

Bi₂Sr₂Co₂O₉ へのインターカレーションと熱電特性

舟橋良次^{1,2}、前田勇輝³、三上祐史^{1,2}、三原敏行^{1,2}、Emmanuel Guilmeau¹

¹産業技術総合研究所、〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

²科学技術振興機構CREST、〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

³大阪電気通信大学、〒572-8530 大阪府寝屋川市初町 18-8

【緒言】

近年のナノテク技術の進歩に伴い Bi₂Te₃/SbTe₃ 超格子薄膜 [1] や Bi ナノワイヤ [2] において、量子効果による熱電特性の飛躍的改善が報告されている。しかしこのような物質は化学的に不安定であり、作製も容易ではなく、応用へ多くの課題を抱えている。そのため、量子効果により熱電特性が向上した大型単結晶あるいは焼結体とその作製法の開発に大きな期待が寄せられている。高温、空气中で高い熱電性能を示す Ca₃Co₄O₉ (Co-349) や Bi₂Sr₂Co₂O₉ (BC-222) は層状構造を有するものの、残念ながら二次元量子効果による高い熱電特性は発現していない。そこで本研究では電導層である CoO₂ 層間の距離を増加させることで二次元量子効果による熱電特性向上を目指し、BC-222 相の BiO-BiO 層間への原子及び化合物のインターカレーションを試み、CoO₂ 層間距離と熱電特性について調べた。

【実験】

単結晶試料はガラス前駆体法により合成した [3]。原料粉末である Bi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃、及び Co₃O₄ を Bi: Sr: Ca: Co = 1:1:1:1 となるように混合し、アルミナるつぼを用い、1300 °C、空气中で 30 分間熔融した。原料融液を室温の銅板上に流し出し、もう一枚の銅板で挟み込み急冷することでガラス前駆体を作製した。このガラス前駆体を酸素気流中、900 °C で 100 時間熱処理することで繊維状単結晶である、Bi₂(Sr, Ca)₂Co₂O₉ (BC-222) ウィスカーを得た。この BC-222 ウィスカーとヨウ素をガラス管でつないだ二本のガラス容器に別々に入れ、容器全体を真空封入した。ガラス容器を電気炉に入れ 120 °C で 20 ~ 100 時間加熱した。室温まで冷却後ウィスカーをエタノールで洗浄し、室温で乾燥させヨウ素をインターカレーションした BC-222 ウィスカーを得た。

このウィスカーの *ab*-面内のゼーベック係数と電気抵抗率を測定した。ゼーベック係数は MMR 社製ゼーベック係数測定装置を用い、80 ~ 300K で測定した。一方、電気抵抗率測定は直流四端子法により、電流値を 1mA とし、4 ~ 250K で行った。どちらの測定も端子付けには金ペーストを用いた。

【結果】

図 1 にインターカレーションのための加熱時間に対する X 線回折パターンの変化を示す。インターカレーション前の試料 (0h) では BC-222 相の (00*l*) ピークのみが観察された。20 時間インターカレーションを行った試料では、BC-222 相の各 (00*l*) ピークよりも数度低角度側にピークが現れた。これらのピークは BC-222 にヨウ素がインターカレーションされた結晶相 (IBC-222) に起因するものである。そして、50 時間加熱することで、BC-222 相のピークは消滅し、IBC-222 相のみの回折ピークが観察された。IBC-222 の回折ピークを数度高角度側にある BC-222 相の回折ピークと同じく指数付けすると、IBC-222 相の *c* 軸長は BC-222 相よりも約 3.6 長い、18.4 となった。これは BC-222 と類似の構造を有する Bi₂Sr₂CaCu₂O_x 相へのヨウ素のインターカレーションで報告されている *c* 軸長増加と同程度であった [4]。この場合、ヨウ素はファンデルワールス力で結合している BiO-BiO 層間に挿入されていることが分かっている。このことから IBC-222 ウィスカーにおいても同様に BiO-BiO 層間にヨウ素が存在しているものと考えられる (図 2)。

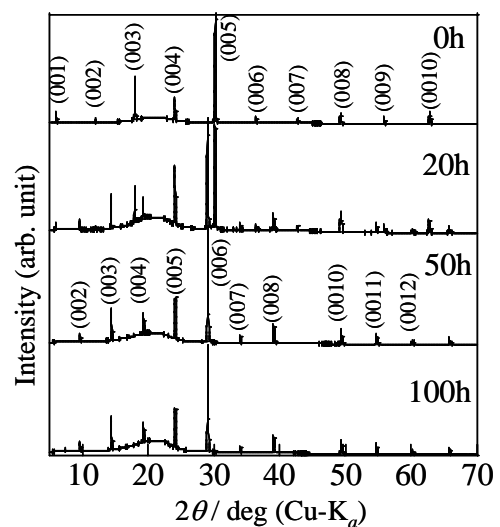


図 1 ヨウ素インターカレーションした BC-222 ウィスカーの X 線回折パターンの変化とインターカレーション時間依存性

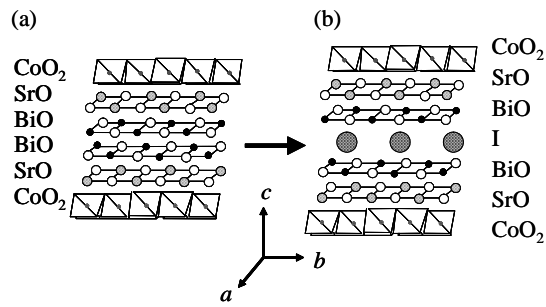


図2 BC-222相(a)とIBC-222相(b)の結晶構造の模式図

走査型電子顕微鏡を用いた特性X線分析から、120、20時間の加熱ではインターカレーションによりヨウ素が占有できる約60%が占められ、平均組成は $I_{0.56}Bi_{2.7}(Sr, Ca)_{2.5}Co_{2.0}O_x$ となった。そして50時間以上加熱することで平均組成は $I_{0.98}Bi_{2.5}(Sr, Ca)_{2.3}Co_{2.0}O_9$ となりヨウ素量が飽和した。その結果、全てのBC-222相のXRDピークが消滅した。

図3にBC-222ウィスカーとIBC-222ウィスカーの電気抵抗率とゼーベック係数の温度依存性を示す。抵抗率はヨウ素量の増加に伴い増加し、ゼーベック係数は低下した。ゼーベック係数の減少はヨウ素のインターカレーションによる CoO_2 層のホール濃度増加が原因であると考えられる。

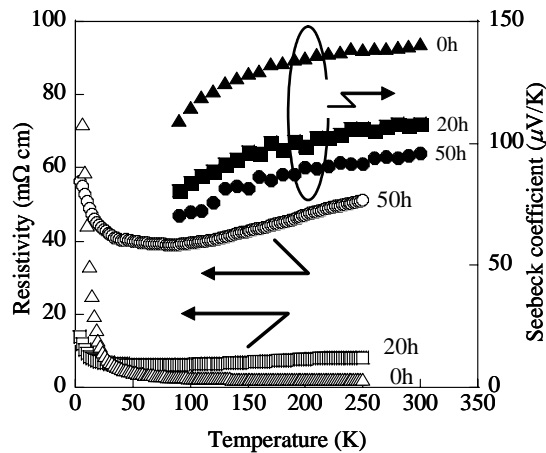


図3 BC-222及びIBC-222ウィスカーの熱電特性

図4に50時間インターカレーションを行ったIBC-222ウィスカーの側面の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。この写真からIBC-222中には多数の積層欠陥が存在していることが分かる。これはインターカレーションがまだ十分進行していないことを示しており、この結晶構造の乱れが電気抵抗率の増加を引き起こしている。

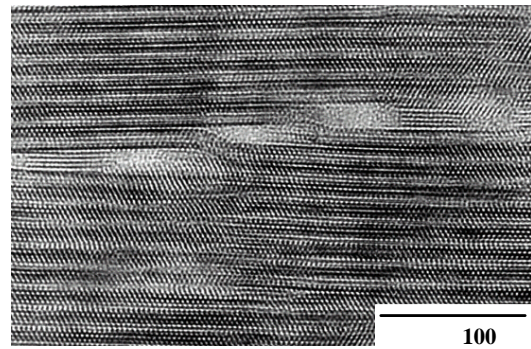


図4 IBC-222ウィスカー側面のTEM像

【まとめ】

高い熱電特性を有するBC-222ウィスカーへのヨウ素インターカレーションを行った。インターカレーションによりゼーベック係数は減少し、抵抗率は増加した。BC-222へヨウ素がインターカレートできたことは、ヨウ素以外の原子あるいは化合物でもインターカレートが可能であることを示しており、これによる熱電特性の向上にも期待できる。

【参考文献】

- [1] R. Venkatasubramanian *et al.*, *Nature* **413**, 597-602 (2002).
- [2] J. Heremans *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 2921-2930 (2000).
- [3] R. Funahashi *et al.*, *Chemistry of Materials* **13**, 4473-4478 (2001).
- [4] Y. Koike *et al.*, *Solid State Commun.* **79**, 501-505 (1991).