

2 族元素ドーピングした CuAlO_2 熱電材料の作製と高性能化

千葉大・工 ○魯 云, 千葉大・院 野末 貴裕, 相楽 勝裕, 千葉産技研 吉田浩之

【緒言】 現在、環境・エネルギー問題への関心が高まる中、熱電材料はゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを直接に電気エネルギーへ変換することができるから非常に注目されている。熱電変換は機械的な駆動部がないので小型・メンテナンスフリーといった利点がある一方、実用化されている熱電材料は希少・有毒な元素が使用されている、融点が低いといった課題がある。そこで、近年金属酸化物熱電材料の研究開発は活発に進められている。その中でも地球上に豊富に存在する元素で構成される、デラフォサイト層状酸化物 CuAlO_2 に着目し研究を行っている。しかし、 CuAlO_2 はキャリア密度が低いために電気抵抗率が大きく、高性能化には電気抵抗率の低減が課題となっている。本研究では CuAlO_2 結晶中の Al サイトに対し価数の異なる 2 族元素をドーピングすることでキャリア密度の増加によって電気抵抗率を低減させ、高性能化することを目的とした。

【実験方法】 供試材料に平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、純度 90.0% の CuO 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、純度 99.0% の Cu_2O 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、純度 99.98% の Al_2O_3 粉末、純度 99.8% の CaO 粉末、および純度 98.0% の SrO 粉末を用いた。 CuAlO_2 が生成するように、Cu, Al, Ca, Sr のモル比が $\text{Cu}:(\text{Al}+\text{Ca})=1:1$ または $\text{Cu}:(\text{Al}+\text{Sr})=1:1$ とし、 $\text{CuO}:\text{Cu}_2\text{O}=15:85$ の比率で秤量した。Al : Ca および Al : Sr はそれぞれ 0.1 : 99.9, 0.5 : 99.5, 1 : 99, 2 : 98, 5 : 95, 10 : 90 のモル比となるように秤量し混合粉末を作製した。作製した粉末をグラファイト型に平らにならして充填し、SPS 装置を用いて印加圧力を約 40MPa、昇温速度を室温~973K で 100K/min, 973K~1173K で 50K/min, 1173K~1273K で 25K/min とし、1273K で 10min 保持する。その後約 1h 炉冷し SPS 焼結体を作製した。得られた焼結体について XRD による結晶構造解析、SEM による組織観察および熱電特性の評価を行った。

【結果】 XRD の解析結果から Ca および Sr の添加量が 2% 以下の焼結体については CuAlO_2 以外の生成物は見られなかった。添加量が 5%, 10% の焼結体では CuAlO_2 のほかに Cu_2O , CaAl_4O_7 , SrAl_4O_7 等の生成物が現れ、SEM による組織観察でもこれらの生成物を確認できた。熱電性能を測定した結果、Ca, Sr とともに添加量が 2% 以下の試料では電気抵抗率の低減により熱電性能が向上し、Ca を 0.5% 添加した試料で最大 $0.95 \times 10^{-4} \text{W/mK}^2$ となった。

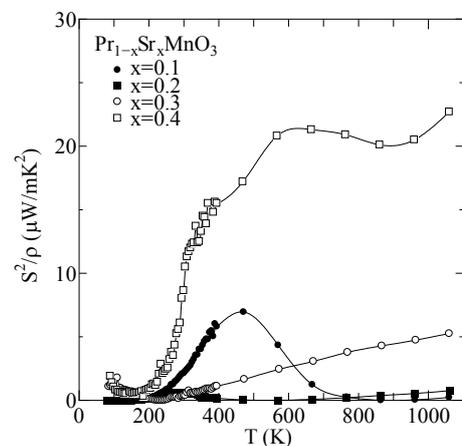
 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の磁性と熱電特性

横国大理工 ○中津川 博, 窪田 正照

【緒言】 斜方晶(空間群: $Pnma$)ペロフスカイト Mn 酸化物の一つである $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) は多彩な磁性を示す酸化物で知られている。特に、 $x=0.1$ は 90K 以下で非強磁性的にスピンが傾いた絶縁相を取り、90K 以上で半導体的な常磁性相を取る。 $x=0.2$ は 150K 以下で強磁性的な絶縁相を取り、150K 以上で半導体的な常磁性相を取る。 $x=0.3$ と $x=0.4$ は 250K と 300K でそれぞれキュリー温度を示す強磁性金属相を取り、250K 以上と 300K 以上でそれぞれ常磁性相を取る。更に、 $x=0.5$ は 140K 以下で電荷整列相を取り、140K~260K で強磁性金属相、260K 以上で常磁性金属相を取る。 Mn^{3+} と Mn^{4+} のスピン軌道自由度はそれぞれ $g_3=10$ と $g_4=4$ であるので、Heikes の式に基づいて高温極限でのゼーベック係数を見積ると $78.9 \mu\text{V/K}$ という大きな絶対値のゼーベック係数が期待される。特に、 $x=0.1$ と $x=0.2$ では二重交換相互作用による e_g 電子の移動が顕在化されていない為、Heikes の式に基づく高い p 型のゼーベック係数が期待される。本研究では、p 型と n 型の素子材料をペロフスカイト Mn 酸化物によって構成できる可能性を確認するために、 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ の磁性と熱電特性を調べた。

【実験】 一般的な固相反応法を用い、窒素雰囲気中で 1400°C において焼成した多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) を作製し、粉末 X 線回折、リートベルト解析、磁化率、電気抵抗率、ゼーベック係数測定、および、Hall 測定を行った。

【結果】 図 1 に $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) の出力因子の温度依存性を示す。 $x=0.1$ では、300K~700K の常磁性領域において、高い p 型の熱電特性を示し、470K で $7 \mu\text{W/mK}^2$ の最大出力因子を示した。一方、 $x=0.4$ では、300K 以上の常磁性領域において、高い n 型の熱電特性を示し、約 $20 \mu\text{W/mK}^2$ の高い出力因子を維持した。常磁性領域の伝導機構は、スモールポーラロンのホッピング伝導である。

図 1. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の出力因子の温度依存性