

1. 序論

現在、日本では全一次供給エネルギーの 60%以上という莫大なエネルギーが、廃熱として捨てられている。廃熱エネルギーの回収再利用に最適な技術の一つとして、熱電変換は注目されている。現在実用化されている Bi_2Te_3 系などの熱電材料は、主に有害な重元素から成っているため、環境負荷などのさまざまな問題を抱えている。熱電変換が広く用いられるためにも、これらの問題点をクリアする材料が求められている。このような背景から、注目されているのが酸化物熱電材料である。金属酸化物は既存材料が抱える問題をクリアしている材料である。しかし、既存材料に比べて変換効率が低いという欠点を持っている。熱電変換材料を直接評価する物性値は電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ 、ゼーベック係数 S であり、性能指数は $Z=S^2/\rho\kappa$ で表される。さらに、高温作動による効率向上を織り込むために作動温度を乗じた無次元性能指数 ZT が性能の評価指標として用いられ、実用的な変換効率を得るためには $ZT \geq 1$ が必要とされている。本研究では、ZnO 系と CuO 系の熱電材料への応用の可能性について検討した。無置換の ZnO は絶縁体だが、Zn サイトに Al を僅かにドーピングすると電気抵抗率が室温で 3 桁以上減少して $10^3 \Omega \text{cm}$ に達し、高い性能指数を示すことが知られている。Zn サイトを Al 以外の元素で置換することにより、さらに高い性能指数を示す材料を探索する。また、CuO は電気抵抗率が高い材料であるが、ZnO 系と同様に Cu サイトを他の元素で置換することにより、電気抵抗率の減少を試み、熱電材料への応用の可能性を探る。

2. 実験方法

試料は固相反応法により、 $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ($\text{M} : \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pb}^{4+}, x=0, 0.02, 0.05$), $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ($\text{M} : \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, x=0.05, 0.1, 0.2$) を作製した。目的の組成になるように原料粉を秤量し、自動乳鉢で 1 時間混合した後、20mm ϕ のペレット状に形成したものを、ZnO 系は大気中で 1400°C , 10 時間、CuO 系は酸素中で 900°C , 3 時間焼結した。置換元素が固溶しているかを確認するために、粉末 X 線回折(XRD)を行った。電気抵抗率は、直流四端子法を用いて 300K~10K の温度範囲で測定した。熱伝導率とゼーベック係数は、定常熱流法を用いて 300K~10K の温度範囲で測定した。

3. 結果と考察

4-1 ZnO 系

図 1 に、280K での $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ の置換量 x に対する電気抵抗率の変化を示す。Zn サイトを 3 価の元素(Al, Ga, In)で置換した場合、2%、5%置換ともに、XRD の結果よりわずかに不純物ピークが見られたものの、約 1 桁の電気抵抗率の減少が見られ、金属的挙動を示した。不純物相は、Al 置換の場合は ZnAl_2O_4 であると特定できたが、Ga, In 置換の場合は、不純物の同定はできなかった。

Sn で置換した場合、2%置換のときは電気抵抗率のわずかな減少が見られたが、3 価の元素で置換した場合と比べると減少の程度は小さく、5%置換では無置換 ZnO と同じ程度の電気抵抗率になった。Zn の配位構造は特異なため、Zn サイトに置換固溶できる固溶限界が限られている。Sn 置換の XRD の結果より、2%、5%ともに、置換されていることは確認できたが、 Zn_2SnO_4 の不純物ピークも見られ、仕込み量よりも置換量が少ないことが推定される。Sn 置換によりキャリア数を増やしたが、電気抵抗率が減少しなかったのは、この不純物相の影響によるものだと考えられる。しかし、同じ 4 価の元素である Pb を置換した場合は、XRD の結果より不純物相は存在しないが、2%置換した場合は電気抵抗率の減少はほとんど見られず、5%置換の場合は無置換 ZnO よりも大きな値になった。この原因は、今のところ不明である。

共通して言えることは、今回検討した元素置換では、5%置換のほうが2%置換よりも電気抵抗率が同程度か高いということである。これは、置換量を増やすことによって不純物相が増え、キャリア数増加による電気抵抗率の減少よりも、不純物相の散乱の増加による電気抵抗率の増加のほうが大きいためだと考えられる。

図 2 に、280K での $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ の置換量 x に対する熱伝導率の変化を示す。Zn サイトを 2%Al や 2%Sn 置換した試料では熱伝導率は減少しなかったが、置換量を増やす、または同じ族の元素でも重い元素で置換すると、熱伝導率

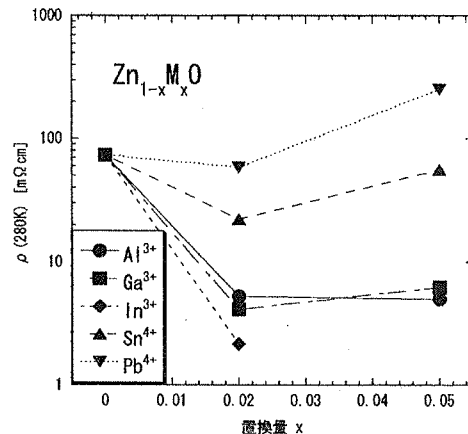


図 1: $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ の元素置換による電気抵抗率の変化 ($T=280\text{K}$)

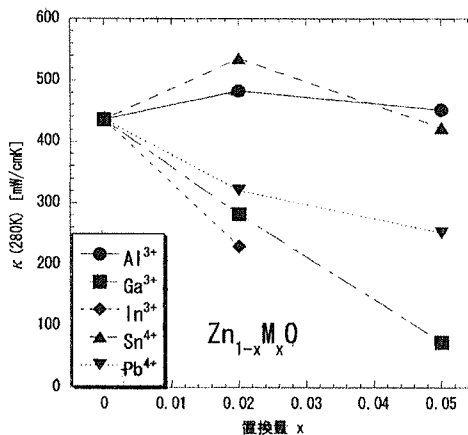


図 2: $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ の元素置換による熱伝導率の変化 ($T=280\text{K}$)

は減少した。これは、ZnOの熱伝導率はフォノンによる寄与がほとんどであり、ZnサイトをZnよりも重い元素で置換することによって、熱伝導率を低減することができることを示している。

図3に、280Kでの $Zn_{1-x}M_xO$ の置換量 x に対するゼーベック係数の変化を示す。3価の元素で置換した場合はゼーベック係数の絶対値は減少するが、4価の元素置換の場合はゼーベック係数の減少はほとんどなかった。

電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S は以下の式で記述できる。

$$\rho = \sigma^{-1} = (ne\mu)^{-1}$$

$$S = -\frac{k}{e} \ln\left\{\frac{N_V}{n}\right\} + A$$

}

n : 電子濃度, e : 電子電荷, μ : 移動度

k : Boltzmann 定数, N_V : 状態密度

A : 輸送定数

この式から、キャリア数 n を増やすことにより電気抵抗率は減少するが、同時にゼーベック係数も減少する。これらの式を用いると、 $Zn_{1-x}M_xO$ において、3価元素による置換では電気抵抗率が減少したが、同時にゼーベック係数も減少した。同様に、4価元素で置換した場合は、電気抵抗率の減少が大きくない分、ゼーベック係数の減少も見られないと解釈することができる。

図4に、280Kでの $Zn_{1-x}M_xO$ の置換量 x に対する無次元性能指数 ZT の変化を示す。文献値($Zn_{0.98}Al_{0.02}O$, 300K 付近において $ZT=0.05$ 程度 [M, Ohtaki, J. Appl. Phys., 79, 1816-1818])と比較すると、今回作製した試料の中で一番大きい ZT であった5%Sn置換でも、10分の1程度と小さかった。この原因は、文献値に比べ、置換により電気抵抗率が減少しなかったためである。Al置換で見ると電気抵抗率が文献値より1桁ほど大きく、これは、焼結体の密度が影響していると考えられる。文献値は、充填率が99.9%以上という高密度の焼結体だが、今回作製した焼結体は、95%程度の充填率しか得られなかった。報告されている焼結条件の10分の1程度の圧力しかかけていないため、それが密度に影響しているのではないかと考えられる。

4-2 CuO系

図5に、280Kでの $Cu_{1-x}M_xO$ の置換量 x に対する電気抵抗率の変化を示す。Al, Gaともに、5%置換の場合は電気抵抗率が減少したが、10%以上になると減少が見られなかった。その他の特性は講演で発表する。

4. まとめ

5-1 ZnO系

熱伝導率を抑制させるために3価元素のAlよりも重い3価元素のGa, Inを置換したが、熱伝導率の抑制と同時にゼーベック係数が減少してしまうために、文献値に比べ性能指数は向上しなかった。

4価元素を置換することによりキャリア数を増やし、電気抵抗率を減少させる目的で実験を行ったが、不純物相が生成し、3価元素での置換と比べると電気抵抗率は減少しなかった。しかし、ゼーベック係数に関しては、無置換ZnOと同程度の値を維持することができた。300Kよりも高温側でさらに抵抗率が減少するようであれば、高い性能指数が得られる可能性がある。

5-2 CuO系

電気抵抗率を減少させる目的で、ZnO系で大きな電気抵抗率の減少が見られる3価のAl, Gaを添加した。電気抵抗率の減少は見られたものの、減少の程度は小さく、熱電材料としてはまだ電気抵抗率が高すぎるという結果になった。しかし、Cuサイトを元素置換することによって電気抵抗率の減少と同時に熱伝導率の減少も達成した。また、ゼーベック係数は元素置換してもあまり変化しなかった。1価の元素であるLi置換などが報告されているが、今のところ電気抵抗率を大幅に減少させたという報告はない。更なる検討が必要である。

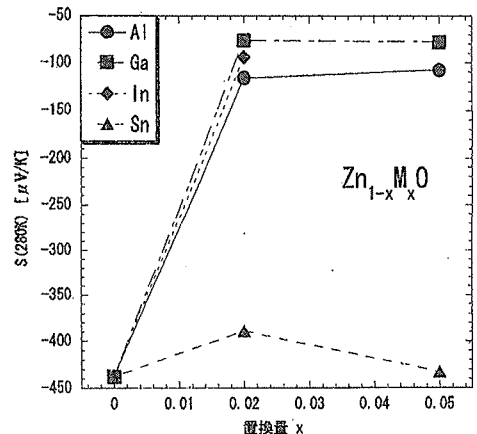


図3: $Zn_{1-x}M_xO$ の元素置換によるゼーベック係数の変化 (T=280K)

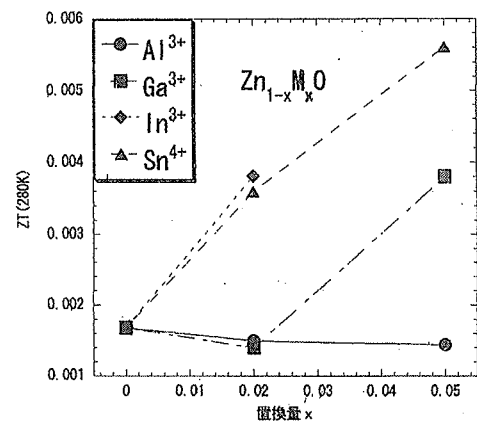


図4: $Zn_{1-x}M_xO$ の元素置換による無次元性能指数の変化 (T=280K)

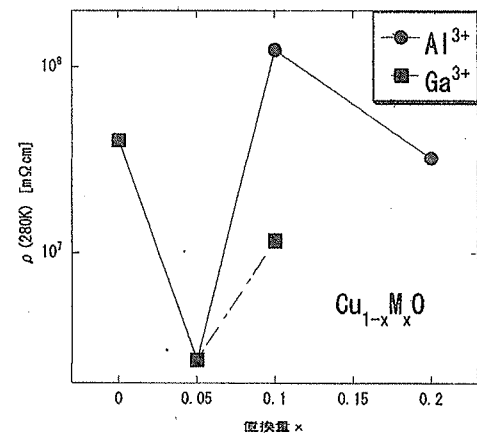


図5: $Cu_{1-x}M_xO$ の元素置換による電気抵抗率の変化 (T=280K)