

を変化させることにより式(8)の ΔF_C を変化させることに
 対応する。では、より細かい組織を得るには他にどのような
 ストラテジーが成り立つだろうか？ ΔH_S の大きい物質系
 を選ぶことは一つの方向性だろう。実際にPbTe-Sb₂Te₃系
 よりも溶解熱の大きいPbTe-Ag₂Te系では、細かい組織が
 得られる⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。ただし、溶解熱がより大きいことは固溶状態
 がエネルギー的により不安定であることを意味するので、
 必然的に溶解度は低下する。究極には「ラインコンパウンド」
 となり(図3(b))、通常の熱処理では析出反応を利用するた
 めの前提である固溶体の形成自体が難しくなる。そこで筆者
 らは、状態図上に安定な固溶体が存在するかに関わらず非平
 衡固溶体を形成させ、その状態から相分離反応を起こさせる
 方法を提案した(図4)⁽³⁷⁾。この方法では、高エネルギーポー
 ルミリングにより、試料を一時的に自由エネルギーが非常
 に高い状態にし、それを介して過飽和固溶体を作製し、その
 後、平衡状態へ遷移(相分離)させる。このプロセスでは、
 「固相相変態により高密度異相界面を導入する」というスト
 ラテジーの汎用性が高まるだけでなく、平衡状態への遷移の
 駆動力が大きいことに起因し非常に微細な構造が得られ、一
 挙両得である。この実験では、Mg₂Si中に直径が7 nmにピ
 ークをもつSiの析出粒子を分散させることに成功してい
 る⁽³⁷⁾。

3. これからの課題

ナノ構造化は、主として格子熱伝導率の低減により zT の
 向上に寄与する。一つの大きな流れとなりつつあるが、いろ
 いろと課題もある。一つは、ナノ構造の高温安定性である。
 これまでの研究は、ナノ構造の zT への効果を中心に行われ
 てきた。ナノ構造の長時間の安定性の問題に正面から焦点を
 当てた研究は少ないが、実際に使用する上で非常に重要な課
 題である。ここで取り扱っているナノ構造化は高界面密度化
 のことであり、必然的に体積あたりの界面エネルギーが高い

状態になることは避けられない。解決には、速度論的、熱力
 学的、あるいは両方からのアプローチが必要である。例え
 ば、次のようなものである。

(1) 使用温度に比べ十分に高い融点をもつ物質を選び、使
 用温度よりも十分に高い温度での熱処理により相分離反応
 (ナノ構造化)を起こさせる。

(2) 異相界面を安定化させる。これには、元素偏析を利用
 したり、界面の格子の整合性がよく歪みエネルギーが小さ
 い、あるいは化学的界面エネルギーが小さい異相界面をつ
 くる方法などがある。

また、 zT の向上のためにはどのような界面が最適かとい
 う課題は、まだ解決していない。電気伝導率を低下させず
 に、格子熱伝導率を効率よく低下させる界面である。以前か
 ら、界面の整合性が電気伝導率を低下させないための重要な
 因子であると指摘されている⁽⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。最近も、PbTe中に
 周囲に歪みを伴う整合析出物SrTeを分散させた系におい
 て、析出物の存在により電力因子(式(2)の分子)が低下す
 ることなく格子熱伝導率が低下すると報告されている⁽⁴⁰⁾。
 さらに、合金散乱、ナノ析出物による界面散乱に、メゾスケ
 ールの粒界における界面散乱を加えた「階層構造」の効果に
 より格子熱伝導率を最大限に低下させるとともに、通常高温
 で zT 低下の原因となる両極拡散効果を抑えることにより
 $zT=2.2(900\text{ K})$ が達成された⁽⁴¹⁾。これは、現在バルク熱電
 材料としては最高値である。系統的な実験と理論の両面から
 理解がより深まることを期待したい。

バルク熱電材料で10 nmを切る「シングルナノ」メー
 トルサイズの構造が実現できるいま、格子熱伝導率の低減にと
 どまらず、新しい機能を発現によりさらなる zT の向上に結
 びつく可能性もある。ナノサイズの障壁によりエネルギーの
 高い電子のみを電気伝導に寄与させることにより出力因子
 ($S^2\sigma$)を向上させる電子フィルタリング⁽⁴²⁾、分散させたナ
 ノサイズの第二相にドーピングし、そこからしみ出した電子に
 電気伝導を担わせることにより、ドーピングによる電子易動

図4 A-B二元系の自由エネルギー模式図。“energized state(高エネルギー状態)”はMA後の非平衡状態である。
 α 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、細かい構造が得られる。

度の低下を招かない変調ドーピング⁽⁴³⁾, ナノ構造化による歪みに起因するバンドギャップの変化⁽⁴⁴⁾など, 次のステップにつながる興味深い現象が報告されており, 大きな可能性に満ちた分野である.

4. おわりに

熱電変換の研究には, さまざまなバックグラウンドをもつ研究者が関わっている. 電子のバンド構造や伝導, 熱伝導, 新規物質の探索や合成, 点欠陥構造, ナノ/マイクロ組織, 電極接合, 熱伝達等々の研究が必要であり, 物理, 化学, 熱工学, 材料科学を背景にもつ研究者たちが入り交じる境界領域である. その中で, 材料科学の特徴は原子~ミクロンスケールの構造の評価技術, 熱力学的(例えば, 平衡状態図に基づく議論)あるいは速度論的(拡散・相変態)な理解にあると思う. それらは, ナノ~マイクロ組織の精密な制御に反映される. 熱電材料の研究の全体を見れば, このようなアプローチの割合は多くはない. しかし, 熱電材料が本質的に高温で使用される可能性が高く, かつ機能が材料組織(構造)に影響される以上, 材料科学的アプローチは重要な位置を占めつつあると思われる.

本稿は, 主として G. Jeffrey Snyder 博士(カリフォルニア工科大学)のもとに滞在して行った研究を通して得た知見をまとめたものである. いつも実りある議論ができたことに感謝し, ここに同氏に謝意を表す.

文 献

- (1) L. L. N. Laboratory, Estimated U.S. Energy Use in 2009, <https://missions.llnl.gov/energy/analysis/energy-informatics>.
- (2) C. Wood: Rep. Prog. Phys., **51**(1988), 459.
- (3) NASA Spacecraft Embarks on Historic Journey Into Interstellar Space, http://www.nasa.gov/mission_pages/voyager/voyager20130912.html#_UxY-V1z3DKE.
- (4) J. LaGrandeur, D. Crane, S. Hung, B. Mazar and A. Eder: 25th International Conference on Thermoelectrics, IEEE, Vienna, (2006), 343-348.
- (5) 津吉 彰, 梶川武信: 廃棄物燃焼炉, 梶川武信(Ed.)熱電変換技術ハンドブック, エス・ティー・エス, 東京, (2008), 540-548.
- (6) C. Dames and G. Chen: D.M. Rowe (Ed.) Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press, (2005).
- (7) G. J. Snyder and E. S. Toberer: Nature Mater., **7**(2008), 105.
- (8) P. G. Klemens: R.P. Tye (Ed.) Thermal conductivity, Academic Press, London, (1969), 1-68.
- (9) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1962).
- (10) E. S. Toberer, A. Zevkink and G. J. Snyder: J. Mater. Chem., **21** (2011), 15843.
- (11) G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid: Thermoelectrics — Basic Principles and New Materials Developments, Springer, Berlin, (2001), 177-207.
- (12) P. G. Klemens: Proc. Phys. Soc. Sect. A, **68**(1955), 1113.
- (13) H. J. Goldsmid and R. W. Penn: Phys. Lett., A **27**(1968), 523.
- (14) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn: Nature, **413**(2001), 597.
- (15) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh and B. E. LaForge: Science, **297**(2002), 2229.
- (16) J. C. Caylor, K. Coonley, J. Stuart, T. Colpitts and R. Venkatasubramanian: Appl. Phys. Lett., **87**(2005), 023105.

- (17) G. Chen: IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, **29**(2006), 238.
- (18) G. Chen: 9th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena In Electronic Systems (IEEE Cat. No. 04CH37543), (2004), 8.
- (19) 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**(2004), 818.
- (20) R. Yang and G. Chen: Mater. Integr., **18**(2005), 31.
- (21) M.-S. Jeng, R. Yang, D. Song and G. Chen: J. Heat Trans., **130** (2008), 042410.
- (22) J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, C.-I. Wu, T. Hogan, B. A. Cook, T. Caillaud, K. M. Paraskevopoulos and M. G. Kanatzidis: J. Am. Chem. Soc., **129**(2007), 9780.
- (23) T. Ikeda, E. S. Toberer, V. A. Ravi, S. M. Haile and G. J. Snyder: 26th International Conference on Thermoelectrics, Jeju, South Korea, (2007).
- (24) F. Yang, T. Ikeda, G. J. Snyder and C. Dames: J. Appl. Phys., **108**(2010), 034310.
- (25) J. C. Russ: Practical stereology, Plenum Press, New York, (1986).
- (26) T. Ikeda, N. J. Marolf, K. Bergum, M. B. Toussaint, N. A. Heinz, V. A. Ravi and G. J. Snyder: Acta Mater., **59**(2011), 2679.
- (27) T. Ikeda, V. A. Ravi and G. J. Snyder: Acta Mater., **57**(2009), 666.
- (28) C. Zener: Trans. AIME, **167**(1946), 550.
- (29) L. D. Graham and R. W. Kraft: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), 94.
- (30) H. E. Cline: Acta Metall., **19**(1971), 481.
- (31) 榎本 正人: 金属の相変態—材料組織の科学入門, 内田老鶴圃, (2000).
- (32) T. Ikeda, L. A. Collins, V. A. Ravi, F. S. Gascoine, S. M. Haile and G. J. Snyder: Chem. Mater., **19**(2007), 763.
- (33) T. Ikeda, V. A. Ravi, L. A. Collins, S. M. Haile and G. J. Snyder: J. Electr. Mater., **36**(2007), 716.
- (34) K. C. Russell: Adv. Colloid Interface Sci., **13**(1980), 205.
- (35) K. Bergum, T. Ikeda and G. J. Snyder: J. Solid State Chem., **184**(2011), 2543.
- (36) Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, G. J. Snyder: Adv. Funct. Mater., **21**(2011), 241.
- (37) T. Ikeda, L. Haviez, Y. Li and G. J. Snyder: Small, **8**(2012), 2350.
- (38) E. Qarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis: J. Am. Chem. Soc., **127** (2005), 9177.
- (39) M. G. Kanatzidis: Chem. Mater., **22**(2010), 648.
- (40) K. Biswas, J. He, Q. Zhang, Guoyu Wang, C. Uher, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Nature Chemistry, **3**(2011), 160.
- (41) K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Nature, **489** (2012), 414.
- (42) J. M. O. Zide, D. Vashaev, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri and A. C. Gossard: Phys. Rev., **74B**(2006), 205335.
- (43) M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren and G. Chen: Nano Lett., **11** (2011), 2225.
- (44) Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang and P. R. C. Kent: Phys. Rev. Lett., **106**(2011), 206601.



池田輝之

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1999年 京都大学大学院工学研究科研究指導認定退学
同年 大阪大学産業科学研究所助手
2005年 カリフォルニア工科大学研究員
2008年 科学技術振興機構さきがけ研究員(兼任)
2013年 4月- 現職
専門分野: 熱電材料, 組織制御, ポーラス材料, 原子
拡散
◎熱電材料をはじめとする機能材料の特性と材料組織
の関わりを研究している.
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★