

BiTe 系熱電材料における散乱因子による 熱電特性向上と n 型 ZnSb 熱電材料

長谷崎 和 洋*

1. 熱エネルギーの「もったいない」を減らす熱電発電

近年の温暖化効果ガス削減への熱電発電の取り組みとしては、2005年12月から草津温泉で温泉熱を利用した熱電発電テストシステムが小規模ながら稼動している。熱電発電とは、熱から直接電気を取り出す p 型・n 型の対を形成した固体素子発電のことで、

- (1) 稼動部が無いことからメンテナンスフリー
- (2) 熱源の温度差のみで出力が決まるため自立的発電が可能

などの利点を有する。例えば温泉と同様に火力発電所等からは、温排水が大量に発生する。身近なところでは、乗用車用エンジンの排気管(マフラー)からは温暖化効果ガスと中低温の廃熱(500 K)が同時に発生する。しかしながら、中低温の廃熱回収システムは、エネルギー変換効率が高く、実用化されているものは少ない。そのため、中低温の廃熱は無駄に放出されている。つまり「もったいない」のが現状である。このような中低温排熱は、一般的に多量にあることが知られている。

図1に各温度差が発生する場合の無次元熱電性能指数 ZT に対する最大エネルギー変換効率 η の関係を示す⁽¹⁾。ここで無次元熱電性能指数 $ZT = \alpha^2 \sigma T (\kappa_{ca} + \kappa_{ph})^{-1}$ において、 α は温度差 1 K あたりの熱起電力を示すゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は温度、 κ_{ca} はキャリア成分の熱伝導率、 κ_{ph} はフォノン成分の熱伝導率を示す。低温側の熱源温度を $T_L = 300$ K とした場合、高温端温度 T_H が高く、熱電性能指数 ZT が高いほど、エネルギー変換効率が高くなることがわかる。図2に従来報告されている熱電材料の性能指数の温度依存性⁽²⁾に加え、新たに得られた研究成果(p 型 BiTe⁽³⁾, p 型 ZnSb⁽⁴⁾, n 型 ZnSb⁽⁵⁾)を点線で示す。ただし、n 型 ZnSb については、室温での単結晶の熱伝導率 $2.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を使用して換算した⁽⁶⁾。これまで、熱電発電が実用化できなかった

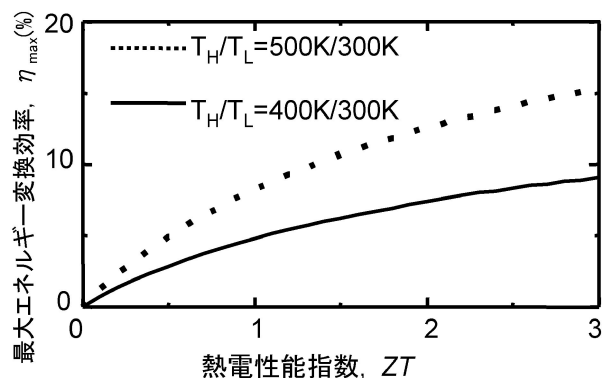


図1 各温度差に対する最大エネルギー変換効率と熱電性能指数との関係⁽¹⁾。(低温度端 300 K)

大きな理由は、地球温暖化対策には対応するものの、エネルギー変換効率が高く費用対効果の面で有利な面が現れなかったためである。

本記事では、図2に示すように p 型 BiTe がキャリアの散乱因子を変化させることにより大幅に熱電性能が向上したことを紹介する。さらに、従来合成困難とされた n 型 ZnSb を製作に成功した例を紹介する。

2. p 型 BiTe 系熱電材料における散乱因子による熱電特性向上

これまでの BiTe の熱電性能向上は、フォノン成分の熱伝導率 κ_{ph} を低減させるために、結晶粒を微細化することが行われていた。ところで、ヨッフエの古典近似を用いると、ゼーベック係数 α は式(1)で与えられる⁽⁷⁾。

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right] \quad (1)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 r は散乱因子、 e は電荷素量、 m^* は有効質量、 h はプランク定数、 n はキャリア濃度である。電気伝導率は $\sigma = ne\mu$ であり、 μ は移動度である。さら

* 島根大学准教授；総合理工学部(〒690-8504 松江市西川津町1060)

Improvement of Thermoelectric Properties for BiTe Related Materials by Carrier Scattering and Preparation of n-type ZnSb; Kazuhiro Hasezaki (Department of Materials Science, Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue)

Keywords: thermoelectrics, mechanical alloying (MA), scattering factor, figure of merit, hot press, fine grain, vertical Bridgman method (VBM), Seebeck coefficient

2010年11月17日受理

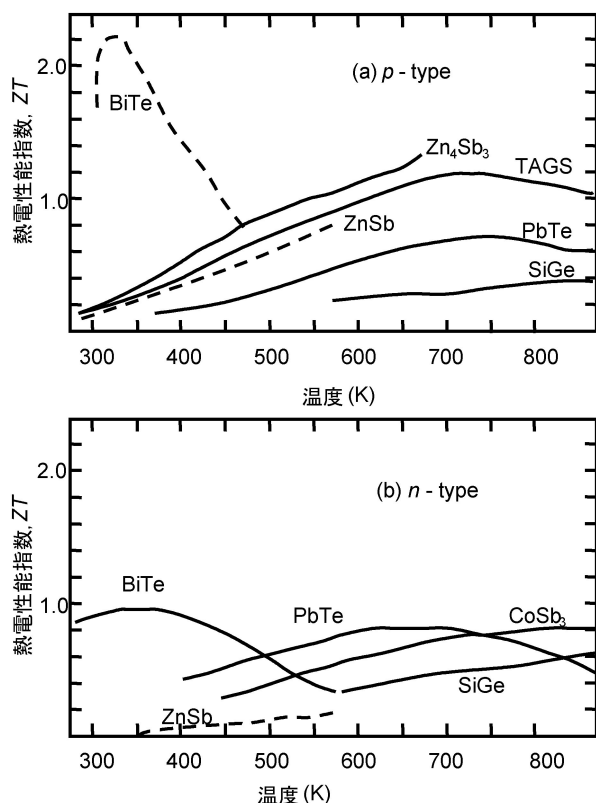


図2 各熱電材料の熱電性能指数の温度依存性⁽²⁾.
(a) p 型, (b) n 型

に移動度と散乱因子には、 $\mu \propto T^{-3/2+r}$ の関係がある。散乱因子の絶対値の増加は、ゼーベック係数の増加に直結し、性能指数 ZT の向上が可能となる。散乱因子を変化させるためには、キャリアが粒界で散乱するように結晶粒径を調整(微細化)する(「キャリア散乱」)必要がある。これまで行われていたフォノン成分の熱伝導率の低減(「フォノン散乱」)に加え、キャリア散乱によるゼーベック係数の向上が同時に発生することが期待できる。

図3に同じ p 型 BiTe 系熱電材料の組成 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0} + 0.07 \text{ mass \% Te}$) に対して、(a) 溶解法(垂直ブリッジマン法(VBM))で得られたサンプル、および(b) メカニカルアロイング法(MA 法)で合成した粉末を、ホットプレスにより焼結した微細結晶粒を有するサンプルのホール移動度の温度依存性を示す⁽⁸⁾。310 K ~ 390 K における $\mu_H - T$ グラフの傾きから、MA 法と溶解法により得られたサンプルの散乱因子 r は、それぞれ -2.1 と -0.6 であった。MA 法のサンプルの散乱因子の絶対値は溶解法より高く、キャリア散乱により、ゼーベック係数が向上することが期待できる。

図4に、組成 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_x$ に対し、MA 法のサンプルのゼーベック係数の温度依存性を示す⁽³⁾。破線は、同組成に対して溶解法で作製したサンプルのゼーベック係数(約 170 $\mu\text{V/K}$)を示す⁽⁹⁾。ゼーベック係数は、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{Te}_x$ の散乱因子の絶対値が増大したため式(1)に従い、これまでの報告されているデータよりも高い値を示した。さらに熱伝導率は、溶解法で得られたサンプルは約 $1.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である

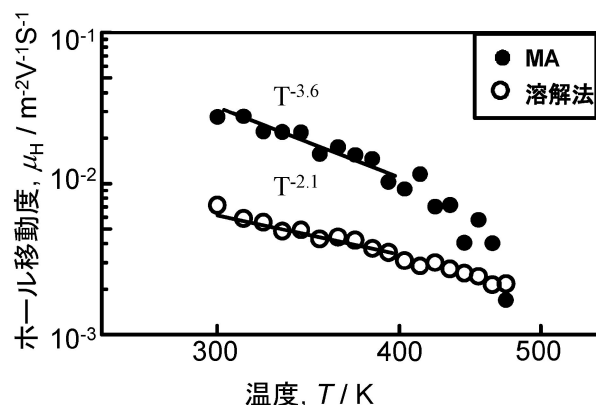


図3 BiTe 系熱電材料 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0} + 0.07 \text{ mass \% Te}$) のホール移動度. (a) 溶解法(垂直ブリッジマン法(VBM)), (b) メカニカルアロイング法(MA)-ホットプレス

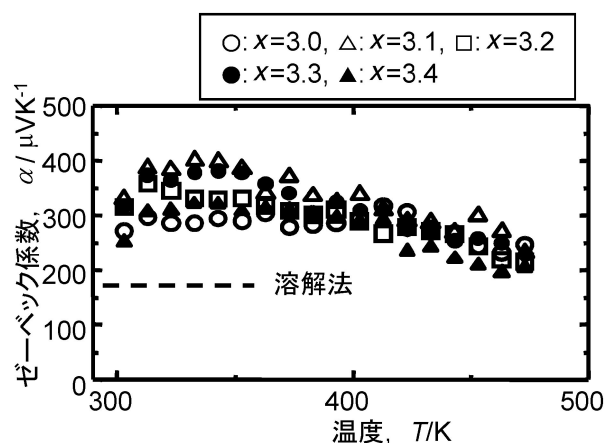


図4 MA で試作した p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_x$ ($x = 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4$) のゼーベック係数の温度依存性.

のに対し⁽¹⁰⁾、MA 法で得られたサンプルは約 $1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり⁽³⁾、熱伝導率も低減されていた。注目すべき点は、このキャリア散乱による熱電性能向上は、BiTe 系熱電材料に特有の現象ではなく、式(1)が成り立つ材料系(=半導体のバンド理論に従う系)であれば同様の現象が観察される可能性が期待できることである。

3. n 型 ZnSb 熱電材料

熱電発電では、p 型・n 型の対を形成する必要がある。p 型 ZnSb では、単相の材料作製方法や優れた熱電性能がすでに報告されている⁽¹¹⁾。n 型 ZnSb の添加元素の影響に関する研究において、Te を添加することにより 1971 年に n 型 ZnSb 単相が得られた⁽¹²⁾。しかしながら、添加量については明らかにされておらず、さらに n 型 ZnSb 単相合成は再現性に乏しく、その後の n 型 ZnSb 単相合成例は調査の限り皆無であった。そのため ZnSb は中低温領域で優れた熱電特性を有し、1960 年代に国内でも先駆的な研究⁽¹³⁾がなされたもの

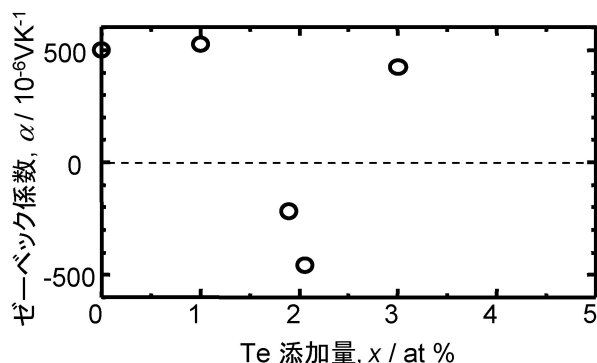


図5 室温における ZnSb の Te 添加量に対するゼーベック係数の関係.

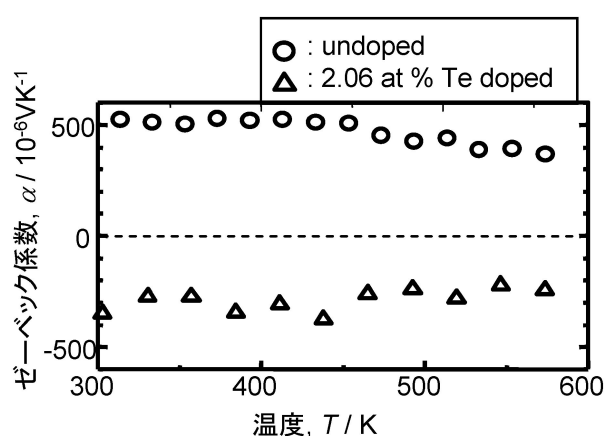


図6 無添加 p 形と 2.06 at%Te 添加 n 型 ZnSb のゼーベック係数の温度依存性.

の, n 型 ZnSb を得ることが困難なために研究が停滞していた.

図5に溶解法により作製した ZnSb の室温における Te 添加量に対するゼーベック係数の測定結果を示す. 0, 1, 3 at% Te を添加した ZnSb サンプルは, p 型を示した. 一方, 1.9, 2.06 at%Te を添加した ZnSb サンプルは n 型を示した. つまり, n 型 ZnSb は合成できないのではなく, 狭い添加領域にのみ存在することを示している.

2.06 at%Te を添加した n 型サンプルと比較のため Te 無添加の p 型サンプルのゼーベック係数の温度依存性を図6に示す. 300 K から 600 K にわたりすべての温度領域で,

2.06 at%Te を添加したサンプルのゼーベック係数は n 型であることを示している.

4. 今後の課題

これまで数十年にわたり, 熱電材料の性能指数は $ZT=1$ 前後が限界とされていた. キャリア散乱により ZT が 2 を超える材料が開発されたことで, 新たな実用化・適用場所が見つかる可能性も出てきた. これを多角的に調査し, 温暖化効果ガス削減の取り組みとしての熱電システムの実用化に今後結び付けたいと考える. n 型 ZnSb は合成できないのではなく, 狭い添加領域にのみ存在することが明らかになった. 今後, 熱電性能の向上のためには広い添加領域で n 型を示す添加元素の調査研究が必要となると考えられる.

本研究を推進するあたり, 多大なる激励をいただいた財団法人電気磁気材料研究所増本 剛会長に厚く感謝申し上げます.

文 献

- (1) 坂田 亮: 熱電変換—基礎と応用—, 裳華房, (2005), 31.
- (2) D. M. Rowe (ed.): Thermoelectrics handbook: macro to nano, CRC Press, London, New York, Tokyo, (2006), Chap., 9, 19–20.
- (3) 長谷崎和洋, 濱千代崇, 蘆田茉莉, 上田貴史, 野田泰稔: 日本金属学会誌, **74**(2010), 623–628.
- (4) 岡村千夏, 上田貴史, 長谷崎和洋: 日本金属学会誌, **74**(2010), 547–550.
- (5) 上田貴史, 岡村千夏, 野田泰稔, 長谷崎和洋: 日本金属学会誌, **74**(2010), 110–113.
- (6) R. C. Miller: Thermoelectricity, Science and Engineering, Interscience, New York, (1961), 405–407.
- (7) 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), 150.
- (8) 上田貴史, 蘆田茉莉, 長谷崎和洋, 野田泰稔: 傾斜機能材料論文集, (FGM2009), 1–6.
- (9) K. Hasezaki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **54**(2007), 543–546.
- (10) H. T. Kaibe, M. Sakata and I. A. Nishida: Proc. of the 12th Inter. Conf. on Thermoelectrics, Yokohama, Japan, (1993), 165–168.
- (11) 菅 義夫: 熱電半導体, 槇書店, (1966), 314–317.
- (12) H.-G. Müller und G. Schneider: Z. Naturforsch., **26a**(1971), 1316–1322.
- (13) 増本 剛, 小宮啓義: 日本金属学会誌, **28**(1964), 273–281.