

若手研究者インターナショナルトレーニングプログラム報告書

氏名：	市川幸治
身分：	助教・特任助教・ポスドク()・その他(学生)
所属専攻・領域：	物質工学専攻
派遣先・国名：	ドイツ
研究テーマ：	BiFeO ₃ における熱電特性に対するドーピングの効果
派遣期間：	2012年9月3～2012年12月1日 (90日間)
派遣先担当教員：	

具体的な研究内容：

<目的>

現在のエネルギー問題に対して、光-電気変換をはじめとする新規エネルギー材料の開発が盛んに行われる中、熱-電気変換材料においては、その変換効率の低さから光-電気変換材料ほどの活発さは無かった。一般に熱電変換におけるエネルギー変換効率が性能指数 $Z=S^2\sigma/\kappa$ (S : 材料のゼーベック係数[V/K]、 σ : 導電率[S/m]、 κ : 熱伝導率[W/mK]) によって定義され、 S 及び σ の向上もしくは κ の低い物質が、優れた熱電変換特性を示す。しかしながら、これらの物理量はキャリア密度 n に依存するため、 S 及び σ の同時向上は困難であり、飛躍的な性能向上は困難であった。

そこで、我々は新規熱電変換材料としてマルチフェロイック材料である BiFeO₃ を提案している。BiFeO₃ は、3 つの強誘電体ドメインを有し、リーク電流は強誘電体ドメインと強い相関をもつことから、リーク電流パスに異方性を有する。このような異方性は、高い熱電変換能を有すると期待されるグラニューラー構造同様に高い導電率を維持しつつ熱伝導を抑制するため高い熱起電力が期待される。しかしながら、BiFeO₃ はその絶縁性から高いゼーベック係数を有するものの、導電率は従来の熱電変換材料に比べて低い。

そこで本研究では、BiFeO₃ の導電率向上を目的とし a-site を Ba, Sr, b-site を Co, Mn, Ni, Cr で置換した BiFO₃ の作製及び熱電特性との相関に関して考察を行った。

<実験結果>

図 1 に a-site を Ba で置換した試料の Jonker-Plot を示す。図 1 から、BiFeO₃ の導電率は単相と比べ約 1.5～3 倍向上し、ゼーベック係数は約 1.5～2 倍低下した。粉末 X 線回折法を用いて結晶構造解析を行ったところ、Ba10, 15%置換の試料では、Ba 置換された単相の BiFeO₃ であるが、Ba30, 40, 50 の試料では、BiFeO₃ と BaFeO₃ との混晶であることが分かった。これらの結果か

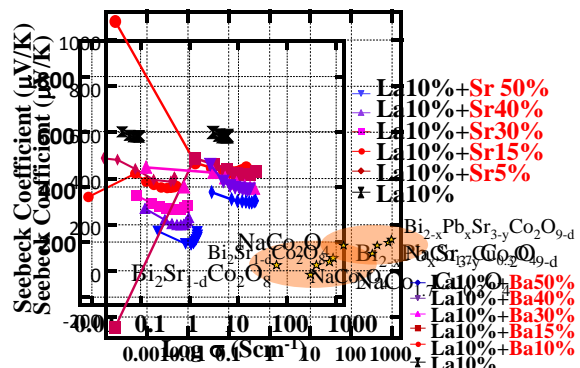


図 1、Ba 置換を行った試料の Jonker-Plot

ら導電率の向上及びゼーベック係数の低下は、母相 BiFeO_3 , BaFeO_3 に起因すると考えられる。故に高い導電性とゼーベック係数を得るためには Ba がドーピングされた母相 BiFeO_3 が必要であり、そして Jonker-Plot から、熱電特性の傾向が Ba 15% の試料において最もよく、最適な置換量であることが分かった。

図 2 に a-site を Sr で置換した試料の Jonker-Plot を示す。図 2 より、Sr の置換量が増加するにつれて導電率が向上し、全ての試料において導電率が置換前と比べて約 4~14 倍向上し、ゼーベック係数が約 1.5~3 倍低下した。粉末 X 線回折法から、全ての試料において、Sr が a-site に置換していることを確認でき、導電率の向上は Sr 置換によるキャリアの導入が原因であることが分かった。

次に b-site に Co5%、Mn5%、Ni5%、Cr5%、を各々ドーピングした時の Jonker-Plot を示す。図 3 より、Co 及び Ni を 5% ドープした試料では導電率が約 4 倍向上した。これは、3 価の Bi が 2 価の Ni, Co に置換されたことにより、ホールが増加したためだと考えられる。右下がりの直線が NaCo_2O_4 や $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Co}_2\text{O}_{9-d}$ 近傍に位置しており、 BiFeO_3 の出力因子が従来の熱電材料に匹敵する可能性があることが分かった。

<成果>

BF0 は 3 つの強誘電体ドメインを有し、リーク電流は強誘電体ドメインと強い相関をもつことから、リーク電流パスに異方性を有する。これは導電部と絶縁部（熱伝導を抑制）を単一の物質の中で併せ持つことを意味するため、導電率と熱伝導率を各々別に制御できる可能性がある。さらにこのような異方性は、高い熱電変換能を有すると期待されるグラニューラ構造と類似しており、熱伝導を抑制するため高い熱起電力が期待される。

派遣先研究室に関して（担当教授・構成人数・研究活動スタイル）：

担当教授：Christoph J. Brabec

構成人数：グループ全体で 30 名程度

参加したワークショップ・セミナー等について：

研究室主催のセミナー

今後の抱負：

ドイツで学んだ、日本とは異なる研究方法、アプローチを自身の研究に反映していきたい。

今後派遣される研究者へのアドバイス・メッセージ：

海外での生活で最も大切なことは行動力である感じました。決して受け身にならず、常に自分から行動するよう心掛けてください。プライベートでも、行動的に。オン・オフをしっかりと、三ヶ月という短い時間で、より多くの経験・知識を身につけてください。

図 2、Sr 置換を行った試料の Jonker-Plot

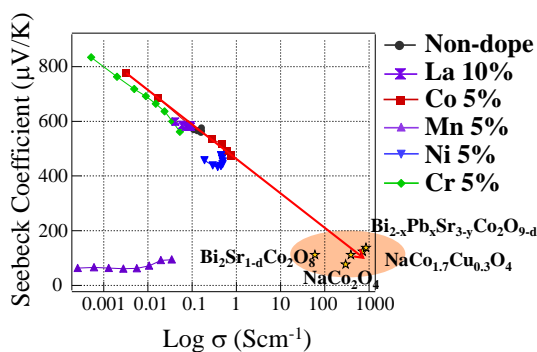
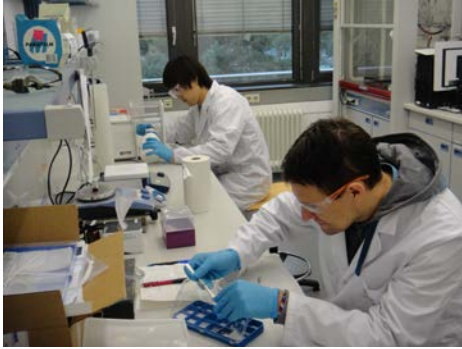
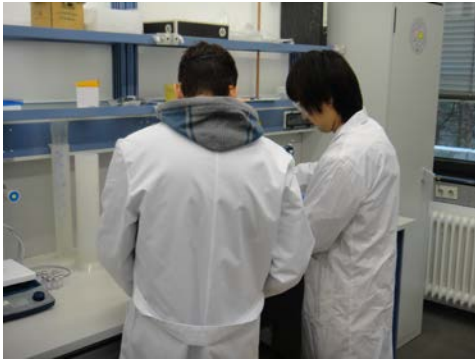


図 3、b-site へ置換を行った試料の Jonker-Plot



秤量の様子



ハンドミルの様子



実験方針の相談