

# n 型 RECoO<sub>3</sub>系熱電材料の探索に関する研究

平成 21 年度入学 20209005 藤代研究室 阿部凜太郎

## I. Introduction

熱電変換技術は、現在注目されているエネルギー変換技術の一つである。廃熱として捨てられている熱エネルギーを電気エネルギーに変換する技術であり、エネルギー不足問題への対策法の一つとして検討されている。実用化するには、p 型、n 型の熱電素子を π 型につなぎ、熱電モジュールとして使用する。そのため、p 型、n 型、双方の性能の向上が必要とされる。Co 系の酸化物熱電材料は、p 型の熱電材料として高い熱電性能を示すことが分かっている。その中でも、RECoO<sub>3</sub> を母材として元素を置換した Co 系熱電材料は、ドーピングする元素とドーピング量により、キャリア数をコントロールすることができるという特性を持つ。その特性を活かし、4 価のイオン(Te, Ge, Ce)をドーピングすることで、高性能な n 型熱電材料の作製を試み、その特性について検討する。本研究室では、以前 La<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>CoO<sub>3</sub> の作製を試みたが、単相の試料を得ることが出来なかった。本研究ではドーピングするサイト、ドーピング量、ドーピングする元素を変化させて試料作製を試みる。

## II. Experimental Procedures

RE(Co<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>(RE = La, Pr, Nd; M = Te, Ge, Ce)は固相反応法を用いて作製した。原料粉として、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>を用いた。それらを混合し、1000°Cで 24 時間仮焼きした。その後仮焼き粉を再び混合し、10 MPa の圧力でペレット状にし、表 1 に示す温度で 8 時間本焼きした。構造評価には、粉末 X 線回折(XRD)法を用いた。物性評価には、定常熱流法で熱伝導率 κ とゼーベック係数 S の測定、直流四端子法で電気抵抗率 ρ の評価を用いた。

表 1. RE(Co<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> の本焼き温度

	RE = La	RE = Pr	RE = Nd
nonドーブ	1300°C	1425°C	1325°C
M = Te	1300°C	1425°C	1325°C
M = Ge	1350°C	1425°C	1325°C
M = Ce	1350°C	1425°C	1325°C

## III. Results and Discussion

図 1 に RE(Co<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> の S の温度依存性を示す。一般的に、S の値が正の値ならば p 型、負の値ならば n 型である。non ドープ試料は、RE の違いによらず 400 K 以下で負の値を示した。また、Te ドープ試料は、RE の違いによらず正の値を示した。これは、ドーピングによるプラスのキャリアの増加が原因と考えられる。Ge ドープ試料は、RE = La, Nd においては non ドープ試料との大きな違いは確認できなかったが、RE = Pr においては、正の値を示した。これは、ドーピングによるプラスのキャリアの増加が原因であると考えられる。Ce ドープ試料は、S の値が non ドープ試料と振る舞いが近似していることと、XRD の結果に CeO<sub>2</sub> の不純物ピークが見られることより、キャリアがほとんどドーピングされていないと考えた。以降、キャリアがドーピングされていると考えられる Te, Ge ドープ試料の物性について検討する。

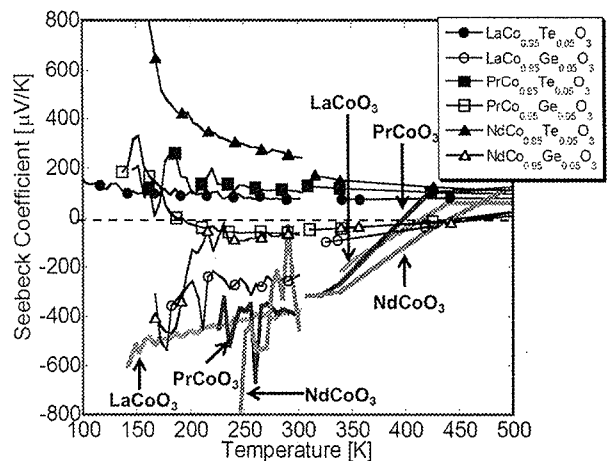


図 1. ゼーベック係数 S の温度依存性

図2に $\rho$ の温度依存性を示す。全ての試料は半導体的な振る舞いを示した。non ドープ試料では、REのイオン半径の減少に伴い、 $\rho$ の値がLa置換 < Pr置換 < Nd置換 と増大した。これは、イオン半径の減少による結晶構造の歪みが原因であると考えられる。また、Mをドープすることで $\rho$ が低下した。これは、Mをドープしたことによるプラスのキャリアの増加が原因であると考えられる。

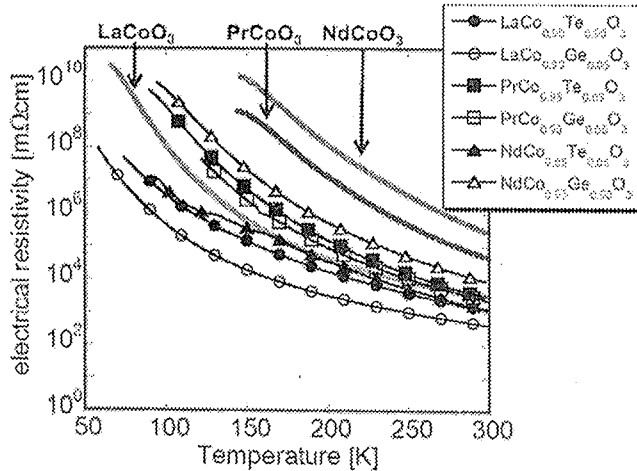


図2. 電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性

図3に $\kappa$ の温度依存性を示す。non ドープ試料での $\kappa$ はLa置換 < Pr置換 < Nd置換 の順に大きい。全ての試料は、極低温でピークを示した。このピークはフォノン-フォノン散乱に起因すると考えられる。また、Mをドープすることで $\kappa$ が抑えられた。特に、Teドープは $\kappa$ を大きく減少させ、極低温でのピークも抑えた。Mをドープしたことによる $\kappa$ の減少は、点欠陥がフォノンを散乱したことが原因であると考えられる。

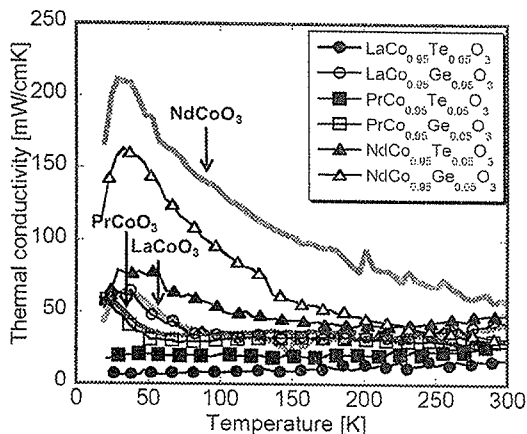


図3. 熱伝導率 $\kappa$ の温度依存性

図4に無次元性能指数  $ZT (= S^2T/\kappa\rho)$  の温度依存性を示す。ZTは熱電材料のエネルギー変換効率を評価する指数である。ZTが1程度で熱電変換効率が10%を超えるため、 $ZT \geq 1$ が実用水準と呼ばれる。RE = Laの試料が、今回の作製試料の中で高い値を示した。その中でも、Geをドープした試料が高い値を示し、300 Kで約 $9.0 \times 10^{-4}$ であった。しかし、実用水準である $ZT \geq 1$ には及ばず、熱電材料としての実用化は難しいと考えられる。

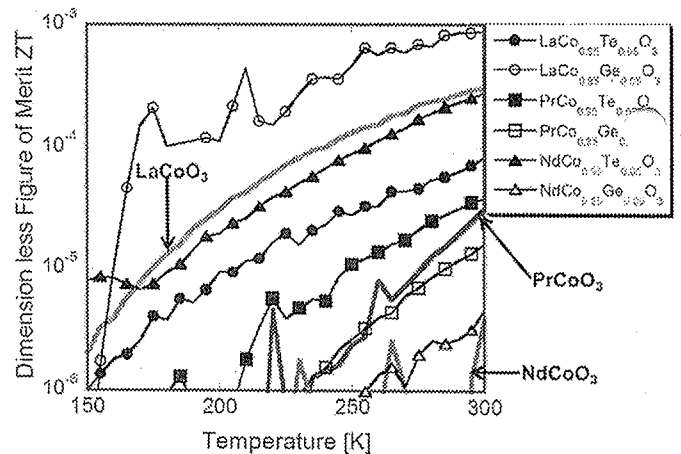


図4. 無次元性能指数ZTの温度依存性

#### IV. Conclusions

本研究では、 $RECoO_3$  (RE = La, Pr, Nd) に M (Te, Ge, Ce) をドープした、 $RE(Co_{0.95}M_{0.05})O_3$  の熱電性能について評価した。Sの温度依存性からは、キャリアとして電子がドープされているかの判断をすることは出来なかった。 $\rho$ の温度依存性からは、non ドープ試料では、REのイオン半径の減少に伴い $\rho$ が増大することが分かった。また、Mのドープによって $\rho$ が減少を示すことより、キャリアが増加していると考えられる。 $\kappa$ は、Mのドープで減少を示した。ZTの算出からは、RE = Laの試料の熱電性能が高く、Geのドープが効果的であることが分かった。