

1. 研究の背景及び目的

熱電変換（固体中の熱と電気の間での直接エネルギー変換）は長い間 Bi₂Te₃などの半導体を用いて研究されてきた。一方、酸化物系は、化学的安定性、安価、毒性が少ないという点で有利だが、いくつかの例外を除いて電気抵抗率が高く、熱電材料には不適當であると思われてきた。1997年に酸化物半導体で正のゼーベック係数を持つ p 型素子 NaCo₂O₄ は高い熱電性能が発見されたが、n 型素子はそれに匹敵するものは発見されていない。性能の良い n 型素子を作製できれば π 型素子を形成し、熱から電力を有効に取り出し、実用的な熱電素子として使える。本研究では n 型素子 SrPbO₃ に注目し、Sr サイトに希土類元素 (RE=La, Pr, Nd, Sm) やアルカリ土類金属 (AE=Ca, Ba) を置換することで熱電性能はどのように変化するかを調べ、昨年研究室で行った n 型酸化物 RE_{1-x}Ca_xMnO₃ 系と比較することで Pb 系の可能性を検討する。

2. 試料作製

Sr_{1-x}RE_xPbO₃ 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、ペレット状にプレスして空气中 700°C で 32 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 900°C で 12 時間焼結を行い試料作製した。焼結温度は Pb が蒸発しないよう考慮した。Ca_{1-x}RE_xPbO₃, Ba_{1-x}RE_xPbO₃ も同様の作製方法であるが、現段階では焼結温度、焼結時間は確立されていない。

3. 測定方法

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 ($S = \Delta V / \Delta T$) 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 300 K までの範囲で測定した。性能指数 Z は以下の式で求める。

$$Z = \frac{S^2}{\rho \kappa}$$

S : ゼーベック係数 ρ : 電気抵抗率 κ : 熱伝導率

4. 実験結果と考察

Sr_{1-x}RE_xPbO₃ の系における最適な置換量を検討するため X=0, 0.01, 0.02 の試料を作製した。図 1 に電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は La を置換することで減少する。これは La 置換が電子をドーピングするためである。高温で上昇していた電気抵抗率を抑制する傾向がみられた。熱伝導率、ゼーベック係数を測定し、性能指数を算出した結果、この系では 1% 置換が最も性能指数が高いことがわかった。これより最適な置換量を 1% と定め、La と同じ希土類元素を置換した場合のイオン半径による依存性を調べるために Pr, Nd, Sm を Sr に 1% 置換

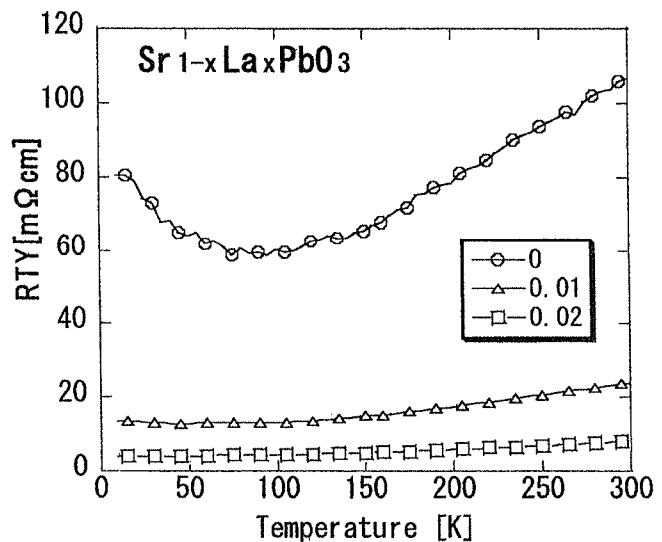


図 1 Sr_{1-x}La_xPbO₃ の ρ の温度依存性

した試料を作製した。図 2 に試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。170K 以上ではどの試料も温

度が上がるにつれ電気抵抗率が直線的に増加している。さらにイオン半径が小さくなるにつれ電気抵抗率が減少していることがわかる。図3にゼーベック係数の温度依存性を示す。Smを除く3つの試料では、イオン半径が大きい程、ゼーベック係数の絶対値が大きくなっている。置換した試料ではゼーベック係数の絶対値はSmが一番大きい値を示した。性能指数を算出した結果を昨年研究室で測定した $\text{La}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ と合わせて図4に示す。この結果から 270K 以上では SrPbO_3 の Sr に La, Sm を 1% 置換することによって今回の実験の中で一番高い性能が得られた。次に Sr を同じアルカリ土類金属である Ca, Ba に置き換えた試料を作製した。Ca 系は CaPbO_3 と $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{PbO}_3$ を作製したが、X線回折の結果、不純物が見られ単相の試料を得ることができなかった。Ba 系は BaPbO_3 を作製し測定した結果、 SrPbO_3 より電気抵抗率が小さく、ゼーベック係数も小さくなり、熱電性能は半分以下の値と低いことがわかった。

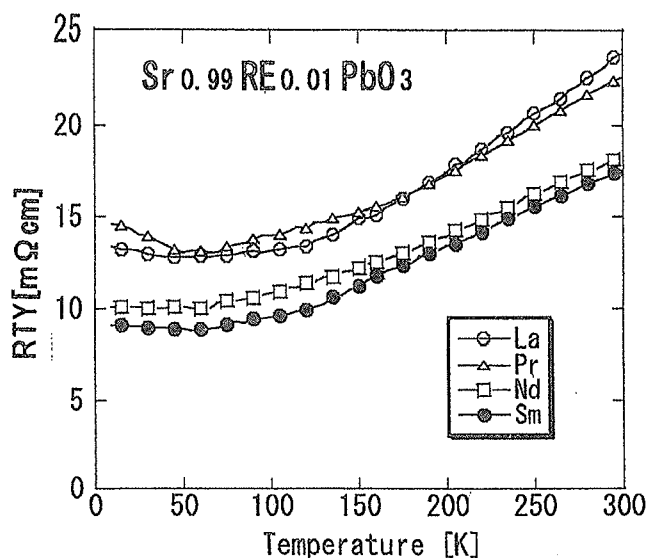


図2 $\text{Sr}_{0.99}\text{RE}_{0.01}\text{PbO}_3$ の ρ の温度依存性

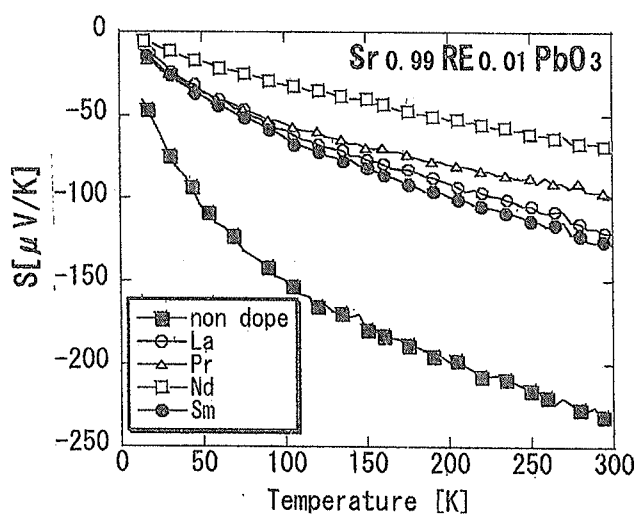


図3 $\text{Sr}_{0.99}\text{RE}_{0.01}\text{PbO}_3$ の S の温度依存性

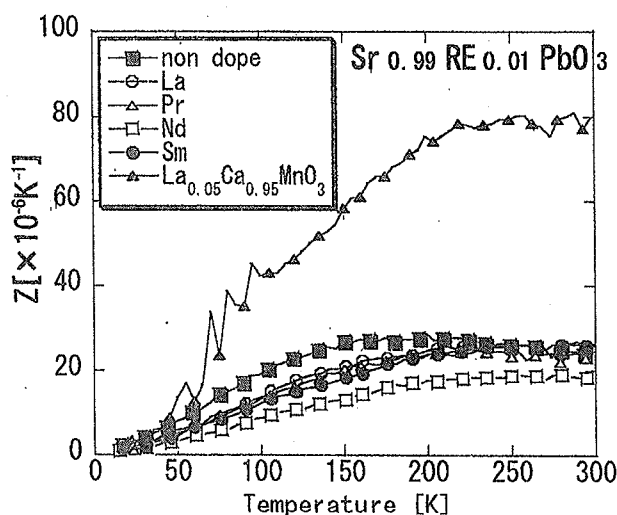


図4 $\text{Sr}_{0.99}\text{RE}_{0.01}\text{PbO}_3$ の Z の温度依存性

5. まとめ

SrPbO_3 は RE の置換量を増加させると電気抵抗率が減少することがわかった。今回の実験では La, Sm を Sr に 1% 置換することで性能の向上が見られた。A サイトである Sr よりイオン半径の小さい RE を置換したとき、RE のイオン半径の小さくなる順に電気抵抗率は下がり、ゼーベック係数は Sm を除いて、イオン半径が大きくなるにつれて絶対値が大きくなっていることがわかった。これより、RE のイオン半径と熱電性能の関係は Sm を除いてイオン半径が大きくなるにつれて熱電性能が向上していることがわかる。