

低次元酸化物伝導体の熱電変換特性

小林航

早稲田大学高等研究所

(email: k.wataru@aoni.waseda.jp)

層状コバルト酸化物の熱電変換特性

Na_xCoO_2 の高い熱電特性が報告されて以来[1], CdI_2 型の CoO_2 層を有するコバルト酸化物は無次元性能指数 ZT が 1 を超える高い熱電特性を持つことが報告されている[2]。その高い熱電特性の起源を調べるために、我々はミスフィット層状コバルト酸化物 $[\text{Bi}_2\text{A}_2\text{O}_{4-d}][\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $b_1/b_2=1.65, 1.82, 1.98$) (図 1 参照) 単結晶を作成し, CoO_2 層と岩塩型の $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{O}_{4-d}$ 層のミスフィット比である b_1/b_2 とキャリア濃度, 熱電特性の相関を系統的に調べた[3]。A イオンが Ca^{2+} から Ba^{2+} に変化すると b_1/b_2 は増大し, 図 2 に示すように電気抵抗率も熱起電力も系統的に減少している。この熱電特性の変化は b_1/b_2 の変化に伴いホールが導入され Co の価数が変化すること[3], さらに CoO_2 層への化学圧力効果によると考えられる[4]。

また我々は新奇な層状ロジウム酸化物 $\text{Bi}_{0.78}\text{Sr}_{0.4}\text{RhO}_{3+d}$ ($\text{Bi}_6\text{Sr}_2\text{Rh}_7\text{O}_{22}$) [5]の合成に成功してきた。この物質は層状コバルト酸化物と同様に CdI_2 型の RhO_2 層を持ち, 蛍石型の $[\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_3]$ 層と交互に積層した構造を有する。この $\text{Bi}_{0.78}\text{Sr}_{0.4}\text{RhO}_{3+d}$ の熱電特性は上記物質と同程度であることがわかった[5]。講演の前半では $[\text{Bi}_2\text{A}_2\text{O}_{4-d}][\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$ への Pb 置換効果[6]やその他の層状コバルト酸化物単結晶 Pb-Sr-Co-O [7]の特性を紹介しながら, 層状コバルト, ロジウム酸化物の高い熱電特性について議論を行う。

ホーランダイト酸化物の熱電変換特性

図 3 にホーランダイト構造 $\text{A}_2\text{B}_8\text{O}_{16}$ を示す。この物質は稜共有した BO_6 八面体が二重鎖を形成し, 4 つの二重鎖が A イオンを内包しながら 1 次元トンネル構造を形成している。我々はこの稜共有した BO_6 八面体によるトンネル構造が層状コバルト酸化物の CdI_2 型の CoO_2 層を 1 次元的に丸めた構造に似ていることに着目し, $\text{Ba}_{1.2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$ と $\text{K}_2\text{Ru}_8\text{O}_{16}$ 単結晶の熱電変換特性の研究を行った。

図 4 に $\text{Ba}_{1.2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$ と $\text{K}_2\text{Ru}_8\text{O}_{16}$ の電気抵抗率と熱起電力を示す[8,9]。 $\text{Ba}_{1.2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$ と $\text{K}_2\text{Ru}_8\text{O}_{16}$

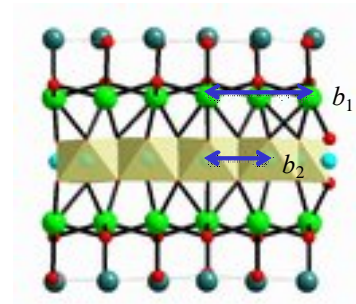


図 1 ミスフィットコバルト酸化物の結晶構造

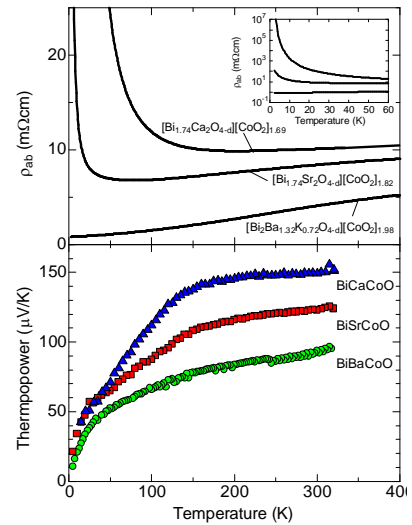


図 2 $[\text{Bi}_2\text{A}_2\text{O}_4][\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $b_1/b_2=1.65, 1.82, 1.98$)の(a)電気抵抗率, (b)熱起電力

の鎖方向の電気抵抗率 ρ は室温でそれぞれ $550 \mu \text{ cm}$, $100 \mu \text{ cm}$ と小さい。 $\text{Ba}_{1.2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$ は 100 K 付近で熱起電力 S の増大を示し, 75 K におけるパワーファクター $P = S^2/\rho$ は $30 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ と Na_xCoO_2 や Bi_2Te_3 の室温における値に近いことがわかった。性能指数評価のために熱伝導率の計測が必須であるが, 通常微小結晶の熱伝導率の計測は困難である。そこで我々は結晶に電流を流し試料中にペルチェ熱流を作り出し, それが試料の熱コンダクタンスと温度差の積に等しいという関係を用いて, $\text{Ba}_{1.2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$ 単結晶の熱伝導率を求めた[10]。この方法はハーマン法と呼ばれており, 微小試料の性能指数の直接評価に有用である。講演の後半では, ホーランダイト酸化物の熱電特性に加えてハーマン法による熱伝導率の測定方法や次元性に由来する輸送特性の異常についても報告する予定である。

謝辞 この研究は寺崎一郎教授, 田村亘氏(早稲田大学), S. Hebert, D. Pelloquin, O. Perez, H. Muguerra, D. Grebille, A. Maignan 各博士 (CRISMAT 研究所) との共同研究です。ここに厚く御礼申し上げます。

[1] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, R12685 (1997).

[2] (社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編, 熱電変換材料, 日刊工業新聞社, 2005 年。

[3] W. Kobayashi *et al.*, Proceedings of the IEEE, p. 117 (2008). DOI: 10.1109/ICT.2007.4569437.

[4] S. Ishiwata *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn 75, 104716 (2006).

[5] W. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B 76, 245102 (2007)

[6] W. Kobayashi *et al.*, J. Phys.:Condens. Mat. 21, 235404 (2009).

[7] W. Kobayashi, and I. Terasaki, Appl. Phys. Lett. 89, 072109 (2006).

[8] W. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B 79, 085207 (2009).

[9] W. Kobayashi, Phys. Rev. B 79, 155116 (2009).

[10] W. Kobayashi, W. Tamura, and I. Terasaki, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074606 (2008).

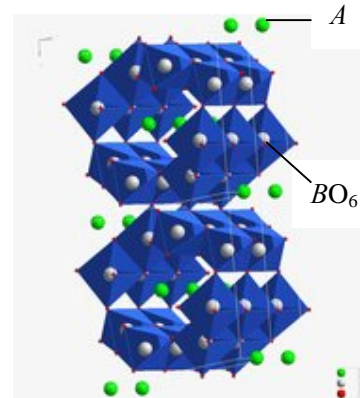


図 3 ホーランダイト構造 $A_2B_8O_{16}$

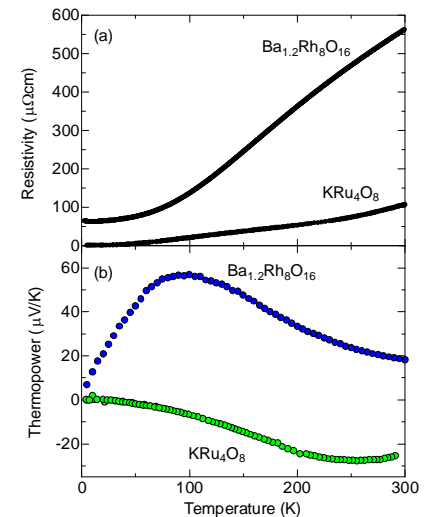


図 4 $\text{Ba}_{1.2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$ と $\text{K}_2\text{Ru}_8\text{O}_{16}$ の (a) 電気抵抗率, (b) 熱起電力