

La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ} の結晶構造と熱電特性

横国大理工 ○中津川 博, 荒井 理成

【緒言】 CaMnO₃ は、T=1000K で無次元性能指数 ZT=0.16 を示す報告の通り、n 型熱電素子として高温での実用が期待される酸化物熱電変換材料である。一方、LaMnO_{3+δ} は、T_N = 140K 以下で A 型の反強磁性体として知られ、3d⁴ 高スピン配置に起因する協力的ヤーン-テラー歪みと MnO₆ 八面体の傾きによって Mn-Mn 間の電荷移動が実質的に抑制されている。ここで、LaMnO_{3+δ} は酸素量の非化学量論組成により若干の Mn⁴⁺、即ち、正孔を有する p 型半導体であるが、酸素量とゼーベック係数の相関関係については明らかにされていない。また、La サイトへのアルカリ土類金属の置換は、協力的ヤーン-テラー歪みと MnO₆ 八面体の傾きを緩和し、ドーパされた正孔の Mn-Mn 間での移動を促進するので電気抵抗率の減少が期待される。本研究では、Ca を置換し、かつ、酸素量 δ を調節して反強磁性を制御した La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ} に着目し、その結晶構造と磁性、および、p 型熱電特性の評価を試みた。

【実験方法】 一般的な固相反応法を用い、1400°C 酸素雰囲気中あるいは窒素雰囲気中で焼成した La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ} 多結晶試料を作製し、粉末 X 線回折(室温)、リートベルト解析、磁化率(4~300K)、電気抵抗率およびゼーベック係数(80~395K)の測定を行った。

【結果】 図 1 に La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_{3+δ} の出力因子の温度依存性と MEM 解析によって得られた電荷分布を示す。酸素雰囲気中で焼成した La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_{3+δ} は反強磁性の抑制により電気抵抗率の減少は確認されたが出力因子の向上は認められなかった。一方、窒素雰囲気中で焼成した La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_{3+δ} は酸素欠損による反強磁性の増加により、出力因子の大幅な向上が確認された。

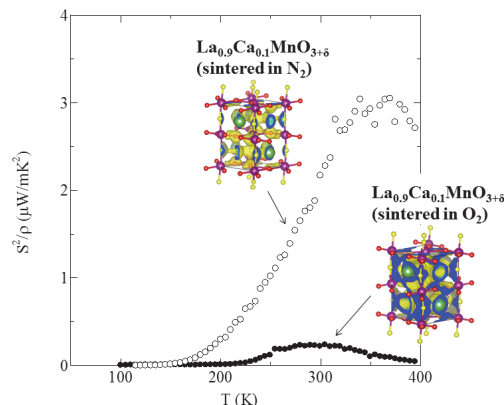


図 1. La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_{3+δ} の出力因子と電荷分布

ここまで