

# Bi<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>3-y</sub>Y<sub>y</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の熱電特性

中津川 博、糸賀 拓也、井口 栄資

横浜国立大学

最近、層状酸化物 NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が、室温で 100 μV/K という高熱起電力を示すにも関わらず、200 μΩcm という低抵抗率を示し、新しい熱電変換材料の候補として注目を集めている。層状酸化物 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> も、Bi サイトの一部を Pb に置換する事によってキャリアを添加し、高い熱電変換効率が期待される物質である。本研究では、更に Sr サイトを Y で置換した系を作製し、その熱電特性を測定した。その結果、Pb を添加してキャリア濃度を制御するよりもむしろ Y を添加して結晶構造を制御する方が熱電特性を安定化させる事が判明した。更に、Pb 添加に伴う電子構造の変化を調べる為に DV-Xα 法による計算も行った。

## 1. 序論

熱電変換材料は最近、次世代のクリーンなエネルギー変換システムへの応用として再認識されている<sup>1)</sup>。熱電変換材料の熱電変換効率は一般に性能指数

$$Z = S^2 / \rho \kappa$$

で評価される。ここで、S は熱起電力、ρ は抵抗率、κ は熱伝導率である。従って、よい熱電変換材料とは S が大きく、ρ と κ が小さい物質であるという事になる。しかしながら、これら三つのパラメーターは独立に変化する物理量ではないので、高い性能指数を得る事は一般に困難な問題である。

そこで、最近注目を集めているのが、NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に代表される遷移金属酸化物系である<sup>2)</sup>。これらの物質は強相関電子系と呼ばれ、電子相関が非常に強く一電子近似が成立しない。材料開発の観点からは、強相関電子系ではバンド理論を超えた機能を持つ新材料の発見が期待される。

Bi<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> は NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と比較して低キャリア濃度 (10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>) の良導体である事が知られている<sup>3)</sup>。従って、電子相関の有無に関係なく、大きな熱起電力が期待される系である。また、Fig. 1 に示すように、Bi サイトの Pb 置換によって、抵抗率は低下するが熱起電力はほとんど変化しない事を示している<sup>4)</sup>。これは Pb 置換が単純なキャリア添加以外の効果を引き起こしている事を意味している。もしキャリア添加によって抵抗率を 200 μΩcm まで低下できれば NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に匹敵す

る効率が期待されるが、少なくとも熱起電力を大きく保ったまま抵抗率だけを低下させられる事を示した例であるといえる。

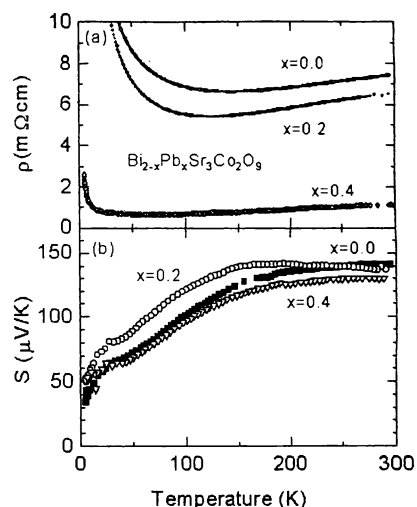


Fig. 1 Bi<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の熱電特性

## 2. 実験及び計算方法

多結晶試料 Bi<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>3-y</sub>Y<sub>y</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (x=0.3, 0.4, y=0.3, 0.7) は一般的な固相反応法を用いて作製された。原料粉末としては Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%)、PbO<sub>2</sub> (99.9%)、SrCo<sub>3</sub> (99.9%)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (99.9%) を用い、その混合粉末を 840°C で空气中 24 時間仮焼した。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、870°C で空气中 24 時間常圧焼結した。得られた多結晶試料は全て理論密度値の約 90% の焼結体であった。

計算は DV-Xα 法 (プログラムコード: SCAT)<sup>5)</sup> を用いて、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 及び Bi<sub>1.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の電子構造計算を実行した。具体的には、[Bi<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>21</sub>]<sup>30-</sup> クラスターの第一原理分子軌道計算を行い、LSDA 近似に基づいて 227 個の数値原子軌道関数を基底としてセルフコンシステントな計算を行った。また、クラスター周囲のイオンからの寄与も考慮する為、周囲のイオンを点電荷として取り扱い、マーディングエネルギーの寄与も考慮した。

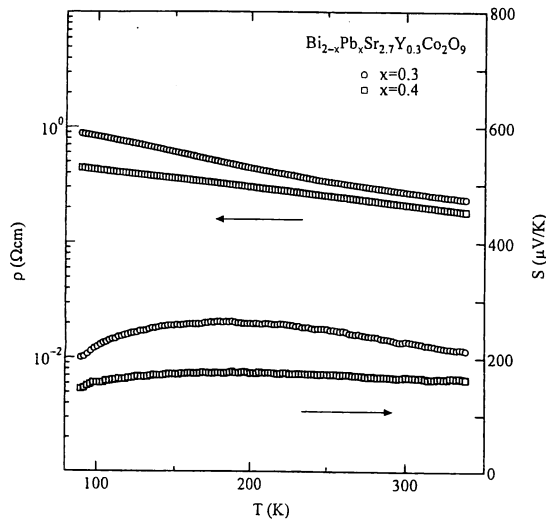


Fig. 2  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{Co}_2\text{O}_9$  の熱電特性

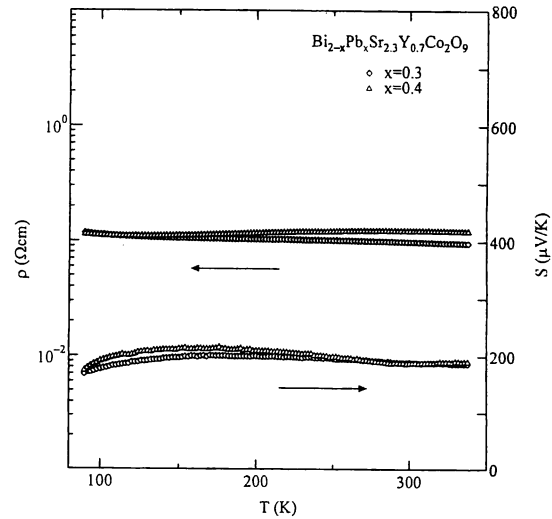


Fig. 3  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2.3}\text{Y}_{0.7}\text{Co}_2\text{O}_9$  の熱電特性

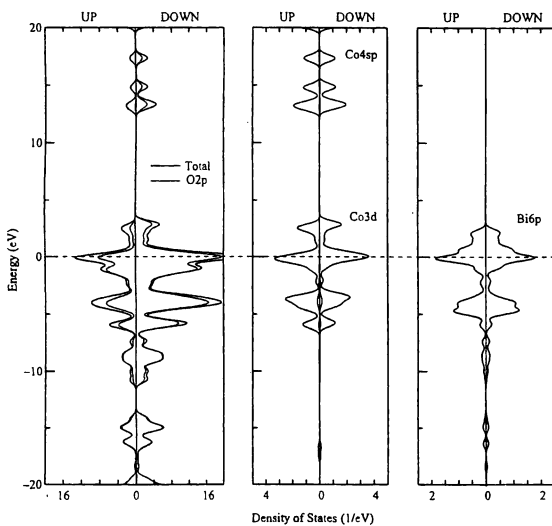


Fig. 4  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  の電子構造

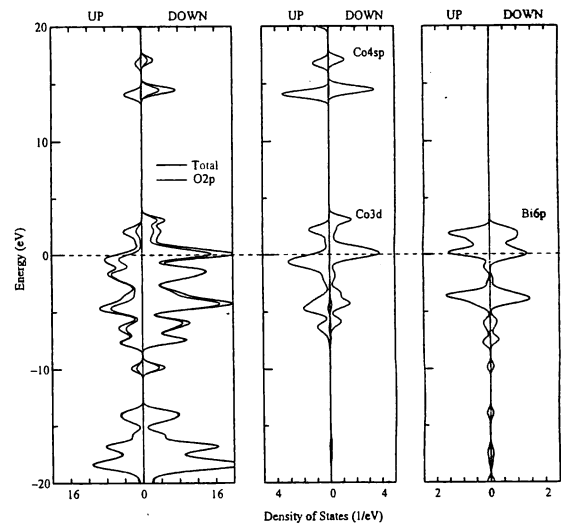


Fig. 5  $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  の電子構造

### 3. 結果及び考察

Fig.2 及び Fig.3 は  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_2\text{O}_9$  の熱電特性の結果である。Pb 添加量の増加に伴って、 $y=0.3$  の系では抵抗率は減少するが熱起電力は増加し、熱電効率に大きな変化は見られない。また、 $y=0.7$  の系では、熱電特性が Pb 添加量にも依存しなくなった。これは、Pb 添加量がキャリア濃度の制御に寄与しているものの、系の電子構造を大きく変化させる程ではない事を示している。また、Y 添加は系の結晶構造の安定化を示唆している。Fig.4 及び Fig.5 は  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  の電子構造計算の結果である。特に、 $x=0.0$  の系では  $\text{Co}^{3+}$  イオンがほとんど全て低スピン状態にある事を示しており、 $x=0.5$  の系ではその増加現象が確認される。また、フェルミレベル付近は Co-O だけでなく Bi-O 間のバンドも無視できず、Pb 添加に伴う抵抗率の減少はキャリア濃度の増加と Bi 6p レベルの減少が共に寄与していると考えられる。

### 参考文献

- 1) G.D. Mahan, Solid State Phys. 51, 81 (1998).
- 2) I.Terasaki, Y.Sasago and K.Uchinokura, Phys.Rev. B 56, R12685 (1997).
- 3) J.M.Tarascon, R.Ramesh, P.Barboux, M.S.Hedge, G.W.Hull, L.H.Greene, M.Giroud, Y.LePage, W.R.McKinnon, J.V.Waszczak and L.F.Schneemeyer, Solid State Commun. 71, 663 (1989).
- 4) I.Terasaki, in *Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT'99)*, Baltimore, USA (The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Piscataway, 1999).
- 5) H.Adachi, M.Tsukada and C.Satoko, J.Phys.Soc.Jpn. 45, 875 (1978).