

## Pbを添加した $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の結晶構造と熱電特性

Crystal structure and thermoelectric properties of Pb-doped  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$

横国大工 中津川博, 難波匡玄, 浅井顕

Yokohama National University Hiroshi Nakatsugawa, Masaharu Namba, Akira Asai  
naka@ynu.ac.jp

**はじめに:** misfit型層状コバルト酸化物 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ は、Bi置換により、抵抗率は増加するが、伝導層 $\text{CoO}_2$ 層のCo平均形式価数が+3に近づくのでゼーベック係数が増加して熱電特性が向上することが報告されている[1]。抵抗率の増加は $\text{CoO}_2$ 層の変位変調の増加が原因であるが、岩塩ブロック $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 内の原子の変位変調は大幅に緩和されている。今回、我々はBi置換ではなくPb置換した $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ を作製したので、その熱電特性と併せて報告する。

**実験と結果:**  $\text{CaCO}_3(99.9\%)$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4(99.9\%)$ 、 $\text{PbO}(99.9\%)$ の原料粉末を用いて、 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2(\text{Co}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  ( $0.00 \leq x \leq 0.04$ )の試料を一般的な固相反応法によって作製した。焼成条件は、酸素雰囲気中 920 °C で数回の焼成を繰り返すことにより目的試料を得た。試料の同定は、粉末 X 線回折パターンを Rietveld 解析することにより行った。試料の抵抗率は 80K ~ 350K、ゼーベック係数は 180K ~ 350K、磁化率は 5K ~ 350K の温度範囲で測定した。図 1 に、 $x=0.00, 0.02, 0.04$  の三種類の試料の抵抗率およびゼーベック係数の測定結果を示す。Bi 添加の場合と異なりPb添加は、抵抗率の減少傾向とほぼ一定のゼーベック係数を示すことが分かった。これは、 $\text{CoO}_2$ 層の Co 平均形式価数がほとんど変化せず変位変調も生じていないことを示唆している。

[1] Y.Miyazaki *et al.* Jpn.J.Appl.Phys. **43** (2004) 6252.

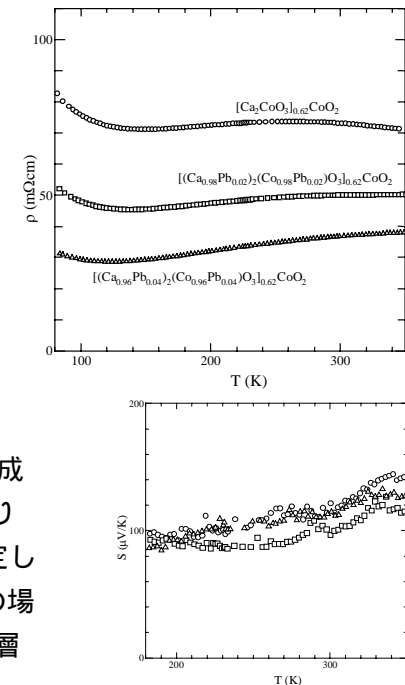


図 1 Pb 置換試料の熱電特性