

甲南大学 博士學位論文

電荷補償反応を利用した  
カルコゲナイド系化合物半導体ナノ結晶の化学合成  
および熱電バルク材料のナノ構造化

甲南大学大学院  
フロンティアサイエンス研究科 生命化学専攻

藤原 良輔

2024年2月

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1 研究背景	2
1.2 熱電変換	3
1.2.1 熱電発電	3
1.2.2 ゼーベック効果	3
1.2.3 熱電発電モジュール	4
1.2.4 熱電変換効率と性能指数	5
1.2.5 熱電変換性能 ( $ZT$ ) の向上に向けた戦略	6
1.2.6 熱電変換材料の開発に関する研究の推移	10
1.3 熱電変換材料の作製手法	12
1.3.1 微細粉末材料 (前駆体) の作製	13
1.3.2 焼結	14
1.4 本論文の目的と構成	16
1.5 参考文献	18

## 第 2 章 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の合成

2.1 はじめに	26
2.2 実験方法	27
2.2.1 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の合成	27
2.2.2 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の粒径および形態制御	28
2.2.3 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の 粒径および形態評価	28
2.3 実験結果および考察	28
2.3.1 合成プロセス	28
2.3.2 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の 組成ならびに形態評価	30

2.3.3 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の粒径および形態に対する アニール温度の影響	34
2.4 まとめ	37
2.5 参考文献	39

### 第 3 章 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の作製と物性評価

3.1 はじめに	46
3.2 実験方法	46
3.2.1 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の合成	46
3.2.2 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の作製	47
3.2.3 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の熱安定性評価	48
3.2.4 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の物性評価	48
3.3 実験結果および考察	49
3.3.1 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の粒径および形態評価	49
3.3.2 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の結晶構造評価	49
3.3.3 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の物性評価	54
3.4 まとめ	60
3.5.参考文献	61

### 第 4 章 高密度粒界を有する $\text{SnTe}$ 熱電変換材料の形成

4.1 はじめに	66
4.2 実験方法	66
4.2.1 $\text{SnTe}$ ナノ結晶の合成	66
4.2.2 $\text{SnTe}$ ナノ構造化バルク材料の作製	67
4.2.3 $\text{SnTe}$ ナノ構造化バルク材料の物性評価	67
4.3 実験結果および考察	68
4.3.1 $\text{SnTe}$ ナノ結晶および $\text{SnTe}$ ナノ構造化バルク材料の 結晶構造評価	68

4.3.2 SnTe ナノ構造化バルク材料の物性評価	73
4.4 まとめ	77
4.5 参考文献	78
第 5 章 本研究のまとめ	82
謝辞	85
文献リスト	86
学会発表リスト	87

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 研究背景

近年、化石燃料の燃焼に伴う温室効果ガスの排出などに代表される環境問題が深刻化しており、持続可能な社会の実現に向け、再生可能エネルギーの導入や温室効果ガスの排出を伴わないクリーンな代替エネルギー供給システムの開発など、さまざまな取り組みが盛んに行われている[1-4]。我々は石油や石炭、天然ガス等の化石燃料を燃焼することで熱エネルギーを取り出し利用しているが、大量の二酸化炭素が排出されるだけでなく、有効に利用できているのは30~40%程度であり、60%以上は大気中へ利用されないまま廃棄されているのが現状である[5]。エネルギー効率の改善やSDGsの実現の観点から、未利用のまま廃棄されている熱エネルギーを減らし、エネルギーの利用効率を高める必要がある。これらの課題を解決する技術の一つとして、熱を電気に直接変換でき、二酸化炭素や放射性廃棄物を排出しない熱電変換発電が、持続可能な発電技術の一つとして期待されている[5,6]。熱電変換による熱電発電は、金属や半導体に印可した温度勾配に応じて熱起電力が生じる現象を利用した技術である。その特徴として機械的可動部が無く構造がシンプルであり、耐久性に優れ、騒音が無く、メンテナンスフリーかつ、スケールアップな点が挙げられる[6]。しかし、熱は最終的な形態のエネルギーであるため電気や光と比べて回収、保存が困難であり、燃料電池や太陽電池と比較して熱電発電システムの発電効率は低く、発電効率の向上が課題である[7-11]。熱電発電は温度差が大きいほどより大量に発電できるため、300℃~600℃の高い温度領域の熱を排出する鉄鋼関連炉などでは比較的排熱回収が進んでいる。一方で、変電所や自動車などから排出される300℃以下の比較的低い温度領域では、低温排熱のエネルギー密度が小さく、さらに一か所から廃棄されるエネルギー量が非常に少ないため、廃熱の利用は進んでいない。しかしながら、生み出されている排熱の約60%は低温排熱であり[12]、総エネルギー量は非常に膨大であるため、その一部でも廉価に回収できるならばエネルギー的、環境的、経済的な恩恵は膨大なものとなる。そのため、この低温領域で使用可能かつ高性能な熱電素子の開発が求められている。

本章では、熱電変換技術の原理および現在の材料開発における戦略ならびに、現行の合成法とその課題について述べる。

## 1.2 熱電変換

### 1.2.1 熱電発電

熱電変換とは金属や半導体などの物質を用いて熱エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換させる技術である。熱電発電に関する研究は、銅とビスマスまたはアンチモンのワイヤーで回路を形成し、その接点を熱すると方位磁針の針が偏向するという現象を、1821年にT.J. Seebeckらが報告したことに始まる[13]。この現象はワイヤー内に電気が流れ、磁場が発生したことに起因しており、材料に温度勾配を印可することで電位差が生じることを意味している。この現象をゼーベック効果と呼び、ゼーベック効果による発電を熱電発電という。

### 1.2.2 ゼーベック効果

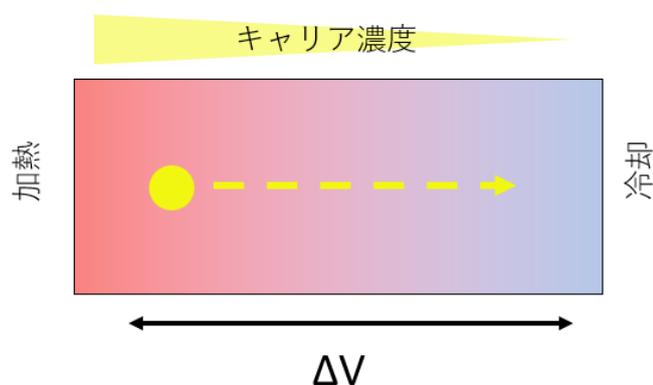


図 1-1. ゼーベック効果の模式図

物質中で電気伝導を担うのは電子または正孔（ホール）であり、これら電荷担体をキャリアと呼ぶ。物質中のキャリアは、気体分子と同様にランダムに運動している。電荷 $q$ を持つキャリアが速度 $v$ で運動するとき電流 $qv$ が生じるが、電界や温度勾配などが無く物質が一様な状態では、キャリアがランダムに運動していることから電流は打

ち消しあい、全体として電流は生じない。しかしながら、物質に温度勾配が印可されると高温側では電子が励起し、キャリアの濃度分布に偏りが生じる。この偏りを解消しようとする働きにより、高温側から低温側へとキャリアの拡散がおり、その結果起電力が生じる[14,15]。ゼーベック効果の模式図を図1-1に示す。

### 1.2.3 熱電発電モジュール

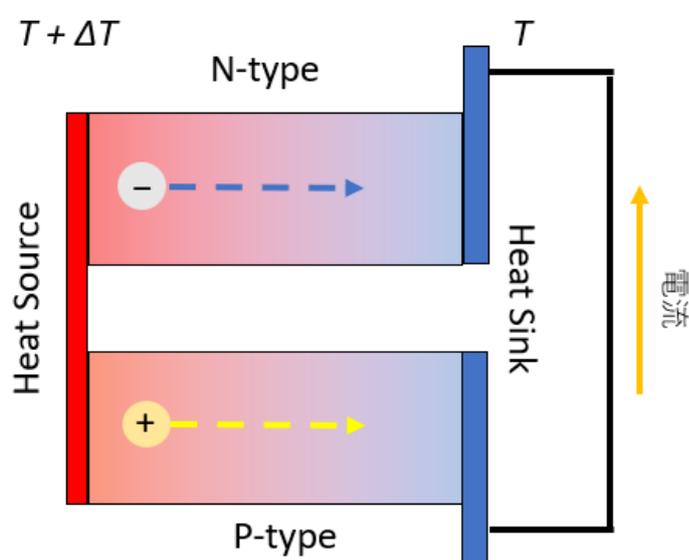


図 1-2.一般的な熱電発電モジュールの模式図(n型発電モジュール)

図1-2に熱電変換モジュールの模式図を示す。熱電発電は温度差により電位差が生じるゼーベック効果に基づいているため、熱電変換素子には温度差を保ち、キャリア濃度に勾配を形成するための低い熱伝導率と、電位差を形成するための高いキャリア移動度（電気伝導率）が求められる。金属は高い電気伝導率を有しているが、熱も伝えやすいため、熱電変換素子としては不向きである。そのため導電性を示し、かつ金属と比較して低い熱伝導性を示す半導体に注目が集まり、熱電変換材料研究の中心となっている[13,15]。n型半導体では電子が、p型半導体ではホールが高温側から低温

側へ移動する。つまり、図1-2のようにn型半導体とp型半導体をギリシャ文字の $\pi$ のように接続した $\pi$ 型モジュールを形成することで熱的には並列に、電気的には直列に接続されるため効率的に電流を取り出すことが可能となる。p型またはn型半導体の片方の素子のみで発電を行うと高温部と低温部を導線で接続する必要があり、この導線を経由して熱が伝導し発電効率が低下する。そのため、効率のよい発電を行うためには、n型半導体とp型半導体を組み合わせた構造が望ましいとされている[5]。

#### 1.2.4 熱電変換効率と性能指数

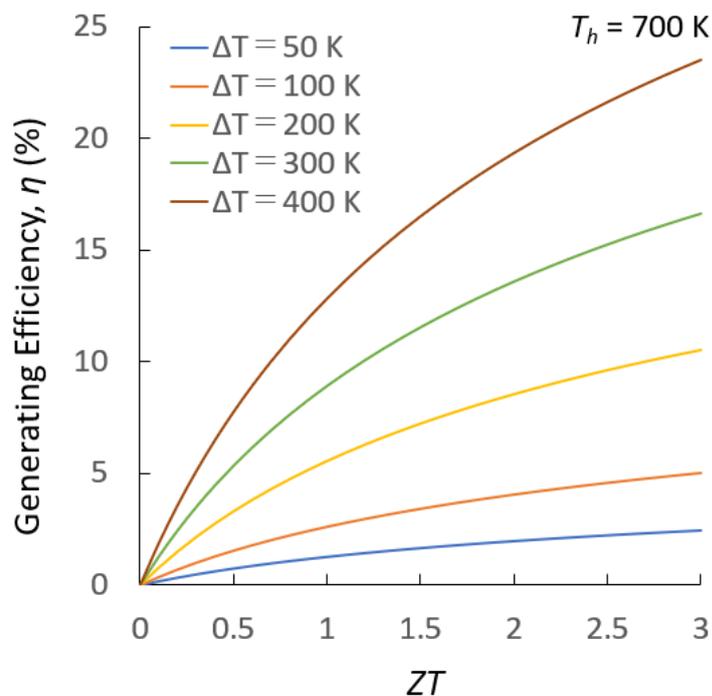


図 1-3.熱電変換効率の性能指数依存性

熱電発電の変換効率 $\eta$ は次式1.1にて示される[14]。

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (\text{式1.1})$$

$T_h$ 、 $T_c$ はそれぞれ高温部と低温部の絶対温度である。 $\frac{T_h-T_c}{T_h}$ は理想的な熱機関に対する指標であるカルノー効率であり、 $\frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_c}{T_h}}$ は熱電変換材料固有の物性から決定される

材料効率である。また、 $ZT$ は熱電変換材料の性能を示す無次元性能指数であり、 $ZT$ が大きいほど優れた熱電変換材料である。図の1-3に、式1.1により計算した、高温部の温度を700 Kとした時の各温度差における熱電変換効率の $ZT$ 依存性を示す。

現在、熱電分野においては $ZT = 1.0$ で実用化が可能とされているが、 $ZT = 1.0$ で得られる熱電変換効率は、低温部が300 K、高温部が600 K（カルノー効率50%）のときで約10%であり、熱電変換効率の改善には $ZT$ の向上が必要不可欠であることがわかる。 $ZT$ は物質の物性により決定されるパラメータであり、式1.2にて示される[14]。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{(\kappa_{ele} + \kappa_{lat})} \quad (\text{式1.2})$$

ここで、 $S$ はゼーベック係数 ( $V K^{-1}$ )、 $\sigma$ は電気伝導率 ( $S m^{-1}$ )、 $\kappa_{ele}$ は電子熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ )、 $\kappa_{lat}$ は格子熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) である。材料の熱伝導率は電子熱伝導率と格子熱伝導率の和で示される。また、 $S^2 \sigma$ は材料の電気輸送特性を示す値であり、パワーファクターと呼ばれる。式1.2より、 $ZT$ の改善にはゼーベック係数および電気伝導率の向上、または熱伝導率の低減が重要であることがわかる。つまり、高性能な熱電変換材料には電気をよく流す性質と熱を伝えない性質が求められる。しかしながら、 $ZT$ を決定するパラメータであるゼーベック係数、電気伝導率ならびに電子熱伝導率は全てキャリア濃度に依存する物理量であり、これらパラメータの独立制御は困難であり、 $ZT$ の向上の障壁となっている[14]。次節では、現在用いられている $ZT$ の向上に向けた戦略について説明する。

### 1.2.5 熱電変換性能 ( $ZT$ ) の向上に向けた戦略

熱電変換性能 ( $ZT$ ) を向上させる戦略としてはバンドエンジニアリングとフォノンエンジニアリングに大別される[16]。まずは、バンドエンジニアリングについて概説する。バンドエンジニアリングは材料中に別の金属元素をドーピングすることで、バンド構造を制御し、キャリアの有効質量の増大やキャリア濃度の最適化により、パワー

ファクター ( $S^2\sigma$ :式1.2の分子) を向上させる戦略である。ゼーベック係数は、Ioffeの古典近似では次式1.3のように表される[17]。

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left[ r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right] \quad (\text{式1.3})$$

ここで、 $k_B$ 、 $e$ 、 $m^*$ 、 $h$ 、 $n$ 、 $r$ はそれぞれボルツマン定数、電荷素量、状態密度有効質量、プランク定数、キャリア濃度、キャリアの散乱係数である。つまり、状態密度有効質量の増大、またはキャリア濃度の低減により、ゼーベック係数の向上が可能である。状態密度有効質量は、谷間縮重度 $N_v$ ならびに有効質量 $m$ を用いて以下の式(式1.4)にて示される[18]。

$$m^* = (N_v)^{3/2} m \quad (\text{式1.4})$$

つまり、有効質量が大きいくほどキャリアの状態密度有効質量も大きくなり、ゼーベック係数も増大する。有効質量の増大は、材料のバンド幅を狭くする、または軌道縮退を大きくすることで達成可能となる[18]。一方でキャリア濃度に関しては、式1.3より、キャリア濃度が小さくなるほどゼーベック係数が大きくなることがわかる。しかしながら、電気伝導率もキャリア濃度に依存しており、キャリア移動度 $\mu$ 、キャリア濃度 $n$ 、電荷素量 $e$ の積にて示され(式1.5)[18]、キャリア濃度に比例する。

$$\sigma = \mu n e \quad (\text{式1.5})$$

したがって、キャリア濃度に対し負の相関を持つゼーベック係数と、正の相関を持つ電気伝導率から算出されるパワーファクターは、あるキャリア濃度で最大値を持つことになり、キャリア濃度の最適化が行われている。ゼーベック係数、電気伝導率ならびにパワーファクターとキャリア濃度の関係を図1-4に示す。

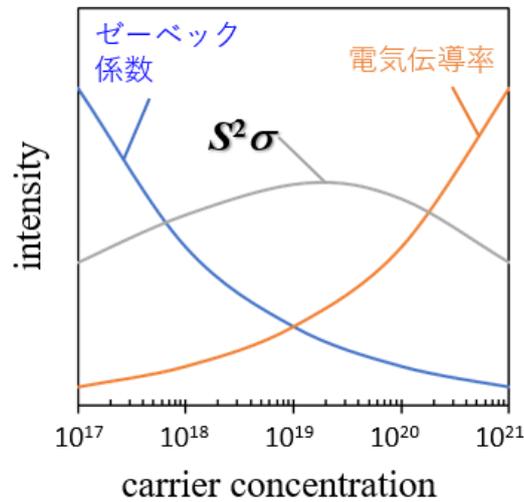


図 1-4. ゼーベック係数、電気伝導率ならびにパワーファクターとキャリア濃度の関係

続いて、フォノンエンジニアリングについて説明する。フォノンエンジニアリングは材料中に粒界や転位、空孔などの欠陥を高密度に導入（材料のナノ構造化）し、熱伝導の担体であるフォノンを散乱させ、2つある熱伝導様式のうち、格子熱伝導率を低減させる戦略である[16]。電気伝導を担うキャリアもフォノンと同様に欠陥により散乱を受けるが、キャリアの平均自由行程はフォノンの平均自由行程よりも短く、キャリアの移動に対する欠陥密度の影響はフォノンの移動と比較して小さいため、最適量の欠陥を材料中に導入することで、電気伝導率に影響を与えずに、格子熱伝導率を低減させることが可能となる。格子熱伝導は固体結晶を構成する格子の振動により熱が伝わることであり、その振動の伝搬を準粒子であるフォノンの輸送として取り扱うことで、気体の分子運動と同様に考えることができる。フォノンはさまざまな要因による散乱を繰り返し受けながら固体中を移動しており、固体中のフォノンの散乱機構は、ウムクラップ散乱、不純物散乱、粒界散乱、転位ひずみによる散乱、転位芯による散乱などが挙げられる[10]。ウムクラップ散乱はフォノンとフォノンの相互作用に

よる散乱であり、不純物散乱は結晶中に存在する不純物や同位体、合金構造によって引き起こされる散乱、粒界散乱は結晶の粒界で生じる散乱、転位ひずみおよび転位芯による散乱は結晶中の転位による結晶格子のひずみで生じる散乱である[10]。

ウムクラップ散乱によりフォノンの平均自由行程が決定されるバルク材料では、固体中に温度勾配 $\Delta T$ が存在するとき、フォノンは高温側から低温側へ散乱を受けながら拡散的に伝播し、フーリエ則（式1.6）に従う拡散的熱輸送を示す[10]。

$$q = -\kappa\Delta T \quad \text{式1.6}$$

一方で、高密度に不純物や転位が導入されている、またはフォノンの平均自由行程程度の結晶からなるバルク材料の場合、不純物や転位または粒界にて散乱したフォノンは次に不純物や転位または粒界に衝突するまで散乱することなく直進する弾道的熱輸送が生じる。つまり、ナノ構造化した材料中では、フォノンの散乱がそれぞれの散乱機構に支配されることを意味しており、材料固有の熱伝導率の低減が達成される。しかしながら、実際のナノ構造化材料中では拡散的、弾道的熱輸送の両方がみられ、準弾道的なフォノン熱輸送が生じている。

もう一方の熱伝様式である電子熱伝導率はキャリア濃度に依存したパラメータである。電気熱伝導率とキャリア濃度の関係はWiedemann-Franz則[19]で示されている（式1.7）。

$$\kappa_{ele} = L\sigma T \quad \text{(式1.7)}$$

式1.5と組み合わせると

$$\kappa_{ele} = L\mu n e T \quad \text{(式1.8)}$$

となる。 $L$ はローレンツ数と呼ばれる値で、ゼーベック係数を用いて以下の式1.9で示される[20]。

$$L = 1.5 + \exp(-|S|/116) \quad \text{(式1.9)}$$

つまり、キャリア濃度が低いほど電子熱伝導率は低い値を示す。しかしながら、前述

のパワーファクターの観点から、キャリア濃度には最適値が存在しており、電子熱伝導率の低減は不可能である。

### 1.2.6 熱電変換材料の開発に関する研究の推移

1821年にゼーベック効果が発見されて以来、前節までに示したような理想的なバンド構造（狭いバンド幅、大きい軌道縮退、最適なキャリア濃度）を有する材料を求め、これまで大量の材料群の中から探求が行われてきた。これまでに報告されてきた代表的な熱電変換材料として $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ [10,21]、 $\text{Pb}_x\text{SbAgTe}_{x+2}$  [22]などのカルコゲナイド系や、 $\text{CoSb}_3$ [23]、 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}_3$ [8]などのスクッテルダイト系、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$ [7]、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [24]などのクラスレート系化合物などがある。

カルコゲナイド系化合物は1950年代に報告されて以来、盛んに研究されている材料の1つである[10,21,22]。Bi-Te系[10,21]は室温から400 K程度の低温領域において最大の $ZT$ を示し、Pb-Te系[22]ならびにSn-Te[25]系は約700 K~900 Kの中温領域において最大の $ZT$ を示す。Bi-Te系、Pb-Te系、Sn-Te系材料は価電子帯が縮退しており、高いゼーベック係数を示すことが知られている[14,25]。特に低温領域で高い $ZT$ を示す熱電変換材料は少なく、Bi-Te系は発見から70年近くたった現在でも広く研究されている[10,14,21]。また、p型とn型の半導体素子を利用することで高い発電効率が期待できるが、モジュール形成においてそれら素子の熱膨張率が近いことが望まれる。Bi-Te系では $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ を合金化することでp型材料が得られ[21]、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を合金化することでn型の材料が形成される[26]。これらp型とn型のBi-Teは同程度の温度領域で最大 $ZT$ を示し、さらに、ともに $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ をベースとしていることから近い熱膨張率を示すため、実用化されている熱電変換材料の1つである。

スクッテルダイト化合物の化学組成は $\text{MX}_3$ （ $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$  ;  $\text{X} = \text{Sb}, \text{As}, \text{P}$ ）で示され、かご状のスクッテルダイト結晶構造を形成している[8,23]。これらの材料は室温において非常に高い電子・ホール移動度を有しており、最適なキャリア濃度が存在するなかで、高い電気伝導率を実現するためには非常に有利である。しかしながら、スクッテルダイト化合物は熱伝導率が高い特徴も併せ持っている[8,23]。そこで、原子間に重い元素であるランタン系希土類を導入した充填スクッテルダイト構造

( $RM'_4X_{12}$  ( $R = La, Ce, Eu, Yb; M' = Fe, Ru, Os$ )) の形成が試みられている[23]。希土類元素Rの局所的な熱振動 (rattling効果) によりフォノンが散乱し、格子熱伝導率の低減が達成されている[23]。

さまざまな多面体を含んだ三次元的な骨格構造 (かご格子) を形成するホスト原子と、その骨格に内包されたゲスト原子 (分子) からなる結晶構造を持つ物質をクラスレート化合物と呼び[24]、 $Ba_8Cu_6Si_{40}$ [7]、 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ [24]などが挙げられる。ホスト原子としてはおもに14族原子が用いられているが、一部13族や15族の元素に置換した材料も報告されている[27]。また、ゲスト原子には、主にアルカリ金属やアルカリ土類金属が使用される[7,24,27]。クラスレート化合物は組成によりバンドギャップの制御が可能であることが知られており、さらに、ゲスト原子として導入されたNaやBaは、ホストのSiやGe原子に価電子を供与するため、キャリア濃度の制御も可能である。さらに、充填スクッテルダイト構造と同様にゲスト原子が局所的に熱振動するrattling効果がみられ、熱伝導率の低減が達成された材料である[24]。

これら以外にも、電池として実用化に成功した材料としてシリコンゲルマニウム (Si-Ge) 系合金が挙げられる[28]。Si-Geはn型、p型材料ともに800~1000 Kの高温領域において高い熱電変換性能を示し、放射性同位体が核分裂を起こすときに生まれる熱を利用した熱電発電システムである原子力電池として、太陽光がほぼ届かない木星、土星、海王星などの宇宙探査機の電源として採用されている。

このように、これまでにさまざまな熱電変換材料が提案されてきたが、ゼーベック効果の発見から約170年間は、熱電変換材に関する分野が大きく発展することはなかった。この分野における転機は、1995年のSlackによる「Phonon Glass and Electron Crystal (PGEC)」という概念の提唱である[29]。PGECとは、熱の担体であるフォノンにとってはガラスのように不秩序で移動しにくく、電気の担体である電子やホールにとっては結晶のように秩序だった移動しやすい構造のことである。この「PGEC」の概念の提唱により、熱伝導率の低減という新たな戦略に基づいて熱電変換材料の開発が行われるようになった。また、近年の科学技術の発展に伴い、ナノメートルスケールでの結晶構造の制御ならびに微細構造評価が可能となり、「PGEC」の実現に向け熱電変換材料のナノ構造化が進められている[10,17]。しかしながら現

在においても、熱電変換材料分野において劇的なブレイクスルーは達成できておらず、熱電変換性能は低いままであり、熱電変換モジュールの普及には至っていない。また、近年においては材料の低次元構造化や超格子構造化などの報告も増えつつある[30–33]。低次元構造化に関する理論は古く、1993年に、Hicksらにより量子閉じ込め効果を利用することで、電子のエネルギー状態が変化してフェルミ準位近傍の状態密度が高くなり、ゼーベック係数が増大することが理論的に示されている[34,35]。1996年には、Hermanらにより量子井戸構造を有するPbTeが作製され、ゼーベック係数が増大することが実験的にも明らかとなった[36]。超格子構造は電気伝導と熱起電力を担う相と熱伝導率を抑制する相が交互に積層した材料であり、代表的な材料として層状コバルト酸化物 $Ba_{1/3}CoO_2$ が挙げられる[37]。 $Ba_{1/3}CoO_2$ では、 $CoO_2$ 相が電気伝導と熱起電力を担い、その間に不均一に分布したBaイオンが熱伝導率を抑制しているとされている。他にも、 $Bi_2Te_3$ と $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3.0}$ を数十ナノメートルの厚さで交互に積層させた人工超格子材料が報告されている[38]。

次節からは、なぜ熱電変換材料分野において劇的なブレイクスルーが達成できていないのかについて、現行の熱電変換材料作製手法の観点から述べる。

### 1.3 熱電変換材料の作製手法

本節では現在用いられている熱電変換材料の作製手法およびその問題点について概説する。

現在、結晶サイズの微細化や、転位や空孔などの欠陥の導入など、バルク材料のナノ構造化による格子熱伝導率の低減が試みられており、さまざまな工夫を施した新たな熱電変換材料の作製手法の開発が進められている[10,21]。一般的にナノ構造化熱電変換材料は粉末冶金法により作製されている[26]。粉末冶金は粉末材料（前駆体）から焼結によりバルク材料を形成する材料加工技術の1つである。この手法では、前駆体の微細化や焼結条件の最適化によりナノ構造化材料の形成が可能となる。一般に、ナノ構造化熱電変換材料の作製における粉末冶金プロセスは前駆体を製造する工程と前駆体を焼結し固化・緻密化する工程により構成されている。前駆体を製造する工程は機械的手法[10,26]と化学的手法[21,39]に大別される。

### 1.3.1 微細粉末材料（前駆体）の作製

機械的手法は、摩滅、せん断、衝撃、圧縮により材料の粉砕や合成を行う技術である。混合・粉砕を主目的とする場合はボールミル（Ball Mill; BM）法が、粉砕と合金化を同時に行う場合はメカニカルアロイング（Mechanical Alloying; MA）法が用いられる[40]。BM法では、材料の構成金属元素の粉末を混合し溶融させることで合金化し、ハンドミルなどで粗粉末材料を得たのち、硬質のボールとともに円筒型の容器に入れ一軸回転させることにより粗粉末を粉砕し、微細な前駆体を作製する方法である[40]。一方で MA法は、硬質のボールと材料の構成金属元素の粉末を攪拌ミル中に入れ機械的エネルギーを繰り返し加えることで生じるKneading効果により合金化し、前駆体を作製する技術である[40]。

化学的手法として主に用いられているアプローチは、ソルボサーマル法[40]およびマイクロ波照射法[40]である。どちらの手法とも、熱電変換材料の構成元素の金属イオンを還元し、保護剤により析出した粉末の粒径をナノサイズに制御する手法である。ソルボサーマル法では、耐圧式の密封容器内に構成元素の金属塩と有機配位子、還元剤ならびに溶媒を入れ、溶媒の沸点以上に加熱することで高温・高圧下で合成を行う。ソルボサーマル法のうち、溶媒に水を用いる系は水熱合成法として知られている。この手法では高温・高圧下で反応させるため、反応物の溶解性や反応性の向上が可能である。さらに、濃度・pH・加熱温度・反応時間などの合成条件の制御が可能であるため、ナノメートルからミクロンスケールまでのナノ結晶やナノワイヤなど、目的のサイズと形態を有する前駆体の合成が可能であるとして幅広く用いられている。マイクロ波照射法はソルボサーマル法と同様に反応容器に構成元素の金属塩と有機配位子、還元剤ならびに溶媒を入れ、マイクロ波照射により加熱し前駆体を合成する手法である。マイクロ波照射法は誘電加熱の原理により誘電体の物質自身が発熱体となる手法であり、“内部加熱方式”に分類される。マイクロ波の電界環境下では、物質（永久双極子）は電界の影響を受け、変位・分極する。この時、マイクロ波の周波数に応じ激しく振動するため、各分子間で摩擦熱が発生し誘電体全体が発熱・昇温する。対流・伝導・放射の3形態のいずれかによって物質の外表面から加熱し、熱伝導または対流によって物質内部まで温度を上昇させる従来の外部加熱方式と比較して、系全体を均

一かつ短時間で加熱でき、反応時間の短縮が可能となる。

以上、代表的な前駆体の合成手法を紹介した。しかしながら、機械的手法では非常に純度の高い前駆体を作製することが可能であるが、その粒子サイズはマイクロメートルスケールであり非常に大きく、結晶性も高いため、結晶子内部への高密度欠陥の導入など材料のナノ構造化は困難であり、大幅に格子熱伝導率の低減に成功した報告例は少ない。また、バルクの熱電変換材料の形成・粉砕・再バルク化という作製工程が多いことも問題となっている。一方、化学的手法はナノメートルサイズの前駆体を直接合成可能であり、熱電変換材料のナノ構造化や工程の削減が可能となるが、材料の構成元素のカチオンを電子により還元し、酸化数を変化させてナノ結晶を形成しているため、目的の組成の材料のみを形成することは難しく、キャリア濃度の精密制御が困難である点や、微細なナノ結晶を形成するために用いられる有機配位子が不純物として系中に含まれることで、キャリア移動度が低減し、電気伝導率が低下する点が問題となっている[41]。これらの理由により、これまで $ZT$ の大幅な向上に成功した報告例は少ない。このような観点から、配位子フリーにてナノメートルサイズの粉末を直接合成可能な手法の開発が望まれている。

### 1.3.2 焼結

作製された前駆体は焼結により固化成形される。焼結とは、粉末や粉末を圧縮成形した圧粉体を融点以下の温度で加熱することで、粒子同士を接合・緻密化し、バルク体を形成するプロセスのことである。粉末状の前駆体は比表面積が大きいいため、大きな表面自由エネルギーを有している。このエネルギーが駆動力となり、表面積を減らすために粒子の接触点を通して原子が移動する拡散現象が生じ、緻密なバルク体（焼結体ともよばれる）が得られる。

焼結プロセスは、粒子間空隙の幾何学的な状態によって決まり、大きく3つの段階に分類されている。焼結の初期段階では、粒子表面の原子が粒子間接触点に移動することにより、隣接した粒子同士が接合した部位（ネック）を形成する。この時の材料の収縮率は5%程度であり、相対密度（焼結体密度の理論密度に対する比）も50~60%程度と低く、緻密化には至っていない。また、この段階での粒子間の空隙は開気

孔 (open pore) を形成しており、成形体の表面から内部までほぼ繋がっている。焼結初期の原子移動の経路は (1) 表面拡散 (surface diffusion) (2) 粒界拡散 (grain boundary diffusion) (3) 体積拡散 (volume diffusion) (4) 蒸発・凝縮 (evaporation and condensation) (5) 粘性流動 (viscous flow) (6) 塑性流動 (plastic flow) の6つの機構が考えられている。緻密化には拡散による原子移動が主に寄与していると考えられているが、大きな圧力を加えながら焼結するホットプレス (Hot Pressing; HP) 法や放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering; SPS) 法においては、変形流動により圧力の大きさに比例して移動する原子の割合が増加しており、(5) 粘性流動や (6) 塑性流動の影響を考慮する必要がある。焼結中期は繋がっていた気孔が塞がり、独立した気孔 (閉気孔; closed pore) が形成されるまでの段階である。この段階では、ネックにおいて体積拡散および粒界拡散が生じることでネック面積の増大とともに間隙が縮小し、相対密度は90~95%程度まで上昇する。焼結の最終段階では結晶粒が成長し閉気孔が徐々に小さくなることで、さらなる緻密化が進行する。

熱電変換材料を作製する際には、機械的強度の観点からより緻密なバルク材料が求められ、現在では主に加圧焼結法が用いられている。その代表的な手法としてはHP法およびSPS法が挙げられ、両者はともに耐熱性の型に充填した粉末に一軸圧力をかけながら加熱し、焼結する方法である (単軸焼結)。特にSPS法は、一般的な焼結に用いられる熱的および機械的エネルギーに加えて、パルス通電によるエレクトロマイグレーションや被加工物の自己発熱および粒子間に発生するスパークやプラズマに起因した局所加熱などを複合的に焼結の駆動力としており、HPと比較して、低温かつ短時間で緻密な焼結体を得ることができ、焼結中の粒成長の抑制だけでなく、アモルファス構造やナノ結晶組織をもつ粉末をそのままの状態バルク化することが可能であるとして、近年よく用いられている[10,21]。

以上、代表的な熱電変換材料合成における焼結手法を紹介した。また上記の手法以外にもBi-Te系では、Teを過剰に添加しTeの融点より高い温度でTeを融かしながら焼結する液相焼結法[10]や加圧・加熱変形を繰り返し材料に加える熱間変形法[42]など、材料のナノ構造化に向けた新たな焼結技術が報告されている。

## 1.4 本論文の目的と構成

ゼーベック効果が発見されてから約200年、熱電変換材料はさまざまな分野の研究が参入し、最先端技術が活用されることで多くの材料や作製手法が開発されており、大きな発展を遂げてきた。近年では、環境問題への意識の高まりとともにサステナブルな技術として、実用化に向けた研究が活発に行われている。しかしながら、依然として実用化・普及には至っておらず、さらなる熱電変換性能  $ZT$  の向上が求められている。1.2節で説明したように、熱電変換材料には高い電気伝導率と低い熱伝導率が求められており、現在では”フォノンエンジニアリング”というナノ構造工学に基づいた設計指針が提唱されている。しかしながら、現行の合成法である機械的手法では、粗大な粉末結晶が形成される点、化学的手法では組成の低い制御性や有機配位子が混入する点が問題となり、フォノンエンジニアリングを実現可能な合成手法は開発されていない。そこで本研究では、化学的手法の課題であった、低い組成の制御性を克服し、有機配位子を用いない合成系を確立できれば、高い電気伝導率と低い格子熱伝導率の両立を達成した熱電変換材料の形成ならびに、フォノンエンジニアリングの実現が可能であると考え、これを訴求する化学合成法の確立を目的とした。本研究では、カルコゲナイドの一種であり、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下の温度領域にて、 $ZT = 1.0$ 程度の比較的優れた熱電変換性能を示すとして注目を集めている $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 熱電変換材料を研究対象とした。反応速度が著しく速い電荷補償反応を利用することで、材料組成の精密制御ならびに、速度論的な微細ナノ結晶の形成が可能であるとの着想に至った。本論文では、1.3.1節で説明した現行の熱電変換粉末材料の合成法の課題の克服に向けた、新たな化学的合成手法を提案し、さらに合成したナノ結晶を前駆体として用いることで形成したバルク材料の構造および物性を評価した結果について述べる。本論文は、①有機配位子を用いずに微細かつ単相の $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ナノ結晶を合成可能な、電荷補償反応を利用した合成系の構築、②合成した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶を利用したナノ構造化材料の作製および構造・物性評価、③ $\text{SnTe}$ 合成への本合成法の展開、の3点を指向した研究から構成される。

第2章では、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $x = 0.3, 0.4, 0.5$ ) ナノ結晶の合成手法について述べる。 $-2$ 価のテルルアニオン ( $\text{Te}^{2-}$ ) を含む水溶液と $+3$ 価のビスマスカチオン ( $\text{Bi}^{3+}$ )、ア

アンチモンカチオン ( $\text{Sb}^{3+}$ ) を含む水溶液を別々に調製し、 $\text{Te}^{2-}$ を $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ へ圧送・混合することで目的の組成の $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ナノ結晶の形成に成功した。本反応は2つの溶液が混合した瞬間に試料が形成しており、反応速度が非常に速いため、核形成が優先的に生じ、有機配位子を用いずとも微細ナノ結晶の形成が可能である。また、 $\text{Te}^{2-}$ と $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ が3: 2の比率で反応しており、目的の組成を有する $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ナノ結晶を合成可能であったことから、従来の化学還元法の課題を克服し、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ナノ結晶の化学的合成手法としての有用性が示された。第2章に示した研究結果から、目的の組成からなる $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ナノ結晶を形成するためには、あらかじめテルルアニオンとビスマス・アンチモンカチオンを特定の価数に制御することが重要であるとの考えに至った。

第3章では、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の作製について述べる。第2章により確立した手法で合成した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶を使用し、SPS法にて焼結することにより、結晶子内部に高密度転位が導入された焼結体の形成に成功した。また、結晶子内部に存在する高密度の歪みがフォノンの散乱ノードとして作用することにより、得られた焼結体の格子熱伝導率は非常に低い値を示すことが明らかとなった。さらに、本合成法で得られる焼結体には有機不純物が含まれないため、高い電子伝導率が維持され、優れた熱電変換性能 $ZT$ が達成されていることも確認しており、新規ナノ構造化熱電変換材料作製技術としての応用可能性が示された。

第4章では本合成法の $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 以外のカルコゲナイド系材料 ( $\text{SnTe}$ ) への応用展開について述べる。 $\text{Te}^{2-}$ と $\text{Sn}^{2+}$ を電荷補償反応に基づいて反応させることにより、 $\text{SnTe}$ ナノ結晶の合成に成功した。また、得られた $\text{SnTe}$ ナノ結晶から第3章と同様にSPSにて焼結体を形成したところ、約200 nmの結晶粒から構成される、高密度に粒界を含有した焼結体を得られた。この粒界によりフォノン輸送が阻害され、非常に低い格子熱伝導率が達成されたことを確認した。第4章にて得られた研究結果から、最適動作温度の異なるさまざまなカルコゲナイド系熱電変換材料への応用可能性が示唆された。

最後に、第5章で本研究を総括する。

## 1.5 参考文献

- [1] C. Fushimi, Valorization of Biomass Power Generation System: Noble Use of Combustion and Integration with Energy Storage, *Energy Fuels* 35 (2021) 3715–3730. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04414>.
- [2] Z. Zhu, T. Jiang, M. Ali, Y. Meng, Y. Jin, Y. Cui, W. Chen, Rechargeable Batteries for Grid Scale Energy Storage, *Chem. Rev.* 122 (2022) 16610–16751. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00289>.
- [3] P. Sharma, Z. Said, A. Kumar, S. Nižetić, A. Pandey, A.T. Hoang, Z. Huang, A. Afzal, C. Li, A.T. Le, X.P. Nguyen, V.D. Tran, Recent Advances in Machine Learning Research for Nanofluid-Based Heat Transfer in Renewable Energy System, *Energy Fuels* 36 (2022) 6626–6658. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01006>.
- [4] H. Li, B. Yang, X. Wang, Z. Yao, Y. Zhu, Advances and Outlook of Boron–Hydrogen Containing Materials for Potential Clean Energy Applications: A Review, *Energy Fuels* 37 (2023) 11584–11607. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01393>.
- [5] M. Channegowda, R. Mulla, Y. Nagaraj, S. Lokesh, S. Nayak, S. Mudhulu, C.K. Rastogi, C.W. Dunnill, H.K. Rajan, A. Khosla, Comprehensive Insights into Synthesis, Structural Features, and Thermoelectric Properties of High-Performance Inorganic Chalcogenide Nanomaterials for Conversion of Waste Heat to Electricity, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 7913–7943. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01353>.
- [6] S. Hooshmand Zaferani, M.W. Sams, X.-L. Shi, N. Mehrabian, R. Ghomashchi, Z.-G. Chen, Applications of Thermoelectric Generators To Improve Catalytic-Assisted Hydrogen Production Efficiency: Future Directions, *Energy Fuels* 36 (2022) 8096–8106. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01754>.

- [7] B. Sun, J. Zhao, Y. Li, L. Cao, Y. Yang, X. Fan, X. Liu, C. Wang, X. Huang, X. Wang, Y. Sun, H. Ma, Effect of HPHT Processing on Structural and Thermoelectric Properties of Low-Cost Type-I Clathrate  $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$ , *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 9082–9088. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02045>.
- [8] Q. Fu, T. Wu, G. Fu, T. Gao, J. Han, T. Yao, Y. Zhang, W. Zhong, X. Wang, B. Song, Skutterudite-Type Ternary  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}_3$  Nanoneedle Array Electrocatalysts for Enhanced Hydrogen and Oxygen Evolution, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 1744–1752. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00908>.
- [9] Y. Luo, E. Le Calvez, Y. Zhou, É. Gautron, É. Quarez, M. Preefer, O. Crosnier, J.N. Weker, L. Pilon, T. Brousse, B. Dunn, Structure and Electrochemical Properties of Bronze Phase Materials Containing Two Transition Metals, *Chem. Mater.* 35 (2023) 8675–8685. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01860>.
- [10] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, G.J. Snyder, S.W. Kim, Dense Dislocation Arrays Embedded in Grain Boundaries for High-Performance Bulk Thermoelectrics, *Science* 348 (2015) 109–113. <https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>.
- [11] B.-Z. Tian, J. Chen, X.-P. Jiang, J. Tang, D.-L. Zhou, Q. Sun, L. Yang, Z.-G. Chen, Enhanced Thermoelectric Performance of SnTe-Based Materials *via* Interface Engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 50057–50064. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c16053>.
- [12] J. Yang, C. Li, P. Yu, L. Zhang, C. Chen, L. Wang, S. Xiang, 5E Analyses of the Cogeneration System Based on Mass Integration Driven by Low-Temperature Waste Heat, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 11 (2023) 17400–17414. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c05242>.

- [13] N. Kumar, S.N. Guin, K. Manna, C. Shekhar, C. Felser, Topological Quantum Materials from the Viewpoint of Chemistry, *Chem. Rev.* 121 (2021) 2780–2815. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00732>.
- [14] M. Mukherjee, A. Srivastava, A.K. Singh, Recent Advances in Designing Thermoelectric Materials, *J. Mater. Chem. C* 10 (2022) 12524–12555. <https://doi.org/10.1039/D2TC02448A>.
- [15] A. Tripathi, Y. Lee, S. Lee, H.Y. Woo, Recent Advances in N-Type Organic Thermoelectric Materials, Dopants, and Doping Strategies, *J. Mater. Chem. C* 10 (2022) 6114–6140. <https://doi.org/10.1039/D1TC06175E>.
- [16] H. Liu, X. Zhang, J. Li, Z. Bu, X. Meng, R. Ang, W. Li, Band and Phonon Engineering for Thermoelectric Enhancements of Rhombohedral GeTe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 30756–30762. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07455>.
- [17] K. Hasezaki, T. Hamachiyo, M. Ashida, T. Ueda, Y. Noda, Thermoelectric Properties and Scattering Factors of Finely Grained Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Related Materials Prepared by Mechanical Alloying, *Mater. Trans.* 51 (2010) 863–867. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MH200901>.
- [18] G. Tan, L.-D. Zhao, M.G. Kanatzidis, Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 12123–12149. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>.
- [19] G.T. Craven, A. Nitzan, Wiedemann–Franz Law for Molecular Hopping Transport, *Nano Lett.* 20 (2020) 989–993. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04070>.
- [20] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement, *APL Materials* 3 (2015) 041506. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>.

- [21] R.J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, A New Class of Doped Nanobulk High-Figure-of-Merit Thermoelectrics by Scalable Bottom-Up Assembly, *Nature Mater* 11 (2012) 233–240. <https://doi.org/10.1038/nmat3213>.
- [22] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit, *Science* 303 (2004) 818–821. <https://doi.org/10.1126/science.1092963>.
- [23] R. Hanus, X. Guo, Y. Tang, G. Li, G.J. Snyder, W.G. Zeier, A Chemical Understanding of the Band Convergence in Thermoelectric  $\text{CoSb}_3$  Skutterudites: Influence of Electron Population, Local Thermal Expansion, and Bonding Interactions, *Chem. Mater.* 29 (2017) 1156–1164. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04506>.
- [24] B. Sun, X. Jia, D. Huo, H. Sun, Y. Zhang, B. Liu, H. Liu, L. Kong, B. Liu, H. Ma, Effect of High-Temperature and High-Pressure Processing on the Structure and Thermoelectric Properties of Clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 10104–10110. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02678>.
- [25] X. Zhang, Z. Wang, B. Zou, M.K. Brod, J. Zhu, T. Jia, G. Tang, G.J. Snyder, Y. Zhang, Band Engineering  $\text{SnTe}$  via Trivalent Substitutions for Enhanced Thermoelectric Performance, *Chem. Mater.* 33 (2021) 9624–9637. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03198>.
- [26] C. Kim, Y. Yang, J.Y. Baek, D.H. Lopez, D.H. Kim, H. Kim, Concurrent Defects of Intrinsic Tellurium and Extrinsic Silver in an n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.15}$  Thermoelectric Material, *Nano Energy* 60 (2019) 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.047>.
- [27] F. Sui, S.M. Kauzlarich, Tuning Thermoelectric Properties of Type I Clathrate  $\text{K}_{8-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{8+x}\text{Si}_{38-x}$  through Barium Substitution, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3099–3107. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00566>.

- [28] J. Wang, J.-B. Li, H.-Y. Yu, J. Li, H. Yang, X. Yaer, X.-H. Wang, H.-M. Liu, Enhanced Thermoelectric Performance in n-Type SrTiO<sub>3</sub>/SiGe Composite, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 2687–2694. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20090>.
- [29] C. Xiao, J. Xu, B. Cao, K. Li, M. Kong, Y. Xie, Solid-Solutioned Homojunction Nanoplates with Disordered Lattice: A Promising Approach toward “Phonon Glass Electron Crystal” Thermoelectric Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7971–7977. <https://doi.org/10.1021/ja3020204>.
- [30] M. Asgari, D. Coquillat, G. Menichetti, V. Zannier, N. Diakonova, W. Knap, L. Sorba, L. Viti, M.S. Vitiello, Quantum-Dot Single-Electron Transistors as Thermoelectric Quantum Detectors at Terahertz Frequencies, *Nano Lett.* 21 (2021) 8587–8594. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02022>.
- [31] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* 297 (2002) 2229–2232. <https://doi.org/10.1126/science.1072886>.
- [32] S. Li, T. Fan, X. Liu, F. Liu, H. Meng, Y. Liu, F. Pan, Graphene Quantum Dots Embedded in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanosheets To Enhance Thermoelectric Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 3677–3685. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14274>.
- [33] J. Lim, H.-T. Wang, J. Tang, S.C. Andrews, H. So, J. Lee, D.H. Lee, T.P. Russell, P. Yang, Simultaneous Thermoelectric Property Measurement and Incoherent Phonon Transport in Holey Silicon, *ACS Nano* 10 (2016) 124–132. [https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05385](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05385).
- [34] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12727–12731. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>.

- [35] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Thermoelectric Figure of Merit of a One-Dimensional Conductor, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 16631–16634. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16631>.
- [36] L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus, Experimental Study of the Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Physical Review B* 53 (1996) 10493–10496. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10493>.
- [37] X. Zhang, Y. Zhang, L. Wu, A. Tsuruta, M. Mikami, H.J. Cho, H. Ohta,  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$ : A Thermoelectric Oxide Showing a Reliable  $ZT$  of  $\sim 0.55$  at 600 °C in Air, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 33355–33360. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c08555>.
- [38] N.-W. Park, W.-Y. Lee, Y.-S. Yoon, G.-S. Kim, Y.-G. Yoon, S.-K. Lee, Achieving Out-of-Plane Thermoelectric Figure of Merit  $ZT = 1.44$  in a p-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Superlattice Film with Low Interfacial Resistance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 38247–38254. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11042>.
- [39] M. Scheele, N. Oeschler, I. Veremchuk, K.-G. Reinsberg, A.-M. Kreuziger, A. Kornowski, J. Broekaert, C. Klinke, H. Weller,  $ZT$  Enhancement in Solution-Grown  $\text{Sb}_{(2-x)}\text{Bi}_x\text{Te}_3$  Nanoplatelets, *ACS Nano* 4 (2010) 4283–4291. <https://doi.org/10.1021/nn1008963>.
- [40] X.-L. Shi, J. Zou, Z.-G. Chen, Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices, *Chem. Rev.* 120 (2020) 7399–7515. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>.
- [41] C. Kim, D.H. Kim, H. Kim, J.S. Chung, Significant Enhancement in the Thermoelectric Performance of a Bismuth Telluride Nanocompound through Brief Fabrication Procedures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2949–2954. <https://doi.org/10.1021/am3002764>.

- [42] T. Zhu, Z. Xu, J. He, J. Shen, S. Zhu, L. Hu, T.M. Tritt, X. Zhao, Hot Deformation Induced Bulk Nanostructuring of Unidirectionally Grown p-type (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thermoelectric Materials, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 11589. <https://doi.org/10.1039/c3ta12764h>.

## 第 2 章

$\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の合成

## 2.1 はじめに

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電変換材料は、エネルギー問題や環境問題に対する解決策の 1 つとして、過去数十年にわたって研究されてきた[1-3]。中でも、ビスマス・アンチモン・テルル ( $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ) 合金は、 $100^\circ\text{C}$ 以下の低温領域において比較的高い  $ZT$ を示すとして、最も広く使用されている p 型熱電変換材料である[1-3]。近年では熱電性能の向上を目指し、結晶サイズの微細化[4,5]、転位[6-8]や格子歪みの導入[7-9]、ナノ粒子との複合化[8,10-12]など、フォノンエンジニアリングに基づいてナノ構造化材料（ナノバルク材料）が設計されており、その作製方法は数多く報告されている。従来、 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ナノバルク材料は熔融法などによりバルク材料を作製したのち、ボールミル法などで粉砕し、焼結により再度バルク化することで作製されている[13-15]。しかしながらこれらのプロセスでは、 $1200\text{ K}$ 以上もの高温でアニールする必要があることや、材料を機械的に粉砕することで粉末を形成していることから、得られるバルク材料の結晶サイズは数マイクロメートルにもなり、ナノメートルスケールで微細化した材料の形成は困難である。そこで近年では、ナノメートルスケールの粉末試料を直接合成可能である、化学合成プロセスが報告されている[16]。マイクロ波法[17,18]、水熱法[19]、還流法[20-24]、電気化学的析出法[25,26]などの化学合成法では、金属イオンを還元することで原子レベルから直接微細な結晶を合成しており、それらを焼結することでフォノンの散乱ノードとして働く構造欠陥を結晶内に導入したナノバルク材料を得ている。一般に化学合成プロセスでは微細な結晶を作製するために、錯化剤や保護試薬（有機分子やポリマー）などの添加剤が用いられる。しかしながら、これらの添加剤は微粒子表面に吸着しており、最終的に得られるナノバルク材料中にも残存するため、電気的特性（キャリア移動度、電気伝導度、ゼーベック係数など）が低減する要因となっている[20,27,28]。したがって、これらの制約を克服し、高い電気伝導性と低い熱伝導性を併せ持つ高性能バルク熱電変換材料を作製するためには、配位子フリーでの微細なナノ結晶の形成とその組成の制御を可能にする合成戦略を開発する必要がある。

これらの課題に対して本研究では、カチオン性金属イオンとアニオン性金属イオン間で生じる電荷補償反応に着目し、結晶サイズを数ナノメートルからサブマイクロメ

ートルスケールで制御可能な高純度の $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶合成法の開発を行った。本章では、反応性カチオン ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ ) と反応性アニオン ( $\text{Te}^{2-}$ ) の化学量論的反応に基づく化学合成プロセスを利用した、単相 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の液相合成法を提案する。さらに、Bi: Sb比の制御ならびに様々な温度でのアニールによる粒径および形態の制御についても検討した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の合成

試料の酸化を防止するため、 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ 粉末の合成はシュレンクラインならびにグローブボックスを使用して不活性Ar雰囲気下で行った。硝酸ビスマス（富士フィルム和光純薬株式会社、99.5 %）および酒石酸アンチモンカリウム（富士フィルム和光純薬株式会社、99.5 %）を、異なる Bi/Sb 比（Bi/Sb = 0.5/1.5、0.4/1.6、0.3/1.7;  $\text{Bi}^{3+}$ と $\text{Sb}^{3+}$ の合計量は36.3 mmol）でセパラブルフラスコに入れ、Arガスで満たした。脱気酢酸（富士フィルム和光純薬株式会社、99.7%）（510 mL）をこれらのフラスコに注入したのち5 min攪拌し、さらに1.19 Lの脱気水を注入した。Arガスをバブリングしながら攪拌することにより、硝酸ビスマスおよび酒石酸アンチモンカリウムを溶解させた（溶液A）。次に、金属Te粉末（高純度化学研究所、99.999%）（54.4 mmol）と水素化ホウ素ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社、95.0 %）（218 mmol）をグローブボックス内で丸底フラスコに入れた。氷で冷却した脱気水（200 mL）をAr下で丸底フラスコに注入し、攪拌しながら2 h反応させた。最初に溶液の色は深赤色に変化し、次いで無色になり、その後白色の沈殿物が生じた。2 hの反応の後、200 mLの脱気水を丸底フラスコに注入し、30 min攪拌することで白色の沈殿を溶解させた（溶液B）。溶液BをAr下で激しく攪拌しながら溶液Aに圧送し、5 min攪拌した。得られた黒色粉末をデカンテーション法により多量の脱気水で洗浄した後、脱気水を脱気エタノールに置換した。黒色粉末をArガスフローならびに超音波処理下で乾燥させた。次いでAr雰囲気下で1-プロパノール50 mLをフラスコに注入し、マントルヒーターにて加熱し、激しく攪拌しながら10 h還流したのち、

25°Cまで冷却した。最後に、アニールした粉末をデカンテーションにより脱気したエタノールで洗浄し、Arガスをフローしながら超音波を照射し乾燥させ、熱電バルク材料としての前駆体を得た。

### 2.2.2 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> ナノ結晶の粒径および形態制御

得られたBi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub>黒色粉末試料 12 gをグローブボックス内でフラスコに入れた。50 mLのアルコール（1-プロパノール、1-オクタノール、およびテトラエチレングリコール）をAr下でフラスコに注入し、マントルヒーターにて還流し、アニールを行った。その後室温まで自然冷却させた。最後に、アニールしたサンプルを脱気エタノールでデカンテーションによって洗浄し、Arガスフロー下で超音波を照射しながら乾燥させた。

### 2.2.3 Bi<sub>2.0-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3.0</sub> (x = 1.5, 1.6, 1.7) ナノ結晶の粒径および形態評価

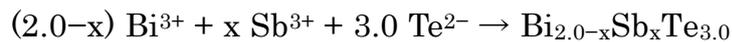
粉末 X 線回折パターン解析（XRD、RINT-2200 Ultima IV、リガク、Cu-K $\alpha$ 、40 kV、10 ~ 90°）により得られたナノ結晶の相を同定した。透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1400、日本電子、120 kV）および走査型電子顕微鏡（SEM、JSM-7001FA、日本電子、15 kV）を用いて、ナノ結晶の形態を観察した。また、誘導結合プラズマ分析（ICP、SPS7700、セイコーインスツル）により、ナノ結晶の化学組成と金属含有量を評価した。最後に、得られたナノ結晶の化学状態をX線光電子分光法（XPS、JPS-9010MC、日本電子、Mg-K $\alpha$ ）を使用して評価した。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 合成プロセス

Bi<sub>2.0-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3.0</sub> (x = 1.5, 1.6, 1.7) ナノ結晶合成の概略図をスキーム 1 に示す。本合成プロセスは、溶液相中のカチオンとアニオン間の電荷補償に基づいている。酸性条件下で硝酸ビスマスと酒石酸アンチモンカリウムを混合することで、錯体や有機配位子を添加することなく、Bi<sup>3+</sup>とSb<sup>3+</sup>の両方を含む溶液が安定して得られた（溶液

A)。Te粉末と水素化ホウ素ナトリウムの反応によって生成された-2価のTeイオンを含む溶液（溶液B）を溶液Aに圧送することにより、Bi-Sb-Teナノ結晶（黒色の沈殿物）を得た。Bi<sub>2.0-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3.0</sub>結晶を形成する化学反応は次のように表すことができる。



スキーム 1. 電荷補償反応を基調とした Bi<sub>2.0-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3.0</sub> (x = 1.5、1.6、1.7) ナノ結晶の合成プロセスを示す模式図

従来の化学還元法では反応に数時間以上要するのに対し[19-24]、本反応系では、-2価のTeアニオンを含む溶液と、+3価のBi、Sbカチオンを含む溶液が混合した瞬間に反応が進行し、黒色の粉末試料が逐次的に形成した。本反応過程を図2-1に横軸に反応座標、縦軸にポテンシャルエネルギーとして図示した。従来の化学還元法ではBi<sup>3+</sup>、Sb<sup>3+</sup>、Te<sup>4+</sup>を同時に還元し、中間体である各金属原子を経てナノ結晶が形成さ

れるのに対し、本研究の  $\text{Te}^{2-}$  と  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  を反応させる電荷補償反応では、 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  分子が中間体となりナノ結晶が形成すると考えられる。これにより、中間体形成のポテンシャル勾配が小さくなり、非常に速い反応速度が達成されたと考えられる。したがって、本反応の律速を核形成反応とすることが可能となり、有機配位子を用いずとも速度論的に微細ナノ結晶の形成が可能になると考えられる。

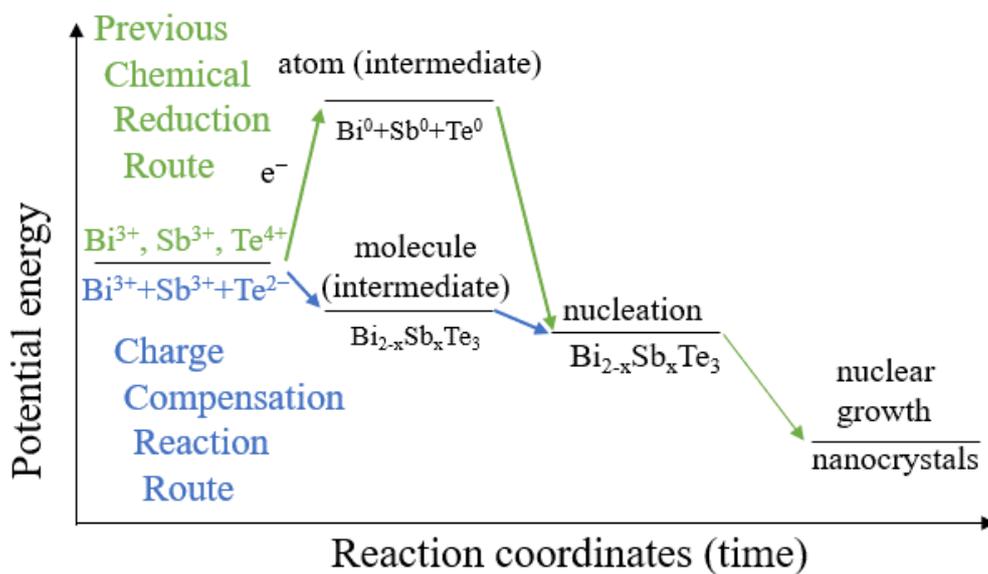


図 2-1. 反応過程の模式図；従来の化学還元法（緑）、電荷補償反応（青）、（横軸：反応座標、縦軸：ポテンシャルエネルギー）

### 2.3.2 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の組成ならびに形態評価

得られた試料（黒色の沈殿物）は空気中で不安定なため、還元性有機溶媒（1-プロパノール）中で低温アニールすることで結晶性を向上させ、熱電バルク材料としての前駆体を得た。合成した  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) 前駆体を5%王水に溶解させ、ICPにより、各前駆体の組成を評価したところ、その組成は合成溶液中の  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  および  $\text{Te}^{2-}$  の初期濃度比とほぼ一致していた。さらに、溶解させた前駆体量から

見積もられるBiイオン、Sbイオンおよび、Teイオン量と、ICP測定結果から算出したBiイオン、Sbイオンおよび、Teイオン量がほぼ一致しており、得られた前駆体の純度も高いことが明らかとなった（金属含量99.5～100%）（表2-1）。本合成プロセスは電荷補償に基づいているため、溶液中のBi<sup>3+</sup>とSb<sup>3+</sup>の比を制御することによりBiおよびSbの含有量の制御が可能であったと考えられる。1.2節で述べたようにZTを向上させるためには熱電変換材料のキャリア濃度を適切に制御することが重要である[29]。Bi<sub>2.0-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3.0</sub>のキャリア濃度はSbとBi比により制御可能であり、本合成法はBi<sub>2.0-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3.0</sub>においてキャリア濃度の最適化が可能であることが示唆された。

表 2-1. Bi<sub>2.0-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3.0</sub> (x = 1.5, 1.6, 1.7) 前駆体のテルルを基準点とした組成と金属含有率

	<b>Bi<sub>0.30</sub>Sb<sub>1.70</sub>Te<sub>3.00</sub></b>	<b>Bi<sub>0.40</sub>Sb<sub>1.60</sub>Te<sub>3.00</sub></b>	<b>Bi<sub>0.50</sub>Sb<sub>1.50</sub>Te<sub>3.00</sub></b>
Mixing ratio of ions Bi <sup>3+</sup> : Sb <sup>3+</sup> : Te <sup>2-</sup>	<b>0.30 : 1.70 : 3.00</b>	<b>0.40 : 1.60 : 3.00</b>	<b>0.50 : 1.50 : 3.00</b>
Chemical composition of nanocrystals	<b>0.29 : 1.76 : 3.00</b>	<b>0.38 : 1.59 : 3.00</b>	<b>0.49 : 1.51 : 3.00</b>
Metal content of nanocrystals	<b>100%</b>	<b>99.7%</b>	<b>99.5%</b>

各組成の前駆体の格子構造をXRDにて評価したところ、すべての結晶において空間群 $R\bar{3}m$  (ICDD 01-072-1886) の単相菱面体格子構造を有していることが明らかとなった（図2-2a）。各ナノ結晶の回折ピークは結晶サイズが小さいことに起因してブロードであったが、酸化物相および不純物相に関連するピークは観察されなかった。また、Sb含有量の増加に伴い(015)面由来のピークが徐々に高角側にシフトしており（図2-2b）、各前駆体の格子定数（a, c）と単位格子体積は、Sb含有量が減少するにつれて増加していることを確認した（表2-2）。これはSbの原子半径（1.45 Å）がBiの原子半径（1.60 Å）より小さいことに起因すると考えられる[15]。

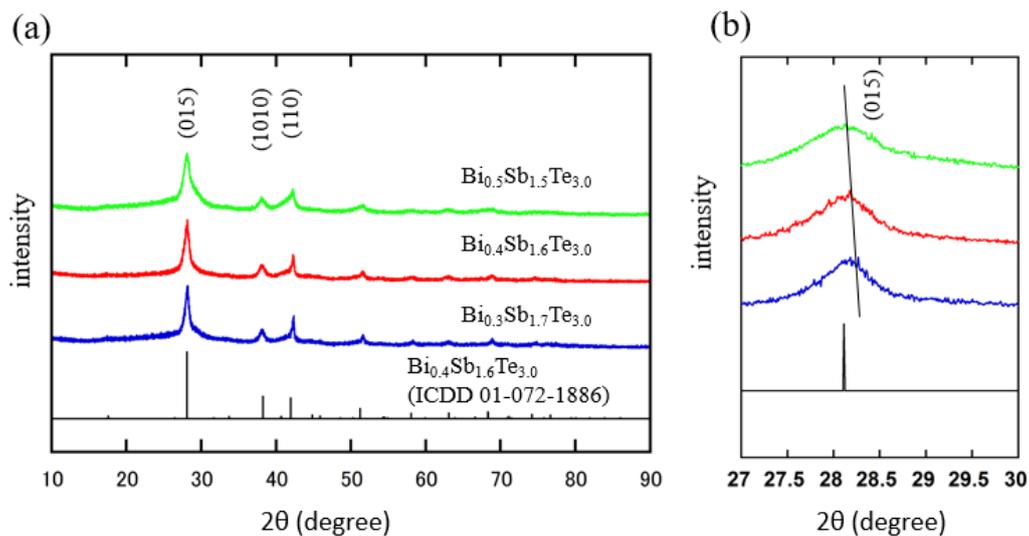


図 2-2.  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) 前駆体の粉末 XRD パターン (a)  $2\theta$  範囲  $10\text{-}90^\circ$ 、(b)  $27\text{-}30^\circ$ ;  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$  (緑線)、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  (赤線)、 $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_{3.0}$  (青線)、菱面体晶  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  (ICDD 01-072-1886、黒線)

表 2-2.  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  前駆体 ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) の格子定数と単位格子体積

	lattice constant (a, b) (Å)	lattice constant (c) (Å)	unit cell volume (Å <sup>3</sup> )
$\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_{3.0}$	4.286	30.456	484.45
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$	4.293	30.457	486.20
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$	4.302	30.471	488.35

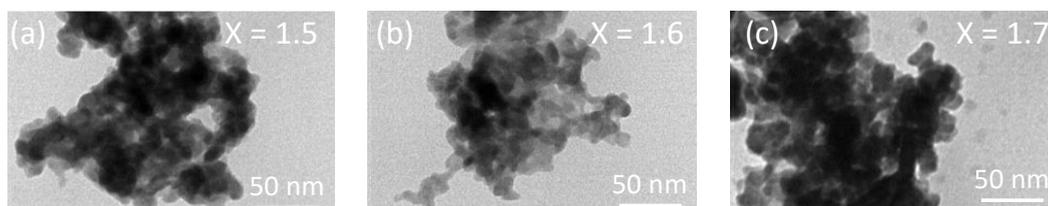


図 2-3.  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) 前駆体の明視野 TEM 像 : (a)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$ 、(b)  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 、(c)  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_{3.0}$

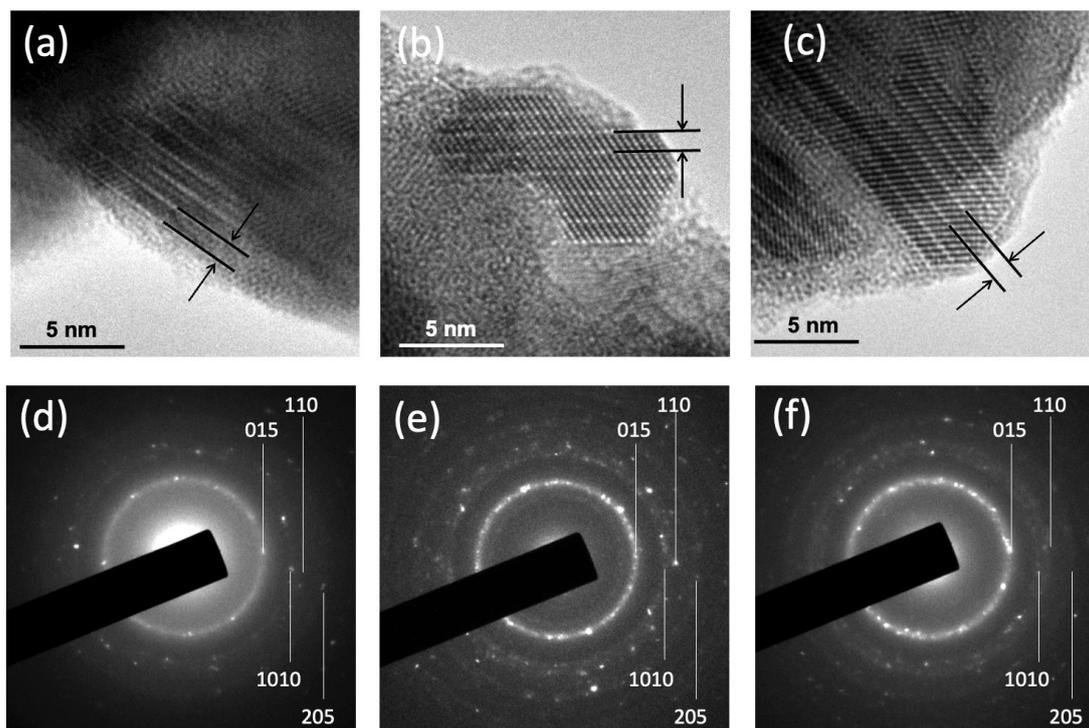


図 2-4. 前駆体の高分解能 TEM (HR-TEM) 像 (a)  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_{3.0}$ 、(b)  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 、(c)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$ 。(d-f) (a-c) の選択電子回折 (SAED) パターン

続いて、TEM観察結果より、各組成の前駆体の平均粒径はそれぞれ  $8.1 \pm 2.0$ 、 $10 \pm 2.9$ 、ならびに  $10 \pm 2.7$  nmであることが明らかとなった (図2-3a-c)。前駆体はほぼ球形で凝集体を形成しており、従来の化学的方法により合成された  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  の板状構造とは異なっていた[30,31]。非板状の微細ナノ結晶の形成は、本合成プロセスの反応速度が極めて高いことに加え、低温でアニールを行ったことにより、結晶成長が抑制されたことに起因すると考えられる。高分解能TEM (HR-TEM) にてさらに詳細に結晶構造を評価したところ約1.0 nmの格子間隔が観察され、これは  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  の (003) 面の格子間隔と一致していた (図2-4a-c)。また、制限視野電子回折 (SAED) パターンはXRDパターンとよく一致しており、単相  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  が形成されていることを示していた (図2-4d-e)。

SEM-EDS元素マッピングにより各組成比の前駆体におけるBi、Sb、およびTe原子の分布評価したところ、Bi、Sb、Teの各元素は、それぞれの前駆体全体に均一に存在していることがわかった（図2-5a-c）。

以上の結果から本プロセスを用いることで直径10 nm以下の高純度 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ナノ結晶の合成が可能であることが明らかとなった。

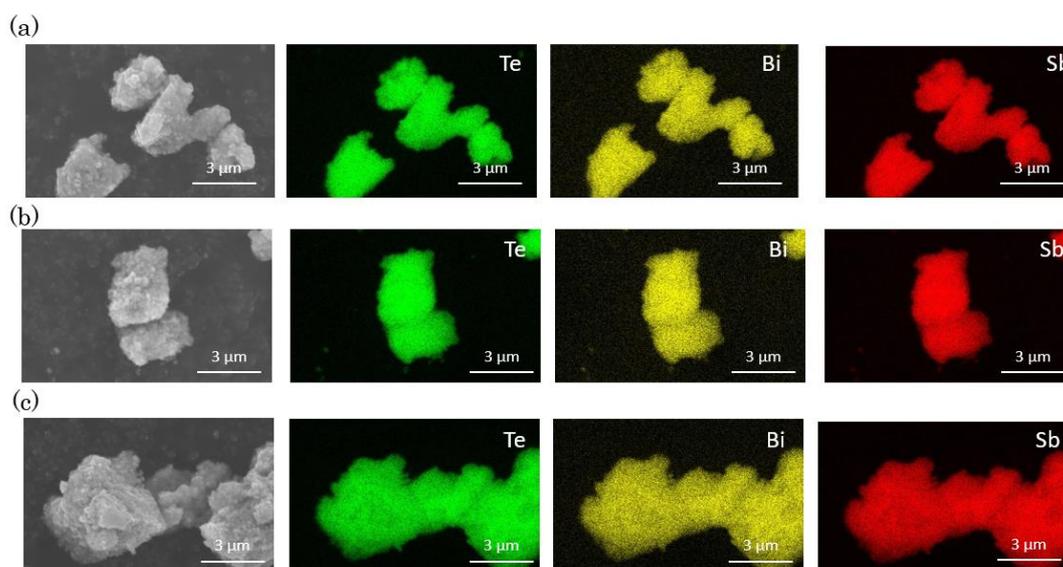


図 2-5.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  前駆体の Bi、Sb、Te の EDS マッピングデータ。(a)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$  (b)  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  (c)  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_{3.0}$

### 2.3.3 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の粒径および形態に対するアニール温度の影響

前駆体から作製されたバルク材料の構造は前駆体のサイズと形態に影響を受け、第1章で述べたようにバルク材料の構造は電気輸送特性と熱輸送特性に影響を与えることが知られている[5,32]。したがって、 $ZT$ の向上に向け前駆体のサイズや形態を制御することは非常に重要である。本節では、広く研究されている材料である $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ [33]を対象に、前駆体のサイズおよび形態に対するアニール温度の影響について述べる。図2-6a-fは、371、468、および587 Kでアニールした前駆体のSEM

およびTEM像を示している。468、587 Kでは371 Kでみられなかった六角形のナノプレートが観察され、アニール温度の上昇とともに粒子サイズも肥大化した。これはオストワルド熟成によるものと考えられる[20]。また、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ の結晶構造は菱面体格子構造をとるため、六角形のプレート状に結晶成長したと考えられる。異なる温度でアニールした $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 前駆体の結晶構造をXRDにて評価したところ、すべての試料において $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ （空間群 $R\bar{3}m$ ; ICDD 01-072-1886）に一致するピークのみが観察された（図2-7）。また、アニール温度の増加とともにピークがシャープになっており、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 前駆体の結晶化度がアニール温度の上昇とともに増加していることを示している。

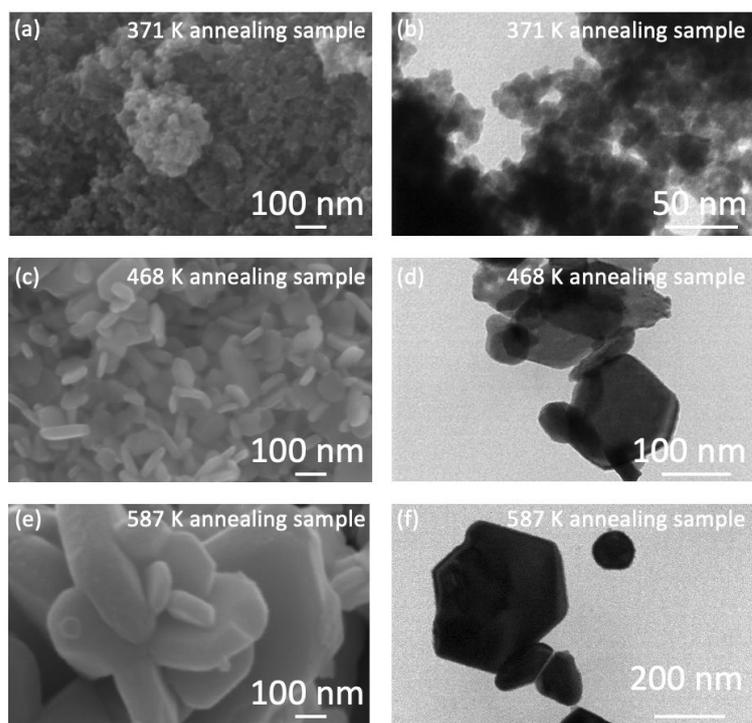


図 2-6. 異なる温度でアニールした  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  前駆体の構造特性 (a, c, e) アニールしたナノ結晶の SEM 像 : (a) 587 K, (c) 468 K, (e) 371 K (b, d, f) アニールしたナノ結晶の明視野 TEM 像 : (b) 587 K, (d) 468 K, (f) 371 K

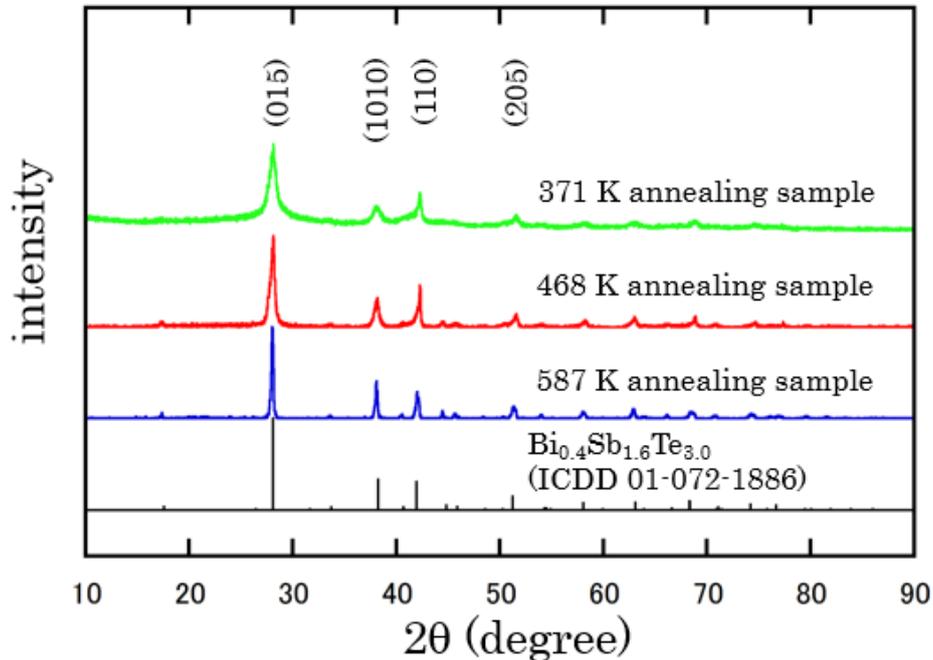


図 2-7. 異なる温度でアニールした  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  ナノ結晶の XRD パターン；  
371 K（緑線）、468 K（赤線）、587 K（青線）、菱面体晶  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$   
(ICDD 01-072-1886、黒線)

371、468、および578 Kでアニールした $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 前駆体のTe 3d、Bi 4f、およびSb 3d領域のXPSスペクトルを図2-8に示す。すべての元素の結合エネルギーは、過去に報告された $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 中の Te、Bi、および Sb原子の値[34]とよく一致していた。全ての試料のSbのスペクトルの高結合エネルギー側においてみられるショルダーは、酸化物が形成している可能性を示唆するものであるが、これらのショルダーの強度はArでエッチングすることで減少し、さらにXRD パターンでBi-Sb-Te酸化物が検出されていないことから、XPS測定の前駆体準備中の空気暴露によりナノ結晶表面のみが酸化したと考えられる。

本プロセスは高純度 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ 合金のナノ結晶を合成可能であり、さらにアニールにより結晶のサイズと結晶性を制御可能なことから、高性能ナノ構造のバルク熱

電変換材料の前駆体を構築するうえで非常に有用であると考えられる。今後、前駆体の粒子サイズや結晶性が最終的に得られるバルク材料の物性に与える影響について検討し、アニール条件の最適化をする必要がある。

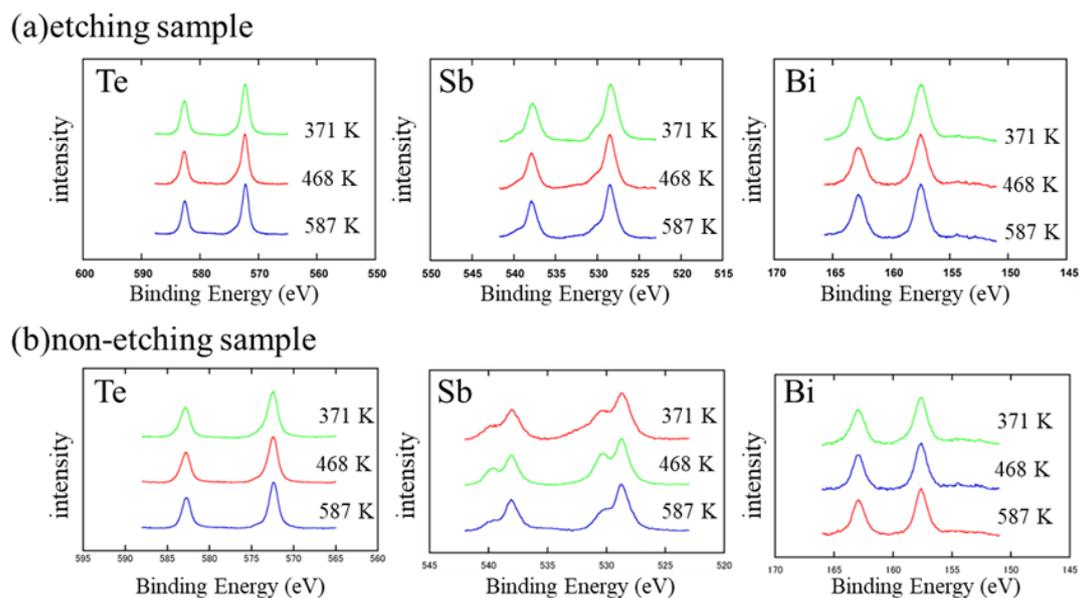


図 2-8. 異なる温度でアニールした  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  ナノ結晶 XPS スペクトル (a) Ar エッチング処理サンプル；電圧：500 V エッチングレート：50% 時間：60 sec. (b) エッチング未処理サンプル

## 2.4 まとめ

本章では、単相  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ( $x = 1.5, 1.6, 1.7$ ) ナノ結晶の合成、ならびにそのサイズと形態の制御について評価し、以下の結論を得た。

- 1) +3価のBiイオンおよびSbイオンと-2価のテルルイオンを電荷補償に基づいて反応させることにより、 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ナノ結晶の合成が可能である。
- 2) 電荷補償を利用した本プロセスは反応速度が非常に速いと考えられ、室温下にて有機添加剤を用いずに平均粒径が10 nm以下の $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ナノ結晶の合成が

可能であり、不純物の混入を抑制できる。

- 3) 合成溶液中の $\text{Bi}^{3+}$ と $\text{Sb}^{3+}$ の比を調製することで、 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の化学組成の制御が可能である。
- 4) アニール温度の制御により、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶のサイズと形態をナノメートルスケールからサブマイクロメートルスケールまで制御可能である。

本研究では、+3価のBiイオンおよびSbイオン溶液と-2価のテルルイオン溶液を個別に調製し、それらを電荷補償に基づいて反応させるという極めてシンプルなアプローチにより、高純度に直径10 nm以下の $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の形成が可能であることを明らかとした。本手法は、さまざまなカチオンを含む水溶液に適用できるため、PdTe[35]、SnTe[36]、AgBiSe[37]などの他のカルコゲナイド材料にも適用可能であると期待でき、前駆体のサイズや形態、ならびに結晶性を容易に制御可能であることから、高性能熱電変換材料形成に向けたアプローチとして非常に有用である。

## 2.5 参考文献

- [1] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao, Compromise and Synergy in High - Efficiency Thermoelectric Materials, *Advanced Materials* 29 (2017) 1605884–1605909. <https://doi.org/10.1002/adma.201605884>.
- [2] B. Cai, H.-L. Zhuang, J. Pei, B. Su, J.-W. Li, H. Hu, Y. Jiang, J.-F. Li, Spark Plasma Sintered Bi-Sb-Te Alloys Derived from Ingot Scrap: Maximizing Thermoelectric Performance by Tailoring Their Composition and Optimizing Sintering Tme, *Nano Energy* 85 (2021) 106040–106048. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106040>.
- [3] M. Channegowda, R. Mulla, Y. Nagaraj, S. Lokesh, S. Nayak, S. Mudhulu, C.K. Rastogi, C.W. Dunnill, H.K. Rajan, A. Khosla, Comprehensive Insights into Synthesis, Structural Features, and Thermoelectric Properties of High-Performance Inorganic Chalcogenide Nanomaterials for Conversion of Waste Heat to Electricity, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 7913–7943. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01353>.
- [4] C. Fu, H. Wu, Y. Liu, J. He, X. Zhao, T. Zhu, Enhancing the Figure of Merit of Heavy - Band Thermoelectric Materials Through Hierarchical Phonon Scattering, *Advanced Science* 3 (2016) 1600035–1600041. <https://doi.org/10.1002/advs.201600035>.
- [5] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science* 320 (2008) 634–638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>.

- [6] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, G.J. Snyder, S.W. Kim, Dense Dislocation Arrays Embedded in Grain Boundaries for High-Performance Bulk Thermoelectrics, *Science* 348 (2015) 109–113.
- [7] C. Xiong, F. Shi, H. Wang, J. Cai, S. Zhao, X. Tan, H. Hu, G. Liu, J.G. Noudem, J. Jiang, Achieving High Thermoelectric Performance of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  Sintered Materials by Hot-Stacked Deformation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 15429–15436. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02417>.
- [8] Q. Zhang, G. Wu, Z. Guo, P. Sun, R. Wang, L. Chen, X. Wang, X. Tan, H. Hu, B. Yu, J.G. Noudem, G. Liu, J. Jiang, Enhanced Thermoelectric and Mechanical Performances in Sintered  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ – $\text{AgSbSe}_2$  Composite, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 24937–24944. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05525>.
- [9] S. Grasso, N. Tsujii, Q. Jiang, J. Khaliq, S. Maruyama, M. Miranda, K. Simpson, T. Mori, M.J. Reece, Ultra Low Thermal Conductivity of Disordered Layered P-Type Bismuth Telluride, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 2362–2367. <https://doi.org/10.1039/c3tc30152d>.
- [10] Y.C. Dou, X.Y. Qin, D. Li, Y.Y. Li, H.X. Xin, J. Zhang, Y.F. Liu, C.J. Song, L. Wang, Enhanced Thermoelectric Performance of BiSbTe-based Composites Incorporated with Amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Nanoparticles, *RSC Adv.* 5 (2015) 34251–34256. <https://doi.org/10.1039/C5RA04428F>.
- [11] B. Cai, H.-L. Zhuang, Q. Cao, H. Hu, J. Dong, Asfandiyar, J.-F. Li, Practical High-Performance  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ -Based Thermoelectric Nanocomposites Fabricated by Nanoparticle Mixing and Scrap Recycling, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 16426–16435. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01014>.

- [12] Y. Xiao, J. Yang, Q. Jiang, L. Fu, Y. Luo, D. Zhang, Z. Zhou, Synergistic Tuning of Carrier and Phonon Scattering for High Performance of N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  Thermoelectric Material, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22332–22338. <https://doi.org/10.1039/C5TA06107E>.
- [13] R. Zhai, Y. Wu, T.-J. Zhu, X.-B. Zhao, Tunable Optimum Temperature Range of High-Performance Zone Melted Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions, *Crystal Growth & Design* 18 (2018) 4646–4652. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00605>.
- [14] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt, Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-Spun  $\text{BiSbTe}$  Alloys, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 102111–102114. <https://doi.org/10.1063/1.3097026>.
- [15] Y. Zhou, F. Meng, J. He, A. Benton, L. Hu, F. Liu, J. Li, C. Zhang, W. Ao, H. Xie,  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ : A Promising Alternative to Mainstream Thermoelectric Material  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  near Room Temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 31619–31627. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07566>.
- [16] C. Kim, C.E. Kim, J.Y. Baek, D.H. Kim, J.T. Kim, J.H. Ahn, D.H. Lopez, T. Kim, H. Kim, New Chemical Reaction Process of a  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  Nanomaterial for Feasible Optimization in Transport Properties Resulting in Predominant N-Type Thermoelectric Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 5623–5633. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00933>.
- [17] B. Zhou, Y. Zhao, L. Pu, J.-J. Zhu, Microwave-Assisted Synthesis of Nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.010>.
- [18] H. Batili, B. Hamawandi, A.B. Ergül, M.S. Toprak, On the Electrophoretic Deposition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Nanoparticles Through Electrolyte Optimization and Substrate Design, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 649 (2022) 129537–129343. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129537>.

- [19] X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, T.J. Zhu, J.P. Tu, X.B. Zhang, Bismuth Telluride Nanotubes and the Effects on the Thermoelectric Properties of Nanotube-Containing Nanocomposites, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 062111–062114. <https://doi.org/10.1063/1.1863440>.
- [20] V. Stavila, D.B. Robinson, M.A. Hekmaty, R. Nishimoto, D.L. Medlin, S. Zhu, T.M. Tritt, P.A. Sharma, Wet-Chemical Synthesis and Consolidation of Stoichiometric Bismuth Telluride Nanoparticles for Improving the Thermoelectric Figure-of-Merit, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 6678–6686. <https://doi.org/10.1021/am401444w>.
- [21] J.S. Son, M.K. Choi, M.-K. Han, K. Park, J.-Y. Kim, S.J. Lim, M. Oh, Y. Kuk, C. Park, S.-J. Kim, T. Hyeon, N-Type Nanostructured Thermoelectric Materials Prepared from Chemically Synthesized Ultrathin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Nanoplates, *Nano Lett.* 12 (2012) 640–647. <https://doi.org/10.1021/nl203389x>.
- [22] Y. Zhao, J.S. Dyck, B.M. Hernandez, C. Burda, Enhancing Thermoelectric Performance of Ternary Nanocrystals through Adjusting Carrier Concentration, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 4982–4983. <https://doi.org/10.1021/ja100020m>.
- [23] Y.Q. Cao, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.B. Zhang, J.P. Tu, Syntheses and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Bulk Nanocomposites with Laminated Nanostructure, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 143106–143109. <https://doi.org/10.1063/1.2900960>.
- [24] R.-P. Li, S.-Y. Lu, Y.-J. Lin, C.-Y. Chen, Direct Observation of the Epitaxial Growth of Bismuth Telluride Topological Insulators from One-Dimensional Heterostructured Nanowires, *Nanomaterials* 12 (2022) 2236–2246. <https://doi.org/10.3390/nano12132236>.

- [25] J. Kuleshova, E. Koukharenko, X. Li, N. Frety, I.S. Nandhakumar, J. Tudor, S.P. Beeby, N.M. White, Optimization of the Electrodeposition Process of High-Performance Bismuth Antimony Telluride Compounds for Thermoelectric Applications, *Langmuir* 26 (2010) 16980–16985. <https://doi.org/10.1021/la101952y>.
- [26] E.J. Menke, M.A. Brown, Q. Li, J.C. Hemminger, R.M. Penner, Bismuth Telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) Nanowires: Synthesis by Cyclic Electrodeposition/Stripping, Thinning by Electrooxidation, and Electrical Power Generation, *Langmuir* 22 (2006) 10564–10574. <https://doi.org/10.1021/la061275g>.
- [27] Y. Zhao, J.S. Dyck, B.M. Hernandez, C. Burda, Improving Thermoelectric Properties of Chemically Synthesized  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Based Nanocrystals by Annealing, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11607–11613. <https://doi.org/10.1021/jp102816x>.
- [28] C. Kim, D.H. Kim, H. Kim, J.S. Chung, Significant Enhancement in the Thermoelectric Performance of a Bismuth Telluride Nanocompound through Brief Fabrication Procedures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2949–2954. <https://doi.org/10.1021/am3002764>.
- [29] L.-P. Hu, T.-J. Zhu, Y.-G. Wang, H.-H. Xie, Z.-J. Xu, X.-B. Zhao, Shifting Up the Optimum Figure of Merit of P-Type Bismuth Telluride-Based Thermoelectric Materials for Power Generation by Suppressing Intrinsic Conduction, *NPG Asia Mater* 6 (2014) 88–95. <https://doi.org/10.1038/am.2013.86>.
- [30] R.J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, A New Class of Doped Nanobulk High-Figure-of-Merit Thermoelectrics by Scalable Bottom-Up Assembly, *Nature Mater* 11 (2012) 233–240. <https://doi.org/10.1038/nmat3213>.

- [31] S. Ganguly, C. Zhou, D. Morelli, J. Sakamoto, S.L. Brock, Synthesis and Characterization of Telluride Aerogels: Effect of Gelation on Thermoelectric Performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  Nanostructures, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 17431–17439. <https://doi.org/10.1021/jp3055608>.
- [32] P. Dharmiah, H.-S. Kim, C.-H. Lee, S.-J. Hong, Influence of Powder Size on Thermoelectric Properties of P-Type 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 75% $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Alloys Fabricated Using Gas-Atomization and Spark-Plasma Sintering, *Journal of Alloys and Compounds* 686 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.340>.
- [33] L. Han, S.H. Spangsdorf, N.V. Nong, L.T. Hung, Y.B. Zhang, H.N. Pham, Y.Z. Chen, A. Roch, L. Stepien, N. Pryds, Effects of Spark Plasma Sintering Conditions on the Anisotropic Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride, *RSC Adv.* 6 (2016) 59565–59573. <https://doi.org/10.1039/C6RA06688G>.
- [34] Y. Zhao, C. Burda, Chemical Synthesis of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Nanocrystals and Their Surface Oxidation Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1259–1263. <https://doi.org/10.1021/am900148d>.
- [35] J. Martin, G.S. Nolas, W. Zhang, L. Chen, PbTe Nanocomposites Synthesized from PbTe Nanocrystals, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 222112–222115. <https://doi.org/10.1063/1.2745218>.
- [36] Z. Li, Y. Chen, J.-F. Li, H. Chen, L. Wang, S. Zheng, G. Lu, Synthesizing SnTe Nanocrystals Leading to Thermoelectric Performance Enhancement via an Ultra-fast Microwave Hydrothermal Method, *Nano Energy* 28 (2016) 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.008>.
- [37] L. Pan, D. Bérardan, N. Dragoë, High Thermoelectric Properties of N-Type  $\text{AgBiSe}_2$ , *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4914–4917. <https://doi.org/10.1021/ja312474n>.

# 第3章

**Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub>** ナノ構造化バルク材料の作製と  
物性評価

### 3.1 はじめに

これまでにカルコゲナイド[1-3]、金属酸化物[4,5]、ハーフホイスラー[6]、スクッテルダイト[7]など、さまざまな熱電変換材料が報告されている。その中でも、カルコゲナイドの一種である Bi-Te 系材料は、商業的に熱電変換材料として使用されており大きな注目を集めている[1]。市販されている Bi-Te 系熱電変換材料の  $ZT$  は約 1.0 である。一般的に熱電変換材料は  $ZT$  の値が 1.0 以上で実用化が可能とされているが[2]、式 1.1 より、最適動作温度における  $ZT = 1.0$  の Bi-Te 系熱電変換材料の熱電変換効率は 4%程度であり、あまり普及には至っていない。さらに、この値 ( $ZT=1.0$ ) は 70 年以上変化しておらず、高性能なバルクの Bi-Te 系材料の開発は、広範囲な産業への応用・普及において非常に重要なものとなっている。1.2.5 節で述べたように近年では、高性能熱電変換材料の開発に向けて材料の格子熱伝導率の低減が試みられており、フォノンエンジニアリングに基づいて、多くのナノ構造化熱電変換材料の合成手法が開発されている[8-10]。ナノ構造化 Bi-Te 系合金は、高エネルギーボールミリング法[8]、熱間変形法[11]、溶融紡糸法[12]、液相焼結法[9]などの物理的手法により作製されている。最近では、さらなる構造の微細・複雑化を目指し、化学合成法を用いたナノ結晶合成法も報告されている[13,14]。しかしながら、物理的手法では、材料のナノ構造化が困難であり、さまざまな化学添加物を使用している化学合成法では、これら添加物が不純物として焼結材料に取り込まれることによる、電気伝導率の低減が問題となっている[13,14]。

第 2 章において化学添加物を含まない高純度ナノ結晶の合成法について述べてきた。本章では前章で述べた手法を利用して合成した  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  ナノ結晶を用いて、結晶子内部に高密度に転位を有する  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  バルク材料の作製を試みた。また、作製したバルク材料の各物性を評価することにより、性能指数を算出した。

### 3.2 実験手法

#### 3.2.1 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の合成

Ar 雰囲気下にて 7.26 mmol の硝酸ビスマス（富士フィルム和光純薬株式会社、

99.5 %) ならびに 14.52 mmol の酒石酸アンチモンカリウム (富士フィルム和光純薬株式会社、99.5 %) を分取し、510 mL の脱気酢酸 (富士フィルム和光純薬株式会社、99.7 %) を加えた。続いて 1.19 L の脱気水を注入した。この混合物を Ar ガスでバブリングしながら激しく攪拌し、Bi<sup>3+</sup>/Sb<sup>3+</sup>溶液を調製した。グローブボックス内にて別のフラスコに 54.4 mmol の金属 Te 粉末 (高純度化学研究所、99.999 %) と 218 mmol の水素化ホウ素ナトリウム (富士フィルム和光純薬株式会社、95.0 %) を分取し、その後、Ar をフローしながら氷で冷却した脱気水 200 mL を加え、室温で 2 h、激しく攪拌した。2 h 後、得られた白色懸濁液に脱気水 200 mL を注入し、30 min 攪拌して白色沈殿物を溶解させた。得られた無色透明の溶液 (Te<sup>2+</sup>溶液) を Ar ガス下で Bi<sup>3+</sup>/Sb<sup>3+</sup>溶液に圧送した。黒色の沈殿物の形成が瞬時に観察され、その黒色の懸濁液を 5min 攪拌した。この後、得られた沈殿物をデカンテーション法にて大量の脱気水および脱気エタノールで洗浄し、次いで Ar ガスをフローしながら超音波を照射し乾燥させた。乾燥させた黒色粉末をグローブボックス内でフラスコに分取した。次いで Ar 雰囲気下で 1-プロパノール 50 mL をフラスコに注入し、マントルヒーターにて加熱し、激しく攪拌しながら 10 h 還流したのち、25°Cまで冷却した。最後に、アニールした粉末をデカンテーションにより脱気したエタノールで洗浄し、Ar ガスをフローしながら超音波を照射し乾燥させ、熱電バルク材料としての前駆体を得た。

### 3.2.2 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> ナノ構造化バルク材料の作製

Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> のバルク材料 (ペレット) を作製するために、SPS (SPS-211Lx、富士電子工業) を用いて前駆体を焼結した。グローブボックス内にて 11.2 g の前駆体をグラファイトダイに充填し、グラファイトシート (φ15 mm)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク (φ15.1 mm)、グラファイトパンチを用いて両端を封止した。続いて、SPS を用いて、N<sub>2</sub> 環境下、5 K min<sup>-1</sup>、673 K、70 MPa、5 min の条件にて前駆体を焼結した。

### 3.2.3 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> ナノ構造化バルク材料の熱安定性評価

形成したペレットを相対気圧-0.09 MPa の He ガス中にて 100°C 24 h アニールし、物性評価を行った。

### 3.2.4 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> ナノ構造化バルク材料の物性評価

粉末 X 線回折 (XRD、RINT-2200 Ultima IV、リガク、Cu-K $\alpha$ ) により、前駆体およびペレットの結晶構造を評価した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM、JEM-1400、日本電子、120 kV) を用いて前駆体の形態を観察し、走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-7001FA、日本電子、15 kV) と高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM、JEM-2100、日本電子、200 kV) を用いてペレットの微細構造を観察した。さらに、誘導結合プラズマ分析 (ICP、SPS7700、セイコーインスツル) にてペレットの化学組成と金属含有量を評価した。得られたペレット中の各元素の化学状態は、X 線光電子分光法 (XPS、JPS-9010MC、日本電子、Mg-K $\alpha$ ) を用いて分析した。続いて、形成したペレットおよびアニールしたペレットを、圧力軸に平行な方向と垂直な方向に沿って、棒状 (3×3×7 mm) と板状 (7×7×1 mm) に切断した。棒状試料は電気伝導度 ( $\sigma$ ) とゼーベック係数 ( $S$ ) の測定に、板状試料はキャリア濃度、キャリア移動度、熱拡散率の測定に使用した。 $\sigma$  と  $S$  は、ZEM-3 (アルバック理工) を用いて、相対気圧-0.09 MPa の He 雰囲気下で、309 K から 573 K までの温度範囲で同時に測定した。キャリア濃度 (nH) とキャリア移動度 ( $\mu$ H) は、ホール効果測定システム (ResiTest8400、東陽テクニカ) を用いて、293 K から 533 K の範囲で測定した。熱伝導率 ( $\kappa$ ) は、熱拡散率 ( $\alpha$ )、密度 (D)、比熱 ( $C_p$ ) から算出した。熱拡散率はレーザーフラッシュ法 (TC-1200RH、アルバック理工) により求め、比熱は示差走査熱量測定 (DSC、DSC8230、Rigaku) にて測定した熱容量から算出し、密度はアルキメデス法により測定し、6.47 g cm<sup>-3</sup>であることを確認した。

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶の粒径および形態評価

TEM像から前駆体の粒径は $9.6 \pm 2.3$  nmであることがわかった (図3-1a)。前駆体の XRD パターンは $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ の菱面体格子構造と一致し、空間群は $R\bar{3}m$  (ICDD 01-072-1886) であった (図3-1b)。前駆体の粒径を015面のX線回折ピークから Scherrer 方程式を用いて計算したところ、その平均結晶子サイズは9.0 nmであることがわかった。これはTEM観察結果と一致しており、単結晶のナノ粒子が形成されていると考えられる。(無次元形状因子 (0.89)、半値全幅 (FWHM)、X 線波長 ( $0.154 \times 10^{-9}$  m) およびブラッグ回折角の値をScherrer方程式の計算に用いた [15]) 以上の結果より、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 微細ナノ結晶からなる前駆体の合成に成功したと考えられる。

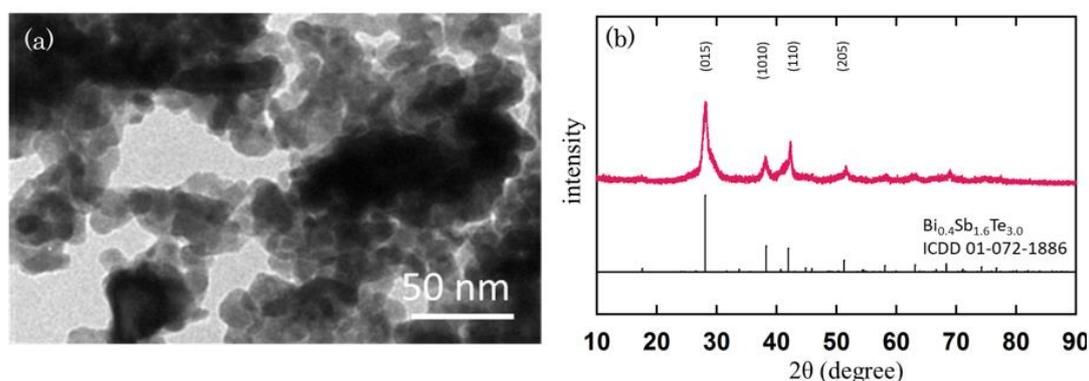


図 3-1. (a)  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  前駆体の TEM 像；スケールバー：50 nm (b)  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  前駆体の粉末 XRD パターン；菱面体晶  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  の XRD パターン (ICDD 01-072-1886、黒線)。

#### 3.3.2 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化バルク材料の結晶構造評価

$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ は板状の結晶を形成することが知られており、面外方向 (板状結晶の

面に対して垂直方向)と比較して面内方向(板状結晶の面に対して平行方向)は電気伝導率、熱伝導率ともに高い値を示すため、ペレットの配向性を調べることは非常に重要である。焼結時の圧力軸に対し、垂直な面内表面と圧力軸に対し平行な面外表面をXRDにて測定し、得られたペレットのX線回折パターンを図3-2に示す。ペレットの面内表面と面外表面から得たX線回折パターン比較したところ、各結晶面由来の回折ピークの強度に変化はみられず、本ペレットは等方的であることが示唆された。全ての回折ピークは空間群 $R\bar{3}m$ (ICDD 01-072-1886)の $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ の菱面体格子構造の回折ピークと一致し、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 単相の形成が示唆された。また、前駆体のXRDピークと比較して、焼結後のペレットのXRDピークはシャープになっており、ペレットの結晶性は $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ結晶と比較して著しく増加していると考えられ、結晶粒が成長したことを示唆している。前駆体とペレットの格子定数と単位格子体積を表3-1に示した。試料の格子定数と単位格子体積は、これまでに報告された $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 合金の格子定数と一致していた[16]。ペレットの化学組成をICP測定によって分析した結果、 $\text{Bi}:\text{Sb}:\text{Te} = 0.4:1.6:3.0$ であることが明らかとなった。

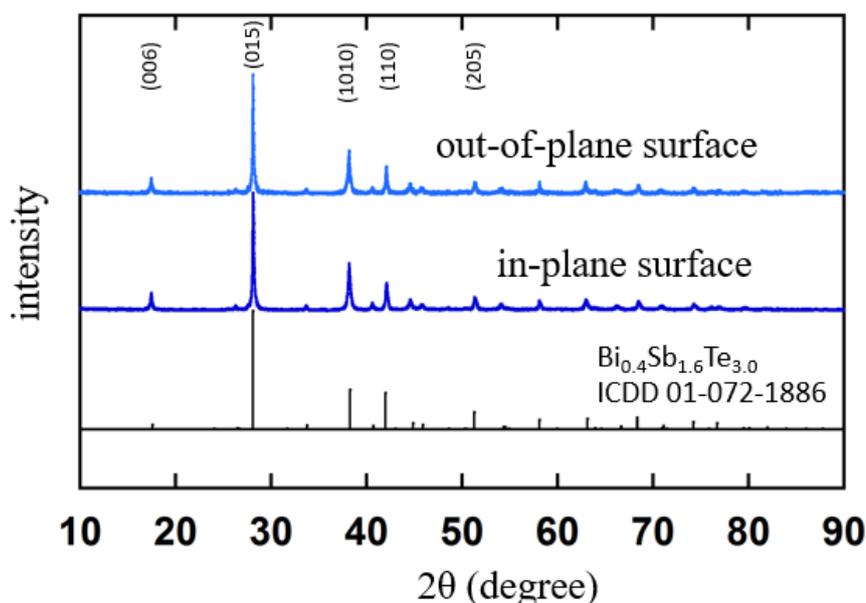


図 3-2.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  ペレットの圧力方向に対する面外と面内面の XRD パターン；菱面体晶  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  の XRD パターン (ICDD 01-072-1886、黒線)

表 3-1. ナノ結晶および焼結試料の格子定数と単位格子体積

	格子定数 a, b (Å)	格子定数 c (Å)	単位格子体積 (Å <sup>3</sup> )
前駆体	4.274 ± 0.006	30.48 ± 0.09	482.3 ± 1.8
ペレット; 面外表面	4.293 ± 0.003	30.47 ± 0.05	485.2 ± 1.3
ペレット; 面内表面	4.299 ± 0.012	30.50 ± 0.06	488.2 ± 2.1

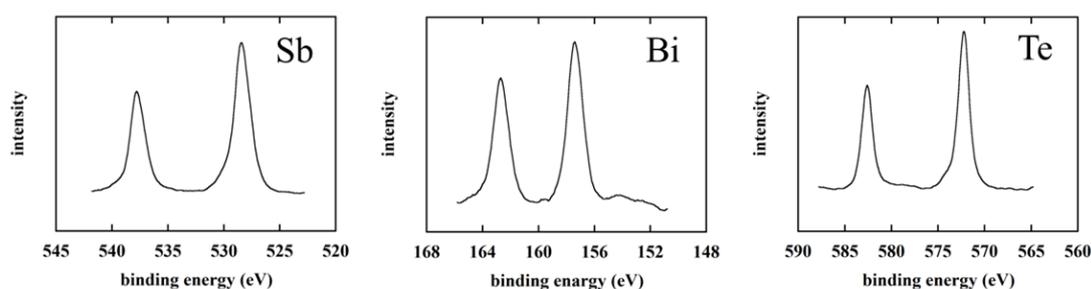


図 3-3. Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> 焼結ペレットの Bi 4f, Sb 3d, Te 3d の XPS ピーク : Ar エッチング条件 ; 電圧; 500 V、エッチングレート; 50%、時間; 180 sec.

図 3-3 に XPS に測定したペレットの Sb, Bi, Te の内殻準位スペクトルを示す。これら元素の結合エネルギーは、これまでに報告されてきた Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> における Sb、Bi、Te の値 [17] とよく一致していた。また、単体の Bi、Sb、Te およびそれらの酸化物に由来するピークは観察されず、XRD 分析の結果と一致している。さらに、XPS 測定で分析されたペレットの化学組成は、Bi: Sb: Te = 0.4: 1.6: 3.0 であり、ICP 測定結果と良く一致していた。

続いて、ペレットの結晶粒の形態ならびに、サイズ、配向性を SEM で観察した (図 3-4)。面内断面 (図 3-4a-c) と面外断面 (図 3-5d-f) の微細構造を観察した結果、ランダムな方向を向いた板状の結晶粒から構成されていることが明らかとなった。これら結晶粒は厚さ約 300 nm、直径約 5 μm であり、焼結プロセス中に微細な前駆体が

*in situ*成長しているものと考えられる。従来報告されている化学的手法で合成された  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ナノ結晶は板状のナノ結晶からなる粉末試料が得られている[1]。この板状結晶を単軸焼結させたとき、加えた圧力方向に対して垂直に板状結晶の面が揃うことになる。しかしながら、本合成法では球状の  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  前駆体を得られており、この球状の前駆体が焼結プロセス中に板状結晶へと成長しているため、得られたペレットを構成する板状結晶はランダムな方向を向いていると考えられる。

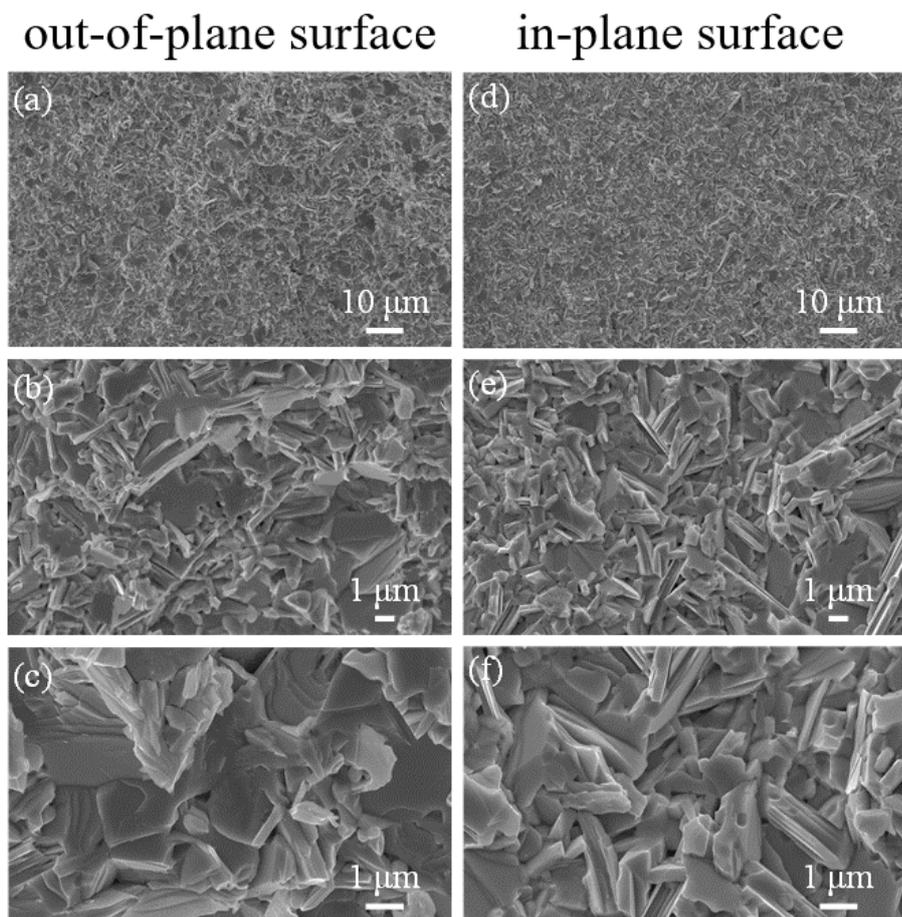


図 3-4.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  焼結ペレットの破断面 SEM 像 (a-c) 圧力方向に平行方向 (d-f) 垂直方向

さらに詳細に結晶構造を評価するため、ペレットをHR-TEMにて観察した。図3-5aはペレット中の結晶粒の典型的な明視野TEM像である。10 nm程度のコントラストが結晶粒全体に観察され、ペレットの結晶子内に高密度の欠陥が形成されていることを示唆している。図3-5aの挿入図は矢印で示した結晶粒から得られた選択領域回折パターンであり、本結晶粒が単結晶構造であることがわかった。図3-5bは、暗部と明部のコントラスト領域を含む結晶粒のHR-TEM像である。また、A、B、Cで示した領域の拡大TEM像を図3-6cに示した。拡大像では、暗部領域（領域AおよびC）では二次元構造像が観察され、明部領域（領域B）では一次元格子縞が観察された。図3-5dは、領域A-Cの高速フーリエ変換（FFT）パターンを示しており、各スポット位置はこれらのパターン間でよく一致していることがわかった。しかしながら、領域A、CのFFTパターンと比較して領域BのFFTパターンには、矢印で示したような非常に弱いスポットがみられた。これは、結晶粒内に高密度に歪みおよび転位が導入されていることを示唆しており、高圧下での焼結プロセス中にナノ結晶前駆体が結晶成長したことに起因すると考えられる。結晶粒内の微細欠陥構造は、フォノンの散乱に寄与し、低い格子熱伝導率を達成することができると考えられる。

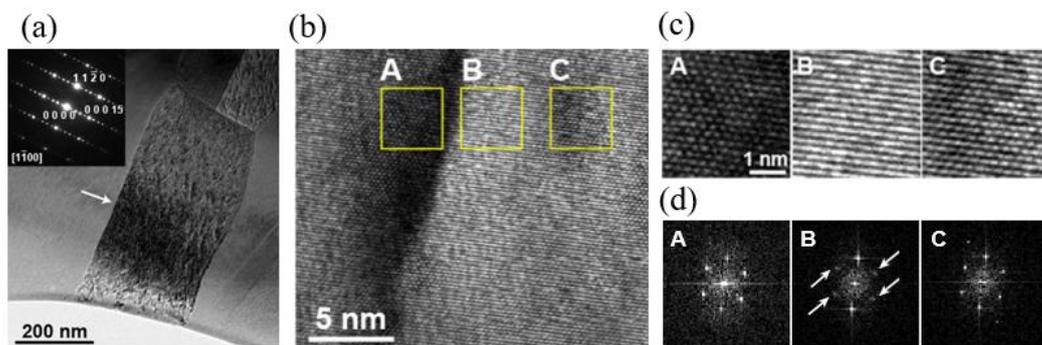


図 3-5.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  焼結ペレットの TEM 分析 (a) 明視野 TEM 像と対応する制限視野回折パターン (b) 高分解能 TEM (c) A、B、C と表示された (b) の長方形で示された領域の拡大画像 (d) A、B、C と表示された (b) の選択領域の FFT 回折図

### 3.3.3 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> ナノ構造化バルク材料の物性評価

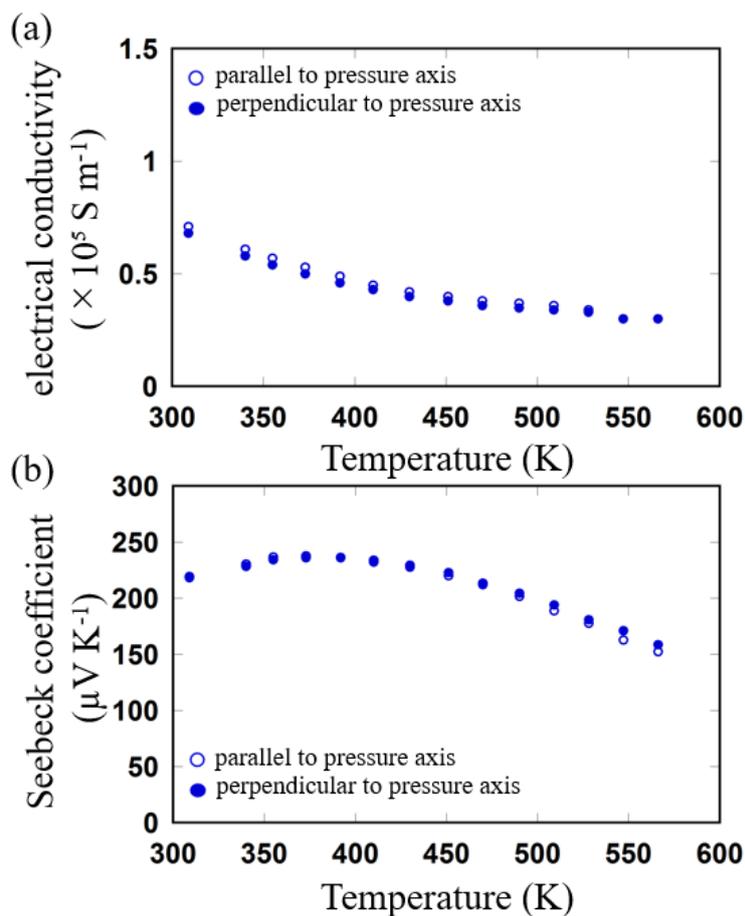


図 3-6. Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3.0</sub> 焼結ペレットの圧力方向に平行方向（中空円）と垂直方向（円）における（a）電気伝導率（b）ゼーベック係数の温度依存性

図3-6aおよびbに圧力軸に対し平行および垂直方向の $\sigma$ と $S$ の温度依存性を示した。測定した2方向の $\sigma$ は全ての温度において同程度の値を示し、等方的であった。これは、本ペレットがランダムな方向を向いた板状の結晶から形成されていることに起因すると考えられる。また、温度が上昇するにつれて $\sigma$ 値は減少しており金属様の伝導挙動を示した。さらに、これまでに報告された同一材料の $\sigma$ 値と比較すると、水熱合成法

を用いて作製された $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ ナノ構造化材料[14,18]よりも高く、メカニカルアロイング法により作製されたバルク材料の報告[8,15]よりも低い値を示した。一方で、 $S$ は正の値を示しており、これはペレット中の主要な電荷キャリアが正孔であることを示唆している（図3-7b）。また、304 Kから373 Kまでは温度上昇に伴い $S$ も増加したが、373 K以上の温度領域では、温度が上昇するにつれ減少し、 $S$ は373 Kで最大値 $236 \mu\text{V K}^{-1}$ を示した。

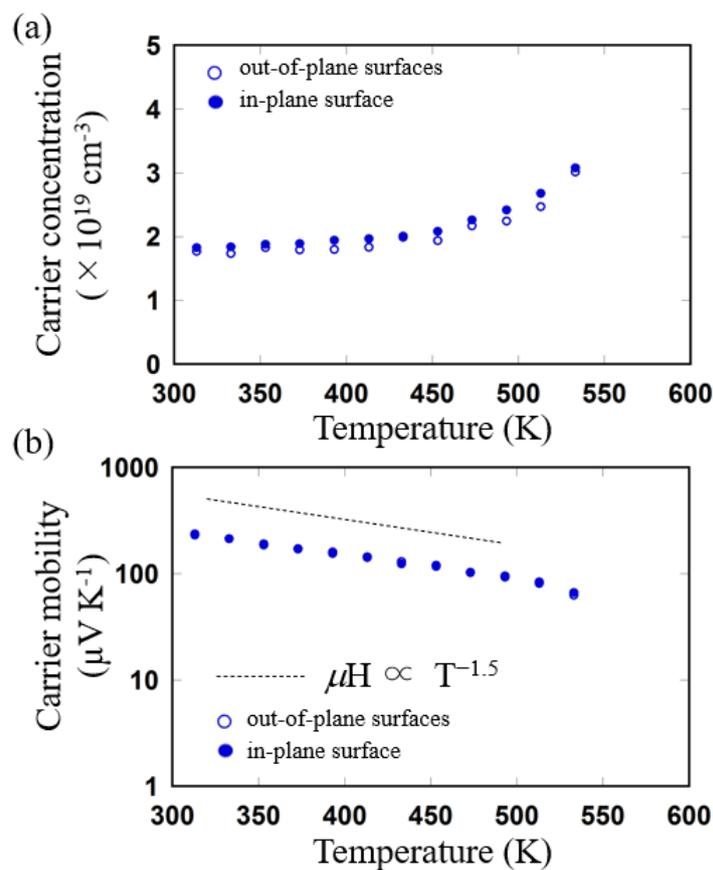


図 3-7.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  焼結ペレットの圧力方向に平行方向（中空円）と垂直方向（円）における（a）キャリア濃度（b）キャリア移動度の温度依存性

さらに詳細に電気輸送特性を評価するために、ホール効果測定装置によりホール濃度 (nH) ならびにキャリア移動度 ( $\mu\text{H}$ ) の温度依存性を測定した (図3-7)。ペレットのnHは473 K以下でほぼ一定 ( $1.77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) であったが、473 K以上で温度の上昇とともに増加した。473 K以上でみられる温度上昇に伴うnHの増加は固有励起に起因すると考えられる。293 KにおけるペレットのnHは溶融法で作製された単結晶  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  のnH[19]と比較して低い値であり、ペレット中の  $\text{Bi}'_{\text{Te}}$  や  $\text{Sb}'_{\text{Te}}$  アンチサイト欠陥の濃度が低いことを示唆している。また、単一放物線バンドモデル[20]を用いてペレット中の少数キャリア (自由電子) 濃度を算出したところ、313 Kで  $5.39 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であることがわかった。この値はこれまでに報告された同一材料と比較して高い値ではあるが[21]、正孔濃度よりも4桁低く、正孔が主要な電荷キャリアであることを示している。自由電子濃度が増加した要因についてはより詳細な検証が必要ではあるが、合成過程で電子供与体として働くTe空孔が形成された可能性があり[21]、ひいてはホール濃度の低下にも寄与していると考えられる。キャリア移動度  $\mu\text{H}$  の温度依存性を図3-7bに示す。ペレットの  $\mu\text{H}$  は溶融法で合成された  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  単結晶材料の面内方向の  $\mu\text{H}$  とほぼ同じであった[22]。本合成法で得られるナノ結晶前駆体は、有機配位子や高分子配位子を使用せずに合成されており、本ペレットにおいても有機不純物を含まず高純度であるため、キャリア移動度の低減を抑制でき、高い電気伝導率を維持できたと考えられる。また、ペレットの  $\mu\text{H}$  は低温領域において  $\mu\text{H} \propto T^{-1.5}$  の関係に従っていることから、キャリア移動度に対する不純物や欠陥の影響は小さいと考えられる。

ペレットの熱伝導率  $\kappa$  と格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  の温度依存性を図3-8にプロットした。  $\kappa$  は  $\kappa = \alpha DC_p$  で求められ、  $\alpha$  は熱拡散率、  $D$  は密度、  $C_p$  は材料の比熱である。  $\kappa_{\text{lat}}$  は、電子熱伝導率  $\kappa_{\text{ele}}$  を Wiedeman-Franz の関係式 ( $\kappa_{\text{ele}} = L\sigma T$ ) を用いて算出し、  $\kappa$  から  $\kappa_{\text{ele}}$  を引くことで求めた。ここで  $L$  はローレンツ数であり、  $L = 1.5 \times \exp(|S|/116)$  で求められる[23]。測定温度範囲におけるペレットの  $\kappa$  は、  $0.78 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \sim 1.36 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であった。また、算出した  $\kappa_{\text{lat}}$  の最小値は309 Kで  $0.41 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であった。この値は、過去に報告された転位を局所的に高密度に集積させた  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0} + 25\text{wt}\%\text{Te}$  バルク合金 (320 Kで  $0.33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [9] やナノ構造化  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$  (300

Kで約 $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [8]に匹敵するものであり、結晶粒の微細化と結晶粒内部の構造歪みにより達成されたと考えられる。また、室温付近において、ペレットの $\kappa_{\text{lat}}$ の温度依存性が低いことも、フォノン散乱過程が粒界や構造歪みなど温度に依存しない機構に支配されていることを示している[14]。

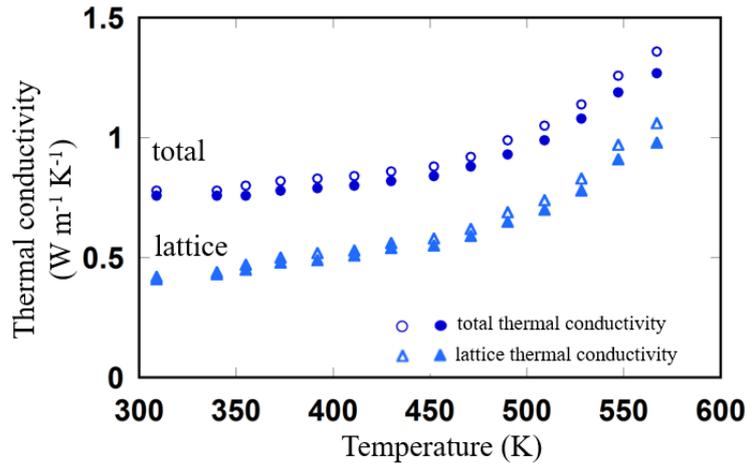


図 3-8.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  焼結ペレットの圧力方向に平行方向（中空の円および三角形）と垂直方向（円および三角形）における熱伝導率（円）と格子熱伝導率（三角形）の温度依存性

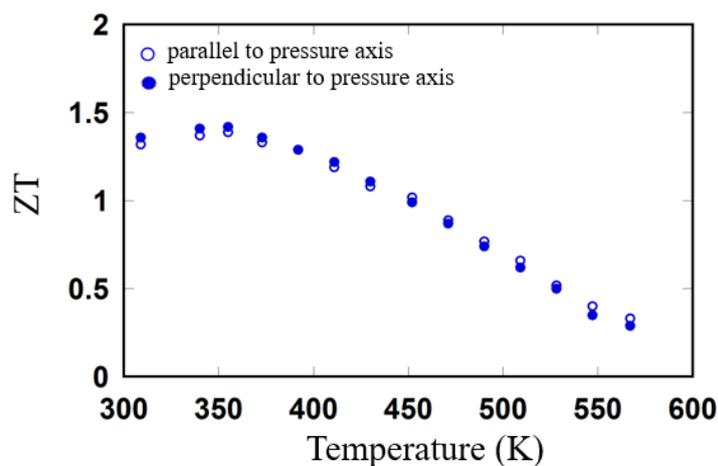


図 3-9.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  焼結ペレットの圧力方向に平行方向（中空円）と垂直方向（円）における  $ZT$  の温度依存性

図3-9は、電気的および熱的特性の実験データから算出したペレットの無次元熱電性能指数 ( $ZT$ ) の温度依存性を示している。ペレットの最大  $ZT$  値は 355 K で 1.42 に達した。また、本合成法の再現性を確認するために、さらに2回、同じ手順で前駆体を再合成し、同じ条件下で焼結した。その結果、再現性が高く優れた最大  $ZT$  値 (1.30 ~ 1.48) が得られた (図3-10)。本ペレットは高い電気伝導率を維持しながら熱伝導率の大幅な低減に成功しており、最大  $ZT$  値は従来のマイクロ波合成法 ( $ZT = 1.2$ ) [14]や水熱合成法 ( $ZT = 1.05$ ) [18]により作製された  $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  よりも高い値を示した。

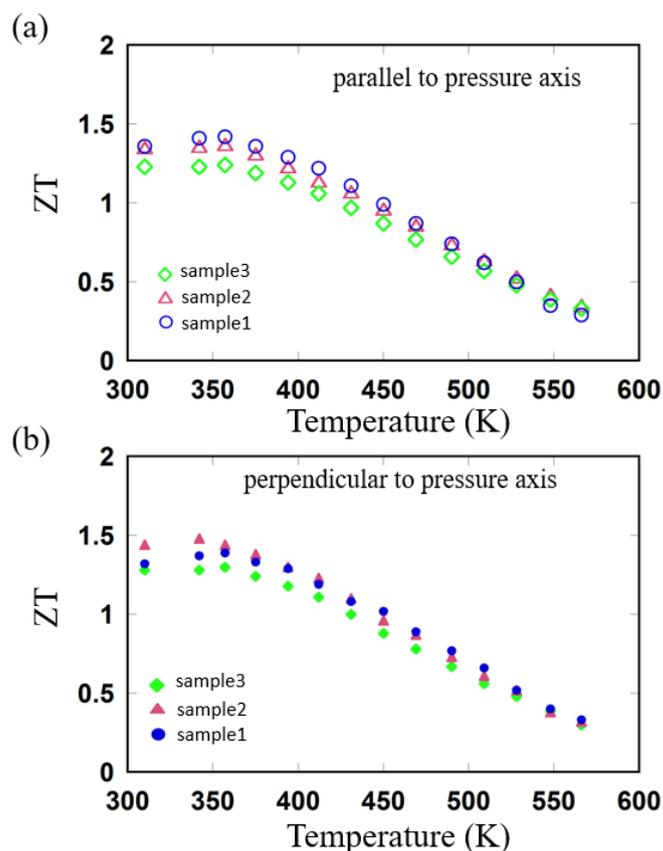


図 3-10.  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  焼結ペレットの  $ZT$  値の再現性 (a) 圧力軸に平行方向 (中空円、中空三角形、中空ひし形) (b) 垂直方向 (円、三角形、ひし形)

最後に、最適動作温度での熱電安定性を調べるため、ペレットを 373 K で 24 h アニールした。アニールされたペレットの輸送特性の温度依存性を図3-11に示す。アニールしたペレットのすべての輸送特性ならびに  $ZT$  値は、アニール前のペレットと変化せず、ペレットの結晶構造が最適動作温度以下で安定であることを示している。

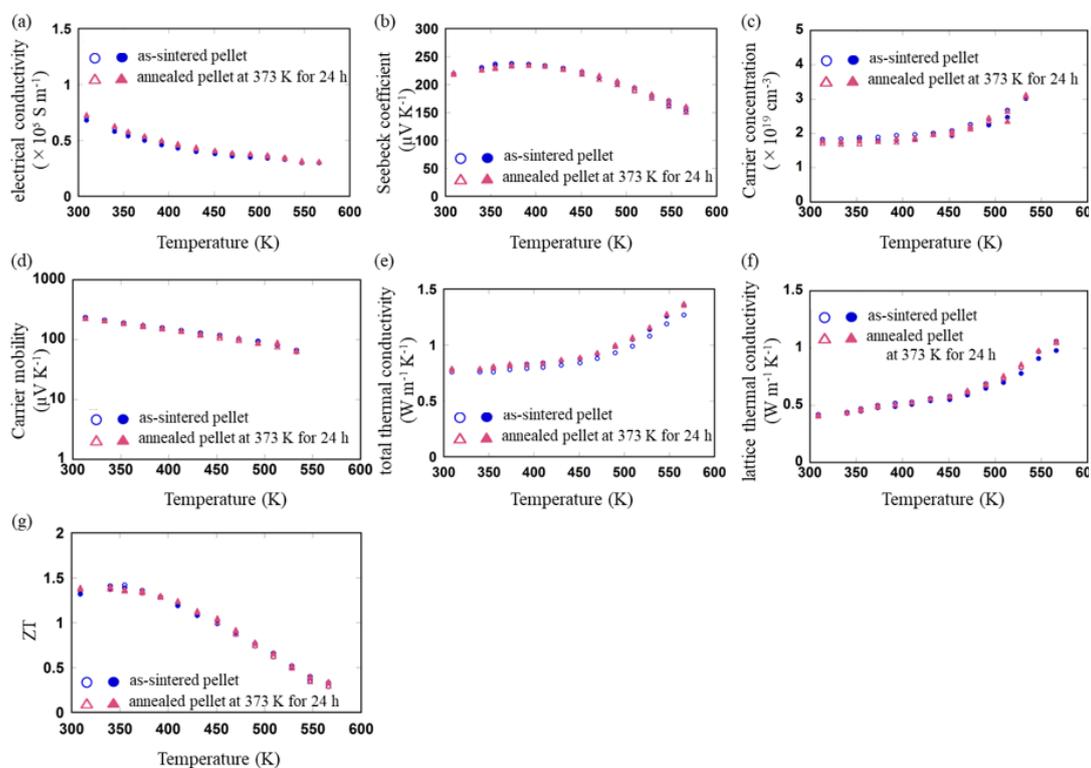


図 3-11. ペレット (青円) と 373K で 24 h アニールしたペレット (赤三角) における (a) 電気伝導率、(b) ゼーベック係数、(c) キャリア濃度、(d) キャリア移動度、(e) 全熱伝導率、(f) 格子熱伝導率、(g)  $ZT$  値の温度依存性；圧力軸に平行方向 (中空の丸と三角)、垂直方向 (丸と三角)

### 3.4 まとめ

本章では、シングルナノメートルサイズの前駆体を用いて構造歪みを有する板状粒子を含むナノ構造バルク材料を形成し、輸送特性の評価を行った。シングルナノメートルスケールの前駆体は電荷補償反応を利用することで化学添加剤を使用せずに合成することが可能であるため、この前駆体を焼結することで得られるペレット中にも不純物が含まれず、高い電気伝導率が達成されたと考えられる。また、焼結プロセス中に生じる前駆体の不完全な合一により、ひずみや転位による局所的な格子歪みが粒子内部に導入される可能性があり、熱伝導率が大幅に低減したと考えられる。さらに、ペレットは高い熱電安定性を示し、再現性が高いことから、本アプローチは熱電変換性能の向上ならびに工業的利用に向け有望である。

### 3.5 参考文献

- [1] L. Yang, Z.-G. Chen, M. Hong, G. Han, J. Zou, Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  through Significant Phonon Scattering, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 23694–23699. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07596>.
- [2] Yun Zheng, Qiang Zhang, Xianli Su, Xinfeng Tang, T Compressive Fatigue Behavior and Its Influence on the Thermoelectric Properties of P-Type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Alloys, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 40091–40098 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b14744>.
- [3] C. Zhou, Y.K. Lee, Y. Yu, S. Byun, Z.-Z. Luo, H. Lee, B. Ge, Y.-L. Lee, X. Chen, J.Y. Lee, O. Cojocaru-Mirédin, H. Chang, J. Im, S.-P. Cho, M. Wuttig, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, I. Chung, Polycrystalline SnSe with a Thermoelectric Figure of Merit Greater than the Single Crystal, *Nat. Mater.* 20 (2021) 1378–1384. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01064-6>.
- [4] P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, G. Ramanath, Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties, *Nano Lett.* 11 (2011) 4337–4342. <https://doi.org/10.1021/nl202439h>.
- [5] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, Thermoelectric properties of Al-Doped ZnO as a Promising Oxide Material for High-Temperature Thermoelectric Conversion, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 85–90. <https://doi.org/10.1039/a602506d>.
- [6] Y. Li, J. Chen, P. Cai, Z. Wen, An Electrochemically Neutralized Energy-Assisted Low-Cost Acid-Alkaline Electrolyzer for Energy-Saving Electrolysis Hydrogen Generation, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 4948–4954. <https://doi.org/10.1039/C7TA10374C>.

- [7] Z. Zhu, J. Xi, J. Yang, Significant Reduction in Lattice Thermal Conductivity in a P-Type Filled Skutterudite due to Strong Electron–Phonon Interactions, *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 13484–13491. <https://doi.org/10.1039/D2TA02687B>.
- [8] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science* 320 (2008) 634–638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>.
- [9] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, G.J. Snyder, S.W. Kim, Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics, *Science* 348 (2015) 109–113.
- [10] B. Jabar, X. Qin, D. Li, J. Zhang, A. Mansoor, H. Xin, C. Song, L. Huang, Achieving High Thermoelectric Performance Through Constructing Coherent Interfaces and Building Interface Potential Barriers in N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  Nanocomposites, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 19120–19129. <https://doi.org/10.1039/C9TA05798F>.
- [11] T. Zhu, Z. Xu, J. He, J. Shen, S. Zhu, L. Hu, T.M. Tritt, X. Zhao, Hot Deformation Induced Bulk Nanostructuring of Unidirectionally Grown P-Type  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  Thermoelectric Materials, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 11589–11594. <https://doi.org/10.1039/c3ta12764h>.
- [12] X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, M. Niino, Preparation and Thermoelectric Transport Properties of High-Performance P-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with Layered Nanostructure, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 012102–012106. <https://doi.org/10.1063/1.2425007>.
- [13] H.Q. Yang, L. Miao, C.Y. Liu, C. Li, S. Honda, Y. Iwamoto, R. Huang, S. Tanemura, A Facile Surfactant-Assisted Reflux Method for the Synthesis of

- Single-Crystalline  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Nanostructures with Enhanced Thermoelectric Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 14263–14271. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02504>.
- [14] R.J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, A New Class of Doped Nanobulk High-Figure-of-Merit Thermoelectrics by Scalable Bottom-Up Assembly, *Nature Mater* 11 (2012) 233–240. <https://doi.org/10.1038/nmat3213>.
- [15] P. Zhao, F. Yu, B. Wang, H. Zhao, C. Chen, D. Wang, P. Ying, Y. Wu, P. Li, B. Zhang, B. Liu, Z. Zhao, W. Hu, D. Yu, J. He, Z. Liu, B. Xu, Y. Tian, Porous Bismuth Antimony Telluride Alloys with Excellent Thermoelectric and Mechanical Properties, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 4990–4999. <https://doi.org/10.1039/D0TA09795K>.
- [16] D. Zhang, J. Wang, L. Zhang, J. Lei, Z. Ma, C. Wang, W. Guan, Z. Cheng, Y. Wang, High Thermoelectric Performance of  $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.54}\text{Te}_3$ - $\text{SnTe}$ : Synergistic Modulation of Electrical and Thermal Transport by the Introduction of Thermoelectric Hetero Nano Region, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 36658–36665. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07414>.
- [17] Y. Zhao, C. Burda, Chemical Synthesis of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Nanocrystals and Their Surface Oxidation Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1259–1263. <https://doi.org/10.1021/am900148d>.
- [18] M. Scheele, N. Oeschler, I. Veremchuk, K.-G. Reinsberg, A.-M. Kreuziger, A. Kornowski, J. Broekaert, C. Klinke, H. Weller, ZT Enhancement in Solution-Grown  $\text{Sb}_{(2-x)}\text{Bi}_x\text{Te}_3$  Nanoplatelets, *ACS Nano* 4 (2010) 4283–4291. <https://doi.org/10.1021/nn1008963>.
- [19] Z. Star, J. HoRAK, M. Stordeur, Antisite Defects  $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$  MIXED CRYSTALS, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (n.d.) 29–34.

- [20] F. Hao, P. Qiu, Y. Tang, S. Bai, T. Xing, H.-S. Chu, Q. Zhang, P. Lu, T. Zhang, D. Ren, J. Chen, X. Shi, L. Chen, High Efficiency Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Materials and Devices for Thermoelectric Power Generation between 100 and 300 °C, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3120–3127. <https://doi.org/10.1039/C6EE02017H>.
- [21] Q. Zhang, B. Gu, Y. Wu, T. Zhu, T. Fang, Y. Yang, J. Liu, B. Ye, X. Zhao, Evolution of the Intrinsic Point Defects in Bismuth Telluride-Based Thermoelectric Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 41424–41431. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15198>.
- [22] L.-P. Hu, T.-J. Zhu, Y.-G. Wang, H.-H. Xie, Z.-J. Xu, X.-B. Zhao, Shifting Up the Optimum Figure of Merit of P-Type Bismuth Telluride-Based Thermoelectric Materials for Power Generation by Suppressing Intrinsic Conduction, *NPG Asia Mater* 6 (2014) 88–95. <https://doi.org/10.1038/am.2013.86>.
- [23] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder, Characterization of Lorenz Number with Seebeck Coefficient Measurement, *APL Materials* 3 (2015) 041506–041511. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>.

## 第4章

高密度粒界を有するSnTe熱電変換材料の形成

## 4.1 はじめに

第2章ならびに第3章にて得られた成果から、電荷補償反応を用いた本手法は、添加剤を用いずに直径10 nmのナノ結晶の合成が可能であり、加えて微細なナノ結晶を焼結することによりナノ構造化バルク材料を作製することも可能であることから、非常に有用なカルコゲナイド系ナノ構造化熱電変換材料の作製手法であるといえる。しかしながら、前章までに示したBi-Te系熱電変換材料は400 K以下の低温領域で有用な性能を示す材料であり、さらに高温の領域において適応可能な材料の合成に、前章までに示した合成法を適応させることも重要な課題である。そこで、本研究では中温領域（約800 K）において優れた性能を示すカルコゲナイド系熱電変換材料（SnTe）へ本合成法を応用し、高密度粒界を有するSnTeバルク材料の形成を試みた。

## 4.2 実験手法

### 4.2.1 SnTe ナノ結晶の合成

Ar 雰囲気下にて 48.72 mmol の  $\text{SnCl}_2$ （富士フイルム和光純薬株式会社、99.9 %）を 2 M の脱気酢酸水 1.95 L に加え、激しく攪拌し  $\text{Sn}^{2+}$  溶液を調製した。グローブボックス内にて別のフラスコに 48.72 mmol の金属 Te 粉末（高純度化学研究所、99.999 %）と 194.9 mmol の  $\text{NaBH}_4$ （富士フイルム和光純薬株式会社、95.0 %）を分取し、その後、Ar をフローしながら氷で冷却した脱気水 180 mL を加え、室温で 2 h 激しく攪拌した。2 h 後、得られた白色懸濁液に脱気水 180 mL を注入し、さらに 30 min 攪拌し白色沈殿物を溶解させた。得られた無色透明の溶液（ $\text{Te}^{2-}$  溶液）を Ar 下で  $\text{Sn}^{2+}$  溶液に圧送した。黒色の沈殿物が瞬時に形成され、その黒色の懸濁液を 5 min 攪拌した。この後、得られた沈殿物をデカンテーション法にて大量の脱気水および脱気エタノールで洗浄し、次いで Ar ガスをフローしながら超音波を照射し乾燥させたのち、60°C 12 h 真空乾燥させた。合成した黒色粉末 11.5 g をグローブボックス内でフラスコに分取し、Ar ガス雰囲気下で 1-デカノール 800 mL をフラスコに注入したのち、マントルヒーターにて加熱した。激しく攪拌しながら 24 h 還流し、その後 25°C まで冷却した。最後に、アニールした粉末をデカンテーションにより脱気

エタノールと脱気水で洗浄し、その後脱気エタノールに置換した。Ar をフローしながら超音波を照射し乾燥させ、さらに 150°C で 15 h 真空乾燥させ、SnTe バルク熱電変換材料のとしての前駆体を得た。

#### 4.2.2 SnTe ナノ構造化バルク材料の作製

合成した SnTe 前駆体を SPS (SPS-211Lx、富士電子工機) にて焼結することで SnTe バルク材料 (ペレット) を作製した。グローブボックス内にて 7.5 g の前駆体をグラファイトダイに充填し、グラファイトシート ( $\phi 10$  mm)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク ( $\phi 10$  mm)、グラファイトパンチ ( $\phi 10$  mm) を用いて両端を封止した。続いて、真空中、25 K min<sup>-1</sup>、723 K、60 MPa、5 min の条件にて前駆体を焼結した。

#### 4.2.3 SnTe ナノ構造化バルク材料の物性評価

粉末 X 線回折 (XRD, RINT-2200 Ultima IV、リガク、Cu-K $\alpha$ ) により、前駆体、ペレットの結晶構造を評価した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM、JEM-1400、日本電子、120 kV) を用いて前駆体の形態を観察し、走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-7001FA、JEOL、15 kV) を用いてペレットの微細構造を観察し、エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) による元素マッピングを用いてペレット中の Sn、Te 原子の分布について確認した。得られたペレット中の各元素の化学状態は、X 線光電子分光法 (XPS、JPS-9010MC、日本電子、Mg-K $\alpha$ ) を用いて分析した。誘導結合プラズマ分析 (ICP、SPS7700、セイコーインスツル) にてペレットの化学組成と金属含有量を評価した。続いて、形成したペレットをから棒状 (3×3×12 mm) と板状 (7×7×2 mm、7×7×1 mm) に切断した。棒状サンプルは電気伝導度 ( $\sigma$ ) とゼーベック係数 ( $S$ ) の測定に、7×7×2 mm の板状サンプルは熱拡散率の測定に、7×7×1 mm の板状サンプルはキャリア濃度、キャリア移動度の測定に使用した。 $\sigma$  と  $S$  を ZEM-3 (アルバック理工) を用いて、相対気圧-0.09 MPa の He 雰囲気下で、313 K から 764 K までの温度範囲で測定した。また、キャリア濃度 (nH) とキャリア移動度 ( $\mu$ H) をホール効果測定システム (ResiTest8400、東洋テクニカ) を用いて、

313 から 764 K の範囲で測定した。熱伝導率 ( $\kappa$ ) は、熱拡散率 ( $\alpha$ )、密度 ( $D$ )、比熱 ( $C_p$ ) から算出した。熱拡散率はレーザーフラッシュ法 (TC-1200RH、アルバック理工) により求め、比熱は Dulong–Petit 則に基づいて計算した。また、密度はアルキメデス法により測定し、 $6.20 \text{ g cm}^{-3}$ であることを確認した。

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 SnTeナノ結晶およびSnTeナノ構造化バルク材料の結晶構造評価

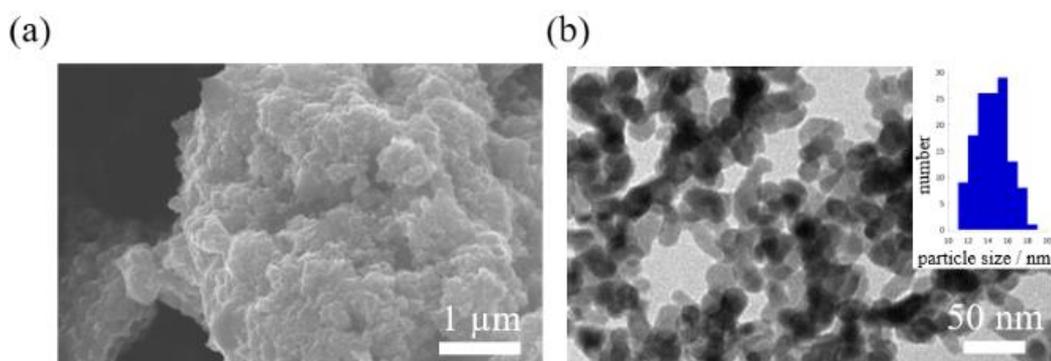


図 4-1. (a) 沈殿物の SEM 像；スケールバー：1 μm (b) 沈殿物の TEM 像と粒子径のヒストグラム；スケールバー：50 nm

合成した粉末試料の SEM および TEM 像を図 4-1a および b に示す。従来の化学的手法で合成された SnTe の八面体型結晶 [1] とは異なり、合成した粉末試料は直径  $14.5 \pm 1.56 \text{ nm}$  の球状粉末であることがわかった。本プロセスは、溶液相における  $\text{Sn}^{2+}$  と  $\text{Te}^{2-}$  の電荷補償反応に基づいているため、室温でナノ結晶が迅速に析出し、結晶成長を抑制することができたと考えられる。合成したナノ結晶は空气中で急速に酸化されるため、1-デカノール中でアニールを行い結晶化とサイズ成長を促進し、最終的に SnTe バルク材料としての前駆体を得た。

図2aは、233 °Cでアニールしたナノ結晶（前駆体）のXRDパターンを示しており、すべてのピークはfcc SnTe（PDF#65-2945）とよく一致し [2]、空間群は $Fm\bar{3}m$ で、格子定数は $a = b = c = 6.338$  (12) Åであった。これらの格子定数は、以前に報告されたSnTe合金の格子定数[2]とほぼ一致していた。これらの結果は、得られた前駆体がSnTe単相であることを示唆している。また、SEM像（図4-2b）から、前駆体は直径  $224 \pm 52.8$  nm のほぼ等方的なナノ粒子からなる凝集体を形成していることがわかった。詳細な実験が必要であるが、微細なナノ結晶は観察されなかったことから、ナノ結晶はオストワルド熟成によって成長したと考えられる。前駆体中のSnとTe原子の分布をSEM-EDS元素マッピングを用いて評価したところ、Sn原子とTe原子は前駆体全体に均一に分布していた（図4-3）。本合成プロセスを用いることで、不純物を含まない、ナノメートルスケールのSnTeナノ結晶の合成が可能であることがわかった。

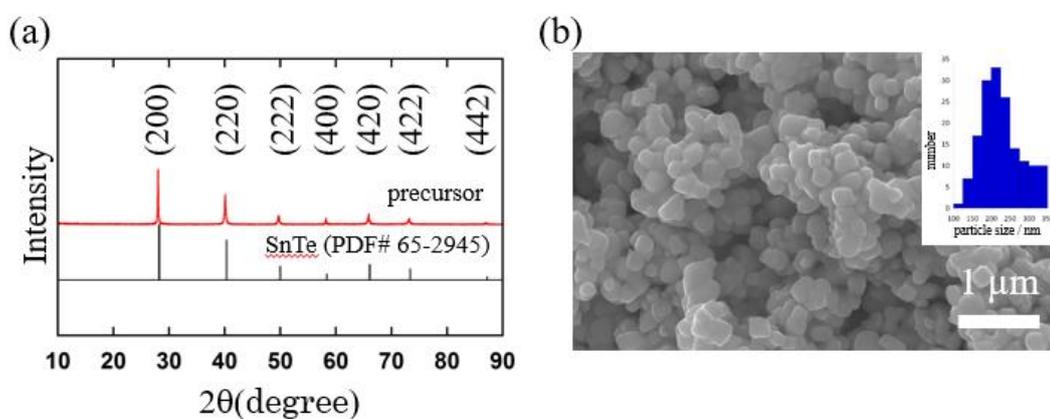


図 4-2. (a) SnTe 前駆体の粉末 XRD パターン（赤線）； SnTe 八面体の標準回折パターン（PDF# 65-2945、黒線） (b) 前駆体の SEM 像および粒子サイズのヒストグラム；スケールバー：1 μm

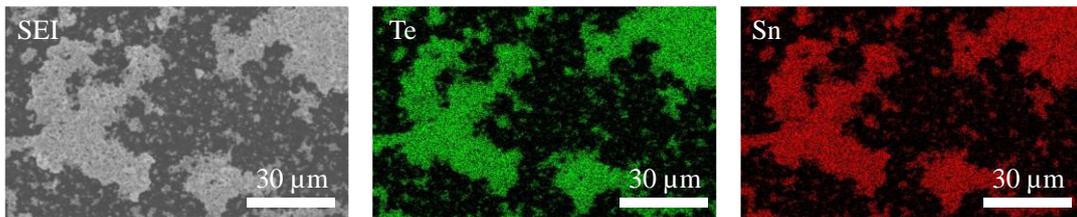


図 4-3. SnTe 前駆体の SEM 像と EDS マッピングデータ

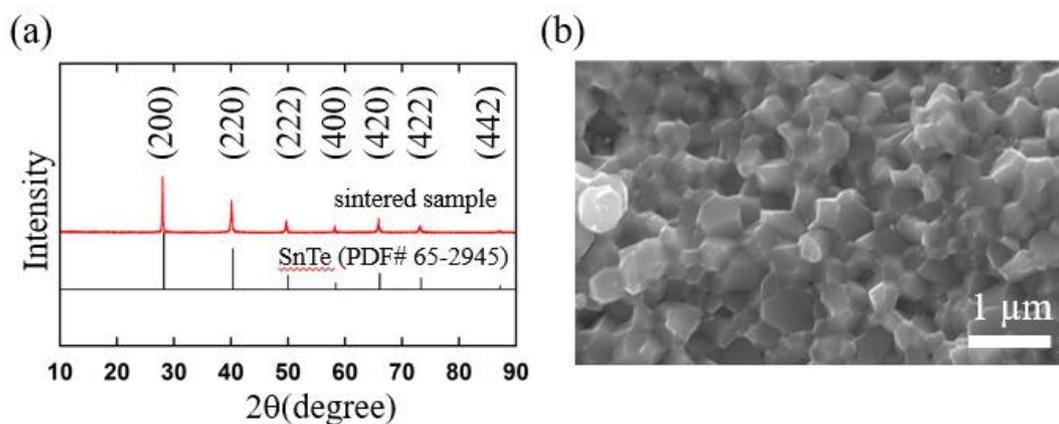


図 4-4. (a) SnTe 焼結試料の XRD パターン (赤線) ; SnTe 八面体の標準回折パターン (PDF# 65-2945、黒線) (b) 焼結試料の破断面の SEM 像 ; スケールバー : 1 μm

焼結試料の XRD パターンを図4-4a に示す。焼結試料のX線回折ピークは前駆体の X線回折ピークと一致しており、焼結材料の格子定数は  $a = b = c = 6.339 (13) \text{ \AA}$  であった。焼結試料の内部ひずみ率と平均結晶子径を、XRDデータからWilliamson-Hall法[3] ( $\beta \cos(\theta)/\lambda = 4\epsilon \sin(\theta)/\lambda + 1/D$ ) により算出した。ここで、 $\beta$ はXRDピークの積分幅、 $\theta$ はX線回折角、 $\lambda$ はX線波長 (Cu-K $\alpha$ )、 $\epsilon$ は平均歪み率、 $D$ は平均結晶子サイズである。焼結試料の指数付け Williamson-Hallプロット ( $\beta \cos(\theta)/\lambda$  vs

$2\epsilon\sin(\theta)/\lambda$ のプロット) を図4-5に示す。得られたプロットでフィッティングした直線の切片から結晶子サイズが90.9 nm、傾きから内部ひずみ率が0.25%であることが明らかとなった。本研究で行った解析に使用した積分幅は、機器的寄与（ローレンチアンやガウシアン）を考慮していないことに留意しなければならないが、内部歪み率の値は、熔融法で作製したノンドープSnTeバルク材料[3]よりも高く、焼結試料には、より多くの欠陥が導入されている可能性が示唆された。また、得られたプロットは正の切片を持つ直線（一次関数）に従っておらず、焼結試料には転位、積層欠陥、双晶などの異方性欠陥が導入されている可能性があり、これはアニールプロセス中にナノ結晶が約15 nmから約225 nmまで成長したことに起因している可能性がある。焼結試料中のこれらの欠陥は、フォノンの散乱を引き起こす可能性があるため、格子熱伝導率の低減が期待できる。

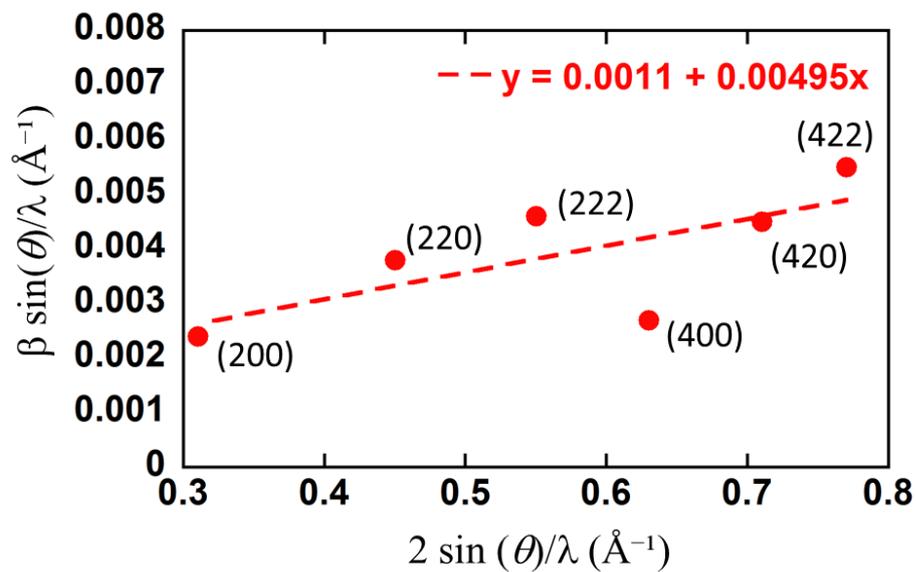


図 4-5. SnTe 焼結試料のウィリアムソン-ホール歪み解析； $\beta\cos(\theta)/\lambda$  vs  $2\epsilon\sin(\theta)/\lambda$

焼結試料の破断面のSEM像（図4-4b）より、結晶粒は前駆体の元のサイズと形態を維持しており、焼結中に結晶成長は起こらず、粒径は小さいまま（100～300 nm）であり、高密度に粒界が存在していることが明らかとなった。焼結試料の Sn 3d および Te 3d 領域の XPS スペクトルを図4-6 に示した。582.6 eVと572.2 eVの結合エネルギーは、それぞれ-2価の酸化状態のTe 3d<sub>3/2</sub>とTe 3d<sub>5/2</sub>由来であると考えられる。さらに、Sn 3d<sub>3/2</sub>とSn 3d<sub>5/2</sub>の結合エネルギーは493.6 eVと485.2 eVであり、+2価の酸化状態を示していた。測定されたすべての元素の結合エネルギーは、これまでに報告されたSnTeにおけるSnとTeの値[4,5]と一致していた。

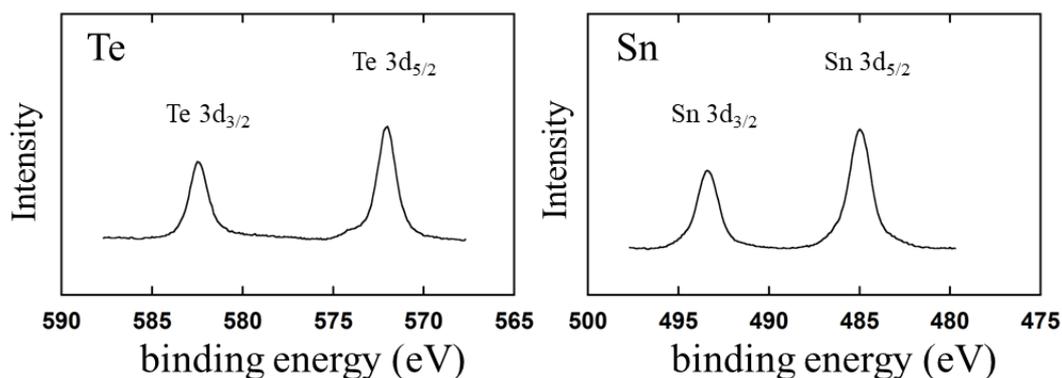


図 4-6. SnTe 焼結体の Te 3d と Sn 3d の結合エネルギー、Ar エッチング条件； 電圧: 500 V、エッチングレート: 50%、時間: 180 sec.

ICP測定により焼結試料の組成と金属含有量を測定した。焼結試料の化学組成は  $\text{Sn}_{0.988}\text{Te}_{1.000}$  であることがわかった。XPS測定結果より、不純物相の兆候はみられなかったため、Sn空孔が最大約1.2%存在すると考えられる。この値は機械的方法で作製されたSnTe材料[6]と同程度である。また、金属含有量は99.9%と算出され、有機不純物相がないことが示された。

#### 4.3.2 SnTeナノ構造化バルク材料の物性評価

焼結試料の電気伝導率 ( $\sigma$ ) を温度の関数として図4-7aに示す。 $\sigma$ は、310 Kで  $7.07 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$  から764 Kで  $1.58 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$  まで、温度の上昇とともに減少した。また、焼結試料の $\sigma$ は、溶融法を用いて作製されたSnTe材料よりも低い値であった[7,8]。図4-7bは、焼結試料のゼーベック係数 ( $S$ ) を温度の関数として示したもので、 $S$ 値が正であることから、正孔が多数キャリアであることがわかった。焼結試料の $S$ は温度の上昇に伴って増加し、310 Kで  $41.5 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ 、764 Kでの  $91.1 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$  を示した。焼結試料の温度上昇に伴う $\sigma$ の減少と $S$ の増加は、縮退半導体の典型的な挙動である[7]。電気的特性をさらに詳細に評価するため、焼結試料のキャリア濃度 ( $n\text{H}$ ) と移動度 ( $\mu\text{H}$ ) の温度依存性を測定し、その結果を図4-7cおよびdに示した。焼結試料の $n\text{H}$ は293Kで  $4.88 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり、この値は Sn 空孔濃度 1.56%のノンドープ SnTe 材料のキャリア濃度 ( $4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , DFT による計算値) [6]と同程度であった。さらに、焼結試料は293 Kで  $104 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の $\mu\text{H}$ を示し、この値は溶融法で作製されたSnTe材料と比較して著しく低い値であった[7,9]。 $\mu\text{H}$ と $T$ の関係は、一般的に次式で与えられる;  $\mu\text{H} \propto T^{(-1.5+r)}$  [10]。 $r$ は式1.3にも用いられている散乱係数である。 $r = 0$ の場合、音響フォノンによる電荷キャリア散乱メカニズムが支配的であり、 $r = 1$ の場合、音響フォノンと光学フォノン散乱の相互作用による散乱メカニズムが支配的である。図4-6dに示すように、焼結試料の $\mu\text{H}$ は、 $\mu\text{H} \propto T^{-0.5}$  ( $r = 1$ ) の関係で温度の上昇とともに減少しており、焼結試料の低い $\sigma$ はキャリアが粒界によって散乱されていることに起因する可能性が示唆された。これまでの理論研究により、緩和時間の短い低エネルギーキャリアは、緩和時間の長い高エネルギーキャリアよりも粒界によってフィルタリングされやすく、低エネルギーキャリアがフィルタリングされることで、ゼーベック係数が高くなることが示されており、これは低エネルギーキャリアのフィルタリング効果として知られている[11,12]。焼結試料の $S$ は、SHS-HG法[13]で作製した同程度のキャリア濃度のバルクSnTe材料よりもわずかに高く、これは粒界密度の増加による低エネルギーキャリアのフィルタリング効果によるものと考えられる。ソルボサーマル法[2,14]やマイクロ波法[15]などの他の化学的手法で合成されたナノバルクSnTe材料の電気的特性と比較すると、焼結試料は $S$ および $\mu\text{H}$ が高く、 $\sigma$ お

よびnHが低い。有機分子を用いずに前駆体を合成したことにより、焼結試料中へのキャリアの散乱点となる有機不純物の混入を防ぐことができ、より高いキャリア移動度が達成されたと考えられる。また、本焼結試料の低いnHは、これまでに報告された化学的手法により合成されたSnTe材料と比較して、本焼結試料中のSn空孔濃度が低いことを示唆するものである。

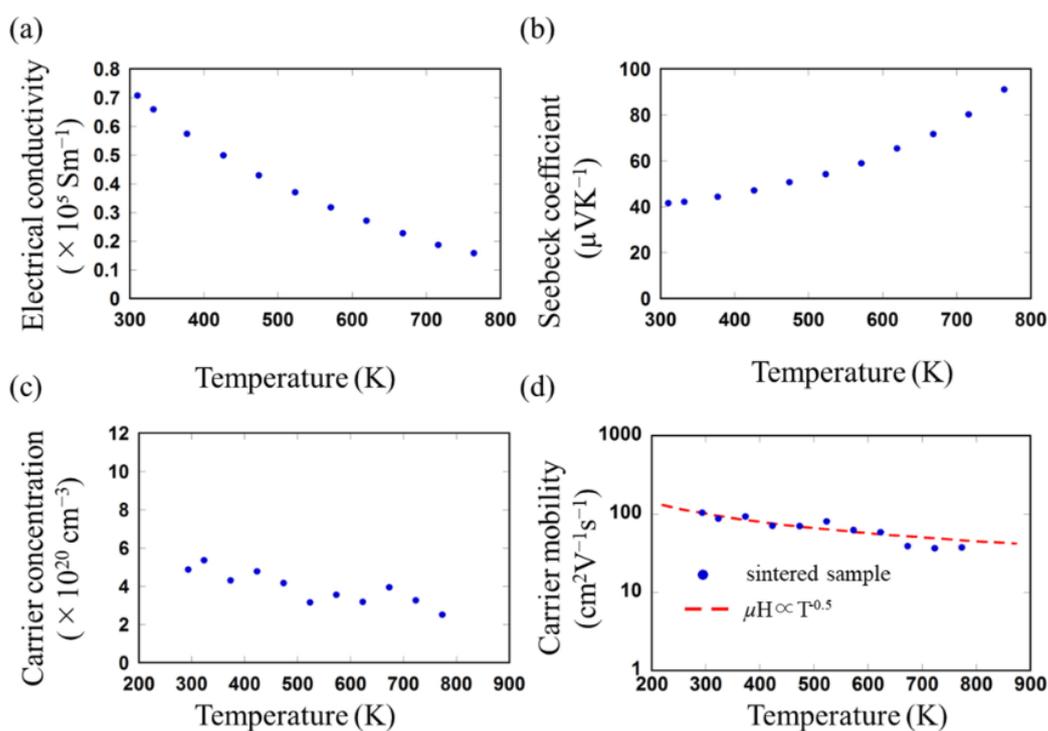


図 4-7. SnTe 焼結試料における (a) 電気伝導度、(b) ゼーベック係数、(c) キャリア濃度、(d) キャリア移動度の温度依存性

図4-8は、焼結試料の全熱伝導率 $\kappa$ ならびに格子熱伝導率 $\kappa_{\text{lat}}$ を310Kから765Kまでの温度の関数としてプロットしたものである。 $\kappa$ および $\kappa_{\text{lat}}$ は第3章と同様の手法で算出した。 $\kappa$ は、310 Kで $6.77 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を、764 Kで $3.24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を示し、温度の上昇とともに単調減少傾向を示した。焼結試料の $\kappa_{\text{lat}}$ は弱い温度依存性を示し、温度

に依存しない粒界によるフォノン散乱過程が支配的であることを示唆している。764 Kで $\kappa_{\text{lat}}$ の最小値 $0.87 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ が示され、この値は、熔融法を用いて作製されたSnTe材料の値の50%~80%であり[7-9]、ソルボサーマル法[2,14] およびマイクロ波法[15]を用いて合成された材料の値よりも低い。焼結試料が低い格子熱伝導率を示した要因として、以下の3つが考えられる。第一に、焼結試料を構成する結晶の高い分散性(100-300 nm)、第二に、SnTe結晶粒微細化に伴う結晶粒界の高密度化、第三に、化学合成によりSnTe前駆体を形成したことによる焼結試料中へのアンチサイト欠陥、空孔、格子間原子などの点欠陥の導入。これらの効果が組み合わされることで、幅広い平均自由行程を有するフォノンの散乱が達成され、焼結体試料の低い格子熱伝導率をもたらしたと考えられる。

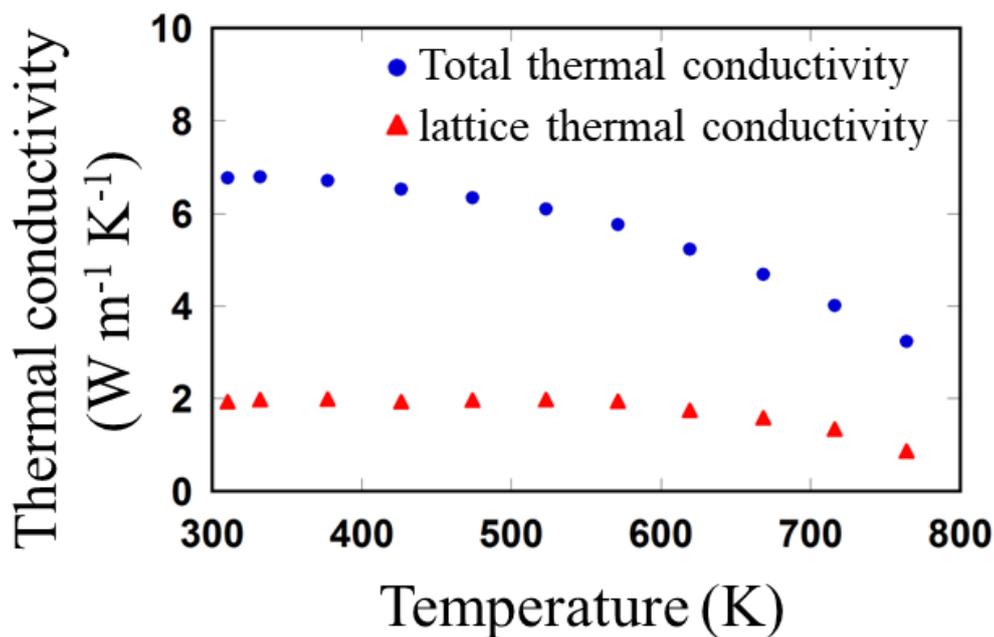


図 4-8. SnTe 焼結体の全熱伝導率（青）と格子熱伝導率（赤）の温度依存性。

図4-9に焼結試料の無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ の温度依存性を示した。最大 $ZT$ は764Kで0.31であった。本研究ではキャリア濃度およびバンド構造の最適化をおこなっていないにも関わらず、これまでに報告された、熔融法[7-9]、ソルボサーマル法[2,14]およびマイクロ波法[15]を用いて合成したSnTe材料の $ZT$ と同程度であった。これは格子熱伝導率を大幅に低減させることに成功したためと考えられる。

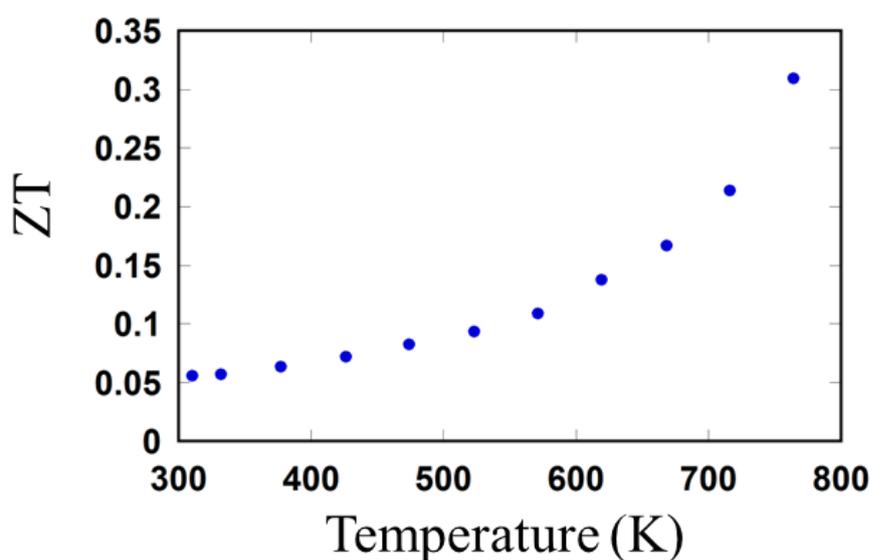


図 4-9. SnTe 焼結体の  $ZT$  の温度依存性。

第3章で得られた知見から、液相での電荷補償反応を利用した本化学的アプローチはSnTeに他の元素をドーピングすることができると考えられる。SnTe系材料では強いバンド収束効果をもたらすCd[16]やMn[17]、価電子帯に共鳴準位を導入するIn[18]などのドーピングによりバンド構造ならびにキャリア濃度を調整することで、SnTe材料のパワーファクター ( $PF = \sigma S^2$ ) を改善させることができるため、本プロセスで合成した材料においてもさらなる熱電特性の向上が期待できる。

#### 4.4 まとめ

本章では、電荷補償反応を利用したSnTeナノ結晶の合成ならびに、不純物を含まない微細結晶（100-300 nm）からなるナノ構造化バルクSnTe材料の作製手法を確立した。焼結試料中にキャリアの散乱点として働く不純物の混入を抑制したことで、キャリア移動度の低減を抑制でき、高い電気伝導率（ $7.07 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ ）を示した。さらに、結晶粒の微細化によるフォノン散乱効果の増強により格子熱伝導率は著しく低下し、764 Kで $0.87 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を達成した。本章は高性能カルコゲナイド系材料の開発に向けた、電荷補償反応を利用した本合成法の高い汎用性を示すものである。本研究の電荷補償反応を利用した高純度ナノ結晶の合成戦略は、他の多元素化合物や複合材料の合成に拡張できる可能性があり、幅広いカルコゲナイド系熱電変換材料への応用が期待できる。

#### 4.5 参考文献

- [1] Z. Li, Y. Chen, J.-F. Li, H. Chen, L. Wang, S. Zheng, G. Lu, Synthesizing SnTe Nanocrystals Leading to Thermoelectric Performance Enhancement via an Ultra-Fast Microwave Hydrothermal Method, *Nano Energy* 28 (2016) 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.008>.
- [2] R. Moshwan, X.-L. Shi, W.-D. Liu, Y. Wang, S. Xu, J. Zou, Z.-G. Chen, Enhancing Thermoelectric Properties of InTe Nanoprecipitate-Embedded  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  Microcrystals through Anharmonicity and Strain Engineering, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 2965–2971. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00399>.
- [3] A.R. Muchtar, B. Srinivasan, S.L. Tonquesse, S. Singh, N. Soelami, B. Yulianto, D. Berthebaud, T. Mori, Physical Insights on the Lattice Softening Driven Mid - Temperature Range Thermoelectrics of Ti/Zr - Inserted SnTe—An Outlook Beyond the Horizons of Conventional Phonon Scattering and Excavation of Heikes' Equation for Estimating Carrier Properties, *Advanced Energy Materials* 11 (2021) 2101122–2101142. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101122>.
- [4] R.B. Shalvoy, G.B. Fisher, P.J. Stiles, Bond Ionicity and Structural Stability of Some Average-Valence-Five Materials Studied by X-Ray Photoemission, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 1680–1697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.1680>.
- [5] V.S. Neudachina, T.B. Shatalova, V.I. Shtanov, L.V. Yashina, T.S. Zyubina, M.E. Tamm, S.P. Kobeleva, XPS Study of SnTe(100) Oxidation by Molecular Oxygen, *Surface Science* 584 (2005) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.01.061>.

- [6] X. Zhang, Z. Wang, B. Zou, M.K. Brod, J. Zhu, T. Jia, G. Tang, G.J. Snyder, Y. Zhang, Band Engineering SnTe via Trivalent Substitutions for Enhanced Thermoelectric Performance, *Chem. Mater.* 33 (2021) 9624–9637. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03198>.
- [7] M. Zhou, Z.M. Gibbs, H. Wang, Y. Han, C. Xin, L. Li, G.J. Snyder, Optimization of Thermoelectric Efficiency in SnTe: the Case for the Light band, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20741–20748. <https://doi.org/10.1039/C4CP02091J>.
- [8] W. Li, Z. Chen, S. Lin, Y. Chang, B. Ge, Y. Chen, Y. Pei, Band and Scattering Tuning for High Performance Thermoelectric  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  Alloys, *Journal of Materiomics* 1 (2015) 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.09.001>.
- [9] S. Mandava, R. Basu, B. Khasimsaheb, S. Bathula, S. Muthukumar V., A. Singh, S. Neeleshwar, A Synergistic Approach to Achieving the High Thermoelectric Performance of La-Doped SnTe Using Resonance State and Partial Band Convergence, *Mater. Adv.* 2 (2021) 4352–4361. <https://doi.org/10.1039/D1MA00155H>.
- [10] C. Guo, D. Wang, X. Zhang, L.-D. Zhao, One–One Correspondence between N-Type SnTe Thermoelectric and Topological Phase Transition, *Chem. Mater.* 34 (2022) 3423–3429. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00251>.
- [11] C. Gayner, Y. Amouyal, Energy Filtering of Charge Carriers: Current Trends, Challenges, and Prospects for Thermoelectric Materials, *Adv Funct Materials* 30 (2020) 1901789–1901805. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901789>.
- [12] J.P. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli, Thermopower Enhancement in PbTe with Pb Precipitates, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 063703–063709. <https://doi.org/10.1063/1.2037209>.

- [13] L.-D. Zhao, X. Zhang, H. Wu, G. Tan, Y. Pei, Y. Xiao, C. Chang, D. Wu, H. Chi, L. Zheng, S. Gong, C. Uher, J. He, M.G. Kanatzidis, Enhanced Thermoelectric Properties in the Counter-Doped SnTe System with Strained Endotaxial SrTe, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2366–2373. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13276>.
- [14] X. Liu, B. Zhang, Y. Chen, H. Wu, H. Wang, M. Yang, G. Wang, J. Xu, X. Zhou, G. Han, Achieving Enhanced Thermoelectric Performance in  $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$  and  $(\text{SnTe})_{1-y}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  Synthesized via Solvothermal Reaction and Sintering, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 44805–44814. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13651>.
- [15] L. Wang, M. Hong, Q. Sun, Y. Wang, L. Yue, S. Zheng, J. Zou, Z.-G. Chen, Hierarchical Structuring to Break the Amorphous Limit of Lattice Thermal Conductivity in High-Performance SnTe-Based Thermoelectrics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 36370–36379. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09781>.
- [16] G. Tan, L.-D. Zhao, F. Shi, J.W. Doak, S.-H. Lo, H. Sun, C. Wolverton, V.P. Dravid, C. Uher, M.G. Kanatzidis, High Thermoelectric Performance of P-Type SnTe via a Synergistic Band Engineering and Nanostructuring Approach, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7006–7017. <https://doi.org/10.1021/ja500860m>.
- [17] H. Wu, C. Chang, D. Feng, Y. Xiao, X. Zhang, Y. Pei, L. Zheng, D. Wu, S. Gong, Y. Chen, J. He, M.G. Kanatzidis, L.-D. Zhao, Synergistically Optimized Electrical and Thermal Transport Properties of SnTe via Alloying High-Solubility MnTe, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3298–3312. <https://doi.org/10.1039/C5EE02423D>.

- [18] Q. Zhang, B. Liao, Y. Lan, K. Lukas, W. Liu, K. Esfarjani, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z. Ren, High Thermoelectric Performance by Resonant Dopant Indium in Nanostructured SnTe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110 (2013) 13261–13266. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305735110>.

# 第5章

本研究のまとめ

本研究では、高性能熱電変換材料の合成のために重要な「固体材料のナノ構造化」を取り上げ、現行法の問題点をまとめ、それらを克服するための新規技術の創製に取り組んだ。高い電気伝導率と低い熱伝導率を両立した高性能熱電変換材料の設計指針の構築が要望される中で、固体材料中に、高密度転位や高密度粒界を導入することのできる合成手法は、熱電変換材料の性能を飛躍的に高めることが可能であることから、熱電変換材料科学分野に携わる研究者の関心を集めている。本研究においても、カルコゲナイド系熱電変換材料の高機能化を目的とした、電荷補償反応を基調とする有機配位子を用いない簡便かつ組成の制御性に優れたカルコゲナイド系ナノ結晶の合成、ならびに微細結晶構造を有する熱電変換材料作製技術の開発を通じてさまざまな興味深い知見が得られた。以下に、それらをまとめる。

#### 1 カルコゲナイド系材料における微細ナノ結晶前駆体の合成

低pH条件下において+3価のBiイオンと+3価のSbイオンを安定して共存させることが可能であり、続いて-2価のTeイオンと反応させることで、電荷補償反応に基づいて $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ 合金ナノ結晶が得られ、合成溶液中のBiイオンとSbイオンの比を制御することで、得られるナノ結晶のBiとSbの比も制御可能であることが明らかとなった。また、本反応は室温条件下においても迅速に反応し、核成長を抑制することが可能であるため、有機配位子等を用いずとも直径が10 nm以下の微細な球状結晶が得られることがわかった。上記の知見は、 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$ 系のみならず、他のカルコゲナイド系材料（SnTe）の合成にも適応可能であることを明らかとした。加えて、ナノ結晶の形態は合成後に行うアニール温度により数ナノメートルから、サブミクロンスケールまで制御することも可能である。これらの成果は、未だ多くの問題点を抱えているナノ構造化熱電変換材料の合成研究に一石を投じる革新的成果であり、ナノ結晶のサイズや形態、ならびに結晶性を容易に制御可能であることから、高性能熱電変換材料形成のためのアプローチとして非常に有用であると考えられる。

## 2 ナノ構造化材料の形成技術の確立

電荷補償反応を利用して合成した微細ナノ結晶を焼結した試料には、有機不純物が含まれないため、高いキャリア移動度ひいては高い電気伝導率を維持することが可能であった。また、焼結条件の最適化により、ナノ結晶の形態を維持した結晶粒からなる焼結試料や、結晶粒内部に高密度に転位を導入した焼結試料の作製が可能であることが明らかとなった。これらのようなナノ構造化材料ではフォノンの散乱が誘発されるため低い格子熱伝導率を示し、熱電変換性能の向上が期待できる。

本研究は、カルコゲナイド系ナノ結晶合成を化学的視点からアプローチすることにより、熱電ナノ結晶材料の形成に対して電荷補償による合金化プロセスの制御という新しいコンセプトを提案するだけでなく、ナノ構造化熱電変換材料の形成に向けた新たな設計指針となり得る重要な研究である。本研究にて得られた成果は、さまざまな温度帯を対象としたカルコゲナイド系熱電変換材料において有用な合成手法を提供するものであり、本研究の推進は高性能ナノ構造化熱電変換材料の開発、ひいては環境・エネルギー問題の解決に資する意義深いものであると考えられる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻をいただきました甲南大学フロンティアサイエンス学部教授赤松謙祐先生に厚くお礼申し上げます。

本論文を御校閲いただき、ご指導、ご助言を賜りました甲南大学フロンティアサイエンス学部教授中野修一先生、准教授鶴岡孝章先生に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、終始親身にご指導およびご助言をいただきました甲南大学フロンティアサイエンス学部講師高嶋洋平先生にお礼申し上げます。

テルル化ビスマスアンチモン熱電変換材料の合成および物性評価に関する研究を遂行するに当たり、貴重なご助言をいただきました甲南大学理工学部教授内藤宗幸先生ならびにトヨタ自動車株式会社村井盾哉氏にお礼申し上げます。

また、日々の研究生生活を共に送ったフロンティアサイエンス学部生命化学科ナノ材料科学研究室の諸先輩方、大学院生ならびに学部生の皆様方に感謝致します。

大学および大学院における10年間、苦楽を共にした良き友人たちならびにお世話になった皆様方に感謝します。

最後に、長い間学生として勉強する機会を与えていただき、協力して下さった両親と家族に感謝します。

令和6年2月

藤原 良輔

## 文献リスト

公表論文（副論文）リスト

Ryosuke Fujiwara, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Muneyuki Naito, Junya Murai, Kensuke Akamatsu

“Chemical synthesis of single nanometer-sized  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  nanocrystals via direct precipitation process”

*Results in Chemistry* 4 (2022) 100485

Ryosuke Fujiwara, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Muneyuki Naito, Junya Murai, Kensuke Akamatsu

“High-performance bulk  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  thermoelectrics prepared from nanocrystal precursor synthesized via chemical precipitation”

*Journal of Solid State Chemistry* 319 (2023) 123777

Ryosuke Fujiwara, Yuta Ikeda, Takuto Kawaguchi, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, and Kensuke Akamatsu

“Structure and thermoelectric characterization of p-type SnTe nanobulk material synthesized by charge-compensation chemical reaction”

*Energies*, 17 (2024) 190

## 学会発表リスト

- ・藤原良輔、高嶋洋平、鶴岡孝章、村井盾哉、赤松謙佑  
「沈殿法による高機能 Bi-Te 系 熱電材料の合成」  
日本熱電学会 第 18 回日本熱電学会学術講演会 オンライン (2021)
- ・藤原良輔、高嶋洋平、鶴岡孝章、内藤宗幸、村井盾哉、赤松謙佑  
「シングルナノスケール前駆体の in situ 成長による  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$  材料中への高密度欠陥の導入」  
日本熱電学会 第 19 回日本熱電学会学術講演会 新潟 (2022)
- ・藤原良輔、高嶋洋平、鶴岡孝章、内藤宗幸、村井盾哉、赤松謙佑  
「沈殿プロセスを利用した  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3.0}$  ナノ前駆体の合成と熱電性能評価」  
日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 第 73 回コロイドおよび界面化学討論会  
オンライン (2022)
- ・藤原良輔、池田 悠太、川口 拓音、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙佑  
「化学沈殿法により合成したナノ前駆体を用いた SnTe ナノバルク材料の形成と性能評価」  
日本熱電学会 第 20 回日本熱電学会学術講演会 福岡 (2023)