

To be presented at Ube, Friday, January 27, 1995



Dr. Cronin B. Vining
(President of the International Thermoelectric Society)
Webster Groves, Missouri, USA

Perspectives on Thermoelectric Materials Research in the USA

Abstract

Today, more than ever before, means must be found to apply the full power of modern materials science to the important problem of efficient and environmentally friendly energy conversion devices. Applications ranging from high value-added aerospace power generation to consumer-oriented conveniences such as picnic baskets must be made smaller, more efficient, more economical, and perhaps most importantly, more compatible with the environment. Thermoelectric technology offers unique capabilities and challenges which, for the first time in decades, are being seriously re-examined as part of the solution to some of these problems. This presentation will outline the basic principles of thermoelectric devices, applications of thermoelectric technology, and will survey several exciting possibilities for improving the performance of thermoelectric technology, possibly to levels comparable to today's best mechanical power generation and refrigeration devices. Special emphasis will be given to the status of emerging thermoelectric research in the United States of America.

Thermoelectric Materials Research in the USA

Cronin B. Vining

Consultant

Webster Groves, Missouri USA

Phone: (1) (314) 968-9766

FAX: (1) (314) 968-9767

cvining@delphi.com

アメリカにおける
熱電変換材料の研究

Cronin B. Vining

顧問

Webster Groves, Missouri USA

PN

Outline

- *Introduction*
- Application Trends in the US
- $ZT=1$ Barrier: the basis for Materials R&D
- New Materials: Ideas and Research in the US
- Summary

Vining

2

概要

- はじめに
- アメリカでの応用
- $ZT=1$ の壁： 材料研究開発の基礎
- 新材料： アメリカの計画と研究
- まとめ



INTRODUCTION

- Energy costs and demand can only increase
- Environmental concerns can only increase
- We need efficient, clean energy conversion for
 - high value-added applications such as space, sensors
 - consumer products such as picnic baskets
- Existing thermoelectrics fill special needs
 - Can work as coolers or electrical power generators
- Emerging R&D hopes to significantly improve efficiencies to approach mechanical engines

**Thermoelectric Technology:
Today = Reliable, Reliable, Reliable**

Vining

3

はじめに

- エネルギーのコストと需要は増えつづける
- 環境問題も増えつづける
- 高効率のクリーンなエネルギー変換が必要である
 - 宇宙用やセンサーなどの高価なもの
 - ピクニックバスケットのような日用品
- 現状の熱電変換技術
 - 冷却や発電用として
- 研究開発により熱電変換効率を改善して、動力機関の効率に近づける

**熱電変換技術：
今日 = 信頼性、信頼性、信頼性**

Applications Drive R&D

- Materials R&D efforts are justified based on current or future applications
- For 10-15 years, most US R&D has been directed to support Space Nuclear Power
 - Systems & hardware oriented
 - Materials work focused on 'modest' improvements in SiGe
 - Evolutionary, not revolutionary
- Space Power R&D has essentially ended
- New ideas being supported mostly by new sponsors

Vining

4

研究開発を加速する応用

- 材料の研究開発は、現在と将来の応用に沿ったものでなければならない
- この10-15年間、アメリカでの多くの研究開発は宇宙用のラジオアイソトープ熱発電器に向けられてきた
 - システムとハードウェア関連
 - SiGeでの地道な改良を目指した材料研究
 - 斬新的でなく、それまでの成果の踏まえた研究
- 宇宙用電源の研究開発は、基本的には終了している
- 新しい研究者による新しい着想



Outline

- Introduction
- *Application Trends in the US*
- ZT=1 Barrier: the basis for Materials R&D
- New Materials: Ideas and Research in the US
- Summary

Vining

5

概要

- はじめに
- アメリカでの応用
- ZT = 1 の壁： 材料研究開発の基礎
- 新材料： アメリカの計画と研究
- まとめ

Application Trends in the US

	Space	Defence	Commercial
RTGs	↓		
Reactors	×		
Waste Heat			✓
Small Refrigeration	↑		↑
Large Refrigeration		↑	↑
Near Cryogenic		✓	

✓ = Stable
 × = Cancelled
 ↓ = Decreasing
 ↑ = Growing

Vining

アメリカでの応用の動向

	宇宙	軍需	商業
ラジオアイソトープ熱発電機	↓		
原子炉	×		
排熱			↓
小型冷却装置	↑		↑
大型冷却装置		↑	↑
低温装置		↓	



Radioisotope Thermoelectric Generators: RTGs

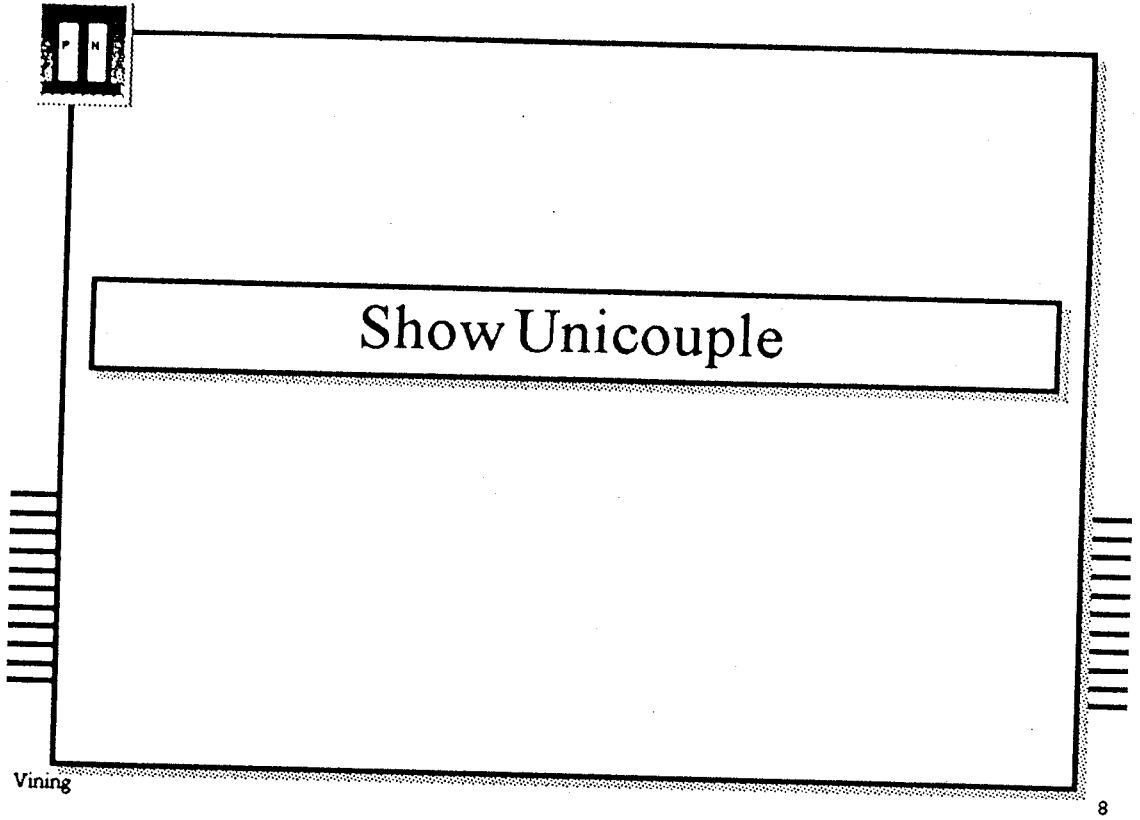
- RTG advantages
 - >10 years life, reliable, durable, self contained
- RTG disadvantages
 - Nuclear heat source, safety, cost, efficiency
- Typical missions
 - unmanned probes beyond Mars, Lunar/Martian Surface, Sun (!)
- Status
 - Will be used in upcoming Cassini mission to Saturn
 - Pluto mission cancelled, Mars exploration doubtful
 - R&D discontinued because only 1 mission/decade is expected

Vining

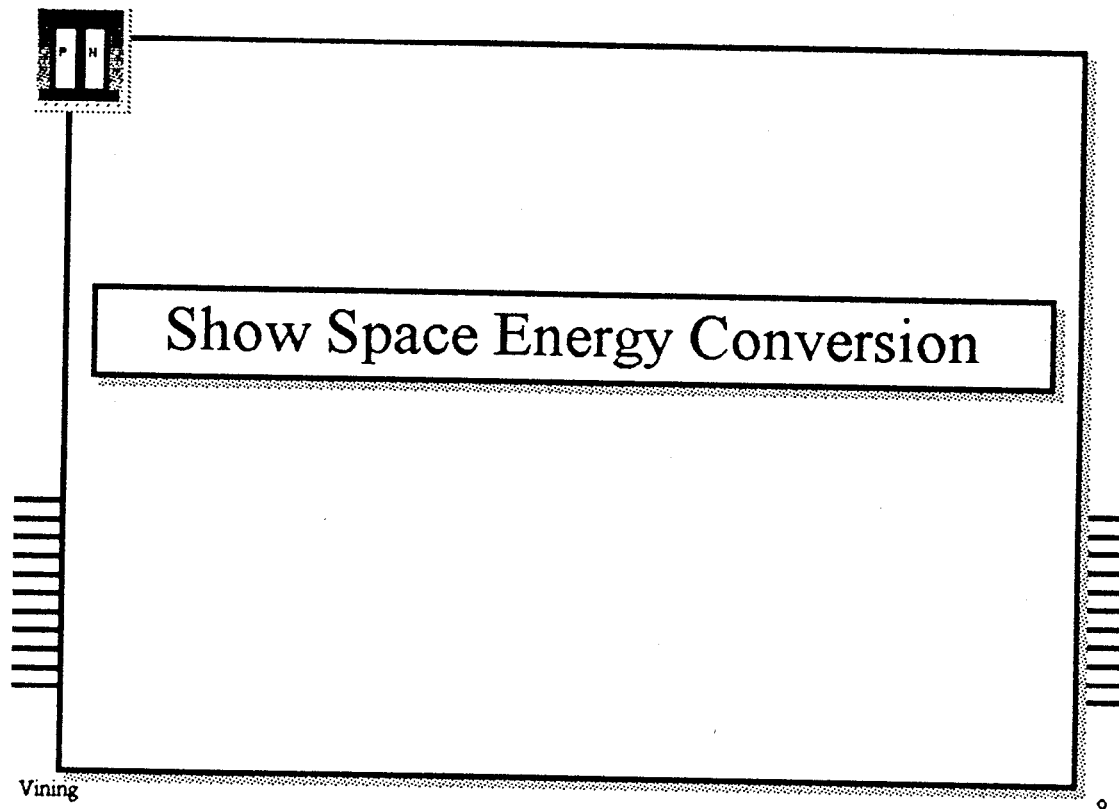
7

ラジオアイソトープ 熱発電機 (RTG)

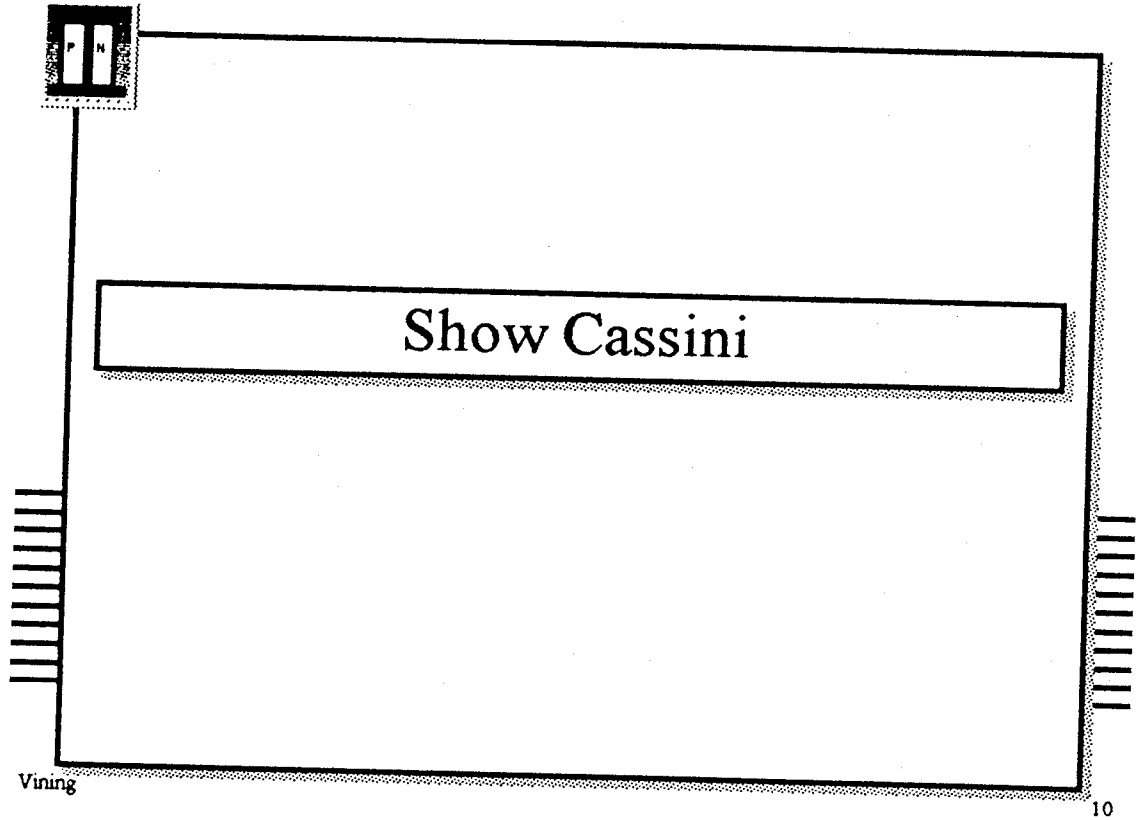
- RTGの利点
 - 寿命は10年以上、高信頼性、壊れにくい、手入れが不要
- RTGの欠点
 - 核燃料、安全性、コスト、効率
- 代表的なミッション
 - 火星以遠、月面と火星地表あるいは太陽の無人探査
- 現状
 - 土星へのCassiniミッションにて使用予定
 - Plutoミッションは中止、火星探査は不定
 - ミッションはあと1つにすぎないので、研究開発は続かない



単一の素子



宇宙でのエネルギー変換



C a s s i n i

Space Power 100 kW_e SP-100

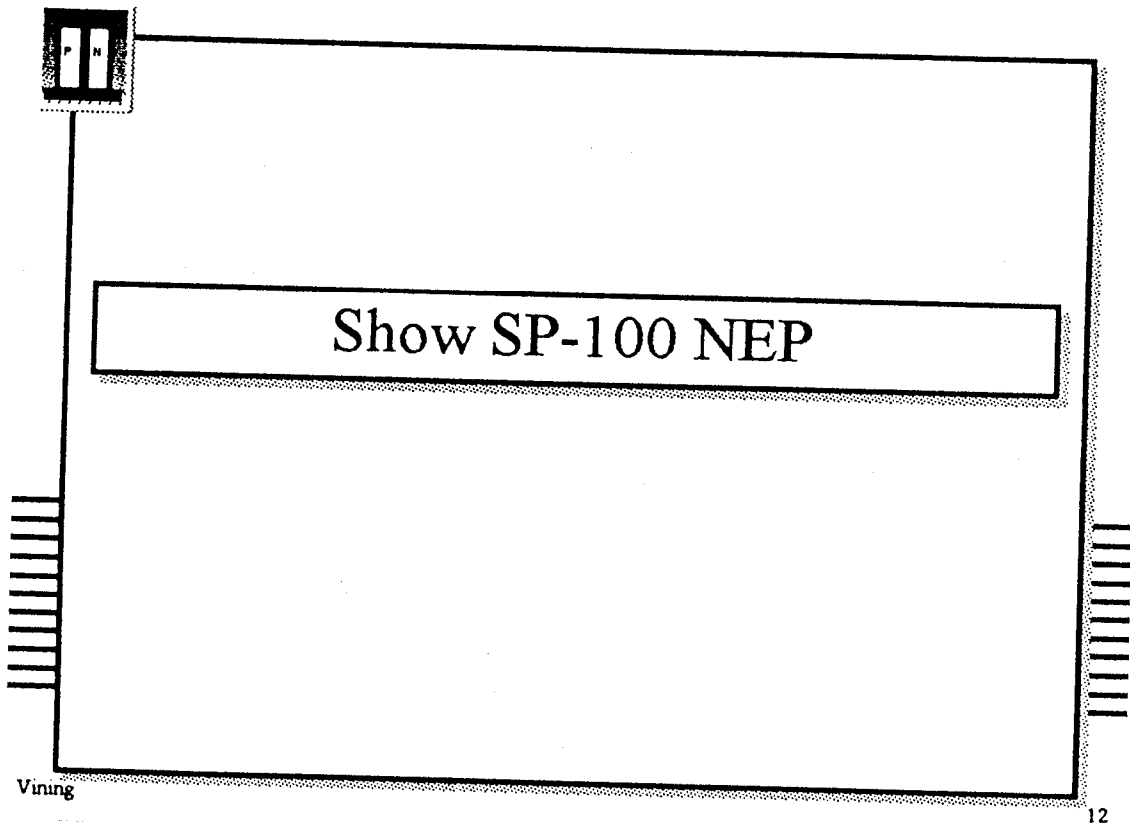
- Planned to build a 100 kW_e Space Power Supply
- Suitable for:
 - Lunar/Martian Bases, Nuclear Electric Propulsion
 - Power intensive satellites: Radar, communications
- Funded by NASA-DOE-SDIO
- A clear "user" never emerged
- Continuous & serious technical problems
- Cancelled after >10 years work and > \$500M (> ¥50,000M)

Vining

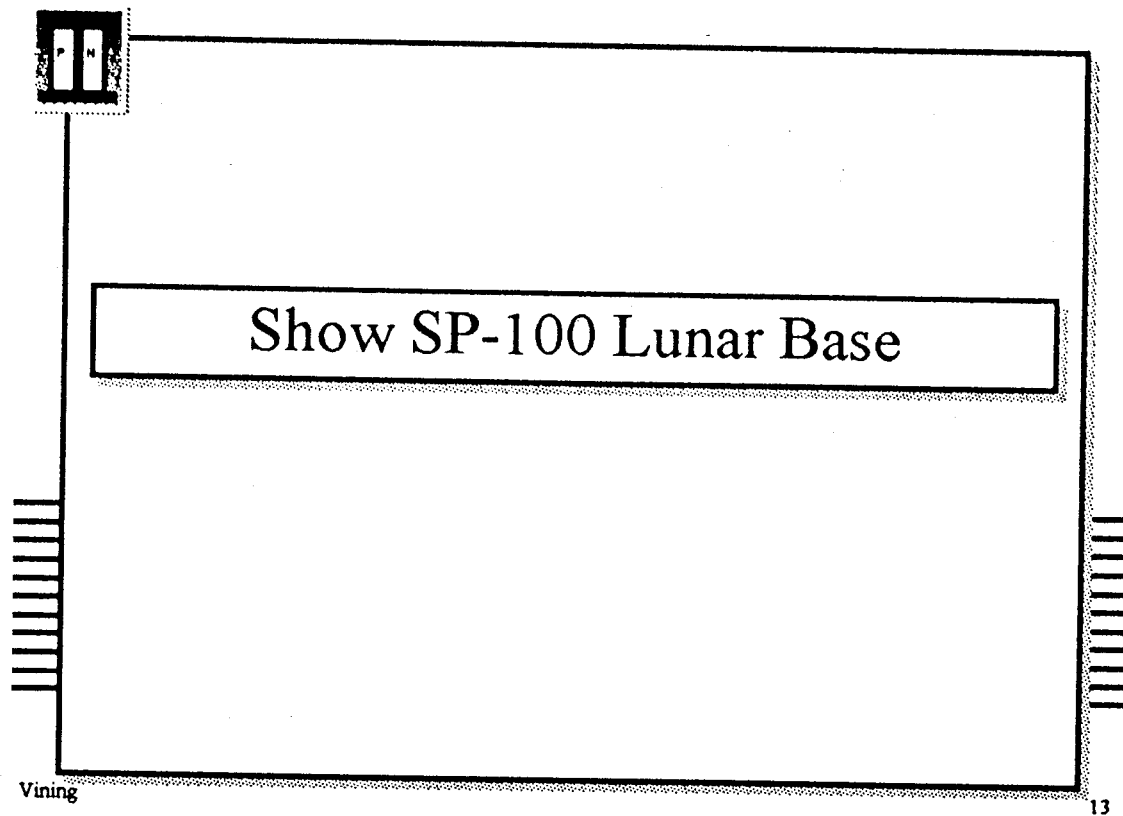
11

100 kW級宇宙用電源 SP-100

- 100 kW級の宇宙用電源の建設計画
- 使用場所
 - 月と火星の基地、核電気推進装置
 - 大電力を使う衛星、レーダー、通信用
- NASA-DOE-SDIOの資金
- 利用者は表に出てこない
- 継続する重大な技術的問題
- 10年以上で減価償却、5億ドル（500億円）



SP-100核電氣推進裝置



SP-100 核電氣推進裝置



Exhaust Waste Heat

- Very little interest in waste heat recovery in the US today
- Generally, energy costs are too low
- One project at Hi-Z Technology in San Diego
 - DOE, Small Business Innovative Research (SBIR) funded
 - Replace the alternator on trucks
 - Generate 1-2 kW_e from exhaust waste heat
 - » Engine power goes *directly* to propulsion
 - » *More* Power available to push the vehicle
- Scaling appears to favor larger vehicles
 - Amount of waste heat grows faster than electrical requirements
 - Trucks, busses, ships(?) etc.

Vining

14

排熱利用

- 今日のアメリカでは、排熱回収にはほとんど興味がない
- エネルギーコストが非常に低い
- サンディエゴのHi-Z Technologyで1つの計画がある
 - DOE、Small Business Innovative Research (SBIR) の資金
 - トラックの発電機の代わりに
 - 排熱から1-2 kWの発電
 - » エンジンの出力はそのまま推進力に使われる
 - » 排熱発電の電力も車を進ませる
- より大きな乗り物の方が適している
 - 電気設備に比べて急速に排熱量が増える
 - トラック、バス、船(?) など



Small Scale Refrigeration

- Portable, recreational cooler market is growing rapidly
 - Generally designed to run off of automobile/RV power system
 - Capacity of a few beverages (1-2) up to picnic size
 - Available in common retail outlets (new for TE devices!)
 - Probably uses > 500,000 TE cooler modules/year
- Small volume coolers for Space Shuttle Missions
 - Have had reliability problems with Shuttle Refrigerators
 - » Foods, experiments, waste storage for return to earth
 - Testing prototype TE replacements
- Personal comfort conditioning
 - Cooled suits & vests for NASA astronauts/helicopter pilots
 - Actively cooled seats, steering wheels for cars

Vining

15

小型冷却装置

- ポータブルの、娯楽用クーラーバスケットは急激に伸びている
 - 車の電源から切り離せるように設計される
 - 数本の飲物用からピクニックサイズまでの容量
 - ふつうの小物売りの店で手に入る（熱電製品としては初めてのこと）
 - 年に50万以上の冷却モジュールが使われる
- スペースシャトルミッションにおける小型の冷却器
 - シャトルで使う冷却装置には信頼性の問題がある
 - 》食料、実験、地球帰還までの廃棄物貯蔵
 - 熱電冷却器の原型の試験
- 個人用の冷暖房装置
 - NASAの宇宙飛行士やヘリコプター操縦士の冷却服
 - 自動車のシートやハンドルの冷却



Large Scale Refrigeration

- US Navy has 1 thermoelectricly air conditioned submarine
 - *Silent*, reliable, large heat sink (the ocean!)
 - Estimates suggest a 50% increase in efficiency could justify using TE cooling throughout the US submarine fleet
 - Office of Naval Research has initiated a basic materials R&D program
- Jetway Systems is developing TE air conditioning for *parked* aircraft
 - Significant markets expected

Vining

16

大型冷却装置

- アメリカ海軍は1隻の熱電のエアコンを装備した潜水艦をもっている
 - 音を立てない、信頼性が高い、巨大なヒートシンクがある（大洋！）
 - 効率が50%も増加するという見積りは、アメリカの潜水艦艦隊全体での熱電冷却の使用を奨める
 - 海軍研究所事務局は基礎的な材料の開発研究を始めた
- Jetway Systemsは飛行中でない航空機用に熱電エアコンを開発している
 - 十分大きい市場が期待できる



Cooling to Near Cryogenic Temperatures

- Multistage coolers can cool down to 140-160 K
 - advantages: rugged, reliable, small
 - disadvantages: inefficient
- Multistage technology is relatively easy for thermoelectrics
- Infrared Detectors require or benefit strongly from cooling
- Widely used in NASA and Defense applications requiring only modest cooling power and/or not so low temperatures
- Improvements in ZT have a *major* impact on cryogenic cooling performance

Vining

17

低温への冷却

- 多段型の冷却装置は140-160 Kまで冷却できる
 - 利点：簡単、高信頼性、小型
 - 欠点：効率が悪い
- 熱電冷却では、多段型方式は比較的簡単である
- 赤外線検出器は冷却が必要不可欠である
- NASAと軍隊で使用されているものはほんの少しの電力しか要らないし、あまり低い温度も必要でない
- ZTの改善は低温冷却効率には大きく影響する

Technology Summary

- Current TE technology is reliable
 - Markets are growing due to decreasing production costs
- The *potential* exists for *major* efficiency improvements
 - But research is only now beginning
- Two natural paths available for development:
 - Low risk/modest payoff via engineering improvements to existing technology
 - High risk/high payoff via basic research directed at major efficiency gains.

The next few years may determine if this technology is finally ready for major growth

Vining

18

熱電技術についてのまとめ

- 現在の熱電変換技術は信頼性が高い
 - 生産コストが下がるため市場は拡大する
- 大幅な性能改善の可能性はある
 - しかし研究は始まったばかり
- 発展するために取りうる2つの道
 - 現在の技術を工学的に改良して、少しのリスクで少しの見返りを受ける
 - 大幅な性能改善を目指した基礎研究によって、大きいリスクで大きい見返りを受ける

これからの数年で熱電変換技術が最終的には大幅な成長を遂げるかどうかはわからない



Outline

- Introduction
- Application Trends in the US
- *ZT=1 Barrier: the basis for Materials R&D*
- New Materials: Ideas and Research in the US
- Summary

Vining

19

概要

- はじめに
- アメリカでの応用
- $ZT=1$ の壁： 材料研究開発の基礎
- 新材料： アメリカの計画と研究
- まとめ



Physical Origin of ZT

- Any efficiency calculation will involve the same factors shown here
- S, ρ and λ *always* occur together in the end
- ZT (not just Z) is the preferred quantity
 - this is the *only* unitless combination of S, ρ and λ .
 - ZT also occurs in thermodynamics

$$\begin{aligned}
 \text{Efficiency} &= \frac{\text{Power Out}}{\text{Heat In}} \\
 &\approx \frac{V^2 / R}{Q} \\
 &= \frac{S^2 (\Delta T)^2 / R}{K \Delta T} \\
 &= \frac{S^2}{RK} \Delta T \\
 &= \frac{S}{\rho \lambda} \frac{T \Delta T}{T} \\
 &= ZT \frac{\Delta T}{T}
 \end{aligned}$$

Vining

20

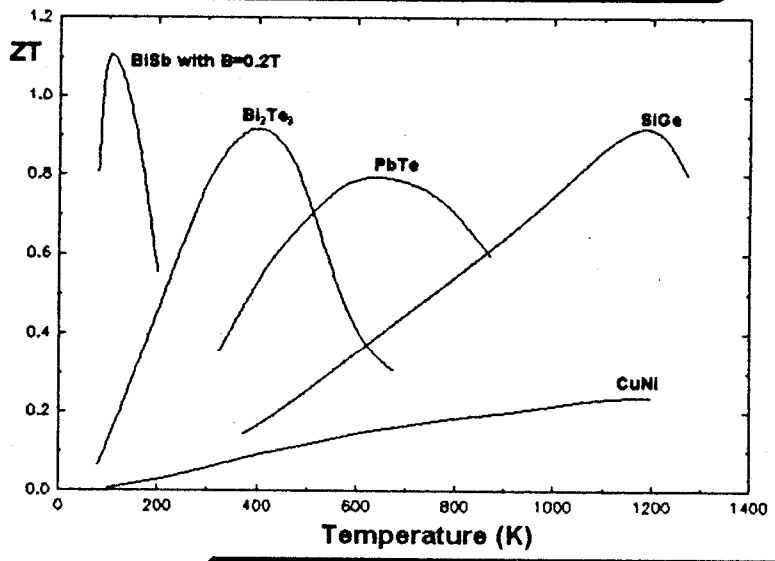
ZTの物理的な意味

- 効率を表す式には、必ず、ここに示す同じ因子が含まれる
 - 常にS、 ρ と λ は最終的には同時に現れる
 - ZT (Zではなく)の方が使用の好ましい量である
 - これはS、 ρ と λ の組み合わせで、無次元量である
 - ZTは熱力学でも用いる
- (ゼーベック係数S、V/K：単位温度差当たりの起電力、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 λ)

$$\begin{aligned}
 \text{Efficiency} &= \frac{\text{Power Out}}{\text{Heat In}} \\
 &\approx \frac{V^2 / R}{Q} \\
 &= \frac{S^2 (\Delta T)^2 / R}{K \Delta T} \\
 &= \frac{S^2}{RK} \Delta T \\
 &= \frac{S}{\rho \lambda} \frac{T \Delta T}{T} \\
 &= ZT \frac{\Delta T}{T}
 \end{aligned}$$



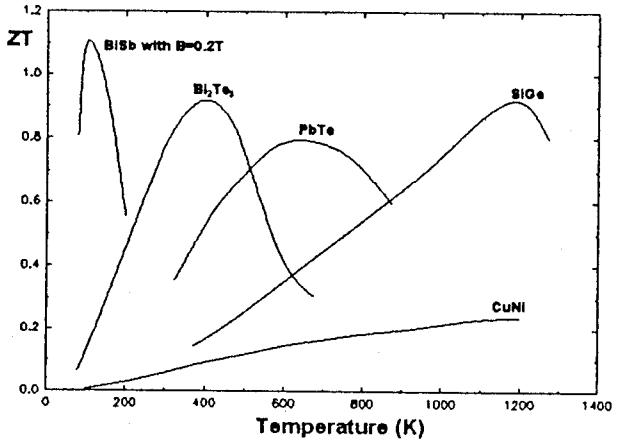
Thermoelectric Materials of Today For technology, this will probably not change soon



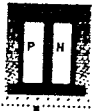
Essentially unchanged since 1960's: *Why?*

Vining

熱電変換材料の現状 技術的には、この値はすぐには変わらないだろう



基本的には1960年代から変化ない：なぜか？

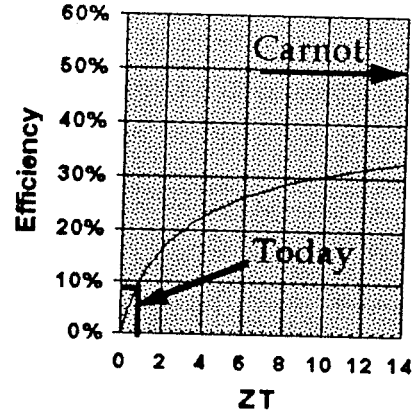


Thermoelectric Efficiency

- For a single stage TE power generator:

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

- Current materials, $ZT_{max} \sim 1$
- But There is no known theoretical limit



Efficiency for $T_c/T_h=0.5$

Vining

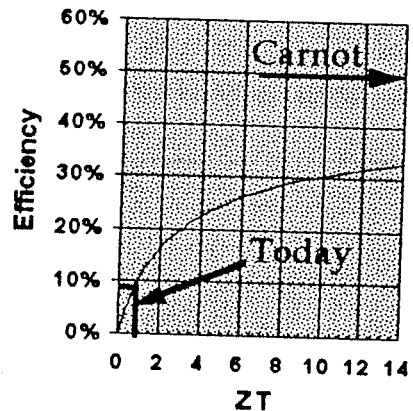
22

熱電変換効率

- 一台の熱電発電機において

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

- 現在の熱電材料では、 $ZT_{max} \sim 1$
- しかし、理論的境界は、まだわかっていない

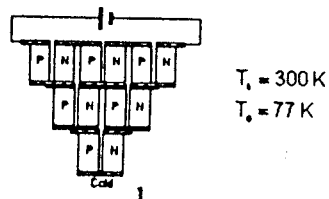
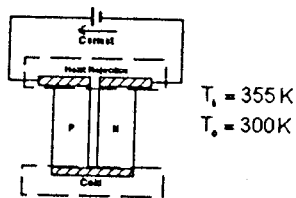


Efficiency for $T_c/T_h=0.5$



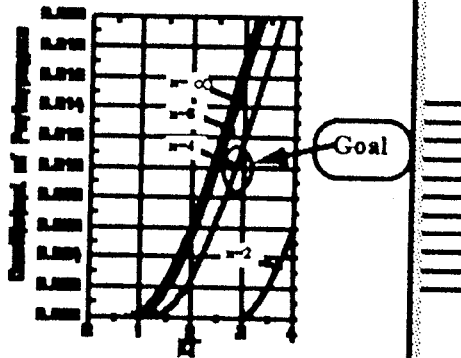
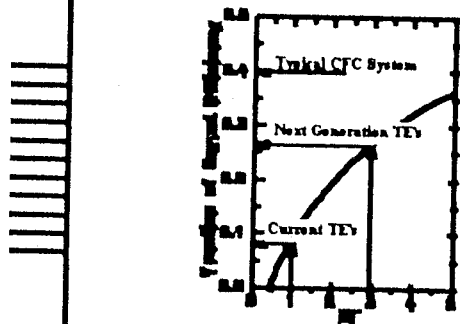
■ For a single stage cooler:

■ For a multistage cooler:



$$\epsilon_1 = \frac{\text{Cooling Power Out}}{\text{Electrical Power In}} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT} - T_h / T_c}{\sqrt{1 + ZT} + 1}$$

$$\epsilon = \frac{1}{\prod_{i=1}^n \left(1 + \frac{1}{\epsilon_i} \right)} - 1$$





ZT_{max} ≠ 1

- ZT_{max} ~ 1 limits maximum efficiency to about 1/8 of ideal
- There is no theoretical basis for a limit near ZT ~ 1
- Estimates indicate thermoelectric performance can >triple
- Advanced thermoelectric materials R&D is very promising
 - Systematic approach required
 - Advances in experimental and theoretical methods over 30 years
 - Explosion in new materials available today
- Even incremental progress has substantial benefits

Vining

24

ZT_{max} ≠ 1

- ZT_{max} ~ 1 であれば、最大変換効率は理想機関の約 1/8 に制限される
- ZT ~ 1 が限界であるという理論的な裏付けはない
- 熱電性能を 3 倍以上にすることは可能
- 熱電材料の先進的な研究・開発は前途有望である
 - 系統的なアプローチの要求
 - 30 年にわたる実験法および理論の進歩
 - 現在、手に入る新材料の進歩
- 熱電材料の進歩と増加が、実際に役立っている



The Goal is not New

The Westinghouse Thermoelectric Generator Program goal for efficiency was "only 35%" because

"Frankly, I wish the goal to be one that we can attain.

From C. Zener, 1959



Vining

25

目標は新しくはない

Westinghouseの熱電発電計画の変換効率の目標は、35%にすぎない、なぜなら、1959年にC. Zenerがこのように述べているからである。

「率直に言って、目標は実現できることであってほしいものだ。」

PN

Outline

- Introduction
- Application Trends in the US
- ZT=1 Barrier: the basis for Materials R&D
- *New Materials: Ideas and Research in the US*
- Summary

Vining

26

概要

- はじめに
- アメリカでの応用
- Z T = 1 の壁： 材料研究開発の基礎
- 新材料： アメリカの計画と研究
- まとめ

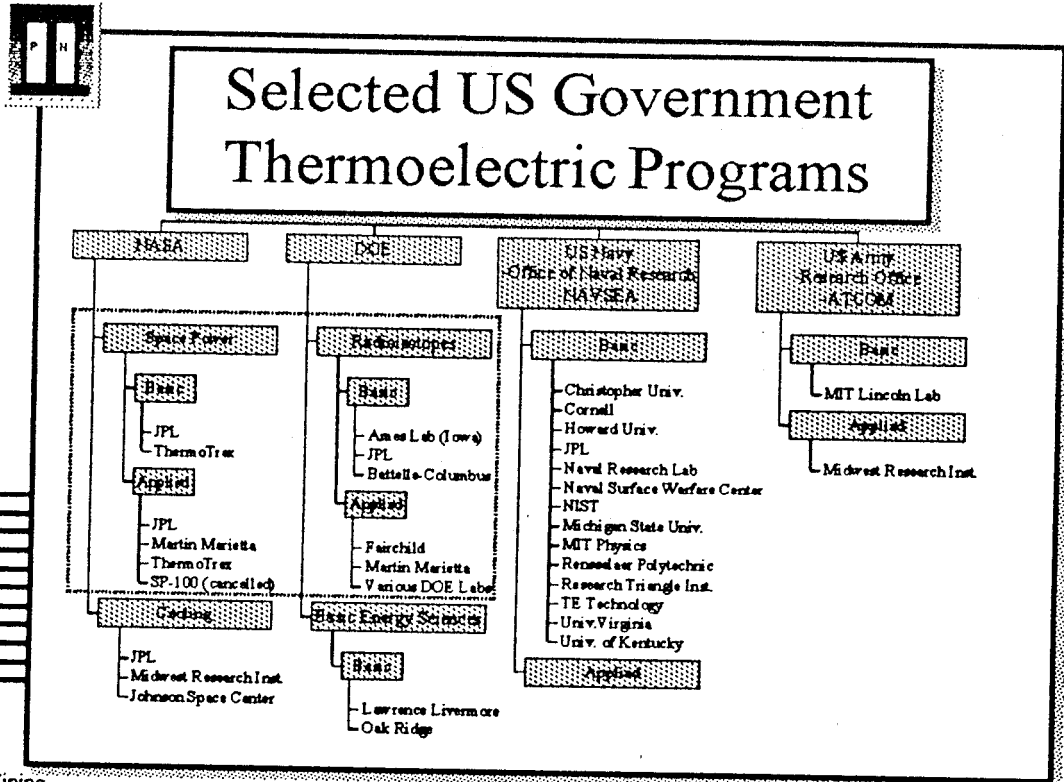


US Sponsors for New R&D

- Commercial sponsors for materials R&D do not exist
 - Small companies can not afford R&D costs with today's income
- US Government Sponsors for Materials R&D:
 - Office of Naval Research
 - » New start in 1994
 - » Target: Air conditioning on submarines
 - DOE, Office of Basic Energy Sciences
 - » New start in 1994
 - » Target: Major ZT advances to open major new markets

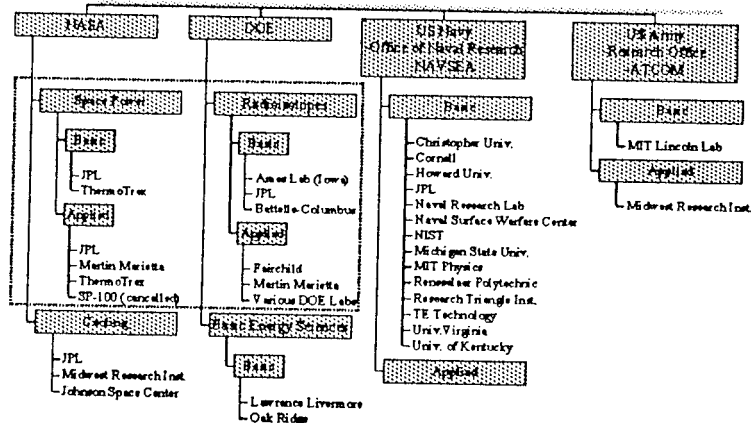
新しい熱電材料の研究・開発における米国スポンサー

- 熱電材料の研究・開発において企業スポンサーは、いない
 - 小さな企業では現在の収益から研究・開発費用を提供することは不可能である
- 熱電材料の研究・開発における米国政府としてのスポンサー：
 - 海軍研究所における研究内容
 - »1994年にスタート
 - »目的：潜水艦内でのエアコン用
 - DOE, 基礎エネルギー科学研究所の研究内容
 - »1994年にスタート
 - »目的：ZTを大幅に上げて、新しく規模の大きなマーケットを開拓する



Vining

アメリカ政府の
熱電変換事業計画



US DOE - Advanced Energy Projects
Courtesy of Dr. Joseph Farmer, Lawrence Livermore National Laboratory

アメリカエネルギー省
先進エネルギー計画



Where do we start to look?

- Today's materials are based on: Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe
 - might also include BiSb , TAGS and FeSi_2
- These will not be replaced in the *near* future
 - Mature device technologies available
 - Current markets are too small to develop new technologies quickly
- By establishing a deeper understanding of today's materials we lay the foundation for new materials
 - Use well understood materials to test novel ideas

Vining

30

私たちはどこに注目していけばいいのか

- 現在の熱電材料は Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe を基本としている
 - その中には、 BiSb , TAGS, FeSi_2 も含まれるかもしれない
- これらの材料が、近い将来、他の材料と置き換えられることはない
 - 利用可能なデバイステクノロジーが十分発達している
 - 現在のマーケットは、新しい技術をすばやく開発するには規模が小さすぎる
- 現在の熱電材料について理解を深めることが、新しい熱電材料の開発の基礎となる
 - 新しいアイデアを試してみる場合には、十分に性質がわかっている材料を用いる



Conventional Semiconductors

■ Are there semiconductors which “work” according to conventional rules, but have more favorable parameters?

- Large m_{eff} & μ
- Small λ_{ph} (approach the minimum possible)
- $E_g > 4kT$

■ Binary Compounds

- Most (but not all) binary compounds have already been studied
- Novel binary compounds studied at JPL in recent years:
 - » B_4C , $La_{3-x}S_4$, $La_{3-x}Te_4$
 - » Ru_2Si_3 , Ir_3Si_5 , $IrSi_3$, Ru_2Ge_3 , Re_3Ge_7 , $Mo_{13}Ge_{23}$, $Cr_{11}Ge_{19}$, $CoGe_2$
 - » $RuSb_2$, $IrSb_2$, $IrSb_3$, and $CoSb_3$

Vining

31

従来の半導体

■ 従来のやり方により研究できて、なおかつ熱電材料として好ましいパラメーターをもつ半導体とは？

- m_{eff} と μ が大きい
- λ_{ph} が小さい (できるだけ最小値に近づける)
- $E_g > 4kT$

■ 二元化合物

- ほとんどの二元化合物は、すでに研究されている

- JPL で近年研究されている新しい二元化合物：

» B_4C , $La_{3-x}S_4$, $La_{3-x}Te_4$

» Ru_2Si_3 , Ir_3Si_5 , $IrSi_3$, Ru_2Ge_3 , Re_3Ge_7 , $Mo_{13}Ge_{23}$, $Cr_{11}Ge_{19}$, $CoGe_2$

» $RuSb_2$, $IrSb_2$, $IrSb_3$, and $CoSb_3$



Conventional Semiconductors

Slack has surveyed *all* the binary compounds!

- To be published in CRC handbook
- Emphasis on small electronegativity difference for high mobility values
- 28 candidate binary compounds tabulated!
- Particularly promising: IrSb_3 , $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$, and Mo_6Te_8

This general approach is being pursued by several groups:

- JPL, Rensselaer (Slack), Ames Lab (Cook)

Vining

32

従来の半導体

- Slack はすべての二元化合物について研究している
 - CRC ハンドブックで出版予定
 - 高い移動度を示す化合物には電気陰性度にあまり差がないことを強調
 - 候補となる 28 の二元化合物が表にされた
 - 特に有望な熱電材料: IrSb_3 , $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$, and Mo_6Te_8
- このような一般的なアプローチがいくつかの研究グループによってすすめられている
 - IPI, Rensselaer (Slack), Ames Lab (Cook)



Skutterudites - IrSb₃

- Large family of compounds like MX₃
 - M=Co, Rh, Ir; X=P, As, Sb, many other, more complex substitutions also possible
- Very high mobility values reported by JPL
 - Caillat, Borshchevsky, and Fleurial, ICT93 in Yokohama + others
 - $\mu \sim 1000\text{-}1200 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ for IrSb₃, $\mu > 8000 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ for RhSb₃
- JPL also reports low thermal conductivity values
 - as low as 0.008 W/cm-K for selected alloys
- BUT reports of ZT \sim 1.5-2 for IrSb₃ have been *retracted*
 - Annealing causes formation of a 'skin' of IrSb₂
 - High ZT measurements now considered unreliable
 - still promising, but much more work is required

Vining

33

スクッテルダイト - IrSb₃

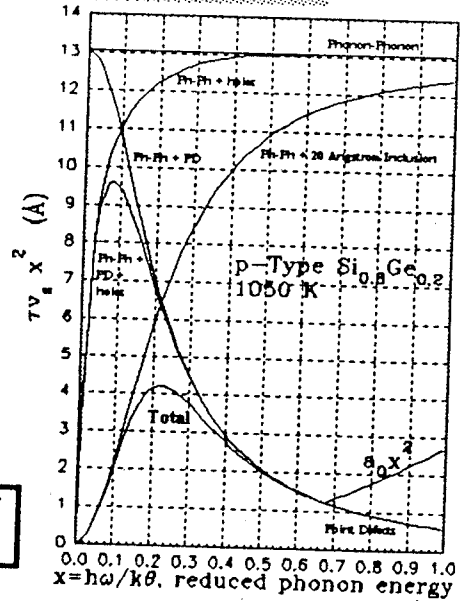
- MX₃化合物
 - M=Co, Rh, Ir, X=P, As, Sb、その他多くの置換物もある
- 非常に高い移動度 (JPL により報告)
 - ICT93(横浜で開催)において、Caillat, Borshchevsky, Fleurial が報告
 - IrSb₃においては、 $\mu \sim 1000\text{-}1200 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ 、RhSb₃においては、 $\mu > 8000 \text{ cm}^2/\text{V-s}$
- 熱伝導率が低い (JPL により報告)
 - 試料によっては、熱伝導率が 0.008 W/cm-K
- しかし、IrSb₃において ZT \sim 1.5-2 であるという報告は撤回
 - アニールにより「表面」に IrSb₂の層が形成
 - ZTが高いとの測定結果は、信頼できるものでなくなった
 - それでもなお、IrSb₃は有望な材料であり、さらなる研究が必要である



Modify Current Materials

- Example: reduce λ_{lattice}
 - Extensive efforts have been made on SiGe
 - Expensive R&D, with only modest possible gain
 - Results to date have been disappointing
- Very difficult, so be careful before starting work!

Theoretical Calculation of λ_{lattice} due to Inclusions



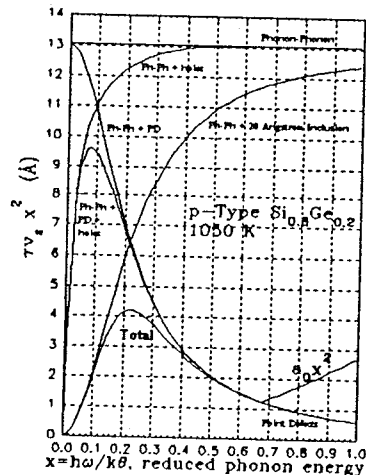
Vining

34

現在の熱電材料の改善策

- 例: λ_{lattice} を減らす
 - SiGe において広範囲にわたる努力がなされている
 - 利益が少ないわりには、多額の研究・開発費用がかかる
 - 今日までの結果には失望している
- 非常に困難を伴うので、研究を始める前には十分注意しなければならない

散乱源による格子熱伝導率の低減の理論計算



Ternary and More Complex Compounds

- Vast number of ternary compounds known
 - *Thousands* studied for superconductivity, but TE data is rare
- Copper Oxides - evaluated by Mason
 - only low ZT expected, due to poor mobilities
- $Mn_4Al_3Si_5$ - studied by Marchuk et al
 - Such anomalous R_H and S results are always worth careful study
- HfNiSn - studied by Dashevsky et al
 - 67% metal and still a promising semiconductor!
- This approach is being pursued at Mich. St. by Kanatzidis

Vining

35

三元化合物 および より複雑な化合物

- 一般に知られている三元化合物の数は非常に多い
 - 超伝導体として研究されているのは数千種類あるが、熱電材料としての研究データはめったにない
- 銅酸化物 - Mason により評価
 - 移動度が低いために ZT が低い
- $Mn_4Al_3Si_5$ - Marchuk らにより研究
 - R_H や S が特異な結果を示すことから、注意深く研究をすすめる必要がある
- HfNiSn - Dashevsky らにより研究
 - 67% が金属となっているが、将来有望な半導体の一つである
- このアプローチは、ミシガン州の Kanatzidis によって進められている



Unconventional Semiconductors

- Not all semiconductors work the same way
 - In hopping conductors, carriers interact so strongly with "phonons" that the lattice distorts around the carrier
 - In some materials, charge carriers interact with each other so strongly that electrons cannot be considered as "independent"
 - Conventional selection criteria may fail for such materials

Pursue the anomalies

Vining

36

従来とは違う半導体

- すべての半導体が、同じ方法で研究されてきたわけではない
 - ホッピング伝導体では、キャリアの周りで格子が歪むのでキャリアは"フォノン"との相互作用が非常に強い
 - いくつかの材料では、荷電キャリア同志の相互作用が非常に強いので、電子を"独立なもの"とみなすことができない
 - 従来選択基準は、これらの材料において成り立たないであろう

例外的なものを研究せよ

Strong Carrier-Lattice Interaction

- n-type FeSi_2 is a hopping conductor
 - β for n-type FeSi_2 is about 50 times smaller than β for SiGe
 - but $ZT_{\max} \sim 0.4$ for FeSi_2 , less than 3 times small than for SiGe
 - low cost and "anomalous" behavior are good reasons for further studies
- B_xC has $ZT \sim 0.4-0.5$
 - too small mobility ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), too high carrier concentration ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)
 - Very high melting point and composed of very light elements
 - All conventional rules suggest this material has no promise
 - Still, it is within 2-3 of the very best

Vining

37

強いキャリア - 格子相互作用

- n型 FeSi_2 はホッピング伝導体である
 - n型 FeSi_2 の β はSiGeの β の約50分の1である
 - しかし FeSi_2 の $ZT_{\max} \sim 0.4$ はSiGeのその3分の1である
 - 安い価格と"異常な"性質はさらなる研究への良い理由である
- B_xC は $ZT \sim 0.4 \sim 0.5$ をもつ
 - 非常に小さい移動度 ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、非常に高いキャリア密度 ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)
 - 非常に高い融点を持ち、非常に軽い元素から成る
 - 従来のすべての規則からすれば、この材料には見込がない
 - いまだに、最良の材料のうちの2、3に含まれている

Strong Carrier-Carrier Interaction

- $U_3Pt_3Bi_4$ - suggested by Slack
 - many isostructural compounds, such as $Ce_3Pt_3Bi_4$
 - so-called "heavy fermion semiconductor"
 - carriers behave as if they have large effective mass
 - Should have high Seebeck values
- Related materials suggested by Louie and Radebaugh
 - $(Ce_{1-x}La_x)Ni_2$, $(Ce_{1-x}La_x)In_3$, $CePd_3$, and $CeInCu_2$
- This General Approach is being pursued at:
 - Cornell (DiSalvo), Ames Lab (Cook, Vining)

Vining

38

強いキャリア - キャリア相互作用

- $U_3Pt_3Bi_4$ - Slackにより提案された
 - $Ce_3Pt_3Bi_4$ のような多くの同位体構造化合物
 - いわゆる"重いフェルミ粒子半導体"
 - 大きな有効質量をもっているかのようにキャリアが振る舞う
 - 高いゼーベック係数をもつはずである
- LouieとRadebaughにより提案された関連のある材料
 - $(Ce_{1-x}La_x)Ni_2$, $(Ce_{1-x}La_x)In_3$, $CePd_3$, $CeInCu_2$
- この一般的な取り組みは以下のところで行われている
 - Cornell (DiSalvo) 、 Ames Lab (Cook, Vining)



Organic Conductors

- Many organic polymers with high electrical conductivity are now known
 - Doped polyacetylene can have electrical conductivity comparable to good metals
 - At low doping levels, high Seebeck values ($>1000 \mu\text{V/K}$) have been observed
 - Sometimes, electrical mobility values can be quite good
 - Give the low cost and the great ability to modify organic materials, some closer attention seems justified

Vining

39

有機伝導体

- 現在、高い電気伝導度を示す多くの有機重合体が知られている
 - ドープされたポリアセチレンは金属に匹敵する電気伝導度をもつ
 - 少量のドープにより高いゼーベック係数 ($>1000 \mu\text{V/K}$) が観測された
 - 電子移動度が非常に良いものがある
 - 費用が安く、有機材料の性質は大きく変えることができるので、細心の注意を払うのが正しいであろう



Heterostructures

- Apply modern fabrication techniques to thermoelectric materials
 - allows materials and properties not previously possible
 - extensively applied to control electronic properties
 - extension to thermal and thermoelectric properties is only starting
- Quantum point contacts at very low temperatures
 - "Quantized" Seebeck coefficient values have been observed under conditions where Hall coefficient and electrical conductivity are also quantized.
 - Theory and experiment agree even under quite extreme conditions
 - Provides confidence that theory is reliable

Vining

40

ヘテロ構造

- 最新の製造技術の熱電材料への応用
 - これまで不可能であった材料と特性の実現
 - 電気特性制御への幅広い応用
 - 熱的、熱電気的特性への拡張は始まったばかりである
- 極低温での量子点接触
 - "量子化された" ゼーベック係数はホール係数と電気伝導度も量子化されるような条件のもとで観測された
 - 極限条件においても理論と実験は一致する
 - 理論が確かなものであるという確信を示す



Heterostructures

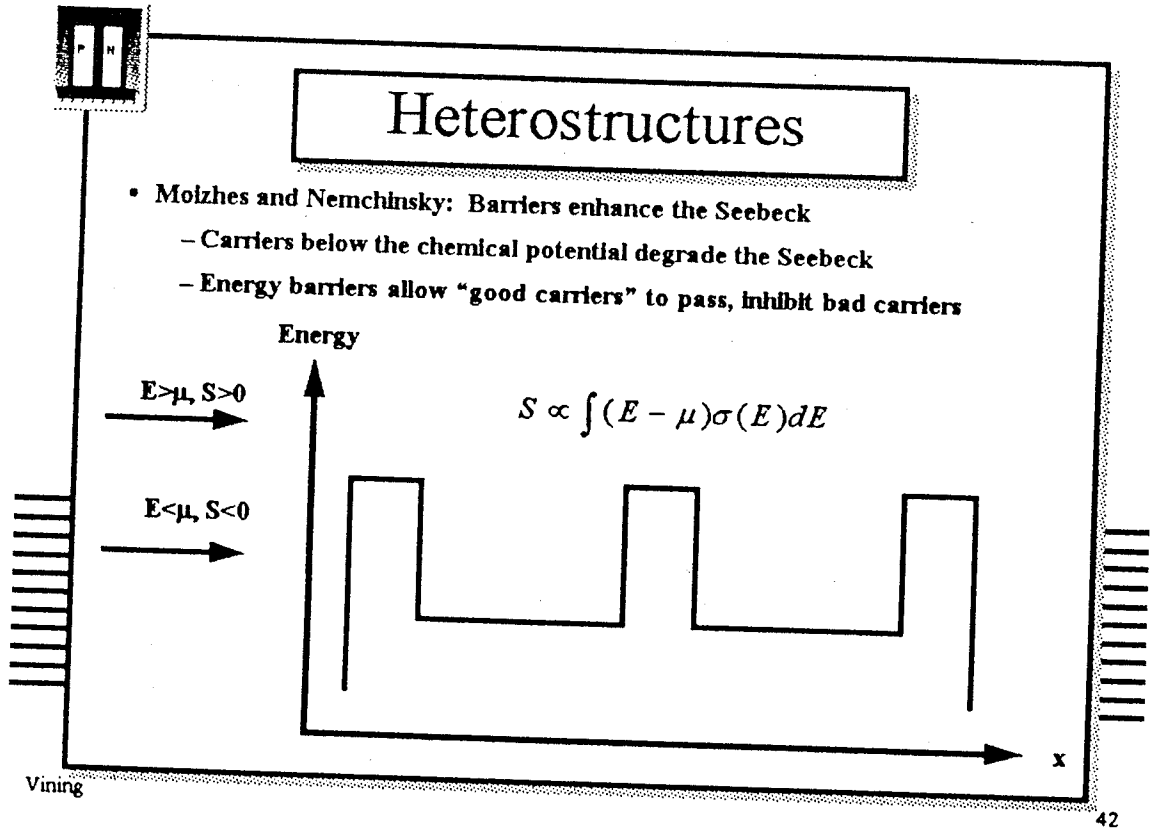
- **Hicks and Dresselhaus: Quantum wells**
 - ZT increases with decreasing size of quantum well
 - Factor of 14 increase in ZT predicted for Bi_2Te_3 !
 - Another factor of 2 increase predicted for 1D quantum wires
 - Theoretical work also at Naval Research Lab, Oak Ridge
- **Other effects could also enhance ZT**
 - Mobility enhancement due to physical separation between carriers and ionized impurities
 - Phonon scattering and/or Bragg reflection at heterostructure boundaries
 - Research Triangle Institute (Venkatasubramanian)
- Harman at MIT Lincoln Labs is pursuing this type of approach by Molecular Beam Epitaxy
- Note recent criticisms by Sofo, Mahan and Lyon (Oak Ridge) and by Whitlow

Vining

41

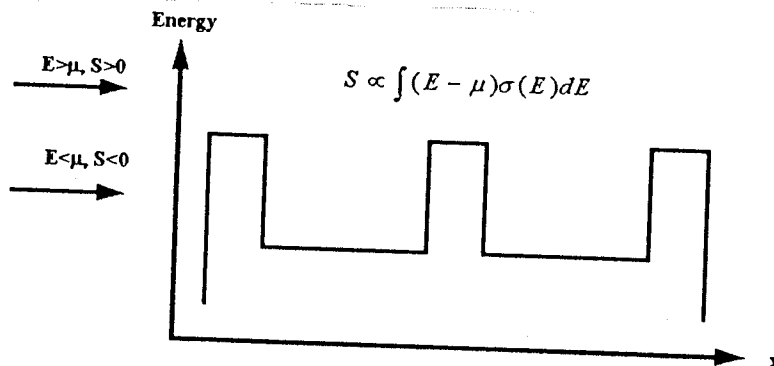
ヘテロ構造


- Hicks と Dresselhaus : 量子井戸
 - 量子井戸の大きさが減少するとZTが向上する
 - Bi_2Te_3 についてZTが14倍向上することが予測される
 - 1次元量子線についてさらに2倍の向上が予測される
 - Oak Ridge の Naval Research でも理論的研究が行われている
- 他の効果でもZTを向上できる
 - キャリアとイオン化不純物の物理的分離による移動度の向上
 - ヘテロ構造の境界におけるフォノン散乱とブラッグ反射
 - Research Triangle Institute (Venkatasubramanian)
- MIT Lincoln Labs の Harman は分子線エピタキシによりこの分野の研究に取り組んでいる
- Sofo、Mahan、Lyon (Oak Ridge) と Whitlowによる最近の論評に注目せよ



ヘテロ構造

- Moizhes と Nemchinsky : 障壁によるゼーベック係数の向上
 - 化学ポテンシャルより低いエネルギーをもつキャリアはゼーベック係数を低下させる
 - エネルギー障壁は” 良いキャリア” を通し、悪いキャリアを通さない





Status of New Materials Research

- Large ZT values have not yet been confirmed
- There is no easy path to large ZT
- But there are *many* plausible approaches that have yet to be tried
- Persistent efforts are bound to yield exciting results

The challenge is *not* the generation of plausible ideas,
but the rapid and accurate evaluation of those ideas

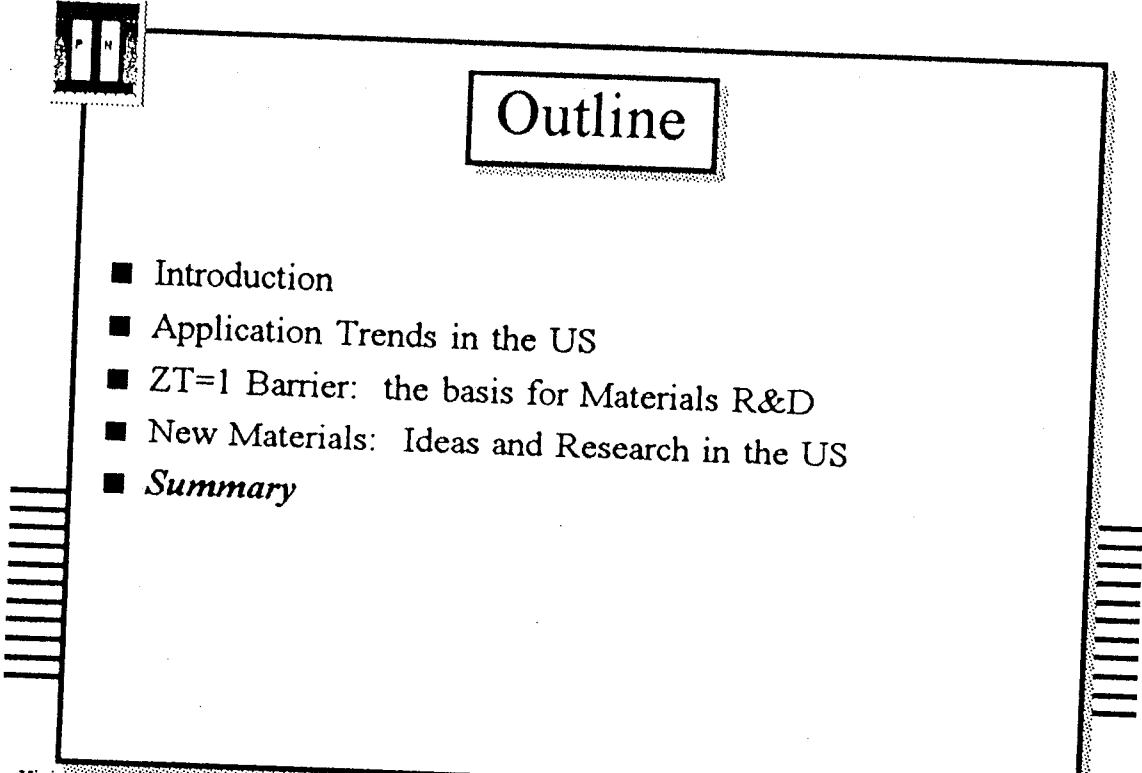
Vining

43

新材料研究の位置付け

- 大きなZTはまだ確認されていない
- ZTを大きくする容易な方法がない
- しかしまだ試してみるべき多くのアプローチがある
- 不屈の努力は、すばらしい結果を生むはずである

挑戦とはアイデアを生み出すことでなく
迅速かつ正確なアイデアの評価である



Outline

- Introduction
- Application Trends in the US
- ZT=1 Barrier: the basis for Materials R&D
- New Materials: Ideas and Research in the US
- *Summary*

Vining

44

概要

- はじめに
- アメリカでの応用
- ZT=1の壁：材料研究開発の基礎
- 新材料：アメリカの計画と研究
- まとめ



Summary

- Niche applications will continue to grow
 - Extremely reliable, silent, no moving parts
 - Reduced manufacturing costs opening new markets
- Major waste-heat recovery initiative here in Japan
 - High energy costs more important than capital costs
 - Where there is abundant waste heat, TE makes sense
- CFC-ban should increase markets for all sorts of alternate refrigeration technologies
- Exciting opportunity for new materials research

Vining

45

まとめ

- 適所応用は増え続ける
 - 高信頼性、無騒音、無可動部
 - 新しいマーケットを開くときの製造経費削減
- 日本における大規模な排熱回収の率先
 - 資本経費より主要な高いエネルギー経費
 - 多量な排熱のあるところで熱電は意味をなす
- CFCの禁止は代わりとなるすべての冷蔵技術への注目を高める
- 新材料研究の格好の機会

Concluding Thoughts

■ Science Challenge:

- "The thermoelectric power, more than almost any other property of condensed matter, is a wonder property; that is to say, you can always say, 'I wonder what thermoelectric power I will get if I mix A and B, or melt X'"

» Brian R. Coles, 1978

■ Science Fiction

- "Our physicists have discovered a new class of semiconductors - a spin-off of the *superconductor* revolution - that ups efficiency several times. Which means that every icebox in the world is obsolete, as of last week."

» From the novel: *The Ghost from the Grand Banks*, 1990
by Arthur C. Clarke, inventor of communications satellite

Vining

46

結論

■ 科学の挑戦

- 「熱起電力は、固体の他のどんな特性よりも不思議な特性であり、『AとBを混ぜたり、Xを溶かすと、どんな熱起電力が得られるのだろうか』と常に言うことができる。」

» Brian R. Coles, 1978

■ SF

- 「物理学者は効率を数倍に上げる新しい種類の半導体 - 超伝導体革命の波及効果 - を発見した。これは先週までの世界中の全ての冷蔵庫がすたれることを意味する。」

» 通信衛星の創案者C.Clark著The Ghost from the Grand Banks, 1990から