

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。

