

酸化物の熱電現象

名古屋大学大学院工学研究科 & 科学技術振興機構さきがけ、太田 裕道

近年、深刻な地球規模の環境問題であるエネルギーの高効率利用と地球温暖化ガス排出抑制に関する技術に注目が集まっている。熱電発電もそのひとつであり、火力発電所や工場から排出される廃熱の一部を回収・再利用するため、高温大気中において安定で、かつ変換効率の高い熱電変換材料の探索研究が活発に行われている。Bi₂Te₃ や PbTe に代表されるように、従来、熱電変換材料＝重金属化合物と考えられていたが、近年、Na_xCoO₂ [1]、Ca₃Co₄O₉ [2] や SrTiO₃ [3] が酸化物としては比較的大きな ZT 値を示すことが報告されて以来、金属酸化物が高温熱電変換材料候補のひとつとして脚光を浴びるようになった。その背景には希少元素問題や化学・熱的安定性の問題がある。しかし、再現性のある ZT 値は概ね 0.3 (1000 K 付近) であり(図) [4]、費用対効果を考慮すると大規模な熱電発電に向けた実用化は遠いといわざるを得ない。熱電材料としての酸化物の最大の弱点は大きな熱伝導率であろう。例えば電子ドープ SrTiO₃ の出力因子は室温で 3 mWm⁻¹K⁻² であり、Bi₂Te₃ の ~4 mWm⁻¹K⁻¹ と比較して遜色ない大きさだが、熱伝導率が約 1 桁大きいため ZT 値が小さくなってしまふ。A サイト元素置換によるフォノン散乱増強による低熱伝導率も試みられたが、ZT 値は一向に上がらない。[5, 6] 一方、最近では量子サイズ効果を利用して局所的に出力因子を高める試みが極薄膜を用いて行われている。[7, 8] Seebeck 係数はフェルミエネルギーにおける状態密度のエネルギー微分であり、状態密度が強く量子化された二次元電子ガスでは導電率を下げることなく Seebeck 係数の絶対値を高めることができる。本講演では上述の内容に加えて SrTiO₃ の電界誘起熱起電力変調についても紹介する。[9]

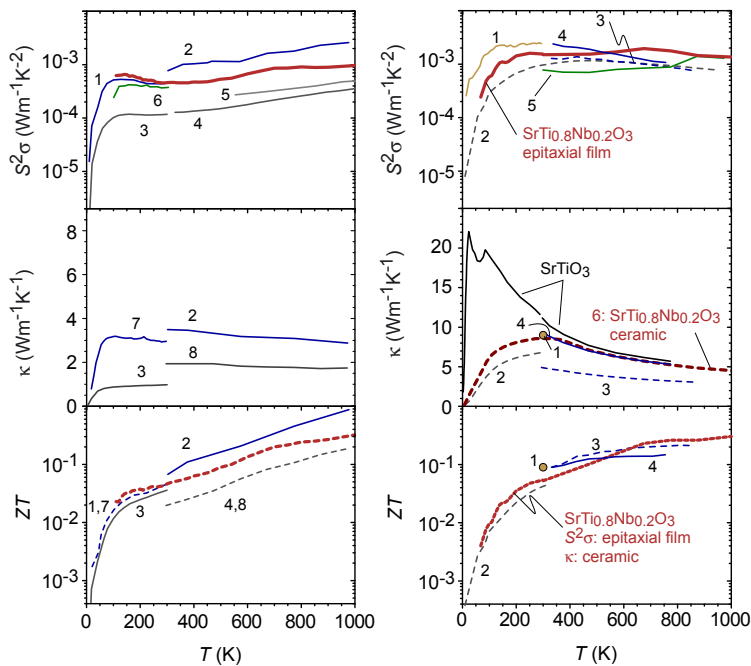


図 [4] (左) Ca₃Co₄O₉ と (右) SrTiO₃ の熱電特性。Ca₃Co₄O₉. [1: single crystal (Masset, 2000 and Limelette, 2005), 2: single crystal (Shikano, 2003), 3: ceramic (Miyazaki, 2000), 4: ceramic (Xu, 2002), 5: ceramic (Itahara, 2004), 6: film (Hu, 2005), 7: single crystal (Satake, 2004), 8: ceramic (Li, 2000)]. SrTiO₃ [1: Sr_{0.9}La_{0.1}TiO₃ single crystal (Okuda, 2001), 2: Sr_{0.9}Y_{0.1}TiO₃ (Obara, 2004), 3: Ba_{0.3}Sr_{0.6}La_{0.1}TiO₃ ceramic (Muta, 2004), 4: Sr_{0.95}La_{0.05}TiO₃ single crystal (Muta, 2005), 5: Ce_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ epitaxial film (Ohtomo, 2007), 6: SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ ceramic (Kato, 2007)]. いずれも再現可能な ZT 値は 1000 K で 0.3 程度であり、実用化の目安とされる 1 には程遠い。

【参考文献】

- [1] I. Terasaki *et al.*, *PRB* **56**, 12685 (1997) [2] A. C. Masset *et al.*, *PRB* **62**, 166 (2000) [3] T. Okuda *et al.*, *PRB* **63**, 113104 (2001). [4] H. Ohta *et al.*, *Inorg. Chem.* **47**, 8429 (2008) [5] M. Yamamoto *et al.*, *APL* **90**, 072101 (2007) [6] K. Kato *et al.*, *JAP* **102**, 116107 (2007). [7] H. Ohta *et al.*, *Nat. Mater.* **6**, 129 (2007). [8] W. S. Choi *et al.*, arXiv:0906.5391. [9] H. Ohta *et al.*, *APL* **95**, 113505 (2009)