

非化学量論組成をもった熱電半導体の結晶構造

Crystal structure of non-stoichiometric thermoelectric
semiconductors五十嵐 大¹⁾ 宮崎 譲¹⁾ 湯蓋 邦夫²⁾ 井川 直樹³⁾深津 遼平¹⁾ 野崎 友大¹⁾ 林 慶¹⁾ 梶谷 剛¹⁾

Dai IGARASHI Yuzuru MIYAZAKI Kunio YUBUTA Naoki IGAWA

Ryohei FUKATSU Tomohiro NOZAKI Kei HAYASHI Tsuyoshi KAJITANI

¹⁾東北大院工 ²⁾東北大金研 ³⁾原子力機構

三角格子をもつ層状の Co 酸化物と Fe 酸化物の結晶構造と熱電変換性能との関係を調べた。規則配列や局所的な歪みの有無が熱電変換性能に及ぼす影響が明らかになり、熱電変換性能を向上するための知見を得た。

キーワード : 酸化物熱電材料

1. 目的

本研究の目的は結晶構造を最適化して熱電半導体の熱電変換性能を向上することである。対象物質は 1000°C の高温で安定的に利用できる酸化物である。熱電変換性能を高くするためには結晶中に意図的に不均一な構造を導入しなくてはならない。こうすることで格子熱伝導率を 1 W/mK 程度まで低下させることができる[1]。最も良い例は $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ であろう[1]。この物質は三角格子を形成する CoO_2 層と Na 層が交互に積層する層状酸化物であり、Na はランダムに分布している。このため、低い電気抵抗率、高いゼーベック係数、および低い熱伝導率を実現され、高い熱電変換性能が得られる。本研究では三角格子をもつ層状の Co 酸化物と Fe 酸化物について、結晶構造と熱電変換性能の関係を調べたので報告する。

2. 方法

$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ は固相反応法で合成した。 Na^+ をデインターカレーションすることで、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ を作製した。また、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の Na^+ を、低温イオン交換法を用いて Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} と交換し、 A_xCoO_2 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を得た。Fe 酸化物としては、 $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を固相反応法により合成した。それらの粉末試料の中性子回折パターンを HRPD で測定し、PREMOS[2] を用いて構造パラメータを精密化した。また、電気抵抗率 ρ とゼーベック係数 α をそれぞれ四端子法と温度差起電力法によって測定し、熱電変換性能を評価した。

3. 研究成果

図 1 に A_xCoO_2 の中性子回折パターン (293 K) を示す。 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ の空間群で指数付けできる回折ピークに加え、 Na ($x=0.7$) 以外の系では A の規則構造に起因するピークが観測された。また、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} のイオン半径の大きさを反映して、002 ピークは Ca、Sr、Ba の順に低角側に移動した。つまりイオン半径の大きいイオンが CoO_2 の層間に挿入されると c 軸長は伸びる。図 2 は A が形成する規則構造を (3+1) 次元超空間群を用いて解析した結果である。 A_xCoO_2 ($\text{A}=\text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) は全て同一の対称性を持ち、b 軸長比 $p=b_A/b_{\text{CoO}_2}$ だけが異なる構造として記述できることがわかった。ただし、p の値は非整合な値である。

次に、 $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の中性子回折パターンを測定した(図 3)。 $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の空間群は $\text{C2}/\text{m}$ であり、(Fe/Mn) O_2 層にヤーンテラー歪みが存在することを確認した。これは X 線回折の実験結果[3]と一致する。 CuFeO_2 と CuMnO_2 はそれぞれ 14 K と 65 K で常磁性-反強磁性転移を示すのに対し、 $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ は 300 K でも磁気散乱ピークが現れており、磁気転移温度が 300 K より高いことがわかった。また、温度を下げていくと、磁気散乱ピークに加えて磁気散漫散乱が増大した。この原因としては、磁気ドメインによる散乱や Fe/Mn の三角格子特有のスピンフラストレーションが考えられ、現在検討中である。

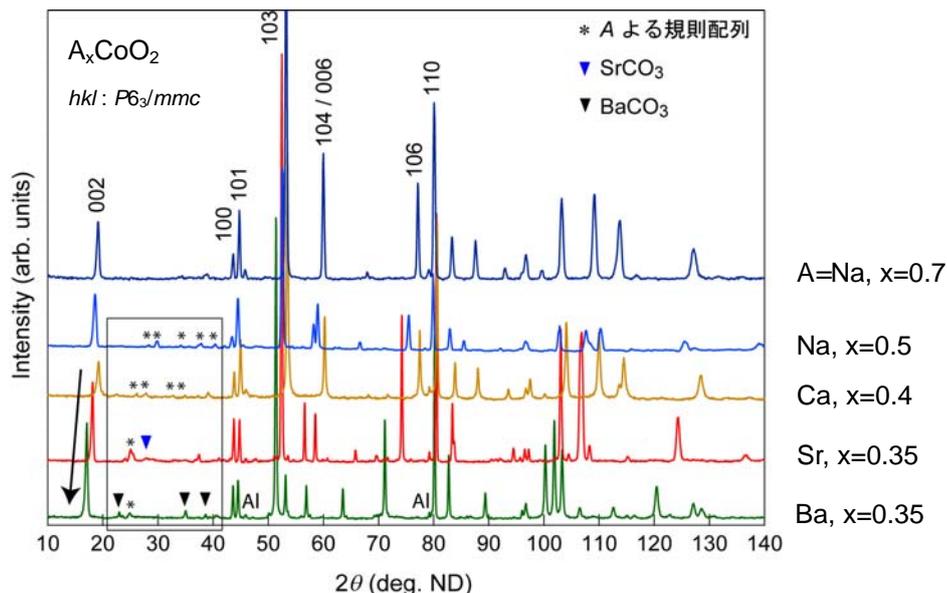


図 1: $A_x\text{CoO}_2$ ($A=\text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の中性子回折パターン (293 K)。

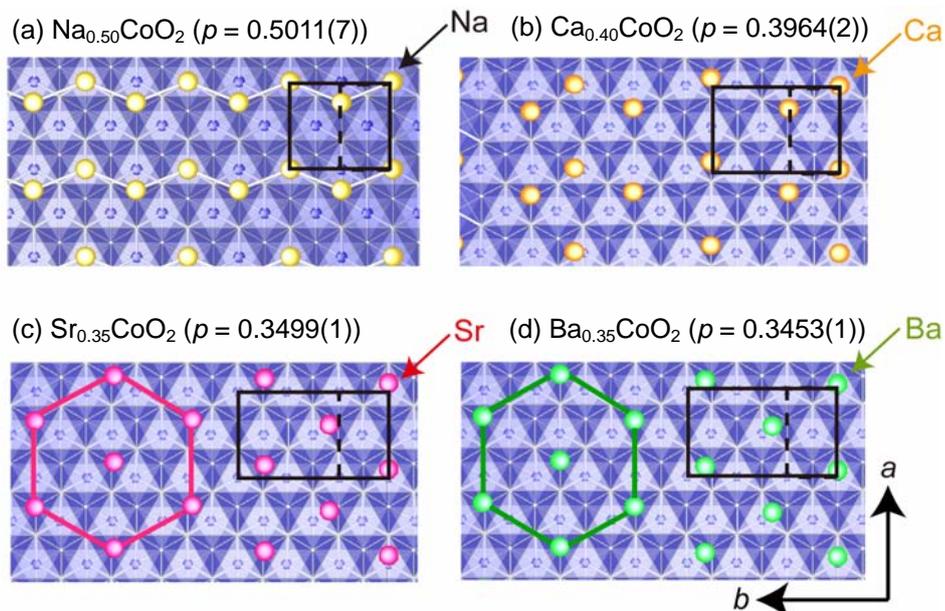


図 2: 精密化された $A_x\text{CoO}_2$ ($A=\text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の結晶構造の c 軸投影。

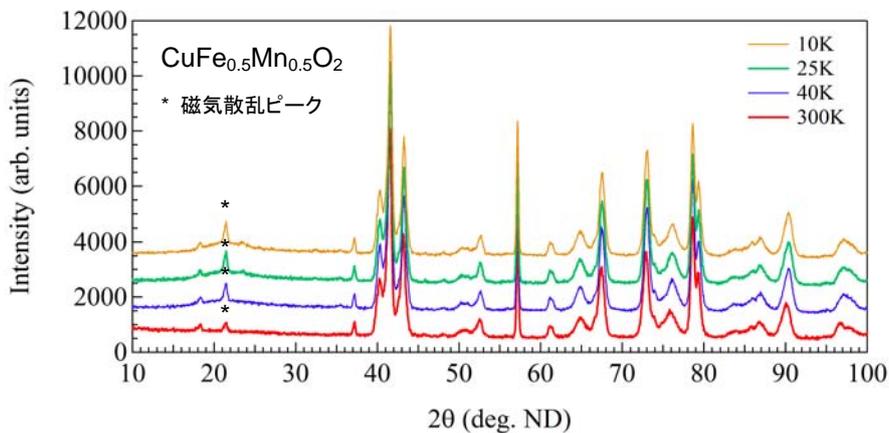


図 3: $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の中性子回折パターン。

4. 結論・考察

図4に $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ 及び $\text{Ba}_{0.35}\text{CoO}_2$ の ρ 及び α の温度依存性を示す。 A_xCoO_2 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)の電気抵抗率は $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と比較して大きな値を示した。これは、Aの規則配列が CoO_2 層を歪ませたことに起因すると推察される。一方、ゼーベック係数には、Aの規則配列による影響は認められなかった。Ca系でゼーベック係数が高いのは、キャリア密度が低いためである。(Coの価数はCa系のみ+3.2で、それ以外は+3.3である。)したがって、Co酸化物を熱電材料として使用する場合には、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ のようにAがランダムに分布した物質が望ましいことがわかった。

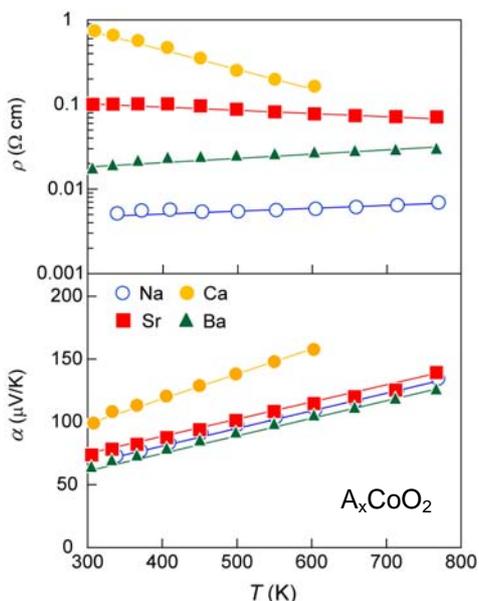


図4: $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ 及び $\text{Ba}_{0.35}\text{CoO}_2$ の ρ と α の温度依存性。

$\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ は CuFeO_2 や CuMnO_2 と比較して、熱伝導率が1/4になることがわかっていいる[3]。これは $(\text{Fe}/\text{Mn})\text{O}_2$ 層に局所的なヤーンテラー歪みが存在するためである。しかしながら、この歪みが電気抵抗率の増加も引き起こし、 $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の電気抵抗率は CuMnO_2 と同程度まで高くなった(図5(左))。これは歪みの存在する $(\text{Fe}/\text{Mn})\text{O}_2$ 層が電気伝導層であることによる。さらに $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ のゼーベック係数は CuFeO_2 と CuMnO_2 よりも低くなった(図5(右))。この原因は不明であるが、酸素量の化学量論組成からのずれ、不純物の有無、磁性との関連といった観点から考察を進めている。特に磁性との関連については、Fe/Mn比の異なる $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ を合成してさらに研究を行う予定である。

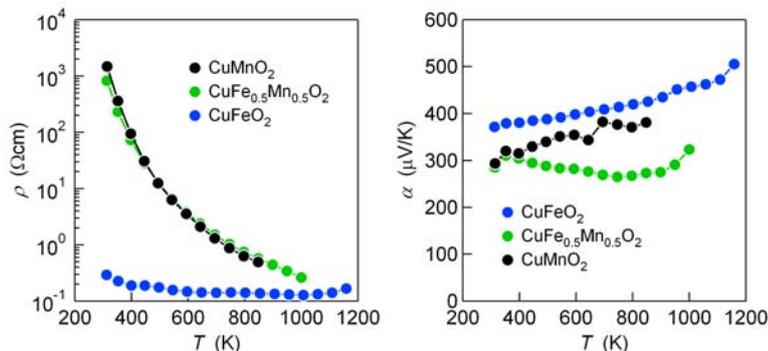


図5: $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の ρ (左)と α (右)の温度依存性。

5. 引用(参照)文献等

[1] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, R12685 (1997).
 [2] A. Yamamoto, Acta Cryst. A 49, 831 (1993).
 [3] T. Nozaki, K. Hayashi, and T. Kajitani, J. Electr. Mater., in press.