

Pb 添加された Co349 の結晶構造と熱電特性

(横国大工) 中津川 博・五味 奈津子・田中 紀壮

Crystal structure and thermoelectric properties of Pb doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / H. Nakatsugawa, N. Gomi, K. Tanaka, (Yokohama National Univ.) / Layered cobaltites have attracted much interest since the discovery of large thermoelectric power in NaCo_2O_4 . Several layered cobaltites have been discovered and all of these compounds possess a CdI_2 -type CoO_2 sheet in their structures, which is considered to be an essential constituent for realizing good thermoelectric performance. Various kinds of structural components called block layers can be inserted between the CoO_2 sheets to stabilize the structure of cobaltites and to supply charge carriers into the CoO_2 sheets. We have prepared Pb-substituted samples of $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($0.02 < x < 0.06$) and determined their crystal structure by a (3+1)-dimensional superspace group approach. In this study, the crystal structures were analyzed using a Rietveld analysis program PREMOS based upon the x-ray diffraction patterns. The thermoelectric power, the four-probe dc resistivity, and magnetic susceptibility were measured using a ResiTest8300 and a SQUID magnetometer (MPMS). By the Pb substitution, the modulation of Co-O distances in the $[\text{CoO}_2]$ subsystem of $x=0.03$ markedly decreased relative to that of $x=0.02$, whereas such a modulation amplitude in the $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ subsystem of $x = 0.04$ fairly increased./ E-mail : naka@ynu.ac.jp

高い熱電特性を示す $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ は、伝導層 CoO_2 層間に b 軸方向に異なる周期を持つ絶縁層 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層が挿入されたミスフィット構造の層状複合結晶である。 CdI_2 型の伝導層は $C2/m$ の対称性を有し岩塩型の絶縁層は $C2_1/m$ の対称性であるので、両層中のイオン配置は変調構造に従う。今回、我々は $[(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($\text{A}=\text{Pb}, \text{Sr}$) を作製し、その結晶構造を解析、熱電特性を測定した。

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て、単相の多結晶試料を作製した。焼成条件は、空气中 920 で焼成を繰返し、酸素雰囲気中 700 でアニール後クエンチすることによって目的試料を得た。作製した全ての試料について、室温での粉末 X 線回折測定をすることにより相の同定を行った。また、全ての試料について、400K 以下で熱電特性と磁化率の測定を行った。

右図は、 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($0.03 < x < 0.06$) と $[(\text{Ca}_{0.94}\text{Pb}_{0.03}\text{Sr}_{0.03})_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の熱電特性である。室温において、 $[(\text{Ca}_{0.97}\text{Pb}_{0.03})_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の出力因子は $6.8 \times 10^{-4} \text{ mW/cmK}^2$ であるが、 $[(\text{Ca}_{0.94}\text{Pb}_{0.03}\text{Sr}_{0.03})_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の出力因子は $7.7 \times 10^{-4} \text{ mW/cmK}^2$ であった。講演では、Co 形式価数、結晶構造解析、及び、磁化率についても報告する予定である。

