

次元性と乱れの制御による強相関電子材料の熱電特性の最適化

Optimization of thermoelectric properties of correlated electron materials by control of dimensionality and randomness

研究代表者 鹿児島大学大学院理工学研究科ナノ構造先端材料工学専攻 助教授 奥田哲治

Department of Nano-structures and Advanced Materials, Kagoshima University

Associate Professor, Tetsuji Okuda

要旨

強相関電子系物質に着目し、その次元性と乱れを制御することで、従来の熱電材料にとって代わる新しい熱電材料の創製を試みた。本研究では特に、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 Ca_2MnO_4 の $A \cdot B$ サイト元素置換とデラフォサイト型銅酸化物 CuCrO_2 の B サイト元素置換が、それぞれの材料の熱電特性に及ぼす影響を調査し、熱電材料となる可能性を吟味した。

We have tried to produce a novel thermoelectric material by control of lattice defect and dimensionality of electronic state of correlated electron materials. In this study, we have studied the substitution effect in layered perovskite manganite Ca_2MnO_4 and delafossite oxide CuCrO_2 in order to investigate the possibility of applying them to thermoelectricity.

1. 研究目的

本研究の目的は、低次元構造を有する強相関電子系物質に着目し、熱エネルギーと電気エネルギーを直接に変換する新たな熱電材料を創製することにある。本研究では特に、層状ペロブスカイト型酸化物 Ca_2MnO_4 とデラフォサイト型酸化物 CuCrO_2 において、元素置換が熱電特性をはじめとした様々な基礎物性にどのような影響を及ぼすかを調査し、それら材料の熱電材料としての可能性を調査した。

2. 研究経過

2 - 1 層状ペロブスカイト型酸化物 Ca_2MnO_4 の $A \cdot B$ サイト元素置換

ペロブスカイト型マンガン酸化物 CaMnO_3 の Ca^{2+} イオン (A サイト) または Mn^{4+} イオン (B サイト) をより大きな価数のイオンで置換した材料が、 n 型の比較的良い熱電特性を示すことが知られている。本課題では、その類縁層状物質である層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 Ca_2MnO_4 に着目した。層状ペロブスカイト型構造 $A_2\text{BO}_4$ は、 AO ブロック層を交互に挟んで、 BO_6 八面体が点共有で連なり構成する BO_2 面が一枚ずつ積層した層状構造をしており、Ruddlesden-Popper シリーズ $\text{AO} \cdot (\text{ABO}_3)_n$ の中で最も二次元性の強い構造をしている。そこで、低次元性が熱電特性にどのような効果をもたらすかを検討するために、層状ペロブスカイト型酸化物 Ca_2MnO_4 を母体物質として、それに電子ドープを施した材料の合成を行った。合成した試料の熱電・磁性・輸送特性の系統的な評価を行った。具体的には、 A サイトを La イオンで置換した $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$ と、 B サイトを Mo 、 Ru イオンで置換した $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-z}\text{Ru}_z\text{O}_4$ の多結晶試料の合成を行い、それらの構造・磁気・輸送・熱電特性の元素置換依存の調査を行った。それにより、この系において電子・スピン状態が熱電特性とどのように関連しているのかを検討した。

図 1 に示す様に、 A サイト La 置換、 B サイト Mo 置換を施すと、面内の a/b 軸は広がるのに対して、

面間の c 軸は縮んでいくため、あたかも元素置換を行うと二次元性が弱まっていく様に見える。その一方で、 B サイト Ru 置換の場合は、面内は La 置換、Mo 置換と同様に元素置換に従い広がり、面間は La 置換、Mo 置換と正反対に置換に対して広がる置換量依存を示す。置換量を増大させると、構造においては二次元性が強まっていく。この構造の元素置換依存の違いは、以下に示す様に熱電特性をはじめとした基礎物性に大きく影響を及ぼす。

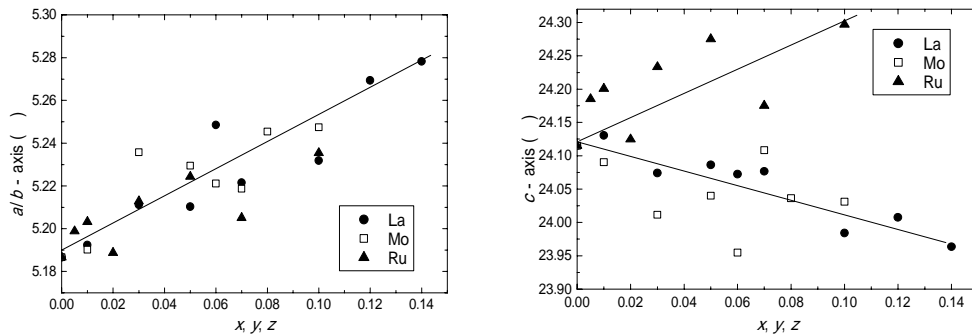


図 1 各材料の格子定数の置換量依存

まず、電気伝導特性であるが、電気抵抗率の温度依存は、どの置換量の試料においても温度の減少に対して単調増大する絶縁体的な振る舞いを示す。その室温での絶対値は、 A サイト La 置換、 B サイト Mo 置換の場合は、3%以上のドーピングに対しては母体物質より 2 桁ほど減少する。これはおそらく、 ab 面内で二重交換相互作用に起因した電気伝導性が生じることに対応しているであろう。ところが、 B サイト Ru 置換の場合は、置換に対して絶対値が増大し、あたかも電子ドーピングが施されていない様に見える。この違いは、磁性やゼーベック係数においても顕著に現れる。

母体物質の Ca_2MnO_4 は転移温度 $T_N = 114\text{K}$ で常磁性から反強磁性に磁気転移する。 A サイト La 置換、 B サイト Mo 置換を施すと、 120K 付近以下において、反強磁性の代わりに、強磁性的な磁化の立ち上がりが見られる。これは、元素置換により $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ のボンドが形成され、遍歴 e_g 電子による二重交換相互作用が生じることに起因しているであろう。その一方で、電気抵抗率の結果と一致して、 B サイト Ru 置換の場合は、置換に対して誘起される最低温での磁化の絶対値が一桁以上小さい。(図 2)

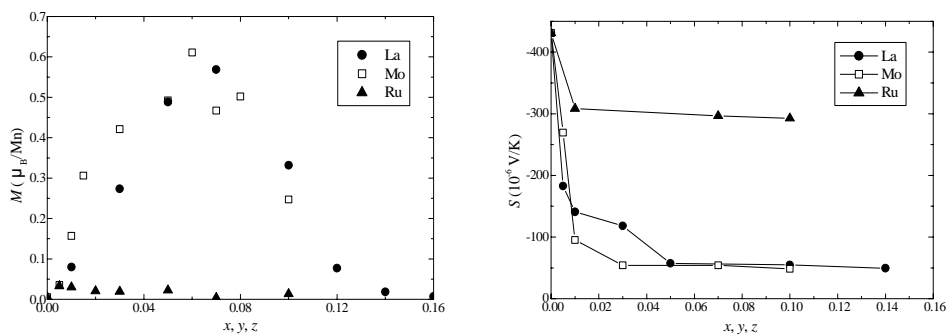


図 2 5K、0.5T での磁化 (M) と室温でのゼーベック係数 (S) の元素置換依存

同様に、ゼーベック係数も、 A サイト La 置換、 B サイト Mo 置換の場合と B サイト Ru 置換の場合に違いが見られる。どの場合もゼーベック係数の符号は負であり、 n 型の特性を示すが、前者の場合は、置換に対して絶対値が単調に減少する。 10^{20}cm^{-3} 強のキャリア濃度に対して約 $-150\ \mu\text{V/K}$ の比較的大き

な値を示す。このような高キャリア濃度での大きなゼーベック係数は、強相関電子系の特徴である。それに対して、後者の B サイト Ru 置換の場合は、僅かな置換では、母体物質よりも若干小さくなるが、それ以上に置換量を増やしても変化がなく、約 $-300 \mu\text{V/K}$ の大きな値を維持する。

三次元ペロフスカイト型マンガン酸化物 CaMnO_3 では、 $A \cdot B$ サイト元素置換に対して、格子定数、磁性、熱電特性が、Mn イオンの平均価数で良くスケールすることが報告されてきた。ところが、層状ペロフスカイト型マンガン酸化物 Ca_2MnO_4 の場合は、いままで見たように統一的なスケール則が存在しない。特に、 B サイト Ru 置換の場合は、格子定数、磁化、ゼーベック係数が、他の置換の場合と全く異なる振る舞いを示すことが判った。この起源については、次の二つの可能性が考えられる。

(1) Ca_2MnO_4 の B サイトに僅かに置換される Ru イオンは四価に近く、電子ドーピングがなされなかった。つまり、遍歴 e_g キャリアが存在しないため電気伝導性が上がらず、ゼーベック係数の減少が起こらなかった。

(2) Ru イオンは四価より大きく、 B サイト Ru 置換を施すと (1) の仮定と異なり実際に有効に電子ドーピングはされている。しかしながら、他の置換と比較すると $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ の場合は系の二次元性が強いいため、 e_g 電子の電荷・軌道整列などによりキャリアの局在を引き起こす。

以上二つのシナリオのどちらが起きているのかは同定することはできないが、図 2 よりこの系では遍歴するキャリア量を介して、低温の磁性と室温のゼーベック係数が結びついていることがわかる。現時点では、多結晶の試料を用いているため、電気抵抗率の絶対値など熱電材料としてのイントリニクな可能性までは議論できないが、置換する元素やサイトをうまく選んでやることで次元性や乱れを制御し、様々な他の物性を介し熱電特性をコントロールできる可能性がある。

2 - 2 . デラフォサイト型酸化物 CuCrO_2 の B サイト Mg 置換

デラフォサイト型銅酸化物は、高い移動度を有し、少キャリアに対して大きな電気伝導度を示すことから、透明電極材料の有力な候補とされている。これらの特徴は良い熱電材料の特徴とも一致し、その層状構造は熱電伝導度低減の観点からも熱電特性に有利に働くと推測される。そこで、本課題のもう一つの試みとして、デラフォサイト型銅酸化物薄膜のなかでも比較的良い電気伝導を示すことが知られている $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ に着目し、その B サイト Mg 置換した材料の熱電特性を系統的に調査した。

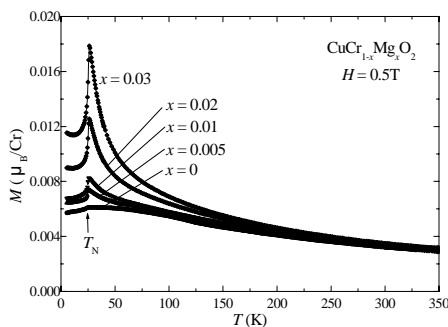


図 3 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の磁化の温度依存

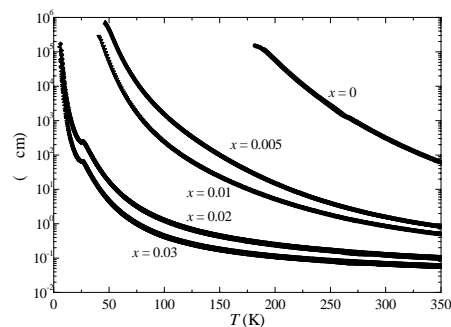


図 4 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の電気抵抗率の温度依存

図 3 に $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の磁化の温度依存を示す。どの試料も、高温ではキュリーワイス的な温度依存を示し、 $T_N \sim 26\text{K}$ 付近で Cr スピン ($S = 3/2$) の反強磁性転移に伴うキंक構造を示す様になる。高温のキュリーワイス的な振る舞いは、おそらく Cu サイト ($3d^{10}$) に注入されたホールのもので、Mg 置換を施していくに従い磁化は増大する。それに対応して、電気抵抗が室温で三桁以上減少していくの

が図4よりわかる。ゼーベック係数の温度依存(図5)を見てみると、符号は正で p 型の特徴を示す。室温での絶対値は、Mg置換により急激に減少していくのが見て取れる。電気抵抗率とゼーベック係数より見積もれる室温でのパワーファクターの値は、現在の最も良い熱電材料の $1/300$ 程度にとどまる。これは、パッキングファクターが 60% 程度の多結晶の試料であることに起因しているが、単結晶化により Cu 層方向の電気伝導度の良い部分を抽出することができれば、十分に良い熱電材料となる可能性がある。

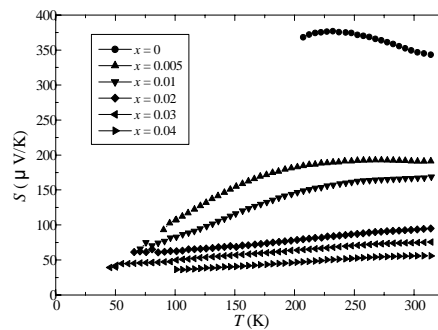


図5 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ のゼーベック係数の温度依存

3. 研究成果

本研究では、低次元構造を有する強相関電子系物質及びその類縁物質に着目して、様々な元素置換を施し系の次元性と乱れを制御することで、それら材料の熱電特性の最適化を試みた。本課題では、二つの系について初めて系統的な調査を実施した。一つは、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 Ca_2MnO_4 の $A \cdot B$ サイト元素置換を行った材料群と、もう一つはデラフォサイト型銅酸化物 CuCrO_2 の B サイト元素置換を行った材料である。ともに多結晶のため、イントリンシックな熱電材料としての可能性を議論するまでにはいたらなかったが、物性の立場からいくつかの興味深い知見を得た。特にデラフォサイト型酸化物は、単結晶化を図ることで熱電特性が向上し、高性能の p 型熱電材料になる可能性がある。

4. 今後の課題と発展

本報告書で示した結果は、多結晶試料の特性評価の結果であった。現在これらの材料の単結晶化に取り組んでおり、単結晶を用いた詳細な熱電特性評価を計画している。特に、デラフォサイト型酸化物 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ は比較的容易に単結晶化可能であり、単結晶の異方的な熱電特性をうまく利用すれば、著しい熱電特性の向上が期待できる。

5. 発表論文リスト

- 5 - 1 . “ Magnetic, Transport, and Thermoelectric Properties of Delafossite Oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.04$) ” , T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, and N. Terada, **Phys. Rev. B** に投稿中。
- 5 - 2 . “ Thermoelectric properties of $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$, $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_4$, and $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-z}\text{Ru}_z\text{O}_4$ ” , T. Okuda, S. Hidaka, H. Tomari, K. Mishima, and N. Terada, 準備中。
- 5 - 3 . “ Electron spin resonance study of the Mn $3d$ orbital state and spin state in electron-doped layered perovskite manganites $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0 \sim 0.20$) ” , H. Manaka, K. Mishima, N. Koga, S. Hidaka, and T. Okuda, **Phys. Rev. B** に投稿中。