The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	熱電変換材料の特性に及ぼす界面の影響
Author(s)	勝山, 茂; 田中, 敏宏
Citation	高温学会誌. 2011, 37(1), p. 5-9
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26042
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

解　説

熱電変換材料の特性に及ぼす界面の影響

Influence of the Interface on Properties of Thermoelectric Materials

勝山　茂*・田中敏宏*
Shigeru KATSUYAMA and Toshihiro TANAKA

Key Words: Thermoelectric Materials, Seebeck Coefficient, Electrical Resistivity, Thermal Conductivity

1. 緒言

近年、エネルギー・環境問題への関心の高揚と相まって熱電変換材料が注目されている。熱電変換材料とは、ゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換できる材料であり、これを利用したエネルギー変換システムは、(1) 機械的動作部分がないため運転時に騒音がない、(2) 小型軽量である、(3) メンテナンスフリーである（動作時に排気ガス等が排出されない）などの特長を持っているが、現在のところ、実用化されている他のエネルギーシステムに比べてエネルギー変換効率および出力が低いのが現状である。

熱電変換材料の性能は性能指数 Z (= S^2 / ($\rho \times \kappa$))、またはこれに動作温度 T を乗じた無次元性能指数 ZT で示される。ここで S はゼーベック係数、ρ は電気抵抗率、κ は熱伝導率である。Z および ZT が大きいほど熱電変換材料としての性能は高いことになるが、そのためには S が大きく、ρ および κ が小さいことが必要である。これらのパラメータは物質のキャリア密度と密接な関係がある。キャリア密度の大きい物質は一般に ρ が小さいが、S の絶対値も小さくなる。従って、熱電変換材料の出力を示す出力因子（= S^2 / ρ）についてはこれを最大にする最適なキャリア密度が存在する。また、熱伝導率 κ はキャリアが熱を運ぶ成分 κ_{car} と格子振動（フォノン）が熱を運ぶ成分 κ_{ph} から成っているが、このうち κ_{car} はキャリア密度の影響を受け、キャリア密度の大きい物質では一般に κ_{car} は大きくなる。それに対し、κ_{ph} はキャリア密度の影響を直接的には受けない。そこで、熱電変換材料の性能を向上させるには、キャリア密度を最適な値にすることにより適度な S と ρ を保ちつつ、熱伝導率の格子成分 κ_{ph} をいかにして小さくするかが重要となる。

結晶中の原子配列に乱れのない場合は、熱を運ぶフォノンは散乱されることなく進んでいくが、結晶中に原子空孔や置換原子、挿入原子などが存在する場合、これらによってフォノンは散乱されるため、熱伝導率は小さくなる。焼結体のように多数の結晶粒から成るバルク体の場合は、その結晶粒界面でフォノンが散乱され、熱の伝導が妨げられる。また、析出不純物、分散物などが存在する場合には、母相との界面、すなわち異相界面によってもフォノンは散乱される。

以上のように、熱電変換材料の高性能化には、材料の熱伝導率、特にその格子成分の低減が不可欠であり、そのためには界面の制御が重要である。本稿では、界面がその熱電特性、特に熱伝導率に及ぼす影響について検討した研究結果として、まず、結晶構造がブロック状の構造をしており、そのブロック間の界面が熱伝導率に影響を及ぼしていると考えられる層状コバルト酸化物について報告されている実験結果を紹介し、次に、結晶粒界面および異相界面が熱伝導率に及ぼす影響を検討した筆者らの研究成果について解説する。

2. 結晶内界面が熱電変換材料の熱電特性に及ぼす影響

酸化物は高温大気中における安定性が良く、また一般に無害なものが多いことから、熱電変換材料への応用が期待されている。その中でも最近、特に注目されているのが、$Na_xCo_2O_4$ (x~1) に代表される層状コバルト酸化物である [1)]。$Na_xCo_2O_4$ は **Fig.1** に示すように、2 次元的な CoO_2 層と、Na イオン層が c 軸方向に互いに積層した結晶構造を持っている。従って、結晶構造的には、CoO_2 ブロック層と Na ブロック層から成る複合体であり、そのブロック層間は一種の界面であるとみなすことができる。同様の構造を持ったものとして Na ブロック層の部分が岩塩構造の CaO 層や（Bi,Sr）O 層で置き換わった $Ca_3Co_4O_9$ や $Bi_2Sr_2Co_2O_y$ などの存在が知られている [2),3)]。これらの化合物では、CoO_2 層と岩塩構造層がそれぞれ三角格子・四角格子と異なる対称性を持ち、両者が不整合に積層する、いわゆるミスフィット層状構造を形成している。

$Na_xCo_2O_4$ は金属的電気伝導（300 K で ρ~2 $\mu\Omega$m）と大きなゼーベック係数（300 K で S~100 μV/K）を同時に示すた

＊大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻（〒 565-0871 吹田市山田丘 2-1）
Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan)

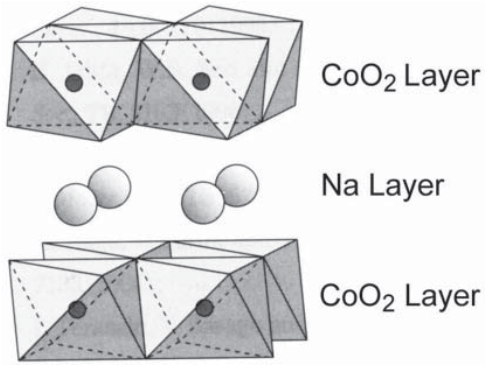

Fig.1 Crystal structure of $Na_xCo_2O_4$.

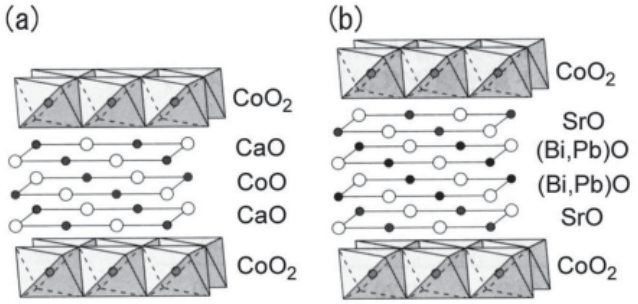

Fig.2 Crystal structures of (a) $Ca_3Co_4O_9$ and (b) $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Co_2O_y$.

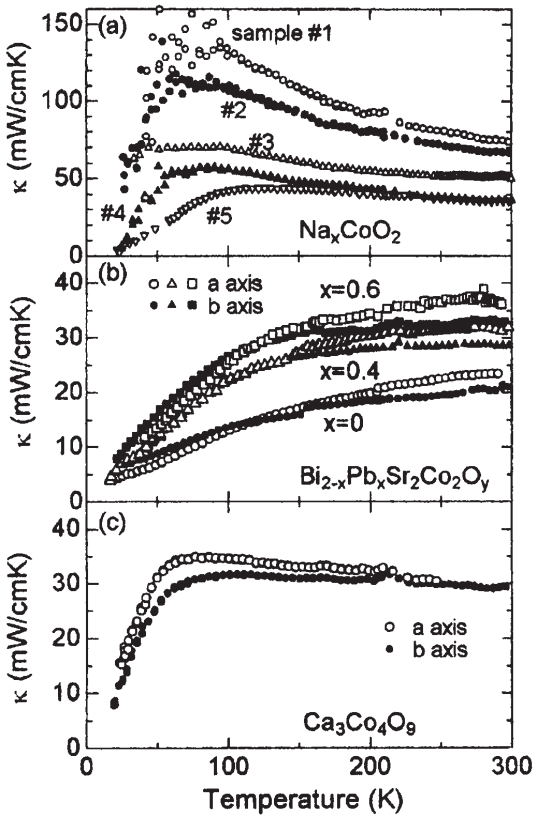

Fig.3 The ab-plane thermal conductivities of the layered cobalt oxides[4].

め、高い出力因子を持っている。また、その構造から予想されるように、物性の異方性が大きく ab 面内における電気抵抗率は c 軸方向の約 10 分の一である。熱伝導率は焼結体試料の場合、室温において 1 ～ 5 W/m/K であり、熱電変換材料としてはやや高い値となっている。

Satake らは、一層のブロック層を持つ $Na_xCo_2O_4$ と、三および四層のブロック層を持つ $Ca_3Co_4O_9$ および $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Co_2O_y$ について（結晶構造は **Fig.2**）その単結晶を作製し、これらの ab 面内方向の熱伝導率を測定した（**Fig.3**）[4]。一般的に言って、$Na_xCo_2O_4$ から $Ca_3Co_4O_9$, $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Co_2O_y$ へとブロック層数が多くなるにつれ、熱伝導率は小さくなっていく傾向が見られる。この物質の熱電率はほとんどがその格子成分によっていることから、この結果はブロック層間の界面、特にミスフィット構造による乱れた界面がフォノンの散乱を誘起していることを示しているように見える。この結果は、熱伝導率の低い物質の設計に一つの指針を与えるものであり、非常に興味深いものであると言えよう。

3. 結晶間界面が熱電変換材料の特性に及ぼす影響

3.1 結晶粒界面が熱電特性に及ぼす影響

MX_3 (M = Co, Rh, Ir　X = P, Sb, As) という組成で表されるスクッテルダイト化合物は、1959 年に Dudkin らにより初めてその熱電特性が報告された [5]。その当時はそれほど注目されなかったが、1993 年に Caillat らにより優れた熱電変換材料となる可能性が示された [6]。この化合物はキャリア易動度が熱電変換材料としてはかなり大きな 2000 cm^2/V/s 程度の値を持つために十分大きなゼーベック係数と良好な電気伝導を示すが、熱伝導率が他の熱電変換材料と比べてやや大きく、その低減が高性能化には必須となっている。筆者らは、代表的なスクッテルダイト化合物である $CoSb_3$ にメカニカルミリング処理を加え、結晶粒径がその熱電特性に及ぼす影響について調べた。

Fig.4 は真空石英管中における固相反応法で合成した $CoSb_3$ 粉末を、メノウ製ポットおよび粉砕ボールを用いて真空中で 3 ～ 25 時間メカニカルミリング処理した後、ホットプレスで 10 MPa の加圧下、923 K で 1 時間焼結させて得た試料のゼーベック係数および電気抵抗率の温度およびミリング時間依存性を示したものである。ゼーベック係数は、ミリング処理を加えた試料において低温で若干の増加が見られるものの、高温ではほとんど差は見られない。電気抵抗率はミリング処理を加えることで低温で大きく増加し、また、無処理の $CoSb_3$ の電気抵抗率が温度の上昇とともに増加する金属的伝導を示すのに対し、ミリング処理を加え

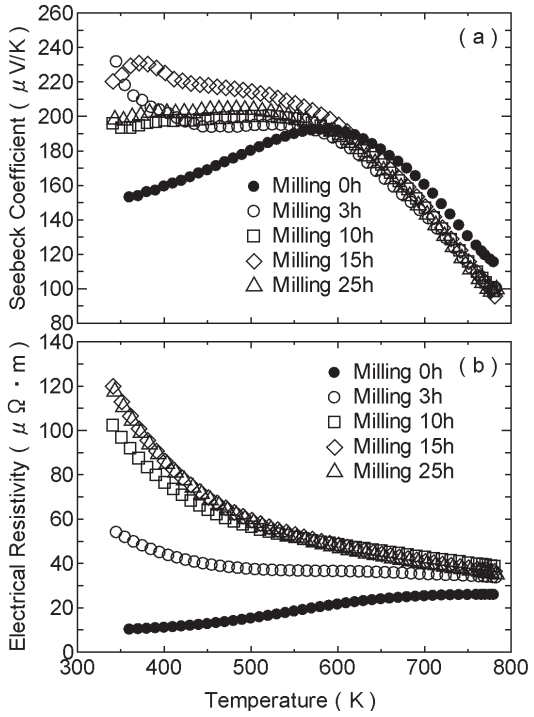

Fig.4 (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity for $CoSb_3$ as a function of the temperature and milling time.

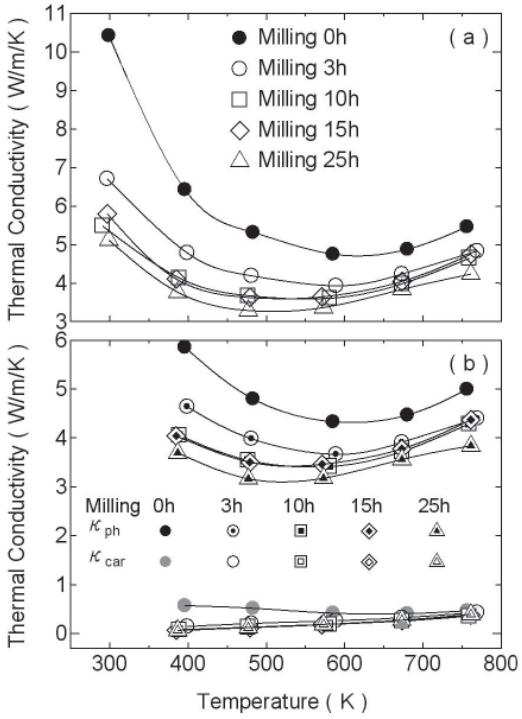

Fig.5 (a) Thermal conductivity, (b) κ_{ph} and κ_{car} for $CoSb_3$ as a function of the temperature and milling time.

た試料では温度の上昇に伴い減少する半導体的な振る舞いを示すようになる。これはミリング時間の増加に伴い焼結体の結晶粒が微細になり、粒界面をキャリアが通過する際のエネルギー障壁が高くなるとともに、結晶粒界でのキャリアの散乱が増加していくことを示している。

結晶粒界におけるキャリアの散乱は、微細な結晶粒を持った焼結体試料では重要な問題である。キャリアの散乱機構が主として結晶粒界における散乱である場合、キャリアの易動度 μ と温度 T の間には

$$\mu \propto T^{-1/2}\exp[-E_b / (k_B T)]$$

の関係があることが知られている[7]。ここで、E_b は結晶粒界におけるエネルギー障壁、k_B はボルツマン定数である。この式から、$\ln(\mu T^{1/2})$ と $1/T$ の間には直線関係が成り立ち、キャリア密度が温度に依存しないとすると、$\ln(\sigma T^{1/2})$ と $1/T$ の間にも直線関係が成り立つことがわかる（σ は電気伝導度）。**Fig.4** の実験結果では、ミリング時間が10時間以上の試料ではこの直線関係が成り立つことから、結晶粒界におけるキャリアの散乱が顕著に起こっていることが理解できる。

Fig.5(a) は熱伝導率の温度およびミリング時間依存性を示したものである。熱伝導率はミリング時間の増加に伴い減少していく傾向がある。既述したように、物質の全熱伝導率 κ_{total} は、キャリアが熱を運ぶ成分 κ_{car} と格子振動が熱を運ぶ成分 κ_{ph} の和から成るが、Wiedemann-Franz 則によれば κ_{car} と電気伝導度 σ の間には、$\kappa_{car}=L\sigma T$ の関係が成り立つ。ここで、L はローレンツ数と呼ばれる定数である（$L = 2.45 \times 10^{-8}$ W Ω/K^2）。この関係を用いれば、熱伝導率のキャリア成分 κ_{car} を見積もることができ、全熱伝導率に対して κ_{car} と κ_{ph} が占める割合を評価することができる。**Fig.5**(b) は以上のようにして評価した κ_{car} と κ_{ph} の温度依存性を示したものである。図からわかるように、この物質の熱伝導率はほとんどが格子成分からなっている。また、格子成分はミリング時間の増加に伴い減少するのに対し、キャリア成分にはほとんど変化は見られない。このことは、ミリング処理を施した試料における微細結晶粒界面におけるフォノンの散乱が熱伝導率の低減に有効に働いていることを示している。

3.2 異相界面が熱電特性に及ぼす影響

次に、熱電変換材料に添加物を加え、それを微細分散させた焼結体材料の結果について述べる[8]。この場合は、結晶粒界面に加えて、異相界面におけるフォノン散乱がその熱電特性に影響を及ぼすことになる。

$CoSb_3$ に $FeSb_2$（マーカサイト型構造）を添加し、メカニカルミリング処理の後、ホットプレスにより焼結させて複合焼結体を作製した。複合焼結体の X 線回折パターンは、シャープな $CoSb_3$ と $FeSb_2$ の回折ピークから成っていたが、

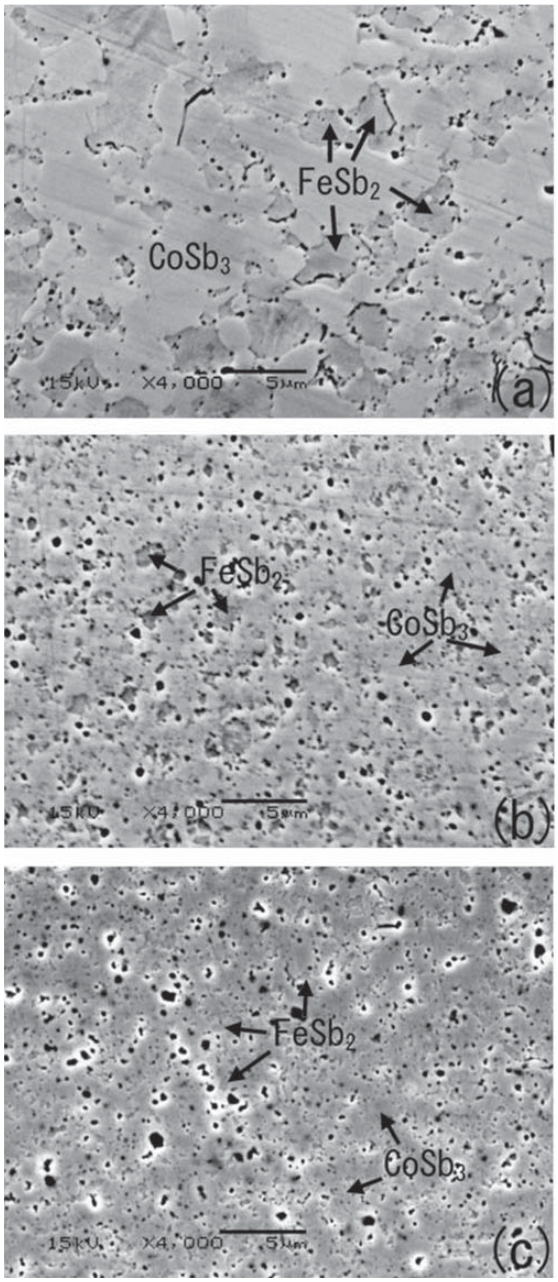

Fig.6 SEM photographs for the sintered $CoSb_3$-$FeSb_2$ composite whose molar ratio of $CoSb_3$ to $FeSb_2$ is 6:4. Milling times are (a) 30min, (b) 7h and (c) 25h.

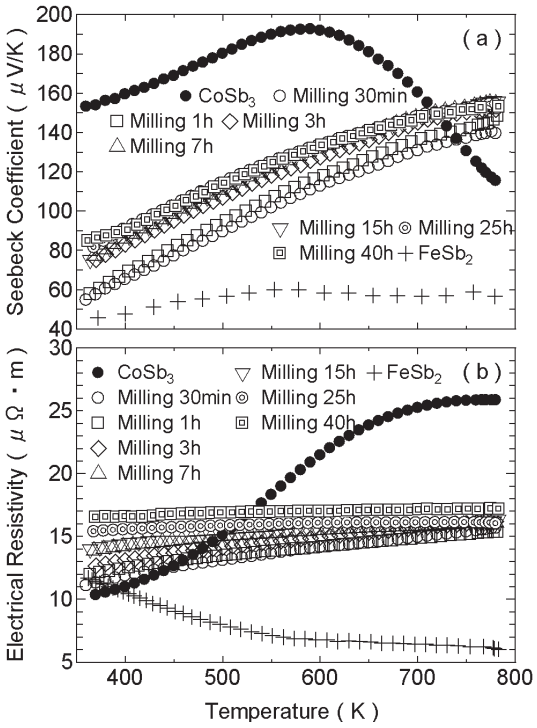

Fig.7 (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity for $CoSb_3$ and the $CoSb_3$-$FeSb_2$ composite whose molar ratio of $CoSb_3$ to $FeSb_2$ is 8:2 as a function of the temperature and milling time.

ミリング時間が 7 時間以上の試料では $FeSb_2$ の回折ピークはほぼ消失した。これはミリング時間の増加に伴い、$FeSb_2$ 粒子の微細化が進行したためであると考えられる。**Fig.6** は $CoSb_3$ と $FeSb_2$ の混合比（モル比）が 6:4 である焼結体試料の SEM 写真である。ミリング時間の増加に伴い結晶粒が微細になり、また $FeSb_2$ 粒子が $CoSb_3$ マトリックス中に微細分散されていく様子が観察される。ミリング 30 分の試料では $FeSb_2$ の結晶粒径は約 3 ～ 4 μm 程度であるが、ミリング 25 時間以上の試料では 1 μm 以下となっている。また、EDX による分析の結果、$CoSb_3$ の Co の一部が Fe で置換されていること、および $FeSb_2$ の Fe の一部が Co で置換されていること、つまり両者の合金化がミリング処理により進行していることが確認された。

Fig.7 は焼結体のゼーベック係数、電気抵抗率の温度およびミリング時間依存性を示したものである。$FeSb_2$ を添加しても、ゼーベック係数の符号は正であるが、無処理、無添加の $CoSb_3$ に比べると特に低温においてゼーベック係数は小さくなる。この振る舞いは、無添加の $CoSb_3$ をミリング処理した場合の結果を示した **Fig.4** と大きく異なるが、これは図中にも示したように $FeSb_2$ のゼーベック係数が $CoSb_3$ に比べて小さいためであろう。一方、電気抵抗率は $FeSb_2$ を添加することにより特に高温において小さくなる。これも、$FeSb_2$ の電気抵抗率が $CoSb_3$ に比べて小さいためであると考えられる。ミリング処理時間が長くなると **Fig.4** に示した無添加の $CoSb_3$ の場合と同様、電気抵抗率は上昇するが、無添加の場合に比べるとその上昇の程度は緩やかである。

Fig.8(a) は複合焼結体の全熱伝導率、**Fig.8**(b) はその格子成分およびキャリア成分の温度およびミリング時間依存性を示したものである。熱伝導率、特にその格子成分はミリング時間の増加に伴い大きく減少するが、その減少の程度

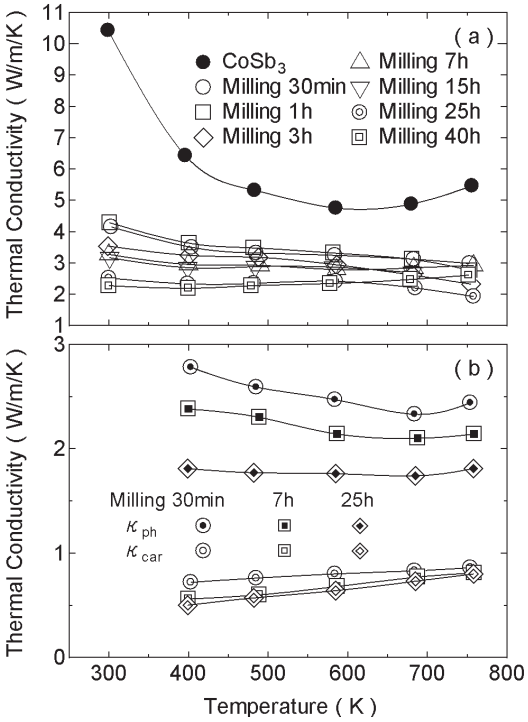

Fig.8 (a) Thermal conductivity, (b) κ_{ph} and κ_{car} for $CoSb_3$ and the $CoSb_3$-$FeSb_2$ composite whose molar ratio of $CoSb_3$ to $FeSb_2$ is 8:2 as a function of the temperature and milling time.

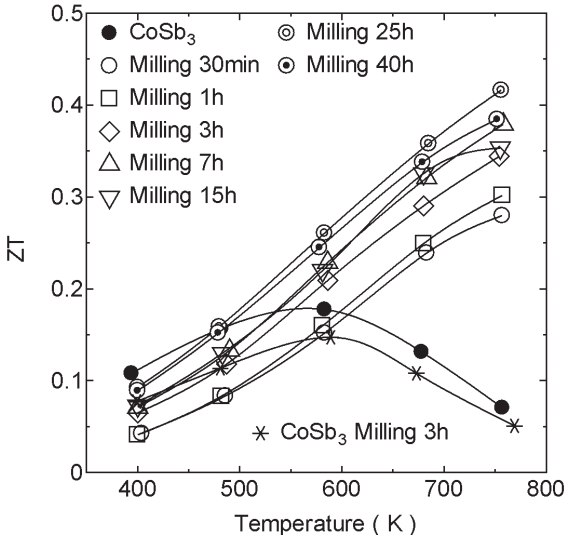

Fig.9 Figure of merit for $CoSb_3$ and the $CoSb_3$-$FeSb_2$ composite as a function of the temperature and milling time.

は**Fig.5**に示した無添加の$CoSb_3$の場合に比べて大きくなっている。このことは、ミリング処理による結晶粒の微細化および合金化に伴うフォノン散乱増加に加え、添加物との異相界面を導入した結果、フォノンがさらに効果的に散乱されたことを示しているものと考えられる。

Fig.9は以上の結果から求めた無次元性能指数*ZT*の温度およびミリング時間依存性を示したものである。図中に示したミリング無処理、無添加の$CoSb_3$はもちろん、ミリング処理を3時間加えた$CoSb_3$よりも、$FeSb_2$を添加した複合焼結体の*ZT*は大きく、ミリング処理を25時間加えた試料について、756 Kで最大0.42の値が得られた。この結果は、結晶粒微細化および添加物の導入による粒界面の増加が、熱伝導率の低減に有効に働き、熱電特性の向上に寄与していることを示している。

4. 結 論

本稿では、熱電変換材料の特性にかかわる物理現象を、界面での現象と関連づけて解説した。熱電変換材料の高性能化には、高いゼーベック係数、低い電気抵抗率および熱伝導率が必要であるが、これらの物性値は界面におけるキャリアとフォノンの散乱現象と深い関係がある。$Na_xCo_2O_4$や$Ca_3Co_4O_9$などの層状酸化物では、結晶構造をブロック層の積み重ねとして見ることができ、ブロック層間を界面と考えることができる。また、焼結体材料の場合は、結晶粒界面、さらに添加物などが存在する場合は、その異相界面が存在する。これらの界面ではキャリアやフォノンが散乱され、電気抵抗率や熱伝導率に影響を及ぼすことになる。キャリアの散乱は電気抵抗率を上昇させる傾向があるが、フォノンの散乱は熱伝導率を低減させ、熱電変換材料の性能を向上させることに有効である。熱電変換材料の性能の向上には、界面の状態の制御が不可欠である。

引 用 文 献

1) I.Terasaki, Y.Sasago and K.Uchinokura: Phys. Rev. B., **56**(1997) R12685-R12687.
2) A.C.Masset, C.Michel, A.Maignan, M.Herrieu, O.Toulemonde, F.Studer and B.Raveau: Phys. Rev. B., **62**(2000)166-175.
3) T.Itoh and I.Terasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000)6658-6660.
4) A.Satake, H.Tanaka, T.Ohkawa, T.Fujii and I.Terasaki: J. Appl. Phys., **96**(2004)931-933.
5) L.D.Dudkin and N.Kh Abrikosov: Soviet Physics Solid State Physics, **1**(1959)126-133.
6) T.Caillat, A.Borshchevsky and J.-P.Fleurial: Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, Yokohama, Japan, (1993)132-136.
7) J.Y.W.Seto: J. Appl. Phys., **46**(1975)5247-5254.
8) S.Katsuyama, Y.Kanayama, M.Ito, K.Majima and H.Nagai: J. Appl. Phys., **88**(2000)3484-3489.