空孔分布制御による熱電材料の高性能化

黒崎 健* 牟田浩明** 山中伸介***

1. はじめに

特集

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(σ)、熱伝導率(κ)、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 $S \ge \sigma$ はもちろんのこと、低 い κ が要求される. 商用バルク熱電材料のZTの値は0.8程 度であり、ZT > 1が熱電発電材料としての実用化のひとつ の目安とされている.

高い ZT の値を達成するためのアプローチとして、材料の ナノ構造化(低次元化)が注目されている.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 が向上する ことが予測されている⁽¹⁾⁽²⁾.実際、Bi₂Te₃とSb₂Te₃の超格 子構造⁽³⁾や PbTe と PbSeTe の量子ドット構造⁽⁴⁾、さらに は SrTiO₃をベースとした酸化物超格子構造⁽⁵⁾などにおいて、 ZT>1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、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.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.

このような背景のもと、我々のグループでは、結晶中に含 まれる空孔の分布状態を制御することで、特別な手法や装置 を用いることなく出来るだけ簡便で再現性が取れる手法によ りバルク体中にナノ構造を創生することを試みている.そし て、これを実現するための材料として、Ga₂Te₃および Ga₂Se₃に注目して研究をすすめている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾.

 $Ga_2Te_3 \ge Ga_2Se_3$ は,基本的には閃亜鉛鉱型構造をとる. ただし、分子式において $Ga \ge Te($ またはSe)の比は2:3であるにもかかわらず、結晶中での各元素が占有できる格子 点の数の比は1:1であることから、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.花田等は、 Ga₂Se₃において、ある特定の条件で熱処理を施すことで空 孔が二次元的に集合した空孔面が形成されること、またこの 空孔面は材料中にナノスケールで長周期的に配列しているこ とを報告している⁽⁹⁾.仮にGa₂Te₃やGa₂Se₃のバルク体に おいてこのような状況が実現するならば、空孔面による効果 的なフォノン散乱とそれに起因する熱伝導率の低減が期待で きる.また、熱処理条件を調整することで空孔面の分布状態 を制御することができれば、電気的性質に極力影響を与える ことなく熱伝導率のみを低減しうる状況を実現できる可能性 がある.

ここでは、Ga₂Te₃ および Ga₂Se₃ について,異なる二つの 条件下で熱処理を施すことで,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,空孔の分布状態と熱伝導 率の相関を評価した結果を報告する.また,得られた結果を もとに,新規熱電材料の開発に資するための熱伝導率の低減 に関する設計指針を提案する.

Ga₂Te₃における空孔の分布状態~規則か不規則か?~

表1に、Ga₂Te₃に対して施した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、それぞれ14日間熱処理を施した.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し、高温での熱処理後は石英管を水中 に挿入することで急冷した.以降、低温で熱処理を施した Ga₂Te₃をGT-LT(Ga₂Te₃ annealed at Low Temperature), 高温で熱処理を施した Ga₂Te₃ をGT-HT(Ga₂Te₃ annealed at High Temperature)と記す.

図1(a),(b)に,GT-LTとGT-HT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,GT-HT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

Enhancement of the Thermoelectric Performance by Controlling the Distribution of the Structural Vacancies; Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka (Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka) Keywords: *thermoelectric, zinc-blende structure, structural vacancy, thermal conductivity, Ga*₂*Te*₃, *Ga*₂*Se*₃ 2010年12月 6 日受理

^{*} 大阪大学准教授;大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

^{**} 大阪大学助教;大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻

^{***} 大阪大学教授;大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻

表1 Ga₂Te₃に対して施した熱処理条件と得られた試料における空孔の分布状態.

試料名	GT-LT	GT-HT
熱処理温度(K)	673	973
熱処理時間(日)	14	14
冷却方法	炉 冷	急冷
空孔の分布状態	空孔面(面状欠陥の間隔 の周期性はランダム)	空孔面(面状欠陥は約 3.5 nm間隔で規則的に 配列)

表2 Ga₂Se₃に対して施した熱処理条件と得られた試料における空孔の分布状態.

試料名	GS-LT	GS-HT
熱処理温度(K)	873	1173
熱処理時間(日)	30	7
冷却方法	急冷	急冷
空孔の分布状態	空孔は点欠陥として存在	空孔面(面状欠陥の間隔 の周期性はランダム)

 Ga_2Se_3 に対して施した熱処理条件をまとめる.今回は,低 温(873 K)と高温(1173 K)の二種類の温度条件下で,873 K では30日間,1173 K では7日間熱処理を施した.何れの試 料も熱処理後は試料を封入している石英管を水中に挿入する ことで急冷した.以降,低温で熱処理を施した Ga_2Se_3 を GS-LT(Ga_2Se_3 annealed at Low Temperature),高温で熱処 理を施した Ga_2Se_3 をGS-HT(Ga_2Se_3 annealed at High Temperature)と記す.

図 1(c), (d)に, GS-LT と GS-HT に対する高分解能透過 型 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, GS-HT には, Ga₂Te₃ と同様に白いコン トラストで示される面状欠陥の存在が確認できるが, その配 列に規則性は無いことが確認できる.また電子回折図形にお いても,各基本反射間にストリークが観察されている.一方 で,GS-LT には,そのような面状欠陥の存在は確認でき ず,空孔は点欠陥として存在していることがわかる.なお, GS-LT の電子回折測定および別途実施している X 線回折測 定の結果は,Lubbers らにより報告されている Ga₂Se₃の結 晶構造(空間群が Cc(No.9)で格子定数が a=0.6608 nm, b=1.16516 nm, c=0.66491 nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=108.84^\circ$, $y=90^\circ$, 空 孔は Ga サイトで規則的に配列する)と良く一致した⁽¹⁰⁾.以 上より,Ga₂Se₃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.

○873 K で30日間熱処理後急冷(GS-LT)

→空孔は面状ではなく点欠陥として存在する.

○1173 K で7日間熱処理後急冷(GS-HT)

→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.

4. 空孔の分布状態と熱伝導率の相関

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 Ga_2Te_3 および Ga_2Se_3 インゴット試料の熱伝導率の温度依存性を示す.なお、 Ga_2Te_3 および Ga_2Se_3 の電気伝導率が低いため、ここで示した熱伝導率はほぼ格子熱伝導率に相当する.例えば、我々の研究により Ga_2Te_3 の電気伝導率として 338 K で 0.42 Ω^{-1} m⁻¹ であることを確認している⁽⁵⁾.この値を元に電子熱伝導率を算出すると、全熱伝導率に対して無視できるほど小さい.図2(a)より、 Ga_2Te_3 に関しては、両試料とも非常に低い熱伝導率を示すことが確認できる.その値は 0.5 Wm⁻¹ K⁻¹ 程度であり、温度によらずほぼ一定



図1 異なる条件で熱処理を施したGa₂Te₃および Ga₂Se₃の高分解TEM観察像と電子回折図形. (a)GT-LT:低温で熱処理したGa₂Te₃,(b) GT-HT;高温で熱処理したGa₂Te₃,(c)GS-LT:低温で熱処理したGa₂Se₃,(d)GS-HT:高 温で熱処理したGa₂Se₃

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.この面状欠陥同士 の間隔は,約3.5 nmであった.一方で,GT-LT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 無いことが確認できる.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,Ga₂Te₃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(GT-LT)

→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(GT-HT)

→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.

3. Ga₂Se₃における空孔の分布状態 ~面か点か?~

Ga₂Se₃に関しては,熱処理条件を調整することで,空孔の分布状態を劇的に変化させることに成功している.**表2**に,



図2 異なる条件で熱処理を施したGa₂Te₃および Ga₂Se₃の熱伝導率の温度依存性. (a)Ga₂Te₃, (b)Ga₂Se₃

の値を示す.このことから, Ga₂Te₃中に存在する空孔面が 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,面状欠陥が規則 的に配列していても,その配列の仕方がランダムであって も,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.これらの結果から,空孔が数ナノメートルスケール で面状に存在すれば熱伝導率は大幅に低減されるが,面状欠 陥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.

一方で、図2(b)に示すように、Ga₂Se₃の場合は、空孔が 点欠陥として存在するGS-LTのほうが、空孔が面状欠陥と して存在するGS-HTよりも明確に高い熱伝導率を示すこと が明らかとなった.また、両試料の熱伝導率の温度依存性も 異なり、GS-LTの熱伝導率はほぼ温度の逆数に比例して減 少するのに対し、GS-HTの熱伝導率はGa₂Te₃と同様に温 度によらずほぼ一定の値を示した.両試料間の欠陥の量は同 じであるのに、欠陥の存在形態が異なるだけでこれほど大き な熱伝導率の差を生み出すことは非常に興味深い.これらの 結果から、欠陥が存在するのみならず、その欠陥が面状に存 在して初めて大幅な熱伝導率の低減が達成されることが明ら かとなった.

5. まとめと結論

我々の注目する Ga₂Te₃ および Ga₂Se₃ は,基本的には閃 亜鉛鉱型構造であるが,カチオンとアニオンの価数のミスマ ッチにより,カチオンサイトの三分の一が空孔となる特殊な 構造を有する.

 Ga_2Te_3 中の空孔は面状欠陥として存在し、熱処理条件を 調整することで、空孔面が約3.5nm 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.いずれの Ga_2Te_3 も、約0.5Wm⁻¹ K⁻¹という極端に低い熱伝導率を示した.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.また,2種類の Ga₂Te₃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.

一方, Ga_2Se_3 に関しては,熱処理条件を調整することで,空孔が点欠陥として存在する場合と面状欠陥(ただし配列の間隔はランダム)として存在する場合の2種類の試料を作製することに成功した.面状欠陥を有する Ga_2Se_3 の熱伝導率は, Ga_2Te_3 と同様に極端に低く,温度によらずほぼ一定の値を示した.また,空孔が点欠陥として存在する Ga_2Se_3 の熱伝導率は,温度上昇に伴い減少する温度依存性を示し,その値も面状欠陥を有する Ga_2Se_3 の熱伝導率と比べて明確に大きい値を示した.

以上の結果から,空孔の分布状態と熱伝導率の相関に関し て,以下の二つの結論を得ることができた.

- ① 熱伝導率の大幅な低減を達成するためには、空孔が存在し、かつ面状に分布することが必要(熱処理条件の異なるGa₂Se₃についての研究により解明)
- ② 空孔が面状に存在しさえすれば、空孔面の間隔の周期性は 熱伝導率の大小に大きな影響を及ぼさない.(熱処理条件の異なる Ga2Te3 についての研究により解明.)

今後は, Ga₂Te₃ および Ga₂Se₃ あるいは In₂Te₃ の低温熱 伝導率測定および単結晶試料の熱伝導率評価に関する研究を 実施する予定としている.

本稿で紹介している高分解能 TEM 観察と電子回折分析 は、いずれも大阪大学産業科学研究所の石丸学准教授によっ てなされたものである.

文 献

- (1) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev. B, 47(1993), 12727–12731.
- (2) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev. B, 47(1993), 16631–16634.
- (3) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn: Nature, **413**(2001), 597–602.
- (4) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh and B. E. LaForge: Science, 297 (2002), 2229–2232.
- (5) H. Ohta, S–W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto: Nat. Mater., 6(2007), 129–134.
- (6) K. Kurosaki, H. Matsumoto, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, M. Ishimaru and Y. Hirotsu: Appl. Phys. Lett., 93 (2008), 012101–1–012101–3.
- (7) C. E. Kim, K. Kurosaki, M. Ishimaru, D. Y. Jung, H. Muta and S. Yamanaka: Phys. Status Solidi RRL, 3(2009), 221–224.
- (8) S. Yamanaka, M. Ishimaru, A. Charoenphakdee, H. Matsumoto and K. Kurosaki: J. Electron. Mater., 38(2009), 1392– 1396.
- (9)花田 剛他:熱処理, 39(1999), 57-58.
- (10) D. Lubbers and V. Leute: J. Solid State Chem., **43**(1982), 339–345.