

非整合複合結晶の特徴と熱電材料への応用

Incommensurate composite crystals: characteristics and thermoelectric applications

非整合複合結晶は、サイズも対称性も異なる複数の部分構造からなる固体であり、その結晶構造の記述には $(3+n)$ 次元 ($n=1$ or 2) の超空間群表記が必要である。また、部分構造間のサイズミスマッチに起因して、原子位置の変位変調が生じるのが常である。梯子格子銅酸化物として知られる " $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ " やミスフィット型コバルト酸化物 " $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ " は、いずれも 2 つの部分構造からなる非整合複合結晶 $[(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_2\text{O}_3][\text{CuO}_2]_\gamma$ および $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p[\text{CoO}_2]$ である (γ や p は非整合な軸長比を表す)。

熱電 (発電) 材料には、高い電力出力と低い格子熱伝導率の両立が要求されるので、非整合複合結晶は優れた熱電材料になり得る素地を備えている。つまり、片方の部分構造の変位変調が小さく (高い電気伝導に有利)、別の部分構造の原子配列が大きく乱れている (低い格子熱伝導率に有利) ような役割分担可能な結晶が実現できれば、通常の 3 次元結晶ではなし得ない高い熱電特性が期待できる。

Mn_4Si_7 として 1960 年代より知られていた金属間化合物も、 c 軸長の異なる 2 つの部分構造からなる非整合複合結晶 $[\text{Mn}][\text{Si}]_7$ である。この化合物においては、 Mn 原子の作る固い煙突 (Chimney) の中に、 Si 原子が螺旋階段 (Ladder) を形成するように配列しているので、Chimney-ladder 型構造とも呼ばれる。我々はこの物質の変調構造を解析し、 Mn 原子は z 方向にのみ 0.03\AA 程度の小さい変位変調を有するのに対して、 Si 原子は x, y, z の全方向に最大で 0.55\AA も平衡位置から変位していることを明らかにした。また、この知見を基に合金設計を行い、適度なドーピングにより熱電特性が倍増することを実証した [1, 2]。古くより、液相から固化させた Mn_4Si_7 試料には、 MnSi (モノシリサイド) が縞状に晶出して熱電特性や機械的特性を劣化させる現象が知られていたが、我々はその生成メカニズムを解明してモノシリサイドが生成しない合金単結晶を育成し、更なる高性能を実現した [3]。

本セミナーでは、上述のような非整合複合結晶の構造的特徴をベースにして新規高出力熱電材料の創製に向けた行ってきた研究を、主に材料学的な視点からお話しする。

[1] Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, K. Yubuta, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 214104.

[2] Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, Y. Miyazaki, *J. Alloys Compd.*, **616** (2014) 263.

[3] Y. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) SF0802.