

熱電材料の設計指針と高性能材料開発の現状

Construction of guiding principle and development of high-performance thermoelectric materials

豊田工大スマートエネルギーセンター, JST-CREST, JST-MIRAI, 名大マテリアルイノベーション研究所

○竹内恒博

Res. Cent. for Smart Ener. Tech., TTI, JST-CREST, JST-MIRAI, Inst. of Mat. Innov., °T. Takeuchi

E-mail: t_takeuchi@toyota-ti.ac.jp

熱電発電を用いれば、無駄に捨てられている廃熱や未利用熱から電力を生み出すことが可能である。熱電発電は、この特徴から低炭素・省エネルギー社会を構築する為の基礎技術として期待されている。熱電発電素子の性能は、素子内に使われる材料の物性（電気伝導度 σ , ゼーベック係数 S , 熱伝導度 κ ）で決定される無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T \kappa^{-1}$ の増加関数であり、世界中で、 ZT を大きくする材料開発が行われている。大きな ZT を得るためには半導体的電子構造が望ましく、有効質量, 移動度, キャリア濃度を指標とする半導体電子論に基づく材料開発が長年行われてきた。しかし、室温以上の高温で使われる熱電材料においては、半導体電子論で基礎となる放物線のバンド構造が良い近似ではなくなる場合が多く、新しい開発手法が必要な状態であった。さらに、単純なデバイモデルや、単一のアインシュタインモードを取り入れたデバイモデルなどでは、格子熱伝導度を十分に理解し、制御することができない。講演者は、これらの問題をいち早く指摘するとともに、より詳細な電子構造解析に基づき ZT を高める材料設計指針を提案している。

大きな ZT を得る為に必要となる電子構造の条件は、(E1) $10k_B T_A$ 以上のバンドギャップ (T_A : 応用する際の最大温度), (E2) バンド端から数 $k_B T_A$ 程度の範囲における状態密度の立ち上がり, (E3) 同じエネルギー領域におけるスペクトル伝導度 $\sigma(\epsilon, T)$ ($= (1/3)N(\epsilon)v_G^2(\epsilon)\tau(\epsilon, T)$: 等方材料で緩和時間近似が良く成り立つ場合) の急激な立ち上がり, および, (E4) バンド端近くに定義できるフェルミエネルギー（縮退半導体であること）である。さらに、格子熱伝導度を小さくするために、(P1) 複雑な結晶構造, (P2) ラットリング, (P3) 重い不純物元素, (P4) 非調和格子振動, (P5) 階層的散乱構造などが実現していると良い。開発する材料は、(E1)~(E4)の全てを満たす電子構造と、結晶構造に(P1)~(P5)のいずれか、または、複数の特徴を有する必要がある。さらに、フェルミ準位を調整することが求められるため、元素置換を用いて多元系になる。

我々は、上記の考え方にに基づき、Si-Ge 系材料に対して、ナノ結晶化することで階層的散乱構造を作り出した。また、不純物元素 X でバンド体の電子構造を建設的に変調させると共に、フェルミエネルギー近傍の電子構造に影響を与えずにキャリアを供給するドーピングする Y 元素を導入した。その結果、世界最高性能 ($ZT=3.7$) を示すバルク Si-Ge-X-Y 熱電材料の開発に成功した。¹⁾ 講演では、設計指針と開発結果をより詳細に報告する。 [1] S. Ghodke, T. Takeuchi *et al.*, arXiv:1909.12476, 2019.

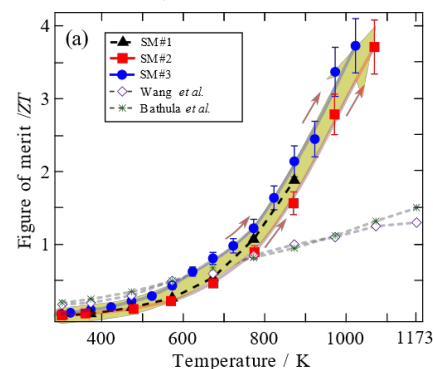


図1 開発した材料の ZT [文献1]