

体積 1cc で 100A の電流を生み出す「熱電半金属」を発見！ ～コンパクトで強力な電流源開発の可能性～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院理学研究科の中埜 彰俊 助教、寺崎 一郎 教授らの研究グループは、明治大学大学院理工学研究科の安井 幸夫 教授との共同研究で、単結晶^{注1)}の遷移金属カルコゲナイド^{注2)} Ta₂PdSe₆が低温で温度差を巨大な電流に変換可能な「熱電半金属」であることを新たに発見しました。

物質の両端に温度差を付けると、ゼーベック効果^{注3)}によって温度差に比例する電圧が発生することが知られています。物質に電圧が発生すると抵抗値に応じた電流が流れるため、熱エネルギーを電気エネルギーに変換（熱電変換^{注4)}）することができます。それゆえ、持続可能社会の実現に向け、熱電変換効率の高い物質の探索が行われています。

今回発見した Ta₂PdSe₆ は、氷点下 260°Cにおいて単体金属^{注5)}に匹敵するような高い電気伝導度と、単体金属の数十倍のゼーベック係数を示す半金属^{注6)}です。これらの物性値から算出される体積 1cc、温度差 1°Cあたりの電流は 100A となります。この電流値は家庭用定格値の数倍であり、これほどまで電流生成能力の高い物質の前例はありません。

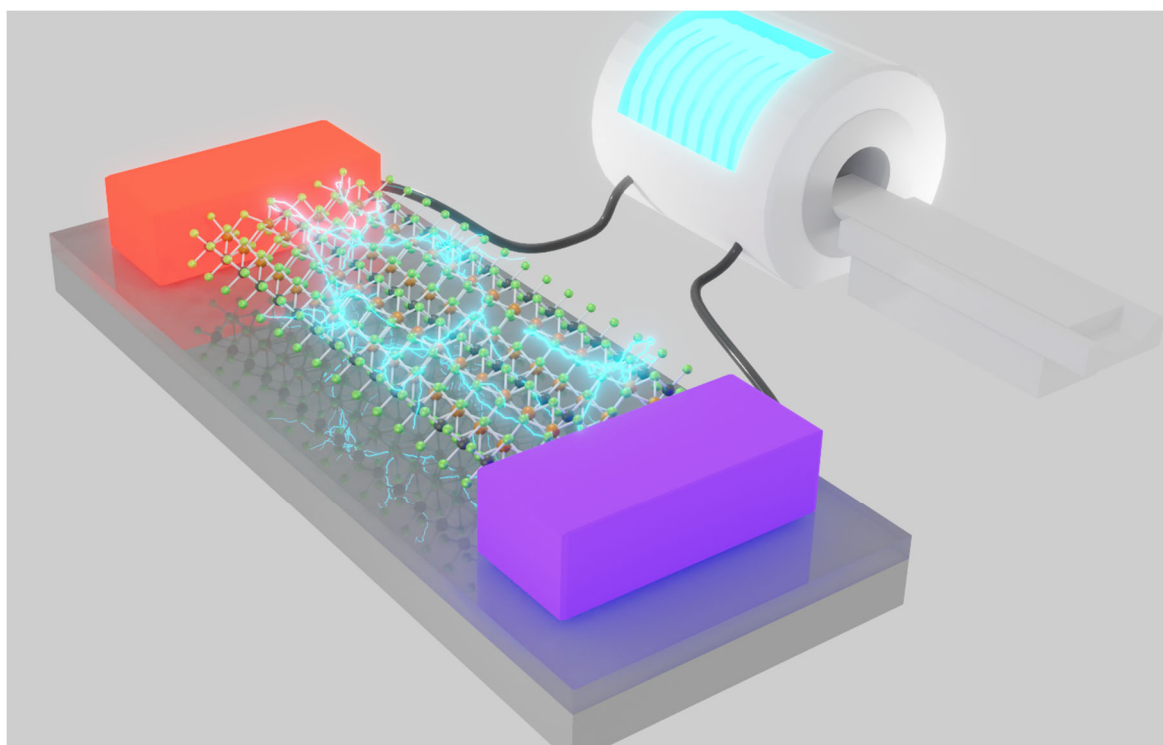
この性質を利用することで、小さな空間において物質にわずかに温度差をつけるだけで大電流を供給することが可能となります。例えば超伝導コイルと組み合わせることで、従来は大きな電流源が不可欠だった超伝導磁石^{注7)}が小型化でき、医療や工学、基礎科学などの幅広い分野での技術革新につながることを期待されます。

本研究成果は、2021年9月15日付で国際学術雑誌「Journal of Physics: Energy」に掲載されました。

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業の支援のもとで行われました。

【ポイント】

- ・氷点下 260°Cで、単純金属並みの電気抵抗率と単純金属の数十倍のゼーベック効果を示す「熱電半金属」を発見した。
- ・単結晶 Ta₂PdSe₆ の物性値から算出される電流生成能力は体積 1cc、温度差 1°Cあたり 100A となり、既存のどの熱電物質も凌駕する。
- ・今回発見した「熱電半金属」の応用により、コンパクトで強力な電流源を開発することが可能となるため、今後超伝導磁石等の大電流を必要とする技術に革新的な影響を与えることが期待される。



【研究背景と内容】

金属や半導体などの物質の両端に温度差を付けると、ゼーベック効果によって温度差に比例する電圧が発生することが知られています。このように温度差をつけた物質を含んだ閉回路を作れば電流が流れるため、熱エネルギーを電気エネルギーに変換（熱電変換）することができます。これを利用すれば工場などで排出された排熱からクリーンなエネルギーを作り出せることから、持続可能な開発目標の達成に向け、世界中で熱電変換効率の高い物質の探索が行われています。

それでは、温度差からより大きな電流を生み出すにはどのような物質を探せばよいでしょうか？まず考え付くのは、温度差によって生じる電圧が大きな物質を探すことです。電圧はゼーベック係数と呼ばれる物質の固有量と温度差の積によって決まるため、より大きなゼーベック係数の物質が求められます。一方で、電圧が発生したときに流れる電流は、オームの法則から分かるように物質の抵抗に反比例します。ゆえに物質の電気抵抗率が小さいことも重要です。ここで、電気抵抗率とゼーベック係数はともにキャリア濃度という、単位体積当たりの電荷の運び手（キャリア）の数に依存します。また、ゼーベック係数はキャリア濃度が小さいほど大きく、電気抵抗率はキャリア濃度が小さいほど小さくなるというトレードオフの関係にあります。ゆえに、これまでの熱電物

質研究においても、大きなゼーベック係数と小さな電気抵抗率を両立するのは困難でした。

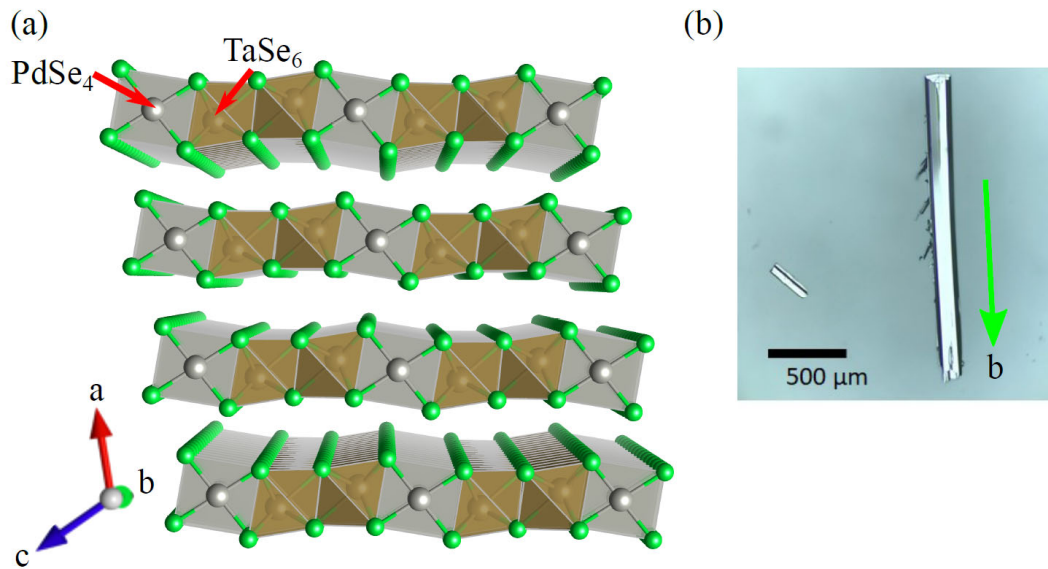


図 1 (a) Ta₂PdSe₆ の結晶構造 (b) 育成した単結晶試料

図 1(a)には今回発見した Ta₂PdSe₆ の結晶構造を示します。本物質は、平面四配位 PdSe₄ ユニットと、プリズム配位 TaSe₆ ユニットが組み合わさった層状物質です。層内では化学結合が強く、層間では弱いため、育成された単結晶は薄い板状となります。また、板も正方形ではなく、図 1(b)に示すような長方形となります。これは層内でも結合の強い方向と弱い方向があるため、図 1(a)に示した b の結晶軸が長方形の長軸方向と一致します。

図 2(a)には、板状単結晶の長軸方向に沿って測定した電気抵抗率の温度依存性を示します。低温に向かうにつれて抵抗率は減少し、20K (-253°C) 付近では抵抗率は $10^{-6} \Omega\text{cm}$ のオーダーとなります。これは、室温の単体金属に匹敵する非常に低い電気抵抗率です。続いて、図 2(b)には、ゼーベック係数の温度依存性を示します。20K 付近では $40\mu\text{V/K}$ 程度の正の値を示していますが、これは室温の単体金属が示すゼーベック係数の数十倍にもなります。

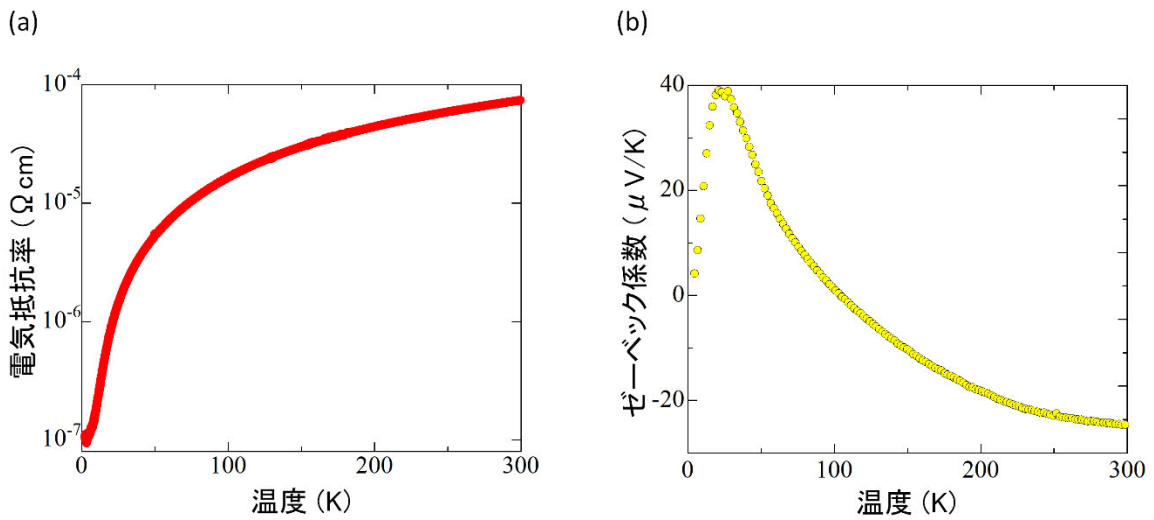


図2 (a) 電気抵抗率の温度依存性 (b) ゼーベック係数の温度依存性

ここで 100K 付近に目を向けると、 Ta_2PdSe_6 ではゼーベック係数の符号が負から正に変化しています。ゼーベック係数の符号は、熱エネルギーを受け取ってキャリアが運ぶ電荷の符号を表していることから、 Ta_2PdSe_6 では正の電荷を運ぶキャリア（正孔）と負の電荷を運ぶキャリア（電子）が共存する半金属状態にあることを示唆しています。さらに詳しく調べると、 Ta_2PdSe_6 のキャリア濃度は単体金属の 1/100 程度であること、正孔の動きやすさ（移動度）が電子より 100 倍以上大きいことが分かりました。この非常に動きやすい低濃度の正孔が、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を両立する鍵である考えられます。

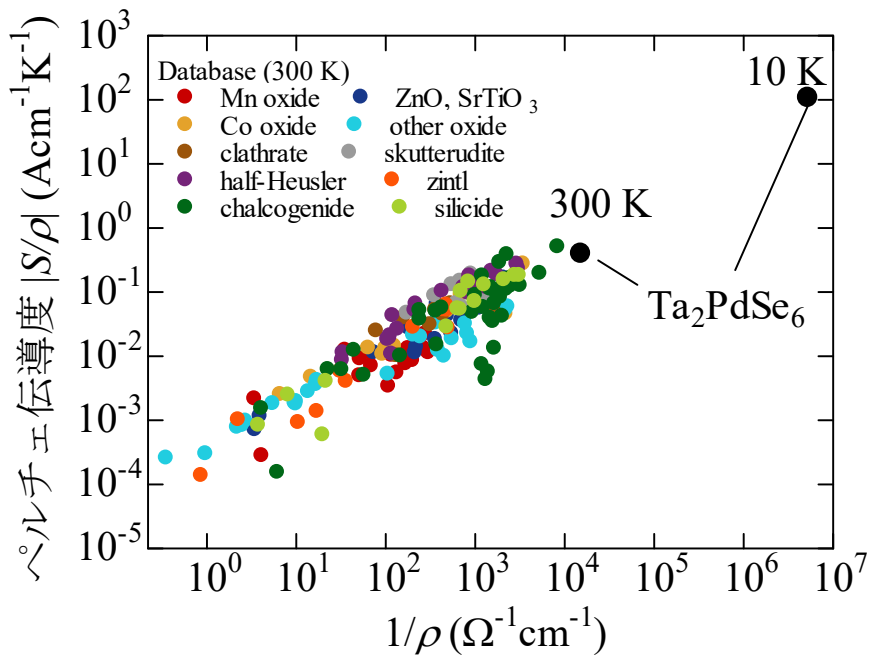


図3 Ta_2PdSe_6 と他の熱電物質のペルチェ伝導度 (300K) の比較

図3には、 Ta_2PdSe_6 の物性値から算出されるペルチェ伝導度を電気伝導度（電気抵抗率の逆数）に対して示しました。ペルチェ伝導度は、体積1ccの物質に温度差1Kを付けた際に流れる電流の量を表します。比較として、熱電データベースから得た様々な物質の値もプロットしています。 Ta_2PdSe_6 は室温付近においても既存の熱電物質の中でトップクラスのペルチェ伝導度を示しますが、氷点下260°Cにおいては100A/cmKという巨大なペルチェ伝導度を示します。この値は、もし体積1ccのサンプルに1Kの温度差を付けた場合、家庭用定格値の数倍となる100Aの電流が生成されることを意味しています。既存の熱電物質との比較から分かるように、これほどまで電流生成能力の高い物質の前例はありません。

【成果の意義】

本研究では、金属並みに低い電気抵抗率を持ちながら比較的大きなゼーベック係数も併せ持つ、「熱電半金属」という新しいカテゴリーに分類すべき物質を発見しました。このような指針での物質探索は世界的に見てもほとんど行われておらず、従来の熱電物質探索とは一線を画します。

またこの「熱電半金属」の性質を利用することで、小さな空間において物質にわずかに温度差をつけるだけで大電流を供給する、コンパクトな強力電流源への熱電物質の応用が拓かれます。例えば超伝導コイルと組み合わせることで、従来は大きな電流源が不可欠だった超伝導磁石^{注6)}が小型化でき、医療や工学、基礎科学などの幅広い分野での技術革新につながることを期待されます。

【用語説明】

注1) 単結晶：

一つの結晶の中で単位胞の向きが揃っているものを指す。単位胞は固体内の原子の周期配列の最小単位である。軸の方向が揃っているため異方性を含めた精密物性測定が可能。

注2) 遷移金属カルコゲナイド：

周期表で第3族元素から第11族元素の間に存在する遷移金属と、第16族の硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)等のカルコゲン間の化合物の総称。

注3) ゼーベック効果：

1821年にエストニアの物理学者トーマス・ゼーベックによって発見された現象。物質についての温度差 ΔT を物質固有のゼーベック係数 S を用いて、ゼーベック効果によって発生する電圧は $V = -S\Delta T$ と書かれる。この効果は、まだ質の良い化学電池が発明されていなかった時代にオームの法則を検証する際にも利用された。発見から今年でちょうど200周年。

注4) 熱電変換：

熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換すること。ゼーベック効果では工場などで排出される高温排熱を再利用して発電することができる。逆に、電気エネルギーを熱エネルギーに直接変換することもできる（ペルチェ効果）。こちらはワインクーラーなどの冷却用途に応用されている。

注5) 単体金属：

単一元素から構成される金属。銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）など。室温において典型的に 10^{-6} Ωcm オーダーの電気抵抗率と 1~10 μV/K 程度のゼーベック係数を示す。

注6) 半金属：

通常の金属では、電荷を運ぶ担い手（キャリア）が電子か正孔のいずれか一種類である。電子であれば負の電荷を運び、正孔であれば正の電荷を運ぶ。半金属では、電子と正孔の両方が電荷を運ぶ。そのため、通常の金属とは異なる電気伝導性や熱電特性を示すことがある。

注7) 超伝導磁石

超伝導体が抵抗ゼロになることを利用して、超伝導コイルに大電流を流すことで大きな磁場を発生させる装置。MRI やリニアモーターカーなどに技術応用されている。

【論文情報】

雑誌名：Journal of Physics: Energy

論文タイトル：Giant Peltier conductivity in an uncompensated semimetal Ta₂PdSe₆

著者：A. Nakano（中埜彰俊*），A. Yamakage（山影相*），U. Maruoka，
H. Taniguchi（谷口博基*），Y. Yasui，I. Terasaki（寺崎一郎*）

*名古屋大学

DOI: 10.1088/2515-7655/ac2357

URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7655/ac2357>