

(様式第4号)

放射光粉末 X 線回折によるダブルペロブスカイト型酸化物の
構造精密化

Structure Refinement of Double-perovskite Oxide by
Synchrotron Light Powder X-ray Diffraction

大瀧 倫卓
Michitaka Ohtaki

九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門
Department of Molecular and Material Sciences
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences
Kyushu University

1. 概要

我々は、新規 n 型熱電材料として、ダブルペロブスカイト型酸化物を合成し、その A サイトの置換効果を既に報告した。しかしながら、それらの性能は、現在 n 型多結晶体において最高性能の ZnO 系酸化物よりまだかなり低い。そこで本研究では、ダブルペロブスカイト型酸化物($\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_6$) の焼結密度を向上させ、熱電性能の向上を目指すと共にそれらの結晶構造と物性の関係を詳細に検討するために、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの BL15 において粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。

Doping effects of Ba for the A-site in double-perovskite type oxide $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ are investigated on the thermoelectric properties of the oxides. The density of the oxides was improved by hot-press sintering. The power factor, S^2 , of the oxides largely increased with improving relative density. The thermal conductivity, κ , of the oxide was lower than those generally observed on oxides. These results suggest that the crystal structure of double-perovskite has low κ values which can coexist with high electrical conductivity, σ .

2. 背景と研究目的：

酸化物熱電材料は高温において安定で、高い安全性と低コストという特長をもつことから、現行の熱電材料に代わるものとして注目されている。我々は、新規 n 型熱電材料として、ダブルペロブスカイト型酸化物($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$: A = Ca, Ba, Sr, La; B' = Fe, Mn; B'' = Mo) を合成し、その A サイトの置換効果を既に報告した。しかしながら、それらの性能は、現在 n 型多結晶体において最高性能の ZnO 系酸化物よりまだかなり低い。そこで本研究では、ダブルペロブスカイト型酸化物($\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_6$) の焼結密度を向上させ、熱電性能の向上を目指すと共にそれらの結晶構造と物性の関係を詳細に検討するために、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの BL15 において粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。

3. 実験内容：

ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_6$ は固相法で合成した。試料の原料 (SrCO_3 ,

BaCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3) をそれぞれ化学量論比で秤量し、ロッキングミルで 1h 混合後、ボールミルで 24 h 粉碎及び混合し、金型で一軸加圧成型し、等方静水加圧成型を行った後、Ar + 5% H₂ 雰囲気中、1223 < 1273 K で 4 < 10 h 焼結し試料を得た。焼結した試料は Rigaku RINT 2200 粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (Cu K 線 40kV 40mA) を用いて常温で測定を行った。結晶構造及び格子定数は、Rietveld 解析により精密化した。導電率と Seebeck 係数 S はオザワ科学 RZ2001i を用い、それぞれ直流四端子法、定常法により Ar 中で同時に測定した。また、熱伝導率 κ は、試料の嵩密度を常温で測定し、熱拡散率 D 、比熱 C_p の温度依存測定により算出した。熱拡散率 D は京都電子工業 LFA-502 を使用し、レーザーフラッシュ法により測定した。Hall 係数測定によるキャリア濃度 n と Hall 移動度 μ_H は、van der Pauw 法により測定した。熱重量測定および示差熱分析 (TG/DTA) は、常温から 1573 K まで島津 DTG-60/60H を用いて同時に測定した。

ダブルペロブスカイト型酸化物 Sr_2FeMoO_6 (SFMO)系の結晶構造を詳細に解析するため、Srサイトへの置換量の異なる試料4個について、佐賀県立九州シンクロトン光研究センターの放射光源(1.4GeV)を用い、BL15にて粉末X線回折測定を行い、S/N比の高い回折強度データを収集した。光学系には湾曲型IPカメラを用いたデバイ-シェラー光学系を用いた。実験手順を以下に示す。

0.3mmリンデマンガラスキャピラリーに充填した試料を試料ホルダーに取り付けた。

モノクロメータで単色化するX線のエネルギーを調整した。用いるX線のエネルギーは10keV(波長1.2)程度。

試料にX線を当て、IPカメラで回折強度を記録した。1回の露光時間は2時間程度。

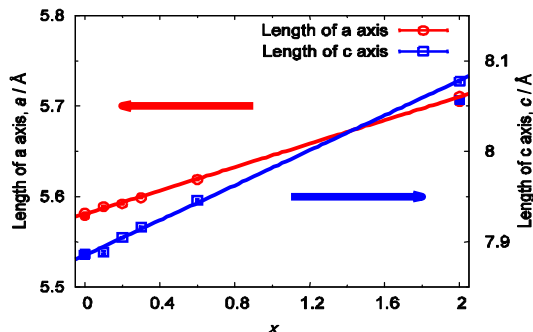
測定後、試料を取り替えて、と同じ測定を行う(測定条件は同じ)。

測定した試料は、 $Sr_{1.2}Ba_{0.8}FeMoO_6$, $SrBaFeMoO_6$, $Sr_{0.8}Ba_{1.2}FeMoO_6$, $Sr_{0.2}Ba_{1.8}FeMoO_6$ (SFMO系, Ba置換量 $x=0.8, 1.0, 1.2, 1.8$ 試料)である。また、標準試料Siとキャピラリーも測定した。

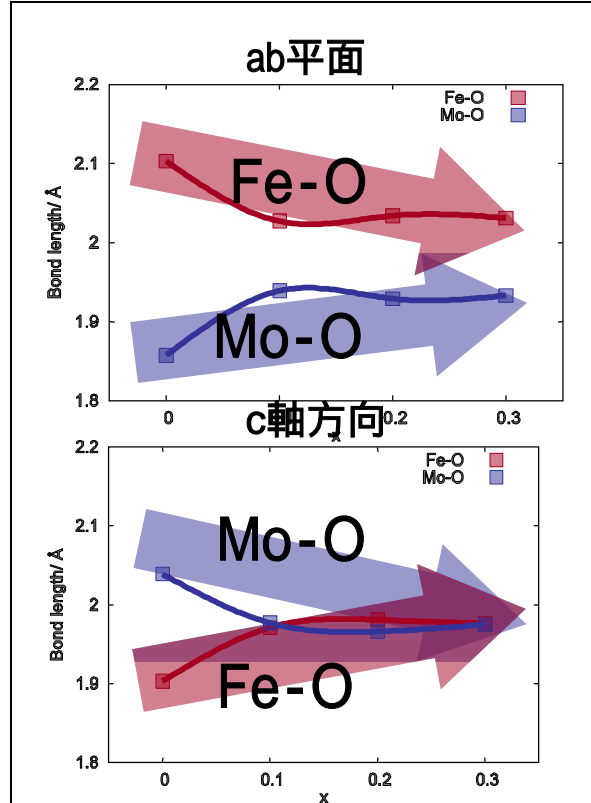
4. 結果および考察:

常圧焼結した試料の焼結密度は60%前後であったのに対し、HP焼結を行った試料では90%以上の焼結密度が得られ、 $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_6$ ($x=0.0\sim 0.6$)すべての組成でほぼ単相であった。導電率は、常温で $0.7\sim 1.2 \times 10^3$ S/cm程度の値を示し、すべての試料において金属的温度依存性を示した。の値は、 $x=0.1, 0.2$ で一度増加し、 $x=0.3, 0.6$ では置換量が増加するにつれて減少した。

Rietveld解析から、下図に示すようにa,c軸長はそれぞれBa置換量に比例して直線的に増大していることが分かった。さらに、遷移金属-酸素



の結合距離と結合角を解析したところ a-b 平面内では長い Fe-O 距離が縮み、逆に短い Mo-O 距離が伸びていることがわかった。また c 軸方向では、逆に a-b 平面内で短い Fe-O 距離が伸び、長い Mo-O 距離が縮んでいた。つまり、Sr を Ba に置換するにつれて、歪んだ遷移金属-酸素八



面体が正八面体に近づいて行くことが分かった。

この結果は、Ba置換により伝導層が秩序化されるため一度導電率が增大するが、Aサイトにイオン半径の大きなBaを置換することにより、M-O-M距離が伸びたため、伝導バンドの幅が狭まり導電率が減少したと考えられる。Seebeck係数はすべての試料で負の値を示し、n型伝導が確認された。ほぼすべての試料において、Seebeck係数が高温域(900 K以上)で急激に増大した。これらの結果から熱電変換材料の電気的性能を示す出力因子 S^2 はHP焼結によって大幅に向上し、HP焼結後の試料では、最大で 2.4×10^{-4} W/mK²(1100 K)に達した。また、熱伝導率(2~3.5 W/mK)は、一般的な金属酸化物と比較して比較的低い値を示した。この低い熱伝導率は、ダブルペロブスカイト構造が有する2種類の遷移金属元素による強いフォノン散乱に起因すると考えられる。

5. 今後の課題:

BL15におけるXRD測定では、サンプル位置とビームのアラインメント調整のためにサンプル毎に1時間程度の調整時間を要した。このため、IPを用いた放射光実験の高速性が活かせず、測定も当初の予定の6試料を完了できず、4試料に留まった。得られた回折パターンは非常に分解能の高いものであったが、今回の測定試料

は比較的結晶構造が単純なものであったので、半導体検出器を装備した最新の管球型 X 線回折装置のほうがむしろ速い(20 分程度で完了)という結果になった。複雑な結晶構造の試料では、放射光のメリットがより活かせると考えられる。