

Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系酸化物の熱電変換特性に関する研究

平成 17 年度入学 11 番 加藤元晴

1. 序論

Co イオンのスピン状態の変化は Co 系酸化物 RECoO₃(RE=希土類元素または Y)の興味深い特徴のひとつであり、多くの研究がなされている。Co³⁺イオンは温度上昇とともに、低スピン(LS)状態から中間スピン(IS)または高スピン(HS)状態に変化する。このスピン転移が起こるのは各々のスピン状態の電子エネルギー差 δE が小さいからであり、つまりこの δE を制御することにより状態を制御することができる。Co 酸化物の中でも Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系は温度低下とともに Co³⁺が IS 状態から LS 状態へとスピン転移し、これに関連して金属絶縁体(MI)転移が立方ペロブスカイト型 Co 酸化物系で唯一起こることが知られている。この MI 転移が起こるためには Pr と Ca が必要であると報告されているが、なぜ Pr と Ca なのか、MI 転移が何の因子で起こっているのかは現在のところ不明である。そこで本研究では、これまで研究室で MI 転移が報告されている (Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の MI 転移が起こる臨界置換量 y の作製と評価を行う。さらに Pr_{1-x}Ca_xCoO₃(0 ≤ x ≤ 0.5) の作製と各物性測定を行い、熱電性能を評価し、他の RE_{1-x}AE_xCoO₃系などの Co 系酸化物と熱電性能を比較する。

2. 試料作製方法

本実験で用いる試料 (Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ と Pr_{1-x}Ca_xCoO₃ は固相反応法により作製した。目的の組成になるように原料粉を秤量し、自動乳鉢で 30 分間混合し、空气中 1000℃ 24 時間仮焼きした。仮焼き粉を砕き、自動乳鉢で 30 分混合したものを 20mm φ のダイスに入れ、一軸プレス機でペレット状に加工・成型した後、酸素中 1200℃ 48 時間本焼きし、試料を作製した。

3. 実験方法

構造解析では、粉末 X 線回折法を用い試料が単相であるかどうか調べた。電気抵抗率の測定は 10K から 300K まで直流 4 端子法を用いて測定した。熱伝導率と熱起電力は定常熱流法で同時に、熱拡散率は任意加熱法で測定した。熱収縮はストレインゲージ法で測定した。SQUID 磁束測定装置を用いて印加磁場 0.1T で磁化を測定した。

4. 結果と考察

(1) (Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の磁場中測定について

図 1 に (Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の MI 転移が現れる臨界置換量 y=0.11 の磁場中における電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。磁場 0T において MI 転移が現れた y=0.11 の試料に高磁場側から H=5, 3, 1T の順に磁場を印加していく。すると高磁場である H=5, 3T では現れなかった MI 転移が H=1T では現れた。これは磁場 H ≥ 3T によって MI 転移が抑制されたことを示す。MI 転移が現れた H=0 ではヒステリシスが存在し、cooling より heating の方が転移温度が高い。また転移温度より高温側では ρ の絶対値が一致せず、cooling より heating の方が大きい。これは MI 転移温度近傍で急激な収縮により試料内にクラックが発生したため heating で抵抗が大きくなっていると考えられる。

図 2 に (Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の置換量 y=0.11 の磁場中の 300K を基準とした熱収縮 $dL/L(300K)$ の温度依存性を示す。MI 転移を示さない H=3, 5T では温度低下に伴い緩やかに収縮

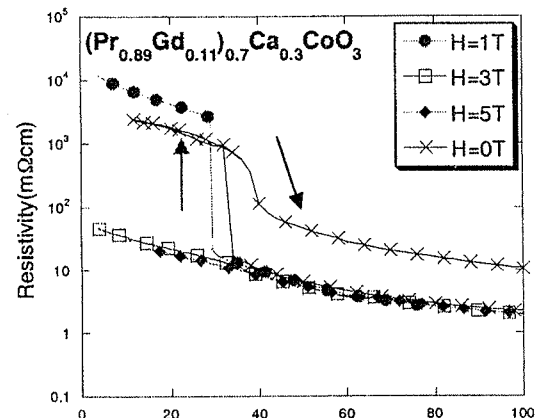


図 1 (Pr_{0.89}Gd_{0.11})_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の磁場中電気抵抗

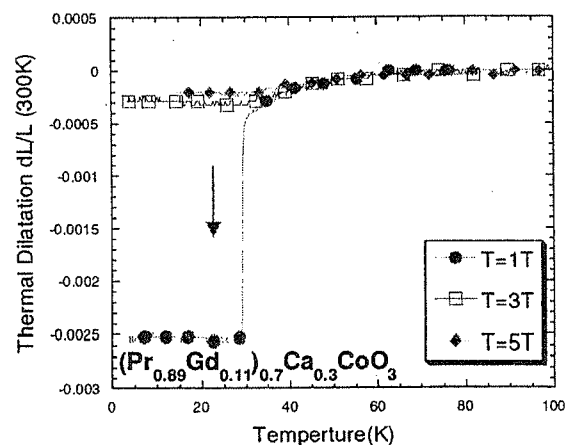


図 2 (Pr_{0.89}Gd_{0.11})_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の磁場中熱収縮

したが、MI 転移を示す $H=1T$ では温度低下に伴い転移温度近傍で急激に収縮した。

(2) $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の熱電性能について

図 3 に $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の ρ の温度依存性を示す。全ての組成で温度低下に伴い緩やかに ρ が大きくなっている。Ca 濃度が増える、つまりホールドープによってキャリア数が増え ρ が減少するという点にあてはまり、 $x=0.1$ から $x=0.5$ に従い、 ρ が低下している。しかし、坪内らの研究結果によると $x=0.5$ で MI 転移が見られると報告されている。坪内らとの試料作製の違いは ①仮焼きが空気中ではなく酸素中であること、②原料粉が Co_3O_4 ではなく $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ であることの 2 点であったので、①の条件で試料を作製した結果においても図 3 と同様に MI 転移は見られなかった。

図 4 に $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x=0.1 \sim 0.5$) の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。置換量 x が大きくなるにつれて熱伝導率も大きくなっているが $x=0.5$ だけが $x=0.3$ と 0.4 より低い値として出ている。これは $x=0.5$ に比べて、 $x=0.3, 0.4$ の試料がフォノンによる寄与が大きいからである。

図 5 に $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x=0.1 \sim 0.5$) の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す。性能指数 Z は熱起電力 S 、電気抵抗率 ρ と熱伝導率 κ から $Z=S^2/\rho\kappa$ で表される。 ZT はこの Z に温度 T を掛けたものである。実用化できる熱電変換材料としては $ZT \geq 1$ が必要とされているが、測定した試料でもっとも ZT が高い $x=0.2$ できさえ必要な ZT から約 2 桁低い値であった。これまで研究室で測定された他の Co 系酸化物と比較すると、その系でもっとも高い ZT を示す $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ と $La_{0.85}Ca_{0.15}CoO_3$ は $Pr_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ よりも高い値を示すが $ZT \geq 1$ には及ばず、約 2 桁低い値であった。

5. まとめ

(1) $(Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の磁場中測定について

$(Pr_{0.89}Gd_{0.11})_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の磁場中電気抵抗率測定では高磁場側から $H=5, 3, 1T$ と印加していくと高磁場側である $H=5, 3T$ では MI 転移は現れなかったが、 $1T$ で MI 転移が現れた。これは磁場によって MI 転移が抑制されたことを示す。これは磁場により IS 状態が安定化されたことを示す。同様に、熱収縮においても MI 転移が現れた $H=1T$ において移温度付近で大きな収縮も見られた。

(2) $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の熱電性能について

$Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x=0.1 \sim 0.5$) では温度低下に伴い x の増加とともに ρ が減少した。坪内らの報告によると $x=0.5$ では MI 転移が見られるが、試料作製条件の違いにより自分で作製した試料では MI 転移が見られなかった。熱伝導率は $x=0.3$ と 0.4 は $x=0.5$ に比べフォノンによる寄与が大きい。熱電材料として実用化できる $ZT \geq 1$ から、測定してもっとも高い値を示した $x=0.2$ できさえ約 2 桁低い値であった。これまで研究室で測定された他の Co 系酸化物と比較すると $x=0.2$ よりも大きな ZT を示してはいるが $ZT \geq 1$ には及ばず約 2 桁低い値であった。

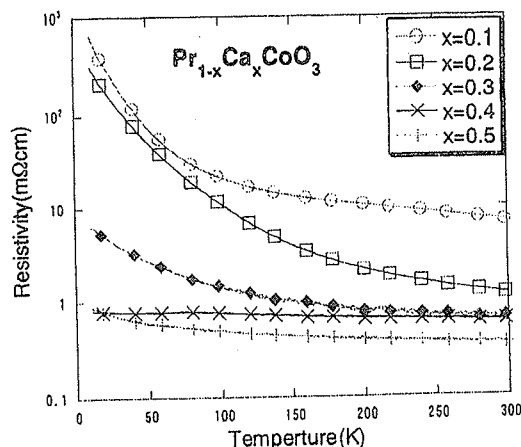


図 3 $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系の電気抵抗率

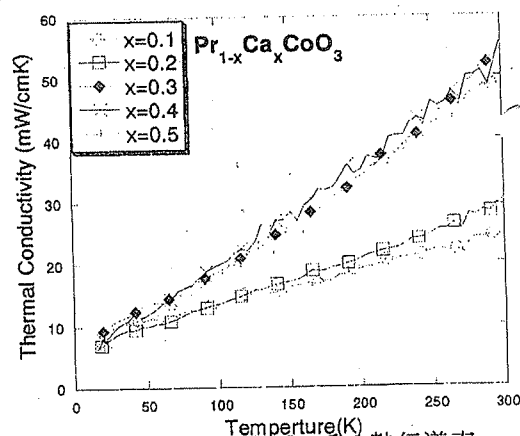


図 4 $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系の熱伝導率

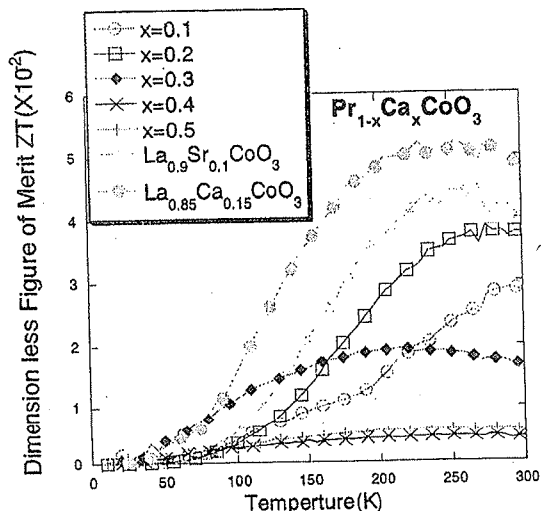


図 5 $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系の無次元性能指数