

Nb doped SrTiO₃の作製と熱電特性の評価

平成 23 年度入学 藤代・内藤研究室 20211035 佐々木一真

1. Introduction

熱電変換材料は、熱を電気エネルギーに直接変換する材料である。現在世界では火力発電所や自動車の未利用の排熱エネルギーの回収が課題となっており、熱電変換材料は排熱エネルギー回収技術の 1 つとして期待されている。熱電変換材料の性能は無次元性能指數 ZT ($Z = S^2 \sigma / \kappa$, S: ゼーベック係数, σ : 電気伝導率, T: 絶対温度, κ : 熱伝導率)により評価され、 $ZT \geq 1$ が実用化の目安と言われている。Nb doped SrTiO₃ は、2005 年当時 n 型酸化物半導体の中で最高値である $ZT = 0.37$ at 1000 K をエピタキシャル薄膜で示し、 $ZT = 0.35$ (at 1000 K) を多結晶バルクで示した¹⁾。このような高い ZT 値を示す理由として、ペロブスカイト型構造を有する SrTiO₃ の Ti サイトに Ti⁴⁺ (60.5 pm) よりイオン半径の大きい Nb⁵⁺ (64.0 pm) を置換することでキャリアである電子の局在性が高まり、キャリアドープの際のゼーベック係数の低減が抑制されることと、電子がドープされることによる電気抵抗率の低減が述べられている。このように高い性能を持つ Nb doped SrTiO₃ は今後 n 型酸化物熱電材料の主流となる可能性がある。本研究では Nb doped SrTiO₃ を大量生産が可能でコストがかからないなど実用化に適した多結晶バルク体にて作製し、作製条件の最適化を行うとともに、作製試料の熱電性能の評価を行いこの材料の熱電材料としての可能性を得ることを目的とする。

2. Experimental

Sr(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ 試料は固相反応法を用いて作製した。原料粉は SrCO₃, Nb₂O₅, TiO₂ を用い、化学量論比に基づき秤量し自動乳鉢により 30 分間混合した。この混合粉を Ar 霧囲気中 1300 °C で 6 時間仮焼し前駆体 Sr(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ を得た。作製した前駆体粉末を SPS (Spark Plasma Sintering) 法により 50 MPa で加圧しながら真空中 1300 °C で 10 分間焼結しバルク体を作製した。

Sr(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ の構造評価には粉末 X 線回折 (XRD) 法を用い、試料表面の組織観察を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。物性評価は Ar 霧囲気中にて行い、電気抵抗率は直流四端子法、ゼーベック係数は定常法により測定を行った。熱伝導率 κ は、定常熱流法により測定した。また作製試料の温度変化による組成変化を見るため、熱重量分析及び示差熱分析を Ar 霧囲気中にて行った。

3. Results and Discussion

3.1 粉末 X 線解析

Fig. 1 に Sr(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ 試料の XRD パターン及びその (110) ピークの拡大図を示す。Nb 20 % ドープ試料で不純物相 Sr₆(TiNb₄O₁₈) が現れたが、ほぼ単相の Sr(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ が得られた。また Nb 20 % ドープ試料ではノンドープ試料と比較して低角側へピークのシフトが見られた。イオン半径から、Ti⁴⁺ よりも大きい Nb⁵⁺ が Ti サイトに置換されていると考えられる。

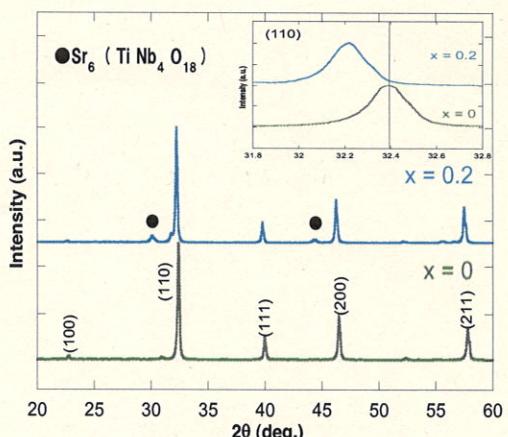


Fig. 1 Sr(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ 試料の XRD パターン

3.2 高温測定

Fig. 2 に $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 試料の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。Nb 20 % ドープ試料はノンドープ試料と比較して、電子がドープされたことによる電気抵抗率の減少が見られた。また温度上昇とともに、電気抵抗率が減少し半導体的振舞いを示した。しかし Nb 20% ドープ試料は、500 K～600 K 付近で抵抗率の上昇が見られ始め、以後室温に降温するまで上昇した。この電気抵抗率の上昇の原因について 3.3 にて考察を行った。

ゼーベック係数は、Nb 20% ドープ試料で最高値 -223 $\mu\text{V/K}$ at 765 K を示した。またドープ試料のゼーベック係数は負の値を示したことから、電子がキャリアとして導入されたことを示す。

熱伝導率 κ は、室温においてノンドープ試料 (111 mW/cmK) と比較して Nb 20% ドープ試料 (54 mW/cmK) が低い値を示した。これは元素置換や不純物相によるフォノン散乱によるものと考えられる。

3.3 電気抵抗率の高温下での上昇について

Fig. 3 は高温測定前後の Nb 20% ドープ試料における XRD パターンの(110)ピークの拡大図である。電気抵抗率にはヒステリシスがあり測定後の電気抵抗率は大きく上昇する。(110)ピークは高温測定後、低角側にシフトしており、格子が膨張したことがわかる。この格子の膨張は Nb^{5+} (64.0 pm) が Nb^{4+} (68.0 pm) に変化したことにより引き起こされたと考えられる。このことから、室温では 5 倍で置換されている Nb が加熱されることで 4 倍に価数変化を起こし、キャリアである電子が消失することが電気抵抗率の上昇の原因と推察される。

3.4 热電性能指数 ZT

Fig. 4 に、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 試料の热電性能指数 ZT の温度依存性を示す。Nb 20 % ドープ試料の热電性能指数 ZT は最高値 0.021 at 573 K であった。この値は、多結晶バルク体の文献値¹⁾ 0.06 ~ 0.08 (at 600 K) と比較すると低い値である。また 3.3 に述べた Nb の価数変化による電気抵抗率の上昇により 600 K 以降の ZT 値は正しく算出できず文献での最高値である 0.35 at 1000 K との比較はできなかった。

4. Summary

SPS 法により作製した $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 試料は、Nb 20% ドープ試料で ZT が最高値 0.021 at 573 K を示した。この結果より、作製試料は報告例¹⁾の性能に近い値を得ることができなかつた。原因として Nb の価数変化による電気抵抗率の上昇、作製方法 (文献はホットプレス法) の違いにより充填率や粒成長の進み具合が異なることが考えられる。

参考文献

- 1) S.Ohta, H.Ohta and K.Koumoto : Journal of the Ceramic Society of Japan 114[1]102-105(2006)

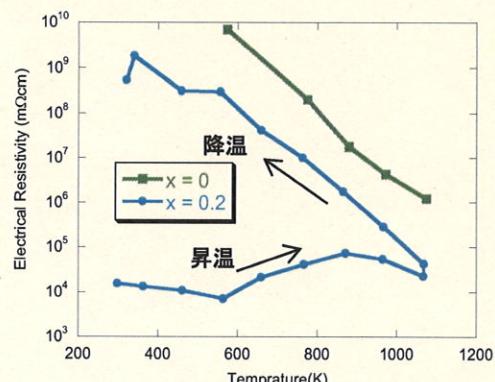


Fig. 2 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 試料の電気抵抗率の温度依存性

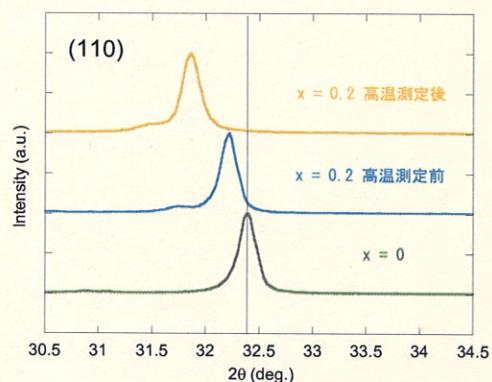


Fig. 3 高温測定前後における $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 試料の(110)ピーク変化

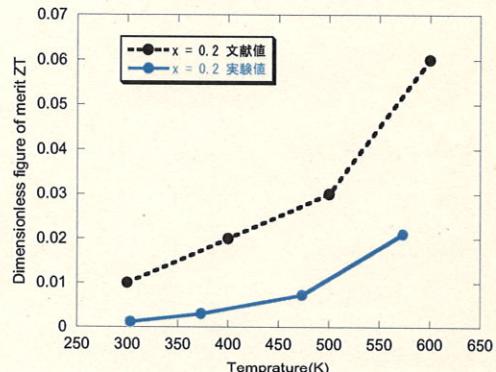


Fig. 4 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 試料の热電性能指数 ZT の温度依存性