



## 構造相転移によるカルコゲン系熱電材料の 高性能化に関する研究

米田 征司\*

山口 栄雄\*\*

大杉 功\*\*\*

Ravhi S. Kumar\*\*\*\*

### Possibility of improving thermoelectric performance of chalcogen compounds by structural phase transition

Seiji YONEDA\*

Shigeo YAMAGUCHI\*\*

Isao J. OHSUGI\*\*\*

Ravhi S. KUMAR\*\*\*\*

#### 1. 緒言

熱電発電とは熱を電気に直接変換するエネルギー変換である。これは未利用熱や排熱をリサイクリングすることによって、エネルギーの有効利用が可能となり、CO<sub>2</sub>排出量削減にも繋がることからエネルギー・環境問題の切札として期待が高まっている。この効果は、熱電発電のエネルギー変換効率を上げることで、さらにその効果を増すことが期待できる。現在の高効率熱電変換発電モジュールのエネルギー変換効率の開発目標は最大で15%程度となっているが、我々は15%を超える高性能な熱電変換発電モジュールの開発を1つの目標としている。このためには、高性能な新規熱電変換材料の創生が必要である。

カルコゲン系熱電材料、特にテルル化物熱電材料は、非常に性能が高いことで知られている。室温近傍で最も性能が優れ、熱電冷却・加熱では産業・商業等の用途に実用されているのはBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系化合物である。この化合物の発見から50年以上も様々な材料研究が行われているにも関わらず、未だにそれを凌ぐ材料は現れていない。また、500°C近傍の中温度領域で発電用熱電材料として実用されているものとしてPbTe系化合物が挙げられる。こ

の化合物は発電システム構築上、優れた適応性を有することから、世界で広く研究開発が行われている。最新の研究動向においても、アメリカやドイツでPbTe熱電モジュールを用いた自動車からの廃熱回収のための研究が行われている<sup>(1),(2)</sup>。

一方、本執筆者は過去の研究においてAgSbTe<sub>2</sub>系化合物が最大性能指数 $Z_{max} = 1.8 \times 10^{-3} K^{-1}$  (Z:性能指数, 熱電材料の良否を決める指標。熱電能の二乗を比抵抗と熱伝導率で割ったもの)を示すことを報告してきた<sup>(3)</sup>。このときの無次元性能指数は $ZT = 1.2$  (T:絶対温度, 性能指数に絶対温度を掛けたもの)に到達した。この数値は他の材料と比較して高く、高性能なp型熱電材料として有望である。ここで、AgSbTe<sub>2</sub>を含む一般的な式ABX<sub>2</sub> (A=Cu, Ag; B=In, Ga, Sb; X=S, Se, Te)で表される三元系の半導体は、黄銅鉱もしくは岩塩構造を有する。この系の材料はデバイスの応用として広く使われている。Ag系の化合物は、光学式相変化製品および周波数変換装置など利用が広がっている<sup>(4),(5)</sup>。InやVを添加したAgSbTe<sub>2</sub>は、局所的な融解で急速な結晶-アモルファス相への相転移が生じることからCDやDVDのような書き換え可能なディスクにも広く利用されている<sup>(6),(7)</sup>。これらの材料の相変化は、熱によって引き起こされている。AgSbTe<sub>2</sub>の結晶構造は、岩塩構造型II-VIカルコゲナイドに類似している。II-VI化合物の岩塩構造を持つほとんどの化合物は、圧力に敏感でB1相からB2相に変化する。このことはAgSbTe<sub>2</sub>単体においても圧力下で構造相転移の発生が期待される。

また、2004年に学術雑誌ScienceでAgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub>化合

\*助教 電子情報フロンティア学科

Assistant Professor, Dept. of Electronics and Informatics Frontiers

\*\*教授 電子情報フロンティア学科

Professor, Dept. of Electronics and Informatics Frontiers

\*\*\*教授 サレジオ工業高等専門学校

Professor, Salesian Polytechnic

\*\*\*\*ネバダ大学

Associate Research Professor, University of Nevada Las Vegas

物の熱電性能に関する論文が発表された<sup>9)</sup>。この論文で  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  化合物の無次元性能指数  $ZT$  は 2.2 に達することが報告された。性能指数向上の主要因は、ナノサイズにおける Ag と Sb の構造にあることが述べられている。この無次元性能指数は現在までに最高値を示しており、この材料系の研究が広く行われている<sup>9),(10),(11)</sup>。

カルコゲン系熱電材料は、圧力による結晶構造の変化が報告されているが、その熱電特性については調べられてこなかった。近年の薄膜・ナノ物性の研究の広がりに伴って、微細な試料の熱電特性についても評価できるようになり、結晶構造が変化したカルコゲン系熱電材料についても評価は可能となってきた。

そこで、本研究ではカルコゲン化合物でも高い性能を有する化合物として  $\text{AgSbTe}_2$ 、 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  を取り上げて、圧力誘起構造相転移について調べ、その熱電特性についても評価し、熱電特性向上の可能性について調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

高純度 (6N) の Ag, Sb, Te 各原料を希望組成に秤量し、透明石英アンブルに入れて、油拡散真空装置と酸水素バーナーを用いて真空封入した。アンブルを攪拌溶解ロッキング炉内に配置し、一方向性凝固法を用いて  $\text{AgSbTe}_2$  インゴットを作製した。得られたインゴットは、粉末 X 線回折を用いて単相であることを確認した。各高压実験はインゴットから小片サンプルを切り出し、ルビーチップとともに、ダイヤモンドアンビルセルの中に設置した。また、圧力伝達媒体としてシリコン溶液で行う他に窒素、メタノール・エタノール混合液でも行った。X 線回折実験は、回転対陰極 X 線発生装置 (Rigaku Mo-K $\alpha$ ) とシンクロトロン X 線を使って行った。X 線回折パターンは、イメージングプレートカメラを使って検出した。

次に  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の実験について述べる。圧力下における長周期的な構造や局所的な構造を調べるために、高分解能粉末 X 線回折, EXAFS, XANES を使用した。さらに、結晶構造に関して得られた結果と高压下で行われた比抵抗の熱電特性の結果を比較した。作製した  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の粉末試料は、ダイヤモンドアンビルセルを用いて加圧した。圧力媒体としてシリコン溶液と圧力マーカーとしてルビーチップを用いた。次にメタノール・エタノール混合液を圧力透過媒体として使用した。回折像は 30GPa までイメージングプレートを用いて検出し、Fit2D ソフトウェアを用いて統合し、解析を行った。

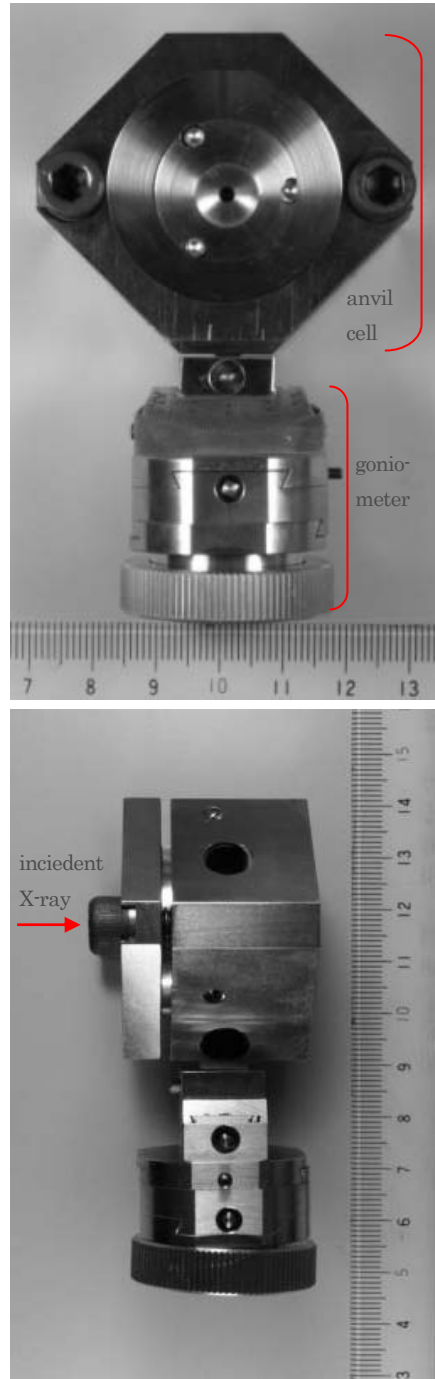


図1 ダイヤモンドアンビルセル概観。

## 3. 結果および考察

$\text{AgSbTe}_2$  の圧力誘起構造相転移について述べる。  
 作製した  $\text{AgSbTe}_2$  は、大気圧では金属原子が位置する  
 (0,0,0) と Te 原子位置の (0.5,0.5,0.5) で岩塩構造

( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) で結晶化していた。大気圧において、回折ピーク  
 から格子定数  $a = 6.0780(1) \text{ \AA}$  の fcc 格子で同定された。  
 次に圧力を増加させたときの様子を図 2 に示す。

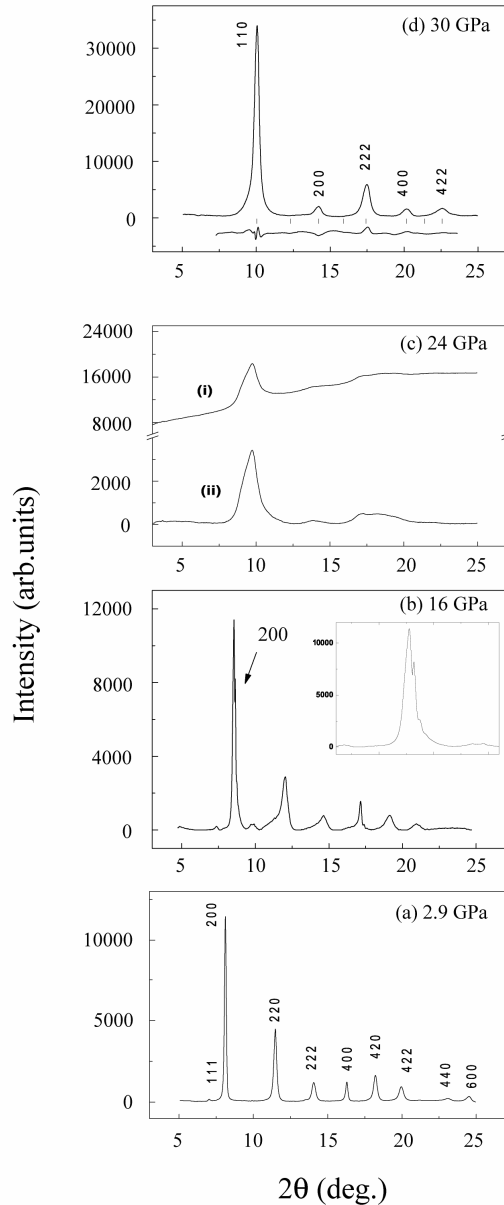


図 2 30GPa までの  $\text{AgSbTe}_2$  の圧力増加にともなう X 線回折パターン変化。それぞれ、(a) 2.9GPa, (b) 16GPa, (c) 24GPa, (d) 30GPa。 (b) の挿入図は、アモルファスになる前の (200) 回折線で観測された回折線の分離の様子を示している (c) の (i) は 24GPa でバックグラウンドを含めた回折パターン。 (ii) は背景差分法適用後の回折パターン。

図の回折線に示されるように、圧力の増加とともに鋭いピークは維持され、また対称性を維持しながら高角度側にシフトしている。Ag/Sb-Te 間距離が  $0.0118 \text{ \AA/GPa}$  の割合で減少するのに対して、 $0.024 \text{ \AA/GPa}$  の割合で格子定数  $a$  は減少した。Ag/Sb-Te 間距離の変化がわずかなのは、金属-カルコゲン原子の強い結合を示しているものと考えられる。15GPa まで岩塩構造相は安定していた。シリコン圧力媒体とともに 16GPa で(200)と(420)の回折ピークが分離 (図 2\_b の挿入図) し、他の回折ピークは広がるのがわかった。これらの特徴的な変化は、明らかに構造相転移の発現を示している。さらに、17GPa ではすべての回折線の強度が突然低下するのを確認した。この圧力における X 線回折パターンは、アモルファス化合物の典型的なパターンに似ていた。図 2\_c に示されるようなアモルファス相は 25GPa まで維持された。窒素とメタノール-エタノール混合液の圧力媒体での実験では、24GPa でアモルファスが確認され、圧力媒体に依存しないことが示された。過去に行われた II-VI カルコゲナイドに関する高压構造相転移の研究では、斜方晶系の相 (Cmcm あるいは Pbnm) への相転移が示された<sup>(12),(13),(14)</sup>。そこで、Cmcm と Pbnm 構造を持つ歪んだ類似型に対して、16GPa で得られた X 線回折パターンを調べた。Pbnm と Cmcm の両方の構造を考慮し、リートベルトで解析した。その結果、4a サイト (0, 0, 0) を Ag/Sb 原子が位置し、8d サイト (0.75, 0.25, 0.5) を Te 原子で占めている Cmcm 空間群が、良い一致を示した。斜方晶系の相に対して得られた格子定数は、 $a = 3.7974 \text{ (3) \AA}$ 、 $b = 4.238 \text{ (4) \AA}$  と  $c = 5.6358 \text{ (1) \AA}$  であった。2つの相が共存し相転移が連続的であることがわかり、B1 と斜方晶の相の間では著しい体積変化は見られないことがわかった。

結晶相とアモルファス相の共存が  $\text{FePO}_4$  で見られ、また局所的なアモルファス化が Nguyen らによって  $\text{Co}(\text{OH})_2$  で報告されていることから<sup>(15)</sup>、アモルファス領域での結晶相の相対存在量を調べた。しかしながら、図 2 (c) に示されるように結晶的な特徴を認識することはできなかったが、26GPa で結晶性を示す回折線が現われ始めた。これはアモルファス状態から新しい結晶相に相転移していることを示す。この X 線回折パターンを解析したところ、格子定数  $a = 3.4500(a) \text{ \AA}$  を持った CsCl 相であることがわかった。この CsCl 相は本実験において到達した最高圧力である 62GPa まで安定していることがわかった。

Cmcm 斜方晶の歪みと中間のアモルファ相の観測によって、6 倍に配位された B1 相から 8 倍に配位された B2

相に相転移する間、欠陥の入った立方体構造と Te 原子の動きから配位フラストレーションが起きていることを明らかにした。減圧時の回折パターンを図 3 の(a)に示す。CsCl 相に対応している回折ピークは、12GPa に下がるまで、そのまま保持されていた。12GPa 以下では、ピークは広がり CsCl 相からアモルファス相への相転移でヒステリシスを示しながら、アモルファス状態に相転移した。このアモルファスの特徴は、B1 相へ部分的な結晶化部を有しながら、ダイヤモンドアンビルセルの圧力を開放した後でもアモルファスは残っていた。このダイヤモンドアンビルセルを  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  以上 1 時間加熱した後、図 3 の(b)に示されるように、B1 相に対応している鋭い回折ピークが再び現われた。この B1 相の格子定数は、はじめの大気圧の値と一致した。これらのことは、 $\text{AgSbTe}_2$  では圧力誘起によるアモルファス化は可逆性であることを示した。また、熱処理によってアモルファス-結晶のエネルギー障壁を越えるエネルギーを供給したことを示した。このことは  $\text{AlPO}_4$  と  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  で観察されたものと全く同じ B1 相に戻る再結晶過程が生じた<sup>(16),(17)</sup>。

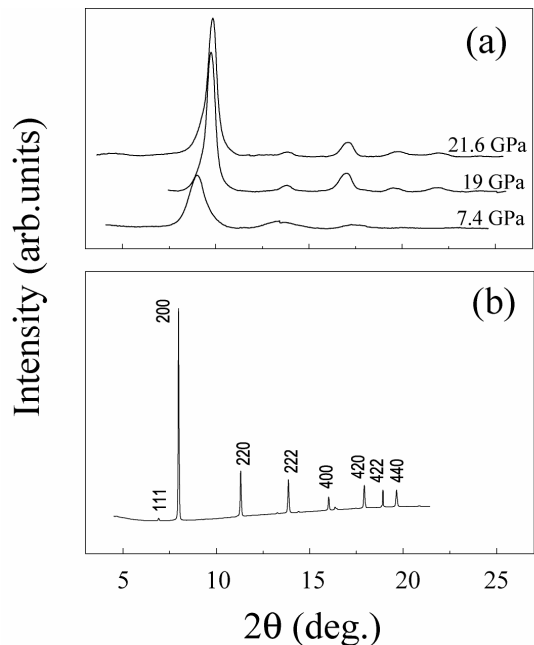


図 3 (a)  $\text{AgSbTe}_2$  の減圧時の各圧力における X 線回折パターン。  
(b) 大気圧で  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 時間熱処理後、B1 相と一致した X 線回折パターン。

観察された B1 と B2 相の安定性を知るために、理論計算を行なった。結合エネルギーは図4の上段に示されるように、大気圧条件において、B2相に対して0.18 eV/atom程度B1相が低く、B1相がエネルギー的に生じやすいことを示した。B1相に対して計算された格子定数は5.93 Åであった。これは6.08 Åの実験値と非常に良く一致した。

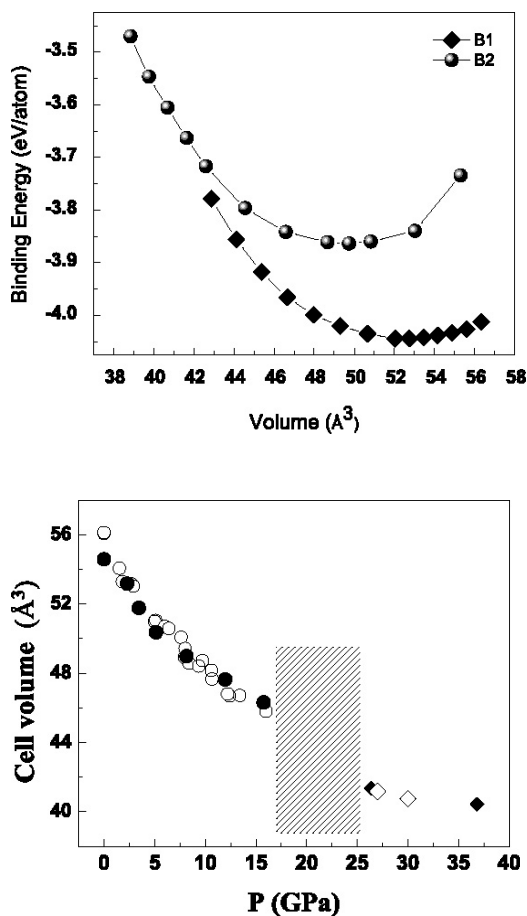


図4 AgSbTe<sub>2</sub>の体積の圧力依存性。

- : B1相の実験データ, ● : B1相の計算値,
- ◇ : B2相の実験データ, ◆ : B2相の計算値

次にAgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub>に対する高圧X線回折実験で得られた結果を図5に示す。この結晶構造は、Pb-Te母相とAg-Sbのわずかな領域から構成されるPbTe二元化合物に非常に良く似た立方晶、空間群Fm-3mであった。5.5GPaまでの回折パターンは、この圧力まではFm-3m構造が安定していることを示している。また、圧力の増加にともない全ての回折ピークは高角度側にシフトする傾向を示した。これは格子定数が減少することを示している。すなわち、圧力によって結晶が収縮する様子を示している。

次に6.4GPa近傍では、 $2\theta = 7 \sim 10^\circ$ の間に新たな回折ピークが現れることがわかった。特に $2\theta = 7.4^\circ$ で立方晶の相を示す高い強度のピークが分離した。これらの結果から、この圧力で圧力誘起構造相転移が発生していることを示している。この新たに出現した相は、11GPaまで安定だった。12.1GPa以上で得られた回折パターンは、単純なパターンを示した。この圧力で、2回目の圧力誘起構造相転移が発生した。この第二相は、さらに30GPaまでの圧力でも安定であった。また、第一相と大気圧での相は、セルからの圧力を開放する過程で、わずかなヒステリシスをともなって戻ることがわかった。すべてのプロファイル調整を行うことで、高圧相の第一相と第二相の結晶構造の情報を得ることができた。それらのパターンから、Pnma型斜方晶とCsCl型立方晶が同定された。斜方晶として7.3GPaで得られた格子定数、 $a = 8.1178(6)$  Å,  $b = 4.4566(4)$  Åであった。また、立方晶として14.4GPaでの格子定数は、 $a = 3.6115(7)$  Åであった。AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub>はその多くの割合を占めるPbTeを母相としている。また大気圧での結晶構造はPbTeに非常に類似していることから、PbTeの高圧下における結晶構造の振る舞いと今回得られた結果について比較することができる。PbTeの中間高圧相は、いくつかのグループで研究されている<sup>(18), (19)</sup>。Pnma型斜方晶への相転移はPbTeでも明らかとなっている。今回実験で得られた高圧下での相転移において、構造的特性はホスト格子内のAgもしくはSb原子によって影響されないことを示しており、多数を占めているPbTe母相によって主に影響されているのでPbTeの結果と比較できる。

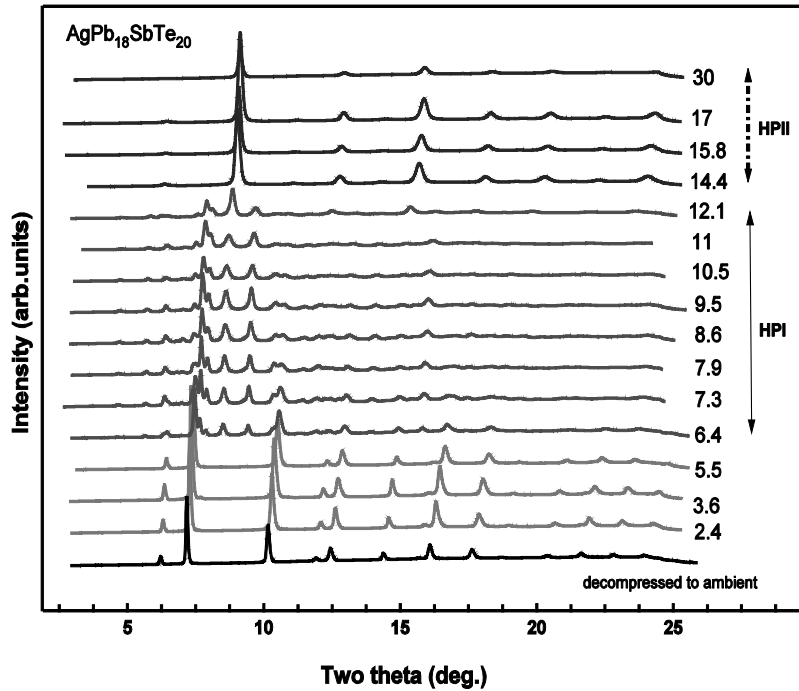


図5 30GPa までの  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の圧力増加に伴う X 線回折パターン変化.

HPI (6.4 ~ 12.1GPa の圧力領域) : Pnma 型斜方晶

HPII (14.4 ~ 30GPa の圧力領域) : CsCl 型立方晶

20GPa まで検出された入射 Ag-K 端エネルギーと Pb-L3 端エネルギーの X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを図 6 と 7 に示す. 分析の結果, 圧力の増加とともに異なる Ag-端スペクトルを比較したが, 著しい違いは見られなかった. 大気圧, 4GPa, 9.6GPa で得られた Pb-L3 端 XANES スペクトルにおいて, 大気圧と 4GPa でのスペクトルは非常に良く類似していた. しかしながら, 9.6GPa のスペクトルは, 大気圧および 4GPa で得られた

スペクトルと大きく異なっていたが, このことは 5.1GPa まで立方晶の相が存在し, その後に Pnma 型斜方晶の相が現われる回折実験結果と一致した. Pb の局所構造が圧力による変化に敏感であり, それに反して Ag の局所構造は, 圧力に対して敏感ではなかった. 高圧下での回折実験から得られた結果と XANES の実験結果に基づくと, 高圧下での  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の振舞いは PbTe 単体の振舞いに類似しているものと言える.

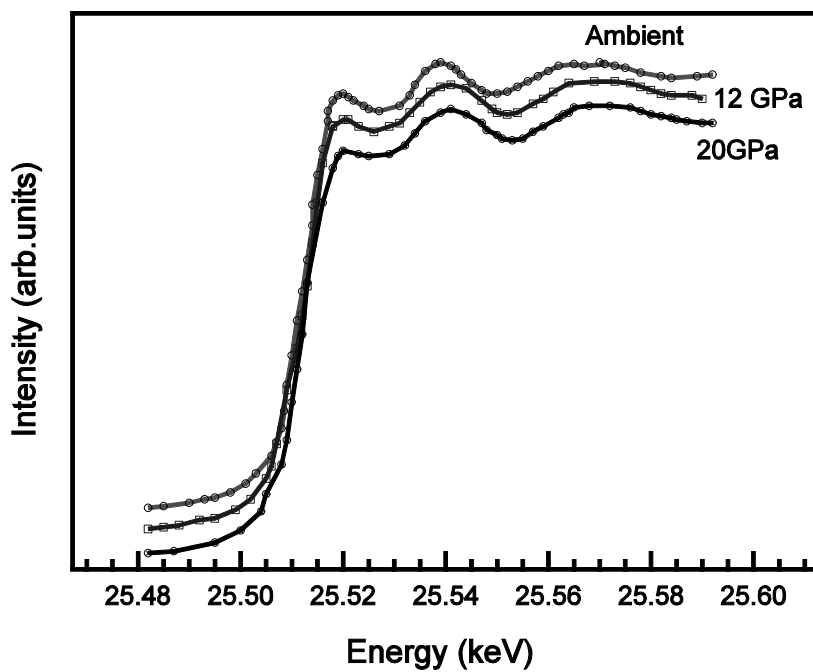


図6 20GPaまで測定された $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ のAg-K端XANESスペクトル。大気圧、12GPa、20GPaで得られたXANESスペクトルを比較したが、圧力の増加とともにAg-端スペクトルには、著しい違いは見られなかった。

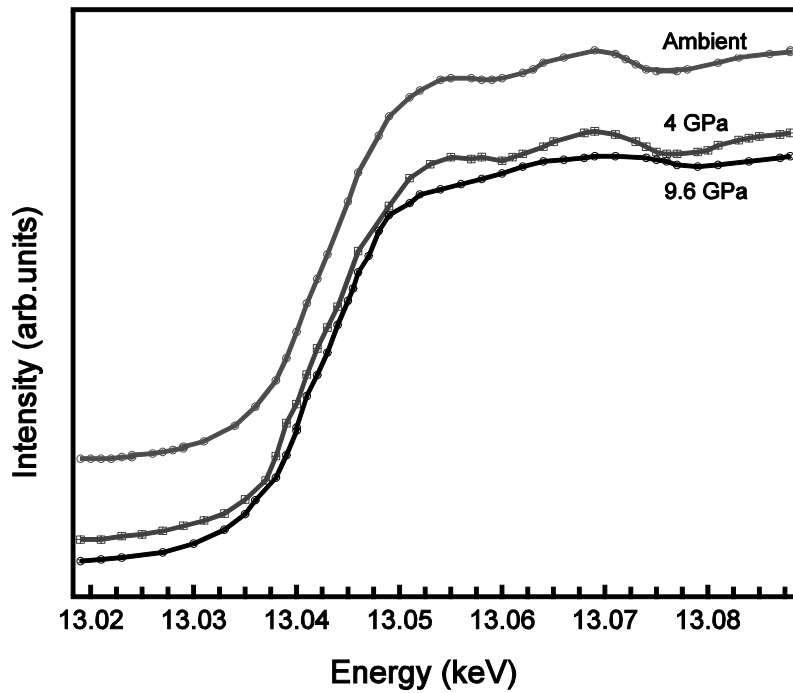


図7 9.6GPaまで測定された $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ のPb-L3端XANESスペクトル。大気圧、4GPa、9.6GPaで得られたPb-L3端XANESスペクトルにおいて、大気圧と4GPaでのスペクトルは非常に良く類似していた。しかしながら、9.6GPaのスペクトルは、大気圧および4GPaで得られたスペクトルと大きく異なっていたが、このことは5.1GPaまで立方晶の相が存在し、その後にPnma型斜方晶の相が現われる回折実験結果と一致した。Pbの局所構造が圧力による変化に敏感であり、それに反してAgの局所構造は、圧力に対して敏感ではなかった。高圧下での回折実験から得られた結果とXANESの実験結果に基づくと、高圧下での $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ の振舞いはPbTe単体の振舞いに類似しているものと言える。



20GPa までの比抵抗を圧力の関数として図 8 に示す。比抵抗は 5GPa まで圧力に依存して急激な減少を示した。構造相転移を示した 4.7GPa 近傍で、比抵抗は突然大きく減少した。この測定結果は X 線実験結果に一致している。2 回目の構造相転移が現れる 14GPa 近傍では、著しい変化は確認されなかった。

比抵抗の減少は、圧力によって格子定数の減少、すな

わち体積収縮を生じることがわかったが、これによって格子欠陥の低減などの影響によって、移動度の増加によるものと考察する。移動度の変化にともない、キャリアの散乱パラメータの変化が期待でき、熱電能に対しても影響を及ぼしていることが示唆される。したがって、比抵抗の低減化によって、熱電特性の向上の可能性が示されたと言える。

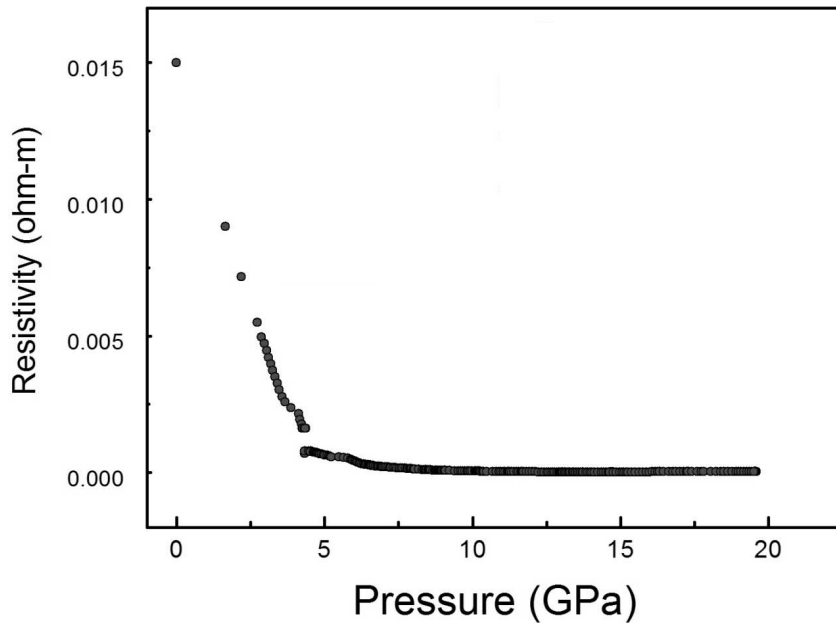


図 8 20GPa までの  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の比抵抗の圧力依存性。

比抵抗は 5GPa まで圧力に依存して急激な減少を示した。構造相転移を示した 4.7GPa 近傍で、比抵抗は突然大きく減少した。この測定結果は X 線実験結果に一致した。2 回目の構造相転移が現れる 14GPa 近傍では、著しい変化は確認されなかった。

## 4. まとめ

ダイヤモンドアンビルセルを用いて  $\text{AgSbTe}_2$  の圧力誘起構造相転移について調べ、 $\text{AgSbTe}_2$  の構造相転移を示すことができた。これは圧力伝達媒体に依存しない中間のアモルファス相をともなった B1 から B2 への相転移であった。 $\text{AgSbTe}_2$  の高圧誘起アモルファス化に関する結果では、高い再現性が得られた。

次に X 線回折および X 線吸収端近傍構造 (XANES) を用いて、30GPa までの圧力に対する  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の結晶構造について調べた。圧力下における比抵抗についても調べた。 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  の立方晶 Fm-3m 相から 6.4GPa 近傍で Pnma 型斜方晶の相に構造相転移し、さらに 14.4GPa 近傍で CsCl 型立方晶の相へと構造相転移することが明らかになった。X 線吸収端近傍構造実験の結果では、X 線回折実験と一致し、構造相転移において Pb 局所構造が著しく変化することを示した。圧力増加にともなう比抵抗の減少傾向から、熱電特性向上の可能性が示された。

## 5. 参考文献

- (1) D. Crane and J. LaGrandeur, "Progress report on BSS Led, US DOE automotive waste heat recovery program", Abstracts of ICT2009, (2009), p.52.
- (2) G. Buschmann, "Thermoelectric goes Automotive", Abstracts of ICT2009, (2009), p.42.
- (3) S. Yoneda, Y. Ohno, E. Ohta, N. Yuhashi, I. Shiota, Y. Shinohara, H.T. Kaibe, I.J. Ohsugi and I.A. Nishida, IEEJ Trans. FM, Vol.124, No.4, (2004), p. 312.
- (4) J. Feinleib, J. de Neufville, S. C. Moss, and S. R. Ovshinsky, Appl. Phys. Lett. **18** (1971), p.254.
- (5) R. Detemple, D. Wamwangi, M. Wuttig, and G. Bihlmayer, Appl. Phys. Lett. **83** (2003), p.2572.
- (6) J. Tominaga, T. Kikukawa, M. Takahashi, and R. T. Phillips, J. Appl. Phys. **82** (1997), p.3214.
- (7) W. K. Njoroge and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **90** (2001), p. 3816.
- (8) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, Science **303** (2003), p. 818.
- (9) L.J. Wu, J.C. Zheng, J. Zhou, Q. Li, J.H. Yang, Y.M. Zhu, J. Appl. Phys. **105** (2009), p. 094317.
- (10) A. Kosuga, M. Uno, K. Kurosaki, S. Yamanaka, J Alloy Compd. **387** (2005), p. 52.
- (11) KF. Cai, C. Yan, ZM. He, JL. Cui, C. Stiewe, E. Muller, H. Li, J Alloy Compd. **469** (2009), p. 499.
- (12) H. Luo, R. G. Greene, K. Ghandehari, T. Li, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **50** (1994), p.16232.
- (13) R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, and D. R. Allan, Phys. Rev. B **51** (1995), p.15723.
- (14) M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan, and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B **53** (1996), p.2163.
- (15) J. H. Nguyen, M. B. Kruger, and R. Jeanloz, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), p. 1936.
- (16) M. B. Kruger and R. Jeanloz, Science **249** (1990), p. 647.
- (17) Y. Kobayashi, S. Endo, L. C. Ming, and T. Kikegawa, Phys. Rev. B **65** (2002), p. 132105.
- (18) G. Rouse, S. Klotz, A. M. Saitta, J. Rodriguez-Carvajal, M. I. McMahon, B. Couzinet, and M. Mezouar, Phys.Rev.B., **71** (2005), p. 224116.
- (19) S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva, I.F. Berger, A.I. Ancharov, and M.A. Sheromov, Phys. Stat. Solidi (b), **244** (2007), p. 279.