出発原料に酸化物超微粒子を用いた ZnO および (Zn_{0.98}Al_{0.02})O 熱電材料の微細構造と熱電特性[†]

草野 大介* 堀 康彦* 泉 邦和*
梶川 武信** 志田 啓亮**††

*電力中央研究所

**湘南工科大学電気工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1429-1434
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Microstructure and Thermoelectric Properties of ZnO and (Zn_{0.98}Al_{0.02})O Thermoelectric Material Sintered from Ultra Fine Oxide Powder

Daisuke Kusano*, Yasuhiko Hori*, Kunikazu Izumi*,
Takenobu Kajikawa** and Keisuke Shida**††

*Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka 240-0196

**Department of Electrical Engineering, Shonan Institute of Technology 251-8511

Thermoelectric properties of ZnO and (Zn_{0.98}Al_{0.02})O alloys sintered under different pressures, from ultra fine powder have been investigated. The samples are with a grain size under 10 μm. Electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity of the samples are measured at temperatures ranging from 337 to 973 K. Electrical conductivity of the samples decreases with increasing temperature. Seebeck coefficient of the samples showed negative and the absolute value increased with increasing temperature. Thermal conductivity of the samples decreased with increasing temperature. The electrical conductivity and Seebeck coefficient appeared relatively insensitive to grain size, while the thermal conductivity did.

(Received April 8, 1999; In Final Form June 22, 1999)

Keywords: thermoelectric material, ultra fine powders, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, thermoelectric figure of merit

I. は じ め に

熱電材料の性能は性能指数 $Z = (\alpha^2 \sigma) / \kappa$ で評価される。ここで、 α : ゼーベック係数, σ : 電気伝導度, κ : 熱伝導率である。また、 $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ と表すことができる⁽¹⁾。ここで κ_{el} : 電子熱伝導率, κ_{ph} : 格子熱伝導率である。電子熱伝導率はキャリア濃度に依存するが、格子熱伝導率はキャリア濃度に対する依存度は小さい⁽¹⁾。また、ゼーベック係数と電気伝導度はキャリア濃度に対する依存度は大きい⁽¹⁾。そこで、キャリア濃度への依存度の小さい格子熱伝導率を低減することによって熱伝導率を低減し、ゼーベック係数や電気伝導度に与える影響を最小限に留めて熱電材料の性能を向上させる方が提案されている⁽²⁾。その方法として(1)固溶体形成によ

る格子歪みにより格子熱伝導率を低減させる方法⁽³⁾、(2)結晶粒界面でのフォノン散乱を利用して格子熱伝導率を低減させる方法⁽⁴⁾等が提案されている。(1)の方法は固溶率が重要な因子となる。しかしながら、材料ごとに固溶限界が異なるため本方法は材料系によっては有効活用できない。(2)の方法はフォノン散乱を起こす結晶粒界面が重要な因子となる。そのため、結晶粒径が微細になるほど結晶粒界面は増加し、多くのフォノンが散乱されることになる。この方法は熱電材料の結晶粒径を微細にするだけなので多くの材料系に用いることが可能と考えられる。

微細な結晶粒径をもつ試料を作製するためにはより微細な粒径の出発原料を用いることが有効と考え、本研究では出発原料に粒径 30 nm 以下の超微粒子を用いることにした。また、熱電材料として多く研究されている Bi-Te 系⁽⁵⁾や Si-Ge 系⁽⁶⁾等の金属超微粒子は大気中で急激に酸化される。そのため本研究では酸化の影響を考慮する必要のない酸化物超微粒子を選んだ。一方、(Zn_{0.98}Al_{0.02})O の性能指数は 1273 K において $0.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ と他の酸化物熱電材料⁽⁷⁾と比較して

[†] 1998年9月日本金属学会秋期大会において発表

^{††} 湘南工科大学大学院生、現在 ES 東芝エンジニアリング㈱
(Graduate Student, Shonan Institute of Technology, Present
address: ES Toshiba Engineering Co. Ltd.)

Table 1 Conditions of sintering.

Sample code	Composition	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Time (min)
Z-29(○)	ZnO	1373	29	5
Z-49(●)	ZnO		49	
ZA-29(△)	(Zn _{0.98} Al _{0.02})O		29	
ZA-49(▲)	(Zn _{0.98} Al _{0.02})O		49	

高いことを Ohtaki ら⁽⁸⁾が報告していることから、出発原料には ZnO, Al₂O₃ 超微粒子を用いた。これらを用いて ZnO および (Zn_{0.98}Al_{0.02})O を 29 MPa, 49 MPa と焼結圧力を変えて作製し、熱電特性を調べると同時に同組成において結晶粒径差が熱電特性に与える影響を調べた。

II. 実験方法

超微粒子 ZnO(住友大阪セメント: ZnO-350: 粒径 10~30 nm), Al₂O₃(日本アエロジル: 酸化アルミニウム C: 平均粒径 13 nm) を ZnO, (Zn_{0.98}Al_{0.02})O の組成になるよう秤量し、エタノールを媒体として 24 時間、ボールミルにて混合した。それらの粉末を用いて焼結圧力が 29 MPa の場合は $\phi 15$ mm $\times$ 10 mm の円柱状の、また焼結圧力が 49 MPa の場合は $\phi 10$ mm $\times$ 10 mm の円柱状の試料を放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業製: SPS-510L)を用いて真空雰囲気にて焼結した。焼結条件を Table 1 に示す。

各試料について SEM で微細構造を観察した。各試料を 7 mm $\times$ 7 mm $\times$ 7 mm に加工して、337 K から 973 K の温度域の電気伝導度、ゼーベック係数を Kajikawa らの方法⁽⁹⁾で測定した。電気的性質を測定した試料を 7 mm $\times$ 7 mm $\times$ 1 mm に加工して 337 K から 973 K の温度域の熱伝導率をレーザーフラッシュ法(ULVAC TC-7000)によって測定した。各測定は焼結圧力方向に平行に、また真空雰囲気で行った。

III. 結果および考察

1. ZnO の微細構造と熱電特性

(1) 微細構造

Fig. 1 に試料 Z-29 と試料 Z-49 破面の SEM 写真を示す。試料 Z-29 と試料 Z-49 の平均粒径はそれぞれ 9.1 μ m, 5.9 μ m であった。一般に粒成長は加圧力に鈍感であるが⁽¹⁰⁾, 昇温速度, 焼結温度, 焼結時間が同一で焼結圧力のみが異なることから、試料 Z-49 と試料 Z-29 の結晶粒径差は焼結圧力に起因し、試料 Z-49 は試料 Z-29 より高い圧力で焼結されたため粒成長が試料 Z-29 より抑制されて試料 Z-29 より微細になったと考えられる。また、両試料の結晶粒の表面に多数の窪みが観察された。これは、ZnO の蒸気圧は高く⁽¹¹⁾, 真空雰囲気で焼結したことによる ZnO の蒸発痕と考えられる。

Fig. 1 SEM photographs of ZnO sample; (a) Z-29, (b) Z-49.

Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity of ZnO sample.

(2) 電気伝導度

試料 Z-29 と試料 Z-49 の電気伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。どちらも電気伝導度は温度上昇に伴って若干低下し、金属的性質を示した。電気伝導度が金属的性質を示したことから試料 Z-29 と試料 Z-49 のキャリアは縮退していることが分かる。電気伝導度はよく知られているように $\sigma = qn\mu$ で表される。ここで、 q : 電荷, n : キャリア濃度, μ :

移動度である．このことより，キャリア濃度は温度によらずほぼ一定で，温度上昇に伴う移動度の低下によって電気伝導度が低下したと考えられる．また，試料 Z-49 の値は試料 Z-29 より低い値を示し，温度が上昇するにつれ徐々にその差は大きくなった．これは温度上昇に伴う移動度の低下割合の差に起因すると考えられる．

ZnO のバンドギャップは 3.4 eV⁽¹²⁾ と報告されているが試料 Z-29 と試料 Z-49 は電気伝導度が温度上昇に伴って増加する半導体的性質を示さず，温度上昇とともに電気伝導度が低下する金属的性質を示した．その要因としては，ZnO が焼結時に真空雰囲気中で加熱されることにより酸素が放出され，過剰になった Zn が格子間に侵入し電荷を補償するために e^- が発生⁽¹³⁾ し，ドナーレベルが伝導帯の底に重なる位置に発生することによって電気伝導度は金属的性質を示したと考えられる．

(3) ゼーベック係数

Fig. 3 に試料 Z-29 と試料 Z-49 のゼーベック係数の温度依存性を示す．どちらもゼーベック係数は負を示し，温度上昇に伴ってその絶対値は増加した．ゼーベック係数が負を示したことからキャリアは電子であることが分かる．

試料 Z-29 と試料 Z-49 を比較すると 700 K より低温域ではゼーベック係数に差はほとんどないが 700 K より高温域では差が大きくなった．

(4) 熱伝導率

Fig. 4 に試料 Z-29 と試料 Z-49 の熱伝導率の温度依存性を示す．どちらも熱伝導率は温度上昇に伴って減少した．試料 Z-49 は試料 Z-29 より小さい値を示し，温度上昇に伴ってその差が大きくなった．また，熱伝導率は電気伝導度やゼーベック係数よりも低温の 450 K から差が明確になった．このことより熱伝導率は電気伝導度やゼーベック係数よりも粒径差の影響を受けやすいことが分かる．

格子熱伝導率 κ_{ph} は Wiedemann-Franz 則に従って以下の式より求められる⁽¹⁾．

Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficient of ZnO sample.

$$\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_{el}$$

$$\kappa_{el} = L\sigma T$$

ここで， L ：ローレンツ数 ($2.45 \times 10^{-8} / V^2 K^{-2}$)⁽¹⁴⁾， σ ：電気伝導度， T ：絶対温度である． κ_{ph} の温度依存性を Fig. 5 に示す．どちらも測定温度域で T^{-1} に比例しており，フォノン-フォノン散乱が支配的であることが分かる．

このことより，試料 Z-49 の値が試料 Z-29 の値より小さくなった主要因は結晶粒の微細化に伴って増加した結晶粒界面におけるフォノンの散乱であることが分かる．

また，試料 Z-29 と試料 Z-49 の結晶粒径範囲において 9.1/5.9 の粒径比で熱伝導率に明確な差を示しており，熱伝導率がこの範囲の粒径に敏感であることが分かる．

(5) 性能指数

Fig. 6 に電気伝導度，ゼーベック係数および熱伝導率より計算された性能指数の温度依存性を示す．温度上昇に伴

Fig. 4 Temperature dependence of thermal conductivity of ZnO sample.

Fig. 5 Temperature dependence of lattice thermal conductivity of ZnO sample.

Fig. 6 Temperature dependence of figure of merit of ZnO sample.

て性能指数は大きくなり、試料 Z-49 が試料 Z-29 より大きかった。電気伝導度は試料 Z-29 が大きく、ゼーベック係数の絶対値も 700 K 以上で試料 Z-29 が大きかったが、性能指数は試料 Z-49 が大きかった。これは試料 Z-29 と試料 Z-49 の電気伝導度の比 $\sigma_{Z-29}/\sigma_{Z-49}$ やゼーベック係数の比 $\alpha_{Z-29}/\alpha_{Z-49}$ より熱伝導率の比 $\kappa_{Z-29}/\kappa_{Z-49}$ が大きかったためである。このことより、この粒径範囲では電気伝導度、ゼーベック係数より熱伝導率が結晶粒径に敏感で、同組成の材料において結晶粒径を微細に制御することは性能指数を増大させることが分かる。そのため、結晶粒径が微細な試料を作製する手法として出発原料に超微粒子を用いることが有効であると考えられる。

2. $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ の微細構造と熱電特性

(1) 微細構造

Fig. 7 に試料 ZA-29 および試料 ZA-49 の破面の SEM 写真を示す。試料 ZA-29 および試料 ZA-49 の平均結晶粒径はそれぞれ 4.0 μm 、1.4 μm で試料 Z-29 および試料 Z-49 より微細であった。このことより Al_2O_3 の添加によって粒成長が抑制されたことが考えられる。さらに試料 ZA-29 および試料 ZA-49 は試料 Z-29 および試料 Z-49 に観察された結晶粒表面の窪みが観察されないことから、 Al_2O_3 の添加は ZnO の蒸発を防ぐ効果があると考えられる。また、試料 ZA-49 の結晶粒は試料 ZA-29 より微細であった。これは試料 Z-29 と試料 Z-49 の場合と同様に試料 ZA-49 の焼結圧力が試料 ZA-29 よりも高く、粒成長が抑制されたためと考えられる。

(2) 電気伝導度

試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の電気伝導度の温度依存性を Fig. 8 に示す。どちらも電気伝導度は温度上昇に伴って若干低下し、金属的性質を示した。このことより、試料 Z-29 と試料 Z-49 の場合と同様に温度上昇に伴う移動度の低下によって電気伝導度は低下したと考えられる。また試料 Z-29 と試料 Z-49 の電気伝導度と比較すると一桁近く増加していることが分かる。

Fig. 7 SEM photographs of $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ sample; (a) ZA-29, (b) ZA-49.

Fig. 8 Temperature dependence of electrical conductivity of $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ sample.

電気伝導度が一桁近く増加した要因は添加した Al_2O_3 の Al^{3+} が母材に固溶し電荷保証によって e^- が発生したためと考えられる。

Table 2 に示す試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の焼結前後の格子定数の変化において、その変化量は微小なため格子定数の変化で Al^{3+} の固溶を同定することはできない。しかしながら、試料 Z-29 および試料 Z-49 で観察された破面の窪みが

Table 2 Change of lattice constant by the sintering.

	Before	After	
		ZA-29	ZA-49
a-axis	3.248	3.252	3.251
c-axis	5.206	5.204	5.203

Fig. 9 Temperature dependence of Seebeck coefficient of $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ sample.

試料 ZA-29 および試料 ZA-49 では観察されないこと、試料 ZA-29 および試料 ZA-49 の電気伝導度が試料 Z-29 および試料 Z-49 より一桁近く増加していることから、 Al^{3+} は母材に固溶していると考えられる。

電気伝導度が金属的性質を示した要因は Al^{3+} の固溶により発生したドナーレベルが伝導帯の底に重なる位置に発生したためと考えられる。

また、試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の電気伝導度はほぼ同じ値を示している。このため試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の結晶粒径範囲では4.0/1.4の粒径比では電気伝導度に与える影響は少ないことが分かる。

(3) ゼーベック係数

Fig. 9 に試料 ZA-29 と試料 ZA-49 のゼーベック係数の温度依存性を示す。どちらもゼーベック係数は負を示し、温度上昇に伴ってその絶対値は増加した。また、ゼーベック係数が負を示したことからキャリアは電子であることが分かる。

試料 ZA-29 と試料 ZA-49 のゼーベック係数は測定温度域において大きな差異は認められなかった。このため試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の結晶粒径範囲では4.0/1.4の粒径比ではゼーベック係数に与える影響は少ないことが分かる。

(4) 熱伝導率

Fig. 10 に試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の熱伝導率の温度依存性を示す。どちらも熱伝導率は温度上昇に伴って減少した。試料 ZA-49 の値は試料 ZA-29 より小さい値を示したが、その差は温度上昇に伴って小さくなった。また、試料 ZA-29 と試料 ZA-49 は測定温度全域において明確な差があ

Fig. 10 Temperature dependence of thermal conductivity of $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ sample. Fig. 11 Temperature dependence of lattice thermal conductivity of $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ sample.

ることから、熱伝導率は電気伝導度やゼーベック係数より粒径差の影響を受けやすいことが分かる。

試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の格子熱伝導率 κ_{ph} を Wiedemann-Franz 則に従って求め、その温度依存性を Fig. 11 に示す。試料 ZA-29 は T^{-1} に比例しておりフォノン-フォノン散乱が支配的であることが分かる。しかし試料 ZA-49 は 500 K より高温域で T^{-1} からずれているため、フォノン-フォノン散乱が支配的ではなくフォノン-キャリア散乱などの別な散乱機構が影響していると考えられる。また、 Al^{3+} の固溶によるフォノン散乱も考えられるため、試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の熱伝導率差は、試料 Z-29 と試料 Z-49 の場合と異なり、結晶粒界面におけるフォノンの散乱以外の機構も寄与していると考えられる。

また、試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の結晶粒径範囲では4.0/1.4の粒径比で熱伝導率に明確な差を示し、熱伝導率がこの

Fig. 12 Temperature dependence of figure of merit of $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ sample.

範囲の粒径に敏感であることが分かる。

(5) 性能指数

Fig. 12 に電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導率より計算された性能指数の温度依存性を示す。試料 ZA-49 の 973 K における性能指数は試料 ZA-29 の 971 K における性能指数の 1.5 倍で、同じ温度における熱伝導率の比とはほぼ一致していた。このことより、同組成の材料において結晶粒径を微細に制御することは性能指数を増大させることが分かる。そのため、結晶粒径が微細な試料を作製する手法として出発原料に超微粒子を用いることが有効であると考えられる。

IV. 結 論

熱電材料の出発原料に超微粒子 ZnO , Al_2O_3 を用いて 29, 49 MPa と異なる圧力にて焼結を行い結晶粒径の異なる試料を作製した。それらについて熱電特性を測定し、結晶粒径差が熱電特性に与える影響について検討した。以下に本研究における主な成果をまとめる。

(1) 試料 Z-29 と試料 Z-49 は温度上昇に伴って徐々に電気伝導度の差が大きくなった。また、ゼーベック係数は 700 K 以上で差が大きくなった。熱伝導率はそれよりも低温の 450 K から差が見られ、その比は電気伝導度やゼーベック係

数よりも大きく、熱伝導率がそれらより結晶粒径に敏感であることが分かった。また、性能指数は試料 Z-29 より結晶粒径の細かい試料 Z-49 が大きかった。

(2) 試料 ZA-29 と試料 ZA-49 は電気伝導度とゼーベック係数において測定温度域で大きな差は見られなかった。熱伝導率は測定温度全域で明確な差が現れ、電気伝導度やゼーベック係数よりも結晶粒径に敏感であることが分かった。また、性能指数は試料 ZA-29 より結晶粒径の細かい試料 ZA-49 が大きく、試料 ZA-29 と試料 ZA-49 の性能指数の比は同じ温度における熱伝導率の比とはほぼ一致した。

以上のことより熱電材料の格子熱伝導率低減による熱伝導率の低減には結晶粒径の微細な試料を作製することが重要で、それには超微粒子を用いることが有効であることが分かった。

本研究を行うにあたり、試料作製にご協力いただいた住友石炭鉱業株式会社 川原正和氏に深く謝意を表します。

文 献

- (1) K. Uemura and I. Nishida: *Netsudenhandoutai to sono ouyou*, The NIKKAN KOUGYO SHINBUN. LTD., (1988), pp. 159-163.
- (2) J. E. Parrott: *J. Phys. C*, **2**(1969), 147-151.
- (3) B. Abeles: *Phys. Rev.*, **131**(1963), 1906-1909.
- (4) C. M. Bhandari and D. M. Rowe: *Proc. 2nd ICTEC*, (1978), pp. 32-35.
- (5) R. S. Ainsworth and W. W. Scanlon: *Phys. Rev.*, **111**(1958), p. 1029-1032.
- (6) C. B. Vining, W. Laskow and J. O. Hanson: *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2694-2699.
- (7) H. Ohta, W. Seo and K. Koumoto: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(8)(1996), 2193-2198.
- (8) M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi and H. Arai: *J. Appl. Phys.*, **79**(3)(1996), 1816-1819.
- (9) T. Kajikawa, I. Katsube, Y. Takada, K. Kuwabara, M. Inobe and T. Ohta: *Proc. 12th ICT.*, (1993), pp. 44-48.
- (10) Y. Mizutani, T. Kimura, Y. Ozaki and T. Yamaguchi: *Ceramic Processing*, Gihoudou Shuppan Co. LTD., (1985), pp. 182.
- (11) R. Helbig: *J. Cryst. Growth*, **15**(1972), 25-31.
- (12) W. Y. Liang and A. D. Joffe: *Phys. Rev. Lett.*, **20**(1968), 59-60.
- (13) G. Adachi: *Kotaikagaku no kiso to mukizairyou*, MARUZEN Co. Ltd., (1995), pp. 151.
- (14) M. E. Fine and N. Hsieh: *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(1974), 502-507.