研 究

 $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$) の熱電特性

勝山 茂, 田中 芳幸, 真島 一彦, 永井 宏

大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Thermoelectric Properties of $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$)

Shigeru Katsuyama, Yoshiyuki Tanaka, Kazuhiko Majima and Hiroshi Nagai

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita 565.

Received February 21, 1996

SYNOPSIS

The effectiveness of substitution for La by Ba or Ca on the physical properties of rare earth chalcogenide La_3S_4 was examined. Cubic γ -phase (Th_3P_4 -type) was obtained in the range of $0 \leq x \leq 1$ in $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$). The lattice parameter in $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ system increased, while that in $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$ system decreased with an increase of x , which is ascribed to the difference of the radius among the ions. The thermoelectric power (α) and the electrical resistivity (ρ) of $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$, which are functions of the electron concentration, increased with an increase of the temperature and the alkaline earth metal content x . A maximum value of the power factor ($P = \alpha^2 / \rho$) at high temperature above 750K was obtained at $x=0$, i.e., La_3S_4 . On the other hand, the thermal conductivity (κ) decreased with an increases of x . In result, a maximum value of the figure of merit ($Z = \alpha^2 / (\rho \kappa)$) was obtained at large value of x ($x \approx 0.6$ in $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ and $x \approx 0.8$ in $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$).

KEYWORDS

$\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$) system, thermoelectric power, electrical resistivity, thermal conductivity, figure of merit

1 緒 言

熱電材料の熱電特性を評価する値として, 出力因子 $P = \alpha^2 / \rho$, 性能指数 $Z = \alpha^2 / (\rho \kappa)$ (α : 熱電能, ρ : 電気抵抗率, κ : 熱伝導率) などが挙げられるが, このうち, 出力因子 P はその材料の熱伝導率が不明である, あるいは測定が困難な場合に用いられる. 一方, 性能指数 Z はこれに熱伝導率の寄与を考慮に入れたものであり, 変換効率を含めた性能を表している. 上式からも分かるように, 熱電材料の熱電特性を向上させる

には, 熱電能を大きく, 電気抵抗率, 熱伝導率を小さくすることが必要である. これらの物理定数は独立ではなく全てキャリアー濃度の関数であるので, キャリアー濃度を調節することにより, これらの値を変化させ, 熱電特性を最適化することが可能である.

希土類カルコゲナイドの一種である LaS_y ($4/3 \leq y \leq 3/2$) は, y の値を変化させることにより伝導電子濃度を制御できる自己ドーピング特性を有しており, 融点が高く, 熱伝導率が低いことから高温熱電材料に利用

できるものとして現在に至るまで様々な研究が行われてきた。この La_2S_3 には $4/3 \leq y \leq 3/2$ の組成範囲に α , β , γ と呼ばれる3つの相の存在が確認されており、このうちの α および β 相は La_2S_3 ($y=3/2$) 組成近傍に存在する熱電特性を持たない絶縁相である。一方、 γ 相は $4/3 \leq y \leq 3/2$ の広い組成範囲にわたって存在し、立方晶 Th_3P_4 型構造を持つ、この系において唯一熱電特性を有する相である¹⁾。この γ 相の単位胞は形式的に次の(1)式で表される。

$$4(\text{La}_{3-R}\text{V}_R\text{S}_4\text{e}_{1-3R}), \quad 0 \leq R \leq 1/3 \quad (1)$$

V: La サイト原子空孔

e: 伝導電子

$R=1/3$ のとき、組成は La_2S_3 で La サイトの $1/9$ が空孔となり、また伝導電子数は0で、伝導電子が存在しないことから絶縁体となる。一方、 $R=0$ のとき、組成は La_3S_4 で La サイトに空孔はなく、伝導電子数は4であることより金属的な電気的特性を示す。これまでの報告によると、硫黄比の高い La_2S_3 組成に近い化合物において最良の熱電特性が得られている^{2,3)}。硫黄比の低い La_3S_4 の γ 相の性能はやや低くなる。このことは La_2S_3 には熱電特性を最適化する伝導電子濃度が存在することを意味している。しかし、この硫黄比の高い γ 相は高温酸素雰囲気下では容易に β 相に変態し、また、 γ 相自体不安定な準平衡相であるため、合成および高温での物性の測定が非常に困難である。硫黄比の低い γ 相は安定性にはやや優れている。

一方、 La_3S_4 では La の一部を Ba, Ca などのアルカリ土類元素で置換することが可能である。この時、この系の化学式は次の(2)式で表される。

$$\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4 \quad (\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca} \quad 0 \leq x \leq 1) \quad (2)$$

ここで La が +3 価、Ba, Ca が +2 価であるから x の値すなわち置換量を変化させることによって伝導電子数を制御することができる。また、置換に伴い格子が変形し熱伝導率も影響を受けることが予想される。以前に我々は、このような置換系において高温電気抵抗率、熱電能を測定し、熱電特性を評価したが、熱伝導率については検討を行わなかった⁴⁾。そこで、今回、この置換系においてさらに熱伝導率を測定し、熱電特性についてさらに詳しい検討を試みた。

2 試料合成および実験方法

金属 La および硫黄を、アルゴンガスで満たしたグ

ローブボックス中において所定の割合 ($\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$, $0 \leq x \leq 1$) になるように秤量し、石英管中に真空封入して、673K で 48 時間、1273K で 48 時間加熱し直接反応させた。次に反応後の石英アンプルを、アルゴンガスで満たしたグローブボックス中で開封し、得られた生成物を微粉に粉碎してから市販の BaS あるいは CaS を $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$, $0 \leq x \leq 1$) の組成になるように加えてよく混合し、直方体状に圧粉成形した。この圧粉体をグラファイトのケースに入れ、さらに一端を閉じたアルミナチューブに入れて、開端側から拡散ポンプにより真空引きしながら、873K で 3 時間加熱し反応焼結させ、希望組成の $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$, $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 試料を得た。各試料について、X 線回折による相同定、 10^{-5}torr の真空中での直流四端子法⁵⁾による高温電気抵抗率および熱電能測定、 10^{-5}torr の真空中でのレーザーフラッシュ法による熱伝導率測定などを行った。また、これらのデータをもとに試料の格子定数、出力因子 P および性能指数 Z を計算した。

3 実験結果および考察

3-1 X線回折による相同定および格子定数の決定

X 線回折による相同定の結果、 $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ および $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$ 両系は、 $0 \leq x \leq 1$ の全ての組成範囲で立方晶 Th_3P_4 型構造を示し、 γ 単相が得られていることが分かった。Fig.1 にその代表的な X 線回折パターンを示す。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{La}_{2.4}\text{Ca}_{0.6}\text{S}_4$, (b) La_3S_4 and (c) $\text{La}_{2.4}\text{Ba}_{0.6}\text{S}_4$.

ピークの位置に注目すると、Ba 置換系ではピークの位置が低角側に、Ca 置換系では高角側にシフトしていることから置換により格子定数が変化していると考えられる。そこでこれらのデータをもとに格子定数を計算したところ Fig.2 に示すような結果が得られた。両置換系ともに格子定数の変化は置換量に対して連続的であり、Ba 置換系では置換量の増加に伴って格子定数は増加し、Ca 置換系では減少した。これは La³⁺イオンの半径が 0.114nm であるのに対し Ba²⁺イオンの半径が 0.136nm と大きく、Ca²⁺イオンの半径が 0.099nm と小さいために、置換することによって格子の歪みが起こったためであると考えられる。

Fig.2 Lattice parameter vs x curves for $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ and $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$.

3-2 熱電能、電気抵抗率および出力因子

Fig.3 は Ba 置換系、Ca 置換系各々の試料の熱電能の温度依存性を示したものである。今回測定した全ての試料において熱電能の符号は負の値であることから、これらは n 型伝導であることが分かった。温度上昇とともに熱電能の絶対値は単調増加し、さらに、置換量の増加に伴って熱電能の絶対値が大きくなる傾向が見られる。一般に熱電能の絶対値はキャリア濃度の減少に伴って増加する。これは、La を Ba あるいは Ca で置換することによって伝導電子濃度が低下したためであると考えられる。同一置換量では Ba 置換系の方が若干大きな値を示していた。この原因として

は、単位胞当たりの伝導電子数は同じであるが Ba 置換系の方が格子が大きいため、Ca 置換系よりも伝導電子濃度が低い、また、Ba イオンの方が Ca イオンよりも大きいために伝導電子が散乱される程度が強いためなどの理由が考えられる。

Fig.4 は Ba 置換系、Ca 置換系各々の試料の電気抵抗率の温度依存性を示したものである。全ての試料の電気抵抗率は温度上昇と共に直線的に増加し、金属的

Fig.3 Temperature dependence of thermoelectric power of $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ and $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$.

Fig.4 Temperature dependence of electrical resistivity of $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ and $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$.

な挙動を示している。また、置換量の増加に伴って電気抵抗率は増大する傾向が見られ、同一置換量ではCa置換系の方が若干小さい値を示していた。一般に電気抵抗率はキャリア濃度が減少すると増加することより、これらの現象も熱電能の場合と同じように説明できると考えられる。

Fig.5 は熱電能および電気抵抗率のデータをもとに出力因子 $P = \alpha^2 / \rho$ を計算した結果である。両置換系において出力因子は温度上昇とともに非線形に増加した。また、750K 以下では置換量の多い試料ほど大きな値を示していたが、750~1273K では置換元素を含まない試料、すなわち La_3S_4 について最大の出力因子が得られ、出力因子に関してはLaをBaあるいはCaで置換することによって減少する傾向が見られた。

Fig.5 Temperature dependence of power factor of $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ and $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$.

3-3 熱伝導率および性能指数

Fig.6 に、熱伝導率の測定結果を温度の関数として示す。Kokos らによると、 $\text{La}_{3-x}\text{R}_x\text{S}_4$ ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) の熱伝導率は 400~1000℃ の温度範囲全体にわたって、温度上昇とともにわずかに増加すると報告されている⁶⁾。Wood らも LaS_2 の熱伝導率は温度に対してほぼ一定か、あるいは温度とともにわずかに増加すると報告している³⁾。今回測定した $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$) 試料についても同様の結果が得られたが、置換量の多い試料ほど、すなわち伝導電子濃度が低いほど増加率は減少する

Fig.6 Temperature dependence of thermal conductivity of $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_4$ and $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_4$.

傾向が見られた。また、置換量に対する熱伝導率の変化に注目すると、同一温度では置換量が増加するにしたがって熱伝導率が減少するという傾向が見られた。これは次のように考えられる。全熱伝導率 κ_{total} は(3)式に表されるように2つの成分からなっている。

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}} \quad (3)$$

ここで κ_e は伝導電子による成分、 κ_{ph} は格子振動による成分を表している。LaをBaあるいはCaで置換することにより伝導電子濃度が低下し、 κ_e は減少する。また、格子中にLaイオンと大きさの異なるBaイオン、Caイオンが存在することによって格子の規則性が乱れフォノンが散乱されることにより κ_{ph} は減少する。したがって、置換量が増加するほどこれら2つの成分が減少し、結果として全熱伝導率が減少したと思われる。そこで伝導電子による成分 κ_e を Wiedemann-Franz の関係 ($\kappa_e = L \sigma T$)⁷⁾ を用いて計算した。ここで L はローレンツ数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度である。 L は金属の場合(完全縮退状態)その種類によらず一定であるが、本研究におけるBa、Ca両置換系試料は縮退状態にあるので、伝導電子が格子振動によってのみ散乱されると仮定し⁸⁾、測定した熱電能より求めた縮退度から L を計算して求めた⁹⁾。このようにして求めた L と実測値の σ より各温度における κ_e を求め、また格子振動による成分 κ_{ph} は(3)

Fig.7 The total, electronic and lattice contribution to the thermal conductivity at 773K vs x in La_{3-x}Ba_xS₄ and La_{3-x}Ca_xS₄.

Fig.8 Temperature dependence of the figure of merit of La_{3-x}Ba_xS₄ and La_{3-x}Ca_xS₄.

式より κ_{total} から κ_e を差し引くことによって求めた。以上のようにして求めた 773K における κ_{total} , κ_e , κ_{ph} を置換量の関数として Fig.7 に示す。 κ_e に関しては両置換系とも予想されたように置換量の増加(伝導電子濃度の減少)に伴って減少する傾向が見られたが、 κ_{ph} は Ba 置換系, Ca 置換系ともに置換量の増加

につれてほとんど一定かむしろ増加する傾向が見られた。したがって、全熱伝導率 κ_{total} が置換量増加に伴って減少するのは、伝導電子による成分 κ_e の減少による寄与が支配的であるためと結論づけられる。

以上、熱電能、電気抵抗率、熱伝導率のデータをもとに性能指数 Z を計算したところ Fig.8 に示すような結果が得られた。同一温度においては、置換量の多い組成の試料ほど大きな値を示した。 Fig.5 に示したように、出力因子に関しては置換元素を含まない La₃S₄ 試料について最大値が得られたが、La を Ba あるいは Ca で置換することによって熱伝導率 κ が減少し、この熱伝導率減少の寄与によって、性能指数では置換量の多い試料で高い値が得られた。このように、La₃S₄ の熱電特性は Ba, Ca で置換することにより向上するが、これには置換に伴う熱伝導率の低下による寄与が大きいといえる。

4 ま と め

- (1) La₃S₄ の La の一部を Ba あるいは Ca で置換した系 La_{3-x}Ba_xS₄, La_{3-x}Ca_xS₄ (0 ≤ x ≤ 1) の熱電能、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。
- (2) X 線回折による相同定の結果、La_{3-x}Ba_xS₄, La_{3-x}Ca_xS₄ で全ての組成において γ 単相が得られた。
- (3) 熱電能の絶対値および電気抵抗率は温度上昇、置換量増加に伴って大きくなる傾向が見られた。同一置換量では Ba 置換系の方が熱電能、電気抵抗率とも若干大きな値を示した。
- (4) 出力因子は温度上昇とともに非線形に増加し、約 750K 以上の温度では La₃S₄ (x=0) が最も高い値を示した。
- (5) 熱伝導率は温度上昇とともに増加し、また同一温度では置換量が増えるほど減少する傾向があった。これらの熱伝導率の振る舞いは、格子振動よりも伝導電子による寄与が大きい。
- (6) 熱電能、電気抵抗率、熱伝導率のデータを用いて性能指数を計算したところ、同一温度では試料の置換量が多いほど大きな値を示し、La_{2.2}Ca_{0.8}S₄ において最大値約 $2.4 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ が得られた。

謝 辞

本研究費の一部は文部省科学研究費補助金重点領域研究「希土類錯体の新展開」(No.07230259) より

支出したことをここに記し, 感謝の意を表します.

文 献

- 1) C. Wood : Rep. Prog. Phys., **51**(1988)459.
- 2) T. Takeshita, K. A. Gschneidner, Jr., and B. J. Beaudry : J. Appl. Phys., **57**(1985)4633.
- 3) C. Wood, A. Lockwood, J. Parker, A. Zoltan, and D. Zoltan : J. Appl. Phys. **58**(1985)1542.
- 4) 勝山茂, 田中芳幸, 七條洋一, 真島一彦, 永井宏 : 粉体および粉末冶金, **42**(1995)1333.
- 5) G. T. Meaden. *Electrical Resistance of Metals* (Plenum, New York, 1965), p. 143.
- 6) G. B. Kokos, K. A. Gschneidner, Jr., B. A. Cook, and B. J. Beaudry : J. Appl. Phys. **66**(1989)2356.
- 7) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (Wiley, New York, 1986).
- 8) C. M. Bhandari and D. M. Rowe, *Thermal Conduction in Semiconductors* (Wiley Eastern, New Delhi, India, 1988), p.61.
- 9) Isao J. Ohsugi, Tsutomu Kojima and Isao Nishida : J. Appl. Phys., **63**(1988)5179.