

創立80周年記念特集「材料科学の変遷と展望~社会からの要求に応えて~ |

熱-電力変換の新展開

宗 藤 伸 治*

1. はじめに

エンジンなどの内燃機関では,本来の目的である人の移動 や貨物の輸送などに使用されるエネルギーは投入エネルギー の約30%であり、残りの70%は最終的には熱として大気に 放出されている. その排熱を電気エネルギーとして回収する ことのできる技術の1つとして熱電発電が挙げられる. 熱 電発電は、タービンを動かすことなく熱エネルギーを電力に 直接変換できるため、メンテナンスフリーの発電として注目 されつつある. 熱電発電は、約200年前に Seebeck により発 見された現象(ゼーベック効果)(1)を用いて行われ、材料の一 方を高温に,他方を低温に保つことにより,熱起電力を得る ことができる. しかしながら, 低温部の温度を保つために は、冷却が必要となり、熱エネルギーを回収したいにも関わ らず、熱エネルギーを放出する必要がある. すなわち、熱エ ネルギーを得るために、熱エネルギーを捨てなければならな いこととなる. そこで, 熱電材料の設計指針の一つとして, 材料の熱伝導度を小さくすることで、材料内の熱流を小さく し、低温部での熱エネルギーの放出を抑えることが挙げられ る. 我々はその過程の中で、低熱伝導度を有するシリコンク ラスレートに着目し研究を行ってきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾. シリコンクラ スレートは、図1に示すようなシリコンで構成されたカゴ状 ネットワーク内にバリウムなどのアルカリ土類金属もしくは アルカリ金属を内包したユニークな結晶構造をしている. こ の内包されたバリウム原子などの熱振動がフレームワークの シリコンのフォノンを散乱し、非常に小さな熱伝導度を示す 特徴を持っている. また、Ba₈Si₄₆ クラスレートのシリコン サイトに種々の元素を置換することにより、 金属から半導体 およびキャリアタイプなどを幅広く変化させることができ

る(5)-(8). 内包されたアルカリ金属やアルカリ土類金属は、この結晶構造内において電子を供給するドナーとして働くが、シリコンサイトに置換された元素の多くはアクセプターとして働くことが報告されており、シリコンサイトへの元素置換は、キャリア濃度制御としての役割も果たす。最近、我々のグループで行ってきた Au を置換元素として添加した $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ クラスレートの単結晶化に関する研究において、Au の組成を傾斜させると温度差を与えずとも電圧を発生する現象を確認した(9). 試料内に温度差を与えないため、熱流は発生せず、効率よく熱を電力に変換できる可能性がある。本稿では、その原理についての考察を行う.

2. 実験方法

高純度の Ba, Au, Si をモル比が Ba: Au: Si = 8:8:38 となるように秤量し,アーク溶融法により一旦,合金を作製した.この合金を粒径 5 mm 程になるように砕き,直径50 mm×高さ60 mmのアルミナ坩堝に入れ,チョクラルスキー引き上げ(CZ)装置に導入した.CZ 装置内で,粉砕された試料を約1150℃に加熱し,融液を作製した.その液面に,鉛筆状に先を尖らせたシード結晶を数 mm 浸し,30 rpm で回転させながら,5 mm/h の速度で引き上げを行うことにより単結晶化を試みた.その際,融液と引き上がる結晶の体積を調整することにより,組成傾斜 $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ クラスレート単結晶の引き上げを行った.

3. 結果および考察

CZ装置により作製した試料の外観を \mathbf{Z} に示す。この試料を \mathbf{Z} 2に挿入した \mathbf{Z} 11区分で裁断し、それぞれに \mathbf{Z} 0.0か

Keywords: power generator, clathrate crystal, Seebeck effect, band gap 2016年 6 月14日受理[doi:10.2320/materia.56.195]

^{*} 九州大学大学院工学研究院材料工学部門;准教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

The Evolution of Heat-electric Power Generator; Shinji Munetoh (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

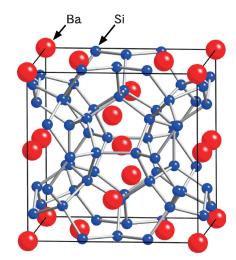


図1 Ba₈Si₄₆ クラスレートの結晶構造.

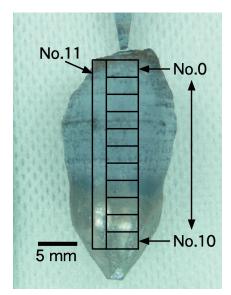


図2 チョクラルスキー(CZ)法により作製された試料.

ら No. 11までの番号を付けた. 引き上げ方向と垂直に輪切 りに切り出した試料 (No. $0\sim$ No. 10) において、波長分散 X 線分光(WDX)を用いて組成分析を行った結果を表1に示 す. 分析結果から、この試料は引き上げ上部から下部にかけ て徐々に Au の濃度が上昇している組成傾斜材料であること が分かる. 初期融液の仕込み組成は $Ba_8Au_8Si_{38}$ であり、引 き上げ初期の結晶の Au の組成は初期融液よりも小さいこと から、引き上げ中に結晶に取り込まれなかった Au が融液中 に濃化していき、Au濃度の高い融液からはAu濃度の高い 結晶が引き上がっていることが推測できる. また, XRDや EBSP の結果により今回作製した試料が単結晶 $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ クラスレートであることも確認された(9). 図3および図4に 引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料のゼーベック 係数測定の結果を示す. 試料 No. 4 と No. 5 を境に, 引き上 げ初期の部分はn型であり、引き上げ後期にはp型の材料 になっていることが確認できる. また, いくつかの試料はゼ

表1 引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料の組成分析結果.

試 料	Ba: Au: Si(モル比)
No. 0	7.56: 4.75: 41.24
No. 1	7.53: 4.75: 41.24
No. 2	7.53:4.66:41.34
No. 3	7.51: 4.76: 41.24
No. 4	7.49:4.80:41.20
No. 5	7.45 : 4.95 : 41.05
No. 6	7.49:5.04:40.96
No. 7	7.39:5.08:40.92
No. 8	7.45:5.09:40.91
No. 9	7.46:5.03:40.97
No. 10	7.40:5.13:40.87

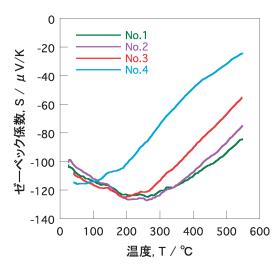


図 3 試料 No. 1~4 におけるゼーベック係数の温度依存性.

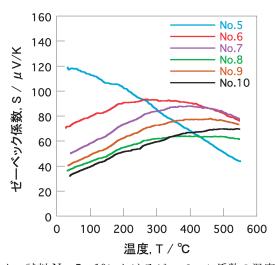
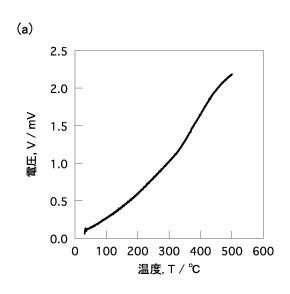


図 4 試料 No. $5\sim10$ におけるゼーベック係数の温度依存性.

ーベック係数がピークを持つ温度依存性を示すものがあっ た. このピークは、価電子帯から伝導帯へ電子励起が始まっ た温度(真性領域)を示していると考えられる. さらに、その ピーク位置はキャリアタイプが切り替わる組成(試料 No. 4 と No. 5) に近づくにつれて、低温側にシフトしていること が分かる. これは、真性半導体に近い組成の $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ クラスレートは、狭いバンドギャップを有し、n型もしくは p型側に組成がずれるほど、ワイドバンドギャップ化するこ とを示唆している. 図 5 (a)に、試料 No. 11において試料内 に温度差が付かないように試料全体の温度を上昇させてい き, 試料両端の電圧を測定した結果を示す. 温度差を与えて いないにも関わらず、500℃において2mV以上の電圧が観 測された. また, 試料の上下端を入れ替えて測定したとこ ろ、図5(b)のように電圧の向きが反対となる結果となっ た. しかしながら、測定装置内に温度差が存在し、それによ り生じたゼーベック効果を観測している可能性が考えられ る.そこで,試料の n 型側の部分を450°C近傍に保持しつつ,p 型側の温度をそれよりも低温の440°Cから高温の460°Cまで変化させ,両端の電圧の観測を行った.その結果を図 6 に示す.この観測された電圧がゼーベック効果によるものであれば,両端の温度が等しくなった場合に電圧はゼロになるはずであるが,ある一定の電圧が観測され,わずかに値が推移する程度であり,ゼロを示すことはなかった.また,450°C近傍での-1.5 mV の電圧は,図 5(b)のグラフの値とほぼ一致する.すなわち,この材料では保持温度を決定すると得られる電圧が決まることとなる.

この観測された電圧の生じるメカニズムを,我々は次のように考えている。今回作製された単結晶試料は種結晶に近い側から,n型→真性→p型半導体となっており,同時にバンドギャップは,広い→狭い→広いとなっていることがゼーベック係数の温度依存性より推測でき,バンド図では $\mathbf{27}$ のよ



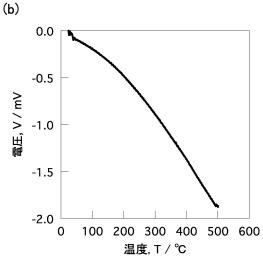
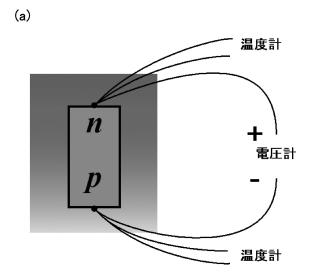


図5 試料 No. 11を温度差を付与せずに温度上昇させた場合の試料両端の電位差. (a)p 側を電圧計の正側に接続した場合. (b)n 側を電圧計の正側に接続した場合.



(b)

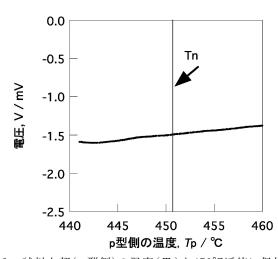


図 6 試料上部(n 型側)の温度 (T_n) を450℃近傍に保持しつつ,下部(p 型側)の温度 (T_p) を変化させた場合の(a)測定の模式図および(b)観測された電圧.

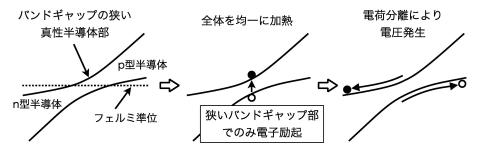


図7 本研究で作製された試料のバンド図および均一温度環境下における発電原理.

うに表される.この試料を温度差を付与することなく均一に 昇温した場合,価電子帯から伝導帯に電子励起の確率が大き くなるのは,バンドギャップの最も狭い真性半導体部分であ る.その電子励起により生じた電子および正孔はバンドの傾 きに応じて,それぞれn型およびp型半導体部分に空間的 に分離され,電位差が生じたものと考えられる.

4. ま と め

以上の結果より、p/n接合において接合部のバンドギャップが狭くなるようなバンド構造を形成した試料において、温度差を与えることなく均一に加熱することにより電圧が発生することが確認された。このメカニズムはバンドギャップの狭いp/n接合部においてのみ電子が励起され、バンドの曲がりに応じて空間的に電荷分離が行われたためと考えられる。温度差を付与する必要がないため、試料内に熱流は発生せず、変換効率の大きな熱-電力変換素子の開発が期待できる。

文 献

- (1) T. J. Seebeck: Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, (1823), 265-373.
- (2) N. Mugita, Y. Nakakohara, R. Teranishi and S. Munetoh: J. Mater. Res., 26 (2011), 1857–1860.
- (3) B. Liu, M. Saisho, Y. Nagatomo, T. Oka, T. Osada, H. Miura, O. Furukimi and S. Munetoh: Appl. Mech. Mater., **310**(2013), 59–60.
- (4) S. Munetoh, M. Saisho, T. Oka, T. Osada, H. Miura and O. Furukimi: Electron. Mater., 43 (2014), 2430–2434.
- (5) J. H. Roudebush, M. Orellana, S. Bux, T. Yi and S. M. Kauzlarich: J. Solid State Chem., 192 (2012), 102–108.
- (6) X. Yan, M. X. Chen, S. Laumann, E. Bauer, P. Rogl, R. Podloucky and S. Paschen: Phys. Rev. B, 85 (2012), 165127.
- (7) H. Anno, M. Hokazono, R. Shirataki and Y. Nagami: J. Mater. Sci., 48 (2013), 2846–2854.
- (8) L. Qiu, I. P. Swainson, G. S. Nolas and M. A. White: Phys. Rev. B, **70**(2004), 035208.
- (9) K. Yamasoto, Y. Osakabe, S. Adachi, S. Munetoh and O. Furukimi: MRS Advances, (2016) doi:10.1557/adv.2016.292.



宗藤伸治

 2003年
 九州大学大学院工学研究院博士課程修了

 2003年4月
 九州大学大学院助手

 2010年4月
 九州大学大学院准教授、現在に至る

専門分野:固体物性 ◎熱電発電材料の新材料探索と応用に従事. チョクラルスキー法を用いた単結晶育成や計算機シ

ミュレーションによる解析を中心に活動中.★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

198 特 集