空孔分布制御による熱電材料の高性能化、筑波大学第 5 回 KEK 連携研究会「熱電変換材料と新規機能物質」、2010. 12. 17-18、筑波大学
- ② Ken Kurosaki, Effect of vacancy distribution on the lattice thermal conductivity of  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Nov. 14-18, 2010, Osaka
- ③ 黒崎健、 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  の熱伝導率に及ぼす空孔分布状態の影響、日本金属学会、2010. 9. 25-27、北海道大学
- ④ 黒崎健、タリウムフィルドスクッテルダイト化合物の熱電特性、日本熱電学会、2010. 8. 19、東京大学
- ⑤ Ken Kurosaki, Effect of valence state of Tl on the lattice thermal conductivities of thallium tellurides, 2010 MRS Spring Meeting April 5-9, 2010 Moscone West and San Francisco Marriott
- ⑥ 黒崎健、多様な空孔分布を有する  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  関連物質の熱電特性、粉体粉末冶金協会、2009. 10. 27、名古屋国際会議場
- ⑦ 黒崎健、Tl-Te 二元系化合物の熱伝導率、日本金属学会、2009. 9. 17、京都大学
- ⑧ 黒崎健、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の熱電特性におよぼす V サイトの Nb 置換の影響、日本熱電学会、2009. 8. 10、東北大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

黒崎 健 (KUROSAKI KEN)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：90304021