特集記事 • 4
SDGsの目標実現に貢献する鉄鋼業

熱電材料の最前線
Front-line of Thermoelectric Materials

李　哲虎
Chul-Ho Lee
産業技術総合研究所
省エネルギー研究部門　熱電材料物性グループ
研究グループ長

1 緒言

1960年代に日本は高度経済成長を遂げ、それに伴いエネルギー消費量が飛躍的に増大した。エネルギーの供給源はそれまで主に石炭であったが、1970年頃には3/4を石油に依存していた。その後、オイルショックによりエネルギー源の多角化が進み、石炭、天然ガス、原子力、水力、地熱などに現在分散化されている。しかし、依然として石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料が9割以上を占めており、SDGsの目標7「エネルギーをみんなにそしてクリーンに」を実現すべく、新たなエネルギー源の開発が急務となっている。

そのような中、使われずに捨てられている熱を有効利用できないか、真剣に検討され始めている。石油、石炭などの一次エネルギーが消費者に最終的に使われるまで凡そ1/3を損失しており、その多くが熱として捨てられている。この排熱を有効に再利用できれば、エネルギー問題の解決に大きく貢献するとして、未利用熱の活用プロジェクトが国内外にて進められている。

2 熱電変換

熱を有効に活用する有力な手段として熱電変換技術がある。熱電変換は半導体材料の両端に温度差をつけた時に生じる熱起電力を利用して発電する技術である（図1）。p型とn型の半導体を直列につなげることにより電圧を増幅し、大きな電力を得ることができる。可動部がないため無振動、無騒音である。また、素子の数を変えることにより、熱電モジュールの面積を自由に変えることができ、設置面積の狭い場所から広い場所まで、様々な形状の熱源に対応することが可能である。出力も熱電モジュールの数を変えることにより調整可能で、スケーラビリティが高い。このように、多くの利点のある技術であるが、高価であり、経済性に問題がある。さらに、数百℃の温度差をつけた状態での発電は熱電モジュールに大きな温度負荷が掛かり、熱電素子そのものや電極が劣化するなど耐久性に問題を抱えている。そのため、未だ普及には至っていないのが現状である。

これらの問題を解決すべく、より性能が高く、耐久性の高い新しい熱電材料の開発が進められている。熱電材料の性能は電気抵抗（ρ）、ゼーベック係数（S）及び熱伝導率（κ）に依存しており、無次元性能指数（$ZT = S^2T / \rho\kappa$）で表される。ZTが大きいほど性能は高く、そのためには大きなゼーベック係数、小さな電気抵抗と低い熱伝導率を実現することが必要である。すなわち、よく電気を流すが、熱は流れないことが求められており、この相反する性質を両立させなければならないのが、熱電材料開発の難しさの所以である。

熱電材料の研究は1821年のゼーベック効果の発見に始まり、長い歴史を持つ。1950年代にはBi_2Te_3が発見され、その後の研究によりZTは1を超えるまでに上昇する。Bi_2Te_3系はこれまでに唯一商業化された材料系であり、現在も様々な研究が進められている。本材料の発見後、Bi, Pb, Te, Sbなどの重金属をベースにした2元系の半導体を中心に多くの研究がなされてきたが、これを超える性能を持つ材料は

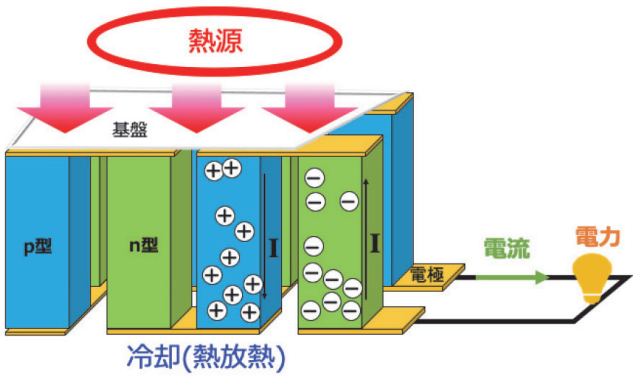

図1　熱電発電の原理

長らく発見されなかった（図2）。そのような中、1990年代にM.S.Dresselhaus等が低次元系の優位性を理論的に予言し[1,2]、人工超格子などの薄膜試料の研究が活発になされ、ZT＝2を超える材料が発見されるようになる。バルク材料ではナノ粒子を試料に混入するナノストラクチャリングと呼ばれる手法が開発され[3-5]、既存の熱電材料の性能がZT＝2近傍にまで引き上げられた。ナノストラクチャリングはしかし、材料自身の熱電性能を向上させるものではなく、あくまでも既存の熱電材料の性能にブーストをかけるものである。バルク材料本来の熱電性能を引き上げる指導原理としてはG.A.Slackが熱にとってはガラスであり、電子にとっては結晶としての性質を持つという概念「phonon glass electron crystal」を1990年代に提唱した[6]。この概念は原子の大振幅非調和振動（ラットリング）により実現され、ラットリングを活用した材料開発が盛んに行われた。これにより3元系以上の新しい熱電材料が相次いで発見されたが、熱電性能はしばらくZT＝1近辺にとどまっていた。ところが、2010年代に入ってから状況は一変する。SnSeのZT＝2.6[7]などZT＝2程度の熱電材料が相次いで発見されるようになり、バルク熱電材料の性能は急速に向上した。このような高性能な新熱電材料の発見により、現在、熱電の研究が非常に活発化している。

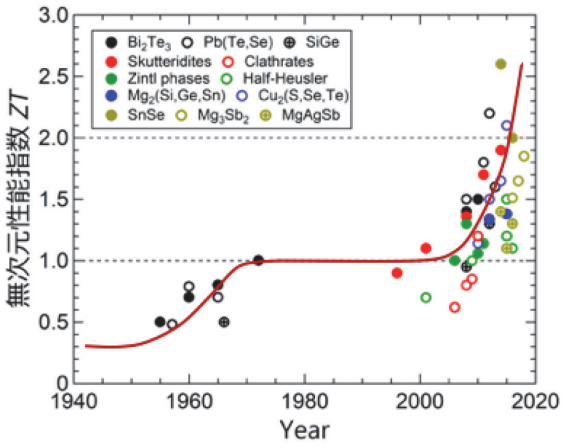

図2　熱電性能指数ZTの変遷

3 Zの壁

このように、近年急激に熱電性能の向上が見られるが、温度を排した材料の物性値で決まるZ値で見ると、様子は異なる（図3）。発見から半世紀以上経った今でもBi_2Te_3系材料が依然として最高の値を示す材料として君臨しており、これを超える材料はいまだに発見されていない。あたかも$Z=4\times10^{-3}\ K^{-1}$が超えられない“Zの壁”として立ちはだかっているかのようである。また、Zの温度依存性を見ると温度が上がるにつれZ値は小さくなってしまう。すなわち、高いZT値はZ値の更新ではなく、温度を掛けることで得られたことが分かる。長年更新されないZ値そのものの向上には常識を覆す抜本的な方策が必要である。そのためには高い熱電性能を発現する機構を解明し、新材料の設計指針を与える理論が必要不可欠である。

これまで行われてきた基礎研究では電気的特性を最大化する電子状態の研究と、熱輸送を最小化する格子ダイナミクスの研究がそれぞれ独立に行われてきた。例えば、電力因子（S^2/ρ）の最大化には電子バンド構造のチューニング、格子熱伝導率の最小化には非調和振動の増強等が試みられた。このような研究により、2010年代にはSnSeのZT＝2.6[7]やMg_3Sb_2のZT ＝ 1.65[8]などが発見され、1950年代にBi_2Te_3（ZT～1）が発見されて以降、長らく更新されなかったZTの記録更新が相次いだ。このように、従来の戦略は一定の成果を挙げてきたが、限界も明確になりつつある。従来の材料設

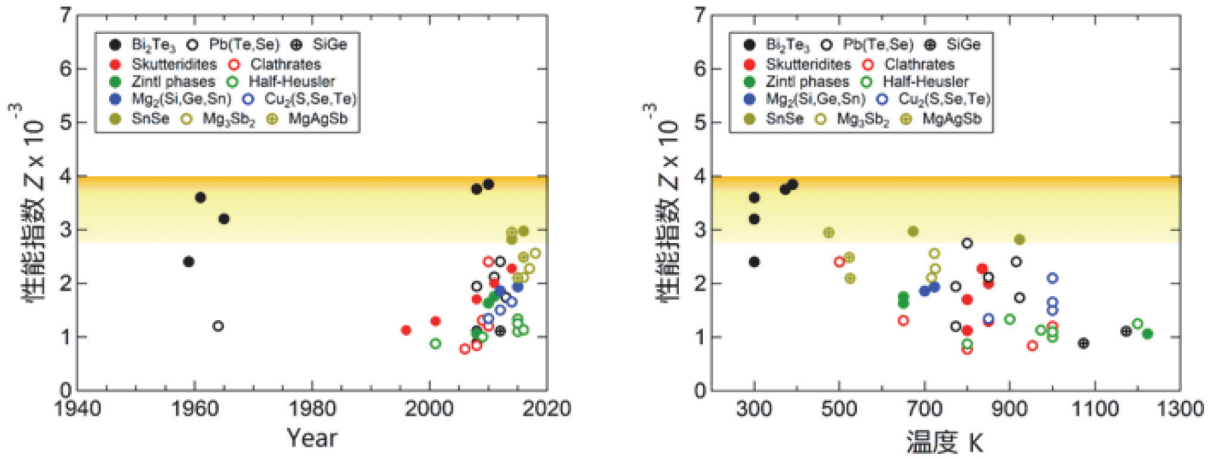

図3　性能指数Zの変遷及び、温度依存性

計では電力因子と格子熱伝導率の最適化を独立に行なっているか、実際の材料では、格子熱伝導率が下がると、電力因子も下がってしまう。すなわち、片方を改善すると他方が悪化してしまう相関がある。この相関を打ち破らない限り、Zを飛躍的に向上させることはできない。

電力因子と格子熱伝導率の相関は電子―格子相互作用に起因する。非調和振動は格子熱伝導率を抑制するが、同時に電子も電子―格子相互作用を通じて散乱し、電子の緩和時間を短くしてしまう。その結果、電気伝導率が下がり、電力因子も下がる。この相関を断ち切り飛躍的に高い熱電性能を得るには、電子を散乱しない非調和振動を見出す必要がある。従来、調和振動における電子―格子相互作用は精力的に研究されてきたが、非調和振動における電子―格子相互作用はほとんど研究されていない。そのため、非調和振動を活用した熱電材料開発は手探りで行われてきた。この暗中模索の状況を打破し、Zを飛躍的に向上させるには電子―格子相互作用を組み込んだ熱電理論を構築し、格子熱伝導率を下げながら電力因子を高める材料の設計指針を打ち出すことが必要不可欠である。電子と熱の包括的な取り扱いは非常に難しく、これまでそのような理論は真剣に検討されてこなかった。しかし、Zの壁を打ち破り、革新的な熱電材料を開発するには物性物理に残されたこの難問題を解決することが強く望まれている。

4 非調和振動

低熱伝導率と高い電力因子の両立をある程度実現する格子振動の制御法は幾つか知られている。格子による熱輸送は主に音響フォノンが担っており、格子熱伝導率を抑制するには音響フォノンによる熱輸送をできる限り妨げる必要がある。その方法として、これまで複数の提案がなされてきた。一つはナノストラクチャリングと呼ばれる方法で、ナノ粒子などを試料に導入し、主に長波長のフォノンを散乱させる。また、音響フォノン分散自体を制御する方法として、例えば重原子を結晶の構成元素に加えて音速を下げる方法や、複雑な結晶構造により、光学フォノンとの混成効果で音響フォノン分散にギャップを開ける方法などがある。そんな中、我々はフォノンーフォノン散乱の効果的な増大による格子熱伝導率の低減方法を精力的に研究してきた。フォノンーフォノン散乱を誘起するには原子間ポテンシャルを非調和的にする必要がある。すなわち、如何に効果的な原子間非調和ポテンシャルを実現できるかが、鍵となる。

原子間非調和ポテンシャルを実現する手法として、原子の大振幅非調和振動（ラットリング）[9]、孤立電子対（ローンペア）[10,11]、構造が不安定な準安定状態などの活用[12]等が提案されている。本稿では代表的な事例として特にラットリングについて紹介したい。

ラットリングは大きなカゴの中に充填された原子が大きく非調和的に振動する原子の運動状態を指す。カゴの中で振動することから、特にカゴラットリングと呼び、これまで大きなカゴ型構造を持つ充填スクッテルダイトやクラスレートなどが研究されてきた。当初、ラットリングは他のフォノンとは干渉せず、独立して振動するアインシュタインモードであり、道端に転がっている石ころの如く音響フォノンの進行を妨げると提唱されていた。一方、我々は中性子非弾性散乱により充填スクッテルダイトやtype-Iクラスレートなどのラットリングモードを調べ、ラットリングが他のフォノンと干渉するコヒーレントな低エネルギー光学フォノンであることをいち早く指摘した[13]。また、低温でソフト化することから、非調和性の強いモードであることも明らかにした。熱伝導率の抑制は非調和性からくるフォノンーフォノン散乱及び、音響フォノン分散にギャップが開くためと考えられる。

これまで、ラットリングは大きなカゴ型化合物で発現するものと思われていた。一方、最近我々はカゴのない新しいタイプのラットリングの有用性を提唱している。例えば、近年開発された格子熱伝導率の低いテトラヘドライト[14]やLaOBiSSe[15]では大きなカゴが無いにも関わらず、平面配位に配置された原子が大振動する（図4）。このようなカゴ無し平面ラットリングの起源を解明すべく、我々はテトラヘドライトやLaOBiSSeのフォノンダイナミクスを中性子散乱により調べた[16,17]。その結果、テトラヘドライトではS_3三角形の中心でCu原子が面外方向へラットリングし、S_3三角形の面積が小さいほど振幅は大きくなることが明らかとなった。これは、カゴ状化合物では可動スペースが広がるほど振幅が大きくなるのとは対照的である。また、S_3三角形の面積が小さいほどラットリングエネルギーは下がり、Cu原子は振動しやすくなる。つまり、Cu原子の平面ラットリングは、化学的圧力を受けたCu原子が三角形の面外に逃れようとして生じたものである。

一方、LaOBiSSeでは（S, Se）$_5$四角錐の底面の中心でBi原子が面外方向へラットリングする。テトラヘドライトと同様にBi原子が面内方向の化学的圧力を受けるほど、ラットリングエネルギーは低下する。それと同時に格子熱伝導率も下がり、Biラットリングが熱伝導率の抑制に寄与していることが示唆される。このように平面3配位を取るテトラヘドライトと、擬平面5配位を取るLaOBiSSeはともに、化学的圧力がラットリングを誘起することが明らかとなった。これは自由空間を必要とするカゴ型化合物のラットリングとは真逆である。このような平面配位構造を持つ材料系は膨大にあり、新しい高性能熱電材料の発見につながるものと期待される。

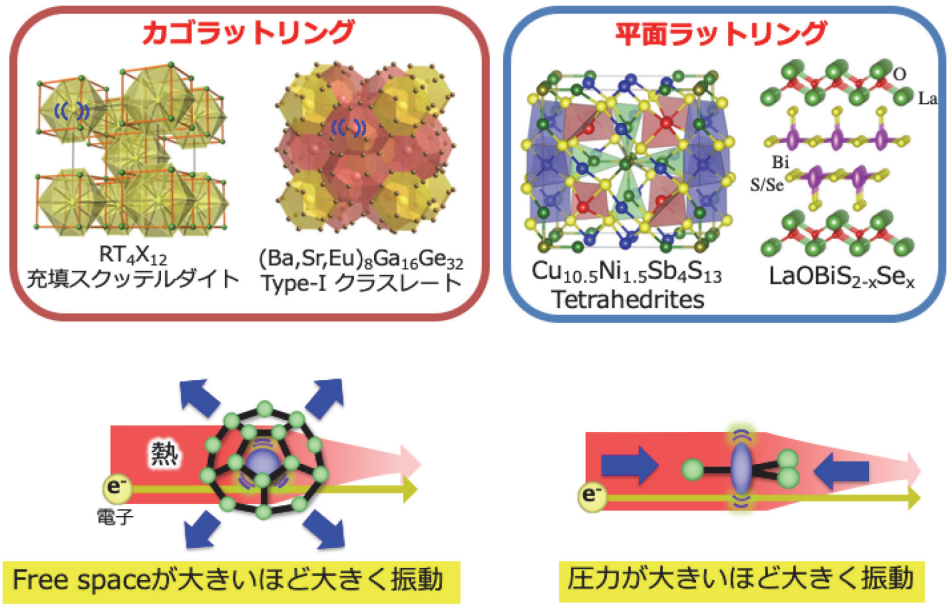

図4　カゴ及び平面ラットリング

熱電材料の研究は長く行われているが、近年、非調和振動の積極的な活用などの新しい設計指針が提案されており、未だ進展し続けている。特に最近、研究が加速しており、多くの成果が出ている。新しい設計指針のもと、Bi_2Te_3系に取って代わる熱電材料が出現するのも、それほど遠くはないであろう。

参考文献

1) L.D.Hicks and M.S.Dresselhaus：Phys. Rev. B, 47 (1993), 12727.
2) L.D.Hicks and M.S.Dresselhaus：Phys. Rev. B, 47 (1993), 16631.
3) W.Kim, J.Zide, A.Gossard, D.Klenov, S.Stemmer, A.Shakouri and A.Majumdar：Phys. Rev. Lett., 96 (2006), 045901.
4) K.Biswas, J.He, I.D.Blum, C.I.Wu, T.P.Hogan, D.N.Seidman, V.P.Dravid and M.G.Kanatzidis：Nature, 489 (2012), 414.
5) L.D.Zhao, V.P.Dravidb and M.G.Kanatzidis：Energy Environ. Sci., 7 (2014), 251.
6) G.A.Slack：in CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. by D.W.Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995), 407.
7) L.D.Zhao, S.H.Lo, Y.Zhang, H.Sun, G.Tan, C.Uher, C.Wolverton, V.P.Dravid and M.G.Kanatzidis：Nature, 508 (2014), 373.
8) H.Tamaki, H.K.Sato and T.Kanno：Adv. Mater., 28 (2016), 10182.
9) G.S.Nolas, D.T.Morelli and Terry M.Tritt：Annu. Rev. Mater. Sci., 29 (1999), 89.
10) E.J.Skoug and D.T.Morelli：Phys. Rev. Lett., 107 (2011), 235901.
11) C.W.Li, J.Hong, A.F.May, D.Bansal, S.Chi, T.Hong, G.Ehlers and O.Delaire：Nat. Phys., 11 (2015), 1063.
12) H.Kunioka, K.Kihou, D.Kato, H.Usui, T.Iida, H.Nishiate, K.Kuroki, A.Yamamoto and C.H.Lee：Inorg. Chem., 59 (2020), 5828.
13) C.H.Lee, I.Hase, H.Sugawara, H.Yoshizawa and H.Sato：J. Phys. Soc. Jpn., 75 (2006), 123602.
14) K.Suekuni, K.Tsuruta, M.Kunii, H.Nishiate, E.Nishibori, S.Maki, M.Ohta, A.Yamamoto and M.Koyano：J. Appl. Phys., 113 (2013), 043712.
15) A.Nishida, O.Miura, C.H.Lee and Y.Mizuguchi：APEX, 8 (2015), 111801.
16) K.Suekuni, C.H.Lee, H.I.Tanaka, E.Nishibori, A.Nakamura, H.Kasai, H.Mori, H.Usui, M.Ochi, T.Hasegawa, M.Nakamura, S.Ohira-Kawamura, T.Kikuchi, K.Kaneko, H.Nishiate, K.Hashikuni, Y.Kosaka, K.Kuroki and T.Takabatake：Adv. Mater., 30 (2018), 1706230.
17) C.H.Lee, A.Nishida, T.Hasegawa, H.Nishiate, H.Kunioka, S.Ohira-Kawamura, M.Nakamura, K.Nakajima and Y.Mizuguchi：Appl. Phys. Lett., 112 (2018), 023903.

(2020年8月31日受付)