

## 酸素欠損した多結晶 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の Co 原子価状態と熱電特性

Co valence states and thermoelectric properties of oxygen-deficient  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

横国大工<sup>1</sup> 中津川博<sup>1</sup>, 長澤兼作<sup>1</sup>

Yokohama National Univ.<sup>1</sup> Hiroshi Nakatsugawa<sup>1</sup>, Kensaku Nagasawa<sup>1</sup>

E-mail: naka@ynu.ac.jp

$p$  型熱電変換素子材料として期待されている  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Ca349)は、伝導層( $[\text{CoO}_2]$ 層)と岩塩層( $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層)が  $c$  軸方向に積み重なった層状酸化物であり、 $b$  軸方向に異なる周期をもつ単斜晶の  $a, c$  軸を共有した層状複合結晶、即ち、層状ミスフィット構造である。化学式は一般に結晶構造を反映して  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p \text{CoO}_2$  ( $p \sim 0.62$ )であり、 $[\text{CoO}_2]$ 層は  $C2/m$ 、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層は  $C2_1/m$  の対称性を有し、 $p \sim 0.62$  は $[\text{CoO}_2]$ 層の  $b$  軸長と $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層の  $b$  軸長との比を表している。Ca349 の磁性は 400 ~ 600K で Co スピン状態の変化による転移を示し、400K 以下で低スピン状態、600K 以上で高スピン状態を取る。よって、Co 原子価状態に大きく依存しており、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層内の原子置換や酸素欠損によって $[\text{CoO}_2]$ 層内の熱電特性を制御することが可能である。また、ミスフィット型化合物では部分構造間でポテンシャルの相互作用が生じる為、原子位置に大きな変調構造が観測される。実際、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層の Co-O サイトで大きな変調構造があり、HERMES による中性子回折測定によって岩塩層中の酸素欠陥が確認された。本研究では、この $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層の変調構造に着目し、Ar 雰囲気中で焼成した複数の Ca349 を作製し、Ca349 の酸素欠損が結晶構造と熱電特性および磁気特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。右図は、磁化率の逆数の温度依存性を示しており、平均場近似理論に基づいてフィッティングすると、 $[\text{CoO}_2]$ 層内の Co は  $3.01+$ 、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層内の Co は  $3.47+$ であることが明らかになった。講演では、熱電特性との相関関係を議論する予定である。

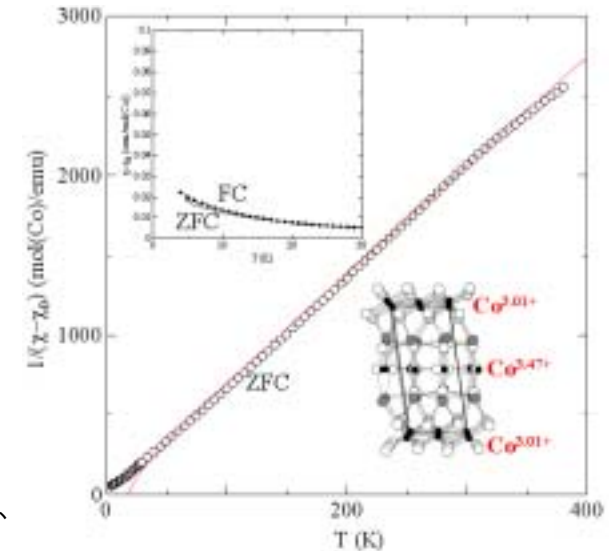


図 磁化率の逆数の温度依存性