

低温で高い性能を示す熱電変換材料の発見 —超伝導素子・線材などの局所冷却に道を拓く—

名古屋大学大学院工学研究科（研究科長：新美 智秀）の岡本 佳比古（おかもと よしひこ）准教授、井ノ原 拓実（いのはら たくみ）大学院博士前期課程学生（現：日東電工株式会社）、竹中 康司（たけなか こうし）教授、山影 相（やまかげ あい）特任助教（現：大学院理学研究科助教）、名古屋大学大学院理学研究科の山川 洋一（やまかわ よういち）助教らの研究グループは、室温以下の幅広い温度域で、熱を電気に変える性能が、現在実用されている材料より格段に優れた新しい熱電変換材料¹⁾を発見しました。

熱電冷却（ペルチェ冷却）は、物質中の電子が電気だけでなく熱も運ぶことを利用した冷却であり、フロン類のような冷媒ガスを使用しない全固体の冷却技術として幅広い応用が期待されています。しかし、マイナス 100℃以下の温度域で高い性能を示す材料が得られておらず、ビスマス系の材料を利用した赤外線センサの冷却など、室温付近における限られた実用に留まっていました。

岡本准教授らは、タンタルとケイ素を含むテルル化合物が、化学組成を適切に制御することで、室温からマイナス 230℃の幅広い温度域で優れた性能を示すことを発見しました。冷却能力の目安となる出力因子²⁾を比べると、本材料のマイナス 200℃の値はビスマス系実用材料の室温の値の約 2 倍です。この発見は、これまで困難であった低温での熱電冷却を可能とする点で画期的であり、大掛かりな装置で低温に冷やして使っていたデバイスや材料を、冷媒を使わず局所的に冷却し動作させる可能性を拓きます。また、本材料は室温付近においても高い性能を示すため、人体の体温と外気温の温度差など我々の身の回りにあるわずかな温度差を利用した環境発電への応用も期待されます。

この研究成果は、平成 29 年 5 月 1 日（米国東部時間）に米国科学誌「Applied Physics Letters（アプライド フィジックス レターズ）」電子版に掲載されました。

この研究は、名古屋大学研究強化促進事業・若手新分野創成研究ユニットの活動によるものでもあります。また、日本学術振興会・科学研究費補助金、公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団・研究助成、公益財団法人池谷科学技術振興財団・単年度研究助成、公益財団法人旭硝子財団・研究奨励の支援を受けて実施されました。

【ポイント】

- 室温から -230°C に至る幅広い温度域における優れた熱電性能
 - 現在実用されている熱電変換材料¹⁾と比べて数倍の出力因子²⁾
 - 従来材料と異なる物質群である、一次元的なディラック電子系³⁾における新しい材料の発見
- これまで不可能であった低温域における局所冷却の実用に道を拓く

【研究背景と内容】

現在冷蔵庫やエアコンなどに幅広く使われている、フロン類などの冷媒ガスを用いた気体圧縮冷却にとって代わる次世代の冷却技術として、熱電冷却（ペルチエ冷却）が期待されています。熱電冷却は、物質中の電子が電気だけでなく熱も運ぶことを利用した冷却です。冷却性能を損なうことなく素子として小型化できるため、「冷やしたいものだけを冷やす」効率のよい局所冷却が可能であり、電子デバイスなどの局所冷却への幅広い応用が期待されています。現在、室温付近で動作するビスマス系の実用材料を用いたペルチエ素子として、赤外線センサの冷却やレーザーダイオードの温度制御に用いられています。

しかし、 -100°C 以下で実用レベルに達する材料は現在得られていません。より低温、例えば液体窒素の沸点である約 -200°C において熱電冷却を実用できれば、量子コンピュータや超伝導リニアなどに利用される超伝導素子や線材を、冷媒ガスを使わず局所的に冷却し、動作させることができます。これは、超伝導の幅広い実用にとって足枷となっている冷却コストの大幅な低減に繋がります。実用レベルの熱電冷却を得るためには、ビスマス系の実用材料を超える大きな熱起電力⁴⁾を、低い電気抵抗率もつ物質において実現することが必要です。我々は、タンタルとシリコンを含むテルル化物 Ta_4SiTe_4 の針状試料（図 1）が、 -100°C から -200°C において $2\text{ m}\Omega\text{ cm}$ の低い電気抵抗率を示しながら、ビスマス系実用材料 ($\pm 240\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$) をはるかに超える $-400\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ の巨大な熱起電力⁴⁾を示すことを発見しました（図 2）。その結果、冷却能力の目安となる出力因子²⁾は $80\text{ }\mu\text{W cm}^{-1}\text{ K}^{-2}$ と、室温におけるビスマス系実用材料（約 $35\text{ }\mu\text{W cm}^{-1}\text{ K}^{-2}$ ）の約 2 倍の大きな値となりました。

Ta_4SiTe_4 の針状試料は、Mo や Sb の添加により精密に化学組成を制御することで、大きな出力因子を示す温度を -230°C から室温に至る広い範囲で変化させることができます（図 2 下図）。出力因子は、室温付近において最大 $170\text{ }\mu\text{W cm K}^{-2}$ というビスマス系実用材料の 4 倍を超える非常に大きな値となります。この結果は、本材料を用いた素子が、室温付近での発電応用にも貢献できることを示しています。例えば、人体の体温と外気温の温度差など、我々の身の回りのわずかな温度差を利用した環境発電への応用が期待されます。

本材料に現れる優れた性能は、図 1(a)に示した特徴的な結晶構造に由来する一次元性の強い電子状態と、ディラック電子系³⁾であることによる非常に小さいバンドギャップが、一つの物質に共存していることに起因しています。ディラック電子系は、物質の性質に電子状態のトポロジーがどのような影響を与えているかという基礎物理の観点で、近年特に注目されています。世界中で集中的に研究され、新しい物質が毎日のように見出されています。「一次元ディラック電子系」に注目することで、 Ta_4SiTe_4 に続く新材料の発見が期待されます。

【図】

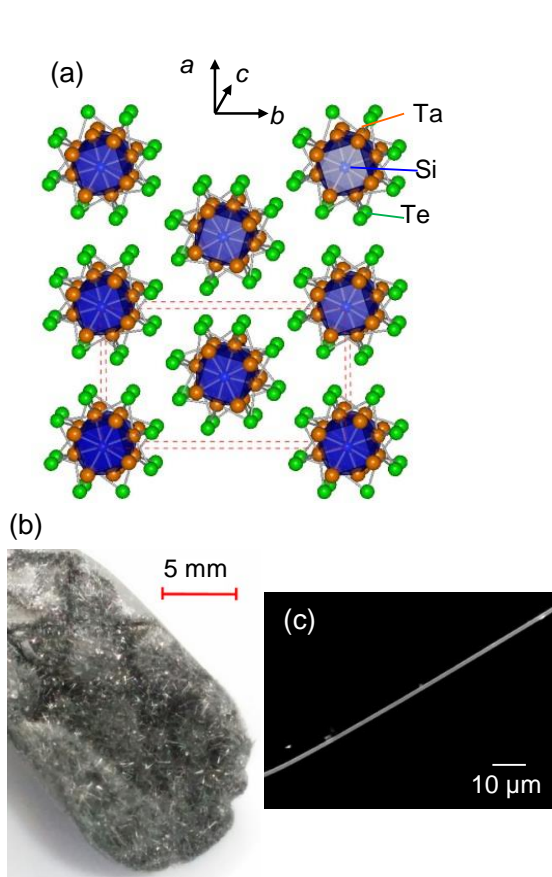


図1. 新材料 Ta_4SiTe_4 の (a) 結晶構造, (b) 合成した針状試料, (c) 針状試料の電子顕微鏡像.

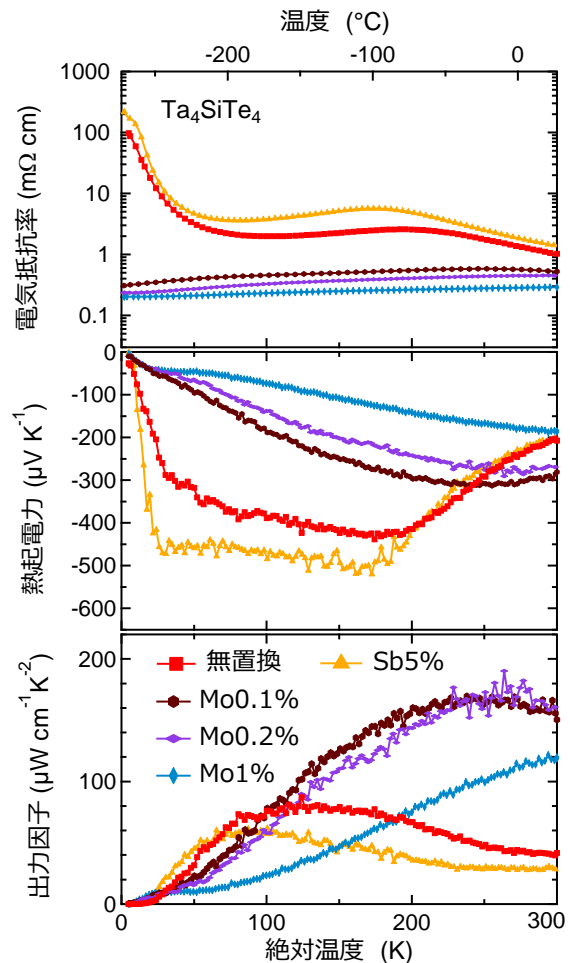


図2. 新材料 Ta_4SiTe_4 の熱電特性. 上から順に, 電気抵抗率, 熱起電力, 出力因子. 元素の添加を行っていない無置換試料と, MoまたはSb添加試料のデータを記載した.

【成果の意義】

- ・ 局所冷却により、低温で動作するデバイス・材料の冷却コストを低減

今回発見した新材料は、実用レベルに達する材料が存在しない $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で優れた冷却性能を示します。本材料を用いたペルチェ素子を用いることで、これまで不可能であった低温域における局所冷却が可能になると期待されます。現在、超伝導を用いたデバイスや線材だけでなく、高感度なセンサ・電子顕微鏡・増幅器などといった様々な電子デバイスが、液体窒素・ヘリウムなどの液体の寒剤や冷媒ガスを用いた気体圧縮冷却により $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ をはるかに下回る温度に冷却され、使われています。液体やガスを使用する装置はどうしても大掛かりになり、必要な部分だけを局所的に冷却することは困難です。また、冷却装置に必ず存在する駆動部がノイズの原因にもなります。それに対して、熱電冷却を用いた冷却素子は小型化でき、かつ必要な部分だけを局所的に冷却できます。ノイズの原因となる駆動部もありません。超伝導素子・線材や上記の電子デバイスを熱電冷却により使用温度に冷却することで、冷却コストの削減、小型化、ノイズの低減による高性能化に繋がると期待されます。

・我々の身の回りの微小な温度差を利用した環境発電の実用化に貢献

今回発見した新材料は、低温だけでなく室温付近においてもビスマス系の実用材料を超える高い性能を示します。この結果は、本材料が、温度差により発電する熱電発電素子の材料としても有望であることを意味します。熱電発電素子は、エネルギー変換効率を損なうことなく小型化可能、駆動部がない電子デバイスであるためメンテナンスフリーであるといった特長を生かして、我々の身の回りにある微小な温度差を利用した環境発電への応用が期待されています。その実用化のためには、室温付近においてビスマス系の実用材料よりも優れた性能を示す材料の開発が必要であり、本材料はその有力な候補となります。

名古屋大学では本成果をもとに特許出願しており、技術移転の取り組みも始めています。

【用語説明】

1) 熱電変換材料

火力や原子力で得られる熱を動力に変え、発電機を回して発電するのと異なり、熱電変換は電子が電気だけでなく熱も運ぶ性質を利用して、直接熱と電気を変換する。そうした機能をもつ材料を熱電変換材料と呼ぶ。廃熱を使って、しかも排出物なしに発電できることから、エネルギーの効率利用や環境保全の観点で、現在世界中で活発な材料開発競争が繰り広げられている。熱から電気が得られるだけでなく、逆に電気を使って冷却することもできる（ペルチェ冷却）。

2) 出力因子

物質の熱起電力⁴⁾の二乗を電気抵抗率で割った量で定義される、熱電冷却・発電の性能の目安となる指数の一つ。室温付近で使用されるビスマス系の実用材料の値は約 $35 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 。

3) ディラック電子系

あたかも質量をもたない粒子のように振る舞い、物質中を高速に移動する「ディラック電子」をもつ物質。代表例は、黒鉛を形成する炭素シートを一枚だけ取り出したグラフェンである。

4) 熱起電力

物質の両端に温度差をつけたときに生じる電位差。正の熱起電力を示す材料と負の熱起電力を示す材料を組み合わせることにより熱電冷却・発電素子が形成される。ビスマス系の実用材料の熱起電力は、室温付近において $\pm 240 \mu\text{V K}^{-1}$ 程度である。より大きな熱起電力を示すことは、より高い熱電冷却・発電性能を達成するために重要な条件の一つである。

【論文名】

掲載誌: Applied Physics Letters

論文名: Large Thermoelectric Power Factor at Low Temperatures in One-Dimensional Telluride Ta_4SiTe_4

DOI: 未定