

音波を用いた新たな発電機構の開拓とその原理解明

Development of new power generation mechanism using sound waves and elucidation of its principle

研究代表者 大阪大学基礎工学研究科 助教 高橋英史*

Hidefumi Takahashi

Power generation using the thermoelectric effect has been actively studied as a technology that is in harmony with the environment because it can directly convert heat and electricity. However, it has not been widely applied due to low power generation efficiency and the scarcity of materials. Therefore, we have investigated the possibility of power generation technology using the acoustoelectric effect, in which the orderly vibration (sound wave) replaces the random vibration (heat) of atoms. In this study, we have established a measurement method for the acoustoelectric effect. We have measured the acoustoelectric effect of platinum metal, an alloy (constantan), and a polar semiconductor (AgCrSe_2), and succeeded in observing large acoustoelectric fields in the polar semiconductor.

要旨

熱電効果を用いた発電は、熱と電気を直接変換することができるため、環境と調和した技術として勢力的に研究されている。しかし、発電効率の低さや材料の希少性のため広く応用されていない。そこで熱電効果と類似した現象である音響電気効果を用いた発電技術の可能性について研究を行った。音響電気効果では原子の無秩序な振動による熱に代わって、秩序的な振動である音波を用いた発電手法である。本研究では、巨大な音響電気効果が期待できる極性半導体（金属）を用い実験を行った。具体的には、音響電気効果の測定手法の確立と、典型金属（白金）、合金（コンスタンタン）、極性半導体 (AgCrSe_2) において音響電気効果を測定し、極性半導体において大きな音響電場の観測に成功した。

1. まえがき

固体中のフォノン（格子の振動を量子化したもの）の輸送には結晶格子の無秩序な振動に起因した①熱流と、位相がそろった（コヒーレント）振動が伝わる②音波がある（図1）。そのうち①の場合には、熱流（温度差）を電流（電位差）に変える熱電効果を用いることで熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電発電が可能となる（図1）。この熱電発電は小型電子デバイスの電源などへの応用として期待されている。熱電変換材料の性能は無次元性能指数 ZT で評価され、この値が2を超えると太陽光発電での性能に匹敵する。さらに4以上では、冷蔵庫などの家電

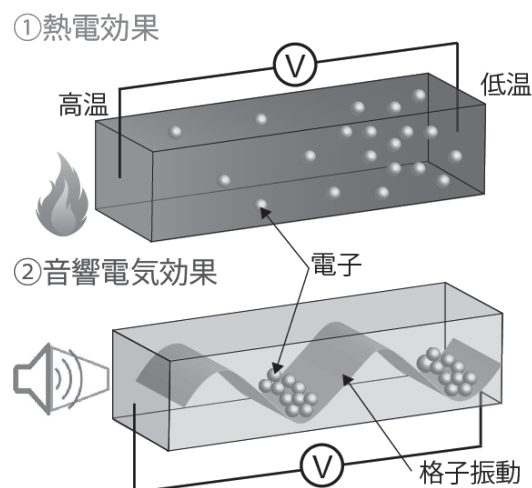


図1 ①熱電効果と②音響電気効果の概念図

に置き換えられるくらいの性能が実現できる⁽¹⁾。この熱電材料の典型物質が BiTe 系の縮退半導体である。しかしこの材料の ZT は約1程度と低いため、その用途は宇宙探査機の電源や CPU の冷却などの狭い領域に限られている。また材料も希少であるため広く利用するには限界がある⁽¹⁾。最近では SnSe 系半導体において、 ZT が約2程度と高い値が報告されているが、実験の再現性が悪く、安定的な材料合成ができていない⁽²⁾。そのため広い応用には、材料開拓やデバイス化において更なる革新的なアイデアが必要である。一方で、格子の無秩序な振動（熱）ではなく、コヒーレントな振動である音波の場合にも電子格子相互作用をとおして電気エネルギーを生成できる。これは、音響電気効果として知られ（図1②）、1950年代にゲルマニウム半導体に置いて観測されているが、得ら

*助成決定時所属 東京大学 助教

れる電圧は $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 程度と非常に小さくあまり注目されていない⁽³⁾。しかし、圧電半導体 CdS ではゲルマニウムに比べ6桁も大きい $1 \text{V}/\text{cm}$ もの巨大な音響電気効果が観測されている⁽⁴⁾。この巨大な音響電気効果の起源は、結晶を歪ませた場合に生じる電気分極と電子との強い相関によるものと考えられている。しかし、物質の詳細なパラメータ（音速、キャリア濃度等）と出力電圧との関係は明らかになっておらず、高い電圧を得る物質設計指針は得られていない。さらに、CdS の電気伝導率は非常に低いため得られる電力が小さく発電には利用できない。そこで、高い電気伝導性と巨大な音響電気効果を併せ持つ材料を実現することができれば、格子振動を用いた新たな発電デバイスの創出が可能となる。このような背景のもと本研究では、伝導電子と電気分極の強い相関に伴う巨大な音響電気効果を示す金属材料の探索とその発電性能の検証を行う。特に、この音響電気効果の測定手法自体も未だ確立していないため、測定方法の確立も重要な課題の一つである。

2. 実験手法

2.1 試料合成

本研究で対象とした物質は、極性構造をもつローギャップ半導体 AgCrSe_2 である⁽⁵⁾。 AgCrSe_2 は室温で図3(a)のような結晶構造を持ち、Ag イオンと CrSe_6 の八面体が交互に積層した構造をもつ。Ag イオンは CrSe_6 の2次元層間の図3(a)に示すように a と b の2種類のサイトに入ることが可能である。しかし、450K において無秩序に配置していた Ag イオンは a か b のどちらかのサイトを占有することで、極性構造へと相転移する。

本研究では、ヨウ素を輸送材とした化学輸送法を用いることで、図3(a)写真に示すような単結晶の合成に成功した。

2.2 音響電気効果の測定手法の確立

音響電気効果の測定はこれまでにいくつか報告されているが、詳細な測定手法の記述は無い。さらにこれまでの研究では数センチメートルサイズの大型結晶用の測定であり、本研究のようなミリメートルサイズの結晶での測定はこれまで報告がなく、新たな測定手法の確立が必要である。

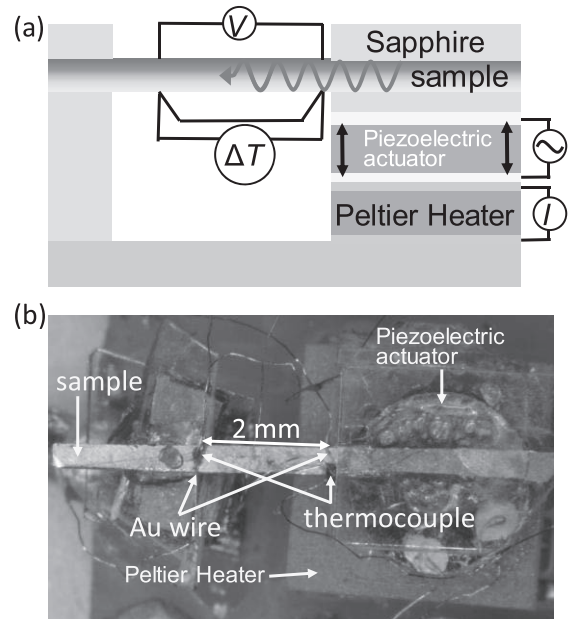


図2 (a) 音響電気効果の測定手法の概念図、(b) 音響電気効果の測定システムの写真

図2(a), (b)に測定システムの概要と実際の写真を示す。サンプルの片側を、ワニスを用いてピエゾ素子に貼り付け、反対側をバッファ（サファイア板）に貼り付ける。そして、ピエゾ素子に30MHzの交流電圧を加えることで結晶を振動させ音波を伝える。ここで電圧は5~20Vの電圧を加えた。この時に発生する電圧をサンプルに張り付けた金線を通して測定する。さらに後述する、ゼーベック効果の影響を考慮するため、金線の近くに熱電対を取り付け、その時の温度差を同時に計測する。

この測定で重要な点は、交流電圧でピエゾ素子を振動させた場合に発生した熱とそれによるゼーベック効果の影響の評価方法である。そこで、ピエゾ素子の下にペルチェ素子を取り付けることにより以下の2つの方法でこの問題の解決を試みる。

- (1) ペルチェ素子を用いたゼーベック効果測定とピエゾ素子を用いた音響電気効果の比較

ピエゾ素子を振動させた場合、ピエゾ素子自身もしくは振動の接触面で熱が発生する。これにより試料中に温度勾配が発生し、ゼーベック効果により電圧が生じる。そこで、ペルチェ素子のみで温度差を加えた場合のゼーベック係数とピエゾ素子のみを用い

た場合に発生する電圧を比較することで、音響電気効果により発生した電圧を評価する。

(2) ピエゾ素子とペルチェ素子を同時に使用し温度勾配を無くす。

この方法では、ピエゾ素子が振動することで発生した熱を、直下においたペルチェ素子で吸熱することで、サンプル内の温度勾配を無くす。これにより実質的には温度勾配がない場合での純粋な音響電気効果の測定が可能になる。

3. 実験結果

3.1 測定サンプルの基礎物性

本研究では、純粋な金属である白金とコンスタンタン合金そして極性半導体 AgCrSe_2 の音響電気効果の測定を行う。白金の電気抵抗率は室温で約 $1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 程度、コンスタンタンは $5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ である。図 3(b) に AgCrSe_2 の電気抵抗率を示す。この物質は Ag の欠損量により室温の電気抵抗率が $10^{-2} \sim 10^2 \Omega \text{cm}$ 程度まで大きく変化する。本研究では約 $1 \Omega \text{cm}$ の抵抗率を持つ試料を用いて測定を行う。

3.2 音響電気効果の測定

まず初めに、白金での (1) の手法を用いた音響電気効果の結果を示す。図 4(a) にペルチェ素子で温度差を加えた場合のサンプル間に生じる温度差と電圧を示す。1 K 温度差を加えた場合に約 $0.5 \mu \text{V}$ 程度の電圧が生じている。この値は、典型的な金属のゼーベック係数の値が $1 \mu \text{V/K}$ 程度であることと矛盾しない。次にピエゾ素子に 0, 5, 10, 15, 20V と不連続に交流電圧を加えた場合の結果を示す。図 4(b) で加えた電圧に応じて階段状に温度差が生じている。これは、ピエゾ素子が振動することで、発熱したためである。この場合にも 1K で約 $0.5 \mu \text{V}$ 程度の電圧が生じており、音響電気効果での電圧は発生していないと考えられる。

より詳細に、音響電気効果により生じる電圧（音響電圧）を評価するため、次に (2) の方法を用い、ピエゾ素子で生じる熱をペルチェ素子で吸熱し、サンプルの温度差がない場合での測定を行った。その結果を図 4(c) に示す。図中の switch off と示した領域では、ピエゾ素子もペルチェ素子も電源を加えていない。そして、switch on の領域で同時にそれぞれの電源を入れた。ここでピエゾ素子の電圧は 20V であり、

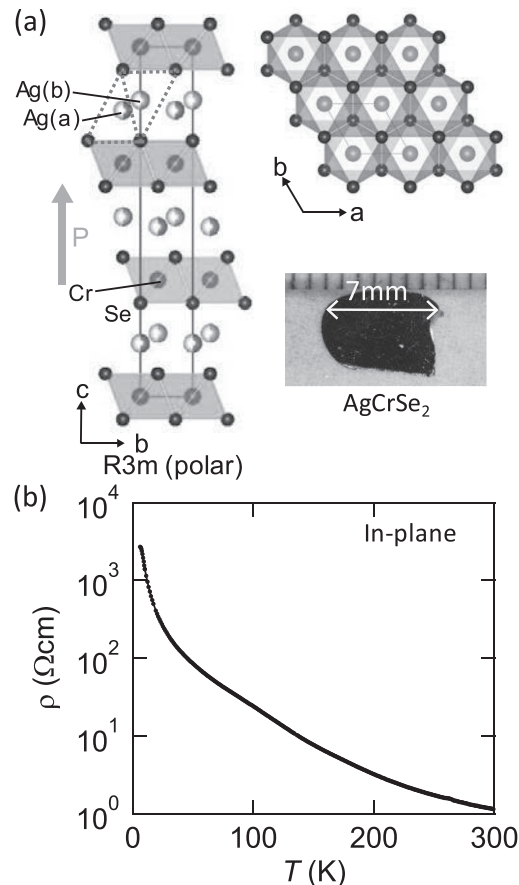


図 3 (a) AgCrSe_2 の結晶構造と単結晶写真 (b) AgCrSe_2 の面内電気抵抗率

ペルチェ素子にはちょうど温度差が Switch off と同じ値になるよう調節した電流値を加えている。図の黒線（発生した電圧）で示しているように、電源を加える前と加えた後で電圧の値はほぼ変化していない。この結果、本測定では、白金で生じる音響電圧は $0.1 \mu \text{V}$ 以下と極めて小さいことが明らかとなった。これは、これまでの過去の研究において、金属物質で音響電気効果が観測されていないのと同様の結果を得た。

次に、コンスタンタン合金での測定を行う。この物質は金属並みに電気抵抗率が低いにもかかわらず、ゼーベック係数が大きく、熱電対として広く利用されている材料である。図 4(d) に (1) の方法での測定結果を示す。ペルチェ素子の電流を加えた場合に、熱電効果による電圧が生じている。1K で約 $30 \mu \text{V}$ 程度の電圧が生じている。コンスタンタンは 1K で $35 \mu \text{V}$ 程度の電圧が生じるため少し値が小さい。これは、測定系（金線や半田）に余分な温度差が生じている可能性がある。次にピエゾ素子を用いた場合での結果を

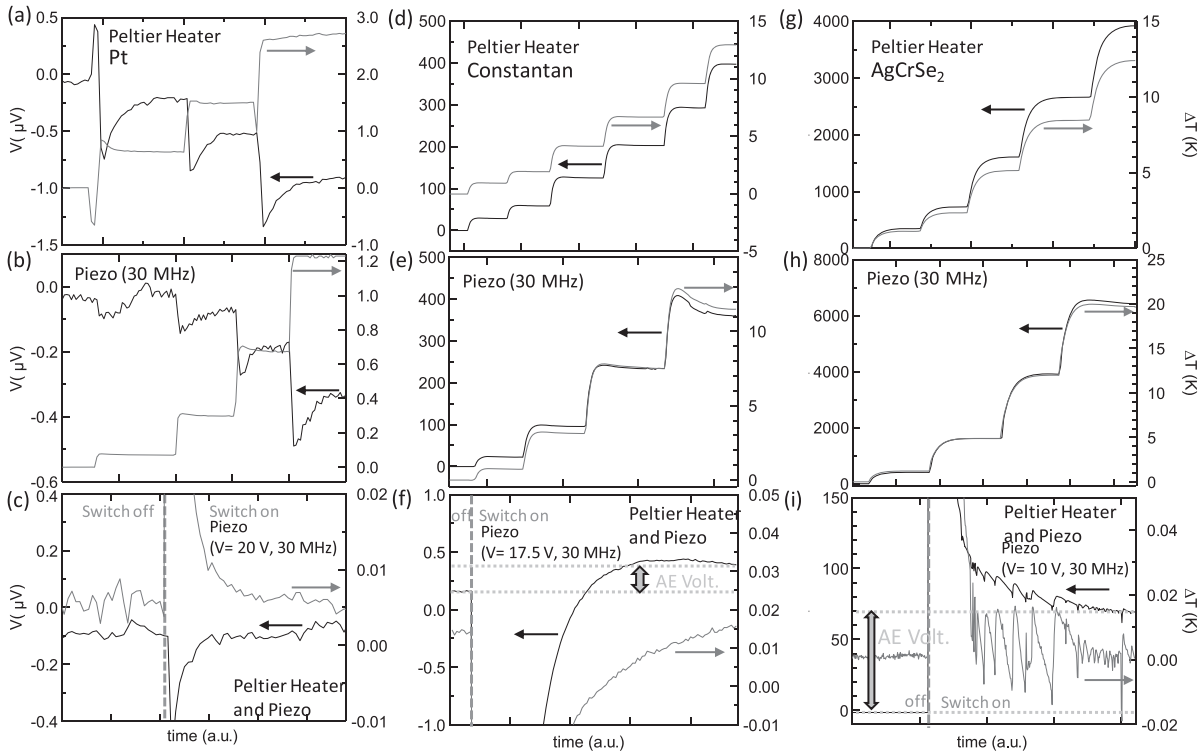


図4 白金でのペルチェ素子を用いた熱電効果測定(a), ピエゾ素子を用いた電圧測定(b), ペルチェ素子とピエゾ素子を同時に用いた音響電気効果の測定(c). コンスタンタン合金を用いた熱電効果測定(d), ピエゾ素子を用いた電圧測定(e), ペルチェ素子とピエゾ素子を同時に用いた音響電気効果の測定(f). AgCrSe₂を用いた熱電効果測定(g), ピエゾ素子を用いた電圧測定(h), ペルチェ素子とピエゾ素子を同時に用いた音響電気効果の測定(i).

示す[図 4(e)]. 白金の場合と同様な方法で測定した。この場合でもピエゾ素子に電圧を加えると温度差が生じ、1K で約 30 μV とペルチェ素子で温度差を付けた場合と同程度の値が観測された。

そこで、コンスタンタンの場合でも (2) の手法を用い、音響電気効果を評価した。その結果を図 4(f) に示す。ここでは、ピエゾ素子に 17.5V の電圧を加えた。これ以上の電圧を加えると、ペルチェ素子での吸熱では温度差を無くすることができなくなる。図 4(f) の黄色のラインで、温度差が無い状態でのピエゾ素子に電圧を加えた場合と加えてない場合での差を示した。この電圧差は純粋な音響電気効果による電圧[音響起電力(AE Volt.)]と考えられる。ここでは 0.4 $\mu\text{V}/\text{K}$ の音響起電力が観測された。この値は実験装置の測定ノイズ(電圧ノイズ)に比べれば十分大きく、装置に起因したノイズではない。一方で、本研究では温度差と電圧を別の端子で測定している。これによる計測誤差が生じる。ピエゾ素子に 17.5V 加えた場合、熱電対間に加わる温度差は 12K 程度であり、その場合に得られる熱電効果による電圧は 350 μV である。つ

まり、今回得られた電圧はこの熱電効果による電圧の 0.1%程度となる。この程度のエラーが端子の配置のズレにより生じる恐れがある。逆に、熱電効果による電圧に比べ 0.1%より顕著に大きな電圧が得られれば、これが音響起電力と考えられる。

最後に、極性半導体 AgCrSe₂の結果を示す。(1) の手法での結果を図 4(g) に示す。ペルチェ素子に電流を加えると、ゼーベック効果による電圧が生じ、その値は 1K の温度差で約 300 μV 程度である。この値は先行研究で得られている値と同程度である⁶⁾。次にピエゾ素子に電圧を加えた場合の結果を示す[図 4(h)]。こちらも温度差に応じて電圧が生じており、優位な熱電効果の影響が観測される。ペルチェ素子に 15V の電圧を加えた場合、温度差は 1.2K 程度で、電圧が 3800 μV 程度の値が観測される。これを 1K あたりに換算すると 316 μV 程度となりペルチェ素子での値に比べ大きな値が観測されており、音響電気効果により電圧が増幅された可能性がある。

そこで、(2) の手法を用いより詳細な実験を行った。図 4(i) にその結果を示す。ここで、ピエゾ素子に

は 10V の電圧を加えると同時に温度差を打ち消すようにペルチェ素子に電流を加えた。ピエゾ素子を振動させる前後の電圧差を黄色の破線で示す。約 $70 \mu\text{V/K}$ の電圧差が得られた。(1)の実験からピエゾ素子に 10V の電圧を加えた場合に得られる温度差は 5K 程度であり、その場合に熱電効果によって得られる電圧は $1500 \mu\text{V}$ 程度である。つまり、熱電効果で得られる値の 5%程度の値が得られている。先ほどのコンスタントの測定の場合、この値は 0.1%であり、この値に比べ優位に大きな値が観測されている。このことから、 AgCrSe_2 では音響電気効果により優位な電圧が生じたと結論できる。

4. 考察

表 1 にこれまでの音響電気効果の先行研究と今回得られた結果とを比較する。表 1 にはそれぞれの物質の電気抵抗率 ρ と音響起電力 E_a とそこから見積もられる出力密度 P を示す。まず初めに、極性ナローギャップ半導体 AgCrSe_2 と Ge 半導体を比較する。ともに電気抵抗率は $1 \Omega\text{cm}$ のオーダーである。一方で、 AgCrSe_2 の音響電気効果は $4 \times 10^{-4} \text{V/cm}$ であり、Ge 半導体 ($1 \times 10^{-6} \text{V/cm}$) に比べ 100 倍以上大きい。音響起電力 E_a は現象論的な解析から、 $E_a = \alpha \phi / nev_s$ という式を用いて得られる。ここで、 α はフォノンの吸収係数、 ϕ はフォノンのエネルギー流密度 ($\phi = E_p v_s$, E_p : フォノンのエネルギー)、 n は電子のキャリア濃度、 e は電気素量、 v_s はフォノンの音速である。さらにこれを、 $\rho = 1/ne\mu$ (μ : 電子移動度) を用いて変形すると $E_a = \alpha \phi \rho \mu / v_s = \alpha E_p \rho \mu$ となり、電気抵抗率に比例することがわかる。また、両物質での実験はともに室温で行われているためフォノンの持つエネルギー E_p は同程度と考えられる。このことから電気抵抗率が同程度にもかかわらず AgCrSe_2 において高い音響起電力が観測された要因として、大きな α もしくは高い μ が考えられる。しかし Ge 半導体は AgCrSe_2 に比べ高い μ (Ge: $\sim 1000 \text{cm}^2/\text{Vs}$, AgCrSe_2 : $\sim 10 \text{cm}^2/\text{Vs}$) を持つことが知られているため、 AgCrSe_2 の大きな音響起電力は大きな α によると考えられる。この大きな α の要因として、極性構造に由来した結晶内の電気分極と伝導電子との強い相互作用が考えられる (おおよそ 10^4 倍)。

次に、様々な極性半導体での比較を行う。これまで測定されている極性半導体 CdS や $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ では電気

抵抗率が高いためそのままでは測定できず、光を当て電気抵抗率を 3 桁程度落とすことにより測定している^{(4), (7)}。電気抵抗率は CdS が $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ で $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ が $1 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 程度である。一方で音響起電力は前者が 1V/cm で後者が 0.1V/cm 程度である。CdS の電気抵抗率が低いにも関わらず高い音響電気効果が観測されている。そこで、CdS の高い音響電気効果の要因として、大きな α もしくは高い移動度が考えられる。CdS の移動度は $400 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ の $3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ⁽⁸⁾ に比べ 100 倍程度大きい。大きな音響起電力の主要因は高い移動度と考えられる。

次に AgCrSe_2 との比較を行う。音響起電力の値は、CdS に比べ 4 桁小さく、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ に比べ 3 桁小さい。一方で、電気抵抗率はそれぞれ、4 桁と 6 桁小さいため、この電気抵抗率の低さのために音響起電力の値が小さくなっていると考えられる。しかし、移動度は $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ とは同程度だが、CdS にくらべ 2 桁程度小さいため α は CdS に比べ $10 \sim 100$ 倍大きいと予想される。

表 1 電気抵抗率、音響起電力、音響電気電力の比較

サンプル	電気抵抗率 (Ωcm)	音響起電力 (Vcm^{-1})	電力密度 (Wcm^{-3})
Ge (半導体)	5.5	1×10^{-6}	2×10^{-13}
CdS (極性半導体)	1×10^7 (dark) 2×10^4 (light)	1 (light)	5×10^{-5} (light)
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (極性半導体)	1×10^9 (dark) 1×10^6 (light)	0.1 (light)	1×10^{-8} (light)
AgCrSe_2 (極性狭ギャップ半導体)	1	4×10^{-4}	2×10^{-8}

最後にそれぞれの物質で得られる電力密度を比較する。電力密度 $P = E_a^2 / \rho$ は Ge 半導体が最も小さく $2 \times 10^{-13} \text{W/cm}^3$ 程度。次に $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ と AgCrSe_2 が同程度で 10^{-8}W/cm^3 程度。そして、CdS が最も大きく $5 \times 10^{-5} \text{W/cm}^3$ 程度である。 P は前述の音響電気効果の現象論

による式を用いて $P = E_a / \rho = \alpha^2 E_p^2 \mu / ne$ と書ける。Ge 半導体は高移動度のため大きな μ や小さな n が実現し、非極性構造でも音響電気効果が得られたと考えられるが、極性半導体に比べ α が圧倒的に小さく、電力密度が極めて小さくなると考えられる。

次に極性半導体の物質で議論する。AgCrSe₂ は Sn₂P₂S₆ に比べ低い音響起電力を示すにも関わらず、同程度の P を持つ。両物質とも同程度の移動度を持つため、音響起電力の違いは α と n の違いによると考えられる。そして前述の結果を踏まえると、AgCrSe₂ は n が大きいいため音響起電力は小さいが、高い α を持つため電力密度が同程度になったと考えられる。そして CdS での高い電力密度は、AgCrSe₂ に比べ低い n と高い μ に起因すると考えられる。

5. 結論

本研究では、音響電気効果の測定手法の確立と極性ナローギャップ半導体 AgCrSe₂ の測定を行った。AgCrSe₂ において一般的な半導体 Ge の 100 倍の大きな音響起電力の観測に成功した。一方で他の極性半導体に比べ音響起電力は小さい。しかし、電力密度は同程度の値を示した。この結果を現象論を用いて解析した結果、AgCrSe₂ では電子とフォノンの相互作用に起因した吸収係数が大きい一方で、電子移動度低く、さらにキャリア濃度が大きいために出力密度低くなってしまふと考えられる。以上の結果をもとに、高い音響電気効果を得るために以下のような物質の設計指針を得た。

- (1) 強い電子とフォノンの相互作用を持つ系
- (2) 移動度が高い
- (3) キャリア濃度が低い

今後の課題として、これらの条件を満たす物質を中心に、材料開拓を行い実験的な知見を増やす必要がある。具体的な材料候補として、例えば電荷秩序や電化密度波相転移を示す物質（電子とフォノンの強い相関が期待できる半導体材料）や空間反転を破るワイル半金属（極性構造と高い移動度を持つ）が考えられる。実際、我々が発見した、極性構造を持つワイル半金属 MoTe₂ では、フォノンと電子の特異な散乱に起因した高い熱電効果が観測されており、この特異な電子-フォノン散乱に起因した大きな音響電気効果が観測される可能性がある[1]。現在は、これらの2つの系での実験を計画している。さらに現在は室温で

の測定しかできない。そこで、低温（5K）から室温を超える範囲（600K）での測定手法の確立を行う必要がある。これにより、電化秩序相転移や極性構造相転移の前後での測定が可能であり、より正確な音響電気効果の評価が可能になる。

発表論文

- [1] H. Takahashi, K. Hasegawa, T. Akiba, H. Sakai, M. S. Bahramy, and S. Ishiwata "Giant enhancement of cryogenic thermopower by polar structural instability in a pressurized semimetal MoTe₂" Physical Review B 100, 195130 (2019).

参考文献

- (1) 日本セラミック境界・日本熱電学会編 熱電変換材料, 日刊工業新聞社, 2005年10月.
- (2) Li-Dong et al., Ultralow thermal conductivity and High thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. Nature (London) 508, 373, (2014).
- (3) G. Weinreich, et al., Acoustoelectric effect in n-type Germanium. Physical Review 114, 33 (1959).
- (4) W.-C. Wang, Strong acoustoelectric effect in CdS Physical Review Letter 9, 443 (1962).
- (5) D. W. Murphy et al., Superionic Conduction in AgCrS₂ and AgCrSe₂. Journal of Electrochemical Society, 124, 1268 (1977).
- (6) F. Gascoin et al., Order-disorder transition in AgCrSe₂: a new route to efficient thermoelectrics. Chemistry of materials, 23, 2510 (2011).
- (7) V. Samulionis et al., Acoustoelectric effects in Sn₂P₂S₆-type ferroelectric semiconductors Physica Status Solidi 201, 2143 (2004).
- (8) Abhishesh Regmi et al., Optical determination of the charge carrier mobility in Sn₂P₂S₆. Applied Physics Letters 109, 182104 (2016).