

Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ の作製と熱電変換特性評価

平成 25 年度入学 藤代・内藤研究室 20213015 叶 千学

1. Introduction

熱電変換材料は熱エネルギーと電気エネルギーを相互交換できる材料であり、未利用廃熱の回収への応用が期待されている。熱電変換材料の変換効率は無次元性能指数 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ (S :ゼーベック係数, ρ :電気抵抗率, T :絶対温度, κ :熱伝導率) で評価される。実用化されている重金属系の Bi₂Te₃ 系では室温で高い $ZT = 0.85$ を示すが^[1]、高温の大気中において容易に酸化や分解する問題がある。そのため、高温で熱化学的に安定な酸化物材料が注目されている。そのような中、p 型に Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co₄O₉, n 型に CaMn_{0.98}Mo_{0.02}O₃ の酸化物熱電変換材料を用いた熱電変換モジュールが最大エネルギー変換効率 2% の性能が示すことが Urata らによって報告されている^[2]。しかし、p 型・n 型それぞれの熱膨張率の差からモジュールが破断するといった問題のため熱膨張率差の小さい pn 素子からなるモジュールの開発や ZT 値の向上のための ZT 値の高い物質の探索や研究がなされている。ペロブスカイト構造を持つ PrFeO₃ は磁性体や誘電体として研究が行われていたため熱電変換材料として注目されていなかったが、Sr をドープした Pr_{1-x}Sr_xFeO₃において $x = 0.3$ において $ZT = 0.75$ (@850 K) と高い ZT 値を示すことが報告された^[3]。そこで本研究は p 型熱電材料の有力候補である Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ を作製し熱電変換特性の評価を行った。

2. Experimental

固相反応法により Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 試料を作製した。原料は Pr₆O₁₁, Fe₂O₃, SrCO₃ 粉末を用いて化学量論比で秤量、混合を行った。混合粉を空气中で仮焼き(1000°C, 12h)をした。その後、得られた前駆体粉末を混合・粉碎した後酸素中(1200°C)で 48h 焼結しバルク体を得た。構造評価は X 線回折(XRD) 法、Rietveld 解析、X 線光電子分光(XPS)法を行った。物性評価として電気抵抗率 ρ は直流四端子法、ゼーベック係数 S は定常直流法、熱伝導率 κ は低温域(10 K~300 K)では定常熱流法を用い、高温域(300 K~1000 K)ではレーザフラッシュ法により熱拡散率 D 、比熱 C_p を測定し $\kappa = DC_p d$ (d :密度) を用いて算出した。

3. Results and Discussion

3.1 構造評価

図 1 に Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ の XRD のパターンを示す。これよりすべての試料において Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ の単相が形成されていることが分かった。Pr³⁺(1.126 Å) サイトにイオン半径の大きな Sr²⁺(1.26 Å) をドープしたが、メインピーク(112)面において高角側にピークシフトを確認した。Pr_{1-x}Sr_xFeO₃(斜方晶、空間群:Pnma) の Rietveld 解析の結果を表 1 に示す。この結果から x の増加によって格子定数が減少していることがわかった。これはイオンが疑似的な安定をともつために Fe³⁺(0.645 Å) の一部がイオン半径の小さな Fe⁴⁺(0.585 Å) に変化したためだと考えられる。XPS の結果より Fe³⁺ と Fe⁴⁺ のピークを確認した。

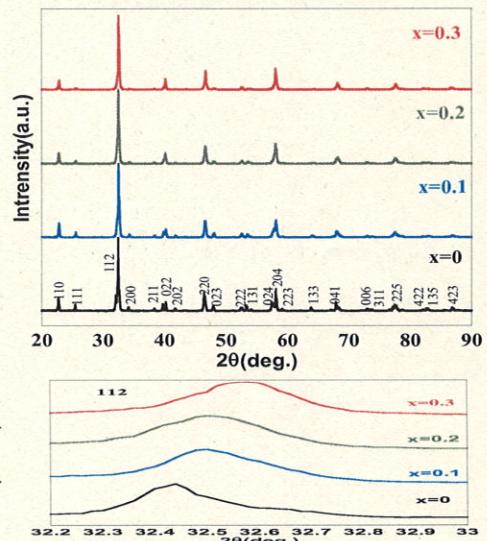


図 1. Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ の XRD パターン

表 1. Rietveld 解析による Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ 格子定数

x	a 軸(Å)	b 軸(Å)	c 軸(Å)	体積(Å ³)
0	5.4872	7.7921	5.5819	238.6
0.1	5.5594	7.7825	5.4911	237.6
0.2	5.5003	7.7778	5.5414	237.0
0.3	5.4953	7.7715	5.5122	235.4

3.2 物性評価

図2に $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の ρ の温度依存性を示す。すべての試料において半導体的振る舞いを示した。また、Xの増加量に伴って ρ は減少した。これは、キャリア濃度の増加によるものと考えられる。しかし、文献値と比較するとすべての試料において、一桁から二桁高い ρ の値を示した。

図3に $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ のSの温度依存性を示す。ドープ量の増加に伴ってSは減少した。

$$S = \left(\frac{k}{e}\right) \left\{ \log\left(\frac{Nc}{n}\right) + C \right\} \quad (1)$$

k:ボルツマン定数, e:電荷素量, Nc:状態密度, n:キャリア濃度, C:定数

これは(1)式より、キャリア濃度の増加によるものと考えられる。また、すべての試料において温度上昇に伴ってSは減少した。しかし、650 K以上の高温側において増加傾向を示した。文献値とSが同程度であることからキャリア濃度は同程度と考えられる。

図4に $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の κ の温度依存性を示す。 κ は一般的に格子熱伝導率 κ_l と電子熱伝導率 κ_e の和 $\kappa = \kappa_l + \kappa_e$ で表される。 κ_e はWiedemann-Franz則より $\kappa_e = L\sigma T$ (L :ローレンツ数, σ :電気伝導率, T :絶対温度)で求められる。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ においては99% κ_l が支配的であることが分かった。 κ はノンドープ試料と比較してSrをドープした試料で低減が見られた。これは、ドープしたSrによってフォノン散乱が大きくなつたためと考えられる。無次元性能指数ZTは、X=0.1の試料において最大値0.028(@966 K)を示した。しかし、文献値(ZT=0.75@850 K)と比較すると大きく低い値となった。これは電気抵抗率が文献値に比べて1~2桁程度高い値を示したことが起因していると考えられる。

4. Conclusion

本研究は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (X=0, 0.1, 0.2, 0.3)を固相反応法により作製し熱電変換特性の評価を行うことを目的として行った。今回作製した試料において、文献値のような高い熱電性能を示さなかった。しかし電気抵抗率の減少により性能向上が考えられる。そのため、作製方法や作製条件の最適化が必要だと考える。

参考文献

- [1] H.J.Goldsmid proc, phys, soc. London 71, 633 (1958)
- [2] S.Urata et al., Int.J.Appl.Ceram.Technol. 4, 535 (2007).
- [3] H.nakatugawa et al., 第77回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 15a-A35-3 (2016)

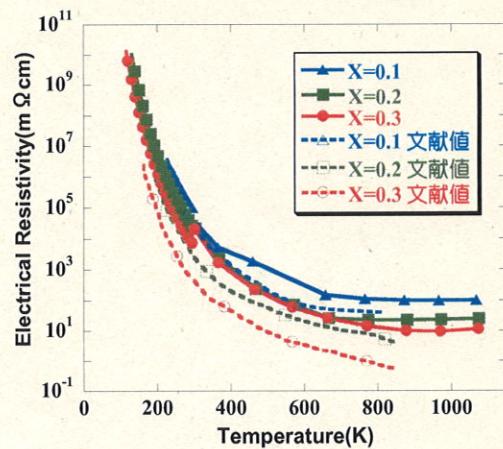


図2. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の ρ の温度依存性

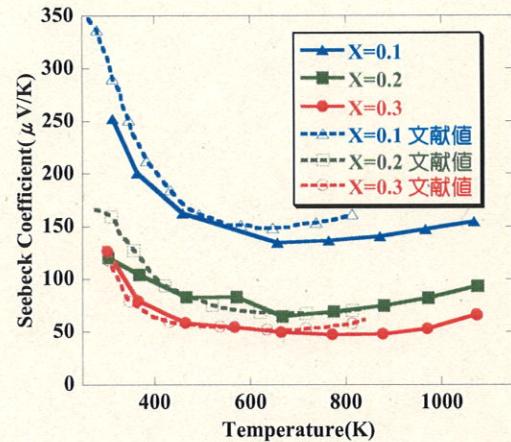


図3. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ のSの温度依存性

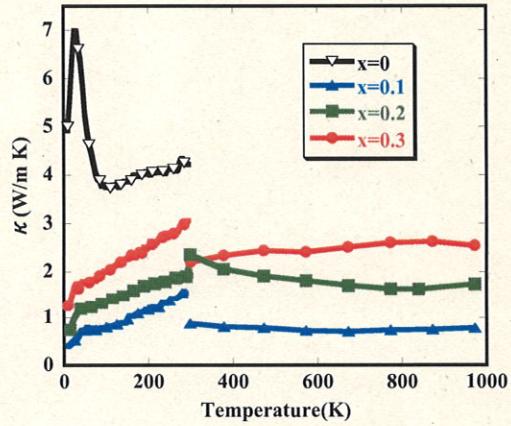


図4. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の κ の温度依存性