

# 進化する熱電材料

早稲田大学理工学部 寺崎一郎

## 1. 熱電材料と熱電変換

まず、あまり耳慣れない熱電という言葉の説明からはじめよう。半導体や金属に温度差  $T$  を与えると、温度差に比例した電圧  $V$  が発生する。この現象をゼーベック効果、発生した電圧を熱起電力といい、比例係数  $S = V/T$  をゼーベック係数という。この逆過程、すなわち金属や半導体に電流を流すと、導線との接合部分で吸熱・発熱が起きる。この現象はペルチェ効果と呼ばれる。ゼーベック効果とペルチェ効果は、代表的な熱電現象である。

もし、ある材料が大きな熱起電力と低い抵抗率を持っていれば、その材料は温度差の下で一種の“電池”のようにふるまい、熱から実用的な電力を作り出す。ここで、熱起電力は電池の起電力、抵抗率は電池の内部抵抗に対応している。このような材料を熱電材料(熱電変換材料)といい、熱電現象を利用して熱と電力を相互に変換する技術を熱電変換という<sup>1)</sup>。熱電変換は、固体による直接エネルギー変換であり、炭酸ガス排出ゼロの発電や、フロンガス無しの冷却が可能である。したがって、環境と共生するエネルギー技術として、近年、その価値が見直されている。

熱電変換の歴史はすでに半世紀以上に及ぶが、1950年代に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  が発見されて以来、画期的な材料開発はなされなかったといってよい。(すくなくとも材料開発のコンセプトは初歩的な半導体物理の枠内にとどまっていた。)ところが、90年代以降にその状況は一変し、新コンセプトによる新材料の発見ラッシュがあり、現在もまだラッシュは続いている。筆者は、数年前に層状コバルト酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  が低い抵抗率と高い熱起電力を示すことを発見し、以来、酸化物による熱電変換を提唱している<sup>2)</sup>。これも発見の時代の一産物といえよう。そこで、この小文では、新しいコンセプトによる熱電材料開発の現状を平易に解説することを試みたい。

## 2. 従来の熱電材料とその設計指針

熱電材料の性能は、性能指数 (figure of merit)  $Z$  と呼ばれる量で評価される。 $Z$  はゼーベック係数  $S$ 、抵抗率  $\rho$ 、熱伝導率  $\kappa$  を用いて

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (1)$$

とかける。また絶対温度  $T$  との積  $ZT$  は無次元量であり、無次元性能指数と呼ばれる。熱電変換効率  $\eta$  は  $ZT$  の関数で与えられ、 $ZT > 1$  が実用化の目安とされる。

したがって熱電材料とは  $Z$  の大きい物質、すなわち抵抗率と熱伝導率が低く、熱起電力が大きい物質である。

しかし、実際に大きな  $Z$  を実現することは難しい。なぜならこれらの3つの物理量は、キャリア濃度の関数であり独立に制御することはできないからである。図1に  $S$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$  をキャリア濃度の関数として模式的に描いた。図からわかるように、金属のようにキャリア濃度が高い系では熱起電力が小さすぎ、半導体のようにキャリア濃度が低い系では抵抗率が大きすぎる。したがって、キャリア濃度は低くても高くてもいけない。

従来の熱電材料の設計指針について簡単に説明しよう<sup>1)</sup>。初等的な半導体物理によれば、(バレー<sup>3)</sup>あたりの) キャリア濃度  $n$  に対する熱起電力は

$$S = \frac{k_B}{e} \left( -\log \frac{n}{n_0} + \delta \right) \quad (2)$$

とかける。ここで、 $\delta$  は1程度の大きさの定数である。また、 $n_0$  は

$$n_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3)$$

で与えられる量である。式(2)(3)から、有効質量  $m$  が大きいほど熱起電力が大きいことがわかる。また、最適キャリア濃度は室温で  $10^{25}$  から  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  程度と見積もられる。これは縮退半導体のキャリア濃度である。

次に、抵抗率

$$\rho = 1 / Nne\mu \quad (4)$$

を最小にすることを考えよう。ここで  $\mu$  は移動度、 $N$  はバレーの数である。したがって  $n$  が最適値に固定された下で、 $\rho$  を最小にするには、 $\mu$  と  $N$  を最大にすれ

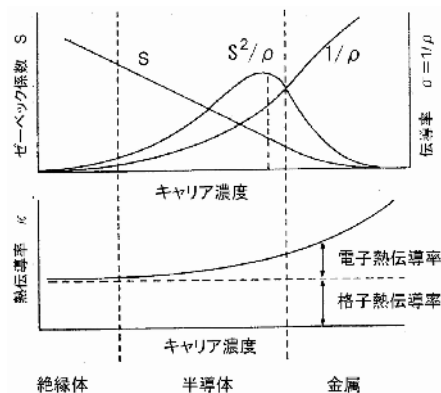


図1  $S$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$  のキャリア濃度依存性

ばよい。事実、これまで実用化された熱電材料は、すべて高移動度でマルチバレーを持つ縮退半導体である。

最後に、3つ目のパラメタである熱伝導率を最小にしよう。良く知られているように、熱はフォノン（格子振動）とキャリアの両方によって伝えられる。10<sup>25</sup>から10<sup>26</sup> m<sup>-3</sup>程度のキャリア濃度では、フォノンによる格子熱伝導の方が、キャリアによる熱伝導よりも支配的である。したがって、いかに格子熱伝導率を小さくするかが問題となる。最も簡単な近似で、格子熱伝導率  $\kappa_{PH}$  は

$$\kappa_{PH} = \frac{1}{3} C v \ell \quad (5)$$

とかける。ここで  $C$  は格子比熱、 $v$  は音速、 $\ell$  はフォノンの平均自由行程である。すなわち  $\kappa_{PH}$  を小さくするには、 $C$ 、 $v$ 、 $\ell$  を小さくすればよい。

$v$  を小さくするためには重元素を含む系が有利であり、 $\ell$  を小さくするためには元素固溶が利用されてきた。実用化された熱電材料は、重元素を含むか固溶系が用いられている。 $C$  を実効的に小さくするためには、単位胞の中の原子数が大きい系が有利であるが、これには少し説明が必要であろう。単位胞の中に含まれる原子が  $M$  個であるとすると、全フォノンモードは  $3M$  個ある。ところが、熱伝導に寄与する音響モードは常に3個であり、残りの  $3M-3$  個のモードは熱を運ばない。これは熱伝導に寄与する比熱が実効的に  $(M-1)^{-1}$  倍になったことに等しい。新しい熱電材料はいずれも複雑な構造を持ち、単位胞の中の原子が多い。

これらの設計指針をまとめて、 $B$  因子と呼ばれる次のパラメタ

$$B = n_0 \mu \frac{T k_B^2}{e \kappa_{PH}} \propto m^{\frac{3}{2}} \mu \kappa_{PH}^{-1} \quad (6)$$

が熱電材料の指標として提案されている<sup>4)</sup>。 $B$  因子は、最適キャリア濃度の下でキャリアの微視的パラメタがどのように熱電特性に関連しているかを示す量である。 $m$  は大きな熱起電力、 $\mu$  は低い抵抗率、 $\kappa_{PH}$  は低い熱伝導率に対応している。 $S$ 、 $\mu$ 、 $\kappa_{PH}$  が独立に制御できなかったのに対して、 $m$ 、 $\mu$ 、 $\kappa_{PH}$  は独立なパラメタとして扱えることに注意されたい。

表1に実用化されている熱電材料の熱電特性を示す。

室温で最大の特性を示す Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は、6つのバレーと高い移動度 (1.2 m<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) を持ち、低い格子熱伝導率 (1.5 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) を持つ。市販のペルチェ素子はすべて Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系の材料が用いられている。650 K 付近の中温領域で性能が高い材料は PbTe である。この系も Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と同様に高い移動度と低い格子熱伝導率を持つ。高温領域で用いられる系が、Si と Ge の混晶系である。Si や Ge は単体で高い熱起電力と低い抵抗率を示すが、格子熱伝導率が極めて高い。そこで、両者の混晶を用いることでフォノンの平均自由行程を短くし、熱伝導率の低減を図っている。実際、格子熱伝導率は 4.0 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> と比較的高めであるものの、 $ZT > 1$  を実現している。この系は化学的にきわめて安定であり、ポイジャーのような深宇宙探査船の電源に用いられている。

### 3. 新材料を求めて

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 以降に発見された新物質は、基本的には Bi、Pb、Te、Sb といった重金属をベースにした縮退半導体であった。多くの物質探索にかかわらず、無次元性能指数  $ZT$  は 1 を超えず、やがて研究の中心は新物質探索から既存の材料・システムの最適化に移っていった。ところが 90 年代になって、熱電材料の探索が再び活発に行われるようになった。

その原因はいくつか考えられる。ひとつは、1986 年の高温超伝導<sup>5)</sup>の発見がある。高温超伝導は 3 元系、4 元系といった複雑な化合物で発現する。熱電材料の探索において、2 元系の材料探索はやりつくした感があった。しかし 3 元系、4 元系となるとその組み合わせは指数関数的に増大し、まったく手がついていないといってよい。高温超伝導が多元系化合物で発見されたことを追い風として、3 元系以上の材料探索が行われた。

2 つ目の原因として、熱電材料についての理論的に新しい設計指針が提案されたことがある。なかでもスラック<sup>6)</sup>が提唱したフォノン・グラスという概念は多くの物質開発研究者の関心を刺激した。結晶格子の空隙に充填されたイオンは、空隙体積より十分小さければ、赤ちゃんのおもちゃの「がらがら」のように空隙の中でふらふら振動し、長波長のフォノンを散乱する。このような物質では、電気伝導を損なわず、フォノン

表 1 実用化された熱電変換材料の物性値

	ZT が最大となる 温度 (K)	バレーの数 $N$	有効質量 $m/m_0$	移動度 $\mu$ (m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	格子熱伝導率 $\kappa_{PH}$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ZT
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	300	6	0.2	0.12	1.5	1.3
PbTe	650	4	0.05	0.17	1.8	1.1
Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	1100	6	1.06	0.01	4.0	1.3

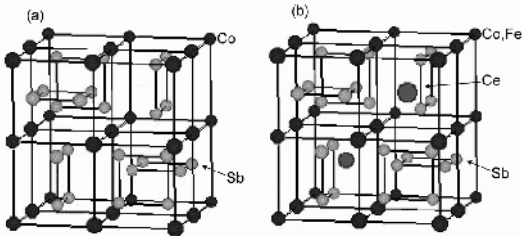


図 2 スクッテルダイト化合物の結晶構造。(a)  $\text{CoSb}_3$ と(b) $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (充填スクッテルダイト)。

による熱伝導だけを抑制することができる。彼は、このような「がらがら」構造をラットリング(rattling)と名づけ、「電子にとっては結晶のように振舞う高移動度物質であり、フォノンにとってはガラスのように乱れた物質」として PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) という概念を提案した。最も理想的な PGEC では、 $ZT=4$  が実現するという。

3 つ目の原因は、より高機能な材料へのニーズが高まったということがある。特に米国では、熱電材料は軍事・宇宙技術と強く結びついており、暗視スコープの赤外検出器の冷凍器や惑星探査船の電源への応用が期待されている。わが国では、環境と共生するエネルギー変換技術として熱電変換技術の重要性が再認識され、廃熱からの熱電発電などのプロジェクトが次々と提案された。

以下で発見された新材料のいくつかについて、簡単に紹介しよう。

### 3.1 充填スクッテルダイト

最初にあげる物質は、スクッテルダイト化合物および充填スクッテルダイト化合物である<sup>7)</sup>。図 2(a)にスクッテルダイト化合物  $\text{CoSb}_3$  の結晶構造を示す。図の白丸は Sb であり、黒丸は Co である。Sb 同士は正方形状にリングを作って Co の作る単純立方格子の体心位置に入っている。

図 3 に、 $\text{CoSb}_3$  の抵抗率と熱起電力をキャリア濃度の関数として示す<sup>8)</sup>。同じキャリア濃度に対して、 $\text{CoSb}_3$  は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に匹敵する熱電性能を持つことがわかる。残念ながら図 4 に示すように、この系の熱伝導率は、従来の熱電材料に比べて 1 桁以上高い<sup>7)</sup>。そのため、せっかくの熱起電力と抵抗率の良さをだいにしている。

$\text{CoSb}_3$  の熱伝導率を低減すべく、さまざまな置換が調べられてきた。実際、少量の不純物置換で熱電特性は向上する。しかし、もっとも劇的な進歩は、充填効果による熱伝導率の低減の発見である。図 2(a)を見ると、Sb リングの入っていない単純格子の位置があることがわかる。図 2(a)では 8 つの単純格子のうち 6 つに

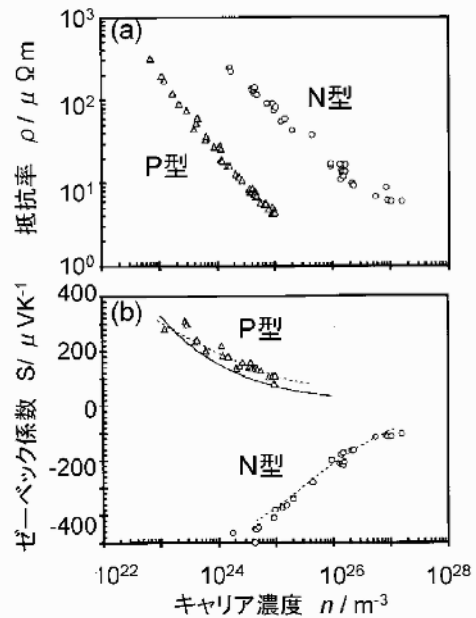


図 3  $\text{CoSb}_3$  の(a)抵抗率と(b)ゼーベック係数

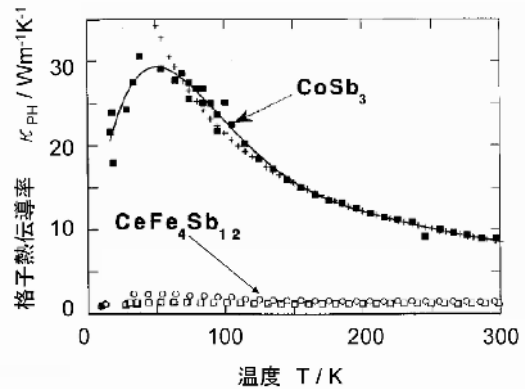


図 4 スクッテルダイト化合物の熱伝導率

Sb リングが入っており、体対角の位置の 2 つの単純格子が空である。充填とは、このあいた 2 つの単純格子の体心位置に元素を入れることである。図 2(b)に充填スクッテルダイトの結晶構造を示す。このように Sb リングが入れるくらい大きな空間に導入された原子は、スラックの提唱するラットリングを起こすのではないかと期待された。

充填できる元素には、ランタニドやアルカリ土類元素がある。ランタニドは通常 3 価となるので、充填元素一個あたり余分に 3 個電子が入ってしまう。それを補償するために Co 元素より電子が一個すくない Fe で部分置換する必要がある。最高の性能を示すのは、 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  である<sup>9)</sup>。図 4 にその熱伝導率を示す。充填前のスクッテルダイトにくらべて、熱伝導率が一

桁程度下がっており、室温付近でほとんど温度に依存性のないものに変化しないガラスのような特性を示す。 $\mu$ は室温で  $0.01 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度の値を示し、まさにフォノンにとってはガラスのようで、電子にとっては結晶に見える物質である。その結果、 $ZT$ は  $1000 \text{ K}$  で  $1.4$  に達し、 $ZT=1$  の壁を破る物質となった。NASA では、次期宇宙探査船の熱発電機モジュールに充填スクッテルダイトを組み込む予定で、素子の開発が進んでいる<sup>10)</sup>。その意味では、充填スクッテルダイトは、「従来材料」に仲間入りしつつある新材料と言える。

Ceのラットリングは、異常に大きいデバイ・ワラー因子<sup>9)</sup>(原子の熱振動の2乗平均)やアインシュタイン・モード的な格子比熱<sup>11)</sup>によって確かめられている。しかしながら、充填スクッテルダイトの低い熱伝導率が、本当にラットリングだけによるかどうかについては、著者は懐疑的である。その第1の理由は、試料には少なからず乱れや陽イオンの混晶が生じており、その効果が無視できないことである。実際、充填されるCeサイトに欠損が多いほど熱伝導率は低い。また充填前の $\text{CoSb}_3$ においても、適当な元素置換によって熱伝導率はかなり低減する<sup>7)</sup>。第2に、充填によってキャリア濃度が大幅に変化し、 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ では  $10^{27} \text{ m}^{-3}$  もの高濃度キャリアが存在している。そのため、ラットリングがなくても電子格子相互作用を通じてフォノンの平均自由行程は著しく短くなっているはずである。第3に、 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ の移動度は充填前に比べて  $100$  分の  $1$  以下に減少している。すなわち、Ce充填は電子系にも大きな影響を与えており、スラックの期待した理想的な充填効果は実現していない。

そうした問題はあるものの、この系がラットリングを指導原理として開発された物質であるということにはまぎれもない事実であるし、またそれが最大の価値でもある。実際、ラットリングとフォノン・ガラスは現在に至るまで熱電材料開発のキーコンセプトであり続けている。

### 3.2 クラスレート化合物

フォノン・ガラスとラットリングを指導原理として、充填スクッテルダイトに続いて発見された系が、クラスレート化合物である。図5にその結晶構造を示す。Geが作る20面体や12面体が複雑に連結した籠状構造の中にアルカリ土類元素やランタニドが入ることができる。Geのネットワークを良く見ると、隣り合う原子どうしの結合角は、ダイヤモンド構造の結合角に近く、単結晶Geと電子状態は類似していることが期待できる。一方、ダイヤモンド構造には存在しない籠状構造を持つためラットリング効果が期待できる。

充填スクッテルダイトの場合と同様、充填する元素の価数を補償するようにGeの一部を電子数が一つ足りないGaで置換する必要がある。この系では充填さ

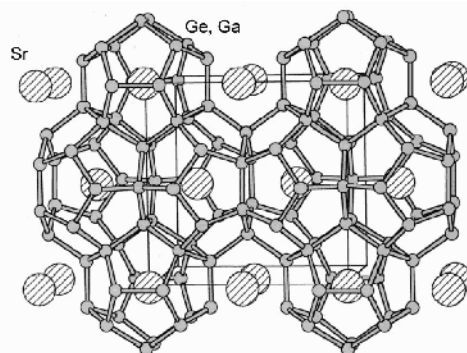


図5 Sr<sub>8</sub>Ge<sub>30</sub>Ga<sub>16</sub>の結晶構造

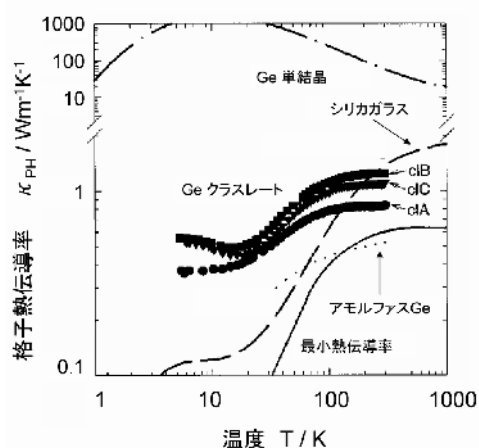


図6 Geクラスレート化合物の格子熱伝導率

れる元素は2価をとるものが多く、充填原子1個について2個のGeをGaに置換する必要がある。図6に $\text{Sr}_8\text{Ge}_{30}\text{Ga}_{16}$ の熱伝導率を示す<sup>12)</sup>。予想どおり、単結晶Geの熱伝導率に比べて、劇的に熱伝導率が低減していることがわかる。また $ZT$ は最大で  $0.7$  程度であるが、今後の材料開発によって実用化が期待できる物質である。

### 3.3 準結晶

準結晶は、ペンローズタイリングのように複数のユニットが自己相似的に積層した構造をもつ。そのため、従来の結晶でいう単位胞は原理的には無限個の原子を含むので、格子熱伝導率は低く抑えられると期待される。実際、Coドープされた準結晶 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_8$ の格子熱伝導率は、室温で  $1.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と通常の金属の熱伝導率よりはるかに低く、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と同程度である。また抵抗率も室温で  $15 \mu \text{ m}$  と $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と同程度である。残念ながらゼーベック係数が  $80 \mu \text{ VK}^{-1}$  とまだ低いため、実用するには熱起電力の向上が課題であるが、

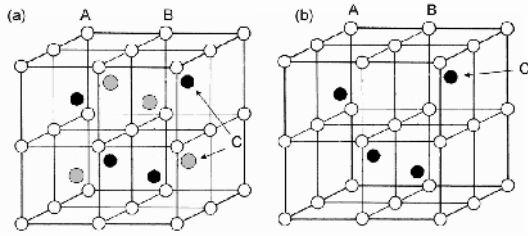


図7 (a)ホイッスラー型および(b)ハーフ・ホイッスラー型化合物の結晶構造

ラットリングとは別のアプローチで熱伝導率の低減を実現している点が興味深い<sup>13)</sup>。

### 3.4 ホイッスラー型化合物

図7にホイッスラー型化合物とハーフ・ホイッスラー型化合物の結晶構造を示す。ホイッスラー化合物  $A_2BC$  は、B原子とC原子がNaCl型構造をつくり、その副格子の体心位置にA原子が位置する。ハーフ・ホイッスラーではA原子が一つ置きに欠損した構造を持つ。

ハーフ・ホイッスラー化合物  $ZrNiSn$  は、高い熱起電力と低い電気抵抗率を示し、 $CoSb_3$  なみの高い移動度を持つ<sup>14)</sup>。この系の問題も熱伝導率が高すぎることにある。しかし、充填元素によるラットリング効果は見出されていない。そのため、これまでの最高の性能は  $ZT=0.5$  (700 K)にとどまっていた。しかしごく最近、(Ti,Hf,Zr)NiSnにおいて、 $ZT$ が飛躍的に向上すること(700 Kで  $ZT=1.5$ )が報じられた<sup>15)</sup>。その機構についてはまだ解明されていないが、今後の発展が楽しみである。

ホイッスラー型化合物の多くは金属であり、熱電材料としては熱起電力が低すぎるが、例外的に  $Fe_2VAl$  はフェルミエネルギーに擬ギャップを持ち、高い熱起電力と高い抵抗率を示す。この系の擬ギャップは、適当な元素置換に対して安定で、あたかも半導体のバンドギャップのように振舞う。実際、電子もホールもともにドーピング可能であり、特にAlのSi置換では  $S^2/$  は  $Bi_2Te_3$  を上回る<sup>16)</sup>。

## 4. 酸化物熱電材料

酸化物は移動度が低く、熱電材料に最適な  $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア濃度では金属的伝導を示す系は少ない。また酸化物は酸素という軽元素を含み、高融点物質であるため、格子熱伝導率は一般に高い。したがって、酸化物は熱電材料としては論外であると考えられてきた。しかし最近、例外的に高い熱電特性を示す酸化物材料が見出され、注目されている。

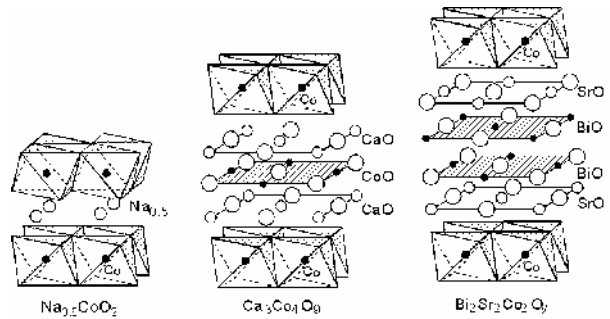


図8 層状コバルト酸化物の結晶構造

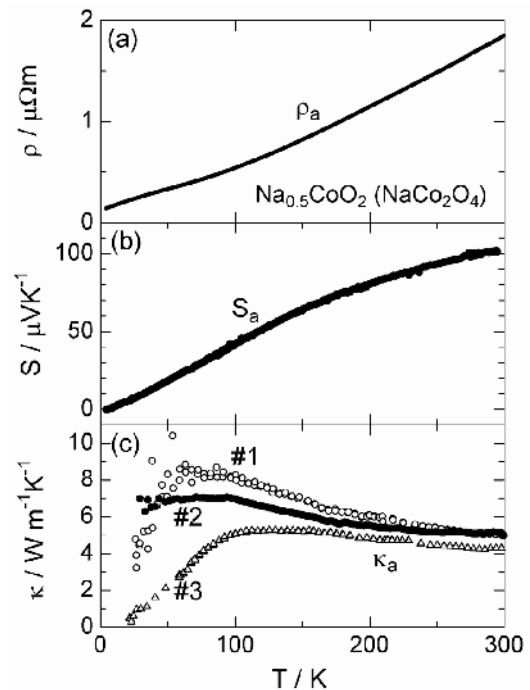


図9  $Na_{0.5}CoO_2$  の熱電特性

### 4.1 層状コバルト酸化物

層状コバルト酸化物の結晶構造を図8に示す。図に示すとおり、層状コバルト酸化物は  $CdI_2$  型の  $CoO_2$  三角格子ブロックを共通に持つ。電気伝導はこの  $CoO_2$  層が担い、キャリアの供給と結晶の化学的安定をもう一方のブロック層が担っている。熱電特性は 1000 K 付近の中～高温領域で最大となり、図8のいずれの層状コバルト酸化物も、単結晶の  $CoO_2$  層方向の  $ZT$  は 1 以上に達している<sup>17-19)</sup>。

図9(a)に  $Na_{0.5}CoO_2$  単結晶の面内方向の抵抗率を示す。ここには示していないが、面内方向に比べて面間方向は 100 から 200 倍大きい。抵抗率は室温で  $2 \mu \text{ m}$  と、遷移金属酸化物の中ではトップクラスの低さを示す。温度依存性は 1 K まで金属的で、かなり良い 2 次元伝導が実現している。図9(b)に面内熱起電力を

示す。その大きさは室温で  $100 \mu\text{VK}^{-1}$  に達し、縮退半導体なみの値を示す。多くの金属では、 $S/T$  はキャリアあたりの電子比熱係数に等しいが、この系の電子比熱係数は  $40 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  程度で<sup>20)</sup>、通常の金属より 2 桁程度大きい。

図 9(c)に面内熱伝導率を示す。試料によってばらつきがあることと、測定が難しいことから典型例として 3 つの試料について示した。熱伝導率の室温での値は  $4 \sim 5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であり、電子熱伝導率の分を差し引くと、格子熱伝導率は  $1 \sim 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  程度となり  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と同程度の低さを示す。この系の熱伝導率の低さは  $\text{CoO}_2$  層以外のブロック層が担っている。 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  においては、Na 層の規則格子が 50%程度欠損して非常に乱れている。ほかの系では、三角格子  $\text{CoO}_2$  層と岩塩型四角格子のブロック層がミスフィット構造をとりながら交互に積層している。このように層状構造によって熱伝導率の低減を実現している点は、物質設計の点でも興味深い。実際、超格子構造による熱電特性の向上が理論的に提案されており<sup>21)</sup>、実際に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超格子膜において、 $ZT=2.5$  が報じられている<sup>22)</sup>。

多くの酸化物と同じく、この系の移動度は決して高くない。最高の移動度を示す  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  でも、室温で  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度の値であり<sup>2)</sup>、他の層状コバルト酸化物ではもっと低い。にもかかわらず高い熱電性能が実現しているのは、この系のキャリア濃度が  $10^{26} \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$  と通常の熱電材料の  $100 \sim 1000$  倍大きく、低い移動度に打ち勝って低い抵抗率を実現しているためである。したがって問題は、金属なみの高キャリア濃度の系でありながら、なぜ  $100 \mu\text{VK}^{-1}$  という半導体なみの熱起電力が発生するのか、という点にある。本稿で詳しく述べる余裕はないが、Co イオン上の d 電子の持つスピン・軌道の自由度が、巨大な熱起電力の起源であると筆者は考えている<sup>2)</sup>。熱電効果に磁性が絡んでいる点で、この系は前節で紹介した新物質と根本的に異なっている。

#### 4.2 高移動度の伝導性酸化物

酸化物の中にも例外的に高い移動度を持つ系がある。代表的な例は透明導電体材料である。中でも Al ドープした ZnO は、1000 K で  $ZT=0.3 \sim 0.4$  程度の値を示す<sup>23)</sup>。ZnO と  $\text{In}_2\text{O}_3$  の交互積層した層状化合物  $(\text{ZnO})_m(\text{In}_2\text{O}_3)_n$  においても、 $ZT$  は 1000 K で 0.3 程度の値を示す<sup>24)</sup>。これらの系の移動度の高さは、有効質量の軽い Zn の 4s バンドに由来する。また 4s バンドは 点に極小を持ち、マルチバレーを持たない。したがって高移動度の酸化物ではあるが熱電特性にとって有利な条件を持っているとはいえない。

ほぼ同様の事情が  $\text{SrPbO}_3$  にも当てはまる<sup>25)</sup>。この系は Pb の 6s 軌道が伝導帯を形成している。したがって 2 価の Sr を 3 価の La で置換することにより、系に

電子をドープできる。ZnO の Al 0.5%ドープ試料と、0.4%Sr を置換した試料は、陽イオンあたりのキャリア濃度は同程度であるが、前者の室温の熱起電力は  $-40 \mu\text{VK}^{-1}$  であるのに対して、後者のそれは  $-130 \mu\text{VK}^{-1}$  に達している。この違いは、単位体積あたりのキャリア濃度で比べると、 $\text{SrPbO}_3$  の方が小さいこと、また  $\text{SrPbO}_3$  の伝導帯の有効質量は自由電子の 3 倍程度に見積もられ、ZnO より一桁程度大きいことなどがあげられる。

有効質量が大きく、かつ移動度の高い系が  $\text{SrTiO}_3$  である<sup>26)</sup>。 $\text{SrPbO}_3$  と同様に、Sr を La で置換することにより、系に電子をドープできる。残念ながら熱伝導率が高いこと、焼結体試料の抵抗率が高いことから、ほかの熱電材料に特性は及ばない。しかしごく最近、Y ドープした  $\text{SrTiO}_3$  が低い熱伝導率を示すことが報じられた<sup>27)</sup>。この系は Sr サイトを多種多様な元素で置換できるため、材料特性の更なる向上が期待される。

#### 5. まとめにかえて

熱電材料は、大きな熱起電力と低い抵抗率、低い熱伝導率を併せ持つ複合機能材料である。またその特性の評価には、これら 3 つのパラメタの精密測定が不可欠である。その点で、超伝導材料や強磁性材料の転移温度のような“デジタル”なスクリーニングができない材料系である。そのため、半世紀を越える研究の歴史がありながら、未知の材料が眠っている分野である。

また、熱電材料の設計に様々なアプローチがあることが、材料開発の魅力になっている。実際、この小文で紹介しただけでも、ラットリング、準結晶、擬ギャップ系、層状構造、遷移金属の磁性などさまざまな材料指針が提案されている。そもそも、熱起電力は（抵抗率やホール効果に比べると）あまり調べられていない物理量であり、まだまだ高機能な熱電材料が眠っているかも知れない。本稿の読者諸兄が熱電材料という機能性材料に興味を持ち、それぞれ好みのアプローチでこの分野に参入されるようなことがあれば望外の幸せである。

酸化物熱電材料についての議論は、藤井武則、小林航、舟橋良次、三上祐史、宮崎讓、小野泰弘、小椎八重航各氏との共同研究や議論に負うところが大きい。またフォノン・グラスについては、T. Caillat との議論が有益であった。本研究は科学技術振興機構のさきがけ研究、戦略的創造基礎研究ならびに早稲田大学理工学総合研究センターのプロジェクト研究の成果の一部である。

#### 参考文献

- 1) G. D. Mahan: Solid State Physics, 51(1998), 81-157.

- 2) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: Phys. Rev. B56(1997), R12685-R12687. 邦文の解説として, 寺崎一郎: 固体物理 33(1998), 217-221; マテリアルインテグレーション 13(7)(2000), 23-26; 化学と教育 48(2000), 568-571; 日本応用磁気学会誌 27(2003), 172-179; パリティ 18(10)(2003), 64-67.
- 3) Valley についての注。
- 4) G. D. Mahan: J. Appl. Phys., 65(1989), 1578-1583.
- 5) 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎: 高温超伝導体の物性, 培風館, (1995).
- 6) G. A. Slack: CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (ed.), CRC Press, (1995), 407-440.
- 7) H. Anno and K. Matsubara: Recent Res. Devel. Applied Phys., 3(2000), 47-61.
- 8) T. Caillat, A. Borshchevsky, and J.-P. Fleurial: J. Appl. Phys., 80(1996), 4442-4449.
- 9) G. Mahan, B. Sales and J. Sharp: Physics Today, 1997 March, 42-47; なお邦訳がパリティ 1997年10月号 pp.12-19 に掲載されている
- 10) T. Caillat, J. Sakamoto, J. Snyder, and J.-P. Fleurial: Proc. 22<sup>nd</sup> International Conf. Thermoelectrics (in press).
- 11) V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, and S. Bennington: Nature, 395(1998), 876-878.
- 12) G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schujman: Appl. Phys. Lett., 73(1998), 178-180.
- 13) A. L. Pope, T. M. Tritt, M. A. Chernikov, and M. Feuerbacher: Appl. Phys. Lett., 75(1999), 1854-1856.
- 14) H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Woelfing, and E. Bucher: J. Phys.: Condens. Matter, 11(1999) 1697-1709.
- 15) N. Shutoh and S. Sakurada: Proc. 22<sup>nd</sup> International Conf. Thermoelectrics (in press).
- 16) Y. Nishino: Intermetallics, 8(2000), 1233-1241; Mater. Trans. JIM, 42(2001), 902-910; 加藤英晃, 加藤雅章, 西野洋一, 水谷宇一郎, 浅野滋: 日本金属学会誌, 65(2001), 652-656.
- 17) K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 40(2001), 4644-4647.
- 18) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka: Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000), L1127-L1129.
- 19) R. Funahashi and I. Matsubara: Appl. Phys. Lett., 79(2001), 362-364.
- 20) Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata and I. Terasaki: Phys. Rev., B60(1999), 10580-10583.
- 21) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev., B47 (1993), 12727-12731.
- 22) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn: Nature 413(2001), 597-602.
- 23) M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi and H. Arai: J. Appl. Phys. 79(1996), 1816-1818.
- 24) T. Tani, S. Isoda, W. S. Seo and K. Koumoto: J. Mater. Chem. 11(2001), 2324-2326.
- 25) I. Terasaki and T. Nonaka: J. Phys. Condens. Mat. 11 (1999) 5577-5582 .
- 26) T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka and Y. Tokura: Phys. Rev. B63 (2001) 113104.
- 27) 小原春彦, 山本淳, 李哲虎, 小林慶三, 松本章宏, 舟橋良次: 2003年秋季第64回応用物理学会学術講演会.