

半導体バンド理論に基づいたこれまでの熱電材料開発の指導原理では、性能指数を与えるゼーベック係数、電気抵抗率、および熱伝導率は、すべてキャリア濃度の関数であり独立に制御できない。計算によると性能指数を最大にする最適なキャリア濃度は 10^{19}cm^{-3} 程度であり、「高い移動度、低い格子熱伝導率」をキーワードとして材料開発が行われてきた。この指針の範疇においては、イオン性が大きく軽元素である酸素から構成される酸化物は圧倒的に不利と考えられていた。そこで我々は酸化物熱電材料の開発に当たり、半導体バンド理論に捕われない新しい指針として、“ラティスコポジット”による機能調和という考え方を提案した。

粒子レベルから分子・原子レベルへとより微細なレベルで材料を設計しようとする材料開発のトレンドの中で、ここで紹介する“ラティスコポジット”は材料の結晶格子（ラティス）を材料設計の要素単位とすることを特徴としている。ラティスコポジットとは、「物質の結晶格子を機能発現のための最小単位として考え、異なる機能を持つ物質を結晶格子レベルで複合化し機能調和させる

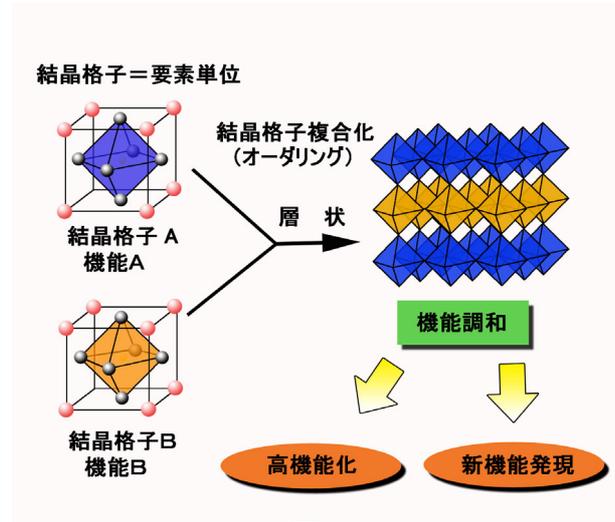


図 1

ことにより、元の物質に比べはるかに高い機能あるいは新規な機能を示す材料を創製するための技術」と定義することができる(図1)。

ラティスコポジットでは結晶格子を材料設計の要素単

位として考えることにより、機能を考慮に入れた物質設計が可能になる。ある結晶格子が3次元的に繰り返された物質は、それが既知物質である場合、その物質の機能を把握することができる。複数種の結晶格子を複合化することは、複数種の機能を結晶格子レベルで複合化することと考えることができる。もう一つの特徴は、異種結晶格子を複合化する場合、オーダーリングさせることにある。結晶格子Aと結晶格子Bを1:1で複合化した場合、いくつかのオーダーリング様式が考えられるが、図1には層状にオーダーリングした場合を示している。オーダーリングさせることにより始めて、機能に応じた役割分担を想定した物質設計が可能になり、高性能酸化物熱電材料開発に向けて以下の指針が得られる(図2)。

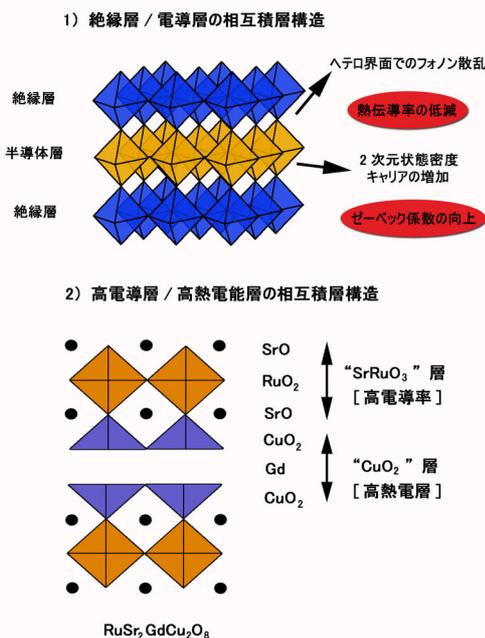


図 2

1) 絶縁層 / 電導層の交互積層化による次元性の制御

近年、絶縁層と電導層の交互積層化が熱電特性の向上に有効であることが理論計算によって示された。交

互積層化により積層方向では、キャリアの2次元閉じこめによりフェルミレベル近傍の輸送に寄与するキャリア数が増加することによるゼーベック係数の増加、及びヘテロ界面でのフォノン散乱による格子熱伝導率の低下、による熱電特性の向上が予想される。また先の理論計算ではこれらの効果は積層周期が短くなる程顕著になることが示されており、絶縁層と電導層を結晶格子レベルで交互積層させることにより高い熱電特性が得られるものとの期待できる。

2) 高いゼーベック係数と高い導電率が発現する層の組み合わせ

$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ は、ペロブスカイト構造を持つ“ SrRuO_3 ”層と“ CuO_2 ”層が交互に積層している。 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ を構成する“ SrRuO_3 ”層と“ CuO_2 ”層、それぞれ単独での特徴を整理すると、“ SrRuO_3 ”層では導電性が高くゼーベック係数が小さいのに対して、ホールドープ量の少ない“ CuO_2 ”層では導電性が低く、ゼーベック係数が大きい。我々はこれらが結晶格子レベルで層状

にオーダリングした $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ のゼーベック係数は“ CuO_2 ”層からの効果が支配的であり、導電率は“ SrRuO_3 ”層からの効果が支配的であることを明らかにした。即ち高いゼーベック係数と導電率をそれぞれの層で分担して発現させることが可能であることを示唆しており、高性能熱電材料設計の新たな指針になるものと思われる。

高性能酸化物熱電材料開発のため以上2つの指針について紹介した。ラティスコンポジットの概念は、特に層状オーダリングの場合、人工超格子薄膜の設計と類似する部分もある。しかし、熱電応用にはバルク材料が不可欠であるとの立場から、自然にオーダリングする物質を対象にバルク体の開発を目指したい。現時点では、ある結晶格子の組み合わせがオーダリング構造を作るかランダム構造になかを予測することは困難である。従って、多くの組み合わせを実験的に確かめることになるが、そのためにはコンビナトリアルケミストリーの概念を導入した高効率な物質合成の手法を開発することが重要である。