

Na_xCoO₂ の結晶構造と電気的及び磁気的特性

Crystal structure, electric and magnetic properties in Na_xCoO₂

横浜国大院工 長澤兼作, 中津川博

Yokohama National Univ. K.Nagasawa, H.Nakatsugawa

naka@ynu.ac.jp

[はじめに]現在、層状遷移金属酸化物 Na_xCoO₂ は熱電変換材料として注目されているが、層間に H₂O 分子を挿入した超伝導相の発見により、更なる基礎的な物性の理解が求められている。以前、我々は x の増加に伴った粉末 X 線回折ピークにおける 008、108 のシフト¹⁾について報告したが、今回、この現象に関する研究をさらに推し進め、全体像を理解することを試みた。

[実験と結果]原料粉末 Na₂CO₃、Co₃O₄ から RH 法²⁾によって仕込み比で x>0.75 の試料を仮焼 750 °C、12h(大気中) / 焼結 900 °C、12h(大気中)の条件で作製した。SPring8(BL-02B2)において放射光粉末 X 線回折を行ったところ、x の増加と低温への冷却の両変化において同様の連続的なピークシフトが観察された。回折データによる Rietveld 解析から MEM を用いた電荷密度解析を行ったところ、x の増加に伴って Co - O 混成軌道が形成されることが分かった。SQUID による磁性測定では M-T において T_c ≈ 22K で FC,ZFC 共に磁気異常が確認された。また、四端子法による交流抵抗率の測定を行ったところ x の増加に伴い Motohashi 等によって報告された異常挙動 T_t の消失を確認した。

¹⁾長澤、中津川：第 50 回応用物理学関係連合講演会(2003)28p-L-4

²⁾T.Motohashi.*et.al* Appl.phy.lett. Vol. **79**, pp. 1480-1482 (2001)

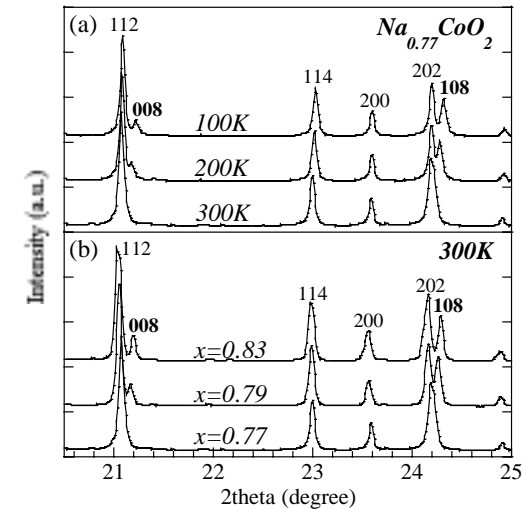
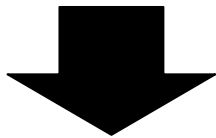


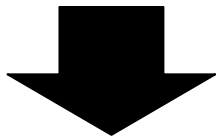
図 放射光 X 線回折ピークの(a)温度依存性と (b)x 依存性

研究目的: x の増加に伴うNa層と CoO_2 層の関係(相互作用)という観点から、 x の変化に伴う Na_xCoO_2 の結晶構造と電氣的、磁氣的特性の解明を目指す

x の増加に伴う格子定数 a の増加
112, 202を低角度側へシフト



O原子の z 座標の低下
格子定数 c の減少



Co-O混成軌道を形成
008, 108を高角度側へシフト

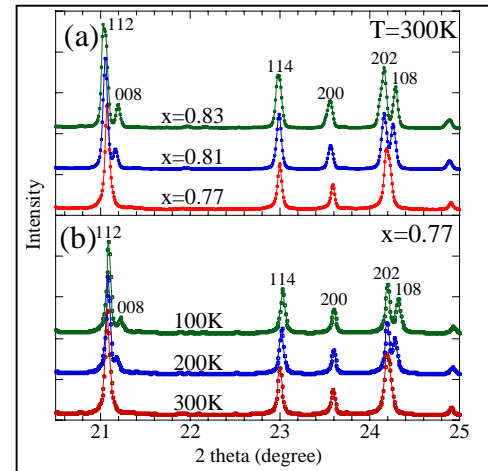


Fig. 放射光XRDパターンの(a) x 依存性と(b) T 依存性

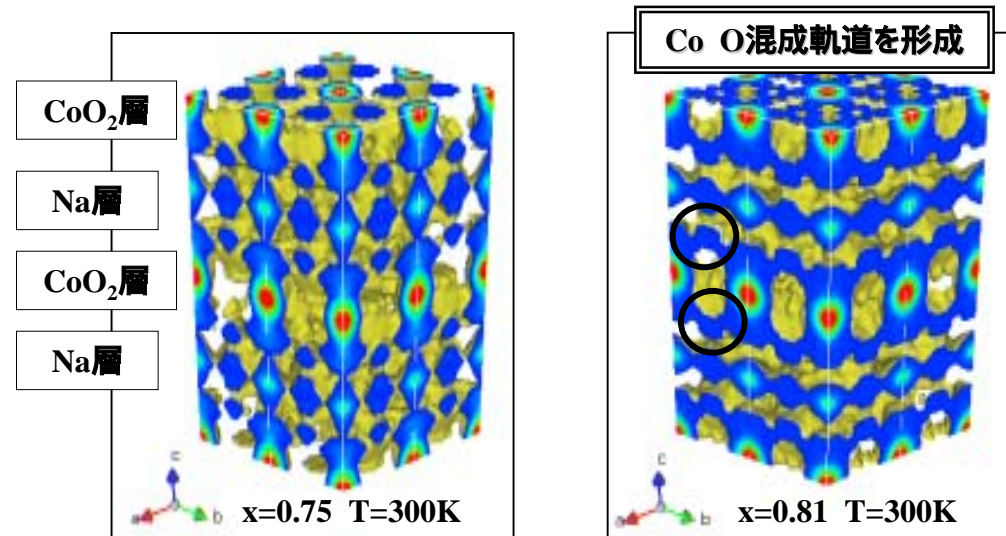


Fig. 3D-MEM charge density in Na_xCoO_2 (equi-contour surface $1.5 e^-$)