

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390103

研究課題名(和文) 高効率エネルギー変換用熱電酸化物のナノ構造薄膜

研究課題名(英文) Nanostructured thermoelectric oxide thin films for highly efficient energy conversion

研究代表者

Mele Paolo (Mele, Paolo)

室蘭工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70608504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物薄膜の熱電材料(TE)効率を調査したところ、非常に有望な結果が得られた。例えば、PLD法により加工されるn型Al-ドーピングZnO(AZO)薄膜は、300Kにおいて $k=4.89\text{W/m}\times\text{K}$ (バルクAZOの1/7、600Kにおいて $ZT=0.045$ (バルクAZOに対して3倍大きい)であった。それから、Al₂O₃、STO結晶基板及びシリカガラスの上にPLDを用いて熱電薄膜モジュールを作製した。熱電薄膜モジュールはn型(AZO)の5脚及びp型(Ca₃Co₄O₉)の5脚から構成された。温度差230度(高温は300度)において、Al₂O₃単結晶基板上に最大出力電力($P_{\text{max}}=29.9\mu\text{W}$)を得られた。

研究成果の概要(英文)：Efficiency of thermoelectric conversion in oxide thin film was investigated and very promising results were obtained. For example, n-type Al-doped ZnO (AZO) thin film processed by PLD (Pulsed Laser Deposition) method has shown the following characteristics: $k = 4.89 \text{ W / m } \times \text{ K}$ (1/7 of the bulk AZO) at 300 K, $ZT = 0.045$ (3 times larger than bulk AZO) [S. Saini, P. Mele et al. Japan. J. Appl. Phys. 53 (2014) 060306]. Then, a thermoelectric thin film module was fabricated on Al₂O₃, SrTiO₃ crystal substrates and silica glass by PLD. The thermoelectric thin film module was composed by 5 legs of n type (Al_{0.02}Zn_{0.98}O) and 5 legs of p type (Ca₃Co₄O₉) thin films. Maximum output power ($P_{\text{max}} = 29.9 \mu\text{W}$) was obtained on Al₂O₃ single crystal substrate applying a temperature difference of 230 degrees (with high temperature of 300 degrees) [S. Saini, P. Mele, A. Tiwari et al, Energy Conv. And Manag. 114 (2016) 251].

研究分野：材料物理

キーワード：熱電材料 酸化物 薄膜 ナノ粒子 熱伝導率 熱電薄膜モジュール

1. 研究開始当初の背景

熱電材料を利用することの利点は、工場や自動車エンジンなどから排出される大量の廃熱(全エネルギーの約66%を利用可能なエネルギーに変換することが出来ることにある。核燃料や化石燃料への依存度を下げ、温室効果ガス排出量をゼロにするという目標に向けて、熱電材料は重要な役割を果たす可能性がある。熱電変換効率(η)は、無次元性能指数 ZT に関連性がある。 $ZT = (\sigma S^2)T / (\kappa_{el} + \kappa_{ph})$ (1)。ただし、 S :ゼーベック係数; σ :電気伝導度; κ_{el} :電子熱伝導度; κ_{ph} :フォノン熱伝導度; T :絶対温度である。熱電材料をモジュール化し実用化するためには、 $ZT > 2$ ($\eta > 20\%$)を達成する必要がある。ナノ欠陥が添加された $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 多層膜では、効率的なフォノン散乱点として作用し、フォノンの平均自由行程(Λ)を短縮し、さらに上記(1)式に従って、 κ_{ph} のきわめて低い値を達成する。300Kでは、 Λ が1.25nm、 κ が0.22 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 ZT が2.5という大きな値を実現している。しかし、これら金属間物質にはデメリットがある。 $T > 600 \text{ K}$ では、不安定となるか、もしくは分解するという点である。一方、これらの欠陥は、酸化材料($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ など)では、高い T (800~1300K)で安定しており、また有害な材料を含まない点から次世代熱電材料として期待されている。通常の排ガスの温度は900Kより高いため、酸化物は、自動エンジンや産業用モーターの廃熱の回収に使用できる。これは、金属化合物に勝る酸化物の大きな利点である。しかしながら1000Kにおけるバルク酸化物の最大 ZT 値は、いまだ0.6を超えることができないため、回収効率が低い。本研究では、具体的にはパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて欠陥のサイズ、密度を制御・導入し酸化物薄膜の ZT の向上を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、n型及 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ (AZO)及びp型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 酸化物熱電薄膜の実用化に向けて性能指数 ZT の向上を目的とし、人工欠陥を効率的なフォノン散乱点として導入し、フォノンの平均自由行程(Λ)を短縮し、 κ_{ph} を低減させることを目指している。そして、熱電薄膜モジュールの作製を行う。

3. 研究の方法

本研究では、これまで明らかになっていない酸化物熱電薄膜の熱電特性に人工欠陥が及ぼす影響について研究した。具体的にはPLD(パルスレーザー蒸着)法、欠陥のサイズ、密度を制御・導入し ZT の向上を目指した。a)ナノ欠陥導入酸化物熱電薄膜単(結晶基盤の上に)の創製及び特性評価結晶基盤の上に電酸化物ナノアイランド多層薄膜の蒸着を

PLDを法用いた。

b) n型、p型酸化物熱電薄膜における人工欠陥とフォノン熱伝導率の相関を調べ、更なる ZT 向上の指針を得た。

c) 普遍的熱電モジュールの設計と試験をした。

4. 研究成果

4.1 まず、人工欠陥無しn型及びp型の熱電薄膜PLD法を蒸着し評価しました。

Al_2O_3 、 SrTiO_3 結晶基板及びシリカガラスの上にPLD(パルスレーザー蒸着)法を用いて高品質なn型AZO薄膜を成膜しました。

TEM画像から、STOと Al_2O_3 上の薄膜の典型的な柱状成長が実証されています。シリカ上で成長した薄膜においてのみ、ランダムに配向した粒子による薄い自然緩衝層が示されました。 $T_{\text{dep}}=400^\circ\text{C}$ では、シリカ上に堆積した薄膜は、 Al_2O_3 やSTO上に堆積した薄膜と比べると、常に $ZT = (\sigma S^2)T / \kappa$ (性能指数)の値

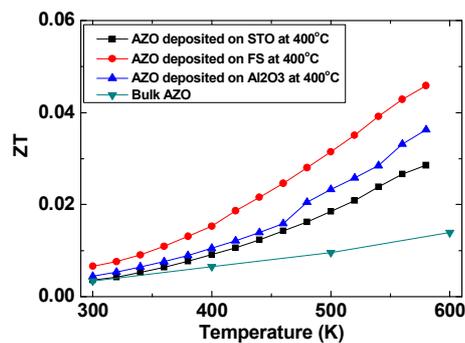


図1-AZO薄膜のZTに基板の影響

がより高いことが示されており、 $T=600 \text{ K}$ では、 $(ZT)_{\text{silica}}=0.045$ 、 $(ZT)_{\text{STO}}=0.03$ 、 $(ZT)_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.04$ でした(図1)。

AZO/ Al_2O_3 膜は、より大きなエピタキシャル歪み(ϵ_{caxis} 約18%)とより大きな転位濃度 N 約 10^{11} cm^{-2} を有しており、一方AZO/STOの場合、 ϵ_{caxis} 約6%、 ϵ_{aaxis} 約2%、 N 約 10^{10} cm^{-2} となっています。 N とともに σ は減少し、 S は増加する一方、室温での熱伝導率 T は、 $\kappa_{\text{STO}}=6.5 \text{ W/mK}$ および $\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3}=6.90 \text{ W/mK}$ であり類似していたと報告されているので、これにより異なる単結晶上における σS^2 (力率)の挙動を説明しています。非晶質アモルファスシリカの場合には、非晶質層の結晶粒界による散乱が、熱伝導率： $\kappa_{\text{silica}}=4.89 \text{ W/mK}$ を減少させる追加的寄与因子として作用するものと考えています。フォノン散乱体としてのナノサイズのナノ粒子またはナノ層の挿入によるナノ工学手法を、熱伝導率低減を目的として試行しています。

Al_2O_3 、 SrTiO_3 結晶基板及びシリカガラスの上にPLD(パルスレーザー蒸着)法を用いて高品質な

質な p-型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜を成膜しました。 $T_{\text{dep}}=700^\circ\text{C}$ では、 Al_2O_3 に堆積した薄膜は、 Al_2O_3 やSTO上に堆積した薄膜と比べると、常にZTの値がより高いことが示されており、 $T=600\text{K}$ では、 $ZT(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.045$ でした。

4.2 それから、人工欠陥有り n 型及熱電薄膜 PLD法を蒸着し評価しました(図 2)。

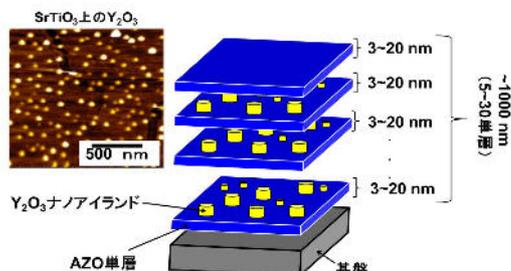


図 2(左) SrTiO_3 基盤上の Y_2O_3 ナノアイランド (AFM 観察) ; (右) $\text{AZO}+\text{Y}_2\text{O}_3$ ナノアイランド多層薄膜の巢式表示。

$\text{AZO}/\text{AZO}+\text{Y}_2\text{O}_3$ ナノ粒子多層膜及び AZO/ZO 多層膜を Al_2O_3 基盤の上に調製された。 $k_{(\text{MULTI}/\text{Y}2\text{O}3 \text{ 有}/\text{Al}2\text{O}3)}=7.32\text{ W/mK}$ 、 $k_{(\text{MULTI}/\text{ZO} \text{ 有}/\text{Al}2\text{O}3)}=8.47\text{ W/mK}$ 報告されているので、多層膜の熱伝導率は下がらなかった。

$\text{AZO}+$ ポリマー (PMMA) ナノ粒子を Al_2O_3 基盤の上に調製された。 $k_{(\text{PMMA})}=5.9\text{ W/mK}$ 、そして、 $T=300\text{K}$ で、 $\sigma_{(\text{PMMA})}=1382\text{ S/cm}$ 、 AZO 薄膜の 3 倍になりました。PMMA ポリマーナノ粒子がカーボンになるので、 σ の増加する理由だと思います。結果はジャーナルに提出され、評価中です。

最近、PLD 法によって $\text{AZO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子を Al_2O_3 基盤の上に調製された。 $\text{AZO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜は現在調査中です。

4.3 Al_2O_3 、 SrTiO_3 結晶基板及びシリカガラスの上にパルスレーザー蒸着 (pulsed laser deposition、PLD) を用いてにより熱電薄膜モジュールの作製しました。

熱電薄膜モジュールは n 型 ($\text{Al}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{O}$) の 5 脚及び p 型 ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) の 5 脚を含みました。両帆 n 型と p 型薄膜脚中にナノ粒子を入りませんでした。温度勾配の為に垂直に設定モジュールをされて、アドホックカスタマイズシステムを用いてモジュールの性能を行いました。温度差は 230 度 (高温は 300 度) によって、 Al_2O_3 単結晶基板上に最大出力電力 ($P^{\text{max}})=29.9\text{ pW}$ を得られました(図 3)。

温度差の増加に伴って最大出力電力の値が大きくなります。初めて酸化物薄膜系モジュールができましたので、熱電酸化物薄膜の実用化のためにその結果は励されます。

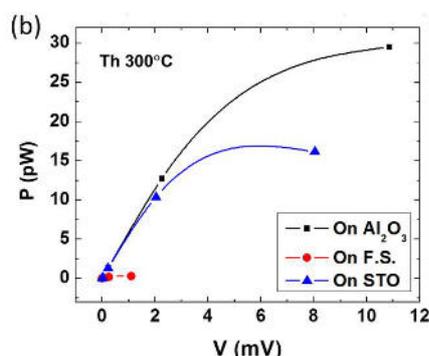
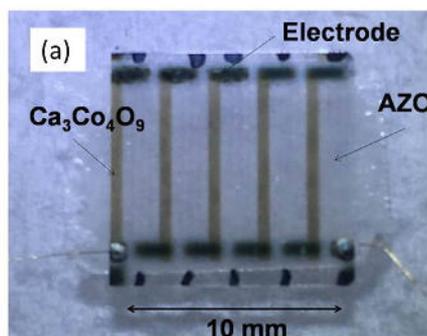


図 3(a) Al_2O_3 単結晶基板上に熱電薄膜モジュールの写真; (b) 熱電薄膜モジュールの出力電力

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 11 件)

- ① "Thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films" S.Saini, P. Mele, H. Honda, K. Matsumoto, K. Miyazaki, A. Ichinose, Journal of Electronic Materials 43 (2014), 2145 DOI: 10.1007/s11664-014-2992-x
- ② "Enhanced thermoelectric performance of Al-doped ZnO thin films on amorphous substrate" Saini, S., Mele, P., Honda, H., Henry, D. J., Hopkins, P. E., Molina-Luna, L., Matsumoto, K., Miyazaki, K., & Ichinose, A. Japan. J. Appl. Phys. 53 (2014) 060306
- ③ "Influence of post-deposition cooling atmosphere on thermoelectric properties of 2% Al doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition." Saini, S., Mele, P., Honda, H., Matsumoto, K., Miyazaki, K., Molina-Luna, L., & Hopkins, P. Journal of Electronic Materials, 44 (2015) 1547

- ④ Nanostructured thin films of thermoelectric oxides” - P. Mele, Chapter 8 in “Oxide Thin Films, Multilayers and Nanocomposites” Springer Books, (2015) DOI 10.1007/978-3-319-14478-8
- ⑤ “Effect of self-grown seed layer on thermoelectric properties of ZnO thin films” S. Saini, P. Mele, H. Honda, T. Suzuki, K. Matsumoto, K. Miyazaki, A. Ichinose, L. Molina Luna, R. Carlini, A. Tiwari, Thin Solid Films 605 (2016) 289
- ⑥ “ On-chip thermoelectric module comprised of oxide thin film legs” S. Saini, P. Mele, K. Miyazaki, A. Tiwari, Energy Conversion and Management 114 (2016) 251
- ⑦ “ Polymer-inorganic nanocomposite thin film emitters, optoelectronic chemical sensors, and energy harvesters produced by multiple-beam pulsed laser deposition” Abdalla M Darwish, Simeon Wilson, Ashley Blackwell, Keylantra Taylor, Sergey Sarkisov, Darayas Patel, Paolo Mele, Michael W Johnson, Xiaodong Zhang, Brent Koplitz Proc. SPIE 9586, Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications IX, 958602 (2015); doi:10.1117/12.2185498
- ⑧ “Polymer nano-composite films with inorganic upconversion phosphor and electro-optic additives made by concurrent triple-beam matrix assisted and direct pulsed laser deposition” Abdalla M. Darwish, , Shaelynn Moore, Aziz Mohammad, Deonte’ Alexander, Tyler Bastian, Wydglif Dorlus, Sergey Sarkisov, Darayas Patel, Paolo Mele, Brent Koplitz, David Hui, Composites B 109 (2017) 82
- ⑨ “ Thermoelectric and Structural Characterization of Al-Doped ZnO/Y2O3 Multilayers” P. Mele, S. Saini, A. Tiwari, P. E. Hopkins, K. Miyazaki, A. Ichinose, J. Niemelä, and M. Karppinen, J. Nanosci. Nanotech 17 (2017) 1616 doi:10.1166/jnn.2016.13717
- ⑩ “ Organic-inorganic nano-composite films for photonic applications made by multi-beam multi-target pulsed laser deposition with remote control of the plume directions” Abdalla M. Darwish, Shaelynn Moore, Aziz Mohammad, Deonte’ Alexander Tyler Bastian, Wydglif Dorlus’ Sergey S. Sarkisov, Darayas N. Patel, Paolo Mele, Brent Koplitz Proc. SPIE 9958, , Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications X (2016) 995802 doi: 10.1117/12.2237538
- ⑪ “Nanostructured oxide thin films for sustainable development” P. Mele, S. J. Singh, S. Saini, A. K. Jha, M. I. Adam, Procedia Engineering 171 (2017) 201
- [学会発表] (計 19 件)
- ① Thermoelectric properties of ZnO thin films deposited on amorphous substrates” P. Mele, S. Saini, H. Honda, K. Matsumoto, K. Miyazaki, H. Hagino, A. Ichinose, IUMRS-ICEM 2014, Taiwan, F3-IT-0049 (招待講演)
- ② Effect of deposition temperature on thermoelectric performance of Al-doped ZnO thin films” S. Saini, P. Mele, H. Honda, K. Matsumoto, K. Miyazaki, H. Hagino, A. Ichinose, L. Molina, P. E. Hopkins, J. E. Ihlefeld, IUMRS-ICEM 2014, Taiwan, F3-O-0064
- ③ Thin films and multilayers of zinc oxide for thermoelectric applications” P. Mele, S. Saini, H. Honda, K. Matsumoto, K. Miyazaki, H. Hagino, A. Ichinose, L. Molina, P. E. Hopkins, J. E. Ihlefeld, UMRS-ICA 2014, Fukuoka, C8-I29-016 (招待講演)
- ④ 「Al ドープ ZnO 薄膜の熱電特性に及ぼす基板の影響」” Effect of substrate on thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin film” 本田裕明, S. Saini, P. Mele, proceedings of TSJ2014, Tsukuba, Japan
- ⑤ “Inorganic-organic composite for a flexible thermoelectric device” - K. Miyazaki, 7th Taiwan-Japan workshop on mechanical and aerospace engineering, Taipei, 2014 (招待講演)
- ⑥ “Epitaxial thin films of ZnAlO for

- thermoelectric applications” - P. Mele, SPARCA-2015, Taipei, Taiwan, 10 February 2015 (招待講演)
- ⑦ “Correlation between strain energy and thermoelectric performance of Al-doped ZnO thin films deposited on different substrates” - Paolo Mele, Shrikant Saini, Hiroaki Honda, Takashi Suzuki, Koji Miyazaki, Kaname Matsumoto, Ataru Ichinose, Leopoldo Molina-Luna, Patrick E. Hopkins, MRS Spring meeting 2015, San Francisco, SS12.01 9 April 2015
- ⑧ “Superconducting And Thermoelectric Oxide Thin Films For Sustainable Development” Paolo Mele, S. Saini, A. Kamegawa, Y. Mawatari, X. Obradors, H. Honda, T. Suzuki, K. Matsumoto, K. Miyazaki, A. Ichinose, L. Molina Luna, P.E. Hopkins, M. I. Adam - ICCE-23, July 2015, Chengdu, China (招待講演)
- ⑨ “Fabrication and testing of compact thermoelectric module based on ZnO and Ca₃Co₄O₉ thin films” Paolo Mele, Shrikant Saini, Hiroaki Honda, Takashi Suzuki, Kaname Matsumoto, Koji Miyazaki JSAP Fall 2015 “76th fall meeting of the Japanese Society of Applied Physics” Nagoya International Center, Nagoya, Japan 13 - 16 Sept. 2015 13p-2T-3
- ⑩ “Nanostructured oxide thin films for sustainable development: superconductors and thermoelectrics” P. Mele, S. Saini, X. Obradors, H. Honda, K. Matsumoto, K. Miyazaki, A. Ichinose, L. Molina-Luna, P. E. Hopkins, M. I. Adam, J. Shiomi, C. Li, and T. Kawaharamura IUMRS-ICAM 2015 - International Union of Material Research Societies -International Conference on Advanced Materials -Jeju island, Korea, 25-29 October 2015 III-6Mo3E1-5 (IS) (招待講演)
- ⑪ “Superconducting and thermoelectric oxide thin films for sustainable development” Paolo Mele -Invited seminar at Dongguk University, Seoul, South Korea, 20 November 2015 (招待講演)
- ⑫ “Nanostructured oxide thin films for sustainable development” Paolo Mele - Invited seminar at Politecnico di Torino, Torino, Italy, 21 February 2016 (招待講演) (招待講演)
- ⑬ “Nanoengineered thin films of zinc oxide for thermoelectric energy harvesting” P. Mele, S. Saini, K. Miyazaki, A. Ichinose, P. E. Hopkins, L. Molina-Luna, J. Shiomi, C. Li, T. Kawaharamura, M. Karppinen, J-P. Niemelä GiTe2016 “Giornate sulla termoelettricità” (annual meeting of AIT- Italian Thermoelectric Association) Pisa University, Italy , 24-25 Feb. 2016
- ⑭ “Nanostructured oxide thin films for sustainable development” Paolo Mele - Invited lecture at Jawaharlal Nehru University, New Delhi, India, 12nd July 2016 (招待講演)
- ⑮ “Nanostructured oxide thin films for sustainable development” Paolo Mele - - ICCE-24, 17 July 2016, Haikou, China (Keynote)
- ⑯ “Nanostructured zinc oxide thin films for thermoelectric applications” Paolo Mele, Shiv J. Singh, Shrikant Saini, Ashutosh Tiwari, Abdalla Darwish, Malik I. Adam, JSAP 77th fall meeting, Niigata, Japan, 13 Sept. 2016
- ⑰ “Nanostructured oxide thin films for sustainable development” Paolo Mele - - invited lecture at University of Utah, Salt lake City, UT, USA 11 Oct. 2016 (招待講演)
- ⑱ “Superconducting and thermoelectric oxide thin films for sustainable development” Paolo Mele - - invited lecture at Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA 20 Oct. 2016 (招待講演)
- ⑲ “ Nanostructured thin films of superconducting and thermoelectric oxides for sustainable development” Paolo Mele - - Symposium on Materials for energy and environment sustainability, Shibaura IT, Tokyo, Japan, 16 Dec. 2016 (招待講演)

[図書] (計 2 件)

- ① “Oxide Thin Films, Multilayers and Nanocomposites” Book main editor: Paolo Mele,
Co-editors: Chaoyang Li, Shunichi Arisawa, Tetsuo Tsuchiya, Tamio Endo.
Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
(2015) DOI 10.1007/978-3-319-14478.
ISBN 978-3-319-14477-1
- ② “Correlated Functional Oxides - Nanocomposites and Heterostructures”
Editors: H. Nishikawa, N. Iwata, T. Endo, Y. Takamura, G. H. Lee, P. Mele
- Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
(2017) ISBN 978-3-319-43780-4

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

- ①
名称: “Nano-composite thermo-electric energy harvester and fabrication method thereof”
発明者: Abdalla Darwish, Paolo Mele, Sergey Sarkisov
権利者: Abdalla Darwish, Paolo Mele, Sergey Sarkisov
種類: 2305 Fleeer Circle, Huntsville, AL 35803, USA
番号: 62/071,116
取得年月日: 25/2/2016
国内外の別: 国外(米国)

[その他]

ホームページ等

<http://www3.muroran-it.ac.jp/oxides/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

MELE Paolo (MELE Paolo)
室蘭工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号: **70608504**

(2) 研究分担者

宮崎 康次 (MIYAZAKI Koji)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: **70315159**