

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	岡部 博孝
主論文題目： 層状 Co 酸化物 A_xCoO_2 (A=Na, Pd)の電子状態と物性				
(内容の要旨) 層状Co酸化物， A_xCoO_2 (Aはアルカリ金属，または遷移金属， x は組成比)は，Aサイトの元素により種々の興味深い物性を示すことが知られている．特にAサイトにNaが入った Na_xCoO_2 は，熱電材料としての可能性を秘めた魅力的な研究対象として注目され，現在世界中で活発な研究開発が行われ始めたが，物性発現のメカニズムは，未だ明らかにされていない．本論文では実験と電子状態計算の両面より，電子状態から熱電特性へのアプローチを行った．本研究の目的は， A_xCoO_2 (A=Na, Pd)の物性発現メカニズムを解明し，電子状態の視点から，熱電特性を明らかにすることである． 第1章では，層状Co酸化物の本質的不均一性と熱電特性の関係および本研究の目的を述べている．第2章では， Na_xCoO_2 の電子状態と物性について述べている．ここではAサイトイオンの量や配置に起因するCoの電荷分離の可能性という観点から， Na_xCoO_2 の輸送現象を詳細に調べている．NaOHフラックスを用いた独自の方法で合成した $NaCoO_2$ 大型単結晶をもとに，Na量(x)の異なる複数の試料を合成し，その磁気抵抗を精密に測定することで， Na_xCoO_2 の特異な磁気抵抗効果を見出している．これは，Na量が0.5と1.0近傍では $-10 \sim -45\%$ ほどの負の磁気抵抗を示すが，これ以外のNa量においては負の磁気抵抗は観察されないという現象であり，興味深い発見である．またNa配置とCoの電荷秩序の関係を強相関電子状態(LDA+U)計算により調べ，「Na-Co間距離が長いとCoは4価的であり，逆に短いと3価的になる」ことや「 CoO_2 層の不均一な電荷分布は乱雑なNa配置に起因する」ことを明らかにしている．第3章では， $PdCoO_2$ の電子状態と物性について述べている．AサイトをPdとした場合，輸送特性に強相関電子的性質は出現せず，通常の金属的である．しかし，X線光電子スペクトル(XPS)測定およびクラスター解析によれば， CoO_2 層の3d電子間クーロン反発エネルギーは $4 \sim 5eV$ 程度と算出され，強相関電子系に属している．しかも磁化測定では， Na_xCoO_2 同様の弱強磁性的挙動が観察されることから，Coの電子状態は Na_xCoO_2 に近いものである． $PdCoO_2$ の強相関電子状態計算および価電子帯XPSスペクトルの詳細な解析を行い，フェルミ準位近傍にはPd4d軌道が位置することを見出した．系が通常の金属的伝導を示すのは，Pd4d伝導電子によってCoの電子相関が遮蔽されているためと判断される．第4章では， Na_xCoO_2 の強相関電子状態計算による熱電特性の評価を行っている． Na_xCoO_2 の熱起電力を，バンド計算から得られた電子状態とボルツマン輸送方程式から算出し，熱起電力とホール係数測定との比較・検討から， $1 \sim 3 \times 10^{22}cm^{-3}$ 程度のキャリア濃度を持つことが判明した． $\alpha-NaCoO_2$ 仮想結晶をモデルとしたシミュレーションにより，格子定数変化に伴う状態密度の変化(熱起電力の変化)について探求し， $\alpha-NaCoO_2$ の熱起電力は CoO_2 層の厚さの変化に対して2次関数的に変化し， CoO_2 層の厚さが -0.9% の変化すれば熱起電力が約45%増加する可能性があることを見出した．第5章では本研究で得られた内容を総括し，今後の展望を述べている． 以上より，本研究では，層状Co酸化物 A_xCoO_2 (A=Na, Pd)の物性発現メカニズムを解明し，電子状態と熱電特性の関係を明らかにすることができた．これは，層状Co酸化物熱電材料の高性能化へとつながるものである．				