

Sr 及び Y 添加した層状熱電変換酸化物 Ca349 の結晶構造と熱電特性

Crystal structures and thermoelectric properties of Sr or Y doped layered thermoelectric materials:Ca₃Co₄O₉

中津川 博 , 亀谷 豪

横国大工 , 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5 * E-mail : naka@ynu.ac.jp

緒言

Ca₃Co₄O₉ (Ca349) は、Li 等¹⁾による高温熱電特性、Masset 等²⁾および Miyazaki 等³⁾による低温熱電特性、Funahashi 等⁴⁾による ZT>1 の単結晶試料の報告により、P型熱電変換素子材料の候補材料として注目を集めてきた。Ca349はCa²⁺サイトを陽イオン置換することにより、格子定数、変調構造、Co 平均価数を制御し熱電特性を向上させることが可能である。本研究では、Sr²⁺および Y³⁺を過剰添加した Ca349 多結晶試料を作製し、その結晶構造と熱電特性を評価した。

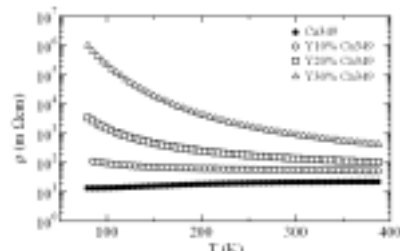
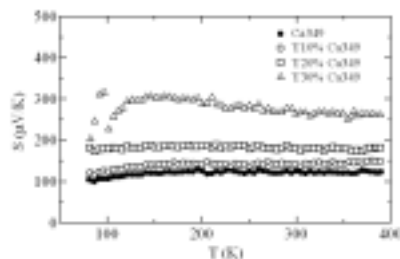
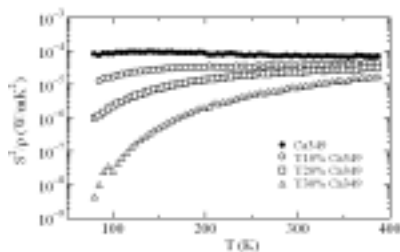
実験方法

Sr²⁺を 10%, 20%, 30% 添加した Ca349、即ち、[(Ca_{1-x}Sr_x)₂CoO₃₊]_{0.62}CoO₂、及び、Y³⁺を 10%, 20%, 30% 添加した [(Ca_{1-x}Y_x)₂CoO₃₊]_{0.62}CoO₂ 多結晶試料を一般的な固相反応法を用いて作製した。大気中 920 °C で仮焼後、酸素雰囲気中 920 °C で焼成し、700 °C で水冷して酸素欠損の少ない多結晶試料を合成した。作製した試料の結晶構造は粉末 X 線回折測定および原研 JRR-3M に設置された HERMES による粉末中性子回折装置の回折データからソフトウェア PREMOS91 を用いて Rietveld 解析し、熱電特性は電気抵抗率 とゼーベック係数 *S* を 80K から 395K の温度範囲で測定することにより評価した。

結果と考察

Ca349 および Y³⁺を 10%, 20%, 30% 添加した [(Ca_{1-x}Y_x)₂CoO₃₊]_{0.62}CoO₂ 多結晶試料の熱電特性測定結果を示す。Fig.1 に示す通り、電気抵抗率は Ca349 で典型的な金属的挙動を示すものの、Y³⁺を 10%, 20%, 30% 添加するに従って増加し半導体的挙動を示すことを確認した。ゼーベック係数の測定結果は Fig.2 に示した。Ca349 では室温で *S*=120 μV/K であるが、Y³⁺を 10%, 20%, 30% 添加するに従って増加し、それぞれ室温で、*S*=140, 190, 260 μV/K を示すことを確認した。Ca349 の Co 平均価数は 3.2+前後であり、フェルミ準位は *a*_{1g} および *e*_g' の混成バンドを横切る状態密度のエネルギーレベルに位置している。一方、Co 平均価数が 3.0+に近づき Co⁴⁺

の割合が徐々に減少して行くと、フェルミ準位は *a*_{1g} バンドの上端に位置するようになり、状態密度のエネルギー微分が増大してゼーベック係数も増大することが期待される。しかし、キャリアである正孔の密度が減少する為、電気抵抗率の増大が予想される。従って、Fig.3 に示す通り、出力因子 *S*²/ρ の向上は認められない。講演では、Sr²⁺を 10%, 20%, 30% 添加した Ca349 の熱電特性に加えて、粉末中性子回折による結晶構造解析を併せて総合的に評価し議論する予定である。

Fig.1.Y³⁺添加 Ca349 の電気抵抗率 温度依存性Fig.2.Y³⁺添加 Ca349 のゼーベック係数 S 温度依存性Fig.3.Y³⁺添加 Ca349 の出力因子 S²/ρ 温度依存性

参考文献

- 1) S.W.Li *et al.*, J.Mater.Chem., **9**, 1659 (1999).
- 2) A.C.Masset *et al.*, Phys.Rev. B, **62**, 166 (2000).
- 3) Y.Miyazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L531(2000).
- 4) R.Funahashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L1127 (2000).