

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：12101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14399

研究課題名(和文)低次元制御量子ナノ構造をもつバルク熱電材料の創製

研究課題名(英文)Fabrication of thermoelectric materials with low dimensional quantum nanostructure

研究代表者

池田 輝之(Ikeda, Teruyuki)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：40314421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：伝導電子を二次元空間に閉じ込める三次元セル構造をもつ熱電材料を作製するため、二つのルートで実験を行った。一つは高エネルギーボールミル装置を用いて Si と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をミリングした後焼結する方法、もう一つは予め Al ナノ粒子を酸化し boehmite のナノファイバーを合成し、ボールミル装置を用いて Si と混合した後、焼結する方法である。これらの実験で得られた試料を観察した結果、いずれの方法で得られた試料についても Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ複合組織を確認した。また、Mg<sub>2</sub>Si 中に Si の析出の場合、歪が存在すれば板状に進行することがフェーズフィールドシミュレーションにより明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We performed two types of experiments to prepare thermoelectric material with 3 dimensional cellular structure where conductive electrons are confined in a 2 dimensional space. One route is to sinter the powder sample prepared by high-energy ball milling Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture. Another one is to sinter the powder sample prepared by mixing boehmite nanofiber prepared by oxidization of aluminum nanoparticles and silicon. As results, Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite structure was observed in both samples. In case of solid state precipitation of Si in Mg<sub>2</sub>Si, precipitates were found to take plate shapes under eigen strain.

研究分野：材料物性

キーワード：熱電特性 セル構造 ボールミル

1. 研究開始当初の背景

世界で生産されるエネルギーの 60% 以上が、ほぼ「廃熱」として捨てられている。熱電材料は熱エネルギーから電気エネルギーを取り出すという他に類を見ない優れた機能を持ち、持続可能な社会の実現に必要な環境維持のために中心的役割を果たすべき要素である。

エネルギー問題の解決の一助となるように熱電材料を発電デバイスとして広く普及させるためには、従来より飛躍的にエネルギー変換効率のよい熱電材料が必要である。熱電変換のエネルギー変換効率は、無次元性能指数  $ZT$  の単調増加関数であり、 $ZT = S^2\sigma T/\kappa = S^2/L(1 + \kappa_L/\kappa_E)$  と表される。 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率、 $L$  はローレンツ数、 $T$  は温度である。また、熱伝導率  $\kappa$  は、電子成分 ( $\kappa_E$ ) と格子成分 ( $\kappa_L$ ) の和であり、 $\kappa = \kappa_E + \kappa_L$  と書ける。大きい  $ZT$  を得るため、大別すると、大きい  $S$  を与えるバンド構造の研究や、 $\kappa_L/\kappa_E$  比を減少させる構造 (結晶構造, ナノ構造) に関する研究が行われてきた。

1993 年、Hicks と Dresselhaus はキャリアを低次元空間に閉じ込めると状態密度が変化し、 $S$  が飛躍的に上昇すると理論的に予測した<sup>(1)</sup>。このことは 2000 年台に薄膜材料で実証された<sup>(2)</sup>。しかし、熱発電デバイスの実用化には、高性能なバルク材料が必要である。

2. 研究の目的

我々は、最近、高エネルギー非平衡状態を介する新しいプロセスにより、バルク材料に「シングルナノ」の領域 (数 nm のオーダー) の球状析出物分散構造を導入することに成功し、格子熱伝導率の大幅な低下を確認した<sup>(3)</sup>。本研究では、このプロセスにより同様のサイズスケールをもつ新しい絶縁体-熱電半導体低次元ナノバルクコンポジットを創製する。すなわち、絶縁体ナノ粒子同士の粒界にシングルナノメートルの厚さをもつ熱電半導体 (伝導相) をセル壁状に析出させ、熱電半導体のナノセル構造 (図 1) を実現させる。

この極微構造を導入すれば、これまで主に薄膜材料やナノワイヤのみで研究されてきた量子効果がバルク熱電材料で発現すると期待できる。すなわち、キャリアをその低次元 (セル壁状) 熱電半導体中に閉じ込めること (量子閉じ込め効果) により、巨大ゼーベック係数  $S$  を得る。さらに、超高密度界面におけるフォノン散乱効果により格子熱伝導率  $\kappa_L$  の

低減効果を顕在化させる。これら両方の効果により、熱電性能指数は飛躍的に増大する。

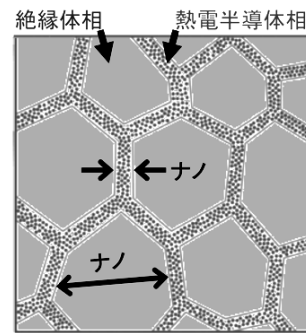


図 1 熱電半導体相のナノセル構造

3. 研究の方法

本研究では、図 2 に示すプロセスを用いて低次元ナノ析出構造 (= ナノセル構造) を実現させ、熱電特性の飛躍的向上を図る。

このプロセスは、主として高エネルギーボールミリングを利用したメカニカルアロイング (MA)、短時間の焼結処理、及びその後の熱処理からなる。メカニカルアロイングの狙いは、本来溶け合わない二種以上の物質の固溶体化、あるいは固溶度の拡張、並びにその後の熱処理における相分離反応の駆動力の増大である。焼結と熱処理により、前段階で形成された非平衡強制固溶体を分解させ平衡状態とし、ナノコンポジット構造を得る。

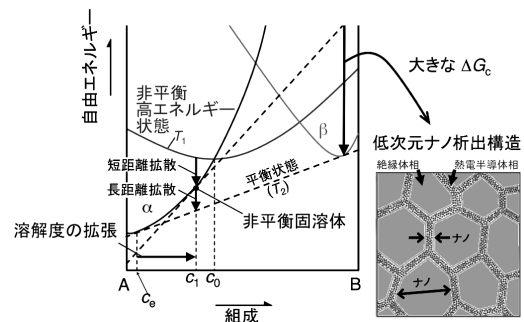


図 2 A-B 二元系の自由エネルギー模式図。"非平衡高エネルギー状態" は MA 後の状態である。 $\alpha$  相の自由エネルギー曲線の勾配が大きければ (ラインコンパウンド等), 過飽和固溶体を得るため高いエネルギーが必要である一方、平衡状態へ遷移する駆動力が大きいため、微細な構造が得られる。

(1) 固溶体化/非晶質化

絶縁体相として  $\text{SiO}_2$  あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等、熱電半導体相として、半導体 Bi あるいは Si 等を原料として、さまざまな体積分率において、高エネルギーボールミル法にて固溶体化あるいは非晶質化を図る。材料系の選択にお

いては、絶縁体相と熱電半導体相間の界面エネルギーが出来るだけ小さい方が好ましいため、格子定数、熱力学データを最大限に活用し、最適な系を選択する。ボールミリングにおける体積分率、試料/ボールの重量比、ボールミル時間をパラメータに、固溶体化/非晶質化に有効な条件を確立する。固溶体化/非晶質化を確認する手段として、粉末 X 線回折実験を行う。

#### (2) 焼結

(1) にて得られる粉末試料を固化する。固化の方法として、ホットプレス (HP) /プラズマ放電焼結 (SPS) を利用する。このプロセスはあくまで、粉末を固化することにより、試料の組織観察や熱電特性の測定を可能にするために行う。ナノ構造のサイズや形態は、後に続く熱処理のプロセスで制御する余地があるのが理想であるが、HP や SPS は短時間ながらも高温プロセスであるため、この過程である程度相変態が進行すると考えられる。したがって、この過程で得られる試料は、焼結密度を調べるためのかさ密度測定や観察に加え、ナノ構造もあわせて観察する。

#### (3) ナノ構造制御

バルク試料中のナノ構造のサイズ、形態を熱処理により制御する。パラメータとしては、熱処理温度、熱処理時間、絶縁体と半導体の組み合わせである。絶縁体と半導体の組み合わせを変えると、界面エネルギー、相変態 (相分離) 後の歪みエネルギー、相分離の駆動力が変化するため、得られる組織のサイズ、形態に大きく影響する。本研究で形成させるナノ構造の形態 (図 1) は大きな界面密度をもつため、特に界面エネルギーに大きく依存する。そこで、実験に加えフェーズフィールド法による組織形成シミュレーションにより界面エネルギーと組織の形態の関係、及び、時間発展についての知見を得る。また、組織観察には主として走査電子顕微鏡及び透過電子顕微鏡を用いる。

#### (4) 熱電特性の評価

以上で得られる試料の熱電特性 (ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率、キャリア濃度、キャリア移動度) を測定する。大きいゼーベック係数と大きい電気伝導率が両立すれば、ナノ構造の効果 (量子閉じ込め効果) によると考えられる。バルク材料では、これまで確たる報告はなされていない。ナノセル構造の構造パラメータ (伝導相の厚さや、セルの大きさ) に対し、ゼーベック係数がどのように

依存するか、第一原理から理論的にも検討する。これに加え、界面におけるフォノン散乱効果により熱伝導率の低下も見込まれるため、両方の効果により、無次元性能指数の飛躍的増大が期待される。

#### 4. 研究成果

図 1 のような構造を実現するために、二つのルートで実験を行った。一つは、高エネルギーボールミル装置を用いて Si と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をミリングした後、焼結する方法である。もう一つは、予め Al ナノ粒子を酸化し Boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) のナノファイバーを合成し、ボールミル装置を用いて Si と混合した後、焼結する方法である。

第一のルートにおいては、高エネルギー非平衡状態を介して、絶縁体-熱電半導体の強制固溶体を作製し、得られる大きい相変態の駆動力を利用して、微細に熱電半導体を析出させる。高エネルギー非平衡状態を得るプロセスとして、高エネルギーボールミルプロセスを採用し、ナノセルコンポジット化の実験を行った。ボールミルを施す過程で X 線回折を測定した。いずれの絶縁相を用いた場合もボールミル時間の経過とともに Si のピーク強度が低下した。これは、Si の粒の微細化あるいは絶縁相への固溶を示唆する。その後、パルス通電焼結法により  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  粉末を焼結した。その結果、 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  ナノ複合組織 (図 3) が確認された。

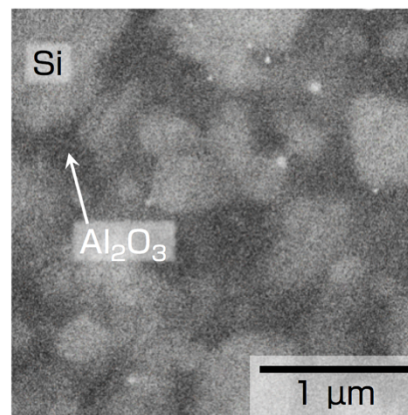


図 3 高エネルギーボールミル法により作製した  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  ナノコンポジットの組織 (ボールミル 16 h、焼結  $1400^\circ\text{C}$ 、40 min (100 MPa))

第二のルートでの実験では、まず、予めボールミル法により Al をナノ粒子化し、それを  $\text{H}_2\text{O}$  と反応させることにより酸化し Boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) のナノファイバーを合成

する。その後、Boehmite に Si を加え、さらにボールミルを行い、Si を微細化するとともに Si と Boehmite の混合を図る。その後、パルス通電焼結法により  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  粉末を焼結した。その結果、 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  ナノ複合組織 (図 4) が確認された。このルートで得られたコンポジット構造の組織は特に微細で、粒子の平均径は 10 nm 程度である。

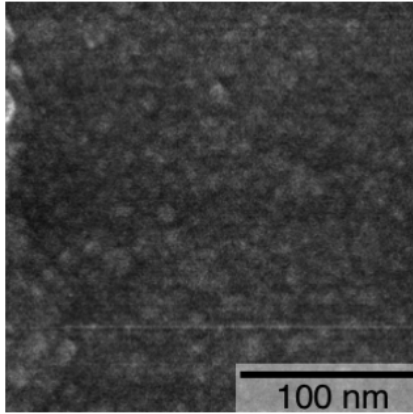


図 4 Al ナノ粒子を酸化して得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Si のナノコンポジットの焼結試料の組織

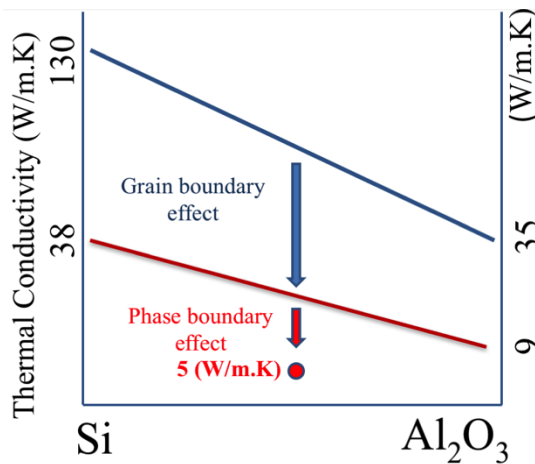


図 5 Al ナノ粒子を酸化して得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Si のナノコンポジットの焼結試料の熱伝導率

いずれの試料においても、熱伝導率がシリコンに比べて大きく低下していることが確認された (図 5)。

$\text{Mg}_2\text{Si}$  のナノ構造化については、非平衡プロセスにより Si の固相析出構造を導入すると熱伝導率の低下が見られることを以前に報告している<sup>(3)</sup>。この報告では Si 析出物は球状であった。フェーズフィールド法による組織形成シミュレーションを行ったところ、アイゲン歪の存在下では Si 析出物は板状に形成することが分かった<sup>(4, 5)</sup>。同じ体積分率の Si 析出物が形成すると仮定して比較すると球状よりも板状の方が界面積は大きいので、フォノン散乱の効果は大きいので、熱伝導率

の低下の観点では優位であると考えられる上、Si のみにキャリアを生成する元素を添加すれば、伝導電子の運動が二次元化 (すなわち低次元化) され熱電能の向上も期待される。本シミュレーション結果は、歪下で  $\text{Mg}_2\text{Si}$  中に Si を析出させることによりそういった試料が作製可能であることを示唆する。

#### <引用文献>

- (1) L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus: Phys. Rev. , **47B** (1993), 12727.
- (2) H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohata, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto: Nature Mater., **6** (2007), 129.
- (3) T. Ikeda, L. Haviez, Y. Li, G.J. Snyder: Small, **8** (2012), 2350.
- (4) B. Liu, T. Ikeda, Y. Sasajima: Mater. Trans., **57** (2016), 922.
- (5) B. Liu, T. Ikeda, Y. Sasajima: Materials Science & Engineering B, **229** (2018), 65.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Bin Liu, Teruyuki Ikeda, Yasushi Sasajima, Mater. Sci. Eng. B, **229** (2018), 65-69, 査読有. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.022
- ② Bin Liu, Teruyuki Ikeda, Yasushi Sasajima, Mater. Trans., **57** (2016), 922-926, 査読有. DOI: 10.2320/matertrans.M2015479

[学会発表] (計 12 件)

- ① Teruyuki Ikeda, Microstructure control of bulk thermoelectric materials via phase transformations, SPARCA 2018 (2018 SYMPOSIUM FOR THE PROMOTION OF APPLIED RESEARCH COLLABORATION IN ASIA), Ginowan, Okinawa, Japan, February 9-12, 2018.
- ② 井野崎崇, Babak Alinejad, 池田輝之, 低次元ナノ構造をもつバルク熱電材料の創製, 日本熱電学会, 2017 年 9 月 11-13 日, 大阪大学.
- ③ Babak Alinejad, Teruyuki Ikeda, Microstructure tailoring of silicon-aluminum oxide nano-composite for thermoelectric applications, 日本金属学会秋期講演大会, 2017 年 9 月 6-8 日, 北海道大学.
- ④ T. Ikeda, Macroscale thermoelectric materials with low dimensional nanoscale features, The 36th International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, California, USA, July 30-August 3, 2017.
- ⑤ T. Ikeda, Microstructural size and morphology control of Si base thermoelectric composites,

TMS 2017 146rd Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, USA, February 26-March 2, 2017.

- ⑥ T. Adachi, T. Ikeda, G. Jeffrey Snyder, Nanostructuring of  $Mg_2Si$  and its thermoelectric properties, The International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University, Mito, Japan, November 18-20, 2016.
- ⑦ 劉濱, 篠嶋 妥, 池田輝之, 応力下における  $Mg_2Si$  合金の Si 析出相の成長過程のシミュレーション, 軽金属学会第 131 回秋期大会, 2016 年 11 月 5-6 日, 茨城大学水戸キャンパス.
- ⑧ Babak ALINEJAD, Teruyuki IKEDA, "Fabrication of silicon-alumina nanocomposite via ball milling-SPS method for thermoelectric applications", 日本金属学会秋期講演大会, 2016 年 9 月 21-23 日, 大阪大学豊中キャンパス.
- ⑨ 池田輝之, 組織制御熱電材料の現状とこれから, 応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13-16 日, 朱鷺メッセ, 新潟市, 応用物理学会.
- ⑩ Babak Alinejad, Takashi Inozaki, Akiko Saitoh, Teruyuki Ikeda, Low dimensional approach to improved thermoelectric performance via powder metallurgy and crystal growth method, 日本熱電学会, 2016 年 9 月 5 日~7 日, 東京理科大学葛飾キャンパス.
- ⑪ リュウ ビン, 池田輝之, 篠嶋 妥,  $Mg_2Si$  合金における Si 析出相の成長過程に及ぼす外部応力の影響, 軽金属学会関東支部総会・講演会, 2016 年 8 月 29 日, 東工大蔵前会館 くらまえホール.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://tematiu.web.fc2.com/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

池田 輝之 (IKEDA, Teruyuki)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号 : 40314421

### (2)研究分担者

篠嶋 妥 (SASAJIMA, Yasushi)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号 : 80187137

小峰 啓史 (KOMINE, Takashi)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号 : 90361287

鶴殿 治彦 (UDONO, Haruhiko)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号 : 10282279