

$A_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ 系酸化物 ($n=1, 2, \infty$) の次元性と熱電変換特性

平成 21 年度入学 藤代研究室 8 番 加藤元晴

1. 序論

Ruddelsdon-Popper 型 $A_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ 系酸化物は n が増加することで伝導層 $ACoO_3$ が増加し、絶縁層 AO が減少するため、それらの比率を自由に制御し熱的・電気的特性を変化させることができるペロブスカイト型酸化物である。このことから図 1 のような物性値の n 依存性が考えられる。絶縁層の多い $n=1$ ではキャリアの状態密度が大きいため熱起電力 S は大きい、キャリアの移動が制限されるため電気伝導率 σ 、熱伝導率 κ は低い。逆に絶縁層のない $n=\infty$ では σ 、 κ は高いが S が小さい。このため 1 から ∞ の間に熱電特性 (出力因子 $S^2\sigma$: 無次元性能指数 ZT) が最大となる n_{opt} が存在すると予想される。特に $A=RE$ (Rare earth) の酸化物において多く研究がなされている。LaCoO₃ (La113 系、 $n=\infty$) の熱伝導率 $\kappa(T)$ は 30 K 付近で鋭いピークを示した後、温度上昇と共に $1/T$ 則に従わず、急激に低下する。これは Co^{3+} のスピン状態が非 Jahn-Teller (J-T) 活性型の低スピン (LS) 状態から J-T 活性型の中間スピン (IS) 状態に転移し、フォノン散乱が強められたためであると考えられている。

La_{1-x}Sr_xCoO₃ においては、微量の Sr 置換が低温において Co^{3+} のスピン状態転移 (LS \rightarrow IS) を引き起こし、低温の $\kappa(T)$ が大きく抑制される。熱電特性は $ZT=0.035$ ($x=0.125$, 230K) と Co 酸化物では比較的高い値を示す。以上の背景のもとで、本研究ではその RE の中でほぼ単相試料が得られた $RE_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ 系酸化物 (RE=Eu, Gd: $n=1, 2, \infty$) の次元性による熱電特性への影響を評価する。以後は $n=1$ は RE214, $n=2$ は RE327, $n=\infty$ は RE113 と記述する。

2. 試料作製

本実験で用いる試料 $RE_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ (RE=Eu, Gd: $n=1, 2, \infty$) 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°C 24 時間で仮焼きした。仮焼き粉を砕き、自動乳鉢で 30 分混合したものを 20 mmφ 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、本焼きした。

3. 実験方法

構造評価は粉末 X 線回折法を用いた。電気抵抗率 ρ の測定は 10-1300 K まで直流 4 端子法を用いて測定した。熱伝導率 κ は 10-300 K まで、熱起電力 S は 10-1300 K まで定常熱流法で測定した。熱電性能評価は出力因子 $P=S^2/\rho$ と無次元性能指数 $ZT=S^2/\kappa\rho$ を用いて評価した。3 価の Co に揃えて、 $n=1, 2, \infty$ を評価すると $n=\infty$ では全くキャリアがドーピングされていないため、層状による影響よりもキャリアによる影響が強く反映されてしまう。そのため Co^{2+} が 10% ドープされた RE214 と RE327、 Co^{4+} が 10% ドープされた RE214 と RE113 をそれぞれ層状比較する。ここでは $Gd_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2, \infty$) の結果を示す。

4. 結果

図 2 a) に 10% Co^{2+} が導入されている $Gd_{1.1}Sr_{0.9}CoO_4$ ($n=1$) と

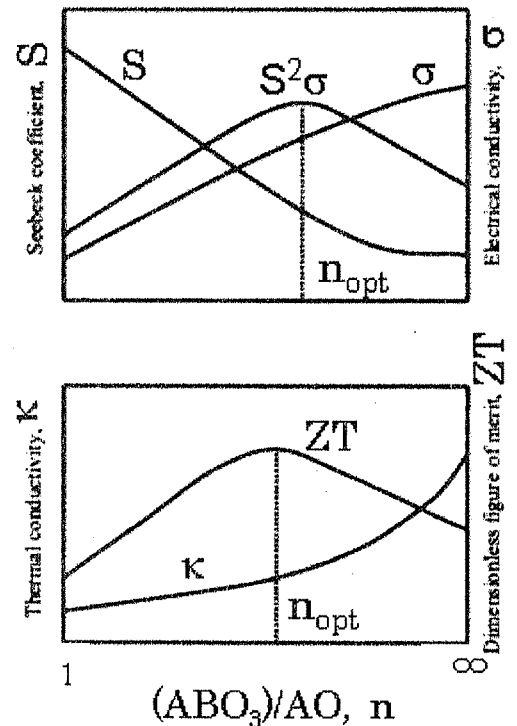


図 1 絶縁層と伝導層の比率と熱電特性の概念図

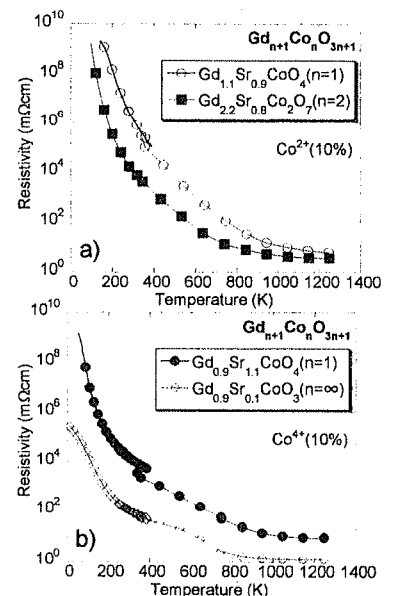


図 2 $RE_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ の電気抵抗率

$Gd_{2.2}Sr_{0.8}Co_2O_7$ ($n=2$)、図 2 b) に 10% Co^{4+} が導入されている $Gd_{0.9}Sr_{1.1}CoO_4$ ($n=1$) と $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ ($n=\infty$) の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。全ての試料は低温で絶縁体的な振る舞いを示すが、b) の $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ ($n=\infty$) は 700 K 付近では金属・絶縁体転移が見られ、高温では温度依存がなく一定の値を示す。 ρ の振る舞いは伝導層の数 (n) が増加するに従い絶対値が減少した。

図 3 a) にそれぞれの試料の熱起電力 S の温度依存性を示す。 S は a) の $Gd_{2.2}Sr_{0.8}Co_2O_7$ ($n=2$) は温度上昇に伴い、正から負への符号の転換が見られる。 S の振る舞いは伝導層の数 (n) が増加するに従い絶対値が減少した。

図 4 a) にそれぞれの試料の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。図 4 b) の $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ ($n=\infty$) は低温にフォノンピークを示し、温度上昇に伴い緩やかに低下する。他の試料の κ は低温のピークを示さず、温度低下に伴い緩やかに減少する。この低温ピークの抑制はキャリアがドーピングされているために、そのキャリアによるフォノン散乱や RE サイトの格子歪みによるフォノン散乱が原因であると考えられる。 κ の振る舞いは伝導層の数 (n) が増加するに従い絶対値が増加した。

図 5 a) にそれぞれの試料の出力因子 P の温度依存性を示す。b) の $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ ($n=\infty$) 以外の P は温度上昇と共に、増加して高温で最大値をとるが、b) の $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ ($n=\infty$) は低温でも比較的高い P を示す。これは低温において絶縁層がない RE113 の低い ρ が強く影響している。 $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ ($n=\infty$) は 760 K 付近で最大の P ($=1.10 \times 10^{-4} \text{ W/m}^2\text{K}$) を示すが、実用可能な値 ($1.0 \times 10^{-3} \text{ W/m}^2\text{K}$) からは 1 桁低い。

5. まとめと考察

ほぼ単相試料が得られた $RE_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ 系酸化物 (RE=Eu, Gd; $n=1, 2, \infty$) の次元性による熱電特性への影響を評価するという目的で実験を行った。 $n=1$ (RE214) においては S を増大させることができたが、 ρ が高いために大きな P を得られなかった。 $n=2$ (RE327) においては、RE214 に比べて ρ を減少させることができたが、 S も同様に小さくなったために RE214 と同程度の P の値となった。 $n=\infty$ (RE113) は他の系に比べ ρ が極端に低いために、 $n=1, 2, \infty$ の中で最大の P が得られた。

層状化により、 κ を減少、 S を増加させることができたが、 ρ が絶縁層によるキャリア移動抑制の効果により著しく増加した。そのために層状効果による熱電特性への良好な影響は見られなかった。これらの結果から S の低下、 ρ の増加を抑制するためにさらに n

(伝導層の数) を増加させることで熱電特性を向上できる可能性があると考えられる。

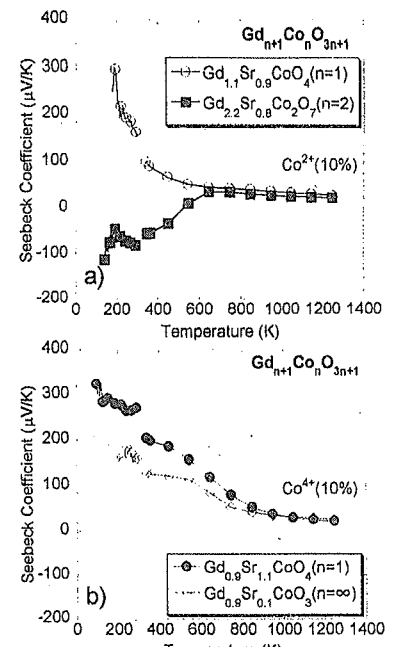


図 3 $RE_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ の熱起電力

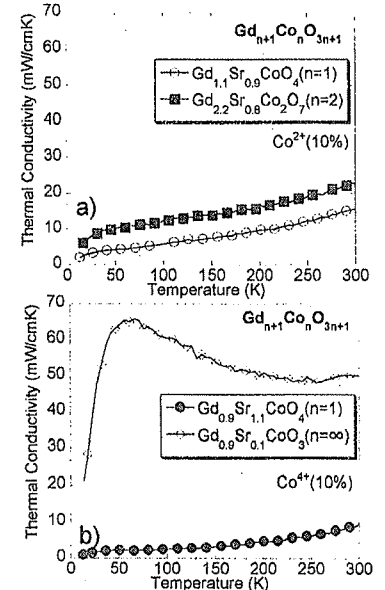


図 4 $RE_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ の熱伝導率

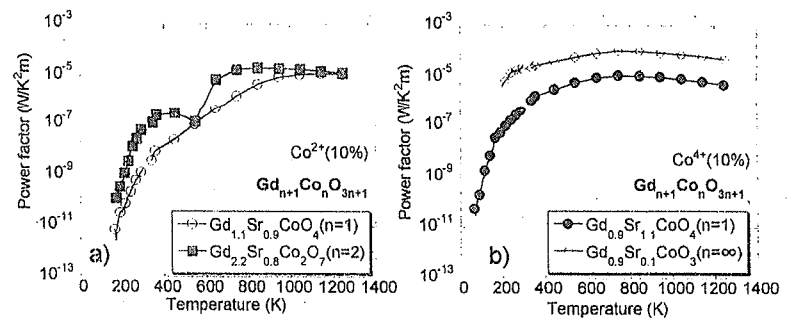


図 5 $RE_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ の出力因子