

n 型熱電変換酸化物 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の

結晶構造と熱電特性

The crystal structure and the thermoelectric characteristic of
n - type thermoelectric conversion oxide $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

○ 水谷周平, 隈部正智, 中津川博

横浜国立大学大学院工学府

横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Abstract

Thermoelectric conversion material is divided into two kinds, "p type" whose hole from which the electron under crystal escaped is the bearer of current, and "n type" whose electron is a bearer. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) is one in n type thermoelectric conversion material. But a figure of merit is not high. We dope Ce for Nd_2CuO_4 which is a basic substance to Nd site in this research. And we investigate the thermoelectric characteristic of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, and clarify a crystal structure and want the figure of merit to improve.

緒言

熱電変換酸化物はキャリアが電子である n 型とホールである p 型がある。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は n 型の熱電変換酸化物の中でも性能指数が低い物質である。本研究では $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ について X 線結晶構造解析をもとにマキシマムエントロピー法(MEM)により電荷密度解析を行なう。また抵抗値、熱起電力測定を行ない性能指数の向上を検討する。

実験方法

Nd_2O_3 、 CeO_2 、 CuO 粉末を原料として 900°C で 2 時間乾燥及び CO_2 除去した後、科学量論比に従ってそれぞれの原料粉末を秤量した。固相反応法を用いて、仮焼を 900°C で 16 時間、焼結を 1100°C で 24 時間行なった後、 N_2 雰囲気中でアニーリングを 900°C で 14 時間行なった^{2,4)}。この方法で 4 種類の x ($x=0.0, 0.05,$

$0.10, 0.15$)の $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO)多結晶体を作製した。各試料について粉末 X 線解析を行ない、その測定データに基づいて Rietveld 解析を行った。その後、MEMによる電荷密度解析を行ない、抵抗測定、熱起電力測定、超精密磁気特性測定装置(SQUID)による磁気特性の測定を行なうことによって性能指数の向上を検討した。1

結果および考察

結晶構造解析において格子定数 a は Ce ドープ量に依存して増加、格子定数 c は減少すると報告されているが¹⁾、今回はその傾向が見られなかった。また MEM による電荷密度解析では伝導層である CuO_2 面において Cu の 3d 軌道と O の 2p 軌道が密接に交わっていることが確認できた。

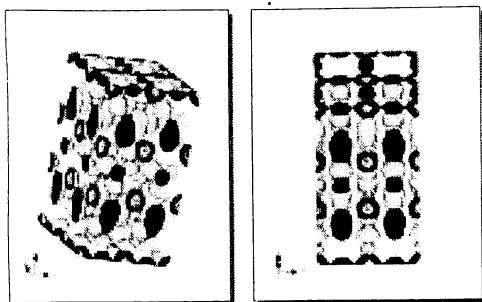


Fig1. Nd_2CuO_4 (equi-contour surface $0.8e/\text{\AA}^3$)

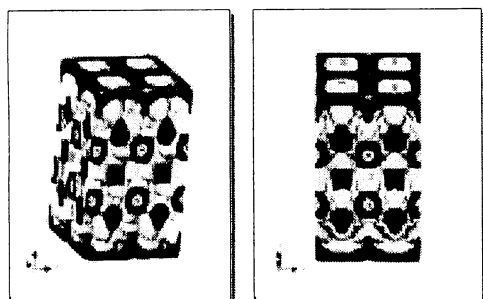


Fig2. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.10$)

さらに、Ce ドープ量に依存してゼーベック係数の絶対値が減少すると報告されているが¹⁾、その傾向が見られた。抵抗率に関してはCeのドープ量を増やすに従って抵抗率の減少が見られた。

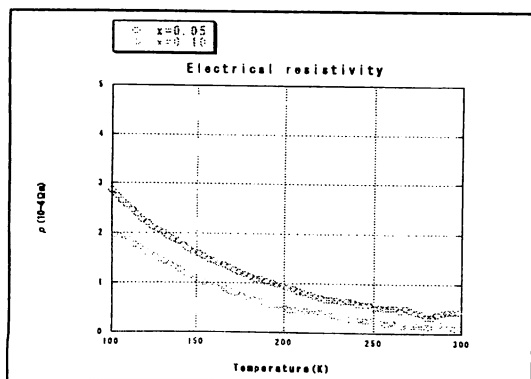


Fig3. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.05, 0.10$)
の抵抗率

結言

Ce ドープ量に伴う抵抗率測定の結果の傾向と MEM による電荷密度解析の結果における CuO_2 層の変化の傾向との間で関連性が見られた。今後、他元素を Nd と置換していくことを検討している。

参考文献

- 1) M. YASUKAWA, N. MURAYAMA, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 32 (1997) 6489-6494
- 2) J.-M. Tarascon, E. Wang, L.H. Greene, B.G. Balgley, G.W. Hull, S.M. D'Egidio, P.F. Miceli, Z.Z. Wang, T.W. Jing, J. Clayhold, D. Brawner, and N. P. Ong Phys. Rev. B 40 4494-4502 (1989)
- 3) R. Jcava, H. Takagi, R.M. Fleming, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., P. Bordet, M. Marezio, B. Batlogg and L.W. Rupp Jr. Physica C 199 (1992) 65-72
- 4) Hideaki ITOH and Mikio KUSUHASHI Physica C 185-189 (1991) 919-920

謝辞

本研究を行なうにあたって抵抗率、熱起電力を測定させて頂いた機器分析センターにこの場をお借りして感謝の意を表したいと思います。