
高性能かつ高効率な熱電気変換材料の開発

研究代表者 工学部 石川 義和

希土類金属を含む強相関電子系物質は、フェルミ面近傍に状態密度の高い状態が形成されることが一つの大きな特徴です。このことにより新しい異常物性が発現し、熱電気現象に関しては、熱起電力が異常に大きいということが注目されています。高効率な熱電気変換材料は、熱起電力が大きいだけで無く、電気伝導率が大きく、かつ熱伝導率が小さなことが条件ですが、従来の熱電気変換材料は電気伝導率の小さな半導体を中心に研究されてきました。これに対し、強相関電子系物質は金属であることから電気伝導率が大きく高効率な熱電気変換材料の開発が期待できます。我々は、種々の強相関電子系物質の中で巨大熱起電力を有する物質の探索を行い、新奇な省エネルギーデバイスの開発を目指しています。

*重い電子が極低温環境下で作る巨大な熱電能は
地球環境にやさしいエネルギー変換素子の可能性があります。*

重い電子系化合物の種々の異常は、金属のフェルミ面近傍の異常を反映するため低温ないし極低温で起こります。私たちは、4.2 K から室温までの種々の物理的実験をおこない、熱電能異常を示す物質探索を行いました。Ce 系化合物、Eu 系化合物での絶対零度近傍で示す大きな熱電能係数は電子比熱係数と強い相関があることを見出し、これにより、電子比熱係数の大きな物質を探せば大きな熱電能が期待できることを示しました。また、磁性の消失する量子臨界点近傍では、大きな熱電能の値を持つ物質が開発できる可能性があることを示しました。

Ce(Ni_{1-x}Cu_x)₂Al₃ の熱電能

Ce(Ni_{1-x}Cu_x)₂Al₃ は PrNi₂Al₃ 型の hexagonal の結晶構造をしており、正の大きな熱電能を示します。(LaNi₂Al₃ は BaZn₅ 型の orthorhombic) T_N は x = 0.5 近傍で消失し、ここで熱電能係数 α は電子比熱係数 γ と比例して増大していることを見出しました。x = 0.4 の試料では、100 K 近傍で 80 μ V/K 以上の値を持ち、ZT の値は 0.1 を超えています。

量子臨界点近傍での γ , α と熱伝導度係数との関係

Ce(Ni_{1-x}Cu_x)₂Al₃ の系では、x=0.5 近傍が量子臨界点 x_c であることがわかりました。この近傍で磁性は消失し、非フェルミ液体と考えられますが、その絶対零度への外挿値を電子比熱係数 γ , 熱電能係数 α として解析すると x_c に近づくにしたがって増大し、有効質量の増大を反映していると考えられます。更に、熱伝導度係数の逆数も γ , α とほぼ比例して増大し、低温での熱伝導の担い手は強い相関のある電子であると推測されました。これらのパラメータはすべて熱電性能指数 ZT

を大きくする効果として有効に働きます。

Ce(Pt_{1-x}Ni_x)の熱電能

Ce(Pt_{1-x}Ni_x)は CrB 型の orthorhombic の結晶構造をしており、正の大きな熱電能を示します。T_Nは x = 0.8 近傍で消失し、この近傍で熱電能係数 α は電子比熱係数 γ と比例して増大していることを見出しました。x = 0.8 以上の試料では、100 K 近傍で 40 ~ 50 μ V/K の大きな値をもっています。

YbCu_{5-x}Ag_x (0 = x = 1) の熱電能

YbCu_{5-x}Ag_xは AuBe₅型の cubic の結晶構造をしており、T=50 K の近傍で大きな負の熱電能を示します。0 = x = 1 の範囲で、この物質は非磁性体で、いわゆる Kondo regime の範疇に属します。電子比熱係数 γ は210 mJ/molK² の大きな値をもちますが、熱電能係数 α と比例していません。

EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂の熱電能

EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂は ThCr₂Si₂型の tetragonal の結晶構造をもち、x = 0.68 近傍で T_Nが消失します。この x 近傍で、熱電能係数 α が電子比熱係数 γ に比例して増大し、 α の値は最大で 12mV/K² に達します。

熱電能デバイスの製作

現在、正の熱電能材料として Ce(Ni_{1-x}Cu_x)₂Al₃、また、負の熱電能材料として YbCu_{5-x}Ag_xを候補にして、低温ないし極低温で動作する熱電能デバイスの製作を試みています。

謝辞： これらの研究成果は、物性物理学第1講座で得られたもので、多くの研究者、学生、院生の協力がありました。特に、Ce(Pt_{1-x}Ni_x)と Eu(Cu₂(Si_xGe_{1-x})₂)の研究は櫻井醇児富山大学名誉教授の寄与が大きいものです。