

SrTiO₃/TiO₂ 共晶体結晶の共晶体構造と熱電特性の育成速度依存性

Growth rate dependence of eutectic morphology and thermoelectric properties for SrTiO₃/TiO₂ eutectic crystals

東北大 NICHe¹、京都先端科学大²、産総研³、東北大金研⁴、C&A⁵

○横田 有為¹、堀井 滋²、荻野 拓³、吉田 良行³、吉野 将生⁴、山路 晃広⁴、豊田 智史¹、
佐藤 浩樹¹、大橋 雄二¹、黒澤 俊介¹、鎌田 圭^{1,6}、吉川 彰^{1,4,6}

NICHe, Tohoku Univ.¹, KUAS², AIST³, IMR, Tohoku Univ.⁴, C&A⁵

○Yuui Yokota¹, Shigeru Horii², Hiraku Ogino³, Yoshiyuki Yoshida³, Masao Yoshino⁴,
Akihiro Yamaji⁴, Satoshi Toyoda¹, Hiroki Sato¹, Yuji Ohashi¹, Shunsuke Kurosawa¹,
Kei Kamada^{1,5}, Akira Yoshikawa^{1,4,5}

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

[緒言] 共晶点組成の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、一工程で複雑な構造を有するバルク体が製造できることから、これまで光導派型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]。我々はこの共晶体構造を熱電材料の性能向上に利用するべく、代表的な酸化物熱電材料である SrTiO₃(STO)の共晶体構造材料を、マイクロ引き下げ(μ -PD)法を用いて作製した結果、STO のマトリックス相中に TiO₂(TO)相が均一に分散した共晶体構造を実現することに成功した^[3]。さらに、Nb 添加した STO/TO 共晶体結晶において室温の熱伝導度が半分以下に低減することが明らかとなり、この熱伝導度の低減は、共晶体構造によってフォノンの散乱が生じた結果であると考えられる。成長速度が速くなることで共晶体構造におけるロッド相の径が小さくなることが知られており、高速成長を行った微細な共晶体構造を実現することができれば、さらなる熱伝導度の低減効果が期待できる。そこで、本研究では様々な育成速度で STO/TO 共晶体結晶を作製し、共晶体構造と熱電特性の成長速度依存性を調べた。

[実験方法] 出発原料の SrCO₃, TiO₂, La₂O₃ 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)において 40 mol%(Sr_{1-x}La_x)TiO_{3+x/2}/60 mol%TiO₂ の仕込組成で秤量・混合し、空气中 1200°C で複数回仮焼した。仮焼粉末を 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熔融した後、Ar 雰囲気中で結晶育成を行った。結晶育成中に育成速度を 0.02~1 mm/min の範囲で徐々に変えることで、様々な成長速度で作製した結晶が得られた。得られた共晶体試料は、粉末 X 線回折測定によって相同定を、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。熱電特性の評価は、室温以下の温度範囲において PPMS を用いた 4 端子法にて行った。

[結果] μ -PD 法を用いて様々な育成速度で作製した La:STO/TO 共晶体結晶と各育成速度部分の成長方向に垂直な断面の局所構造を Fig.1 に示す。結晶の形状を一定にすることはできなかったが、0.02, 0.05, 0.25, 0.5, 1 mm/min の育成速度で La:STO/TO 共晶体結晶を作製することに成功した。その成長方向に垂直な断面の局所構造では、成長速度が速くなるにしたがって、TO ロッド相の径が系統的に小さくなることが明らかとなった。この育成速度とロッド相の径の関係性は、ほぼ

(育成速度)×(ロッド相の径)² = 一定
の式に従うことが分かった。当日は熱電特性の成長速度依存性に関しても合わせて報告する。

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

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

[3] Y. Yokota, A. Yoshikawa, *et al.*, *J. Electron. Mater.* 48 (4) (2019) 1827.

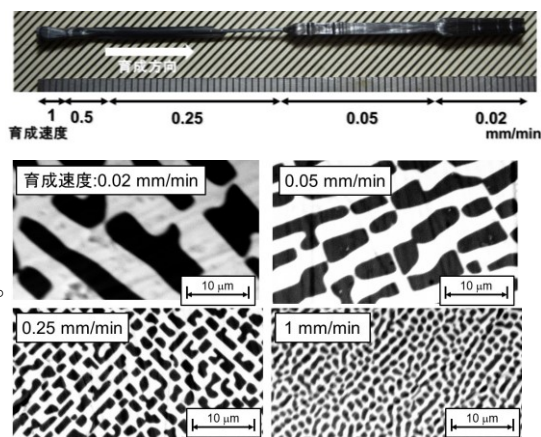


Fig.1. La-doped STO/TO eutectic crystal grown at 0.02~1 mm/min growth rates and the microstructures on the cross-sectional plane perpendicular to the growth direction.