

n 型 ZnO 系熱電変換材料の Zn サイト置換効果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 2211020 関口哉太

1. Introduction

高いエネルギー変換効果を持つ熱電材料は、廃熱エネルギーを回収し電気を生み出すことと、電子装置の冷却に必要とされている。BiTe, PbTe, SiGe などは熱電材料として開発されてきたが、原材料が高価で高温域での使用に問題があるため実際の利用は限られてきた。ZnO 系熱電変換材料は、低い毒性、高い電子移動度、熱的安定性や耐食性があり、有望な n 型熱電変換材料の 1 つとされてきた。Al を少量ドーピングすると室温で電気抵抗率が 3 桁以上減少し、1273 K で出力因子 $P=1.4 \times 10^{-3} \text{ W/k}^2\text{m}$, 無次元性能指数 $ZT=0.3$ が報告されている[1]。それぞれ $P = S^2/\rho$, $ZT = S^2T/\rho\kappa$ の式で表される。S はゼーベック係数で、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。また最近では、3 価の Al, Ga を同時ドーピングした試料で 1247 K, $P=2.4 \times 10^{-3} \text{ W/k}^2\text{m}$, $ZT=0.65$ が報告された[2]。これは、n 型酸化物バルク体としては最高の性能であり、ZnO 系熱電変換材料への注目が集まっている。本研究では、ZnO に 3 価元素(M=Al, Ga, In)、4 価元素(M=Si, Ti, Ge, Sn)、または両者を同時ドーピングすることで、キャリア数と熱伝導率の最適化を行い、熱電変換性能の向上を目的として実験を行った。

2. Experimental

全ての $\text{Zn}_{1-x-y}\text{M}_1\text{xM}_2\text{yO}$ 試料は、固相反応法を用いて空气中、1673 K, 10 時間焼結して作製した。作製した試料の構造解析には粉末 XRD 解析を用い、リートベルト解析を行い格子定数の精密化等を行った。熱電性能を評価するために、 ρ , S, κ を直流 4 端子法、定常熱流法、レーザーフラッシュ法を各々用いて測定した。

3. Results and discussion

図 1 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ の XRD パターンを示す。Ga1.0% ドープ試料は単相であったが、Ti1.0% ドープ、Ga1.0%Ti1.0% ドープ試料では少量の Zn_2TiO_4 の不純物相が認められた。しかし、Ga2.0%Ti1.0% ドープ試料では、 Zn_2TiO_4 相のピークが消えて、Ti のドーピングが促進されたことが分かる。Ga のドーピングは、4 価元素の置換固溶を促進させる効果があると考えられる。また、イオン半径はそれぞれ、 $\text{Zn}^{2+}:0.60$, $\text{Ga}^{3+}:0.47$, $\text{Ti}^{4+}:0.42$ (Å) となっている。Zn サイトへの固溶限界は 2%未満と言われており、Ti1.0% ドープで不純物相が確認でき 4 価元素は Zn サイトに固溶されにくいと考えられる。図 2 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ 試料の ρ の温度依存性を示す。Ga, Ti のドーピングによって ρ が減少した。こ

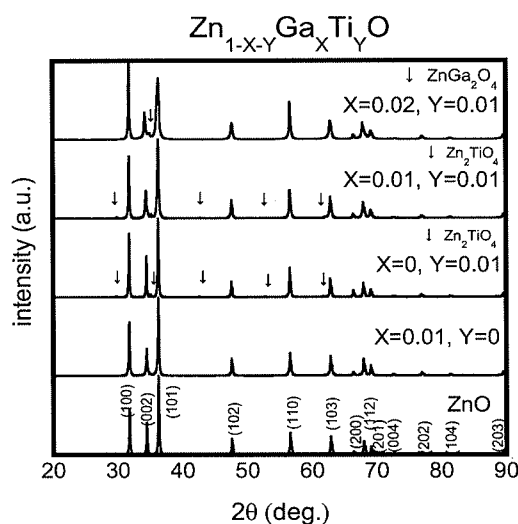


図 1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ の XRD パターン

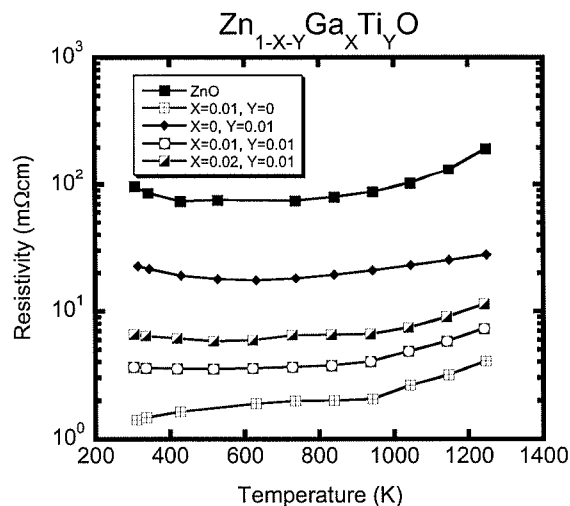


図 2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ の電気抵抗率の温度依存性

これは、キャリアである電子が増えた為と考えられ、Tiドーピング試料では、不純物相があるため Ga1.0%ドーピング試料よりも ρ が高いと考えられる。図3に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ 試料の S の温度依存性を示す。全ての試料は測定した温度範囲で負の値を示し、キャリアが電子であることを示す。Ga, Tiドーピング試料の S の絶対値が無置換の ZnO 試料よりも減少した。n型半導体の S の絶対値はキャリア濃度の関数であり $S = -(k/e)[\ln(Nv/n) + A]$ の式に従う。ここで、 k :ボルツマン定数、 e 電荷、 Nv :有効状態密度、 n :キャリア濃度である。この式より n が増加すると S の絶対値は減少する。元素置換によって電子ドーピングされていることが、 S の振る舞いからも確認できた。図4に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ 試料の κ の温度依存性を示す。Ti1.0%ドーピング以外の試料は無置換の ZnO 試料よりも κ の減少が見られた。特に、Ga2.0%Ti1.0%ドーピング試料では、室温付近で無置換 ZnO 試料の 1/3 程度の κ の値となった。これは、不純物相とドーピングによる格子歪みでフォノンが散乱された為であると考えられる。図5に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ 試料の ZT の温度依存性を示す。

Ga1.0%Ti1.0%ドーピング試料が 1245K で $ZT=0.14$ の値を示した。報告例の Al2.0%Ga2.0%ドーピングよりも低い ZT の値となったが、3, 4 価の同時ドーピングにより 4 価元素の単体ドーピングよりも ZT の向上が見られた。

4. Conclusion

本研究では、ZnO に 3 価元素と 4 価元素をドーピングして熱電変換性能の向上を目的として実験を行った。試料作製において Ga と Ti の同時ドーピングにより、Ti の固溶が促進された。ZnO に 3, 4 価元素をドーピングし、 ρ と S の絶対値が減少し、その振る舞いから電子ドーピングされたことが分かった。4 価元素ドーピング試料の S の絶対値は、3 価元素ドーピング試料よりも高い値を示した。しかし、4 価元素ドーピング試料は不純物相が多い為、 ρ が高い。また、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{O}$ 試料の ZT が 1242K で $ZT=0.14$ を示した。3, 4 価の同時ドーピングにより 4 価元素の単体ドーピングよりも ZT の向上が見られた。

References

- [1] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai, J. Mater. Chem. 7, 85 (1997)
- [2] M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto, J. Electron. Mater. 38, 7 (2009)

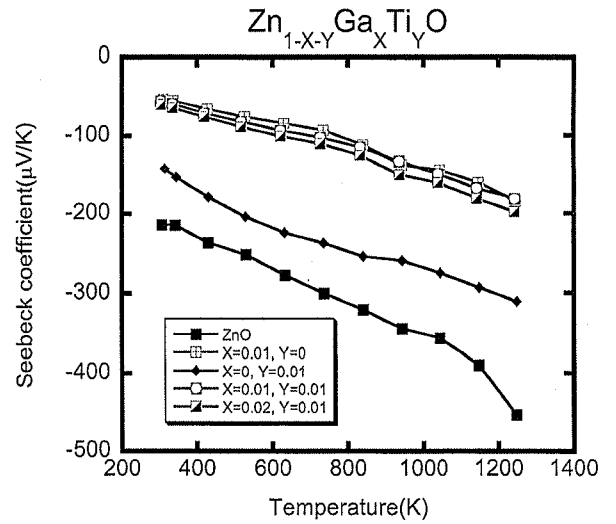


図3 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ のゼーベック係数の温度依存性

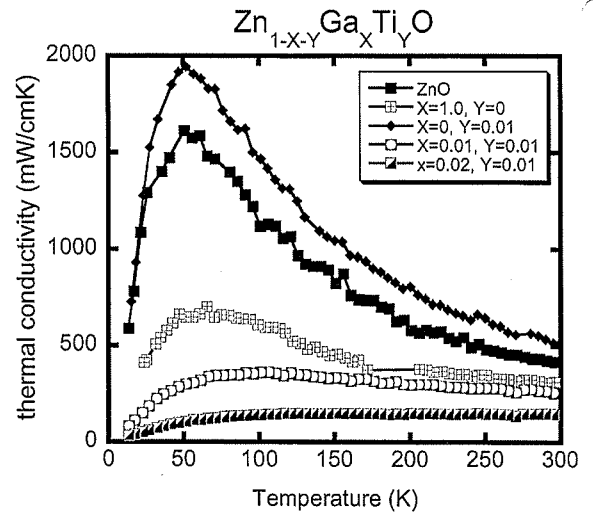


図4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ の熱伝導率の温度依存性

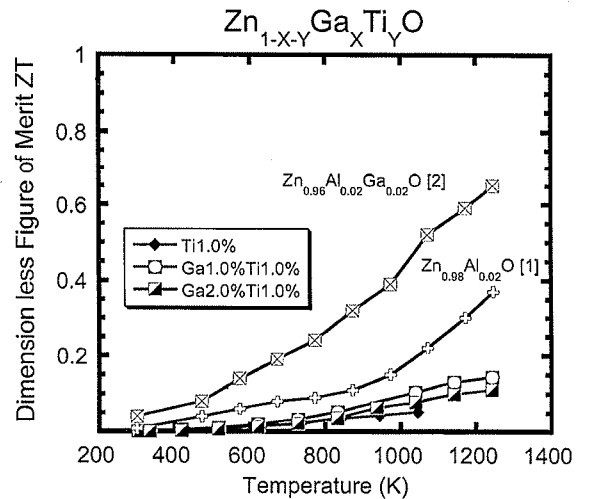


図5 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_y\text{O}$ の無次元性能指数の温度依存性