

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>系熱電変換材料の高性能化に関する研究

藤代・内藤研究室 22213003 阿部凜太郎

## 1. Introduction

熱電変換材料は、材料中に生じる温度差を利用し起電力を生じるゼーベック係数や、その反対に材料中に電気を流すことで温度差を発生させるペルチェ効果を利用し、発電や冷却に利用される材料である。熱電変換材料のエネルギー変換効率は無次元性能指数  $ZT (= S^2 T / \rho \kappa = PT / \kappa)$  であり、それぞれ  $T$  は絶対温度、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率、 $P$  は出力因子である。 $ZT \geq 1$  が熱電材料としての実用基準である。

近年 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 4 価の Ge をドープすると、キャリアードープによる電気抵抗率の減少と、第二相の In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の析出による熱伝導率の減少が同時に起こることで、In<sub>1.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> の組成で無次元性能指数が 1273 K で 0.46 という高い値を得たことが報告された<sup>1)</sup>。そこで、我々は 4 価元素 M を In サイトに置換した In<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の構造及び熱電特性を評価することで、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への最適なドープ元素とドープ濃度を明らかにしようと試みた。

また、我々は、In と原子番号が近く、性質が近似している Sn の酸化物に注目した。Yanagiya 等は Sn<sub>0.96</sub>Sb<sub>0.02</sub>Zn<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> の組成で 1060 K で出力因子が  $2 \times 10^{-4}$  W/K<sup>2</sup>m を示したことを報告している<sup>2)</sup>。報告によると、Sb は電子ドープ、Zn は試料の密度を高めることを目的としてドープしている。我々は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SnO<sub>2</sub> の混合相に 5 価元素 Sb をドープした試料を作製し熱電特性を評価し、高価な In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への安価な SnO<sub>2</sub> の代替が可能かどうかを検討した。

## 2. Experimental methods

In<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M=Si, Ti, Ge, Sn) は SPS 法により作製した。粉末 XRD 法、EPMA による定性・定量分析により材料の構造分析を行った。電気抵抗率は 4 端子法を用いて測定した。ゼーベック係数と低温の熱伝導率は定常熱流法を用いて測定し、高温の熱伝導率はレーザーフラッシュ法を用いて測定した。ホール効果の測定は室温で 5 端子法により測定した。

## 3. Results and Discussion

図 1 に In<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (M=Si, Ti, Ge, Sn, Te, Ce) の出力因子  $P$  の温度依存性を示す。M=Ge サンプルが 1148 K で  $P=7.3 \times 10^{-4}$  W/K<sup>2</sup>m、M=Sn サンプルが 1045 K で、 $P=5.4 \times 10^{-4}$  W/K<sup>2</sup>m を示し、Ge, Sn をドープすることで熱電性能が向上する事が分かった。

図 2 に In<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (M=Si, Ti, Ge, Sn) の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性を示す。元素をドープしたものにおいて、Si, Ti, Sn をドープしたものが低い  $\kappa$  の値を示した。Si, Ti, Sn をドープした試料は、SEM 像から不純物相の微

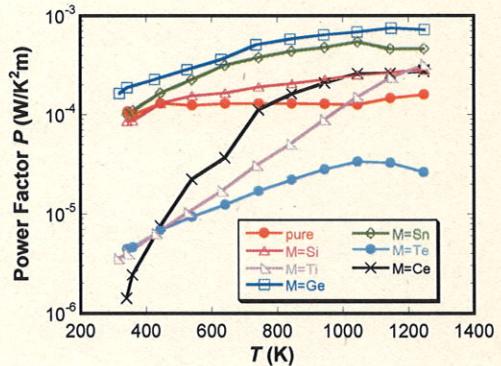


図 1. In<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (M=Si, Ti, Ge, Sn, Te, Ce) の出力因子  $P$  の温度依存性

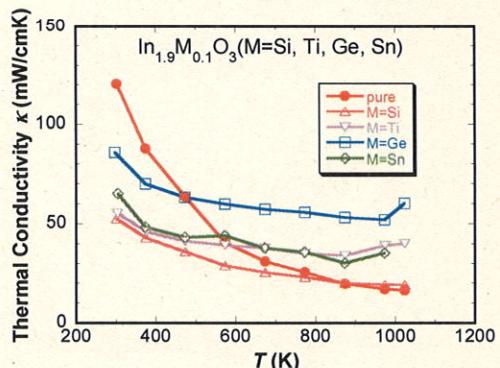


図 2. In<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (M=Si, Ti, Ge, Sn) の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性

細分散が確認でき、これがフォノンを効率よく分散させ、熱伝導率が大きく減少したと考えられる。

図3に $\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ (M=Si, Ti, Ge, Sn)の無次元性能指数ZTの温度依存性を示す。Si, Ge, Snをドープした試料はほぼ同じ値をとり、最大値は1000 Kで約0.12であった。Ge, Snドープに関してはPの増大が、Siドープに関しては $\kappa$ の減少が性能向上に繋がった。

$\text{In}_2\text{O}_3$ へのGeドープが電気的特性の向上に特に有効であることが分かった。我々はGeのドープ量の最適化を行った。図4は1000 Kでの $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ (0≤x≤0.3)のZTとPのGeドープ量依存性を示す。ZT, P共に、固溶限であるx=0.025で最大値をとり、それぞれ1000 KでZT=0.18, P=9.5 × 10<sup>-4</sup> W/K<sup>2</sup>mを示した。

我々は高価な $\text{In}_2\text{O}_3$ への安価な $\text{SnO}_2$ の代替を試み、 $(\text{Sn}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ を作製し熱電特性を評価した。図5に $(\text{Sn}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ のZTの温度依存性を示す。現在 $\text{In}_2\text{O}_3$ の性能を超える材料は作製できていないが、ドープ元素やドープ濃度の調整で性能はまだ向上する事が出来ると考えられる。

#### 4. Summary

本研究では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ 系熱電変換材料の高性能化に関して、熱電性能を向上させるために有効な置換元素及び置換量の検討を行った。電気的特性を向上させるためには、Sn, Geのドープが効果的であり、出力因子PはM=Geサンプルが1148 KでP=7.3 × 10<sup>-4</sup> W/K<sup>2</sup>m、M=Snサンプルが1045 Kで、P=5.4 × 10<sup>-4</sup> W/K<sup>2</sup>mを示した。また、M=Siサンプルは不純物相の微細分散により $\kappa$ が大きく減少した。ZT, Pの最大値は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ にGeをドープした $\text{In}_{1.975}\text{Ge}_{0.025}\text{O}_3$ で最大値をとり、それぞれ1000 KでZT=0.18, P=9.5 × 10<sup>-4</sup> W/K<sup>2</sup>mを示した。 $\text{In}_2\text{O}_3$ への $\text{SnO}_2$ の代替を試み、 $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ を混合し、5価元素Sbと焼結助剤であるZnを添加した $(\text{Sn}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ を作製したが、P, ZTはピュアな $\text{In}_2\text{O}_3$ よりも低い値を示した。さらなるドープ元素、ドープ量の検討が必要であると考えられる。

#### Reference

- 1) D. Berardan et al., *Solid State Commun.*, **146**, 97 (2008)
- 2) S. Yanagiya et al., *Journal of Electronic Materials*, **40**, 5 (2011)

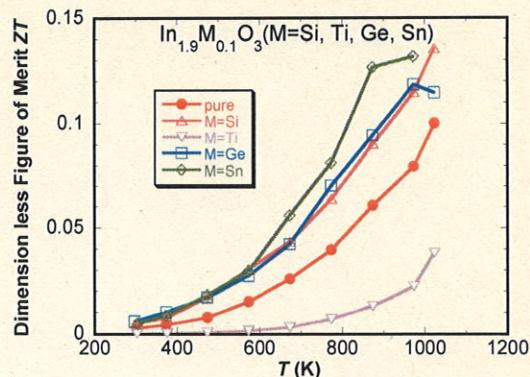


図3.  $\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ (M=Si, Ti, Ge, Sn)の無次元性能指数ZTの温度依存性

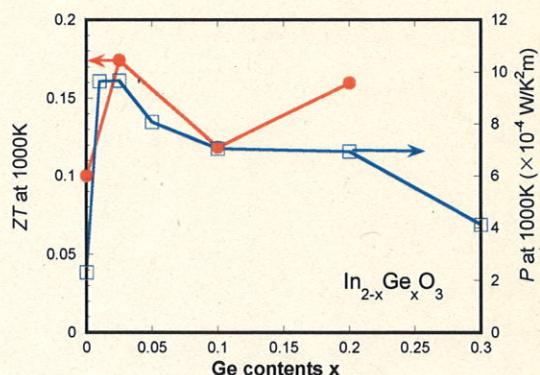


図4. 1000 Kでの $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ (0≤x≤0.3)の無次元性能指数ZTと出力因子PのGeドープ量依存性

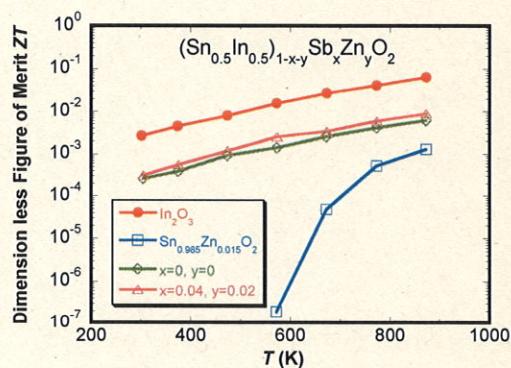


図5.  $(\text{Sn}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ の無次元性能指数ZTの温度依存性