

n 型熱電材料 $RE_{1-x}Ce_xCoO_3$ 実現の可能性について

岩手大学 材料物性工学科 池部研究室
21202014 菊池健太郎

1. 背景

熱電現象を利用して熱と電気を相互に変換する技術を熱電変換という。熱電材料は熱源から排気ガスゼロでの発電やフロンガスを使用しない冷却が可能であり、クリーンなエネルギー源として注目されている。80年代に酸化物超伝導体が発見されて以来、熱電材料についても酸化物に高性能熱電材料の可能性を見出そうと研究が盛んに行われてきた。その中で発見されたコバルト酸化物熱電材料は p 型が主であり、n 型コバルト酸化物の例はまだ報告されていない。

2. 目的

本研究では試料の作製方法を変えながらペロブスカイト型 $RECoO_3$ の RE イオン (La, Pr) サイトの一部に 4 価のイオンとして Ce 原子を置換することで、キャリアを注入した Co 酸化物を作製し、その熱的、電気的特性から n 型熱電材料実現の可能性を探る。

3. 実験方法

試料作製に当たって 4 種類のアプローチを試みた。Process1 通常の酸化物原料を用いた固相反応法。Process2 原料粉混合の過程で原料粉を硝酸で分解し Ce 置換を促進させることで焼結体の結晶性の向上を目的とした方法。Process3 原料として硝酸塩を用いそれを溶解・脱水し Ce 置換の促進と焼結体の結晶粒の微細化を目的とした方法。Process4 FZ 法により単結晶試料を目的とする方法。RE=La, Pr, x=0.1 として作製した試料の X 線回折(粉末法)、電気抵抗率(四端子法)、熱起電力、熱伝導率(定常熱流法)、SQUID を用いた磁化測定、キャリア密度測定(ホール効果測定)を行った。

4. 実験結果と考察

図 1 に RE=Pr に対して各プロセスで作製した試料の XRD パターンを示す。矢印のピークは未反応の CeO_2 不純物であることが分かった。この系で不純物量が最も少ないのは Process2 試料であり多くの Ce 原子が RE サイトに置換されていることが期待される。これはこの試料の電気抵抗率 ρ がこの系において最も小さいことと矛盾しない。一方 RE=La の XRD の結果では、どのプロセスでも CeO_2 不純物に相当するピークの大きさは同じくらいであった。これは Pr に比べて La のイオン半径が大きいことに起因すると考えられる。図 2、図 3 に $RE_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ (RE=Pr, La) のゼーベック係数 S の温度依存性を示す。 $RECoO_3$ のデータは本研究室の過去の測定結果を用いた。 $RECoO_3$ に比べ Ce を置換した全てのサンプルの S の絶対値は小さくなっている。またどちらの RE においても、測定した温度領域では全ての作製条件で S は負の値を持ち、作製した試料のキャリアが電子(n 型)である可能性を示した。図には示さないが全ての試料

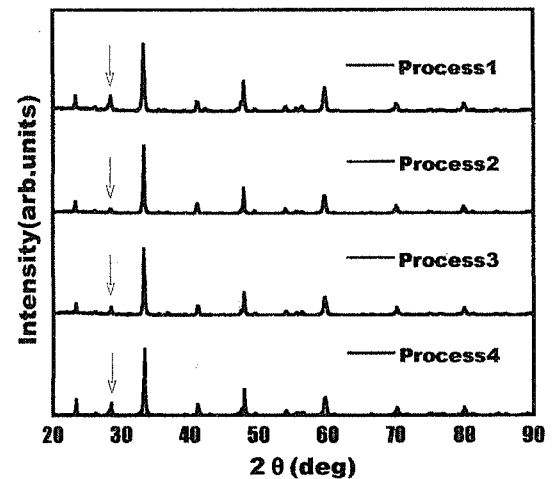


図 1 $Pr_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ の XRD ピークの比

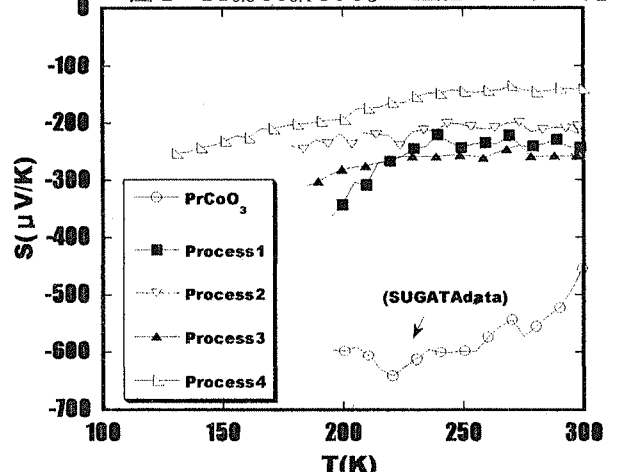


図 2 $Pr_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ の熱伝導率の比較

は ρ の増加に伴う S の絶対値の増加が見られた。図4に各 RE 各サンプルの熱伝導率 κ の温度依存性を示す。上の RE=Pr 系において、Ce を置換することにより PrCoO_3 の低温におけるピークが消失することが分かった。この急激なピークの原因はよく分かっていないが、本研究室の過去の実験でこのピークは PrCoO_3 特有のもので Pr サイトに Sr^{2+} を数%置換する事で消失することが分かっている。このことから RE=Pr では Ce 置換が起こっていると考えられる。また Process4 では PrCoO_3 で見られた 180K 付近でのピークが観察された。一方 La 系ではいずれのプロセスに対しても低温でのピークが存在している。 LaCoO_3 の低温でのピークは La サイトへ不純物置換することで Co イオンの価数の変化やスピン状態変化により Jahn-Teller 活性電子が発生し、フォノン散乱を起こすことで消失するとされている。よって La サイトへの Ce^{4+} の置換による僅かなピークの消失は $\text{Co}^{2+}(\text{IS})$ の Jahn-Teller 活性電子による可能性がある。この Jahn-Teller 活性電子の出現は磁化 M が増加している結果からも推測できる(図5)。RE=Pr における各プロセスの磁化 M の温度依存性は PrCoO_3 とほぼ変わらないことがわかった。RE=Pr におけるホール効果測定ではホール電圧 V_h は正の値を示し、キャリアはホールでその濃度 n は $\sim 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ と見積もられた。RE=La に対してキャリアは電子で $n = \sim 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ となった。Ce 置換によるにキャリア濃度の影響を調べるために LaCoO_3 のキャリア濃度を測定した結果、キャリアはホールで n は置換されたものとはほぼ同じ値となった。置換した試料と n がほぼ同じであることの原因としてサンプルの高い起電力が測定に影響したと考えられる。

5. まとめ

Ce 置換の促進を目的として種々のプロセスでサンプルの作製を行ったがいずれも不純物が混入した。また、Ce は2価のイオンとしても存在しており、今回目的としている4価で置換出来ていない可能性がある。キャリア濃度の決定が通常のホール測定ではうまくいかなかったので VanDerPauw による測定を考えている。別の電子ドーピング方法として Ti^{4+} を置換することなどが考えられる。

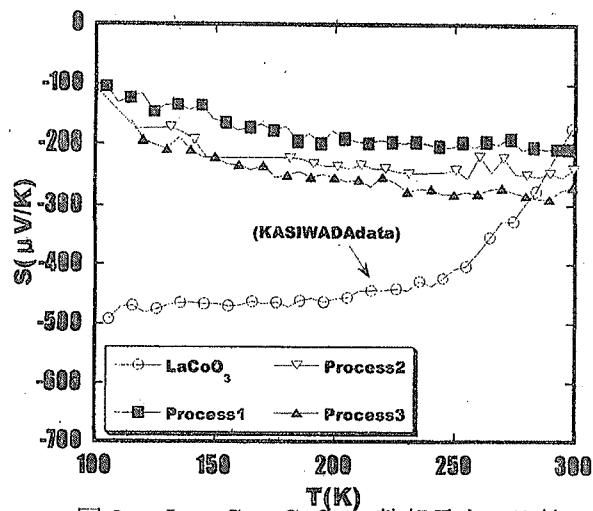


図3 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ の熱起電力の比較

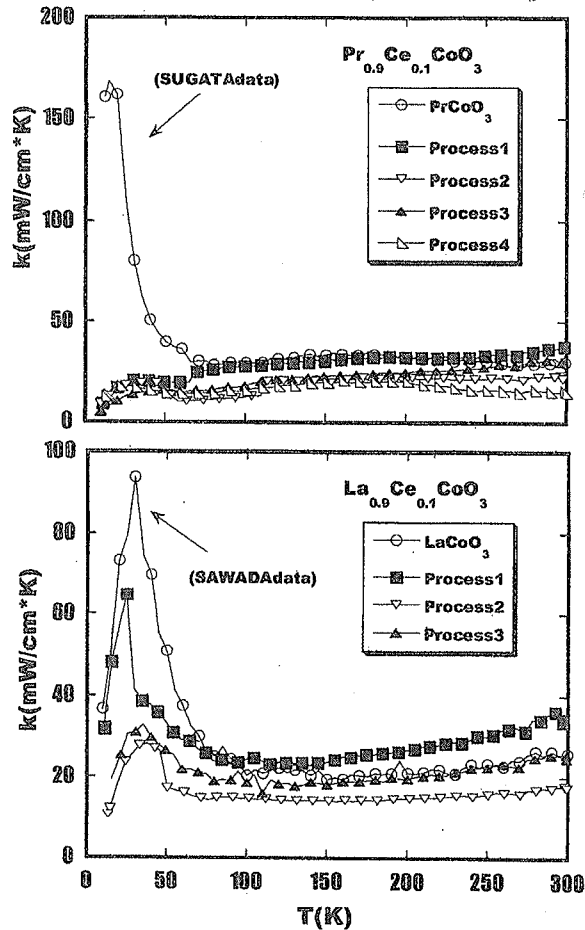


図4 $\text{RE}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{CoO}_3$ の熱伝導率の比較

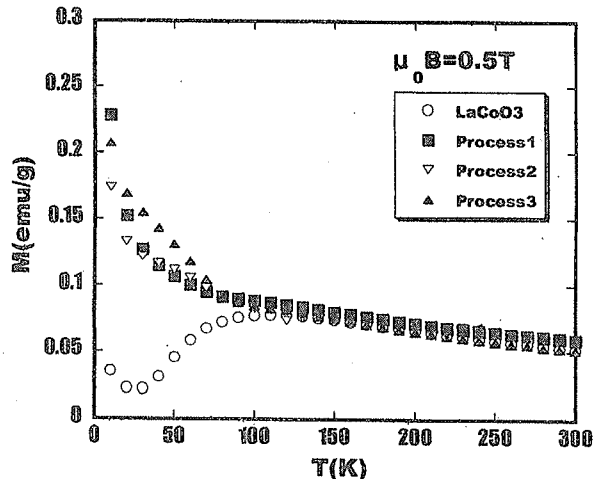


図5 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ の磁化の温度依存性