

共晶体構造を有する酸化物熱電材料の結晶育成

Crystal growth of thermoelectric oxide materials with eutectic morphology

1. 東北大 NICHe、2. 京大院エネ科、3. 産総研、4. 東北大金研、5. 山形大、6. C&A

○横田 有為¹、堀井 滋²、荻野 拓³、二瓶貴之⁴、大橋 雄二¹、黒澤 俊介^{1,5}、鎌田 圭^{1,6}
吉川 彰^{1,4,6}

1. NICHe, Tohoku Univ., 2. Grad. Schl. Energy Sci., Kyoto Univ., 3. AIST 4. IMR, Tohoku Univ.,
5. Yamagata Univ., 6. C&A

○Yuui Yokota¹, Shigeru Horii², Hiraku Ogino³, Takayuki Nihei⁴, Yuji Ohashi⁴,
Shunsuke Kurosawa^{1,5}, Kei Kamada^{1,6}, Akira Yoshikawa^{1,4,6}

E-mail: yokota@imr.tohoku.ac.jp

【緒言】 共晶点の組成において融液を一方向凝固することで自己組織化する相分離構造(共晶体構造)は、融液からの単結晶育成に用いる結晶育成手法でバルク体が製造できることから、これまで高分解能シンチレータや高強度材料の実現に向けて研究が行われてきた^[1,2]。近年、熱電材料のマトリックス内にナノ粒子を分散させたナノコンポジット材料が、フォノンの散乱に起因する熱伝導率の低減効果等を示すことが明らかとなり^[3]、高特性を示すナノコンポジット材料の開発に注目が集まっている。しかし、ナノ粒子を原料として用いるナノコンポジット材料では、試料内にナノ粒子が均一に分散しにくく、大型のバルク体で均一なナノ構造が形成できないといった問題点も指摘されている。そこで我々は、バルク全体で均一な相分離構造を自己組織化させることが可能な共晶体構造材料を、熱電材料に応用することに着目した。ナノレベルの相分離構造をバルク全体で形成することができれば、熱伝導率の低減による熱電特性の向上が可能である。さらに、マトリックス相中に熱電材料のナノロッドを形成することができれば、量子閉じ込め効果による熱電特性の飛躍的な向上にも期待ができる。そこで、我々は代表的な酸化物熱電材料である SrTiO₃(STO)と ZnO の共晶体構造材料を、マイクロ引き下げ(μ -PD)法を用いて作製し、その内部組織観察を行うとともに、熱電材料としての特性評価を行った。

【実験方法】 出発原料の SrCO₃, TiO₂ 粉末を STO と TO の共晶点における組成比 SrO:TO = 20 : 80 (STO : TO = 40 : 60)で秤量・混合し、空气中 1200°C で複数回仮焼した。仮焼粉末を 3×3 mm² もしくは 5×5 mm² のダイを下部に有する Ir 坩堝内に充填し、高周波誘導加熱方式の μ -PD 法で坩堝内の原料粉末を完全に溶解した後、Ar 雰囲気中で結晶育成を行った。キャリア量の制御のため Nb、Pr、La を添加した Nb 添加 STO/TO、Pr 添加 STO/TO、La 添加 STO/TO についても作製を行った。得られた共晶体試料は、粉末 X 線回折によって相同定を、走査電子顕微鏡(SEM)によって断面の組織観察を行った。組成分析はエネルギー分散型 X 線分光(EDX)法を用いて評価した。

【結果】 μ -PD 法を用いて作製した STO/TO 共晶体結晶を Fig.1 に示す。Ir 坩堝内の原料溶解後、ダイ底面に濡れ広がった融液を下方向に引き下げることでファイバー状の共晶体試料を作製した。Nb 添加 STO/TO についても同様に結晶育成を行い、さらに結晶成長条件を最適化することで安定した形状での試料作成に成功した。作製した Nb 添加 STO/TO の育成方向に垂直な断面の SEM 像では、STO のマトリックス相中に TO 相が均一に分散している共晶体構造が試料全体で確認できた(Fig.2)。当日は、他の不純物添加 STO/TO 試料、ZnO の共晶体構造試料、育成速度が共晶体構造に及ぼす効果についても報告

する。本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成を受けて実施した。

[1] A. Yoshikawa, *et al.*, *J. Cryst. Growth* 215 (2000) 67.

[2] N. Yasui, *et al.*, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5464.

[3] B. Zhang, *et al.*, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 11406.



Fig.1. STO/TO eutectic materials grown by μ -PD method. (a) undoped and (b) Nb-doped.

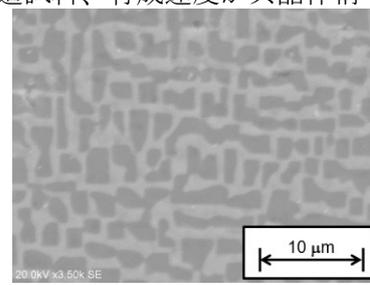


Fig.2. SEM image perpendicular to the growth direction for Nb:STO/TO eutectic material.