
高性能かつ高効率な熱電気変換材料の開発

研究代表者 理工学研究部（理学系） 水島 俊雄、石川 義和

(1) 背景・目的

我々の研究室では低温から室温までの温度範囲での金属や金属間化合物の磁気的性質を探ることを中心として研究を行っている。我々の研究室の得られる最低温度範囲は希釈冷凍機を使った50mKである。希釈冷凍機を使わず、液体ヘリウム3 (3He) のみの場合は2K程度が最低温度である。これを液体ヘリウム3 (3He) を使用すると0.6Kの低温を得ることができる。しかし、希釈冷凍機や3Heは高価であるため、すぐには手に入るものではなく、ましてや数台用意することは並大抵ではない。従って容易に入手可能な液体ヘリウムを使い、この温度から別の方法で容易に低温が得られれば研究が便利になると考える。その内の1つの方法は熱電素子を使い、ペルチェ効果を利用することである。ペルチェ効果でなんとか低温が得られないかと考えたのがこのプロジェクト研究の発端である。ところで最近の研究対象の1つとして電子間の相関が非常に強い物質である強相関物質の研究を行っている。それらの物質はCeを含む希土類金属間化合物で近藤効果を示す物質群であり、低温で通常金属の数十倍という正に大きな熱電能を示すことが今までの研究で分かっている。これらの化合物と負に大きな熱電能を示す Yb 化合物を組み合わせれば、ペルチェ効果を利用した効率のよい熱電素子の開発が見込まれる。現在利用されている熱電素子の多くは室温近辺で働くものである。この研究では低温領域で大きな熱電能を示す物質を探索し、これにより低温で有用に働く熱電素子の開発を目指している。望ましい熱電素子は性能指数と呼ばれる $ZT = S^2T/\kappa\rho$ が1より大きいことが1つの目安である。ここで S は熱電能、 T は温度、 κ は熱伝導率、 ρ は電気抵抗を表す。このなかで熱電能 S は2乗で性能指数に効いてくるため、大きな熱電能を持つ物質を使用することが重要となる。従って希土類を含んだ化合物、特に低温で大きな熱電能を示す強相関物質と言われる物質群を使えば低温で有用に作動する熱電素子が可能ではないかと期待される。本プロジェクトでは低温で有用に作動する熱電素子を試作すること、更には今まで以上に大きな熱電能を持つ物質を探索し、性能指数の大きな熱電素子を開発することを研究の目的としている。

(2) 研究成果

試料はアーク溶解炉で作成した。その試料が目的としている結晶構造であることの確認をVBLのX線ディフракションメータで行った。作成した試料はCePd₂Al₃、CeNi₉Si₄、YbAl₃、YbCu_{4.5}Ag_{0.5}である。これらの試料が低温で大きな熱電能を示すことを調べるためまず熱電能測定装置の立ち上げを行った。この装置で上記4試料の熱電能測定を行った。また低温で熱電素子の性能を評価する装置も作成した。

図1に作成した試料の1つであるYbCu_{4.5}Ag_{0.5}のX線ディフракションパターンを示す。本来YbCu_{4.5}Ag_{0.5}はアーク炉で作成が困難とされているが、我々はアーク炉の電流を低めにコントロールすることによって、図に示すようにリートベルト法で描かせたディフракションパ

ターンとよい一致を示す試料の作成に成功した。

熱電素子は正に熱電能を示す p 型と負に熱電能を示す n 型を対にする。まず初めに p 型には CePd₂Al₃、n 型に YbAl₃ を用い素子を試作した。この素子いわゆる π 型に接続し、室温と液体窒素温度 77K でペルチェ係数効果を測定した。ペルチェ係数効果を測定することによって素子の冷却能力を評価でき、かつ性能指数 ZT を求めることができる。図 2 は 77K においてペルチェ効果を測定した結果である。この測定結果よりペルチェ係数 $\Pi = 3.35 \text{ mV}$ 、熱電能 $S = 43.5 \mu\text{V/K}$ と求まり、これより性能指数 $ZT = 3.63 \times 10^{-4}$ を得た。通常 ZT は 1 程度が素子として有効に作動する目安とされている。その数値よりはるかに小さい数値と評価された。熱電能は決して小さい値ではないのであるが、低温かつ金属であるため熱伝導が小さいことが大きく影響していると考えられる。

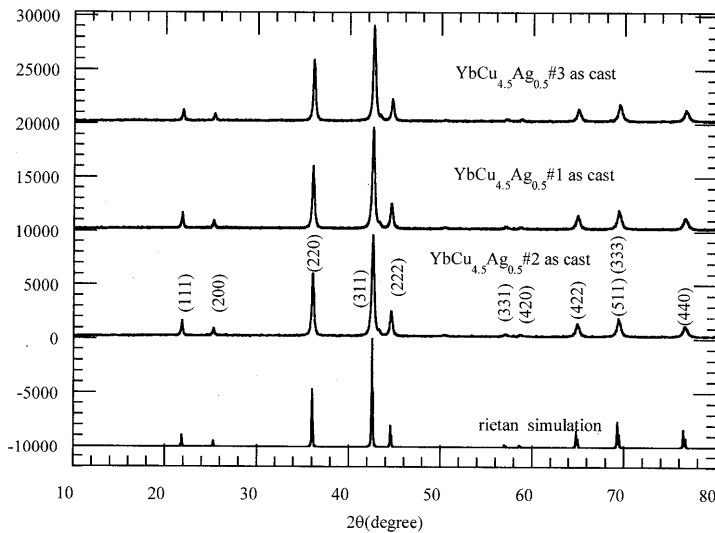


図 1. YbCu_{4.5}Ag_{0.5} の X 線ディフラクションパターン。rietan simulation はリートベルト法で YbCu₅ の回折パターンを描いたものである。作成した試料はすべてシミュレーションパターンとよい一致を示している。

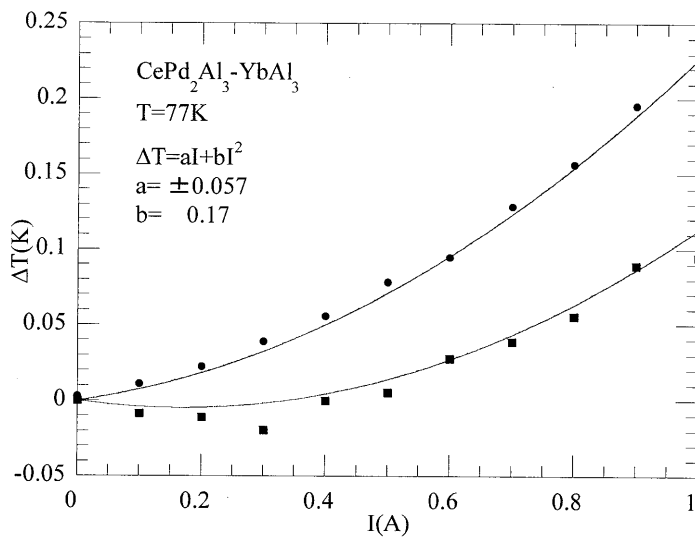


図 2. ペルチェ効果の測定。丸は加熱過程、四角は冷却過程を表す。

次に新しく物質探索した結果CeNi₉Si₄とYbCu_{4.5}Ag_{0.5}が有力であると分かった。そこでp型にCeNi₉Si₄、n型にYbCu_{4.5}Ag_{0.5}のπ型の素子を作成し、同様に性能評価を行うため、ペルチェ効果を測定した。その結果が図3である。これからペルチェ係数Π=4.57 mV、最大冷却温度ΔT_{max}=0.049 K、性能指数ZT=1.26×10⁻³と評価できた。最初に試作したCePd₂Al₃-YbAl₃の素子と比較すると性能指数ZTは1桁よくなった。しかし、実用化にはまだ小さな値である。性能指数を上げるためには熱電能を大きくすることはもちろんであるが、熱伝導を小さくすることも必要である。素子に使用している物質は金属間化合物であるため低温で熱伝導が小さくなっているとは言え、高温領域で実用化されている素子に使用されている半導体から比べるとまだ大きな値であると考えられる。改良ため今後更に大きな熱電能を示す物質探索はもちろんであるが、熱伝導を小さくする改良が必要である。具体的には試料を粉末にすることも1つの案であると考えられる。この方針に従い今後更に研究を行う予定である。

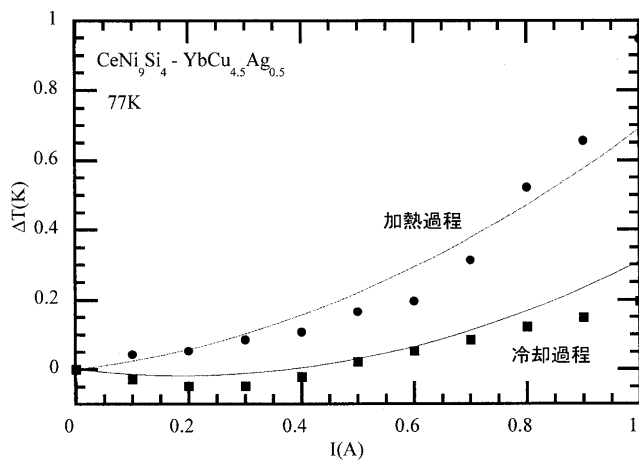


図3. YbCu_{4.5}Ag_{0.5} - CeNi₉Si₄を素子としたペルチェ効果の測定。丸が加熱過程、四角が冷却過程を表す。実線は $40(0.01 I^2 + -4.57 \times 10^{-3})$ を表す。

(3) 利用施設

「極限環境先進材料評価システム」

「高出力・高分解能X線回折システム（粉末回折総合解析装置部）」