

# 化学修飾された Ca349 酸化物の熱電特性の高性能化

High-performance thermoelectric properties of the chemical-modified Ca349 oxides.

○五味奈津子、鄭 鉉默、金 洛熙、中津川 博  
横浜国立大学大学院 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

## Abstract

Thermoelectric properties and crystal structure of the chemical-modified cobalt oxides:  $[(Ca_{1-x}Pb_x)_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$  and  $[(Ca_{1-x}Sr_x)_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$  were studied. These samples were prepared by sintering, and their electric resistivity, thermoelectric power and Hall effect were measured. Pb substitution sample, the resistivity changed slightly by x change, and showed minimum value with  $x=0.02$ ,  $\rho = 16.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  in the room temperature. On the one hand, thermoelectric power did not depend on x and it was constant. Therefore a thermoelectric characteristic has improved. We analyze the structure and result, understood that this resistivity decrease are caused by the easing of modulation structure of the  $CoO_2$  layer.

## 緒言

p 型熱電変換材料として期待されている  $[Ca_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$  (Ca349) は、伝導層  $CoO_2$  層と絶縁層  $[Ca_2CoO_3]$  層からなり、両者は b 軸方向に異なる周期を持つ複合結晶である。そのため、両層には大きな変調構造が観測される<sup>1</sup>。これは、良い熱電材料の条件である大きなゼーベック係数、小さな抵抗率と熱伝導率の要因である。しかしながら、Ca349 が実用化されるには熱電特性の更なる向上が必要である。この材料に Bi イオンなどを部分置換することで、熱電特性が向上することが報告されている<sup>2,3</sup>。本研究では、このような Ca349 への不純物添加による熱電特性の変化傾向を知るため、様々なイオンを添加させ、その熱電特性の変化を調査した。今回の発表では、絶縁層中の  $Ca^{2+}$  とイオン価数、配位数が同じで、イオン半径の近い  $Pb^{2+}, Sr^{2+}$  を置換した多結晶試料  $[(Ca_{1-x}Pb_x)_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$  ( $0 \leq x \leq 0.03$ ) 及び、 $[(Ca_{1-x}Sr_x)_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$  を調製し、熱電特性の変化を発表する。また、変調構造を考慮した結晶構造、ホール測定、及び磁性の測定を行い、熱電特性変化の要因を調べた。

## 実験方法

試料調製は、原料粉末  $CaCO_3$  (99.9%)、 $Co_3O_4$  (99.9%)、 $PbO$  (99.9%)、 $SrCO_3$  (99.9%) より、一般的な固相反応法を用い、酸素雰囲気中  $920^\circ\text{C}$  で仮焼きを行い、ペレットを作成した。それを酸素雰囲気中  $920^\circ\text{C}$  で焼成した後、 $700^\circ\text{C}$  でアニール後クエンチすることで目的試料を得た。室温における X 線回折測定により、単層であることも確認した。結晶構造解析は、超空間群  $C2/m(1p0)s0$  を用いて PREMOS91 の Rietveld 解析を行った。PRJMS を用いて原子間距離計算を行い、MODPLT で変調波を作図することで、変調構造を考慮した。また、全試料について、 $80 \text{ K} \sim 380 \text{ K}$  における抵抗率・熱起電力、ホール測定、 $2 \text{ K} \sim 352 \text{ K}$  における磁化率の測定を行った。

## 結果及び考察

Fig .1 は、Pb 置換試料  $x=0.03$  試料の結晶構造である。RS 層の変調構造は、Pb 置換により大きく増加した。 $CoO_2$  層では、RS 層ほど大きな変化は見られなかったが、 $x=0.02$  試料で特に変調

構造の緩和が見られた。

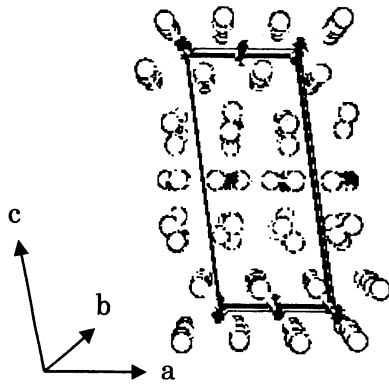


Fig 1. Pb 置換試料  $x = 0.02$  試料の結晶構造

Fig. 2 は、Pb 置換試料の 400 K 以下での抵抗率  $\rho$  の温度依存性、ゼーベック係数  $S$  の温度依存性を示す。Pb 置換試料について、抵抗率は  $x$  の変化により僅かに変化が見られる。Pb 無置換試料では、室温で  $\rho = 17.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  を示すのに対し、 $x = 0.02$  の試料では  $\rho = 16.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  と減少する。一方、熱起電力は Pb 置換量に関係せず、ほぼ一定の値を示し、室温で  $x = 0.02$  試料は、 $S = 126 \mu\text{V/K}$  である。

Fig. 3 では、Pb 置換試料に関する、熱電特性の性能の指標となる電力因子  $S^2/\rho$  の温度依存性を示す。室温において Pb 無置換試料では、 $S^2/\rho = 0.82 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$  となり、 $x = 0.02$  の

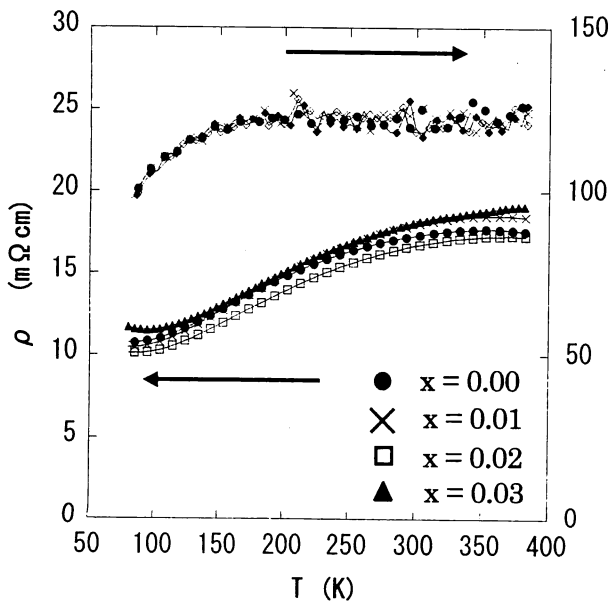


Fig. 2 Pb 置換試料の熱電特性の温度依存性

試料では、 $S^2/\rho = 0.95 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$  と、熱電性能が向上したことがわかる。

磁化率測定の結果より、求めたコバルト形式価数は不変であった。このことと、前記した Pb 置換による RS の変調増加より、鉛イオンは+2 価で RS 層中の Ca サイトに置換されたと確認できる。また、 $x = 0.02$  試料での抵抗率減少は、 $\text{CoO}_2$  層の変調の緩和によるものだと考えられる。

講演では、Sr 置換試料の熱電特性の結果と、全試料における変調構造を考慮した構造解析、中性子回折測定、ホール測定、及び、磁化率測定の結果も合わせて報告する予定である。

### 結言

Pb 置換試料は、 $x = 0.02$  試料で最小の抵抗率を得た。熱起電力は  $x$  によらず不変であった。ゆえに、Pb 置換の最適濃度は  $x = 0.02$  である。 $x$  変化による抵抗率の変化は  $\text{CoO}_2$  層の変調構造の変化が原因である。

### 参考文献

- 1) Y.Miyazaki *et al*, J.Phys.Soc.Jpn. 71 (2002) 491
- 2) Y.Miyazaki.*et.al*,Proceedings .of ICT2002 pp.226
- 3) R.Funahashi.*et al*,Jpn. Appl. Phys,39(2000)L112

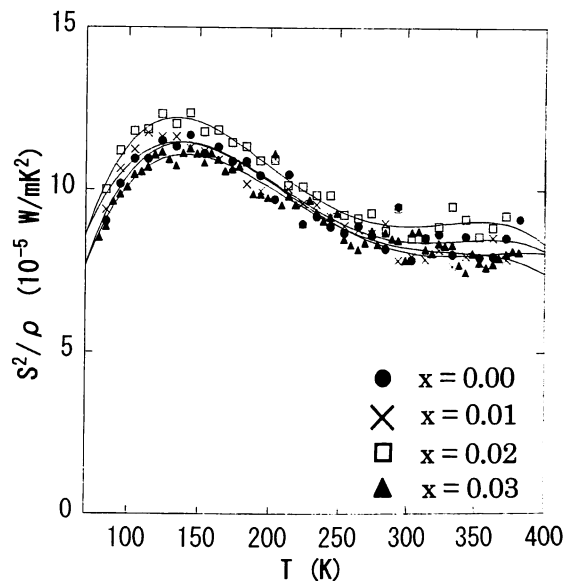


Fig 3. Pb 置換試料の出力因子