

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
大阪公立大学 理学研究科	教授	小菅 厚子

研究テーマ

廃熱総量の多い室温廃熱を回収する熱電材料の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

地球温暖化や化石燃料の枯渇といった世界的に切実なエネルギー環境問題を解決するために、わが国では「2050年カーボンニュートラル」宣言がなされ、様々な技術目標が設定されている。その達成には、未利用熱、特に廃熱総量の約80%を占める室温から200℃程度の室温廃熱を有効活用する技術開発が喫緊の課題となっている^{a)}。しかしながら、こういった室温廃熱は小規模・希薄に分散しているため従来技術での回収が難しい。熱電発電技術は、まさにこのような低品位の熱を電気に変換することに対して、他の競合技術より原理的な優位性をもっている。現在、この用途のために必要な室温域で高性能を示す「室温熱電材料」の開発研究が継続的に行われているにもかかわらず、半世紀以上に発見された Bi_2Te_3 （テルル化ビスマス）系材料を超える材料は非常に少ない。このような背景のもと、室温熱電材料開発の分野にブレイクスルーをおこすためには、既存のアプローチと異なる方法を取り入れることの重要性が再認識されはじめています。

ごく最近、申請者は、室温～150℃において、 Bi_2Te_3 系材料の最大2倍の熱電性能を示す GeSbTe 系材料の開発に成功した^{b)}。さらに高熱電性能の主要因として、組成の調整により引き起こされた電子構造の変化が、 GeSbTe 系材料の室温熱電性能を増大させた事を、独自の手法により解明した。本研究では、この好ましい電子構造を損なうことなく、熱電性能のさらなる向上を実現することを目的としている。一般的な熱電材料は、キャリア濃度を最適化することで、熱電性能が最大化される。したがって、この材料が持つ優位なバンド構造の特徴を保ちながら、キャリア濃度のみを変化させる手法の確立と検証が必要である。しかしながら、半導体のキャリア濃度調整方法として知られている、構成元素の一部を価数の異なる元素で置換する手法を、この材料系に適用することでのキャリア濃度調整は難しい。そこで、過去の類縁物質のキャリア濃度調整方法に着想を得て、構成元素のカチオンとアニオンの原子半径差を大きくする手法でのキャリア濃度調整を試みた。具体的には、 GeSbTe 系熱電材料の Ge や Sb を別の同族元素で置換し、その構造とキャリア濃度及び熱電性能の相関について実験及び計算により明らかにする事を試みた。また、高濃度で別の元素を置換することでハイエントロピー化を行い、それが熱電特性に与える影響を明らかにする事も試みた。

Ge , Sb , Te の各元素を化学量論比に従って秤量し石英管に入れ真空封入を行った。 Ge と Sb を同族元素で置換した試料についても同様に真空封入を行った。その次にその混合試料を熔融・熱処理した。得られたバルク体を粉末化し、X線回折パターンを取得し、形成相の同定を行った。さらに、ゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、キャリア濃度などを測定する事で電気的特性を評価した。

2. 研究成果および考察

作製した多結晶試料である GeSbTe 系試料（参照試料）、 Ge 置換試料（ Ge サイトを置換した試料）、 Sb 置換試料（ Sb サイトを置換した試料）を粉末化し放射光粉末X線回折を行った結果より、 GeSbTe 系試料（参照試料）は立方晶と菱面体晶の混相、置換を行った試料はどちらも立方晶単相で構成されていることが明らかになった。放射光施設での測定データでは、 Sb 置換試料のみ構成元素である Ge が第二相として析出していることが確認できたが、実験室系装置($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$)の測定データでは全試料で Ge の析出が確認された。放射光施設での測定では、実験室系装置での測定と比較すると、少量の粉末試料で測定している事実から推測すると、全ての試料で Ge は析出しているが、 Ge が不均一に分散している可能性や、 Sb 置換試料のみでミクロなスケールで Ge が析出している可能性が考える。また、置換に用いた元素が元の元素より大きい（小さい）場合は、立方晶と菱面体晶ともに格子定数が大きくなり（小さくなり）、置換に用いた元素が Ge や Sb サイトに置換されていることが示唆される結果を得た。

三つの試料のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を測定したところすべて温度上昇と共に増加する挙動を示した。ゼーベック係数は正であり、主要なキャリアはホールであることがわかった（図1）。

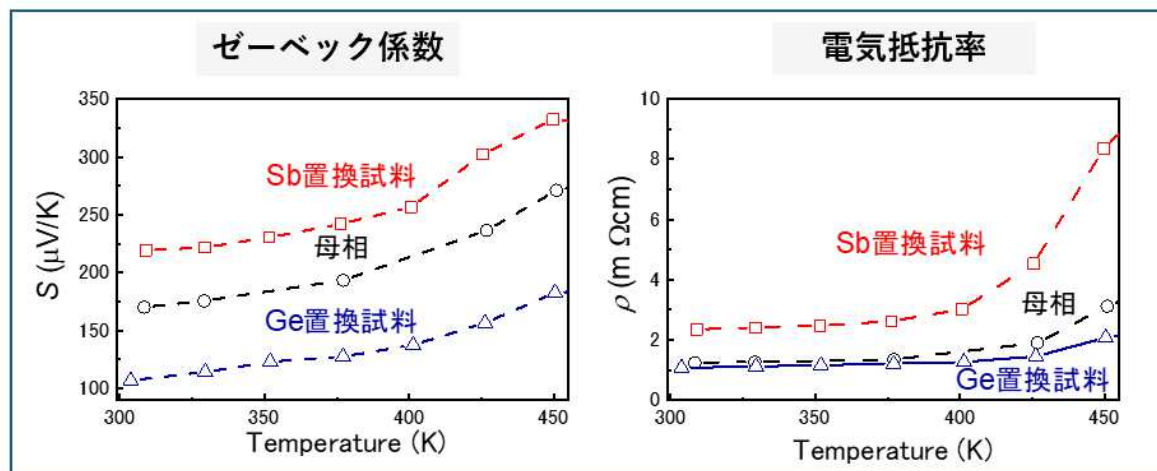


図1. GeSbTe系試料（母相）、Sb置換試料、Ge置換試料のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性

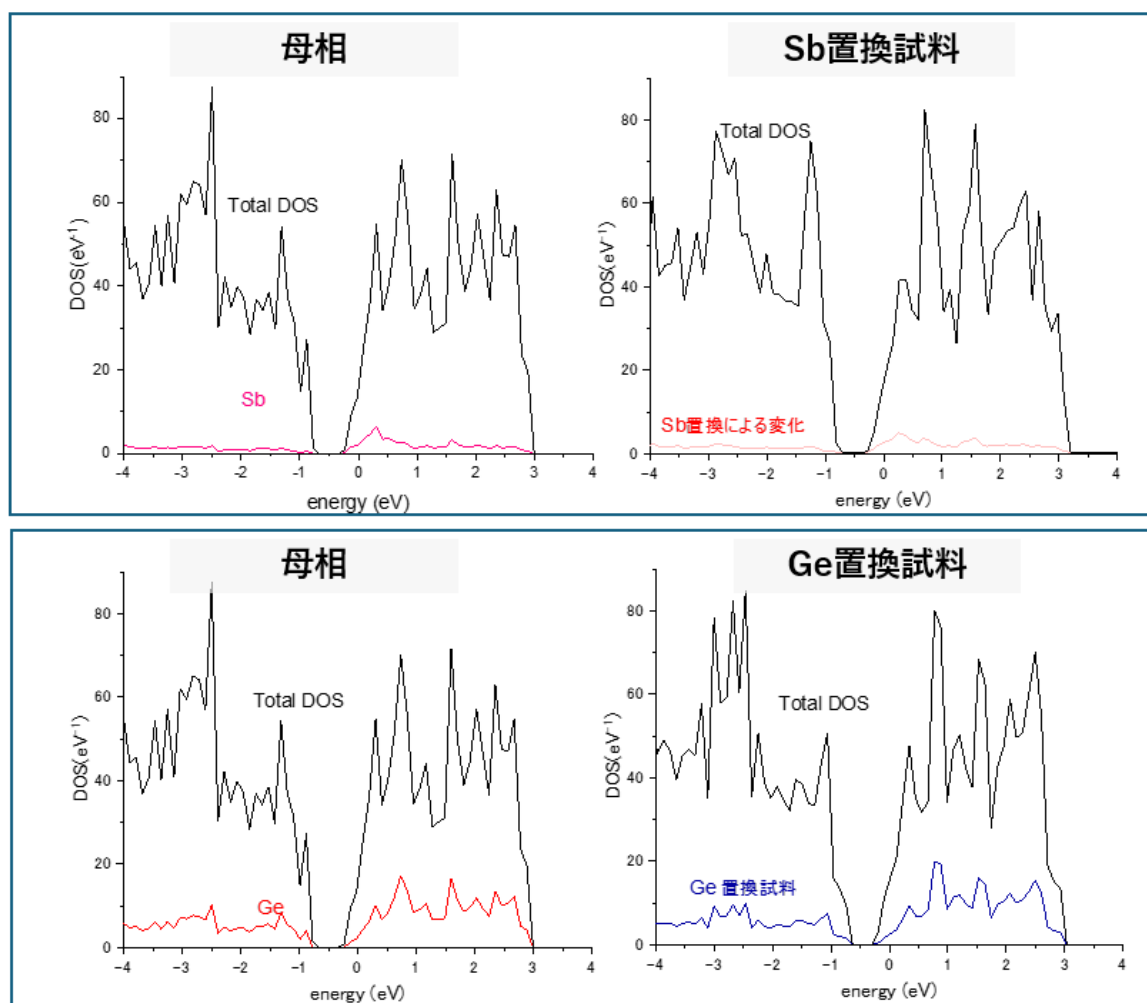


図2. (上) GeSbTe系試料（母相）とSb置換試料の電子状態密度（DOS）の比較
(下) GeSbTe系試料（母相）とGe置換試料の電子状態密度（DOS）の比較

Sb置換試料について

試料のホール係数を測定することにより、室温でのキャリア濃度と移動度を算出したところ、キャリア濃度が低下していた。本研究の参照試料と類縁化合物であるGeTeのカチオンサイトのサイズが増加するとGe空孔の形成エネルギーが上昇しホール濃度が低下するという報告があり、Sb置換試料では、これと同様の現象が生じたと考えられる。移動度も低下したが、これはSbを置換したことにより不純物散乱等が増加したことによるものと考えられる。またゼーベック係数とキャリア濃度から見積もられた状態密度有効質量は、参照試料と同程度であった。またホール効果の室温測定からp型縮退半導体領域のキャリア濃度であったので、フェルミエネルギーは価電子帯を横切っている事が推測される。電子状態密度(DOS)を計算し参照試料と比較すると、フェルミエネルギー近傍でDOSの概形に大きな変化はなかった(図2の上)。これは、実験結果より得られた状態密度有効質量がSb置換試料と参照試料で同定であることと定性的に一致していた。これらの結果より、Sb置換試料は、試料のGe欠損を押さえ、キャリア濃度を減少させる働きをし、不純物散乱の増加によりわずかに移動度の減少はあるものの、バンド構造はほぼ剛体モデル的な描像で表される事がわかった。

Ge置換試料について

試料のホール係数を測定することにより、室温でのキャリア濃度と移動度を算出したところ、キャリア濃度が増加していた。GeTeのカチオンサイズが減少するとGe空孔の形成エネルギーが減少しホール濃度が増加するという報告があり、Ge置換試料では、これと同様の現象が生じたことによるものと考えられる。移動度は低下したが、Sb置換試料と同様、不純物散乱が増加したことによるものと考えられる。またゼーベック係数とキャリア濃度から見積もられた状態密度有効質量は、参照試料のものより増加した。電子状態密度(DOS)を計算し、Ge置換試料と参照試料のものを比較したところ(図2の下)、フェルミエネルギー近傍で差が見られたことから、これがGe置換試料での状態密度有効質量の増加に寄与していると考えた。つまりGe置換試料では、母相と比較してフェルミエネルギー近傍のバンド構造が変化し、フェルミ準位が下がると言える。つまり、Sb置換試料では、剛体モデル的な描像が成り立たない結果となった。

ハイエントロピー化により対称性の高い結晶構造が安定化するという報告があるが、本研究においては、エントロピーが高いSb置換試料とGe置換試料で立方晶の単相が得られており、立方晶と菱面体品の混相である参照試料よりは、対称性の高い結晶構造が安定化される結果となった。

【参考文献】

- (a) TherMat「産業分野の排熱実態調査報告書」
- (b) T. Oku, A. Kosuga* et al., *Mater. Today Phys.*2021.

3. 将来展望

今後は、元素置換を行っても剛体モデル的な描像で電気的特性が説明できるSb置換試料の置換割合を変化させた試料を作製し、それら試料の詳細な熱電特性を評価していく予定である。

4. 研究発表

- (a) “非熱平衡反応により作製した Ge-Sb-Te 系バルク材料の構造と室温熱電特性” (招待講演) 小萱厚子, 応用物理春季学術講演会「エネルギーハーベスティングのフロンティア」, 2024年3月23日(於: 東京都市大学)
- (b) “Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Room Temperature GeTe-based Bulk Materials” Ryosuke Hamamoto, Tomohiro Oku, ©Atsuko Kosuga MRM2023/IUMRS-ICA2023 Grand Meeting, Kyoto, Japan, December 2023.

以上