

# ペロブスカイト型ロジウム酸化物LaRhO<sub>3</sub>の熱電特性

早稲田大学先進理工学部、芝崎聡一郎

Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>における高い熱電特性の発見以降[1]、Ca-Co-OやBi-Sr-Co-O系を始めとする多くの層状Co酸化物において高い熱電特性が見出されている。小椎八重らは高温極限における熱起電力を表すHeikesの式を拡張したモデルを提案し[2]、層状Co酸化物においてはスピンと軌道の自由度により大きな熱起電力が発現することが指摘され、実験結果とも比較的一致している。また、Coのみならず、周期律表でCoの下に位置するRhにおいても熱電材料としての研究がなされている。Rhの特徴としては、Coに類似した化学的性質、安定な低スピン状態、幅広い4d電子軌道の存在などが挙げられる。これまでに、良い熱電特性を示す層状Rh酸化物が報告されている。

一方、3次元系の物質に着目すると、LaCoO<sub>3</sub>のようなペロブスカイト型の酸化物が挙げられる。これらは室温付近では高い熱電特性を示すものの、高温領域においてはスピン転移や金属絶縁体転移を起こすため、高温における熱電特性は低くなってしまふ。

そこで、本研究では低スピン状態が安定なRhを用い、ペロブスカイト型Co酸化物の弱点である高温領域にまで大きな熱起電力が維持されることを期待しLaRhO<sub>3</sub>に着目した。まずLaCoO<sub>3</sub>で報告例[3]のあるLaCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>との比較を行うためにLaRh<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の熱電特性を調べたところ、図1のように高温領域まで熱起電力が増大し続けることを確認した[4]。これはRhの低スピン状態が安定であることを実験的に示すものである。加えて、高い伝導性を期待してLaサイトをSrで部分置換したLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RhO<sub>3</sub>を合成し熱電特性を調べたところ、x>0.15で金属的な挙動を示すことがわかった。更にLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>RhO<sub>3</sub>とLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>の混晶系を作製したところ、室温における電気抵抗率の絶対値は系統的に減少する一方、熱起電力の絶対値は中間組成において極大値を取るという興味深い現象を発見した。

当日はこれらについて紹介したい。

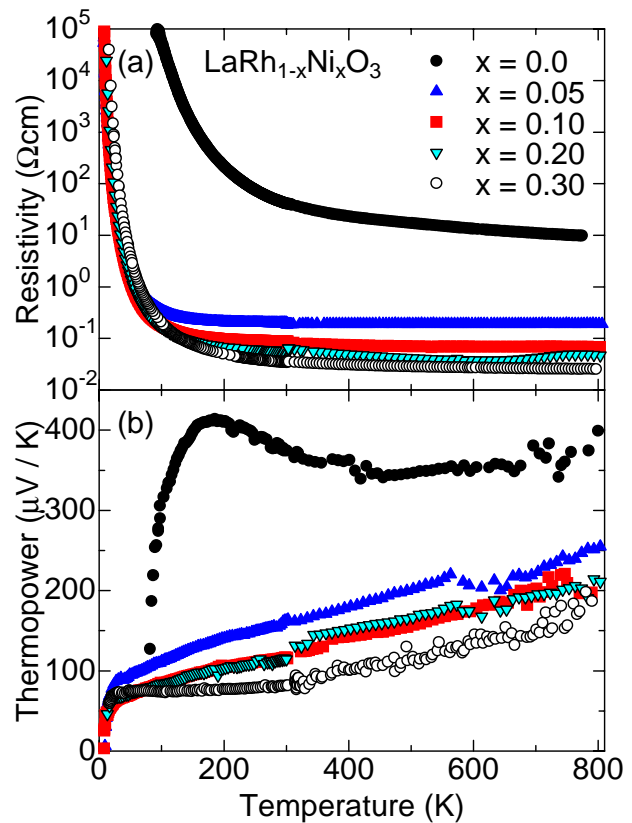


図 1: LaRh<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の熱電特性

## 【参考文献】

- [1] I. Terasaki *et al.*, Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997).
- [2] W. Koshibae *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000).
- [3] R. Robert *et al.*, J. Solid State Chem. **179**, 3893 (2006).
- [4] S. Shibasaki *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 115501 (2009).