

In_{2-x}Ge_xO₃の熱電特性

藤代研究室 21208051 松田 英司

1. Introduction

現在、様々な代替エネルギーを日常生活に用いるために日々研究が行われている。その中の一つが熱電変換である。熱電変換とは、熱電モジュールにおいて低温側と高温側で温度差をつけて熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換するものである。熱電材料には n 型と p 型の 2 種類があり、n 型と p 型を熱的に並列に、電氣的に直列に接続することによって発電モジュールとして使用できる。熱電材料の効率は無次元性能指数 $ZT=S^2T/\rho\kappa$ (S は熱起電力、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率) または出力因子 $P=S^2/\rho$ で定義される。n 型酸化物材料はこれまで Al をドープした ZnO または $(ZnO)_mIn_2O_3$ において $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で最高の ZT が $0.3\sim 0.35$ とまだ低いものであったが、同じく n 型である In_2O_3 は低い電気抵抗率を示すため新たな n 型酸化物材料として期待されており、さらに Ge をドープすることで性能が向上する可能性が報告されている。そのため本実験では $In_{2-x}Ge_xO_3$ の熱電特性の向上を検討した。

2. Experiments

試料は固相反応法を用いて作製した。原料粉として In_2O_3 と GeO_2 を用い、これらを Ge が $X=0\sim 0.30$ の範囲で秤量し混合した。また、試料によっては In_2O_3 の湿気を取り除く目的で仮焼きを空气中 500°C 20 時間行い、混合した後にボールミル混合を 200 rpm で 30 分行った。混合粉を一軸圧縮し、 $\phi=20\text{mm}$ のペレット状にした。それを白金箔上に置き、空气中各温度 ($1300\sim 1600^\circ\text{C}$) 48 時間焼結した。構造評価として XRD、物性評価として電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率を測定した。

3. Results and discussion

XRD 測定では In_2O_3 のピークが主に出ており、Ge はほとんど固溶されない。 $X=0.015$ までは不純物のピークが見られないが、ドープ量が増加していくと不純物ピーク $In_2Ge_2O_7$ がいくつか現れる。これは高抵抗相である。従って、Ge の固溶限は $X=0.015$ 付近であると考えられ

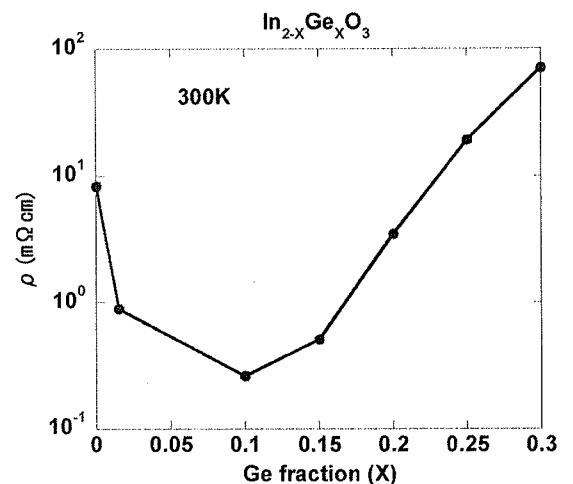


図 1. 300K における Ge ドープ量 X に対する電気抵抗率

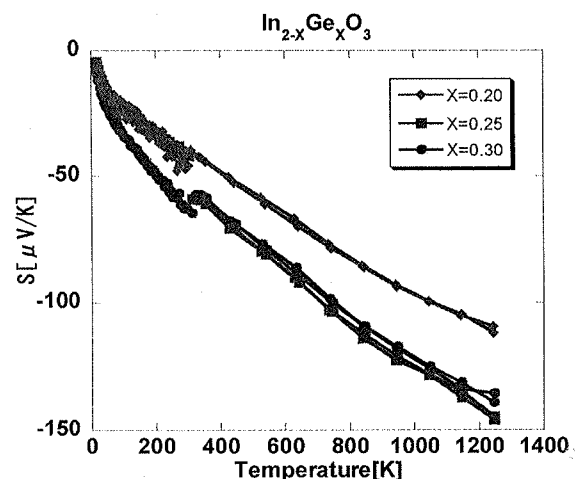


図 2. 温度に対する熱起電力

る。

図 1 に $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ の 300K における Ge ドープ量 x に対する電気抵抗率を示す。 $x=0$ では約 $10\text{m}\Omega\text{cm}$ であるが $x=0.015$ では 10 分の 1 まで電気抵抗率が減少し、 $x=0.10$ になるとさらに電気抵抗率が減少する。しかし、 $x=0.10$ を超えると Ge のドープ量が増加するに従って電気抵抗率は上昇する。

図 2 に $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ の温度に対する熱起電力を示す。すべての x で温度上昇に伴って熱起電力の絶対値が増加している。また、 x の依存性はみられない。

図 3 に $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ の温度に対する熱伝導率を示す。すべての x で 70 K 付近においてピークが見られ、その後緩やかに減少している。また、ドープ量による増減の傾向は見られない。

図 4 に $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ の温度に対する出力因子 P を示す。すべての x で高温になるに従って出力因子は増加している。 $x=0.30$ よりも $x=0.20$ の方が出力因子は高く、1000 K で $2.5 \times 10^{-4} [\text{W}/\text{K}^2\text{m}]$ であった。現在報告されているものは同じく $x=0.20$ の 1000K において $4.0 \times 10^{-4} [\text{W}/\text{K}^2\text{m}]$ である。

図 5 に $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ の温度に対する ZT を示す。 ZT は出力因子と同じく高温になるほど増加している。 $x=0.25, 0.30$ と $x=0.20$ を比べると大きく差があるが、これは電気抵抗率の差がそのまま影響したと考えられる。

4. Conclusion

本実験では n 型酸化物熱電材料として期待される In_2O_3 に Ge をドープし、その熱電特性を研究した。Ge の固溶限は $x=0.015$ 付近であるためさらに Ge をドープしていくと高抵抗相が増え、それにより高ドープほど電気抵抗率が高くなってしまふ。しかし、出力因子の結果において $x=0.20$ のサンプルは他の 2 個の試料よりも電気抵抗率が低いため高い出力因子となった。そして、測定を行った $x=0.20\sim 0.30$ の試料中で最も高い ZT になった。

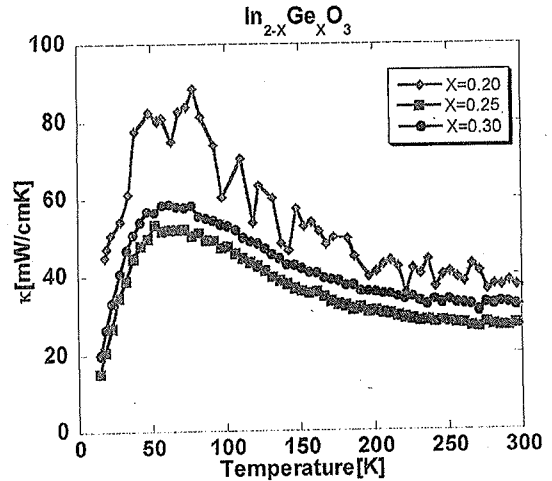


図 3. 温度に対する熱伝導率

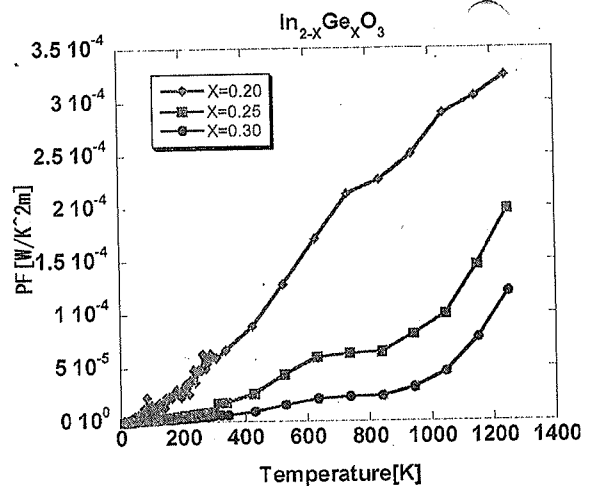


図 4. 温度に対する出力因子

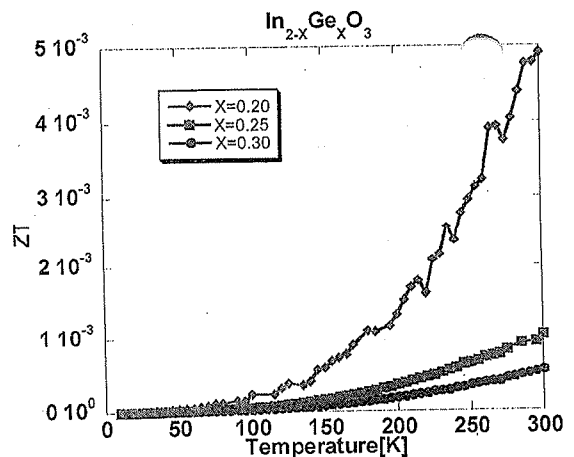


図 5. 温度に対する ZT