

酸素欠損を含む $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の中性子回折測定による結晶構造解析

横国大工¹⁾ 中津川博、長澤兼作、 Lille 大²⁾ Olivier Mentre

Crystal Structure Analysis by Neutron Diffraction Method on Oxygen-deficient $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

H.Nakatsugwa¹, K.Nagasawa¹, and O.Mentre²

¹Yokoham National Univ., ²Univ of Lille

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。従って、化学式は一般に結晶構造を反映して、四次元超空間群 $Cm(0\ 1-p\ 0)$ を適用すると $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ ($p \sim 0.62$) となる。ここで、 $[\text{CoO}_2]$ 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が、ミスフィット構造であるため有理数では表現できない。

一般に、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。Ca349 では、岩塩層の Co-O サイトで大きな変調構造があり、今回 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、この岩塩層の変調構造に着目し、Ar 雰囲気中(還元雰囲気中)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。

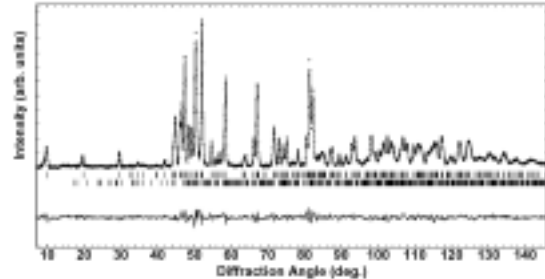


図 HERMES による中性子回折測定