

Y 添加 Sr-Ti-O 酸化物の熱電特性 Thermoelectric Properties of Y-doped Sr-Ti-O

○小原 春彦¹, 土嶺 信男², 本林 秀文², 山本 淳¹, 李 哲虎¹, 上野 和夫¹

¹ (独) 産業技術総合研究所, 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

² (株) 豊島製作所, 〒355-0036 埼玉県東松山市下野本 1-4-4

Abstract

SrTiO₃ (STO) is one of the promising N-type thermoelectric materials because of a high power factor. However, STO has high thermal conductivity and does not have a high figure of merit. Intense interest has been shown towards Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} (n=1,2..) recently because of the phonon scattering by the additional SrO layer in these compounds. In the present study, we have fabricated the polycrystalline Sr₂TiO₄ samples and measured the thermoelectric properties of carrier doped Sr₂TiO₄. We intentionally selected Y as the dopant because of the smaller ionic radius of Y compared with that of Sr. The temperature dependencies of the thermal conductivity of SrTiO₃ and Sr₂TiO₄ showed distinct difference and Y dopant was effective for introducing the carrier and reducing the thermal conductivity.

緒言

近年、酸化物熱電材料の研究が国内を中心に盛んに行われており、実用化への期待が高まっている。一方、酸化物熱電材料に関する研究課題としては、N型の材料開発、多結晶試料の性能向上、熱伝導率のさらなる低減などが残されている。

SrTiO₃ は代表的なペロブスカイト型酸化物で単純な立方晶の構造をとる。SrTiO₃ は化学的にも安定で融点も高く、単結晶の製造方法も確立しているので、酸化物薄膜の基板材料としても使われている。一方、SrTiO₃ は酸素欠陥によってN型の電気伝導性が現れ、一部は超伝導を示すことが知られている。また、Nb の添加、Sr の欠陥、Sr を三価のイオンによって置換することによってもN型の電気伝導性が現れる。特に、Sr を Sr とイオン半径がほぼ等しい La によって置換した Sr_{1-x}La_xTiO₃ は単結晶の合成も比較的容易で、精密な物性測定が行われている。Sr_{1-x}La_xTiO₃ の熱電性能に関しては、すでに奥田ら¹⁾によって報告されているが、高温で熱電性能が低く、熱伝導率も比較的高いことがこの材料の実用上の問題点とされている。また、多結晶 Sr_{1-x}La_xTiO₃ では、単結晶に匹敵する性能が得られていない。

そこで、これまで我々は Sr をあえてイオン半径が大きく異なる Y で置き換えた多結晶試料を作り、熱伝導率の低減等を試みてきた。イ

オン半径の異なる元素を置換することにより、格子に歪みを生じさせ、フォノン散乱による熱伝導率の低減を期待した。実際、Y を添加した SrTiO₃ は、無添加の SrTiO₃ に比べて熱伝導率が低くなることが観測された。また、Y を添加した SrTiO₃ は多結晶でも優れた熱電性能を示している²⁻⁴⁾。

今回、さらなる熱伝導の低減と熱電性能の向上を目指して Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} (n=1, 2..) ⁵⁾ について、n=1 に相当する Sr₂TiO₄ の多結晶試料を作製し、その熱伝導率を中心とした熱電特性について測定を行ったので報告する。

実験方法

試料は、原料粉末 Y₂O₃, SrCO₃, TiO₂ を混合、1200°C 5 時間仮焼の後、1450~1500°C でのホットプレス一次合成と 1500~1550°C でのホットプレス二次合成を経て作製した。ホットプレスの雰囲気は Ar 雰囲気、圧力は最大で 500Kg/cm² 程度とした。Y の添加量は、Sr_{2-x}Y_xTiO₄ としたときに、x=0.025~x=0.15 とするよう仕込量を変化させた。作製された試料は、ほぼ単相の Sr_{2-x}Y_xTiO₄ となっており、無配向となっている。

熱電性能は、Y 添加による物性の変化を詳細に見るために、室温以下で試料に温度差を与える定常法により、熱伝導率、ゼーバック係数の測定を行った。さらに、4 端子法により電気抵

抗の測定も行っている。

結果および考察

図1は、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ の熱伝導率の温度依存性の測定結果を示したものである。Y無添加の試料では、低温でピークが観測されるが、Yの添加と共にピークは消失している。これらの振る舞いは、Y添加がこの物質のフォノン散乱に有効に寄与していることを示唆している。

これに対して、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ の熱伝導率の温度依存性は³⁾、定性的には $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ と同様であるが、Y添加効果は、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ の方が顕著である。 $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ に関しては、Srのサイトは二種類有るので、Yの置換効果に関しては、より複雑となっている。この物質の熱伝導率の変化の起源を探るには、より詳細な結晶構造解析等が必要である。

Yによるキャリア添加の効果は、図2に示されるゼーベック係数の変化に現れている。Yの添加量を増やすにつれて、ゼーベック係数が減少しており、キャリアが増えていることが分かる。

一方、電気抵抗については、現時点で試料依存性が大きく、系統的な変化を得るに至っていない。 $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ に関しては、結晶構造に異方性があるので、多結晶試料の場合には試料の配向性や、結晶粒の大きさなど、さまざまな要因により電気抵抗は変化する。特に、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ にはないSrO層が電気的な特性に与える影響については、単結晶を用いた測定結果を待たなければならない。

しかし、多結晶体で低い電気抵抗を持つ試料が作製可能であることは、実用材料としては有利な条件でもある。現時点で、電気抵抗として $10^{-4}\Omega\text{m}$ のオーダーの試料作製には成功しており、さらに作製プロセスの改善により低抵抗化に取り組んでいる。

結言

以上、 Sr_2TiO_4 についても、 SrTiO_3 同様、Y添加によって、熱伝導率の低減と、キャリア添加が多結晶試料で実現可能なことが明らかとなった。さらに、試料作製プロセスを改善することにより、電気抵抗率の低減が可能となれば、高い熱電性能がこの物質系で実現できるものと思われる。

参考文献

- 1) T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B63 (2001) 113104.
- 2) 小原、山本、李、小林、松本、舟橋、平成

15年秋期応用物理学会学術講演会講演予稿集 p. 156.

- 3) H. Obara, A. Yamamoto, C. H. Lee, K. Kobayashi, A. Matsumoto, and R. Funahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L540.
- 4) H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka, J. Alloys Compd. 350, 292-295 (2003).
- 5) K. Koumoto, to be published in Proc. the 23rd International Conference on Thermoelectrics, Adelaide, Australia (2004).

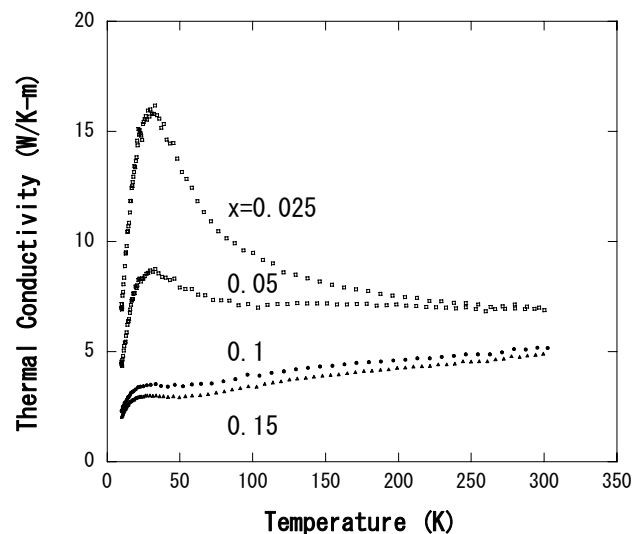


図1 Y添加 Sr_2TiO_4 の熱伝導率の温度依存性

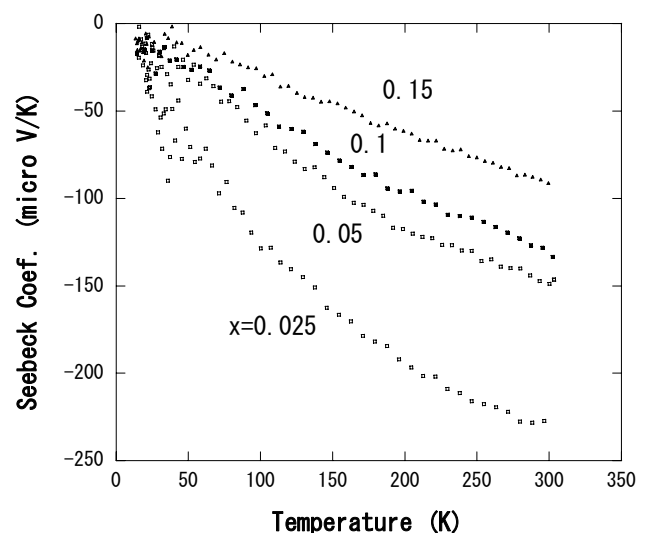


図2 Y添加 Sr_2TiO_4 のゼーベック係数の温度依存性