

## (LaO)CuTe の熱電半導体への応用

## (LaO)CuTe の作成と物性評価

## Application to thermoelectric semiconductor of (LaO)CuTe

## Preparation and physical properties of (LaO)CuTe

○小林夏樹<sup>1</sup>, 船越和<sup>2</sup>, 諸澤泰裕<sup>2</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>, 高野良紀<sup>3</sup>, 高瀬浩一<sup>3</sup>  
\*N.Kobayashi<sup>1</sup>, N.Funakoshi<sup>2</sup>, Y.Morosawa<sup>2</sup>, T.Watanabe<sup>3</sup>, Y.Takano<sup>3</sup>, K.Takase<sup>3</sup>

Abstract : One of the layered oxychalcogenide (LaO)CuTe has a potential to be a new thermoelectric conductor due to their carrier density and the layered structure. In this study, we have tried to make a good poly crystalline without impurities. The sample shows degenerated semiconducting behavior and the temperature dependence of electrical resistivity. We will report on other thermoelectrical properties.

## 1. はじめに

熱電効果とは、ゼーベック効果やペルチェ効果により温度差が電位差に変換されたり、逆に電位差が温度差に変換される現象である。このとき、温度差  $\Delta T$  と電位差  $\Delta V$  の間には  $\Delta V = S \Delta T$  という関係が成り立ち、係数  $S$  はゼーベック係数と呼ばれている。熱電半導体はこの現象が顕著に表れる物質で、廃熱を用いた発電や小型の冷却装置などあらゆる分野での応用が考えられている。しかし、長年 熱電半導体の研究がなされているものの、いまだごく限られた分野にしか実用化されていない。その理由として変換効率の低さや、原材料に希少な元素が使われているため生産コストが高いことが挙げられる。これらの問題を解決するため、我々は高い変換効率が期待される層状半導体を基に研究を進めている。

熱電変換の性能を示す指標として一般に無次元性能指数  $ZT$  が用いられる。 $ZT$  は  $ZT = S^2 T / \kappa \rho$  ( $T$ ,  $S$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  はそれぞれ絶対温度, ゼーベック係数, 熱伝導率, 電気抵抗率) という関係式になっており、熱電半導体の実用化には  $ZT \geq 1$  が必要とされている。主な熱電半導体の  $ZT$  を Table 1 に示す。

Table 1.  $ZT$  of main thermoelectric semiconductors<sup>[1][2]</sup>

	Temperature when $ZT$ is max [K]	$ZT$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	300	1.0
$\text{PbTe}$	650	0.8
$\text{SiGe}$	1100	1.0

$S$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  は全てキャリア濃度に依存しており、キャリア濃度が低すぎても高すぎても  $ZT$  は小さくなってしまいますので、最適なキャリア濃度は一意的に決定され、その値は縮退半導体のキャリア濃度である  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度となる。

そこで、長年の我々の研究室で研究されてきた縮退半導体の1つで層状構造を有する(LaO)CuTeに着目し、熱電半導体への応用を試みる。(LaO)CuTeはFigure 1のようにLaO層とCuTe層が交互に積層した層状構造になっており、電子の運動は強い2次元性をもつ。ゼーベック係数  $S$  は低次元になるほど高くなることが知られているため、(LaO)CuTeは高いゼーベック係数が期待できる。またLa原子とO原子の間には大きな原子量の差があるため、フォノンの散乱が大きくなりフォノンの熱伝導率が小さくなることも期待できる。

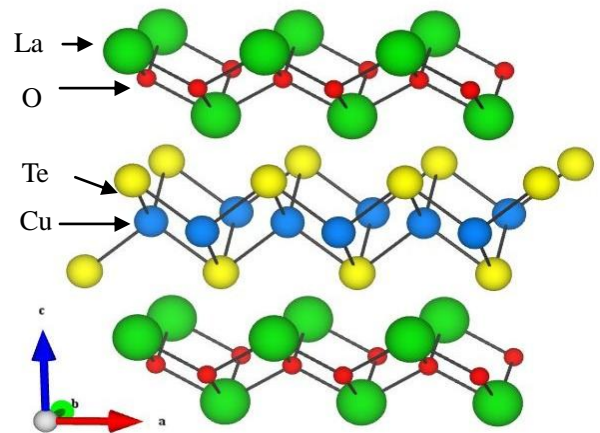


Figure 1. Crystal structure of (LaO)CuTe

## 2. 実験

試料作成には固相反応法を用いた。原材料の La, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu, Te をそれぞれ計量し、試料の酸化を防ぐため Ar 雰囲気中で 40 分間混合を行い、短冊状に加圧、成型をした。その後、次の 2 つの異なった条件で試料の焼成を行った。1 つ目は試料をそのまま石英管に真空封入し、Figure 2(a)のような焼成条件で焼成を行い（これを試料 1 とする）、2 つ目は試料を Ta 管に入れてから石英管に真空封入し、Figure 2(b)の焼成条件で焼成を行った（これを試料 2 とする）。焼成終了後、試料 1, 2 はどちらも粉状になっているため、再度 加圧、成型をし再焼成を 950°C で行った。

試料の結晶構造評価には CuK $\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.546 \text{ \AA}$ ) による粉末 X 線回折測定を用い、電気抵抗率測定には 4 端子法を用いた。

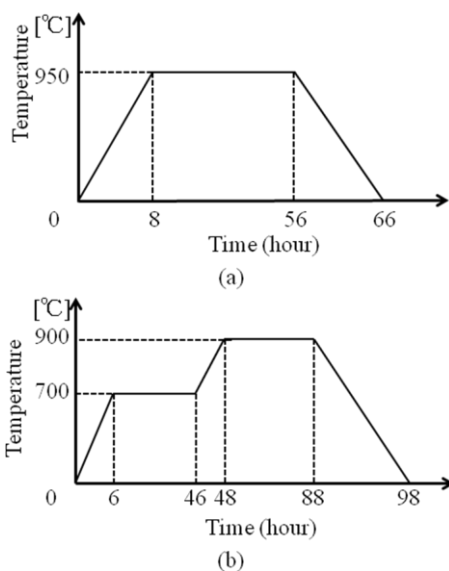


Figure 2. heating conditions

## 3. 実験結果

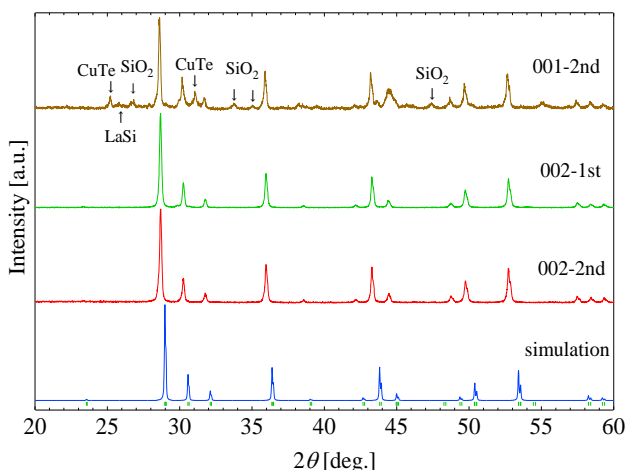


Figure 3. XRD patterns of (LaO)CuTe

粉末 X 線回折測定の結果と空間群 ( $P4/nmm$  正方晶) に基づいたシミュレーション結果を Figure 3 に示す。ここで図内の 1st, 2nd はそれぞれ 1 度焼き, 2 度焼きを示す。

試料 1 の測定結果とシミュレーション結果から、試料 1 には多くの不純物が含まれていることがわかる。特に Si 酸化物からのピークが多くみられることから試料と石英管が反応していると考えられる。一方、試料 2 では Ta 管を使ったため石英管との反応による不純物も少なく純良な試料であることがわかる。

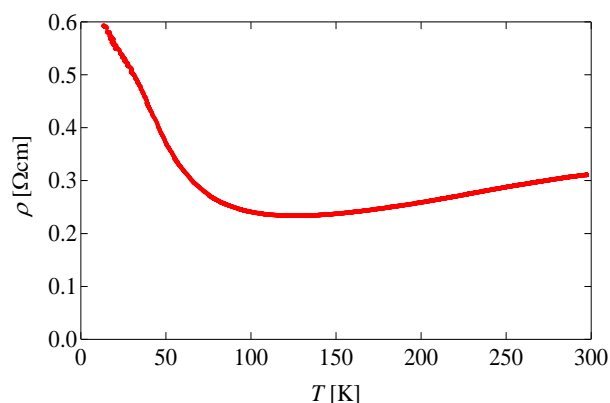


Figure 4. Temperature dependence of the electrical resistivity of (LaO)CuTe

この試料の電気抵抗率の温度依存性は Figure 4 に示すように、約 125 K 以下では半導体的な振る舞いを、125 K 以上では金属的な振る舞いをしていることがわかる。

## 4. まとめ

純良な (LaO)CuTe の作成に成功した。本実験から (LaO)CuTe の作成には、石英管との反応を防ぐため Ta 管が必要であることがわかった。

電気抵抗率測定より (LaO)CuTe が縮退半導体であることが確認できた。

今後は作成した試料のゼーベック係数を測定し、熱電性能の評価を行ってきたい。

## 5. 参考文献

- [1] A.J.Minnich *et al.* Energy & Environmental Science 2 (2009) 466–479
- [2] G.J.Snydel *et al.* Nature Materials 7 (2008) 105–114