

自己組織化によるナノ構造体熱電結晶の革新的製造技術

東北大学 金属材料研究所 横田有為

Innovative Manufacturing Technology for Thermoelectric Crystals with Self-assembled Nanostructure Morphology

Yuui Yokota

Institute for Materials Research, Tohoku University

共晶体構造を利用したナノ構造熱電結晶に関して、高い性能指数を有する SnSe および Mg₂Si における共晶体構造化を目指した。垂直ブリッジマン法を用いた融液成長法によって SnSe では 1.5 インチ、Mg₂Si では 1 インチまでのバルク結晶を作製することができた。SnSe では、Sn との共晶体構造である Sn/Sn、SnSe₂ との共晶体構造である SnSe/SnSe₂ の 2 種類を作製することができた。SnSe/SnSe₂ 共晶体構造バルク体では低いゼーベック係数の影響で性能指数が低下したが、Sn/SnSe 共晶体構造バルク体では 600°C において性能指数 $ZT = 0.33$ を達成した。Mg₂Si/Si 共晶体構造バルク体では、育成中の移動速度の増加とともに共晶体構造が微細化した。その結果、低温と高温の領域で Power factor が増加し、 10^3 mm/min の移動速度において 600°C の Mg₂Si 単結晶を上回った。

Eutectic crystals including SnSe and Mg₂Si with high figures of merit were fabricated. Using the Vertical Bridgman method, bulk eutectic crystals of 1.5 inches for SnSe and 1 inch for Mg₂Si could be obtained. For the SnSe, two types of eutectic crystals: Sn/SnSe and SnSe/SnSe₂ were grown. In the SnSe/SnSe₂ eutectic crystal, the figure of merit decreased due to the effect of the low Seebeck coefficient. On the other hand, in the Sn/SnSe eutectic crystal, the figure of merit $ZT = 0.33$ was achieved at 600°C. In the Mg₂Si/Si eutectic crystal, the eutectic structure refined with increasing pulling-down rate during crystals growth. As a result, the power factor increased in both low and high temperature regions, and at the pulling rate of 10^3 mm/min, it surpassed that of a Mg₂Si single crystal at 600°C.

1. はじめに

熱電材料の性能指数 ZT の向上が世界中で行われており、その性能指数 Z は、 $Z = (S^2 \sigma / \kappa)$ [S :ゼーベック係数、 σ :電気伝導度、 κ :熱伝導率]で表される。ゼーベック係数が大きい材料で、大きな電気伝導度 σ と小さな熱伝導率 κ を達成することが高い ZT の実現に重要だが、通常では電気伝導度と熱伝導率は正の相関関係にあり、独立に制御することは困難である。その中で、低次元材料による量子閉じ込め効果で性能指数が大幅に向上することが予想され、2次元量子井戸やナノワイヤーにおいて大幅な ZT の向上が理論と実験の両方で示された。さらに、ナノ構造化バルク体においてフォノン散乱による格子熱伝導の低減が可能であることが示され、実際にナノ構造化材料で熱伝導率低減による ZT 向上が報告されている。しかし、現状の技術では実用レベルのナノワイヤー量産化ができず、ナノ構造化バルク体も、ナノ粒子の粒径制御の必要性、製造時の不純物混入、バルク体成型時の粒成長、バルク体中の不均質性、大型化が困難、高い製造コスト等の様々な問題点がある。

一方、横田は共晶体構造を利用した熱電結晶の開発を行ってきた^{1,2)}。融液からの一方向凝固の一工程のみで、共晶体構造が自己組織化したナノ構造材料がバルク体で得られる上、共晶点組成や育成速度の制御により、ナノレベルのロッド相を均一分散させた構造体をバルク体として製造することも可能である³⁾。これまでの研究により、共晶体構造 SrTiO₃/TiO₂ (STO/TO) 熱電バルク結晶において、STO マトリックス相中に TO ロッド相が分散した共晶体構造熱電バルク体を製造し、フォノン散乱の効果から熱伝導率の低減を

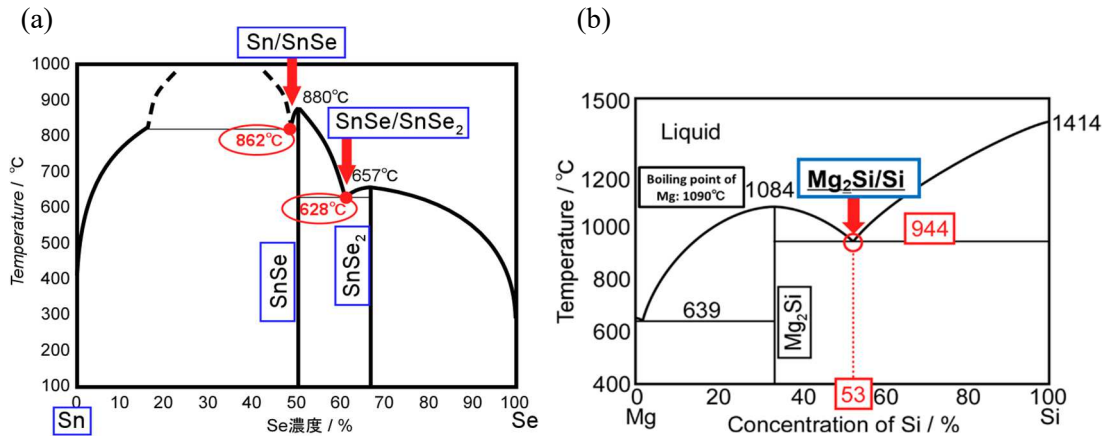


図 1 (a) Sn-Se 状態図と SnSe を含む共晶点。 (b) Mg-Si 状態図と Mg_2Si を含む共晶点。

達成した¹⁾。さらに、STO/TO 熱電バルク結晶で育成速度によるロッド相の径制御に関しても実現できている²⁾。しかし、TO ロッド相の高い電気抵抗率の影響で、大きな性能指数 ZT の改善は実現できなかった。

そこで、本研究では低い電気抵抗率を有する熱電合金材料を利用した共晶体構造バルク体を実現することで、電気抵抗率の上昇を抑えながら共晶体構造化による熱電特性向上(ZT の上昇)を目指す目標を構想するに至った。さらに、単純な特性改善だけではなく、実用化を志向した量産製造に繋がる大口径化を目標にすることで、これまでの熱電材料開発とは一線を画す「性能向上」と「量産性」を両立した材料・製造技術開発を行うこととした。

2. 実験方法

共晶体構造を有する熱電材料の設計では、優れた熱電性能が報告されている合金材料をベースに、その状態図において共晶点での組成比(体積比)や温度から、予想される共晶体構造や熱電性能、育成条件を予測した。まずは、 $ZT > 2$ が報告されている SnSe では、Sn-Se 状態図中(図 1a)に SnSe を含む 2 つの共晶点を有しており、Sn/SnSe および SnSe/SnSe₂ の 2 種類の共晶体熱電バルク体の作製が可能であると予想した。さらに、毒性のない安価な原料のみで構成される Mg_2Si に関しては、Mg-Si 状態図中(図 1b)に Mg_2Si を含む共晶点として Mg_2Si/Si を有しており、上記 3 種類の共晶体熱電バルク体を作製することを試みた。

結晶育成では所有するゴールドイメージ炉もしくは高周波誘導加熱炉を用いた縦型ブリッジマン(VB)法を実施した(図 2)。VB 法は坩堝内で共晶体材料を作製可能な手法であり、ゴールドイメージ炉では 2 インチ径までの結晶作製が可能で大口径化に適した手法である。材料評価は、所有の加工・研磨機器で作製した試料を用いて、所有の走査型電子顕微鏡(SEM)で局所構造を明らかにし、付属のエネルギー分散型分光分析(EDX)によって組成分析を行った。粉末 X 線回折装置で相分析を行うことで目的の共晶体構造が得られたかどうかを調べた。性能指数の算出に必要なゼーベック係数、電気伝導度、熱拡散係数、比熱の温度依存性は、所有の電気抵抗率・ゼーベック係数評価装置、およびレーザーフラッシュ、示差走査熱量測定により評価した。

3. 結果と考察

3.1 SnSe を含有するナノ構造体熱電バルク体の開発

SnSe を含有するナノ構造体熱電バルク体に関して、まずは Se の揮発性を考慮し、より共晶点温度が低い SnSe/SnSe₂ の共晶体をターゲットとして結晶育成を行った。実際に作

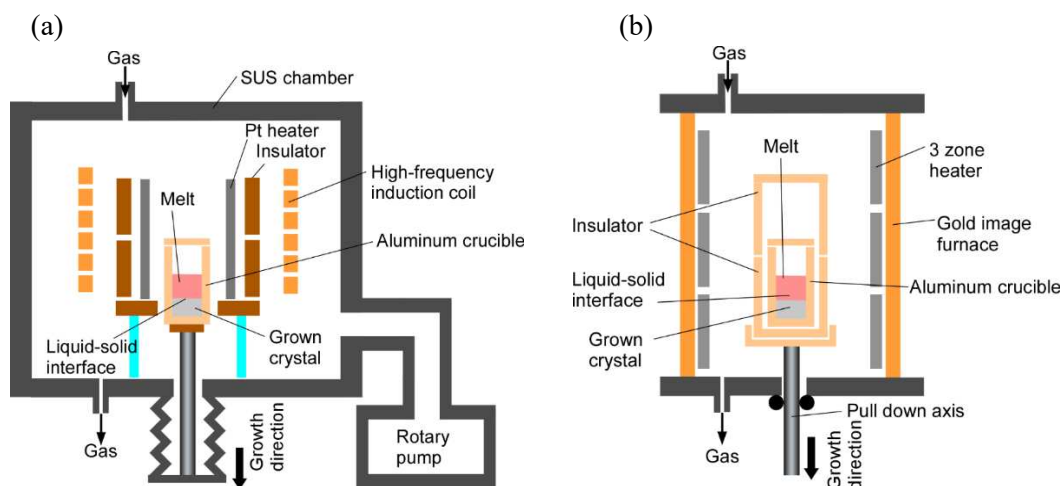


図 2 (a) 高周波誘導加熱炉による VB 法。 (b) ゴールドイメージ炉による VB 法。



図 3 育成した 1 インチ径 SnSe/SnSe₂ 共晶体構造バルク結晶。

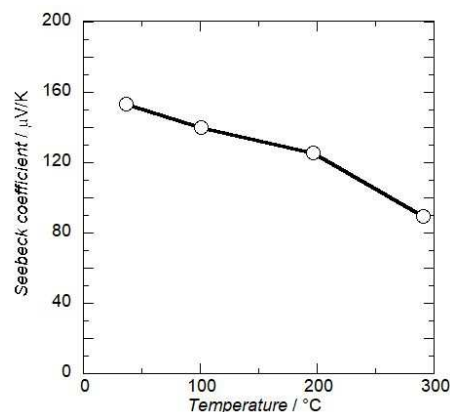


図 4 SnSe/SnSe₂ 共晶体構造熱電バルク結晶のゼーベック係数

製した 1 インチ径 SnSe/SnSe₂ 共晶体構造バルク体 (図 3) では、SnSe および SnSe₂ の相のみが相分離した共晶体構造を形成しており、実際に熱伝導度の低下が実現できた。一方で、大きなゼーベック係数の低下が生じてしまった (図 4) ため、最終的には SnSe 単体よりも小さな性能指数 ZT になってしまった。これは、SnSe と SnSe₂ のゼーベック係数が正負で逆転していたことから、ゼーベック係数の打ち消しあいが生じてしまい、その結果バルク全体としてのゼーベック係数の低下につながったものと考えられる。

そこで次に、SnSe/SnSe₂ 共晶体構造バルク結晶の作製技術を基にして、1 インチ径 Sn/SnSe 共晶体構造バルク結晶の作製を試みた。その結果、SnSe マトリックス相中に Sn 相が分散した Sn/SnSe 共晶体構造バルク結晶の作製に成功し (図 5)、育成試料から熱電特性評価のための評価サンプルを得ることができた。Sn/SnSe 共晶体構造バルク結晶のゼーベック係数 S および電気抵抗率 ρ の温度依存性評価を行ったところ、ゼーベック係数は室温近傍で約 400 $\mu\text{V/K}$ を示した後、温度上昇とともにわずかに上昇した (図 6)。その結果、SnSe/SnSe₂ 共晶体の場合とは大きく異なり、SnSe 本来のゼーベック係数を示すこと

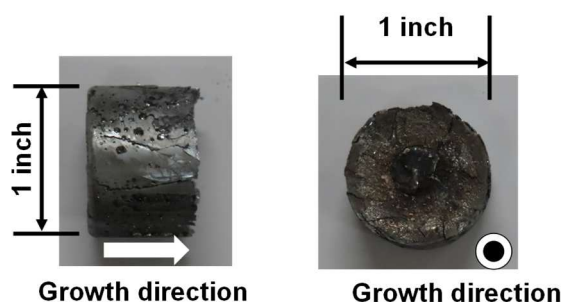


図 5 育成した 1 インチ径 Sn/SnSe 共晶体構造バルク結晶。

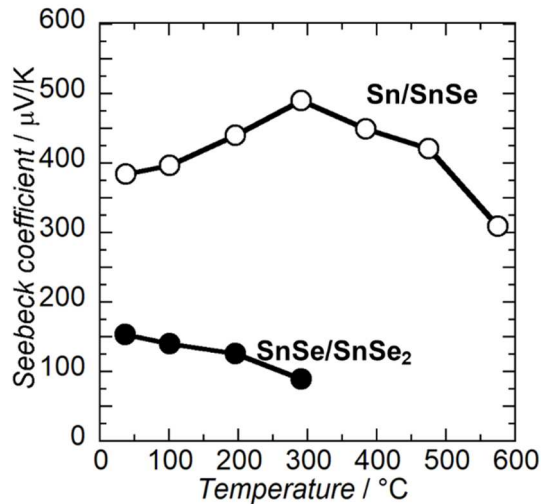


図6 育成した1インチ径 Sn/SnSe および SnSe/SnSe₂ 共晶体構造バルク結晶のゼーベック係数。

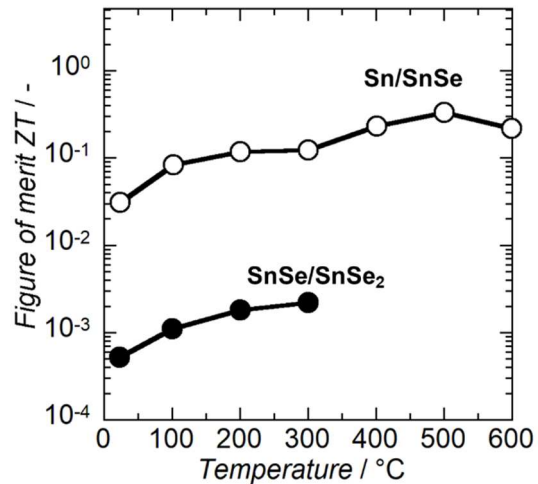


図7 育成した1インチ径 Sn/SnSe および SnSe/SnSe₂ 共晶体構造バルク結晶の性能指数 ZT。

に成功した⁴⁾。さらに、電気抵抗率は、室温近傍で約 $0.06 \Omega\text{cm}$ を示した後、温度上昇とともにわずかに低下した。得られたゼーベック係数と電気抵抗率の値から Power Factor を算出した結果、Power Factor は室温から 300°C までほぼ横ばいに推移しており、SnSe/SnSe₂ 共晶体構造バルク結晶の場合と比べて 2 桁ほどの増加となった。熱伝導度も 600°C で約 0.36 W/mK と低い値を示すことが明らかとなった。以上の測定結果を基に、性能指数 ZT を算出し、 600°C において $ZT = 0.33$ を達成した(図7)。

ZT > 1 を達成した Sn/SnSe 共晶体構造熱電バルク体に関して、1.5 インチ径バルク結晶育成のための炉内構成を検討した。図2aの高周波誘導加熱炉で1インチ径バルク結晶育成と同様の条件下での育成を行ったところ、坩堝内原料溶融には成功したものの、育成中に坩堝が割れて一部の融液が外部に流れてしまった。育成中の破損を防ぐための新たな坩堝形状を設計し、新たに設計・開発したゴールドイメージ炉のVB法で結晶育成を実施した。当該炉は3ゾーンのヒーターを有していることから、炉内で適切な温度勾配を示すように、熱電対を用いながら実際の温度を測定した。測定結果から育成に必要な温度勾配を構築できるヒーター設定温度を決定した。

確立した育成条件下にて、新たに設計した坩堝を用いて1.5インチ径の Sn/SnSe 熱電バルク結晶の育成を行った。坩堝から取り出した育成結晶を図8に示す。1.5インチ径を有するバルク結晶となっており、得られた結晶は、全体で均一な共晶体構造を示していた。熱電特性評価の結果から、1.5インチ径 Sn/SnSe 熱電バルク結晶も1インチ径結晶と同等の熱電性能を示すことが明らかとなった。



図8 育成した1.5インチ径 Sn/SnSe 共晶体構造バルク結晶。

3.2 Mg₂Si を含有するナノ構造体熱電バルク体の開発

次に、Mg₂Si を含有する共晶体構造熱電バルク体として、Mg₂Si/Si の作製を試みた。SnSe の場合と異なり、Mg が酸化しやすいことからアルミナ製坩堝を用いた場合、原料の Mg の一部が MgO となり、不純物が混入することが明らかとなった。そこで、様々な材質の坩堝によって育成を試みた結果、MgO の不純物が発生しなかったカーボン製坩堝を結晶育成に用いることにした。その結果、図9に示す1インチ径の Mg₂Si/Si のバルク結

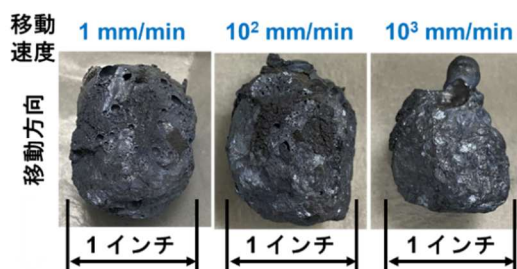


図 9 育成した 1 インチ径 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 共晶体構造バルク結晶。

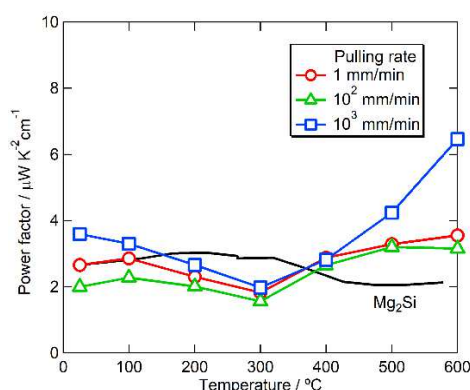


図 11 育成した 1 インチ径 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 共晶体構造バルク結晶の Power factor。

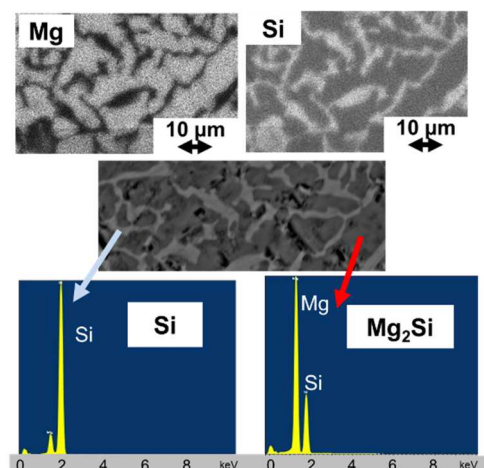


図 10 育成した 1 インチ径 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 共晶体構造バルク結晶の SEM 像と EDX スペクトル、元素マッピング像。

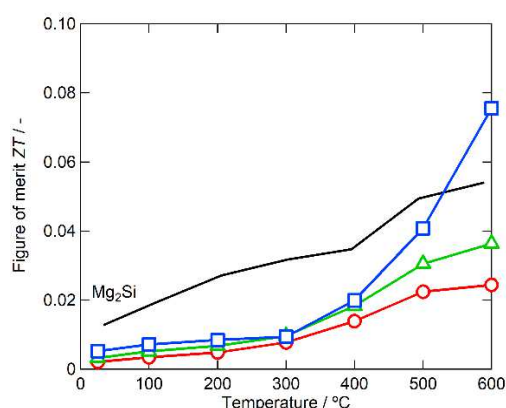


図 12 育成した 1 インチ径 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 共晶体構造バルク結晶の性能指数 ZT。

晶を作製することに成功した。これらの結晶は全て図 10 に示すような Mg_2Si と Si の 2 相分離構造を示すことが明らかとなった。

3 種類の移動速度で 1 インチ径 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 共晶体構造バルク結晶を育成した結果、移動速度の増加とともに共晶体構造が微細化した。共晶体構造の微細化は、電気伝導度の増加をもたらすととともに、ゼーベック係数の挙動に影響した。電気伝導度の増加は、共晶体構造の微細化に伴う Si 相ネットワーク内の効率的な電気伝導をもたらした結果であると考えている。その結果、低温と高温の領域で Power factor が増加した (図 11)。熱伝導度は Si 相の高い熱伝導度の影響で Mg_2Si 単結晶より大きい熱伝導度を示したが、移動速度の増加とともに熱伝導度が低下した。これは、共晶体構造の微細化によるフォノン散乱が増加した結果であると示唆される。最終的な性能指数は、高温における高い Power factor によって、 10^3 mm/min の移動速度において 600°C の Mg_2Si 単結晶を上回った (図 12)。

さらに、坩堝ステージの素材を ZrO_2 から Al_2O_3 や W へと変更することによって、育成した $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 共晶体構造バルク結晶の共晶体構造が微細化することが分かった⁹⁾。一方で、ステージ素材の変更で共晶体構造が微細化したにもかかわらず、電気伝導度が低下してしまった。ステージ素材の変更によって相対密度が低下しており、これは空隙量が増加した可能性を示唆している。

4. 結論

SnSe と Mg_2Si を含有する共晶体構造熱電バルク体の作製に成功し、酸化物の共晶体構造熱電バルク体では実現できなかった高い性能指数を達成した。さらに、VB 法を用いることで 1.5 インチ径まで大口径化にも成功しており、今後は作製したバルク結晶を用いたデバイス化にも展開するとともに、更なる大口径化によるより高効率な材料製造を実現するべく研究を行う。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の令和 5 年度(第 45 回)研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Y. Yokota, S. Horii, H. Ogino, M. Yoshino, A. Yamaji, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K. Kamada, A. Yoshikawa, *J. Electron. Mater.* 48, 1827 (2019).
- 2) Y. Yokota, S. Horii, H. Ogino, Y. Yoshida, A. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth* 583, 126551 (2022).
- 3) H. Ohashi, N. Yasui, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Den, *Appl. Phys. Lett.* 102, 051907 (2013).
- 4) C. -L. Chen, H. Wang, Y. -Y. Chen, T. Day, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. A* 2, 11171 (2014).
- 5) Y. Yokota, N. Hayashi, H. Sato, A. Yoshikawa, *Cryst. Res. Technol.* 61, e70068 (2026).