

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630298

研究課題名(和文) 熱電材料の並列接続による熱流と電荷流の分離

研究課題名(英文) Separation of heat flow and carrier flow in the thermoelectric material with a parallel connection

研究代表者

篠原 嘉一 (Shinohara, Yoshikazu)

独立行政法人物質・材料研究機構・電池材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：70343853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱電特性(ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率)の異なる材料の接合体を作製して並列接続(接合面内方向)の熱電特性を評価して、熱電材料内部における熱流と電荷流の分離の可能性を検証することを目的とした。接合試料内における温度分布と電位分布の直接測定では二つの分離は確認されなかったが、並列接続では単純複合則が成立しないこと、接合体の熱電特性に試料サイズ効果があることから、熱流と電荷流の分離が生じている可能性が高いことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to evaluate thermoelectric properties of the joined thermoelectric materials in the joined surface direction to verify a possibility of separation of the heat flow and carrier flow in the thermoelectric material. As experimental results, the separation was not directly observed at the measurement of both temperature and potential distributions in the joined materials. It was, however, suggested that there is a high possibility of separation of the heat flow and carrier flow in the thermoelectric material, from the results that 1) it was impossible to apply the simple rule of mixture to the joined thermoelectric materials with a parallel connection, and 2) the thermoelectric properties of the joined thermoelectric materials showed a size effect.

研究分野：熱電材料、傾斜機能材料、エコマテリアル

キーワード：Si-Ge系熱電材料 接合体 熱流 電荷流

1. 研究開始当初の背景

1990年代になって、無次元性能指数 ZT ($= (S^2\sigma/\kappa)T$; S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率、 T : 絶対温度) が1を超える新材料系が開発されてきた。因みに代表的熱電材料であるBi-Te系の ZT は1~1.3である。材料開発の流れは大きく分けると次の四つである。

- 1) 量子ドット膜
- 2) 二次元超格子膜
- 3) 籠形結晶構造
- 4) 強相関電子構造系

熱電材料のナノレベルの複合化については、量子効果による熱電特性向上の予測

(L.D.Hicks et al., Phys. Rev. B, 47, 12727

(1993)) が発表されてから、盛んに研究がなされてきた。Bi-Te系と同じ温度域で $ZT > 1$ を実現しているのは1)および2)であるが、1),2)共に人為的に形成したナノ複合構造膜ゆえに耐熱性がなく、 100°C 以上の温度には耐えない。

これまで熱電特性の異なる二種類の熱電材料を直列接続および並列接続した場合について、接合体の熱電特性は一般に電気回路的な単純複合則で表わされてきた(菅義夫編: 熱電半導体、槇書店)。単純複合則では接合体は構成材料の熱電特性を凌駕することはあり得ないが、興味深いことに、BiTe系の一方凝固材は数十 μm 程度の層状Te析出物を含む場合に、単結晶材より約20%も高性能を示すことが過去に報告されている(海部宏昌氏: 1990年慶応大学博士論文)。マイクロ複合構造でも熱電特性が向上する可能性が示されているが、メカニズムは未解明のままである。

2. 研究の目的

熱流と電荷流を熱電材料内部で分離すること、これは熱電材料研究者の長年の夢である。ゼーベック係数と電気伝導率は共にキャ

リア濃度の関数であり、トレードオフの関係にある。キャリア濃度が増加するとゼーベック係数は減少し、逆に電気伝導率は増加する。キャリア濃度が減少すると逆傾向になる。このため無次元性能指数 ZT の分子($S^2\sigma$)は最適キャリア濃度に対して最大値をとることになり、それ以上はキャリア濃度で($S^2\sigma$)を向上させることは困難となる。唯一の手段は高純度化や単結晶化によりキャリア移動度を改善して、電気伝導率を改善することである。

このトレードオフは材料中に存在するキャリアが、熱輸送に寄与して熱起電力を発生させることと電荷輸送に寄与して電荷流を通じることの二役を演じることに起因する。もし、熱輸送を担うキャリアと電荷輸送を担うキャリアを分けることができれば、トレードオフを克服することが可能になる。これこそが長年の夢である。

図1に、キャリア濃度の異なる同一材料系を並列接続した場合の予想図を示す。接合体の左材料(灰色)は高キャリア濃度、右材料(白色)は低キャリア濃度に相当する。接合体に熱流が入って(左上図)電極間に温度差が発生すると、接合界面を等電位にするために左から右へとキャリア移動が生じ、右図のようなキャリア濃度分布が生じる。左材料は高熱伝導率を維持するため、左下図のような熱流が生じることになる。同様に左材料のキャリア濃度は高い状態で維持されるために、電荷流は熱流と同じ経路を流れることになる。この場合は熱流と電荷流は分離しない。

しかし、もし右材料のほうの熱伝導率が大きい場合には熱流は右材料中を通過することになり、熱流と電荷流は分離されることが期待される。既存データによれば、Bi-Te系材料とTe析出物の熱電特性はこの組み合わせに相当する。

本研究では、熱電特性の異なる材料を

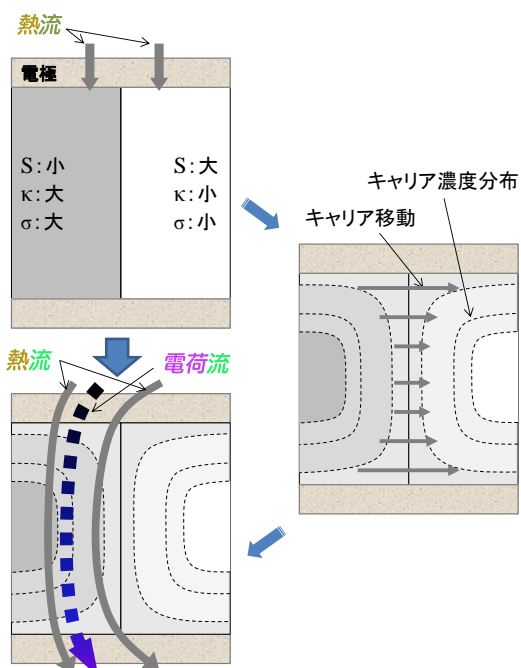


図1 キャリア濃度の異なる同一材料系を並列接続した場合に予測される熱流と電荷流

用いて三組の接合体を作製し、並列方向に温度差を与えて温度分布および電位分布を計測すると共に、接合体の熱電特性を評価することを目的とする。評価結果を元に、熱流と電荷流がどのような経路をとるのかを根本的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究は2カ年計画で、熱電材料の合成、接合体の作製および特性評価、総合評価について実施する。実験項目は次の通りである。

- 1) ボロン添加量の異なる Si 系および Si-Ge 系熱電材料を合成し、各材料の熱電特性（ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率）を、熱電特性評価装置を用いて、室温～100℃の温度範囲で計測する。
- 2) 合成した材料を用いて、表 1 に示すように特性の異なる 3 組の接合体を真空拡散接合で作製する。
- 3) 接合体の並列方向に温度差（～50℃）を与え、接合体側面について、赤外線サーモグラフィを用いて温度分布、デジタルマ

ルチメータを用いて電位分布を計測する。

- 4) 接合体の熱電特性を、熱電特性評価装置を用いて計測する。
- 5) 計測結果を解析し、熱流と電荷流が接合体内部でどのような経路をとるかを基本的に明らかにする。

表 1 接合体を構成する熱電材料の組み合わせ

接合体	ゼーベック係数	電気伝導率	熱伝導率
①: キャリア濃度の異なる同一材料系の組合せ	小	大	大
	大	小	小
②: ①に対して熱伝導率が反転した組合せ	小	大	小
	大	小	大
③: ②に対して電気伝導率が反転した組合せ	小	小	小
	大	大	大

4. 研究成果

ボロン添加量（～0.3at%）および Si と Ge の組成比（ $\text{Si}_{20}\text{Ge}_{80}$ 、 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ ）の異なる Si-Ge 系熱電材料を合成して、熱電特性の評価を実施した。 $\text{Si}_{20}\text{Ge}_{80}$ における 0.3at%ボロン添加の結果の結果を図 2 に示す。熱電特性の温度依存性を把握しやすいように、測定温度範囲を～700℃として測定した結果である。

電気伝導率（導電率）は温度上昇と共に減少し、ゼーベック係数は逆に増加する傾向を示す。これは、添加したボロンは室温において全てキャリアの発生に寄与しており、温度上昇に伴って移動度が減少したことに対応している。熱伝導率はキャリア成分と格子成分で構成され、温度上昇に伴う電気伝導率の減少に対応するキャリア成分の減少、および格子熱振動の増加に伴う格子成分の減少を反映して、熱伝導率は温度上昇と共に大きく減少する傾向を示した。

Si と Ge の組成比による熱電特性への影響は、電気伝導率および熱伝導率で顕著に観察され、 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ と組成比が 50:50 で、電気伝導率が高く、熱伝導率が低かった。

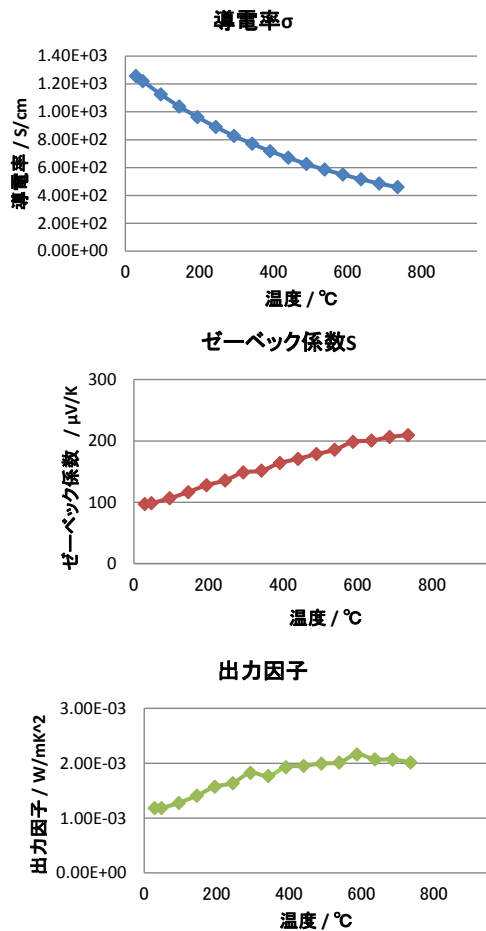


図2 0.3at%ボロン添加の場合の $\text{Si}_{20}\text{Ge}_{80}$ の熱電特性の温度変化

本研究では、Si との対比が明確な SiGe 系の組成として、Si:Ge=50:50 を用いた。真空拡散接合装置を用いて、表1に対応する接合体(サイズ: $30 \times 30 \times 5\text{mm}$) を以下の組み合わせで作製した。

接合体①: 0.3at%B 添加 Si / 0.1 at%B 添加 Si

接合体②: 0.3at%B 添加 Si / 0.3at% 添加 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$

接合体③: 0.3at%B 添加 Si / 0.1at% 添加 $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$

各接合体について、並列方向に温度差を付与して、接合体内部における温度分布および電位分布の計測を行った。計測結果をまとめると、次の通りである。

- 1) Si 系では熱伝導率が大きく、予定していた温度差 ($\sim 50^\circ\text{C}$) を与えることは困難で

あった。このため三つの接合体間で、計測結果に有意な差を見いだすことができなかった。

- 2) 接合体の熱電特性は、熱伝導率が大きな組み合わせ材料の熱電特性に引っ張られる傾向にあり、従来説明されていたような単純複合則では説明できないことが明らかになった。
- 3) 接合体のサイズを $10 \times 10 \times 5\text{mm}$ と小さくした場合について計測を行った結果、計測結果は試料サイズの影響を受け、サイズが大きくなるほど、単純複合則からの乖離が大きくなることが示された。

以上の計測結果からは、熱流と電荷流の分離現象は明確には確認されていないが、並列接続では単純複合則が成立しないこと、熱電特性にサイズ効果があることから、熱流と電荷流の分離が生じている可能性が高いことは示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Yoshikazu Shinohara, The State of the art on Thermoelectric Devices in Japan, Materials Today-Proceedings, 2, 2015, 877-885 (査読有り)
- ② 吉野淳二、篠原嘉一、熱電変換の基礎と応用、応用物理、82、2013、918-927 (査読有り)

[学会発表] (計 4 件)

- ① Yoshikazu Shinohara, Yukihiro Isoda, Hiroshi Kawakami, Masachika Shibuya, Toward the application of thermoelectric power generation, 第24回日本MRS年次大会、2014.12.10-12.12、横浜(招待講演)
- ② Yoshikazu Shinohara, The state of the Art on Thermoelectric Devices in Japan, European Conference on Thermoelectrics 2014、2014.9.24-9.26、マドリッド、スペイン(招待講演)
- ③ Yoshikazu Shinohara, Thermoelectric Research Activities in the Southeast Asia, IUMRS-ICA2013、2013.12.16-20、バンガロール、インド(招待講演)
- ④ 篠原嘉一、熱電発電の実用化に向けて求められること、第24回傾斜機能材料シンポジウム、2013.10.31-11.2、米子

〔図書〕（計 1 件）

- ① 篠原嘉二、調査分析室レポート、（独）物質・材料研究機構、つくば、2014、161-164

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

篠原 嘉一（Yoshikazu SHINOHARA）
独立行政法人物質・材料研究機構
電池材料ユニット
グループリーダー
研究者番号：70343853

(2)研究分担者

磯田 幸宏（Yukihiro ISODA）
独立行政法人物質・材料研究機構
電池材料ユニット
グループリーダー
研究者番号：80354140