

n 型 In_2O_3 系及び CaMnO_3 系熱電材料の高密度化と 熱電特性向上に関する研究

工学研究科 フロンティア材料機能工学専攻 古森 健太

序論

酸化物系熱電変換材料が近年盛んに研究されているが、n 型材料については未だに目標とされる性能指数 $ZT(=S^2T/\rho\kappa)>1$ を超えるものが見つかっていない(ρ は電気抵抗率, κ は熱伝導率, S は熱起電力, T は絶対温度)。その中で Koumoto らは層状構造を持つ熱電変換材料 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ 系の研究で 1100 K において ZT =約 0.15 を報告した[1]。この In_2O_3 系試料は高いキャリア移動度による電気伝導率が注目されており、ドーピングにより更なる電気性能の向上が期待される。

Berardan らは In_2O_3 系熱電変換材料が高い電気性能を持つことから、 In_2O_3 に Ge をドーピングした系の研究を行い、 $\text{In}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_3$ 試料は 1273K において $ZT>0.45$ を示した[2]。彼らの研究において試料が高い熱電性能を示した理由は、Ge ドーピングによりキャリアがドーピングされ電気抵抗率が減少したこと、そして GeO_2 という第 2 相により熱伝導率が減少した 2 点が考えられる。本研究では Ge と同様のキャリアとなる 4 価元素(Si, Sn, Ce)を In_2O_3 にドーピングし、系への影響について知見を得た。また上記の実験結果から高い電気伝導率を示した $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M=\text{Ge}, \text{Sn}$) 試料を放電プラズマ焼結(SPS)法により作製し、試料の高密度化による性能向上を目指した。

実験方法

本実験に用いる多結晶試料は固相反応(SSR)法及び SPS 法で作製した。原料粉を秤量し自動乳鉢で 30 分混合した後、混合粉を 20 mmφのダイスに入れ一軸プレス機で加圧、成形した。その後、空气中 1200 °C で 12 時間焼結し、試料を作製した。SPS 法では混合粉を 10 mmφのカーボン製のダイスに入れ真空中 900°C, 30MPa で 5 分間焼結し、試料を作製した。なお SPS 法による試料作製は岩手県工業技術センターで実施した。

結果と考察

SSR で作製した $\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ 試料の結果について述べる。電気抵抗率測定結果から無置換試料より低い抵抗率を示した試料は Ge, Sn, Ce ドーピング試料であった。特に最も低い抵抗率を示した試料は Sn ドーピング試料であり、1200 K において試料の電気抵抗率は、 $\rho=0.8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ と非常に低い値を示した。また全試料の抵抗率は Sn, Ge, Ce, 無置換, Si ドーピング試料の順で低かった。またゼーベック係数の絶対値は抵抗率の大きな Si ドーピングした試料が最も高かった。無置換試料と比較するとゼーベック係数の絶対値が高い試料は Si ドーピングした試料であり、Ge, Sn, Ce ドーピングした試料は低い値をとった。

次に ρ と S から出力因子 $P(=S^2/\rho)$ を算出した。最も高い性能を示した試料は、Sn ドーピング試料であり、1200K において $P=4.7 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ を得た。また Ge ドーピング試料が同等の性能を示し $4.0 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ を示した。それ以外の試料は Ce, 無置換, Si 試料の順に高い性能を示した。Si ドーピングした試料は、ゼーベック係数の絶対値は高かったが電気抵抗率がおよそ一桁以上高い値を示しており、この結果が大きく影響し出力因子の増大を阻害したと考えられる。以上の結果から SPS 法で作製する試料を Ge, Sn ドーピング試料に決定した。

図 1 に SPS 法によって作製した $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 試料 ($M=\text{Ge}, \text{Sn}; X=0.10, 0.20$) と SSR 法によって作製した $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。

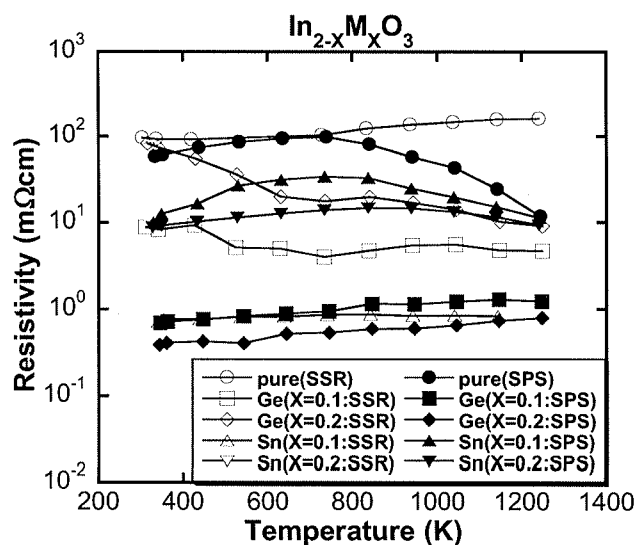


図 1. SPS 法と SSR 法による $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 試料の電気抵抗率の温度依存性

SPS 法試料は、SSR 法試料と比較して抵抗率が一桁程度低くなっており、金属的な振る舞いを示した。SPS 法による試料作製は SSR 法試料より 30%程度高い充填率を実現できたため、抵抗率の低い結果を示したと考えられる。また同元素ドーパ試料において低い抵抗率を示した試料は Ge, Sn ドープともに X=0.2 試料であり、SPS 法試料中最も低い抵抗率を示した試料は Ge, X=0.2 ドープ試料で 1200K において 0.8 mΩcm であった。

図 2 に SPS 法及び SSR 法で作製した $In_{2-x}M_xO_3$ (M=Ge, Sn; X=0.10, 0.20) 試料のゼーベック係数の温度依存性を示す。測定結果は、無置換, Ge ドープ試料は SSR 法試料が SPS 法試料よりも絶対値が高い値を示し、Sn ドープ試料は SPS 法試料の方が絶対値が高い値を示した。キャリア密度が高いとゼーベック係数は低くなることから知られており、SPS 法試料は SSR 法試料よりもキャリア密度の高い試料であると考えられる。またこの結果は電気抵抗率の結果と矛盾してない。

図 3 に SPS 法と SSR 法それぞれによって作製した $In_{2-x}M_xO_3$ (M=Ge, Sn; X=0.10, 0.20) 試料の出力因子の温度依存性を示す。Berardan らによって報告された $In_{2-x}Ge_xO_3$ (X=0.10) 試料の出力因子は 1100 K において 7.0×10^{-4} W/K²m である。グラフから SPS 法試料の出力因子は 1100K において Ge ドープ X=0.20 で 7.9×10^{-4} W/K²m, Sn ドープ X=0.10 で 4.8×10^{-4} W/K²m という値を得ており、Ge ドープ試料は報告の値と同等であった。

作製した試料の中で最も高い無次元性能指数 ZT を示した試料は Ge(X=0.1) ドープ試料であり、1200K において ZT=0.25 を示した。また次いで Sn(X=0.2) ドープ試料の無次元性能指数も ZT=0.23 という値を示した。しかしこの結果は Berardan らの報告した結果と比較して約 1/2 の値であった。性能の差は我々の作製した試料の高い熱伝導率によるものであると考えられる。SPS 法試料は、高抵抗相である第二相 GeO₂ が析出しておらず、この相が存在しなかったため熱伝導率の抑制がなされなかったためと考えられる。

まとめ

本研究では In_2O_3 母相に 4 価元素 (Si, Ge, Sn, Ce) をドーパし、この影響の知見を得た。そして SPS 法による試料の高密度化による熱電性能の向上を目指した。本研究において最も高い性能を示した試料は SPS 法試料の $In_{0.1}Ge_{0.9}O_3$ 試料であり、1273K において ZT=0.25 を示した。SPS 法により試料の充填率が上昇し試料の性能向上を確認でき、さらに報告と同程度の出力因子を示した。

ここから SPS 法は試料の充填率を高め電気抵抗率を大幅に低下させることが出来るため試料作製法として In_2O_3 系にも有効であると考えられる。

[1] K. Koumoto *et al.*, Journal of American Ceramic Society, 79, 2103 (1996)

[2] D. Berardan *et al.*, Solid State Communications, 146, 97 (2008)

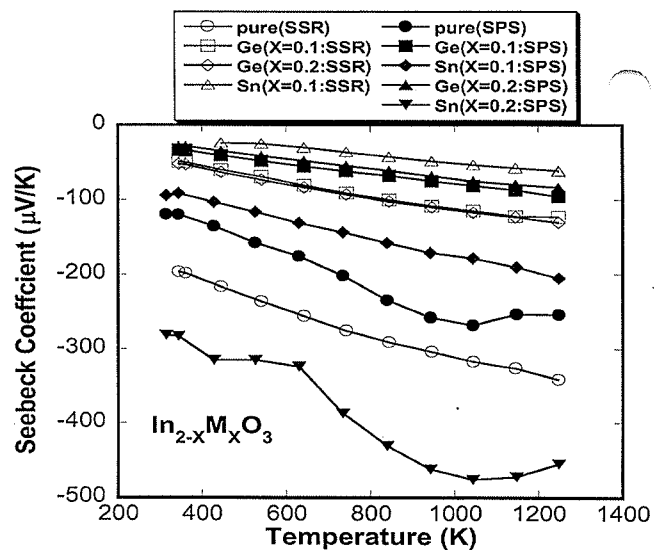


図 2. SPS 法と SSR 法による $In_{1.9}M_{0.1}O_3$ 試料の熱起電力の温度依存性

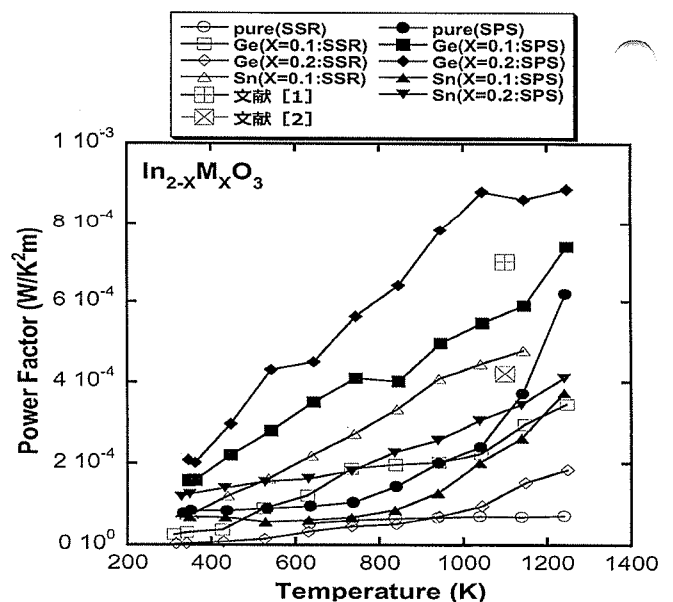


図 3. SPS 法と SSR 法による $In_{2-x}M_xO_3$ 試料の出力因子の温度依存性