

La_{1-x}AE_xCoO₃ (AE=Ca, Sr, Ba)の熱電特性

工学研究科 材料物性工学専攻 池部研究室 鈴木雄

1. 背景

ペロブスカイト型 Co 酸化物 LaCoO₃ の La の一部を 2 価の AE(Alkali Earth)イオンで置換すると、置換量 x に応じて 4 価の Co⁴⁺イオンが生成され、ホールキャリアを導入することができる。この La_{1-x}AE_xCoO₃ は、AE(イオン半径)の違いや、置換量 x (キャリアドープ量)の違いによって様々な物性を示すことで知られる。本研究室においても AE=Ca, Sr, Ba, とりわけ Sr については、熱電変換材料としての有望性から、熱的、電気的、磁気的物性が詳細に研究されてきた。しかしこれまで AE=Ca, Ba については、 x が小さい領域の測定はされておらず、AE の違いによる全体の比較、研究は行われていなかった。

2. 目的

本研究においては、La_{1-x}AE_xCoO₃ 系の AE を変化させ、低ドープ領域($x=0.01, 0.02, 0.05$)における熱的、電気的特性を調べ、AE の違いが物性の変化にどう影響するかを調べることを目的とする。

3. 実験方法

試料は一般的な固相反応法で作製した。それぞれのモル比で秤量した出発原料をよく混合し、1000°C、24 時間、空気中で仮焼きした後、再び十分に混合し、ペレット状に成型して空気中 1300°C で焼結した。その後、酸素量を調節するため 900°C 24 時間の O₂ アニールを行った。

電気抵抗率は直流四端子法で、熱伝導率と熱起電力は定常熱流法で測定した。キャリア濃度はホール係数測定から算出した。磁化は SQUID 磁束計で測定した。熱膨張はストレインゲージ法で測定した。

4. 実験結果

実験結果の $x=0$ および $x \geq 0.10$ の結果は、本研究室で過去に研究されたデータである。

作製した試料は、酸素量によって Co の価数が変化し、同じ置換量でも x が正確に仕込み量通りになるとは限らない。また、置換量 x が小さいため、秤量時に誤差が生まれる可能性もある。従って本研究では、AE の違いを考察する場合は、置換量 x の代わりにキャリア量を変数として扱うことにする。

Fig.1 にホール係数測定から算出したキャリア濃度の結果、Fig.2 に 300K における電気抵抗率とキャリア濃度の関係を示す。ホール係数測定から、AE イオンの仕込み量は同じでもキャリア量には違いがある事がわかった。これはやはり前述のような誤差や酸素欠損量の違いに起因すると思われる。また、電気抵抗率の結果からは、キャリアの導入量が多くても、Ba 系よりも Ca 系の方が高い電気抵抗率を示すことがわかった。これは Ca イオンのイオン半径が Ba のイオン半径より小さく、バンド幅が小さいためと考えられる。

Fig.2 に La_{1-x}Ca_xCoO₃ の熱膨張と熱膨張係数の温度依存性を示す。20K から 100K 付近までの間に急激な膨張が見られ、これは Co³⁺のスピンの転移(LS(Low Spin) → IS (Intermediate Spin))によるものと考えられる。また、置換量が多くなると低温での収縮が抑えられているが、これは Co³⁺もしくは Co⁴⁺イオンのスピン状態が、低温でも LS 状態で安定なためと考えられる。Sr, Ba 系でも同様の振る舞いを示した。

Fig.3 に La_{1-x}AE_xCoO₃ の熱伝導率を示す。X=0.00 で 30K 付近に見られたピークが、1%の置換で消失して

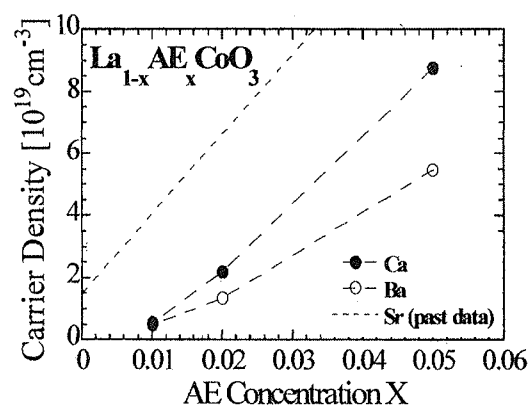


Fig.1 ホール測定の結果

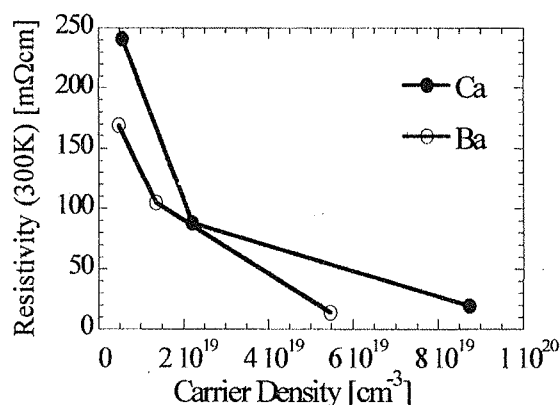


Fig.2 300K での電気抵抗率とキャリア濃度

いるのがわかる。仕込み量 x が同じ試料では、熱伝導率の挙動も同じだったことから、これは置換により生成された J-T 活性イオン Co^{4+} によるフォノン散乱が原因と考えられる。Ba の熱伝導率は特に低いが、振る舞い自体は Ca、Sr との違いは無く、ピークの消失には AE イオンの違いは関係していないと言える。

Fig.4 に 300K での熱起電力と電気抵抗率の関係を示す。電気抵抗率が大きいほど熱起電力が大きく出ているが、同程度の電気抵抗率であっても AE の違いによって熱起電力の大きさに違いがあることもわかる。電気抵抗率の測定では、キャリア濃度が同一の場合は Ca よりも Ba の方が、電気抵抗率が低いことを示した。このことから、 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ の低ドーピング領域では電気的物性は AE のイオン半径によって変化していると考えられる。

Fig.5 に、 $0 \leq x \leq 0.20$ の 300K での性能指数を、仕込みの置換量 x でプロットした。Ca 系は $x=0.15$ 、Sr 系は $x=0.10$ 、Ba 系は $x=0.05 \sim 0.10$ の間にピークがあり、AE のイオン半径が小さいほど x が大きな方にピークがシフトしているのがわかる。置換イオンのイオン半径が電気的な物性に影響し、その結果が熱電性能にも反映されていると考えられる。

5. まとめ

$\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ (AE=Ca, Sr, Ba $x=0.01, 0.02, 0.05$) を作製し、AE による物性の違いを評価した。

低ドーピング領域では置換量 x を同じに仕込んで、必ずしもキャリアの量が同じになるとは限らないことを明らかにした。これは酸素欠損や、置換量が少ないために秤量の誤差が大きくなることなどが原因として挙げられる。従って、低ドーピング領域ではキャリア量を変数とした方が、より正確な物性の比較ができると言える。

電気抵抗率を置換量 x ではなくキャリア量によって表したところ、Ba 系よりも Ca 系が大きい結果となった。これは AE イオンのイオン半径の違いによるものと考えられる。熱伝導率の測定の結果、無置換の試料に見られた低温でのピークが、置換によって減少していた。この熱伝導率のピークの減少は、A サイトのイオン半径ではなく、置換によって生成された Co^{4+} の影響と考えられる。熱起電力は AE の違いによって絶対値に違いが見られた。同一温度での性能指数は、それぞれの AE で、最大の性能指数を示す x が違った。これも AE のイオン半径の違いによるものと考えられ、低ドーピング領域では AE のイオン半径が、物性に大きく影響していることがわかった。

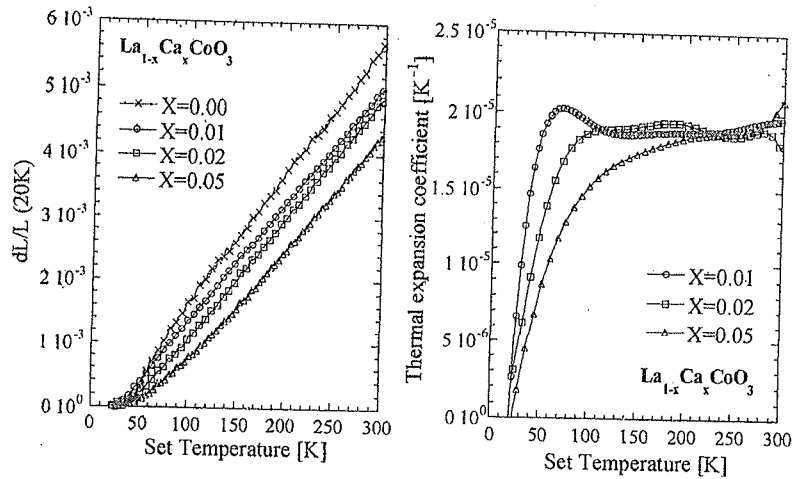


Fig.2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ の熱膨張 (左) と熱膨張係数 (右)

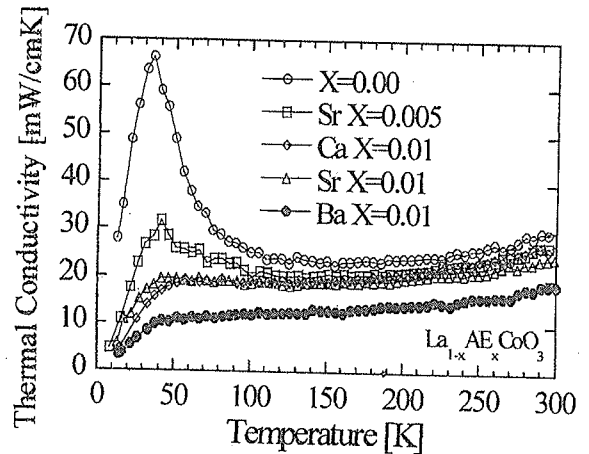


Fig.3 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ の熱伝導率の温度依存性

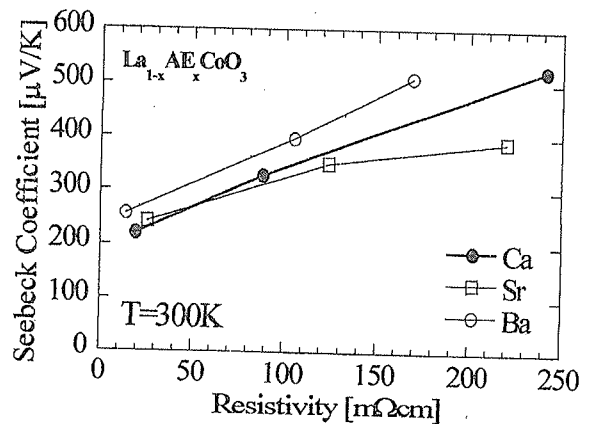


Fig.4 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ の電気抵抗率と熱起電力

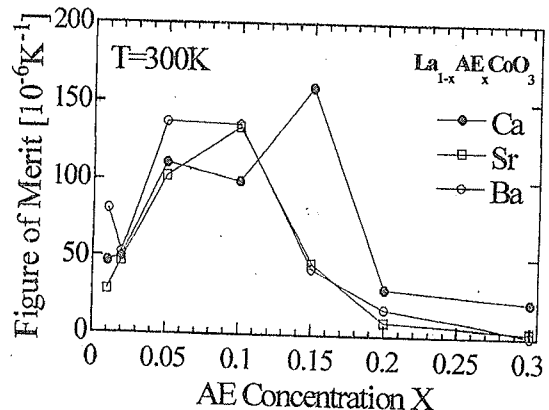


Fig.5 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ の X と性能指数(300K)