

## 層状コバルト酸化物薄膜の熱電変換性能指数増強

## Improvement of Thermoelectric Figure of Merit for Layered Cobalt Oxides

北大院情報科学<sup>1</sup>, 北大電子研<sup>2</sup> ○(M1)高嶋佑伍<sup>1</sup>, 小野里尚記<sup>1</sup>, ジョヘジュン<sup>2</sup>, 太田裕道<sup>2</sup><sup>1</sup>IST-, <sup>2</sup>RIES-Hokkaido U., °Y. Takashima<sup>1</sup>, T. Onozato<sup>1</sup>, H.J. Cho<sup>2</sup>, and H. Ohta<sup>2</sup>

E-mail: yugo\_takashima@eis.hokudai.ac.jp

【緒言】熱電変換材料候補として知られる  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ <sup>[1]</sup>を含む一群の層状コバルト酸化物  $\text{A}_x\text{CoO}_2$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$  など) の結晶構造は,  $\text{A}_x$ 層と,  $\text{CoO}_6$ 八面体が稜共有して作られる  $\text{CoO}_2$ 層が,  $c$ 軸方向に交互積層されたものとみなせる。 $\text{A}_x$ 層と  $\text{CoO}_2$ 層の界面で電子散乱が起こるため, 層に平行な方向の熱電変換出力因子 ( $\text{PF} = S \cdot \sigma$ ) は直交方向の数倍大きいことが実験的に示されている<sup>[1]</sup>。熱伝導率についても同様の議論がなされてきたが, 最近, 我々の研究グループは,  $\text{A}_x$ が軽い (*eg.*  $\text{Li}$ ) 場合には層に平行な方向で熱伝導率  $\kappa$  が大きく, 熱輸送特性の異方性が大きい,  $\text{A}_x$ が  $\text{Ca}_{0.33}$ ,  $\text{Na}_{0.8}$ ,  $\text{Sr}_{0.33}$  と重くなるにつれて徐々に層に平行な方向の  $\kappa$  が減少し, 異方性が減少することを見出した<sup>[2]</sup>。この描像が正しければ, より重い金属で  $\text{A}_x$ を置換することで  $\kappa$ の異方性はほぼなくなるはずであり, また,  $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ のように高い出力因子が維持されれば  $ZT$ を大きく増強できるはずである。ここでは,  $\text{A}$ を  $\text{Ba}$ に置換した  $\text{Ba}_{0.33}\text{CoO}_2$ が層に平行な方向において高い  $\text{PF}$ と低い  $\kappa$ を両立し, 酸化物の室温の  $ZT$ としては極めて大きい  $ZT = 0.23$ を示すことを報告する。

【実験】反応性固相エピタキシャル成長法<sup>[3]</sup>により (0001)および(1-100)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上に  $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$  エピタキシャル薄膜を作製し, イオン交換法<sup>[4]</sup>により  $\text{Na}$ イオンを  $\text{Ba}$ イオンで置換した。(0001)基板上では  $c$ 軸は基板面に対して垂直に, (1-100)基板上では  $c$ 軸は基板面に対して  $43^\circ$ 傾斜した状態でエピタキシャル成長が起こる<sup>[5]</sup>。二つの異なる結晶配向の  $\text{Ba}_{0.33}\text{CoO}_2$  薄膜の面内導電率  $\sigma$ および熱電能  $S$ を計測した。また, 基板面に対して垂直方向の  $\kappa$  (TDTR) 計測から, 層に平行方向と直交方向の  $\kappa$ を抽出した<sup>[6]</sup>。なお, 熱電特性の計測はすべて室温空気中で行った。

【結果】作製した薄膜の XRD パターンから,  $c$ 軸長 1.2225 nm,  $a$ 軸長 0.2829 nm であることが分かった。 $c$ 軸長は過去の報告値<sup>[4]</sup>とほぼ一致した。(0001)基板上の薄膜の AFM 像にはプレート状のグレインが, また(1-100)基板上の薄膜の AFM 像には縞状組織が見られた。TDTR 測定から抽出した  $\kappa$ の異方性は期待通り小さく, 層に平行方向では  $1.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 垂直方向では  $1.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。層に平行方向の  $S$ は  $+87 \mu\text{V K}^{-1}$ ,  $\sigma$ は  $1700 \text{ S cm}^{-1}$ であった。下表に  $\text{A}_x\text{CoO}_2$ の層に平行な方向における熱電特性 (室温)をまとめて示す。

表  $\text{A}_x\text{CoO}_2$  薄膜の層に平行方向における熱電特性 (室温)

	$\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$	$\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_2$	$\text{Ba}_{0.33}\text{CoO}_2$
Atomic mass of $\text{A}_x$	13.2	18.4	28.9	45.3
$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$1.3 \times 10^3$ <sup>[5]</sup>	$1.3 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$ <sup>[7]</sup>	$1.7 \times 10^3$
$S$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	95 <sup>[5]</sup>	96	115 <sup>[7]</sup>	87
$\text{PF}$ ( $\text{mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )	1.2 <sup>[5]</sup>	1.2	1.7 <sup>[7]</sup>	1.3
$\kappa$ ( $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	6.8 <sup>[2]</sup>	5.5 <sup>[2]</sup>	4.5 <sup>[2]</sup>	1.7
$ZT$	0.05	0.07	0.11	0.23

$\text{PF}$ は  $\text{A}_x$ によらずほぼ一定だが,  $\kappa$ は  $\text{A}_x$ が重くなるにつれて減少することが分かった。本研究の  $\text{Ba}_{0.33}\text{CoO}_2$  薄膜の  $ZT$ が 0.23 に達したことは特筆すべきことである。

[1] I. Terasaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997). [2] H.J. Cho, Y. Takashima *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* in press. [3] H. Ohta *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **5**, 25 (2005). [4] J. Liu *et al.*, *Dalton Trans.* **43**, 15414 (2014). [5] K. Sugiura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 152105 (2009). [6] H.J. Cho *et al.*, *Int. J. Heat Mass Transf.* **137**, 263 (2019). [7] K. Sugiura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082109 (2006).