

La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ の熱電変換材料への応用†

中津川 博 井口 栄資

横浜国立大学工学部生産工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1393-1399
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Application of La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ as a Thermoelectric Material

Hiroshi Nakatsugawa and Eisuke Iguchi

Materials Science, Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Faculty of Engineering,
Yokohama National University, Yokohama 240-8501

Electrical transport and magnetic properties of polycrystalline ceramic specimens of the system La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ have been investigated as a function of temperature by means of complex-plane impedance analysis which distinguishes the bulk resistivity from the resistivity across grain boundaries, four-probe dc resistivities, Seebeck coefficients and magnetic susceptibilities below room temperature. The temperature dependencies of the magnetic susceptibilities indicate that the ratio of intermediate-spin Co^{III} ions ($S=1$) is dominant in a specimen with $x=0.1$. This suggests that La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ at $x=0.1$ has a high potential as a thermoelectric material. Therefore, it is necessary to search for thermoelectric materials in transition-metal perovskites using a spin-state control.

(Received April 12, 1999; In Final Form August 20, 1999)

Keywords: thermoelectric materials, strongly correlated system, 3d transition metal oxide, layered perovskite structure, Seebeck effect, Peltier effect, figure of merit

I. 緒 言

現在、冷却や熱電発電に実用化されている熱電変換材料は、全て高濃度にキャリアーを添加した、いわゆる、縮退半導体である。キャリアー濃度が 10^{21} cm^{-3} 以上である通常の金属では、キャリアー当たりのエントロピーが小さいので熱起電力(ゼーベック係数) S の絶対値が小さく、且つ、熱伝導率 κ に対する電子の寄与が格子の寄与よりも大きいため、熱電変換材料には適さない。また、キャリアー濃度が 10^{17} cm^{-3} 以下の絶縁体でも、逆に、電気抵抗率 ρ が大き過ぎるために熱電変換材料としての性能が劣る。従って、最適な熱電性能を持つ材料としては、キャリアー濃度が約 10^{19} cm^{-3} である縮退半導体が必須条件であると従来から考えられてきた⁽¹⁾。

等方的な固体に電場 E と温度勾配 ∇T を同じ方向に加えた場合、単位体積内で単位時間に発生する熱量 Q は J を電流密度とすると次式で与えられる。

$$Q = \rho J^2 + \nabla \left(\kappa - \frac{S^2 T}{\rho} \right) \nabla T \quad (1)$$

つまり、 $S^2 T / \rho$ と κ の大小関係が熱電変換材料としての性

能を決定するのである。一般に、熱電変換効率は性能指数 $Z (= S^2 / \rho \kappa)$ または無次元性能指数 ZT によって見積もられる。ただし、 $ZT \gg 1$ であればカルノー効率が得られるが、現在実用化されている材料の値は $ZT \approx 1$ に留まっているのが現状である。

最大の熱電変換効率は、低抵抗・高熱起電力の半導体領域において、熱伝導率の格子からの寄与が限りなく小さい場合に実現される。即ち、最適な熱電変換材料の条件は高電気伝導と低熱伝導であり⁽²⁾、バンド伝導を示す例えば金属的物質にとっては相矛盾する特性が要求される。一般に、高電気伝導・低熱伝導を満たすためには、単位格子中に少なくとも三種類の結晶学的に独立なサイトを取ることが必要である。何故ならば、結晶構造の骨格を形成する二つのサイトが電気伝導特性を決定するバンド構造を形成し、残りのサイトは熱輸送に寄与するフォノンを散乱させて熱伝導率に対する格子の寄与を大幅に減少させることが期待されるからである。事実、LaFe₃CoSb₁₂やCaFe₃CoSb₁₂という組成を持つ充填スクッテルダイト合金の格子の熱伝導率は、二元系スクッテルダイト化合物であるCoSb₃の値の約1/10になることが報告されている⁽³⁾。しかし、実際に実用化されている熱電変換材料はBi₂Te₃、PbTe、Si_{1-x}Ge_xなどとも熱伝導率の低い混晶系である。

最近、層状遷移金属酸化物NaCo₂O₄は金属的電気伝導を

† 1999年3月日本金属学会春期大会において発表

示すにも関わらず、室温において 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ という非常に大きな p 型の熱起電力を示し、熱伝導率も約 1.5 W/mK という充填スクッテルライト合金と同等の大きさを持つことが報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。これは遷移金属酸化物が新しい熱電変換材料の候補として有望であることを強く示唆している。その一つの候補として考えられる物質群は、ペロフスカイト型の結晶構造を取る 3d 電子系遷移金属酸化物である。これらの物質群は、一般的に、 $\text{A}_{1+n}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ と記述される。ここで、O は酸素、A は 2 価のアルカリ土類元素または 3 価の希土類元素、そして B は 3d 遷移金属であり、B-O のネットワークが系の電気伝導特性を決定するバンド構造を形成する。特に、 $n=1$ の場合は K_2NiF_4 構造を持つ層状ペロフスカイトである。この構造では BO_2 面が一層ずつ孤立した構造であるが、 $n>1$ の場合は BO_2 面が n 枚ずつ組になった多層ペロフスカイト構造を形成し、 $n=\infty$ で三次元的な B-O のネットワークを持つ三次元ペロフスカイト構造 ABO_3 となる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

ペロフスカイト型遷移金属酸化物 $\text{A}_{1+n}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ においては、異なる価数を持つイオンで A サイトのイオンを一部置換することにより、このサイトの平均価数を変化させ、これにより B サイトの遷移金属イオンの価数の制御を可能にすることができる。つまり、B-O のネットワーク中のキャリア濃度を制御できるのである。更に、一部置換に基づく A サイトの平均イオン半径の変化は、遷移金属 B と酸素との間の結合角度を変化させ、3d-2p 間の電子相関の強さにも相対的な変化を誘起させる。これにより、キャリア濃度を一定にしたまま遷移金属 B のスピン状態の制御が可能になるのである。この様なペロフスカイト型遷移金属酸化物の物性の多様性は、遷移金属イオンの多電荷性と局所的な微細構造変化による電子構造の変化のし易さに起因している。更に、酸化・還元に基づく酸素量制御によって物性の微調整が可能な物質群でもある。

その典型的な代表例として、我々が最近、電子輸送特性について報告した $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ が挙げられる⁽⁹⁾。この物質は前述の様に有望な熱電変換材料となり得る可能性を秘めた Co 酸化物である。この酸化物は、 $n=1$ の K_2NiF_4 構造を持つ La_2CoO_4 中の A サイト (La^{3+}) を一部 Sr^{2+} で置換し正孔注入することによって、B サイト (Co イオン) の価数が制御され磁気および電子輸送特性が著しく変化することが期待される。特に、 Sr^{2+} の添加量 y の増加に伴い伝導性が大きく増加する傾向にある。これは、 La_2CoO_4 ($y=0$) 中の高スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^2$) の Co イオンが、 y の増加、即ち、正孔注入により、 LaSrCoO_4 ($y=1.0$) へ至るとほぼ中間スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$) へと移行し、更に、 Sr^{2+} 添加量の増加は e_g バンド中への正孔導入を促し、キャリアの遍歴性が著しく増すことに起因している⁽¹⁰⁾。我々の研究は、キャリアである正孔が、強い電子-フォノン相互作用により局所微小歪み場を伴ってスモールポーラロンを形成し、そのホッピング伝導が電子輸送特性を与えていることを確認した⁽⁹⁾。これは Co 系に限定さ

れた現象ではなく、ほとんどのペロフスカイト型 3d 遷移金属酸化物に共通して見られる伝導機構である⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁹⁾。

スモールポーラロンのホッピング伝導によって電子輸送特性が支配されている場合、抵抗率および熱起電力の温度依存性は次式で与えられる⁽²⁰⁾⁽²²⁾。

$$\rho = \rho_0 T^\gamma \exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) \quad (2)$$

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_S}{k_B T}\right) + S_\infty \quad (3)$$

式(2)において、スモールポーラロンのホッピングが断熱的な場合は $\gamma=1$ であり、非断熱的な場合は $\gamma=1.5$ である⁽²⁰⁾⁻⁽²¹⁾。特に、 $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ ($0.25 \leq y \leq 1.10$) は非断熱スモールポーロンが支配的であることが実験的に確認されている⁽⁹⁾。式(2)の E_p はスモールポーラロンのホッピングエネルギーが支配因子である。従って、キャリアの遍歴性が強くなるに従い、 E_p の値は著しく減少し抵抗率は低下する。抵抗率を低下させるもう一つの因子は ρ_0 である。この項はキャリアであるスモールポーロンの濃度に逆比例するので、原則的には、スモールポーロン濃度の増加が抵抗率の低下を促進させているといえる⁽⁹⁾。ただし、無制限な濃度の増加はポーロン間の相互作用を誘起し、必ずしも電気伝導性を高めることにはならない。一方、式(3)の E_S は局所微小歪み場がある場合とない場合のキャリアのポテンシャルの差であり、式(2)の E_p と比較すると桁ほど小さい。 S_∞ は温度が無限大の時の熱起電力の外挿値であり、結晶のエントロピーの一つの目安でもある。ここで、絶対値の大きな熱起電力を得るには、式(3)の右辺第一項もそれなりの寄与をするが、それにもまして、 S_∞ の大きさが決定的な要因となる。即ち、エントロピーの大きな物質ほど S_∞ が大きくなる。

式(2)および(3)を用いた $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ の検証は、この酸化物が優れた熱電変換性能の可能性を秘めていることを強く示唆することになる。 Sr^{2+} 置換量 y の増加に伴い、即ち、注入正孔濃度の増加に伴い、中間スピン状態が支配的になると、 E_p および ρ_0 は減少し抵抗率は著しく低下する。同時に、高スピン状態と比較して複雑なスピン配列を持つ中間スピン状態では、電子系のエントロピーも大きくなる。また、 $n=1$ の層状ペロフスカイト構造の複雑さと、それに加えて、 Sr^{2+} 置換は格子系の配置エントロピーに大きな値をもたらすことから、熱起電力が大きくなることが期待できる。以上の様な理由で、 $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ は熱電効率の高い性能指数を有する可能性が高いと考えられる。更に、ポーロン伝導を示す物質の熱電変換材料としての利点は、高温において相変態等が起きない限り、低温から高温まで安定した伝導機構が維持でき、式(2)からも推測される様に、温度上昇に伴って抵抗率が単調減少する点である。これは高温での熱電変換機能の利用という観点から極めて有利である。実際、 $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ の物理量は 1273 K 程度までほぼ単調に変化している⁽²³⁾、高温における相変態等の懸念はない。

この様な観点に基づき、本論文では、La_{2-y}Sr_yCoO₄ を熱電変換材料の有力候補と考え、我々の実験環境が許容する範囲内で熱電材料への応用の可能性について研究した。特に、Sr²⁺ を Ca²⁺ で一部置換した La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ (y=1.1) を主な研究対象とした。

II. 実験方法

多結晶 La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ (x=0.0, 0.1, 0.2) は、原料粉末 La₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, および Co₃O₄ を湿式混合し、一般的な固相反応法を用いて作製した。混合粉末は 1523 K で空气中 24 時間仮焼し、その過程を三回繰り返した。この仮焼した粉末は湿式粉碎して乾燥後、ペレット状に圧粉成形し、1573 K で酸素雰囲気中 48 時間常圧焼結した。全てのサンプルは理論密度値の約 90% の焼結体であった。粉末 X 線回折法による相同定の結果、本実験で用いた試料の結晶構造は全て正方晶であることが分かった。得られた格子定数の値は単位格子の体積と共に Table 1 に示した。Ca 添加量の増加に伴い、格子定数 a および c の大きさは単調減少し、単位格子の体積も減少していることが分かる。

四端子法による直流抵抗率の測定は、定電流源に Advantest 社製 R6161 型パワーサプライ、電流計測に Keithley 社製 619 型レジスタンスブリッジ、そして電圧計測に Advantest 社製 TR6871 型デジタルマルチメーターを用いて、80 K から 330 K の温度範囲で測定を行った。また、熱起電力の測定は、Advantest 社製 TR6871 型デジタルマルチメーターと自家製装置を組合せて行った。電気容量および交流抵抗は Hewlett Packard 社製 HP4284A 型 LCR メーターを使用し、交流四端子法を用いて、20 Hz から 1 MHz の周波数領域で測定した。電極は In-Ga を 7:3 比で混合した合金を用い、80 K から 290 K の温度範囲で測定した。磁化率の測定は、SQUID (Quantum Design 社製 MPMS) を用いて、ゼロ磁場中で 10 K まで冷却し、外部磁場 1 T の下、昇温過程で行った。測定温度域は 10 K から 330 K である。

La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ を本研究の研究対象としたのは以下の理由に基づく。La_{2-y}Sr_yCoO₄ 系において、y=1.0, 1.1, 1.2 の試料を上述の方法で作製し、熱電変換性能の因子である抵抗率と熱起電力を温度の関数として測定したところ、y=1.1 が最大の S²/ρ を与えた。LaSrCoO₄ では [La³⁺]/[Sr²⁺]=1.0 であり、La_{0.9}Sr_{1.1}CoO₄ では [La³⁺]/[Sr²⁺]=0.9/1.1 であるので、この Sr²⁺ 量の変化は Co の価数を 3.0 から 3.1 へ変化させることを意味している。LaSrCoO₄ の 3

価の Co イオンのスピン状態はほぼ中間スピン状態 (t_{2g}⁵e_g¹) であることが確認されているので⁽¹⁰⁾、La_{0.9}Sr_{1.1}CoO₄ では 10% の正孔がキャリアーとして e_g バンド中に導入されることになる。つまり、10% の 4 価の低スピン状態 (t_{2g}⁵) の形成が期待される。また同時に、3 価の中間スピン状態の一部が低スピン状態 (t_{2g}⁶) へ変化する可能性も考えられる。また、Sr²⁺ を Ca²⁺ で一部置換すれば、A サイトの平均イオン半径を変化させることができるので、Co イオンと酸素の結合角度を調節し、キャリアー濃度一定のまま Co イオンのスピン状態を制御することが可能となる。従って、スピン状態のみが異なる La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO₄ の試料を作製し、それらの熱電変換性能の比較を試みるのが本研究の目的である。

III. 複素インピーダンス解析

本実験で用いた試料は多結晶焼結体であるため、四端子法で得られる直流抵抗率の値には結晶粒界の寄与が無視できない。MacDonald と Franklin は絶縁体(或いは半導体的)な電気伝導機構を示す多結晶体の酸化物では、複素インピーダンス解析により、結晶粒内・結晶粒界・電極に起因する抵抗値がそれぞれ分離識別できることを理論的に示した⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾。インピーダンス解析法とは、インピーダンスの実数部を横軸に、虚数部を縦軸に取った複素平面上に、各周波数ごとに得られた交流抵抗値をプロットすることにより、理論的に三つの半円が描けることである。つまり、高周波数領域の第一の半円の直径は結晶粒内のバルク抵抗、中間周波数領域の第二の半円の直径は結晶粒界の抵抗、そして低周波数領域の第三の半円の直径は電極に起因する抵抗に対応するので、結晶粒

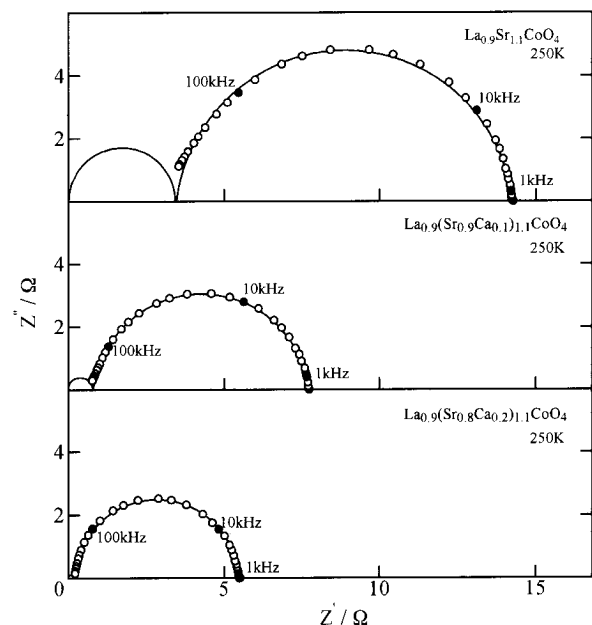


Fig. 1 Complex-plane impedance analyses for the specimens of x=0.0, 0.1 and 0.2 at 250 K.

Table 1 Lattice constants, a, b and c, and unit cell volumes, V, for the specimens of x=0.0, 0.1 and 0.2.

	a (nm)	c (nm)	V (nm ³)
La _{0.9} Sr _{1.1} CoO ₄	0.37988	1.2503	0.18043
La _{0.9} (Sr _{0.9} Ca _{0.1}) _{1.1} CoO ₄	0.37938	1.2457	0.17930
La _{0.9} (Sr _{0.8} Ca _{0.2}) _{1.1} CoO ₄	0.37919	1.2426	0.17867

内のバルク抵抗と粒界抵抗を分離識別することが可能になるのである。

Fig. 1 に各試料 ($x=0.0, 0.1, 0.2$) の 250 K における複素インピーダンス解析の結果を示した。各プロットは実験値であり、実線は高周波領域の第一の半円と最小自乗法によって求められた中間周波数領域の第二の半円を示している。従って、高周波領域の第一の半円と横軸との高抵抗側の交点、または、第二の半円の低抵抗側の横軸との交点の実数インピーダンスは結晶粒内のバルク抵抗に対応する。また、第二の半円と横軸との高抵抗側の交点の実数インピーダンス値はバルク抵抗と粒界抵抗の和に対応し、その抵抗率は四端子法で得られる直流抵抗率と理論的に一致するはずである。本実験では低周波数領域の第三の半円は確認できなかったが、これは電極の影響を無視できることを示している。以上の解析法から得られたバルク抵抗率を用いて熱電変換特性を評価し、直流抵抗率から見積もった熱電変換特性との比較・検討も行う。

IV. 実験結果および考察

1. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$ ($x=0.0$)

本研究では、熱電変換特性の主要因子である抵抗率 ρ および熱起電力 S を温度 T の関数として測定した。**Fig. 2** は $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$ ($x=0.0$) の $\rho/T^{1.5}$ と $1/T$ のアレニウスプロットおよび S と $1/T$ のプロットを示した。緒言で述べた通り、本研究で取り扱った系では、電子輸送特性がスモールポーラロンの非断熱的なホッピング伝導によって支配されているの

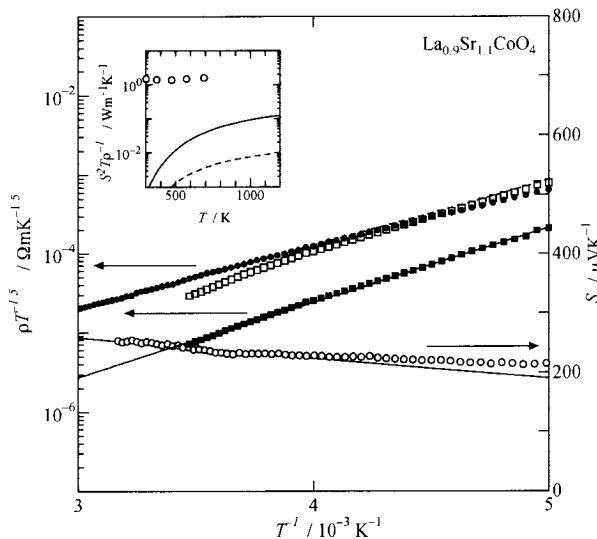


Fig. 2 Arrhenius plots of $\rho/T^{1.5}$ vs $1/T$ and relationship between S and for the specimen of $x=0.0$, ●, □ and ■; plots of $\rho/T^{1.5}$ where ρ are the 4-probe dc resistivity, total resistivity in bulk and grain boundary, and bulk resistivity, respectively, ○; plots of Seebeck coefficient S . In inset, S^2/ρ is plotted against T (K), where values of S and ρ are extrapolated from the result of Seebeck coefficient, 4-probe dc resistivity (broken line) and bulk resistivity (solid line) below room temperature. The plots are experimental values for κ obtained in NaCo_2O_4 .

で $\rho/T^{1.5}$ を採用している。**Fig. 2** 中のプロット ●, □ および ■ は四端子法で得られた直流抵抗率, インピーダンス解析で求められたバルク抵抗と粒界抵抗の和から換算された抵抗率, およびインピーダンス解析から決定されたバルク抵抗率をそれぞれ表している。ここで、直流抵抗率 (●) とインピーダンス解析より求めたバルクと粒界の抵抗を含めた抵抗率 (□) の約 250 K 以下での一致は、MacDonald と Franklin の複素インピーダンス解析理論の妥当性⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾を裏付けている。

直流抵抗率とバルク抵抗率は約 200 K 以上で、 $\rho/T^{1.5}$ 対 $1/T$ のアレニウス関係に従い共に直線関係が成立している。最小自乗法を用いた直流抵抗率の直線関係からは $E_\rho=0.164$ eV および $\rho_0=6.478 \times 10^{-8} \Omega\text{mK}^{-1.5}$ が、バルク抵抗率の直線関係からは $E_\rho=0.188$ eV および $\rho_0=4.025 \times 10^{-9} \Omega\text{mK}^{-1.5}$ が得られた。また、熱起電力 S の温度依存性は、実線で示した様に、約 250 K 以上の高温部で S 対 $1/T$ のよい直線関係が成立しており式 (3) の温度依存性に従っている。即ち、最小自乗法を用いた熱起電力の直線関係より、 $E_S=0.034$ eV および $S_\infty=358.7 \mu\text{V/K}$ が得られた。

緒言でも述べた通り、熱電変換特性は熱伝導率 κ と S^2T/ρ の大小関係で決まり、無次元性能指数 ZT の値が 1 よりも大きいほど高い熱電変換効率を有することを意味する。そこで、約 723 K 以上の高温での熱電変換特性を評価するために、上記の各直線関係の外挿から見積もられる物理量 S^2T/ρ の温度依存性を挿入図に示した。この外挿法の妥当性は、ポーラロン伝導が低温から高温まで安定した伝導機構として維持され、且つ、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ 系では、高温において伝導機構の変化を誘起する様な相変態等の懸念がないことによって保証されている。点線は ρ が直流抵抗率、実線は ρ がバルク抵抗率の場合における S^2T/ρ の温度依存性を表している。挿入図中のプロット (○) は Terasaki らが測定した層状化合物 NaCo_2O_4 の熱伝導率の値である⁽⁵⁾。しかし、バルク抵抗率を用いて熱電変換特性を評価した方がより高効率の値を得られることは明らかであるものの、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$ の熱伝導率が NaCo_2O_4 の熱伝導率とほぼ等しいと仮定しても、 NaCo_2O_4 以上の高効率の熱電変換特性を得ることは難しい様である。

2. $\text{La}_{0.9}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1.1}\text{CoO}_4$ ($x=0.1$ および 0.2)

Fig. 3 および **4** は $\text{La}_{0.9}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1.1}\text{CoO}_4$ ($x=0.1$ および 0.2) の熱電変換特性を示している。**Fig. 2** と同様に四端子法を用いて得られた直流抵抗率 (●), バルクと粒界の抵抗の和から算出された抵抗率 (□), およびバルク抵抗率 (■) の温度依存性をそれぞれ示した。 $x=0.1$ および 0.2 の試料でも、直流抵抗率およびインピーダンス解析より求めたバルクと粒界の抵抗を含んだ抵抗率のプロットが約 250 K 以下でほぼ一致している。また、試料 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$ ($x=0.0$) と同様に、 $\rho/T^{1.5}$ 対 $1/T$ のアレニウス関係に従う直線関係が直流抵抗率およびバルク抵抗率の両者で成立している。**Fig. 3** の $x=$

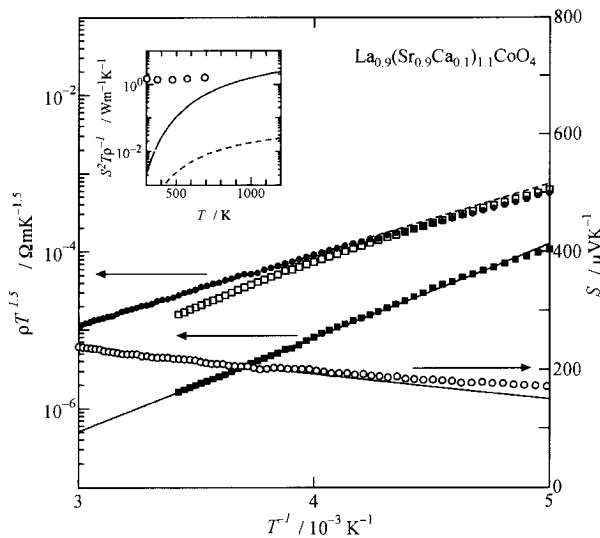


Fig. 3 Temperature dependencies of thermoelectric properties for the specimen of $x=0.1$. The plots and the inset have the similar meanings to Fig. 2.

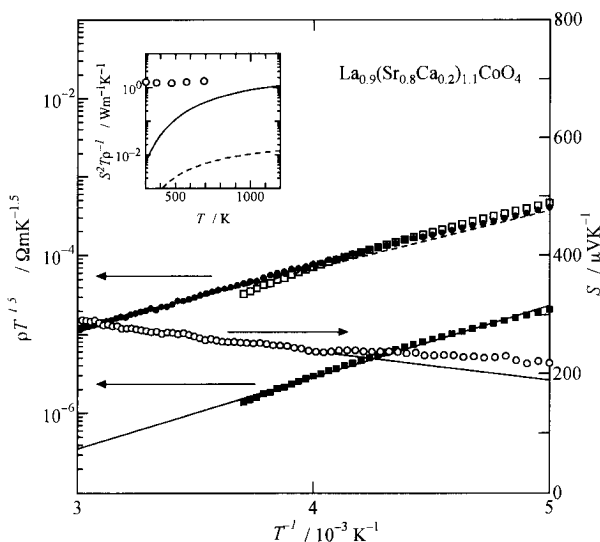


Fig. 4 Temperature dependencies of thermoelectric properties for the specimen of $x=0.2$. The plots and the inset have the similar meanings to Fig. 2.

0.1 の試料では、直流抵抗率の直線関係からは $E_p=0.180$ eV および $\rho_0=2.209 \times 10^{-8} \Omega\text{mK}^{-1.5}$ が、バルク抵抗率の直線関係からは $E_p=0.237$ eV および $\rho_0=1.315 \times 10^{-10} \Omega\text{mK}^{-1.5}$ が得られた。同様に、Fig. 4 の $x=0.2$ の試料でも、直流抵抗率の直線関係からは $E_p=0.145$ eV および $\rho_0=8.339 \times 10^{-8} \Omega\text{mK}^{-1.5}$ が、バルク抵抗率の直線関係からは $E_p=0.180$ eV および $\rho_0=6.845 \times 10^{-10} \Omega\text{mK}^{-1.5}$ が得られた。

Fig. 3 および 4 における熱起電力 S の温度依存性も、Fig. 2 の結果と同様に、約 250 K 以上の高温部で S 対 $1/T$ のよい直線関係が成立している。Fig. 3 の $x=0.1$ の試料の熱起電力の結果からは $E_S=0.043$ eV および $S_\infty=366.5 \mu\text{V/K}$ が

Table 2 Bulk resistivity, ρ , Seebeck coefficient, S and S^2T/ρ which are estimated at 250 K and extrapolated at 723 K from the results below room temperature for the specimens of $x=0.0, 0.1$ and 0.2 .

	$T(\text{K})$	$\rho(\mu\Omega\text{m})$	$S(\mu\text{V/K})$	$S^2T/\rho(\text{W/mK})$
La _{0.9} Sr _{1.1} CoO ₄	250	420685	228.5	0.00003
	723	1449	315.2	0.05302
La _{0.9} (Sr _{0.9} Ca _{0.1}) _{1.1} CoO ₄	250	32093	198.5	0.0003
	723	99.71	310.4	0.7473
La _{0.9} (Sr _{0.8} Ca _{0.2}) _{1.1} CoO ₄	250	11741	237.7	0.0012
	723	219.0	374.3	0.4947

得られ、Fig. 4 の $x=0.2$ の試料では、 $E_S=0.050$ eV および $S_\infty=439.0 \mu\text{V/K}$ が得られた。試料 $x=0.0$ の結果も含めてここで強調すべき点は、 Sr^{2+} に対する Ca^{2+} の置換量 x の増加により S_∞ の値が $358.7 \mu\text{V/K}$ ($x=0.0$) から $439.0 \mu\text{V/K}$ ($x=0.2$) へと増加している点である。式 (3) の説明でも述べたが、 S_∞ は結晶のエントロピー増加の一つの目安であり、 Ca^{2+} 置換による配置エントロピーの増加も S_∞ の値の増加を誘発していることは明らかである。熱電変換特性に対して熱起電力のみが自乗で寄与しているため、熱電変換特性の高効率化に最も有効な手段は熱起電力の値の増加であり、従って、本研究で得られた S_∞ に関する結果は、熱電変換性能改良への一つの指針を与える。

Fig. 3 および 4 の挿入図に示した様に、上記の各直線関係の外挿から見積もった $x=0.1$ および 0.2 の物理量 S^2T/ρ の温度依存性は、 $x=0.0$ と比較して熱電変換特性の高効率化が見られる。Table 2 に 250 K でのバルク抵抗率 ρ 、熱起電力 S 、および物理量 S^2T/ρ 、および、723 K でのそれらの外挿値をそれぞれ $x=0.0, 0.1$ および 0.2 に対して示した。特に、723 K における S^2T/ρ の外挿値は、 $x=0.0$ から 0.1 への増加に伴い約 14 倍程度増加している。実際、熱電変換材料として使用する温度域は主に 723 K 以上の高温域である。従って、外挿された物理量であるとしても、高温での熱電変換性能の評価・検討が必要である。Terasaki ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾によって測定された室温までの単結晶 NaCo_2O_4 の a 軸方向 (CoO_2 面に平行方向) の直流抵抗率 ρ_a および熱起電力 S_a の実験結果と $1/T$ との関係をもとに 723 K に外挿すると、 ρ_a は $3.103 \mu\Omega\text{m}$ 、 S_a は $130.8 \mu\text{V/K}$ である。これらを Table 2 に示した 723 K における値と比較すると、抵抗率は単結晶 NaCo_2O_4 の方が小さいが、熱起電力は本研究の試料の方が大きく、Terasaki らが層状化合物 NaCo_2O_4 において測定した熱伝導率の実測値⁽⁵⁾を用いれば、723 K における無次元性能指数は、 $x=0.1$ では $ZT \approx 0.50$ 、 $x=0.2$ では $ZT \approx 0.33$ となる。しかしながら、層状化合物 NaCo_2O_4 の熱伝導率は酸化物の中でも異常に低い値であり、 K_2NiF_4 構造を持つ Cu 酸化物である 214 系高温超伝導体の単結晶試料では、約 $3 \sim 10 \text{ W/mK}$ の大きさを示すことが報告されている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。この値を用いれば、723 K における無次元性能指数は、 $x=0.1$ では $ZT \approx 0.07 \sim 0.25$ 、 $x=0.2$ では $ZT \approx 0.05 \sim 0.16$ となる。ただし、以上は

外挿値に立脚した議論であり、高温測定による実験的な裏付けが早急に望まれる。

3. 磁気特性

Fig. 5 に、 $x=0.0, 0.1$ および 0.2 の試料の 1 モル当たりの磁化率の逆数 (χ^{-1}) の温度依存性の結果を示した。全ての試料において、室温以上の高温領域で χ^{-1} 対 T のよい直線関係が成立し、以下のような Curie 型の常磁性で記述される。

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad C = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (4)$$

ここで、 C は Curie 定数、 Θ は Weiss 温度、 N はアボガドロ数、そして μ_{eff} は有効磁気モーメントの大きさである。従って、Fig. 5 の直線の勾配から算出された各試料の C の値より μ_{eff} の値を求めることによって、各試料の Co のスピン状態を検討することが可能になる。各試料の C および μ_{eff} の値は Table 3 にまとめた。その結果、 $x=0.1$ の試料で μ_{eff}

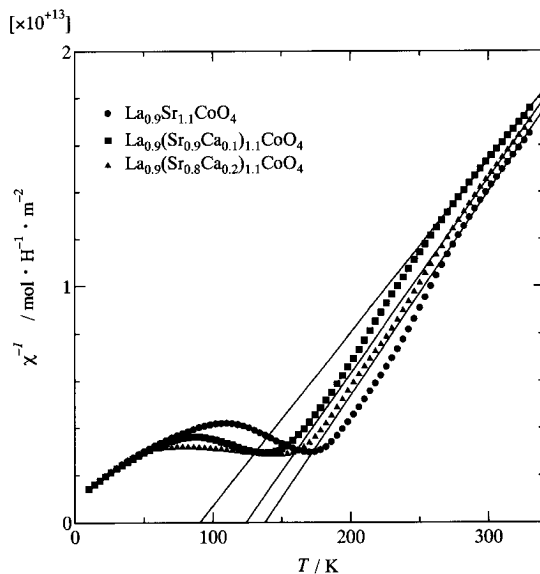


Fig. 5 χ^{-1} versus T for the specimens of $x=0.0, 0.1$ and 0.2 .

Table 3 Curie constants and the effective magnetic moments for the specimens of $x=0.0, 0.1$ and 0.2 .

	$C(10^{-11} \text{ H m}^2 \text{ K/mol})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$
$La_{0.9}Sr_{1.1}CoO_4$	1.15	2.42
$La_{0.9}(Sr_{0.9}Ca_{0.1})_{1.1}CoO_4$	1.36	2.63
$La_{0.9}(Sr_{0.8}Ca_{0.2})_{1.1}CoO_4$	1.20	2.47

Table 4 Spin states of Co ions estimated by referring to the experimental value for the effective magnetic moments of the specimens of $x=0.0, 0.1$ and 0.2 .

	Spin states of Co ion
$La_{0.9}Sr_{1.1}CoO_4$	$Co_{0.14}^{III}Co_{0.76}^{IV}Co_{0.10}^{V}$
$La_{0.9}(Sr_{0.9}Ca_{0.1})_{1.1}CoO_4$	$Co_{0.04}^{III}Co_{0.86}^{IV}Co_{0.10}^{V}$
$La_{0.9}(Sr_{0.8}Ca_{0.2})_{1.1}CoO_4$	$Co_{0.12}^{III}Co_{0.78}^{IV}Co_{0.10}^{V}$

が最大になることが分かった。

本研究の実験では x を 0.0 から 0.2 へ増加させることにより、キャリアー濃度を一定に保ちながら Co のスピン状態を変化させることを試みた。つまり、100% の 3 価の Co の状態にキャリアーとして 10% の正孔を導入しているの、電気的中性条件により、B サイトには 90% の 3 価の Co と 10% の 4 価の Co が存在していなければならない。ただし、3 価の Co および 4 価の Co には共に低スピン、中間スピンおよび高スピンの三種類のスピン状態を取り得るため、90% の 3 価の Co と 10% の 4 価の Co のスピン配列の組合せはスピン状態まで考慮に入れると 9 通り考えられる。一方、本実験の μ_{eff} の測定値は $2.42 \sim 2.63 \mu_B$ の範囲にある。従って、これら 9 通りのスピン配列の中で、90% の 3 価の Co が中間スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$) であり 10% の 4 価の Co が低スピン状態 (t_{2g}^5) である場合の μ_{eff} が最も実験値に近い理論値 ($\approx 2.72 \mu_B$) である。

しかし、このスピン配列で、理論値と実験値が完全に一致するわけではない。つまり、有効磁気モーメントの実験値が理論値よりも小さくなる原因として、中間スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$) にある 90% の 3 価の Co の一部が低スピン状態 (t_{2g}^6) へ移行する可能性が考えられる。そこで、Co のスピン状態を $(Co^{III}, Co^{IV})_{0.9}Co_{0.1}^V$ と仮定して、実験値と一致する様に Co^{III} と Co^{IV} の比の算出を試みた。ここで、 Co^{III} 、 Co^{IV} 、および Co^V はそれぞれ 3 価の低スピン状態 (t_{2g}^6)、3 価の中間スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$)、および 4 価の低スピン状態 (t_{2g}^5) であることを表している。結果は Table 4 に表示した通りである。ここで最も重要な点は、 $x=0.1$ の試料の Co^{III} の比率が最大となっている点である。つまり、遍歴電子である e_g 電子の量が最大となり、他の試料と比較して最も安定した低抵抗状態が実現されていることが期待されるのである。本研究で調べた組成範囲内で、 $x=0.1$ の試料の熱電変換特性が最も優れていると考えられるのはこの様な理由に基づいている。

V. 結 言

本研究は、 $LaSrCoO_4$ 中の A サイトの La^{3+} と Sr^{2+} の比率を $0.9 : 1.1$ にすることによって、Co の価数を 3.0 から 3.1 に変化させ、10% の正孔をキャリアーとして導入した。更に、 Ca^{2+} を添加することによって、A サイトの Sr^{2+} を一部置換した $La_{0.9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.1}CoO_4$ を作製し、A サイトの平均イオン半径の変化により、キャリアー濃度を一定にしたまま Co のスピン状態を変化させることも試みた。その結果、電子輸送特性がスモールポーラロン形成に伴う非断熱的なホッピング伝導に支配されおり、高温領域で安定した伝導機構が維持されることが分かった。事実、温度上昇に伴い抵抗率は単調減少し、熱起電力は単調増加している。更に、 $x=0.1$ で最大の有効磁気モーメントを取り、3 価の中間スピン状態の比率が最大になる結果は、 $x=0.1$ の試料が優れた熱電変換機能を持つ可能性を示唆している。従って、Co 系ペロフ

スカイト型遷移金属酸化物の物質群から熱電変換材料として最適な組成を見付けるためには、遍歴性に富む e_g 電子を持ち、且つ、電子系および格子系のエントロピーをより大きくする様な結晶構造をスピン状態の制御により探索することが必要である。

今後の課題としては、まず、室温から 1273 K 付近までの高温領域における熱電変換特性を実際に測定することである。特に、熱伝導率の測定は急務であり、この値が熱電変換効率を決める最大の判断基準となる。また同時に、単結晶試料による測定は正確な熱電変換効率を評価するためには不可欠である。しかしながら、熱電変換材料は正負の熱起電力を示す材料を一对に組み合わせることによって素子化(モジュール化)され、実用化されるので、負の熱起電力を示す熱電変換材料を探索することもまた急務である。

本研究は文部省科学研究費補助金(No. 11650716)および高橋産業経済研究財団の研究助成のもとで行われた。本研究を遂行するにあたり、多大なる協力を頂きました(株)超高温材料研究所の岩崎邦彦氏および日産自動車株式会社の宗像文男氏には深く謝意を表します。

文 献

- (1) G. Mahan, B. Sales and J. Sharp: *Parity*, **12** No. 10(1997), 12-19.
- (2) G. A. Slack: in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe, ed., Chemical Rubbler, Boca Raton, FL, (1995), chap. 34.
- (3) B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams: *Science*, **272**(1996), 1325-1328.
- (4) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B*, **56**(1997), R12685-R12687.
- (5) I. Terasaki: *Kotai Butsuri*, **33**(1998), 217-221.
- (6) Y. Moritomo and Y. Tokura: *Kotai Butsuri*, **31**(1996), 579-585.
- (7) Y. Moritomo and A. Nakamura: *Kotai Butsuri*, **33**(1998), 106-112.
- (8) A. Asamitsu and Y. Tokura: *Materia, Japan*, **37**(1998), 254-259.
- (9) E. Iguchi, H. Nakatsugawa and K. Futakuchi: *J. Solid. State. Chem.*, **139**(1998), 176-184.
- (10) Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda and A. Nakamura: *Phys. Rev. B*, **55**(1997), R14725-R14728.
- (11) E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, N. Yamamoto and K. J. Lee: *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 8646-8649.
- (12) E. Iguchi and K. Akashi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**(1992), 3385-3393.
- (13) E. Iguchi and W. H. Jung: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**(1994), 3078-3086.
- (14) W. H. Jung and E. Iguchi: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **7**(1995), 1215-1227.
- (15) W. H. Jung and E. Iguchi: *Philos. Mag. B*, **73**(1996), 873-891.
- (16) E. Iguchi, K. Ueda and W. H. Jung: *Phys. Rev. B*, **54**(1996), 17431-17437.
- (17) W. H. Jung, H. Nakatsugawa and E. Iguchi: *J. Solid. State. Chem.*, **133**(1997), 466-472.
- (18) E. Iguchi, K. Ueda and H. Nakatsugawa: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**(1998), 8999-9013.
- (19) H. Nakatsugawa and E. Iguchi: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**(1999), 1711-1722.
- (20) I. G. Austin and N. F. Mott: *Adv. Phys.*, **18**(1969), 41-102.
- (21) D. Emin: *Phys. Rev. B*, **4**(1971), 3639-3651.
- (22) R. R. Heikes and R. W. Ure: *Thermoelectricity*, Interscience, New York, (1987).
- (23) T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi and K. Funaki: *J. Phys. Chem. Solids.*, **49**(1988), 1403-1418.
- (24) J. R. MacDonald: *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 3977-3996.
- (25) J. R. MacDonald: in *Superionic Conductors* Plenum, New York, (1976).
- (26) A. D. Franklin: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58**(1975), 465-473.
- (27) H. Fujishiro, M. Ikebe, M. Yagi, K. Nakasato, Y. Shibazaki and T. Fukase: *J. Low. Temp. Phys.*, **105**(1996), 981-986.
- (28) H. Fujishiro, M. Ikebe, M. Yagi, M. Matsukawa, H. Ogasawara and K. Noto: *Physica B*, **219 & 220**(1996), 163-165.