

機関番号：52201

研究種目：基板研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560310

研究課題名（和文）熱電効果スペクトロスコピーを用いたパーコレーション系熱電材料の探求

研究課題名（英文）Research of percolative thermoelectric materials by means of Thermoelectric-effect spectroscopy

研究代表者

森 夏樹 (MORI NATSUKI)

小山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：60149911

研究成果の概要（和文）：

新熱電材料の開発研究として、セラミクス系の特徴である「パーコレーション（浸透）現象：PC」に着目し、熱電特性 $S(T)$ を解析する簡便で有効な手法を導いた。実験的には、稀土類元素系の $S(T)$ データをその手法より解析し、独自の PC 指標 Γ を算出した結果、従来の評価法である電力因子と類似性があり、熱電材料の探索に有効であることを見出した。理論的には、2バンド半導体のモデル化により熱電性能の改善を提案した。

研究成果の概要（英文）：

As a study of developing new thermoelectric materials, we have derived a simple but effective method for analyzing thermoelectric properties $S(T)$ by shedding a light on the percolation (PC) phenomenon in ceramic systems. Experimentally, $S(T)$ data in rare-earth element systems are analyzed in terms of our method and estimated a PC index Γ defined originally, revealing that the behavior of Γ is similar to that of the power factor P being used conventionally, which indicates that our method is effective for exploring new thermoelectric materials. Theoretically, we have proposed that the thermoelectric performance could be improved by modeling a two-band semiconductor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：電子物性工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：熱電効果、パーコレーション現象、強相関エレクトロニクス、電子・電気材料、環境技術

1. 研究開始当初の背景

(1) 「環境エレクトロニクス」の必要性

クリーンなエネルギーの生成・変換に関する新技術に対して、電子立国である日本では、得意な分野であるエレクトロニクスを積極的に活用したエネルギーの生成・変換技術を確立することが重要である。その中で、注目を浴びつつある技術に半導体の熱電効果を利用したエネルギー生成変換デバイスがあ

るが、従来の材料は変換効率が低い上、毒性が強く環境汚染が懸念されている。そこで、変換効率が高く毒性が少ない熱電材料の開発は、地球に優しい「環境調和型エレクトロニクス」として我が国の重要な課題となりつつある。

(2) 熱電材料開発へのアプローチ

現在、高性能な熱電材料の開発研究は大きく2つに分類される。①新規熱電材料の探索、

②人工構造型物質系の創製。前者は、スクワテルナイト化合物等、従来のビスマス・テルルを中心とした材料に捉われずに幅広い量子物性的概念に基づくアプローチで、後者は、量子井戸型構造を持つ系等、ミクロな加工技術を応用したアプローチである。しかしながら、これら2つの方法に基づく研究において、未だ十分成果は挙がっていないのが現状である。また、どちらの研究手法にしても、単結晶等の良質な試料の作製やミクロな構造制御のための装置と費用の面で実用的でなく、実験的にも理論的にもより簡便な方法による熱電材料の開発研究が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、半導体の熱電効果を用いた電子デバイス材料に対して、環境調和型で変換効率にも優れた新しい熱電材料を探求する有力な方法として、「パーコレーション現象」を利用する手法を提案する。具体的方法では、金属・半導体混晶系(バルクと薄膜)として高温超伝導セラミックスの関連物質(稀土類系銅酸化物: 123系、214系、1212系等)を基盤材料に選択し、元素置換・添加した試料についてドーパ量により熱電特性がどのように変化するかを検討する。更に、稀土類酸化物に限らず、薄膜作製が容易なインジウム酸化物系についてもパーコレーション現象と言う視点から同様な効果を検討する。

本研究の目的は次のようである。パーコレーション現象を示す様々な金属酸化物系における熱電特性の最適化する手法として、系の熱電特性を理論解析することにより、その系に対する物性科学的視点から、熱電材料としての評価を行う(この手法を「熱電効果スペクトロスコピー」と命名する)。

3. 研究の方法

(1) 理論的方法

① ゼーベック係数を表す式

一般に、金属と半導体における電気伝導率 σ とゼーベック係数 S は次式により表される。

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (1)$$

$$S = (-1/eT) (K_1/K_0) \quad (2)$$

ここで輸送関数 K_n は次式で定義される。

$$K_n = \int (-\partial f / \partial E) (E - E_F)^n \tau(E) v_x^2 dE \quad (3)$$

上の式で、 $f(E)$ はフェルミ分布関数、 τ は緩和時間、 v_x は電子速度の輸送方向成分、 E_F はフェルミ準位である。金属の場合は、

$$K_1(E_F) = \frac{1}{3} (\pi/k_B T)^2 \partial K_0(E) / \partial E \Big|_{E=E_F} \quad (4)$$

が成り立つので、 $S(T)$ は、次のようになる。

$$S(T) = -(\pi^2 k_B / e) \cdot (k_B T / E_F) \quad (5)$$

一方 n 型半導体では、 $\tau(E) \propto (E - E_C)^{-\lambda}$ を仮定(音響フォノン散乱では、 $\lambda=1/2$)して

$$\frac{K_1}{K_0} = k_B T \frac{\Gamma(7/2 - \lambda)}{\Gamma(5/2 - \lambda)} - (E_C - E_F) \quad (6)$$

となる。ここで、 $\Gamma(z)$ はガンマ関数、 E_C は伝導帯の底のエネルギーである。ガンマ関数の漸化式を用いると、半導体では、次のように表される。

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} - \lambda \right) - \frac{E_C - E_F}{T} \quad (7)$$

今、金属・半導体の混晶系では、両方の寄与の和で表されるとして、次のように仮定する。

$$S(T) = AT + (B/T) + C \quad (8)$$

実際、擬ギャップ Δ_g を示す物質に対し式(3)で、 $E \rightarrow \sqrt{E^2 + \Delta_g^2}$ と置き、 $E \gg \Delta_g$ を仮定すれば、

$$S(T) = -\pi^2 k_B^2 T / e E_F - (\Delta_g^2 / 2 E_F e T) \quad (9)$$

が得られる。

② ジョンカープロット

式(7)を非縮退系 n 形半導体における有効状態密度 N_{eff} を用いて書き直すと、 S は次式で表される。

$$S = -a \{ \ln(N_{eff}/n) + A \} \quad (10)$$

ここで、 A は定数で、

$$a = (k/e) \approx 86.2 \mu V K^{-1} \quad (11)$$

更に、電気伝導率 σ と移動度 μ の関係 $\sigma = ne\mu$ (12)

を用いると、 S は次式のような簡単な式により与えられる。

$$S = -a \ln(\sigma) + b \quad (13)$$

ただし、

$$b = a \{ \ln(\mu e N_{eff}) + A \} \quad (14)$$

で表される。

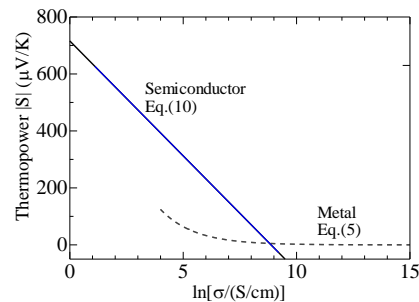


図1. 金属-半導体パーコレーション系のジョンカープロットの理論結果

式(13)から、 S を $\ln(\sigma)$ の関数としてプロットすると、傾き a の直線で表されることが分かる。この表示法は「ジョンカープロット」と呼ばれ、一例を図1に示す。実線は、半導体に対する式(10)を表したものである。

一方、金属では自由電子モデルを仮定して、

$$E_F = (\hbar^2/2m^*) \cdot (2\pi^2 n)^{2/3} \quad (15)$$

と表し、更に式(5)を用いて S を $\ln(\sigma)$ の関数として求めたものを、図2において破線で示した。数値については、 m^* を自由電子の質量、 $\mu=10^{-4}$ (1/T)、 $A=2$ を仮定した。

(2) 実験的方法

① 試料作製

研究対象として、次の2種の試料を作製し熱電特性の評価を行った。

(a) バルク 123 系試料として、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系 (Pr-Y)、銀を添加した $\text{Ag-PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系 (Pr-Ag)。214 系試料として、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4.6}$ (NCCO) 系。

$\text{Pr}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2}\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7.8}$ 系 (Pr-1212) と $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 系 (Ru-1212) の2つの1212系。これらのバルク系試料は固相反応法により作製した焼結体 (寸法: $6 \times 2 \times 26 \text{mm}^3$) である。

(b) 薄膜系試料として、反応性 RF スパッタリング法を用いて作製した Sn をドープした In_2O_3 (ITO) 薄膜。DC スパッタリング法により作製した Ce をドープした In_2O_3 (ICO) 薄膜。

② 熱電特性の計測方法

各試料に対して、電気伝導率 σ と熱電能 S (ゼーベック係数) を測定した。電気抵抗率 $\rho=1/\sigma$ は直流四端子法により室温で測定した。一方、 S は、試料の両端に微小温度差 ΔT を与えたときに生じる電位差 ΔV を計測する

「微分法」 $S=\Delta V/\Delta T$ により求めた。測定温度範囲は、室温から液体窒素温度までとした。次に、測定した σ との値を用いて、熱電材料の性能の良否を決定する電力因子 (パワーファクター) P は、

$$P = S^2 \cdot \sigma = S^2/\rho \quad (16)$$

により算出した。

4. 研究成果

(1) セラミクス系のジョンカーブプロット

典型的なパーコレーション系として知られている Pr-Ag 混晶系に対する σ と S の関係 (ジョンカーブプロット) を図2に示す。

図1に示した、パーコレーション系における理論的予測である「折れ曲がり現象」が観測されている。また、Pr-Y 系においても Pr-Ag 系と同様な傾向を示すことから前者もパーコレーション系としての特性を有することが分かる。

次に、反応性スパッタリング法により作製した ITO 薄膜の σ と S の関係を図3に示してある。試料特性は、成膜時の酸素分圧を変化させて制御している。この図から分かるように、ITO 系においても酸素含有量の変化に対して、パーコレーション系と同様な性質を示している。ITO がその様な性質を有することは推測されていたが、具体的な実験によ

り確認されたことは本研究が初めてである。

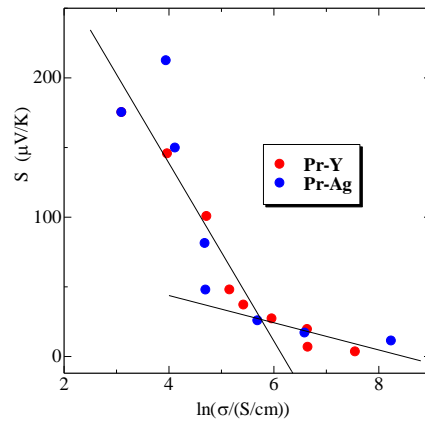


図2. Pr-Ag と Pr-Y 系におけるジョンカーブプロット

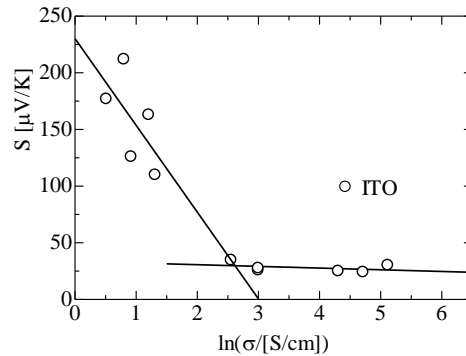


図3. ITO 薄膜系のジョンカーブプロット

最後に、稀土類金属元素不純物を含んだ ICO 薄膜系に対する σ と S の関係を図4に示す。この場合は、パーコレーション系に特有な「折れ曲がり現象」は観測されていないが、その理由としては、系の σ が十分大きな値を有する試料が得られず、金属的特性を示す領域に到達していないことによると考えられる。

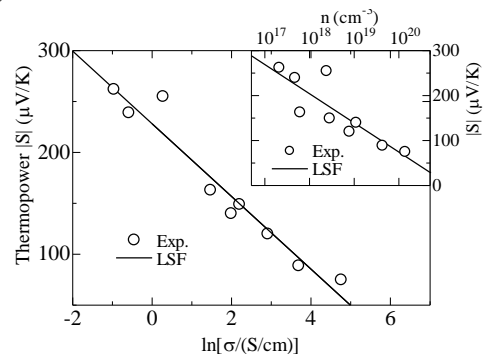


図4. ICO 薄膜系のジョンカーブプロット
挿入図は、キャリア密度 n と熱電能 S の関係

挿入図に示す S とキャリア密度 n との関係も直線的な変化となり、両方の結果とも、半導体に対する理論式(10)および(13)により定

性的に説明出来る。ただし、傾き a の値は、最小二乗法により式(10)と(13)に対し、それぞれ、228および282 $\mu\text{V/K}$ で、理論値(式(11))と異なっている。

(2) 熱電能の温度依存性 $S(T)$ の解析

「スペクトロスコピー」としての熱電効果を確認するために、各系における特性を理論的に解析する。高温超伝導体の解析に用いられている「狭い伝導帯(NCB)モデル」は次式で表される。

$$S(T) = -A \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{W_\sigma^*}{\sinh W_\sigma^*} [\exp(-\mu^*) + \cosh W_\sigma^* - \frac{1}{W_\sigma^*} (\cosh \mu^* + \cosh W_\sigma^*)] \times \ln \frac{\exp(\mu^*) + \exp(W_\sigma^*)}{\exp(\mu^*) + \exp(-W_\sigma^*)} - \mu^* \right\} \quad (17)$$

ここで、 A は定数、 μ^* は化学ポテンシャル μ を用いて

$$\mu^* = \frac{\mu}{k_B T} = \ln \frac{\sinh(FW_D^*)}{\sinh[(1-F)W_D^*]} \quad (18)$$

で与えられる。更に、 $W_D^* = W_D / 2k_B T$ および、 $W_\sigma^* = W_\sigma / 2k_B T$ で、 F, W_D, W_σ は全て自由パラメータとする。

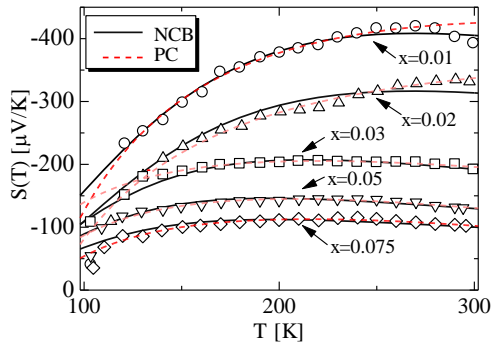


図5. NCCO系における $S(T)$ 特性解析

図5には、NCCOバルク系における $S(T)$ を NCBモデルで解析した結果を示してある。実線で示したように、実験データはこのモデルによりよく説明出来ることが分かる。この $S(T)$ 解析から求めたパラメータの値を検討すると、Ce密度の変化によりバンドの充満度とバンド幅が変化するという事実が $S(T)$ 特性により解明できることが分かった。

一方、本研究で提案する式(8)のパーコレーション(PC)モデルで解析した結果は朱色の破線で示し、やはり良い一致が得られる。後者の解析では、定数 A, B, C は最小二乗法により決定された。この内、定数 A と B は、それぞれ、金属相と半導体相における S の寄与を表すことを考慮して、「パーコレーション指標 Γ 」なる物理量を次なる式で定義する。

$$\Gamma = \left| B / (AT^2) \right| \quad (19)$$

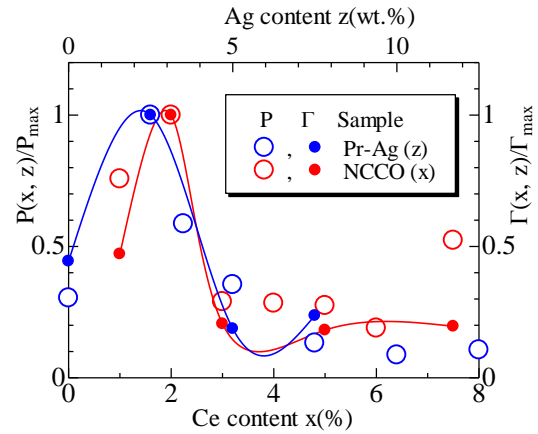


図6. 電力因子 P とパーコレーション指標 Γ

熱電材料の性能指数を表す量として、式(16)に示す電力因子 P がある。図6には、 P と Γ の値を Ce 含有量 x の関数として描いた。これらの変化 $P(x)$ と $\Gamma(x)$ の様子は、おおよそ類似していることは注目し得る。特に、両方の物理量が最大値を示す x の値は一致している。比較のために、典型的パーコレーション現象を示す Pr-Ag 系に対する $P(z)$ と $\Gamma(z)$ (ここで、 z は Ag の重量%である) の振る舞いを図6に示してある。この場合も両者の添加量依存性は同様の特性を保っているのが分かる。

以上のことから、 Γ は熱電材料の性能を査定する目安となることが示された。

次に薄膜系の $S(T)$ の解析結果を議論する。図7は ICO 薄膜系に対する実験結果を示したものであり、比較のために ITO 薄膜のデータも表示した。ITO が直線的 (金属的) な $S(T)$ を示すのに対し、ICO では Ce 含有量が大きくなるにつれて $S(T)$ は、直線からのずれが観測され、図の実線描いた式(8)による PCモデル) で説明出来ることが分かる。

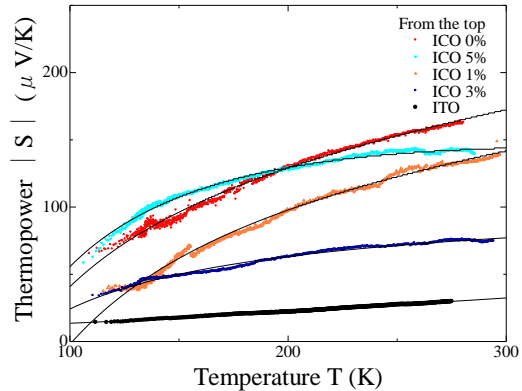


図7. ICO系における $S(T)$ 特性解析

図7の解析結果に基づき、物理量 P と Γ の

値をCe含有量xの関数として図8に描いた。この結果から分かるように、バルク系の試料と同様に、PとΓの不純物添加量依存性には類似性がみとめられる。このことから、両者の相関性は、セラミクス系熱電材料の特徴的な性質であると考えられる。

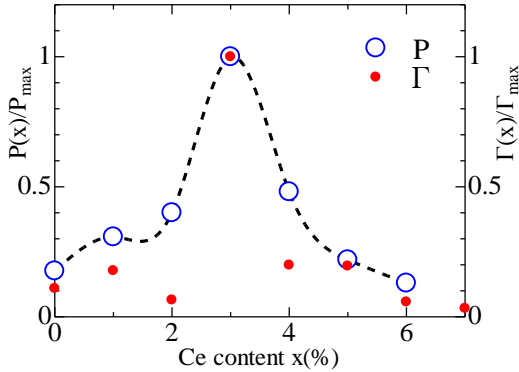


図8. P(x)とΓ(x)の類似性 (ICO 薄膜)

(3) 新しいセラミクス系熱電材料の開発

ここでは、多元素系セラミクス系熱電材料として高温超伝導体の派生物質 (バルク系) についての特性を評価する。

①Pr_{(1+x)/2}Cu_{(1-x)/2}Sr₂(Y_{1-x},Ca_x)Cu₂O_{7-δ}系 (Pr-1212) の熱電特性

この系に対するS(T)の実験データをNCBモデルで解析した結果を図9に示した。同図から分かるように、不純物(Y)の含有量xが多い試料に対しては、実験と理論との間に比較的良い一致が見えるが、逆にxが少ない場合については、低温側で一致しない。これは、NCBモデルがドーパ量の少ない半導体に対して特に低温で適用できないためであると考えられる。

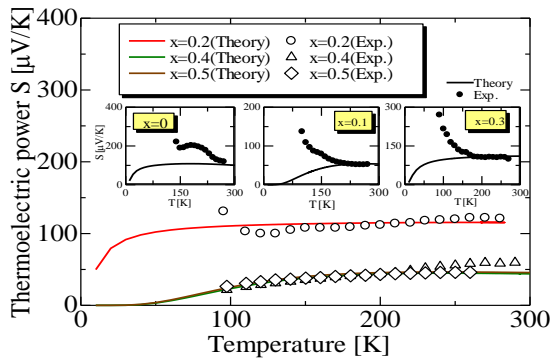


図9. Pr-1212系におけるS(T)解析結果

図10には、Pr-1212系におけるPをxの関数として示してある。Pの値はx=0.3~0.4付近ピークを持つ。Pの値自体は、他のセラミクス系と同じ程度の大きさではあるが、注目すべき点は、挿入図に示したように、xの増加と共に抵抗率ρは減少していくにも拘わらずSは増加していくことである。その結果、中間ドーパ量でPのピーク値が

現れることになる。この特性は、通常のセラミクス系では見られない特殊な性質で、より高い性能指数が得られる可能性を示唆している。

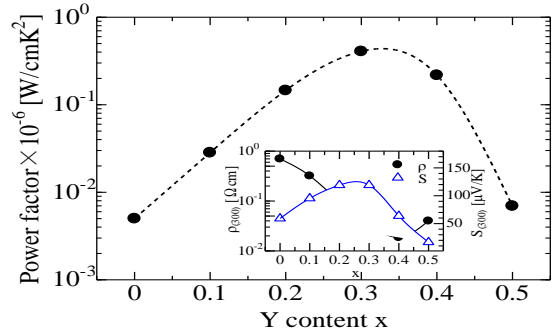


図10. Pr-1212系のP, S, ρのx依存性

②RuSr₂GdCu₂O₈ (Ru-1212)系

試料①に対する上記の結果を踏まえて、不純物を含まないRu-1212系の熱電能を計測したところ、ノンドーパ(x=0)Pr-1212系より2桁程度高い値を得た。また、アルゴンガス中で熱処理することにより、特性が更に数倍改善できることが判明し、不純物添加により、優れた熱電効果を有する基盤材料として有望であると推測される。

(4) 熱電材料設計のための理論モデル

最後に、新しい熱電材料を作製するために指針となる理論的モデルを提案する。稀土類系物質の特性評価に用いられるモデルとして、2バンド理論があるが、そのモデルでは、片方のバンドは局在状態であることを前提とし、結果的に優れた熱電特性を得られていない。そこで本研究では、2つのバンドのそれぞれに伝導電子が存在する場合の熱電能について理論を構築し、その結果を評価する。

理論式を導く方針として、通常の1バンドに対する輸送関数K_nを2バンドを有する金属および半導体へと拡張する。まず、2バンド金属の場合、1バンドの式(5)に対応する2バンドモデルでは、次式が導かれる。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{e E_F} \cdot \frac{\{ (a_1/a_2)^{3/2} + [(E_F - E_0)/E_F]^2 \}}{\{ (a_1/a_2)^{3/2} + [(E_F - E_0)/E_F]^3 \}} \quad (20)$$

ここで、a₁, a₂はバンド指標1,2にある電子有効質量係数で、m₁^{*} = a₁m, m₂^{*} = a₂mのように定義される定数である。また、E₀は、バンド1,2の伝導帯の底のエネルギー差である。

一方、2バンド半導体の場合は1バンドの場合の式(7)に対応する式は次のように導かれる。

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{2(a_1/a_2)^{1/2} + |2 - (E_0/k_B T)|}{(a_1/a_2)^{1/2} + \exp(E_0/k_B T)} - \frac{E_C - E_F}{eT} \quad (21)$$

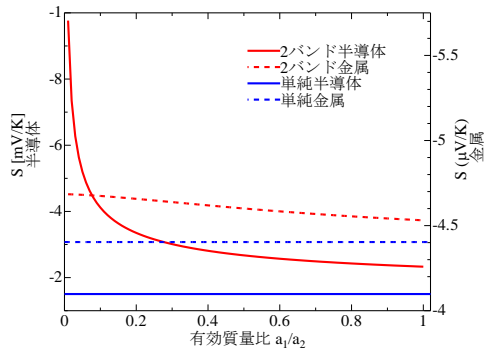


図 11. 有効質量比変化による熱電能

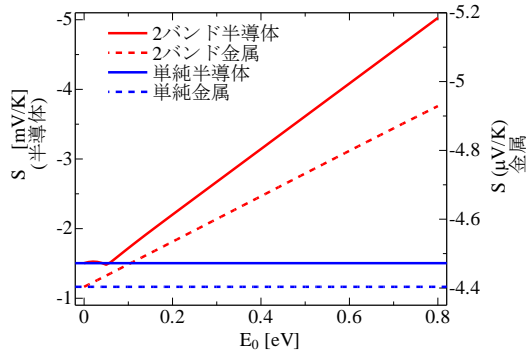


図 12. E_0 の変化による熱電能

得られた式を元に数値計算した結果を図 11 と図 12 に示した。図 11 では $E_0=0.3[\text{eV}]$ 、半導体で $E_F=1.2[\text{eV}]$ 、 $E_C=1.6[\text{eV}]$ 、金属で $E_F=5[\text{eV}]$ として a_1/a_2 を変化させたときの S の値 (室温) の変化を示してある。この結果から a_1/a_2 が小さいほど S が大きくなることが分かる。

また、図 12 は $a_1/a_2=0.5$ と固定し、図 11 と同様な E_F 、 E_C の値に対して E_0 を変化させたときの S の値を示す。 E_0 が大きくなる程、 S が大きくなることが分かる。従って、1 バンドの場合と比較して、有効質量の比が大きく、バンド間のエネルギー差が大きいほど高い熱電能を示すことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件 : 全て査読有り)

① N. Mori, M. Yoshida, S. Katoda, T. Ishibashi, Y. Takano: “Applied physical characterization of rare-earth based 123 superconductors by means of paraconductivity study”, Physica C (2011) to be published.

② R. Minowa, Y. Yamada, N. Mori:

“Characterization of polycrystalline $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_{7-d}$ super-conductors in the fluctuation regime”, Physica C 468 (2008) pp.1225–1227.

〔国際会議発表〕 (計 2 件 : 全て査読有り)

① D. Tsukada, I. Maezawa, K. Idebuchi, F. Kano and N. Mori: “Opto-electronic and thermoelectric properties of In_2O_3 films doped with rare-earth metal element Ce”, Proceedings of 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-6) (2009) pp. 300-303.

② R. Tateno, K. Nansai, T. Satou, M. Senda, N. Mori: Physical characterization of Sn-doped In_2O_3 films in superconducting fluctuation regime”, Proceedings of 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-6) (2009) pp. 300-303.

〔学会発表〕 (計 16 件)

① 出淵耕史、館野遼介、森夏樹: 「スピントート法により作製した酸化物薄膜の透明・導電・熱電特性評価」 第 7 回薄膜デバイス研究会アブストラクト集 pp. 59-61 (2010 年 11 月 5 日 なら 100 年会館、奈良市)。

② 上杉雄介、上野純一、森夏樹: 「稀土類系セラミクス物質の熱電特性に関する考察」平成 21 年度電気学会東京支部栃木支所研究発表会予稿集 pp. 11-13 (2010 年 2 月 26 日、宇都宮大学工学部、宇都宮市)。

③ 上野純一、板垣亮平、出淵耕史、森夏樹: 「透明導電性薄膜に対するパーコレーション系熱電材料としての評価(熱電効果スペクトロスコープの提案)」 第 7 回薄膜材料デバイス研究会アブストラクト集 pp. 230-233 (2009 年 11 月 2 日 龍谷大学大宮学舎、京都市)。

④ 出淵耕史、前澤格、鹿野文久、千田正勝、森夏樹: 「インジウム-スズ酸化物系透明導電性薄膜の熱電特性」 第 56 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 p.615 (2009 春 筑波大学、つくば市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 夏樹 (MORI NATSUKI)

小山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号 : 6 0 1 4 9 9 1 1