

複合結晶 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}]_p\text{CoO}_2$ の磁性と結晶構造

Magnetic properties and crystal structure in compound crystal $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}]_p\text{CoO}_2$

横浜国大院工 難波 匡玄, 中津川 博

Yokohama National University M. Namba, H. Nakatsugawa

naka@ynu.ac.jp

はじめに：熱電材料として注目されている $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の結晶構造は、電気伝導層(CoO_2 層)とそれに挟まれた絶縁層($\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$ 層)からなり、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}]_p\text{CoO}_2$ と表される事が知られている。更に、この系の熱起電力は Co の原子価数及びスピン状態が関連していることが指摘される¹⁾。本研究では Co の原子価数に深く関わる酸素量 δ を変化させ、それに伴う磁性と結晶構造の相関関係について報告する。

実験： CaCO_3 、 Co_3O_4 の原料粉末を用いて、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}]_p\text{CoO}_2$ ($p=0.601, 0.605, 0.606, 0.630$) の 4 種類の試料を合成した。原料粉末は秤量及び湿式混合後、空气中で 900 24 時間仮焼し、ペレット状にプレスした後、920 24 時間焼結させ、一部を窒素雰囲気中で 800 12 時間アニーリングした。試料は ICP 分析及びヨウ素滴定を行い、CuK 線を用いた粉末 X 線回折測定をし、SQUID を用いて磁化率を測定した。

結果：ICP 分析及びヨウ素滴定の結果、合成試料がそれぞれ異なる p 及び δ であることを確認した。そこで、室温における粉末 X 線回折データに対し、Rietveld 解析を行ったところ、 b 軸方向の比 b_1/b_2 がアニーリング前後で 0.617 ~ 0.618 から 0.621 ~ 0.622 へ変化した。更に、SQUID を用いた磁化測定を行ったところ、Fig1 に示す通りアニーリング前後で弱強磁性が弱まるのが分かった。以上により、Co 原子価数の減少および b_1/b_2 の増加と共に Co の有効磁気モーメントも減少することが考えられる。

1) W. Koshibae *et al.*, Phys.Rev.B **62**, pp.6869-6872 (2000)

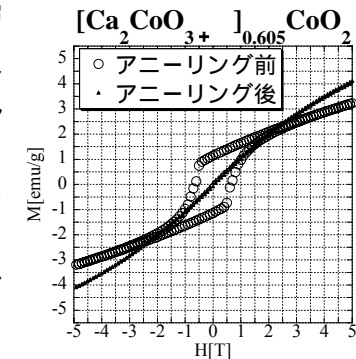


Fig1. アニーリング前後の磁化の変化

