

文章编号: 0258-7025(2008)06-0921-04

# 热电 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜的一致取向生长及其 激光感生电压效应

袁 圆<sup>1</sup> 张 辉<sup>1,2</sup> 谈松林<sup>1</sup> 张国勇<sup>1,2</sup> 张鹏翔<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051; <sup>2</sup> 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230026)

**摘要** 利用脉冲激光沉积(PLD)法,在蓝宝石(0001)平衬底上成功制备了  $c$  轴一致取向的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)分析测定了薄膜的相结构和生长取向。研究了不同衬底温度与不同原位氧压对  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜结晶质量与生长取向的影响,确定了最佳生长条件。利用这一条件在倾斜  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)衬底上制备了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜。研究发现,当  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜被波长 248 nm,脉冲宽度 20 ns 的脉冲激光照射时,在薄膜两端存在较大的激光感生热电电压(LITV)信号,峰值电压达到 4.4 V,其上升沿为 36 ns,半峰全宽(FWHM)为 131 ns。可以认为这种激光感生热电电压信号是由于  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜面内与面间泽贝克(Seebeck)系数张量的各向异性引起的。

**关键词** 薄膜; 热电  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜; 取向生长; 激光感生热电电压; 各向异性泽贝克系数

中图分类号 O 484.1 文献标识码 A

## Growth and Laser Induced Thermoelectric Voltages Effect of the $c$ -Axis Oriented Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thin Films on Sapphire Substrates

Yuan Yuan<sup>1</sup> Zhang Hui<sup>1,2</sup> Tan Songlin<sup>1</sup> Zhang Guoyong<sup>1,2</sup> Zhang Pengxiang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Advanced Materials for Photoelectronics,  
Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650051, China  
<sup>2</sup> Department of Material Science and Engineering,  
University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

**Abstract** The  $c$ -axis oriented thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films were prepared on sapphire (0001) substrates using pulsed laser deposition (PLD) technology. X-ray diffraction (XRD) was used to determine the micro-structure and orientation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films. The influence of substrate temperature and oxygen pressure on crystalline and orientation of thin films was investigated and the optimal conditions were determined. Optimal conditions were used to prepare  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films on vicinal-cut  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) substrates. When the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  film was irradiated by laser with wavelength of 248 nm, pulse bandwidth of 20 ns, the two ends of the film would induce thermoelectric voltages (LITV). And the peak voltage and response time at the two ends of the film can reach 4.4 V and 36 ns respectively. And the bandwidth of the voltage is 131 ns. The correlated mechanism of this phenomenon was discussed.

**Key words** thin film;  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric film; orientation growth; laser induced thermoelectric voltage; anisotropy Seebeck coefficient

## 1 引 言

C. L. Chang 等<sup>[1~3]</sup>在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 高温超导薄膜中发现由各向异性泽贝克(Seebeck)系数导致的一种光热辐射感生热电电压效应,这为

YBCO 高温超导材料开辟了新的应用领域。X. H. Li 等<sup>[4,5]</sup>发现生长在倾斜  $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  衬底上的  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜受到脉冲激光照射时也会产生感生电压,也是各向异性热电系数引起的现象,并

收稿日期:2007-09-10; 收到修改稿日期:2007-12-05

作者简介:袁 圆(1983—),男,湖北人,硕士研究生,主要从事强关联材料的研究。E-mail:yuanyuan0225@yahoo.com.cn

导师简介:张鹏翔(1942—),男,辽宁人,教授,博士生导师,主要从事强关联材料的研究。

E-mail: pxzhang@iampe.com (通信作者)

利用原子层热电堆模型与微电源网络模型推导出了激光感生热电电压(LITV)时变公式。该效应可用于激光能量测定、激光剖面成像、热辐射探测、毫米波探测、眼科手术等领域<sup>[6,7]</sup>。从激光感生热电电压的时变公式知道,影响薄膜在光探测中激光感生热电电压峰值 $U_p$ 值的最主要因素是 $S_{ab} - S_c$ 。因此,寻找具有较大各向异性泽贝克系数的材料是提高 $U_p$ 值有效的途径之一。I. Terasaki 等<sup>[8]</sup>发现 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 在300 K时有高泽贝克系数( $S = 100 \mu\text{V}/\text{K}$ )与低电阻率( $\rho = 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )。此后,在同样具有三角格子的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 化合物中也发现了高热电势<sup>[9]</sup>。

本文用脉冲激光沉积(PLD)技术在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)平衬底上,成功制备了 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜,讨论了沉积温度与原位氧压对薄膜生长结晶性的影响,得出了最佳制备条件。并用此工艺在倾斜 $10^\circ$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上制备了 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜,发现在这类材料中同样有强的激光感生电压效应,并讨论了其中可能的物理机制。

## 2 实验

用脉冲激光沉积技术,在蓝宝石(0001)平衬底上制备 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 靶材是用固相法制备的<sup>[10]</sup>。将纯度为99%的 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 与 $\text{CaCO}_3$ 按理想的化学剂量配比称量,将混合物混合均匀后研磨2 h,在16 MPa的压力下压片,在空气中 $900^\circ\text{C}$ 下预烧24 h。然后再研磨,压片,在空气中 $900^\circ\text{C}$ 下烧结。反复进行数次研磨、压片、烧结,形成致密的多晶 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 靶材。

激光器是德国 Lambda Physik 公司生产的 LPX3000 型 KrF 准分子激光器( $\lambda = 248 \text{ nm}$ , 脉冲宽度为20 nm)。脉冲激光经凸透镜聚焦后,与靶材表面成 $45^\circ$ 角。靶材与衬底之前的间距为50 mm。衬底温度由红外测温仪测定。单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底依次放入丙酮、乙醇、去离子水内进行超声清洗,各清洗10 min,置于镀膜腔内加热硅板上制备薄膜,用X射线衍射(XRD)测定薄膜的相结构。

激光感生热电电压信号采用与计算机连接的 Tektronix TDS210 型示波器(采样频率为1 GHz)采集。脉冲激光光源的单脉冲能量设置为300 mJ,激光光斑面积为 $12 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ ,薄膜样品的照射面积为 $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。照射在薄膜样品上的实际能量为5 mJ,脉冲宽度为20 ns,脉冲频率为1 Hz。

## 3 结果与讨论

衬底温度是影响薄膜的结晶质量与生长取向的重要因素。在 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ ,氧压为20 Pa,退火氧压6000 Pa下,制备了一系列 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜。

图1为衬底温度分别为 $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $780^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $820^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ , 氧压为20 Pa下 $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜的X射线衍射图谱。只有(002)和(004)的衍射峰,表明在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上沉积的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜,是沿 $c$ 轴一致取向生长的。图中 $22^\circ$ 附近的“馒头峰”是由于衍射仪没有将 $K_\alpha$ 与 $K_\beta$ 峰过滤引起的,并不是薄膜非晶相衍射。当衬底温度为 $700^\circ\text{C}$ 时,(002)衍射峰出现但是很微弱。当衬底温度升高到 $750^\circ\text{C}$ 时,薄膜的(002)与(004)衍射峰出现,但是半峰全宽(FWHM)较宽;在 $800^\circ\text{C}$ 时,薄膜(002)与(004)半峰全宽变窄。这表明在此温度范围内, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜的结晶良好,具有最低表面能的晶体面优先生长。当温度升高到 $820^\circ\text{C}$ 时,薄膜的衍射峰强度明显减小,半峰全宽变宽,结晶质量明显变差。在 $850^\circ\text{C}$ 时,薄膜的(002)与(004)衍射峰基本消失。认为这可能是由于衬底温度升高:一方面氧原子从薄膜表面脱附影响结晶性能;另一方面,在高温时 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜可能开始分解引起的。

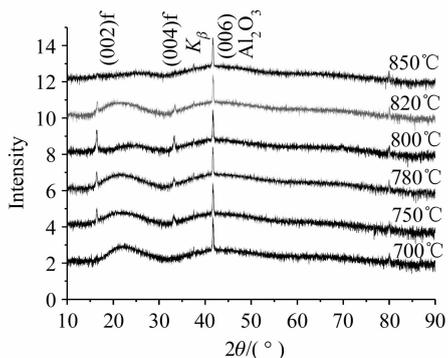


图1 在不同衬底温度下生长 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜的X射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns for the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films grown on different temperatures of substrates

图2是在同一测试条件下测得的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜(002)衍射峰的X射线衍射半峰全宽与衬底温度的关系图。可以看出,在衬底温度为 $800^\circ\text{C}$ 时,X射线衍射半峰全宽最小,晶体的质量最好。温度在 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 时薄膜(002)衍射峰分别位于 $2\theta = 16.331^\circ, 16.327^\circ, 16.354^\circ, 16.336^\circ, 16.395^\circ$ 。衍射峰不仅有明显的移动,与靶材的(002)衍射峰 $2\theta = 16.526^\circ$ 也有较大偏差。由此可见, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜

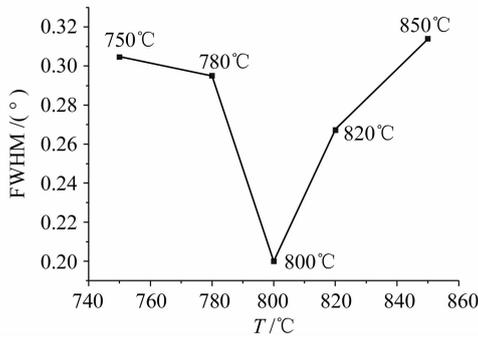


图 2  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜的 X 射线衍射半峰全宽与衬底温度的关系

Fig. 2 Relationship between full-width at half maximum (FWHM) of XRD of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films and the temperature of substrates

的  $c$  轴比  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  靶材的  $c$  轴长。

表 1 给出了从 X 射线衍射峰位计算出的不同衬底温度下的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜  $c$  轴长度。外延膜的失配度可以定义为  $f = (a_s - a_f)/a_s$ , 其中  $a_s$  为衬底 (000 $l$ ) 晶格常数,  $a_f$  为外延薄膜 (00 $l$ ) 晶格常数。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  面内  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  层为岩盐 (rock-salt) 结构, 晶格常数为 0.4558 nm, 面外为导电层  $\text{CoO}_2$  层, 其晶格常数为 0.4834 nm, 蓝宝石的晶格常数为 0.4761 nm。由此可以计算出  $\text{CoO}_2$  层与蓝宝石的失配度为 1.5%,  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  层与  $\text{CoO}_2$  层之间的失配度为 5.7%<sup>[11]</sup>,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜要保持薄膜原子与衬底原子的一一对应的共格关系,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜在衬底横向上将产生压应力, 膜内在  $\text{CoO}_2$  界面与  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  界面在横向上也将产生压应力, 相应地在纵向上产生拉应变, 即  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜轴的  $c$  轴要比靶材的  $c$  轴长。

表 1 不同衬底温度下  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜  $c$  轴的长度

Table 1 Length of  $c$ -axis of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films under different temperature of substrates

Temperature of substrate / °C	(002) $2\theta$ / (°)	Length of $c$ -axis / nm
750	16.331	10.8446
780	16.327	10.8488
800	16.354	10.8312
820	16.336	10.8436
850	16.395	10.8212

我们还比较了在沉积温度不变时, 改变原位氧压时  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜相结构的变化情况。图 3 给出了在衬底温度为 800 °C, 退火氧压为 6000 Pa, 原位氧压  $P = 5.1 \sim 30$  Pa 时  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜的 X 射线衍射图谱。

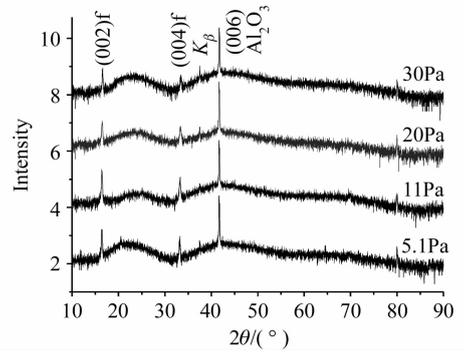


图 3 不同氧压下生长的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns for  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films grown on different oxygen pressures

从图 3 可以看出, 在不同氧压下  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜仍然沿  $c$  轴一致取向生长。随着原位氧压的增大,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜的 (002) 和 (004) 衍射峰强度逐渐变弱, 半峰全宽逐渐变宽, 结晶性变差; 高压下沉积的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜的衍射强度比低氧压下沉积的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜衍射强度弱。这可能是因为高压下到达衬底表面的沉积粒子的动量和能量降低, 在薄膜表面的迁移性变差, 使薄膜的结晶性能变差。另外, 随着原位氧压的增加,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜的 (002) 和 (004) 衍射峰逐渐往右偏移。对于  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜, 在氧压增大的过程中, 薄膜中的氧含量会随着沉积氧压的增加而变大, 使薄膜中的氧空位减少, 并使薄膜晶格和应力状态发生变化, 相应的 (002) 和 (004) 晶面衍射峰的晶面间距变小, 导致薄膜的衍射角向右移。

依据得到的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜最佳制备条件, 在倾斜 10° 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 衬底上制备了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜。图 4 给出了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜在波长为 248 nm, 脉冲宽度为 20 ns, 照射薄膜实际能量为 5 mJ 的脉

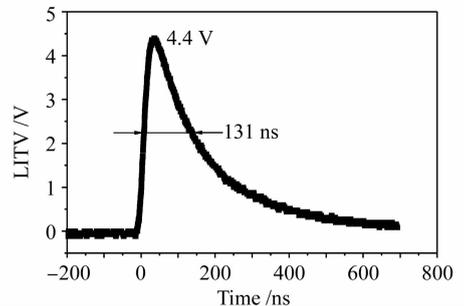


图 4 波长为 248 nm 的脉冲激光照射下  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜激光感生的热电电压信号曲线

Fig. 4 LITV of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin film when the film surface was illuminated by 248 nm pulsed laser

冲激光照射下产生的激光感生热电电压信号曲线。峰值电压达到4.4 V,其上升沿为36 ns,半峰全宽为131 ns。

利用微电源网络模型与平面热源模型推导出的激光感生热电电压时变公式为<sup>[5]</sup>

$$U(t) = \frac{\alpha_0 E l \sin(2\alpha)}{4d\rho c_0 \sqrt{\pi Dt}} (S_{ab} - S_c) (e^{-\frac{\delta^2}{4Dt}} - e^{-\frac{d^2}{4Dt}}), \quad (1)$$

式中  $l$  为激光辐照的薄膜长度,  $d$  为膜厚,  $S_{ab}$ ,  $S_c$  分别为薄膜内  $ab$  面和  $c$  轴方向上的泽贝克张量分量,  $\alpha$  为衬底倾斜角度,  $\alpha_0$  为薄膜对激光的吸收系数,  $E$  为单脉冲激光能量,  $\rho$  为薄膜的密度,  $c_0$  为薄膜的比热容,  $D$  为薄膜的热扩散系数,  $\delta$  为激光对薄膜的穿透深度。

所测得的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜激光感生热电电压信号与(1)式符合。那么可以用(1)式来讨论薄膜中各物理参量对激光感生热电电压峰值  $U_p$  值的影响。从(1)式中知道,  $U$  值与  $S_{ab} - S_c$  成正比, 认为  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜激光感生热电电压信号能达到4.4 V是由  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  的面内和面间电子运输的各向异性引起的。这一性质是由  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  本身的晶体结构决定的。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  中的  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  层与  $\text{CoO}_2$  层沿  $c$  轴交替排列而成。在室温下  $ab$  面内的电阻率  $\rho_{ab} = 18 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 而面间的电阻率  $\rho_c = 90.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\rho_c/\rho_{ab} = 4.75$ <sup>[11,12]</sup>, 面内与面间的电阻率各向异性意味着在沿  $ab$  面与沿  $c$  轴方向的泽贝克系数也存在各向异性, 引起  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜具有较大的激光感生热电电压信号。由于  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜是沿  $c$  轴择优取向生长在(0001)倾斜衬底上, 那么  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜与衬底之间存在压应力使得其泽贝克系数的张量分量差  $S_{ab} - S_c$  增加, 从而影响  $U$  值。此外, 从(1)式看出, 还有其他物理量影响  $U$  值, 就不在这里一一讨论了。我们还对生长在无倾斜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜进行激光感生热电电压测量, 但是没有观察到任何电压信号。这说明(1)式中  $U(t)$  与  $\sin(2\alpha)$  的关系是成立的, 因而, 证明脉冲激光产生的电压是热电电压。

## 4 结 论

利用脉冲激光沉积技术在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上成功制备了沿  $c$  轴一致取向生长的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜。在不同沉积温度与不同原位氧压下, 考察了  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

薄膜的生长特性。X 射线衍射图谱表明, 在温度为  $750 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  和原位氧压为  $5.1 \sim 30 \text{ Pa}$  范围的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜都是沿  $c$  取向生长的; 在温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 原位氧压为  $11 \text{ Pa}$  生长的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜具有最佳的结晶性。在  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜上发现了激光感生热电电压效应, 照射到薄膜表面实际能量为  $5 \text{ mJ}$ , 灵敏度达到  $0.8 \text{ V/mJ}$ 。这主要是由  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜内部泽贝克系数张量分量差  $S_{ab} - S_c$  的各向异性引起的。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  薄膜的激光感生热电电压信号还受入射激光能量、薄膜厚度、薄膜对激光的吸收系数等物理量的影响, 还有待进一步研究。

## 参 考 文 献

- 1 C. L. Chang, A. Kleinhammes, W. G. Moulton *et al.*. Symmetry-forbidden laser-induced voltages in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(16):11564~11567
- 2 K. L. Tate, R. D. Johnson, C. L. Chang *et al.*. Transient laser-induced voltages in room-temperature films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [J]. *Appl. Phys.*, 1990, **67**(9):4375~4376
- 3 H. Lengfellner, S. Zeuner, W. Prettl *et al.*. Thermoelectric effect in normal-state  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  film [J]. *Europhysics Lett.*, 1994, **25**(5):375~378
- 4 X. H. Li, H.-U. Habermeier, P. X. Zhang. Laser-induced off-diagonal thermoelectric voltage in LCMO thin films [J]. *Magn. Magn. Mater.*, 2000, **211**:232~237
- 5 P. X. Zhang, W. K. Lee, G. Y. Zhang. Time dependence of laser-induced thermoelectric voltages in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(21):4026~4028
- 6 Zhang Pengxiang, Wen Xiaoming, Gu Meimei *et al.*.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin film room-temperature laser power meter [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(3):205~208  
张鹏翔, 文小明, 顾梅梅 等.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜激光功率计 [J]. *中国激光*, 2002, **A29**(3):205~208
- 7 Hu Juntao, Liu Xiang, Zhang Guoyong *et al.*. A real-time energy meter for medical excimer laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(12):1732~1735  
胡俊涛, 刘翔, 张国勇 等. 眼科准分子激光实时监控能量计 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(12):1732~1735
- 8 I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. Large thermopower in a layered oxide  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(20):12685~12687
- 9 Takenori Fujii, Ichiro Terasaki, Takao Watanabe *et al.*. In-plane anisotropy on resistivity and thermopower in the misfit oxide  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(Part 2, No. 7A):L783~L786
- 10 Dongli Wang, Lidong Chen, Qin Yao *et al.*. High-temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  with Eu substitution [J]. *Solid State Commun.*, 2004, **129**:615~618
- 11 Hank W. Eng, W. Prelier, S. Hebert *et al.*. Influence of pulsed laser deposition growth conditions on the thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**:013706~013727
- 12 S. Bhattacharya, D. K. Aswal, Ajay Singh *et al.*. Anisotropic electrical transport studies of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystals grown by the flux method [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **277**:246~251