研 究

複合結晶 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ の結晶構造と熱電特性

宮崎 譲, 三浦 達朗, 小野 泰弘, 梶谷 剛

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 08.

Crystal Structure and Thermoelectric Properties of the Composite Crystal $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$

Yuzuru Miyazaki, Tatsuro Miura, Yasuhiro Ono and Tsuyoshi Kajitani

Dept. Appl. Phys., Grad. Sch. Eng., Tohoku University, 08 Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received February 3, 2003

SYNOPSIS

Polycrystalline samples of $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ with $0 \leq x \leq 0.20$ have been synthesized at 1193 K in flowing oxygen gas. The modulated crystal structure of the samples has been determined in accordance with a four-dimensional formalism from powder neutron diffraction data. With increasing x , the modulation amplitudes in Co-Co conduction paths become less marked. The non-doped sample ($x=0$) exhibits the resistivity $\rho=150 \mu\Omega\text{m}$ and the thermoelectric power $S=130 \mu\text{V/K}$ at 300 K. Both the ρ and S values decrease with x but the decrease in ρ values is steeper than that of the S values. The power factor S^2/ρ increases with x , from $110 \mu\text{W/m/K}^2$ ($x=0$) to $140 \mu\text{W/m/K}^2$ ($x=0.20$) at 300 K. This improvement in thermoelectric performance can be explained in terms of the reduction of displacive modulation of the Co-Co conduction paths in the CoO_2 sheets.

KEY WORDS

calcium strontium cobalt oxide, thermoelectric compound, composite crystal, crystal structure, thermoelectric power factor

1 緒 言

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相として知られる $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]^1$ は, Fig.1 に示すように異なる b 軸長を有する CoO_2 伝導層 ($b_1 \sim 2.82 \text{ \AA}$) と 3 重岩塩ブロック $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ ($b_2 \sim 4.55 \text{ \AA}$) が c 軸方向に交互に積層した構造をとる複合結晶である. この化合物は, 室温で $S=130 \mu\text{V/K}$ もの大きな Seebeck 係数を示し²⁾, 1000K 程度の温度においてさらに大きな Seebeck 係数を示すことから, 高温熱電発電材料としての応用が期待されている^{3,4)}. しかし, 抵抗率が $\rho=150 \mu\Omega\text{m}$ (室温) とやや大きいために, 出力因子 (S^2/ρ) は多結晶 Na_xCoO_2 ⁵⁾ のそれに僅かに及ばない. この化合物における高い抵抗率の原因は, 複合結晶構造に由来する Co-Co 伝導パスの変位変調によるものと考えられ, この変調を小さくすることができれば, 大きな Seebeck 係数を保ったままで抵抗率を低減できる可能性が高い. 変位変調を小さくする手段としては, ポテンシャルの相互作用をする相手, すなわち岩塩ブロックの大きさを変化させることが最も効果的であると考えられる. 本研究では, 岩塩ブロックの大きさを変化させるために, Ca と価数が等しく, より大きなイオン半径を持つ Sr で

の置換を試み, 得られた置換体の詳細な結晶構造と熱電特性との関連を調べることを目的とした.

2 実験方法

多結晶試料の合成は, 通常の固相反応法により行われた. 原料試薬として純度 99.9% 以上の CaCO_3 , SrCO_3 および Co_3O_4 粉末を用い, これらの混合粉末を錠剤成形した後, 酸素気流中, 1193 K で 12 時間焼成を行った. 得られた焼成体を粉碎・混合し, 再び同条件下での焼成を行った. 結晶相の同定は, 粉末 X 線回折 (XRD) により行い, XRD パターンに変化が見られなくなるまで試料の焼成を繰り返した.

得られた単相試料に対して, 日本原子力研究所東海研究所の改造 3 号炉に設置された東北大学金属材料研究所中性子回折装置 HERMES ($\lambda=0.18196 \text{ nm}$)⁶⁾ を用いて, 粉末中性子回折実験を行った. 結晶構造の解析には, 変調構造解析ソフト PREMOS91⁷⁾ を用いた. さらに, 多結晶試料の Seebeck 係数および抵抗率を室温から 4.2 K の温度範囲において測定した.

Fig.1 The fundamental crystal structure of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ projected in perspective from the b -axis (left) and parallel to the a -axis (right)¹⁾.

Fig.2 Powder XRD patterns of $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$.

3 実験結果および考察

3.1 固溶域

はじめに Sr の固溶域を調べるために, x の値を 0.05 刻みで変化させた $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ 組成の試料の合成を行っ

た. Fig.2 に得られた試料の XRD パターンを示す. この化合物は, 上述のように異なる b 軸長を持つ 2 つの部分構造からなる複合結晶であるため, 回折ピークの指数付けには a, b_1, c, b_2 に対応する 4 つの指数 $hk\ell m$ が必要である. すなわち基本構造の回折ピークは, $[\text{CoO}_2]$ 部分構造に由来する指数 $hk\ell 0$ と $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 部分構造に由来する指数 $h0\ell m$ からなっている. 図から x の増加とともに, 回折ピークが徐々に低角側にシフトしていくことがわかる. $x \geq 0.25$ の試料においては, 図中黒丸で示した第二相が認められ, 単相域は $0 \leq x \leq 0.20$ であることが明らかになった.

続いて, 格子定数の x 依存性を調べた. Fig.3(a) および (b) に XRD データを用いて精密化された格子定数を示す. いずれの格子定数の値も $0 \leq x \leq 0.25$ にかけて連続的に変化しており, 固溶限は $x = 0.25$ 近傍にあると推察される. これは, Fig.2 の XRD パターンにおいて, $x = 0.25$ の試料に見られる第二相がごく僅かであったこととも対応する. Fig.3(a) からわかるように, a, c および b_2 軸長は, Sr 置換量 x の増加とともに単調に増加していく傾向が見られる. 中でも, b_2 軸長の伸びが 0.01 nm (2.2%) と最も顕著であり, イオン半径の大きな Sr による置換が, 岩塩ブロックを面内方向に大きく伸長させる効果があることが明らかになった. これに対し, Fig.3(b) に示す CoO_2 部分構造の b_1 軸長は, 他の軸に比べて変化の絶対値は小さいものの, 僅かに減少していく傾向が見られた. 図中に示された p は, b_1 軸長と b_2 軸長の比を表し, 構造式 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p[\text{CoO}_2]$ における互いの部分構造の周期の差を表すパラメータでもある. 試料合成の際には, $p = 0.62$ の一定値で試薬を混合しているものの, 試料の実際の組成は, x の増加とともに b_2 軸が大きく伸

Fig.3 The refined lattice parameters of $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$.

長するために、0.62 から次第に減少する傾向にある。このように、複合結晶構造を有する試料の合成の際には、 x の変化とともに、 p の変化も考慮に入れる必要があり、本研究でも、 p の減少分を考慮に入れて再び合成実験をすれば、Sr の固溶域はさらに広がる可能性が大きい。

3.2 結晶構造

Sr 置換量による結晶構造の変化を詳細に調べるために、 $x = 0, 0.10$ および 0.20 の 3 試料に対して、粉末中性子回折実験を

行った。超空間群は、既に $x=0$ の試料に対して報告されている $C2/m(0p0)0s^8$ を採用し、原子座標も報告値を初期値とした。Fig.4 に、 $x=0.10$ の試料の Rietveld 解析結果を示す。図中、測定強度は "+" で示され、これと重なる実線は計算強度を示している。パターンの中の短い縦線は、Bragg 反射の生じる位置を表し、上段は基本反射 (k か m のいずれかが 0 の指数) からの、下段は衛星反射 ($hklm$ のいずれもが 0 でない指数) からの回折位置をそれぞれ示している。さらに下方の曲線は、計算強度と実測強度の差を示しており、平坦に近いほど計算の信頼性が高いことを意味している。図からわかるように、計算強度と実測強度は良く一致しており、信頼度因子も $R_{\text{WP}}=5.8\%$ と非常に良い結果が得られた。他の試料に対してもそれぞれ信頼度因子は、 $R_{\text{WP}}=6.3\%$ ($x=0$) と $R_{\text{WP}}=5.8\%$ ($x=0.20$) と信頼性の高い結果が得られた。

一般に複合結晶においては、互いの部分構造の周期が異なることに起因して、変調関数 $\sum_n [\cos 2\pi(n x_4) + i \sin 2\pi(n x_4)]$ (x_4 については後述する) で与えられる原子の変位変調が生じる⁷⁾。この化合物も例外ではなく、すべての原子サイトに変位変調が生じている。明らかにされた変調構造の中で最も重要な知見は、伝導パスとなる Co-Co 間距離の変調が、Sr 置換量 x の増加とともに次第に緩和される傾向にあることである。Fig.5 に、隣接する 3 種類の Co-Co 間距離の内部座標 t' に対するプロットを示す。ここで t' は、4 次元空間の原子位置を 3 次元座標を用いて表記する際に用いられ、複合結晶の定義によると、本化合物系では $t' = -(b_1/b_2)x_2 + x_4 = -px_2 + x_4$ で与えられる。ただし、 x_2 および x_4 は、それぞれ $[\text{CoO}_2]$ 部分構造および $[(\text{Ca,Sr})_2\text{CoO}_3]$ 部分構造における原子の y 座標である。考慮している Co サイトは、すべて $[\text{CoO}_2]$ 部分構造に属するため、結合距離は $0 \leq t' \leq 1$ の間で周期的に変化する。いずれの試料も、Co-Co 間距離の平均値は 0.28 nm 程度 (格子定数 b_1 に相当) であるが、その変

Fig.4 Observed (+), calculated and difference patterns of the powder neutron diffraction data for $[(\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$.

Fig.5 The Co-Co distances in the CoO_2 subsystem of $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ plotted against a complementary coordinate t' .

調の振幅は, $x=0$ の試料では 0.018nm 程度で大きく変位している. x の増加に伴い変調振幅の大きさは減少し, $x=0.10$ の試料では 0.013nm 程度, $x=0.20$ の試料では 0.005nm 程度となり, ほぼ格子定数 b_1 の値に近づいていく. Singh⁹⁾ により行われた, 本化合物系と同様な CoO_2 伝導層を有する $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ のバンド計算によれば, CoO_2 層の伝導は, 主に $\text{Co } t_{2g}$ 電子の酸素を介したホッピングにより生じると考えられている. 従って, 伝導 Co-Co サイト間に絶対値で 0.018nm 程度の大きな変調がある $x=0$ の試料の場合は, 伝導キャリアにとって, 大きな障害になるであろうことは想像に難くない. Fig.3 で見られた x の増加に伴う b_1 軸長の減少は, 変調の緩和により Co-Co 間の結合性が強まった結果と見ることもできる. こうした伝導サイト間距離の変調の緩和は, 輸送特性にも大きな影響を与えることが期待される.

3.3 熱電特性

Fig.6(a) に, 室温以下の温度範囲における抵抗率の温度変化を示す. いずれの試料も室温から 100K にかけて金属的な抵抗率の温度変化を示し, さらに低温側ではキャリア局在による急激な抵抗率の上昇が見られる. 室温における抵抗率の絶対値は, x の増加とともに $150\mu\Omega\text{m}$ ($x=0$) から $119\mu\Omega\text{m}$ ($x=0.10$), $88\mu\Omega\text{m}$ ($x=0.20$) と徐々に減少する傾向にある. これは, 前章

Fig.6 Temperature dependence of the electric resistivity (a) and thermoelectric power (b) for $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$.

で述べたように, Co-Co 伝導パス間の変調が緩和することにより, キャリアの平均自由行程が大きくなったためだと解釈できる. このことから, Sr 置換は最初の目的通り, 抵抗率の低減に有効であることがわかった.

しかし Fig.6(b) に示すように, Sr 置換は Seebeck 係数も同時に減少させることが明らかになった. 室温における絶対値と比較してみると, $x=0$ では $130\mu\text{V/K}$ であったものが, $x=0.20$ の試料では $105\mu\text{V/K}$ 程度にまで減少している. 小椎八重の理論¹⁰⁾ によれば, 層状コバルト酸化物の Seebeck 係数は, 主に Co イオンの平均価数とそのスピン状態によって決定される. 本化合物系は, Ca から Sr への同型置換であるため, Co イオンの平均価数是不変であり, スピン状態も大きく変化することはない. むしろ, Co-Co 伝導パス間の変調緩和に起因してキャリアエントロピーが減少したことにより, Seebeck 係数が減少したものと考えた方が自然である. Seebeck 係数の減少の割合は 20% 程度で, 40% 以上も減少した抵抗率ほど顕著ではなく, その値が 2 乗で効いてくる出力因子 (S^2/ρ) にとっては, それほどのマイナス要因ではない.

S と ρ の変化から予想されるように, 出力因子の値 (Fig.7) は室温に近い温度域では Sr 置換により, 10% 程度ずつ増加する. しかし, $x=0$ の試料が 150K 以上でほぼ一定値 $110\mu\text{W/m/K}^2$ をとるのに対し, 他の試料では, 低温で極大値をとった後, さ

Fig.7 Temperature dependence of the thermoelectric power factor for $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$.

らに高温側では再び減少する傾向が見られる。従って室温以上の温度範囲では、出力因子の大小が逆転する可能性もある。本化合物系の室温近傍における出力因子の絶対値は、最大で $140 \mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$ 程度で、実用レベルとされる $1 \text{ mW}/\text{m}/\text{K}^2$ 台には一桁及ばない。今後の課題としては、結晶配向を揃えて抵抗率を効果的に減少させる合成法を確立するとともに、実用温度域とされる 800 K 前後における出力因子および性能指数を評価する研究が不可欠である。

4 ま と め

コバルト酸化物複合結晶 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p[\text{CoO}_2]$ において、Ca サイトを20%までSrで同型置換することが可能であった。Sr置換により、伝導面となる CoO_2 層内のCo-Co間距離の構造変調

が緩和されたため、目的通り40%程度の抵抗率の減少が認められた。同時にSeebeck係数も20%程度低下したが、抵抗率の減少の効果が大きいために、正味の出力因子としては、約20%の性能上昇が見られた。

謝 辞

中性子回折実験にご協力いただいた東北大学金属材料研究所 東方 綾助手に御礼申し上げます。本研究の一部は材料科学研究助成金の援助により行われた。

文 献

- 1) Y.Miyazaki *et al.*: "Modulated Structure of the Thermoelectric Compound...", J. Phys. Soc. Jpn., 71(2002)491-497.
- 2) Y.Miyazaki *et al.*: "Low-Temperature Thermoelectric Properties of...", Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000)L531-L533.
- 3) S.Li *et al.*: "High Temperature Thermoelectric Properties of Oxide $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ ", J. Mater. Chem., 9(1999)1659-1660.
- 4) R.Funahashi *et al.*: "An Oxide Single Crystal with...", Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000)L1127-L1129.
- 5) I.Terasaki *et al.*: "Large Thermoelectric Power in...", Phys. Rev., B56(1997)R12685-R12687.
- 6) K.Ohoyama *et al.*: "The New Neutron Powder Diffractometer with...", Jpn. J. Appl. Phys., 37(1998)3319-3326.
- 7) A.Yamamoto: "Determination of Composite...", Acta Crystallogr., A49(1993)831-846.
- 8) 三浦達朗: 東北大学大学院工学研究科修士論文, (2002).
- 9) D.J.Singh: "Electronic Structure of NaCo_2O_4 ", Phys. Rev., B61(2000)13397-13402.
- 10) W.Koshibae *et al.*: "Thermopower in Cobalt Oxides", Phys. Rev., B62(2000)6869-6872.