

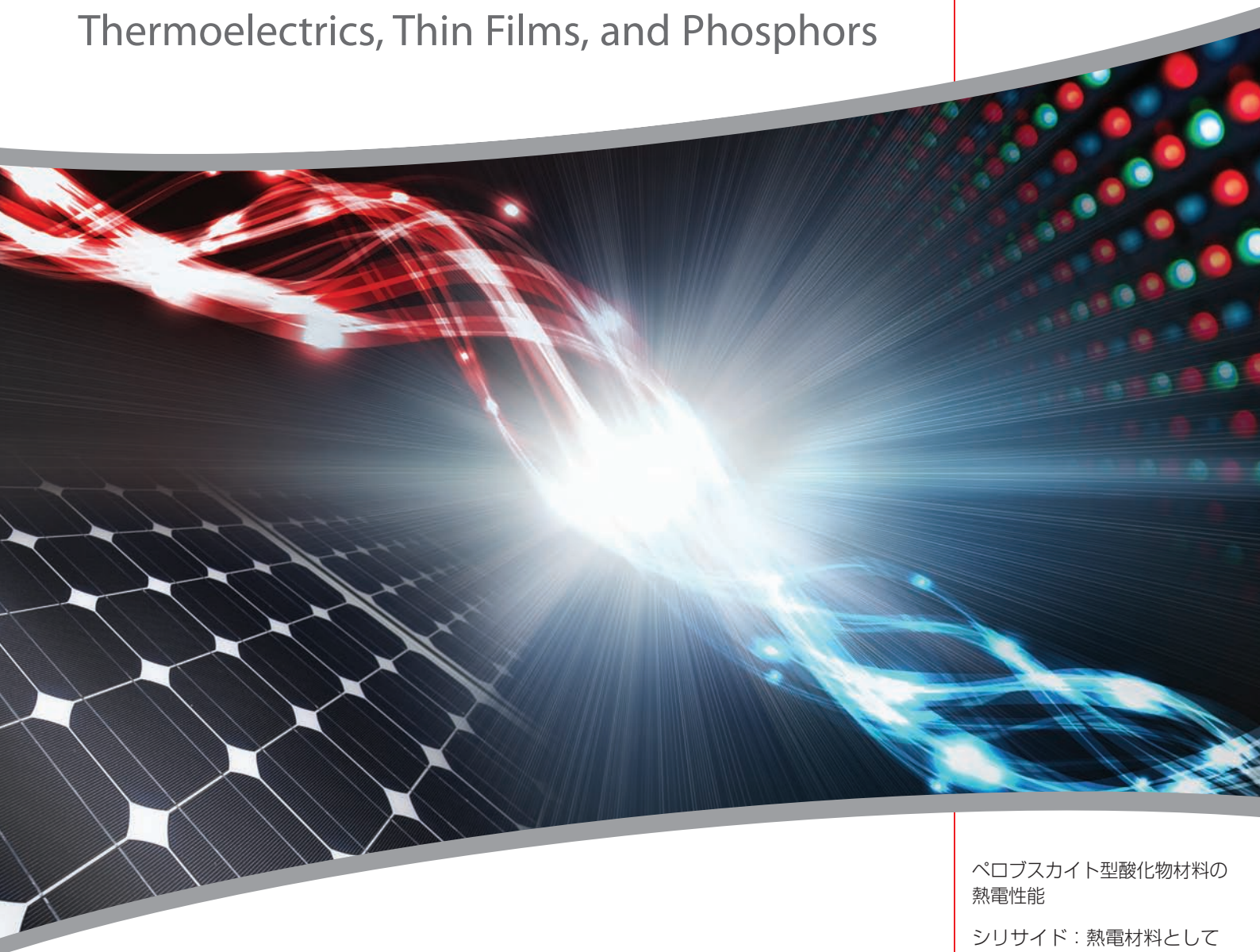
Material Matters™

Volume 6, Number 4

ALDRICH
Materials Science

エネルギー材料

Thermoelectrics, Thin Films, and Phosphors



Hot Research, Cool Results

ペロブスカイト型酸化物材料の
熱電性能

シリサイド：熱電材料として
期待される化合物

エネルギー分野における
コンビナトリアル材料科学

ランタノイドイオンを利用した
太陽電池における効率的な
フォトン利用

SIGMA-ALDRICH®

2011年の第4号である今回の**Material Matters™**では、「エネルギー材料」を特集してお届けします。現在も増加する一方の世界のエネルギー需要を満たしているエネルギー源は、主に化石燃料です。化石燃料技術は十分に発達したものの、持続可能なものではなく、それに伴う二酸化炭素排出が地球温暖化の大きな要因となっていることは広く知られた事実です。気候変動やエネルギー需要の増加、従来のエネルギー源の枯渇は、今後代替エネルギーがより大きな役割を果たさなければならないことを示唆しています。代替エネルギーは再生可能で環境にやさしいエネルギーであり、一般的には、風力、水力、地熱エネルギーのほか、太陽光、水素エネルギー、バイオ燃料などを指します。



Meenakshi Hardi, Ph.D.
Aldrich Materials Science
Sigma-Aldrich Co. LLC

増大するエネルギー需要を満たすためには、代替エネルギー源の開発に加え、エネルギー生成効率の向上も重要です。エネルギー効率と代替エネルギーに関する研究開発は、持続可能なエネルギー技術の「二本柱」であるといえます。世界の電力のほぼ90%が熱エネルギーによって作られており、一般的にその効率は30～40%に過ぎず、エネルギーの大半は放射熱の形で環境中へと失われています。温度差によって電位差が発生する(あるいはその反対の)現象である熱電効果を示す材料は、この廃熱の一部を電力に変換して利用できるため、全体のエネルギー生成効率の向上が可能になります。熱電材料はそのほかにも、たとえば自動車の排ガス中の熱を利用した電気生成などへの応用が検討されています。

そのほかの発電方法として、光電効果によって光エネルギーを電気に変換する太陽電池の利用があります。太陽光エネルギーは最も有望な持続可能エネルギー源の1つですが、現在、世界のエネルギー供給の1%も満たしていません。現状では、キロワット時あたりのコストが比較的高いこと、および、市販の太陽電池の効率が低いことのためにその利用が限られています。太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する際の効率の損失は主に、低エネルギーの光子は吸収されず、高いエネルギーをもつ光子は太陽電池では効率的に利用されないというスペクトルの不一致によるものです。高い発光効率と多くのエネルギー準位構造を持つランタノイドなどの材料を用いたスペクトル変換では、高エネルギーと低エネルギーの光子を望みどおりの波長に変換することによって、太陽電池の効率を大幅に向上させることができます。

最初の2つの論文では、現在広く用いられているカルコゲニド化合物とは異なる、新規熱電材料について取り上げられています。まず、Anke Weidenkaff教授(EMPA-Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, スイス)が、その柔軟性や、構造と特性に関する比較的単純で予測可能な相関関係を持つことから、新たな熱電材料として研究されているペロブスカイト型酸化物材料の長所について述べています。2つ目の論文では、Mikhail Fedorov教授(Ioffe Physical-technical Institute, サンクトペテルブルグ、ロシア)が、もう1つの有望な熱電材料である金属シリサイド化合物について述べています。Bruce van Dover教授(Cornell University, 米国)は、ハイスループット合成法の一つである共堆積コンポジションスプレッド(CCS: the codeposited composition spread)法を用いて、さまざまなエネルギー材料の効率的な探索法について報告しています。最後に、Andries Meijerink教授(Utrecht University, オランダ)が、太陽電池の効率向上にランタノイドイオンを用いて、太陽光発電分野におけるスペクトル変換の新たな概念を探ります。

なお、本文の翻訳にあたっては、下記の先生方に監修していただきました。ご協力いただき誠にありがとうございました。ここに深く感謝いたします。

独立行政法人 物質・材料研究機構
森 孝雄博士(熱電材料)
東京工業大学 応用セラミックス研究所
松本 祐司准教授(コンビナトリアル材料科学)
東京工業大学 資源化学研究所
成毛 治朗准教授(ランタノイドによる効率的な光子の利用)

表紙について

エネルギー生成あるいはエネルギー貯蔵特性の向上を目的とした最先端材料や技術の開発は、将来のエネルギー確保に不可欠です。エネルギー効率化に用いられる材料には、熱電材料(4ページ、12ページ)や先端薄膜材料(18ページ)、発光材料(25ページ)などがあります。表紙には、これらエネルギー効率の高い手法によるエネルギーの発生の様子を、高温と低温の波(熱電デバイスにおける温度勾配)および太陽電池効率化に利用される蛍光体材料として描きました。

目次

エネルギー材料

はじめに	2
表紙について	2
"Your Materials Matter"	3
ペロブスカイト型酸化物材料の熱電性能	4
シリサイド: 熱電材料として期待される化合物	12
エネルギー分野におけるコンビナトリアル材料科学	18
ランタノイドイオンを利用した太陽電池における効率的な光子の利用	25

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は2012年3月現在の内容であり、収載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

“Your Materials Matter”



Jeff Thurston

Jeff Thurston, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

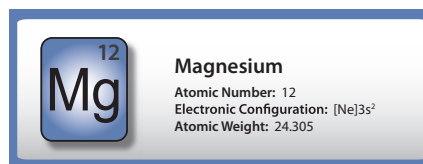
「こんな物質を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか?アルドリッチでは、材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。sialjpts@sial.com までお気軽にご連絡ください。

Jaques Huot 教授 (Université du Québec à Trois-Rivières, カナダ) から、水素貯蔵金属の調製に適した高純度マグネシウムインゴット (Aldrich 製品番号: 735779) について製品化のご提案をいただきました。最近の研究から、バルクマグネシウムの冷間加工により、未処理のマグネシウム粉末と比較して水素吸着性が劇的に向上することが明らかになっています¹。また、マグネシウムは生分解性インプラント (Mg-Mn-Zn)² やバッテリー材料³、軽量構造合金 (Mg-Al や Mg-Al-Zn)^{4,5}、スチール製部品の耐食性コーティングなどにも利用されています⁶⁻⁷。

大きな形状の金属マグネシウムは、冶金プロセスでの利用も可能であり、さらに、粉末や切削屑 (turning) 状のマグネシウムに比べて表面の酸化物量が少ないことも長所です。

References

- Huot, J.; Balema, V. *Material Matters* **2010**, 5, 112.
- Xu, L.; Pan, F.; Yu, G.; Yang, L.; Zhang, E.; Yang, K. *Biomaterials* **2009**, 30, 1512.
- Pedneault, S.; Huot, J.; Roue, L. *J. Power Sources* **2008**, 185, 566.
- Pardo, A.; Merino, M.C.; Coy, A.E.; Arrabal, R.; Viejo, F.; Matykhina, E. *Corros. Sci.* **2008**, 50, 823.
- Huang, X.; Suzuki, K.; Watazu, A.; Shigematsu, I.; Saito, N. *J. Alloys Compd.* **2008**, 457, 408.
- Ambat, R.; Aung, N.N.; Zhou, W. *Corros. Sci.* **2000**, 42, 1433.
- Jiang, Z.; Li, S.; Zeng, J.; Liao, X.; Yang, D. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 189-193, 1248.



Magnesium, ≥99% trace metals basis

[7439-95-4] BRN 4948473 Mg FW 24.31

resistivity 4.46 μΩ-cm, 20 °C
mp 648 °C vp 1 mmHg (621 °C)
bp 1090 °C density 1.74 g/mL, 25 °C

▶ ingot

L × W × H 100 mm × 100 mm × 50 mm

735779-1EA

1 ea

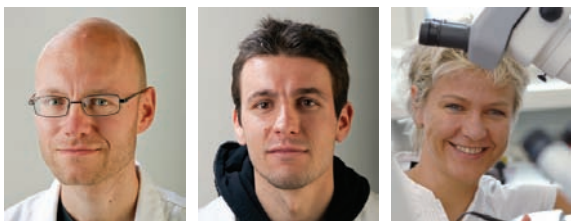
製品紹介ページ一覧

ペロブスカイト酸化物合成用材料 (ペロブスカイト酸化物合成用金属酸化物、アルコキシド、塩類)	8
熱電研究用金属シリサイド (熱電研究用遷移金属シリサイド化合物)	15
熱電研究用カルコゲニド (熱電研究用金属テルル化物、セレン化物、硫化物)	15
シリサイド合成用材料 (金属シリサイド化合物合成用高純度金属)	15
スパッタリングターゲット、ペレット (スパッタリング用金属、金属酸化物材料)	22
物理気相成長用高純度金属箔 (各種サイズの高純度金属箔)	22
真空蒸着用金属スラグ (真空蒸着用高純度金属スラグ)	23
蛍光体用ホスト材料 (金属酸化物、アルコキシド、アセチルアセトナト、塩類)	28
蛍光体用アクチベータ材料 (蛍光体用希土類酸化物、塩類)	29
化合物系太陽電池用材料 (化合物系太陽電池用金属カルコゲニド、塩類)	29
量子ドット (コア・シェル型 CdSe/ZnS、コア型 CdS、CdSe 量子ドット)	30

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

ペロブスカイト型酸化物材料の熱電性能



Lassi Karvonen, Petr Tomeš, Anke Weidenkaff*
Laboratory for Solid State Chemistry and Catalysis
Department of Mobility, Energy and Environment
EMPA-Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology
Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland
*Email: anke.weidenkaff@empa.ch

世界のエネルギー課題

熱および電力の生産に係わる現在の一般的な戦略は化石燃料や核燃料に依存するものであり、地球環境や我々の住環境には負の影響をもたらしています。これに対し、世界のエネルギー需要は増加する一方であると見込まれています。代替となる、環境に優しい1次エネルギー源は確かに存在しますが、こうした代替エネルギー源を従来の技術に対して十分競争力のある、望みどおりのエネルギーの形態にする技術は、いまだ開発段階にあります。一方で、代替エネルギー源の開発に加え、エネルギー変換効率の向上も解決策の1つと考えられています。たとえば、熱から電気への機械的変換の場合、1次エネルギーの大半は環境へと失われてしまいます。そのため、放熱成分を利用する技術が強く望まれており、中間に機械的な変換段階をまったく含まず、熱を直接電力に変換できる熱電発電はより有望な戦略の1つであるといえます。

熱電発電

熱電発電デバイス(図1)では、電界に直列に、かつ発電装置モジュール全体の熱勾配には並行になるように、*n*型と*p*型の伝導性材料が交互に並んでいます。熱勾配により発生したゼーベック効果のために、大部分のキャリア(電荷担体)が各材料の低温側に集まることで、電気的な直列回路全体に最終的な電圧が生じます。

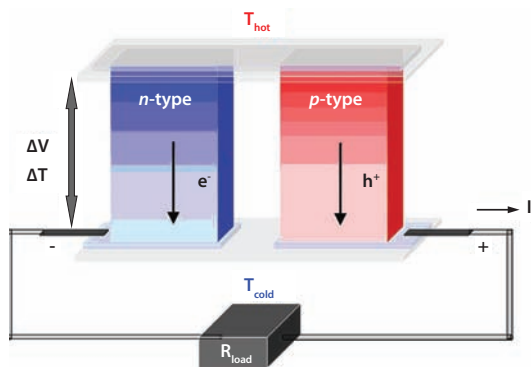


図1 熱電発電デバイスの概略図。電気的に直列、かつ熱的には並行に配列した*n*型と*p*型の材料から構成されています。

優れた熱電材料とは、高い熱電能(thermopower、ゼーベック係数:*S*)に低い熱伝導率(*κ*)と電気抵抗率(*ρ*)とを兼ね備えた物質であり、しばしばこの要件は、無次元性能指数 $ZT = S^2T/\rho\kappa$ を最大にする、と表現されます。*ZT*は熱から電気への変換効率の最大化に直接関係しており、 $ZT \rightarrow \infty$ でカルノーの限界に近づきます¹。

ここで考慮されるすべての物理量はキャリアの移動度や密度、あるいは電子の状態密度と関連しているため、これらすべてを同時に改善するのは困難です。各性質をバランスよく有するものとして、最もよく知られ、現在最も広く使われている熱電材料は、半導体材料の中でも特に Bi_2Te_3 (**Aldrich 製品番号: 751421**)、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (**Aldrich 製品番号: 752509**)、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ などをはじめとするカルコゲニド類です²。すでに実用段階にあるカルコゲニド材料の *ZT* 値が約1で、現時点で商業的に採算がとれる下限と考えられています。これまでのバルク熱電材料のもつ *ZT* 値は最大で1.5前後ですが、コンプレッサー駆動の熱エンジンの効率に到達するには少なくともこの値を2倍にする必要があります³。しかし、一般に廃熱は他に利用できる用途がないため、*ZT* が1以下のモジュールであっても、現在のエネルギー変換技術に対する有用な補助的手段として用いることが可能でしょう。

熱電材料としての酸化物

カルコゲニド類は高温条件のみならず酸化条件下での化学的および物理的な安定性に乏しく、また比較的毒性が高いため、内燃機関、集光型太陽光発電、焼却炉などの空気中で動作する主要なエネルギー変換技術には適していません⁴⁻⁶。一方、酸化物はこれらの条件下でも非常に耐久性があります。酸化物は一般的にゼーベック係数の高い絶縁体であると考えられていますが、半導体カルコゲニド化合物とほぼ同等の *ZT* 値を示す酸化物材料もあります(図2)。現在最も高性能な酸化物材料でも、多結晶の場合で *ZT* はやや低めの約0.3ですが^{7,8}、材料の微細構造や物理的性質に与える合成パラメータの影響について知見が深まれば、大きく改善されることが期待されます。一例として、 Na_xCoO_2 や $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ 層状コバルト酸化物の単結晶を使った実験から、*ZT* が1まで、あるいはそれ以上に増加できる可能性が示唆されています^{9,10}。このように、現時点ではあらゆる熱電材料の中で最も有望であると考えられているのは酸化物材料であり、大きく3つのグループ、層状複合酸化物、ドーピングした酸亜鉛関連物質、そしてペロブスカイト型酸化物に分類することができます。

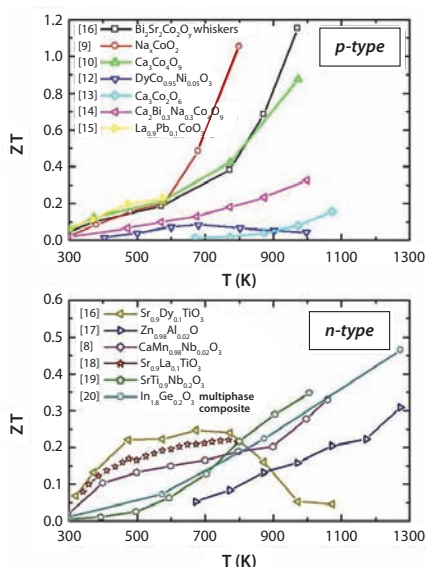


図2 代表的な酸化物材料の性能指数 (ZT)

前述のように、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ ²¹やミスフィット層状酸化物である $[\text{M}_m\text{A}_2\text{O}_{m+2}]^{\text{R}_5\text{q}}[\text{CoO}_2]^{\text{H}} (M = \text{Co, Bi, Pb, Tl, etc.}; A = \text{Ca, Sr, Ba, etc.}; m = 0, 1, 2; q \geq 0.5)$ ²²のような層状複合酸化物は、酸化物としては最も高いZT値を示します。このように高い性能を示す理由は、比較的優れた電気伝導体であることに加えて、電気伝導率と比較した際にゼーベック係数が高い ($80 \mu\text{V K}^{-1} < S < 170 \mu\text{V K}^{-1}$) ことが主な要因で、これは $[\text{CoO}_2]$ 層の4価の低スピンコバルト (Co^{4+}) のスピンエントロピーおよび軌道エントロピーが大きいからです²³。

酸化亜鉛 (Aldrich 製品番号: 204951) は透明導電性酸化物 (TCO: transparent conducting oxide) 材料としても知られ、有望な熱電材料として特に注目を集めています。たとえば、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 薄膜は $T = 1273 \text{ K}$ でかなり高いZT値 (約0.3) を示します²⁴。これは主に電気伝導度の向上によるもので、非置換材料の値よりも3桁も高い値です。アルミニウム置換によりキャリアをドーピングしたにもかかわらず、 $300 \text{ K} < T < 1273 \text{ K}$ で $S > 100 \mu\text{V K}^{-1}$ という比較的高い値を維持することで、ZTはゼーベック係数に対しても恩恵を受けます。

ペロブスカイト化合物の大きな利点は、構成元素に周期律表のほぼすべての元素を利用できるという高い柔軟性にあり、そのため、研究対象となる材料と性質との幅広い組み合わせが可能となります。ゼーベック係数の高い単純なペロブスカイト型化合物は一般的に優れた絶縁体であり、熱電材料としてはあまり期待することができませんが、異なる原子価の陽イオンによる置換により、 S の低減と ρ とのバランスをとることで有益な成果を得ることが可能です。一般に「パワーファクター (出力因子)」として知られているZT方程式中の「 S^2/ρ 」は、キャリアの導入によって最大化することができます²⁵⁻²⁷。

ペロブスカイト酸化物材料の熱電工学

立方晶系ペロブスカイトのフェルミ準位 (E_F) に近い電子バンド構造は、一般的には $\text{O}2p$ 軌道と混成した遷移金属 (TM) の d 軌道で構成されます。TM-O八面体配位によって、TM- d 軌道は2種類の軌道群、つまり3重に縮退した t_{2g} 軌道と2重に縮退した e_g 軌道に分離します。このため、 E_F がどちらの軌道群に入るかは d 電子の数によって決まり、TMの価数と TM-Oの電荷移動条件の影響を受けます²⁸。現在知られているペロブスカイト酸化物熱電材料の場合、フェルミ準位は t_{2g} 軌道帯に位置しています。その結果、スピン縮退の程度が比較的高くなることで単一キャリアの有効質量を高める効果を持つため²⁹、キャリアのエントロピーが増大し、高いゼーベック値が得られます。置換の目的は、 E_F におけるキャリアを追加することによって電気抵抗率を下げ、一方同時に適切な d 軌道の縮退を維持することです。したがって、一般的には、導電性の TM-O ネットワークの低原子価陽イオンをより原子価の高いもので置換することにより、 n 型材料に電子がドーピングされます。反対に p 型のコバルト酸塩の場合、高原子価陽イオンをより原子価の低いもので置換する必要があります。理想的には、適切な置換であれば結晶構造の大きな変化は伴いません。結晶構造の変化は、八面体 TM-O 配位環境の歪みによる軌道の縮退を解いてしまうこと、もしくは、格子のひずみや拡張による TMd-O2p 軌道のオーバーラップを減らしてしまうことがあるためです¹⁹。

置換したペロブスカイト化合物の中では、チタン酸塩 $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ ($A = \text{Ca, La, Ba, Eu}$)¹⁹ やマンガン酸塩 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ⁸、希土類コバルト酸塩 $\text{LnCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy}$) にて、最も期待できるZT値が得られています¹²。特に n 型導電性を持つ SrTiO_3 は、さまざまな置換が可能であることから、構造上の柔軟性の高さで知られています。 $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜で、ペロブスカイト酸化物の中では約0.37 ($T = 1000 \text{ K}$) という非常に高いZT値が測定されており³⁰、一方、ホットプレスした同じ成分のバルク試料では $T = 1073 \text{ K}$ で約0.35というZT値が得られています⁷。しかし、チタンは第4族の原子価状態である Ti^{4+} をとり易いため、 Nb^{5+} による置換で生成した Ti^{3+} は $T > 600 \text{ K}$ で再び酸化される傾向にあり、空气中で動作する高温用途には応用できません¹⁹。同じく n 型導電性を持つマンガン酸塩には安定な酸化状態がいくつかあり、酸化雰囲気下でも利用できます¹⁹。マンガン酸塩の場合、多結晶体の $\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ において約0.32 ($T = 1060 \text{ K}$) というZT値が得られています⁸。 CaMnO_3 をベースとした系では、低温で斜方晶系的に歪んだドメインの双晶構造が形成され、一方、高温域では cubic symmetry となり熱電性が向上します²⁷。ランタノイドコバルト酸塩は p 型導電性の熱電性ペロブスカイト材料で、熱により活性化するスピン状態遷移がよく知られており、置換成分である Ln による影響を受けます。これら材料のZTの最高値はいずれも同程度で、0.07から0.08の値をとります。しかし、置換成分の陽イオン半径が小さければ、低温の低スピン状態を中間スピン状態に、高温の中間スピン状態をより高温で高スピン状態へと転移させ、ZTの最高値が得られる温度に影響を与えます。応用する温度域に対して、適切なZT値を示す LnCoO_3 を選択することができます。

ZTの最高値(0.3から0.4程度)は、通常、低い置換量で得られます($x, y < 0.2$)。極端な例では、 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 系の場合、 $x = 0.02$ でZTが最大となり、これを超えるとZTは減少し始めます。このように非常に微量な置換レベルでは、焼結前の固体前駆体物質の均一性が問題となりますが、焼結体全体の化学組成に空間的なばらつきがあると、合成ごとの焼結体の性質が予測不能かつ不安定になりやすくなるためです。このような場合はソフト化学法が適しています。この方法では、EDTAやクエン酸などの強い有機キレート剤溶液中で成分陽イオンの混合を初めに行うため、その後の乾燥、熱処理、焼成段階を通じて原子スケールまで均質な陽イオン混合物が得られます(図3)。

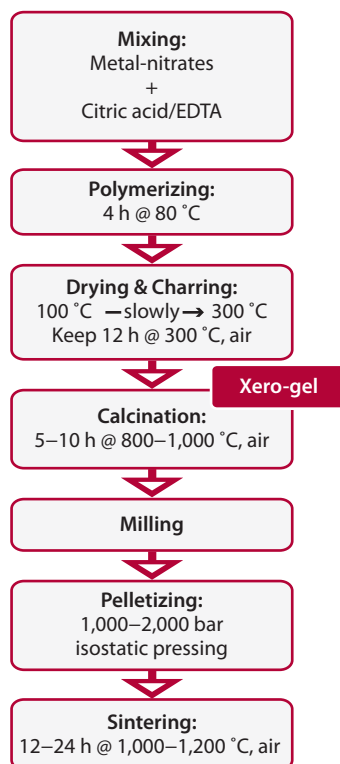


図3 酸化物熱電材料の合成に用いられるソフト化学合成法の代表的な手順

パワーファクターは置換によって著しく向上できるのに対し、 κ は高い値のままほとんど変化しないため、ZTは0.3を大きく上回ることができません。より重い陽イオンによる置換で観察できる程度の効果はありますが、その効果よりも、電気的性能の低下につながる構造の歪みの影響のほうが強くなる傾向にあります。熱伝導性の低減に関しては、比較的構造的等方性が高いことが、ペロブスカイト格子の短所となります。数100オングストロームという典型的なフォノンの平均自由行程の長さ比べ、単純なペロブスカイト化合物の並進周期は数オングストロームです。フォノン散乱を改善するには、より長い固有の周期を持つ、不連続性、界面、粒界を、フォノンの平均自由行程の距離に近い間隔で導入しなくてはなりません。最近、ナノ構造化に関して多くの研究がなされており¹⁹、層状ペロブスカイト関連物質や人工層状超格子構造などを用いたいくつかのアイデアが、現在開発中あるいは実行されています。さらに、単位格子数個分の厚さしかない絶縁体マトリックス中にキャリアネットワークをドープした界面を作製するナノ構造化手法は、量子封じ込めにより E_F における状態密度を上げ、ゼーベック係数を大きく改善させると期待されています。この方法を用いた最近の注目すべき研究では、人工的に成長させた超格子において300 Kで $ZT \sim 2.4$ という値を示しました。これは $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ の単層を絶縁体の SrTiO_3 数層の間に挟み込んだ構造をとります。しかし、この手法の欠点は、絶縁マトリックスが材料のほとんどを占めるため、超格子全体としてのZTは0.3以下になってしまう点です³¹。

熱電発電デバイスへのn型およびp型酸化物の組み込み

優れた熱電変換効率を得るためには、互いによく似た物理的性質のn型とp型の材料を使う必要があります。熱電適合性因子(the thermoelectric compatibility factor)、 $s = |(1 + ZT)^{0.5} - 1| / (ST)$ は、その材料のZTにより決定される最高効率を達成するために必要な電流低下を表しています³²。熱電発電デバイスの変換効率を最大にするためには、用いられるn型およびp型材料のs値がその使用温度範囲内でできるだけ近い値であり、その比は通常< 2でなければなりません。適合性の重要性は以下の例で示されます。

$\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ (n型)/ $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ (p型)

$\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ と $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ の熱電特性は図4に示しました。

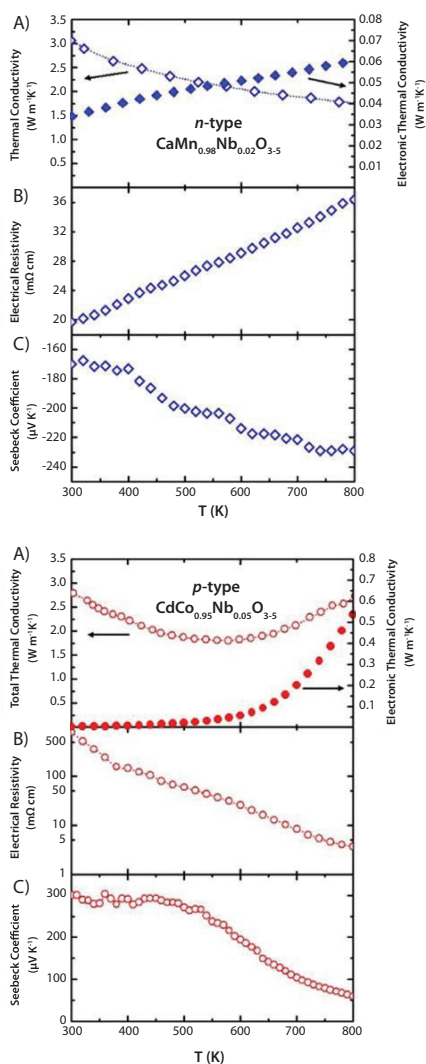


図4 *n*型の $\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3-5}$ (上図)と*p*型の $\text{CdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-5}$ (下図)に関する各熱電特性の温度依存性。(A) κ , B) ρ , および C) S 。

どちらの材料の $\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{el}}$ も(図4A) 300 K以上では、ほぼ $3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ です。 $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ の熱伝導率(図4A, 下図)は600Kから800Kの間で50%増加しますが、これはキャリアの移動度を増加させるスピン状態遷移のために、電子系の熱伝導率(κ_{el})が増大することに起因しており、 LnCoO_3 をベースとする系ではかなりよく見られる現象です。他方、 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ (図4A, 上図)では、測定温度範囲全域で熱伝導率が単調に減少し、これは主にフォノンが寄与する熱伝導率(κ_{ph})によると考えられます。

$\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ の抵抗(図4B, 上図)は、ゼーベック係数が単調に減少する金属的な温度挙動($d\rho/dT > 0$)を示しますが、これに対し $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ は比較的抵抗が高く、半導体的な挙動($d\rho/dT < 0$)を示します(図4B, 下図)。 $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ のゼーベック係数の傾きは下向きで、これも上記同様、スピン状態遷移に関係しています(図4C, 下図)。どちらの材料も $T < 600 \text{ K}$ ではよく似た ZT 値を示します。しかし、 $T > 600 \text{ K}$ では $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ の傾きが負となります。これは $T > 600 \text{ K}$ では、ゼーベック係数の負の傾きがより大きくなることにより発電性能が低下するためです。さらに $T < 600 \text{ K}$ では $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ の電気抵抗率が高く、このためモジュール全体の内部抵抗も高く保たれ、また低温域においても同様です。

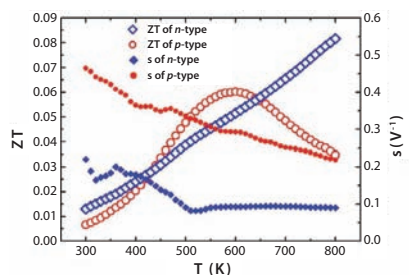


図5 *p*型 $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ と*n*型 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ の性能指数(ZT)と熱電適合性因子(s)

$\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ と $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ の熱電適合性因子を図5に示しました。 s 因子の違い(比)の2から4という値は、期待できる出力が極めて低いことを示唆しています。適合性因子の差を解消するため、 $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ の代わりに同じく*p*型材料である $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ を用いて測定しました。

$\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ (*n*型)/ $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ (*p*型)

これら材料の熱電的性質は図6にまとめました。

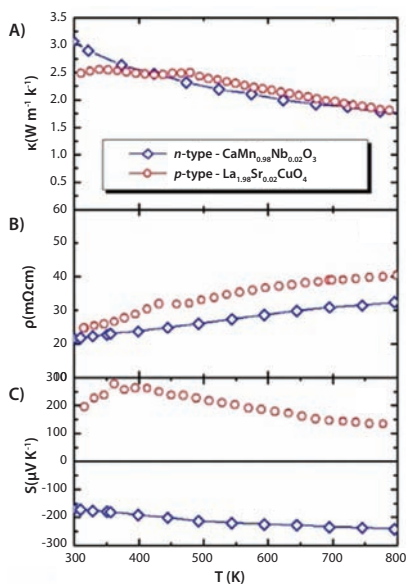


図6 *p*型 $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ と*n*型 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ 材料のA) κ , B) ρ , および C) S の温度依存性

いずれの材料の熱伝導率(図6A)と抵抗率(図6B)についても、その値の大きさ、傾向ともによく類似しています。さらに、両者とも金属的挙動を示し、高いゼーベック係数を示しています(図6C)。

ZTの温度依存性(図7)は $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ のゼーベック係数に敏感で、このことは $T > 400 \text{ K}$ におけるZT値の低下に現れています。適合性因子の温度依存性(図7)は、低温範囲($300 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$)で $s < 2$ と、かなりよい相似性を示します。 $T > 500 \text{ K}$ では、4対型モジュールの変換効率低下が観測されました。 $\text{GdCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ と比較すると、全体的に $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ のZT特性は優れているとはいえませんが、類似した電気伝導率や熱伝導率によって適合性が向上したために(図6C)、モジュールの著しい改善が見られています。

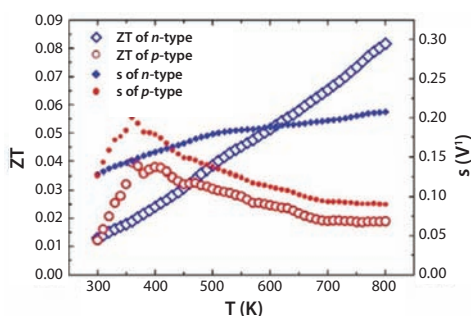


図7 p型 $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ とn型 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ 材料の性能指数(ZT)と熱電適合性因子(s)の温度依存性

まとめ

熱から電気への変換である熱発電は、従来の電力生産戦略のエネルギー効率を向上させる手段の1つとして、15年ほど前から大きな注目を集めています。ペロブスカイト型酸化物や関連物質は、その柔軟性の高さから、新たな熱電材料の探索や最適化に関する非常に大きな可能性を持っています。ペロブスカイト化合物の利点は、柔軟性が高く、比較的単純である、つまり予測可能な構造と性質の関係を持っているという点です。その一方で、熱伝導率の低減について考えた場合、ペロブスカイト化合物の単純な構造が問題になると思われます。カルコゲニド類をはじめとする既存の熱電材料と比較すると、酸化物のみで構成される物質の性能は低いのですが、より高温の条件や酸化的環境で運転可能であるといった、他に見られない大きな強みを持っています。

ペロブスカイト酸化物合成用材料

無機材料の最新製品情報はwww.aldrich.com/metalceramic-jpをご覧ください。

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Calcium carbonate	CaCO_3	$\geq 99.999\%$ trace metals basis	powder	481807-5G 481807-25G
Calcium carbonate	CaCO_3	$\geq 99.995\%$ trace metals basis	powder and chunks	202932-5G 202932-25G 202932-100G
Calcium chloride hexahydrate	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	solid	442909-1KG 442909-2.5KG
Calcium chloride	CaCl_2	$\geq 99.99\%$ trace metals basis	beads	429759-10G
Calcium hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	99.995% trace metals basis	powder	450146-5G 450146-25G
Calcium isopropoxide	$\text{Ca}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$	$\geq 99.9\%$ trace metals basis	powder	497398-2G
Calcium methoxide	$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$	97%	solid	445568-10G

謝辞

スイス連邦エネルギー局(SFOE)、スイス国立科学財団(SNF-MANEP)、Swisselctricには資金の面で大きな支援をいただきました。K. Koumoto、A. Maignan、J. Hulligerの各氏と有意義な議論を行えたことに感謝いたします。また、実験を行ったEMPAのSolid State Chemistry and Catalysis研究室のスタッフに心から感謝します。

References

- (1) CRC Handbook of Thermoelectrics; Rowe, D. M., Ed; CRC Press: Boca Raton, 1995.
- (2) Tritt, T. M. *Science* **1999**, 283, 804.
- (3) DiSalvo, F. J. *Science* **1999**, 285, 703.
- (4) Weidenkaff, A.; Robert, R.; Aguirre, M. H.; Bocher, L.; Lippert, T.; Canulescu, S. *Renewable Energy* **2008**, 33, 342.
- (5) Tomeš, P.; Robert, R.; Trottmann, M.; Bocher, L.; Aguirre, M. H.; Hejtmanek, J.; Weidenkaff, A. *J. Electr. Mater.* **2010**, 39, 1696.
- (6) Tomeš, P.; Suter, C.; Trottmann, M.; Steinfeld A.; Weidenkaff, A. *J. Mat. Res.* **2011**, 26, 1975.
- (7) Ohta, S.; Ohta, H.; Koumoto, K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 114, 102.
- (8) Bocher, L.; Aguirre, M. H.; Logvinovich, D.; Shkabko, A.; Robert, R.; Trottmann, M.; Weidekaff, A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8077.
- (9) Fujita, K.; Mochida, T.; Nakamura, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40, 4644.
- (10) Shikano, M.; Funahashi, R. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1851.
- (11) Funahashi, R.; Shikano, M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1459.
- (12) Robert, R.; Aguirre, M. H.; Hug, P.; Reller, A.; Weidenkaff, A. *Acta Mater.* **2007**, 55, 4965.
- (13) Mikami, M.; Funahashi, R.; Yoshimura, M.; Mori, Y.; Sasaki, T. *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 5144.
- (14) Xu, G.; Funahashi, R.; Shikano, M.; Matsubara, I.; Zhou, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3760.
- (15) He, T.; Chen, J.; Calvarese, T. G.; Subramanian, M. A. *Solid State Sci.* **2006**, 8, 467.
- (16) Muta, H.; Kurosaki, K.; Yamanaka, S. *J. Alloys Compd.* **2003**, 350, 292.
- (17) Ohtaki, M.; Tsubota, T.; Eguchi, K.; Arai, H. *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 1816.
- (18) Liu, J.; Wang, C. L.; Su, W. B.; Wang, H. C.; Zheng, P.; Li, J. C.; Zhang, J. L.; Mei, L. M. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 162110.
- (19) Koumoto, K.; Wang, Y.; Zhang, R.; Kosuga, A.; Funahashi, R. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, 40, 363.
- (20) Bérard, D.; Guilmeau, E.; Maignan, A.; Raveau, B. *Solid State Commun.* **2008**, 146, 97.
- (21) Terasaki, I. *Phys. Rev. B.* **1997**, 56, R12685.
- (22) Yamauchi, H.; Karvonen, L.; Egashira, T.; Tanaka, Y.; Karppinen, M. *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 64.
- (23) Koshibae, W.; Tsutsui, K.; Maekawa, S. *Phys. Rev., B.* **2000**, 62, 6869.
- (24) Tsubota, T.; Ohtaki, M.; Eguchi, K.; Arai, H. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 85.
- (25) Maignan, A.; Hebert, S.; Li, P.; Pelloquin, D.; Martin, C.; Michel, C.; Hervieu, M.; Raveau, B. *Crystal Engineering* **2002**, 5, 365.
- (26) Robert, R.; Bocher, L.; Sipos, B.; Döbeli, M.; Weidenkaff, A. *Prog. Solid State Chem.* **2007**, 35, 447.
- (27) Bocher, L.; Aguirre, M. H.; Robert, R.; Logvinovich, D.; Bakardjieva, S.; Hejtmanek, J.; Weidenkaff, A. *Acta Mater.* **2009**, 57, 5667.
- (28) Uchida K.; Tsuneyuki S.; Shimizu T. *Phys. Rev. B.* **2003**, 68, 174107.
- (29) Frederikse H. P. R.; Thurber W. R.; Hosler W. R. *Phys. Rev.* **1964**, 134, A442.
- (30) Ohta, S.; Nomura, T.; Ohta, H.; Hirano, M.; Hosono, H.; Koumoto, K. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 092108.
- (31) Ohta H. *Mater. Today* **2007**, 10, 44.
- (32) Snyder, G. J. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2436.

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Calcium nitrate hydrate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.997% trace metals basis	crystals and lumps	202967-10G 202967-50G
Calcium oxide	CaO	99.995% trace metals basis	powder and chunks	229539-5G
Calcium oxide	CaO	99.9% trace metals basis	powder	208159-25G 208159-100G 208159-500G
Titanium(IV) butoxide	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	≥97.0%, gravimetric	liquid	86910-250ML 86910-1L
Titanium(III) oxide	Ti_2O_3	99.9% trace metals basis	powder	481033-10G 481033-50G
Titanium(IV) butoxide	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	97%	liquid	244112-5G 244112-100G 244112-500G 244112-2KG
Titanium(IV) ethoxide	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	-	liquid	244759-50G 244759-250G
Titanium(IV) isopropoxide	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	99.999% trace metals basis	liquid	377996-5ML 377996-25ML 377996-100ML
Titanium(IV) methoxide	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	≥99.99% trace metals basis	powder	463582-25G
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO_2	99.995% trace metals basis	powder and chunks	204730-5G 204730-25G
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO_2	99.99% trace metals basis	powder	204757-25G 204757-125G
Titanium(IV) oxide, anatase	TiO_2	≥99% trace metals basis	powder	248576-100G 248576-1KG 248576-10KG
Titanium(IV) tert-butoxide	$\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$	-	liquid	462551-25ML 462551-50ML
Manganese(II) carbonate	MnCO_3	≥99.9% trace metals basis	powder	377449-250G 377449-1KG
Manganese(II) chloride	MnCl_2	99.999% trace metals basis	beads	450995-5G 450995-25G
Manganese(II) chloride	MnCl_2	99.99% trace metals basis	beads	429449-5G 429449-25G
Manganese(II) nitrate hydrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.99% trace metals basis	crystals and lumps	203742-25G 203742-100G
Manganese(II) oxide	MnO	≥99.99% trace metals basis	powder and chunks	431761-1G 431761-10G
Manganese(III) oxide	Mn_2O_3	99.995% trace metals basis	solid	463701-5G 463701-25G
Cobalt(II) carbonate hydrate	$\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.998% trace metals basis	powder	379956-5G
Cobalt(II) chloride	CoCl_2	99.999% trace metals basis	beads	409332-1G 409332-5G
Cobalt(II) hydroxide	$\text{Co}(\text{OH})_2$	95%	powder	342440-250G
Cobalt(II) nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203106-10G 203106-50G
Cobalt(II) oxide	CoO	≥99.99% trace metals basis	powder	529443-5G 529443-25G
Nickel carbonate, basic hydrate	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	powder	544183-250G-A 544183-1KG-A
Nickel(II) chloride hexahydrate	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203866-5G 203866-25G
Nickel(II) chloride	NiCl_2	99.99% trace metals basis	powder	451193-5G 451193-25G
Nickel(II) hydroxide	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-	powder	283622-250G 283622-1KG
Nickel(II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999% trace metals basis	solid	203874-20G 203874-100G 203874-500G
Nickel(II) oxide	NiO	99.999% trace metals basis	solid	481793-5G 481793-25G
Nickel(II) oxide	NiO	99.99% trace metals basis	powder and chunks	203882-20G 203882-100G





Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Copper(I) chloride	CuCl	≥99.99% trace metals basis	beads	651745-5G 651745-25G
Copper(I) chloride	CuCl	≥99.995% trace metals basis	powder	229628-10G 229628-100G
Copper(II) chloride	CuCl ₂	99.999% trace metals basis	powder	203149-10G 203149-50G
Copper(II) chloride	CuCl ₂	≥99.995% trace metals basis	powder	451665-5G 451665-25G
Copper(II) hydroxide	Cu(OH) ₂	-	powder	289787-250G 289787-1KG
Copper(II) methoxide	Cu(OCH ₃) ₂	97%	solid	332666-5G
Copper(II) nitrate hydrate	Cu(NO ₃) ₂ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	229636-5G 229636-25G 229636-100G
Strontium carbonate	SrCO ₃	99.995% trace metals basis	powder and chunks	204455-5G 204455-25G 204455-100G
Strontium carbonate	SrCO ₃	≥99.9% trace metals basis	powder	472018-100G 472018-500G
Strontium chloride hexahydrate	SrCl ₂ · 6H ₂ O	99.995% trace metals basis	powder and chunks	204463-10G 204463-50G
Strontium chloride	SrCl ₂	99.995% trace metals basis	beads	451282-5G
Strontium chloride	SrCl ₂	≥99.99% trace metals basis	powder	439665-5G 439665-25G
Strontium hydroxide octahydrate	Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O	99.995% trace metals basis	crystals and lumps	463752-5G 463752-25G 463752-100G
Strontium isopropoxide	Sr(OCH(CH ₃) ₂) ₂	99.9% trace metals basis	crystalline powder	440698-5G 440698-25G
Strontium nitrate	Sr(NO ₃) ₂	99.995% trace metals basis	crystals and lumps	204498-10G 204498-50G
Strontium oxide	SrO	99.9% trace metals basis	powder	415138-10G 415138-50G
Niobium(IV) oxide	NbO ₂	99.9% trace metals basis	powder	383163-5G
Niobium(V) chloride	NbCl ₅	99.995% trace metals basis	powder	510696-5G 510696-25G
Niobium(V) chloride	NbCl ₅	≥99.9% trace metals basis	crystals and lumps	336602-10G 336602-50G
Niobium(V) ethoxide	Nb(OCH ₂ CH ₃) ₅	99.95% trace metals basis	liquid	339202-5G 339202-50G
Niobium(V) oxide	Nb ₂ O ₅	99.99% trace metals basis	powder	203920-10G 203920-50G 203920-250G
Ruthenium(III) chloride hydrate	RuCl ₃ · xH ₂ O	-	powder and chunks	206229-1G 206229-5G 206229-25G
Ruthenium(IV) oxide	RuO ₂	99.9% trace metals basis	powder and chunks	238058-1G 238058-5G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	203556-100G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	199923-100G 199923-500G
Lanthanum(III) carbonate hydrate	La ₂ (CO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder	325767-100G
Lanthanum(III) chloride heptahydrate	LaCl ₃ · 7H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	203521-25G 203521-100G
Lanthanum(III) chloride	LaCl ₃	≥99.99% trace metals basis	beads	449830-5G 449830-25G
Lanthanum(III) hydroxide	La(OH) ₃	99.9% trace metals basis	powder	447226-50G
Lanthanum(III) nitrate hexahydrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	203548-25G 203548-100G 203548-500G
Lanthanum(III) nitrate hexahydrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	331937-5G 331937-100G 331937-500G
Europium(II) chloride	EuCl ₂	99.99% trace metals basis	powder and chunks	431850-1G 431850-5G
Europium(III) chloride hexahydrate	EuCl ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	crystals and lumps	203254-1G 203254-5G 203254-25G

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Europium(III) chloride	EuCl_3	99.99% trace metals basis	powder	429732-1G 429732-5G
Europium(III) nitrate hydrate	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.99% trace metals basis	solid	254061-1G 254061-10G
Europium(III) oxide	Eu_2O_3	99.999% trace metals basis	powder and chunks	323543-1G 323543-5G
Europium(III) oxide	Eu_2O_3	99.99% trace metals basis	powder	203262-5G 203262-25G
Bismuth(III) chloride	BiCl_3	99.999% trace metals basis	beads	470279-5G
Bismuth(III) chloride	BiCl_3	99.999% trace metals basis	powder	450723-5G 450723-25G
Bismuth(III) chloride	BiCl_3	99.99% trace metals basis	solid	254142-25G
Bismuth(III) oxide	Bi_2O_3	99.999% trace metals basis	powder	202827-10G 202827-50G 202827-250G
Bismuth(III) oxide	Bi_2O_3	99.9% trace metals basis	powder	223891-100G 223891-500G



ペロブスカイト型酸化物材料の熱電性能



高純度無機金属化合物

High Purity Inorganics

豊富な製品ラインナップ

- 純金属、酸化物、ハロゲン化物をはじめとする塩類など純度99.99%以上の製品が約1200品目
- 電子材料やフォトニクス、セラミックス、電池、触媒などの研究に最適

アルドリッチ独自技術による純度~99.9999%の無機化合物

- 純度99.99%の高純度アルカリ土類金属 (Ba, Ca, Sr, Mg)
- 約30種類に及ぶ高純度無水フッ化物
- 高純度無水希土類/ハロゲン化物、純度99.999%のCsI, NaI, TlI

アルドリッチ独自の「ビーズ」状製品

- 表面積が小さくなるため、水分の吸収を最小限に抑えることができます
- 静電気をためにくいので取り扱いに便利です

周期表で直感的に検索可能

- Webサイトで金属元素ごとに簡単に検索できます
- WebサイトではMSDSやロットごとの試験成績表をご覧いただけます

詳しくは www.aldrich.com/metalc ceramic-jp をご覧ください。



SIGMA-ALDRICH®

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

シリサイド：熱電材料として期待される化合物



Mikhail I. Fedorov,* Vladimir K. Zaitsev
Ioffe Physical-technical Institute, St. Petersburg, Russia
*Email: m.fedorov@mail.ioffe.ru

はじめに

近年、最も高性能な熱電材料の主要成分であるテルルの価格が高騰していることから、「工業規模での熱電発電デバイスの製造は採算が合うのか?」という疑問が出てきました。熱電発電デバイス用材料の主要材料はテルル化ビスマスであり、エネルギー生成用途の実用化に必要な、常温での無次元性能指数($ZT \approx 1$)を有する材料です。無次元性能指数は以下のように表されます。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa$$

ここで S はゼーベック係数、 σ と κ はそれぞれ電気伝導率、熱伝導率、 T は絶対温度です。より高い運転温度で使われる他の材料には、 n 型半導体では $PbTe$ 、 p 型半導体では $GeTe$ があります。どちらの材料も高価で、特に $GeTe$ は高価です。テルル価格の上昇により、同等の性能指数を持つ代替材料を見出す必要があります。

シリサイド化合物は、いくつかの理由から有望な熱電材料であることがわかっています。まず、シリコンは4番目に豊富な元素であり、地殻中に最も広く分布している元素です。さらに、シリサイドは毒性を持つ元素を含まず、環境に無害であり、また、多様な電子移動機構を示します。表1はシリサイド化合物の主な特性の一覧で、熱電分野で得られた最新の結果を示しています^{1,2}。

表1 代表的なシリサイド熱電材料の主要なパラメータ^{1,2}

Material	Melting Point, K	E_g , eV	ZT_{max}	ΔS , $\mu V/K$
$CrSi_2^*$	1763	0.7	0.25 (p)	90 ³
$MnSi_{1.7}$	1430	0.66	0.9 (p) ⁸	100
$FeSi_2$	1490	0.87	0.4 (n) ⁹ , 0.2 (p)	70 ¹⁰ –150 ¹¹
Ru_2Si_3	1970	1.1	0.4 (n); 0.3 (p)	150 ¹²
$ReSi_{1.75}$	2213	0.15	0.8 (p)	~450 ¹³
$CoSi$	1700	0.016	0.2 (n)	-
$Mg_2(Si,Sn)$	1051–1375	0.36–0.77	1.2 (n) ⁴ ; 0.5 (p) ⁸	-

* $CrSi_2$ の E_g は、化学量論からのずれに大きく依存します。

熱電性能指数向上の試み

前述の式で表されるように、熱電性能指数はゼーベック係数の二乗に電気伝導率を掛け、熱伝導率で割ったものに絶対温度を掛けた値です。ゼーベック係数と電気伝導率はどちらもキャリア密度に依存しており、通常の方法ではこの2つが同時に増加することはありません。熱電性能指数のパワーファクターを最大にするような最適なキャリア密度が存在します。

キャリア密度と独立して変化するパラメータは熱伝導率のみです。フォノンと電子に由来する2つの成分から構成され、幾らかそれぞれを独立して変化させることで調整することが可能です。固溶体を作製する方法の場合、熱伝導率をかなり低減することが可能で、等電荷で結晶構造が同じである2つの物質の固溶体を用いてフォノン散乱を増加させ、熱伝導率を下げます。 ZT を最大にするには熱伝導率を最小にする必要があります。

一方、性能指数を上げるもう1つの手段は、状態密度(DOS: density of state)を増加させることです。状態密度は一般的には物質のバンド構造のみに依存し、調整する手段が全くないために、ある種の材料に適用するには非常に困難な方法です。しかしながら、固溶体ではバンド構造を変化させることで性能指数を上げることが可能になる場合があります。

2種類の熱電発電デバイス

熱電発電デバイスには主に2つのタイプがあり、図1にその概略図を示しました。

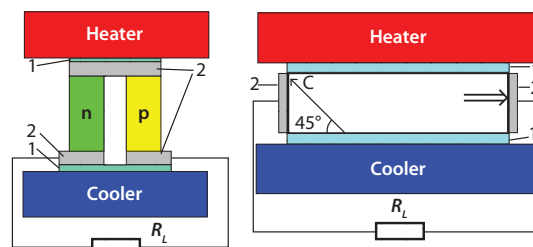


図1 左) n 型および p 型の各材料からなる従来型の熱電素子 右) 異方性材料を使った熱電素子

左の図は従来からある熱電素子で、異なる種類(n 型と p 型)の伝導性を持つ2つの材料から構成されます。右の図はもう一つのタイプの熱電素子で、ゼーベック係数が異方性を示す材料が使われています。このタイプの場合、熱電素子の電圧は縦方向と横方向のゼーベック係数の差によって決定され、熱電性能指数(ZT_a)は次のように表されます。

$$ZT_a = \frac{(S_{\parallel} - S_{\perp})^2 \sigma_{\parallel} / \kappa_{\parallel}}{(1 + \kappa_{\perp} / \kappa_{\parallel})(1 + \sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel})} T$$

ここでは、測定した方向を $\parallel$ と $\perp$ (対称性の高い軸に沿った方向、その軸に直交する方向)の記号で表しています。また、このタイプの熱電素子の電圧は次のように表されます。

$$V=1/2(S_{||}-S_{\perp})\times\Delta T\times l/d$$

ここで V は熱電素子の電圧、 ΔT は温度差、 l は接点間の距離、 d は素子の厚さです。 ΔT は素子の厚さと密接に関連していることを考えると、電圧感度(V/W)は次のように表すことができます。

$$V/Q=1/2(S_{||}-S_{\perp})/h/\kappa_{45}$$

ここで Q は熱電素子中の熱流束、 κ_{45} はより対称性の高い軸に対して45度の角度における平均熱伝導率、 h は熱電材料片の幅です。この式は接触抵抗が熱電材料片の抵抗に比べてはるかに小さいときに有効となります。この種の熱電素子の主な利点は、温接点での接合がないことです。

シリサイドの合成

前述したように、シリサイド化合物は熱電用途に有望な、毒性のない低コストな材料群です。これらの材料の場合、特に特性測定の可能な材料を、さまざまな方法で製造することが可能です。たとえば、クロムジシリサイド、高マンガンシリサイド、ルテニウムセスキシリサイド、コバルトモノシリサイドなどは、単結晶製造法であるBridgman法やCzochralski法のどちらでも製造できます。Czochralski法はまた、レニウムシリサイドの製造にも使われています。浮遊帯域(floating zone)法も多くのシリサイド、特に高温タイプ合成に使われます。実験室レベルで熱電素子の物理的性質を研究する場合、マグネシウムシリサイドをベースとする材料は、化学成分の直接熔融とその後のアニール処理によって製造されます。

遷移金属シリサイド

表1に示した最初の5つの化合物は、対応する系での最大のシリコン含有量を持つことから、「高シリコンシリサイド類」("higher silicides")といわれているものです。六方晶系の CrSi_2 は例外ですが、そのほかのシリサイドはすべて、正方晶系あるいはやや変形した正方晶系の結晶構造をとります。これらのシリサイド類はどれもゼーベック係数の異方性が高く、異方性熱発電デバイスへの利用において有望な候補材料となっています。これらの材料は異方性を示す温度範囲が非常に広く、高ダイナミックレンジのセンサーに利用できます。興味深いことに、 $\text{ReSi}_{1.75}$ はゼーベック係数の異方性が非常に大きく、対称性の最も高い軸に沿った方向で測定した場合、ある試料では S が正の値であるのに対し、別の試料では負の値をとります。この種の応用には、個々の試料内で、異なる方向に作用する、符号が反対の2つのゼーベック係数が存在する必要があります。

表1の最後の2つのシリサイドは立方晶系をとります。 CoSi はほぼ半金属のため、熱発電デバイスの接触層として利用できます。コバルトモノシリサイドはあらゆる熱電材料の中で最大のパワーファクター($N = S^2\sigma$)を持つ材料の1つですが、全体としての熱電性能指数は低めです(図2、図3)。他の2つのシリサイド材料も非常に高いパワーファクターを持っています。ひとつは Mg_2Si (Aldrich製品番号:343196)と Mg_2Sn の固溶体で、600Kのとき N は約45 W/(mK²)です。もう一方は CrSi_2 で、マイクロサイズの粉末の合成により製造します。 CrSi_2 の場合、パワーファクターに若干の異方性があります。

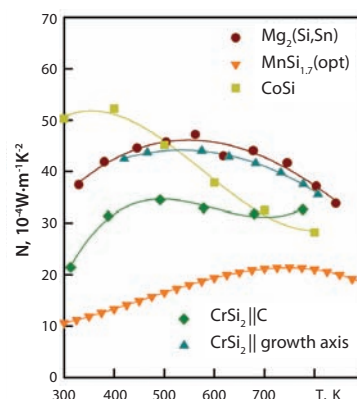


図2 シリサイド化合物のパワーファクター

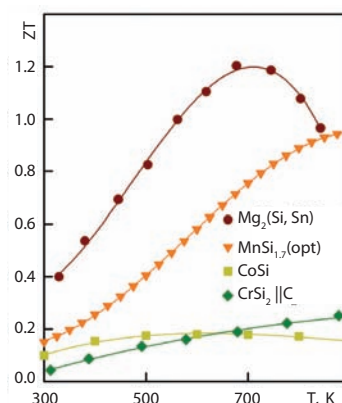


図3 シリサイドの熱電性能指数

クロムジシリサイドの利用に注目が集まったのは、溶融スズ中での高温フラックス成長法によるクロムジシリサイドの製造がきっかけでした³。この方法で生成した針状結晶の構造中にはスズが残留しており、このスズをエッチングした後に得られた生成物には、内径約100 μmのチャンネルが存在します(図4)。この構造的な異方性によって、試料の水平方向と垂直方向の間で異なる性質を示します。

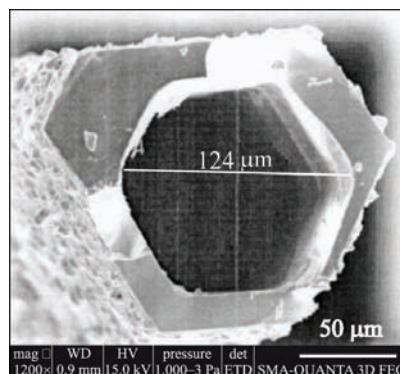


図4 溶融スズ中でのフラックス成長により得られた、内部に空洞を持つ CrSi_2 チューブのSEM画像

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

シリサイド：熱電材料として期待される化合物

あらゆる遷移金属シリサイドの中で、最も高効率の熱電材料は高マンガンシリサイドです。 Mg_2Si ベースの材料と比較すると性能指数は著しく低いのですが、それでも870 Kにおいて ZT は0.9前後の値をとります。最も高い性能指数の値を得るには、適切な材料を複雑な方法でドーピングする必要があります。また、(熱伝導率を下げ、結晶格子を最適化し、キャリア密度を最適化するために)少なくとも3つのドーパントを含んでいなければなりません。理想的な応答では、図3の $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ のような特性を示します。 Mg_2Si をベースにした材料との比較では、高マンガンシリサイドは機械的、化学的強度が大きいため、大掛かりな保護を必要とせずに、空気中や腐食性の強い媒体における使用が可能です。

Mg_2Si をベースとした固溶体

もう1つのシリコンをベースとした材料は Mg_2Si と Mg_2Sn との固溶体です¹⁰。これらの材料は単独では熱伝導率(κ , 単位は $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、 Mg_2Si で8.36、 Mg_2Sn で6.97)が高いのですが、固溶体の場合、異なる成分が10%入るだけで熱伝導率が大幅に低下します。これらの化合物の伝導帯は、ブリュアンゾーンのX点中にある2つのサブバンドで構成されています。 Mg_2Si の下位のバンドはSiで構成されているのに対し、 Mg_2Sn の下位のバンドはMgから構成されています。サブバンドの位置を変化させると、伝導バンド中の状態密度を増加させることができます。そのため、 Mg_2Si と Mg_2Sn の固溶体では性能指数を上げるメカニズムが2つ存在します。熱伝導率を下げ、熱伝導率がより低い領域内でサブバンドの最適位置を見出すことができます。

キャリア密度を制御するのに適した不純物は、BiとSbです。どちらの不純物もキャリア密度を最適化するのに有効ですが、機械的性質はBiをドーピングした材料のほうがやや優れています。図5に示したように、得られた結果はIsodaら^{12,13}やZhangら¹⁴によって報告されている値に非常に近いものです。

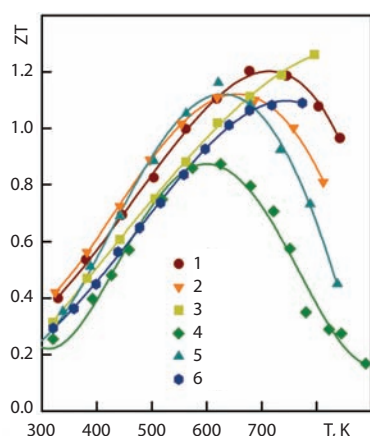


図5 Mg_2Si と Mg_2Sn の固溶体の性能指数。1) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6} <\text{Sb}>$ ¹⁰; 2) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6} <\text{Bi}>$ ¹⁰; 3) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.36}\text{Ge}_{0.04}\text{Sn}_{0.6}$ ¹⁰; 4) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ ¹²; 5) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ ¹³; 6) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ ¹⁴

この系では、 Mg_2Sn のブリュアンゾーンのΓ点における価電子帯の位置と比較的小さいエネルギーギャップのために、 $ZT > 0.5$ となるp型材料の製造は困難です⁴。

結論

特定の応用に最適な材料を見つける方法が一つであれば、熱電材料研究は大いに進展すると思われます。残念ながらそのような方法は存在せず、あらゆるケースについて多くのパラメータ間での相関の検証が必要であり、また、いつでも最適な材料構成が決められる、というわけでもありません。

上述したように、高遷移金属シリサイドは異方性熱電変換に非常に適しています。本質的にゼーベック係数に異方性があり、機械的性質も優れているので、信頼性の高い、異方性を利用した熱電変換器の製造が可能です。

一方で、従来型の熱電モジュールでは状況が異なります。p型、n型共に ZT 値が高い材料の組み合わせはありません。この場合は、まったく異なる材料を利用した熱電発電デバイスを製造する必要があり、信頼性の低いデバイスになる場合があります。

References

- (1) Fedorov, M. I.; Zaitsev, V. K. *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*; Rowe, D. M., Ed.; CRC press. Taylor & Francis group, Boca Raton-London-New York, **2006**; pp 31-1-31-19.
- (2) Zaitsev, V. K.; Fedorov, M. I.; Eremin, I. S.; Gurieva, E. A. *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*; Rowe, D. M., Ed.; CRC press. Taylor & Francis group, Boca Raton-London-New York, **2006**; pp 29-1-29-11.
- (3) Solomkin, F. Yu.; Suvorova, E. I.; Zaitsev, V. K.; Novikov, S. V.; Burkov, A. T.; Samunin, A. Yu.; Isachenko, G. N. *Tech. Phys.* **2011**, *81*, 147.
- (4) Fedorov, M. I.; Zaitsev, V. K.; Isachenko, G. N. *Solid State Phenomena*, **2011**, *170*, 286.
- (5) Hesse, J. Z. *Angew. Phys.* **1969**, *28*, 133.
- (6) Takeda, M.; Kuramitsu, M.; Yoshio, M.; *Thin Solid Films* **2004**, *461*, 179.
- (7) Andreev, A. A.; Fedorov, M. I.; Ivanov, Yu. V.; Petrova, V. S.; Zaitsev, V. K. *J. of Electronic Mater.* **2011**, *40*, 1485.
- (8) Simkin, B. A.; Hayashi, Y.; Inui H. *Intermetallics*, **2005**, *13*, 1225.
- (9) Gu, J.-J.; Oh, M.-W.; Inui, H.; Zhang, D. *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 113201.
- (10) Zaitsev, V. K.; Fedorov, M. I.; Gurieva, E. A.; Eremin, I. S.; Konstantinov, P. P.; Samunin, A. Yu.; Vedernikov, M. V. *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*, 045207.
- (11) Voronov, B. K.; Dudkin, L. D.; Trusova, N. N. Chemical bond in semiconductors, **1969**, pp 291-298 (in Russian).
- (12) Isoda, Y.; Nagai, T.; Fuziu, H.; Imai, Y.; Shinohara, Y. *Proceedings of ICT'06* **2006**, IEEE, pp 406.
- (13) Isoda, Y.; Nagai, T.; Fujii, H.; Imai, Y.; Shinohara, Y. *Proceedings of ICT'07* **2008**, IEEE, pp 251.
- (14) Zhang, Q.; He, J.; Zhu, T. J.; Zhang, S. N.; Zhao, X. B.; Tritt, T. M. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 102109.

熱電研究用金属シリサイド

無機材料の最新製品情報は www.aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Iron disilicide	FeSi ₂	99.9%	powder	752622-5G
Magnesium silicide	Mg ₂ Si	99.99%	pieces	752630-5G
Magnesium silicide	Mg ₂ Si	≥99% trace metals basis	powder	343196-25G
Molybdenum disilicide	MoSi ₂	≥99.8% trace metals basis	powder	752290-25G
Chromium disilicide	CrSi ₂	99.9% trace metals basis	powder	752304-25G

熱電研究用カルコゲニド

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Bismuth antimony telluride	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	99.99% trace metals basis	beads	752509-5G
Bismuth(III) telluride	Bi ₂ Te ₃	99.99%	beads	751421-5G
Tin(II) selenide	SnSe	99.99%	crystals	751448-5G
Tin(II) sulfide	SnS	≥99.99%	granular	741000-5G
Antimony(III) telluride	Sb ₂ Te ₃	99.96% trace metals basis	powder	733490-1G
Antimony(III) telluride	Sb ₂ Te ₃	≥99.99%	beads	740993-5G
Bismuth(III) telluride	Bi ₂ Te ₃	99.99% trace metals basis	powder	733482-5G
Antimony(III) selenide	Sb ₂ Se ₃	99.99% trace metals basis	solid	401196-5G
Bismuth selenide	Bi ₂ Se ₃	99.999% trace metals basis	granular (melted)	733504-5G
Bismuth(III) selenide	Bi ₂ Se ₃	-	solid	401080-5G
Lead(II) telluride	PbTe	99.998% trace metals basis	crystals and lumps	254266-50G
Silver(I) telluride	Ag ₂ Te	-	powder and chunks	400645-5G

シリサイド合成用材料

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Magnesium	Mg	99.98% trace metals basis	chips	254118-250G 254118-1KG
Magnesium	Mg	99.998% trace metals basis	dendritic pieces	474754-5G 474754-25G
Magnesium	Mg	99.99% trace metals basis	dendritic pieces	465992-5G
Magnesium	Mg	≥99.9% trace metals basis	rod	299405-10G
Magnesium	Mg	99.95% trace metals basis	turnings	403148-50G 403148-250G
Magnesium	Mg	≥99% trace metals basis	ingot	735779-1EA
Silicon	Si	99.95% trace metals basis	pieces	343250-50G 343250-500G
Silicon	Si	99.999% trace metals basis	powder	267414-25G
Silicon	Si	99% trace metals basis	powder	215619-50G 215619-250G 215619-1KG
Chromium	Cr	99.95%	grit	27066-500G-F
Chromium	Cr	99.995% trace metals basis	chips	374849-50G 374849-250G
Manganese	Mn	99%	chips	266167-500G
Manganese	Mn	99.99% trace metals basis	powder	463728-25G 463728-100G
Iron	Fe	99.98% trace metals basis	chips	267945-250G 267945-1KG
Iron	Fe	99.995% trace metals basis	granular	413054-5G 413054-25G



シリサイド：熱電材料として期待される化合物

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com



シリサイド・・・熱電材料として期待される化合物

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Iron	Fe	99.98% trace metals basis	rod	266213-30G 266213-150G
Iron	Fe	≥99.99% trace metals basis	wire	266256-3.1G 266256-15.5G
Germanium	Ge	99.999% trace metals basis	chips	263230-10G 263230-50G
Germanium	Ge	99.999% trace metals basis	chips	203343-5G 203343-25G
Germanium	Ge	≥99.999% trace metals basis	powder	327395-5G 327395-25G
Germanium	Ge	≥99.99% trace metals basis	powder	203351-10G 203351-50G
Ruthenium	Ru	99.99% trace metals basis	powder	545023-1G
Ruthenium	Ru	99.9% trace metals basis	powder	209694-5G
Rhenium	Re	99.995% trace metals basis	powder	204188-5G
Tin	Sn	-	granular	14507-250G-R 14507-1KG-R
Tin	Sn	99.999%	bars	265659-250G
Tin	Sn	99.8% trace metals basis	powder	265632-100G 265632-500G
Tin	Sn	99.999% trace metals basis	shot	204692-10G
Tin	Sn	99.999% trace metals basis	wire	356956-7G



Hard Materials Center of Excellence

Custom Research Services

米国イリノイ州アーバナにあるアルドリッチ製造施設では、代替エネルギーやエレクトロニクス、生体医学をはじめとする多様な幅広い用途に対応できるテクノロジーを擁しており、高純度金属や合金、塩類、先端セラミック材料など、多様な材料の開発、カスタム合成に関する研究開発が可能です。

アルドリッチの卓越した最先端製造技術

- 金属の成形、加工
- 真空蒸着による金属精製
- 結晶化による高純度塩類の精製
- 制御された環境下および不活性ガス雰囲気下での合成とパッケージング
- 充実した分析装置(XRD、粒度分析、ICP-MS/OES、DSC/TGA、元素分析、NMRなど)
- 高温固相合成
- 希土類金属の加工および精製

カスタム合成の実例

- 分子線エピタキシー(MBE)用るつぼへの原料充填
- 金属合金、金属複合材料の調製
- 複合酸化物やセラミックスの合成
- 金属や高純度金属塩のビーズ成形



無機材料のカスタム合成についてのお問い合わせは、sialjpts@sial.comまでご連絡ください。

エネルギー分野におけるコンビナトリアル材料科学



R. Bruce van Dover
Department of Materials Science and Engineering
Cornell University
Ithaca, NY 14853-1501
Email: rbv2@cornell.edu

はじめに： コンビナトリアル材料科学の役割

材料は、エネルギーの生産、輸送、利用において解決が迫られている緊急の問題のみならず、持続可能性に関する一般的な課題の解決においても基礎となるものです。多くの場合、こうした問題の長期的な解決は、材料研究における革新的なブレークスルーにかかっています。米国エネルギー省のレポート、「安全で信頼性の高い持続可能なエネルギーの未来のための新たな科学」では、以下のように強調されています。

「…たとえば既知の概念に基づいた先端工学や最新技術による改良が加えられたとしても、エネルギーに対する従来の取り組み方では我々のエネルギーの未来を保障するには十分ではありません。この課題を解決するには、現状をはるかに超える水準でエネルギーを製造、貯蔵し、利用することのできる新たな技術が必要とされています。そのような技術は、光、電気、化学燃料の間のエネルギー変換に大きな影響を及ぼすような新規材料や化学プロセスに関する科学的ブレークスルーから生まれてくるはずです。」¹

言葉の定義上、「予測不可能」であるブレークスルー材料を発見するための効率的な戦略などありうるのでしょうか？

その答えの1つは、コンビナトリアル材料科学に見出すことができます。この技術は予測できない新規材料を探索するための強力な手法となります。一つ一つの試料の合成や特性評価に高いコストがかかる上に、研究開発にかかる時間を短縮するために、材料開発分野の研究者は、(コンビナトリアル材料科学を実現するための)方法論としてのハイスループット技術の開発に力を入れています。研究対象となる材料の数が増えれば、組成と特性の相関関係についての知見が増え、ブレークスルーとなる材料の発見の可能性を高めることができます。効果的に行うには、確かで、信頼性の高い方法での特性評価に対するニーズと迅速な特性評価に対するニーズとのバランスをとらなければなりません。

図1は、ハイスループット合成および特性評価が、物質探索に結果として効力を発揮するために考慮しなければならない主な項目をまとめたものです。選択したハイスループット合成技術によって作製された材料が、単発の実験で作られたものと同一である必要はありませんが、最終的な特性が類似していることが必要です。材料特性は、形態や微細構造、およびプロセスに依存するその他の変数に左右されます。薄膜は取扱いが非常に便利なが多いのですが、同じ組成のバルク材料とは特性が全く異なるこ

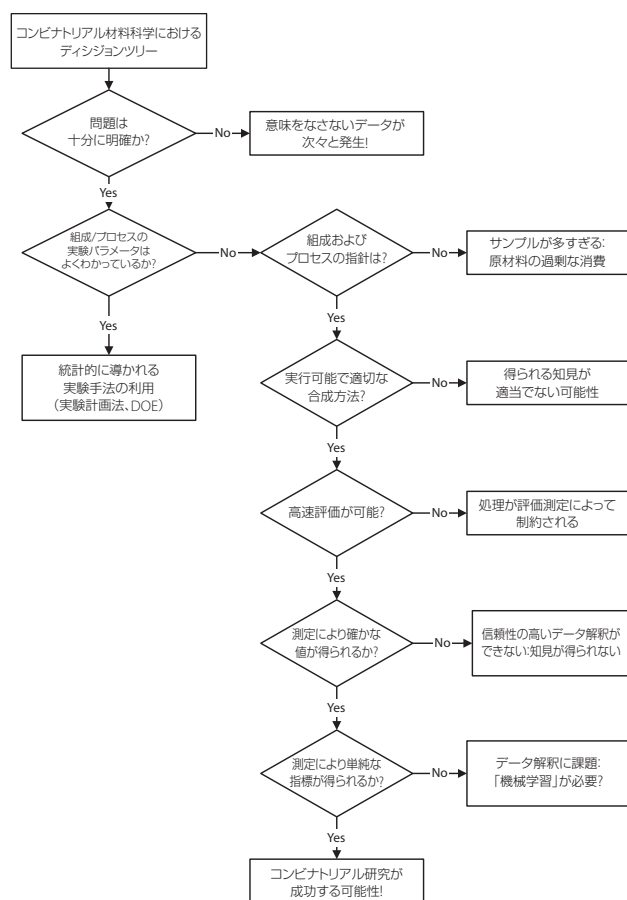


図1 ある未解決の問題を解決に導く新規材料を見出す上で、コンビナトリアル/ハイスループット手法は正しい選択なのでしょうか? このディシジョンツリーでは、確認すべき基本的項目を図示しています。正しい条件が揃えば、ハイスループット法による実験は想像以上に効率的なものとなります。

とがあります。幸い、多くの場合、薄膜で観察される組成の傾向は、バルク材料と非常に似通っていることが見出されています。

多くのハイスループット合成法が開発されていますが^{2,3}、特に共堆積(共蒸着)コンポジションスプレッド(CCS: the codeposited composition spread)法は、幅広い組成範囲の化合物を1回の実験で合成できるため、汎用性の高い方法であることが明らかになっています。この方法では、別々の、化学的性質の異なる2つ以上の原料から、物理蒸着によって基板上に薄膜を同時に堆積させ、個々の成分は十分に混合されつつ、組成が自然傾斜した膜を作製します。3つの蒸着源を使えば、場合によっては、1回の実験で完全な三成分相図を作ることも可能です。

可動シャッター(traveling shutter)⁴やさまざまな形状のマスク(shaped mask)⁵を用いてコンポジションスプレッド薄膜を作製することで、膜厚が傾斜した(wedge、くさび形)膜を作ることができます。続いて、試料をシャッターに対して回転させ、さらに第2または第3のくさび形の膜厚傾斜膜をその上から重畳させることによって、組成傾斜した(組成が連続的に変化した)膜が得られます。各層の厚さが1分子層以下であるようなくさび形の膜厚傾斜膜を多数堆積させれば、原子レベルでの混合が可能となります。この方法では、積層と積層との間の短い時間における表面の

再組織化によって偶発的な乱れが生じることもありますが、(再スパッタ効果を無視すれば)組成と位置の関係を十分に定義できるという利点があります。

CCS合成は、例えば創薬研究⁶や、XiangとSchultzによって開発されたDCS(the discrete combinatorial synthesis)法⁷などでも用いられているような従来の「コンビナトリアル化学」とは異なるものです。DCS法は、個別の前駆体物質の層を連続して堆積させた後に中温または高温で拡散および反応させることで、無機成分の混合物を作製します。その大きな利点は、多くの構成成分を含んだ任意の組成物を希望通りに調製できる点にあります。コンポジションスプレッド法の重要な利点は、後続の反応工程を行うことなく材料を調製することも可能である点にあり、そのため、低温相または準安定相の材料を作製できる場合もあります。また、CCS法では、非常に高精度の組成分解能で(物性測定法それ自体の分解能で制限されてしまうことが多いのですが)、特性を決定することも可能です。例えば、多くの場合、1 mol%間隔の組成空間分布で試料を作製することも容易で、これは1回の実験で数千もの試料を探索することに匹敵します。CCS技術は、合金やさまざまな化合物(金属間化合物や窒化物、酸化物、炭化物など)の作製に用いられています。また、数多くの薄膜堆積法(真空蒸着^{8,9}、スパッタリング¹⁰⁻¹²、パルスレーザー堆積(PLD:pulsed-laser deposition)法¹³、化学気相成長¹⁴、低温プラズマプロセス¹⁵など)がコンポジションスプレッド薄膜の合成に用いられており、中でもスパッタリング法には以下のような優れた利点があります。

- ・現在利用されているDC、RF、またはパルスDCで制御される電源を用いたとき、ほとんどの場合、スパッタリング速度は一定で再現性があるので¹⁶、目標とする組成範囲のコンポジションスプレッド薄膜を合成することが可能です。
- ・マグネトロンスパッタガンをスパッタリングに用いた場合には、原料間の相互作用はほとんどありません。すなわち、ガンからの堆積速度は、他のガンの動作には左右されません。その結果、それぞれの原料からの堆積速度を一度決定すれば、組成プロファイル(基板上的位置に応じた共堆積膜の組成)を定量的に予測することができます。しかしながら、環境によってはマグネトロングアンが成長する膜との間で顕著な相互作用を起こすことがあるため、再スパッタリングが起こったり、個々の堆積速度の単純な合計から予測されるものと組成が逸脱したりすることがあります。このような影響は、既知のスパッタ収率やスパッタシステムの条件から定量的に予測できるので、正確な調整と組成の的確な定量的予測を行うことができます。
- ・共堆積によって得られる組成傾斜(直径2インチの試料を使用)は、通常、1ミリあたり約1原子パーセントであるため、多くの測定法において、約1原子パーセントの分解能でその傾向(組成依存性)を決定することができます。
- ・スパッタリング法は、金属、酸化物(酸素を含む雰囲気中の反応性スパッタリング)、窒化物(Ar-N₂中のスパッタリング)、炭化物(Ar-CH₄スパッタリング)、および混合アニオン(例えば、オキシナイトライド)系の堆積に適しています。ターゲットとなる、ほとんどの金属および多くの単成分や二成分の酸化物は、その他の一般的な材料と同様に入手が容易です。

スパッタ共堆積には、以下に挙げるような固有の欠点もあります。

- ・組成傾斜を変更するのが容易ではありません。傾斜は系内の全不活性ガス圧の変化に影響されますが、同じようにスパッタリングに関するその他多くの条件が変化するため、系統的な研究

が難しくなります。

- ・アルカリ金属やアルカリ土類金属、軽ランタノイド金属のターゲットには、空気中での急激な酸化/加水分解/水和により、取り扱いに問題があります。

組成傾斜膜中の物質の構造決定は、組成と特性の相関関係を理解する上で重要です。薄膜の相同定にはX線回折による測定が最も適しており、自動データ収集を利用することで、従来型の封入式X線管球型のX線回折装置¹⁷やシンクロトロン放射光を用いたもの¹⁸においても、1つのコンポジションスプレッド基板から数百もの回折パターンを得ることができます。しかし、重要な課題として、特定の回折パターンを識別し、CCS膜の領域(組成)に対応する隣接したいくつかの相領域(phase field)にグループ分けするための自動化された手法を開発しなければなりません。現在、多少の進展はあるものの^{17,19}、十分に確かなアルゴリズムは未だ開発されていません。

燃料電池研究

エネルギー関連の研究において、コンビナトリアル手法は、新規高性能材料の探索や既知の系における材料特性の組成依存性の解明に広く用いられています。CCS法が特に適していると見出された試みの1つに、固体高分子形(PEM: Polymer Electrolyte Membrane)燃料電池用高性能電極触媒の探索があります²⁰。触媒反応は複雑な現象で、確信を持って予測することは実質的に不可能です。合理的設計によって徐々に改良が進むかもしれませんが、新たな活性を示す組成を特定する唯一の方法は、大量の異なる組成をもつ化合物をスクリーニングすることです。Mallouckらは触媒活性を定性的に光学スクリーニングできる手法を開発し²⁰、その手法はさらに半定量法へと発展しています²¹。触媒活性な材料の特定には、その他にも電極アレイを用いたパラレル評価法(multiple independent electrode arrangement)²²や走査型電気化学顕微鏡(scanning electrochemical microscopy)²³を用いた方法があります。

実施例として、Pt-Taおよびその関連した系において、最も触媒活性の高い材料に関する知見を得るためにCCS法が最近用いられています。数百もの化合物系を評価した結果、Pt-Ta系で興味深い活性を示すことが見出されたため、二成分系コンポジションスプレッド薄膜において、メタノールの酸化開始電位を位置の関数として蛍光測定によって光学的に決定する詳細な研究が行われました。この実験では、シンクロトロン放射光ビームラインを用いてX線回折データをハイスループット、かつ自動で収集し、相領域(図2、次ページ)を同定しています。最も優れた触媒挙動(半波電位E_{1/2}が最も低い値)は斜方晶Pt₂Ta構造の存在と強く関連しており、その活性はおおよそ化学量論組成であるPt_{0.71}Ta_{0.29}で最適化されることがたちどころに明らかとなりました²⁴。

図2から、CCS法による高い組成分解能の実験が可能となることで、データの内部整合性に関する2つの重要なことがわかります。第一に、隣接した組成において近い値を示すために、測定時のランダム(統計的)なばらつきが全体の傾向に比べて小さい点が挙げられます。第二に、Pt₂Taの相領域の組成に対するデータの傾向が滑らかであるため、最適な組成を確実に決定することが可能であることが挙げられます。しかし、内部整合性は組成もしくはE_{1/2}値のデータが正確であることを証明するものではありません。真に正確であるかどうかは、単発での詳細な実験との比較によって確



認する必要があります。コンビナトリアル手法の重要な利点は、従来の考え方、あるいは奇抜なアイデアによる単なる推測ではなく、きちんとした実験データに基づいて、より詳細に研究を進めるに値する特定の組成領域を効率的に同定できることです。

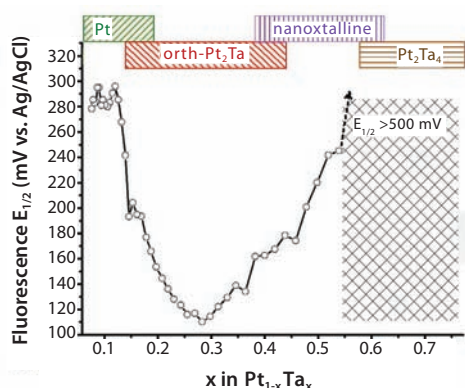


図2 蛍光試験によって測定したPt-Ta系化合物の触媒活性。半波電位 $E_{1/2}$ が低いほど、メタノール酸化の活性が高いことを表します。このプロットは、高い活性が斜方晶 Pt_3Ta 相の存在と関係しており、単一相領域(18–35 at% Ta)で最高となり、化学量論値に近い組成である $Pt_{0.71}Ta_{0.29}$ で最適化されることを示しています²⁴。

触媒特性の予測は、第一原理計算に基づいたものであれ、これまでの蓄積された経験に基づいたものであれ、信頼に足るものではありません。そのため、触媒開発は常に実験に基づいたアプローチを重視しています。要因分析法(factorial designs)のほかこれまでとは趣の異なる手法(遺伝的アルゴリズム²⁵など)を用いた触媒組成の迅速な最適化を容易にするために、ハイスループット研究は特に有用です。実際の合成プロセスに最も近いことから、最適化には多くの場合液相合成が用いられます。ハイスループット法は、重合触媒、立体選択触媒、酸化触媒、還元触媒、脱水素触媒など、その他の幅広い触媒機能についての一次スクリーニングや最適化に用いられ、成果が得られています。

透明導電性酸化物

コンビナトリアル材料科学の有用性を示すもう1つの例は、低放射率コーティングを始め太陽電池前面の集電体^{26,27}など、さまざまなエネルギー関連の光電子物質として機能する、透明導電性酸化物材料の研究にみられます。良く知られた n -型透明酸化物である $In_{1-x}Sn_xO_y$ や $SnO_2:F$ 、 $ZnO:Al$ は十分な性能を持っていますが、低い熱安定性や高コストといった欠点を併せ持っています。 Ga_2O_3 (Aldrich製品番号:215066)、 SnO_2 (Aldrich製品番号:518174)、 ZnO (Aldrich製品番号:204951)、 CdO (Aldrich製品番号:202894)、および In_2O_3 (Aldrich製品番号:203424)をベースとするより複雑な材料およびこれらの多成分混合物は、性能の改善が期待されていることから、従来の研究に加えてハイスループット法を用いた研究も行われています。

ZnO は、安価なワイドバンドギャップ半導体で、光透過性に優れています。導電性の高い n -型の ZnO が、Al、In、またはGaのドーピングによって得られています。 ZnO の電気的特性は、酸素欠損、格子間亜鉛、および水素など、いずれも電子ドナーとして作用する固有の点欠陥に強く左右されます。高導電率の ZnO を得るためには、これらの点欠陥をドーピングによって意図的に導入しなければなりません。還元条件でのアニールの後に最も高い導電率が

得られる一方、酸化条件(例えば中温度領域、大気中)にさらすことで導電率が著しく低下します。 Zn^{2+} サイトに Al^{3+} を置換した多くの研究結果から、数原子パーセント程度のドーピングによって、適度な導電率を有し、しかも熱的にかなり安定した材料が得られることが示されました。 In^{3+} を用いたドーピングも、同様の効果があります。 Zn^{2+} に比べて、 Al^{3+} は32%小さなイオン半径を有し、 In^{3+} は9%大きなイオン半径を有しているため、どちらの不純物を導入しても ZnO の電子移動度の低下が見られるのは当然なことです。コンポジションスプレッド法を用いた(Zn , Al , In , O)系の導電率、移動度、および結晶構造に関する研究から、これらの不純物の効果が明らかになっています。図3は、AlおよびInを共ドーピングすると、いずれかの元素を単独でドーピングした場合よりも、移動度の低下が小さいことを示しています²⁸。X線回折から推測される格子歪みにもよく似た傾向が見られます。最も高い移動度を示す材料の平均格子定数は、ドーピングしていない ZnO と一致し、さらに、この条件で導電率もまた最大となります。コンポジションスプレッド試料を用いれば、単発での研究には通常付随して起こる実験ごとのばらつきを考慮することなく実験を行うことが可能となり、よって確かな結論を引き出すことができます。

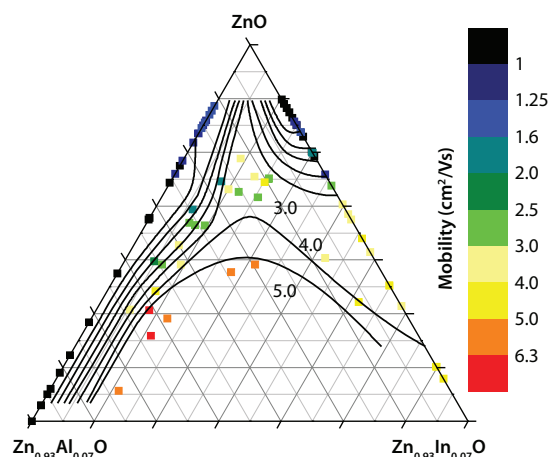


図3 透明導電体を形成するAlもしくはInを含む ZnO 。 Zn^{2+} と比較して、 Al^{3+} イオンははるかに小さく、一方、 In^{3+} ははるかに大きなサイズです。共ドーピングによって、 ZnO 結晶中によりフィットしやすく散乱の少ない、いわば「平均の」ドーパントサイズが得られます。 Zn - Al - In -酸化物コンポジションスプレッドを用いることで、2つのドーパントの様々なドーピング量での測定が可能になります。 Zn - Al -酸化物および Zn - In -酸化物の二成分系組成傾斜試料は、(名目上)同一条件を設定した上で、別々の実験で調製しました。今回調べたドーピング範囲では、共ドーピングした組成で最も高い移動度が得られています²⁸。

その他のエネルギー関連研究

コンビナトリアル材料科学技術は、その他にも多くのエネルギー関連材料の研究に活用できる大きなポテンシャルを持っています。熱電変換は、高エネルギー冷却や低品位の熱源からのエネルギー回収などの技術を一変させる可能性のある、有望な技術であるがゆえに、熱電材料のブレークスルーに向けた研究が進められています²⁹。熱電材料の探索では、コンビナトリアル研究を成功させるために必要な様々な要素が数多く揃っています。熱電材料には、原理的には薄膜の状態で測定され得る、広く受け入れられている性能指数(figure of merit)と呼ばれる指標があります。最近の研究によって、高い性能指数を持つ材料に必要であろうと思われる要素についての知見が進み、探索すべき材料系についての指針が得られようとしています³⁰。新規熱電材料を開拓する上で最

も難しい点は、おそらく熱電性能指数がドーピングに対して敏感なために、候補とされるすべての材料について適切なドーパントとその最適な濃度を明らかにする必要があります。そのため、材料の組み合わせが劇的に増加すると共に、プロセス条件に対して非常に敏感である可能性が高くなります。

もう1つの例は圧電材料であり、様々な商業用途をもち、低品位のエネルギー回収に有用であることが分かっています。一般的に使用されているのはごく少数の圧電材料に限られています。その他にも知られている化合物がありますが、ほとんど特性評価されていないため、合成、あるいは評価すべき物質がまだ多く残されていると考えて間違いないでしょう。圧電特性を高い信頼性で測定評価するためには高品位の結晶性薄膜が必要となるため、微細構造の制御が合成における重要なカギになると思われます。スクリーニングの方法は、おそらく、光学的手法や原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscope) のカンチレバーをプローブとして用いた簡便なものではなければなりません。より広いプロセスウィンドウやより大きな圧電性能指数を有すると思われる新たな材料は、基礎的な観点からも、商業的な重要性という観点からも、極めて興味ある対象となるでしょう。

残された課題

合成法や特性評価法の開発は、ハイスループット実験の概念にとって重要ではあるものの、実験から得られるのはデータや情報であり、知見 (knowledge) や見識 (insight) ではありません。実際に、スピードをとるか、質をとるか、そのトレードオフで決まってしまうデータの確度、あるいは精度がますます、そうしたデータを大量に得ることができるようになると、それらをどのように活用するかという新たな課題がすぐに生じます。ハイスループット法を用いた探索によって最先端の高性能材料のみをスクリーニングしていると、比較的性能の低い材料から得られる見識や新しい方向性を見落とすこととなります。

圧倒的に豊富なデータ環境を、材料における構造—プロセス—特性の関連性や相関性についての実用的な見識に変換する、効果的な方法が早急に求められています。そのためには、クラスター分析や多変量回帰分析などの機械学習や統計的なアプローチが重要な要素となりますが、そうしたアプローチは、材料の物理や化学の中に本来見いだされるはずの相関性を具体化するものではありません。そのため、おそらく、従来の研究とコンビナトリアル材料科学的手法との間の最も本質的な違いは、情報の処理や管理、検索という、インフォマティックスの役割にあるといえるでしょう。

結論

無機材料の探索に用いられるハイスループット法は、有用な特性をもつ新規材料の発見の可能性を高める方法です。その理由は、お金のかかる単発の実験を行うに値する材料が存在する見込みがないとして (これまで) 避けられてきた組成領域も含め、未開拓の組成領域を検討するのに必要なコストが、財源、手間、時間などの見地からみて、劇的に低くなるためです。これまでの経験から言えることは、ハイスループットスクリーニングが材料探索における現実的な問題を解決するための有効な手段となるには、大まかに次の3つの基準にあてはまる場合です。まず一般論としてこ

の手法はパラレル合成により試料が調製可能であり、適切なハイスループットスクリーニングによって評価することのできる、十分に明確な課題に対して有効である、ということです。2つ目は、ハイスループット法は材料特性の組成依存性の解明を目的とする既知の材料系の研究にも有用である点です。そして最後に、共堆積コンポジションスプレッド法は、幅広い研究分野の中でもエネルギー関連材料を探索する上で、特に効果的であるということです。

謝辞

本研究は、米国エネルギー省 (DOE) 科学局基礎エネルギー科学室 (Award Number: DE-FG02-07ER46440) の支援を受けました。また、Lynn Schneemeyer、Héctor Abruña、Francis DiSalvo、John Gregoire との示唆に富んだ議論に対し、深く感謝いたします。

References

- (1) Hemminger, J.; Crabtree, G. W.; Kastner, M. "New science for a secure and sustainable energy future," Office of Basic Energy Sciences, Department of Energy, 2008.
- (2) Xiang, X.-D.; Takeuchi, I., Eds. *Combinatorial Materials Synthesis*; Marcel Dekker: New York, 2003.
- (3) *High-throughput Synthesis: Principles and Practices*; Marcel Dekker: New York, 2001.
- (4) Xiang, X.-D. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1999**, 44, 103.
- (5) Dahn, J. R.; Trussler, S.; Hatchard, T. D.; Bonakdarpour, A.; Mueller-Neuhaus, J. R.; Hewitt, K. C.; Fleischauer, M. *Chem Mater* **2002**, 14, 3519.
- (6) Doyle, P. M. *J Chem. Tech.* **1995**, 64, 317.
- (7) Xiang, X.-D.; Sun, X.; Briceno, G.; Lou, Y.; Wang, K.-A.; Chang, H.; Wallace-Freedman, W. G.; Chen, S.-W.; Schultz, P. G. *Science* **1995**, 268, 1738.
- (8) Kennedy, K.; Stefansky, T.; Davy, G.; Zackay, V.; Parker, E. R. *J Appl Phys* **1965**, 36, 3808.
- (9) Hammond, R. H.; Ralls, K. M.; Meyer, C. H.; Snowden, D. P.; Kelly, G. M.; Pereue, J. H., Jr. *J. Appl. Phys.* **1971**, 43, 2407.
- (10) Hanak, J. J. *J. Mat. Science* **1970**, 5, 964.
- (11) van Dover, R. B.; Hong, M.; Gyorgy, E. M.; Dillon, J. F., Jr.; Albiston, S. D. *J Appl Phys* **1985**, 57, 3897.
- (12) van Dover, R. B.; Schneemeyer, L. F.; Fleming, R. M. *Nature (UK)* **1998**, 162.
- (13) Lippmaa, M.; Koida, T.; Minami, H.; Jin, Z. W.; Kawasaki, M.; Koinuma, H. *Applied Surface Science* **2002**, 189, 205.
- (14) Smith, R. C.; Hoilien, N.; Roberts, J.; Campbell, S. A.; Gladfelter, W. L. *Chem Mater* **2002**, 14, 474.
- (15) Terajima, T.; Koinuma, H. *Applied Surface Science Proceedings of the Second Japan-US Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology* **2004**, 223, 259.
- (16) Gregoire, J. M.; Dale, D.; Kazimirov, A.; DiSalvo, F. J.; van Dover, R. B. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2010**, 28, 1279.
- (17) Long, C. J.; Hattrick-Simpers, J.; Murakami, M.; Srivastava, R. C.; Takeuchi, I.; Karen, V. L.; Li, X. *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78, 072217.
- (18) Gregoire, J. M.; Dale, D.; Kazimirov, A.; DiSalvo, F. J.; van Dover, R. B. *Review of Scientific Instruments* **2010**, 80, 123905.
- (19) Long, C. J.; Bunker, D.; Li, X.; Karen, V. L.; Takeuchi, I. *Review of Scientific Instruments* **2009**, 80, 103902.
- (20) Reddington, E.; Sapienza, A.; Gurau, B.; Viswanathan, R.; Sarangapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. *Science* **1998**, 280, 1735.
- (21) Gregoire, J. M.; Kostylev, M.; Tague, M. E.; Mutolo, P. F.; van Dover, R. B.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D. *J Electrochem Soc* **2009**, 156, B160.
- (22) Strasser, P.; Fan, Q.; Devenney, M.; Weinberg, W. H.; Liu, P.; Nørskov, J. K. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 11013.
- (23) Jayaraman, S.; Hillier, A. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 5221.
- (24) Gregoire, J. M.; Tague, M. E.; Cahen, S.; Khan, S.; Abruña, H. D.; DiSalvo, F. J.; van Dover, R. B. *Chem Mater* **2009**, 22, 1080.
- (25) Potyrailo, R. A.; Maier, W. F., Eds. *Combinatorial and High-Throughput discovery and Optimization of Catalysts and Materials*; Taylor & Francis: Boca Raton, 2007.
- (26) Ginley, D. S.; Bright, C. *MRS Bulletin* **2000**, 25, 15.
- (27) Perkins, J. D.; del Cueto, J. A.; Alleman, J. L.; Warmingsing, C.; Keyes, B. M.; Gedvilas, L. M.; Parilla, P. A.; To, B.; Readey, D. W.; Ginley, D. S. In *2nd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-2)*, 8-9 Nov. 2001; Elsevier: Switzerland, 2002; Vol. 411, pp 152.
- (28) Kirby, S. D.; van Dover, R. B. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 1958.
- (29) DiSalvo, F. J. *Science* **1999**, 285, 703.
- (30) Mahan, G. D. *J Appl Phys* **1989**, 65, 1578.

スパッタリングターゲット、ペレット

無機材料の最新製品情報は www.aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Dimensions	Prod. No.
Aluminum zinc oxide	Al ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	752665-1EA
Gallium zinc oxide	Ga ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	752673-1EA
Indium zinc oxide	In ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	752703-1EA
Indium tin oxide	InSnO	99.99% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	752657-1EA
Zinc oxide	ZnO	99.99% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	752681-1EA
Indium oxide	In ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	752649-1EA
Zinc	Zn	99.995% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	749060-1EA
Chromium	Cr	99.95% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	749052-1EA
Titanium	Ti	99.995% trace metals basis	diam. × thickness 3.00 × 0.125 in.	749044-1EA
Cerium(IV) oxide-samarium doped	CeO ₂	-	diam. × L 2-3 × 3-5 mm	734675-10G
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	CeO ₂	-	diam. × L 2-3 × 3-5 mm	734667-10G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	ZrO ₂ · Y ₂ O ₃	-	diam. × H 2-3 × 3-5 mm	734683-10G

物理気相成長用高純度金属箔

無機材料の最新製品情報は www.aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Dimensions	Prod. No.
Aluminum	Al	99.999% trace metals basis	thickness 1.0 mm	266957-27.2G
Aluminum	Al	99.999% trace metals basis	thickness 0.5 mm	266574-3.4G 266574-13.6G
Aluminum	Al	99.999% trace metals basis	thickness 0.25 mm	326852-1.7G 326852-6.8G
Aluminum	Al	99% trace metals basis	L × W 150 × 150 mm thickness 8 μm	733369-4EA
Titanium	Ti	99.99% trace metals basis	thickness 0.5 mm	348805-1.4G
Titanium	Ti	99.99% trace metals basis	thickness 0.25 mm	267481-700MG
Titanium	Ti	99.99% trace metals basis	thickness 0.1 mm	348813-280MG 348813-1.1G
Titanium	Ti	99.98% trace metals basis	thickness 0.025 mm	348848-280MG 348848-1.1G
Vanadium	V	99.7% trace metals basis	thickness 0.127 mm	357162-7.6G
Vanadium	V	99.7% trace metals basis	thickness 0.25 mm	357170-15.2G
Iron	Fe	≥99.99% trace metals basis	thickness 0.25 mm	338141-1.2G 338141-5G
Iron	Fe	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.1 mm	356808-2G 356808-8G
Cobalt	Co	≥99.99% trace metals basis	thickness 0.25 mm	266671-1.4G
Cobalt	Co	99.95% trace metals basis	thickness 0.1 mm	356867-2.2G 356867-8.8G
Nickel	Ni	99.98% trace metals basis	thickness 0.5 mm	357553-2.8G 357553-11.2G 357553-44.8G
Nickel	Ni	99.995% trace metals basis	thickness 0.25 mm	267007-1.4G 267007-5.6G
Nickel	Ni	99.98% trace metals basis	thickness 0.1 mm	357588-2.2G 357588-8.8G
Copper	Cu	99.999% trace metals basis	thickness 1.0 mm	266744-11G
Copper	Cu	99.98% trace metals basis	thickness 0.25 mm	349178-5.5G 349178-49.5G
Copper	Cu	99.98% trace metals basis	thickness 0.025 mm	349208-5G 349208-33G
Copper	Cu	99.98% trace metals basis	thickness 0.5 mm	349151-11G 349151-99G
Zinc	Zn	99.99% trace metals basis	thickness 1.0 mm	349410-4.5G
Zinc	Zn	99.999% trace metals basis	thickness 0.25 mm	267619-4.5G 267619-18G
Zirconium	Zr	99.98% trace metals basis	thickness 0.1 mm	419141-4.6G
Niobium	Nb	99.8% trace metals basis	thickness 0.25 mm	262781-32.1G
Molybdenum	Mo	≥99.9% trace metals basis	thickness 1.0 mm	357200-25.6G
Molybdenum	Mo	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.1 mm	266922-10.2G
Molybdenum	Mo	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.025 mm	357227-5.8G
Rhodium	Rh	99.9% trace metals basis	thickness 0.025 mm	357340-190MG
Palladium	Pd	99.9% trace metals basis	thickness 1.0 mm	348678-7.6G
Silver	Ag	99.9% trace metals basis	thickness 2.0 mm	326976-13.2G
Silver	Ag	99.99% trace metals basis	thickness 1.0 mm	369438-6.6G
Silver	Ag	99.9% trace metals basis	thickness 0.5 mm	345075-13.2G

Name	Composition	Purity	Dimensions	Prod. No.
Silver	Ag	99.9% trace metals basis	thickness 0.25 mm	326984-6.6G 326984-26.4G
Silver	Ag	99.9% trace metals basis	thickness 0.1 mm	265527-2.6G 265527-10.4G
Silver	Ag	99.9% trace metals basis	thickness 0.025 mm	265519-2.6G 265519-13G
Cadmium	Cd	≥99.99% trace metals basis	thickness 0.5 mm	265411-11G
Indium	In	99.999% trace metals basis	thickness 0.5 mm	326631-2.3G
Indium	In	99.99% trace metals basis	thickness 0.25 mm	357294-4.6G 357294-18.4G 357294-41.4G
Indium	In	99.999% trace metals basis	thickness 0.1 mm	357308-1.8G 357308-7.2G
Tin	Sn	99.998% trace metals basis	thickness 0.5 mm	265756-9G 265756-36G
Tantalum	Ta	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.25 mm	262897-10.4G 262897-41.6G
Tantalum	Ta	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.05 mm	357243-8.4G 357243-18.9G
Tantalum	Ta	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.025 mm	262919-9G 262919-31G
Tungsten	W	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.5 mm	357189-24G 357189-96G
Tungsten	W	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.25 mm	267546-12G 267546-48G
Tungsten	W	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.127 mm	357197-6G 357197-24G
Tungsten	W	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.05 mm	267538-2.4G
Rhenium	Re	99.98% trace metals basis	thickness 0.25 mm	267317-3.3G 267317-13.2G
Iridium	Ir	99.9% trace metals basis	thickness 0.25 mm	357324-3.5G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	thickness 1.0 mm	349372-14G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	thickness 0.5 mm	267260-7G 267260-14G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	thickness 0.25 mm	349321-3.5G 349321-14G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	thickness 0.1 mm	267252-1.3G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	thickness 0.05 mm	349356-600MG 349356-2.4G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	thickness 0.025 mm	349364-350MG 349364-1.4G
Gold	Au	99.99% trace metals basis	thickness 0.5 mm	265829-6G
Gold	Au	≥99.9% trace metals basis	thickness 0.25 mm	349240-3G 349240-12G
Gold	Au	99.99% trace metals basis	thickness 0.1 mm	265810-1.2G 265810-4.8G
Gold	Au	99.99% trace metals basis	thickness 0.05 mm	349275-600MG 349275-2.4G
Gold	Au	99.99% trace metals basis	thickness 0.025 mm	268461-300MG 268461-1.2G

真空蒸着用金属スラグ

Name	Composition	Purity	Dimensions	Prod. No.
Aluminum	Al	99.999% trace metals basis	diam. × L 6.3 × 6.3 mm	433705-25G
Titanium	Ti	≥99.99% trace metals basis	diam. × L 6.3 × 6.3 mm	433667-4.8G
Palladium	Pd	99.95% trace metals basis	diam. × L 0.9 × 1.2 cm	373192-10.9G
Palladium	Pd	99.95% trace metals basis	diam. × L 0.6 × 0.6 cm	373206-2.4G
Silver	Ag	99.99% trace metals basis	diam. × L 0.6 × 1.2 cm	373249-20.5G
Iridium	Ir	99.9% trace metals basis	diam. × L 0.6 × 1.2 cm	449229-7.6G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	diam. × L 0.6 × 0.6 cm	373222-4.3G
Platinum	Pt	99.99% trace metals basis	diam. × L 0.3 × 0.6 cm	373230-1G
Gold	Au	99.99% trace metals basis	diam. × L 0.6 × 1.2 cm	373168-6.4G
Gold	Au	99.99% trace metals basis	diam. × L 0.6 × 0.6 cm	373176-3.9G
Gold	Au	99.99% trace metals basis	diam. × L 0.3 × 0.6 cm	373184-800MG 373184-3.2G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com





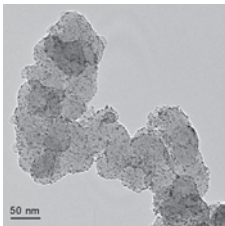
Pt/C Electrocatalysts

Accelerate Your Fuel Cell Research

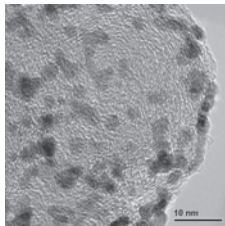
アルドリッチでは、固体高分子形燃料電池 (PEFC) や直接メタノール形燃料電池 (DMFC) で利用される白金系新規触媒を取り扱っております。その利点には以下のようなものがあります。

- 高表面積かつ高い電極触媒活性を示す、一貫したサイズのナノ粒子
- 安定性が向上し、高温での粒子成長が最小限に抑制
- 低硫黄の高導電性炭素担体が触媒被毒を防止

最適な大きさの白金ナノ粒子の合成をはじめとする、触媒調製法の進歩により、PEFCやDMFCデバイスの性能向上が実現しています¹。また、費用効果や酸素還元に対する高い活性、CO耐性の向上などの理由から、Pt₃CoやPt-Ruなどの合金の利用には多くの利点があります²⁻³。



Pt/C, 20 wt.%
Prod. No. 738549



Pt₃Co/C, 30 wt.%
Prod. No. 738565

Catalyst	Name	Prod. No.
Pt/C	Platinum on graphitized carbon, 10 wt. % loading	738581
Pt/C	Platinum on graphitized carbon, 20 wt. % loading	738549
Pt/C	Platinum on graphitized carbon, 40 wt. % loading	738557
Pt ₃ Co/C	Platinum Cobalt on carbon, 30 wt. % Pt ₃ Co loading	738565
Pt-Ru/C	Platinum-Ruthenium alloy on graphitized carbon, 20 wt. % Pt, 10 wt. % Ru loading	738573



燃料電池触媒や電解質膜については、www.aldrich.com/alternatives-jpをご覧ください。

1. Starz, K.A.; Auer, A.; Lehmann, T.; Zuber, R. *J. Power Sources* **2000**, 86, 237.
2. Steele, B.C.H.; Heinzel, A. *Nature* **2001**, 414, 345.
3. Stamenkovic, V.; Schmidt, T.J.; Ross, P.N.; Markovic, N.M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11970

ランタノイドイオンを利用した太陽電池における効率的なフォトン利用



Andries Meijerink
Condensed Matter and Interfaces, Debye Institute for NanoMaterials Science
Utrecht University, Princetonplein 5, 3584 CC Utrecht, The Netherlands
Email: a.meijerink@uu.nl

はじめに

世界のエネルギー消費量は増加傾向にあり、その水準は2050年までには2001年の2倍になると予測されています¹。太陽放射エネルギーの熱や電気への直接変換に基づく持続可能なエネルギー生産は、長期的に世界的需要を満たすことのできる、唯一の再生可能なエネルギー源である可能性が高く、今後重要性を増していくと考えられます^{1,2}。太陽光を電気へ変換する太陽電池は、効率的かつ大規模に太陽エネルギーを捕捉・変換するデバイスの第一候補ですが、キロワット時あたりのコストが比較的高いために、現段階ではまだ限定的な利用となっています。今後、製造コストの削減や変換効率の向上によって低価格化が実現する可能性があります。

太陽電池市場では、結晶シリコン(c-Si)太陽電池が圧倒的な地位を占めていますが、そのエネルギー効率率は15%程度です。太陽電池では、半導体がバンドギャップを上回るエネルギーのフォトン吸収すると、一組の電子正孔対が発生します。最も顕著に見られる損失メカニズムは、高エネルギーフォトンの吸収によって生成されるホットキャリアの緩和と、半導体物質のバンドギャップ未満のエネルギーを持つフォトンの透過です³。高エネルギーフォトンの過剰なエネルギーは、熱として急激に失われます(熱損失)。ShockleyとQueisserが提唱した詳細なバランスモデルでは、 E_g が1.1 eVである単接合太陽電池の理論上の限界効率は、30%とされています⁴。Shockley-Queisser限界を超えて効率の理論限界を上げるための有望なアプローチは、アップコンバージョンもしくはダウンコンバージョンによって太陽光スペクトルを調整することです。アップコンバージョンでは、2つの低エネルギーフォトンで「足し合わせ」て1つの高エネルギーフォトンにすることにより⁵、そのままでは失われてしまうサブ・バンドギャップフォトン吸収可能な超バンドギャップフォトン(supra-bandgap photon)に変換します。一方のダウンコンバージョンもしくは「量子切断(quantum cutting)」は逆のプロセスで、1つの高エネルギーフォトンでいずれも吸収されるような2つの低エネルギーフォトンに「切断」します。図1は、地上における標準的な太陽光スペクトルと、スペクトル不一致以外に損失がなければc-Si太陽電池で利用可能なエネルギー部分(緑色)とを示しています。

理想的なアップコンバータ(黄色)とダウンコンバータ(赤色)を用いることによって得られるエネルギー増分は、c-Si太陽電池にお

いては、それぞれ約20%です。本レビューでは、ランタノイド特有の光学特性について簡単に紹介した後、ダウンコンバータおよびアップコンバータとしてのランタノイド利用の可能性について概説します。

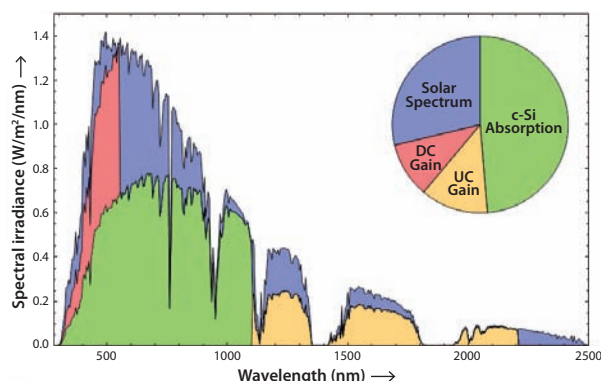


図1 ダウンコンバージョンおよび2光子アップコンバージョンを用いたc-Si太陽電池において利用可能なエネルギー波長。緑色部分は、スペクトル不一致以外に損失がないとした場合に、c-Si太陽電池によって電気エネルギーに変換可能な太陽光スペクトルのエネルギーです。黄色部分は、理想的なアップコンバータを用いて得られるエネルギーの増分、赤色の部分は理想的なダウンコンバータを用いて得られるエネルギーの最大増分です。

発光性ランタノイド

ランタノイド(Ln)は、周期表の下に位置する元素グループです。ランタノイド内殻の4f軌道は、部分的に電子で満たされています。多くの場合3価の状態が安定であり、 Ln^{3+} イオンは $4f^5s^25p^6$ の電子配置($n = 0 - 14$)を有しています。この部分的に満たされた4f内殻軌道が、ランタノイドに特有の光学特性および磁気特性をもたらしています。14の4f軌道に分配される n 個の電子の配置の種類は多数あり($14!/[n!(14-n)!]$)、それぞれの配置が有するエネルギーはすべて異なっています。図2(次ページ)は、CeからYbまでの3価のランタノイドイオンのエネルギー準位図です。

水平な黒い線はエネルギー準位を表しており、 $^{25+1}L_1$ のスペクトル項で標識されています。通常「Dieke diagram」⁶と呼ばれるこの図は、ランタノイド自由イオンのエネルギー準位構造の多様さを示しています。また、光学的に活性な4f電子が外側の充填5sまたは5p軌道によってホスト材料の環境から遮蔽されるため、これらのイオンが結晶性物質やガラス状物質にドープされた時の4fエネルギー準位構造も表しています。この遮蔽効果によって、光学スペクトルは原子スペクトルのような鋭い線となります。「放出された光子数/吸収された光子数」で定義される量子効率は非常に高く、通常90%を上回るため、ランタノイドは発光素子に広く用いられています。図3(次ページ)には、効率的な発光を用いた2つの応用例を示しました。

上図には、蛍光灯に用いられる、3種類のランタノイドをドープした発光材料または「蛍光体」による発光が示されています。下図は、UV照射下におけるユーロ紙幣の発光の様子で、レジスタ(cash register)のブラックライト下ではこのような状態で見えるこ

とができます。赤色、緑色、青色の光は、 Eu^{3+} および Eu^{2+} イオンから生じたものです。ユーロ紙幣の安全対策のため、十分に検討された上でユーロピウム元素が選択されています⁷。

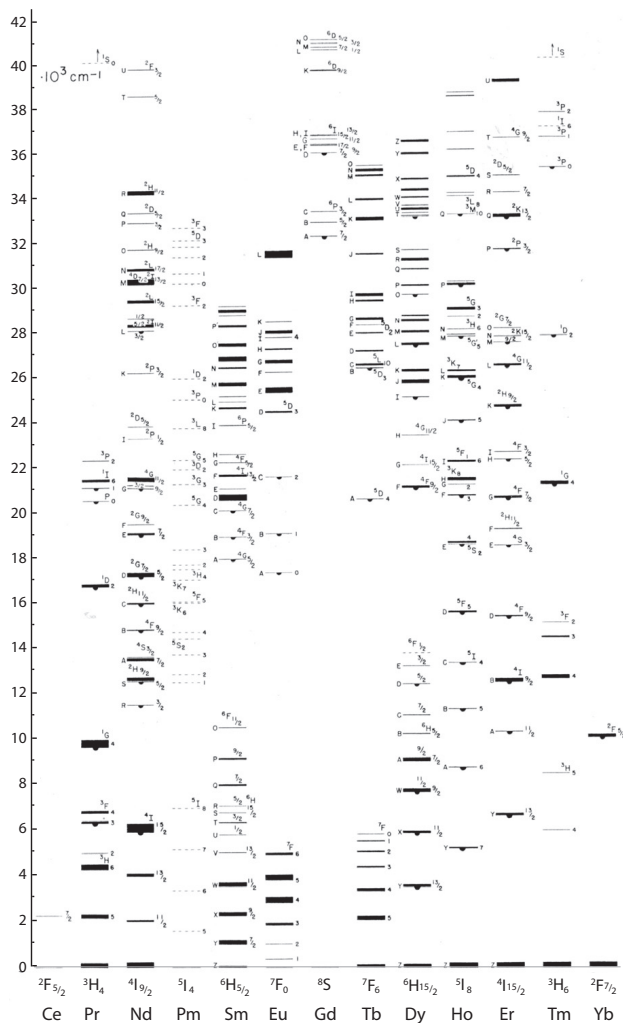


図2 $\text{Ce}^{3+}(4f)$ から $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ までの3価のランタノイドイオンの自由イオンエネルギー準位。準位は項の記号(いくつかの高い準位についてはアルファベットの大文字)で標識してあります。

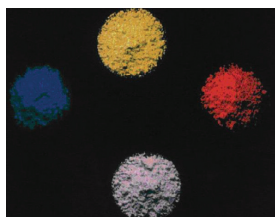


図3 (上図)青色(Eu^{2+})、緑色(Tb^{3+})、赤色(Eu^{3+})の(小型)蛍光灯用蛍光体の254 nmのUV照射下における発光の様子。白色の発光は、青色、緑色、赤色の蛍光体を混合することによって得られます。(下図)360 nmのUV照射下におけるユーロ紙幣。星や繊維からの赤色、緑色、青色の発光は、 Eu^{2+} (青色と緑色)および Eu^{3+} (赤色)に由来するものです。

太陽電池のアップコンバージョンおよびダウンコンバージョン用途で利用する場合、ランタノイドイオンはその理想的な候補となる材料です。多様なエネルギー準位構造を有することから、入射光子のエネルギーを、著しいエネルギー損失を伴わずに、様々な経路で足し合わせたり切断したりすることが可能です。このようなプロセスは、1種類のランタノイドイオン中で起こる場合や、同じホスト材料中で共ドーピングされた複数の種類のイオン間でのエネルギー移動を伴う場合もあります。

アップコンバージョン

ランタノイドによるアップコンバージョンは、1960年代初頭に発見されました⁵。ランタノイドイオン対である $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ について、1000 nm付近での Yb^{3+} の赤外線励起による、 Er^{3+} からの緑色と赤色の発光が観察されました。その過程を図4に示しました。

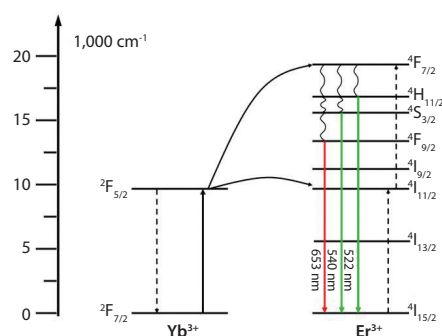


図4 Yb/Er 対のエネルギー準位図の模式図。 Yb^{3+} イオンは980 nm付近の光を吸収し、 Yb^{3+} の $2F_{5/2}$ 準位から Er^{3+} の $4I_{11/2}$ 準位にエネルギーが移動します。続いて、2回目に励起した Yb^{3+} イオンから $\text{Er}^{3+}(4I_{11/2})$ へのエネルギー移動が起こり、 Er^{3+} イオンが励起されて $4F_{7/2}$ の励起状態になります。ここに示されているように、低準位の $4S_{3/2}$ および $4F_{9/2}$ 状態への多フォノン緩和(multi phonon relaxation)の後で、緑色および赤色の発光が観察されます。

このプロセスは、当初「エネルギー移動による光子加算(APTE: addition de photons par transfert d' energie)」と呼ばれていましたが、現在では、エネルギー移動アップコンバージョン(ETU: energy transfer upconversion)として一般に知られており、ランタノイドイオンによるアップコンバージョンについての最も効率的なメカニズムです⁵。多様なエネルギー移動メカニズムが起こりますが、主要なメカニズムは双極子-双極子相互作用による無輻射エネルギー移動です。効率的なエネルギー移動にはイオンが極めて接近していなければならないため、ETUにはドーパントが高濃度である必要があります。近赤外を可視にアップコンバージョンする際の最も効率的なアップコンバータ物質は、 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ です。ランタノイドのアップコンバータは太陽電池に用いられていますが、アップコンバージョンの効率は低く、ほとんどの実証実験ではアップコンバージョン層の塗布によって効率が向上するという原理を証明したにすぎません。通常、アップコンバータは電気絶縁層として電池の背面に塗布されます。背面の反射材は、照射されたすべての光子を太陽電池に反射して戻します。最初の実験は、非常に高い励起密度下において、GaAs太陽電池を、 Yb^{3+} と Er^{3+} をドーピングしたガラスセラミック物質と組み合わせることで行われ、得られた効率は2.5%でした。2005年には、Shalavら⁸が2.4 W/cm²と比較的低い励起密度下でのアップコンバージョンにおいて、1,523 nmにおける量子効率が3.4%に達することを示しました。用いられた電池は、アップコンバータとして Er^{3+} をドーピングした NaYF_4 を利用した結晶シリコン太陽電池

です。c-Siのバンドギャップは比較的小さい(1.12 eV)ため、透過損失はバンドギャップの広い太陽電池ほど高くはありません。したがって、バンドギャップの大きな太陽電池の効率を、より大きく改善することが出来ます。

現時点では、アップコンバージョン効率はまだまだ低く、太陽光エネルギー密度を超えるような高い励起密度においてのみ、1%を上回る効率が達成されています。そのため、太陽光を集光する必要があります。加えて、4th配置におけるパリティ禁制遷移のため、ランタノイドアップコンバータの吸収線は狭く、吸収強度が低いので、吸収スペクトルを広げることも必要です。ランタノイドアップコンバータの吸収スペクトルの拡大は、吸収帯が広く、ランタノイドの吸収線と共鳴するような狭い発光線をもつ増感剤を使うことで実現できます。外部増感剤(量子ドットなど)や内部増感剤(遷移金属イオンなど)を用いれば、増感が可能です。より困難ではありますが、プラスモンカップリングによって発光および励起プロセスを操作し、アップコンバージョン効率を向上させる方法もあります⁹。アップコンバータ物質にプラスモン効果を用いるのは新たな研究分野であり、多くの可能性と難しい課題を秘めています。

ダウンコンバージョン

1つの光子を低エネルギーの2つの光子に「切断」することによって複数の光子を創り出し、100%を上回る量子効率を得るというアイデアは、1957年にDexterによって初めて提案されたものです¹⁰。このメカニズムには、1つのドナーから2つのアクセプターへ、それぞれが励起ドナーのエネルギーの半分を受け取るような、同時エネルギー移動が含まれていました。1974年になって初めて、YF₃:Pr³⁺について100%を上回る量子効率の実験的証拠が得られました^{11,12}。そのメカニズムはDexterが提案したものではありませんでしたが、高エネルギー¹S₀からの2つの連続的な発光段階が関与していました。その後、Gd³⁺-Eu³⁺対における2つの連続的なエネルギー移動過程による量子切断が見出され、アップコンバージョンの2段階エネルギー移動プロセスとの類似性から、「ダウンコンバージョン」と呼ばれるようになりました¹³。これらの研究の目的は、1つの紫外域の光子から2つの可視域の光子の放射を得ることで発光素子の効率を向上させることでしたが、その後すぐに、ダウンコンバージョンが太陽電池の効率向上に役立つ可能性が見出されました²。ダウンコンバージョンの最初の実証実験は、Tb³⁺-Yb³⁺対を利用した太陽電池について行われ、Tb³⁺から2つのYb³⁺イオンへの協調的エネルギー移動(50年前にDexterが示唆していた通りのメカニズム)による、量子切断が実現されました¹⁵。Dieke diagram(図2)から、Yb³⁺のエネルギー準位構造が、c-Si太陽電池にダウンコンバージョンを応用するのに理想的であることがわかります。Yb³⁺イオンは、基底状態の約10,000 cm⁻¹上に1つの励起状態を有しており、これは1,000 nm付近の発光に相当します。他にエネルギー準位を持たないことから、共ドープされた他のランタノイドイオンから10,000 cm⁻¹のエネルギーをYb³⁺が独占的に「拾う」ことが可能であり、約1,000 nm付近の光子(c-Siで吸収可能)を放出します。共鳴エネルギー移動によるYb³⁺の効率的なダウンコンバージョンには、エネルギー準位が約20,000 cm⁻¹で、かつ、約10,000 cm⁻¹に中間のエネルギー準位をもつようなドナーイオンが必要です。図2から、Er³⁺-Yb³⁺、Nd³⁺-Yb³⁺、Ho³⁺-Yb³⁺、Pr³⁺-Yb³⁺などのイオンペアに可能性があることがわかります。例として、ダウンコンバージョン可能な、Pr³⁺-Yb³⁺対のエネルギー移動プロセスを図5に示します。

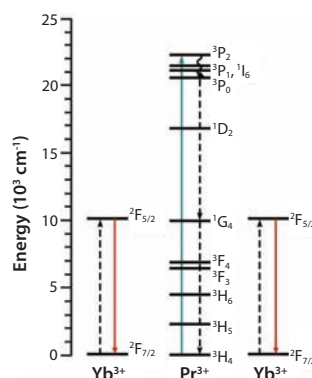


図5 Pr³⁺-Yb³⁺対についてのエネルギー準位と量子切断メカニズム。Pr³⁺の³P₁ (J = 0, 1, 2)と¹I₆準位への励起に際しては、2段階エネルギー移動が起こります。これらの準位で吸収された1つの可視光子は、続いて2つの約1,000 nmの光子に変換されます。実線、点線、波線の矢印は、それぞれ光学遷移、無輻射エネルギー移動プロセス、無輻射緩和を表しています。

450から490 nmにある³P₁の1つの準位への励起の後、200%近くの内部量子効率で、隣接する2つのYb³⁺イオンへの効率的な2段階エネルギー移動が起こります。どちらのYb³⁺イオンも、c-Si太陽電池で吸収可能な1,000 nm光子を放出します。

ランタノイドを用いたダウンコンバージョンにおいて期待できる結果が得られたといっても、近い将来に、太陽電池へのダウンコンバージョン物質の導入が可能となるわけではありません。現在のところ、ダウンコンバージョン物質の応用には非常に難しい課題があります。まず、大きな問題点として、アップコンバージョンの場合と同様に、4th遷移の吸収の弱さが挙げられます。その改善策の1つは、UV/VISで効率的に吸収し、ダウンコンバージョンペアにエネルギーを移動させるような増感剤の利用ですが、増感作用についての研究はまだ始まったばかりです。次の課題は、濃度消光です。Yb³⁺アクセプターイオンへの完全なエネルギー移動を実現するには、高濃度のYb³⁺が必要です。このような高い濃度では、Yb³⁺副格子全体にわたるエネルギー移動によって発光強度が減少し(濃度消光)、効率の低下を招きます。最終的に効率的なダウンコンバージョンペアが開発されたとしても、これら材料は太陽電池表面の透明層に組み込まなければなりません。等方性発光によるロスを防ぐには、ダウンコンバージョン層の表面に1,000 nmのYb³⁺発光用の反射防止膜が必要です。実用化にはまだ長い道のりが必要です。

結論

太陽電池研究分野におけるスペクトルの変換は新しい概念であり、太陽電池の効率が著しく向上する可能性を持っています。ランタノイドイオンは、発光効率が高く、また多様なエネルギー準位構造をもつことから、広いスペクトル範囲(NIR-VIS-UV)での光子のアップコンバージョンおよびダウンコンバージョンに利用できる可能性を秘めており、スペクトル変換の理想的な候補材料といえます。アップコンバージョンについては概念実証実験が報告されており、アップコンバータ物質の塗布によって、様々なタイプの太陽電池でサブバンドギャップ発光の効率が向上することが明らかになっています。現在の課題は、アップコンバージョン効率の向上、特に太陽光に多く見られる比較的低い励起密度における効率向上です。



一方、ダウンコンバージョンによる量子切断は、この10年の間にようやく研究されるようになってきたにすぎず、c-Si太陽電池のようなバンドギャップの狭い太陽電池の効率向上に、大きな可能性をもたらすものです。いくつかのランタノイドペアについて、効率的なダウンコンバージョンが報告されており、そのペアの中で、 Yb^{3+} はc-Siバンドギャップをわずかに上回るところに1つの励起状態を有する理想的なアクセプターとして働きます。高い内部量子効率(200%近く)が得られていますが、入射エネルギーには依存しません。しかしながら、太陽電池システムへの導入を実現するには、増感作用や濃度消光、太陽電池表面で利用可能な透明ダウンコンバージョン層など、取り組まなければならない難しい課題が残っています。これら課題を解決するための研究が現在進められており、この数年の間にも新しい結果が得られることが期待されています。そして、これらの結果から、ランタノイドを用いてフォトンを操る手法が、より効率の高い太陽電池を実現するための現実的な選択肢であるかどうか判断されることでしょう。

蛍光体用ホスト材料

無機材料の最新製品情報は www.aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Sodium fluoride	NaF	99.99% trace metals basis	powder	450022-5G 450022-25G
Sodium fluoride	NaF	99.99% trace metals basis	powder	215309-10G 215309-50G 215309-250G
Magnesium oxide	MgO	99.995% trace metals basis	powder	529699-10G 529699-50G
Magnesium oxide	MgO	99.99% trace metals basis	powder	203718-5G 203718-25G 203718-100G
Aluminum acetylacetonate	$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	99.999%	powder	674753-5G 674753-25G
Aluminum tert-butoxide	$\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$	-	powder	235849-10G 235849-50G
Aluminum ethoxide	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	97%	powder and chunks	235857-5G 235857-25G 235857-100G
Aluminum isopropoxide	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	$\geq 99.99\%$ trace metals basis	powder and chunks	229407-10G 229407-50G 229407-250G
Aluminum hydroxide hydrate	$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	powder	A1577-500G A1577-1KG
Silicon aluminum oxynitride	$\text{SiAl}_6\text{N}_6\text{O}_2$	-	-	752614-25G
Calcium nitride	Ca_3N_2	95%	powder	415103-25G 415103-100G
Calcium sulfide	CaS	$\geq 99.9\%$ trace metals basis	powder	409553-10G
Calcium fluoride	CaF_2	99.99% trace metals basis	random crystals	378801-25G
Calcium fluoride	CaF_2	99.99% trace metals basis	powder	449717-5G 449717-25G
Gallium nitride	GaN	99.99% trace metals basis	powder	481769-10G 481769-50G
Strontium	Sr	99%	random pieces	343730-10G 343730-50G
Strontium fluoride	SrF_2	99.995% trace metals basis	solid	652466-25G 652466-100G
Strontium fluoride	SrF_2	99.99% trace metals basis	powder	450030-10G 450030-50G
Yttrium(III) oxide	Y_2O_3	99.999% trace metals basis	powder	204927-10G 204927-50G
Yttrium(III) oxide	Y_2O_3	99.99% trace metals basis	powder	205168-10G 205168-50G 205168-250G
Yttrium(III) fluoride	YF_3	99.99% trace metals basis	powder	451371-10G
Yttrium(III) chloride	YCl_3	99.99% trace metals basis	beads	751960-5G
Yttrium(III) tris(isopropoxide)	$\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3$	-	solid	665916-500MG
Yttrium aluminum oxide	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	99% trace metals basis	nanopowder	634638-25G
Barium carbonate	BaCO_3	99.999% trace metals basis	powder and chunks	202711-25G 202711-100G
Barium fluoride	BaF_2	98%	powder	236101-500G

References

- (1) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *PNAS* **2006**, 103, 15729.
- (2) Morton, O. *Nature* **2006**, 443, 19.
- (3) Richards, B. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90, 2329.
- (4) Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 510.
- (5) Auzel, F. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 139.
- (6) Dieke, G. H.; Crosswhite, H. M. *Applied Optics* **1963**, 2, 675.
- (7) Suyver, F.; Meijerink, A. *Chemisch Weekblad* **2002**, 4, 12.
- (8) Shalav, A.; Richards, B. S.; Trupke, T.; Kramer, K. W.; Gudel, H. U. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 013505.
- (9) Balushev, S.; Yu, F.; Miteva, T.; Ahl, S.; Yasuda, A.; Nelles, G.; Knoll, W.; Wegner, G. *Nano Lett.* **2005**, 12, 2482.
- (10) Dexter, D. L. *Phys. Rev.* **1957**, 108, 630.
- (11) Sommerdijk, J. L.; Bril, A.; de Jager, A. W. *J. Lumin.* **1974**, 8, 341.
- (12) Piper, W. W.; DeLuca, J. A.; Ham, F. S. *J. Lumin.* **1974**, 8, 344.
- (13) Wegh, R. T.; Donker, H.; Oskam, K. D.; Meijerink, A. *Science* **1999**, 283, 663.
- (14) Trupke, T.; Green, M. A.; Würfel, P. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 1668.
- (15) Vergeer, P.; Vlucht, T. J. H.; Kox, M. H. F.; den Hertog, M. I.; van der Eerden, J. P. J. M.; Meijerink, A. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 014119.
- (16) van der Ende, B. M.; Aarts, L.; Meijerink, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 11081.

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Lanthanum(III) nitrate hexahydrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	203548-25G 203548-100G 203548-500G
Lanthanum(III) nitrate hexahydrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	331937-5G 331937-100G 331937-500G
Lanthanum(III) phosphate hydrate	LaPO ₄ · xH ₂ O	≥99.99% trace metals basis	chunks	587176-25G

蛍光体用アクチベータ材料

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	99.9% trace metals basis	fused pieces	342955-50G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	99.995% trace metals basis	powder	202975-10G 202975-50G
Cerium(III) bromide heptahydrate	CeBr ₃ · 7H ₂ O	99.99% trace metals basis	-	737844-5G
Cerium(III) nitrate hexahydrate	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	202991-25G 202991-125G
Europium(II) bromide	EuBr ₂	99.99% trace metals basis	-	751936-1G
Europium(II) iodide	EuI ₂	99.999%	beads	751499-5G
Europium(III) nitrate hydrate	Eu(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	254061-1G 254061-10G
Europium(III) nitrate pentahydrate	Eu(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	207918-1G 207918-10G 207918-50G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder and chunks	323543-1G 323543-5G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	203262-5G 203262-25G
Gadolinium(III) nitrate hexahydrate	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	217190-10G
Gadolinium(III) nitrate hexahydrate	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	451134-10G 451134-50G
Terbium(III) nitrate hexahydrate	Tb(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	217212-2G 217212-10G
Terbium(III) nitrate pentahydrate	Tb(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	solid	325945-5G 325945-25G
Terbium(III) oxide	Tb ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	590509-2G 590509-10G
Terbium(III,IV) oxide	Tb ₄ O ₇	99.999% trace metals basis	powder	204579-2G
Thulium(III) nitrate pentahydrate	Tm(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9%	powder	325996-1G 325996-5G
Ytterbium(III) nitrate pentahydrate	Yb(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.999%	chunks	217220-5G 217220-25G
Ytterbium(III) nitrate pentahydrate	Yb(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	209147-10G 209147-50G

化合物系太陽電池用材料

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Sulfur	S	99.998% trace metals basis	powder or flakes	213292-10G 213292-50G 213292-250G
Sulfur	S	≥99.99% trace metals basis	flakes	344621-50G 344621-250G
Copper	Cu	99.9999% trace metals basis	rod, diam. 11 mm	365327-21.5G
Copper	Cu	99.9995% trace metals basis	beads	254177-25G 254177-125G
Copper	Cu	99.999% trace metals basis	platelets, thickness 6.3 mm	518905-26G
Copper	Cu	99.999% trace metals basis	powder	203122-10G 203122-50G
Copper(II) chloride	CuCl ₂	≥99.995% trace metals basis	powder	451665-5G 451665-25G
Copper(I) chloride	CuCl	≥99.99% trace metals basis	beads	651745-5G 651745-25G
Copper(I) chloride	CuCl	≥99.995% trace metals basis	powder	229628-10G 229628-100G
Copper(II) chloride	CuCl ₂	99.999% trace metals basis	powder	203149-10G 203149-50G
Copper(II) acetate	Cu(CO ₂ CH ₃) ₂	99.999% trace metals basis	powder	517453-5G 517453-25G



ランタノイドイオンを利用した太陽電池における効率的なフォトン利用

バルク供給／スケールアップのご相談は…

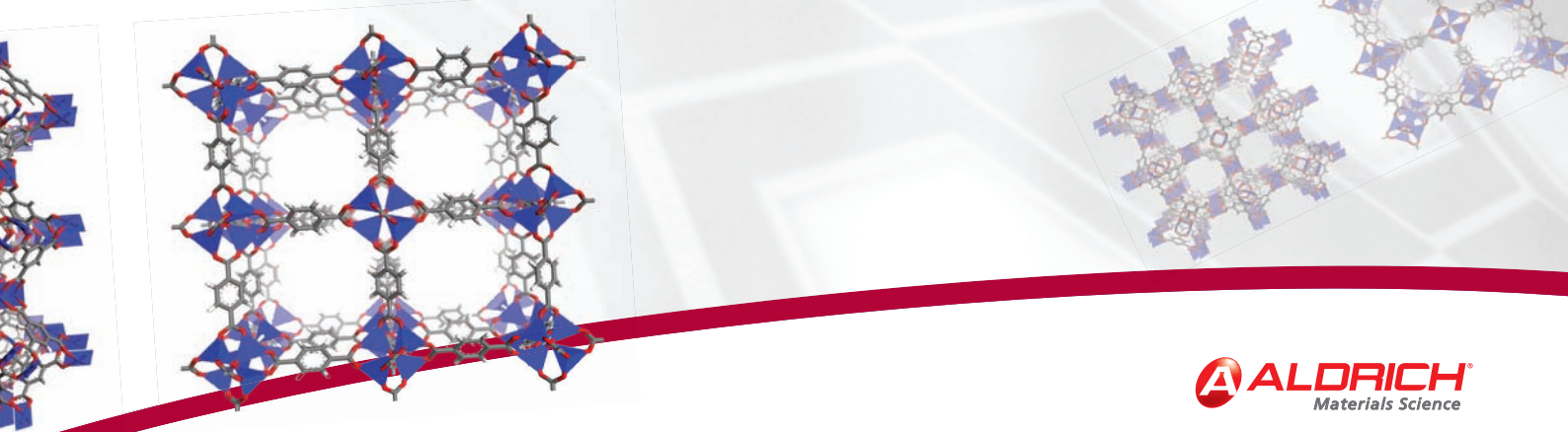
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Gallium	Ga	99.9995% trace metals basis	-	203319-5G 203319-25G
Gallium	Ga	99.999% trace metals basis	-	263273-10G 263273-50G
Gallium(II) chloride	Ga ₂ Cl ₄	99.999% trace metals basis	crystalline	413089-1G 413089-5G
Gallium(III) chloride	GaCl ₃	≥99.999% trace metals basis	beads	427128-5G 427128-25G 427128-100G
Gallium(III) chloride	GaCl ₃	99.99% trace metals basis	beads	450898-5G 450898-25G 450898-50G
Gallium arsenide	GaAs	99.999% trace metals basis	pieces	329010-1G
Selenium	Se	≥99.99% trace metals basis	pellets	209643-50G 209643-250G
Selenium	Se	≥99.999% trace metals basis	pellets	204307-5G 204307-20G 204307-100G
Selenium	Se	99.99% trace metals basis	powder	229865-5G 229865-20G 229865-100G
Indium	In	99.999% trace metals basis	beads, diam. 2-5 mm	264113-5G 264113-25G
Indium(III) oxide	In ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	203424-5G 203424-25G
Indium(III) oxide	In ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	289418-10G 289418-50G
Indium(I) chloride	InCl	99.999%	powder	449210-2G 449210-10G
Indium(II) chloride	InCl ₂	99.9%	powder	548456-1G 548456-10G
Indium(III) chloride	InCl ₃	≥99.999% trace metals basis	powder	429414-5G 429414-25G
Indium(III) chloride	InCl ₃	99.999% trace metals basis	powder and chunks	203440-1G 203440-10G 203440-50G
Indium(III) selenide	In ₂ Se ₃	-	lumps	403318-5G
Indium antimonide	InSb	-	-	740942-5G

量子ドット

量子ドットをはじめとするナノ材料の最新製品情報は www.aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Composition	Spectroscopic Properties	CAT. NO.
Lumidot™ CdS, 380, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 350-370 nm, λ_{em} = 370-390 nm	662429-10ML
Lumidot CdS, 400, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 370-390 nm, λ_{em} = 390-410 nm	662410-10ML
Lumidot CdS, 420, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 390-410 nm, λ_{em} = 410-430 nm	662402-10ML
Lumidot CdS, 440, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 410-430 nm, λ_{em} = 430-450 nm	662380-10ML
Lumidot CdS, 460, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 430-450 nm, λ_{em} = 450-470 nm	662372-10ML
Lumidot CdS, 480, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 450-470 nm, λ_{em} = 470-490 nm	662364-10ML
Lumidot CdS-6, quantum dot nanoparticles kit, core type, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{em} = 380-480 nm	662593-1KT
Lumidot CdSe, 480, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 455-465 nm, λ_{em} = 475-485 nm	662356-10ML
Lumidot CdSe, 520, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 495-505 nm, λ_{em} = 515-525 nm	662437-10ML
Lumidot CdSe, 560, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 535-545 nm, λ_{em} = 555-565 nm	662445-10ML
Lumidot CdSe, 590, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 565-575 nm, λ_{em} = 585-595 nm	662607-10ML
Lumidot CdSe, 610, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 585-595 nm, λ_{em} = 605-615 nm	662488-10ML
Lumidot CdSe, 640, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 615-625 nm, λ_{em} = 635-645 nm	662461-10ML
Lumidot CdSe-6, quantum dot nanoparticles kit, core type, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{em} = 480-640 nm	662550-1KT
Lumidot CdSe/ZnS, 480, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 480 nm	694592-2ML 694592-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 510, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 510 nm	694657-2ML 694657-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 530, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 530 nm	694649-2ML 694649-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 560, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 560 nm	694630-2ML 694630-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 590, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 590 nm	694622-2ML 694622-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 610, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 610 nm	694614-2ML 694614-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 640, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 640 nm	694606-2ML 694606-10ML

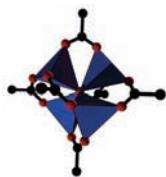


Aldrich® MOF Constructor

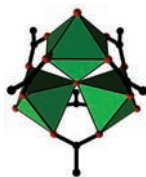
An Easy Way to Design Your Own MOF

金属有機構造体(MOF:metal organic frameworks)は、金属クラスターと有機リンカー化合物によって構築されます。活性炭やゼオライトをはるかに超える高表面積を持つ、多孔質の配位ネットワーク構造材料で、ガス吸着や分離技術、センサーや触媒、水素貯蔵材料などへの応用が期待されている三次元マイクロポラス材料です。アルドリッチでは、多くの種類の高純度金属クラスター二次構造単位(SBU:secondary building unit)や金属塩類、有機リンカー、溶媒のほかにも、Basolite®を取り扱っております。また、MOF関連材料のカスタム合成も承っております。

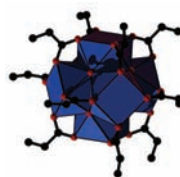
金属有機構造体用高純度金属クラスターSBU



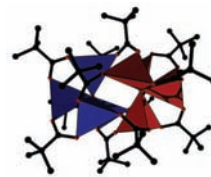
Tetrameric
Zn cluster
Prod. No. 741051



Trimeric
Fe cluster
Prod. No. 749141

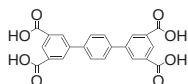


Hexameric
Zr cluster
Prod. No. 749168

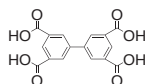


Tetrameric
Co cluster
Prod. No. 749125

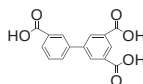
金属有機構造体用有機リンカー化合物



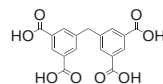
H4TPTC
Prod. No. 716502



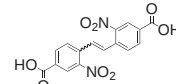
H4BPTC
Prod. No. 720968



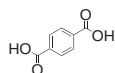
H3BHTC
Prod. No. 714747



H4MDIP
Prod. No. 731706



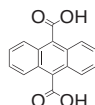
H2DNSDC
Prod. No. 721239



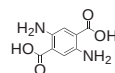
TPA, H2BDC
Prod. No. 185361



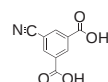
H2BDC-OH
Prod. No. 752525



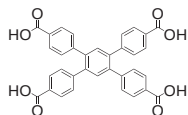
H2ADC
Prod. No. 724440



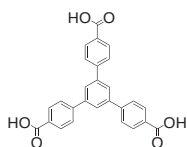
H2DATA
Prod. No. 717312



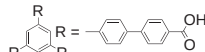
H2CylPT
Prod. No. 714739



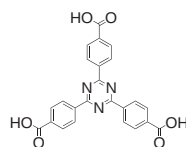
H4TCBPB
Prod. No. 715298



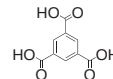
H3BTB
Prod. No. 686859



H3TCBPB
Prod. No. 706884



H3TATB
Prod. No. 744175



TMA, H3BTC
Prod. No. 482749

MOFをはじめとする水素貯蔵材料については、www.aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。



材料科学のポータルサイト

Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.aldrich.com/ms-jp>

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料とその合成方法(4-1)
- 有機および分子エレクトロニクス(4-3)
- 代替エネルギー 2(4-4)
- 最新高分子合成(5-1)
- ナノ材料(5-2)
- 生物医学用材料(5-3)
- 代替エネルギー 3(5-4)
- ナノパターニングおよびリソグラフィ技術(6-1)
- 希土類化合物(6-2)
- 先端高分子材料(6-3)
- エネルギー材料(6-4)

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.comへ電子メールにてご連絡ください。



定期登録者
募集中!

©2012 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, and SUPELCO are registered trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC. FLUKA is a registered trademark of Sigma-Aldrich GmbH. Sigma brand products are sold through Sigma-Aldrich, Inc. Lumidat and Material Matters are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC. Basolite is a registered trademark of BASF SE

・本カタログに掲載の製品及び情報は2012年3月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせ願います。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ