熱電変換材料

熱電材料の性能評価と高性能化の概要 ——熱電材料の変換効率はどこまで高まるか——

西 田 勲 夫*

1. は じ め に

熱発電素子は、キャリア濃度の非常に高い半導体による熱電対のことで、図1に示すp型とn型半導体の接合部(破線)と両分岐端間の温度差によって発電する。これとは逆に、電力端子に直流電圧を加えて電流を通ずるとp-n接合部は電流方向の違いによって冷却または加熱する⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。この冷却・加熱は、ゼーベック効果を利用した発電と可逆的に生ずるペルチェ効果によるもので、日本の応用分野は世界的に秀でている⁽²⁾。一般に、熱電発電と熱電冷却・加熱を含めたエネルギー変換の総称を熱電変換といい、これらに使用される半導体を熱電材料という。

熱電材料の応用は民生用器具から宇宙開発までの広範な分野におよび、現在、熱電発電は宇宙や海底用独立電源⁽²⁾⁽³⁾として、また熱電冷却・加熱は半導体製造工程の機器や光通信用レーザーの精密恒温制御⁽²⁾などになくはならない存在になっている。しかし、熱電発電は変換効率が低いため、2,3の応用製品が市販されているに過ぎない。そこで、熱電材料の性能評価と高効率化の概要および飛躍的な高性能化が期待できる傾斜機能材料(Functionally Graded Material, 以下FGMと称する)の適用性と可能性について述べる。

2. 熱電材料の性能評価

熱発電素子を構成する熱電材料の性能は、熱電能、熱伝導率および比抵抗をそれぞれ α , κ および ρ とすると、

$$Z = \frac{\alpha^2}{\kappa \rho} \quad (1)$$

で表される性能指数 Z によって評価される⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。また、図1に示す熱電変換素子の性能指数は

$$Z_{pn} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{(\sqrt{\alpha_p \rho_p} + \sqrt{\alpha_n \rho_n})^2} \quad (2)$$

で表され、添え字はp型とn型に対応する⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

熱電材料の最大発電効率は、

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + T_c/T_h} \quad (3)$$

$$M = \sqrt{1 + Z(T_h + T_c)/2} \quad (4)$$

図1 熱発電素子の模式図。

* 金属材料技術研究所室長(〒305 つくば市千現1-2-1)

Evaluation of Thermoelectric Properties and High Performances in Improvement Program for Thermoelectric Materials; A. Isao Nishida (National Research Institute for Metals, Tsukuba)

Keywords: thermoelectric materials, thermoelectric properties, functionally graded materials, figure of merit, Hall concentration, PbTe
1996年6月14日受理

で与えられ、 T_h と T_c はそれぞれ高温端と低温端の温度である⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾。

一般に熱電冷却・加熱は、室温近傍の温度差($T_h - T_c$) ≤ 100 K の範囲で利用されるため、 Z が高いことが必要条件になり、現在では $3.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 以上のものが要求されている。一方、熱電発電は Z が比較的低くても T_h を高くして効率を高めることができるが、高温で化学的に安定な耐熱材料であることが必要である。実用熱電材料の Z と温度の関係を示した図 2 に見られるように、 Z は材料に固有の温度依存性を持ち、最大値を示す温度は材料によって異なる⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。また、無次元性能指数 $ZT=1$ を超える材料は GeTe-AgSbTe₂ (TAGS) で、大部分のものは $ZT=1$ より低い。それゆえ、熱電材料の開発は ZT が 1 以上である(図 2 中の波線以上)ことを目標にしている。

3. 組成・組織制御による高性能化

物質が熱電材料として適しているかどうかは、式(1)で与えられる Z ，すなわち、3つの物理定数 α ， ρ および κ を検討する。これらの定数はキャリアの関数であるから、個々の値を独立に制御することはできないが、 κ はキャリア成分 κ_{el} とフォノン成分 κ_{ph} による伝導になっている。非縮退半導体の κ は主に κ_{ph} によるが、熱電材料ではキャリアの寄与も大きい。したがって、熱伝導率は

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (5)$$

与えられる⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

フォノンは結晶内を移動するキャリアと相互作用したり、熱流が存在すると他のフォノンと散乱したり、結晶格子の不

規則性による歪場や結晶粒界によっても散乱される⁽²⁾⁽³⁾。このようなフォノンの散乱効果を利用して κ_{ph} を減少させ、電気的性能指数(α^2/ρ ：出力因子ともいう)をあまり変えることなく Z を高めることができる。

図 2 に示す実用熱電材料は、金属間化合物あるいは元素半導体(Si, Ge)の固溶体になっており、結晶格子の不規則性によって高いエネルギーをもつフォノンを散乱させる κ_{ph} の低減効果によって Z を高めたものである⁽²⁾⁽⁵⁾。これらはレーザーダイオード、江崎ダイオードなどに使用されている一般の縮退半導体と区別され、熱電半導体といわれている⁽²⁾。

一方、低いエネルギーをもつフォノンは結晶粒界によって

図 3 p 型 Si_{0.7}Ge_{0.3} 焼結体の格子熱伝導率とホール濃度 $1/(eR_H)$ の関係⁽²⁾⁽³⁾。

図 2 実用熱電材料の種類と性能指数温度依存性⁽²⁾。

強く散乱され、微細結晶粒の多結晶や焼結体では、粒界散乱による κ_{ph} の低減効果が現れる⁽²⁾⁽³⁾。この例として、p型 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 合金の κ_{ph} と結晶粒径の関係をホール濃度 $1/(eR_H)$ 依存性として図3に示す。 e および R_H はそれぞれ素電荷およびホール係数で、 ∞ は単結晶である。またホール濃度の増加に伴って κ_{ph} が減少するのは、おもにドーパント元素による格子不規則性の効果による⁽³⁾⁽⁵⁾。

4. 傾斜構造形成による高性能化

(1) キャリア濃度のFGM化

熱電材料の効率 η を高めるには、広い動作温度範囲にわたって Z の大きな材料が望ましい。図4はn型PbTeのキャリア濃度 n をパラメータとする Z の温度変化および熱電材料の電子濃度領域と温度分布の関係を示す。PbTe系は高温端温度 $T_h=600\sim 950\text{ K}$ の中間領域で使用され、一般には、 $n=3\times 10^{25}\text{ m}^{-3}$ をもつ均一組成の材料が使用されている⁽²⁾⁻⁽⁷⁾。この材料は約700 Kにおいて最大性能指数 $Z_{\max}=1.4\times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ をもち、この温度より低温と高温側で性能指数は著しく低下する。これより n を低くした材料($5\times 10^{24}\text{ m}^{-3}$)では、 $Z_{\max}$ は450 Kにおいて $1.7\times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ 程度である。また、 n が高い材料($7\times 10^{25}\text{ m}^{-3}$)は800 Kにおいて $Z_{\max}=1.2\times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ をもち、 n の制御によって $Z_{\max}$ を適性温度にすることができる。

図4の上を示すように n の異なる5種類の材料を、温度

図4 n型PbTeの電子濃度をパラメータとする性能指数の温度変化と異種電子濃度をもつ材料の接合領域の関係。

勾配方向に沿ってIからVの各領域に分けて分割接合すると、適正な接合部温度は530, 640, 750および815 Kになる。この場合、 Z は均一組成をもつ材料よりハッチング部分の性能向上が生ずる。また分割接合によって有効な動作温度(T_h と T_c 間)領域も広くなり、発電効率 η を著しく高めることができる。図4中の破線はキャリア濃度の異なる材料の $Z_{\max}$ をつないだ曲線で、n型PbTeの n を温度勾配に沿って適切な $Z_{\max}$ になるように n を制御した傾斜構造にすることによって得られる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。このようなキャリア濃度制御FGMによって、動作温度内における平均性能指数 Z_{AV} は均一組成の材料より1.5倍大きくすることができ、 $T_h=950\text{ K}$ ($T_c=300\text{ K}$ 一定)のとき均一組成材料の $\eta=12.2\%$ から19%に高めることができる。

PbTe系化合物の最高使用温度は950 K程度であるが、これより高温で使用できるSiGe, Gd_2Se_3 , $\text{LaTe}_{1.4}$ などもPbTe系と同様にキャリア濃度制御FGMにすることができる。しかし、均一組成材料で得られる最適キャリア濃度(図4の $n=3\times 10^{25}\text{ m}^{-3}$)の $Z_{\max}$ 以下の温度領域では、半導体の性質によってキャリア濃度制御のみで Z の著しい向上は期待できないので、前述の組成・組織制御FGMも同時に適用する必要がある。

(2) 傾斜化異種熱電材料の接合による高性能化

キャリア濃度と4種類の熱電材料によるFGMの Z の温度変化を図5に示す。実線は均一組成の熱電材料、破線は n

図5 実用材料による傾斜異種熱電材料の性能指数温度依存性⁽⁸⁾。

の異なるもの、太線はキャリア濃度と組成を制御した FGM である。また、2 点鎖線は結晶粒界を制御した FGM によって κ_{ph} の低減を図った最適 Z の温度変化である。現在、実用熱電材料の Z_{max} は $ZT=1$ (1 点鎖線) の曲線以下のものがほとんどで、この曲線を越える Z_{max} をもつ材料は p 型 GeTe-AgSbTe₂ 多元化合物 (図 2 の TAGS) だけ 1 種類のみである⁽²⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。TAGS の代表的な組成は Ag_{0.15}Ge_{0.85}Sb_{0.15}Te_{1.15} で、約 650 K において $Z_{max}=2.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($ZT=1.3$) の値をもつ p 型材料である。

図 5 に示すように、傾斜化異種熱電材料接合の適用によって 300~1400 K の広い温度領域にわたって Z を飛躍的に高めることができ、この領域内の ZT の平均値を 1 より大きくすることが可能である。このような傾斜化熱電材料は温度差 $\Delta T=1100 \text{ K}$ ($T_h=1400 \text{ K}$, $T_c=300 \text{ K}$) で動作させることができ、 Z_{AV} および最大効率 η_{max} はそれぞれ $1.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ および 23% 以上になると試算される。この η_{max} は現在の高温用均一組成材料の 12% より約 2 倍高くなり、超高効率発電を目指すことができる。

5. 傾斜化熱電材料の実施例

この節では、キャリア濃度の FGM による性能向上を実証する例として、最近報告された電子濃度を 3 段階的に変えた PbTe の熱電特性⁽¹²⁾を紹介する。

3 段 FGM 焼結体 (3 分割接合焼結体) は、カーボン・ダイス内に電子濃度 n_e の異なる高・中・低濃度の粉末を層状に配置して直接ホットプレスすることによって成形している。この FGM の高温側の n_e の高い層は均一組成の材料が最適性能指数を示す $3.51 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 、中間の層は $n_e=2.6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 、低温側層は $n_e=2.26 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ にしてある。各層の厚さは、中温領域の熱電材料 PbTe における実質的な温度勾配方向の長さを考慮し、約 2 mm (3 層の厚さ 6 mm) にしてある。直径 10 mm の円柱状焼結体の中央部から、面積：約 5 mm×5 mm、熱流方向長さ：6 mm の FGM 試料を切りだして測定している。

3 段階的 FGM の室温における熱電特性を、FGM の高温 (a)、中央 (b) および低温側層 (c) の特性とともに表 1 に示す。(a) は均一組成材料において最適 Z を与える n_e で、(b) および (c) は (a) より低温側で Z_{max} を示す n_e である (図 4 参照)。

FGM の α および ρ は、室温においてそれぞれ $-85.0 \mu\text{V/K}$ および $3.95 \mu\Omega\text{m}$ である。しかし、 ρ は FGM を構成する各層の値よりやや大きな値を示し、各層の接合面間において ρ を高める反応がホットプレス成形で生じていると考えられる。Si-Ge 合金の 3 段 FGM の接合部は抵抗の増加が認められることを高橋ら⁽¹³⁾は報告しているが、PbTe における ρ の増加現象は現在まだ明らかでない。

図 6 に異なる n_e をもつ PbTe の 3 段 FGM に対する電気的性能指数 $\alpha^2\sigma$ ($\sigma=1/\rho$) の温度依存性を示す。均一組成の低温 (c)、中央 (b) および高温層 (a) の $\alpha^2\sigma$ の最大値は、 n_e の増加に伴って高温側にシフトしている。FGM の $\alpha^2\sigma$ (●) は予想に反して均一組成より小さい。この原因として、FGM 試料はその層に垂直な方向 (熱流方向) の長さが短いため、抵抗測定においてペルチェ効果による抵抗増大 (ペルチェ効果による誤差)⁽²⁾⁽¹⁴⁾ が大きく発生し、 $\alpha^2\sigma$ が大きい温度領域においてペルチェ効果の抵抗増大の影響が強く現れていると考えられる。また FGM の $\alpha^2\sigma$ に対しては、温度勾配が存在するときにその効果が生ずる現象で、均一組成の $\alpha^2\sigma$ と直接比較することはできない。

低温端温度 $T_h=300 \text{ K}$ 一定としたとき、 n_e の異なる PbTe の 3 段 FGM の有効な最大出力 P_{max} と温度差の関係を図 7 に示す。 P_{max} は単位体積当たりの取り出し得る電力

図 6 異なる電子濃度をもつ 3 段階傾斜 PbTe の電気的性能指数 $\alpha^2\sigma$ ($\sigma=1/\rho$) の温度依存性。

表 1 電子濃度傾斜 PbTe 焼結体 (3 段階分割接合) および各層の室温における熱電特性。

	熱電能 $\alpha (\mu\text{V/K})$	比抵抗 $\rho (\mu\Omega\text{m})$	ホール係数 $R_H (\text{m}^3/\text{C})$	電子濃度 $n_e (10^{25} \text{ m}^{-3})$	電子移動度 $\mu_e (\text{m}^2/\text{Vs})$	出力因子 $\alpha^2\sigma (\text{W/K}^2 \text{ m})$
高温側 (a)	-67.1	2.540	1.78×10^{-7}	3.51	7.00×10^{-2}	1.77×10^{-3}
中央 (b)	-72.3	2.813	2.30×10^{-7}	2.60	8.18×10^{-2}	1.86×10^{-3}
低温側 (c)	-88.6	3.342	2.75×10^{-7}	2.26	8.22×10^{-2}	2.34×10^{-3}
3 段 FGM	-85.0	3.950	—	—	—	1.83×10^{-3}

図7 異なる電子濃度をもつ3段傾斜PbTeの有効な最大出力と温度差の関係。

で、FGM(●)は $\Delta T=200$ K以上ですべての均一組成より大きくなり、 $\Delta T=500$ Kにおいて約 250 W/m^2 を示す。この値は最も大きなc層の $P_{\max}$ (○)より10%大きく、厚さ6 mmのFGMに温度差を500 K与えたとき、約 42 kW/m^2 の電力が取り出せることがわかる。結果として、電子濃度制御によるPbTeのFGMは性能を高め、電子濃度の最適化を図ることにより、熱電性能を著しく向上する可能性が高いことを結論している。

しかし、 $P_{\max}$ 測定における $\Delta T=500$ Kの温度は T_h は800 Kになり、0.1 MPaのAr雰囲気中で再測定すると熱電特性が変化する⁽¹⁵⁾。熱的安定性を調べる予備実験⁽¹⁶⁾では、真空密封した焼結体は820 K, 86.4 ksでも比抵抗の変化は認められないが、Arガス0.1 MPaの解放状態では比抵抗が20%以上も減少する。PbTeを800 K以上の高温で熱電材料として使用するには、熱的不安定性の解明とこの対策を行うこと、および熱的安定電極接合の技術開発が今後の大きな課題である。

6. おわりに

多種多様な熱電材料の中から実用材料を取り上げ、しかも傾斜構造形成による熱電材料の高効率化という限られた面だけを見てきた。これらの材料は数多くの化合物のプロセッシング、基礎物性、物理化学的研究の中から選ばれた⁽⁶⁾。例え

ば、宇宙用電源として利用されているSi-Ge系合金⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾にしても、高性能化に関する基礎研究やプロセッシングが現在でも精力的に行われている。一方、中温領域のTAGSより大きな $Z=2.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ をもつ $\text{Mg}_2\text{Ge-Mg}_2\text{Si}$ 系も最近報告されている⁽¹⁸⁾。

新材料の開発とこれを用いた傾斜構造形成技術によって熱電材料のさらなる高効率化が期待される。しかし傾斜構造の熱電特性の評価に関しては、従来の物性評価法が必ずしも適切でなく、とくに均一組成の性能指数評価に対応する評価法の確立が不可欠である。また、傾斜構造形成による太陽電池、熱電子発電などエネルギー直接変換材料の高効率化も期待されている⁽⁸⁾。この概説が、傾斜構造形成によるエネルギー変換の高効率化に関して若い研究者の興味を誘うことになれば、望外の喜びである。

文 献

- (1) 西田勲夫：セラミックス，**21**(1986)，516。
- (2) 上村欣一，西田勲夫：熱電半導体とその応用，日刊工業新聞社，(1988)。
- (3) D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Holt, Rinehart & Winston Ltd., (1983)。
- (4) A. F. Ioffe 著，坂田民雄訳：サーモエレメント，日刊工業新聞社，(1962)。
- (5) C. Wood: *Materials for Thermoelectric Energy Conversion*, Rep. Prog. Phys., **51**(1988)，459。
- (6) I. B. Cadoff and E. Miller: *Thermoelectric Materials and Devices*, Reinhold Publishing Co., (1960)。
- (7) G. W. Sutton 編，秋山 守・棚澤一郎共訳：直接エネルギー変換，好学社，(1968)。
- (8) 平成4年度科学技術振興調整費“傾斜構造形成による機能変換材料の開発に関する調査報告書”，科学技術庁研究開発局，(1992)，137。
- (9) 新野正之，小泉光恵：傾斜機能材料論文集(FGM '93)，傾斜機能研究会，(1993)，223。
- (10) E. A. Skrabek: Proc. 9th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. (IECEC)，(1974)，169。
- (11) E. A. Skrabek: Proc. 11th IECEC，(1976)，1567。
- (12) 今井義雄，西田勲夫，海部宏昌，佐藤浩三，桑折 仁，塩田一路：傾斜機能材料論文集(FGM '95)，傾斜機能材料研究会，(1995)，投稿中。
- (13) 高橋一寿，増田 忠，持丸敏昭，野口照夫：傾斜機能材料論文集(FGM '95)，傾斜機能研究会，(1994)，投稿中。
- (14) I. A. Nishida: *CRC Handbook of Thermoelectrics, Chap. 15*, Ed. D. M. Rowe, CRC Press, London, (1994)。
- (15) E. H. Putley: Proc. Phys. Soc., **B68**(1995)，22。
- (16) 西田勲夫：FGM ニュース (傾斜機能材料研究会・会報)，**5**, No. 30(1996)，16。
- (17) 電気学会技術報告：電気学会，Ⅱ部，第434号，(1992)，23。
- (18) Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, I. A. Nishida and K. Masumoto: Proc. 12th Int'l. Conf. Thermoelectrics, Yokohama, (1993)，206。