

Na_xCoO₂ における未知相とその特性

Unknown phase and the properties in Na_xCoO₂

横浜国大工 長澤兼作, 中津川博

Yokohama National Univ. K.Nagasawa, H.Nakatsugawa

naka@ynu.ac.jp

[緒言]Na_xCoO₂ は、その優れた熱電特性から近年、新たな P 型熱電変換材料として期待されている。その特性の機構解明のためにも更なる詳細な物性の理解が求められている。これまで、温度 T と抵抗率 ρ の関係において現れる x の変化に伴う系統的な変化を示す挙動の存在¹⁾、及び温度 T の変化に伴う粉末 X 線回折パターンにおける未知の相の出現 (x=0.75)²⁾等が報告されている。これらの結果を踏まえて、本研究では Na 組成 x の変化に伴う未知の結晶相への変化に関する研究を行った。

[実験と結果]Na₂CO₃、Co₃O₄ 粉末を原料として固相反応法 (仮焼 850 °C, 12h / 焼結 900 °C, 12h) により、様々な x の値の Na_xCoO₂ を作製した所、粉末 X 線回折パターン (CuK_α) において x=0.79 ~ 0.85 間 (組成は ICP 分析により決定) で、Fig1 に示す様に未反応物相に依存しない微小なピークの出現を 2θ = 69°, 80° に確認した。また Rietvelt 解析を行った所、同様の組成間で格子定数 a, c (hexagonal lattice) に微小かつ明確な変化が見られた (a の増加及び c の減少)。さらに SQUID による磁性測定によって Co 原子の Spin 状態を調べた。

[考察]2θ = 69°, 80° は 008, 202 に相当するが x=0.79, 0.85 の試料について中性子回折を行った所、この反射面にピークは現れず全体的にも相違は見られなかった。この結果は 008, 202 において電子密度の変化が寄与していることを示唆している。また、この微小な相転移は Motohashi¹⁾、Tojo²⁾らの変化と同様のものと考えられ、体系的に理解することができる。

1) T.Motohashi *et al.*, Appl.Phys.lett.**79**,1480(2001)

2) T.Tojo *et al.*, Phys.Rev.B**65**,052105(2002)

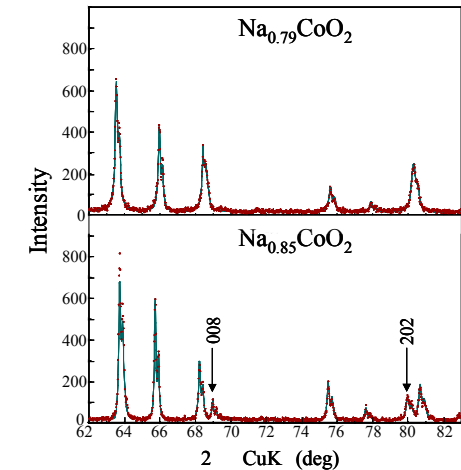


Fig.1 X-ray powder diffraction pattern of x=0.79 and 0.85