

# 熱電変換酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の Y 及び La 置換効果

Y and La substitution effects in thermoelectric oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

横浜国大工<sup>1</sup> ○中津川 博, 佐伯 潤一

Yokohama National Univ., ○Hiroshi Nakatsugawa and Junichi Saeki

E-mail: naka@ynu.ac.jp

**【はじめに】**  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (構造式  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}]_{0.62}\text{CoO}_2$ ) は、Miyazaki 等<sup>1)</sup>による多結晶試料の低温熱電特性、及び、Funahashi 等<sup>2)</sup>による単結晶試料の  $ZT > 1$  の報告により、p 型熱電変換材料として注目を集めている。この化合物の基本構造は、 $a=4.83 \text{ \AA}$ ,  $b_2=4.57 \text{ \AA}$ ,  $c=10.85 \text{ \AA}$ ,  $\beta=98.2^\circ$  の単斜晶であり、異なる b 軸長さを有する  $\text{CoO}_2$  伝導層 ( $b_1=2.82 \text{ \AA}$ ) と  $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$  層 ( $b_2=4.57 \text{ \AA}$ ) が c 軸方向に交互に積層した複合結晶でもある。特に、室温では、多結晶試料において、ゼーベック係数が  $120 \mu\text{V/K}$ , 電気抵抗率が  $20 \text{ m}\Omega\text{cm}$  という高い熱電特性を示すことが知られている。今回我々は、 $\text{Ca}^{2+}$  (ion radius  $1.00 \text{ \AA}$ ) サイトを  $\text{Y}^{3+}$  (ion radius  $0.90 \text{ \AA}$ ) 及び  $\text{La}^{3+}$  (ion radius  $1.03 \text{ \AA}$ ) で置換した多結晶試料を作製し、その結晶構造、磁化特性、及び、熱電特性を調べたので報告する。

**【実験方法】** 原料粉末  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  を秤量し、通常の間相反応法を用い、混合粉末を大気中  $920^\circ\text{C}$  で仮焼後、錠剤成形し、酸素雰囲気中  $920^\circ\text{C}$  で焼成・水冷した多結晶試料  $[\text{Ca}_{1.8}(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_{0.2}\text{CoO}_{3+\delta}]_{0.62}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を合成した。合成試料を粉砕し、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行い、PREMOS91 を用いて Rietveld 解析により格子定数を求めた。x=0 及び x=1 試料については原研 (JRR-3M) に設置された HERMES を用いた粉末中性子回折 (ND) 測定を実施し、XRD 測定との一致を確認した。更に SQUID (MPMS) を用いた磁化率 ( $\chi$ ) 測定、温度差起電力法を用いたゼーベック係数 (S) 測定、及び、Van der Pauw 法を用いた電気抵抗率 ( $\rho$ ) 測定を行った。

**【結果と考察】** Fig.1 に精密化された格子定数 (a, c,  $b_2$ ) の x 依存性を示す。いずれの値も  $0 \leq x \leq 1$  で連続的に変化しており、 $\text{La}^{3+}$  の増加に伴う増加傾向が c と  $b_2$  に顕著に現れている。赤は ND 測定の結果であり XRD 測定とのよい一致を確認した。青は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の値である。Fig.2 は  $b_1/b_2$  と室温  $\rho$  の x 依存性を示す。特に、x=1 付近において  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  を下回る  $\rho$  を確認した。Fig.3 は x=0, x=1, 及び、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  の温度依存性を示す。詳細については当日発表する。

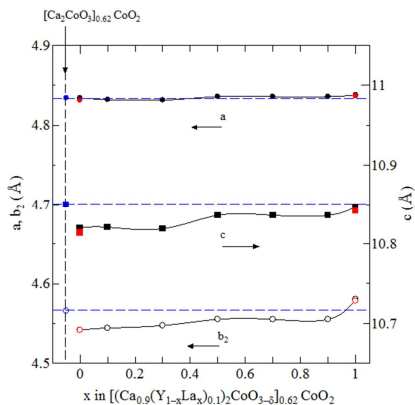


Fig.1 格子定数(a,b<sub>2</sub>,c)の x 依存性

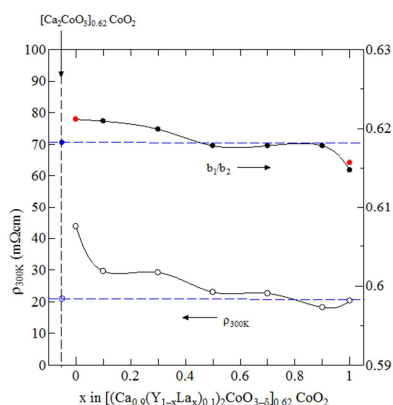


Fig.2  $b_1/b_2$  と室温  $\rho$  の x 依存性

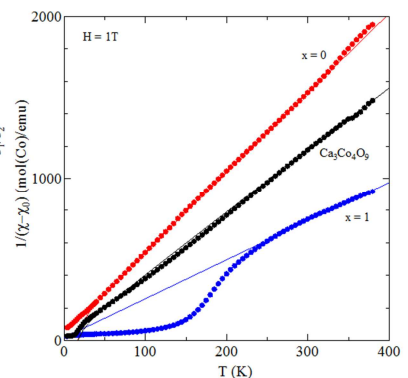


Fig.3  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  の温度依存性

**【参考文献】** 1) Y.Miyazaki *et al.*, JJAP, **39**, L531 (2000). 2) R.Funahashi *et al.*, JJAP, **39**, L1127 (2000).