

## 層状酸化物熱電材料の自己組織化配向制御による高効率化 Creation of Highly Efficient Thermoelectric Oxide Materials with Layer Structures Through Self-assembly Texturing

河本 邦仁 (Kunihito Koumoto)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



### 研究の概要

層状構造酸化物熱電材料の物性異方性を最大限生かして高効率化を図るための自己組織化配向プロセスとして、TGG及びRTGG法の開発および高性能薄膜デバイスの構築法の開発を行った。さらに、n型酸化物材料として新規にSrTiO<sub>3</sub>系を提案し、その極限性能を実証するとともに、2DEGを層状構造中に閉じ込めた人工超格子の構築に成功して、高性能材料の設計指針を導くことに成功した。

### 研究分野／科研費の分科・細目／キーワード

化学／材料化学・無機工業材料／結晶・多結晶材料  
工学／材料工学・無機材料・物性／結晶構造・組織制御、機能性セラミックス

#### 1. 研究開始当初の背景・動機

エネルギーの大半を輸入に頼っているわが国が、一次供給エネルギーの3分の2以上を熱として損出している状況は大変大きな問題であると指摘され、この問題を解決するためにエネルギー効率を上げる努力をする一方で、逃がしている熱を回収するための技術開発も早急に行わなければならないとの認識が広がっていた。このような情勢の中で、小規模分散型エネルギー源の確保・充実のため、熱を電気に直接変換する熱電変換技術に大きな期待がかかっていた。そこで我々は、高効率熱電変換システムを構築するために不可欠な高効率材料の開発を、日本独自の発想で行うことを目指して研究提案した。

#### 2. 研究の目的

- (1)我々のグループを含めて日本から提案された酸化物熱電材料の配向制御による高効率化。
- (2)新規n型酸化物材料の探索と開発。
- (3)高効率化のための材料設計指針の確立と実証。

#### 3. 研究の方法

- (1)TGG及びRTGG法を熱電酸化物に適用して、配向セラミックスを作製するプロセスを確立する。
- (2)高品質エピタキシャル薄膜合成プロセスを開発し、高効率化を実証する。ホール係数測定装置をフルに活用する。
- (3)新規n型材料の探索と最高性能の見極めを行う。熱電特性測定装置を活用する。
- (4)人工超格子の構築と性能評価を行う。

#### 4. 研究の主な成果

##### (1)自己組織化配向制御による高効率化

n型酸化物系の代表として我々がこれまでに開発してきたZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系材料の配向化には、プリカーサ粉末として塩基性硫酸亜鉛を用いてRTGG配向化に成功した。ランダム配向では100%緻密セラミックスでも1,073Kにおいて0.07という低い値であるが、層面を揃えることにより0.13に増加し、更に緻密化やYの元素置換によって0.33まで向上することができた。

これに対して、p型材料として高性能を誇る層状コバルト酸化物系の配向化に必要なプリカーサ板状粉末として、ベータ水酸化コバルトの水溶液合成法の開発を行い、Ca-Co-O系層状酸化物の配向化を実現した。

##### (2)層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜の合成法開発と高効率化

複雑な層状構造を有する複合金属酸化物の高品質エピ薄膜を作製する反応性固相エピ成長(R-SPE)法を層状コバルト酸化物に適用し、高性能化・高効率化を試みた。まず、CoOエピ薄膜とNaHCO<sub>3</sub>粉末を反応させてNa<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>エピ薄膜を作製し、得られた薄膜中のNaをSrやCaなどのアルカリ土類金属にトポタクティックにイオン交換するというユニークな薄膜成長法を開発した。これにより、Na<sub>0.8</sub>CoO<sub>2</sub>エピ薄膜から耐湿性に優れたSr<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>エピ薄膜や4Kで超伝導転移を示すNa<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>·1.3H<sub>2</sub>Oエピ薄膜を作製することに初めて成功した。さらに、バルク単結晶と同等の熱電特性を

示すCa<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>エピ薄膜の作製に成功した。

### (3)SrTiO<sub>3</sub>系の極限性能の解明

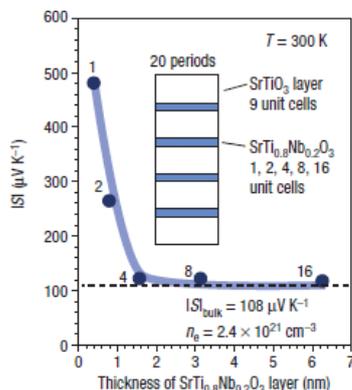
(1)高有効質量(重)キャリア、(2)縮退半導体、(3)格子設計による低熱伝導化、を戦略として物質・材料探索を検討し、SrTiO<sub>3</sub>が有望なn型熱電材料になることを提案し、単結晶及びエピタキシャル薄膜を用いて発現し得る最大性能の解明を行った。その結果、NbをヘビードープしたSTOが最大 $ZT=0.37@1000K$ を発現することを見出した。さらに低熱伝導化を試みた結果、SrTiO<sub>3</sub>のSr<sup>2+</sup>サイトをイオン半径のほぼ等しいEu<sup>2+</sup>で置換した(Eu<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)(Ti<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>緻密焼結体において、電子輸送に影響を及ぼすことなく、格子熱伝導を抑制することに成功し、 $ZT=0.39@1000K$ まで向上することを示した。

### 4. 2DEGによる巨大熱起電力の発現と人工超格子STO/STO:Nbによる高効率化

TiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub>エピタキシャル薄膜ヘテロ界面(SrTiO<sub>3</sub>の1単位格子厚程度)に自然に形成される高濃度( $n_e \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) 2DEGの熱起電力がバルクSrTiO<sub>3</sub>の約5倍になることを見出した。高濃度2DEGの層厚及びキャリア濃度を厳密に制御して多重量子井戸化することにより、極めて変換効率の高い熱電変換薄膜が実現すると期待されるため、障壁層及び井戸層としてそれぞれSrTiO<sub>3</sub>及び20%-NbドープSrTiO<sub>3</sub>(Nb:SrTiO<sub>3</sub>)を用いた人工超格子を作製した。

Nb:SrTiO<sub>3</sub>層が1単位格子厚になったときにバルクの約4.4倍という巨大熱起電力が得られた。単結晶の熱伝導率を適用して室温 $ZT$ を見積もったところ、 $ZT=2.4$ の世界最高値を示した。

さらに、井戸層を1単位格子層として障壁層の厚みを変化させて特性評価を行ったところ、障壁層厚みの増加とともにSeebeck係数は増加し、約16単位格子厚以上で一定値になることを見出した。これは、障壁層がかなり厚くならないと量子閉じ込め効果が有効に働かないことを意味しており、今後超格子素子の高効率化のためには障壁層を如何に薄くできるかが課題であることが明らかになった。



5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

- (1) 酸化物配向バルク材料を用いたモジュール構築、システム化へ展開していくための基礎を世界に先駆けて確立した。
- (2) 酸化物熱電変換デバイス創製の足がかりとなるエピ膜作製法の開発は、熱電変換技術の発展に一つのブレークスルーを与えるものである。
- (3) 熱電変換材料の一つの普遍的な設計指針を示した点で大きな意義を持つ。
- (4) 酸化物人工超格子は今後の熱電変換材料の世界を塗り替える可能性があり、世界からも高く評価されている。
- (5) 本研究の成果は世界の熱電産学界に大きなインパクトを与えるものである。

### 6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

- 1) H. Ohta, S. W. Kim, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, M. Hirano, H. Hosono and **K. Koumoto**, "Giant thermoelectric response originating from 2DEG localized in a unit cell layer of SrTiO<sub>3</sub>", *Nature Mater.*, **6**, 129-134 (2007).
- 2) K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono and **K. Koumoto**, "High electrical conductivity of layered cobalt oxide Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> epitaxial films grown by topotactic ion exchange method", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032111 (2006).
- 3) H. Itahara, W. S. Seo, S. J. Lee, H. Nozaki, T. Tani and **K. Koumoto**, "The Formation Mechanism of a Textured Ceramic of Thermoelectric [Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>]<sub>0.62</sub>[CoO<sub>2</sub>] on β-Co(OH)<sub>2</sub> Templates through in Situ Topotactic Conversion", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6367-6373 (2005).
- 4) S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono and **K. Koumoto**, "Large Thermoelectric Performance of Heavily Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> Epitaxial Film", *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 092108 (2005).
- 5) Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani and **K. Koumoto**, "Thermoelectric Performance of Bi- and Na-Substituted Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Improved through Ceramic Texturing", *J. Mater. Chem.*, **13**, 1094-1099 (2003).
- 6) 河本邦仁, "熱電変換材料", 日本セラミックス協会・日本熱電学会編、環境調和型新材料シリーズ 熱電変換材料、日刊工業新聞社、p.43-52 (2005).

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/BS-6/seigy06/>