

# Pb 及び Y 添加された $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の結晶構造と熱電特性

横国大工 ○中津川博, 鄭 鉉默

**Crystal structure and thermoelectric properties of Pb and Y doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$**  / Yokohama National Univ. Hiroshi Nakatsugawa and Hyeon Mook Jeong / We have prepared polycrystalline specimens of  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  (A=Pb, Y) using the conventional solid-state reaction method, and investigated the Pb substitution effect on the thermoelectric and magnetic properties. With the Pb substitution, both the electrical resistivity and Seebeck coefficient do not change drastically. This is attributed to the carrier concentration of samples. Seebeck and Hall coefficient measurements reveal that the major charge carriers in the samples are holes, however, the carrier concentration does not change with increasing  $x$ . / E-mail : naka@ynu.ac.jp

**緒言:** 高い熱電特性を示す  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は  $b$  軸方向に伝導層( $\text{CoO}_2$  層)と異なる周期を持つ絶縁層 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層が挿入された単結晶の  $a, c$  軸を共有した層状複合結晶である。Bi イオンを部分置換することで、熱電特性が向上することという報告もあるが、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の置換効果と結晶構造及び熱電特性の相関関係はまだ明らかになっていない。今回、我々は Pb 及び Y 置換した多結晶試料を作製し、その結晶構造と熱電特性を測定した。

**実験:** (i)  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  ( $0.00 \leq x \leq 0.03$ ) 及び (ii)  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ ) の多結晶試料を一般的な固相反応法を用いて作製した。焼成条件は酸素雰囲気中  $920^\circ\text{C}$  で焼成し  $700^\circ\text{C}$  で酸素アニールして目的試料を作製した。(i)については中性子回折測定、(ii)については X 線回折測定より結晶構造を解析した。室温以下で熱電特性を評価し、ホール係数と磁化率の測定も行った。

**結果と考察:** Fig. 1 は(i)の  $x=0.00 \sim 0.03$  に関する結晶構造解析であり、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層中の Co-O 間距離の変調の変化を示している。 $x \leq 0.02$  までは大きな乱れが見られないことから、主に Ca サイトに  $\text{Pb}^{2+}$  が置換されていることが確認できる。熱電特性は(i)  $x=0.02$  と(ii)  $y=0.01$  でそれぞれ最大を示した。Fig. 2 に示す通り、 $x=0, x=0.02$  及び  $y=0.01$  の中で  $y=0.01$  が最も低い抵抗率を示す。講演ではホール係数と磁化率の測定結果を示し、Pb 及び Y 置換した試料の結晶構造と熱電特性の相関関係を議論する予定である。

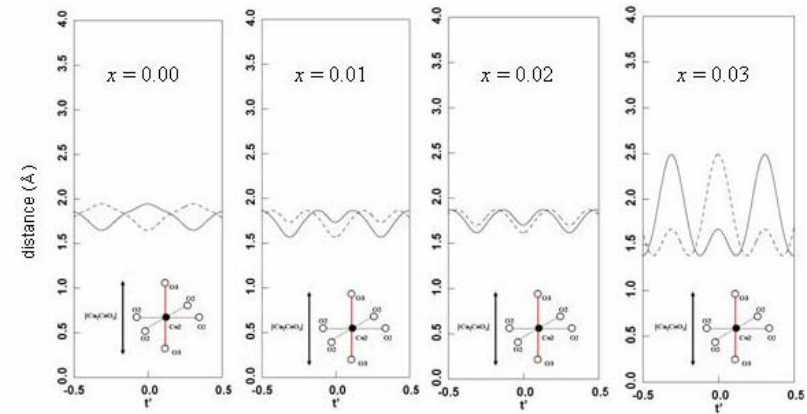


Fig.1  $x=0.00 \sim 0.03$  に関する結晶構造解析

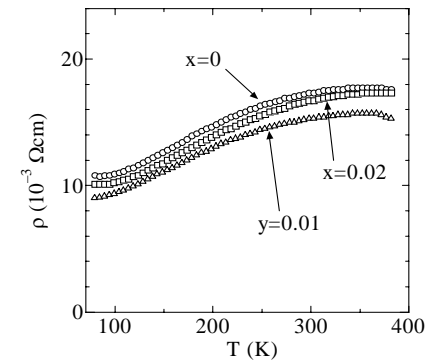


Fig.2 電気抵抗率の温度依存性