



## 構造相転移によるカルコゲン系熱電材料の 高性能化に関する研究

米田 征司\*

山口 栄雄\*\*

大杉 功\*\*\*

Ravhi S. Kumar\*\*\*\*

### Possibility of Improving Thermoelectric Performance of Chalcogen Compounds by Structural Phase Transition

Seiji YONEDA\*

Shigeo YAMAGUCHI\*\*

Isao J. OHSUGI\*\*\*

Ravhi S. KUMAR\*\*\*\*

#### 1. はじめに

我が国は 2020 年の温室効果ガス排出削減中期目標として、90 年比 25%削減を目指して行く。目標の実現にはこれまで以上に様々な分野からの温暖化ガス削減を要求されることが予想される。

熱電発電は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リングすることによって、エネルギーの有効利用が可能となり、CO<sub>2</sub> 排出量削減にも繋がることからエネルギー・環境問題の切札として期待が高まっている。この効果は、熱電発電のエネルギー変換効率を上げることで、さらにその効果を増すことが期待できる。高効率熱電変換発電モジュールの開発のためには、新しいアプローチによる高性能な新規熱電変換材料の開発が必用である。

#### 2. カルコゲン系熱電材料

カルコゲン系熱電材料、特にテルライド化合物の熱電材料は、性能が高いことで知られている。室温近傍で最も性能が優れ、熱電冷却・加熱では産業・商業等の用途に実用されているのは Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系化合物である。この化合物の発見から 50 年以上材料研究が行われているにも関わらず、未だにそれを凌ぐ実用材料は現れていない。最近でもこの系において、島根大学の長谷崎グループからバ

ルク材料で無次元性能指数  $ZT = 2.2$  が報告され、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電材料のポテンシャルの高さに改めて注目が集まっている。この発現機構は結晶粒微細化によって、キャリアの散乱因子の絶対値の増大による熱電能の向上が主要因であることが述べられている<sup>(1)</sup>。

500 °C近傍の中温度領域で発電用熱電材料として月面上に配置された計測機器や宇宙探査機の電源に搭載され、民生においても実用されている PbTe 系化合物は発電システム構築上、優れた適応性を有することから、世界で広く研究開発が行われている。最近の応用研究では、アメリカとドイツで PbTe 系熱電モジュールを用いた自動車からの廃熱回収のための研究は官民一体となって行われている<sup>(2),(3)</sup>。PbTe の性能は最大性能指数  $Z_{max} = 1.5 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$  を示し、 $ZT$  は 1 を超える<sup>(4)</sup>。

AgSbTe<sub>2</sub>系化合物は  $Z_{max} = 1.8 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$  であることが示され<sup>(5)</sup>、このときの  $ZT$  は 1.2 を示し、同じ温度域で開発されている他の熱電材料と比較しても非常に高く、更なる高性能化が期待される熱電材料である。また、この系に GeTe を加えた TAGS は  $ZT = 1.9$  の高性能な値を示している。

AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub>系化合物は、2004 年に学術雑誌 Science で

表 1 テルライド化合物の熱電性能

熱電材料	無次元性能指数 $ZT$	最大性能指数 $Z_{max} (\text{K}^{-1})$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	2.2	$7.1 \times 10^3$
PbTe	1	$1.5 \times 10^3$
AgSbTe <sub>2</sub>	1.2	$1.8 \times 10^3$
TAGS	1.9	$2.5 \times 10^3$
AgPb <sub>18</sub> SbTe <sub>20</sub>	2.1	$2.6 \times 10^3$

\*助教 電子情報フロンティア学科

Assistant Professor, Dept. of Electronics and Informatics Frontiers

\*\*教授 電子情報フロンティア学科

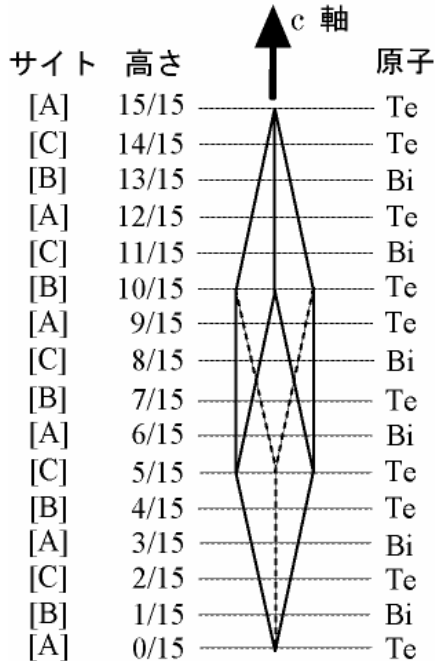
Professor, Dept. of Electronics and Informatics Frontiers

\*\*\*教授 サレジオ工業高等専門学校

Professor, Salesian Polytechnic

\*\*\*\*ネバダ大学

Associate Research Professor, University of Nevada Las Vegas

図1  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の結晶構造

初めて発表された熱電材料である<sup>6)</sup>。この化合物の  $ZT = 2.1$  に達することが報告されている。

### 3. テルライド化合物の結晶構造

先に述べたテルライド化合物の結晶構造は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を除いて、すべて NaCl 構造を有する。最大性能指数  $Z_{\max}$  のみを比較すると、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  が最も大きな値を持つ。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造は単位胞の中に Bi と Te の原子をそれぞれ 2 個と 3 個含む菱面体構造である。(図 1 参照) また、この菱面体構造は見方を変えると、六方晶の結晶構造になる。

(図 2 参照) 六方晶の c 軸方向に Bi の層と Te の層が積層するが、結晶周期的に Te-Te の結合が存在し、分子間力によって結合している。六方晶構造は a 軸と c 軸の長さが異なっており、異方性を示す。この異方性については、単結晶が作製されて、各方位についての熱電特性が調べられており、a 軸方向が最も性能が高くなることが知られている<sup>7)</sup>。

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の高熱電性能は、結晶構造の異方性が 1 つの要因であると考えられる。これに基づいてテルライド化合物の高性能化の手段として構造相転移の導入を試みた。ポイントは以下の 2 点である。

- ① 異方性を示す結晶構造の導入の可能性
- ② 熱電性能向上の可能性

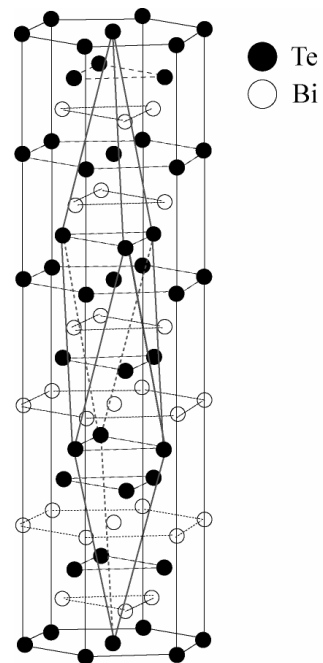


図2 菱面体構造と六方晶構造の関係

そこで、熱電発電材料として高性能を有し、次世代の

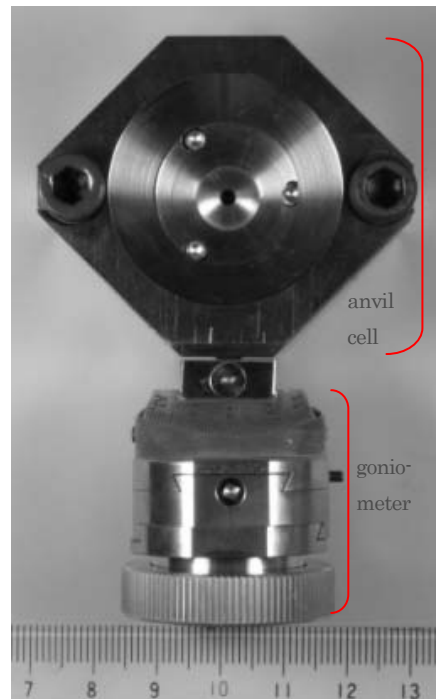


図3 ダイヤモンドアンビルセル概観(正面)

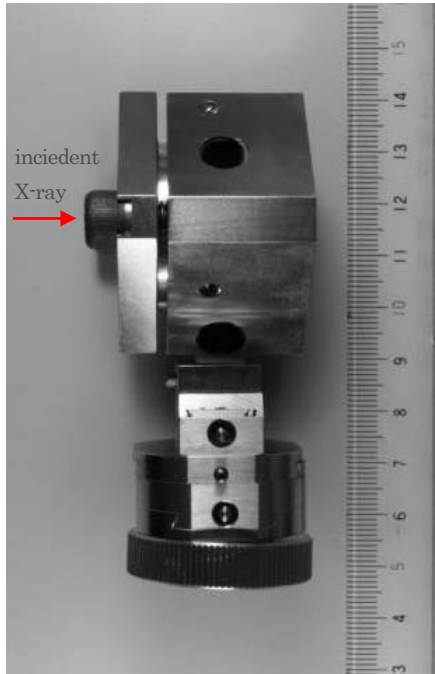


図4 ダイヤモンドアンビルセル概観（側面）

高性能な中温度域熱電材料として  $\text{AgSbTe}_2$  および  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  を取上げて、上記の2つの点について調べた。

#### 4. 実験方法

高純度 (6N) の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した。アンブルを攪拌溶解ロッキング炉内に配置し、方向性凝固法を用いてインゴットを作製した。得られたインゴットは、粉末 X 線回折を用いて単相であることを確認した。高圧実験はインゴットから小片サンプルを切り出し、図3および4に示すダイヤモンドアンビルセルの中に設置し、圧力伝達媒体を通じて加圧を行った。回転対陰極 X 線発生装置 (Rigaku Mo-K $\alpha$ ) を用いて、得られた X 線回折パターンは、イメージングプレートカメラを使って検出し、解析した。

#### 5. 構造相転移

##### 5. 1 $\text{AgSbTe}_2$

大気圧における  $\text{AgSbTe}_2$  の X 線回折パターンは、 $\text{AgSbTe}_2$  単相の回折ピークを示し、NaCl 構造を示した。回折ピークから算出した格子定数  $a = 6.0780$  (1) Å の fcc 格子で同定された。ダイヤモンドアンビルを用いて、試料に圧力を加えた。このときの結果を図5-8に示す。回

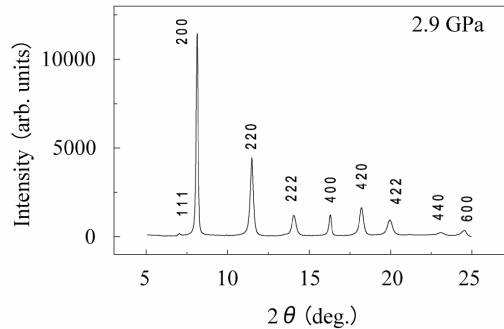


図5 2.9GPa の  $\text{AgSbTe}_2$  の X 線回折パターン

折線は圧力が加えられながらも、鋭いピークは維持され、対称性を維持しながら高角度側にシフトした。

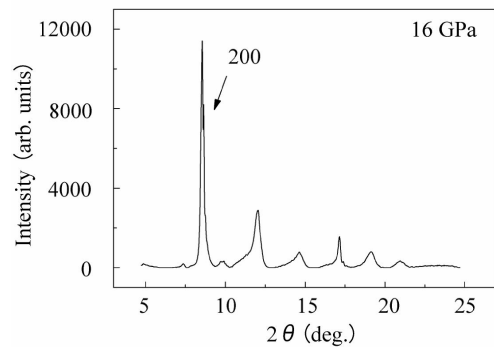


図6 16GPa の  $\text{AgSbTe}_2$  の X 線回折パターン

15GPa まで NaCl 構造は安定していたが、16GPa で(200)と(420)の回折ピークが分離し、他の回折ピークは広がり、構造相転移が示された。そこで、16GPa で得られた X 線回折パターンに対して解析を行った結果、斜方晶であることがわかった。このとき得られた格子定数は、 $a = 3.7974$  (3) Å,  $b = 4.238$  (4) Å と  $c = 5.6358$  (1) Å であ

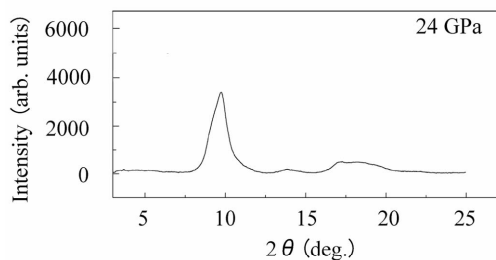


図7 24GPa の  $\text{AgSbTe}_2$  の X 線回折パターン

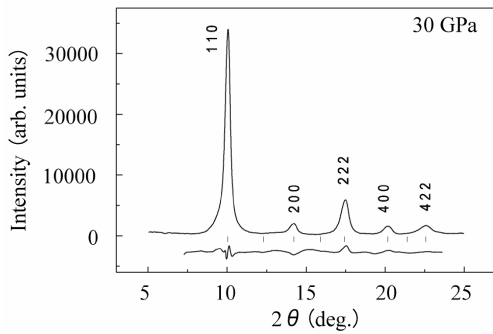


図 8 30GPa の  $\text{AgSbTe}_2$  の X 線回折パターン

った。さらに、17GPa ではすべての回折線の強度が低下し、アモルファス相が出現した。このアモルファス相は 25GPa まで維持された。26GPa で結晶性を示す回折線が再び現われ始めた。これはアモルファス相から新しい結晶相に相転移していることを示しており、X 線回折パターンを解析したところ、格子定数  $a = 3.4500(\text{Å})$  を持った CsCl 構造であることがわかった。この CsCl 構造は本実験において到達した最高圧力である 62GPa まで安定していることがわかった。

大気圧で、NaCl 構造を持つ  $\text{AgSbTe}_2$  は、高圧力によって斜方晶および CsCl 構造に構造相転移することが明らかになった。斜方晶は異方性を示す結晶構造であることから、 $\text{AgSbTe}_2$  の熱電性能向上の可能性を示すことが出来た。

## 5. 2 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$

$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  に対する高圧 X 線回折実験で得られた結果を図 9 に示す。この結晶構造は、Pb-Te 母相と Ag-Sb の微細な領域から構成された PbTe 二元合金に良く一致した立方晶であった。5.5GPa までは立方晶が維持されていた。圧力の増加にともない全ての回折ピークは高角度側にシフトする傾向を示した。これは格子定数が減少して行くことを示している。

6.4GPa 近傍では、 $2\theta = 7 \sim 10^\circ$  に新たな回折ピークが出現し、 $2\theta = 7.4^\circ$  では立方晶を示す高い強度のピークが分離した。このことから、この圧力で圧力誘起構造相転移が発生していることを示した。新たに出現した相は、11GPa まで安定であった。12.1GPa の圧力では、2 回目の圧力誘起構造相転移が発生した。この相はさらに 30GPa の圧力まで安定であった。得られた回折パターンから、高圧相の第 1 相は斜方晶と高圧相の第 2 相は CsCl 構造が同定された。 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  においても圧力誘起構

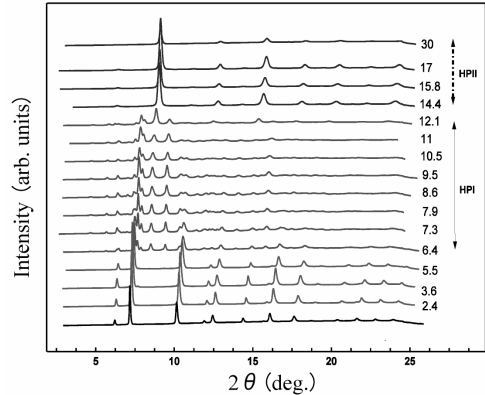


図 9 30GPa までの  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の圧力増加に伴う X 線回折パターン変化。

HPI (6.4 ~ 12.1GPa の圧力領域) : 斜方晶

HPII (14.4 ~ 30GPa の圧力領域) : CsCl 構造

造相転移が示された。

高圧による第 1 相は斜方晶であることから、異方性を有する結晶構造であり、熱電性能の高性能化の可能性を示すことができた。

次に 20GPa までの比抵抗の変化を図 10 に示す。比抵抗は 5GPa まで圧力に依存して急激な減少を示した。構造相転移を示した 4.7GPa 近傍で、比抵抗は突然大きく減少した。この測定結果は X 線実験結果に一致している。2 回目の構造相転移が現れる 14GPa 近傍では、著しい変化は確認されなかった。

比抵抗の減少は、圧力によって格子定数の減少、すなわち体積収縮が生じた。これによって格子欠陥の低減などの影響によって、移動度の増加によるものと考察する。

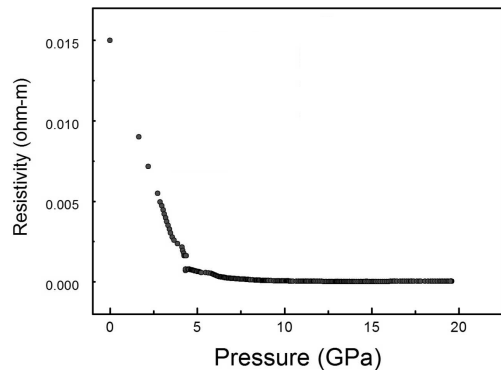


図 10 20GPa までの  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の比抵抗の圧力依存性。

移動度の変化にともない、キャリアの散乱パラメータの変化が期待でき、熱電能に対しても影響を及ぼしていることが示唆される。したがって、比抵抗の低減化によって、熱電特性の向上の可能性が示されたと言える。

#### 6. アンビルセルシステムの新しい圧力評価方法

本研究を通じて、新たにアンビルセルシステムの新しい圧力評価方法についても提案することができた。この方法はアンビルセルの表面4箇所、対称的にひずみゲージを取り付けるものである。定数が既知の精密バネを使用することでアンビルセルのひずみ-圧力特性の校正を行った。その結果、十分な直線性と再現性が確認された。そこで、この「ひずみゲージによるアンビル圧測定」を簡便な新規評価方法として特許出願するに至った。

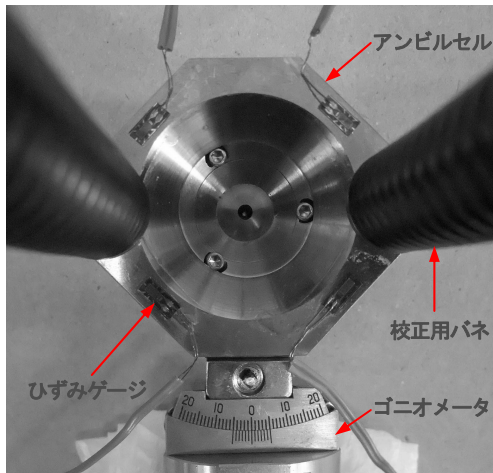


図11 ひずみゲージによるアンビル内圧測定の様子

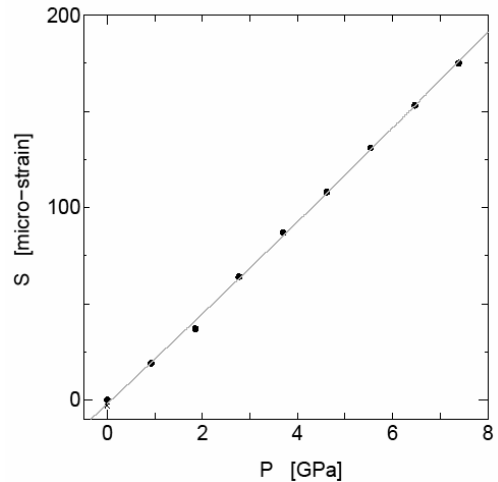


図12 ひずみとアンビル内部圧力との関係

#### 7. 参考文献

- (1) K. Hasezaki, et al., Materials Transactions 51, (2010), 863.
- (2) D. Crane and J. LaGrandeur, "Progress report on BSSr Led, US DOE automotive waste heat recovery program", Abstracts of ICT2009, (2009), p.52.
- (3) G. Buschmann, "Thermoelectric goes Automotive", Abstracts of ICT2009, (2009), p.42.
- (4) Z.H. Dughaish, Physica B 322, (2010), p. 205.
- (5) S. Yoneda, Y. Ohno, E. Ohta, N. Yuhashi, I. Shiota, Y. Shinohara, H.T. Kaibe, I.J. Ohsugi and I.A. Nishida, IEEJ Trans. FM, Vol.124, No.4, (2004), p. 312.
- (6) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, Science 303 (2003), p. 818.
- (7) H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata and I. Nishida, J. Phys. Chem. Solids 50, 9 (1989), p. 945.