

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 4日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360337

研究課題名（和文） 低次元金属伝導層を有する自然超格子材料の熱電特性

研究課題名（英文） Thermoelectric properties of natural superlattice crystals with low dimensional electric conduction layers

研究代表者

田中 克志（TANAKA KATSUSHI）

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30236575

研究成果の概要（和文）：本研究では、シア構造を持つ欠陥の導入によって電気伝導を示すようになることが報告されている酸化物半導体（具体的には酸素欠損型 TiO₂）について、電気伝導特性、熱伝導性の詳細を調べることで導電性の面欠陥を持つ材料を熱電材料として利用する可能性を明らかにした。

酸素欠損型 TiO₂ において ZT の最高値として 0.12 を得ることができた。これは通常の方法で焼結した酸化物としては非常に高い性能である。この高い ZT 値はシア構造部で熱フォノンが強く散乱されていることによっていることが明らかとなり、熱フォノンの散乱源を熱処理という簡便な方法で大量に導入することが可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）：In this study, we demonstrate the efficiency as thermoelectric materials of off-stoichiometric oxide semiconductor in terms of electric and thermal conductivity. We succeed to obtain the value of dimensionless figure of merit to be 0.3 in off-stoichiometric titanium oxide, that is quite large for ubiquitous oxides. The large value is due to a strong phonon scattering at crystallographic shear structure which is largely introduced by a thermal treatment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：不定比化合物，マグネリ相，シア構造，低次元電導体，熱電材料

1. 研究開始当初の背景

熱電材料は可動部を用いることなく熱エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換することができる材料である。そのため、従来から宇宙探査機などの省スペース、高信頼性を必要とする部分で用いられてきた。さらに低品位（低温）の熱源からも発電が可能であることから、これまで捨てられていた熱エネルギー、例えば太陽熱、ゴミの焼却熱や自

動車エンジンの廃熱など、を電気エネルギーとして回収することが検討されている。熱電材料の研究において最も効果的な方法は、温度勾配に伴う発電電圧を決定するゼーベック係数を大きくすること、および電気伝導率を低下させることなく熱伝導率を低下させる材料設計を行うことである。しかしながらこれらの物性値の間には互いに相関関係があることから全てにおいて優れた材料は見

出すことが困難とされている。

最近、高いゼーベック係数を得る方法の1つとして低次元の電気伝導状態を用いる方法が示されている。例えば Na_2CoO_4 は結晶的に絶縁層と電導層が積層された構造(層状酸化物)となっており、その2次元性によって高い電気伝導と $100 \mu\text{V/K}$ を超えるようなゼーベック係数が両立しているとされている。この材料では無次元性能指数 $\text{ZT} \sim 0.6(1000^\circ\text{C})$ であるが、同様な2次元電気伝導体を人工超格子によって作製することで、実用レベルといわれる $\text{ZT}=1.0$ を超える材料が創製されている。しかし、結晶構造として絶縁層と電導層が積層された構造となる物質は限られており、新たな材料開発には人工超格子の手法を採用せざるを得ない。一方、実用的な観点からはバルク材が必要不可欠であり人工超格子を作製することは量的にもコスト的にも問題が多い。

2. 研究の目的

低次元の電気伝導は全てのシアー構造を有する酸化物において実現されるわけではなく、シアー構造部、母相部の両者が一定の条件(バンドギャップ、伝導電子密度、欠陥密度)を満たすことが必要であると予想される。しかしながら、シアー構造を持つ欠陥部の電子的な構造が報告された例は無く、その条件を満たす物質がどのようなものであるかを具体的に示すことは難しい。さらに、シアー構造を持つ欠陥の生成によって電気伝導を示すものと示さないものの違いも明らかになっていない。

本研究ではシアー構造を持つ欠陥を有する導電性酸化物について、その電気伝導度とシアー構造の導入量との関係を明らかにする。また、添加元素を加えることでバンドギャップに空間的変調に加えた系について熱電特性を調べ、その特性の変化とシアー構造との関連を明らかにする。さらに添加元素を選択することで熱伝導特性と電気伝導特性を独立に制御する可能性を探る。

3. 研究の方法

シアー構造を持つ欠陥を有する導電性酸化物について、その電気伝導度とシアー構造の導入量との関係、およびその電気伝導が2次元的であるのか3次元のバルク伝導であるのかを明らかにする。また、添加元素を加えることでバンドギャップに空間的変調に加えた系を作製し、低次元電気伝導性を付与することを試みる。低次元電気伝導性が示された系について熱電特性を調べ、その特性の変化と低次元電気伝導特性との関連を明らかにする。さらに添加元素を選択することで熱伝導特性と電気伝導特性を独立に制御する可能性を探る。初年度はできるだけ単純なモ

デルが適用できるように主として酸素欠損型ルチル (TiO_{2-x}) について研究し、次年度以降はより実用的と考えられる元素置換をおこなった系について研究する。

4. 研究成果

熱処理時の酸素分圧を制御することで還元量を変化させ、結晶学的シアー面の間隔を変化させた酸素欠損型ルチル (TiO_{2-x}) を作製した。それらの試料についてX線回折測定を行いシアー面間隔を決定した。X線回折プロファイルを図1に示す。

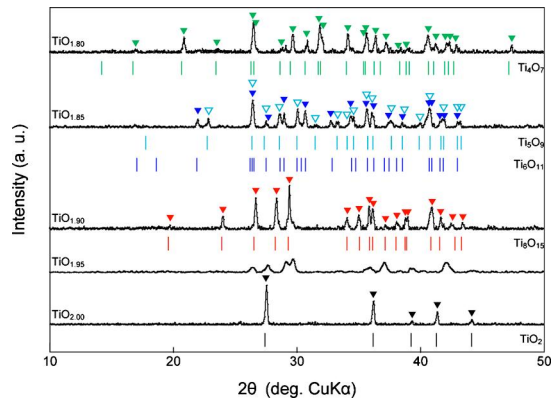


図1 作製した試料のX線回折プロファイル

それぞれの試料を大きさ $5 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ 程度のブロックに切断し、電気抵抗率およびゼーベック係数といった電気的な特性の測定を行った。それらの温度変化の測定結果を図2に示す。

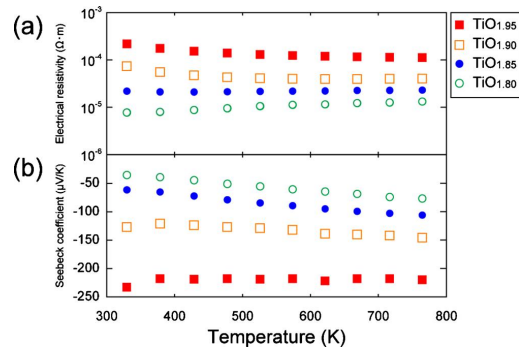


図2 TiO_{2-x} のゼーベック係数の温度変化

図2に示されるように還元量の増大に伴い、電気伝導キャリアが増加し、電気抵抗は小さくなり熱電特性が向上する方向へ変化したが、同時にゼーベック係数の絶対値も小さくなり、両者のバランスで評価される熱電特性の電気的な特性では大きな向上は見ることができない。

一方、熱電特性を大きく左右する熱伝導特性を、室温においては定常法で、高温ではレーザーフラッシュ法を用いて測定した。結晶の熱伝導率から電気伝導キャリアの熱伝導

率を差し引いた格子熱伝導率も評価した。それらの結果を図3に示す。

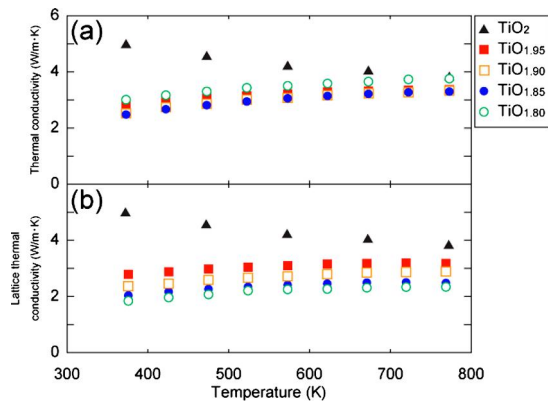


図3 熱伝導率と格子熱伝導率

図3に示されるように還元量が大きくなり結晶学的なシア構造が多く導入されるにつれて格子熱伝導率は大きく低下し無還元材の半分程度と小さくなることが明らかとなった。この格子熱伝導率の低下には、結晶学的シア面の導入が大きな寄与をしていると考えられるため、格子熱伝導率と結晶学的なシア面間隔の関係を明らかにした。その結果を図4に示す。

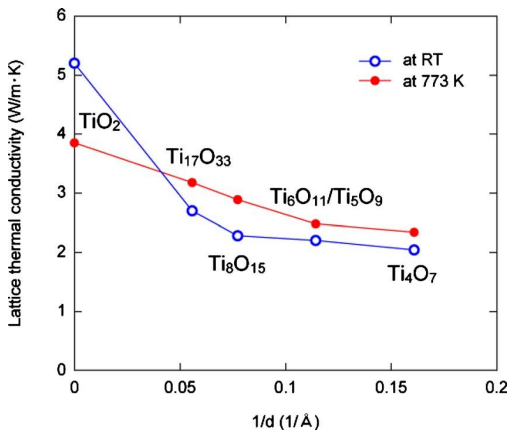


図4 格子熱伝導率とシア面間隔の関係

このように、結晶学的シア面が結晶中に導入されることによって格子熱伝導率が大きく低下することが確認された。これは結晶学的シア面によって熱伝導フォノンが大きく散乱されることを示しており、本研究の目的の一つである「自然超格子の生成によって格子熱伝導率を低下させる」ことが実際に起きていることが明らかとなった。

これらの特性を総合して得られる熱電特性のパワーファクターと性能因子は図3のようになった。

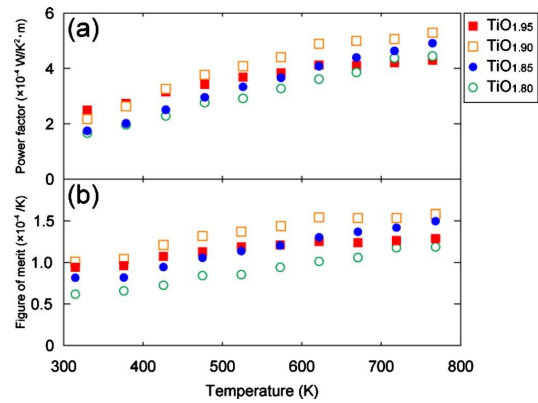


図3 パワーファクターと性能因子

性能因子を絶対温度で無次元化すると、最大で約 0.12 となった。この値は現在実用化されている熱電材料と比較して、特段大きな値ではないが、自然に生成する酸化物における熱電性能としては非常に優れた値である。このように天然に存在する面状の結晶欠陥を導入することによって、熱伝導率を制御し、熱電特性を大きく向上できる可能性を示すことができた。

また、Ga2O3 の導入によって電気抵抗を大きく変化させることなく結晶学的シア量を増大させることができることも確認された。このように電気的特性と熱的特性を独立性高く制御できることは今後の熱電材料の研究に大きく寄与するものと考えられる。

結晶学的シア構造による熱伝導率の低下については、本研究終了後、熱伝導の理論計算を行っている研究者に注目され、現在、その理論的な背景などについて研究が進められている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- ① S. Harada, H. Hoshikawaa, K. Kuwabaraa, K. Tanaka, E. Okunishi and H. Inui, Crystal structure refinement of ReSi1.75 with an ordered arrangement of silicon vacancies, Phil. Mag., 査読有, Vol. 91, No. 23, (2011), 3108–3127.
- ② S. Harada, K. Tanaka and H. Inui, Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magnéli phases, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 108, No. 8, (2010), 083703.

〔学会発表〕(計 2件)

- ①原田俊太, 田中克志, 乾晴行; シアー構造を有する Magneli 相化合物の構造変化と熱電特性; 2010 年日本金属学会春期大会.
- ②原田俊太, 田中克志, 乾晴行; 第三元素を添加したマグネリ相酸化チタンの熱電特性; 2010 年日本金属学会秋期大会.

〔その他〕

ホームページ等

<http://mm4.scitec.kobe-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 克志 (TANAKA KATSUSHI)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30236575