

Te系およびW系 β -パイロクロア型酸化物の熱的性質 と熱電特性に関する研究

水田, 航平

<https://doi.org/10.15017/1807083>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

Te 系および W 系 β -パイロクロア型
酸化物の熱的性質と熱電特性に関する
研究

平成 28 年度

博士論文

水田 航平

九州大学大学院

総合理工学府

量子プロセス理工学専攻

目次

第一章 序論

1-1. 緒言	2
1-2. 熱電発電	
1-2-1. 熱電現象	3
1-2-2. 熱電発電と効率	6
1-3. 熱電変換材料の評価因子	11
1-4. PGEC 概念とラットリング運動	14
1-5. かご状構造をもつ酸化物	
1-5-1. β -パイロクロア型酸化物の構造	20
1-5-2. β -パイロクロア型酸化物の組成	22
1-5-3. A サイト位置とラットリング運動	24
1-5-4. 熱電変換材料としての β -パイロクロア型酸化物の利点	25
1-5-5. β -パイロクロア型酸化物の熱電特性	25
1-6. 本研究の目的と概要	27

第二章 Te 系 β -パイロクロア型酸化物の熱電特性

2-1. 序論	33
3-2. $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ ($A = K, Rb, Cs$)の熱電特性	
3-2-1. 合成と評価	35
3-2-2. 結晶構造	35
3-2-3. 電気的性質	40
3-2-4. 熱的性質	42
3-3. 結論	46

第三章 W 系 β -パイロクロア型酸化物の熱電特性

3-1. 序論	49
3-2. $CsM^{3+}_{0.33}W_{1.67}O_6$ の熱電特性	
3-2-1. 合成と評価	50
3-2-2. 結晶構造	52
3-2-3. 熱的性質	56
3-2-4. 電気的性質	58
3-3. β -パイロクロア型酸化物における熱伝導率のかご状骨格サイズ依存性	
3-3-1. 合成と評価	60

3-3-2. 結晶構造	61
3-3-3. ラマンスペクトル	65
3-3-4. CsAg _{0.2} W _{1.8} O ₆ の低温比熱	68
3-3-5. 熱的性質	70
3-3-6. まとめ	74
3-4. AFe _{0.33} W _{1.67} O ₆ (A = K, Rb, Cs)の熱電特性	
3-4-1. 合成と評価	75
3-4-2. 結晶構造	77
3-4-3. ラマンスペクトル	82
3-4-4. 熱的性質	83
3-4-5. 電気的性質	86
3-4-6. まとめ	89
3-5. A サイトの部分置換による熱的性質の変化	
3-5-1. 合成と評価	90
3-5-2. 結晶構造	91
3-5-3. 熱的性質	98
3-5-4. まとめ	102
3-6. 結論	103
第四章 Te 系および W 系 β-パイロクロア型酸化物の比較	108
第五章 結論	113

付録

付録 1. 原料粉末試薬の仕様

付録 2. KFe_{0.33}W_{1.67}O₆の吸湿性と結晶構造解析

謝辞

第一章

序論

1-1. 緒言

熱電発電は半導体素子のゼーベック効果を利用して熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術であり、構造が基本的に単純で本質的には可動部分を必要としない上排出物も出さない。さらに素子材料を変えることにより動作温度範囲が 100~2000 K まで対応できるため、希薄に分散した様々な熱源からエネルギーを回収する環境調和型の省エネルギー技術として非常に注目されている。

熱電変換に用いる熱電変換材料は、1-3 節で後述するように高い導電率とゼーベック係数、低い熱伝導率が要求されるため、従来の設計指針では「高いキャリア濃度をもち、重い元素と強い結合によって構成された複雑な結晶構造をもつ物質」が望ましいとされてきた。しかし、近年では Slack の Phonon Glass-Electron Crystal という概念 [1] が広く認知され、充填スクッテルダイト系やクラスレート系化合物などといった高い熱電特性を示す新材料が生み出されてきた。こういった物質を代表例とする「ラットリング運動の導入」は、キャリア濃度に寄与する物性値（導電率、ゼーベック係数、電子熱伝導率）と独立して格子熱伝導率を低減させる手法として有効とされている。（ラットリング運動については 1-4 節で詳述する。）

しかしながら、 Bi_2Te_3 系や PbTe 系、 SiGe 系といった実用化されている材料や前述の充填スクッテルダイト系、クラスレート系化合物といった材料はすべて非酸化物である。それゆえに、高温大気中での化学的安定性や環境負荷が懸念されるため、安定かつ更に高性能な熱電変換材料の開発が望まれている。

こういった背景から、本研究では β -パイロクロア型酸化物に注目した。この物質は前述の充填スクッテルダイト系やクラスレート系化合物に類似した、大きな空隙をもつかご状構造とその空隙に取り込まれた比較的小さな原子で構成された結晶構造を持つ

ており、低い熱伝導率が期待される。また、この物質は酸化物であり、合成例のほとんどが固相反応法やゾルーゲル法によって合成されているため、高温大気中で高い化学的安定性をもった物質の容易な合成が期待できる。こういった利点があるにもかかわらず、熱電変換材料としての β -パイロクロア型酸化物に関する報告例はほとんどなく、 β -パイロクロア型酸化物におけるラットリング運動が及ぼす熱電特性への影響も明らかになっていない。

本章ではまず熱電変換材料の評価因子となる物性値と近年注目されているかご状構造物質について述べる。次いで、本研究の対象物質である β -パイロクロア型酸化物の概要と本研究の目的について述べる。

1-2. 熱電発電

熱電発電および熱電冷却は、ゼーベック効果もしくはペルチェ効果を利用して熱流を電流へ、もしくは電流を熱流へと直接変換する。この二つの効果は表裏の関係にあり、電荷キャリアがエネルギーを運ぶことに起因する現象である。

1-2-1 熱電現象

・ ゼーベック効果

2つの異種物質 A、B を図 1-1 に示すように接合し 2つの接合部温度が、それぞれ T と $T+\Delta T$ のように異なる時、この回路の 1-4 間には熱起電力が生ずる。この現象はゼーベック効果と呼ばれ、この回路の 1-4 間に生じる電圧 V_{AB} は温度差 ΔT に依存し、

$$dV_{AB} = S_{AB}dT \quad (1.1)$$

の関係で表される。ここで、 S_{AB} は相対ゼーベック係数（熱電能）とよばれる値であり、物質固有のゼーベック係数（絶対ゼーベック係数）を S_A 、 S_B とすると $S_{AB}=S_A-S_B$ で表される。温度 $T+\Delta T$ の接合部を高温接合部とした場合に、反時計回りに電流が流れるよ

うな電圧が発生したときの相対ゼーベック係数 S_{AB} を正、時計回りのときの相対ゼーベック係数 S_{AB} を負とする。

一般に S_{AB} は温度 T の関数で、高温 T_H と低温 T_C の有限の温度差における開回路の熱起電力は、

$$V_{AB} = \int_{T_C}^{T_H} \alpha_{AB}(T) dT \quad (1.2)$$

で与えられる。

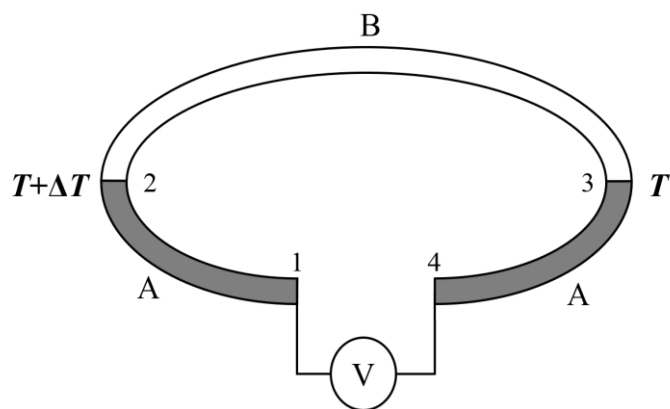


図 1-1. ゼーベック効果

・ペルチェ効果

図 1-2 に示すように、2つの異種物質 A、B の接合部を電流 I が流れると、この境界では電流方向に依存して熱が放出、あるいは吸収される。この現象はペルチェ効果と呼ばれる。図 1-2 のように、物質 A から物質 B に電流が流れる場合の放熱量 Q_{AB} は、

$$dQ_{AB} = \pi_{AB} Idt \quad (1.3)$$

で表され、電流 I と時間 t に比例する。これと逆に、電流が物質 B から物質 A に流れる接合境界では、吸熱量 Q_{BA} は、

$$\begin{aligned} dQ_{BA} &= \pi_{BA} Idt \\ &= -dQ_{AB} = -\pi_{AB} Idt \end{aligned} \quad (1.4)$$

と表される。この比例定数 π は、ペルチェ係数と呼ばれる。放熱を正であると仮定すると、試料 A から B に電流を通じることによって接合境界が放熱する場合、 $\pi_{AB} > 0$ である。また、相対ゼーベック係数とペルチェ係数は $S_{AB} = \pi_{AB}/T$ の関係にある。

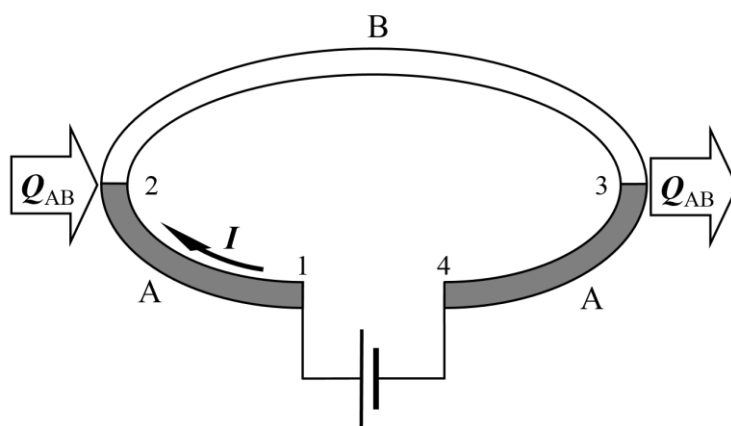


図 1-2. ペルチェ効果

1-2-2 熱電発電と効率

図 1-3 のように p 型半導体と n 型半導体を金属板 1 で接合し、両分岐端に接合されている金属板 2 の間に外部抵抗 R を接続した電氣的閉回路を作る。このように素子材料を直列につなげて作られるモジュールはその形から π 型と呼ばれ、代表的な熱電発電モジュールとして知られている。

このモジュール中のゼーベック係数 S_{pn} は金属板の絶対ゼーベック係数を無視できるものと仮定すると、

$$S_{pn} = S_p - S_n \quad (1.5)$$

で表される。金属板 1 を加熱すると、2 つの金属板 2 の間に電位差 V が発生し、外部抵抗 R に対して電流 I が流れる。この熱電発電回路から得られる電力は $P = V^2/R$ で、電流は $I = V/R$ となる。

この回路の 2 つの半導体の導電率をそれぞれ ρ_p 、 ρ_n 、熱伝導率を κ_p 、 κ_n で表し、素子の断面積を A_p 、 A_n 、分岐の長さ l は等しいとすると、熱発電素子の内部抵抗 r と熱伝導 K はそれぞれ以下の式で与えられる。

$$r = r_p + r_n = \left(\frac{\rho_p}{A_p} + \frac{\rho_n}{A_n} \right) l \quad (1.6)$$

$$K = K_p + K_n = (\kappa_p A_p + \kappa_n A_n) \frac{1}{l} \quad (1.7)$$

ここで金属板および接合部の電気抵抗と熱抵抗は無視できるものと仮定すると、熱発電素子が供給する有効な電力 P を算出することができる。

金属板で接合されている高温接合部の温度を T_H 、低温接合部温度を T_C とすると、高温接合部でペルチェ効果によって熱源から吸収する熱量 Q_{np} は、

$$Q_{np} = S_{pn} I T_H \quad (1.8)$$

低温接合部が放出する熱量 Q_{pn} は

$$Q_{pn} = S_{pn} I T_C \quad (1.9)$$

高温接合部から両素子の低温接合部に運ばれる熱量 Q_m は

$$Q_m = K(T_H - T_C) \quad (1.10)$$

で与えられ、電流 I は

$$I = \frac{S_{pn}(T_H - T_C)}{R + r} \quad (1.11)$$

である。ここで外部抵抗 R と内部抵抗 r の比を

$$\frac{R}{r} = m \quad (1.12)$$

で表すと、ペルチェ吸熱 Q_{np} および電力 P は

$$Q_{np} = S_{pn}^2(T_H - T_C) \frac{1}{r(m+1)} \quad (1.13)$$

$$P = S_{pn}^2(T_H - T_C)^2 \frac{m}{r(m+1)^2} \quad (1.14)$$

で与えられる。したがって、熱源から高温接合部に供給される熱量（供給熱量）は

$$\begin{aligned} Q_{\text{total}} &= Q_{pn} + Q_m - \frac{1}{2} I^2 r \\ &= S_{pn} I T_H + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2} I^2 r \end{aligned} \quad (1.15)$$

として表される。式(1.14)の第三項は、電流によって各半導体の中で生じ、低温側と高温側にそれぞれ半分ずつ分配されたジュール熱の寄与である。

この閉回路の発電効率は外部抵抗 R で取り出す電力 $P = I^2 R$ と熱源から供給される熱量との比で表し、

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P}{Q_{\text{total}}} = \frac{S_{pn}^2(T_H - T_C)^2 \frac{1}{r(m+1)^2}}{S_{pn}^2 T_H (T_H - T_C) \frac{1}{r(m+1)} + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2} \frac{S_{pn}^2(T_H - T_C)^2}{r(m+1)^2}} \\ &= \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\frac{m}{(m+1)}}{1 + \frac{Kr(m+1)}{S_{pn}^2 T_H} - \frac{T_H - T_C}{2T_H(m+1)}} \end{aligned} \quad (1.16)$$

で与えられる。この式は、熱電発電の効率が(1)接合部間の温度差、

(2)素子材料の特性に依存する Kr/S^2_{pn} および、(3)内部と外部抵抗の比 $m = R/r$ によって決定されることを示している。

Kr の極小条件は

$$\frac{\rho_p \kappa_n}{\kappa_p \rho_n} = \left(\frac{A_p}{A_n} \right)^2 \quad (1.17)$$

で与えられ、この条件のように p 型と n 型素子の断面積の比 A_p/A_n を選ぶと、両素子の形状に依存しない熱電材料の物理定数だけの関数として

$$Z_{pn} = \frac{S_{pn}^2}{Kr} = \frac{S_{pn}^2}{\left(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n} \right)^2} \quad (1.18)$$

で表される性能指数 Z_{pn} が得られる。

熱電発電の出力が最大になる条件は、式(1.14)を m で微分して 0 と置くことで、 $m = 1$ ($R = r$) と求められる。 $m = 1$ で両素子端の電圧 $V_{1/2}$ は開放電圧の 1/2 になり、このときの効率は

$$\eta_{V=1/2} = \frac{1}{2} \frac{T_H - T_C}{T_H + \frac{2}{Z_{pn}} - \frac{1}{4}(T_H - T_C)} \quad (1.19)$$

となる。

また、熱電変換効率を最大になる条件は、式(1.20)を m で微分して 0 と置くことで、

$$\left(\frac{R}{r} \right)_{opt} = M = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z_{pn} (T_H - T_C)} \quad (1.20)$$

と求められる。ここで M は無次元数で、 $T_H Z$ と $T_C Z$ は無次元性能指数である。したがって、熱電発電の最大効率は

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{M - 1}{M + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1.21)$$

として表される。この式の第 1 項はカルノー効率で、第 2 項は性能指数に関与している熱伝導と内部抵抗による非可逆的熱損失のために生ずる因子で、効率はそれだけ低下する。

式(1.21)は熱電材料の性能指数 Z と平均作動温度 $\bar{T} = (T_H + T_C)/2$ が大きいほど M が大きくなり、非可逆過程による効率の低下は小さい。したがって、高温接合部の温度 T_H が高くなるとカルノー効率が增加するばかりでなく、与えられた Z における M も同時に大きくなるので、 η_{\max} は増加する。言い換えると、高い η_{\max} を得るには、与えられた材料の $Z\bar{T}$ をできるだけ大きくすることが必要である。このような理由から、高効率の熱電発電に必要な材料は Z が大きく、しかも耐熱材料であることが要求される。参考として、 $T_C = 300 \text{ K}$ における $Z\bar{T}$ に対する最大効率 η_{\max} をそれぞれ T_H の関数として図 1-4 に示す。

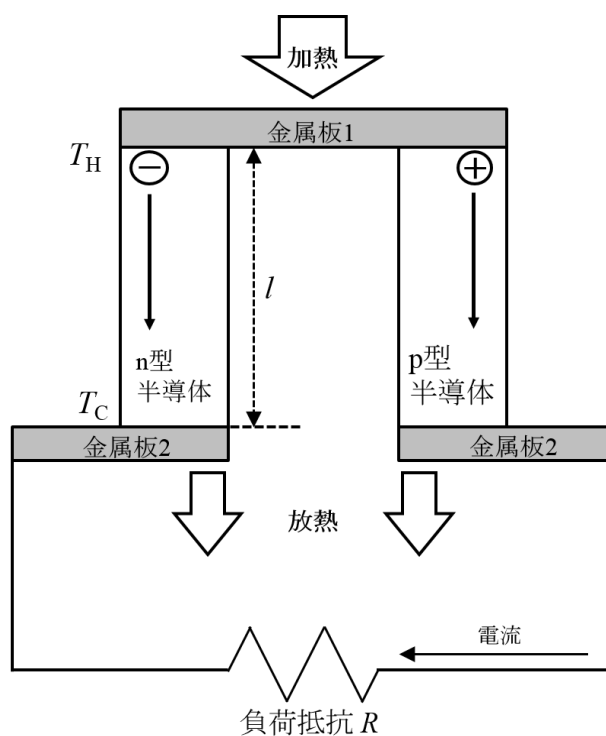


図 1-3. 熱電発電の原理

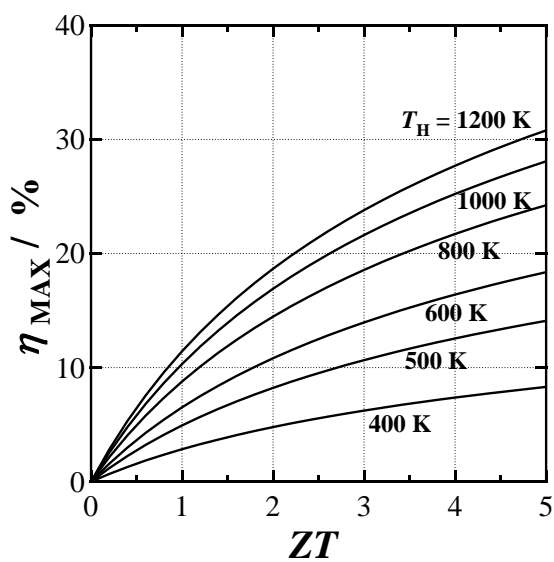


図 1-4. 低温側温度 $T_C = 300 \text{ K}$ としたときの無次元性能指数 ZT および高温側温度 T_H に対する最大発電効率 η_{\max} の関係 [2]

1-3. 熱電変換材料の評価因子

図 1-5 のような単一の熱電材料の場合（図中では n 型半導体を例としている）における最大変換効率を、1-3 節と同様に考えることで、熱電変換材料の性能指数 Z が求められる。熱電変換材料はこの性能指数 Z 、もしくはこれに平均温度 $\bar{T} = (T_H + T_C)/2$ をかけた次式のような無次元性能指数 $Z\bar{T}$ によって評価される。

$$Z\bar{T} = \frac{S^2 \sigma \bar{T}}{\kappa} \quad (1.22)$$

ここで σ は熱電変換材料の導電率、 S は単位温度差当たりの熱起電力を示す材料のゼーベック係数、 κ は熱伝導率である。図 1-2 で示しているように、高い変換効率 η を実現するためには高い ZT 値が求められる。

ボルツマン統計に基づく古典的な半導体モデルにおいて、導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、キャリア密度 n は

$$\sigma = en\mu \quad (1.23)$$

$$S = \mp \frac{k_B}{e} \left\{ \left(s + \frac{5}{2} \right) - \xi \right\} \quad (1.24)$$

$$n = 2 \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e^*}{m_0^*} \right)^{3/2} \exp(\xi) = N_C \exp(\xi) \quad (1.25)$$

と表される。ここで、 e は電子電荷、 μ はキャリア移動度、 k_B はボルツマン定数、 ξ は還元フェルミエネルギー、 N_C は有効状態密度、 h はプランク定数、 m_e^* は電子の有効質量、 m_0^* は自由電子質量である。また、ゼーベック係数 S は式(1.25)を用いて、

$$S = \mp \frac{k_B}{e} \left\{ \left(s + \frac{5}{2} \right) - \log \frac{n}{N_C} \right\} \quad (1.26)$$

で表される。これらの式から、 σ と S はそれぞれ n 、 $-\log n$ に比例していることがわかる。

一方、 κ は格子振動由来成分 κ_{ph} と電子由来成分 κ_{el} で分けられる。電子（キャリア）由来の熱伝導率 κ_{el} は Wiedemann-Franz の法

則より

$$\kappa_{el} = L\sigma T \quad (1.27)$$

と表すことが出来る。 L はローレンツ数である。前述のように σ は n に比例するため、 κ_{el} も n と比例関係にあり、すなわち κ も n に依存している。

また、格子振動は、結晶中を伝わる弾性波のエネルギーを量子化した準粒子（フォノン）と考えることが出来る。このフォノンを v_{ph} の速さで運動する古典的な粒子として気体分子運動論と同様に取り扱うことで、格子振動由来の熱伝導率 κ_{ph} は、

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_v v_{ph} l_{ph} \quad (1.28)$$

と求めることが出来る。ここで C_v は格子比熱、 v_{ph} はフォノン群速度、 l_{ph} はフォノンの平均自由行程である。

以上より、熱電材料は高い Z を得るために高い σ と S 、低い κ が求められるが、これら 3 つの物性値はそれぞれ独立しておらず、いずれもキャリア濃度に依存していることがわかる。しかし、 σ と S については $S^2\sigma$ （出力因子とも呼ばれる）で評価されるため、図 1-6 のように n の最適化する必要がある、さらにこの n の最適化により κ_{el} も自動的に決定される。したがって、 n を最適化された物質における Z は μ と κ_{ph} によって値が決まる。

式(1.28)に示した κ_{ph} を構成する物理量の内、 C_v は **Dulong-Petit** 則により室温以上ではほぼ一定値であると考えられる。また、フォノン群速度 v_{ph} は固体を連続的な弾性体として取り扱う場合、 $\sqrt{K/m}$ （ K :結合力、 m :原子質量）に依存していることが知られている。一方、 l_{ph} は、フォノン同士の衝突や結晶粒界・界面での幾何学的散乱、点欠陥による散乱といった種々の散乱課程により決まる。

こういった背景から、熱電変換材料は「高いキャリア濃度をもち、重い原子と共有結合によって構成された複雑な結晶構造をもつ物質」が有望であるとされ、基本的な材料設計指針とされてきた。

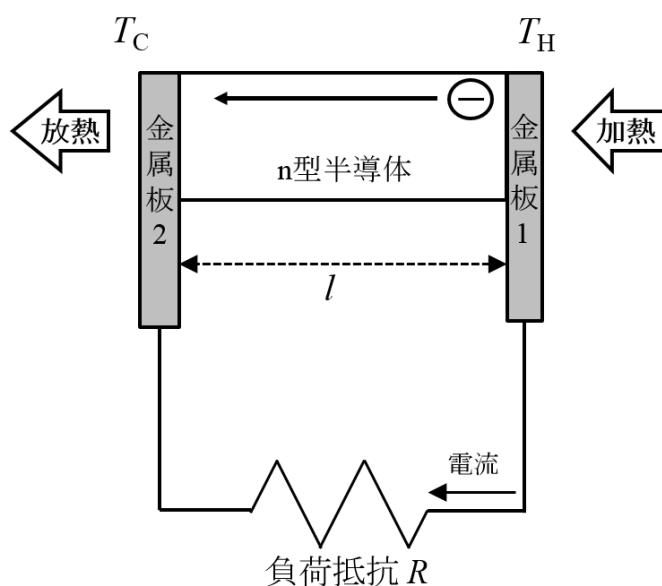


図 1-5. 単一材料での熱電発電 (n 型半導体の場合)

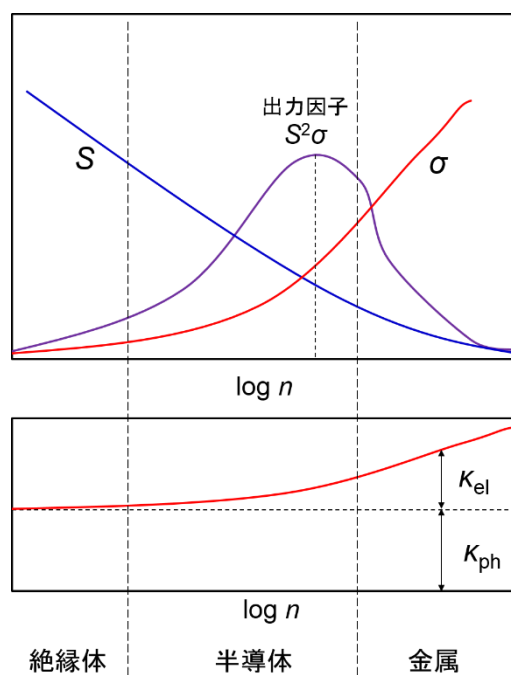


図 1-6. ゼーベック係数 S 、導電率 σ 、熱伝導率 κ および出力因子 $S^2\sigma$ のキャリア濃度依存性の概略図 [3]

1-4. PGEC 概念とラットリング運動

近年では熱電変換材料の探索において「Phonon Glass Electron Crystal」(PGEC)の概念が広く認知されている。これは1995年にSlackによって提唱された概念であり、前述したように電子系の物性(σ 、 S 、 κ_{el})は n の最適化によってほぼ自動的に決まるために、 n の制御とともに κ_{ph} の低減が重要となってくることから、「電子は結晶のように通しやすく、格子振動はガラスのように通しづらい」物質が高い ZT を与えるという考えである[1]。さらにその中で、大きな空隙をもつ結晶と緩く結合したサイズの小さな原子が、空隙の中でランダムに振動することで κ_{ph} を低減すると提唱した。このランダムな振動は赤ちゃんのおもちゃ‘がらがら’(rattle)に似ていることからラットリングと呼ばれ、また振動している原子をラトラーと呼ぶ。

通常結晶固体中の原子は、周りの原子とバネで強く繋がっているとみなされ、2次関数で表される調和ポテンシャルの中で振動する調和振動子として近似される。一方、ラットリングしている原子は周りのかごが大きすぎるために4次関数に近い非調和ポテンシャルの中で振動している。そこではポテンシャルの底が平らなため、低温であっても大きな振幅を持ったまま振動する。この非調和な原子振動がかご状の骨格に存在するフォノンを強く散乱するため、 κ_{ph} を低減できると考えられ、熱電変換材料においては無次元性能指数 ZT を著しく増大させる可能性がある。

ラットリング運動をもつ材料として開発された物質には、充填スクッテルダイト系やクラスレート系化合物がある。これらの系では、実用化のための必要水準とされる性能指数 $ZT=1$ を超える化合物が開発されており、Slackが提案した材料探索のアプローチを強く支持している[4-9]。また、ラトラーの導入とは異なるが、 Zn_4Sb_3 系も不規則に格子間に侵入した変位パラメータの大きなZn原子によりフォノンが効果的に散乱されるため、PGECを実現

している代表的な例として挙げられる [8-12]。

以下に充填スクッテルダイト系化合物、クラスレート系化合物について簡単に述べる。

充填スクッテルダイト系化合物

スクッテルダイト系化合物は、非常に高い正孔の移動度に由来する高い $S^2\sigma$ を示す優れた中温熱電変換材料として Morelli らに報告されて以来、研究が盛んになった [13]。この物質の一般式は TX_3 (T:Co, Rh, Ir, X:P, As, Sb) と表され、結晶構造は図 1-7(a) のようになる。この物質は、置換元素によって p 型、n 型どちらにも制御が可能であることが特徴であるが、見ての通り構造が比較的単純であるために熱伝導率が高いため、そのままでは熱電変換材料としては適さなかった。

このスクッテルダイト系化合物における、二つの体心位置に存在する大きな空隙にランタノイドやアルカリ土類金属元素が充填されたものを充填スクッテルダイト系化合物と呼ぶ。この一般式 RT'_4X_{12} (R:ランタノイドもしくはアルカリ土類金属、T': Fe, Ru, Os) で表される物質の結晶構造は図 1-7(b) のようになる。図中の赤球で示されている R 原子 (ゲスト原子) は隣接原子との結合が弱いため原子変位パラメータが比較的大きく、ラットリングしていることが知られている [14]。充填スクッテルダイト系化合物の κ_{ph} が低いことは、Morelli らによる $CeFe_4Sb_{12}$ の報告以降、多くの系で報告されている [15]。さらに、この空隙へ部分的あるいは完全に元素を充填することによって、 κ_{ph} は充填前の状態から大きく低減されることが報告されている [16]。この κ_{ph} の低減は、格子熱抵抗率 ($1/\kappa_{ph}$) のゲスト濃度依存性やゲスト原子の大きな原子変位パラメータなどから、ゲスト原子のラットリング運動によるものであると説明がなされている [17]。図 1-8 は Morelli らが報告した $CeFe_4Sb_{12}$ の熱伝導率 κ と電気抵抗率 ρ ($=1/\sigma$) を示している [15]。

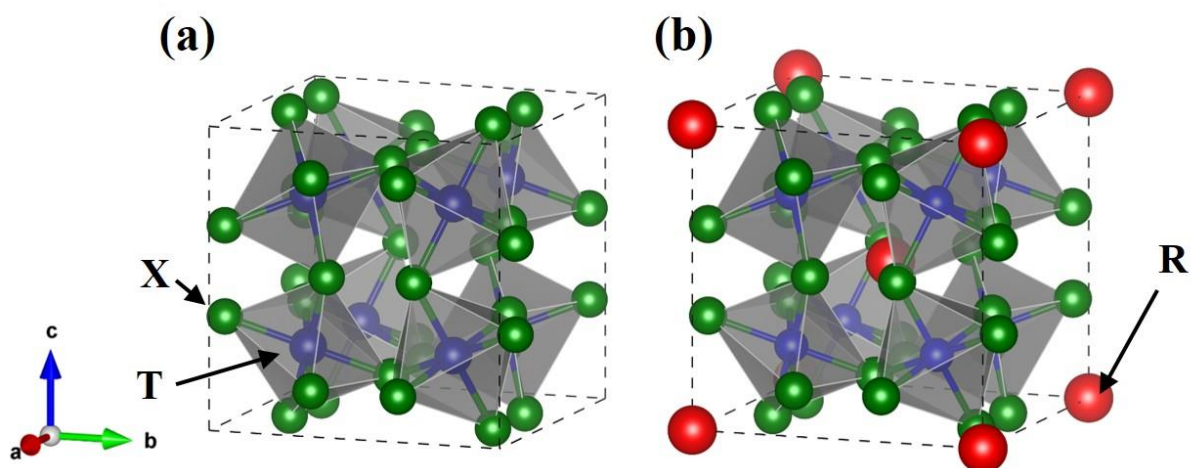


図 1-7. (a)スクッテルダイト系 TX_3 および (b) 充填スクッテルダイト系化合物 $\text{RT}'_4\text{X}_{12}$ の結晶構造

図中、緑球が X 原子、青球が T、T' 原子、赤球が R 原子を表している。

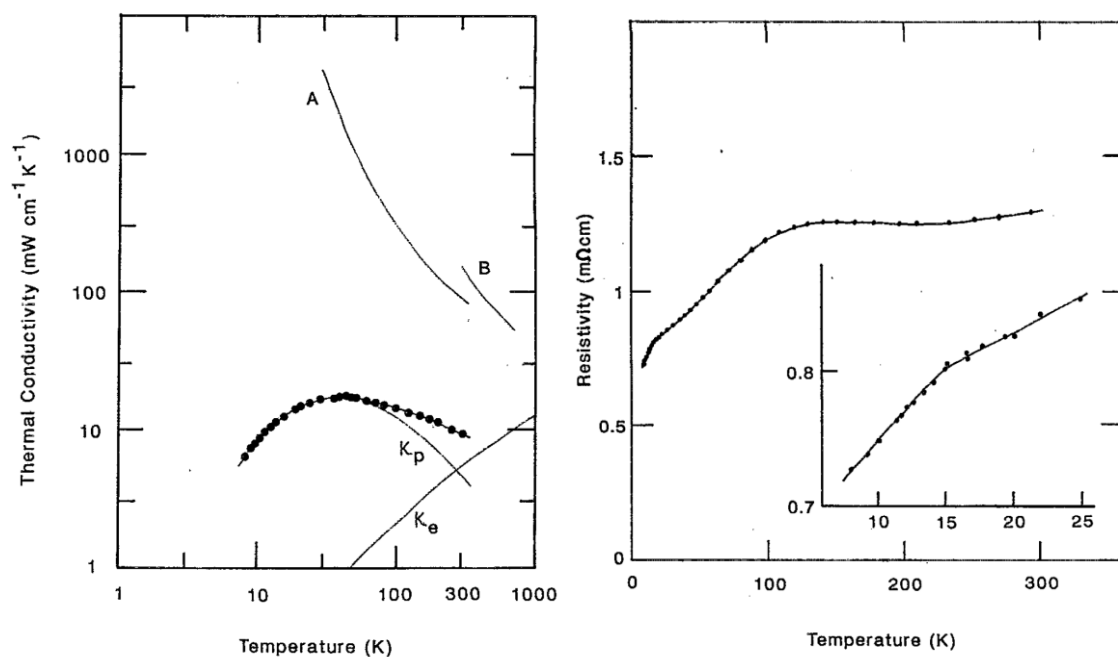


図 1-8. 充填スクッテルダイト系化合物 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ における熱伝導率（左）と電気抵抗率（右）の温度依存性 [15]
左図中曲線 A はスクッテルダイト化合物 CoSb_3 、曲線 B はスクッテルダイト化合物 IrSb_3 の熱伝導率

クラスレート系化合物

クラスレートとは結晶格子に内在する空隙に原子や分子を内包する化合物であり、1998年に Nolas らによってゲルマニウムクラスレート化合物が PGEC の概念に沿って高い熱電特性をもつことが報告されて以降、精力的に研究されてきた[4]。クラスレート化合物は種々の多面体を基本構造とする3次元のかご型構造の結晶であり、結晶構造中の空隙にゲスト原子を含んでいる。図 1-9 でその一例を示しているように、多様な結晶構造が存在することに加えて、ホスト (X) およびゲスト (A) の両サイトが種々の元素で置換可能であるなど、結晶構造の自由度が高いことが特徴である。

金属間クラスレートでは、Si、Ge などの 14 族元素がホスト元素として大きなケージを形成し、その内部にアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素などのゲスト元素を内包している。金属間クラスレートの多くはタイプ I 構造 A_8X_{46} をとり、その単位胞は 2 個の 12 面体と 6 個の 14 面体を含んでいる。一方、タイプ II 構造 $A_{24}X_{136}$ では、16 個の 12 面体と 8 個の 16 面体からなっている。こういったクラスレート化合物を構成している多面体では、ゲスト原子とかご状格子は電氣的に緩く結合していることから、ゲスト原子がラットリング運動していることが知られている。これについては、充填スクッテルダイト系化合物と同様に X 線回折や中性子回折の結果より得られるゲスト原子の原子変位パラメータが大きいことや低温下での比熱における低エネルギーの局在的振動モードからその存在が確認されている[18-20]。

クラスレート系化合物は高い σ と比較的高い S に加えて、ラットリング運動に起因するとされる低い κ_{ph} を示すことが報告されている。実際 n 型クラスレート系化合物 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ では 900 K 付近において ρ は $1.0 \times 10^{-2} \Omega cm$ 、 S は $-200 \mu V/K$ であるが、 κ は $1.2 W/mK$ と石英ガラス並みに低い値を示す[21]。さらに、Sales らはゲスト元素を Ba からよりサイズの小さい Sr や Eu に置換するこ

とで κ_{ph} を低減することが出来ることを報告している [22]。

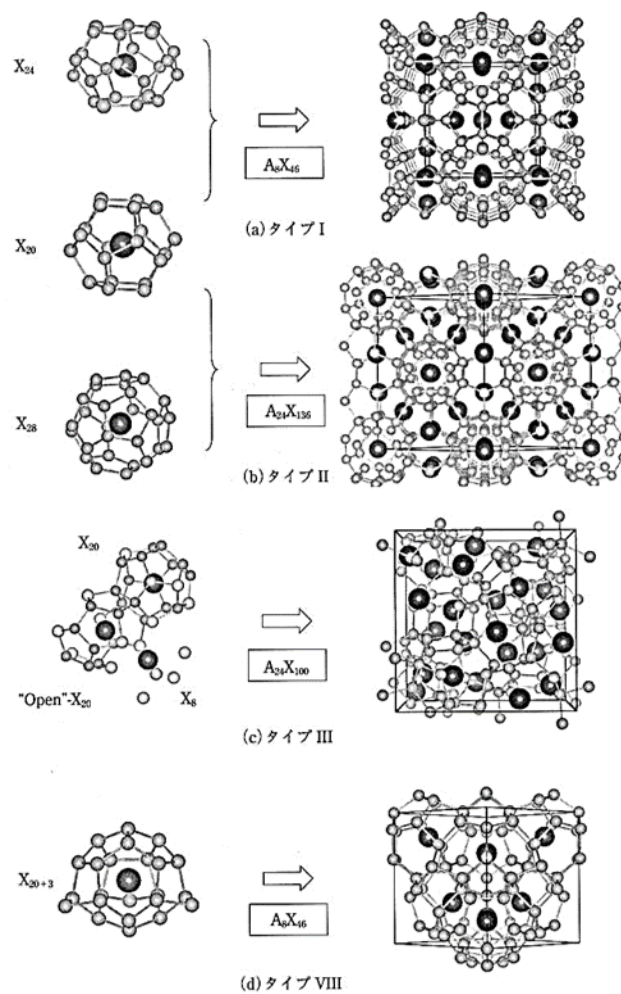


図 1-9. クラスレート系化合物の結晶構造
 図中、濃い球は A 原子（ゲスト原子）、
 薄い球は X 原子を示している。 [23]

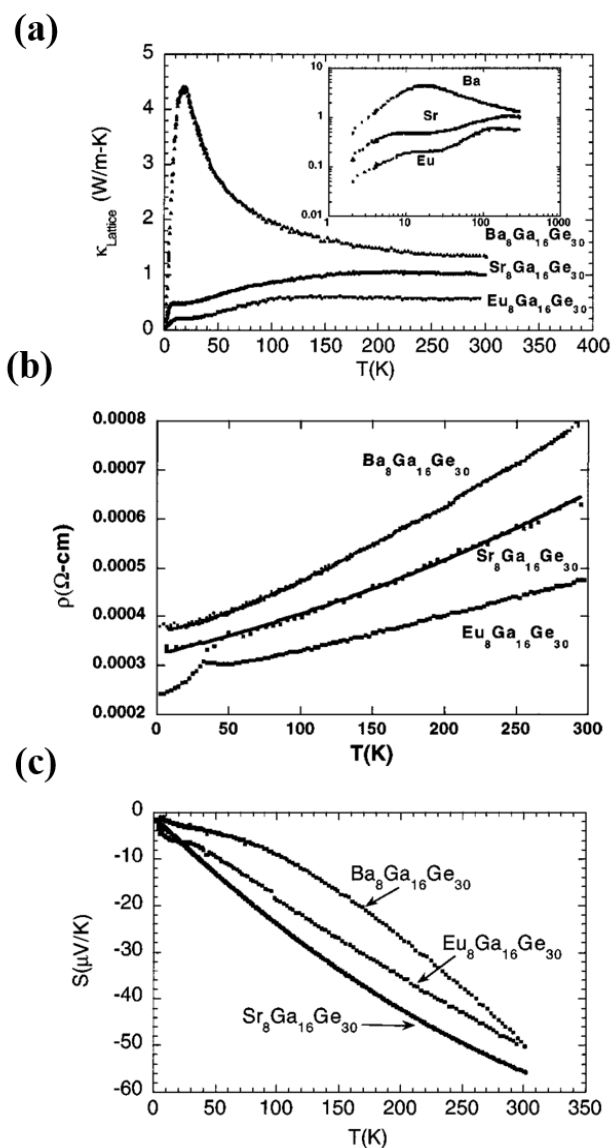


図 1-10. クラスレート化合物 $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($A = Sr, Ba, Eu$)における
 (a)格子熱伝導率 $\kappa_L (= \kappa_{ph})$ 、(b)電気抵抗率 ρ および
 (c)ゼーベック係数 S の温度依存性 [22]

1-5. かご状構造をもつ酸化物

1-5-1. β -パイロクロア型酸化物の構造

一般的なパイロクロア型酸化物は $A_2B_2O_6O'$ の一般式で表され、立方晶系の空間群 $Fd-3m$ に属している。 A, B, O, O' はそれぞれ $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$), $16c$ ($0, 0, 0$), $48f$ ($x, 1/8, 1/8$), $8b$ ($3/8, 3/8, 3/8$) サイトに位置する (図 1-6 (a))。金属イオン B と 6 個の酸素イオン O が作る 8 面体 BO_6 は、頂点を共有して 3 次元ネットワークを形成する。この酸化物における A サイトにはイオン半径が大きな希土類、 B サイトには比較的小さなイオン半径を持つ金属カチオンが入る。しかし O' イオンが欠損しやすいこと [23] やこれに伴う A サイトの変位などといった要因から、パイロクロア格子をもつ物質は $A_2B_2O_7$ 型、 $A_2B_2O_6$ 型、 AB_2O_6 型などが存在している。

β -パイロクロア型酸化物 AB_2O_6 は欠損パイロクロア型酸化物の一つであり、大きな空間を有している (図 1-11(b)、(c))。この物質系の結晶構造は元のパイロクロア型構造から BO_6 8 面体の頂点共有ネットワークはそのままに、 O' が完全に欠損しており、 $16d$ サイトにあった A 原子が O' 原子の代わりに $8b$ サイトへと入っている。また、パイロクロア型酸化物のときと異なり、 A サイトには比較的小さいイオン半径の大きなアルカリ金属カチオンが入る。

β -パイロクロア型酸化物は前述した充填スクッテルダイト系やクラスレート系化合物とは、大きな空隙をもつかご状構造とそこに内包された小さな原子から構成されている点で共通している。また、 β -パイロクロア型酸化物における酸素ケージ (図 1-11(c)) は $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って 4 つの隣接するケージとつながっているが、その一方で 1 種類の多面体で構成されている。

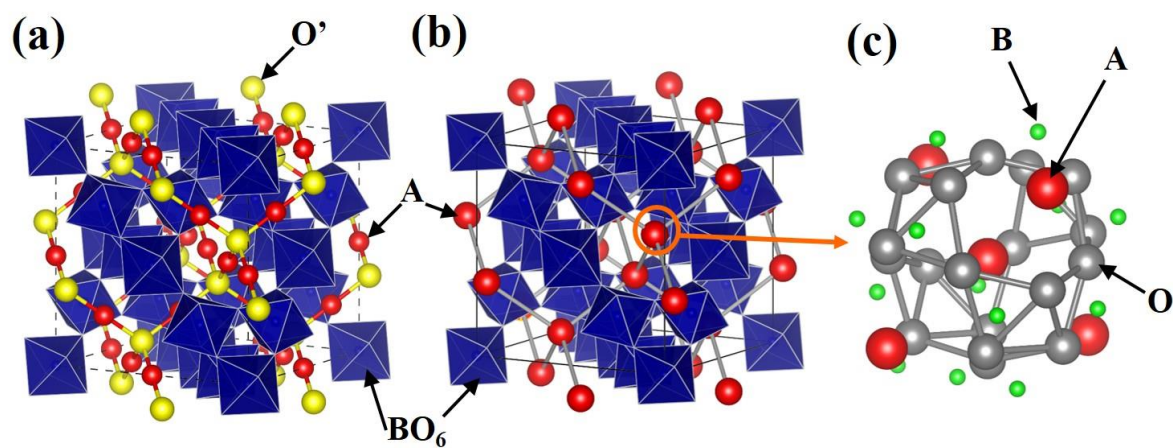


図 1-11. (a)パイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ と (b)(c) β -パイロクロア型酸化物 AB_2O_6 の結晶構造

赤球は A イオン、黄色球は $8b$ サイトの O' イオン、青色 8 面体は BO_6 、緑球は B イオン、白球は O イオンを表している。

1-5-2. β -パイロクロア型酸化物の組成

β -パイロクロア型酸化物は、B サイトが通常のパイロクロア型酸化物と同様に種々の金属カチオンで置換することが可能である。B サイトは形式電荷が平均して 5.5 になる組み合わせであるため、必然的に B サイトは 6 価のカチオンを含むことになる。 β -パイロクロア型酸化物では Te^{6+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 、 Os^{6+} を使用した例が報告されている。そのため、 β -パイロクロア型酸化物は M^{6+} に当てはまる元素から Te 系、Mo 系、W 系および Os 系に大別できる。

Te 系 β -パイロクロア型酸化物は $\text{CsM}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ 、 $\text{KM}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ の合成例が確認されており、先の 4 つの系の中では報告されている物質が比較的多い。 $\text{CsM}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ は主に Siritanon らによって 50~300 K における導電率 σ 、ゼーベック係数 S が多数報告されており、 $\text{CsGe}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{O}_6$ が比較的大きな σ (2.0 S/cm) を示すことが分かっている [25]。また、 $\text{KM}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ では K カチオン導電性が報告されている [26]。これは、 BO_6 8 面体の頂点共有によって形成されるケージが隣のケージへとつながる $\langle 111 \rangle$ 方向への向いた 4 つの穴をもつオープンケージであることと、軽く小さな K カチオンが周りのケージと緩く結合していることに起因している。

Mo 系では ANbMoO_6 もしくは ATaMoO_6 の結晶構造、誘電性およびイオン導電性が報告されている [27~30]。しかし、この Mo 系については上記以外の系の報告が確認されていない。

W 系は合成例が多い。例えば、 CsW_2O_6 は 1 次構造相転移を伴う金属-絶縁体転移が 210 K において見られ、350 K 付近ではおよそ 1.0 S/cm の高い σ を示すことも報告されている [31]。この他、B サイトには 3 価から 5 価までの幅広いカチオンを置換することができ、 KTaWO_6 [28,32]、 $\text{KAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ [33] などは K カチオン導電性を示す。

Os 系は、 AOs_2O_6 系物質しか報告されていないが、 KO_s_2O_6 が示す比較的高い超伝導転移温度のために注目を集めている。特に超伝導とラットリング運動との関係が精力的調べられており、ラッ

トリング運動がクーパー対の有効媒介として働いている可能性が示唆されている[8, 34-42]。

また、近年では Jitta らがこれら β -パイロクロアおよび欠陥型パイロクロア型酸化物における幅広い元素選択性と容易な元素置換による電子・正孔制御に注目し、A サイトを Ag^+ や Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 等に置換することで光触媒材料の探索を行っている[43]。

1-5-3. A サイト位置とラットリング運動

前述したように、 AOs_2O_6 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)においてアルカリ金属カチオンがラットリング運動することが報告されている。その報告の中で、X 線回折や中性子線回折より見積もられるアルカリ金属カチオンの原子変位パラメータは大きな値を示し、その値はアルカリ金属カチオンが小さくなるほど大きくなる傾向にあることが述べられている[41]。また、これらの物質におけるラマンスペクトルや非弾性中性子散乱からラットリングモードに関係づけられる低エネルギーモードが確認され、低温比熱測定において調和振動子とは異なる温度依存性をもつ局在振動モードの寄与からラットリング運動の存在が明らかにされた[35,37]。

さらに、 KO_2O_6 における電子密度分布は図 1-12 となることが報告されており[44]、 K^+ は 300 K において空隙内を広く動きうるものの、そのラットリング運動は $8b$ サイトを中心としたオンセンター振動をしていることが示された。 β -パイロクロア型酸化物では、アルカリ金属カチオンが $8b$ サイトから (111) 方向に変位した $32e$ サイトに位置しているという報告もあるが[45,46]、本研究ではこの電子密度分布を参考に A サイトの位置は基本的に $8b$ サイトとして取り扱った。また、 $\langle 00\bar{1} \rangle$ 方向に最近接の O イオンがあるため(図 1-13)、K カチオンの可動長は K カチオンと O イオンとの結合長 $d_{\text{K-O}}$ から K カチオンおよび酸素イオンのイオン半径 r_{K} 、 r_{O} を取り除いた K-O 間の空隙

($d_{K-O} - r_{K-O}$)として見積もることが出来る[41,42]。

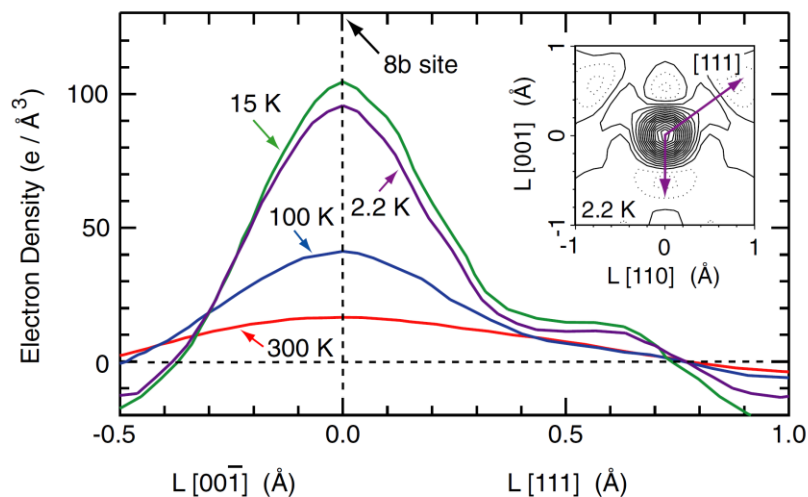


図 1-12. KOs_2O_6 における K^+ カチオンの電子密度分布[44]

図中点線は 8b サイトを表し、点線より右側は (111) 方向における変位依存性、左側は $(00\bar{1})$ 方向における変位依存性をそれぞれ示している。

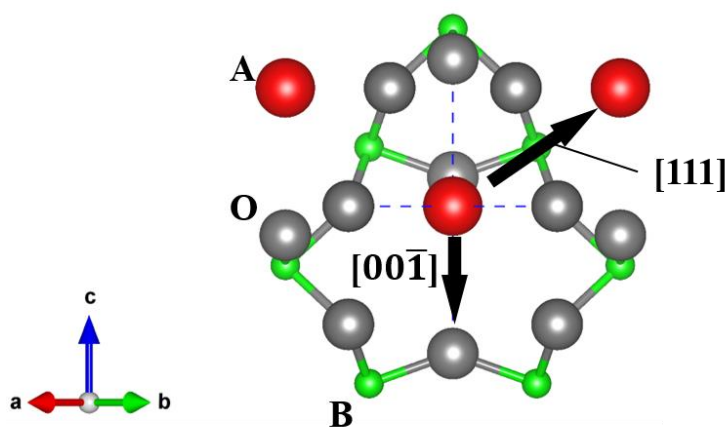


図 1-13. $[110]$ 方向から見たときの A カチオン周辺の結晶構造

1-5-4. 熱電変換材料としての β -パイロクロア型酸化物の利点

充填スキュッテルダイト系やクラスレート系化合物は金属間化合物であるのに対して、この物質は酸化物という点が異なる。一般に酸化物は構成原子の半分以上が軽い酸素原子で構成されているため、 κ が高くなりやすい。その点、本物質はラットリング運動によるフォノン散乱の増強とそれに伴う熱伝導率の低減が期待される。

また、 β -パイロクロア型酸化物の耐熱性も優位性の一つである。基本的に高温であるほど ZT 値は高くなるため、単純に考えれば使用時の温度は高いことが望ましい。しかし、充填スキュッテルダイト系やクラスレート系化合物といった金属間化合物は高温大気中で表面あるいは材料全体が酸化してしまうことが懸念される。その点、酸化物であれば高温大気中での化学的安定性に期待できる。実際、報告されている β -パイロクロア型酸化物の多くは大気中での焼成によって目的物質相が得られている。固相反応法またはゾルーゲル法による合成が報告されており、合成が比較的容易である点も有利である。

1-5-5. β -パイロクロア型酸化物の熱電特性

前項のような優位性があるにもかかわらず、熱電変換材料としての β -パイロクロア型酸化物の研究例はほとんどない。Siritanonらは $\text{CsM}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ の M として金属元素を置換し、その電気的性質を報告した[25]。また、Akrapらは KOs_2O_6 単結晶の σ と S について報告したが、300 K 付近でおよそ $5.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$ と非常に低い σ が見られた一方で、 S は $10 \mu\text{V/K}$ 未満の低い値を示した[47]。

また、熱伝導率は ATaWO_6 系において Ohtakiらの報告がある[48]。一般的なデバイモデルにおいて、同一の結晶構造をもつ物質間では構成原子の重さが大きくなると κ が小さくなることが予測されるが、 ATaWO_6 系は図 1-14 のようにアルカリ金属カチオンが小さく軽いものになるほど κ が小さくなるという前述の予測と異なる

傾向を示した。その κ は 1.0 W/mK 以下と、酸化物としては極めて低い値を示しており、Ohtaki らは κ が音速測定より平均音速から見積もったフォノンの平均自由行程の傾向と一致することと合わせて、デバイモデルだけでは説明できない ATaWO_6 系の κ の傾向はフォノン散乱におけるラットリング運動の影響によるものと結論付けている。しかし、 β -パイロクロア型酸化物の低熱伝導率に対するラットリング運動の役割を理解するためには、さらなる系統的な研究が必要である。

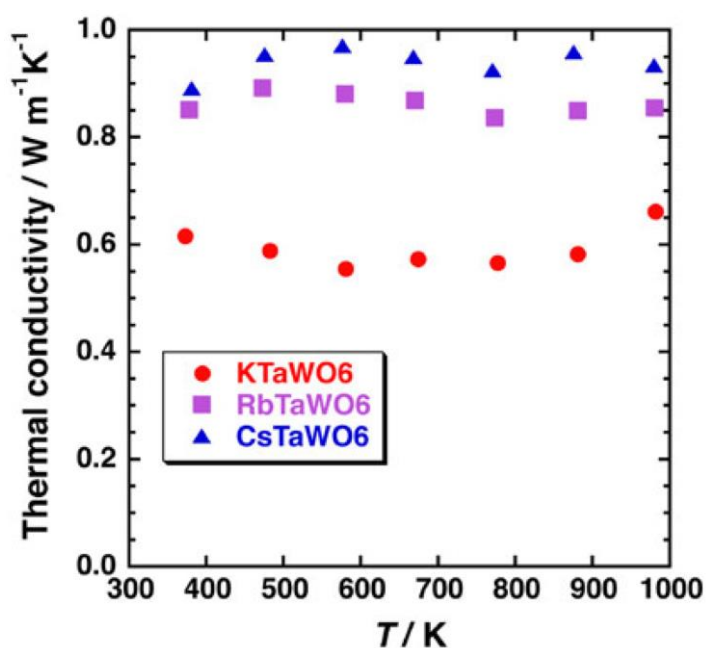


図 1-14. ATaWO_6 系 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) における熱伝導率の温度依存性 [48]

1-6. 本研究の目的と概要

前述したように、 β -パイロクロア型酸化物は金属伝導を示す系あるいは低い熱伝導率を示す系の存在が報告されているが、熱電特性についてはほとんど研究例がない。また、 $ATaWO_6$ 系における低熱伝導率とラットリング運動との関係を明らかにするためにもさらなる系統的な研究が必要である。

そこで本研究の目的は、

- ① 電気伝導性 β -パイロクロア型酸化物の探索
- ② β -パイロクロア型酸化物における熱電特性とラットリング運動の関係を明らかにすること
- ③ 導電率と熱伝導率の独立制御の検討

とした。

これらの目的のうち、①と②においてその熱電特性を系統的に調べるために、B サイトに入る元素のバリエーションが多い Te 系と W 系を本研究の対象とした。

まず第二章では Te 系の熱電特性について A サイトのアルカリ金属カチオンを置換した系を合成し、熱電特性とラットリング運動について調べた。第三章では W 系における①導電性かご状骨格をもつ物質の探索、②かご状骨格サイズと熱伝導率との相関、さらには、A サイトのアルカリ金属カチオンとラットリング運動および熱電特性について、それぞれ調べた。第四章では検討した Te 系および W 系 β -パイロクロア型酸化物の熱電特性について比較した。第五章では、本研究で得られた結果について総括した。

参考文献

- [1] G.A. Slack: “New Materials and Performance Limits for Thermoelectrics Cooling” in *CRC Handbook of Thermoelectrics* edited by D.M. Rowe, (CRC Press Inc., 1995, p. 407).
- [2] 坂田亮 編集: “熱電変換工学－基礎と応用－” (リアライズ社, 2001)
- [3] *CRC Handbook of Thermoelectrics* edited by D.M. Rowe, (CRC Press Inc., 1995, p. 577).
- [4] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 178 (1988).
- [5] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Science* **272**, 1325 (1996).
- [6] A. Saramat, G. Svensson, A.E.C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S.G. K, Williams, D.W. Rowe, J.D. Bryan, G.D. Stucky, *J. Appl. Phys.* **99**, 023708 (2006).
- [7] K. Matsuhira, C. Sekine, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Namiki, K. Takeda, I. Shirotani, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124601 (2009).
- [8] J.H. Kim, N.L. Okamoto, K. Kishida, K. Tanaka, H. Mutka, L. Girard, D. Ravot, *Nat. Mater.* **7**, 805 (2008).
- [9] K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **75**, 195210 (2007).
- [10] T. Caillat, J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solid* **58**, 1119 (1997).
- [11] T. Souma, G. Nakamoto, J. Kuris, *J. Alloys. Compd.* **340**, 275 (2002).
- [12] S.-G. Kim, I.I. Mazin, D.J. Dingh, *Phys. Rev. B* **57**, 6199 (1998).
- [13] D.T. Morelli, T. Caillat, J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen, C. Uher, *Phys. Rev. B* **51**, 9622 (1995).
- [14] D.J. Braun, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **72**, 147 (1980).
- [15] D. T. Morelli, P. Meisner, *J. Appl. Phys.* **77**, 3777 (1995).

- [16] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang, C. Uher, *Phys. Rev. B* **80**, 3551 (1998).
- [17] V. Keppens, D. Mandrus, B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M.B. Maple, D.A. Gajewski, E.J. Freeman, S. Bennington, *Nature* **395**, 876 (1998).
- [18] G.S. Nolas, T.J.R. Weakly, J.L. Cohn, R. Sharma, S.B. Schujman, *Phys. Rev. B* **61**, 3845 (1988).
- [19] M. Christensen, L. N. J. Overgaard, B. B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15657 (2006).
- [20] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 669 (2014)
- [21] Andrew F. May, Eric S. Toberer, Ali Saramat, G. Jeffrey Snyder, *Phys. Rev. B* **80**, 125205 (2009).
- [22] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **63**, 245113 (2001).
- [23] 梶川武信 監修: “熱電変換ハンドブック” (NTS, 2008)
- [24] Y. Li, P. M. Kowalski, G. Beridze, A. R. Birnie, S. Finkeldei, D. Bosbach, *Scripta Mater.* **107**, 18 (2015).
- [25] T. Siritanon, G. Laurita, R. T. Macaluso, J. N. Millican, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Chem. Mater.* **21**, 5572 (2009).
- [26] R. Guje, G. Ravi, S. Palla, K. Nageshwar Rao, M. Vithal, *Mater. Sci. Eng. B* **198** 1 (2015).
- [27] L. Schwertmann, A. Grunert, A. Pougin, C. Sun, M. Wark, R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 905 (2015).
- [28] T. Kar, R.N.P. Choudhary, *J.Phys. Chem. Solids* **62**, 1149 (2001).
- [29] M. Mączka, J.-H. Ko, D. Włosewicz, P.E. Tomaszewski, S. Kojima, J. Hanuza, A. Majchrowski, *Solid State Ionics* **167**, 309 (2004).
- [30] T. Kar, R.N.P. Choudhary, *Mater. Sci. Eng.* **B90**, 224 (2002).

- [31] D. Hirai, M. Bremholm, J. M. Allred, J. Krizan, L. M. Schoop, Q. Huang, J. Tao, R. J. Caval, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 166402 (2013).
- [32] C. M. Mari, M. Catti, A. Castelli, *Mat. Res. Bull.* **21**, 773 (1986).
- [33] M. A. Subramanian, R. Subramanian, A. Clearfield, *Solid State Ionics.* **15**, 15 (1985).
- [34] G. Schuck, S.M. Kazakov, K. Rogacki, N.D. Zhigadlo, J. Karpinski, J, *Phys. Rev. B* **73**, 144506 (2006).
- [35] T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, J. Yamaura, Y. Nagao, Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **77**, 064303 (2008).
- [36] K. Sasai, K. Hirota, Y. Nagao, S. Yonezawa, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 104603 (2007).
- [37] H. Mutka, M. M. Koza, M. R. Johnson, Z. Hiroi, J. Yamaura, Y. Nagao, *Phys. Rev. B* **78**, 104307 (2008).
- [38] N. Takeshita, H. Ogusu, J. Yamaura, Y. Okamoto, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 104708 (2011).
- [39] M. Brühwiler, S. M. Kazakov, J. Karpinski, B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **73**, 094518 (2006).
- [40] J. Kunes, T. Jeong, W E Pickett, *Phys. Rev. B* **70**, 174510 (2004).
- [41] Z. Hiroi, J. Yamamura, K. Hattori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011012 (2012).
- [42] J. Yamaura, S. Yonezawa, Y. Muraoka, Z. Hiroi, *J. Solid State Chem.* **179**, 336 (2006).
- [43] R. R. Jitta, R. Gundeboina, N. K. Veldurthi, R. Guje, V. Muga, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **90**, 1937 (2015).
- [44] J. Yamaura, M. Takigawa, O. Yamamuro, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 043601 (2010).
- [45] A. V. Knyazeva, M. Maczka, N. Y. Kuznetsova, *Thermochim. Acta* **506**, 20 (2010)
- [46] G. J. Thorogood, B. J. Kennedy, V. K. Peterson, M. M. Elcombe,

- G. J. Kearley, J. V. Hanna, V. Luca, *J. Solid State Chem.* **182**, 457 (2008).
- [47] A. Akrap, E. Tutiš, S. M. Kazakov, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, L. Forró, *Phys. Rev. B* **75**, 172501 (2007).
- [48] M. Ohtaki, S. Miyaishi, *J. Electron. Mater.* **42**, 1299 (2013).

第二章

Te系 β -パイロクロア型酸化物の 熱電特性

2-1. 緒言

Te系β-パイロクロア型酸化物の合成については文献[1-4]で報告されている。このうち、Siritanonらは $\text{CsM}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ ($M^{2+} = \text{Mg, Zn, Ni}$; $M^{3+} = \text{Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Sc, In, Tl, Lu, Yb, Tm, Er, Ho}$; $M^{4+} = \text{Ge, Ti, Rh}$)の電気抵抗率 ρ ($=1/\sigma$)とゼーベック係数 S を調べた(図2-1、表2-1)。 $M = \text{Al, Ga, Ge, Tl}$ は比較的小さな ρ を示し、出力因子 $S^2\sigma$ は $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ W/mK}$ の高い値を示す。本研究では、 $M = \text{Al}$ の場合におけるAサイトを Cs^+ から Rb^+ と K^+ に置換した系を合成し、 σ の維持と熱伝導率 κ の制御との両立について調べた。

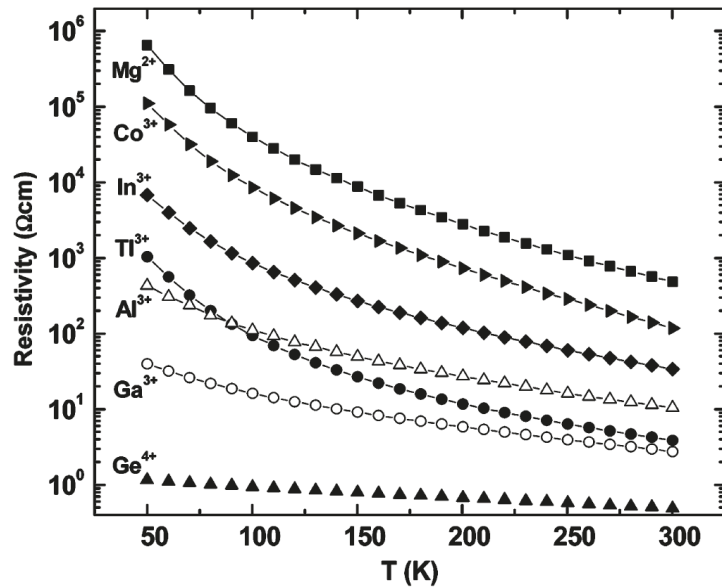


図 2-1. $\text{CsM}^{n+}_{1/(6-n)}\text{Te}_{(11-n)/(6-n)}\text{O}_6$ 系物質における電気抵抗率の温度依存性[1]

表 2-1. 室温における $\text{CsM}^{n+}_{1/(6-n)}\text{Te}_{(11-n)/(6-n)}\text{O}_6$ 系物質の
電気抵抗率 ρ とゼーベック係数 S [1]

Compound	Lattice constant (Å) (± 0.005)	ρ (Ωcm)	S ($\mu\text{V/K}$)
$\text{CsM}^{4+}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$			
$\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.085	10	-87
$\text{CsCr}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.159	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsMn}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.189	3×10^3	-390
$\text{CsFe}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.183	42	-130
$\text{CsCo}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.175	118	-206
$\text{CsGa}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.158	3	-50
$\text{CsSc}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.256	1×10^5	
$\text{CsIn}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.281	33	-150
$\text{CsTl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.345	3	-70
$\text{CsLu}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.348	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsYb}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.357	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsTm}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.364	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsEr}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.375	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsHo}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	10.394	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsM}^{3+}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{O}_6$			
$\text{CsGe}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{O}_6$	10.044	0.5	-51
$\text{CsTi}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{O}_6$	10.150	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsRh}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{O}_6$	10.181	1×10^3	-90
$\text{CsM}^{2+}_{0.25}\text{Te}_{1.75}\text{O}_6$			
$\text{CsMg}_{0.25}\text{Te}_{1.75}\text{O}_6$	10.220	482	-180
$\text{CsZn}_{0.25}\text{Te}_{1.75}\text{O}_6$	10.233	$> 1 \times 10^6$	
$\text{CsNi}_{0.25}\text{Te}_{1.75}\text{O}_6$	10.219	$> 1 \times 10^6$	

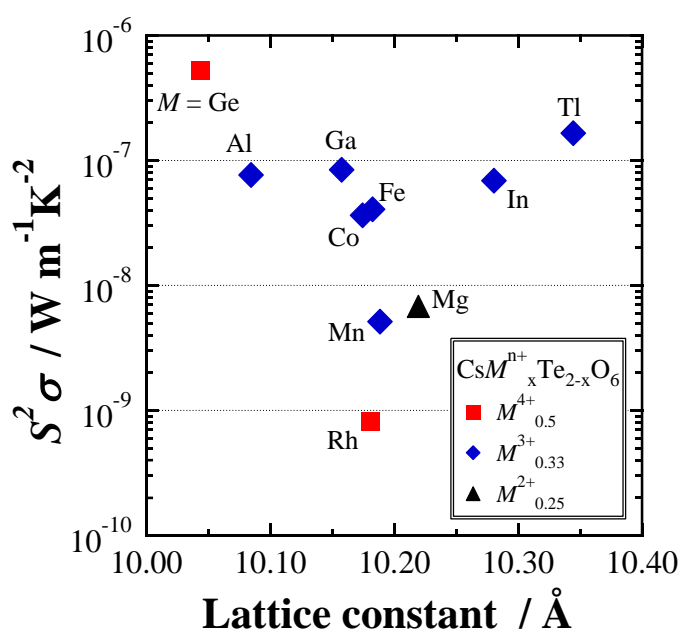


図 2-2. $\text{CsM}^{n+}_{1/(6-n)}\text{Te}_{(11-n)/(6-n)}\text{O}_6$ 系物質の出力因子 $S^2\sigma$ [1]

2-2. $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ ($A = K, Rb, Cs$)の熱電特性

2-2-1. 合成と評価

$AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ ($A = K, Rb, Cs$)は固相合成法により合成した。出発原料 ANO_3 ($A = K, Rb, Cs$)、 $Al(OH)_3$ および TeO_2 を化学量論比に従い秤量し、一軸ボールミルにより粉碎混合を 24 h 行った。粉碎された試薬を $500\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ で焼成し、得られた粉末を乳鉢により粉碎した。この試料粉末を超硬ダイス ($\phi 20$) に詰めて一軸加圧プレス ($20\text{ MPa} \times 10\text{ min}$) によりディスク状に成型した後、等方静水圧 (195 MPa) で緻密化した。この圧粉体を大気中 $600\sim 650\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ の条件で加熱し、焼結させた。

試料中の結晶相および結晶構造は粉末 X 線回折 (XRD) 測定で同定した。測定には EMPYREAN (PANalytical 製) を使用し、X 線源には $Cu\ K\alpha$ 線を用いた。さらに得られた回折データを REITAN-FP [5] を用いてリートベルト解析し、結晶構造パラメータを決定した。また、解析は酸素の変位パラメータを 1.0 に固定し、B サイトに $Al:16.7\%$ 、 $Te:83.3\%$ で占有された仮想化学種を設定して行われた。比熱拡散率 α と比熱容量 C_p はレーザーフラッシュ法熱物性測定装置 LFA-502 (京都電子工業製) を用いて室温から $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで測定した。さらに試料密度 d は試料寸法と試料重量から求めた。これらの値を $\kappa = \sigma C_p d$ に代入して熱伝導率 κ を得た。導電率 σ とゼーベック係数 S は、熱電特性測定装置 RZ2001i (オザワ化学製) を用いて直流四端子法および定常法により室温から $450\text{ }^\circ\text{C}$ までの温度域で同時に測定した。また各物性値の誤差は 5% 程度である。

2-2-2. 試料の合成および粉末 X線回折 (XRD) 測定

図 2-3 に示す XRD パターンより、 $\text{KAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ と $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の試料は単相であることが確認された。一方で $\text{RbAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ は目的物質の他に若干の $\text{Rb}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ のピークが観測された。

リートベルト解析の結果を図 2-4~2-6 および表 2-2 に示す。 $\text{RbAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ では副生成物ピークが観測された範囲 ($28.5\sim 28.9^\circ$ および $30.2\sim 30.5^\circ$) を除いて解析を行った。この解析から、 $\text{AAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ 系は空間群 $Fd-3m$ に帰属する立方晶構造をもち、格子定数は 10.068 \AA ($A=\text{Cs}$)、 10.007 \AA ($A=\text{Rb}$)、 9.977 \AA ($A=\text{K}$) であることがわかった。格子定数が $A=\text{Cs}$ 、 Rb 、 K の順に小さくなるのは、 A イオン半径 r_A がこの順に小さくなることに対応している ($r_{\text{Cs}}=1.67 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Rb}}=1.52 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{K}}=1.38 \text{ \AA}$)。

アルカリ金属カチオンのイオン半径が Cs 、 Rb 、 K と小さくなるに伴い、等方性原子変位パラメータ B_{iso} は増大することがわかった。また、熱伝導率の抑制にはアルカリ金属カチオンのラットリング運動が関係していると考えられるため、結晶構造パラメータより得られるアルカリ金属カチオンと最近接 O イオンとの結合長 $d_{\text{A-O}}$ と、アルカリ金属カチオンおよび O のイオン半径 r_A 、 r_{O} を用いて、1-5-3 項で述べたアルカリ金属カチオン周辺の自由空間 ($d_{\text{A-O}} - r_A - r_{\text{O}}$) を見積もった。その関係は図 2-7 のようになる。 A カチオン周辺の自由空間は $A=\text{Cs}$ ではほとんどなく、 $A=\text{K}$ で最も広い。また、この関係はアルカリ金属カチオンの原子変位パラメータと対応関係が見られ、アルカリ金属カチオンが小さいものほど周辺の自由空間が大きく、変位パラメータも大きい。

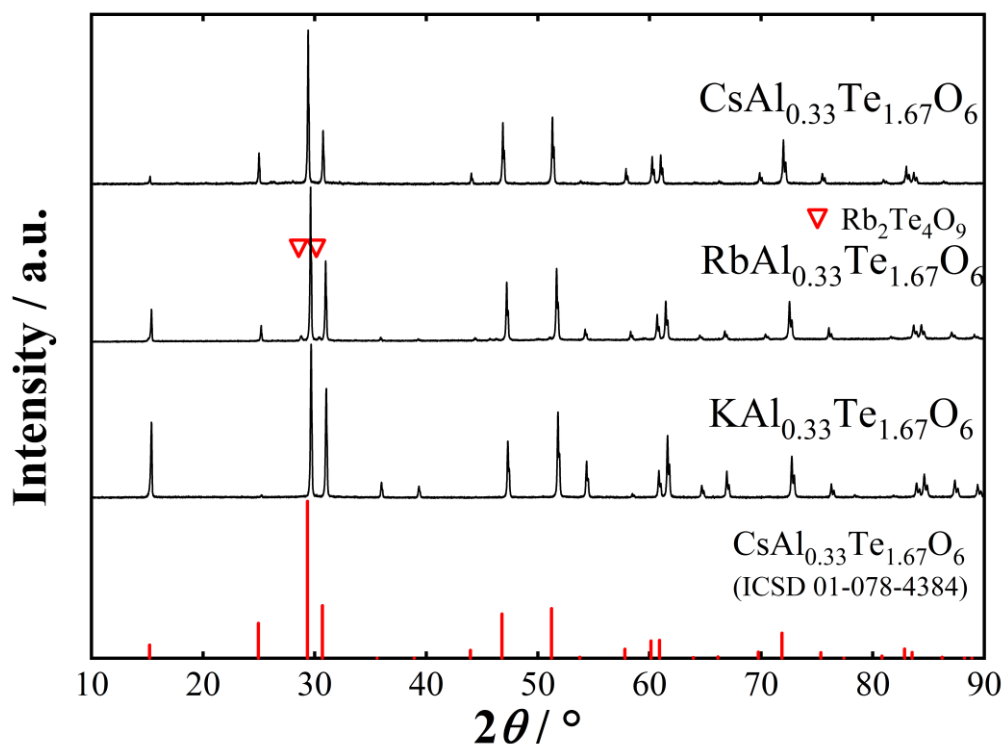
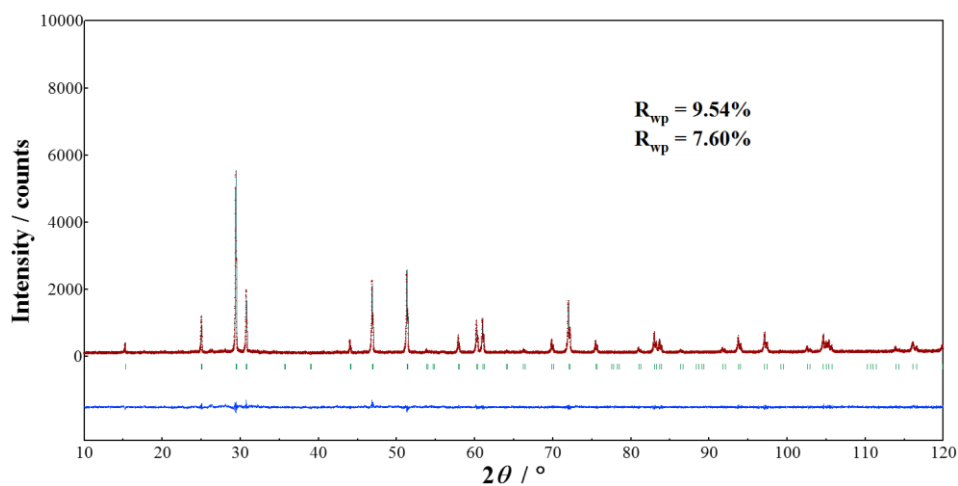


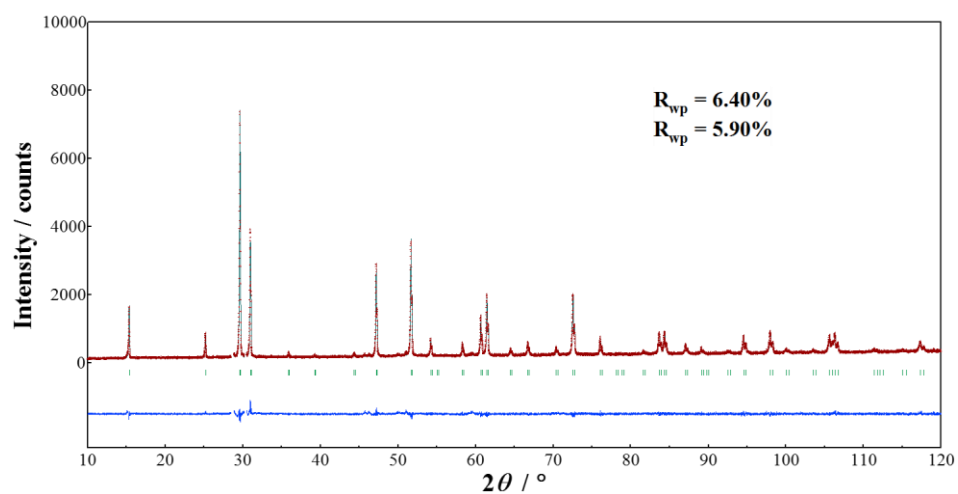
図 2-3. $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ ($A=K, Rb, Cs$) の XRD パターン

表 2-2. $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ ($A=K, Rb, Cs$) の結晶構造パラメータ

Atom	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$
$CsAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$		$a = 10.068(1) \text{\AA}, \rho = 5.87 \text{ g/cm}^3$			
Cs	$8b$	0.375	0.375	0.375	1.4(1)
Al/Te	$16c$	0.000	0.000	0.000	0.6(1)
O	$48f$	0.320(1)	0.125	0.125	1.0
$RbAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$		$a = 10.007(1) \text{\AA}, \rho = 5.34 \text{ g/cm}^3$			
Rb	$8b$	0.375	0.375	0.375	2.4(1)
Al/Te	$16c$	0.000	0.000	0.000	0.8(1)
O	$48f$	0.321(1)	0.125	0.125	1.0
$KAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$		$a = 9.977(1) \text{\AA}, \rho = 4.77 \text{ g/cm}^3$			
K	$8b$	0.375	0.375	0.375	4.0(1)
Al/Te	$16c$	0.000	0.000	0.000	0.6(1)
O	$48f$	0.323(1)	0.125	0.125	1.0

図 2-4. $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

図中赤い点が測定パターン、緑色の線が解析によるシミュレーションパターン、緑色の縦線は予想されるピーク位置、青い線が実験結果と計算結果の差をそれぞれ表している。

図 2-5. $\text{RbAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

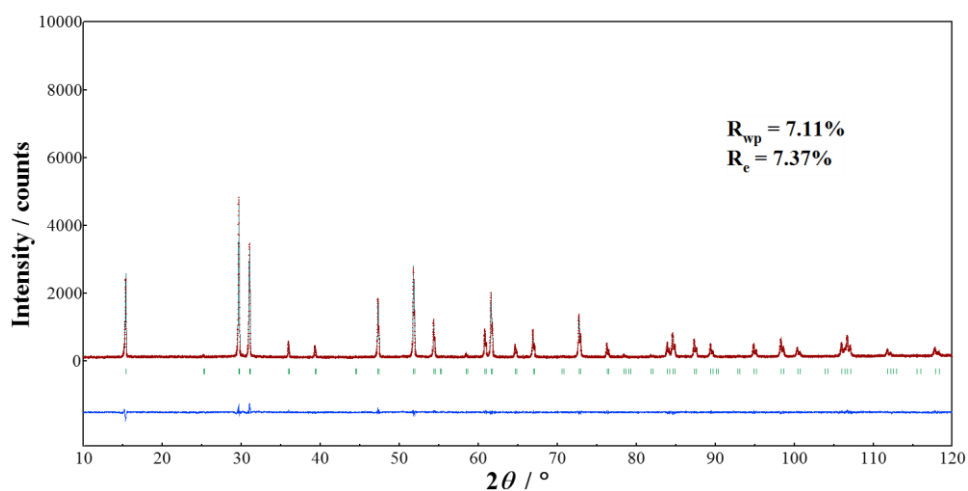


図 2-6. $\text{KAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

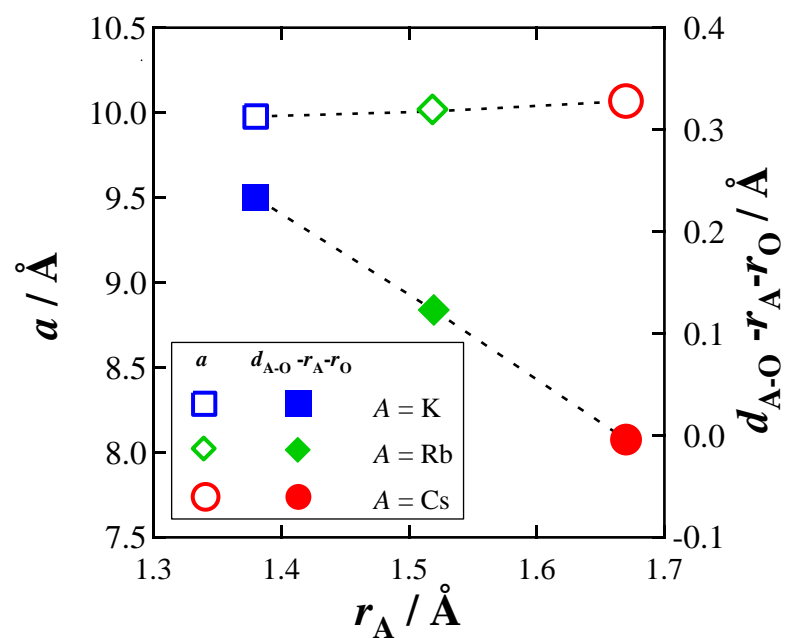


図 2-7. $A\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の格子定数 a と A カチオン周辺の自由空間 ($d_{A-O-r_A-r_O}$)

2-2-3. 電気的性質

$AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ ($A = K, Rb, Cs$)の導電率の値は室温から 400 °C において測定下限以下であった。最高温度の 450 °C では $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm となった。450 °C における導電率 σ とゼーベック係数 S を図 2-8 に、これらの値より算出される出力因子 $S^2\sigma$ を図 2-9 に示す。 σ の値は $A=K, Rb, Cs$ の順で増大し、 $A=Cs$ では 4.0×10^{-2} S/cm であった。ゼーベック係数はすべての試料において $-150 \sim -350$ $\mu\text{V/K}$ 程度の負の値を示したことから、 $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ 系は n 型であることが分かる。 S の絶対値は $A=K, Rb, Cs$ の順で減少し、 $A=Cs$ で 150 $\mu\text{V/K}$ であった。A サイトが K から Rb、Cs へと置換されると σ は増大し、 S の絶対値は減少したことから、アルカリ金属の s 軌道が電気伝導に寄与している可能性がある。出力因子 $S^2\sigma$ は 10^{-8} W/mK² 程度と小さく、熱電変換材料としては導電率の更なる向上が求められる。

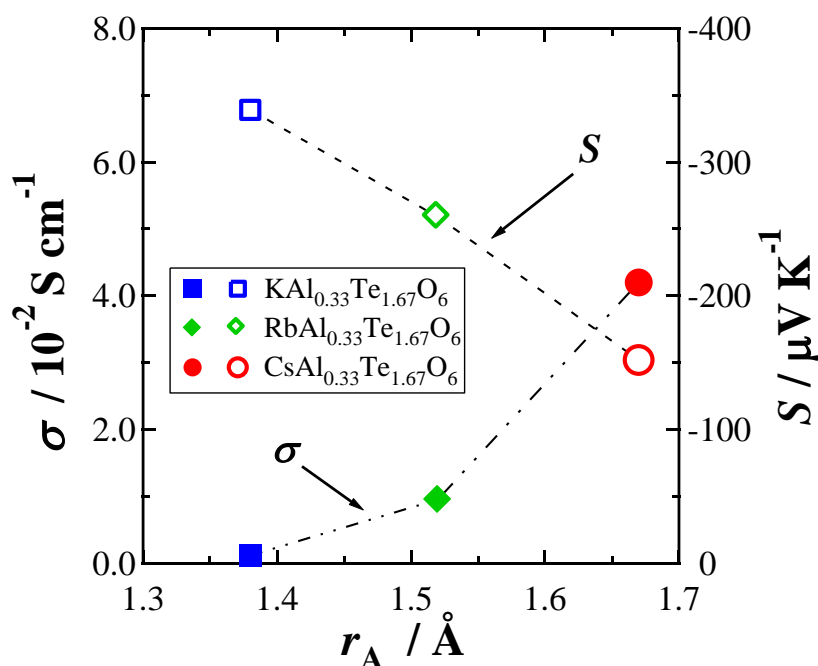


図 2-8. $AAl_{0.33}W_{1.67}O_6$ ($A = K, Rb, Cs$)の 450 °C における導電率 σ およびゼーベック係数 S

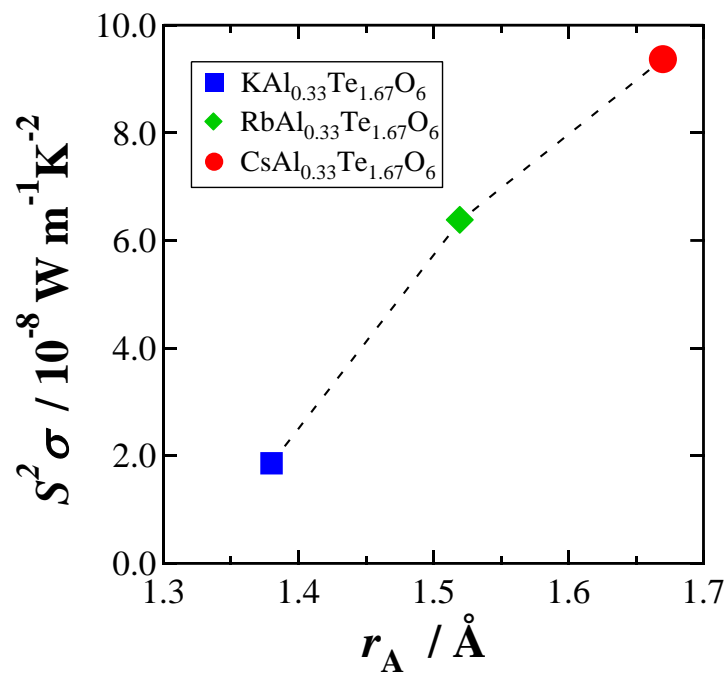


図 2-9. $A\text{Al}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の
450 °C における出力因子 $S^2 \sigma$

2-2-4. 熱的性質

図 2-10 に各試料の熱拡散率 α を、図 2-11 には比熱 C_p を、図 2-12 に熱伝導率 κ を示す。 α は昇温とともに減少したが、 κ は 1.0~1.5 W/mK と温度上昇に対してほぼ一定であった。また、 κ の値はシリカガラス並みに低く、 α の値は $\alpha(A=\text{Cs}) > \alpha(A=\text{K}) \geq \alpha(A=\text{Rb})$ の順に低い。また、 $A=\text{Rb}$ の 400 °C での κ が極端に低いのは比熱の測定値が低いことによる。Wiedemann-Franz 則 $\kappa_{el} = L\sigma T$ を用いて前述した導電率より見積もられる電子熱伝導率 κ_{el} は無視できる位小さいため、 α の測定値は格子の寄与によるものと考えられる。

結晶構造や原子間距離が同様の物質では、構成原子が重いほどフォノン群速度が低く、そのため熱拡散率および熱伝導率は小さくなると予想される。したがって $A\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の場合、アルカリ金属カチオンを K, Rb, Cs の順に重くしていくと、 $\alpha(A=\text{K}) > \alpha(A=\text{Rb}) > \alpha(A=\text{Cs})$ となると期待される。しかし、実験データはそれとは逆の傾向であった。つまり、熱拡散率の大小関係はアルカリ金属カチオンの重さには関係しない。一方、アルカリ金属カチオンの変位パラメータが大きいほど κ の値は小さくなる。このような傾向は $A\text{TaWO}_6$ 系でも報告されており、イオン半径の小さな $A=\text{Rb}, \text{K}$ ではラットリング運動によるフォノン散乱が強いことが示唆される [8]。

α は平均音速 v_{ave} とフォノンの平均自由行程 l_{ph} を用いて以下の式で表される。

$$\alpha = \frac{1}{3} v_{\text{ave}} l_{\text{ph}}$$

$$\frac{1}{v_{\text{ave}}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$

ここで、 v_{ave} は縦波音速 v_l と横波音速 v_t から算出される。単相試料である $A=\text{Cs}$ と $A=\text{K}$ に対して超音波二探触子法を用いて測定した音速 (表 2-3) は 3.0×10^{-3} m/s とほぼ同等であるため、 $A=\text{Cs}$ よりも低い $A=\text{K}$ の α は、 l_{ph} が短いためであると結論付けられる。この結果は、 $A=\text{K}$ では $A=\text{Cs}$ よりもフォノンが強く散乱されていることを示す。

以上のようにβ-パイロクロア型酸化物 $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ において、内包カチオンのイオン半径が小さいほどラットリング運動の振幅が大きくなり、それに伴って α が低減することがわかった。これはβ-パイロクロア型酸化物でのフォノン散乱におけるラットリング運動の影響が支配的であり、ラットリング振幅が大きくなるほどフォノンが強く散乱されることを示す。

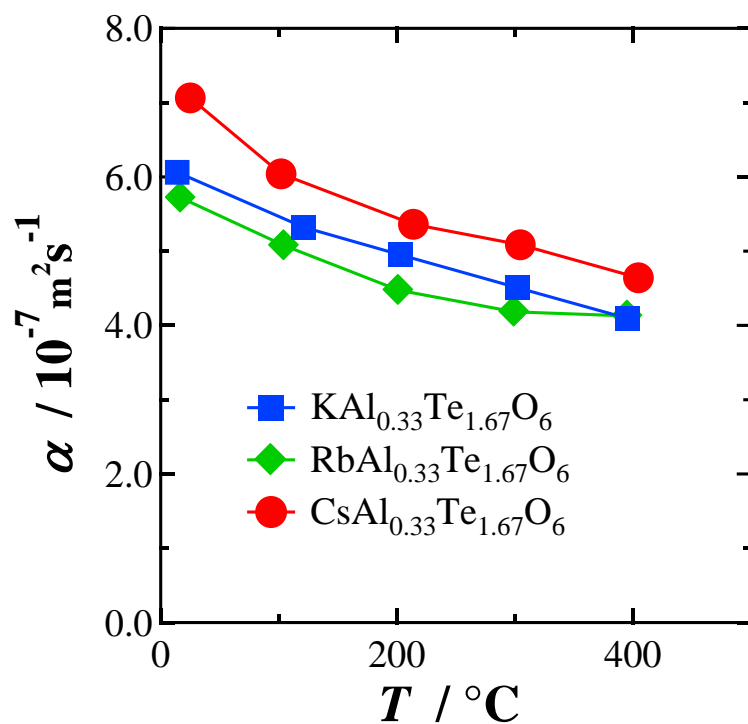


図 2-10. $A\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)における熱拡散率 α の温度依存性

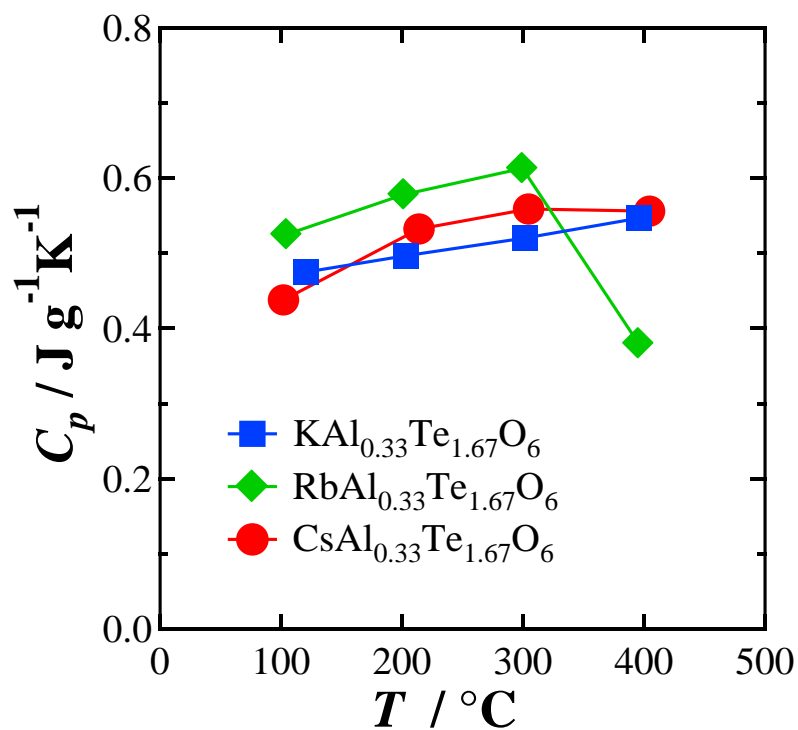


図 2-11. $A\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)における熱伝導率 C_p の温度依存性

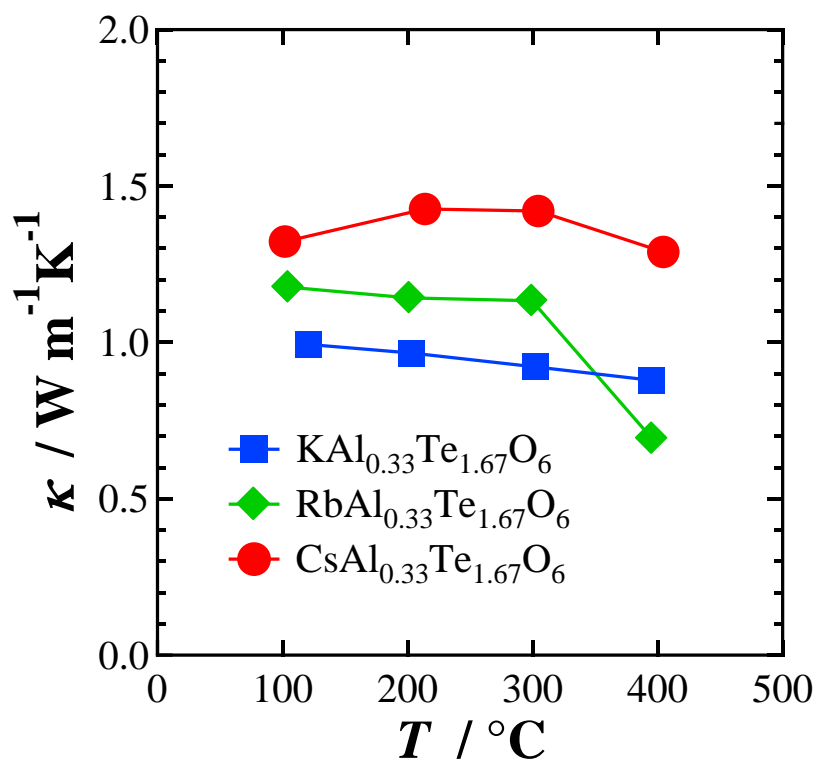


図 2-12. $A\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の熱伝導率 κ の温度依存性

表 2-3. $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ 、 $\text{KAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ における
フォノン群速度 v_{ave} と平均自由行程 l_{ph}

Sample	Longitudinal sound velocity v_l (m/s)	Transverse sound velocity v_t (m/s)	Average sound velocity v_{ave} (m/s)*	Thermal diffusivity α (m ² /s)	Mean free path of phonon l_{ph} (Å)
$\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	4.5×10^3	2.7×10^3	3.0×10^3	7.06×10^{-7}	7.0
$\text{KAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$	4.3×10^3	2.7×10^3	3.0×10^3	6.06×10^{-7}	6.0

$$* \frac{1}{v_{\text{ave}}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$

2-3. 結論

本章では、Te系β-パイロクロア型酸化物 $A\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ 系に注目し Aサイトを置換することによる導電率の維持と熱伝導率の制御の両立について検討した。

粉末 XRD パターンより $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ および $\text{KAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ は単相試料が得られたことを示唆したが、 $\text{RbAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ は目的物質相以外のピークも観察された。また、リートベルト解析による精密結晶構造解析では、アルカリ金属カチオンが小さくなるにしたがって、格子定数の減少と原子変位パラメータの増大を示し、さらに原子変位パラメータはアルカリ金属カチオンサイズの減少に伴うアルカリ金属カチオン周辺の自由空間の増大との対応関係が見られた。熱伝導率 κ および熱拡散率 α はアルカリ金属カチオンが小さいほど小さくなる傾向を示した。さらに、音速測定より熱伝導率 κ および熱拡散率 α の低減は、フォノンの平均自由行程が短いためであることが明らかとなった。これらの結果はβ-パイロクロア型酸化物でのフォノン散乱におけるラットリング運動の影響が支配的であり、ラットリング運動の振幅が大きくなるほどフォノンら強く散乱され、熱伝導率 κ が低減することを示した。

導電率 σ は 450 °C で $10^{-3}\sim 10^{-2}$ S/cm 程度で $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ の順に増大した。一方、ゼーベック係数 S は 450 °C で $-100 \sim -300$ $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度のゼーベック係数を示し、その絶対値は $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ の順に減少した。出力因子 $S^2\sigma$ は 10^{-8} W/mK^2 程度と、熱電変換材料としては電気的特性の改善が必要である。

参考文献

- [1] T. Siritanon, G. Laurita, R. T. Macaluso, J. N. Millican, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Chem. Mater.* **21**, 5572 (2009).
- [2] M. A. Subramanian, R. L. Harlow, A. P. Ramirez, *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 131 (2000).
- [3] S. García-Martín, M. L. Veiga, C. Pico, *Mat. Res. Bull.* **25**, 1393 (1990).
- [4] A. Castro, I. Rasines, X. M. Turrillas, *J. Solid State Chem.* **80**, 227 (1989).
- [5] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15(2007).
- [6] M. Ohtaki, S. Miyaishi, *J. Electron. Mater.* **42**, 1299(2013).

第三章

W系 β -パイロクロア型酸化物の 熱電特性

3-1. 序論

二章では Te 系 β-パイロクロア型酸化物 $AAI_{0.33}Te_{1.67}O_6$ 系物質に注目し、内包カチオンと熱電特性の関係性を調べた。熱拡散率測定では、ラットリング運動によるフォノン散乱の影響を示唆する結果が見られ、A サイトカチオンをイオン半径の小さなものに置換することによって熱拡散率・熱伝導率を低減することが可能であることが $ATaWO_6$ 系に続き $AAI_{0.33}Te_{1.67}O_6$ 系においても示された。

本章では W 系 β-パイロクロア型酸化物に注目した。W 系は金属－絶縁体転移を示す CsW_2O_6 [1] や K カチオン導電性物質である $KTaWO_6$ [2,3]、 $KAl_{0.33}W_{1.67}O_6$ [4] など比較的良好な導電性を示す物質が報告されている。加えて、W 系 β-パイロクロア型酸化物は合成例が多く、これまでに 3 価、4 価、5 価と組み合わせた系について報告されているため置換可能な B サイトのバリエーションにも期待できる。熱伝導率については、Te から W に変わることで重く大きなパイロクロア格子を形成するため、Te 系 β-パイロクロア型酸化物よりも低い熱伝導率が期待できる。特に大きなかご状骨格は二章の結果や $ATaWO_6$ 系の報告[5]から、A カチオン周辺の自由空間を増大させ、より大きな振幅を持つラットリング運動を生み出すことが期待される。

まず、3-2 節で導電性 β-パイロクロア型酸化物の探索を目的として、三価の金属カチオンを B サイトに置換した $CsM^{3+}_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系について調べた。3-3 節ではさらに B サイト元素の組み合わせを変えて、かご状骨格サイズとラットリング運動および熱的特性との関係について調べた。また、3-4 節からは 3-2 節にて比較的良好な電気的性質が見られた $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ について、二章と同様に A カチオンを Cs から Rb と K に置換することによる導電率の維持と熱伝導率の制御について調べた。

3-2. $\text{CsM}^{3+}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱電特性

3 価の金属カチオンは種類が多く、また Te 系 β-パイロクロアでは B サイトカチオンとして 3 価の金属元素を組み合わせた場合に比較的導電率が高くなりやすい傾向にある [6]。この項では、W 系 β-パイロクロア型酸化物における導電性物質の探索を目的として、5 種の 3 価金属カチオンと組み合わせた物質の熱電特性について検討した。

3-2-1. 合成と評価

$\text{CsM}^{3+}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$)は図 3-1 に示すような固相合成法により合成した。出発原料 CsNO_3 、 $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) もしくは $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 WO_3 を化学量論比に従い秤量し、一軸ボールミルにより粉碎混合を 24 h 行った。粉碎された試薬は、 $500\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ で焼成し、得られた粉末を乳鉢により粉碎した。この試料粉末を真空中 $800\text{ }^\circ\text{C} \times 6\text{ h}$ でホットプレス炉を用いて加圧焼結することで緻密な焼結体の作製を行った。このときのプレス圧は 40 MPa とした。

粉末 XRD 測定、熱伝導率測定、導電率・ゼーベック係数測定は、2-2-1 項と同様に行われた。また、リートベルト解析 [7] は酸素の原子変位パラメータを 1.0 に固定し、B サイトに M:16.7%、W:83.3% の割合で占有された仮想化学種を設定して行われた。

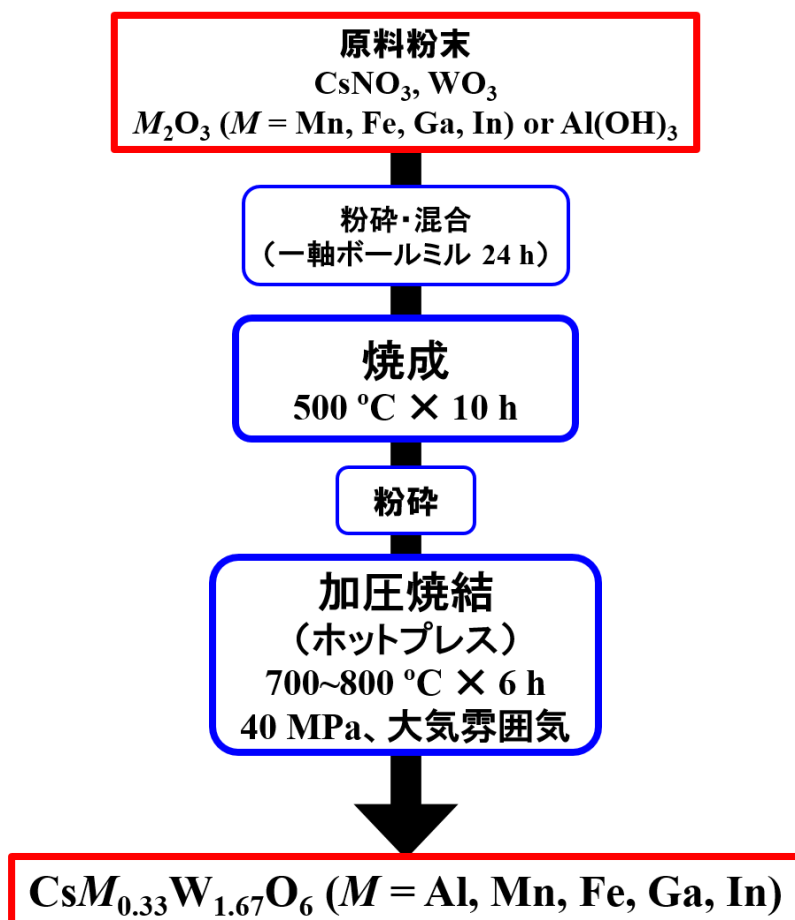


図 3-1. $\text{CsM}^{3+}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Al, Mn, Fe, Ga, In}$)の合成フロー

3-2-2. 結晶構造

各試料の XRD パターンを図 3-2 に示す。すべての試料において、β-パイロクロア酸化物を示唆するピークが観察されたが、 $M=Mn$ 試料のみ目的物質相以外のピーク ($MnWO_4$ 、 MnO_2) が観察された。また、 $M=Mn$ 試料の焼結体は時間経過で表面への吸湿が観察され、さらにこの表面の水分は pH 10 程度の塩基性を示した。これは Mn の価数が変わりやすく Mn/W 比が 1/5 では形式電荷が合わなかったため、一部が目的物質相を形成せず、さらに Cs 化合物が空気中の水分と反応し表面の塩基性液体となったと推測される。

得られた XRD パターンを基に行ったリーベルト解析により得られた各 β-パイロクロア酸化物の構造パラメータを表 3-1 に示す。なお、 $M=Mn$ 試料については信頼できる解析結果が得られなかったため、ピーク位置より見積もった格子定数とそれから求められる理論密度のみを載せている。この解析から、 $CsM_{0.33}W_{1.67}O_6$ ($M = Al, Fe, Ga, In$) は空間群 $Fd-3m$ の立方晶構造に帰属する β-パイロクロア酸化物であった。Shannon [8]によると各カチオンの 6 配位時のイオン半径は Al^{3+} で 0.535 Å、 Mn^{3+} および Fe^{3+} で 0.645 Å (どちらも高スピン時)、 Ga^{3+} で 0.62 Å、 In^{3+} で 0.80 Å であり、解析から得られた格子定数の大きさはこれらのイオン半径の大きさと対応しており、 Mn^{3+} および Fe^{3+} は高スピン状態にあることが示唆される。

また、原子変位パラメータは格子定数の大きさに関わらず 2.6~2.9 Å² 程度のほぼ同等の値を示した。

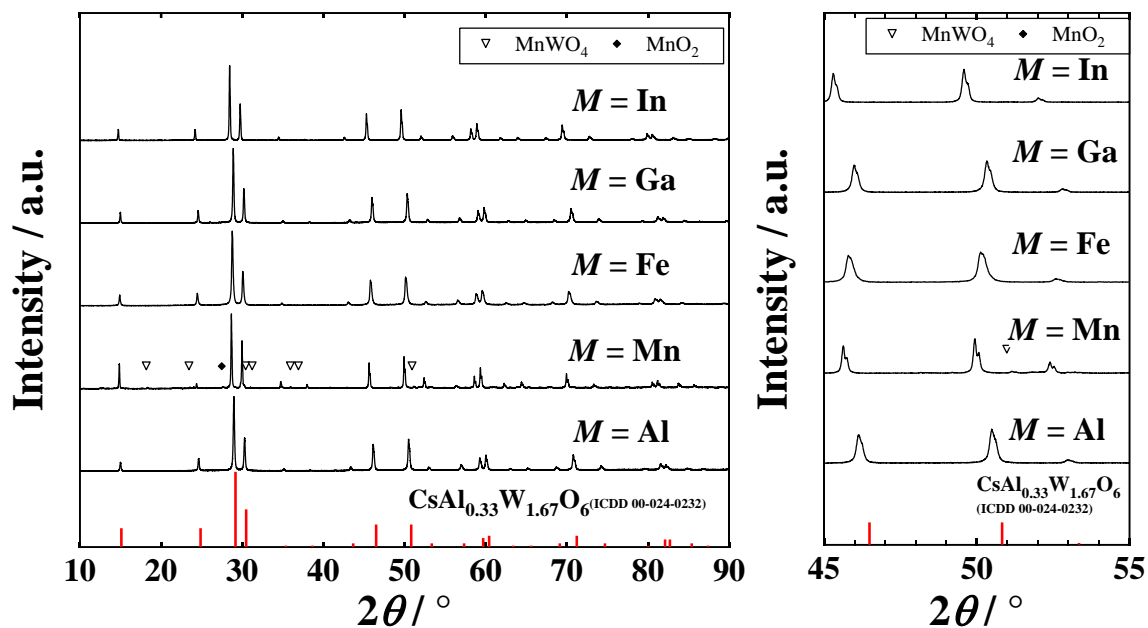


図 3-2. $\text{Cs}M_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) の XRD パターン

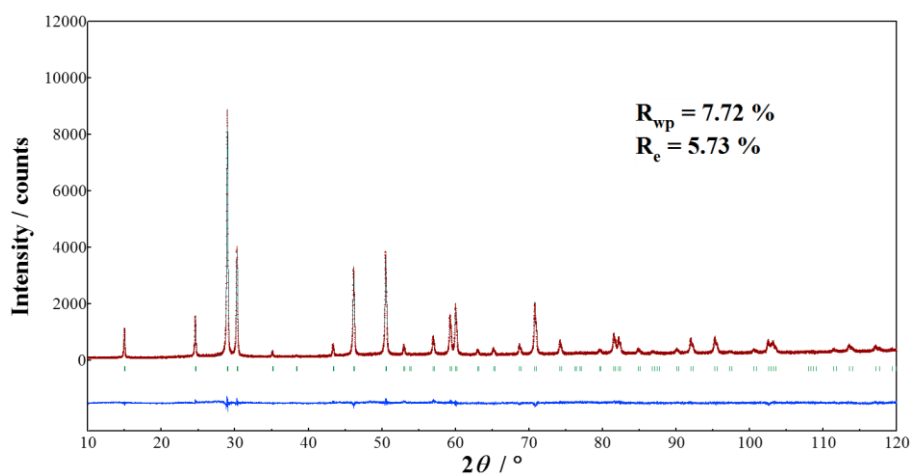


図 3-3. $\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

図中赤い点が測定パターン、緑色の線が解析によるシミュレーションパターン、緑色の縦線は予想されるピーク位置、青い線が実験結果と計算結果の差をそれぞれ表している。

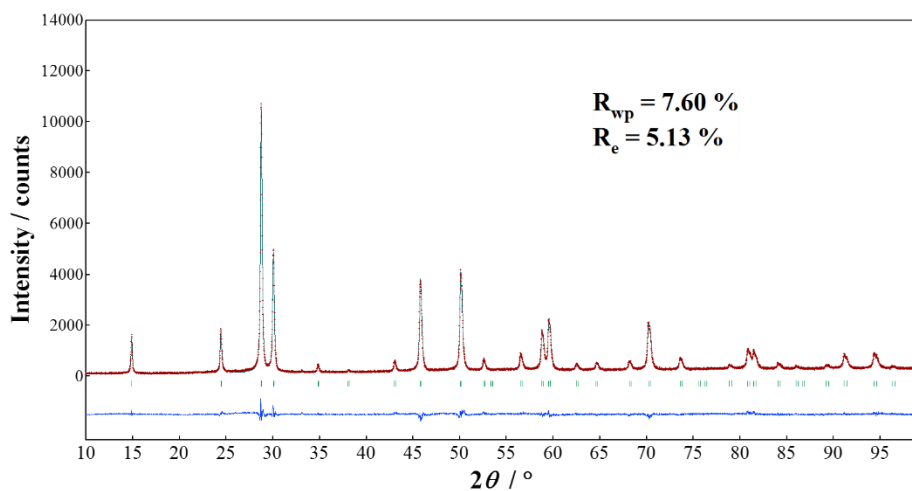


図 3-4. $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

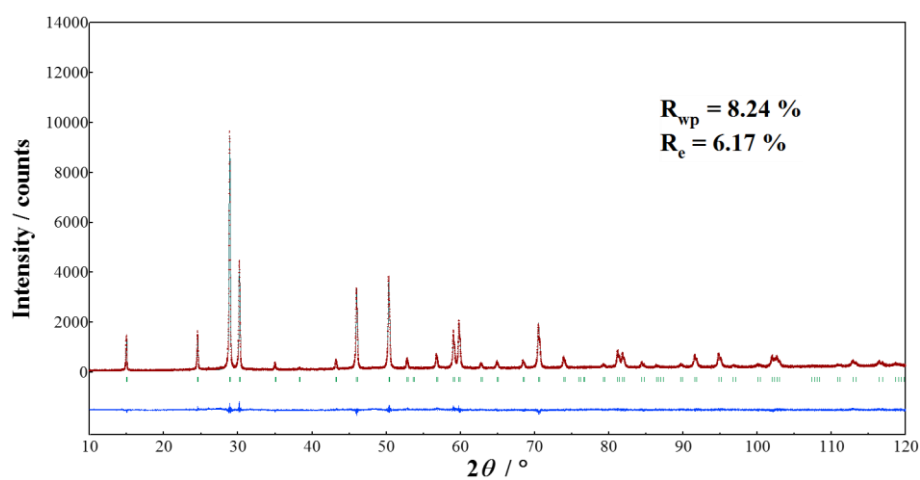


図 3-5. $\text{CsGa}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

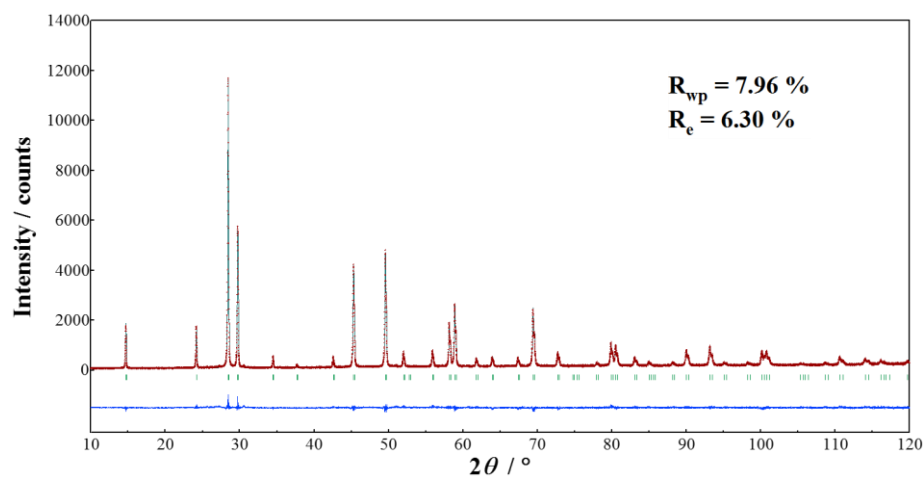


図 3-6. $\text{CsIn}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

表 3-1. $\text{CsM}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$)の結晶構造パラメータ

Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
$\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$		$a = 10.214(1) \text{\AA}, \rho = 6.78 \text{ g/cm}^3$			
Cs	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.6(1)
Al/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.3(1)
O	48 <i>f</i>	0.314(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{CsMn}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$		$a = 10.32 \text{\AA}, \rho = 6.69 \text{ g/cm}^3$			
$\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$		$a = 10.290(1) \text{\AA}, \rho = 6.75 \text{ g/cm}^3$			
Cs	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.9(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.3(1)
O	48 <i>f</i>	0.311(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{CsGa}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$		$a = 10.252(1) \text{\AA}, \rho = 6.89 \text{ g/cm}^3$			
Cs	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.6(1)
Ga/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.0(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{CsIn}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$		$a = 10.389(1) \text{\AA}, \rho = 6.79 \text{ g/cm}^3$			
Cs	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.8(1)
In/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	1.7(1)
O	48 <i>f</i>	0.313(1)	0.125	0.125	1.0

3-2-3. 熱的性質

各試料の熱拡散率 α 、比熱 C_p および熱伝導率 κ の温度依存性を図 3-7~3-9 に示す。 $M=Mn$ 試料については緻密な測定試料が得られなかったため、測定は行っていない。測定試料の相対密度は $M=Al$ で 93.2%、 $M=Fe$ で 91.1%、 $M=Ga$ で 90.6%、 $M=In$ で 97.8% であった。

α はどの系も昇温に伴って緩やかに減少した。 C_p は温度上昇に対してわずかに増大する傾向を示した。 κ は C_p に大きく影響を受けた挙動を示したが、温度に対してほぼ一定でありどの系においても 1.0 W/mK 以下の酸化物としては非常に低い値を示した。 $M=Al$ 、 Ga 、 In の場合では、格子定数が大きいものあるいは構成元素が重いものほど α は小さくなる傾向を示した。また、 $M=Fe$ の場合でも高温になるにつれて $M=Ga$ 、 In と同程度まで減少した。これらの傾向は、構成元素の重さによっておおよそ説明ができる。二章で述べたように結晶構造が同様の物質同士では構成原子が重いものになるとフォノンの群速度が小さくなり、結果として熱拡散率・熱伝導率が低くなる。

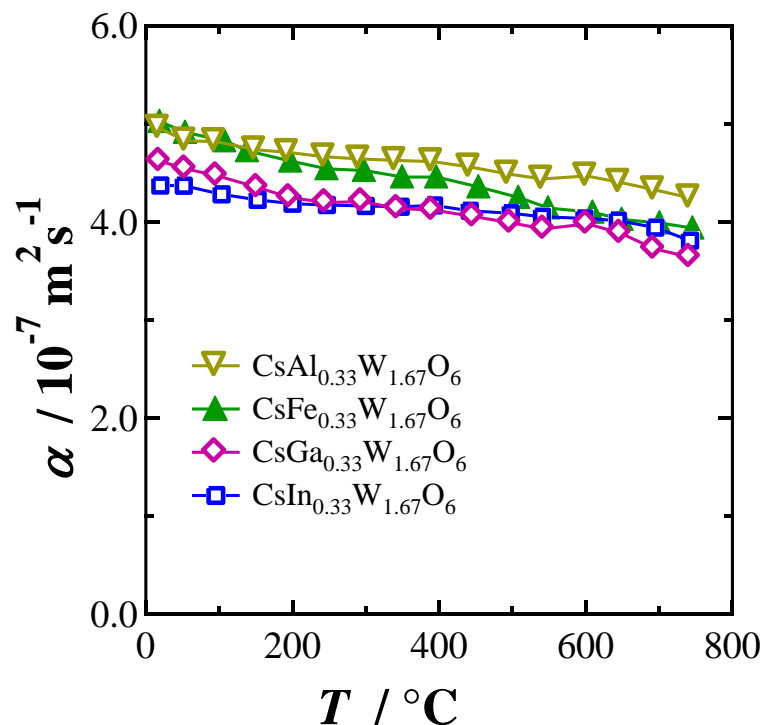


図 3-7. $CsM_{0.33}W_{1.67}O_6$ ($M = Al, Fe, Ga, In$)における熱拡散率 α の温度依存性

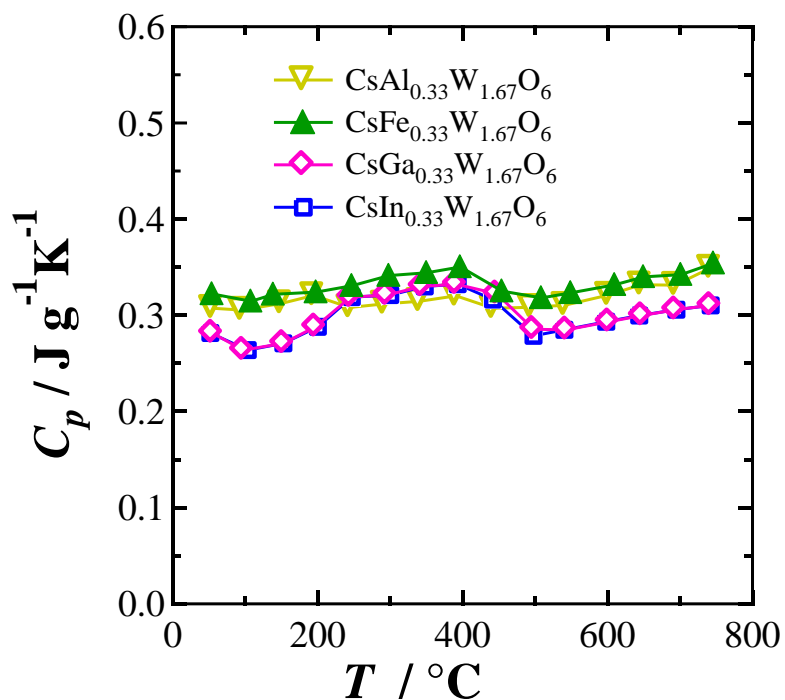


図 3-8. $\text{CsM}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$)における
比熱 C_p の温度依存性

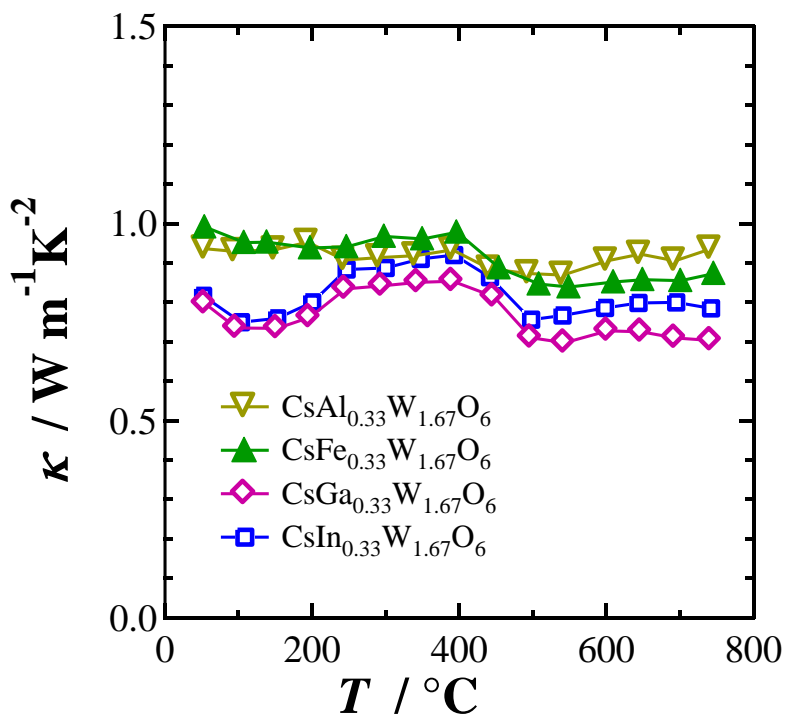


図 3-9. $\text{CsM}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$)における
熱伝導率 κ の温度依存性

3-2-4. 電気的性質

測定された試料のうち $M=Al$ 、 Ga 、 In の場合には、ほとんどの温度域で測定できないほど導電率が小さいため温度依存性を確認するには至らなかった。図 3-10 に $750\text{ }^\circ\text{C}$ における各試料の導電率を示す。一方で、 $M=Fe$ 、 Mn の場合には $M=Al$ 、 Ga 、 In と比較して良好な導電性を示した。 $M=Mn$ については目的物質以外の相も確認されているため観測された導電率が本来とはやや異なる可能性には留意しなければならないが、W系β-パイロクロア型酸化物では d 軌道電子の寄与によって導電率が比較的良くなる可能性がある。

同様に $750\text{ }^\circ\text{C}$ におけるゼーベック係数を図 3-11 に示す。ゼーベック係数はどの系も負の値を示す n 型であり、その絶対値は $M=Ga$ 、 Fe 、 Mn 、 In 、 Al の順で大きい。また、同程度の導電率を示した $M=Fe$ 、 Mn のうち、 $M=Fe$ 試料の方が大きなゼーベック係数を示しており、この項で評価した 5 つの系の内、前述の導電率の結果と合わせて最も大きな出力因子 $S^2\sigma$ は $M = Fe$ の時に得られる ($2.0 \times 10^{-7} \text{ W/mK}$) ことが明らかとなった。また、導電率及びゼーベック係数において格子定数依存性あるいは Cs-O 結合距離依存性はあまり見られず、電気的特性は単純に B カチオンによって決定されることが分かった。

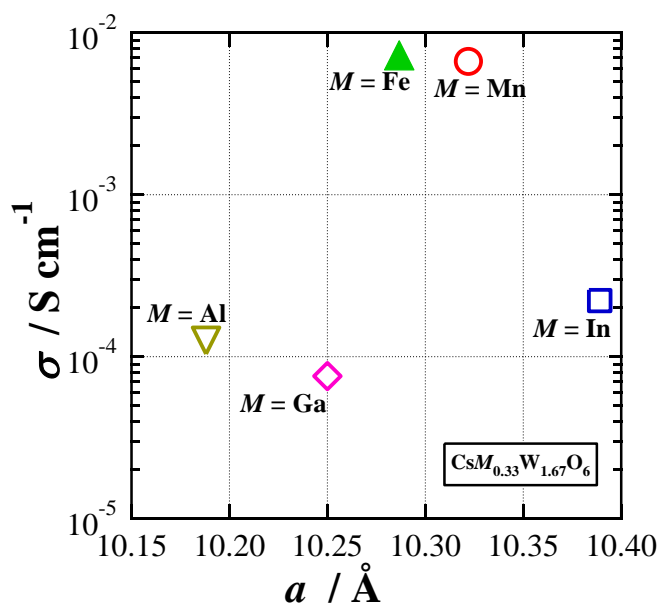


図 3-10. $\text{CsM}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = Al, Mn, Fe, Ga, In$) の $750\text{ }^\circ\text{C}$ における導電率 σ

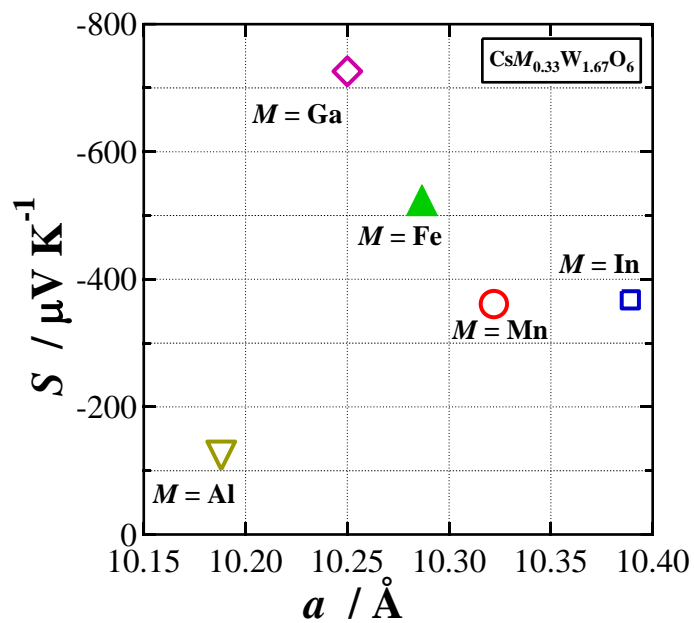


図 3-11. $\text{CsM}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) の 750 °C におけるゼーベック係数 S

3-3. β-パイロクロア型酸化物における熱伝導率のかご状骨格サイズ依存性

3-2節ではTe系β-パイロクロア型酸化物における傾向に注目し、W系β-パイロクロア型酸化物での3価の金属カチオンを用いた導電性物質を探索するとともに、電気的特性とかご状骨格との関係についても検討を行った。本節では、かご状骨格サイズを大きく変えた際に熱伝導率がどのように変化するかを検証し、W系β-パイロクロア型酸化物における熱伝導率とかご状骨格サイズとの関係性について検討を行った。

3-3-1. 合成と評価

本項では、 $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ 、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 、 CsTaWO_6 の合成と熱的性質について調べた。Bサイトの $\text{Ag}^+:\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}:\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}:\text{W}^{6+}$ の比率は、 $M_x\text{W}_{2-x}$ の形式価数の合計が11になるように決定した。

$\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ は図3-1と同様の固相反応法によって合成された。

原料粉末 CsNO_3 、 AgNO_3 、 WO_3 は乾式ボールミルによって粉碎混合し、その粉末を大気中 $400^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ で焼成した。焼成後粉末は乳鉢で粉碎した後、真空中 $700^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ でホットプレス炉によって加圧焼結し、焼結体を作製した。

$\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ は3-2節で示した通りである。

CsTaWO_6 も同様の反応法によって合成された。

出発物質は CsNO_3 、 Ta_2O_5 、 Fe_2O_3 、 WO_3 を用い、焼成条件は $500^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ とした。 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の焼結は真空中 $800^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ 、 CsTaWO_6 の焼結は大気中 $900^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ でホットプレス炉を用いて行われた。

粉末XRD測定、熱伝導率測定は2-2節と同様に行った。また、リートベルト解析は酸素の原子変位パラメータを1.0に固定し、BサイトにM:16.7%、W:83.3%の割合で占有された仮想化学種を設定して行われた。

ラマンスペクトルは、レーザーラマン分光光度計 Nanofinder 30 (東

京インスツルメンツ製) を用いて $20\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ の波長範囲で測定を行った。光源には、 532 nm のレーザー光を使用し、積算時間は 1 s 、積算回数は 5 回とした。また、室温以下での比熱測定は熱緩和法を利用した Quantum Design physical properties measurement system により九州大学の末國准教授ならびに広島大学高畠研究室に協力いただき、行われた。

3-3-2. 結晶構造解析

図 3-12 に各試料の XRD パターンを示す。CsTaWO₆ は報告されている XRD パターンと一致しており、また CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ の XRD パターンは β-パイロクロア型構造であることが示唆されている。確認した限りでは、A サイトに Ag を導入した報告 [10,11] はあっても、CsM⁺_{0.2}M'⁶⁺_{1.8}O₆ の組み合わせの報告はこれまでない。また、EDS 測定では Cs:Ag:W が偏った分布がなく、おおよそ 5:1:9 であったことも CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ が得られたことを強く支持している。

CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ の XRD パターンにおける各ピークは、CsTaWO₆ よりも低角側に観測された。1価カチオン Ag⁺ のイオン半径は 1.15 \AA と、Ta⁵⁺ (0.64 \AA) や W⁶⁺ (0.60 \AA)、あるいは Fe³⁺ (0.64 \AA) と比較して非常に大きい。そのため、格子中の BO₆ 8 面体のサイズが増大し、単位胞サイズも増大を示すことが予想される。

得られた XRD パターンを基に精密構造解析を行った結果を図 3-13、3-14 および表 3-2 に示す。CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ は空間群 *Fd-3m* の立方晶構造をもち、その格子定数は、 10.438 \AA と CsTaWO₆ よりも大きいことがわかった。Cs, Ag/W, O 原子はそれぞれ $8b$ ($3/8, 3/8, 3/8$), $16c$ ($0, 0, 0$), $48f$ ($x, 1/8, 1/8$) サイトに位置しており、報告されている CsTaWO₆ や CsSbWO₆ と同様であった [12, 13]。また、作成された CsTaWO₆ の結晶構造パラメータは Knyazev らの報告している値と良好な一致を示した [14]。

Cs カチオンの原子変位パラメータ B_{iso} は CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ で最も大きく、CsTaWO₆ で最も小さい。これは、格子定数をケージサイズと単純

に考えると対応していない。そこで、結晶構造パラメータを用いて Cs カチオン周辺の自由空間 ($d_{Cs-o-r_{Cs-ro}}$) を見積もると図 3-15 のように変位パラメータとの対応関係が見られた。これは酸素サイトが可変パラメータを含むため、ケージの形状が若干異なることに由来する。これより、Cs カチオンによるラットリング運動の振幅の大きさは、周辺の自由空間の大きさに強く影響されることが示唆された。

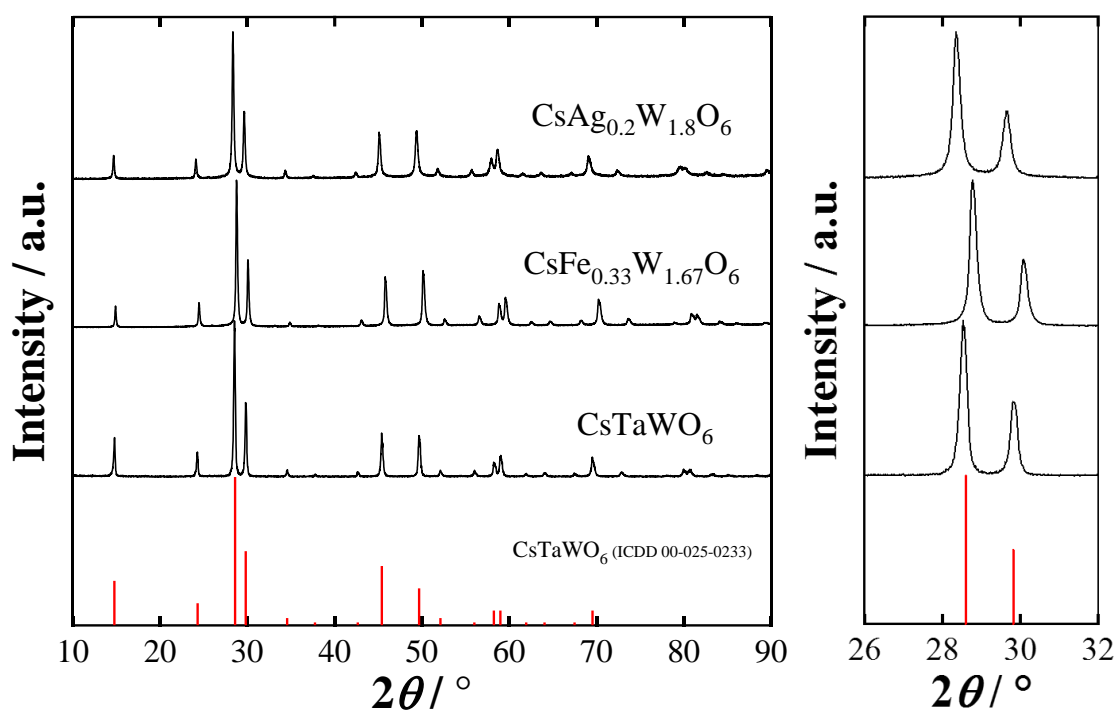
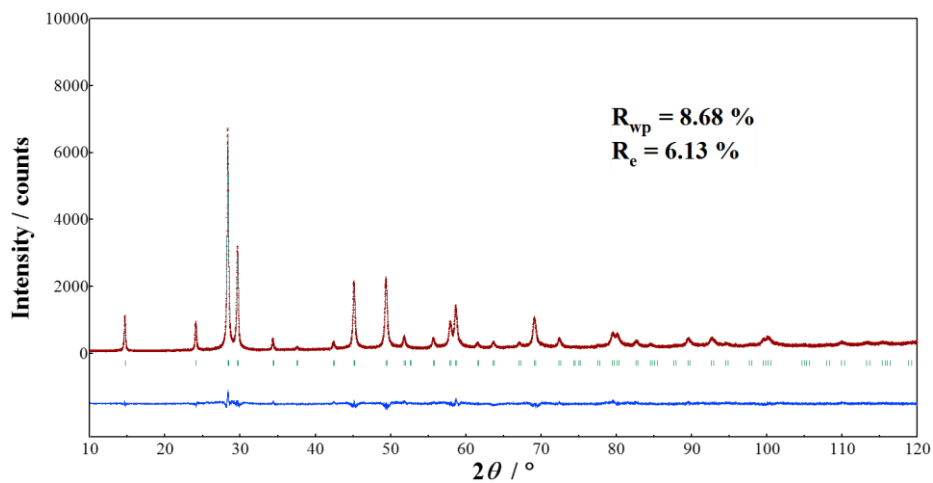


図 3-12. $CsM_xW_{2-x}O_6$ ($M = Ag, Fe, Ta$) の XRD パターン

表 3-2. $\text{CsM}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($M = \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Ta}$)の結晶構造パラメータ

Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
$\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$		$a = 10.438(1) \text{\AA}, \rho = 6.79 \text{ g/cm}^3$			
Cs	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	3.5(1)
Ag/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.0(1)
O	48 <i>f</i>	0.313(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$		$a = 10.290(1) \text{\AA}, \rho = 6.75 \text{ g/cm}^3$			
Cs	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.9(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.3(1)
O	48 <i>f</i>	0.311(1)	0.125	0.125	1.0
CsTaWO_6		$a = 10.381(1) \text{\AA}, \rho = 7.05 \text{ g/cm}^3$			
Cs	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	1.9(1)
Ta/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	0.9(1)
O	48 <i>f</i>	0.318(1)	0.125	0.125	1.0


 図 3-13. $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

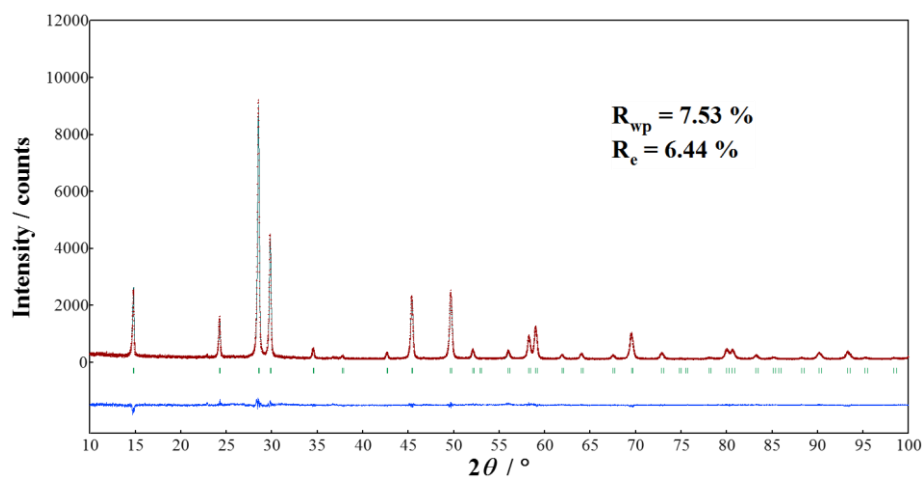


図 3-14. CsTaWO₆ の精密構造解析結果

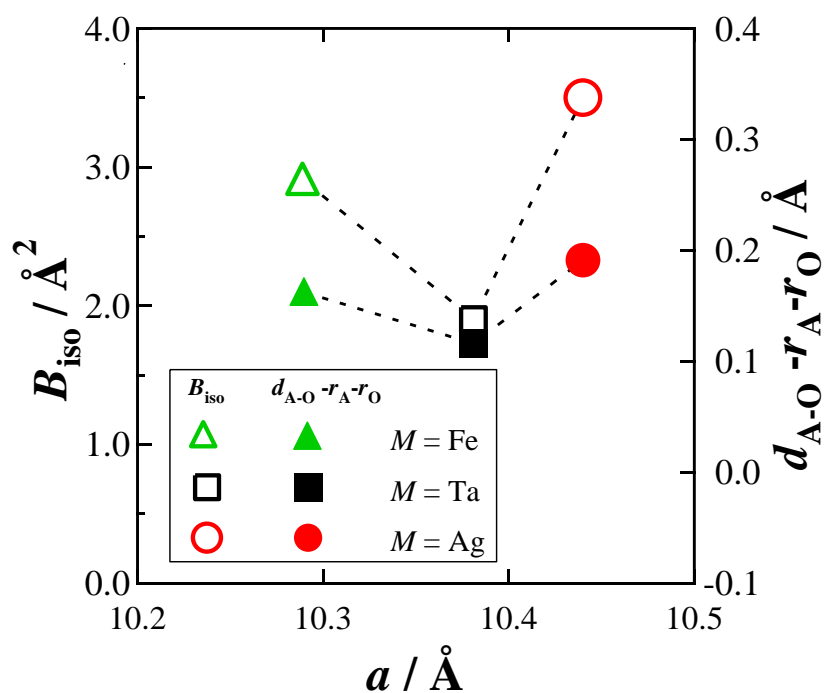


図 3-15. CsM_xW_{2-x}O₆ (M = Ag, Fe, Ta)における Cs の原子変位パラメータ B_{iso} および Cs カチオン周辺の自由空間 (d_{Cs-O} - r_{Cs} - r_O) と格子定数 a の関係

3-3-3. ラマンスペクトル

CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ および CsTaWO₆、CeFe_{0.33}W_{1.67}O₆ のラマンスペクトルを図 3-16 に示す。得られたスペクトルは文献 [12,13,15-18]によれば、おおよそ 5 つの振動モードに分類される。まず、100cm⁻¹ 以下のピークで、これは A カチオンの並進振動モードに帰属される。[13,16] 100~200 cm⁻¹ の波数領域中のピークは B カチオンの並進振動モードに帰属される [12, 17]。 200~500 cm⁻¹ の比較的弱いピークは BO₆ における B-O 結合の曲げ振動モードに、500~800 cm⁻¹ のピークは伸縮振動モードにそれぞれ帰属される [15-18]。最後の 850~1000 cm⁻¹ のピークは通常のパイロクロア酸化物 A₂B₂O₇ では現れないピークであり、“short B-O 結合”の伸縮振動モード [13]であることが報告されている。

各試料のスペクトル形状は一部で大きな違いが見られた。CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ と CsFe_{0.33}W_{1.67}O₆ における 150 cm⁻¹ 付近の B カチオンの並進振動モードのピークはそれぞれ 176 cm⁻¹、164 cm⁻¹ と近い波数位置に観測されたが、CsTaWO₆ におけるそれは 2 試料よりも低波数側 (136 cm⁻¹) に観測された。700 cm⁻¹ 付近の B-O 結合の伸縮振動モードにおいても同様の傾向が見られた。これらのピークシフトは B サイトカチオンの原子量によって説明できる。2 つの振動子の間がばねによってつながれた単純なばねモデルで考えると、振動子の振動エネルギーは振動数に比例し、その振動数は $(k/m)^{1/2}$ に比例する。ここで、 k は結合力に相当するばね定数 (力定数)、 m は 2 つの振動子質量 (m_1 、 m_2) から算出される換算質量 ($m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) である。そのため、構成原子が重いものに置換されたとき、そのサイトに関する振動数は小さくなり、ラマンスペクトルは低波数側へとシフトすると考えられる。したがって、観測されたピークシフトは Ta あるいは W の一部が、比較的軽い Fe や Ag で置換されたためであると説明できる。

Cs カチオンの並進振動モードのピークはすべてのスペクトル中で確認できる。Schones らは AO₂S₂O₆ (A = K, Rb) における A カチオンの並進振動モードを“ラットリングモード”としている [19]。これらのピークは CsFe_{0.33}W_{1.67}O₆ (50 cm⁻¹)、CsTaWO₆ (47 cm⁻¹)、CsAg_{0.2}W_{1.8}O₆ (44

cm^{-1})の順で高波数側に観察された。Hiroiらの報告では、 AOs_2O_6 系におけるケージ中のAカチオンの振動モードの特性エネルギーはAカチオンサイズの縮小に伴って小さくなる傾向にあり、CsをRbへと置換することでその振動モードは低波数側へとシフトしている[20,21]。これはAカチオン周辺の自由空間の増大によってAカチオンの束縛が弱くなり振動数が減少するためだと考えられる。同様の变化は充填スクッテルダイトやクラスレート化合物でも観察されており、 AT_4X_{12} ($\text{A} = \text{La, Sm, Gd}$; $\text{T} = \text{Fe, Ru, Os}$; $\text{X} = \text{P, Sb, As}$)および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30-x}\text{Ge}_x$ においてかご状骨格サイズの増大に伴って、かご中のゲストモードすなわちラトラーの特性エネルギーは小さくなることが報告されている[22,23]。したがって、このラマンスペクトルで観測されたCsカチオン振動モードは AOs_2O_6 系と同様にラットリングモードであることが示唆される。

$\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ における $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは他の系と比較して大きな強度を示している。Maczkaらは CsTaWO_6 と RbNbWO_6 におけるこの領域付近のピークをBサイト中の構造的欠陥(空隙)による“short W-O結合”の伸縮振動モードとして報告している[13]。前述したように、AgとWのイオン半径は大きく異なり、その差はFe、W間あるいはTa、W間よりもはるかに大きい。したがって $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ におけるこの顕著なピークはAg、W間の大きなサイズギャップに由来していると思われる。

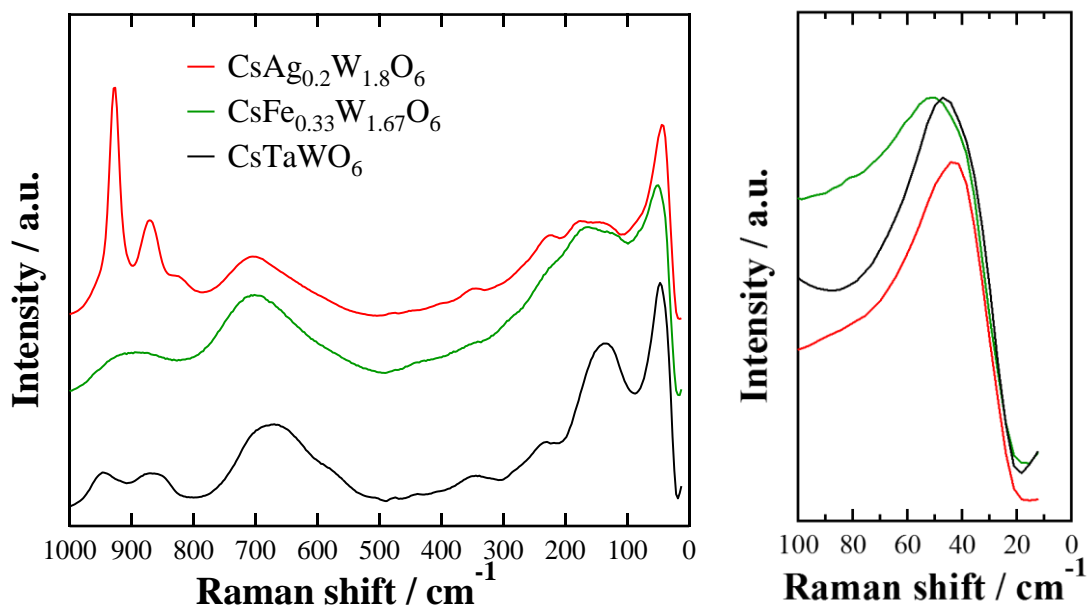


図 3-16. CsM_xW_{2-x}O₆ (M = Ag, Fe, Ta) のラマンスペクトル

3-3-4. $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ の低温比熱

ラットリング運動が確認されている物質では、ゲストモードのラットリング運動に由来する局在振動モードが観測される。本研究の対象物質でも、同様に局在振動モードが観測されるか確認するため、 $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ について低温比熱測定を行った。

$\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ の低温比熱測定結果を図 3-17, 3-18 に示す。低温での $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ の C_p/T プロットは AOs_2O_6 ($A = \text{Cs}, \text{Rb}$) に似た形状を示している [20]。また C_p/T^3 プロットにおいて大きなピークが観察され、温度の 3 乗に比例する比熱を示すデバイ振動子とは異なる局在振動モードの存在が示唆された。同様の傾向は充填スクッテルダイトやクラスレート化合物でも確認されている。この低温比熱測定での結果と前述のラマンスペクトルから、 $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ におけるラットリング運動の存在を確認することが出来たといえる。

ラットリング運動はほとんど独立した振動であることからラトラーはアインシュタイン振動子と見なし、Hiroi らの報告 [20,21] を基に 1 つのアインシュタイン振動子由来の比熱 (C_E) と 2 つのデバイ振動子由来の比熱 (C_{D1}, C_{D2}) を用い、以下の式によってカーブフィッティング解析を行った。(s は任意の比例定数)

$$C_p = C_E + sC_{D1} + (8-s)C_{D2}$$

この解析により見積もられたアインシュタイン温度 θ_E は 54 K、デバイ温度 θ_{D1}, θ_{D2} はそれぞれ 205K および 829K となった ($s = 2.1$)。これより算出されるアインシュタインモードのエネルギー $k_B\theta_E$ は 4.7 meV と、ラマンスペクトルから算出される Cs^+ カチオンの並進振動モードのエネルギー 5.5 meV に近い値を示した。これより、観測された低エネルギーの局在振動モードはラマンスペクトルにおける Cs カチオンの並進振動モードに由来しており、この Cs カチオンの並進振動モードはラットリングモードであることが明らかとなった。

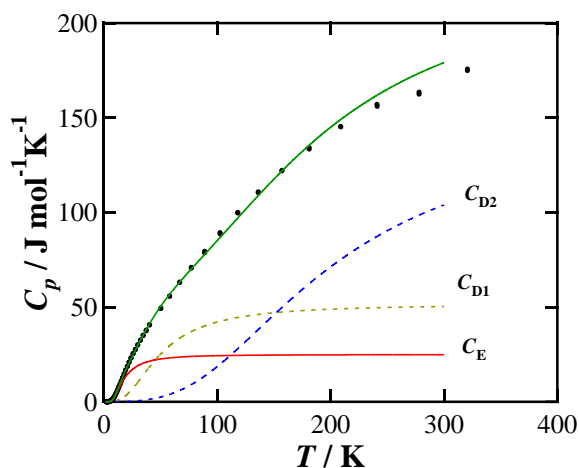


図 3-17. 300 K 以下の温度における $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ の比熱 C_p
 図中緑線は解析によって得られた理論値を示す。

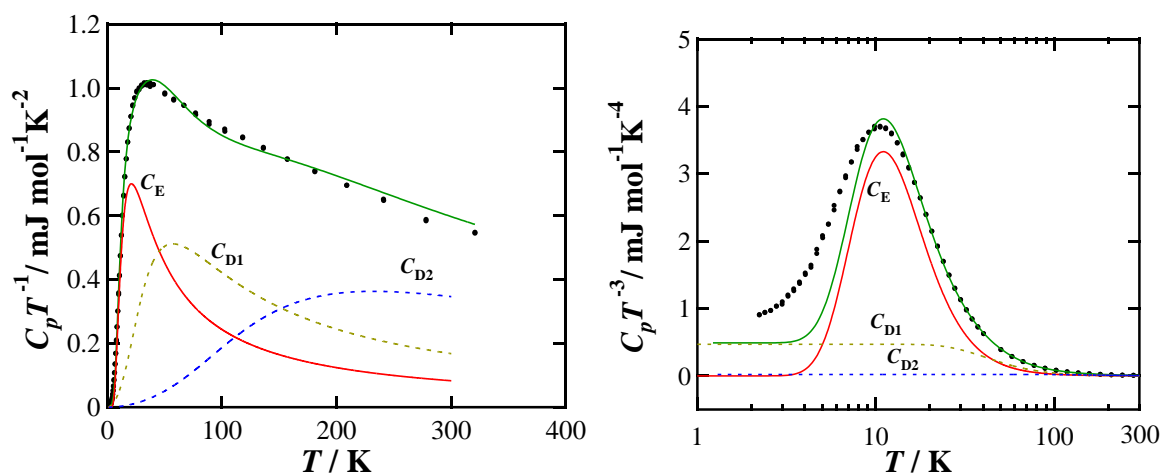


図 3-18. 300 K 以下における $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ の C_p/T 、 C_p/T^3 プロット

3-3-5. 熱的性質

$\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ と $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 、 CsTaWO_6 の熱的性質を図 3-19~3-21 に示す。測定試料の相対密度は 95% 前後であった。

各試料の熱拡散率 α は図 3-19 に見られるように温度の増大に伴い減少していく傾向を示した。一方、図 3-20 に示した比熱 C_p は温度の増大に伴って増大した。図 3-21 に示されている熱伝導率 κ は、温度変化に対してほぼ一定であり、どの試料でもすべての温度域で 1.0 W/mK 以下と 3-2 節の $\text{CsM}^{3+}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系と同様に酸化物として非常に低い値を示した。

α の値は、 $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ 、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 、 CsTaWO_6 の順で減少している。 $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ 、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 、 CsTaWO_6 の式量はそれぞれ 581.4、553.9、593.4 であり、構成元素の重さによって熱拡散率・熱伝導率の傾向を説明することは出来ない。図 3-22(a) は横軸を各試料の格子定数として室温での α のプロットであるが、これから格子定数と α との関係性は見られない。また、ラマンスペクトルにおける Cs カチオンによるラットリングモードの特性エネルギー（もしくは振動数）とも対応関係は見られなかった。そこで、精密構造解析より得られた Cs-O 結合距離と α のプロットを作成すると、図 3-22(b) のように α の序列と Cs-O 結合距離との一致が見られた。Cs-O 結合距離から Cs^+ と O^{2-} のイオン半径 r_{Cs} 、 r_{O} を取り除いた値は 1-5-2 項で述べたように Cs カチオン周辺の自由空間に相当する。また、図 3-15 で示したように Cs カチオン周辺の自由空間は Cs の原子変位パラメータとも対応関係が見られる。

さらに、表 3-3 はこれらの物質中における室温での平均音速とそこから見積もられるフォノンの平均自由行程である。フォノンの平均自由行程は $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ が最も短く、 CsTaWO_6 が最も長いことが示しており、前述した Cs カチオン周辺の自由空間の増大がフォノン散乱を増強している可能性を支持している。

以上をまとめると、 $\text{CsM}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($M = \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Ta}$) において、ケージサイズ制御によって Cs カチオン周辺の自由空間が大きくなるほど、Cs

カチオンのラットリング振幅も大きくなり、それに伴って α および κ が低減することが分かった。この結果は、 β -パイロクロア型酸化物における熱伝導率制御において、ケージサイズ制御も有効であることを示している。

表 3-3. $\text{Cs}M_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($M = \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Ta}$) のフォノン群速度と自由行程

Sample	Longitudinal sound velocity v_l (m/s)	Transverse sound velocity v_t (m/s)	Average sound velocity v_{ave} (m/s)	Thermal diffusivity α (m^2/s)	Mean free path of phonon l_{ph} (\AA)
$\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$	3.6×10^3	2.1×10^3	2.3×10^3	4.23×10^{-7}	5.6
$\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$	2.5×10^3	1.8×10^3	2.0×10^3	5.02×10^{-7}	7.6
CsTaWO_6	2.1×10^3	1.3×10^3	1.4×10^3	6.37×10^{-7}	13.3

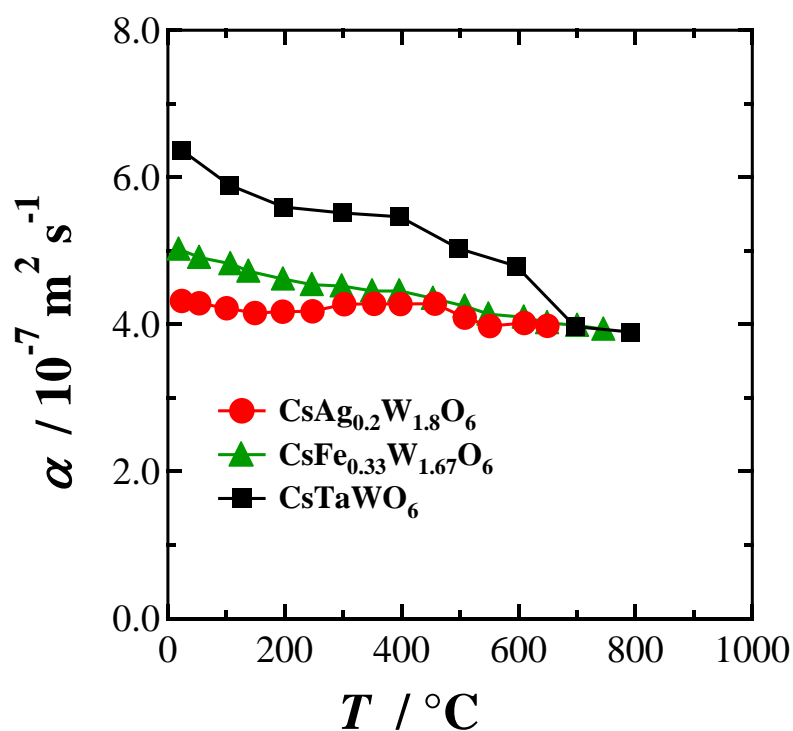


図 3-19. $\text{Cs}M_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($M = \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Ta}$) における熱拡散率 α の温度依存性

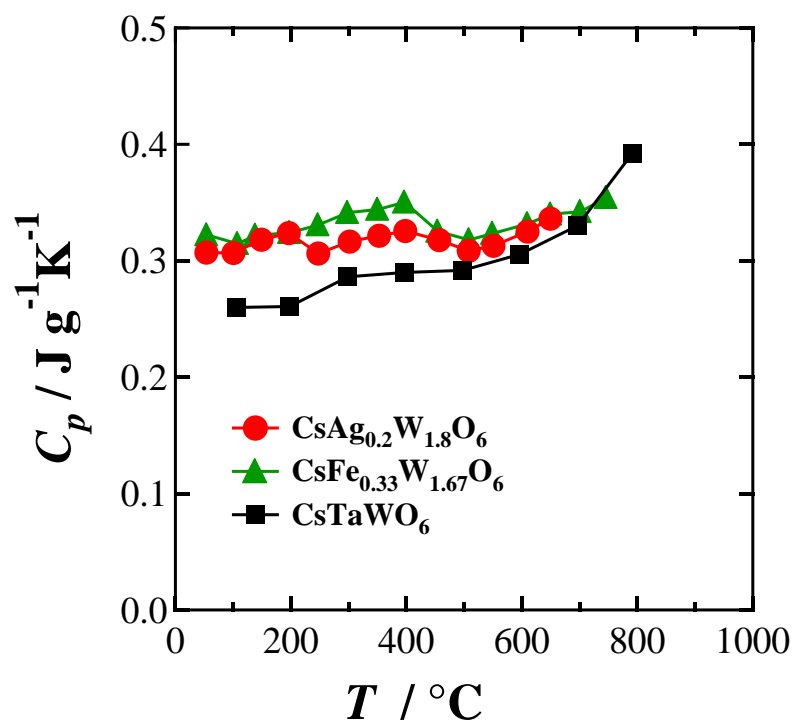


図 3-20. $CsM_xW_{2-x}O_6$ ($M = Ag, Fe, Ta$)における比熱 C_p の温度依存性

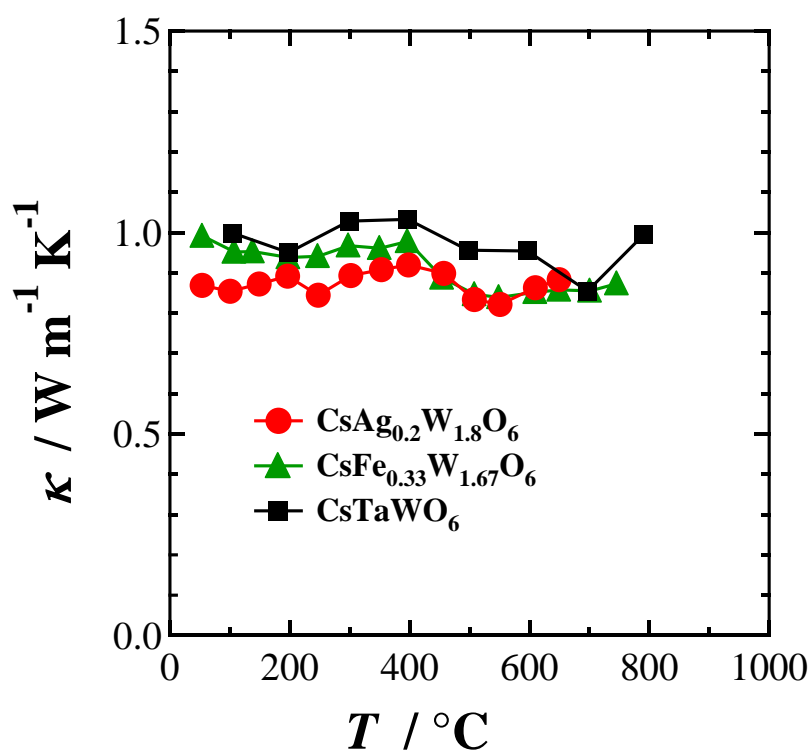


図 3-21. $CsM_xW_{2-x}O_6$ ($M = Ag, Fe, Ta$)における熱伝導率 κ の温度依存性

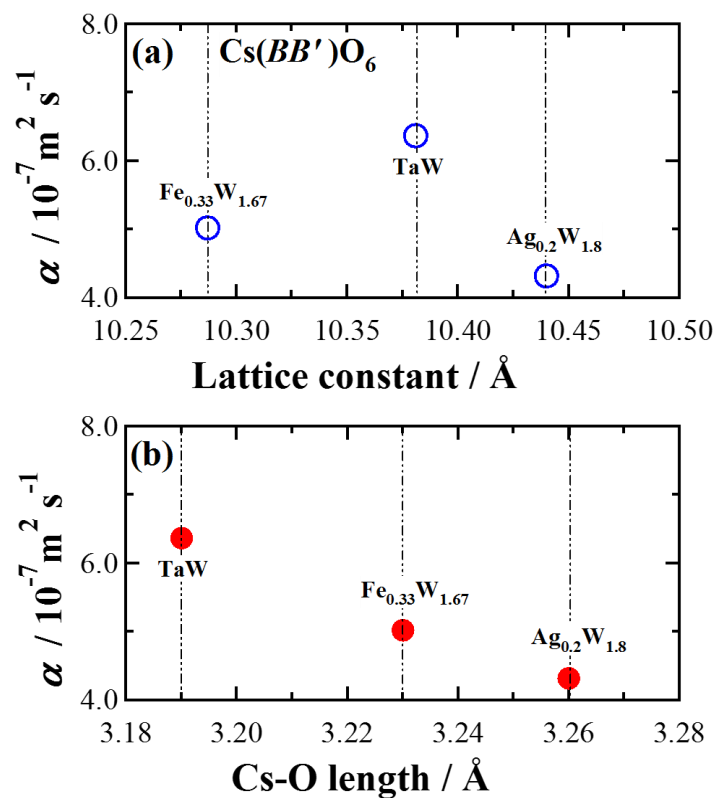


図 3-22. $\text{Cs}M_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($M = \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Ta}$)における熱膨散率 α と
(a)格子定数および(b)Cs-O 結合長との関係

3-3-6. まとめ

本項では、かご状骨格がもたらす A サイトカチオン周辺の自由空間の大きさと熱拡散率および熱伝導率の関係について検討すべく、格子定数の異なる 3 種の β-パイロクロア型酸化物を合成・比較を行った。

XRD パターンおよび精密結晶構造解析において、構成元素の大きさに応じた格子定数をもつ β-パイロクロア型酸化物が合成されたことが確認された。これらのラマンスペクトルでは、ケージ内の Cs カチオンの並進振動モードの特性エネルギーが格子定数の増大に伴って減少することが見られた。また、 $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ における低温比熱は局所振動モードの存在を示し、ラマンスペクトルと合わせて合成された β-パイロクロア型酸化物におけるラットリング運動の存在が確認された。熱拡散率および熱伝導率は、格子定数や Cs カチオンのラットリングモードの特性エネルギーではなく、Cs-O 間の距離との対応関係を示した。Cs-O 間距離は原子変位パラメータとの相関も見られたことから、この結果はラットリング運動によるフォノン散乱がラットリング運動の振動数よりも振幅に影響されることを示唆しており、β-パイロクロア型酸化物における熱伝導率制御に対してケージサイズ制御が有効であることを示している。

3-4. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)の熱電特性

3-3 節より W 系 β-パイロクロア型酸化物におけるかご状骨格と熱的特性の関係性について検討した。これにより格子定数の増大すなわちかご状骨格サイズと A カチオン周辺の自由空間の増大がより小さな熱拡散率を導くことが明らかとなった。

ここでは W 系 β-パイロクロア型酸化物、その中でもここまで検討した系の内、最も大きな出力因子を示した $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系について、二章と同様にかご状構造中に内包された A カチオンと熱的特性の関係性について調べ、熱伝導率の更なる低減とともに導電率と熱伝導率の独立制御について検討した。

3-4-1. 合成手順と評価

$A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) は図 3-23 に示すような固相合成法により合成した。出発原料 KNO_3 、 RbNO_3 、 CsNO_3 、 Fe_2O_3 および WO_3 を化学量論比に従い秤量し、一軸ボールミルにより粉碎混合を 24 h 行った。粉碎された試薬は、 $500\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ で焼成し、得られた粉末を乳鉢により粉碎した。この試料粉末を真空中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ もしくは $750\text{ }^\circ\text{C}$ でホットプレス炉を用いて加圧焼結することで緻密な焼結体の作製を行った。

試料評価については 3-1-1 項と同様に行った。

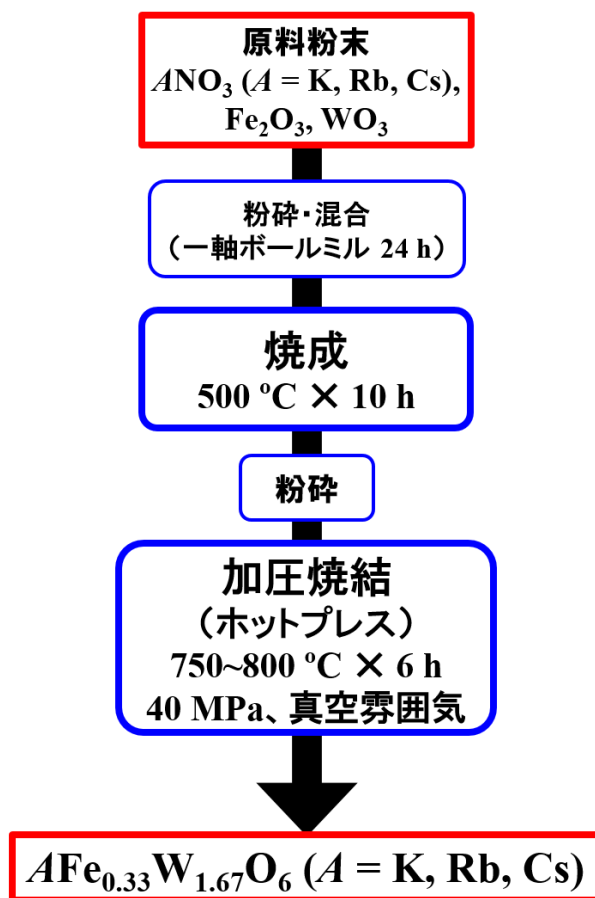


図 3-23. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$)の合成フロー

3-4-2. 結晶構造解析

$AFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ の XRD パターンを図 3-24 に示す。A=Rb, Cs のパターンは他の β-パイロクロア型酸化物に類似しており、またそれ以外のピークは確認されないことから、目的物質の単相試料が得られたことが示唆された。一方、A=K も β-パイロクロア型酸化物に似たパターンを示したが、30° 付近の 2 本のピークの強度比が異なっていた。

これらの XRD パターンを基に行ったリートベルト解析結果を図 3-25~3-27 および表 3-4 に示す。β-パイロクロア型酸化物では A カチオンが小さい場合に、その原子位置はかご状構造内部の空間中心 (8b サイト (3/8, 3/8, 3/8)) から $\langle 111 \rangle$ 方向に向かって 4 つに分裂した 32e サイト (x,x,x) を取りうることを報告されている [12,23]。実際に解析すると、 $AFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系において Cs^+ 、 Rb^+ は 8b サイト、 K^+ は 8b サイトから $\langle 111 \rangle$ 方向に変位した 32e サイトに存在していることが示された。また、ラットリング運動が確認されている系において、非調和な振動をする原子は大きな原子変位パラメータの値を示すことが知られている [24,25]。しかしながら、 $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ については原子変位パラメータが小さい。これらは後述する吸湿によって内部空間が水分子で占有されていることが原因である可能性がある。

格子定数は $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ で 10.372 Å、 $RbFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ で 10.259 Å、 $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ で 10.287 Å と、 $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ が最も大きくなった。6 配位の内包カチオン半径 (Cs^+ : 1.67 Å、 Rb^+ : 1.52 Å、 K^+ : 1.37 Å [8]) を考えると、格子定数は内包カチオンのイオン半径に対応していない。このような格子定数の傾向は $ATaWO_6$ (A = K, Rb, Cs) においても報告されているが、 $KTaWO_6$ の大きな格子定数はケージ内に取り込まれた H_2O の影響であることが明らかにされている。 [5, 26, 27]。今回合成した $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 、 $RbFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 、 $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ に対して TG/DTA 測定を行うと $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ でのみ 200 °C 時点で 0.34% の重量減少が観測された (図 3-28)。したがって、 $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ が大きな格子定数を示したのは、空気中から吸収した水分による単位格子体積の増大であることは明らかである。そ

れに加えて、Kカチオンにおける8*b*サイトからの大きな変位は、この吸収した水分子が8*b*サイト周辺を占有したことによる影響も含んでいる可能性がある（付録2参照）。

RbFe_{0.33}W_{1.67}O₆とCsFe_{0.33}W_{1.67}O₆について比較すると、原子変位パラメータはCsより小さいRbに置換することで増大する。さらに、A-O結合長 d_{A-O} はA=Rbで3.20 Å、A=Csで3.23 Åであった。これより見積もられるAカチオン周辺の自由空間($d_{A-O}-r_A-r_O$)は、それぞれ0.28 Åおよび0.16 Åとなった。二章での知見から、Aカチオンサイズが小さく、周辺の自由空間および原子変位パラメータが大きなRbFe_{0.33}W_{1.67}O₆はCsFe_{0.33}W_{1.67}O₆よりも低い熱伝導率および熱拡散率を示すことが期待される。

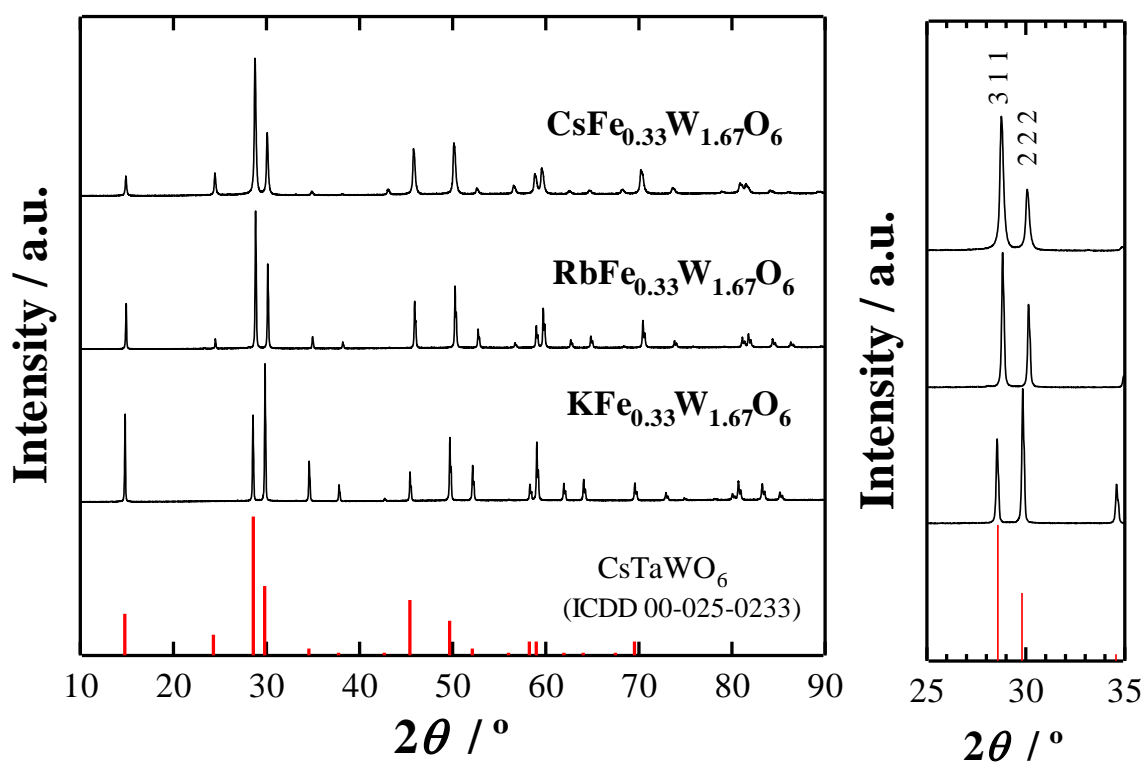


図 3-24. AFe_{0.33}W_{1.67}O₆ (A = K, Rb, Cs)の XRD パターン

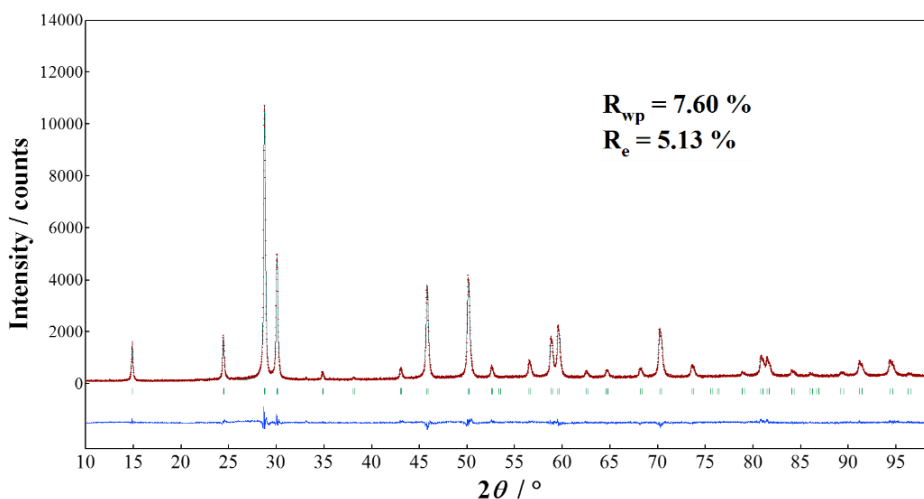


図 3-25. $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

図中赤い点が測定パターン、緑色の線が解析によるシミュレーションパターン、緑色の縦線は予想されるピーク位置、青い線が実験結果と計算結果の差をそれぞれ表している。

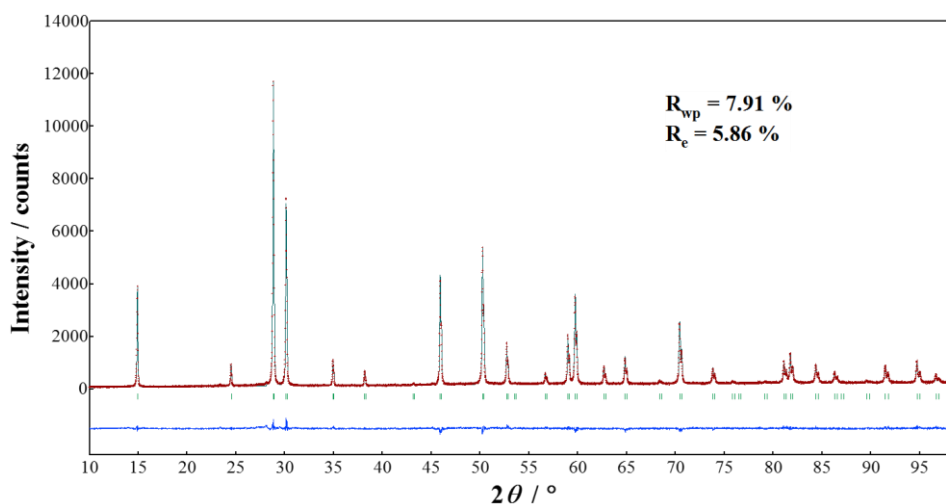


図 3-26. $\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

表 3-4. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)の結晶構造パラメータ

Atom	Site	Occupancy	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
$\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$			$a = 10.290(1) \text{ Å}, \rho = 6.75 \text{ g/cm}^3$			
Cs	$8b$	1.0	0.375	0.375	0.375	2.9(1)
Fe/W	$16c$	1.0	0.000	0.000	0.000	2.3(1)
O	$48f$	1.0	0.311(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$			$a = 10.259(1) \text{ Å}, \rho = 6.23 \text{ g/cm}^3$			
Rb	$8b$	1.0	0.375	0.375	0.375	5.0(1)
Fe/W	$16c$	1.0	0.000	0.000	0.000	1.9(1)
O	$48f$	1.0	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$			$a = 10.373(1) \text{ Å}, \rho = 5.48 \text{ g/cm}^3$			
K	$32e$	0.25	0.479(1)	0.479(1)	0.479(1)	1.2(3)
Fe/W	$16c$	1.0	0.000	0.000	0.000	1.9(1)
O	$48f$	1.0	0.315(1)	0.125	0.125	1.0

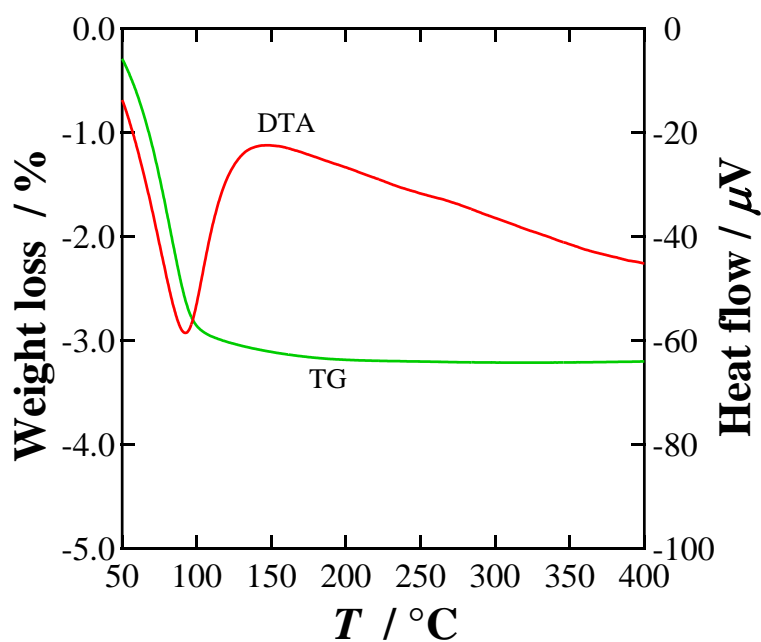


図 3-28. $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱重量分析

3-4-3. ラマンスペクトル

各試料のラマンスペクトルを図 3-29 に示している。3-3-3 項と同様に、得られたスペクトルは文献 [12,13,15-18]を基に、おおよそ 5 つの振動モードに帰属された。B サイトカチオン (Fe/W) の並進振動モードのピーク ($100\sim 200\text{ cm}^{-1}$) および Fe/W-O 結合の曲げ振動モードのピーク ($300\sim 500\text{ cm}^{-1}$)、Fe/W-O 結合の伸縮振動モードのピーク (700 cm^{-1} 付近) は、A カチオンの置換に対してピークシフトなどの変化は見られなかったことから、A カチオンは B カチオンに関連する振動モードにはほぼ影響しないことが示された。

100 cm^{-1} 以下の波数領域で観察される A カチオンの並進振動モードのピークは全てのスペクトル中で確認できる。AOs₂O₆ 系では”ラットリングモード”とされているこのモード[17]は、A=Rb,Cs において同じ波数位置に観測された。また、A=K においてはブロードなピークが観測された。このブロードなピークは、吸収した H₂O 分子がケージ内に取り込まれていることから、低エネルギーの K カチオンモードと H₂O 分子が干渉している場合の K カチオンモードの両方が表れている可能性が考えられる。

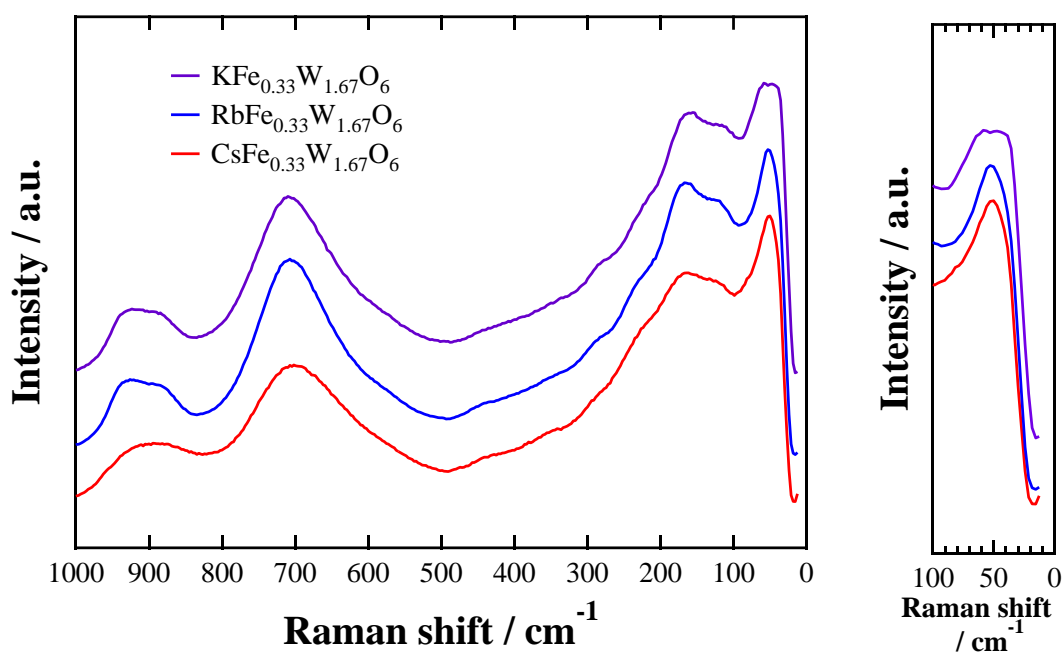


図 3-29. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) のラマンスペクトル

3-4-4. 熱的性質

熱拡散率 α 、比熱 C_p 、熱伝導率 κ の温度依存性を図 3-30～32 に示す。

$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ は 3-4-2 項で述べたように、空気中の水分の吸収によりクラックが生じるためバルク体の作製は困難であった。そのため、熱的特性・電気的特性では $\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ についてのみ報告する。

測定試料の相対密度はそれぞれ 91.1% ($\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$)、91.8% ($\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$) であった。温度の増大に伴い、 α は徐々に減少し、 C_p は徐々に増大した。その結果、 κ は昇温に対してほぼ一定かわずかに減少を示し、その値はすべての温度域で 0.8~1.2 W/mK と酸化物としては極めて低い値を示した。この $\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系では、 ATaWO_6 系で報告されているようなアルカリ金属カチオンの大きさに従って熱拡散率が増大する傾向は見られず、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ は $\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ よりも小さな値をすべての温度域で示した。しかし、どちらの熱伝導率も 1.0 W/mK 程度の酸化物としては非常に小さな熱伝導率を示した。

$\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ はラマンスペクトルからラットリングモードとされるアルカリ金属カチオンの振動モードが観測されているが、前述のようにアルカリ金属カチオンの大きさに従って熱拡散率が増大する特異的な傾向は見られなかった。これは Cs と比較して Rb が小さく、しかし軽い元素であることが原因である可能性がある。これまでに述べてきたように、構成元素が軽くなるほどその物質のフォノン群速度は大きくなる。そのため、構成元素が小さく軽い元素に置換されたとき、ラトラーの変化によって生じたフォノンの平均自由行程の減少幅を構成元素の原子量が小さくなったことによるフォノン群速度の増大幅が上回ることが考えられる。実際、似た組成の $\text{AAI}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (同様の合成法により作製) の熱拡散率では、 $\text{RbAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ が最も高く、 $\text{KAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ が最も小さくなる傾向を示しており、 $\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系でも同様の傾向を示しうると考えられる (図 3-33)。

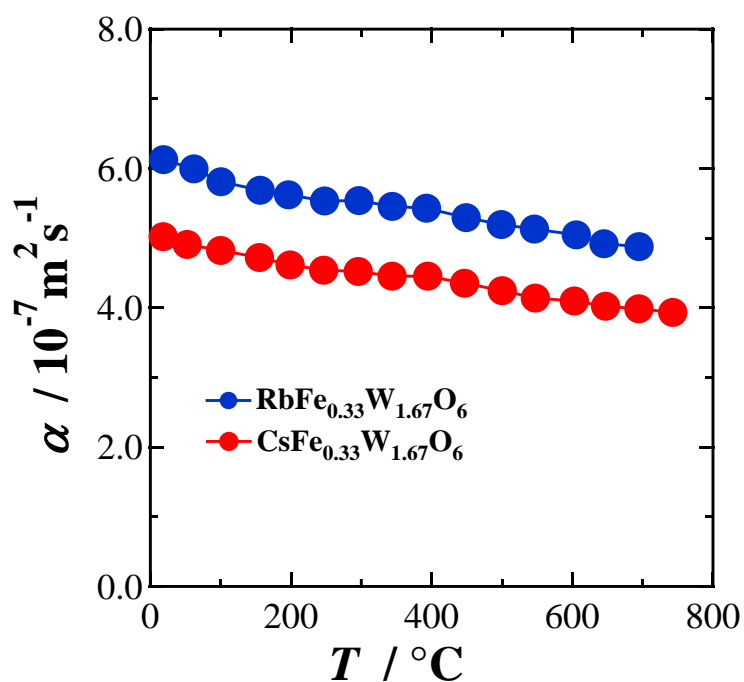


図 3-30. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)における熱拡散率 α の温度依存性

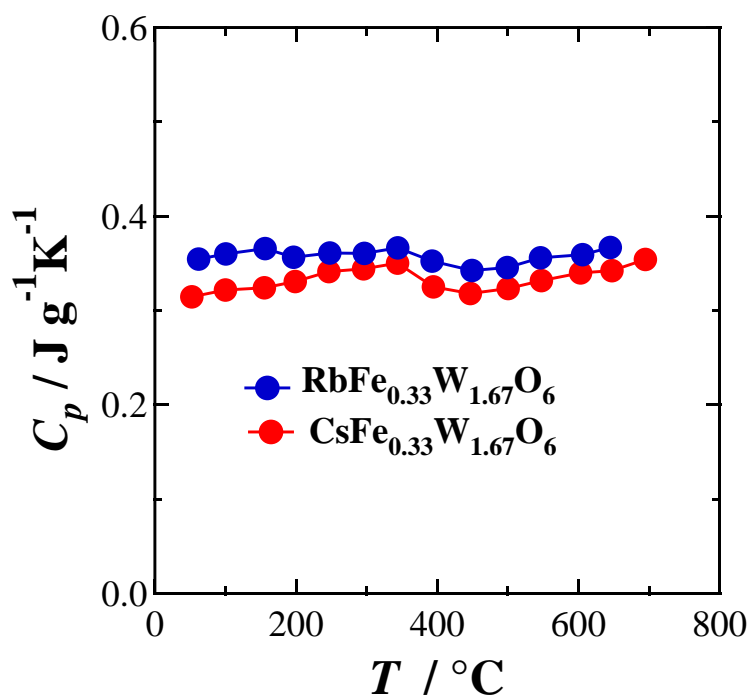


図 3-31. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)における比熱 C_p の温度依存性

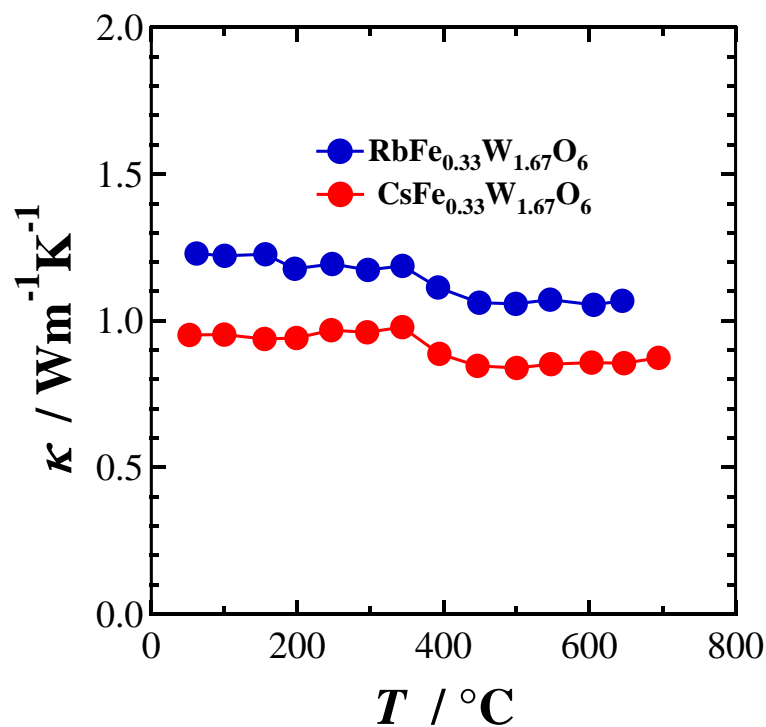


図 3-32. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)における熱伝導率 κ の温度依存性.

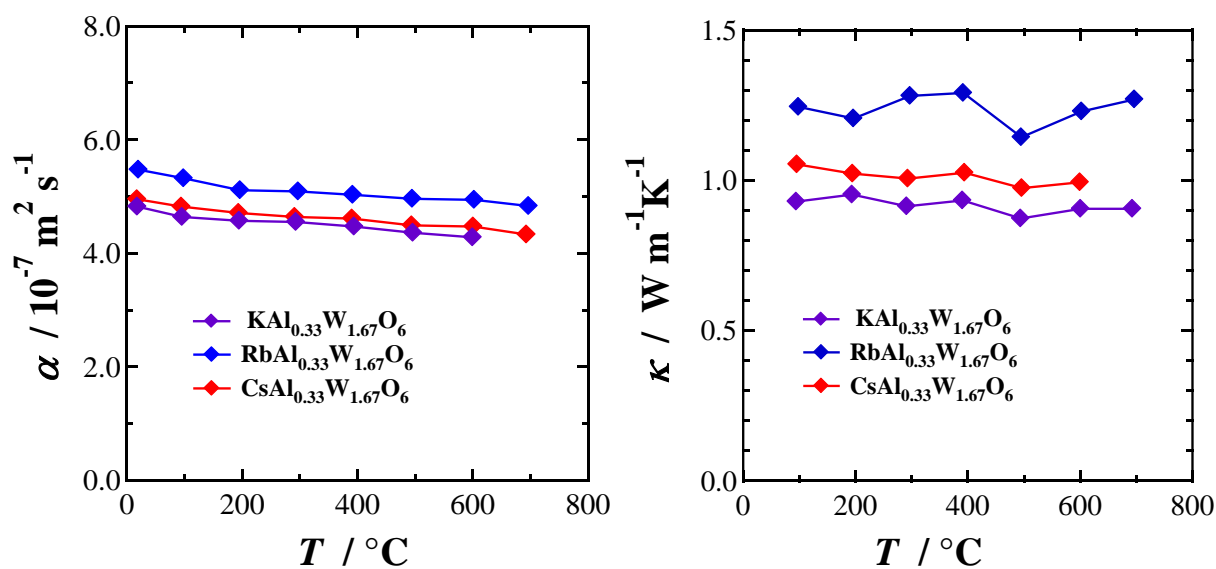


図 3-33. $A\text{Al}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)における熱拡散率 α (左) および熱伝導率 κ (右)の温度依存性

3-4-5. 電気的性質

CsFe_{0.33}W_{1.67}O₆、RbFe_{0.33}W_{1.67}O₆の導電率 σ を図3-34に、Seebeck係数 S を図3-35に、出力因子 $S^2\sigma$ を図3-36に示した。導電率 σ は400°C以下で測定下限を下回るため測定できなかった。 σ は温度の増大に伴って、増大する傾向を示した。一方、 S は温度に対して徐々に減少する負の値を示すn型であることが分かり、また、その絶対値はRbFe_{0.33}W_{1.67}O₆において最大で700 μ V/Kもの値を示した。

導電率は絶縁体であるW系の中では比較的良好である。また、AサイトをCsからRb(あるいはK)へと置換することによる導電率の減少は二章でも確認されており、β-パイロクロア型酸化物ではAカチオンのs軌道が電気伝導に寄与をしている可能性がある。算出された出力因子 $S^2\sigma$ はそれぞれ750°CにおいてCsFe_{0.33}W_{1.67}O₆において 2.0×10^{-7} W/mK、RbFe_{0.33}W_{1.67}O₆において 2.2×10^{-7} W/mKとなり、無次元性能指数 ZT はどちらも 2.6×10^{-4} 程度と低い数値を示した。

CsFe_{0.33}W_{1.67}O₆、RbFe_{0.33}W_{1.67}O₆の熱伝導率は報告されているCsTaWO₆あるいはRbTaWO₆の値とほとんど差がなく、その一方で電気的特性は他のW系β-パイロクロア型酸化物と比較しても増大している。すなわち、導電率の向上と熱伝導率の維持がなされたといえ、β-パイロクロア型酸化物におけるラットリング運動を利用した熱伝導率と導電率の独立制御の可能性を今回の結果は示唆している。しかしながら、依然として導電率は熱電変換材料においては小さいため、更なる導電率の向上が必要である。

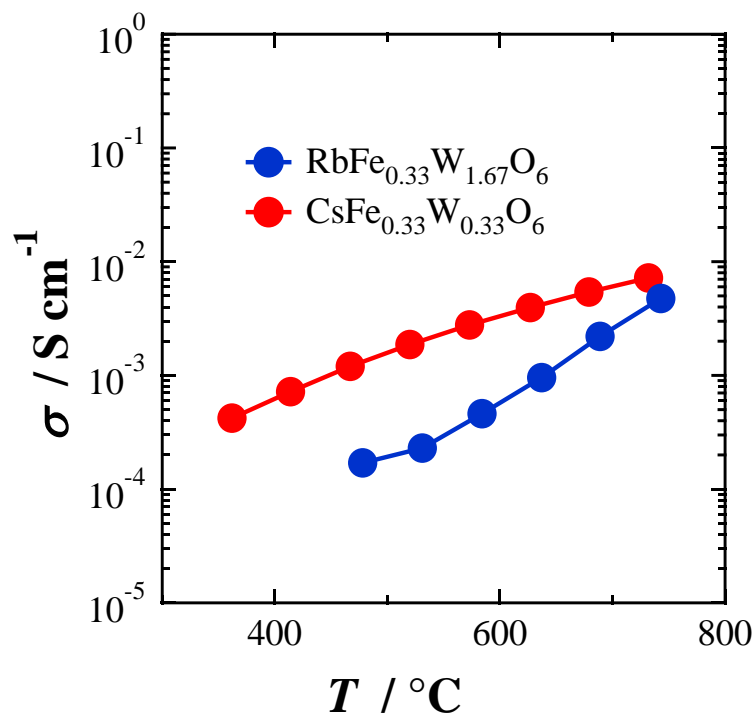


図 3-34. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)における導電率 σ の温度依存性.

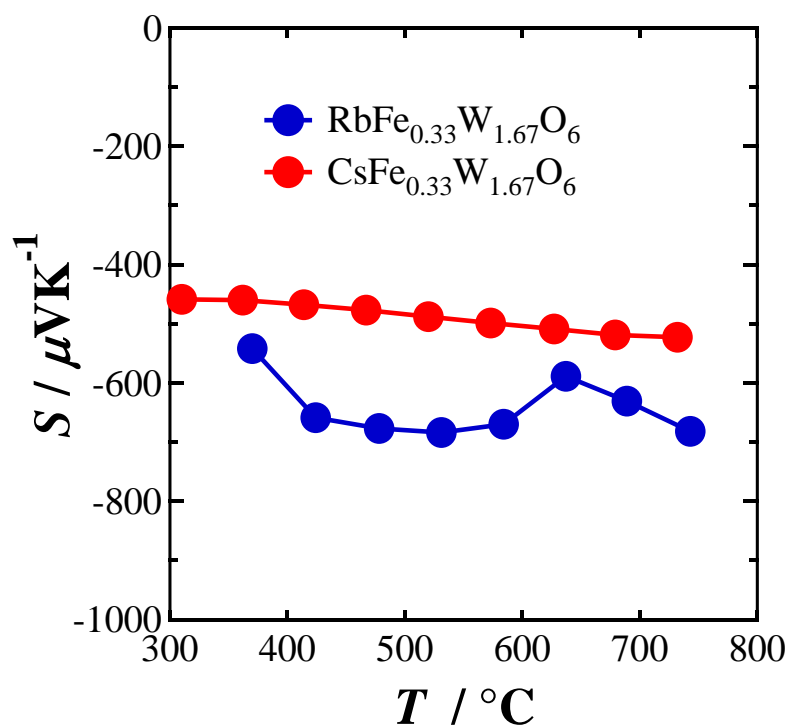


図 3-35. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)におけるゼーベック係数 S の温度依存性

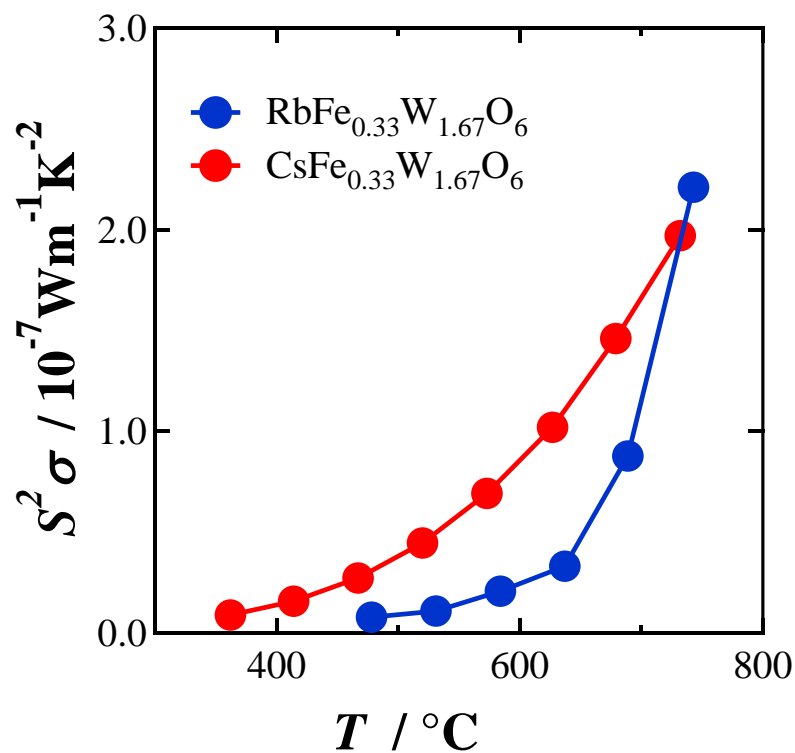


図 3-36. $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)における出力因子 $S^2\sigma$ の温度依存性

3-4-6. まとめ

この項では3-2節で比較的良好な導電率を示したCsFeWO₆に注目し、AカチオンをRbあるいはKカチオンに置換したAFe_{0.33}W_{1.67}O₆系物質を合成し、物性の変化を調べた。精密構造解析やラマンスペクトルからAカチオンの並進振動モードが確認され、ラットリング運動の存在が示唆された。CsFe_{0.33}W_{1.67}O₆、RbFe_{0.33}W_{1.67}O₆の熱拡散率 α および熱伝導率 κ は、ATaWO₆ (A = K, Rb, Cs)のように内包原子が小さいほど、それらが小さくなる傾向は示さなかった。しかし、その値は1.0~1.3 W/mK程度と酸化物としては小さな値を示した。一方、導電率 σ およびSeebeck係数 S はW系β-パイロクロア型酸化物の中では比較的良好であり、今回合成された系あるいは他のW系β-パイロクロア型酸化物と比べて電氣的性質が向上したと考えられる。前述の熱伝導率の結果も合わせて考えると、結果としては他のW系β-パイロクロア型酸化物と比較して“低熱伝導率を維持”しつつ“導電率を向上”させることに成功しており、β-パイロクロア型酸化物におけるラットリング運動を利用した熱伝導率と導電率の独立制御の可能性を示したといえる。

3-5. A サイトの部分置換による熱的性質の変化

3-4 節では A サイトが異なる 3 種の $A\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質を合成し、その物性の違いについて検討したが、 $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ については吸湿に伴う格子体積の増大によりバルク体が破損するため熱電特性を評価することが出来なかった。本節では、 $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱拡散率を類推するために、アルカリ金属カチオンを部分置換した物質の合成を試み、その熱的性質の変化について検討した。

なお、A サイトにカチオンを複数もつ物質を合成した報告はいくつかあり、 $A_{1-x}A'_x\text{TaWO}_6$ 系 ($A, A' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; x = 0.25, 0.50, 0.75$) では、特定のカチオン種の組み合わせにおいて置換量の変化に対して格子定数が単純な増加を示さないことが報告されている [31]。また、 $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Os}_2\text{O}_6$ 系での低温比熱測定では、比熱値が $C_{(\text{KOs}_2\text{O}_6)} > C_{(\text{RbOs}_2\text{O}_6)}$ の関係であるにもかかわらず、 $C_{(\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{0.5})} > C_{(\text{Rb}_{0.8}\text{K}_{0.2})}$ となることが報告されている [20]。

3-5-1. 合成と評価

$\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) および $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) はこれまでと同様に図 3-23 で示されるような固相反応法により合成した。焼成は $500\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ で行い、焼結は $800\text{ }^\circ\text{C}$ もしくは $750\text{ }^\circ\text{C}$ でホットプレス炉を用いて加圧焼結によって焼結体の作製を行った。

評価法および装置もこれまでと同様であるため省略する。

3-5-2. 結晶構造

$\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系および $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系の XRD パターンを図 3-37、3-38 にそれぞれ示す。どちらの系においても目的物質相以外のピークは見られず、単相試料が得られたことが確認された。また、 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x$ 系では Rb 量の増大に伴って、各ピークはわずかに高角側へのシフトを示した。同様に $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x$ 系でも K 量の増大に伴うシフトが見られたもののシフト方向は、 $x=0.3$ 試料までは高角側へ、 $x=0.3$ 試料以降は低角側へのシフトを示した。

これらの XRD パターンをもとに行った精密結晶構造解析の結果を表 3-5、3-6 および図 3-39～3-45 に示す。 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x$ 系は、固溶体合金における Vegard 則のように Rb 量の増大に伴って格子定数の単調な減少を示し、またアルカリ金属カチオンの等方性原子変位パラメータ (B_{iso}) はイオン半径の小さな Rb の占有率が増えるに従って増大した。一方、 $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x$ 系ではピーク位置のシフトと同様に K 量の増大に伴って格子定数は徐々に小さくなり、 $x=0.3\sim 1.0$ の間では増大する傾向を示した。さらに $x=0.0$ と $x=0.5$ を比べると、格子定数は増大を示している。これらの結果は、K 量が増大したことで粒子表面近傍における K の存在確率が増え、その結果 3-4 節で述べた吸湿による体積膨張の影響が大きくなったためであると推測される。

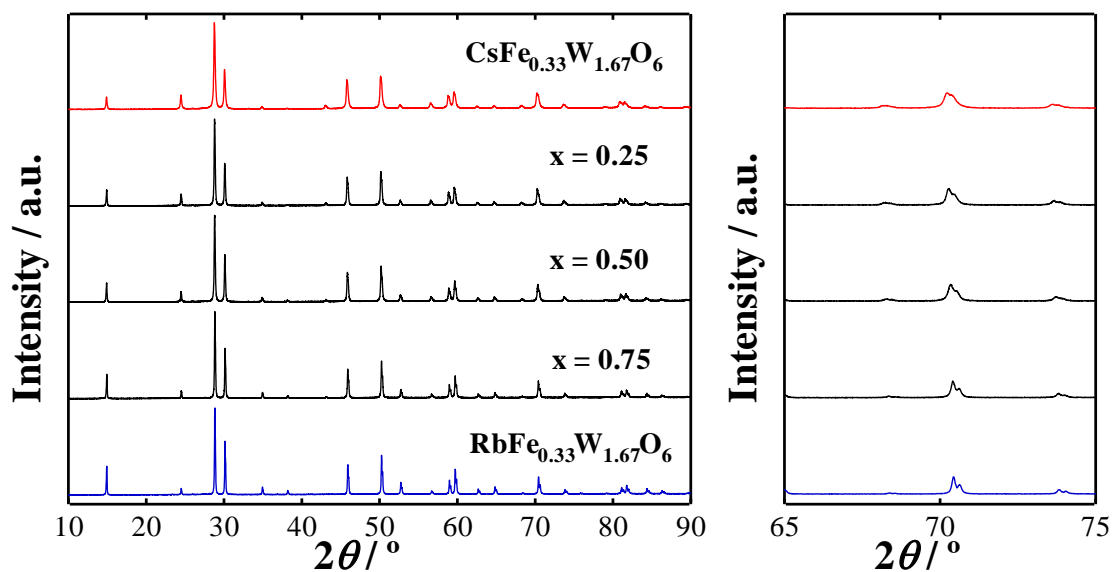


図 3-37. $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$)系物質の XRD パターン

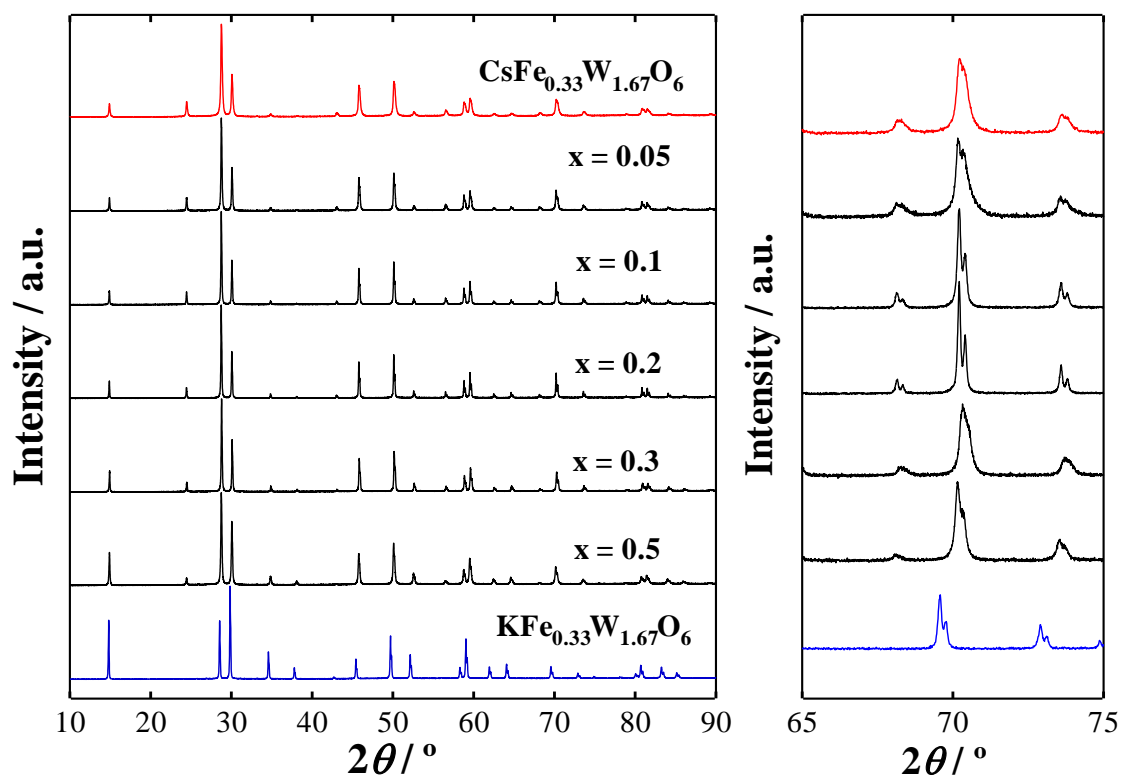


図 3-38. $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$)系物質の XRD パターン

表 3-5. $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) の
結晶構造パラメータ

Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
$\text{Cs}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.281(1) \text{ Å}, \rho = 6.63 \text{ g/cm}^3$					
Cs/Rb	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	3.0(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.0(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.272(1) \text{ Å}, \rho = 6.50 \text{ g/cm}^3$					
Cs/Rb	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	3.3(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	1.9(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.263(1) \text{ Å}, \rho = 6.37 \text{ g/cm}^3$					
Cs/Rb	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	4.2(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.1(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0

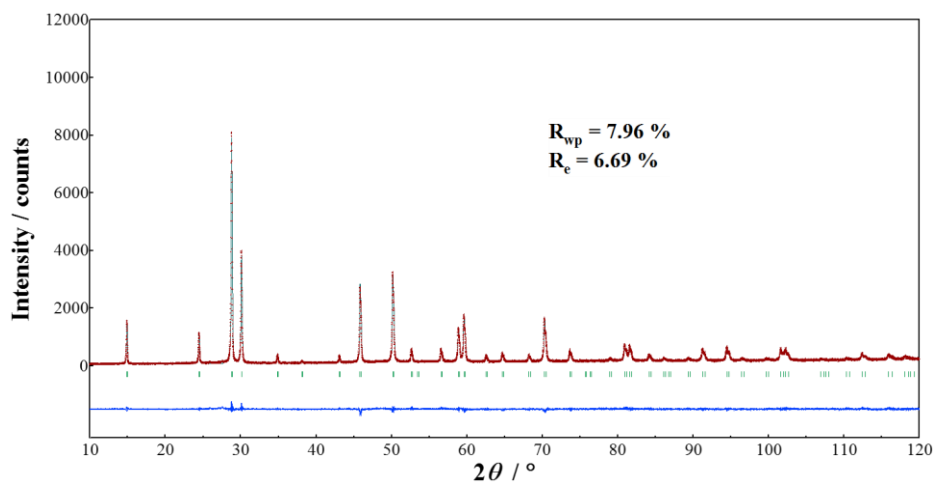


図 3-39. $\text{Cs}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

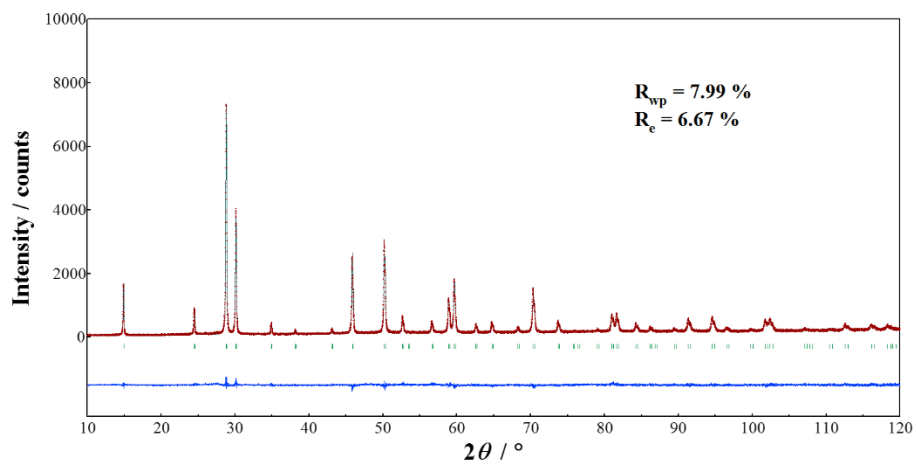


図 3-40. $\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

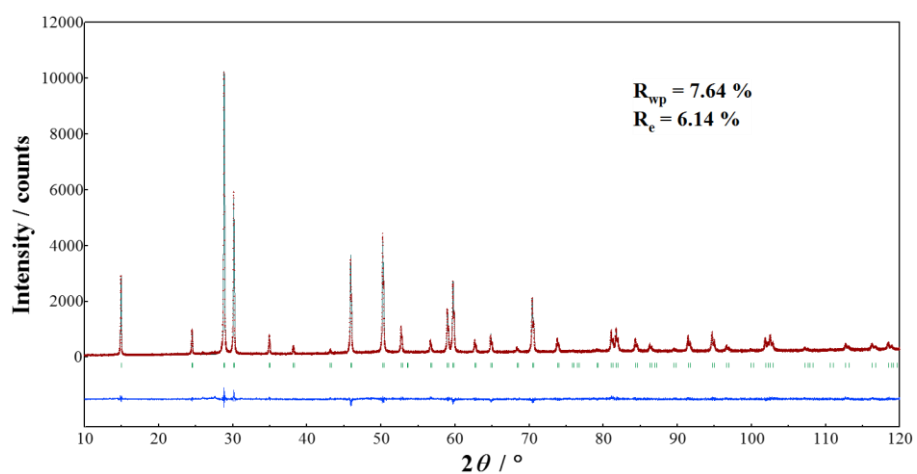


図 3-41. $\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

表 3-6. $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) の
結晶構造パラメータ

Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
$\text{Cs}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.290(1) \text{\AA}, \rho = 6.70 \text{ g/cm}^3$					
Cs/K	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.6(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	1.8(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.288(1) \text{\AA}, \rho = 6.64 \text{ g/cm}^3$					
Cs/K	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.6(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	1.7(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{Cs}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.287(1) \text{\AA}, \rho = 6.53 \text{ g/cm}^3$					
Cs/K	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	2.9(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	1.7(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{Cs}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.280(1) \text{\AA}, \rho = 6.43 \text{ g/cm}^3$					
Cs/K	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	3.1(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	1.8(1)
O	48 <i>f</i>	0.312(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{Cs}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ $a = 10.296(1) \text{\AA}, \rho = 6.17 \text{ g/cm}^3$					
Cs/K	8 <i>b</i>	0.375	0.375	0.375	4.4(1)
Fe/W	16 <i>c</i>	0.000	0.000	0.000	2.2(1)
O	48 <i>f</i>	0.313(1)	0.125	0.125	1.0

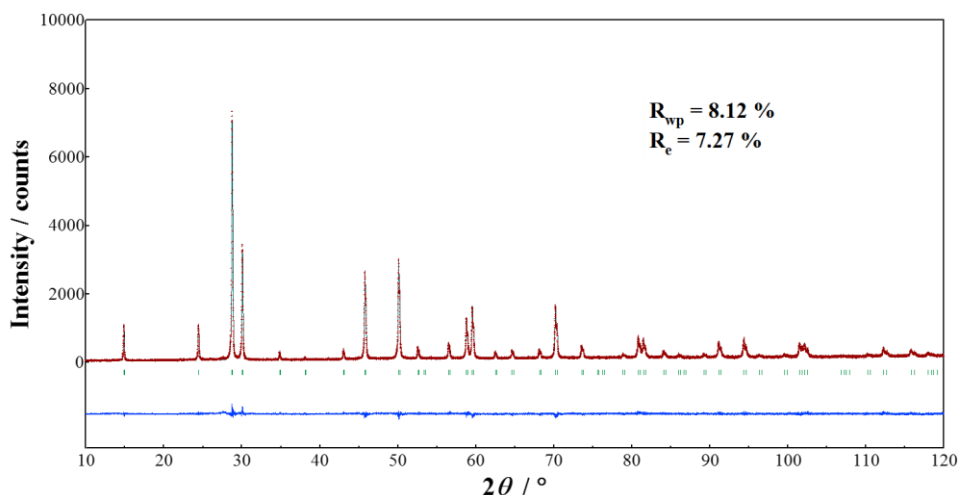


図 3-42. $\text{Cs}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

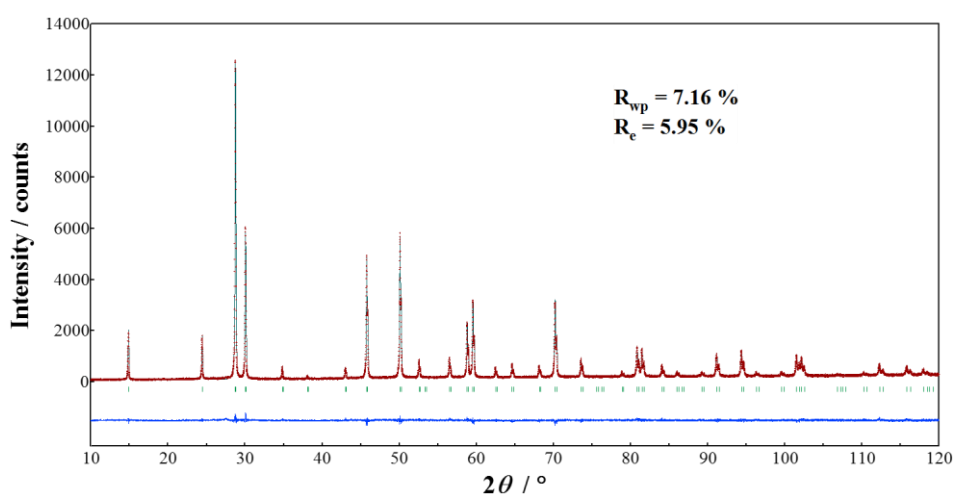


図 3-43. $\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

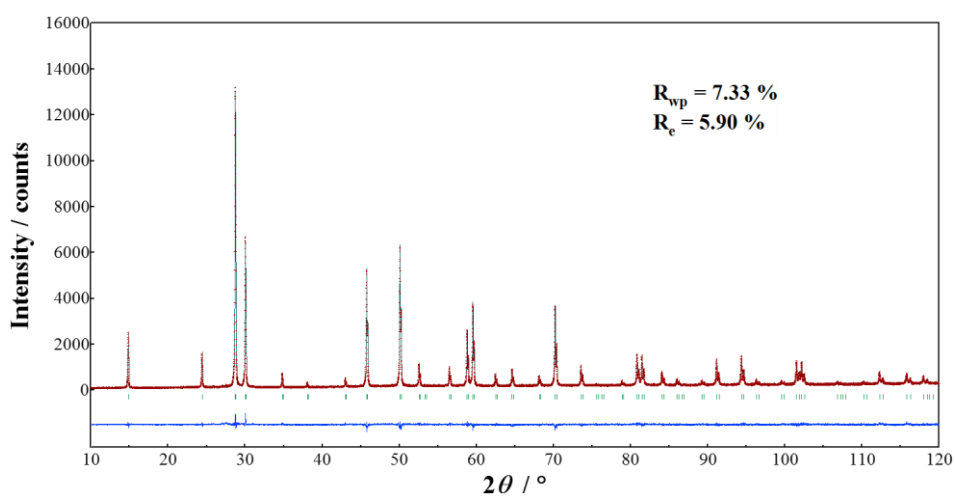


図 3-44. $\text{Cs}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

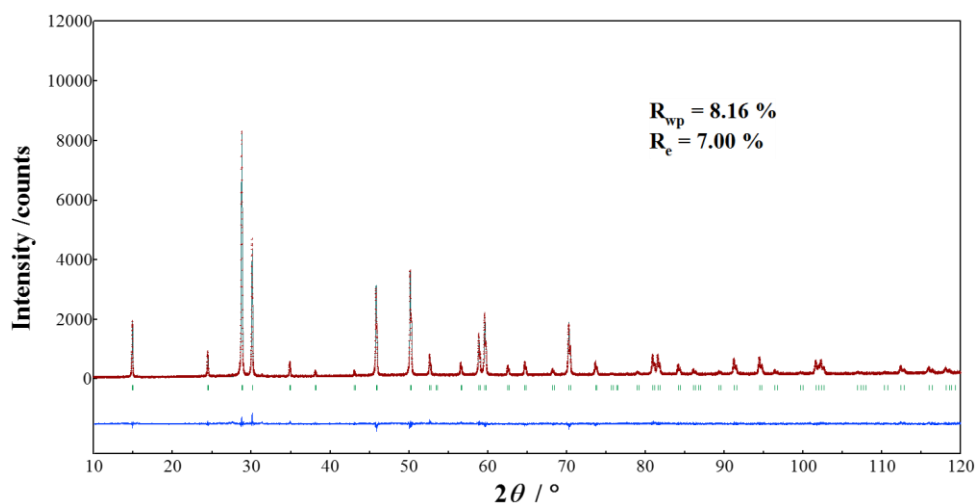


図 3-45. $\text{Cs}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

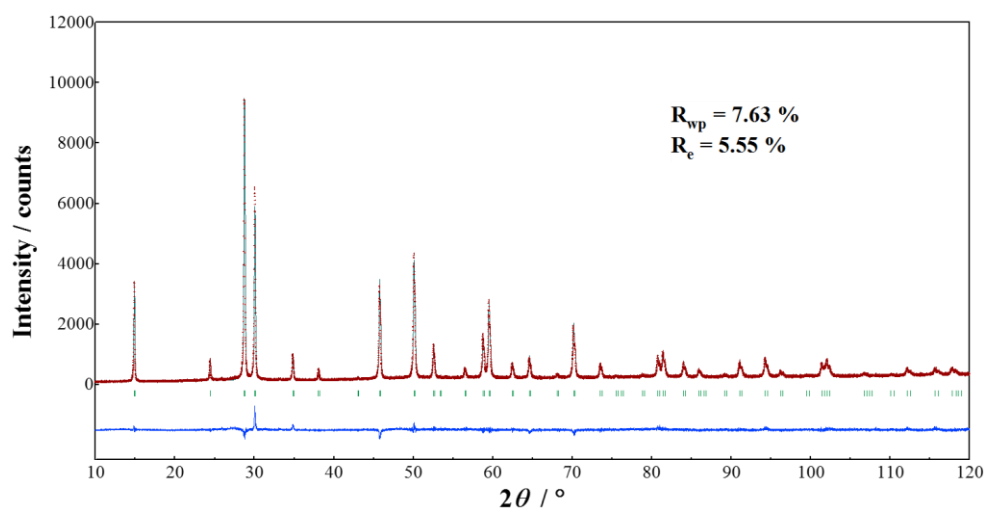


図 3-46. $\text{Cs}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の精密構造解析結果

3-5-3. 熱的性質

$\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系の熱拡散率の温度依存性および格子定数・熱拡散率の Rb 置換量依存性を図 3-47、3-48 に、 $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系の熱拡散率の温度依存性および格子定数・熱拡散率の Rb 置換量依存性を図 3-49、3-50 にそれぞれ示す。また、測定試料の相対密度は 95% 前後であった。

$\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系の熱拡散率は、すべての試料で温度の増大に伴って徐々に減少する傾向を示した。また、Rb 置換量に注目すると、熱拡散率は Rb 置換量が増えるにしたがって増大し、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ と $\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の間の値をそれぞれ示した。これは $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系における Cs および Rb カチオンの働きが $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ もしくは $\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ のときと同様であり、複数種のラトラーが存在するだけではフォノン散乱および熱伝導率に対して特異的な変化をもたらさないことを示唆している。

一方、 $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系の熱拡散率は温度の増大に対して減少したものの、K 置換量に対しては $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ から $x=0.2$ の場合にかけて増大し、 $x=0.2$ から $x=0.5$ にかけては減少するという $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系の場合と異なる傾向を示した。また、 $x=0.5$ の時の熱拡散率は $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ と同程度に低い。 $x=0.0$ から $x=0.2$ までの増大傾向から $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱拡散率は $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ よりも大きくなると考えた場合、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ と $\text{RbFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ との同様の関係にあることになる。また、その序列は $\alpha(A=\text{Cs}) > \alpha(A=\text{Rb}) > \alpha(A=\text{K})$ あるいは $\alpha(A=\text{Cs}) > \alpha(A=\text{K}) > \alpha(A=\text{Rb})$ の順となり、構成元素の質量に依存したフォノン群速度の影響が支配的であることが示唆される。しかし、この場合では $x=0.2$ から $x=0.5$ にかけての減少傾向を説明できない。

一方、 $x=0.3$ と $x=0.5$ との間の減少傾向がこのまま続くと考えた場合、 $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱拡散率は $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ よりも小さくなることが予想され、それはすなわち $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ が今回合成に成功した $\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系で最も小さな熱拡散率を持つことになる。この傾向は ATaWO_6 系で報告されている熱拡散率の傾向、あるいは図 3-33 で示し

た $AAl_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系の傾向に類似しており、A カチオンのラットリング運動によるフォノン散乱の影響を示唆していると考えられる。また、 $AFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ よりも小さな格子定数をもつ $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ においても熱拡散率は $\alpha(A=Cs) > \alpha(A=K)$ であったことから、 $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ の熱拡散率が $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ より大きくなるとは考えづらい。したがって、他の系と同様に $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ も K カチオン周辺に $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 、 $RbFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ より大きな自由空間をもつために、ラトラーの振動振幅が大きくなった結果、フォノンがより強く散乱され、 $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ よりも低い熱拡散率を示す可能性が示唆される。

さらに、 $Cs_{1-x}K_xFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系における熱拡散率の K 置換量依存性の傾向もまた、このラットリング運動が引き起こすフォノン散乱に関係している可能性がある。 $KAl_{0.33}W_{1.67}O_6$ や $KTaWO_6$ 、 $KAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$ 等では K イオン導電性が報告されており、K カチオンは高い易動性を持つことが予想される [21-23]。しかし、隣接 A サイトが Cs カチオンによって占有されている場合、Cs カチオンは非常に大きく、どちらも正電荷をもつカチオンであるため、クーロン相互作用による反発力によって K カチオンの移動は阻害され、ラットリング運動によるフォノン散乱が小さくなる可能性が考えられる。この仮定を基に考えると、 $x = 0.05 \sim 0.2$ の場合には K カチオンの周りには 4 つの隣接 $8b$ サイトが Cs カチオンとなる確率が高いため、フォノン散乱は単純に構成元素の重さによる影響が支配的となり $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ よりも大きな熱拡散率を示し、一方で $x = 0.3 \sim 0.5$ の場合には隣接する $8b$ サイトのうち 1 つ以上は K カチオンが占有している確率が高くなるため、ラットリング運動によるフォノン散乱の影響が大きくなり熱拡散率は減少傾向を示したと説明することが出来る。さらに、これは β-パイロクロア型酸化物におけるラットリング運動がラトラーとかご状骨格中の内部空間との間のサイズギャップだけでなく、隣接 A サイトカチオンにも影響される可能性があることを示している。

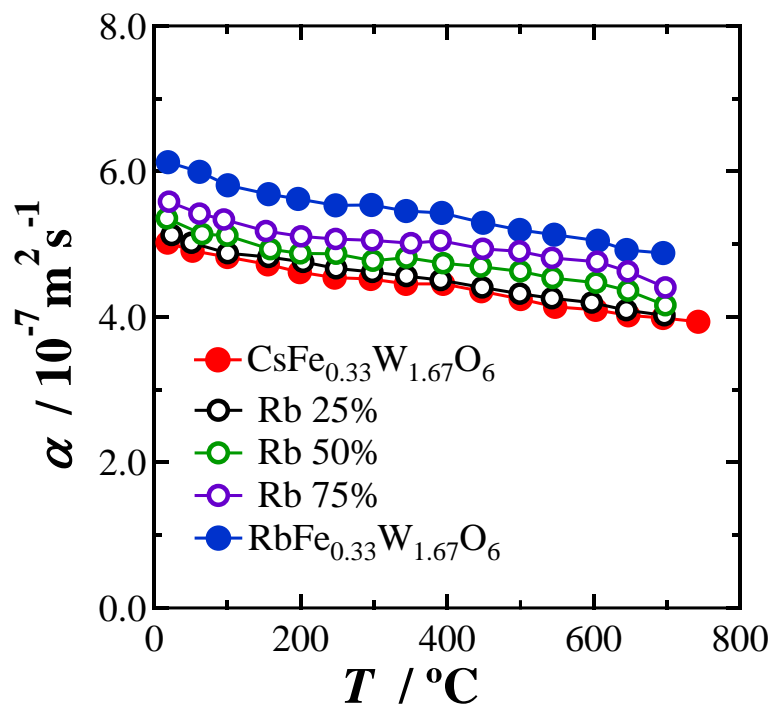


図 3-46. $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質における熱拡散率の温度依存性

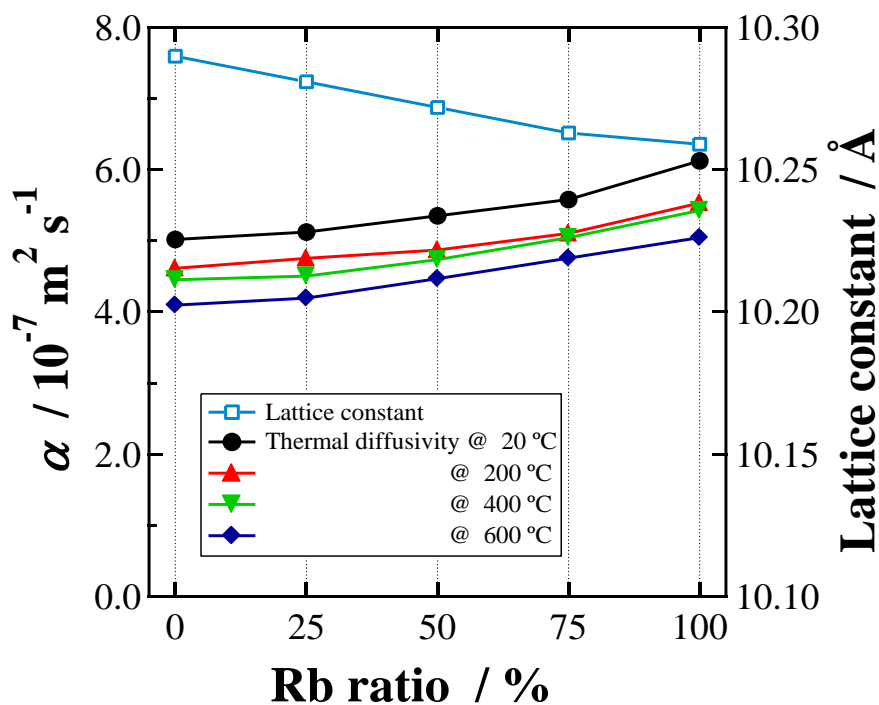


図 3-47. $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質の熱拡散率と Rb 置換量の関係

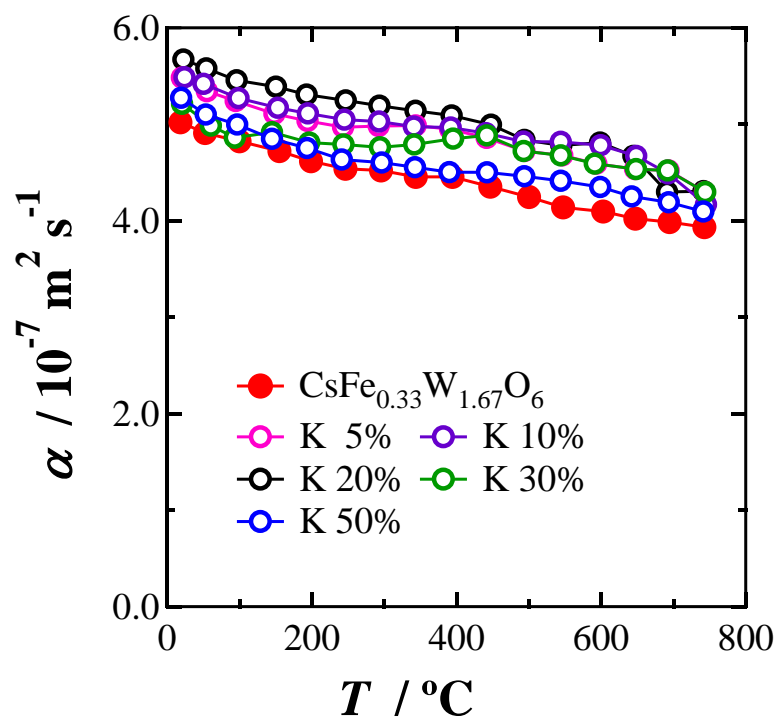


図 3-48. $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質における熱拡散率の温度依存性

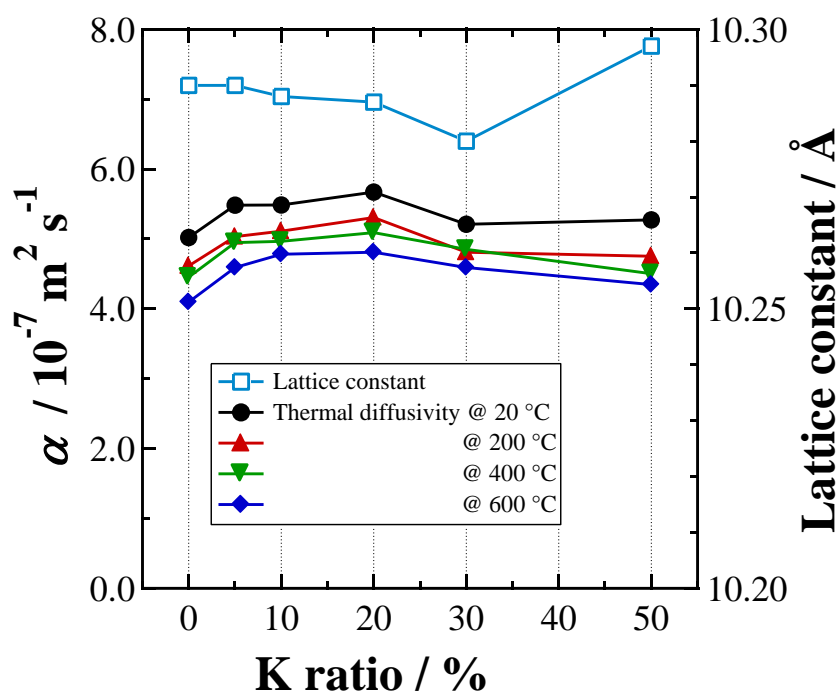


図 3-49. $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質の熱拡散率と K 置換量の関係

3-3-4. まとめ

本項では、前項で測定出来なかった $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱拡散率の見積もりと複数種のラトラーが存在する場合のフォノン散乱への影響を検討するため、 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質および $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質を合成し、その格子定数と熱拡散率の挙動について検討した。

$\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質は格子定数、熱拡散率ともに Rb 置換量に対して Vegard 則のようにおおよそ単調な増大を示した。一方、 $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質では、格子定数は $x=0.3$ までは減少し、それ以上の K 置換量では増大する挙動を示した。これは粒子表面近傍において K が存在する確率が K 置換量とともに増大し、それに伴って吸湿による格子体積の増大が顕著になったためだと考えられた。また、熱拡散率は $x=0.2$ までは減少傾向を、それ以上の K 置換量では増大傾向を示した。これより、 $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱拡散率は $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ よりも小さくなることが示唆されるとともに、 β -パイロクロア型酸化物におけるラットリング運動がラトラーとかご状骨格中の内部空間との間のサイズギャップだけでなく、隣接 A サイトカチオンにも影響される可能性が示唆された。

3-6. 結論

本章では、W系β-パイロクロア型酸化物について種々の物質を合成し比較することで、かご状骨格およびアルカリ金属カチオンと熱電特性の関係性について系統的に調べた。

3-2節ではTe系β-パイロクロア型酸化物における導電率の傾向に注目し、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} をそれぞれ使用したW系β-パイロクロア型酸化物 $\text{CsM}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$)を合成した。固相合成法により $M=\text{Mn}$ 以外の試料では目的物質の単相試料を合成することに成功し、見積もられた格子定数の値から Fe^{3+} および Mn^{3+} は高スピン状態にあることが示唆された。電気的特性は特に格子定数依存性を示しておらず、かご状骨格サイズが導電性やゼーベック係数に強く影響することはないことが明らかとなった。また、この項で検討した中では $M=\text{Fe}$ 試料が最も大きな出力因子を示した。

3-3節では格子定数が大きく異なる3つのβ-パイロクロア型酸化物を合成し、結晶構造と熱伝導率との関係について検討した。また、この節では新たに $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ の合成を試み、単相試料の合成に成功した。XRDパターンを基に行った精密構造解析は、大きなイオン半径をもつ Ag^+ を導入した $\text{CsAg}_{0.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_6$ が 10.438 \AA と三試料で最も大きな格子定数を持つことを示した。さらに、原子変位パラメータはCs-O結合長との対応関係を示し、ラットリング運動の振幅は格子定数ではなくCsカチオン周辺の自由空間の大きさに強く依存していることが示唆された。これらのラマンスペクトルおよび低温比熱測定は、Csカチオンのラットリング運動に由来する局所モードの存在を明らかにした。熱拡散率および熱伝導率はCsカチオンの振動モードのエネルギーよりも、Cs-Oの結合長の序列とよい一致を示した。これらの結果から、フォノン散乱においてラットリング運動の振動数よりも振幅の影響が支配的であることが示唆された。

3-4節では、 $\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)を合成し、アルカリ金属カチオンと熱電特性の関係性を調べた。ラマンスペクトルおよび精密結晶構造

解析から、 $AFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系ではAサイトカチオンによるラットリング運動が存在していることが示唆された。熱拡散率および熱伝導率ではラットリング運動によるフォノン散乱を示唆する傾向は見られなかったものの、熱伝導率はどちらも1.0 W/mK程度と酸化物としては依然低い値を示した。一方、電気的性質はW系β-パイロクロア型酸化物の中では比較的良好であり、出力因子は $RbFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 、 $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ どちらも800 °C付近で 10^{-7} W/mKオーダーとAカチオン間でそれほど大きな差はなく、第二章で報告した $AAI_{0.33}Te_{1.67}O_6$ 系よりも大きい。結果として“低熱伝導率を維持”しつつ“導電率を向上”させることに成功しており、β-パイロクロア型酸化物における熱伝導率と導電率の独立制御の可能性を示唆した。

3-5節では、3-4節で合成できなかった $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ の熱拡散率の見積もりと複数種の非調和振動子がフォノンに及ぼす影響について調べるために、 $Cs_{1-x}Rb_xFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系物質および $Cs_{1-x}K_xFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系物質を数種合成し、その格子定数と熱拡散率の傾向について検証した。 $Cs_{1-x}Rb_xFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系物質はRb置換量を増大させていくと格子定数、熱拡散率ともに $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ から $RbFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ に向かっておおよそ単純に近づく傾向を示し、非調和振動子を複数種導入するだけで特別な傾向は示さないことを明らかにした。一方、 $Cs_{1-x}K_xFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系物質の格子定数および熱拡散率はK置換量の増大に応じて増大したが、置換量20~30%を境に置換量に対して減少する傾向を示した。熱拡散率の傾向についてはいくつか可能性が考えられたが、 $x=0.2\sim 0.5$ 間の傾向より $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ の熱拡散率は $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ と同等あるいはそれ以下であると見積もられた。これは $ATaWO_6$ 系物質での報告[1]のように $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ におけるKカチオンの大きな非調和振動によってフォノンが強く散乱され、熱拡散率が大きく低減されたと考えられ、 $AFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系物質における更なる熱伝導率低減の余地を示唆しているといえる。

以上のことから、 $AFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ 系物質あるいはW系β-パイロクロア型酸化物はかご状骨格元素（Bサイトカチオン）によってベースと

なる各種物性値を決定し、A サイトカチオンを小さいものへと一定量以上置換することで熱伝導率を独立して低減出来る可能性が実験的に示された。

参考文献

- [1] D. Hirai, M. Bremholm, J. M. Allred, J. Krizan, L. M. Schoop, Q. Huang, J. Tao, R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 166402 (2013).
- [2] C. M. Mari, M. Catti, A. Castelli, *Mat. Res. Bull.* **21**, 773 (1986).
- [3] T. Kar, R.N.P. Choudhary, *J.Phys. Chem. Solids* **62**, 1149 (2001).
- [4] M. A. Subramanian, R. Subramanian, A. Clearfield, *Solid State Ionics*. **15**, 15 (1985).
- [5] M. Ohtaki, S. Miyaishi, *J. Electron. Mater.* **42**, 1299 (2013).
- [6] T. Siritanon, G. Laurita, R. T. Macaluso, J. N. Millican, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Chem. Mater.* **21**, 5572 (2009).
- [7] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [8] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [9] T. Kar, R.N.P. Choudhary, *Mater. Sci. Eng.* **B90**, 224 (2002).
- [10] G. Ravi, N.K. Veldurthi, M.D. Prasad, N.R. Muniratnam, G. Prasad, M. Vithal, *J. Nanopart. Res.* **89**, 824 (2013).
- [11] G. J. Shu, S. L. Hsu, M.-W. Chu, C. C. Lee, F. C. Chou, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 385701 (2012).
- [12] M. Maczka, A.V. Knyazev, N.Yu. Kuznetsova, M. Ptak, L. Macalik, *J. Raman Spectrosc.* **42**, 529 (2011).
- [13] M. Maczka, A.V. Knyazev, A. Majchrowski, J. Hanuza, S. Kojima, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 195902 (2012).
- [14] A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, N.N. Smirnova, N.Yu. Kuznetsova, A.V. Markin, *Thermochim. Acta* **470**, 47 (2008).
- [15] R. R. Jitta, R. Gundeboina, N. K. Veldurthi, R. Guje V. Muga, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **90**, 1937 (2015).
- [16] G. Ravi, N.K. Veldurthi, M.D. Prasad, N.R. Muniratnam, G. Prasad, M. Vithal, *J. Nanopart. Res.* **89**, 824 (2013).
- [17] G. Ravi, N.K. Veldurthi, P. Suresh, V. Radha, P. Soneshwar, J.R. Reddy, M. Vithal, *Photochem. Photobiol.* **89**, 824 (2013).
- [18] A.V. Knyazev, M. Maczka, N.Y. Kuznetsova, *Thermochim. Acta* **506**,

20 (2010).

- [19] J. Schoenes, A.M. Racu, K. Doll, Z. Bukowski, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **77**, 134515 (2008).
- [20] Z. Hiroi, J. Yamamura, K. Hattori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011012 (2012).
- [21] Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 064702 (2009).
- [22] K. Matsuhira, C. Sekine, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Namiki, K. Takeda, I. Shirotni, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124601 (2009).
- [23] K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **75**, 195210 (2007).
- [23] G. J. Thorogood, B. J. Kennedy, V. K. Peterson, M. M. Elcombe, G. J. Kearley, J. V. Hanna, V. Luca, *J. Solid State Chem.* **182**, 457 (2008).
- [24] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Phys. Rev. B* **56**, 15081 (1997).
- [25] M. Christensen, L. N. J. Overgaard, B. B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15657 (2006).
- [26] C. M. Mari, M. Catti, A. Castelli, *Mat. Res. Bull.* **21**, 773 (1986).
- [27] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.* **6**, 1305 (1971).
- [28] N.G. Chenorukuv, A.V. Knyazev, N.Yu. Kuznetsova, S.N. Golubev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **53**, 1303 (2008).

第四章

Te系およびW系 β -パイロクロア型 酸化物の比較

最後に、Te系とW系β-パイロクロア型酸化物について熱電変換材料として評価するために、熱電特性をそれぞれ比較した。

図4-1、4-2に $\text{CsAl}_{0.33}\text{M}_{1.67}\text{O}_6$ ($M = \text{Te}, \text{W}$)の熱拡散率、熱伝導率測定結果をそれぞれ示す。測定された $\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の相対密度は93.2%であった。 $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ は $\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ よりも相対密度が小さいにもかかわらず、その熱拡散率は $\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ よりも大きい。これは、 $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ のBサイトカチオンの大部分がWと比べてかなり軽いTeで構成されているためであると思われる。また、結晶構造はほぼ同一であることから、格子比熱(J/gK)は単純にはDulong-Petitの法則で与えられる比熱を式量で割った値に収束すると考えられるため、構成元素が軽くなるほど大きい。測定結果では $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の比熱値は $\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ よりも大きく、結果として $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の熱伝導率も $\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ と比較して1.5倍程度大きな値を示した。

一方で、 $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の導電性は最大で $\sigma = 4.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と、 $\text{CsAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の最大導電率 $\sigma = 1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と比べて大きく、今回合成されたW系β-パイロクロア型酸化物で最も大きな導電率を示した $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ と比べてもその値は大きい。しかしながら、ゼーベック係数は $-200 \mu\text{V/K}$ と、 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ($-480 \sim -523 \mu\text{V/K}$)と比較するとそれほど大きな絶対値は示していない。そのため、結果として出力因子はSiritanonの報告[1]でも $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ほどの出力因子が見込めるものは見られず、電気的特性に関してはゼーベック係数の差からW系の方が有利であるように思われる。

これに加えて、 $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ は大気中700°C付近、真空中ならば550°C付近で熱分解してしまう。2-2-2項で触れたTeが目的物質以外の化合物を作りやすい件も含めて、Te系β-パイロクロア型酸化物は高温安定性が課題となる可能性が高い。

以上のことから、熱電変換材料としては少なくともTe系β-パイロクロア型酸化物よりもW系β-パイロクロア型酸化物の方が有望であると考えられる。

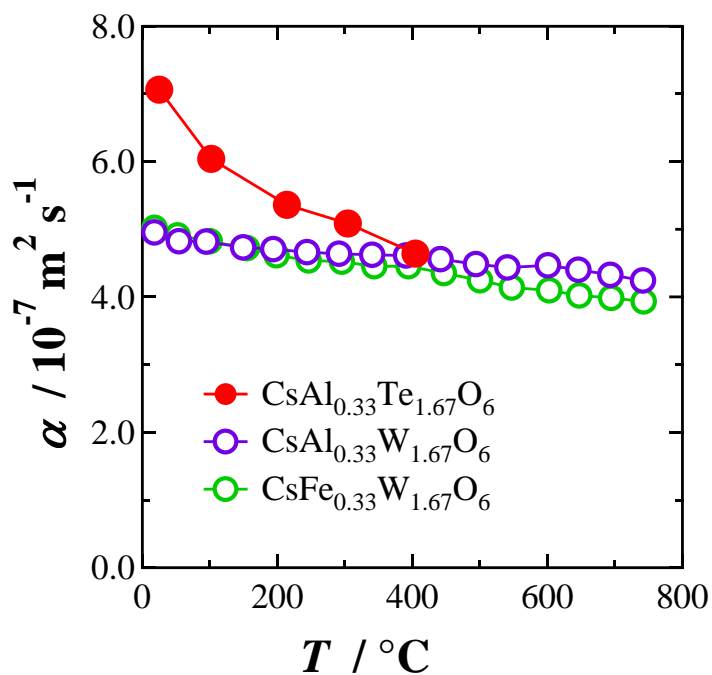


図 4-1. CsAl_{0.33}M_{1.67}O₆ (M = Te, W)における熱拡散率 α の温度依存性

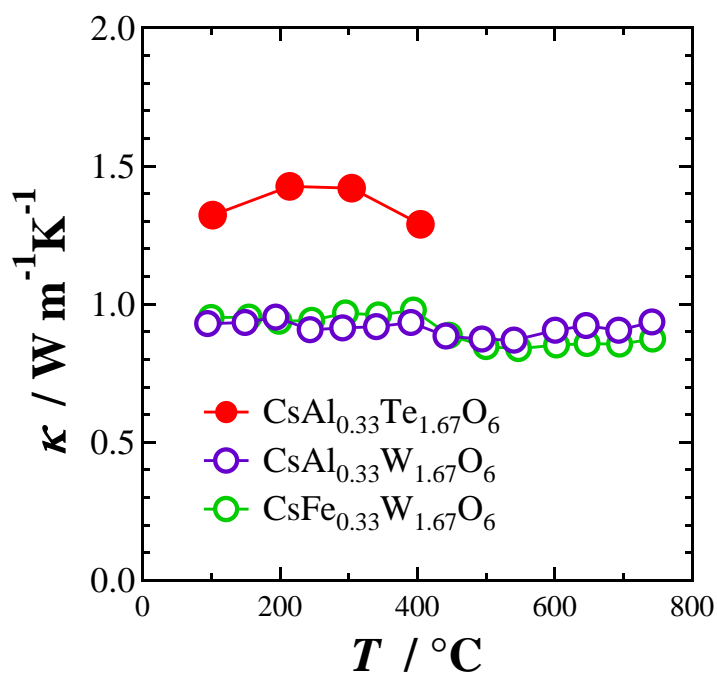


図 4-2. CsAl_{0.33}M_{1.67}O₆ (M = Te, W)における熱伝導率 κ の温度依存性

さらに、今回最も大きな出力因子を示した $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ と充填スクッテルダイト化合物 $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ [2] およびクラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [3] との熱電特性の比較を表 4.1 に示す。 $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ は $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ および $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ と比べて導電率がかなり小さく、その差は $1/10^5$ もある。一方、ゼーベック係数の絶対値は 2.5 倍程度大きい。一章で述べたこれらの物性値とキャリア濃度の関係から $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ のキャリア濃度が $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ より小さい可能性が示唆される。

また、熱伝導率 κ は $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ および $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ と比べて 40% 程度小さい。しかし、導電率が大きな物質では熱伝導率に対する電子成分の寄与が大きい。Wiedemann-Franz 則から格子熱伝導率 κ_{ph} を見積ると $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ では $\kappa_{\text{ph}} = 1.3 \text{ W/mK}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ では $\kappa_{\text{ph}} = 1.0 \text{ W/mK}$ と $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の値とほとんど差はない。

結果として、算出された $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の無次元性能指数 ZT ($=S^2\sigma T/\kappa$) は $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ および $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ より 3 桁小さい。格子熱伝導率は充填スクッテルダイトおよびクラスレート化合物とほぼ同等の値であることから、熱電変換材料としては導電率の更なる向上が求められる。特にキャリア濃度については前述したようにまだ制御する余地があるため、キャリアドーピング等で性能指数の増大が期待される。

表 4.1. β-パイロクロア型酸化物および充填スクッテルダイト化合物およびクラスレート化合物の熱電特性

	β-pyrochlore oxide $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ (at 750 °C)	Filled skutterudite $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (at 400 °C) [2]	Clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (at 650 °C) [3]
σ (S/cm)	7.2×10^{-3}	4.6×10^2	2.0×10^2
S (μV/K)	-5.2×10^2	2.0×10^2	2.1×10^2
$S^2\sigma$ (W/mK ²)	2.0×10^{-7}	1.8×10^{-3}	9.3×10^{-4}
κ (W/mK)	0.9	1.6	1.5
ZT	2.3×10^{-4}	0.8	0.6

参考文献

- [1] M. A. Subramanian, R. L. Harlow, A. P. Ramirez, *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 131 (2000).
- [2] X. Tang, P. Li, S. Deng, Q. Zhang, *J. Appl. Phys.* **104**, 013706 (2008).
- [3] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science* **272**, 1325 (1996).

第五章

結論

本研究では、“大きなかご状構造とこれに内包された小さなカチオンで構成される酸化物におけるラットリング運動を利用した熱伝導率と導電率の独立制御”を大きなテーマとし、各章でかご状骨格元素および内包カチオンと熱電特性、特に熱拡散率との関係性について検討を行ってきた。以下に総括する。

二章では、Te系 β -パイロクロア型酸化物 $AA_{0.33}Te_{1.67}O_6$ ($A = K, Rb, Cs$)の熱電特性について調べた。その結果、熱拡散率および熱伝導率はAカチオンが小さくなるにしたがって、変位パラメータの増大とともに低減した。これは、ラットリング運動の振幅が増大したことでフォノンの平均自由行程が短くなったためであり、フォノン散乱におけるラットリング運動の影響が支配的であることを示した。また $450\text{ }^\circ\text{C}$ において $CsA_{0.33}Te_{1.67}O_6$ は、 10^{-2} S/cm 程度の導電率と $-200\text{ }\mu\text{V/K}$ 程度のゼーベック係数を示した。

三章では、まずW系 β -パイロクロア型酸化物におけるかご状骨格と熱電性能との関係について検討した。3価の金属カチオンを組み合わせた5種類のW系 β -パイロクロア型酸化物の熱電特性について調べたところ、W系 β -パイロクロア型酸化物では遷移金属と組み合わせた場合に比較的良好な導電率を示す可能性が示唆された。

次に、イオン半径が異なる金属カチオンを組み合わせたW系 β -パイロクロア型酸化物 $CsM_xW_{2-x}O_6$ ($M = Ag, Fe, Ta$)を合成し、かご状骨格サイズと熱拡散率・熱伝導率の関係性を調べた。その結果、ラマンスペクトルおよび低温比熱測定からCsカチオンのラットリング運動の存在が確認された。また、フォノン散乱はCsカチオン周辺の自由空間すなわちラットリング運動の振幅に依存していることが示唆され、 β -パイロクロア型酸化物の熱伝導率制御においてケージサイズ制御が有効であることが明らかとなった。

さらに、W系 β -パイロクロア型酸化物のうち比較的良好な電気的特性を示した $AFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ の熱電特性についてさらにアルカリ金属カチオンとの関係性を調べた。ラマンスペクトルはラットリ

ングモードの存在を示めした。また、熱拡散率は二章で見られたような傾向を示さなかったが、熱伝導率は酸化物としては依然低い値を示した。出力因子は今回合成された系の中で最も大きな値を示し、結果的に電気的特性の向上が見られた。これらの結果は β -パイロクロア型酸化物における「低熱伝導率の維持と導電率の向上の両立」という形での熱伝導率と導電率の独立制御の可能性を示した。

また、置換量を細かく変えた $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系および $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 系物質によって内包カチオンがもたらすフォノンおよび熱拡散率への影響をさらに調べた。これにより、複数種のラトラーの導入はフォノン散乱に対して特異的な影響は示さないこと、また $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の熱拡散率は $\text{CsFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ と同程度以下であることが示唆された。

最後に、Te 系 β -パイロクロア型酸化物と W 系 β -パイロクロア型酸化物で、熱電特性の比較を行ったところ、比較的ゼーベック係数が高くなりやすく、より低い熱伝導率も示す点から、W 系 β -パイロクロア型酸化物が Te 系に比べて熱電変換材料としては有望であることが明らかとなった。

本研究結果から、 β -パイロクロア型酸化物の熱電特性について明らかになったことは次のようにまとめられる。

- ① Te 系 β -パイロクロア型酸化物は導電率、熱伝導率は比較的良好であるが、高温安定性や低い熱伝導率が期待できることから W 系の方が熱電変換材料としては向いている。
- ② A サイトをイオン半径の小さいものに置換する、かご状骨格サイズ (A-O 結合長) を大きくする等、A サイトカチオン周辺の自由空間を増大させることでラットリング運動によるフォノン散乱が増強され、熱伝導率が低減される。
- ③ A サイトに K を導入することでラットリング運動に由来する強いフォノン散乱によって非常に小さな熱伝導率を示すことが

見込まれる。

- ④ W 系は B サイトカチオンに遷移金属元素を選択することで導電率は比較的大きくなりやすい。また、A サイトの s 軌道も電気伝導に寄与しうるため、A カチオンサイズが大きい方が比較的高い導電率を示す傾向にある。

以上に基づくことで β -パイロクロア型酸化物は熱伝導率と導電率を独立して制御することが可能であると考えられる。しかしながら、熱電変換材料としては導電率の低さが依然大きな課題である。今後の研究においては、 β -パイロクロア型酸化物のかご状骨格にバンド構造に対して、より大きな導電率を得るための詳細な検討が求められる。以上を本研究の結論とする。

付録

付録 1. 原料粉末試薬の仕様

表 1. 原料粉末試薬の仕様

試薬	製造	純度
CsNO ₃	和光純薬	99.9%
RbNO ₃	和光純薬	記載なし
KNO ₃	和光純薬	99.9%
Al(OH) ₃	和光純薬	記載なし
TeO ₂	和光純薬	98.0%
Mn ₂ O ₃	STREM CHEMICALS	99%
Fe ₂ O ₃	キシダ化学	99.0%
Ga ₂ O ₃	和光純薬	99.99%
In ₂ O ₃	関東化学	99.9%
AgNO ₃	和光純薬	99.8%
Ta ₂ O ₅	関東化学	99.95%
WO ₃	和光純薬	99%

付録 2. $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の吸湿性と結晶構造解析

3-3 節において、 $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ が大気中の水分子をかご状骨格のつくる内部空間中に取り込んだ結果、格子定数の増大と K の原子位置が $8b$ サイトから $32e$ サイトへの変位および比較的小さな原子変位パラメータを示すことを述べた。ここでは、吸湿性の β -パイロクロア型酸化物の結晶構造解析における水分子の考慮の有無と解析結果の変化について述べる。

解析

$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ において得られた結晶構造パラメータに水分子中の酸素原子を酸素サイト O_2 として加えて、リートベルト解析を行った。このとき、原子位置は文献[1, 2]より $32e$ サイト (x, x, x) とし、占有率は TG/DTA 測定において観測された 0.34% の重量減少をすべて内部空間に取り込んだ水分子とみなすと解析物質は $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$ と表されることから、0.21 ($32e$ サイトは 4 つに分裂しているため) とした。

結果

解析結果を表 2 に示す。また、解析後の残差の変化を示すために、3-3 での $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の結果を図 1 に、 $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$ の結果を図 2 に示す。

格子定数および K サイトは O_2 サイトの導入によってほとんど変わらなかった。また、 O_2 サイトは K サイトに比べ $8b$ サイト $(3/8, 3/8, 3/8)$ に近い位置にあることを解析結果は示しており、吸収された水分子がかご状骨格の内部空間を専修していることが示唆された。 O_2 サイト導入前後の残差に注目すると、導入前に見られていた 15° 付近および $28\sim 30^\circ$ 付近の大きな残差は O_2 サイト導入後に小さくなり、 R 因子も減少した。その結果、 S 値 ($=R_{wp}/R_e$) は 1.62 から 1.38 へと減少

しており、結晶構造モデルがよくなったことを示している。

以上より、 $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ のような吸湿性の β -パイロクロア型酸化物では結晶構造モデルに新たに別の酸素サイトを導入することでより信頼性の高い解析結果が得られることが明らかとなった。しかしながら、ここでは酸素サイトの原子変位パラメータを 1.0 に固定しているため、得られた K サイトの原子変位パラメータは正確な数値ではない。また、水分子中の水素原子については XRD パターンへの寄与が非常に小さいことが予想される。そのため、A サイトおよび水分子の原子位置の関係をより正確に理解するためには中性子線回折が必要となる。

表 2. O2 サイト導入前後の $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ の結晶構造パラメータ

$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ は 3-3 節で示した導入前の結果、

$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$ は導入後の結果を示している。

Atom	Site	Occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$			$a = 10.373(1) \text{\AA}, \rho = 5.48 \text{ g/cm}^3$			
K	32 <i>e</i>	0.25	0.479(1)	0.479(1)	0.479(1)	1.2(3)
Fe/W	16 <i>c</i>	1.0	0.000	0.000	0.000	1.9(1)
O	48 <i>f</i>	1.0	0.315(1)	0.125	0.125	1.0
$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$			$a = 10.373(1) \text{\AA}, \rho = 5.48 \text{ g/cm}^3$			
K	32 <i>e</i>	0.25	0.480(1)	0.480(1)	0.480(1)	1.7(2)
Fe/W	16 <i>c</i>	1.0	0.000	0.000	0.000	2.0(1)
O1	48 <i>f</i>	1.0	0.315(1)	0.125	0.125	1.0
O2	32 <i>e</i>	0.21	0.409(1)	0.409(1)	0.409(1)	1.0

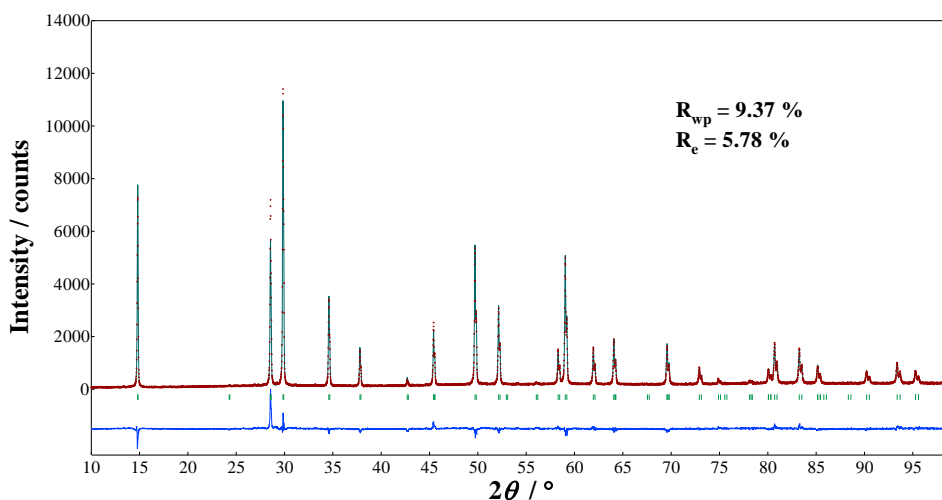


図 1. $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ (O2 サイト導入前) の解析結果

赤色のプロットが測定された XRD パターン、緑が解析より得られる理論パターン、青色の線は実験値と理論値の残差をそれぞれ示している。

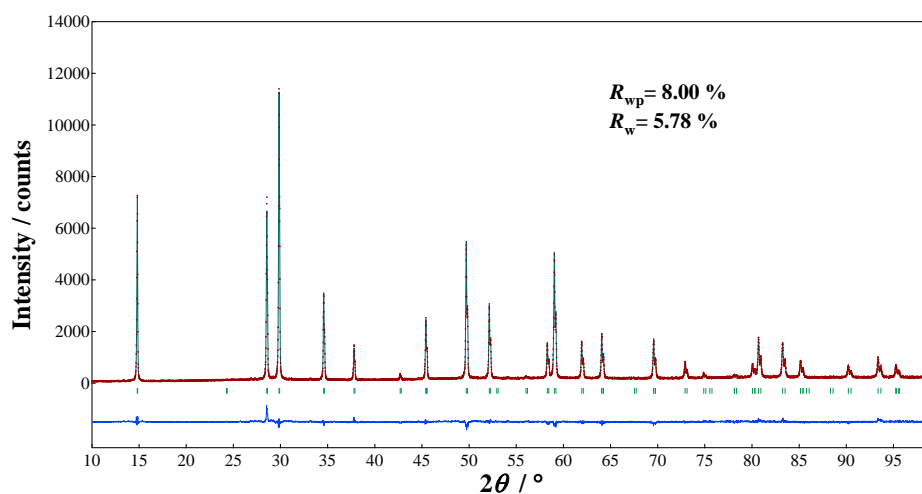


図 2. $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$ (O2 サイト導入後) の解析結果

参考文献

- [1] D.W. Murphy, R.J. Cava, K. Rhyne, R.S. Roth, A. Santoro, S.M. Zahurak, J.L. Dye, *Solid State Ionic* 18&19, 799 (1986).
- [2] R. Galati, C. Simon, C. S. Knee, P. F. Henry, B. D. Rainford, M. T. Weller, *Chem. Mater.* **20**, 1652 (2008).

謝辞

まず、最初に本学位論文の主査であり、本研究を進めるにあたり指導いただきました九州大学総合理工学府教授であります大瀧倫卓先生に厚く御礼申し上げます。学部から数えて六年間と非常に長い間、研究に限らず進路や経済的な相談など様々な面で大変お世話になりました。特に博士後期課程に進学してからは非常に多くのことを学ばせていただきました。我ながら不出来な学生ではありましたがこのように学位論文を書くまでに至ることが出来たのも、先生の御助力あってのことです。本当にありがとうございました。

また、副査をお引き受け下さりました量子プロセス理工学の西田稔教授、物質理工学専攻の山田浩志教授にも厚く御礼申し上げます。学位論文の提出までに多くのご指導・ご鞭撻をいただきました。本当にありがとうございました。

同じく副査でもあり、研究に関して多くのご意見・ご指導をいただきました末國晃一郎准教授にも厚く御礼申し上げます。一年間だけでしたが特に結晶構造解析やラマンスペクトル、低温比熱測定等、本論文において重要な実験で多くの助言をいただき、学ばせていただきました。本当にありがとうございました。

エネルギー基盤技術国際教育研究センターの渡邊厚介助教にも深く感謝いたします。博士後期課程のうちおよそ二年半にわたって研究面・生活面あるいはプライベートな面でも大変お世話になりました。博士後期課程について右も左も分からない私がここまで来ることが出来たのは、渡邊先生のご支援も非常に大きかったと思います。本当にありがとうございました。

測定に関しまして、粉末 X 線回折測定でお世話になりました福岡県工業技術センターの山下洋子様並びに有村雅司様に深く感謝いたします。また、ラマン分光装置に関しましてお世話になりました物質理工学専攻の吾郷浩樹教授、先端エネルギー理工学専攻の橋爪健一准教授、吾郷研究室の内田勇氣さん、木下博貴さんにも深く感謝いたしま

す。低温比熱測定では、広島大学高島研究室にご協力いただきました。深く感謝いたします。

そして、研究室生活六年間で出会いました大瀧・末國研究室あるいは青木・大瀧研究室の先輩方、同級生、後輩達にも深く感謝いたします。毎年非常に個性的な面々があり、また皆接しやすい方々であったこともあり、この六年間飽きることなく非常に楽しい研究室生活を送ることが出来ました。今後も顔を合わせることがある人もいると思いますので、卒業後もよろしくお願いします。

最後になりますが、大学入学から数えて計九年間と非常に長い期間を経済面だけでなく、日々の生活から引越しなどの生活面、そして精神面でも支えてくださった両親ならびに兄弟に深く感謝いたします。

2017年1月10日

水田 航平