

Nb 酸化物における新規電子物性の開拓

Exploration of Novel Properties of Niobium Oxides

高木・野原研究室 46105 石井健弘

背景

Nb は第 5 周期 5 族に属する遷移金属元素であり、単体では $[Kr]4d^45s^1$ の電子配置をとる。Nb 酸化物の結晶構造はとても多彩であり、3 次元から 1 次元的な構造まで様々な形態が存在する。また、その Nb の価数は +2 ~ +5 価まで幅広い状態を取り、その価数の違いによって、バンド絶縁体から強誘電体、電気伝導体、超伝導体など実に多様な電子物性を示す(図1)。このように、Nb 酸化物はその電子構造の次元性や電子数における自由度が高く、それらを適切に制御することで、様々な機能物性の発現が期待される魅力的な物質群であると言える。しかし、幅広い価数を取る性質は、わずかな合成条件の変化によって組成の異なる不純物が生成しやすい、などの合成上の困難にもなる。この課題を克服することで、Nb 酸化物における未開拓な物質群から新規電子物性の発現が期待できると考えた。

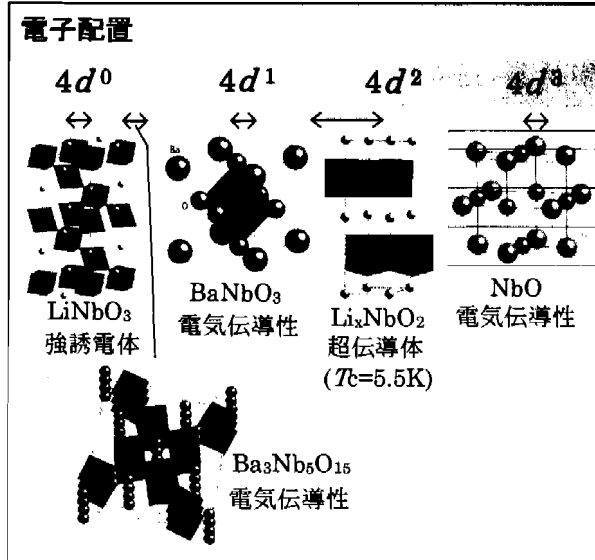


図 1. 多彩な物性を示す Nb 酸化物

目的

「背景」で述べた方針に従い、本研究では、様々な電子物性の中でも特に電子相関、超伝導、熱電能に焦点を絞り、これらの電子物性を示す新規な Nb 酸化物の開発を目的とした。以下、具体的に示す。

① M.T.Casaia らは、ペロブスカイト構造をもつ BaNbO₃(4d¹ 電子系)について、その温度依存しない磁化率の項が、自由電子を仮定したときのパウリ常磁性磁化率の計算値よりも約 1 桁大きい値を示したことから、T_{2g} 由来の狭い π^* 伝導帯において 4d 電子間に比較的強い電子相関がある可能性を指摘している^[1]。そこで、この電子相関の可能性を調べる目的で、BaNbO₃ を合成し、物性を評価した。② G.K.Strukova らは O が大きく欠損した BaNbO_{3-x} において超伝導転移温度 T_c が 18~20 K とかなり高い T_c の超伝導を報告している^{[2],[3]}。そこで、この超伝導の真偽を検証した。③ 4d^{0.5} 電子系では大きなゼーベック係数 S が理論的に予言されるため、Ba₃Nb₅O₁₅ の熱電特性を評価した。

実験

① BaNbO₃ の物性評価

Nb はとても +5 価になり易く、+4 価の BaNbO₃ を単相で合成するために、Mo 箔と還元剤の Ti を用いる工夫をした。BaNbO₃ 多結晶試料の合成手順を次に示す。原料の BaO 粉末と NbO₂ 粉末を mol 比 1:1 の割合で混合し、ペレット状に加圧成形した。これを Mo 箔で包み、試料と共に還元剤(O₂ getter)の Ti を石英管に入れた(図 2)。石英管は 1×10^{-5} Torr まで真空に引いたあと封管し、これを 1200°C、20h で焼成した。得られた試料は粉末 X 線回折装置(XRD)により同定した。また、磁化率 χ 、比熱 C、電気抵抗率 ρ の温度依存性を測定した。

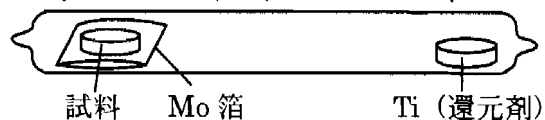


図 2. BaNbO₃ の焼成時の様子

② BaNbO_{3-x}の超伝導の検証

BaNbO_{3-x}の合成には、Strukova らが行ったクイック・バーニング固相反応法をできるだけ再現した。これは、原料である BaO₂ の自己燃焼反応を利用して、高温、短時間で行われる合成法である。合成手順を次に示す。BaO 粉末、BaO₂ 粉末、Nb 粉末を mol 比 0.4:0.6:1 の割合で混合し、これをペレット状に加圧成形した。3 パターンの異なる圧力 10⁻⁴, 0.2, 760 Torr で石英管に封管した。雰囲気は空気である。焼成時間は、それぞれの圧力に対して 0.5, 5 min とした(表 1)。焼成温度は 900°C とした。試料の入った石英管を 900°C に保たれた炉内に入れて、焼成時間が経過した後、室温でクエンチした。

得られた試料を XRD で同定し、SQUID 磁束計で試料の磁化率を測定することで超伝導体の存在を調べた。

表 1. 圧力と焼成時間の条件

圧力 [Torr]	10 ⁻⁴	0.2	760
焼成時間 [min]	0.5, 5	0.5, 5	0.5, 5

③ Ba₃Nb₅O₁₅の熱電特性評価

Ba₃Nb₅O₁₅ 多結晶試料の合成手順を次に示す。BaO 粉末、NbO₂ 粉末、Nb₂O₅ 粉末を mol 比 3:1:2 の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形した。これを Mo 箔で包み、石英管に入れ、1 × 10⁻⁵ Torr まで真空に引き、封管した。これを 1200°C、20h 焼成した。XRD で試料の同定を行い、電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数、性能指数 ZT の温度依存性を測定した。

結果と考察

① BaNbO₃の物性評価

XRD により、試料は単相の BaNbO₃ であることを確認した。測定した BaNbO₃ 多結晶試料の物性値を図 3 に示す。磁化率 $\chi = 3.67 \times 10^{-5}$ [emu/mol BaNbO₃] (室温), 電子比熱 $\gamma = 4.08$ mJ/mol K², 抵抗率 $\rho = 39$ [mΩ/cm] (室温) であった。電子相関の強さを表す Wilson 比 R は、 $R = \chi / \gamma = 0.66$ であった。これは、4d¹ 電子系の BaNbO₃ では電子相関は強くなく、むしろ電子-格子相互作用が比較的強いことを意味している。したがって、O を欠損させ電子キャリアがドーピングされた BaNbO_{3-x} が超伝導になる、という Strukova の報告には期待が持てた。BaNbO₃ はいわゆる bad metal であり、図 3 の磁化率は 100 - 300 K の範囲でほとんど温度変化せずにパウリ常磁性的に振る舞う。これは電気伝導性を示す抵抗率の結果とも整合性が取れている。低温での磁化率の増大は常磁性不純物によるものと考えている。

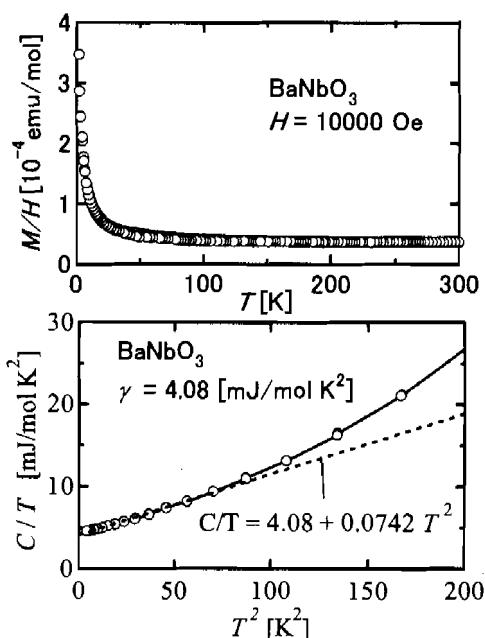


図 3. BaNbO₃の磁化率と比熱

② BaNbO_{3-x}の超伝導の検証

XRD により多結晶試料を同定したところ、メインの相は Ba₆Nb₂O₁₁ であり、未反応の Nb も不純物として存在していた。6 つの異なる合成条件から得られた試料の磁化率を図 4 に示す。T_c = 7~8 K の超伝導転移は、未反応の Nb (T_c = 9.2 K) が原因と考えている。Strukova らが報告した T_c = 18~20 K の超伝導転移はいずれの試料でも確認できなかった。

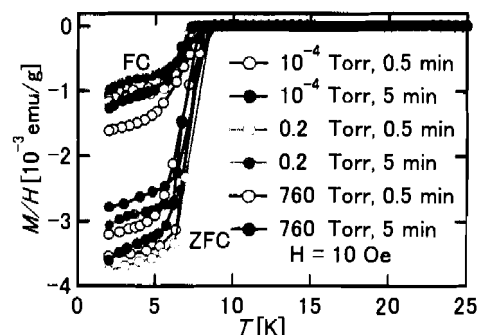


図 4. クイックバーニング法により合成した試料の磁化率-温度曲線

③ Ba₃Nb₅O₁₅の熱電特性評価

XRDにより、Ba₃Nb₅O₁₅の生成を確認した。同定できない不純物もわずかに存在していた。Ba₃Nb₅O₁₅多結晶試料の熱輸送特性を図5に示す。ZTとは熱電材料としての性能を表す指数であり、実用化水準の目安はZT=1以上となる。ZTは次の(1)式で表される。

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (1)$$

図5より、ゼーベック係数Sが負であることから、キャリアは電子である。また、電気抵抗率ρの振る舞いは半導体的である。ゼーベック係数は比較的大きく、熱伝導率κが小さいため、性能指数ZTは0.005となりそれ程小さい値ではない。現時点での性能指数では熱電材料として実用化には遠く及ばない。しかし、以下に示す理由のためにこの物質は熱電材料として大変期待できる。

文献によれば、Ba₃Nb₅O₁₅の単結晶はc軸方向の電気抵抗率がρ = 2 × 10⁻⁵ [mΩ/cm] (室温)となる^[4]。これは今回得た多結晶試料の抵抗率の約1/1000倍であり、したがって、(1)式よりBa₃Nb₅O₁₅を単結晶化することでρは1/1000倍になり、仮に熱伝導率κが10倍になると見積っても、性能指数は正味で100倍のZT = 0.5に達する可能性がある。また、今回は行えなかったがキャリア数をコントロールすることで熱電特性を最適化する余地もある。したがって、Ba₃Nb₅O₁₅は酸化物系のn型熱電材料として大変有望な物質であると言える。今後、単結晶化やキャリア制御を行ってきたい。

まとめ

本研究では、多彩な電子構造と電子数をとるNb酸化物を対象に、電子相関、超伝導、熱電能などの観点から、これらの電子物性を示す新物質の開発を行った。その結果、次の成果を得た。① 4d¹電子系のBaNbO₃はいわゆるbad metalであり、wilson比がR = 0.66を示したことから、この物質では電子相関は強くなく、むしろ電子-格子相互作用が比較的大きいことが分かった。② BaNbO_{3-x}のT_c = 18~20Kの超伝導を検証したが、文献の合成法をできる限り再現したにも関わらず、報告されているような超伝導転移は確認できなかった。③ 4d^{0.5}電子系では大きなゼーベック係数Sが理論的に予言されるため、Ba₃Nb₅O₁₅を合成し、熱電特性を評価した。その結果、Ba₃Nb₅O₁₅は比較的大きなゼーベック係数を示した。今回作成した多結晶試料ではZT = 0.005であったが、単結晶化やキャリアコントロールを行うことで大幅な性能指数の向上が期待でき、酸化物系のn型熱電材料として大変有望な物質であることが分かった。

参考文献

- [1] M.T.Casaia *et al.*; Materials Research Bulletin **30** (1995) 201-208
- [2] G.K.Strukova *et al.*; Physica C **291** (1997) 207-212
- [3] V.A.Gasparov and G.K.Strukova; JETP Lett. **60** (1994) 440-444
- [4] B.Hessen *et al.*; Chem.Mater **3** (1991) 528-534

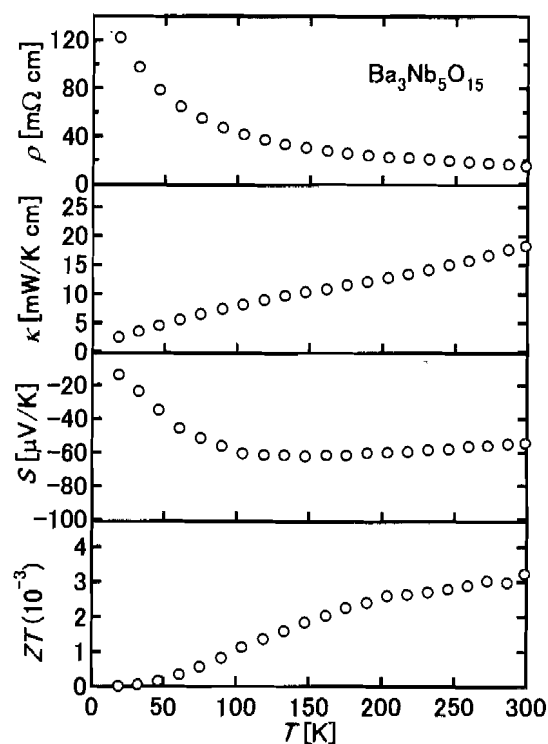


図5. Ba₃Nb₅O₁₅の熱輸送特性