

カチオン過剰ドーピング型酸化亜鉛系熱電素子の作製とゼーベック特性

井上幸司*

Fabrication and Seebeck Property of Cation heavy-doped ZnO thermoelectric bases

Koji INOUE

Recently, the development of new thermoelectric materials with high efficiency is urgently needed for thermoelectric devices which can convert heat into electricity. The fabrication for hexagonal Al-ZnO solid solution and the effect of partially substituted Al on the electrical resistance were investigated in this research. A limited range of Al - ZnO solid solution was prepared using coprecipitation method. The solubility of Al in ZnO was estimated to be ca. 2 mol% under heating 1373K. In the samples annealed at 1373 K in a reduced atmosphere, electrical resistance of 10^2 Ω /cm, Seebeck coefficient of 2.3×10^{-4} v/k were observed.

Key words : Thermoelectric conversion, ZnO, Electrical conductivity

1. はじめに

鋳物、窯業業界等で稼動する焼成炉、火力発電、処分施設で稼動する廃棄物炉等で使用される熱エネルギーのうち、約3分の2は利用されずに大気等へ排出されている。このような廃熱を直接電気に変換することができる熱電発電は、エネルギーの有効利用と低環境負荷の観点から、次世代エネルギー技術として期待されている。しかしながら、既存の熱電発電モジュールで使用されていた材料（主にピスマス-テルル系合金）は、毒性元素や稀少元素を含み、耐久性、耐酸化性に乏しいために利用が進んでいない。これら一連の問題に対する解決策として、酸化物などのセラミックス材料が注目されており、我々はその候補材料として酸化亜鉛に注目している。

酸化亜鉛は、陶磁器工業において釉薬用の成分として用いられ、明治期に西洋より日本に導入された人工材料である。しかし、近代以降での酸化亜鉛の用途は陶磁器釉薬に限られず、ゴムに対する加硫促進助剤、ガラスの脱泡剤、フェライト原料、バリスタ原料等多岐にわたる。

特に、近年はその特性から触媒、蛍光体、電子写真用感光体、ガスセンサー、透明導電膜、紫外線レーザー等のエレクトロニクス材料への応用が検討され、一部では実際に実用化研究が着々と進んでおり、今後の開発が待たれている^{1),2)}。

このように、酸化亜鉛材料が私たちの生活の中で一般的なものとなった要因として、その多様な特性と市場への安定的な供給が可能であることが挙げられる。原料鉱物である閃亜鉛鉱は、日本の神岡鉱山、豊羽鉱山、小坂鉱山、花岡鉱山や海外ではアメリカ、オーストラリアが世界有数の産出鉱床であり、小規模から中規模の鉱山も含めると世界中に産出地は分布しており、精錬も容易なことから安定的な供給が可能となっている³⁾。

特に、酸化亜鉛の基本特性として、結晶系c軸方向に圧電性を持つこと、格子間亜鉛イオン又は酸素空孔によりn型半導体となること、電子線照射時の電子侵入深さが深いこと、イオンドーピングにより体積電気抵抗率を $10^{-4} \sim 10^{10}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ にわたり制御することができるなど、エレクトロニクス材料として注目すべき特徴を持っている。実際、その特性を活かして、液晶ディスプレイに欠かすことのできない構成部材の一つである透明導電膜

* 電子・機械研究課

(ITO)の代替材料や半導性酸化物材料として注目されており、世界中の研究者によって活発に研究されている²⁾。

熱電材料としての酸化亜鉛の適用では、酸化亜鉛にアルミニウムを添加することにより亜鉛イオン Zn^{2+} の席にアルミニウムイオン Al^{3+} を置換固溶させると電荷を保つ為に電子ができ、これがキャリアとなり電気伝導を向上させるという報告がある⁴⁾。

そこで、著者らはこれまでに酸化亜鉛に酸化マグネシウムを過剰に固溶させることによりバンドチューニングさせる技術を確認している⁵⁻⁶⁾ことから、本研究では高温でも使用可能となる酸化物で構成された素子に注目し、上述の技術を用いてアルミニウムを添加することで熱電変換性能の向上を目指した酸化亜鉛のゼーベック特性の影響について検討した。

2. 実験方法

2. 1 共沈法

本実験では共沈法によって酸化亜鉛系物質の前駆体の作製を行った。共沈法とは、2種類以上の金属イオンを含む溶液から複数種類の難溶性塩を同時に沈殿させることで、均一性の高い粉体が調製できる。目的とする金属イオン数種類を含む溶液にアルカリを添加し、溶液中のイオン濃度積が溶解度積よりも高くなる過飽和の状態にすると複数種類の難溶性塩が同時に析出して沈殿する。得られた沈殿物は各種の金属塩が均一に混合した状態であるため、固体試料を粉碎して混合しただけでは得られない特性を示す場合がある。

2. 2 出発原料

出発原料として塩化亜鉛(純度 99.9 mass%)、硝酸アルミニウム(純度 98.0 mass%)、シュウ酸アンモニウム(純度 99.5 mass%)を採用した。

2. 3 粉末作製

出発原料である塩化亜鉛、硝酸アルミニウム、シュウ酸アンモニウムをそれぞれ所定のモル比になるように秤量した。秤量した試料をそれぞれ同体積の蒸留水により溶解させた。完全に溶解しない場合は塩酸を数滴滴下し溶解させた。過剰なシュウ酸アンモニウム溶液に塩化物溶液をゆっくりと滴下した。得られたスラリー溶液にアンモニア水を滴下しpHを8~9に調整した。その後10分

間攪拌した後、上澄み液を捨てた。そして蒸留水を加え攪拌後、上澄み液を捨てる操作を2回行い、最後は一晚静置した。白い沈殿物をろ過し、100℃で乾燥した。得られた粉末を大気中で昇温速度10℃/min.で900℃まで加熱し3時間保持した。その後、降温速度10℃/min.にて室温まで冷却し合成粉末を得た(図1参照)。

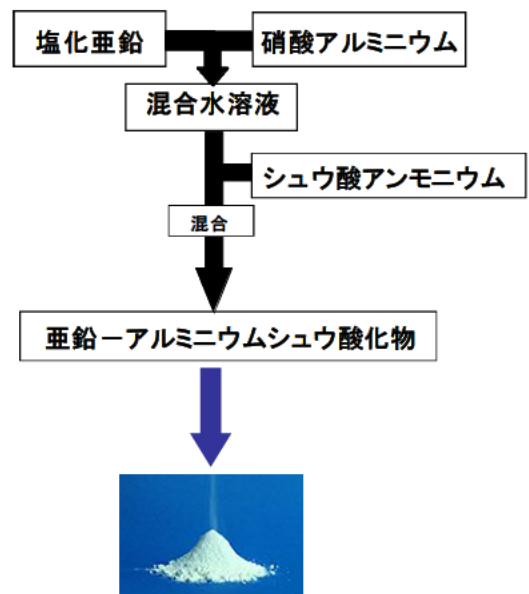


図1 共沈プロセス

2. 4 焼結

得られた試料を1.5MPaで一軸加圧成形後、100MPaで冷間等方圧加圧成形(CIP)を行った。得られた成形体を大気中で昇温速度5℃/min.にて1400℃まで加熱し、4時間保持した。その後、降温速度5℃/min.にて室温まで冷却し、焼結体を得た(図2参照)。



図2 焼結体概観写真

2. 5 特性評価

2. 5. 1 結晶相同定

合成した粉末の結晶相を同定するために粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 装置 (島津製作所製 XRD-D1) により定性分析を行った。

2. 5. 2 微細構造観察

試料の粒子形態について走査型電子顕微鏡 (SEM) により微細構造観察を行った。本実験では、前処理として粉末を黄銅製の試料台にカーボン製の粘着シートにより付着させて固定し、導体化のため、観察面にはイオンスパッタ法により金 (Au) 粒子をコーティングした。

2. 5. 3 電気抵抗性及びゼーベック特性

電気抵抗測定は、熱電特性測定装置を用いて四端子法にて行った。試料は、常圧焼結により得られた直方体焼結体をダイヤモンドカッターを用いて $3 \times 3 \times 10 \text{mm}$ のサイズになるよう切り出し、導電線には直径 0.2mm 白金線を用いた。図 3 に電気伝導率測定法の概要図を示す。

次に、ゼーベック係数測定について、加熱は試料全体にかけ、試料の一端を冷却することで温度差が発生し、試料のゼーベック効果を観測した。加熱方法は、図 3 に示す測定系一式をニッケル (Ni) 板で覆い、金属板全体に対して赤外線ランプを照射することで、試料全体を均一に加熱する機構とした。加熱温度は、プローブ (熱電対の役割) により測温し、最大 1000°C とした。本測定で得られるパラメーターは、ゼーベック係数であった。

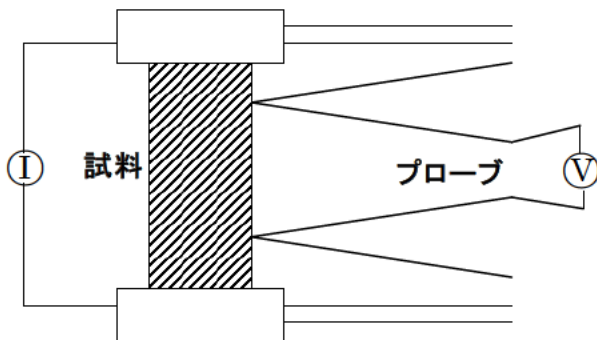


図3 四端子法の概要図

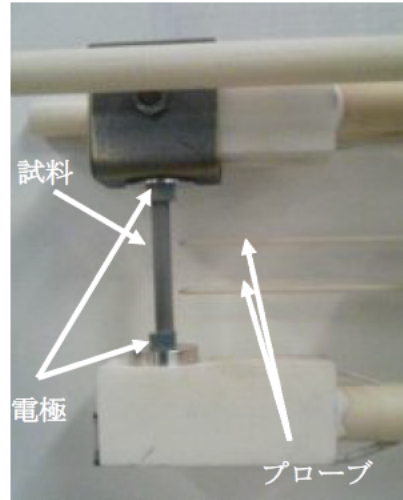


図4 ゼーベック測定におけるセッティング状況

3. 結果と考察

3. 1 結晶相同定

塩化亜鉛、硝酸アルミニウム、シュウ酸アンモニウムを原料として、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ 組成のうち $x = 0 \sim 0.1$ の範囲で添加量を変化させ 1100°C で焼成した試料の XRD 測定結果を図 4 に示す。 $x = 0 \sim 0.1$ のとき、アルミニウムおよび酸化アルミニウムのピークは見られず酸化亜鉛のピークのみ見られた。これより添加したアルミニウムは完全に酸化亜鉛に固溶している、あるいはアモルファス化 (アルミナ) と考えられる。 $x = 0.05$ 以上の範囲では酸化亜鉛のピークが鋭く結晶性が良くなった。

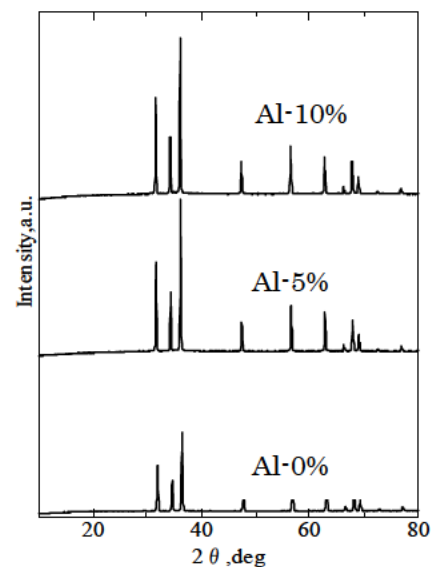


図4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ ($x=0 \sim 0.1$) の範囲で 900°C で焼成した粉末の XRD パターン

3. 2 微細構造観察

$Zn_{1-x}Al_xO$ $x=0\sim 0.1$ の範囲で添加量を変化させ 900°C で焼成した試料の微細構造観察結果を図5に示す。

これよりアルミニウム無添加では平均粒子径がおよそ 1 μ m, アルミニウムを添加した試料では平均粒子径はおよそ 0.5 μ m 以下の酸化亜鉛の粒子が確認された。無添加の試料では粒子形状は六方晶で酸化亜鉛の自形が見られ, アルミニウムの添加量が 1, 2mol% ではさほど変化は見られなかったが 5, 10mol% では粒子の形状にばらつきが観察された。

これは XRD 測定結果でも見られたようにアルミニウムの添加量が酸化亜鉛への固溶限界を超えたことで, 酸化亜鉛以外の結晶の析出だと考えられる。

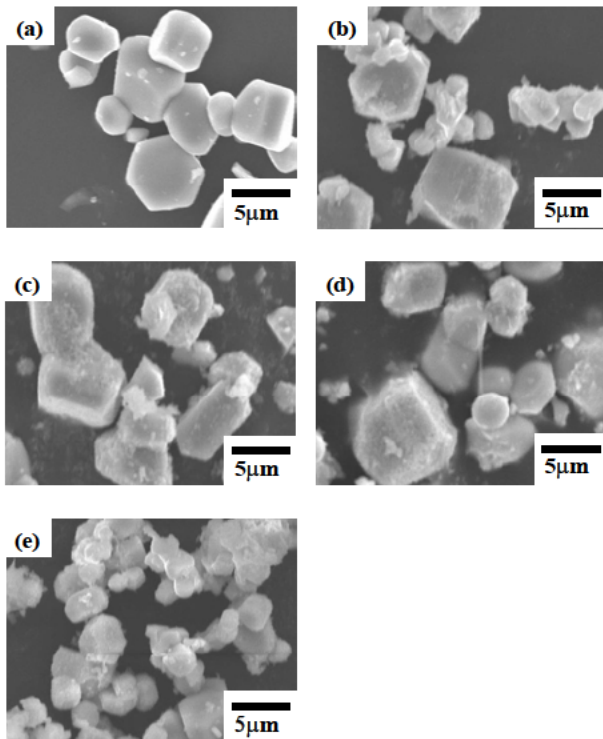


図5 900°C で焼成した $Zn_{1-x}Al_xO$ 粉末の SEM 写真
((a)Al 0mol%, (b)Al 1mol%,
(c)Al 2mol%, (d)Al 5mol%, (e)Al 10mol%)

3. 3 電気抵抗性及びゼーベック特性

図6に焼成温度を 1000~1200°C まで範囲で焼成させた試料について, アルミニウム添加量と電気抵抗率測定結果を示す。全体的に, アルミニウム添加量が増加するほど電気伝導率は上昇したが,

5mol% 添加し 1100°C で焼成した試料で大幅に抵抗が下がった。しかし, 5mol% 以上添加すると, 逆に抵抗が上昇した。これはアルミニウムが酸化亜鉛への固溶限界を超えてアルミニウム単独の形で粒界等に析出し, それが導電パスとなったと考えられる。なお, 図4での XRD 結果でアルミニウムが検出されなかったため, アルミニウムは酸化されて形成されたアルミナがアモルファス化したため検出されなかったと考えられる。

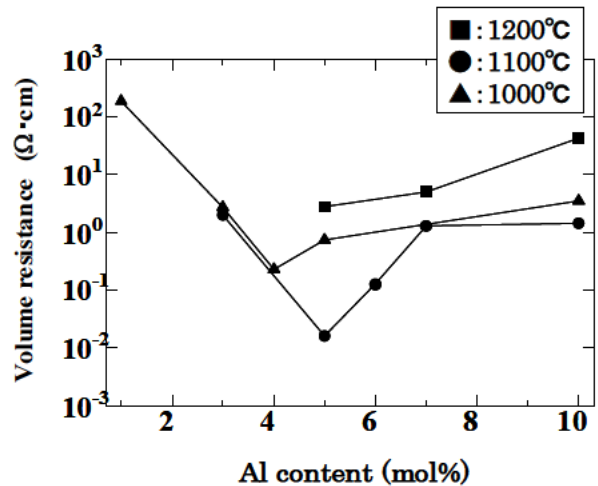


図6 Al 添加に対する $Zn_{1-x}Al_xO$ 焼結体の電気伝導率

次に, 電気抵抗率が最も低かったアルミニウムが 5mol% 添加したときのゼーベック係数の温度依存性の結果を図7に示す。これより温度上昇とともにゼーベック係数も上昇した。これは半導体に見られるように, その電気伝導率は格子振動よりもキャリアの数によるものが大きく, キャリアの数はボルツマンの法則に従い温度の上昇とともに急激に増すため, ゼーベック効果が低下したものと考えられる。

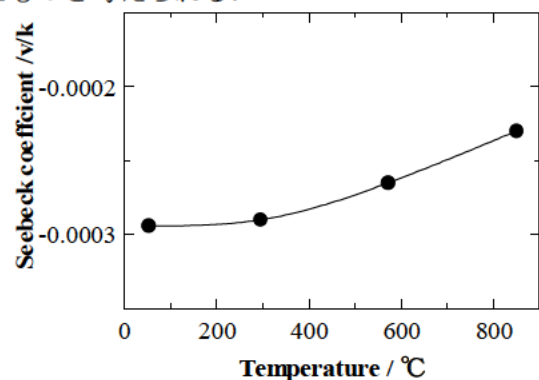


図7 $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ 焼結体のゼーベック係数の温度依存性

4. まとめ

実験では共沈法によりアルミニウムを固溶した酸化亜鉛を作製し、その電気抵抗およびゼーベック特性の評価を行った。

- (1) 共沈法によりアルミニウムを酸化亜鉛に固溶させることにより、従来方法(2mol%)に比べて、過剰に固溶させることができた。
- (2) 得られたアルミニウム固溶酸化亜鉛試料をCIP処理後常圧にて1100℃により焼結し、四端子法により電気伝導率を測定したところ、アルミニウムを5mol%添加して1100℃で焼成した酸化亜鉛試料において、 10^{-2} オーダー(Ω/cm)の電気抵抗率と、n型の 2.3×10^{-4} V/Kのゼーベック係数を示した。
- (3) アルミニウム固溶酸化亜鉛は、電気伝導性に優れることから、高温雰囲気で使用が可能となるn型熱電変換素子の部材として利用が期待される。

参考文献

- 1) 竹内学：“表面技術” **56**(5) p252 - 254(2005)
- 2) 長祥隆ほか：“セラミック工学ハンドブック【第2版】[応用]”。日本セラミックス協会，p99 - 100 (2002)
- 3) 山口ほか：“鉱業便覧 平成14年度版”。財団法人経済産業調査会。p134 - 135 (2003)
- 4) T.Tsubota, M.Ohtaki et al : "Transport properties and thermoelectric performance of $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ ". *J. Mater. Chem.*, 8(2), p409-413 (1998)
- 5) Koji INOUE et al : "Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO-substituted ZnO powders". *J. Mater. Sci.*, 40 p1269-71 (2006)
- 6) Koji INOUE et al : "Fabrication and Cathodeluminescence of Partially MgO-Substituted ZnO Powders". *J. Ceram. Soc Jpn.*, 114 [7] p620-23 (2006)