

熱電変換材料 $RE_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.5, 0.75$) の作製と物性評価

平成 19 年度入学 21207053 藤代研究室 吉田直樹

1. 序論

Co イオンのスピン状態の変化はペロブスカイト型 Co 系酸化物 $RECoO_3$ ($RE=$ 希土類元素又は Y) の興味深い特徴の一つであり、多くの研究がなされている。一般に Co^{3+} 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) 状態または高スピン (HS) 状態に変化し、それに伴い電気的、磁氣的、結晶学的性質も変化する。 $LaCoO_3$ においては、50 K と 110 K で磁気転移を示し、500 K で絶縁体-金属転移を示すが、これらの転移は Co^{3+} のスピン転移と大きく関係している。その中でも $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ における熱伝導率の振る舞いは、置換量 x の増加とともにピークの最大値が減少する。これは Sr^{2+} の置換で Co^{4+} が生成し、それが Co^{3+} のスピン状態転移を引き起こすことでフォノンが散乱され熱伝導率が減少するというものである。また、熱電性能については $x=0.125$ の時にこの系で一番高い値を示し、熱電変換材料としての可能性が見出された。さらに最近では、 $RECoO_3$ の A サイトイオン半径が小さいほど Co^{3+} の LS 状態が安定であり、イオン半径の小さい RE を含む $RE_{1-x}Sr_xCoO_3$ の低ドーブ試料において、室温付近で強磁性転移が見られるという報告も出てきた。しかしながら、RE イオンのイオン半径依存や Sr ドープ量が多いサンプルについては明らかになっている点が少ない。

そこで本研究では、 $RE_{1-x}Sr_xCoO_3$ において、 $x=0.5, 0.75$ の Sr 高ドーブ試料の作製を試み、種々の物性評価をすることから系統的な知見を得ることを目的とした。

2. 試料作製方法

$RE_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.5, 0.75$) のサンプル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 RE_2O_3 (Pr のみ Pr_6O_{11})、 $SrCO_3$ 、 Co_3O_4 を秤量し、自動乳鉢で 30 分間混合し、空气中 24 時間、1000 °C で仮焼きした。仮焼き粉を砕き、自動乳鉢で 30 分間混合したものをダイスに入れ、一軸プレス機でペレット状に加工・成型得られた粉末をペレット状にし、空气中 24 時間、1200 °C で本焼きした。

3. 実験方法

構造解析には粉末 X 線回折法を用いた。低温物性測定については全て 10~300 K の間で、電気抵抗率の測定には直流四端子法、熱起電力と熱伝導率の測定には定常熱流法、熱拡散率の測定には任意加熱法をそれぞれ用いた。ただし、熱伝導率と熱起電力、熱拡散率の測定は同一セッティングで行った。高温物性測定については熱電特性測定装置(特型)を用いて 0~1000 °C の間で電気抵抗率と熱起電力を同時に測定した。電気抵抗率のみ、ペルチェプレートを用いて 258~390 K の間で測定を行った。

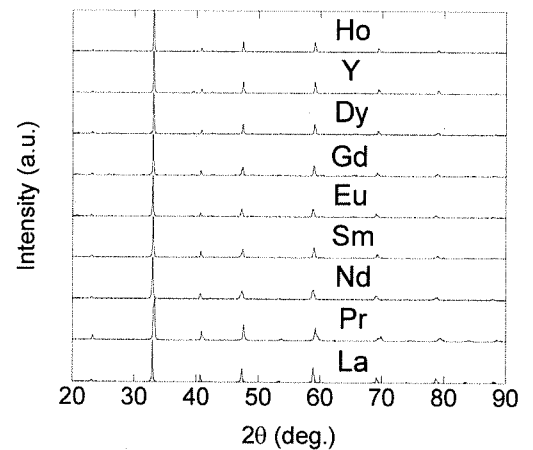


図 1 $RE_{0.25}Sr_{0.75}CoO_3$ の XRD パターン

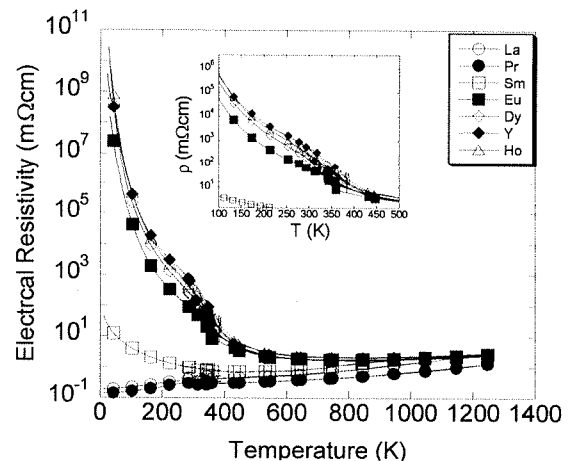


図 2 $RE_{0.25}Sr_{0.75}CoO_3$ の電気抵抗率の温度依存性
挿入図は、300K 付近の拡大図

これらの測定結果から出力因子、性能指数、無次元性能指数を算出し、熱電特性評価を行った。

4. 結果

ここでは $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の各サンプルについての結果を示していく。図 1 に $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の粉末 X 線回折の結果を示す。作製した $x=0.75$ の全てのサンプルが正方晶の単相であることが確認できた。RE=Eu, Gd, Dy, Y, Ho については、RE イオン半径の低下に伴いメインピーク(204)面の高角度側へのシフトが見られた。

図 2 に $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性、挿入図に 300 K 付近の拡大図を示す。RE=La, Pr で金属的振る舞い、RE=Sm で半導体的な振る舞い、RE=Eu, Dy, Y, Ho で絶縁体的振る舞いを示す。イオン半径の小さい RE について 330 K 付近において転移が観測された。これは強磁性転移に関するものであると考えられる。

図 3 に $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の熱伝導率の温度依存性を示す。RE=La, Pr, Sm において直線的ではないが単調な減少が見られ、RE=Eu, Dy, Y, Ho においては 50 K 付近から若干の持ちあがりが見られた。

図 4 に $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の熱起電力の温度依存性を示す。RE=La でのみ低温で負の値をとり、RE イオン半径の低下に伴い熱起電力の絶対値が増加していく傾向が見られた。

図 5 に $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の出力因子 $P=S^2/\rho$ の温度依存性を示す。どの試料についても、実用可能な値である $P \geq 10^{-3}$ よりも 1 桁以上低い値を示した。RE イオンの中でも、比較的イオン半径の小さい RE を含むサンプルは室温より少し高い温度でピークを示した。

5. 結論

$\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ において、 $x=0.5, 0.75$ の Sr 高ドープ試料の作製を試み、種々の物性評価をした。作製した 18 個の試料のうち、 $\text{RE}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (RE=Dy, Y, Ho) 以外のサンプルについては単相試料が作製できた。電気抵抗率において、 $x=0.5$ では見られなかった転移が $x=0.75$ の一部のサンプルで観測された。熱伝導率において、ほとんどのサンプルで単調減少を示し、50 K 付近から若干の持ち上がりを見せるものもあったが、 $x=0.5, 0.75$ とともに RE 依存は見られなかった。熱起電力において、 $x=0.5$ ではイオン半径の小さいものについては電気抵抗率と関連して大きな値を示した。 $x=0.75$ ではイオン半径の低下に伴って熱起電力が増加した。出力因子は、 $x=0.5, 0.75$ とともに実用可能な値 $P \geq 10^{-3}$ から 1 桁以上小さい値を示したが、 $x=0.5$ において RE=Sm のサンプルが室温付近で最大値を示した。

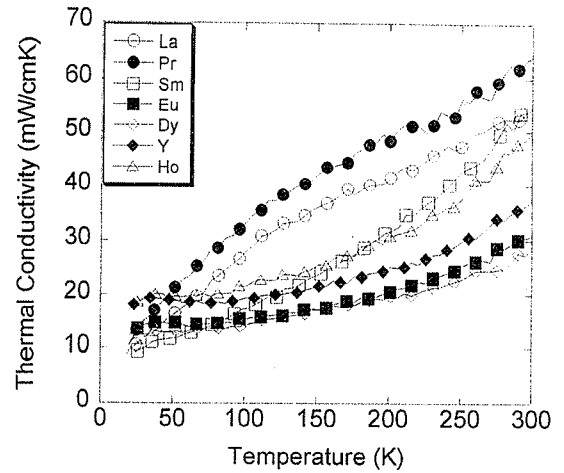


図 3 $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の熱伝導率の温度依存性

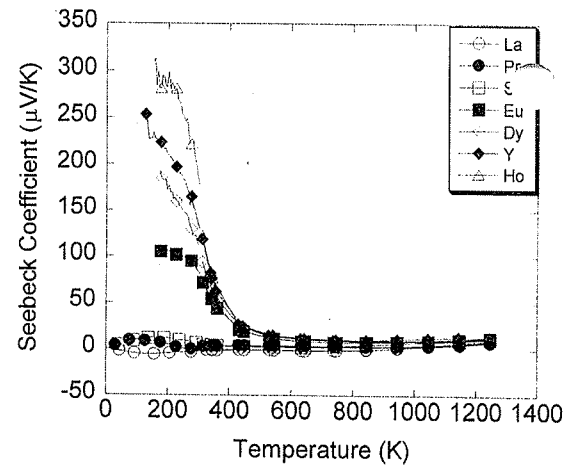


図 4 $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の熱起電力の温度依存性

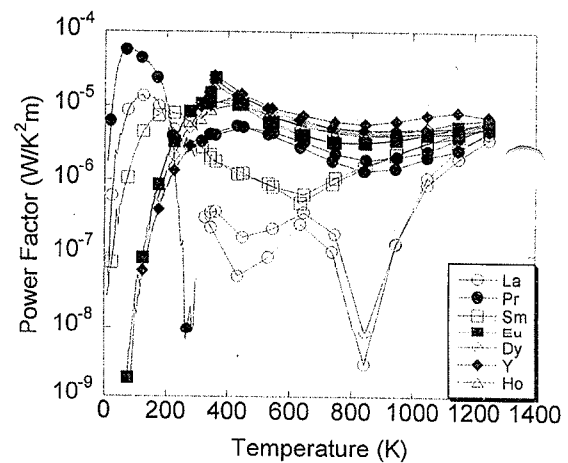


図 5 $\text{RE}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ の熱電性能