

サーモモジュールの応用と高性能化技術

Application and High Performance Technique of Thermomodule

上村 欣一*・西田 勲夫**

Kin-ichi Uemura Isao Nishida

1. はじめに

熱電変換は物質中のキャリアがランキン・サイクルやヒートポンプのように働くソリッドステート・エネルギー変換の一つである。したがってエネルギー変換部には、火力発電や冷暖房機のように機械的な可動要素をもたないので、騒音や振動がなく信頼性の高い熱⇄電気エネルギー変換ができる。熱電変換材料（熱電材料）は、一般に電気伝導性の異なる導体を組み合わせた熱電対として利用し、半導体の対は熱電変換素子（熱電素子）と言われている。この素子は、図-1に示すようにp-n接合部と両分枝端間に温度差を与えることによって電力を取り出したり、また両分枝端に電流を通ずることによって冷却や加熱の目的に使用する^{1)~4)}。前者および後者の対は、それぞれ熱発電素子および熱電冷却素子（電子冷凍素子）と呼ばれ、測温に広く利用されている金属熱電対と区別している。これらの素子は特殊な場合を除いて、一般には、板状あるいは円筒状などに多数の素子を組み合わせて利用し、これをサーモモジュールと呼んでいる⁴⁾。

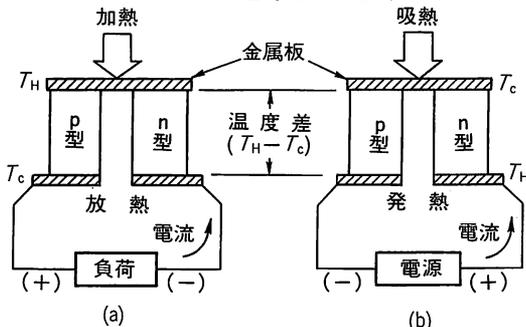


図-1 熱電エネルギー変換の原理。(a)ゼーベック効果を利用した熱発電、(b)ペルチェ効果を利用した熱電冷却

* 熱電変換技術研究所 研究所長

〒235 横浜市磯子区洋光台 2-14-21

** 科学技術庁 金属材料技術研究所材料科学部門主任研究官

〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

サーモモジュールを構成する材料の最大発電効率 η_{max} は、高温端と低温端の温度をそれぞれ T_H と T_C とすると、

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{M - 1}{M + T_C / T_H} \quad (1)$$

$$M = \sqrt{1 + Z (T_H + T_C) / 2} \quad (2)$$

$$Z = \alpha^2 / (\kappa \rho) \quad (3)$$

で与えられ、 α 、 κ および ρ はそれぞれ熱電能、熱伝導率および比抵抗である。また式(1)は

$$\eta_{max} \approx 4 \times 10^{-4} T_H^{3/2} Z^{2/3} \quad (4)$$

のように近似できる。

一方、熱電冷却の最大成績係数は

$$\phi_{max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{M + T_H / T_C}{M - 1} \quad (5)$$

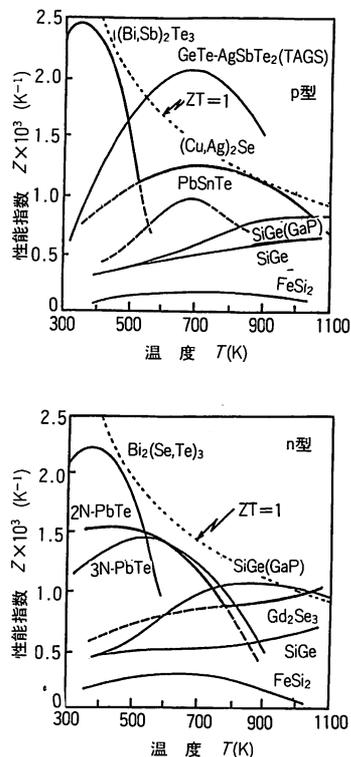


図-2 実用熱電材料の性能指数Zと温度の関係

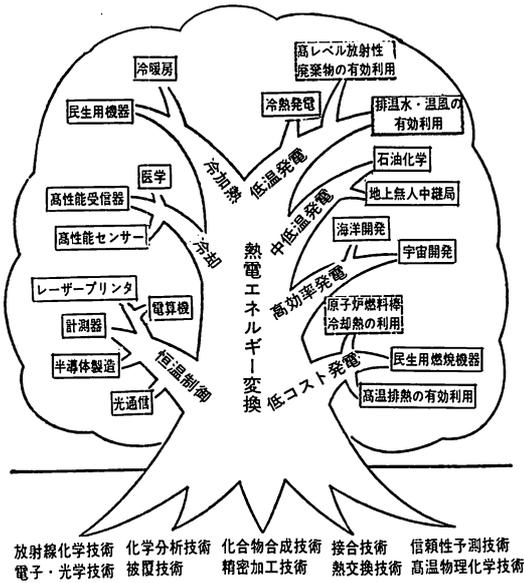


図-3 サーマジュールの応用分野と基盤技術 (破線内は我国で未着手)

で表される。また吸熱部が完全断熱され熱の流入がないと、 T_c は最も低下した状態になり、 $\phi_{max} = 0$ とおくと、

$$(T_H - T_c)_{max} = \frac{1}{2} ZT^2 \quad (6)$$

が与えられる^{1)~4)}。

高い効率や冷却能力を得るには、式(1)~(6)からわかるように、 Z が大きい材料であることが必要である。式(3)の Z および式(4)と(6)の ZT は熱電材料としての適性評価に利用され、前者および後者はそれぞれ性能指数および無次元性能指数と言う。実用熱電材料の Z と温度の関係を示した図-2に見られるように、 Z は大きな値をもつものほど温度変化が大きく、材料固有の値をもつ。

図-3に示すように、サーモジュールの利用は民生用器具から宇宙開発までの広範囲な応用分野におよび、現在、熱発電素子は宇宙や海底用独立電源^{3), 4)}として、また熱電冷却素子は半導体製造工程や光通信用レーザーの精密恒温制御⁴⁾になくてはならない存在になっている。我国における熱電エネルギー変換の応用は、冷却・加熱に関するものがほとんどで、その多様性は世界的な実績をもっている。そこで熱電冷却・加熱の原理、サーモジュールの応用および高性能化に必要な熱電材料の性能指数向上に関する考察について述べる。

2. 熱電素子の冷却・加熱

2.1 原理

熱電冷却・加熱は、一般に温度差 $\Delta T = T_H - T_c$ が100K以下の室温近傍で使用されるので、最大成績係数は式(3)に示す熱電材料の性能指数 Z によって決定される。大きな Z をもつ材料は格子の熱伝導率 κ_{ph} が小さい化合物半導体、あるいは固溶体化した半導体に適性不純物を0.1~0.3at%添加することによってキャリア濃度を適正化する。

このように不純物濃度の高い半導体のフェルミ準位 E_F は、p型では価電子帯の頂上の近くに、n型においては伝導帯の底の近くに存在する。これらの両端に ΔT が与えられると、高温側ではキャリアの運動エネルギーが高くなり、低温側に拡散してキャリア濃度の勾配が生ずるので、 E_F は温度勾配に沿って傾きをもつ。この傾きは熱起電力($\alpha \Delta T$)に相当し、金属のようにキャリア濃度が高いものより非常に大きい。

これと逆に、半導体の両端に電圧をかけると、電流によって ΔT が発生し、 E_F は価電子帯の底および伝導帯の頂上より大きな傾きになる。

図-1(b)に示す方向に電流 I [A] を通じると、ペルチェ効果によってp-n接合電極は吸熱し、他の両分枝端電極は発熱する。この場合、両分枝端を一定温度 T_H に保つならば、p-n接合部はある温度 T_c まで冷却される。この吸熱と発熱は電流方向を変えると逆転し、p-n接合部は加熱される。

熱電冷却素子の接合部における電流方向がp型からn型分枝の場合、熱電能(熱電率)を α_{pn} [V/K] で表わすと、 $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n = -\alpha_{np}$ で与えられ、これは相対熱電能と呼ばれ、添字pとnはそれぞれp型とn型半導体に対応する。すなわち、図-1(b)に示すp-n接合部の相対熱電能は α_{np} で、この接合部は吸熱となる。実際には、熱電素子の金属電極および各接合部は電気抵抗と熱抵抗をもつが、これらは両分枝に比較して非常に小さいと仮定する。また、熱電素子の内部抵抗および熱コンダクタンスをそれぞれ r および K とし、各分枝の長さは等しいとする。

p-n接合部の吸熱量 q_c および両分枝端の発熱量 q_H は、それぞれ

$$q_c = \alpha_{np} T_c I + \frac{1}{2} r I^2 + K \Delta T, \quad (7)$$

$$q_H = \alpha_{pn} T_H I + \frac{1}{2} r I^2 - K \Delta T \quad (8)$$

で与えられる。ここで、吸熱および発熱はそれぞれ負および正に対応する。これらの式の第1項は吸熱と発熱が可逆的に生ずるペルチェ熱で、第2項はジュール熱が低温と高温側に半分ずつ分配されて各接合部に流入することを示す。このジュール熱の分配はトムソン効果を考慮した解析の第1近似と一致する²⁾。また、第3項は各分枝を通じて高温から低温接合に流入する熱量である。吸熱と発熱は電力の供給によって生じるので、これらのエネルギー収支から、消費電力は $P = q_{H1} - |q_C| = (\alpha_{pn}\Delta T + rI)I$ 、熱電冷却素子の端子間電圧は $V = (\alpha_{pn}\Delta T + rI)$ である。これらの関係式を用いて、発熱量は

$$q_{H1} = |q_C| + \alpha_{pn}\Delta TI + rI^2 = |q_C| + P \quad (10)$$

で表わされ、熱電加熱は供給電力より大きな熱量が得られる。

2.2 最大特性

ΔT が与えられているとき、熱電冷却素子の最大吸熱量 $q_{C,max}$ と最大発熱量 $q_{H,max}$ は、式(7)と(8)から、

$$q_{C,max} = K\left(\frac{Z_{pn}T_c^2}{2} - \Delta T\right),$$

$$q_{H,max} = |q_{C,max}| + P \quad (11)$$

となる。 Z_{pn} は $\alpha_{pn}^2 / (rK)$ で与えられる熱電素子の性能指数で、p型とn型分枝断面積比 S_p/S_n を最適値になるように選ぶと、 rK は最小になり、

$$Z_{pn} = \left(\frac{\alpha_{pn}}{\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n}}\right)^2 \quad (12)$$

の形状効果の入らない関係として表わすことができる^{1), 2), 4)}。

熱電冷却素子の成績係数 ϕ_c と加熱素子の成績係数 ϕ_H を、一般の圧縮機と同様に $\phi = q/P$ とすると、

$$\phi_c = \frac{|q_C|}{P} = \frac{\alpha_{pn}T_c I - rI^2 / 2 - K\Delta T}{(\alpha_{pn}\Delta T + rI)I}$$

$$\phi_H = 1 + \phi_c \quad (13)$$

で表される。これらの式には最大値が存在し、式(3)の代わりに式(12)の Z_{pn} を用いると、熱電冷却素子の最大成績係数 $\phi_{c,max}$ は式(5)と同じ関係が得られ、熱電加熱素子の最大成績係数は

$$\phi_{H,max} = 1 + \phi_{c,max} \quad (14)$$

となる。

熱電冷却素子のp-n接合部が断熱状態 $q_C = 0$ のとき、 $\phi_{c,max} = 0$ となり、達成し得る最大温度差は

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{2} Z_{pn} T_c^2 \quad (15)$$

で表わされ、実用熱電材料で得られる ΔT_{max} は $T_H = 300K$ において55~65Kである。式(15)を与える最適電流 I_{opt} および両分枝端電圧 V_{opt} は

$$I_{opt} = \frac{\alpha_{pn} T_c}{r} \quad (16)$$

$$V_{opt} = \alpha_{pn} T_H \quad (17)$$

となる。熱負荷 W_L がある場合には、 $\Delta T = \Delta T_{max} - (W_L/K)$ で与えられる。これより大きな ΔT を得るには熱電冷却素子を多段に重ねて使用する^{2), 4)}。

3. 熱電冷却・加熱用サーモジュール

3.1 構造

熱電冷却・加熱に使用される材料は、図-2に示すような室温近傍で大きな Z をもつ $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ 系および $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ 系固溶体である。これらの室温における α および ρ は、それぞれ $200 \mu V/K$ および $1.0 \times 10^{-5} \Omega m$ 程度であり^{3), 4)}、1対の熱電素子にかけられる電圧は比較的に小さく、約100mVである(式(17)参照)。また吸熱量を大きくするために、熱電素子の各分枝の断面積を広くすると金属電極との均一な

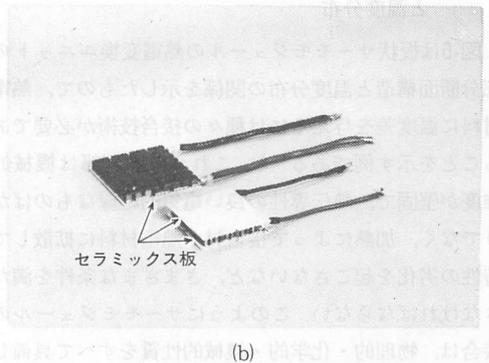
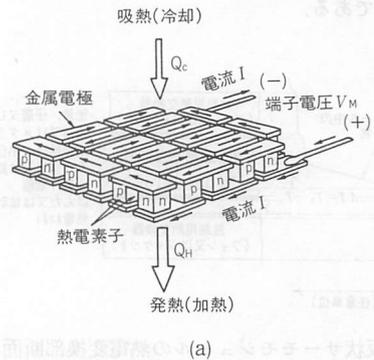


図-4 板状サーモジュールの動作原理(a)とその製品(b)

接合が困難になるので、熱負荷や直流電源などの都合で、図-1に示すII型熱電素子を複数対直列結線して使用することが多い。

図-4は熱電素子を平面配列したサーモジュールの動作(a)と電極部をセラミックス板で一体化したもの(b)を示す。この図の(a)のように端子電圧 V_M をかけると、各熱電素子のn型からp型に電流が流れ、上部金属電極で吸熱された熱量 Q_c は各熱電素子を通して下方に並列輸送される。その結果、サーモジュール上面で吸収された総熱量 $Q_c = \sum q_c$ は、総供給電力 $P_M = \sum P$ と合算されて下部電極面で総発熱量 $Q_H = |Q_c| + P_M$ を放出する。 V_M の極性を逆にすると、サーモジュール上下の吸熱と発熱の関係は逆転する。

サーモジュールは、一般に熱伝導性の良い金属製の冷却・加熱対象物や放熱器をその上下面に直接接触させて利用する。図-4(a)のように電極が露出した構造では、接合部の集中応力発生による破壊や電極間の短絡によってその機能を失う。この欠点を補う目的で、サーモジュールの電極面に平滑なセラミックス板を一体化したものが図-4(b)である。この図の下端はサーモジュールの上下電極面にセラミックス板が一体化され、電極の補強と電気絶縁を兼ねているので取り扱いが便利である。

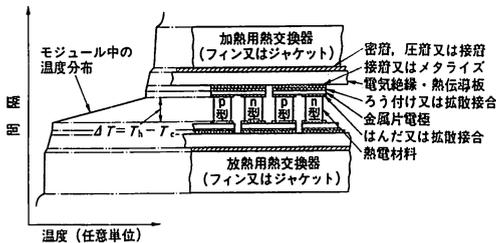


図-5 板状サーモジュールの熱電変換部断面構造と温度分布

図-5は板状サーモジュールの熱電変換ユニットの部分断面構造と温度分布の関係を示したもので、熱電材料に温度差を与えるには種々の接合技術が必要であることを示す例である^{4), 5)}。これらの接合部は機械的強度が堅固で、熱伝導性の良い電気的絶縁なものばかりでなく、加熱によって接合材が熱電材料に拡散して特性の劣化を起こさないなど、さまざまな条件を満たさなければならない。このようにサーモジュールの接合は、物理的・化学的・機械的性質をすべて具備した総合技術が要求される。したがって、サーモジュールは熱電冷却・加熱システムに用いられる独特な接合

技術が適用され、同一熱電材料を使っても熱電性能や信頼性は接合技術に負うところが多い。

3.2 冷却特性

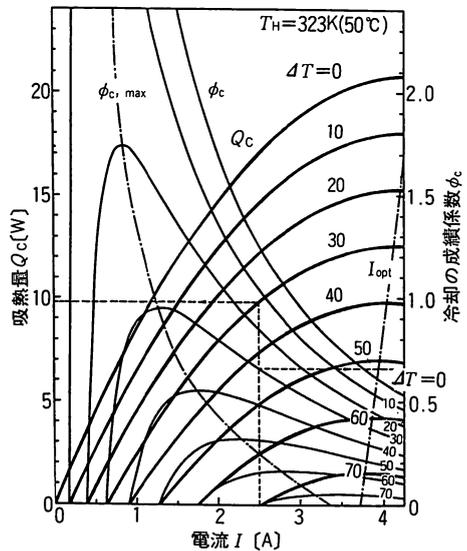
サーモジュールに使用する熱電材料は、p型とn型の α 、 ρ および κ をほぼ等しくし、熱電素子の性能指数 Z_{pn} ができるだけ大きくなるように設計されている。しかし、熱電材料の性能指数 Z は図-2のような温度変化を示すので、 Z_{pn} は接合部間の平均温度 $T_{AV} = (T_H + T_C) / 2$ に依存する変化をもっている⁴⁾。サーモジュールは、一般にp型とn型熱電材料の長さ l と断面積が等しく作られているので、これらの比 l/S を形状因子 γ とすると、熱電素子を N 対で構成したサーモジュールの T_{AV} における相対熱電能、内部抵抗および熱コンダクタンスは、それぞれ

$$\alpha_M = \sum \alpha_{pn} = N \alpha_{pn} \tag{18}$$

$$r_M = N(\rho_p + \rho_n) \gamma \tag{19}$$

$$K_M = \frac{N(\kappa_p + \kappa_n)}{\gamma} \tag{20}$$

で与えられる。



ゴシック数字は吸熱量 Q_c 曲線の温度差 ΔT の値

図-6 サーモジュールの特性

サーモジュールは N および T_H によって固有な ΔT_{max} 、 I_{opt} 、最適端子電圧 $V_{M,opt} = N V_{opt}$ および $Q_{c,max} = N q_{c,max}$ をもつが、同一モジュールでも T_H 、 ΔT 、熱負荷および放熱量の諸条件によって変る。これらは82の熱電素子の諸式と材料の熱電特性を用いて計算でき、その基本特性⁴⁾の一例を図-6に示す。この図は $I_{opt} = 3.5 \sim 4.5A$ の熱電素子71対で構成したサーモジ

ールで、電流 I が I_{opt} 曲線より高い領域では、ジュール熱によって ϕ_c と ΔT ともに小さくなり、電力が無駄に消費され、この領域での利用は無意味である。また $\phi_{c,max}$ より I が低い領域は十分な熱電特性を引き出せない。実際に使用されるのは、 I_{opt} と $\phi_{c,max}$ 曲線の領域で、冷却・加熱装置の立ち上がりには $I=I_{opt}$ に、定常状態では $I=50\sim 70\%$ I_{opt} で使用すると効果的である。図中の破線は、 $I=2.5A$ にして $\Delta T=30K$ を得るときで、 $Q_c=9.8W$ 、 $\phi_c=0.66W$ 、 $P_M=|Q_c|/\phi_c=14.8W$ および $Q_H=|Q_c|+P_M=24.6W$ を求めることを示したものである。この特性を有効に利用するには、図-5に示す熱交換器とサーモモジュール面間の接触は熱抵抗を小さくする必要がある。たとえば、接触面にグリースを均一に塗布して密着すると、そのまま接触した場合より熱抵抗を1/10以下にでき、メタライズとハンダ付けを併用すると1/100程度にすることができる^{2),4)}。

3.3 多段冷却⁴⁾⁻⁶⁾

1 段サーモモジュールの温度差 ΔT は、式(5)で与えられる熱電素子の ΔT_{max} を越えることができず、 $\Delta T=\Delta T_{max}$ のとき $\phi_c=0$ となり、吸熱能力は得られない。しかし、同一サーモモジュールを多段に積み重ね、上段の高温側発熱量を下段の低温側で吸熱することによって、 ΔT_{max} 以下で吸熱能力を得ることができる。このようにしたモジュールをカスケードまたは多段モジュールと呼び、吸熱能力より冷却性能を優先する冷却装置に使用される。

実用に対しては、1 段目の高温側は $Q_H=|Q_c|+P_M$ の発熱量になるから、この熱量が十分に吸収できる冷却能力をもつように 2 段目のモジュールは組み立てられる。一般には、同一熱電素子を用いて作られるので、2 段目は 1 段目より 3~4 倍熱電素子の数が必要で、3 段目は 2 段目の 3~4 倍 (1 段目の約 10 倍) となるので、多段モジュールは後述する図-8(b)のようにピラミッド型になる。現在、6 段モジュールによって室温から最大温度差が約 120K のものが作られているが、これらは室温の Z_{pn} が約 $2.5 \times 10^{-3}/K$ の同一熱電素子が使用されている。これより高性能の多段モジュールを作るには、各段に使用する熱電材料の Z を大きくすることはむろんのこと、式(6)と(5)に示すように、低温側では最大温度差が T_c^2 に比例して小さくなるので、低温側モジュールは室温以下で Z の大きな熱電材料を用いることも効果的である。

4. 熱電冷却・加熱の実用例

熱電冷却・加熱は、半導体中の電子の挙動によって生じるものであるから、他の冷却方式と異なった性質をもっている。これと圧縮式冷凍と比較した場合の相違点と特徴を表 1 に挙げる。サーモモジュールを吸熱能力 200~300W 以下の冷却のみに応用することは、現在の熱電素子の性能を考えると、成績係数の上から必ずしも得策ではない。それよりも、冷却・加熱を利用

表 1 圧縮式冷凍に対する熱電冷却・加熱の相違と特徴

圧縮式冷凍	熱電冷却・加熱	熱電冷却・加熱の特徴
圧縮機	サーモモジュール	○可動部分がない。 振動・騒音がない。 磨耗がなく信頼性が高い。
モータ	直流電源	○小型・軽量・形状が自由にできる。 ○局部冷却・加熱ができる。
膨張弁蒸発器	低温(高温)接合部	○電流方向の切り換えで冷却も加熱もできる。 加熱の効率は 100% を上回る。 ○電流の増減で冷却・加熱能力や成績係数を容易に設定することができる。
凝縮器	高温(低温)接合部	○電流の PID 制御で高精度な温度制御ができる。 ○常温±温度領域の高精度な温度制御ができる。 ○温度応答性がよい。
気密配管	電気配線	○ガス漏れがなく信頼性が高い。 ○気密配管がなく電気配線ですむ。 ○無重力下でも支障なく動作する。 ○全て電気的に作動する。 他の固体電子回路との両立性がある。 遠隔操作が容易。 保守が容易。 冗長性を持たせることができる。 ○冷媒による汚染・公害がない。
冷媒(フロン・アンモニア)	キャリア(電子・正孔)	

した高精度の温度制御を行うのに適し、特に、設定温度と温度制御を対象とする部分の温度偏差の補正、局所部分の冷却と加熱制御などを電流のスムーズな制御によって、精密かつ省エネルギー的に行うことができるという大きな特徴をもつ。

4.1 汎用クーラ

実際の熱電・冷却デバイスを作るとなると、相当有能な技術者でもサーモモジュールをうまく使いこなせないことが多い。そのため、目的とする装置の冷却・加熱効果を手軽に確かめることができれば好都合で、設計製作にかかわる基本的失敗がさけられる。このような予備的試作あるいは実験試料の冷却や恒温制御用として、図-7に示す小型マイクロクーラが市販されて

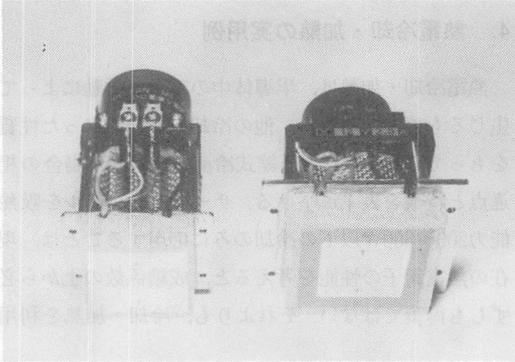


図-7 高性能電子冷熱マイクロクーラー [熱電子工業(株)提供]

いる。このクーラーは、熱電素子71対のサーモモジュール1枚にメッシュ状の放熱器としてマイクロファンが装着され、下面の平滑板に冷却・加熱や温度制御を必要とする対象物を密着するだけでその要求を満たしてくれる。これより大きな面積をもつ冷却・加熱クーラーとして、熱電素子127対のサーモモジュール12枚を直列に接続して商用100Vが直接使えるようにし、重量と容積の低減とコストダウンを計ったトランスレス型ユニットクーラーもある。

4.2 エレクトロニクス部品の冷却・恒温

最近の電子機器は半導体素子化によって軽量小型化の傾向にあり、その機能もますます向上してきている。しかし、これらの直面する重要なトラブルは、熱による雑音の発生、寿命の短命、出力特性の低下や不安定化などである。その対策としては、各種半導体素子と

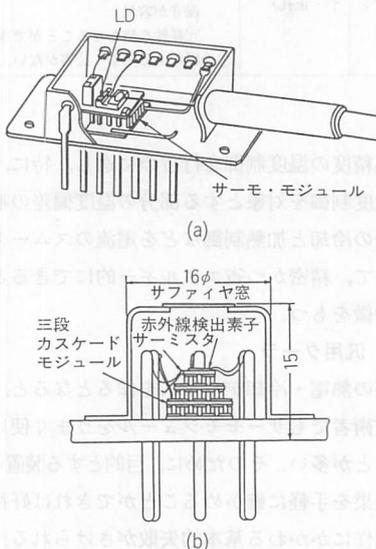


図-8 高性能半導体レーザー構造の部分断面(a)と多段熱電冷却式赤外線センサー(b)

同じソリッドステートの動作をする熱電冷却素子による部品の冷却や温度制御が極めて効果的である。

図-8は1段(a)および3段サーモモジュールによる冷却・加熱温度制御および低温冷却制御の例である。光通信用半導体レーザー (Laser Diode, LD) は、温度上昇により発振出力と効率の低下や発振しきい値電流の増加をきたし、その駆動回路の電流負担が増えるため、温度上昇を助長して劣化を促進する。また、温度変化は発振波長とスペクトル分布が変化して雑音発生の原因にもなる。これらの改善は、図-8(a)に示すように微小サーモモジュール (4×5×8 mm, 12~24対) とLDを一体化し、周囲環境温度に関係なく、298±0.1Kの恒温に保つことによって達成される。

図-8(b)は、赤外線センサーを3段モジュールで低温冷却制御することによって、暗電流を低下させてSN比を向上した高性能化の例である。このような電子デバイスの高性能化としては、ビデオカメラ用画像映素子 (CCD)、4 GHzマイクロ波トランジスター、天体観測用光電子増倍管、人工衛星や宇宙探査機の二次元CCDによる姿勢制御 (分解能0.004°) などにも利用され、熱電冷却・加熱の特徴が十分に活用されている。

この他のサーモモジュールの応用として、無重力下の冷却実験槽、各種ガス分析の除湿、半導体製造工程におけるホトレジスト塗布・現像システムや恒温薬液循環・ろ過、医学・医療・物性用実験装置、民生用器具など、図-3の左側に示す分野に利用されている。これらの詳細を知るには、サーモモジュールの使い方および応用に重点を置いてまとめられている著書⁹⁾が好都合である。

5. 高性能化に関する考察

サーモモジュールによる冷却・加熱を効果的に利用するには、すでに述べたように使用目的に適合する種々の接合技術が必要である。例えば、市販サーモモジュールは、安価で機械的強度が高いという理由で、図-4(b)に示すセラミックス板としてIC用アルミナが使われている。しかし、この板の代わりに κ の大きな窒化アルミニウムまたは酸化ベリリウム板を使用すれば、それだけ熱抵抗は小さくなるのでサーモモジュールの冷却・加熱特性を向上することができる。高性能多段モジュールには、既に酸化ベリリウム板が使われている。このような技術的效果は、現在の接合技術から考えれば部分的なもので、サーモモジュールの本質的な

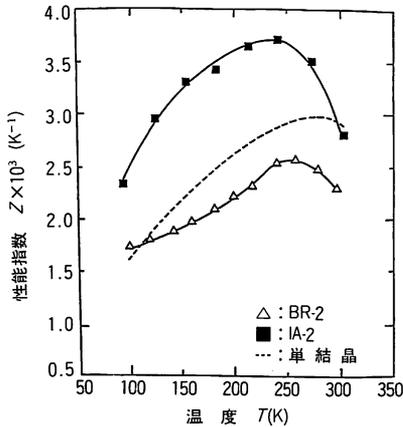


図-9 n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 焼結体の熱電性能指数の温度変化。BR-2およびIA-2はそれぞれ焼結前の粉末を水素還元した焼結体および焼結後に熱処理した焼結体で、後者の熱電パラメータ異方性は前者より大きい

高性能化は、熱電素子の特性を決定する熱電材料の Z を高めることである (§ 2 参照)。

§ 1 で述べたように、熱電材料の性能は $Z = \alpha^2 / \kappa \rho$ で評価され、 Z を大きくするには、 α が大きくなり、しかも κ と ρ はできるだけ小さいことが望まれる。この3つの物理的性質は半導体中のキャリア濃度に依存し、これらを独立に制御することはできない。しかし、熱伝導率 κ は、一般にキャリア成分 κ_{el} と格子成分 κ_{ph} とからなり

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} = LT\sigma + \kappa_{ph} \quad (21)$$

で表され、 L と $\sigma = 1/\rho$ はそれぞれローレンツ数と電導率である。この式に見られるように、 κ_{ph} は第1近似ではキャリア濃度に依存しない。したがって α と ρ をあまり変えないで、 κ_{ph} を減少させて Z を大きくすることができる。この低減方法として、(i) 2種類以上の半導体を固溶体にして結晶歪み場によって高いエネルギーをもつフォノンを強く散乱させ^{3), 4), 7)}、(ii) 半導体を微細結晶の多結晶や焼結体にして結晶粒界による低いエネルギーをもつフォノンを強く散乱させる^{3), 4), 8)}ことが効果的である。

このような効果を期待して、n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 焼結体の結晶粒制御と熱処理を最適にすると、 Z は実用熱電材料(溶製材料)や単結晶より著しく大きくなる例を図-9に示す⁹⁾。この図中の焼結体で最も大きな Z は、約240Kにおいて $3.75 \times 10^{-3} / \text{K}$ も達し、80Kでも図-2に示す Z の最高値に匹敵する優れた低温熱電特性をもつ。この焼結体は $T_H = 290\text{K}$ において $\Delta T_{\text{max}} = 78\text{K}$ と

なり、既存の実用熱電材料より13Kも高性能化されるが、これに対応するp型材料はまだ開発されていない。しかし、p型とn型ともに実用熱電材料を上回る特性をもつ焼結体も開発され¹⁰⁾、 $Z_{pn} = 2.6 \times 10^{-3} / \text{K}$ 、 $\Delta T_{\text{max}} = 65\text{K}$ を得ている。

6. おわりに

サーモジュールの高性能化技術として焼結熱電材料を取り上げ、しかもBi-Te-Se系固溶体の熱電特性のみについて述べた。しかし、現在に至っても熱電冷却・加熱用材料として、この系以外の実用材料は見いだされておらず、この溶製材料や単結晶は結晶構造に伴うへき開性をもつ。このため、現在、注目されているエレクトロニクス用微小モジュールの生産性を著しく低下している。このような欠点は焼結体によって機械強度が改善されるので、ここで紹介した焼結体は、今後の微小モジュールの量産化につながるものと期待されている。この解説が、若い研究者に熱電冷熱技術の関心を少しでも誘うことができれば、望外の喜びである。

参考文献

- 1) Ioffe, A.F.; Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (1956), Inforsearch Ltd. London.
- 2) 菅義夫編; 熱電半導体 (1966), 槇書店.
- 3) Rowe, D.M. and Bhandari, C.M.; Modern Thermoelectrics (1983), Holt, Rinehart Winston Ltd. London.
- 4) 上村欣一, 西田勲夫; 熱電半導体とその応用 (1988), 日刊工業新聞社.
- 5) Marlow, R.J.; Estimating Haet Loads on Multistage Thermoelectric Heat Pumps, Sol. Stat. Imaging Devices, Vol. 94 (1977), 116.
- 6) Johnson, D.A., Buist, R.J.; Effect of Various Atmospheres on the Design and Performance of Multistage Thermoelectric Coolers, Proc. 6th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conv. Arlinton, March 1986, p. 77.
- 7) Abeles, B.; Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperature, Phys. Rev., Vol. 131 (1963), 1906.
- 8) Parrot, J.E.; The Thermal Conductivity of Sintered Semiconductor Alloy, J. Phys. C (Solid State Phys.), Vol. 2 (1969), 147.
- 9) 海部宏昌, 坂田亮, 磯田幸宏, 西田勲夫; n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 焼結体の熱電特性, 日本金属学会誌, Vol. 53 (1989), 958.
- 10) 海部宏昌; 半導体 Bi_2Te_3 系化合物の熱電特性に関する研究 (1990), 平成元年度, 慶応大学学位論文, 理工学研究科.