

ナノ構造熱電材料のためのアモルファス半導体バルク材料の作製

Demonstration of Amorphous Bulk Semiconductor for Nano-Structured Thermoelectric Materials

足立 真寛*
Masahiro Adachi

木山 誠
Makoto Kiyama

山本 喜之
Yoshiyuki Yamamoto

竹内 恒博
Tsunehiro Takeuchi

熱電材料を用いた発電技術は、排熱から直接電力に変換することが可能であり、持続可能なエネルギー源となり得るため、低炭素社会に向けたエネルギー技術として期待されている。しかし、熱電変換効率に直結する熱電性能指数ZTの目標値が自動車廃熱発電で4以上であるのに対し、実際の材料では50年近く2以下しか得られておらず、目標の実現は非常に困難であると見られている。この大きなギャップを、材料の電子構造の変調、すなわちナノ構造の精密制御により打破すべく、研究開発を行っている。本研究では、ナノ構造の作製のために出発母材として必要と考えているアモルファス半導体バルク材料の開発を行った結果を報告する。

Thermoelectric generators, with which one can directly convert waste heat to useful electric power, have attracted considerable attention as one of the most efficient techniques leading to a low carbon and sustainable society. The figure of merit (ZT) of constituent thermoelectric materials is generally used as a measure for the efficiency of energy conversion in thermoelectric generators. The value has never reached a large magnitude exceeding 2, despite that $ZT \geq 4$ is strongly required for automobile exhaust heat utilization systems. This large gap between the required values and obtained values has prevented thermoelectric generators from practical applications. We need new, innovative techniques leading to a breakthrough for developing high-performance thermoelectric materials. In this study, we have developed an amorphous bulk material as a precursor of nano-structured thermoelectric semiconductors.

キーワード：熱電材料、アモルファス、バルク

1. 緒言

持続可能な社会の実現のため、化石燃料の消費やCO₂ガスの放出の抑制が必要である。熱電材料は、排熱を活用した温度差（熱エネルギー）を電力（電気エネルギー）に変換できる材料であり、エネルギーの利用効率を高める技術として注目を集めている。

熱電変換効率は、材料の性能指数（無次元性能指数）*1であるZTの増加関数であるため、高効率化のためにZTの向上が強く求められている。現状のZTは1~2であるのに対して、自動車の排熱を電力として回収し燃費向上させるためにはZT ≥ 4が要求されている⁽¹⁾。現状の低いZTと高い材料コストおよび毒性を有する材料であることが、実用化を妨げている。典型的な熱電材料は、Pb、Te、Sb、Seのように毒性を有し、材料単価が高価である^{(2)~(4)}。従って、環境フレンドリーで、安価で、高ZTとなる熱電材料の開発が、望まれている。

ZTの向上が材料開発の課題となるが、ZTは**次式**の物理量で構成される。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa = S^2 \sigma T / (\kappa_{ele} + \kappa_{lat}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、S：ゼーベック係数*2、σ：導電率、T：絶対温度、κ：熱伝導率、κ_{ele}：電子熱伝導率、κ_{lat}：格子熱伝導率である⁽⁵⁾。制御すべき物性値のうち、ゼーベック係数、導電率、および電子熱伝導率は、フェルミ準位の近くの状態密度といった電子構造で決まることがわかっている^{(6)、(7)}。そのため、フェルミ準位の近くに特徴的な電子構造を人工的に作ることが可能となれば、熱電特性を向上させる有効な手段となり得る。

電子構造を制御する手法として、量子井戸、量子細線、量子ドット（ナノ粒子）のようなナノ構造*3による状態密度の変調が、提唱されている^{(8)~(11)}。しかしながら、量子効果*4による十分なZT向上は、未だ報告されていない^{(11)~(17)}。その理由としては、ナノ構造のナノ粒子のサイズが大きい場合量子効果が発現されていないことが考えられる（従来のナノ粒子の粒径は、5nm以上であり^{(13)、(18)、(19)}、3nm以下がおおよその目安となる^{(8)~(10)、(14)}）。ナノ構造の作製が最重要となるが、牧野や岡本らは、アモルファス材料を熱処理することでナノ粒子を析出で作製する手法を報告している^{(18)~(20)}。特に牧野らは、ナノ構造を含むアモルファスバルクを、軟磁性材料であるがNANOMET⁽²⁰⁾として既に実用化の報告を行っている。この作製手法は、**図1**に示す

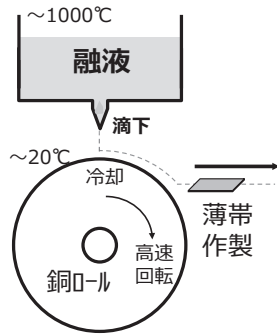


図1 液体急冷法のイメージ図

ような液体急冷法であり、融液を銅ロールに噴射し急冷することで、薄帯状のアモルファスを得る手法である。

本研究では、ナノ構造を有するバルク材料開発を目指した基礎検討の結果を報告する。ナノ構造の作製コンセプトは、上記したようにアモルファスを出発母材とし、それを熱処理することにより、ナノ構造を作製・制御することにある。そのため、まず、アモルファスのバルク材料の作製に関する開発を行う。そのための作製手法は、液体急冷法でアモルファスの薄帯を作製した後、その薄帯もしくはそれを粉体にしたものに超高压を印加し成形し、バルク体を作製する。アモルファス作製が第一に必要なが、それを可能にする液体急冷法のポイントは、急冷を容易にするため低融点材料であり、急冷時に最安定点への原子の拡散を阻害するため多くの元素で構成される材料（多元材料）であることが、わかっている⁽²⁰⁾。そこで、多元の熱電材料であり、材料コストも安価で、毒性の低いAl-Mn-Si^{(21)~(30)}を対象に、アモルファスのバルク作製を行った^{(31)、(32)}。

2. 実験結果

(1) 作製方法

母合金を作製するため、99.95%の純度のAl、Mn、Siを誘導加熱法で溶解し、固化させた。それを不活性ガス雰囲気中で、液体急冷法（図1）により、約2mm×100mm×0.02mm厚となる薄帯状となる試料を作製した。バルク化する際は、その薄帯状の試料を粉碎し、粉体にした後、室温で約3GPaの高压を印加することで、バルク状の試料を作製した。試料の結晶性をX線回折測定、および透過型電子顕微鏡測定により評価した。熱電特性の評価のため、ゼーベック係数および導電率測定を行った。

(2) 実験結果

我々は、まずAl-Mn-Si合金の熱電材料として代表的な結晶相⁽³⁰⁾であるC40相（ $\text{Al}_{27.5}\text{Mn}_{33.0}\text{Si}_{39.5}$ ）、C54相（ $\text{Al}_{33.0}\text{Mn}_{33.5}\text{Si}_{33.5}$ ）、およびHMS相（ $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ ）の組成となる試料を作製した。X線回折（XRD）測定の結果、それら

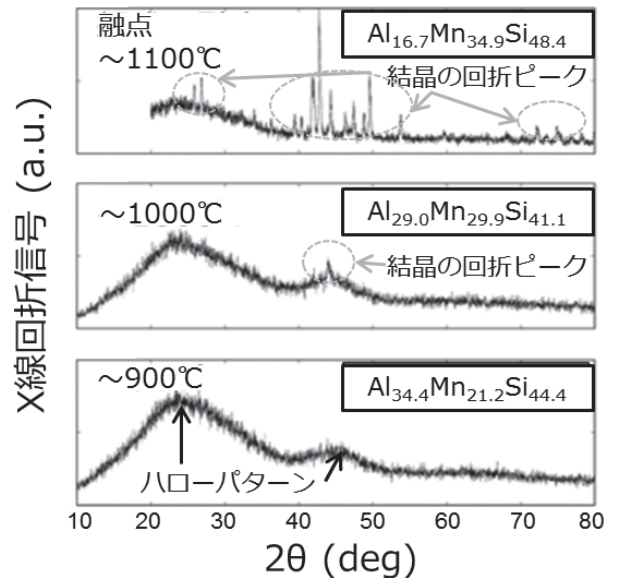


図2 液体急冷法で作製したAl-Mn-Si試料（薄帯状）のX線回折信号

単相の試料では、アモルファスは得られなかった。次に、急冷時の原子の拡散を抑制する目的で、相を複数有する組成で、試料を作製した。しかし、図2上段に示すように、C54 : HMS = 1 : 1 (= $\text{Al}_{16.7}\text{Mn}_{34.9}\text{Si}_{48.4}$) で調整した試料でも、X線回折信号はピークを有しており、結晶化してしまうことがわかった。これは、融点が1100°C（放射温度計の参考値）と高温であるため、急冷中でも結晶化が進行してしまうためと考えた。そこで、次に低融点の組成を、相図⁽³³⁾を基に調整した。図2中段および下段に、2つの低融点の試料、それぞれ1000、900°Cの $\text{Al}_{29.0}\text{Mn}_{29.9}\text{Si}_{41.1}$ 、 $\text{Al}_{34.4}\text{Mn}_{21.2}\text{Si}_{44.4}$ の試料におけるXRD信号を示す。融点が1000°Cの $\text{Al}_{29.0}\text{Mn}_{29.9}\text{Si}_{41.1}$ の試料は、ハローパターンも観測されており、主にアモルファス相であることが確認されたが、僅かに結晶からのX線回折信号がピークとして観測された。 $\text{Al}_{34.4}\text{Mn}_{21.2}\text{Si}_{44.4}$ で調整した900°Cの融点の試料では、結晶相のピークが検出されず、完全にアモルファス相だけからなる薄帯状のAl-Mn-Si系試料が初めて得られた。

バルク化のための高压焼結法を適用する前に、上記アモルファス試料の結晶化温度を把握するために示差熱分析測定を行った。結果を図3に示す。アモルファスの試料 $\text{Al}_{34.4}\text{Mn}_{21.2}\text{Si}_{44.4}$ において、450°C付近で発熱反応が観測された。これは、アモルファスを維持したままバルク化する条件として、400°C未満のプロセスであれば適用可能であることを示している。また、室温よりも十分高いこの結晶化温度は、将来の熱処理によるナノ構造の作製プロセスが、熱処理条件によって制御し得ることを示唆している。

アモルファスの $\text{Al}_{34.4}\text{Mn}_{21.2}\text{Si}_{44.4}$ の薄帯状試料のバルク化を行った結果を記す。薄帯状試料を粉体にした後、結晶化しない400°C未満の温度、本実験では室温で、約3GPaの

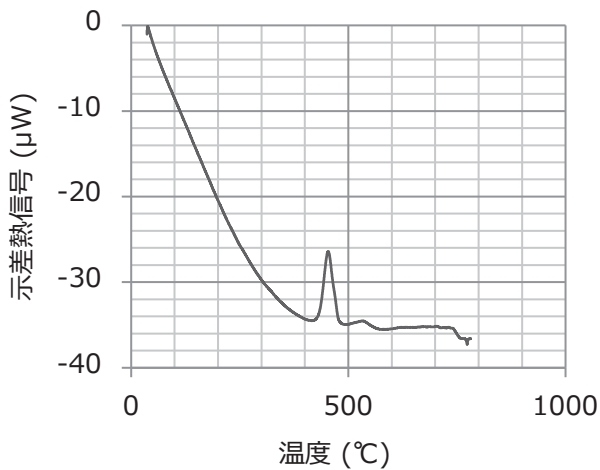


図3 示差熱分析測定の結果

超高圧を印加した。作製した試料の外観写真を図4の挿入図に示す。直径7.9mm、厚さ0.5mmの円筒状のバルク体
 が得られた。これの超高圧印加前後のX線回折信号を図4
 に示す。超高圧印加後も結晶化を示す鋭いピークは検出され
 ず、アモルファスを維持していることがわかる。これに
 より、本研究で目的としたアモルファスのバルク熱電材料
 の作製を実証できた。

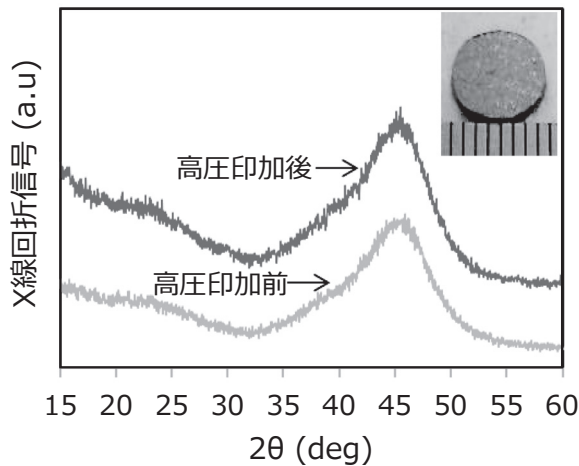


図4 高圧印加前後のアモルファスAl-Mn-Si材料のX線回折信号。
 挿入図：高圧印加後の試料の外観写真

最後に、Al-Mn-Siアモルファス試料のゼーベック係数と
 導電率について言及する。結果を図5に示す。アモルファス
 試料のゼーベック係数は20μV/Kと非常に小さく、導電率は
 $5 \times 10^4 \text{ S/m}$ と高かった。これらの値は、結晶性のAl-Mn-Si
 系熱電材料^{(21), (34), (35)}とは異なり、特性としては特にゼー

ベック係数が1/5倍程度低い結果であった。今後、ナノ結
 晶構造を人工的に制御し、電子構造を変調させることで高
 特性化すると期待でき、まずはその前駆体である完全アモ
 ルファスのバルク体の作製を実証できたことが大きいと考
 える。今後、様々な熱処理条件下でナノ構造の作製プロセ
 スを検討し、ナノ構造熱電材料の開発を進める予定である。

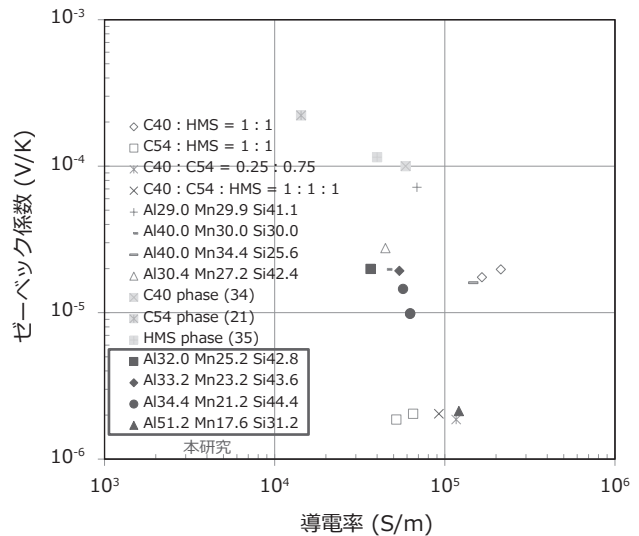


図5 アモルファスAl-Mn-Si材料の熱電特性

3. 結 言

本研究では、ナノ構造熱電材料の出発母材となる完全に
 アモルファスなバルクの熱電材料について、Al-Mn-Si系材
 料を対象に、液体急冷法と高圧印加法を組み合わせる開
 発を行った。アモルファスの薄帯状試料の作製のため、融点
 を900°Cに抑制した $\text{Al}_{34.4}\text{Mn}_{21.2}\text{Si}_{44.4}$ で完全にアモルファス
 な薄帯状試料を得た。更に約3GPaの超高圧を印加するこ
 とで、アモルファスを維持したまま、バルク体の作製に成
 功した。得られたアモルファスのバルク熱電材料は、ナノ
 構造を作製するための前駆体として必要と考えており、今
 後、ナノ構造を導入することで高性能なバルク熱電材料の
 作製が期待できる。

4. 謝 辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産
 業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られ
 たものです。本研究開発を進めるにおいて、東北大学・竹
 中助手、牧野教授、防衛大学校・岡本准教授、大阪府立大
 学・小菅准教授、山田准教授、岡山理科大学・財部教授、
 岡山大学・吉野准教授から多大なご助言、ご協力を頂きま
 した。改めて、感謝申し上げます。

※1 無次元性能指数ZT

熱を電気に変換する効率に直結する材料の性能を表す指数。単位系は無次元となる。熱電変換効率 ζ は、次式で与えられる。

$$\zeta = \frac{T_h - T_l}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_l/T_h}$$

ここで、 T_h 、 T_l 、 T はそれぞれ、温度差の高温側、低温側、 $(T_h + T_l)/2$ である。この式より、 ZT が大きい程、変換効率 ζ は、単調に高くなることが示される。そのため熱電材料の開発では、 ZT を大きくすることが必要となる。

※2 ゼーベック係数

温度差 ΔT を物質に与え、その温度差の両端に電圧 ΔV が発生すると、その物質のゼーベック係数は $-\Delta V/\Delta T$ で与えられる。つまり、温度差によって発生する電圧の大きさを表す物質固有の物理量である。

※3 ナノ構造

数nmオーダーの結晶の構造体。その結晶構造体とそれを取り囲む材料に、電子的なエネルギー差を与えておくことで、その結晶構造体に電子を閉じ込める。これにより、量子効果を発現させることが期待できる。

※4 量子効果

電子（もしくは正孔）を物質内の局所的な空間（約数nm）に閉じ込めると、電子の波動性が顕在化し、例えば電子が存在できるエネルギーの値が劇的に変化する。これにより、エネルギー当たりの電子が存在できる数：状態密度も劇的に変化する。状態密度の変化を通して、熱電特性の向上が期待できる。

・NANOMETは、(株)トーキン、(株)東北マグネットインスティテュートの登録商標です。

- (1) http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html
- (2) H. J. Goldsmid, A. R. Sheard, and D. A. Wright, Br. J. Appl. Phys. 9 (1958) 365
- (3) G. E. Smith and R. Wolfe, J. Appl. Phys. 33 (1962) 841-846
- (4) R. W. Fritts, in Thermoelectric Materials and Devices, edited by I. B. Cadoff and E. Miller (Reinhold, New York, 1960), 143-162
- (5) A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (Infosearch Limited, London, 1957), pp. 1-35
- (6) T. Takeuchi, Mater. Trans. 50 (2009) 2359
- (7) N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Clarendon Press, Oxford, 1960), pp. 308-314
- (8) L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 12727
- (9) L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 16631
- (10) L. D. Hicks, Dr thesis (1996)
- (11) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, Adv. Mater. 19 (2007) 1043
- (12) S. Yamasaka, K. Watanabe, S. Sakane, S. Takeuchi, A. Sakai, K. Sawano, and Y. Nakamura, Scientific Reports 6 (2016) 22838
- (13) X. Hu, P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiate, M. G. Kanatzidis, A. Yamamoto, Ene. & Env. Sci.9 (2016) 517
- (14) N. T. Hung, E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, Phys. Rev. Lett. 117 (2016) 036602-1
- (15) G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, and T. Caillat, Int. Mat. Rev. 48 (2003) 45
- (16) M. S. Dresselhaus, M. Y. Lin, B. S. Cronin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, T. Koga, Semicond. Semimet. 71 (2001) 1
- (17) C. Chang, C. Qin, A. Makino, A. Inoue, J. Alloy. Comp. 533 (2012) 67
- (18) H. Takiguchi, M. Aono, and Y. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 041301
- (19) H. Takiguchi, Dr. thesis (2011)
- (20) <http://nanoc.imr.tohoku.ac.jp/research.html>
- (21) T. Takeuchi, Mater. Trans. 50 (2009) 2359-2365
- (22) N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Clarendon Press, Oxford, 1960), pp. 308-314
- (23) A. Yamamoto, and T. Takeuchi, J. Electron. Mater. 41 (2012) 1743
- (24) A. Yamamoto, H. Miyazaki, and T. Takeuchi, J. Appl. Phys. 115 (2014) 023708
- (25) A. Yamamoto, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, and T. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 071801
- (26) A. Yamamoto, S. Ghodke, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, M. Matsunami, and T. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 020301
- (27) T. Takeuchi, Y. Toyama, A. Yamamoto, H. Hazama, and R. Asahi, Mater. Trans. 51 (2010) 1127-1135
- (28) T. Takeuchi, T. Otagiri, H. Sakagami, T. Kondo, U. Mizutani, and H. Sato, Phys. Rev. B 70 (2004) 144202
- (29) T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi, and U. Mizutani, Phys. Rev. B 74 (2006) 054206
- (30) T. Takeuchi, T. Onogi, E. Banno, and U. Mizutani, Mater. Trans. 42 (2001) 933-938
- (31) 足立、藤井、木山、山本、竹内、第77回応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月)、15a-A35-5
- (32) M. Adachi, S. Fujii, M. Kiyama, Y. Yamamoto, S. Nishino, M. Omprakash, A. Yamamoto, A. Makino, and T. Takeuchi, 14th European Conference on Thermoelectrics, PA12.10 (2016), Lisbon
- (33) V. Raghavan, J. of Phase Equilibria and diffusion 28 (2007) 192
- (34) A. Yamamoto, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, and T. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 072801
- (35) Young-Geun Leea, Moon-Kwan Choia,b, Il-Ho Kima and Soon-Chul Ur, J.Cera.Process.Res. 13 (2012) 816

執筆 者

足立 真寛* : 伝送デバイス研究所 主席
博士 (工学)
2010年応用物理学会論文賞



木山 誠 : 伝送デバイス研究所 主幹
博士 (工学)



山本 喜之 : 伝送デバイス研究所 部長



竹内 恒博 : 学校法人トヨタ学園
豊田工業大学 教授
博士 (工学)



*主執筆者