

酸化物セラミックス薄膜の成長とそのエネルギー応用への道

名古屋大学大学院工学研究科
エネルギー理工学専攻教授 高井吉明

Professor Yoshiaki Takai
Department of Energy Engineering and Science
Nagoya University



はじめに

今後、人類の経済活動は、エレクトロニクス・IT技術の普及によってますます活発になるものと考えられる。それに伴って、消費されるエネルギーも増加し、天然資源の枯渇や排出される二酸化炭素、窒化酸素や硫化酸素による環境破壊が問題となっている。これらの問題点を解決し、増加するエネルギー需要に応えるためには、新たな一次エネルギー源の探索と共に、エネルギーを高効率で利用するシステムの構築が必要不可欠である。

我々の研究室では、エネルギーの高効率利用システムの構築を目指し、酸化物機能性セラミックス材料に着目した。特にエネルギー応用という観点から、超伝導材料や熱電変換材料が有用と考え研究を進めている。

高温超伝導体については、発見されてからすでに18年が経過しようとしている。この間、30Kの臨界温度を有するLa-Ba-Cu-O系銅酸化物に始まり、数多くのセラミックス高温超伝導体が合成され、今日に至っているが、エレクトロニクス応用あるいはエネルギー応用のいずれも実用化に至っていない。その原因として色々考えられるが、基本的にはその酸素を含む多元素からなる化学組成や、複雑な結晶構造に起因する所が大きい。

一方、エネルギー・環境問題の観点から、熱電変換材料が見直され、1997年には NaCo_2O_4 が高い熱電能、低い電気抵抗率により優れた熱電変換特性を示すことを報告された。その後、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ などの優れた熱電変換特性を示す材料も発見されるなど、超伝導体と同様に酸化物セラミック熱電変換材料が注目を浴びている。

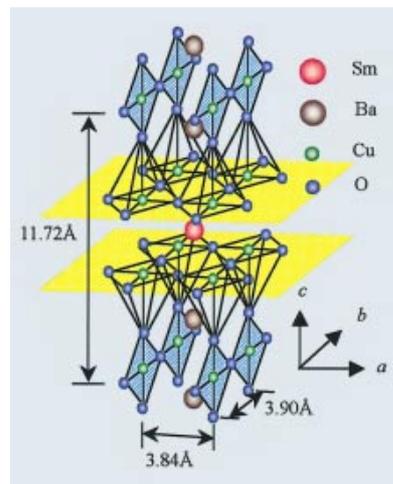
ここでは、筆者の研究室で行ってきた酸化物超伝導薄膜技術に基づく線材応用への基礎的研究内容と並行して進めてきた酸化物熱電変換材料の研究についてその一部を述べる。

高温超伝導体の線材応用

希土類置換型123系高温超伝導体

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)超伝導体は、その発見以来、臨界温度 T_c が液体窒素温度より高い90K級である事に注目され、線材応用を目指して研究が続けられている。

なかでも、高磁場中における臨界電流 J_c の向上に関する研究は、実用化を目指して多くの研究が行われてきている。最近、第1図に示すように、このYをSmなど希土類元素REで置き換えたいわゆるREBCO超伝導体が、YBCOに比べて磁場中で高い超伝導特性を示す事が



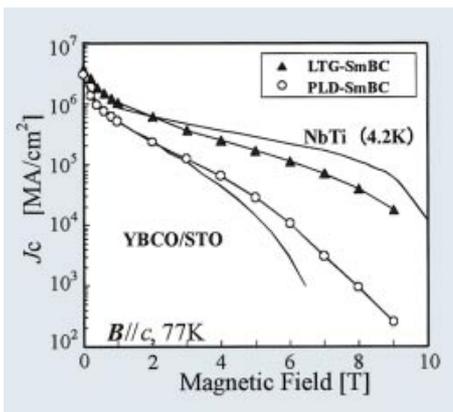
第1図 REBa₂Cu₃O₇の結晶構造

見いだされた。これらのREBCO超伝導体では、希土類元素のイオン半径がBa元素のものと近いため元素置換が起き、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ で現される置換型固溶体を形成する。

一般に第2種超伝導体と呼ばれる超伝導体には外部から磁束が侵入し、電流を流すとこの磁束が力を受けて運動する。その結果、誘起起電力が発生し、エネルギー損失をもたらす。従って超伝導体の J_c を向上させるためには、超伝導体内部に侵入した磁束をピン留めして運動できないようにする必要がある。そのためには、ピンニング中心と呼ばれる常伝導性を持つ部分を人工的に導入し、侵入した磁束をピン留めすることが必要となる。高温超伝導体においてはこのピンニング中心の実態がまだ明確にされておらず、結晶粒界、結晶欠陥、不純物など多くの例が報告されている。このREBCOにおいては、固溶領域の存在が特徴であるが、それ以外にも異なる結晶配向を持つ微細グレイン、転位などの結晶欠陥、CuOなどの異物などが、ピンニング中心となっている事が考えられる。

REBCO薄膜ではその成長条件などを制御する事により、空間的に周期的な組成揺らぎを持っている事も電子顕微鏡などにより観察から明らかになった。このような試料は、第2図に示すように高い磁場中でNbTiに匹敵する程の J_c を示す事も明らかとなっている。図中のLTG-SmBCOは予め100nm程度SmBCO薄膜を820-830 Kの高温で成長させておいて、その上に100

ほど温度を下げて500nm程度の厚さに成長させたもので、結晶の配向性も優れ、高い J_c を示す。



第2図 SmBCO薄膜の J_c と外部印加磁場

このほかにも、超伝導薄膜成長に関しては、レーザーアブレーション、有機金属化学気相蒸着法など、いくつかの薄膜成長技術に対して、単結晶の成長に適した液相エピタキシャル成長法と薄膜成長に適した気相成長法を併せ持つVLS成長法を適用し、結晶性および表面の平滑性を維持しながら、速い成長速度を達成している。

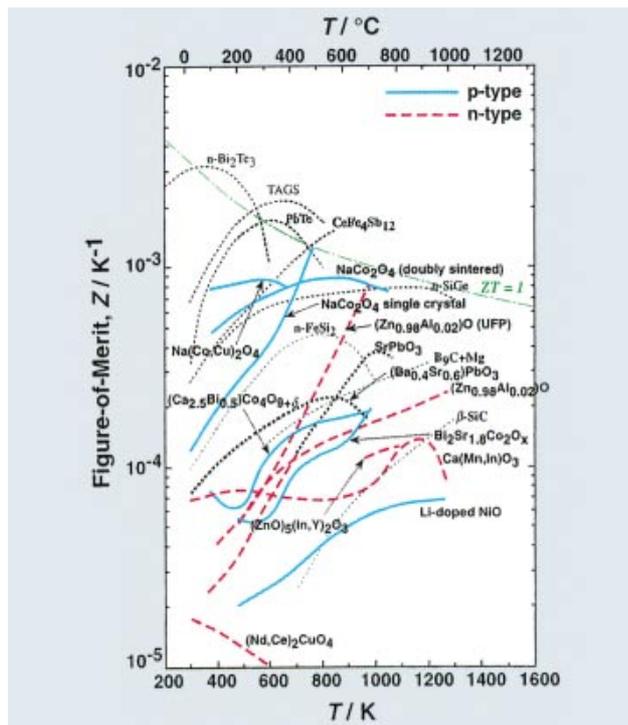
有機金属化学気相蒸着法など、いくつかの薄膜成長技術に対して、単結晶の成長に適した液相エピタキシャル成長法と薄膜成長に適した気相成長法を併せ持つVLS成長法を適用し、結晶性および表面の平滑性を維持しながら、速い成長速度を達成している。

酸化物熱電薄膜

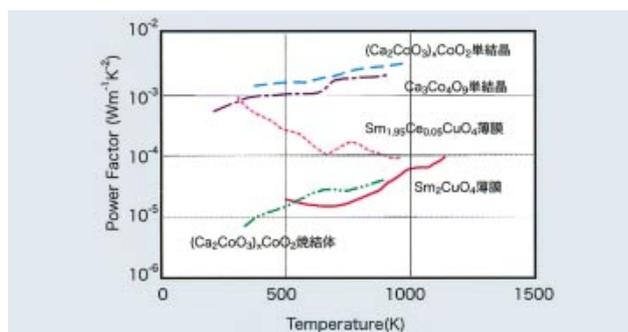
現在、我々が便利に使用している電気エネルギーは、化石燃料からスタートしており、原料である化石燃料の枯渇に加え、地球温暖化ガスの発生などによる環境保全の問題とも絡み、エネルギーに関する様々な問題が深刻になっている。このような状況にあって、効率的かつ経済的な廃熱回収技術が必要とされている。そこで注目されているのが「熱電変換」である。熱エネルギーから電気エネルギーを直接変換する「熱電変換素子」は、無可動・無排出・小型軽量・高信頼性などといった優れた特徴を持つコピキタス電源として応用が可能であり、熱電変換技術は廃熱の回収および再利用に最適な技術の1つとして期待されている。

一方、材料の観点から考えると、従来の Bi_2Te_3 、 PbTe などの合金系熱電変換材料は酸化雰囲気中高温領域での使用が困難な上に有毒な元素を含有しているため、環境への負荷が大きい。このような状況のなか、近年発見された NaCo_2O_4 や $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ に代表される酸化物熱電材料は酸化性雰囲気中でも優れた熱伝性能を示し、今後の発展が期待されている。第3図はこれまで研究された熱電変換材料の特性を示す。 ZT は無次元化性能指数と呼ばれ、およそ1を超える材料は実用化が可能とされている。これを見ると分かるように、500以下の領域ではp型熱電材料に比べて優れた特性を示すn型酸化物熱電材料は見つかっていない。

このような状況において、これまで主流であったバルク体の合成では、結晶の配向制御が難しいとの認識から、薄膜技術を用いて熱電薄膜を成長させ、特性向上の関する研究を行った。本研究室では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ のCaサイトを3価でイオン半径が比較的近いBiで置換させたp型 $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (CBCO)の他、Ceを添加したn型 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ なども合成した。後者は第4図に示すようにp型熱電材料として優れた特性を示す $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$



第3図 各種材料の熱電特性
(大瀧：第61回応用物理学会講演予稿集)



第4図 酸化物熱電材料、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [Ca_2CoO_3] [CoO_2] および Sm_2CuO_4 、Ce置換 $\text{Sm}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ の出力因子

に匹敵する高い出力因子(パワーファクター)を示す材料で、世界最高水準の特性を示す。

おわりに

酸化物セラミックスに関してはここで取り上げなかった、強誘電材料、磁性材料、導電性材料、フォトニクス材料などを含め、電気・光応用分野において広く関心がもたれている材料が多い。その意味でも古くて新しい材料であり、今後の新しい展開が期待される。

高井吉明(たかいよしあき)氏 略歴

昭和42年4月より昭和51年3月まで、名古屋大学工学部電気学科・電気工学第2学科及び電子工学科、同大学院工学研究科電気工学・電気工学第2及び電子工学専攻修士・博士課程に在学。名古屋大学工学博士。昭和51年4月名古屋大学工学部電気工学科助手。昭和62年1月同講師。この間、昭和54年4月より翌年3月まで英国サalford大学客員研究員。主として高分子材料の電子的特性、高電界電子伝導・電界発光現象などの研究に従事。昭和61年5月電子工学科助教授、平成5年10月エネルギー理工学専攻教授。この間、酸化物超伝導体及び酸化物熱電変換材料など機能性酸化物薄膜とその応用に関する研究に従事。