

Bi 置換した CaMnO₃ の結晶構造と熱電特性

Crystal structure and thermoelectric properties of Ca_{1-x}Bi_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.10)

鄭 鉉默, 中津川 博

横浜国立大学大学院工学府, 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

緒言

ペロブスカイト構造を持つ CaMnO₃ は高温、大気中で耐久性が高く、長時間安定に使用することができる n 型熱電変換酸化物材料である。特に Ca、或は Mn サイトに元素を置換し、キャリア濃度、格子定数など制御することによって低い電気抵抗率、高いゼーベック係数を実現した研究が報告されており、n 型熱電材料として期待されている。本研究では Ca サイトに Bi を置換した Ca_{1-x}Bi_xMnO₃ (0.00 ≤ x ≤ 0.10) の結晶構造、磁気特性、熱電特性を調べ、それらの相関関係を調査した。

実験方法

試料作製は、原料粉末 CaCO₃ (99.9%)、Bi₂O₃ (99.9%)、Mn₂O₄ (99.9%) から、一般的な固相反応法を用い、大気中 1123 K で 10 時間仮焼きを行った後、1573 K で焼結することで目的試料を得た。室温における X 線回折測定により、単相であることを確認した。X 線回折結果から格子定数等を求めるため、リートベルト法による結晶構造解析を行った。また、全試料について、80 K ~ 380 K における抵抗率・熱起電力、ホール測定及び、2 K ~ 352 K における磁化率の測定を行った。

結果および考察

図 1 は抵抗率と磁化率の温度依存性を示している。置換した Bi 量の増加に伴い、抵抗率は減少し、磁化率が増加する傾向が見られる。理論的には Ca²⁺ サイトに Bi³⁺ 置換することによって、電気的な中性条件を満たすために Mn⁴⁺ (*t_{2g}³*, *e_g⁰*) サイトに Mn³⁺ (*t_{2g}³*, *e_g¹*) が生じる。我々はホール係数を測定し、電子がキャリアである n 型熱電変換材料であることを確認した。Mn³⁺ が持つ *e_g* 電子 (キャリア) が増加することにより、抵抗率が減少したと考えられる。Ca_{1-x}Bi_xMnO₃ (x ≤ 0.07) のサンプルに対して、抵抗率の温度依存性は 110 K まで減少することを確認し、また、このときキャリア濃度は全温度領域で一定であることが確認された。110 K まで x = 0.07 のサンプルの抵抗率が減少したのは、この温度範囲で強磁性を持つためであると考えられる。しかし、Ca_{1-x}Bi_xMnO₃ (0.08 ≤ x ≤ 0.10) サンプルは 110 K までの温度範囲で抵抗率が金属的な挙動を示している。

我々はリートベルト解析結果から x = 0.07 まで全ての格子定数が一定であり、x = 0.08 から増加する事を確認した。この結果により、x = 0.08 からペロブスカイト結晶構造の歪みが増加し、キャリアを持つ Mn³⁺ の *e_g* 軌道が縮退を解除するようになったと考えられる。そのとき、Mn-O-Mn の二重交換相互作用によりキュリー温度 (110 K) 以下では金属、強磁性特性を示していると考えられる。

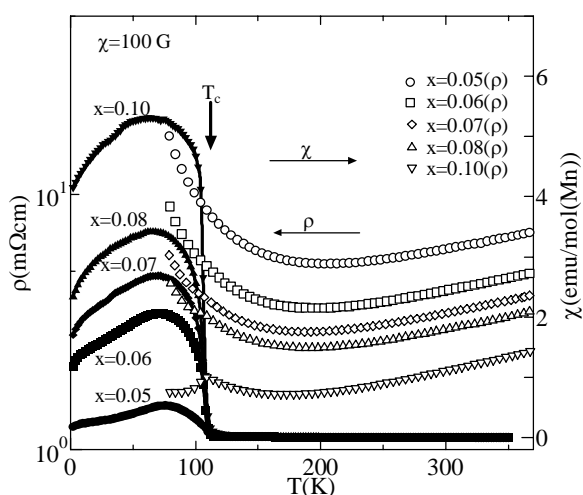


図 1 抵抗率と磁化率の温度依存性

一方、x の増加により、ゼーベック係数は大きく減少した、最大 ZT は x = 0.07 で 0.042 を得られた。

結言

Ca_{1-x}Bi_xMnO₃ (0.00 ≤ x ≤ 0.10) サンプルは Bi 置換により、抵抗率は減少したが、キャリア濃度変化の影響によりゼーベック係数も減少したと考えられる。最大 ZT は室温で x = 0.07 のサンプルから 0.042 を得られた。

講演では Ca サイトに Bi 置換した試料の熱電特性、リートベルト解析、ホール測定結果を合わせて報告する予定である。

参考文献

- G. Xu *et al.*, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 1092.
- D. Flahaut *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 084911