

RE_{1-x}Ca_xMnO₃系の熱電特性に及ぼすAサイトのイオン半径の影響

平成12年度入学 池部研究室 鈴木雄

1 はじめに

ペロブスカイト構造を持つRE_{1-x}Ca_xMnO₃(RE=Rare Earth)は酸化物系の中では比較的高いn型熱電性能を示すことが知られている。その中で、CaをLaで5%置換したLa_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃が最良であると報告されている。しかし何故この組成が最良なのか、その熱電性能を決定付ける要因が何であるかについてはあまり報告されていない。

2 目的

CaMnO₃のCaを、種々のイオンM(M=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Sr, Ba)で置換した酸化物を作製、評価し、RE_{1-x}Ca_xMnO₃系の熱電特性に及ぼすAサイト(RE_{1-x}Ca_x)の平均イオン半径の影響を調べる。

3 試料の制作方法

試料は固相反応法で作製した。目的とする試料の組成となるように原料粉を秤量し、乳鉢で30分間よく混合した後、空气中1000°Cで24時間仮焼きをした。仮焼きした原料粉を乳鉢で30分間よく混合し、ペレット状にプレスして1500°Cで8時間焼結を行い、試料を作製した。

4 実験方法

電気抵抗率の測定は直流四端子法を用いた。ゼーベック係数と熱伝導率は定常熱流法で測定した。電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数は、ヘリウム冷凍機を用い、10Kから300Kまでの範囲で測定した。ペロブスカイト構造のAサイトの平均イオン半径はshannon tableを用いて算出した。熱電材料としての性能を示す性能指数Zは

$$Z = \frac{S^2}{\kappa \cdot \rho} \quad [K^{-1}]$$

S : ゼーベック係数

κ : 熱伝導率

ρ : 電気抵抗率

で与えられる。また、ペロブスカイト型結晶構造(ABO₃)が、理想的な立方晶からどれだけ歪んでいるかを表した式である許容因子は、次の式で与えられる。

$$\Gamma = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r_A : Aサイトのイオン半径

r_B : Bサイトのイオン半径

r_O : 酸素イオンの半径

Γ が1に近いほど、歪みが少なく理想的な立方晶に近いことになる。

5 実験結果と考察

CaMnO₃のCaを10%置換したRE_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃(RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)の熱伝導率とゼーベック係数を測定した。電気抵抗率は、本研究室で過去に測定されていた結果を用いた。これらから算出した性能指数Zと温度の結果を図1に示す。この系では、100Kから300Kの間で、Zは概ね温度に比例した振る舞いを示し、置換元素のイオン半径(La>Pr>Nd>Sm>Gd>Dy)が大きい試料ほど大きなZを示した。また、290KでのZと、Aサイトの平均イオン半径(以下R_Aと書く)及び Γ の関係を図2に、●のプロットで示す。この系は室温付近において概ねR_Aが増大するのに比例してZが増加していることがわかった。

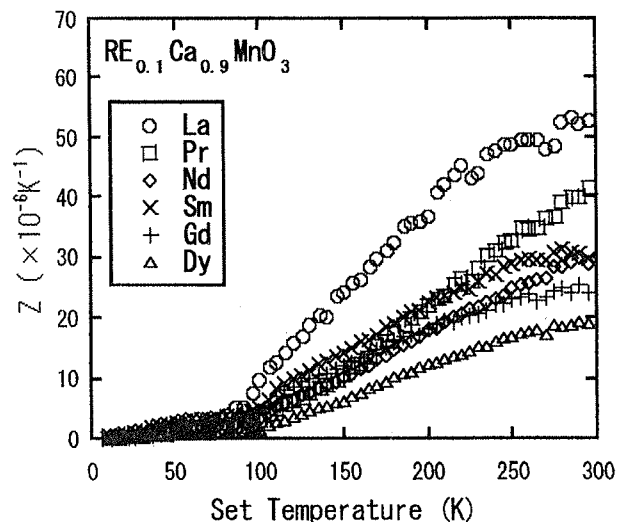


図1 RE_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃のZの温度依存性

性能指数の向上を狙い、 R_A をさらに大きくするため、 $\text{La}_{0.1}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.9}\text{MnO}_3$ ($y=0.05, 0.1, 0.2, 0.4$; R_A はそれぞれ 1.1895, 1.1953, 1.2070, 1.2304 [Å]) について電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数を測定した。これらの結果から算出した Z と、 R_A 及び Γ の関係を図 2 に■のプロットで示す。Sr の置換量の増加に従って Γ は単調に増加し 1 に近づいたが、電気抵抗率は増加した。置換量の増加に従い熱伝導率は低下したが、電気抵抗率が増加したため、Sr を置換しない試料と比べて Z は減少した。この結果から、 $x=0.90$ では $R_A=1.185$ Å の付近に Z のピークがあると考えられる。

$R_A=1.185$ Å の周辺について詳しく調べるため、 $\text{La}_{0.05}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.95}\text{MnO}_3$ ($y=0.02, 0.05$; $R_A=1.1843$ Å, 1.1880 Å)、 $\text{La}_{0.05}(\text{Ca}_{1-y}\text{Ba}_y)_{0.95}\text{MnO}_3$ ($y=0.02, 0.05$; $R_A=1.1873$ Å, 1.1956 Å) を作製し、電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数の測定を行った。置換量の増加に従い、熱伝導率は減少したが、電気抵抗率が増加した。図 3 に、290K での R_A と Z 、及び Γ の関係を▲のプロットで示す。Sr を 2% 置換した試料は、今回作製した試料ではもっとも大きな Z を示したが、置換量の増加に従い Z は減少した。

また、同様の考えから、Ca に Nd を 5% 置換した試料 ($R_A=1.1791$ Å)、La と Pr を 2.5% ずつ置換した試料 ($R_A=1.1809$ Å)、La を 5% 置換した試料 ($R_A=1.1818$ Å) を作製し、電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率を測定した。290K での R_A と Z 、及び Γ の関係を図 3 に◆のプロットで示す。 $\text{RE}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$

系 (図 2 の●) の結果と比べて、性能指数は低い結果になった。これは、作製した試料にクラックが多いため、電気抵抗率が他の試料に比べて高かったことが原因と考えられる。クラックの発生を抑えることができれば、電気抵抗率が減少し、より大きな性能指数を得られると考えている。

6 まとめ

今回評価した $\text{RE}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系 ($x=0.90, x=0.95$) の材料については、性能指数が R_A に密接に関係しており、性能指数のピークは R_A が 1.184 Å の付近にあることと、 R_A の僅かな違いで性能指数が大きく変化することがわかった。

クラックの発生を抑制した試料や、酸素量を調節した試料の測定、単結晶との比較も考える必要がある。現在、イオン半径だけでなく、キャリアの密度や移動度との関係を調べている。

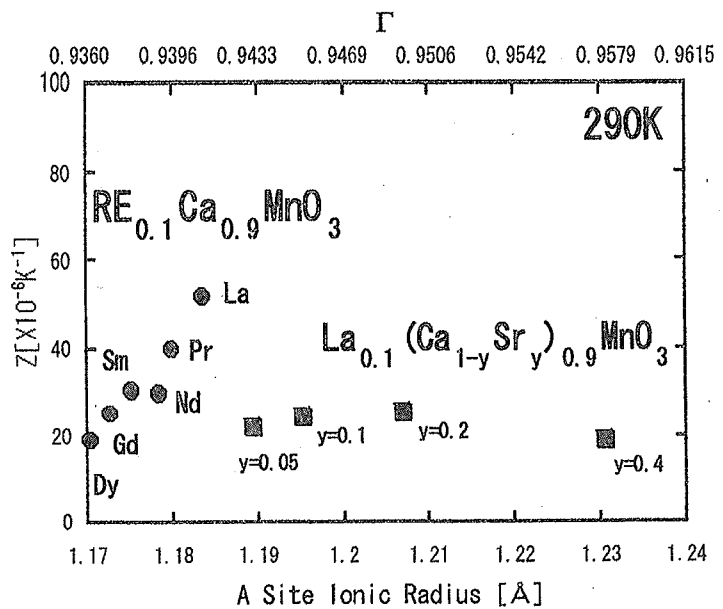


図 2 キャリア濃度10%の試料のAサイトの平均イオン半径及び Γ と Z

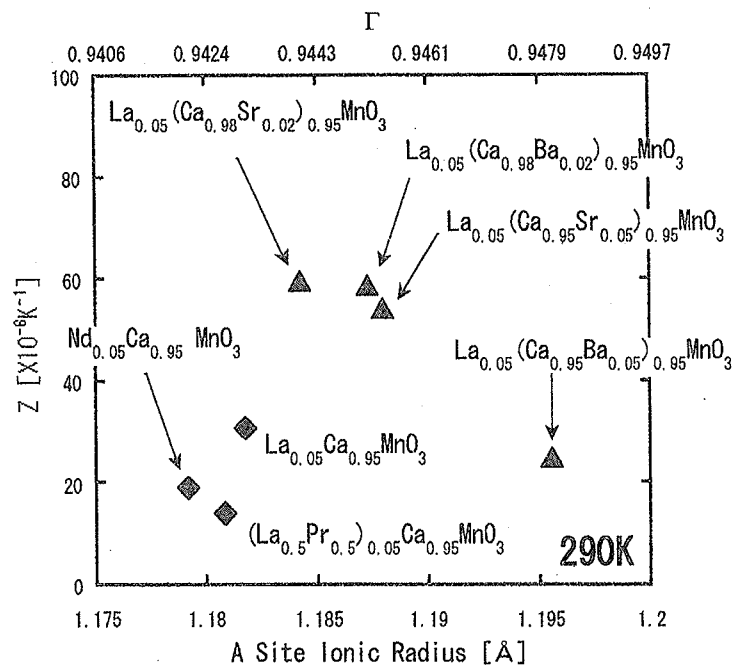


図 3 キャリア濃度5%の試料のAサイトの平均イオン半径及び Γ と Z