

実用化に大きく前進する熱電変換材料の開発に成功

- ありふれた酸化物を使って巨大な熱起電力を発見 -

名古屋大学（総長：平野眞一）と科学技術振興機構（JST）（理事長：沖村憲樹）は、人工宝石として知られるありふれた酸化物チタン酸ストロンチウムを使って高い効率を示す熱電変換材料の開発に世界で初めて成功しました。

熱電変換材料は、温度差を与えると発電し（ゼーベック効果）、逆に電気を流すと冷える（ペルチェ効果）、という性質を示すことから、腕時計の発電素子や携帯型冷蔵庫の冷却素子などとして利用されています。現在利用されている材料は、重金属であるビスマス、アンチモン、鉛などであり、地球上における埋蔵量が少なく、猛毒で、かつ、耐熱性が低いことから本格的な実用化が妨げられています。近年では、身近な材料で、毒性がなく、かつ、耐熱性が高い酸化物が注目されてきていますが、重金属に比べ熱電変換効率が著しく低い（十分の一以下）という問題がありました。

本研究の特徴は、チタン酸ストロンチウムという酸化物の中に、トランジスタなどで用いられている接合界面に溜められた高濃度の電子層を挟み込むことによって巨大な熱起電力（温度差を与えたときに得られる電圧）を発生させたことです。チタン酸ストロンチウムは、本来、電気を通さない絶縁体ですが、少量のニオブ添加をすることや、内蔵されている酸素を引き抜くことで電子が生成されることが知られています。

本研究では、精密で超薄の製膜技術により、電子を生成させた厚さ0.4ナノ（十億分の一）のチタン酸ストロンチウム超極薄シートを絶縁体のチタン酸ストロンチウムで上下に挟んだサンドイッチ構造にすることで電子を溜め込むことに成功しました。その結果、熱起電力が電子を生成させた通常のチタン酸ストロンチウムの約5倍に上昇し、従来の重金属に対しては約2倍の変換効率を達成し本格的な実用化に大きく前進したことを意味します。発電素子、冷却素子、熱センサーなどへの幅広い応用が期待できるほか、太陽光発電のようなクリーンエネルギー技術に繋がる可能性があります。

本成果は、JST戦略的創造研究推進事業チーム型研究(CREST)「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」(研究総括：藤嶋昭)、研究テーマ「ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製」(研究代表者：河本邦仁)において、名古屋大学工学研究科の太田裕道助教授らを初め東京工業大学細野秀雄教授、東京大学幾原雄一教授らとの共同研究によって得られたものであります。

また、本研究論文は2007年1月21日(英国時間)、英国科学誌「ネイチャー・マテリアルズ」(電子版)に掲載されました。

【研究の背景】

熱電変換材料は、温度差を与えると発電し（ゼーベック効果）、逆に、電気を流すと冷える（ペルチェ効果）という性質を示すことから、発電素子や冷却素子としての利用が可能です。中でも発電素子は、工場や自動車の排気ガス熱から有効な電気が得られることから、クリーンエネルギー技術としても大きな期待が寄せられています。しかし、現在利用されている熱電変換材料は、ビスマス、アンチモン、鉛、テルルなどの重金属であり、地球上における埋蔵量が少ない、猛毒である、耐熱性が低いといった問題があつて、腕時計の発電素子や、携帯型冷蔵庫などの冷却素子等々に使われていますが応用範囲は限られているのが現状です。こうした背景から、近年、入手が容易で、耐熱性が高く、毒性がない酸化物が熱電変換材料として注目され、各方面で活発に研究されてきていますが、重金属に比べて変換効率が著しく低い（十分の一以下）という問題を抱えていました。

【研究の経緯】

数年前からチタン酸ストロンチウム^{注1}というありふれた酸化物が熱電変換材料として注目されています。チタン酸ストロンチウムは、本来、電気を通さない絶縁体ですが、少量のニオブを添加したり、内蔵されている酸素を引き抜くことで電子が生成されることが知られています。名古屋大学の太田らの最近の研究結果で、ニオブを添加したチタン酸ストロンチウムが自動車の排気ガスの温度域（約730℃）における最も有望な酸化物であることが分かりましたが、変換効率は重金属の三分の一以下とまだまだ低いため、一層の性能向上が求められていました。

一方、熱電変換材料の性能向上のためには、電池における電圧に相当する熱起電力^{注2}（温度差を与えたときに発生する電圧）を高める必要があります。熱起電力を高める方法としては、1993年に米国の研究者らによって理論予測された、数ナノメートルの極薄シートに電子を溜める方法がありますが、電気を通しやすい重金属の中では逆に電子が溜まりにくいいため、この方法を実現することは困難と考えられていました。

本研究では、元々絶縁体で電子を溜めやすい性質を持つチタン酸ストロンチウムを超極薄シートに使いました。精密な超極薄製膜技術を駆使して、ニオブ添加により電子を生成させた厚さ0.4ナノメートルのチタン酸ストロンチウム超極薄シート（二次元電子ガス^{注3}）を、絶縁体のチタン酸ストロンチウムで上下に挟んだサンドイッチ構造にすることで、超極薄シート内に電子を溜めることに成功しました。その結果、電子を生成させたバルクのチタン酸ストロンチウムに対して熱起電力が約5倍に上昇し、熱電変換効率では従来の重金属に対して約2倍の性能を得ることに成功しました。

【研究の内容】

- ① 地球上における埋蔵量が少なく、猛毒で、耐熱性が低い、ビスマス、アンチモン、鉛、テルルなどの重金属を使用した熱電変換材料に替わって、耐熱性が高

く、毒性がない、「ありふれた酸化物」であるチタン酸ストロンチウムを使った熱電変換材料の開発に世界で初めて成功しました。

- ② 従来の重金属を使用した熱電材料では実現できなかった熱起電力を高めるための方法を、精密な超極薄製膜技術を駆使して、ニオブ添加により電子を生成させた厚さ0.4ナノメートルのチタン酸ストロンチウム超極薄シート（二次元電子ガス）を作製し、これを絶縁体のチタン酸ストロンチウムで上下に挟んだサンドイッチ構造にすることによって挟まれた超極薄シート内に電子を溜めることに成功しました（図1参照）。
- ③ 上述の挟まれた超極薄シートに電子が溜まっていることを、各種の電氣的測定、最新鋭の走査型透過電子顕微鏡によって明らかにしました（図2a）。また、超極薄製膜技術により作製した、二酸化チタン薄膜/チタン酸ストロンチウム結晶の界面にも約0.3ナノメートルの電子が溜まった層ができることをC-V測定によって明らかにしました（図2b）。
- ④ この超極薄シートの熱起電力は、電子を生成させたバルクのチタン酸ストロンチウムの約5倍に上昇し（図3a）、変換性能は、従来の重金属に対して約2倍を達成しました（図3b）。

【今後の展開】

- ① 本研究に用いたチタン酸ストロンチウム結晶は、従来の重金属に対して約2倍の熱電変換効率を示すことから、従来用途である腕時計や携帯型冷蔵庫などに限らず、発電素子や冷却素子としての幅広い用途に利用できます。
- ② また、耐熱性が高く、毒性がない、「ありふれた酸化物」であるため、地球温暖化の原因となる工場や自動車の排気ガス（熱）を有効利用して発電するクリーンエネルギー技術に繋がる可能性があります。
- ③ さらに、熱（赤外線）を感知して電圧を発生することから、熱センサー（サーモパイル）として利用できます。

【参考図】

	重金属	電子を生成させたチタン酸ストロンチウム
通常のバルク（塊）	変換効率○ 	変換効率× （電圧が低い）
二次元電子ガス	変換効率○ 二次元電子ガス層に電子が溜められない	変換効率◎ 5倍の電圧 二次元電子ガス層に溜まった電子が動く
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・地球上の埋蔵量が少ない ・毒性が強い ・耐熱性が低い 	<ul style="list-style-type: none"> ・資源が豊富 ・毒性がない ・融点が高い（2080℃）

図1 チタン酸ストロンチウム二次元電子ガスを使った熱電変換の概念図。バルク（塊）状態では電圧（熱起電力）が小さいため、変換効率が良くないが、二次元電子ガス層に電子を溜めることにより電圧がバルクの5倍になり、重金属の2倍の変換性能が得られる。

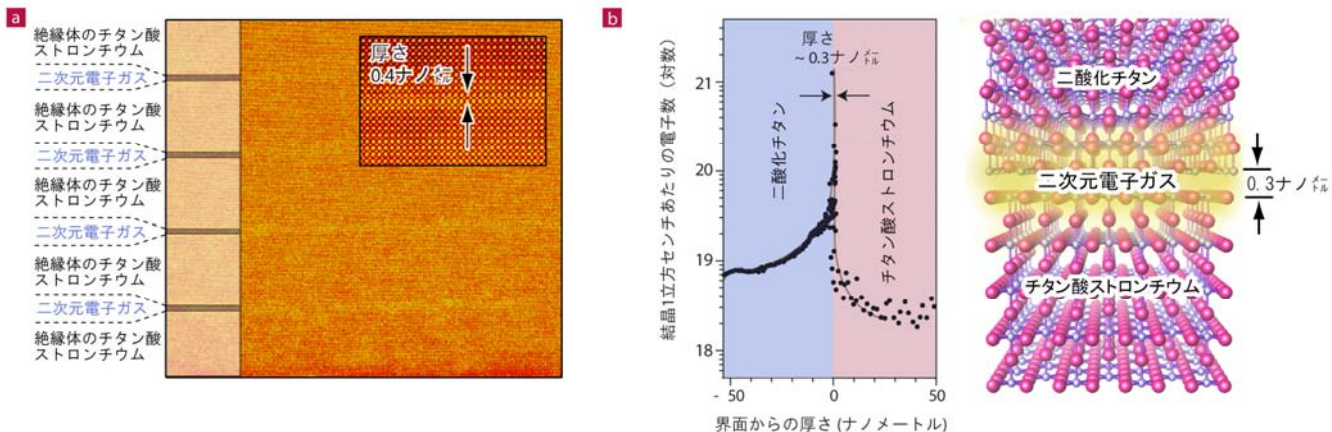


図2 チタン酸ストロンチウム二次元電子ガスの構造。(a)走査型透過電子顕微鏡像。矢印で示したラインは厚さ0.4ナノメートルの二次元電子ガス層。(b)C-V測定により明らかになった電子の分布。電子は二酸化チタンとチタン酸ストロンチウムの界面（厚さ0.3ナノメートル）に集中して存在。

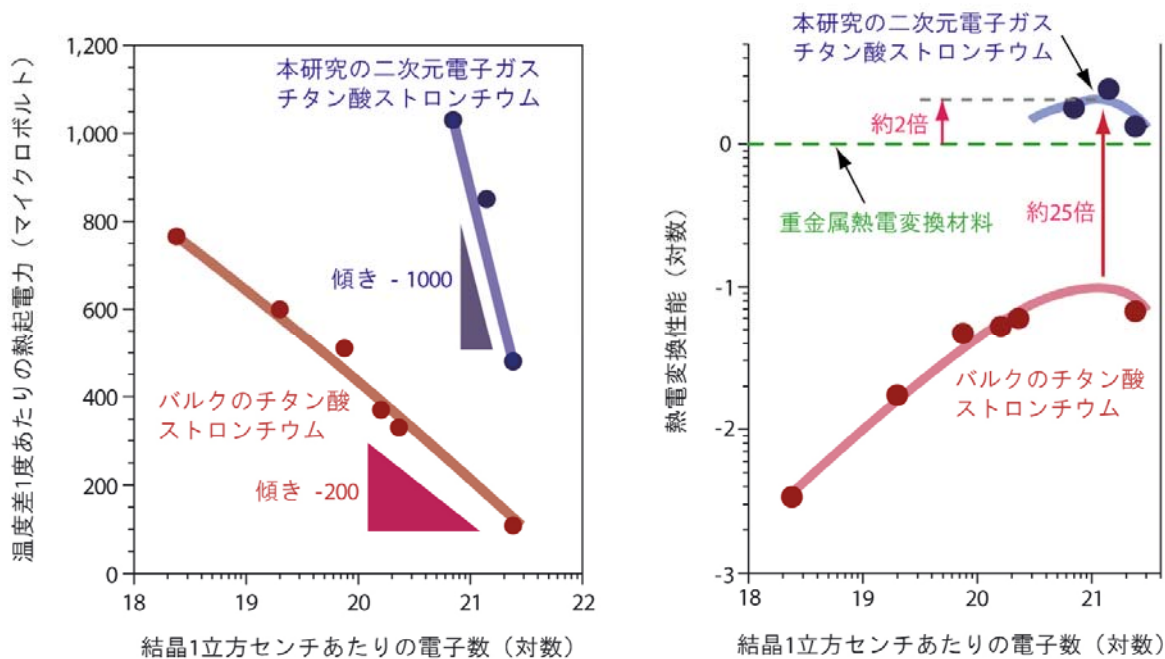


図3 チタン酸ストロンチウム二次元電子ガスの熱電変換性能。(a)単位温度差あたりの熱起電力。二次元電子ガスの熱起電力はバルクのチタン酸ストロンチウムの5倍大きいことが分かる。(b)熱電変換性能の比較。二次元電子ガスの熱電変換性能は、重金属の約2倍（バルクの約25倍）。

【用語解説】

注1) チタン酸ストロンチウム：

人工宝石としても知られるペロブスカイト型（単位格子 0.4 ナノメートル）の酸化物結晶です。元々は電気を通さない絶縁体ですが、不純物として少量のニオブを添加したり、酸素を引き抜くことで電子が生成し、電気を通すようになります。構成元素の地表付近に存在する割合（クラーク数）は酸素（49.5%）、チタン（0.46%）、ストロンチウム（0.02%）であり、最も少ないストロンチウムにおいてもビスマス（0.00002%）の1000倍です。また、融点は2080℃であり、フッ酸以外の酸やアルカリには溶けないため、非常に安定です。

注2) 熱起電力：

金属や半導体の棒の両端に温度差を与えることによって発生する電圧のことです。温度差1度あたりの熱起電力はゼーベック係数と呼ばれ、熱電変換材料の性能を示す因子の一つであり、電池における電圧に相当します。

注3) 二次元電子ガス：

異種半導体の接合界面に溜められた高濃度の電子層のことです。狭い二次元の空間に強制的に閉じ込められた電子は、三次元の状態と比較して運動の自由度が制限されるため、量子サイズ効果と呼ばれる様々な特異現象を引き起こします。今回の巨大熱起電力もこうした量子サイズ効果の一つだと考えています。

【掲載論文名】

"Giant thermoelectric Seebeck coefficient of two-dimensional electron gas in a SrTiO₃"

(邦訳：チタン酸ストロンチウムに溜められた二次元電子ガスの巨大熱起電力)

【研究領域】

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）

研究領域： 「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」
(研究総括：藤嶋 昭)

研究課題名： ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製

研究代表者： 河本 邦仁（名古屋大学 大学院工学研究科 教授）

研究実施場所：名古屋大学工学研究科

研究実施期間：平成14年度～平成19年度