

V₂O₅-P₂O₅ ガラスをベースとした 新規熱電半導体の創製

東京工業大学大学院 総合理工学研究科

松田 晃史

Development of V₂O₅-P₂O₅ glass based novel thermoelectric semiconductor

Akifumi Matsuda

Tokyo Institute of Technology Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering

1. はじめに

熱エネルギーを直接、電力に変換する熱電発電は、環境排熱を有効利用するエネルギーハーベスト技術として期待されている^[1]。例えば、比較的高い性能指数 ($ZT > 1$) を有する Bi-Te 系や Pb-Te 系のカルコゲナイド材料が 800°C までの温度において検討されている^[2]。しかし、未だ変換効率の改善や、有害・希少元素の使用量低減など多くの課題が残されている。従って、熱電特性の改善とともに、環境適合型の材料について検討することが重要となり、代替的な熱電材料として Mg₂Si やコバルト酸化物系積層結晶、不純物ドーピング SrTiO₃^[3]、あるいは導電性高分子^[4,5]などが検討されている。

一方で、バナジウム系ガラスは、V⁴⁺と V⁵⁺間のホッピング伝導により、 $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の導電率を持つ半導体を作製することも可能である^[6-8]。しかしながら、酸化物ガラス系材料において熱電応用を考慮した研究は極めて少なく、マイクロ波を用いた V₂O₅-P₂O₅系結晶化ガラスについて僅かに報告されているのみとなっ

ている^[9,10]。本研究では結晶相による高導電率とガラス相特有の低熱伝導率を組み合わせることにより熱電特性の改善を目指している(図1)。ここでは、V₂O₅-P₂O₅系ガラスの結晶化に対する熱処理雰囲気と温度の影響について、結晶化ガラスの電気物性と合わせて紹介する。

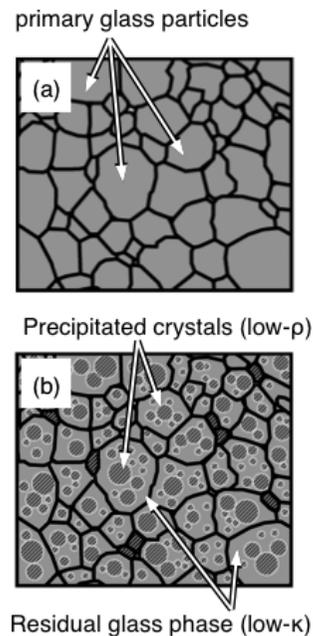


図1 本研究において熱電特性の改善を目指す材料微細構造の概念概略。

2. 還元熱処理による V_2O_5 - P_2O_5 系結晶化ガラスの作製

本研究で使用したガラス組成は 65 V_2O_5 -15 CuO -10 Fe_2O_3 -10 P_2O_5 であり, V_2O_5 (99.9%), P_2O_5 (>98%), Fe_2O_3 (99.9%), CuO (99.9%) の原料粉末を 1000°C で 1 時間, 白金ルツボを用いて溶融し, 150°C に余熱したステンレス鋼板上に流し出す熔融急冷法によりバルクガラスを作製した。得られたガラスは DTA 測定の結果, 300°C 付近のガラス転移, 405°C および 510°C に結晶化に起因する急峻な発熱ピークが観測された。バルクガラスは, ジェットミルを用いて粉碎することにより粒径 4 μm 程度の前駆体粉末を得た。次にエチルセルロースを 4.7 wt% 含有するブチルカルビトール (BCA) を重量比 1:1 で粉碎粉末に対して混合してペースト状にした後, ドクターナイフ法を用いて多結晶アルミナ (α - Al_2O_3) 基板上に湿式塗布した。大気中, 365°C において塗布膜を熱処理することにより, 脱溶媒と脱バインダを行い, ガラス膜を形成した。ガラス膜はさらに 10^{-6} Pa の高真空中において, 375°C, 480°C, 550°C の温度における熱処理によって結晶化させた。

使用したガラス組成における析出結晶は $CuK\alpha$ 特性 X 線 ($\lambda \sim 1.54 \text{ \AA}$) による粉末 X 線回折法 (XRD) を用いて結晶相を同定した。

また, 得られた結晶化ガラスについては導電率測定に加え, ゼーベック係数を直流四端子法により測定した。

3. V_2O_5 - P_2O_5 系結晶化ガラスの析出結晶と導電特性

65 V_2O_5 -15 CuO -10 Fe_2O_3 -10 V_2O_5 を真空中, 375°C, 480°C, 550°C において結晶化させたサンプルの XRD プロファイルを図 2 示した。375°C における結晶化は, DTA 測定による第一結晶化ピークより低いが, 結晶性が悪いながら V^{4+} および V^{5+} を含む結晶相が析出したことを示している。一方, 480°C および 550°C では, V_2O_5 に対して導電率が 10^6 倍高い^[11], $Cu_xV_2O_5$ ($x=0.55-1.3$) 結晶および $Fe_xV_2O_5$ ($x=0.12-0.33$) 結晶に帰属する回折が観察された。第二結晶化ピーク近傍における真空還元雰囲気下の熱処理によって, より V^{4+}/V^{5+} 比が大きく, 導電率の比較的高い結晶相が得られたと考えられる。375°C で結晶化させたサンプルは主結晶相が V_2O_5 および VO_2 であるため, 比較的高い 10^3 - $10^4 \Omega cm$ 程度の抵抗率であるのに対して, より高温における結晶化によって $M_xV_2O_5$ 複合酸化物結晶相が析出した場合は $10^0 \Omega cm$ 程度まで低減されることが分かった。

図 3 は真空中, 550°C で結晶化させた V_2O_5 - CuO - Fe_2O_3 - P_2O_5 系ガラスの抵抗率とゼーベッ

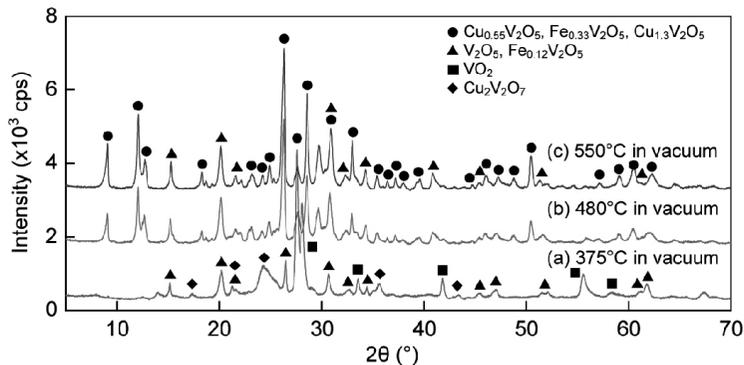


図 2 真空中, (a) 375°C, (b) 480°C および (c) 550°C において結晶化した V_2O_5 - CuO - Fe_2O_3 - P_2O_5 ガラスの XRD スペクトル。

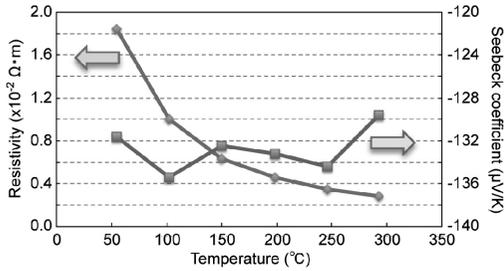


図3 真空中、550°Cで結晶化させたガラスの抵抗率、ゼーベック係数の温度依存性。

ク係数の温度依存性を示している。得られた結晶化ガラスは半導体的な導電特性を示し、300°Cにおいて $2.8 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 程度の抵抗率が得られている。また、300°Cまでの測定温度域において、約 $-130 \mu V/K$ のゼーベック係数が得られている。

また、65 V_2O_5 -15 CuO -10 Fe_2O_3 -10 P_2O_5 ガラスをより還元性の雰囲気中で結晶化させることにより、 V_2O_3 など V^{3+} を含む結晶相を析出させることが確認されている。すなわち、同一組成のガラスを前駆体原料として V^{5+} 、 V^{4+} および V^{3+} の比率操作によるキャリア制御の可能性が考えられる。図4は本研究において作製した、熱処理雰囲気の異なる結晶化ガラス積層膜の外観(図4左)および二端子法により測定したI-V特性(図4右)を示している。明瞭な整流特性が観測されており、図3に示したn型に加え、p型層が形成されていることが示された。

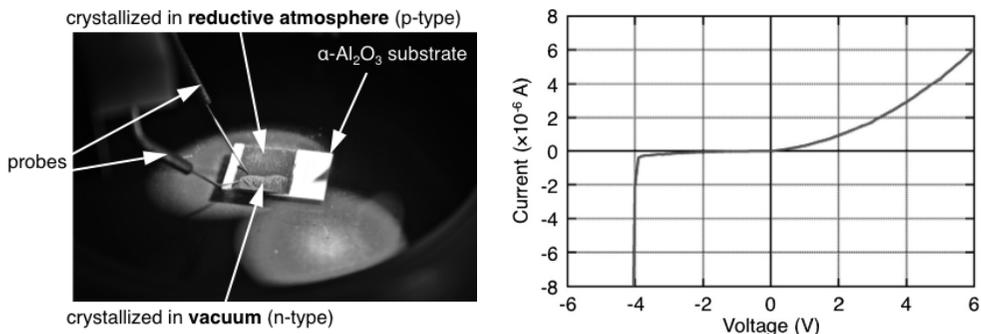


図4 65 V_2O_5 -15 CuO -10 Fe_2O_3 -10 P_2O_5 ガラスの雰囲気制御結晶化により形成したpn接合サンプルの(a)外観写真および(b)I-V特性。

4. おわりに

結晶相による高導電率およびガラス相による低熱伝導率の融合を狙い、 V_2O_5 - P_2O_5 系結晶化ガラスによる新規熱電半導体を創製した。雰囲気制御下における熱処理結晶化により、 VO_x ($x=1.5$ - 2.5)や $M_xV_2O_5$ ($M=Cu, Fe; x=0.12$ - 1.3) など析出結晶相を構成する V^{5+} 、 V^{4+} および V^{3+} の比率を操作することにより、導電特性を制御することが可能である。また結晶化雰囲気の還元性により、同一の前駆体ガラスからn型およびp型両方の半導性を示す結晶相を析出可能であることも確認された。また、本研究で創製した熱電半導体は、酸化物ガラスをベースにしていることに加え、 V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスが塗布形成可能であり、形状や基材の任意性を持つなど、材料プロセスの点においても、熱電半導体の形成に対して新しい知見を与えられると考えている。

一方で、還元雰囲気下における結晶化による組成変化、析出結晶相と生成キャリアの相関、結晶化ガラスの微細構造、あるいは導電率の改善など、解明すべき現象および課題は未だ多く、引き続き検討を重ねていく。

なお、本研究では、株式会社日立製作所 日立研究所のご協力を頂き、ガラス前駆体を作製した。

参考文献

- [1] F. J. DiSalvo, *Science* 285, 703 (1999).
- [2] T. M. Tritt and M. A. Subramanian, *MRS Bulletin* 31, 188 (2006).
- [3] K. Koumoto, I. Terasaki and R. Funahashi, *MRS Bulletin* 31, 206 (2006).
- [4] N. Dubey and M. Leclerc, *J. Polym. Phys. B: Polym. Phys.* 49, 467 (2011).
- [5] N. Toshima, N. Jiravanichanun and H. Marutani, *J. Electron. Mater.* 41, 1735 (2012).
- [6] E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth, *Nature* 173, 1030 (1954).
- [7] G. S. Linsley, A. E. Owen and F. M. Hayatee, *J. Non-Crystalline Solids.* 4, 208 (1970).
- [8] T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 088002 (2011).
- [9] T. Fujieda, T. Aoyagi and T. Naito, *AIP Adv.* 2, 022164 (2012).
- [10] T. Aoyagi, T. Fujieda, Y. Sawai, M. Miyata, T. Naito and H. Yamamoto, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1454, 15 (2012).
- [11] T. Toda, K. Kosuge and Y. Kachi, *Nippon Kagakushi* 87, 1311 (1966).