

## 1 はじめに

2007年のノーベル平和賞受賞者を君は知っているか？受賞したのは国連の「気候変動に関する政府間パネル」と、温暖化対策を訴え続けてきたアル・ゴア米国前副大統領である。前者の受賞理由は、人類が引き起こした気候変動に関する知識の普及である。後者の主張を手短に言えば、人類が化石燃料を使えば使うほど、熱や二酸化炭素を排出し、その結果が地球温暖化というわけである。

さて、エネルギーの形態としては、力学的エネルギー、熱エネルギー、電気エネルギー、化学的エネルギー、原子核エネルギーなどがある。例えば、石油自動車はガソリンの化学的エネルギーを熱エネルギーに変換し、さらに力学的エネルギーに変換している。全体の変換効率は高くても30%程度で、残りの70%は熱として捨てられている。この廃熱を電気に変換できないかと期待するのは、当然である。実は、熱を電気に直接変換する原理は、1822年にT. J. ゼーベックによって発見されていた<sup>1)</sup>。彼はBi線とSb線の両端を接合してその片方を熱すると、線の近くのコンパスが振れるのを観測した。温度差によって電圧(熱起電力)が生じたためであり、この現象はゼーベック効果と呼ばれている。1834年にJ. C. A. ペルチェは、両端を接合したBi線とSb線に電気を流すと、一方の接合部は熱くなるが、他方の接合部は冷えることに気がついた。こちらはペルチェ効果と呼ばれる。

二つの現象は、熱と電気とを直接変換しているのだから、二酸化炭素を出さないだけでなく、フロンガスもピストンも不要であり、クリーンで手入れの要らないエネルギー変換装置に応用できる。実際、宇宙探査機ヴォイジャーは1977年に打ち上げられて以来、原子核エネルギーを熱源とした熱電変換発電機を電源として宇宙観測を続け、現在も外惑星に関するデータを届けてくる。そこで、熱電変換をさらに効率よく行う物質を用いた素子が出来れば、自動車や発電所の廃熱が有効に利用できると期待されている。一方、ペルチェ効果を用いた電子冷却は、光通信のレーザーダイオードの精密温度調節をはじめ、コンピュータのCPUや天体望遠鏡用CCDカメラの冷却などに広く使われている。

近年のエネルギー問題と環境問題を背景として、熱電変換の材料開発や応用研究は近年急速に進んでいる。最新の成果は、毎年開催される国際熱電学会で討論され、会議報告集として出版されている<sup>2)</sup>。このような研究は、先端物質科学研究科のミッションである「基礎科学研究の最先端と応用科学研究との融合」とも合致しており、筆者らの研究室ではこの点を強く意識して教育研究を進めている。本稿では、熱電変換のしくみと、最新の高効率熱電変換物質、特に筆者の研究室で作製しているカゴ状物質の物性について解説する。

## 2 熱電変換の物理と性能

熱電変換の基礎は熱力学と電磁気学である<sup>3)</sup>。熱電変換物質は電子あるいは正孔をもつ半導体であって、その両端に温度差をつけると、電圧が生じる。このゼーベック効果を理解するために、先ず、電荷を持っていない気体分子の詰まった筒を考える。片方の端を熱して他の端を冷やすことによって、温度勾配をつけたとする。高温部( $T = T_h$ )の気体分子

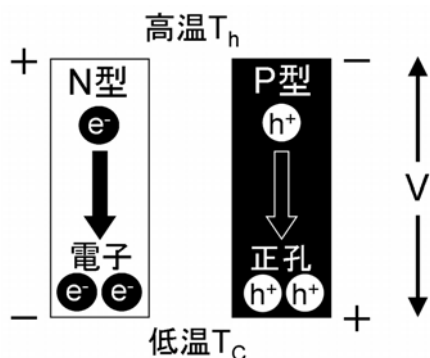


図1 電子をキャリアとするN型と正孔をキャリアとするP型熱電変換物質に温度勾配をつけると両端に電圧  $V$  が生じる。その向きは逆である。

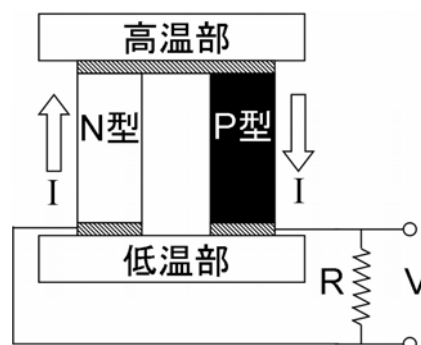


図2 N型とP型の熱電変換物質の端を金属で接続して熱源に接すると回路に電流  $I$  が流れ、熱から電力を取り出すことができる。

は低温部( $T = T_c$ )に比べて、運動エネルギーが高く平均速度が大きいので、低温部の方に拡散する。その結果、低温部の気体分子密度が増えるが、それに応じて逆方向の拡散も起こるので、一定の密度勾配がついたところで平衡になる。

次に気体分子の代わりに電子の気体を考えると、図1の左側のようにその密度は低温部で高くなるが、電子間のクーロン反発力がはたらく分だけ、その密度勾配は気体分子の場合よりも緩やかになる。負の電荷をもった電子が低温部に溜まると、電子の不足した高温部は正に帯電し、高温の正電荷から低温の負電荷の方向に電場が生じる。このような物質をN型と呼ぶ。一方、P型と呼ばれる物質は、正の電荷をもった粒子である正孔が電子の代わりにする。正孔が低温部に溜まると正に帯電するので、電場の向きはN型とは逆になる。温度勾配によって物質中に生じた電場を一端から他端まで積分すると電位差(電圧  $V$ )となる。 $V$ と温度差  $\Delta T = T_h - T_c$ の係数  $S = V / \Delta T$ は温度差1 K当りの熱起電力であり、熱電能(ゼーベック係数)という。

ここで、N型物質とP型物質の高温部どうしを金属で接続し、さらに図2の様に低温部の両端の間に電気抵抗(例えばランプ)をつなぐと、電気回路ができる。電流の向きは、P型では高温部から低温部に、逆にN型では低温部から高温部である。こうして、ゼーベック効果によって電流が生じ、電力を取り出すことができる。これが熱電発電の原理である。

熱源を外した回路で電気抵抗の代わりに電池をつないで、時計方向に電流を流すとしよう。すると、N型物質中の電子は上から下に、P型物質中の正孔も上から下に流れる。電子と正孔は電流とともに熱を運動エネルギーとして運ぶので、上端は熱を奪われて冷えることになる。これが熱電冷却の原理である。

熱力学の法則によれば、与えられた熱を全部仕事に変換することはできない。このために、自動車は熱い排気ガスを出し、原子力発電所は温水を海に捨てるのである。熱電変換も例外ではなく、その効率の上限は理想的なカルノー熱機関の効率である  $\eta = (T_h - T_c) / T_h = \Delta T / T_h$  ある。実際の効率は以下の式で表される。

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + T_c / T_h}$$

ここで  $T$  は中間の温度  $T = (T_h + T_c) / 2$  であり、 $Z$  はN型物質とP型物質の性能指数と呼ばれるもので、熱電能  $S$ 、電気抵抗率  $\rho$ 、熱伝導率  $\kappa$  の関数として  $Z = S^2 / \kappa \rho$  として定義される。 $Z$  は温度の逆数の単位を持っているので、 $ZT$  は無次元量となり、無次元性能指数と呼ばれる。代表的な熱電変換物質の  $ZT$  の温度変化を図3に示す。

上の  $\eta$  の式より、効率を上げるには温度差をできるだけ大きくし物質の性能指数  $Z$  を高めればよいことがわかる。そのためには、 $S$  が大きいだけでなく  $\kappa$  と  $\rho$  が小さいことが必要である。もし  $\kappa$  が大きいと熱源からの熱が伝わりやすく、温度差がつかなくなる。もし  $\rho$  が大きいと電流によって熱電変換物質自身がジュール発熱し、外部に取り出せる電力が小さくなる。しかし、これらの三つの物理量を  $Z$  が最大になるように独立に最適化することは不可能である。それは、お互いがもともと密接に関係しているために、どれかを良くすればどれかが犠牲になるからである。

熱電能  $S$  の絶対値が室温で  $300 \mu\text{V/K}$  以上の物質は、電子あるいは正孔（まとめて電荷キャリアと呼ぶ）の密度が  $10^{18}/\text{cm}^3$  程度の半導体である。ところが、電気抵抗率は電荷キャリア密度に反比例するので、密度が少なすぎると電気抵抗率が大きくなってしまう。逆に、電気抵抗率の小さい物質は電荷キャリア密度が  $10^{22}/\text{cm}^3$  以上の金属であるが、そのような金属の熱電能は室温で数  $\mu\text{V/K}$  しかない。つまり、熱電能が大きくて電気抵抗の小さな物質を、普通の半導体や金属のなかに見出すことは原理的にできない。どちらの条件もほぼどに満たすように妥協すると、電荷キャリア密度は  $10^{19} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$  の範囲となる。このような物質の代表が  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  をベースとした化合物であり、P型のものとしてはBiの一部をSbで置換したもの、N型のものはTeの一部をSeで置換したものが用いられている。室温での  $ZT$  は1をわずかに超え（図3）、 $S$  の絶対値は約  $200 \mu\text{V/K}$ 、 $\rho \sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 、 $\kappa \sim 1.5 \text{ W/Km}$  である。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は1954年に見出されて以来、室温付近での熱電材料として広く用いられてきた。しかし、BiとTeの有害性に加えてリサイクルが困難なこともあって、価格が10倍にも急騰している。従って、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と同程度の性能でも、より安全でより安い材料が開発されれば、十分な市場価値がある。もし性能が少しでも高ければ、それだけ応用範囲が広がり、地球温暖化防止に貢献できることは間違いない。

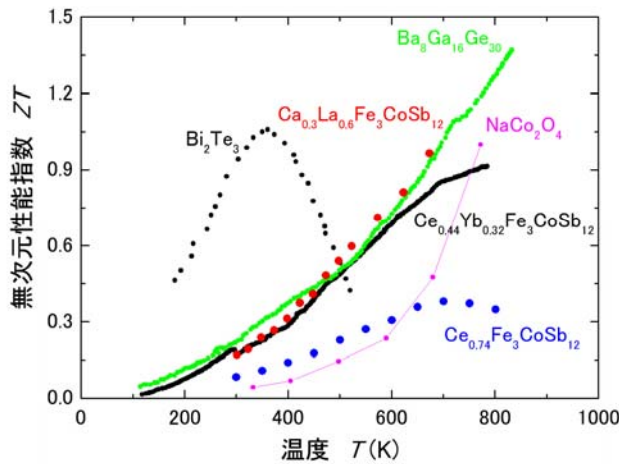


図3 代表的熱電変換物質の無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性。

さて、性能指数  $Z$  を決めているもう一つの因子の熱伝導率  $\kappa$  について考えよう。熱を伝えるのは電荷キャリアの他に、配列した原子の振動（格子振動）がある<sup>4</sup>。通常の熱電半導体では電荷キャリア密度が小さいので、その寄与よりも格子振動による熱伝導の方が支配的である。従って、 $Z$  を高めるには格子熱伝導率  $\kappa_L$  を下げることが課題となる。 $\kappa_L$  は単位体積当りの格子比熱  $C_L$ 、音速  $v$ 、フォノンの平均自由行程  $\ell$  を用いて、 $\kappa_L = C_L v \ell / 3$  と表すことができる。ここでフォノンとは格子振動を量子化したものであり、格子振動は熱的に励起されたフォノンとして記述される。音速  $v$  を小さくするには、重い原子を含ませるのがよく、重い原子のBiを含む  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  もこの条件を満たしている。 $\ell$  の温度勾配方向の成分を小さくするには、結晶の単位胞が含む原子数を大きくするのがよい。フォノンのモード数は全部で原子数の3倍あるが、そのうち3個の音響モードだけが熱を運ぶのに主に寄与する。音響フォノンが他の音響フォノンと衝突して光学フォノンを生成したとき、進行方向を反対方向に曲げられると、 $\ell$  が実効的に小さくなる<sup>4</sup>。このウムクラップ過程と呼ばれる散乱は、光学モードが低エネルギーにたくさんある方が起こりやすい。さらに  $\ell$  を小さくするには、結晶中に不純物を入れるか、構成元素の一部を質量が大きく異なる元素で置き換えるのが有効である。不純物や置換元素によって格子の周期性が乱されて、フォノンが散乱されるからである。しかし、そのような不純物や置換元素は、電荷キャリアの電子や正孔も散乱するので、電気抵抗率を増大させてしまう。

では、電荷キャリアは散乱せずに、長波長のフォノンだけを選択的に散乱するという都合のよい機構はないだろうか？ G. A. スラックはラットリング機構を提案した<sup>5</sup>。もともとの意味は赤ちゃんをあやすガラガラ玩具であり、その類推からカゴのなかでゲストがガラガラと自由に動き回る運動を指している。それが実際に起こっている物質として、カゴ状構造をとる充填スクッテルダイトやクラスレート化合物がある。その具体例を以下で説明する。

### 3 カゴ状物質の熱電変換機能

#### 3. 1 充填スキュッテルダイト

スキュッテルダイトの名称は、コバルトブルーの原料となる鉱物の $\text{CoAs}_3$ をかつて産出したノルウェーのSkutterudという地名に由来する。その化合物の仲間である $\text{TX}_3$  ( $T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ )は、P型のナローギャップ半導体であって大きな熱電能を示すので、熱電材料としても検討された。例えば、 $\text{CoSb}_3$ の電力因子 $S^2/\rho$ は $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ に匹敵するが、 $\kappa$ は約10 W/Kmと $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ に比べて1桁も大きいのが難点であった。スキュッテルダイトの結晶構造は比較的大きなすきまをもっており、そこに希土類原子を詰めていくと、格子熱伝導率 $\kappa_L$ は1桁程度小さくなるのが $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ )において確かめられた<sup>6)</sup>。La充填率 $x$ が0.31までは $\kappa_L$ は急激に減少するが、 $x = 0.75$ よりも $x = 0.9$ では $\kappa_L$ が少し増大した。これは、原子のLaが入ったカゴと空のカゴがランダムに配列している場合に、長波長のフォノンがよく散乱されることを意味している。しかし、ラットリングそのものがどのようにして長波長のフォノンを散乱しているかは、現在でも理論が確立しておらず、中性子散乱などの実験が続けられている。

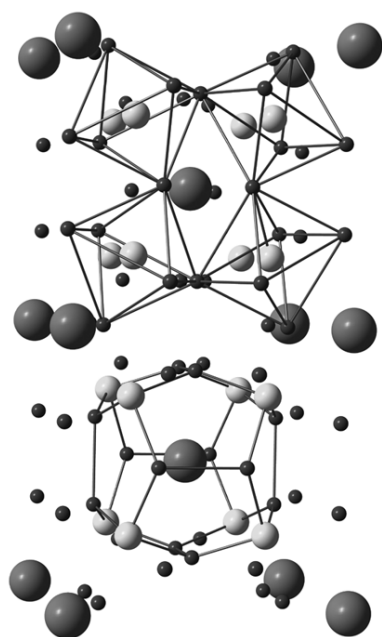


図4 充填スキュッテルダイト $\text{AT}_4\text{X}_{12}$ の結晶構造。大きな球がすきまに入ったA原子を表す。上図の8面体は $\text{TX}_6$ を、下図の12面体は $\text{T}_8\text{X}_{12}$ を表す。

$\text{TX}_3$ のすきまに希土類やアルカリ土類金属原子がほぼ100%入った $\text{AT}_4\text{X}_{12}$ は充填スキュッテルダイトと呼ばれている。ここでT原子は非充填の場合のCo, Rh, Irから周期表で左隣のFe, Ru, Osに換わっていることに注意しよう。その理由は、Aが3価の希土類イオンの場合、供給される3個の電子をカゴが受け入れるためである。1977年にAが希土類でXがPからなる化合物群が合成されたのに引き続き、1980年にはXがSbのものが報告された<sup>7)</sup>。後者は前者よりも格子定数が大きく、A原子がラットリングする舞台となる。図4の結晶構造で大きな球がA原子を現し、上側の図では8面体 $\text{TX}_6$ を強調し、下側では12面体 $\text{T}_8\text{X}_{12}$ を強調してある。ラットリングの直接的証拠は、A原子の位置の平衡点からの揺らぎ（原子変位パラメータ）

がカゴの原子に比べて大きいことである。例えば、 $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ のLaの原子変位パラメータはFe, Co, Sbに比べて2~3倍大きいことが確認された。

図5に $\text{AT}_4\text{Sb}_{12}$  (A = Ca, Sr, Ba, La; T = Fe, Ru, Os)の格子熱伝導率 $\kappa_L$ の温度変化を比較する。既に述べたように、熱伝導率は格子振動の寄与 $\kappa_L$ と電荷キャリアの寄与 $\kappa_e$ の和である。 $\kappa_e$ の算出にはヴィーデマン・フランツ則 $\kappa_e(T) = L_0 T / \rho(T)$ を仮定し、電気抵抗率 $\rho$ の測定値を代入して $\kappa_e$ を求め、これを熱伝導率の測定結果から差し引いて $\kappa_L$ を求めた。A = Sr, BaでT = Fe, Ruの $\kappa_L(T)$ は30~50 Kにおいてなだらかな山を示す。この山は、結晶性の物質において通常出現するものであり、その山の温度以上ではフォノンのウムクラップ散乱が重要な寄与をしている<sup>4)</sup>。ところが、山はA = Sr, BaでT = Osの場合には消失しており、A = LaでT = Fe, Ru, Osの場合も同様である。山が消失しているだけでなく絶対値が減少している。このような特異な $\kappa_L(T)$ の挙動を理解するために、フォノンの散乱が複数の独立した寄与(粒界散乱, レイリー散乱, ウムクラップ散乱, 局在振動による共鳴散乱, トンネル状態による散乱)の和であると仮定して解析した。計算結果を図に実線で示す。A = La系の $\kappa_L(T)$ が山を示さず値が小さい理由は、 $\text{La}^{3+}$ のラットリングに伴って、その特性エネルギーである60~90 Kのエネルギーをもつフォノンが共鳴的に散乱されるためである。Ca, Sr, Ba, Laの中では $\text{La}^{3+}$ のイオン半径が最も小さいことがその原因である。一方、T = Os系の $\kappa_L(T)$ が小さいのはA = La系とは別の原因であり、フォノンに散乱するトンネリングの状態密度が大きいと理解できる。A = LaでかつT = Osという場合、両方の機構が $\kappa_L$ の抑制に寄与しているであろう。格子熱伝導率の解析から判ったのは、 $\kappa_L$ を抑制するには、カゴを出来るだけ大きくして、充填するイオンは出来るだけ重くて小さいものを選ぶのがよいということである。もっとも、Osは高価であるだけでなく、その酸化物には毒性があるために、民生用には向かないであろう。

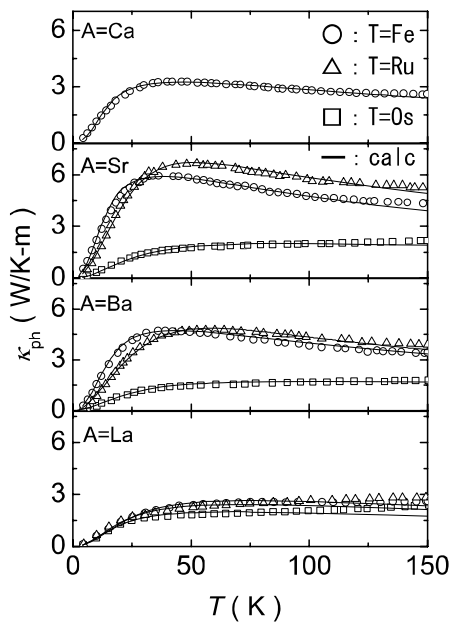


図5 充填スクッテルダイト $\text{AT}_4\text{Sb}_{12}$ の格子熱伝導率 $\kappa_L$ の温度依存性。

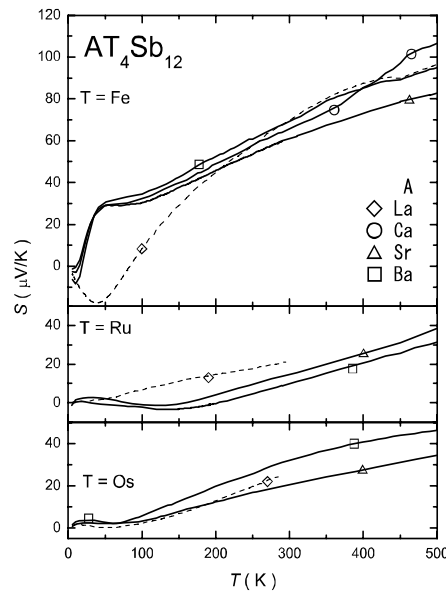


図6 充填スクッテルダイト $\text{AT}_4\text{Sb}_{12}$ の熱電能 $S$ の温度依存性。

一方、電気伝導を担っているのは電荷キャリアであり、カゴの $T_8X_{12}$ を構成するTの $d$ 電子とSbの $5p$ 電子が混成したバンド電子（または正孔）である。図4の上側の構造からわかるように、Sb原子は頂点を共有する8面体をなし、その中心にT原子がいる。この様な配置では、T原子の5個の $d$ 軌道のうち、Sb原子の方向に広がっている二つの軌道（ $e_g$ 軌道）はSbの $5p$ 軌道とよく混成する。非充填 $TX_3$ （ $T = Co, Rh, Ir$ ）系の $10^{17} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ という正孔密度に比べて、 $AT_4Sb_{12}$ （ $T = Fe, Ru, Os$ ）系では正孔密度が一桁増加するので、電気抵抗率 $\rho$ は金属的振舞いに変わる。金属的で小さな $\rho$ は高い熱電変換性能を実現するために欠かせない条件である。キャリア密度がこれだけ増えても $AFe_4Sb_{12}$ の熱電能は図6に示すように巨大な正值を示す。これはFeの $3d(t_{2g})$ バンドがフェルミ準位直下で大きな電子状態密度を持つとともに、擬ギャップ構造ができるためである。そのような状態密度の構造は、Feの代わりに $4d$ のRuや $5d$ のOsとした化合物では消失するので、熱電能は半減する。一方、 $RFe_4Sb_{12}$ のFeサイトを電子数の多いCoやNiで置き換えると、正孔バンドが埋められて、主な電荷キャリアは電子に変わる。これに伴って、熱電能の符号は正から負に反転する。この様な置換によって、P型だけでなくN型でも性能指数の高い物質を設計することができ、実際にN型物質が創られている。

無次元性能指数 $ZT$ を比較した図3にはP型の例として、 $Ce_{0.74}Fe_3CoSb_{12}$ 、 $Ce_{0.44}Yb_{0.32}Fe_3CoSb_{12}$ 、 $Ca_{0.3}La_{0.6}Fe_3CoSb_{12}$ のデータを載せた。 $Ca_{0.3}La_{0.6}$ のデータは筆者の研究室のものであるが、CaとLaでは原子量だけでなく価数も異なる点に目をつけて合成した。このような複合充填によってフォノン散乱を増強し、熱伝導率を下げた結果として $ZT$ が0.9を超えている。N型のものとしては、 $Yb_{0.19}Co_4Sb_{12}$ と $Eu_{0.42}Co_4Sb_{11.37}Ge_{0.5}$ などの $ZT$ が500 Kから700 Kにかけて上昇し $ZT = 1$ を越えると報告されている。応用の温度領域設定には、充填スクッテルダイト相は1000 K以上になると分解してしまうことに注意する必要がある。

### 3. 2 クラスレート

クラスレートという名前は、「格子で閉じる」という意味のラテン語clathratusに由来する。メタンハイドレート $(CH_4)_8(H_2O)_{46}$ は、水分子が結合したカゴ状の格子にメタン分子を閉じこめたI型構造のクラスレートである。図7のカゴの各頂点に水分子があり、そのカゴの中に $CH_4$ が内包されている。この氷を溶かすとメタンを取り出せるので、石油代替エネルギー源として期待が高まっている。この物質は日本近海の底にも大量に埋蔵されていることが確認されており、目下、その採掘方法が開発されつつある。

さて、クラスレートの結晶構造にはI型からIX型までの9種類が知られている。I型の結晶構造をもつ2元化合物としては、ゲストが1族のK, Rb, Cs, 2族のBa, カゴが14族のSi, Ge, Snのものがある。14族原子は4配位構造をなして、互いに $sp^3$ 混成軌道とよばれる4本の結合手で結ばれているが、ゲストは陽イオンとなり電子をカゴに供給する。なかでも高圧下でしか合成できない $Ba_8Si_{46}$ は、金属であるだけでなく8K以下で超伝導を示す。ところが、伝導電子数の多い金属の熱電能は極めて小さいので、熱電変換物質としては失格である。そこで電子数を減らすために、カゴの構成原子の一部を電子数の1個少ない13族のAl,



Ga, Inで置換した三元化合物,  $A_8X_{16}Ge_{30}$  ( $A = Sr, Ba, Eu$ ;  $X = Al, Ga, In$ )などが作製された<sup>9)</sup>。これらは常圧で作製できるし, 大きな単結晶とすることも容易であるので, 中性子散乱などの物性研究に有利である。電気的には, バンドギャップの小さな半導体か, あるいは電気抵抗が温度の低下と共に減少する縮退半導体となる。実際,  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ の電荷キャリア密度は $10^{19}/cm^3$ 程度となり, 無次元熱電性能指数 $ZT$ は図3に示したように800Kで1.3に達するので, 中高温での実用材料として期待されている。

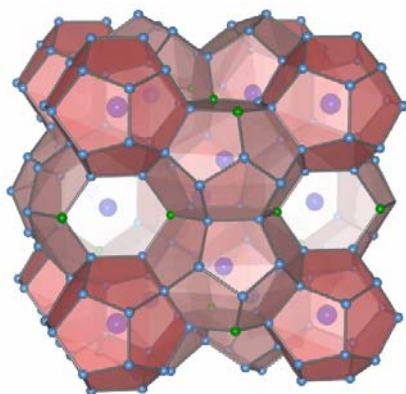


図7 I型クラスレートの結晶構造。14面体と12面体が面を共有して3次元の立方晶構造をなしている。カゴ内部にゲストを含む。

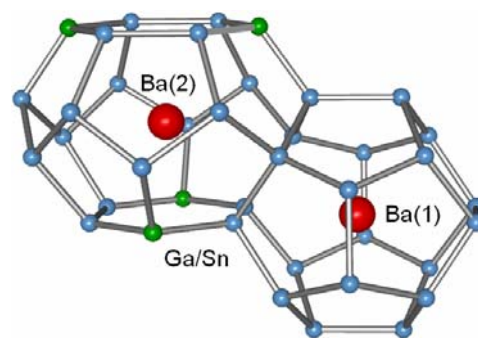


図8 2種類のカゴ(14面体と12面体)の中にゆるく結合したBaゲスト。すきまの広い14面体中ではガラガラ運動が起きやすい。

2元から3元の $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ にした効果は, 電荷キャリア密度の制御によって熱電能が増大したに加えて, カゴの原子配列の乱れとゲストのラットリングとによって熱伝導率が激減したことである。室温での熱伝導率の $1.5W/Km$ という値は $Bi_2Te_3$ のものと匹敵する。図8のI型構造の $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ は2種類のカゴからなり, 8個のBa原子のうち2個は12面体に, 6個は大きな14面体に内包されている。14面体中のBa原子は上下の6員環と平行な面内に余分なスペースがあるので, 振動の振幅が大きくなる。実際, Ba原子位置の揺らぎ(原子変位パラメータ)は, 14面体の横方向では縦方向に比べて3倍以上ある。12面体での振動には異方性がなく, いずれも14面体の縦方向と同程度である。

筆者らの研究室では,  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ よりもさらに熱伝導率の小さな物質を目指して, GeをSnに換えた $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ に注目し10mm角の大きな単結晶の育成に成功した<sup>10)</sup>。その熱伝導率の温度変化 $\kappa(T)$ を図9に比較する。 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ より $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ の $\kappa$ は小さく, 低温で山を持たないことは, ラットリングによる熱伝導の抑制を最初に提案した米国G. A. Slackのグループによって既に報告されていた。Srのイオン半径はBaよりも小さいために, カゴ中でSrの動き回れるスペースが増えて, そのラットリングが熱を伝えるフォノンを有効に散乱する。我々の作製した $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ はBaを含むにもかかわらず, その $\kappa(T)$ は $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ よりもさらに小



さく、これまで報告されているタイプI構造のクラスレート化合物の中では世界最小である<sup>10)</sup>。この場合は、カゴを構成するSnの原子半径がGeよりも大きいために、カゴが膨張しゲストのBaの動き回れるスペースが増えたと考えられる。しかし、単にスペースが増えただけではないことが単結晶の精密構造解析によって明らかになった。図10に示すように、Baイオンは14面体の中心付近で振動しているのではなく、中心から0.04nmずれた4つの位置の間を飛び移っている。このようなダイナミックな運動が、フォノンの散乱には極めて有効であることを我々の実験結果は証明している。ともかく、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の $\kappa$  ( $T = 150 \text{ K}$ )は $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の半分まで低下している。図3に示したように、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の $ZT$ は800Kで1.3に達しているので、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の $ZT$ がそれを凌ぐ可能性は高い。その確認のために、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の熱電物性の室温以上での測定を進めている。

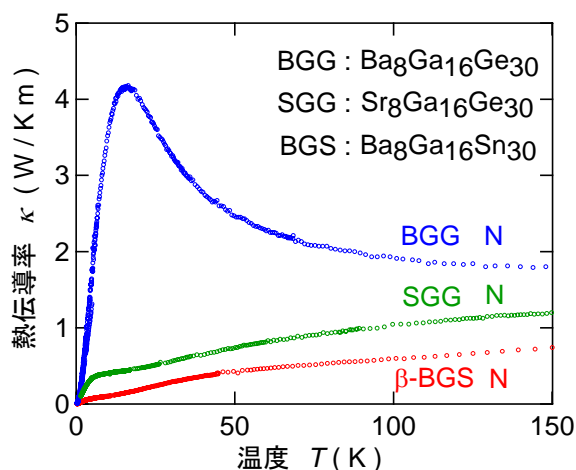


図9 I型クラスレート $\text{A}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) と $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の単結晶試料の熱伝導率の温度変化。

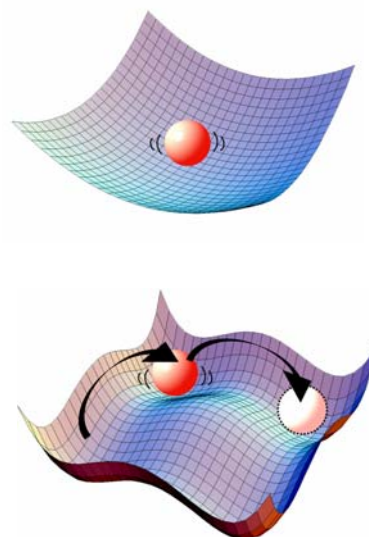


図10 12面体中の中心付近での運動と、14面体の中心からずれた4箇所への飛び移り運動。

#### 4 熱電変換の展望

熱電変換は、固体中の電子と正孔が熱あるいはエントロピーを運ぶことを基礎としている。そのしくみを理解するには、熱力学から電磁気学、さらに量子力学から固体物理学を学ぶことが必要であり、それには積み重ねの学習が欠かせない。加えて、物質合成には無機化学や結晶学の知識も必要になる。本稿をここまで読んでくれた読者には、それらをベースにして、新しい熱電変換物質を実際に創ってほしい。本稿のはじめに述べた地球温暖化の緩和に熱電発電を役立てるには、既存の熱電変換物質の性能はまだ不十分である。

逆に言えば、諸君の発見や活躍の場は無限にある。

本稿では触れなかったが、日本では高い熱電性能をもった遷移金属酸化物の開発が盛んであり、一部は熱電発電に実用化されようとしている。応用の具体例は引用文献3などに詳しいので、新規で大規模な例として、枯渇した海底油田と油汲み上げ施設の両方を熱電発電にそっくり再利用するプロジェクトをあげる。海面から5000mの深さにある油の溜れた巨大な空洞での地熱は200°Cもある。そこに海水を押し込んで温めてから吸い上げれば、海上との温度差を利用した熱電発電が可能である。このような実験が、英国によって北海の廃油田を利用して進められようとしている。油田は無くとも温泉の多い日本では、200°Cのお湯は簡単に豊富に得られるので、熱電発電には有利である。

一方、ペルチェ効果を利用した熱電冷却は、コンピュータのCPUの冷却などに既に応用されている。そこでは、微小部分だけを冷却できるという長所が生かされている。しかし、次世代携帯電話の普及に不可欠な超伝導高性能フィルターを安定に作動させるには、80K以下まで冷やす必要がある。そのような低温で性能のよい熱電変換物質は、これまでの物質探索の範囲外であったので、まだまだ未発見のまま眠っている。そのような新物質を、諸君が自らの手で見つけてくれることを願って、本稿を閉じる。

## 文献

- 1) T. J. Seebeck, Abhandlungeb der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, .p. 265 (1822).
- 2) <http://www.its.org/>
- 3) 熱電変換 —基礎と応用— 坂田 亮 編 (裳華房, 2005).
- 4) キッテル固体物理学入門, 訳 宇野良清 他 第8版 (丸善, 2006).
- 5) G. A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe ed., CRC Press, p. 407 (1995).
- 6) B.C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens and J.R. Thompson, Phys. Rev. B, 56, 15081 (1997).
- 7) D. J. Braun and W. Jeitschko, J. Less-Common Metals, **72**, 147 (1980).
- 8) T. Takabatake et al., Physica B 383, 93 (2006).
- 9) G.S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, Thermoelectrics, (Springer, 2001).
- 10) M.A. Avila *et al.*, Appl. Phys. Lett. (2008), 1月号 印刷中.