

希土類系酸化物熱電変換材料の作製と評価

Preparation and Properties of Rare-Earth System Oxide Thermoelectric Material

高木 淳[†], 貝川真悠朋^{††}
Atsushi TAKAGI, Mayuho KAIKAWA

Abstract : We prepared and characterized oxide thermoelectric materials of n-type $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (SCCO) and p-type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO). The Seebeck coefficient and the thermal conductivity reduced with increasing temperature from 300 to 950 K in both SCCO and LSCO. The SCCO showed the properties of semi-conductors by the temperature dependence of the electric conductivity, while the LSCO is metallic in character. Both materials followed a theory of semi-conductors in their carrier concentration dependence of their thermoelectric properties.

1. 序論

1.1 背景

現在、地球規模で問題になっている省資源、環境負荷の低減に応えるため、エネルギー消費の高効率化が求められている。それを実現する手段の一つとして、熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換する熱電変換という技術がある。

熱エネルギーを電気エネルギーに変換する現象は、ゼーベック効果と呼ばれており、自動車や廃棄物焼却炉等の排熱を電力として利用する試みがなされている。反対に、電気エネルギーを熱エネルギーに変換する現象は、ペルチェ効果と呼ばれており、材料に電流を流すことによりCPU等の電子部品の冷却、半導体プロセスにおける温度調節等に利用されている。どちらの技術についても、工業的に応用するためには、熱電変換を行う材料の高エネルギー変換効率が不可欠である。現在まで実用化を含めて広く研究されてきた熱電材料である Bi_2Te_3 系や PbTe 系などの金属間化合物^{1),2)}は、構成元素である重元素による環境汚染、高温大気中における酸化や変換効率の低下、高コストなどの問題がある。しかし、近年 NaCo_2O_4 ³⁾や $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ⁴⁾などの酸化物が高い熱電特性を示すことが明らかとなり、注目を集めている。これらの酸化物は大気環境下の高温で使用でき、有害・有毒元素を含まないため、人や環境に優しい材料である。

21世紀のエネルギー・環境問題を考える上で熱電技術は重要な技術の一つであり、高い熱電効率を持ち、低コストで環境負荷の小さい酸化物熱電材料の開発は急務であると考えられる。

1.2 熱電現象の理論

1.2.1 ゼーベック効果

図1に示す様に、二つの異種物質1と2を接合して、2箇所の接合部を持つ回路を作る。そして、一方の接合部を加熱して2つの接合温度を、それぞれ T と $T + dT$ に保つと、この閉回路には電流 I が流れる。この回路を任意の位置 $a-a$ で切り離したとき、切口の両端間 $a-a$ に、2つの接合面の温度差 dT に応じた熱起電力という電位差 V_{12} が生じる。この現象をゼーベック効果という。このとき $a-a$ 間に負荷を接続すると、外部に電力を取り出すことができる。温度差がわずかである場合は、起電力 V_{12} と温度差 dT は $V_{12} = S_{12} \cdot dT$ という比例関係の式で表される。ここで、 S_{12} をその温度における物質1と2の相対ゼーベック係数という。 S_{12} の値は、対となる物質の種類によって決まる。物質1, 2は、ある温度で物質固有の絶対ゼーベック係数 S_1, S_2 を有し、これらの値の差で相対ゼーベック係数 $S_{12} = S_1 - S_2$ が表される。今後、絶対ゼーベック係数を単にゼーベック係数(Seebeck Coefficient)と呼ぶことにする。

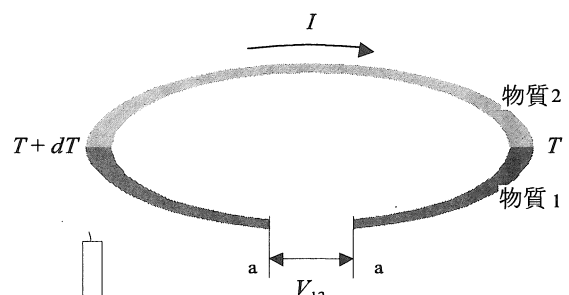


図1 2つの異なる物質を接合させた熱電閉回路

[†] 愛知工業大学 基礎教育センター 自然科学教室
^{††} 愛知工業大学 電気学科 電子工学専攻

1.2.2 熱電変換材料の性能指数

図2に、キャリア濃度 n に対するゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、熱伝導率 κ の変化を示す⁶⁾。 n が増加すると S は減少し、 σ は増加する。したがって、熱電特性の内、電気的な寄与を表す出力因子 $S^2\sigma$ は、 n に対し極大値を持つ形となる。出力因子を κ で割ったものを熱電変換材料の性能指数 Z と呼ぶ。 Z が大きいもの程、優れた熱電変換材料を示すが、 Z を大きくするためには、 S 、 σ を大きくし、 κ を小さくする必要がある。しかし、これらの物性値は互いに独立ではなく、図2から明らかな様に、 n の関数である。 n が高い金属では σ は大きくなるが、 S は小さく κ は大きくなり、一方 n が低い絶縁体では S は大きく κ は小さくなるが σ は小さくなる。 σ は $\sigma = qn\mu$ (q : 電荷量、 μ : 移動度)で表されるため、 n が同じでも μ を大きくすれば σ を大きくすることができる。一方、 κ は格子熱伝導率 κ_{ph} と電子熱伝導率 κ_{el} との和で表される。

κ_{el} はWiedemann-Franz則

$\sigma T / \kappa_{el} = 3 / \pi^2 \cdot (e / k_B)^2$ (e : 単位電荷、 k_B : ボルツマン定数)に支配されるため、 σ が決まれば一意的に決まる。したがって κ を小さくするためには κ_{ph} をいかに

小さくするかが重要となる。出力因子については図2に示す様に半導体が最も大きくなるため、熱電材料には半導体が用いられる。また、従来の熱電半導体理論⁶⁾では $n = 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 程度が $S^2\sigma$ の極大値である。

以上のことから、熱電特性の向上には、キャリア濃度の最適化、移動度の向上、格子熱伝導率の低減が重要な指針となる。

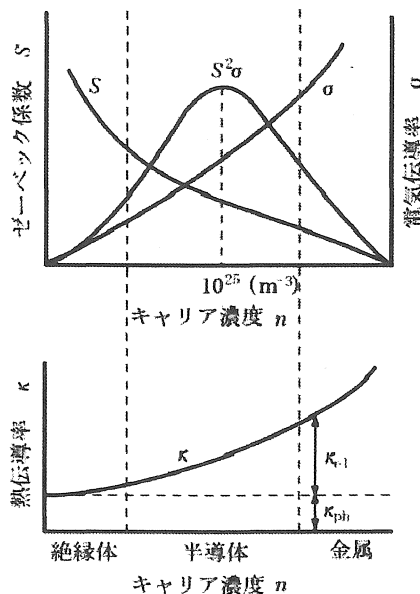


図2 キャリア濃度と熱電特性

Z は温度の関数であるため、物質の熱電特性の評価の指標として、 Z に作動温度 T を乗じた無次元性能指数 ZT が一般に用いられる。実用的な変換効率を得るためには、 $ZT \geq 1$ が必要といわれている。

1.3 酸化物熱電変換材料

本研究では、ペロブスカイト構造を有する希土類系酸化物熱電変換材料 Sm_2CuO_4 と La_2CuO_4 を用いた。 Sm_2CuO_4 はn型半導体、 La_2CuO_4 はp型半導体となる。特徴としてどちらも導電層である CuO_2 面と絶縁層であるn型では Sm_2O_2 面、p型では La_2O_2 面が交互積層した構造となっており、絶縁層と導電層の積層構造ゆえの強い電氣的異方性をもつ。

本研究で用いたn型材料は、 Sm^{3+} の一部を Ce^{4+} で置換してキャリア制御した $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ であり、p型材料は、 La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換してキャリア制御した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ である。

以下、 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ をSCCO、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ をLSCOと呼ぶこととする。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

本研究で用いた酸化物熱電変換材料は、固相反応法により作製した。固相反応法とは、それぞれ別々の結晶構造を持つ2種類の化合物を秤量し、乳鉢で混合し、高温にすることにより反応が起こり、エネルギー的に安定な配置に落ち着く(結晶ができる)という原理で行われる熱力学に支配された合成方法である。本研究ではこの方法を用いて、原料を混合し加圧成型して密度を上げ、高温で反応させることにより目的の試料を得た。

n型、p型材料ともに $850^\circ\text{C} \sim 1190^\circ\text{C}$ の温度範囲で、15h~24hで仮焼1回、本焼3回の焼成を行った。キャリア制御のための元素置換量は、ともに $x = 0.02, 0.05, 1.0$ とした。

2.2 試料の同定

目的の試料が作製できたか確認するために、 $\theta-2\theta$ によるX線回折(X-ray Diffraction: XRD)法による結晶構造解析を行った。本研究ではX線源として $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1545 \text{ nm}$)を用い、管電圧と管電流をそれぞれ 30 kV と 10 mA とした。また、 $\theta-2\theta$ 走査の範囲は $5 \sim 60^\circ$ とし、サンプリング幅を 0.02° 、速度を $4^\circ / \text{min}$ で測定を行った。

試料の緻密性を確認するために、走査型電子顕微鏡(SEM, scanning electron microscope)を用いて観察した。表面観察でのSEMと同時に、エネルギー分散

型X線分析法（EDX：Energy Dispersive X-ray spectroscopy）を用いて組成分析を行った。電子線が試料に入射すると、元素に特有な特性X線が放出される。この特性X線を検出することによりその波長から元素を同定し、さらに強度比から定量的に組成比を分析することができる。

2.3 ゼーベック係数、電気伝導率の測定

ゼーベック係数測定、電気伝導率測定に熱起電力評価装置（ULVAC製 ZEM-2）を用いた。ゼーベック係数の測定は、試料に押し当てた熱電対により試料上下の温度差を測定し、同じ熱電対により熱起電力 V を測定した。設定した温度に装置内を加熱しながら、試料下部のみブロック内のヒーターによって加熱し、温度差 $dT = T_2 - T_1$ を与える。測定は温度が安定してから測定値が10点連続で誤差5%以内に収まるまで行い、ゼーベック係数は最小二乗法により求めた。測定は、高温中で行うため、装置の劣化を防ぐためにHe雰囲気で行った。測定温度は50°C~700°Cまで変化させ、各温度に対し温度差設定ヒーターによって15°C、25°C、35°Cの温度差を与えた。各温度差で発生する起電力を測定し、温度差に対する起電力の変化（直線の傾き）からゼーベック係数を求めた。また、本研究では測定する試料をサイズ5 mm×15 mm、厚さ25 mmに固定し、試料の固定、導通にはAgペーストを用いた。

2.5 熱伝導率測定

熱伝導率測定には、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置（ULVAC製 TC-7000）を用いて行った。レーザーフラッシュ法¹⁾とは、平板試料の表面を均一にルビーレーザー光を照射し、試料の厚み方向への熱の拡散を試料裏面温度の時間変化として観測する方法である。温度は、試料裏面に接着した熱電対を用いて測定する。本研究では測定試料をサイズφ9mm、厚さ0.5mmに固定し、試料の表面の中心から約3mm離れたところに熱電対を銀ペーストで固定する。固定された熱電対は、装置の熱電対端子に接続される。

3. 実験結果および考察

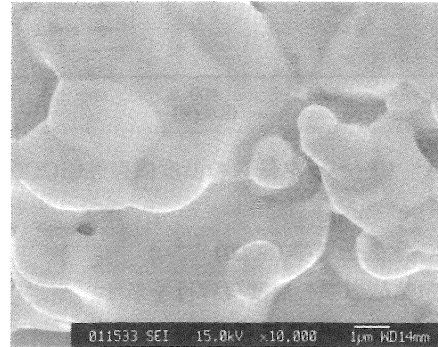
3.1 試料の同定

作製した試料が目的の結晶構造であるかをXRDにより確認したところ、SCCO、LSCOともに各々Sm₂CuO₄、La₂CuO₄単体のみのピークと一致することが確認できた。よって、作製された試料が不純物や異相のない焼結体であることが確認できた。

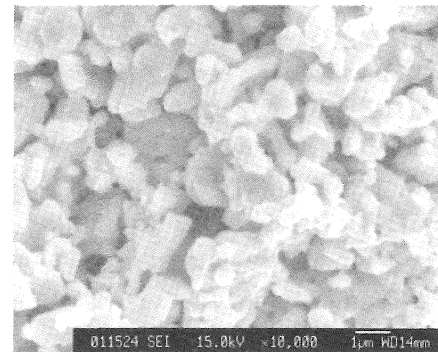
図3に、SEMによるSCCO (x = 0.02) の仮焼および本焼3回目における試料表面状態観察の結果を示す。仮焼に比べて本焼3回目の試料の方が、粒径が大きくなり空孔が減少していることがわかる。理論密度を計算す

ると、仮焼では57%、本焼3回目では99%であった。すなわち、焼成を重ね、また焼結温度を上げていくことにより、密度が高くなり緻密な状態になることが確認できた。

また、EDXにより組成分析を行ったところ、すべての試料でほぼ仕込み組成と同じであると確認された。



(a) 仮焼



(b) 本焼3回目

図3 SEMによる表面状態観察

3.2 SCCOの熱電特性

3.2.1 ゼーベック係数(SCCO)

作製したSCCOのゼーベック係数の温度依存性を図4に示す。n型材料であるSCCOのゼーベック係数は、負の値を示す。

測定結果から、どの置換量も温度上昇に従い、ゼーベック係数の絶対値が減少していくことがわかる。これは、温度が上がるとキャリア濃度が増え、キャリアの拡散が弱くなっていき、電位差が付きにくくなるため、金属的な挙動を示すためであると考えられる。そのため、ゼーベック係数の低下の原因に繋がったと考えられる。

また、置換量xが増加すると、ゼーベック係数の絶対値が減少することがわかる。これは、置換量が増えることでキャリア濃度が高くなるためであり、より金属的な挙動を示すからであると考えられる。またこの傾向は、1.2.2で述べた半導体理論のキャリア濃度が増えることでゼーベック係数が減少していく傾向と一致していることが確認できる。

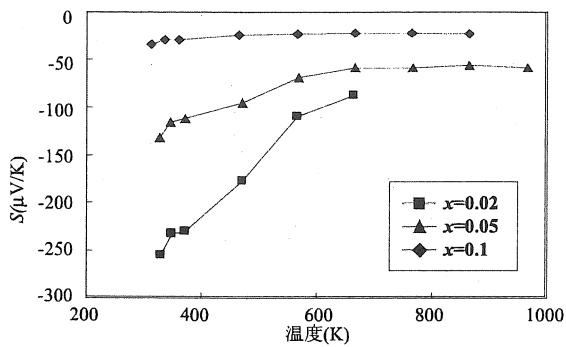


図4 ゼーベック係数の温度依存性(SCCO)

3.2.2 電気伝導率(SCCO)

図5に電気伝導率の温度依存性を示す。測定結果からわかるように、どの置換量の試料も温度上昇に従い、電気伝導率が増加していることがわかる。これは、これらの試料が半導体的な挙動を示していることを表わしている。すなわち、温度が高くなると伝導帯へのキャリア供給量が増加し、キャリア移動度が高くなることで、電気伝導がよくなったためである。また、置換量が増加すると電気伝導率が高くなることから、これは、置換量が増加する程キャリアが多くなるためであると考えられる。また、この傾向についても、1.2.2で述べた半導体理論において、キャリア濃度が増えると電気伝導率が増加していく傾向と一致していることが確認できる。

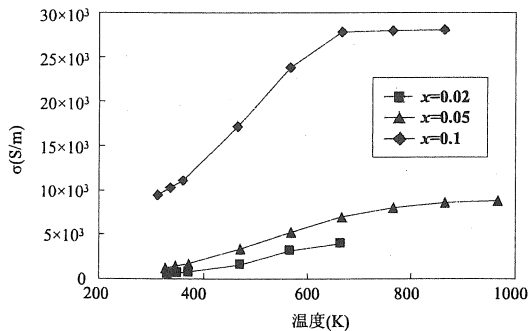


図5 電気伝導率の温度依存性(SCCO)

3.2.3 熱伝導率(SCCO)

図6にSCCOの熱伝導率の温度依存性を示す。測定結果より、どの置換量の試料も温度上昇とともに熱伝導率が減少することがわかる。これは格子の熱振動が温度上昇とともに活発になるため、1.2.2で述べた熱伝導率の格子振動の寄与である κ_{ph} が、キャリアの寄与である κ_{el} に比べて大きく減少することを示していると考えられる。

また、置換量が多いと、熱伝導率が低いこともわかる。これは、キャリア増加による κ_{el} の増加よりも、Ce

元素置換に起因する格子振動の散乱による κ_{ph} の低下が大きいからだと考えられる。以上のことからSCCOの熱伝導率は格子振動による影響が大きいものと考えられる。

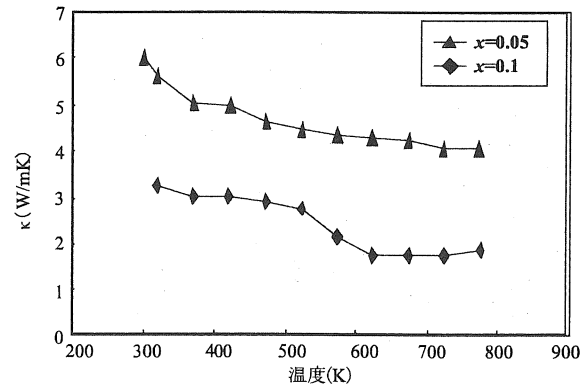
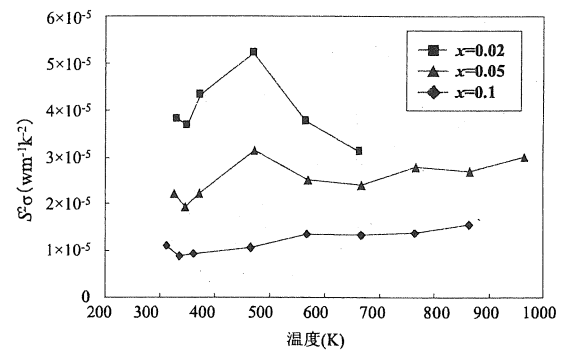


図6 熱伝導率の温度依存性(SCCO)

3.2.4 出力因子(SCCO)

図7にSCCOの出力因子の温度依存性を示す。ゼーベック係数、電気伝導率の測定結果より、出力因子は今回作製した試料の中では、 $x=0.02$ の特性が最も高いことがわかった。

図7 出力因子の温度依存性(SCCO)



3.3 LSCOの熱電特性

3.3.1 ゼーベック係数(LSCO)

LSCOのゼーベック係数の温度依存性を図8に示す。p型材料であるLSCOのゼーベック係数は正の値で示される。

測定結果から、どの置換量の試料も温度上昇に従い、ゼーベック係数の絶対値が減少していくことがわかる。これは、図4で示したn型材料と同じ傾向を示し、温度が上がるとキャリア濃度が増えることで、キャリアの拡散が弱くなっていき、試料が金属的な挙動になるからであると考えられる。また置換量が増加すると、ゼーベック係数の絶対値が減少することがわかる。これもn型材料と同様に、キャリア濃度が増えることで金属的な挙動を示すからであると考えられる。

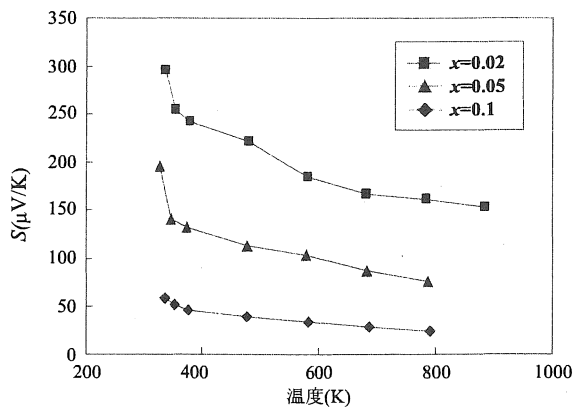


図8 ゼーベック係数の温度依存性(LSCO)

3.3.2 電気伝導率(LSCO)

図9にLSCOの電気伝導率の温度依存性を示す。測定結果より、どの置換量の試料も温度上昇とともに電気伝導率が減少していくことがわかる。したがってこれらの材料は、金属的挙動が強いことがわかる。つまり、温度が高くなるにつれ格子振動が大きくなり、キャリア移動度が低下したためであると考えられる。また、置換量が多い試料ほど、電気伝導がよいのは、キャリア濃度が高いからであると考えられる。この傾向についても、n型材料と同様に1.2.2の電気伝導率のキャリア濃度依存性と一致する。

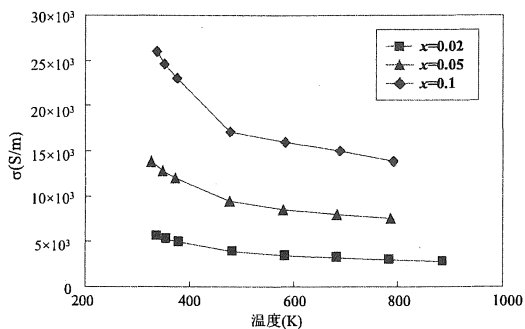


図9 電気伝導率の温度依存性(LSCO)

3.3.3 熱伝導率(LSCO)

図10にLSCOの熱伝導率の温度依存性を示す。測定結果より、両置換量とも、温度上昇とともに熱伝導率が減少していくことがわかる。これは、3.2.3で述べたn型材料と同様の理由によるものと考えられる。また、置換量が多い試料ほど熱伝導率は低い結果となったが、図6で示したn型材料ほど置換量による差異はない。このことにより、Sr元素置換によるLSCOの格子振動への影響が、Ce元素置換によるSCCOのそれに比べて小さいと推定される。

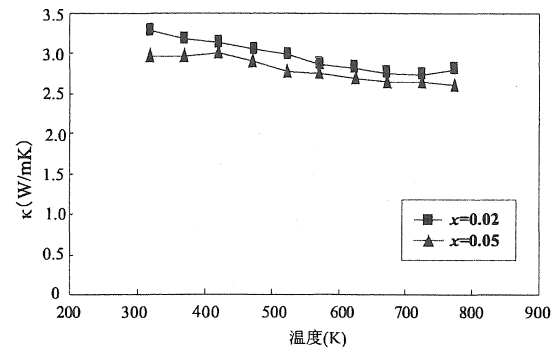


図10 熱伝導率の温度依存性(LSCO)

3.3.4 出力因子(LSCO)

図11にLSCOの出力因子の温度依存性を示す。どの置換量も温度が上昇すると出力因子は低下することが確認できる。この結果から、今回作製した試料の中ではLSCOの置換量 $x = 0.02$ の特性が最も高いことがわかった。

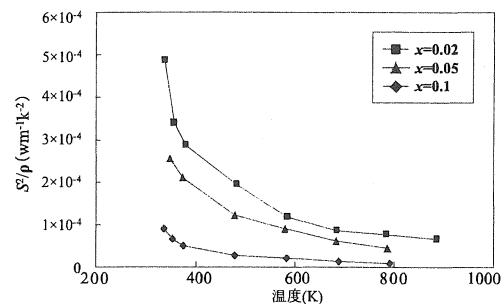


図11 出力因子の温度依存性(LSCO)

3.4 熱電特性のキャリア依存性

図12にSCCOとLSCOの熱電特性のキャリア濃度依存性を示す。ここで、各置換量 x に相当するキャリア濃度についてはSCCOとLSCOの薄膜のデータ¹⁰⁾を用いた。また置換量 $x = 0$ の出力因子は、SCCOのCeノンドープのデータ¹⁰⁾を用いた。

ゼーベック係数、電気伝導率の測定結果より、キャリア濃度との関係はSCCOもLSCOも半導体理論と同じ傾向を示した。ここで、SCCOの出力因子がキャリア濃度 10^{25} m^{-3} でピークをもたないのは、金属的挙動の影響によるものと考えられる。電気伝導率の温度依存性の結果からLSCOはSCCOよりも金属的挙動が強いと考えられるので、出力因子はSCCOと同様にキャリア濃度 10^{25} m^{-3} でピークをもたないと考えられる。またSCCOについてはCe置換量 $x = 0.02 \sim 0.05$ 程度で出力因子がピークをもつと予想される。

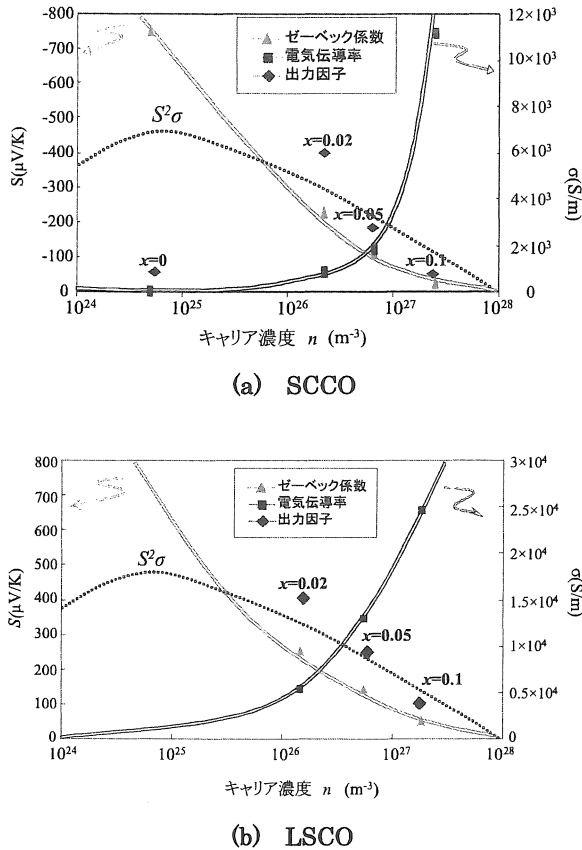


図12 熱電特性のキャリア濃度依存性

3.5 SCCOとLSCOの無次元性能指数

図13にZTの温度依存性を示す。p型材料であるLSCOの方が、n型材料であるSCCOよりも良好な結果となったが、実用化の目安であるZT=1には程遠い。今後、両材料とも作製プロセスなどの検討が必要と考えられる。特にSCCOは同じn型であるNd_{2-x}Ce_xCuO₄^[9]と比べても低い結果となった。またレーザーアブレーション法によるSCCO薄膜がZT=0.1という報告^[10]から、本研究で作製した焼結体より薄膜の方がはるかに高い値を示す。これは、薄膜が焼結体に比べて結晶配向性が良好なため、電気伝導率が2ケタ高い値を示すことが大きな要因である。さらに熱伝導率についても薄膜は、焼結体の約1/2の値である。これは焼結体の密度が90%以上であるのに対し、薄膜のそれが50%程度

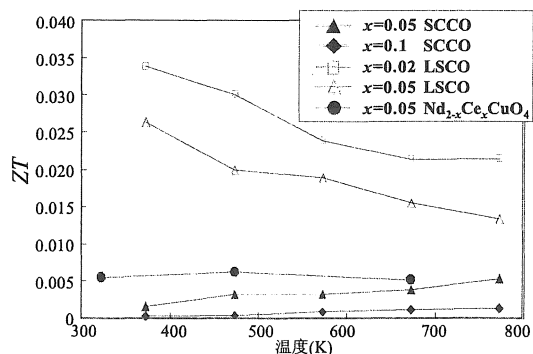


図13 無次元性能指数の温度依存性

であることに起因すると考えられる。以上のことから、今後焼結体において、結晶配向性および空孔率を考慮することが重要であると考えられる。

4. まとめ

本研究では、Sm_{2-x}Ce_xCuO₄とLa_{2-x}Sr_xCuO₄の焼結体の熱電特性評価を行い、以下の知見を得た。

- (1) 作製では、両材料とも、本焼回数が増すごとに高温焼結させることで、緻密となり密度が向上することが確認できた。
- (2) ゼーベック係数については、両材料とも、温度上昇に従い、また置換量が増加するとともにゼーベック係数の絶対値が減少することがわかった。
- (3) 電気伝導率については、SCCOでは、高温になるほど増加し、LSCOでは、高温になるほど減少することがわかった。また、両材料とも置換量が多いほど、電気伝導率が増加することがわかった。
- (4) 熱伝導率については、両材料とも高温になるほど減少し、また、両材料とも置換量が多いほど、熱伝導率が減少することがわかった。
- (5) SCCOの出力因子は、Ce置換量x = 0.02~0.05程度でピークをもつことがわかった。
- (6) 両材料とも、ゼーベック係数、電気伝導率のキャリア濃度依存性については、半導体理論と一致することがわかった。
- (7) ZTは、LSCOの方がSCCOより高い値を示すことがわかった。

参考文献

- [1] H. J. Goldsmid, J. Elec., 1, No.2, 218,1955.
- [2] R. S. Ainsworth and W. W. Scanlon, Phys. Rev., 111, 1029-1032, 1958.
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, Phys. Rev.B, 56, R12685-R12687, 1997.
- [4] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S Sodeoka, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 39, L1127-L1129, 2000.
- [5] 坂田亮 編「熱電変換工学-基礎と応用-」リアライズ社, 2002.
- [6] 上村欣一, 西田勲夫「熱電半導体とその応用」日刊工業新聞社, 1988.
- [7] W. J. Parker et al., J. Appl. Phys., 32, 1679-1684, 1961.
- [8] 吉川智貴, 名古屋大学修士論文, 2005.
- [9] M. Yasukawa and N. Murayama, J. Materials Science, 32, 6489-6494, 1997.