熱電変換材料

傾斜機能型熱電材料開発のための
複合組織制御

宮 島 雅 史* 渡 辺 龍 三**

1. は じ め に

現在、傾斜機能材料研究の重点課題として、広い温度領域で動作する熱電材料の研究が行われている。熱電素子の動作温度を 300 K から 1400 K 以上の高温に拡大し、熱電子発電と熱電発電との機能一体化が研究されている⁽¹⁾。この場合広い温度領域で熱電材料の分割接合⁽²⁾⁻⁽⁴⁾が必要となるほか、熱電材料間、熱電材料と電極間の熱応力緩和の問題、熱電材料の酸化や揮発の問題など、従来わが国でほとんど研究されてこなかった多くの基本的問題に対処しなければならない。また熱電能(ゼーベック係数)、電気抵抗率、熱伝導率といった輸送係数が傾斜分布した際、熱電特性はどうなるかという理論的な基本問題にも十分に解答は与えられていないため、研究が進行中である。

本ミニ特集においては、金属材料技術研究所の西田博士により傾斜熱電材料の基礎について統括的な記述が予定されているため、本稿では傾斜型熱電材料研究の一分野である異種熱電材料の分割接合に記述を限る。異種熱電材料の接合・複合に関連した問題を要約すると共に研究の現状について報告する。

2. 異種熱電材料の接合

異種熱電材料の組合せにより、熱電素子の動作温度領域を拡大する方法には、前節で述べた分割接合型のほか各熱電材

料について電極構造を取り付けて素子形状に仕上げたものを積重ねる方法があり、これをカスケード型構造⁽²⁾と呼んでいる(図 1)。分割接合型とカスケード型の効率は必ずしもどちらが上といい難く分割接合型においては、接合面温度の最適化の困難、カスケード型においては、電極構造における電気抵抗、熱損失を抑制する困難が指摘されている。分割接合型の方がコンパクトで軽量の素子を作れることから宇宙航行電源⁽⁵⁾には、分割接合型が多用された。

分割接合型においてもカスケード型においても、半導体の接合が基本問題となる。従来こうした電極接合、異種材料の接合は半田付けおよび拡散接合で対応できており、接合面に発生する熱応力は素子に緩和材を入れることで巧妙に抑制された。また、熱電材料相互の結晶型が類似するなど、極端に大きな熱応力が発生することはなかった。これに対し、動作温度領域を大幅に拡大するには、例えば、 Bi_2Te_3 、 PbTe 、 SiGe 、 B_4C 、といった結晶系の全く異なる組合せを一つの素子にまとめる必要がでてくる。

異種材料の接合における熱応力緩和の問題は、耐熱型傾斜機能材料の研究において広く考察されており⁽⁶⁾様々な緩和法が提案されている。各方法の共通点は、複合傾斜組織によって熱応力の緩和を図る、ということである。ところが、熱電半導体における組織の複合化という問題は、理論的にも実験的にも研究が少ない(西田⁽⁷⁾、永井⁽⁸⁾⁽⁹⁾、梅本⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾による鉄珪化物における金属・半導体二相組織に関する考察、後藤・平井⁽¹²⁾⁽¹³⁾による炭化珪素・炭化硼素共晶組織の考察など)。

* 東北大学大学院博士後期課程 3 年; 大学院工学研究科(〒980-77 仙台市荒巻字青葉)

** 東北大学教授; 工学部材料加工学科

Microstructure Control of Functionally Graded Thermoelectric Composite; Masafumi Miyajima*, Ryuzo Watanabe**(*Graduate School, Tohoku University, Sendai. **Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: functionally graded material; FGM, percolation, composite, sintering, thermoelectric material, semiconductor, thermoelectric figure of merit

1996年 7 月 9 日受理

3 段分割接合熱発電素子

3 段カスケード熱発電モジュール

図1 分割接合素子およびカスケード素子⁽²⁾.

筆者らは、粒子配列・焼結法を主として研究しているので、複合焼結体を介した異種熱電材料の接合、傾斜構造化に関心を持つ。そこで、次節以降は、主に複合焼結体の熱電特性を中心に、関連研究と、材料設計指針について述べることにする。

3. 複合熱電材料の設計

(1) 複合熱電材料の基礎理論

複合材料の熱的性質、機械的性質および電気的性質は複合組織の等方性・異方性と関連して、古くから研究されている。図2はその特徴の要約⁽¹⁴⁾である。異なる物性値を持つ2相がランダムに分散している時、どちらが分散相であるかにより、図中BuまたはB_Lの組成依存性を得る。また、複合組織が並列または直列の異方性を持つ場合、図中PまたはSの組成依存性を得る。図中S字曲線は、複合相がネットワーク組織を持つ場合に対応し、金属/セラミックス系複合焼結体による実験⁽¹⁵⁾では組織と物性の対応は良好である。

半導体の複合は、事情はそう簡単でない。単結晶の熱的・電気的な輸送係数に大きな異方性を持つ材料が多いうえ、異相界面の電子エネルギー準位が電子の輸送に大きく影響する。このため、複合熱電材料の解析には、具体的な物質系を設定せず、異方性を考えない単純なモデルが採用されているのが現状である。

まとまった結論を導き出している研究として、BergmanとLevy⁽¹⁶⁾による複合熱電材料の性能指数に関する理論解析がある。モデルはランダムな分散組織である。相aと相bとが複合比率fおよび1-fで混合されている時、有効媒質理論による取扱い(Landau-Lifshitz-Looyenga 方程式)では、各相および複合相の無次元化性能指数、Z_aT、Z_bT、ZTについて

$$(ZT)^p = f(Z_a T)^p + (1-f)(Z_b T)^p \quad p \in [-1, 1]$$

となり、複合熱電材料の性能は、複合した各材料の性能

図2 複合材料の輸送係数の組成依存性。

Z_aT、Z_bTを越える事ができない。悲観的な結果であるが、本解析には、いくつか制限があり、これらの制限は熱電材料開発のヒントとなる。

第一に、複合相が非常に細かくなって、合金またはナノコンポジットの状態となると、有効媒質理論は適用不可である。実際、Vandersandeら⁽¹⁷⁾による、超微細セラミック粒子分散型のナノコンポジット(SiGeにBNを添加、BNサイズ4~20 nm、添加量6~12体積%)では、電気抵抗率も増大するが結果的に性能指数は10%改善されている。

第二に、Bergmanらのモデルでは、異相界面でのキャリアの散乱とフォノンの散乱は起こらないことが仮定されている。したがって、異相界面の電気的な散乱と熱的な散乱の関連に着目することにより、輸送係数制御を行える可能性がある。こうした可能性が実現されている例として、松原・岸本ら⁽¹⁸⁾による鉄珪化物粒界のプラズマ処理の研究では、粒界のフォノン散乱が増大すると同時に、キャリア移動度は増大することが報告されている。

第三に、有効媒質理論はワンサイト近似のため、分散相は取り扱えるが、連続相には適用不可である⁽¹⁹⁾。連続相はパーコレーションモデルで取り扱わねばならない。筆者らは主にここから複合熱電材料の特性改善を図りたいと考え、パーコレーションモデルによる熱電特性の考察と、焼結法による複合熱電材料の作製を試みた。以下にその結果を記す。

(2) パーコレーションモデル

パーコレーションモデルおよびパーコレーション系における伝導現象に関しては、吉田⁽²⁰⁾による分かりやすい解説があるので、基本的な説明は省略する。複合熱電材料をパーコレーションモデルに基づいて考察する場合、次の特徴に注意する必要がある。

第一に、熱電材料の特性は、熱輸送と電子輸送という二つの輸送現象から組立てられるが、複合組成の変化による輸送係数の変化は、電子の輸送(電気伝導率、電気抵抗率)の方が

熱の輸送(熱伝導率)よりはるかに大きな変化幅を持っている。したがって、複合化により電気抵抗率のみ低下させることができれば(図3(a))性能指数の改善を得るが、これでは単相材と変わらない。実際には、電子系の寄与については熱伝導率と電気抵抗率の積は一定となるので、電気抵抗率を低下させれば熱伝導率は上昇して、図3(b)に示す特徴が現れる。ここで電気抵抗率は急峻な転移に至らずに、熱伝導率のみ低減される組成領域があれば、性能指数増大が期待できることになる。これは複合熱電材料設計の指針となる。

第二に、複合される各相は固有の電気伝導率を持つと共に

図3 熱電物性のパーコレーション性。

図4 数値パーコレーションモデル。

図5 複合焼結体の等価回路モデル。

図6 低抵抗クラスターの含まれる例。

固有の熱電能を持っており、これをモデルに取り込む必要がある。パーコレーション系における電気伝導をモデル化するには、等価電気回路を構成する方法⁽²¹⁾、クラスター上をランダムに拡散運動する粒子の拡散係数から電気伝導率を評価する方法⁽²²⁾、一般化輸送方程式を解く方法⁽¹⁶⁾、などがあるが、熱電能の扱いには、一般化輸送方程式による研究例⁽²³⁾がありスケーリング特性の計算も試みられているものの、クラスター形状の効果など実際の複合組織の特徴を考察できる理論はまだ整っていないのが現状である。

以上の特徴を考慮し、複合熱電材料の簡単なモデル⁽²⁴⁾を構築して、性能指数分布を計算した例を記す。図4は、複合組成fの関数としての、電気抵抗率および熱伝導率のモデル例である。熱伝導率は複合組成に対し基本的に線形、電気抵抗率は、特定の複合比率(パーコレーション組成fc)の上下で、第一相の特性から第二相の特性へと、転移する。パーコレーション濃度fcの近傍では厳密には電気抵抗率ρは

$$\rho = (f - f_c)^s$$

のようなべき乗則に従うが、図4のモデルでは広い組成域を簡単な関数で表現するため、fcで発散しない指数関数を用いた式に改めた。

熱電能については、図5に示すように、複合相のネットワークを、内部抵抗を持った直流電源回路と考え、ミルマンの定理⁽²⁵⁾を適用して得られる起電力を、系全体の熱電能と考えた。この時、複合相1および2の存在の割合m,nを定める必要がある。これについては、系全体の電気抵抗を図4のモデルで定めてあるので、これを図5の等価回路から直流電源を取り去った状態の抵抗値と考え、 $m+n=1$ と規格化し並列回路の抵抗を求めることにより、m,nを定めた。以上のようにして簡単なパーコレーションモデルを構成することができる。なお、実際の組織制御と関連する問題として、粒界抵抗が著しく低減されかつ連続組織となる場合(粒界がパーコレートしている場合)図6のように大きなコンダクタ

図7 性能指数の数値計算例。

ンスのみ持った回路が並列に加わることとなり、系全体の起電力は低下する。したがって粒界の改質(粒界抵抗の低減)は、粒界相が連続複合組織を形成しないように実施の必要がある。

図7は本モデルによる性能指数分布の計算例である。複合組織の第一相に低電気抵抗率(SiGeの特性を適用)、第二相に低熱伝導率(PbTeの特性を適用)の特徴を付与し、パーコレーション組成 fc を0.7(この値は実際には大きすぎるが、モデルの特徴を示すため)に設定している。複合組成において、単相材より特性が改善され、 fc を境に改善効果のなくなることが分かる。

以上のような、パーコレーションモデルに従う複合組織の実際の作製については、現在のところ十分な結果が得られていない。SiGeとPbTeの分割接合を対象とした複合組織試作結果⁽²⁶⁾では、Geの拡散による電気抵抗増大が著しく、また各相の焼結温度差・熱膨張率差も大きく、複合化は困難である。一方、化学組成が等しく、微細組織が著しく異なる相の組合せでも、パーコレーションモデルに従う複合組織が作製できる。溶製粉末とメカニカルアロイング合成粉末を複合した焼結体⁽²⁷⁾においては、熱電特性はパーコレーションモデルに従う、という結果が得られている。

4. 結 言

本稿で考察した無傾斜熱電材料を、素子の動作温度条件に合わせて最適傾斜接合することにより、目的とする傾斜型熱電変換素子を作製することができる。異種熱電材料の分割接合は、動作温度領域の拡大という点で確実に発電効率の改善を期待できる方法であるが、接合面の調製、特に熱電半導体の複合組織の材料設計には困難が多く、研究例が乏しい。さらに、理論的に熱電物性の「傾斜効果」そのものを取り扱った研究⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾においても、異方的複合組織の効果に関する解析は行われていない。実験、理論共に今後の研究の進展が待たれる⁽³⁰⁾。

文 献

- (1) M. Niino and L. Chen: Proc. 12th Int. Conf. Thermoelectrics, Ed. by K. Matsuura, Int. Thermoelectric Soc., (1993), 527.
- (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), 95.
- (3) F. D. Rosi, J. P. Dismukes and E. F. Hockings: Elec. Eng., **79**(1961), 450.
- (4) M. E. Talaat: Elec. Eng., **79**(1961), 476.
- (5) D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, London, Holt, Rinehart and Winston, (1983).
- (6) 傾斜機能材料研究会編: 傾斜機能材料, 工業調査会, (1993).
- (7) T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshio, H. Fujii and I. Nishida: J. Less-Comm. Met., **61**(1978), 149.
- (8) 永井 宏, 飯田純生, 勝山 茂, 真島一彦: 粉体および粉末冶金, **41**(1994) 565.
- (9) 永井 宏, 中山祥吾, 勝山 茂, 真島一彦: 粉体および粉末冶金, **42**(1995) 151.
- (10) 志賀信哉, 梅本 実, 岡根 功: 粉体および粉末冶金, **42**(1995), 141.
- (11) 志賀信哉, 梅本 実, 岡根 功: 粉体および粉末冶金, **42**(1995), 1318.
- (12) 後藤 孝, 伊藤永二, 向田雅一, 平井敏雄: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 1304.
- (13) 後藤 孝, 伊藤永二, 向田雅一, 平井敏雄: 粉体および粉末冶金, **43**(1996), 311.
- (14) 江 莞: 学位論文, 東北大学工学研究科, (1994).
- (15) R. Watanabe, J. Takahashi and A. Kawasaki: 3rd Intl. Symp. on Structural and Functionally Gradient Materials, Lausanne, Ed. by B. Ilshner and N. Cherradi, Pressis polytechniques et universitaires romandes, (1995), 3.
- (16) D. J. Bergman and O. Levy: J. Appl. Phys., **70**(1991), 6821.
- (17) J. W. Vandersande, J-P. Fleurial, N. Scoville and J. R. Rolfe: Proc. 12th Int. Conf. Thermoelectrics, Ed. by K. Matsuura, Int. Thermoelectric Soc., (1993), 11.
- (18) T. Miki, Y. Matsui, K. Matsubara and K. Kishimoto: J. Appl. Phys., **76**(1994-8), 2097.
- (19) R. Landauer: AIP conference proc., No. 40, (1978), 2.
- (20) 吉田起國: まてりあ, **33**(1994), 133.
- (21) S. Kirkpatrick: Rev. Mod. Phys., **45**(1973), 574.
- (22) D. Stauffer: *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, (1985). 邦訳: 浸透理論の基礎, 小田垣孝訳, 吉岡書店, (1988), 137.
- (23) O. Levy and D. J. Bergman: J. Phys., **A25**(1992), 1875.
- (24) 渡辺龍三, 宮島雅史: 金属間化合物—新高温構造材料としての可能性—, 金属間化合物共同研究会, (1996), 452.
- (25) 宮脇一男: 直流回路, 朝倉書店, (1968), 128.
- (26) 岡村寛志, 宮島雅史, 野田泰稔, 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **43**(1996), 300.
- (27) 宮島雅史, 李 吉 根, 川崎 亮, 渡辺龍三: 未発表.
- (28) G. D. Mahan: J. Appl. Phys., **70**(1991), 4551.
- (29) T. Hirano, L. W. Whitlow and M. Miyajima: Ceramic Transactions, Functionally Gradient Materials, Ed. by J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai and Z. Munir, The American Ceramic Soc., **34**(1993), 23.
- (30) J. Schilz: Proc. First Southeast Asian Symposium on Thermophysical Properties (SEAS'95), Kuala Lumpur, Malaysia (1995), to be published.