

層状 Co 酸化物 $A_x\text{CoO}_2$ ($A=\text{Na}, \text{Pd}$) の
電子状態と物性

平成 16 年度

岡 部 博 孝

目次

第 1 章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.1.1	遷移金属酸化物における本質的不均一	1
1.1.2	強相関電子系における熱起電力の理論	5
1.1.3	酸化物熱電材料	7
1.2	本研究の目的	9
1.3	本論文の構成	10
第 2 章	Na_xCoO_2 の電子状態と物性	12
2.1	Na_xCoO_2 の特徴	12
2.1.1	結晶構造	12
2.1.2	熱電特性	15
2.1.3	超伝導	16
2.2	Na_xCoO_2 の合成	18
2.2.1	粉末サンプルの合成	18
2.2.2	単結晶サンプルの合成	19
2.2.3	サンプルの同定	23
2.2.4	ソフト化学プロセスによる Na 脱離	29
2.3	Na_xCoO_2 の輸送特性	34
2.3.1	電気抵抗率	34
2.3.2	熱起電力	38
2.3.3	ホール係数	40
2.4	輸送特性に関する考察	42
2.4.1	低温における金属的挙動	43
2.4.2	低温における半導体的挙動	46
2.4.3	理論との比較	49
2.5	Na ポテンシャルの影響に関するシミュレーション	50

2.5.1	パラメータの選択	50
2.5.2	シミュレーション結果	61
2.6	2章のまとめ	66
第3章	PdCoO ₂ の電子状態と物性	70
3.1	PdCoO ₂ の特徴	70
3.1.1	結晶構造	70
3.1.2	電気伝導性	73
3.1.3	熱電材料としての可能性	75
3.2	PdCoO ₂ の合成	76
3.2.1	母結晶サンプルの合成	76
3.2.2	サンプルの同定	77
3.2.3	欠陥を含むサンプルの合成	80
3.3	PdCoO ₂ の輸送特性	83
3.3.1	電気抵抗率	83
3.3.2	熱起電力	85
3.4	PdCoO ₂ の磁性	88
3.4.1	磁化率	88
3.4.2	比熱	94
3.5	PdCoO ₂ の電子状態	99
3.5.1	光電子分光	99
3.5.2	クラスター計算	101
3.5.3	PdCoO ₂ のバンド計算	105
3.5.4	Pd _{2/3} Co _{2/3} O ₂ のバンド計算	110
3.6	3章のまとめ	115
第4章	バンド計算による熱電特性の評価	118
4.1	バンド計算と熱電特性	118
4.1.1	ボルツマン方程式	118
4.1.2	バンド計算による熱電特性算出方法	120
4.2	Na _x CoO ₂ の熱起電力計算	122
4.2.1	状態密度とキャリア濃度の関係	122
4.2.2	輸送分布関数の算出	124
4.2.3	熱起電力の算出	127
4.3	バンド構造の変化と熱起電力	131

4.3.1	Na_xCoO_2 の格子定数変化	131
4.3.2	シミュレーションのモデル	132
4.3.3	シミュレーション結果	133
4.4	4章のまとめ	137
第5章	結論	139
	研究業績リスト	143
	謝辞	147

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景

層状 Co 酸化物, $A_x\text{CoO}_2$ (A はアルカリ金属, アルカリ土類金属, または遷移金属, $x = 0 \sim 1.0$) は, 三角格子 CoO_2 層を源とした種々の興味深い物性を示す物質群である. 特に A サイトに Na が入った Na_xCoO_2 は, 大きな熱起電力と高い電気伝導率を示すことで知られており^[1], 熱電材料としての実用化に向けた活発な研究が行われている. しかしながら, Na_xCoO_2 が高い熱電特性を示すメカニズムについては, 未だ明らかにされてはいない.

現在の有力な説として, 層状 Co 酸化物の興味深い物性には, Co のスピンと軌道の効果 (電子相関) が深く関係しているといわれている. 層状 Co 酸化物を始めとする遷移金属酸化物では, d 軌道という原子付近に局在した電子軌道を有している. 幅の狭い d 軌道中では伝導電子間のクーロン斥力が強いので, 電子間の相互作用に由来する数々の異常物性, すなわち磁気相転移, 金属-絶縁体転移, 電荷秩序転移などが発現する.

最近, このような多くの相の競合こそが, 層状 Co 酸化物における高い熱電性能の根源ではないか, という指摘がされ始めている^[2]. これは, 近年, 高温超伝導体に代表される遷移金属酸化物において発見された物質の本性に根ざした不均一, すなわちナノスケールでの構造の揺らぎに関連する現象^[3] と同類であると思われる. この現象は「本質的不均一」と呼ばれ, 外場 (磁場, 電場, 温度勾配) に対して巨大な応答を返すことが知られており, 様々なデバイスへの応用が有望視されている.

1.1.1 遷移金属酸化物における本質的不均一

遷移金属酸化物における「本質的不均一 (intrinsic inhomogeneity)」とは, 複数の秩序が格子の乱れを種にして成長し, 競合したために生じた不均一であり, そのパターンは格

子の乱れのパターンと直接の関係がなく、不純物のない完全結晶においても生じ得るということから“本質的”とされている^[2]。熱力学的には二元合金系の相分離と似ているが、次に示した 3 つの点で異なっている。

- 相分離の主体が電子である
- 量子相転移のような量子効果を有する
- 相秩序と結合する外場が存在する (巨大応答)

すなわち、本質的不均一とは、電子間の相互作用が引き金となって完全結晶にも生じ得る電荷の自己組織化現象であり、熱力学的な異常をもたない (あるいはとても小さい) 点の特徴であるといえる。また、本質的不均一を有する物質では、不純物置換などの外的要因によって、逆に均一な状態 (単相) が出現することもある^[4]。このような本質的不均一の例として、銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップのナノスケール不均一とペロブスカイト型マンガン酸化物の電荷ストライプ秩序が挙げられる。

Fig.1.1 に示したのは、2002 年、Lang らが英国科学誌「Nature」に発表した Bi 系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Bi-2212) の超伝導ギャップ相と超伝導相の空間分布である^[3]。この像は走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって得られたものであり、明るい (黄色や赤色) 部分が超伝導相、暗い部分が擬ギャップ相 (非超伝導相) を表している。Fig.1.1(a) は最適に近いキャリア濃度の試料、Fig.1.1(b) はアンダードープの試料のものである。Fig.1.1(a) では、超伝導相が全体的に分布しているが、Fig.1.1(b) においても、ところどころ島状に超伝導相が存在していることが分かる。このことは、バルクの超伝導を示さないアンダードープ領域においてさえ、島状超伝導相が安定に存在していることを示唆している。すなわち、高温超伝導はナノスケールの島状領域が基本ユニットとなり、それがどのように分布するかによってバルクの物性が決定されていることを意味している。

もう一つの例が、Fig.1.2 に示したペロブスカイト型マンガン酸化物の電荷ストライプ秩序である。これは 3\AA を超える高分解能の透過型電子顕微鏡 (TEM) によって撮影された、 $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ の高分解能格子像である^[5]。オレンジの部分が Mn^{4+} の電子軌道に、青い部分が Mn^{3+} の電子軌道に対応しており、電荷が整列している様子が、オレンジと青の 2 本のストライプによって、はっきりと表されている。これは電子の自己組織化と呼ばれる現象であり、外部の刺激 (磁場) に対して敏感な応答 (数桁に及ぶ抵抗率の変化) を返す。これがマンガン酸化物に見られる超巨大磁気抵抗効果という磁場に対する巨大応答であり、不均一構造の揺らぎが系の応答を決定する^[6] という例である。

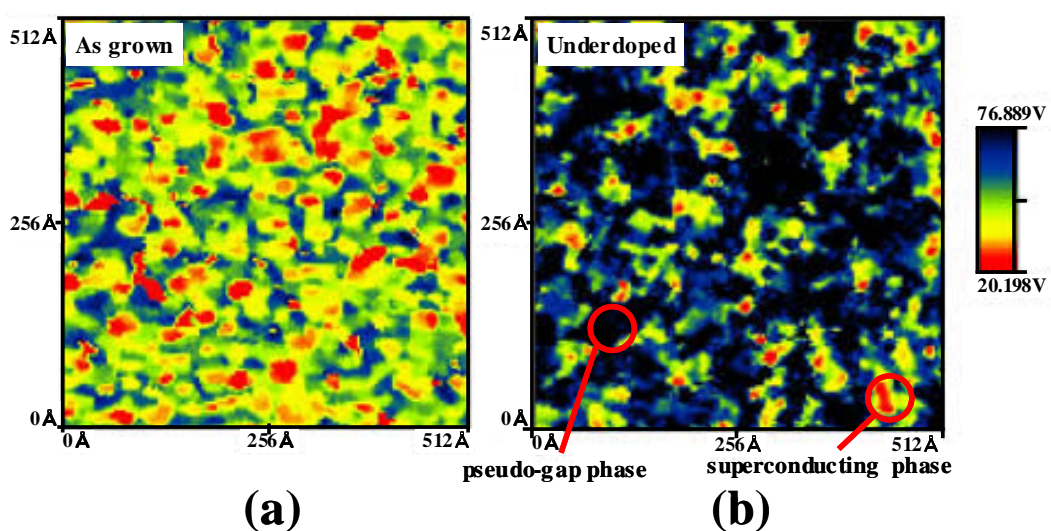


Fig.1.1 走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって測定した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の超伝導ギャップ相と超伝導相の空間分布^[3]. (a) 最適ドーピング試料, (b) アンダードーピング試料. (K. M. Lang *et al.*, *Nature* **415**, 412 (2002), 画像は S. Uchida, 東京大学大学院理学系研究科・理学部研究ニュース, 2001 年 1/21 号から掲載).

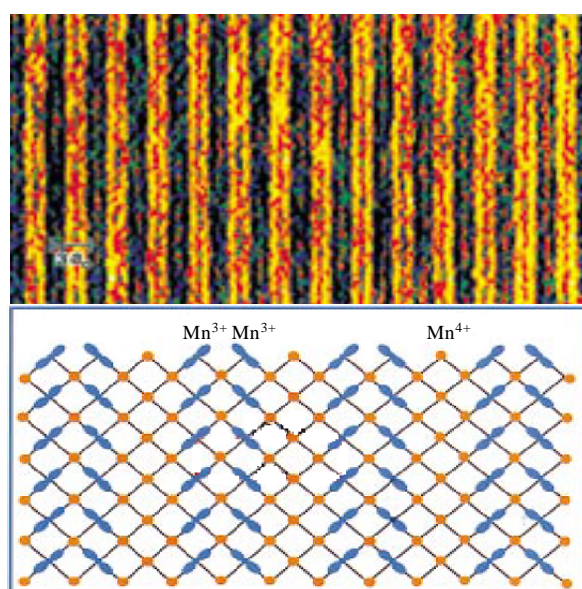


Fig.1.2 ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ の高分解能格子像^[5]. (S. Mori *et al.*, *Nature* **392**, 473 (1998), 画像はパリティ, 14, 61 (1999) から掲載).

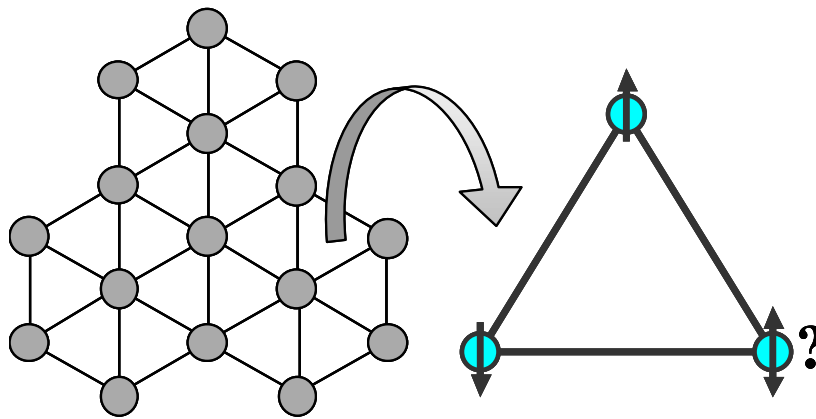


Fig.1.3 三角格子におけるフラストレーション。

Na_xCoO_2 を始めとする層状 Co 酸化物においても，このような本質的不均一が存在している可能性が指摘されている [2] . A サイトの原子欠陥による不定比性が， Co^{3+} と Co^{4+} という 2 つの異なる電子状態を作り出し，さらにこれらの Co は三角格子*1を形成している．一般に三角格子では，正三角形をなす格子点上の 3 つのスピンの互いに反強磁性相互作用を持っていると，安定な秩序状態をとることができないという特徴がある．Fig.1.3 に示したように，2 つのスピンを反平行に配列すると，3 つ目のスピンは先の 2 つのスピンの両方とは，反平行になるように配置することができない．このようにフラストレーションとは，1 つの交換相互作用がつくる安定なスピン構造を別の相互作用が壊すように働くために，複数の相互作用に折り合いがつかない状態を指している．これは幾何学的フラストレーションと呼ばれる現象であり，長距離的な磁気秩序の形成を妨害する．したがって，このような物質では不均一な状態が発生しやすくなり，数々の興味深い現象（転移温度の降下，120 度スピン秩序構造，逐次相転移，低温におけるスピンの大きな揺らぎ，特異なスピン励起，スピン液体状態）が起きる可能性が高くなる．

*1 三角形の頂点に Co が配置されたできた平面状の結晶構造．

1.1.2 強相関電子系における熱起電力の理論

ここでは、層状 Co 酸化物などの強相関電子系物質における熱起電力の理論として、Koshibae らによって提唱されたスピンエントロピーの流れによる熱起電力の理論 [8] を紹介する。次式に示したように、一般的に熱起電力 α は、高温極限*2 において単位電荷当たりのエントロピー輸送量に比例するものとして認識されている [7]。

$$\alpha \sim \frac{\mu}{eT} = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (1.1)$$

μ は化学ポテンシャル、 E はエネルギー、 V は体積、 S はキャリアの全エントロピー、そして N はキャリア数である。すなわち、熱起電力を増加させるには、キャリアのエントロピーを増加させれば良いということが分かる。Kosibae らはキャリアの有するスピン、軌道角運動量の自由度の観点から、層状 Co 酸化物における大きな熱起電力を説明した。彼らは、久保公式として知られている統計力学を用いた、外場による摂動に対する線形応答理論により、A, B, 2 つの異なる Co の価数を持つ層状 Co 酸化物における高温極限での熱起電力が、以下の式で与えられることを示した [8]。

$$\alpha = \frac{k_B}{e} (\ln g_A - \ln g_B) - \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (1.2)$$

g_A, g_B はそれぞれ異なる状態の Co の縮退度、 x は全部の Co (A と B の和) に対する A の Co の割合、 k_B はボルツマン定数である。右辺第 1 項がスピンと軌道、第 2 項が電荷の自由度の寄与を表している。

ここで、例として $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ に対して式 1.2 を適用する。 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の場合、 $x=0.5$ であるから第 2 項の電荷自由度からの寄与はない。また、磁化の測定から Co^{3+} と Co^{4+} が低スピン状態となって存在していることが分かっている [9]。Co は酸素八面体の中心に位置しているから、 $3d$ 軌道は 2 重縮退の e_g 軌道と、3 重縮退の t_{2g} 軌道へと分裂する。Fig.1.4 に示したのは、 Co^{3+} と Co^{4+} に対応するスピンの配置である。この図より、スピンと軌道の縮退度は、 Co^{3+} では $1 \times (2 \times 0 + 1) = 1$ (縮退なし)、 Co^{4+} では $3 \times (2 \times 1/2 + 1) = 6$ となることが分かる*3。

実際の結晶では、 CoO_6 八面体が連なって CoO_2 層を形成している。したがって、キャリアが伝導するということは、Fig.1.5 に示したように、 Co^{4+} のエントロピー $k_B \ln 6$ が、エントロピーゼロ ($k_B \ln 1$) の Co^{3+} へと飛び移ることを意味している。この両者が入れ替わる時に運ばれる電荷当たりのエントロピーが、式 1.2 より計算される $k_B \ln 6 / e = 154 \mu\text{V}/\text{K}$

*2 $k_B T / t \rightarrow \infty$, t は隣り合った格子点間の飛び移りに伴う遷移エネルギー。

*3 (軌道の自由度) \times (スピンの自由度)

の熱起電力そのものである．実験では，300K で約 $100\mu\text{V}/\text{K}$ の大きな熱起電力が報告されている^[1]．これにより，層状 Co 酸化物における熱起電力は，スピンと軌道の自由度が反映されたものと考えられている^[10]．

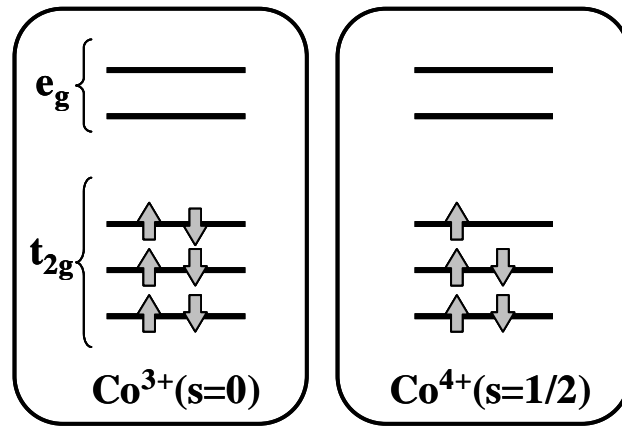


Fig.1.4 Co の d 軌道分裂とスピン配置．

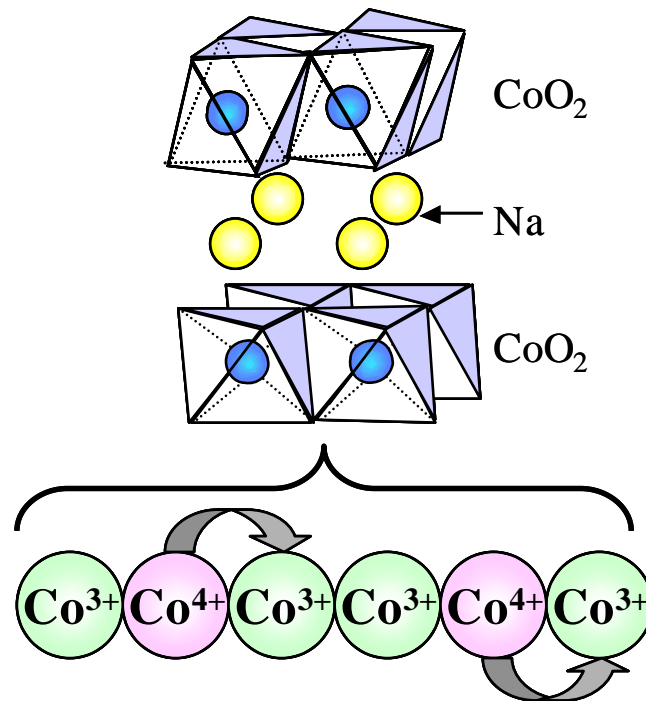


Fig.1.5 電荷 e とエントロピー $k_B \ln 6$ の流れ．

1.1.3 酸化物熱電材料

熱電材料とは、ゼーベック効果あるいはペルチェ効果を利用して、熱を電気に、電気を熱に変換する材料である^[11]。Fig.1.6のように、異なる2種類の金属線を接続して回路(熱電対)を作り、接点に温度差を与えると、回路に電圧が発生する。これは1821年にドイツの物理学者 Seebeck によって発見された現象であり、ゼーベック効果と呼ばれている。またペルチェ効果とは、1833年にフランスの時計技師 Peltier によって発見されたゼーベック効果の逆過程である。現在、この効果を利用した熱電変換デバイスは、多岐に渡って活用されている。例としては、時計やラジオの電源、半導体レーザー・電荷結合素子 (CCD)・フォトダイオードなどの冷却用途が挙げられる。

これまでに熱電材料として、ビスマス・テルル (Bi_2Te_3)、鉛テルル (PbTe)、シリコンゲルマニウム ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) といった合金系の材料が使用されてきた。しかしながら、これらの熱電材料では、廃熱の再利用を目的とする熱電発電の用途には不向きである。なぜならば、このような合金系の材料は、高温大気中で酸化してしまうため、熱電性能が低下するからである。

このような理由から、熱電発電においては空气中・高温で安定な酸化物を使用することが理想である。しかしながら、一般的に酸化物は電気抵抗が高く、熱電材料には向かないとされてきた^[12]。ところが1997年、Terasaki らによって $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ が発見されると、この状況は一変し、酸化物熱電材料を利用した熱電発電がにわかに現実味を帯びてきた。Fig.1.7に主な熱電材料と層状 Co 酸化物 (Na_xCoO_2 , Ca-Co-O , Bi-Sr-Co-O) の無次元性能指数 ZT を示した^[13]。層状 Co 酸化物は800K以上の高温領域において、従来材料を越える熱電性能を示している。

このような背景のもとに、層状 Co 酸化物における物性発現機構の解明や、実用化を目的とした高性能化に関する研究が、現在精力的に推進されている^[14]。この潮流は省エネルギー化や二酸化炭素排出量削減など、近年の環境意識の高まりと相まって、1960年代の世界的な熱電変換ブームに匹敵するものとなっている。

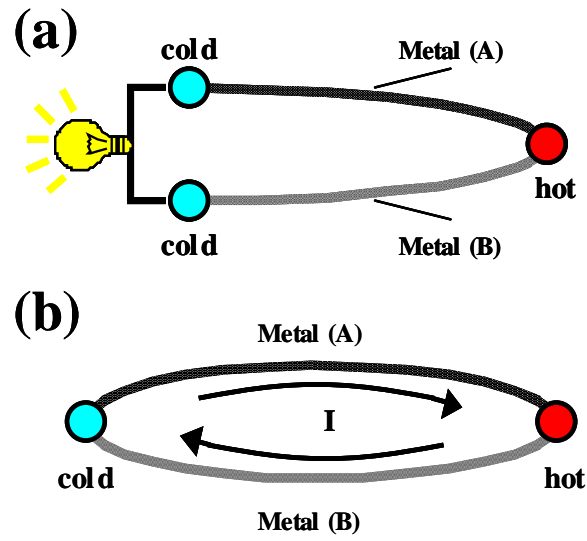


Fig.1.6 (a) ゼーベック効果と (b) ペルチェ効果 .

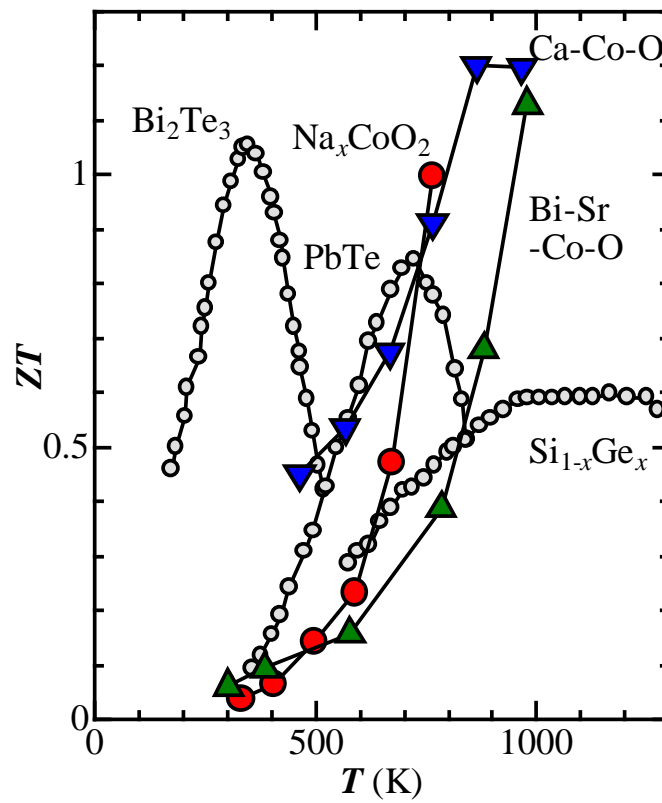


Fig.1.7 主な熱電材料と層状 Co 酸化物の無次元性能指数 ZT ^[13] .

1.2 本研究の目的

これまでに述べてきたように，層状 Co 酸化物は高い熱起電力を示し，新たな熱電材料としての地位を築きつつある．しかも，今までの熱電材料では困難であった高温大気中での使用など，熱電変換の新しい用途（廃熱からのエネルギー生成）を開拓する可能性をも秘めている．しかしながら，層状 Co 酸化物における熱電特性など，物性発現のメカニズムは未だ十分に解明されておらず，特に電子状態と熱電特性の関係を明らかにする研究が必要不可欠であると思われる．

$A_x\text{CoO}_2$ 型酸化物は，層状 Co 酸化物において，最も簡単な結晶構造をとる基本的な物質である．したがって，物性発現のメカニズムを探るには，最適な研究対象といえる． $A_x\text{CoO}_2$ は A サイト元素として，アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb) およびアルカリ土類金属 (Ca, Sr) をとる場合と，遷移金属 (Cu, Ag, Pd, Pt) をとる場合では，その物性に大きな違いがあることが知られている^[15]．そこで本研究では，この中でも「熱起電力」の大きな Na_xCoO_2 と，熱起電力と並んで重要な熱電の要素である「電気伝導性」に優れた PdCoO_2 を研究対象とし，これまでにあまり注目されて来なかった A サイトの元素の働きに着目した．

Na_xCoO_2 において，本質的不均一の源となる格子の乱れは，ランダムに配置された Na 原子によるポテンシャルの効果であると推測される．また，A サイトに Pd や Pt を入れた場合，他の元素では存在しない CoO_2 層以外の伝導経路 (Pd, Pt 層) が実現するといわれている^[16]．これらにおいて A サイトの元素量を調整し，物性の変化を観察することは， CoO_2 層における物性発現メカニズム解明の助けになると考えられる．さらに本研究では，物性の基本となる「電子状態」に注目し，理論計算による Na_xCoO_2 の熱起電力の再現を試みる．これによって電子状態と熱起電力の関係を明らかにし，層状 Co 酸化物における熱電特性発現メカニズムの解明を目指す．

本研究の目的は，高温大気中でも安定な酸化物である $A_x\text{CoO}_2$ ($A=\text{Na}, \text{Pd}$) について，電子状態と熱電特性の関係を明らかにし，物性発現メカニズムを解明することである．

1.3 本論文の構成

本論文は以下に示す構成をとっている．

第 1 章 (本章) では, 本研究の背景となる遷移金属酸化物の本質的不均一, 層状 Co 酸化物における熱電特性について紹介し, 研究目的を述べた．

第 2 章では, Na_xCoO_2 の電子状態と物性について, 実験, 理論計算によるアプローチを行う．特に, Na 原子の作り出すポテンシャルが, CoO_2 層に与える影響について考察する．

第 3 章では, PdCoO_2 の電子状態と物性について, 実験, 理論計算によるアプローチを行う．ここでは, Pd 伝導層が存在することによって, CoO_2 層の電子状態に生じる変化について考察する．

第 4 章では, Na_xCoO_2 を対象として熱起電力を算出し, 実験結果と比較検討を行う．また, キャリア濃度を変化させたり, 結晶構造を变形させたときの熱起電力の変化を求め, 電子状態と熱電特性との関係について考察する．

第 5 章では, 本研究を通して得られた知見をまとめ, 結論を述べる．

参考文献

- [1] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997).
- [2] 寺崎 一郎, 応用物理 **74**, 1 月号, 3 (2005).
- [3] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis, Nature **415**, 412 (2002).
- [4] I. Terasaki, I. Tsukada and Y. Iguchi, Phys. Rev. B **57**, 195106 (2002).
- [5] S. Mori, C. H. Chen and S.-W. Cheong, Nature **392**, 473 (1998).
- [6] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen and S.-W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999).
- [7] 坂田 亮 編, 熱電変換工学 基礎と応用 (リアライズ, 2001).
- [8] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000).
- [9] Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki and T. Kajitani, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, (Suppl. A) 235 (2001).
- [10] 小椎八重 航, 日本応用磁気学会誌, **26**, 738 (2002).
- [11] G. D. Mahan, Solid State Physics **51**, 81 (1998).
- [12] G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**, 7436 (1996).
- [13] 寺崎 一郎, パリティ, **18**, 10 月号, 64 (2003).
- [14] *Oxide Thermoelectrics*, edited by K. Koumoto, I. Terasaki and N. Murayama (Research Signpost, India, 2002).
- [15] C. T. Prewitt, R. D. Shannon and D. B. Rogers, Inorg. Chem. **10**, 719 (1971).
- [16] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt and J. L. Gillson, Inorg. Chem. **10**, 723(1971).

第 2 章

Na_xCoO_2 の電子状態と物性

2.1 Na_xCoO_2 の特徴

本章では、層状 Co 酸化物ブームの火付け役となった Na_xCoO_2 を対象に、実験、理論計算による電子状態から熱電特性へのアプローチを展開する。始めに、 Na_xCoO_2 に関するこれまでの研究、および主な特徴について簡単に紹介する。

2.1.1 結晶構造

Na_xCoO_2 は 1973 年にフランスの研究者 Fouassier らによって、合成報告がなされた物質である [1, 2]。彼らは酸化ナトリウム (Na_2O , Na_2O_2) と酸化コバルト (CoO , Co_3O_4) を様々な比で混合し、固相反応法によって複数のナトリウム-コバルト酸化物を合成した。これらの多くは、化学式 A_xMO_2 (A は一価の陽イオン, M は遷移金属) で表される化合物であり、A の量を自在に変えることができるインターカレーション (挿入脱離可) 系層状酸化物である。このような層状化合物では、一般的に A サイトを占める陽イオンの伝導性が高く、電池材料として優れた性質を示すことが多い。例えば、現在、ノートパソコンのバッテリー等で有名なリチウムイオン電池は、 Na_xCoO_2 のナトリウム (Na) をリチウム (Li) で置換した物質、 Li_xCoO_2 を陽極材料として使用している。

Na_xCoO_2 も当初は陽極材料としての可能性が見出され、電池への応用を目指した研究が進められた [3]。残念ながら Na イオンでは、Li イオンほどの起電力を得ることができなかったため、電池材料として大きな注目を集めることはなかった。しかし、その研究過程において、結晶構造・輸送特性などの基本物性が測定されている [4]。

Fig.2.1 に示したのは、 A_xMO_2 型の層状化合物がとる代表的な結晶構造である。いずれの構造でも、6 個の酸素によって M イオンを中心とした八面体が形成され、この八面体が稜共有してできた MO_2 層を持っている。これらの構造の違いは A イオンの位置と、そ

れによって生じる MO_2 層のずれ，すなわち積層パターンが異なっているところである．それが，Fig.2.1 に示した O3, T1, P2, P3 の 4 種類に分類された結晶構造である^{*1}．M イオンと同様に，A イオンも 6 個の酸素に取り囲まれている．したがって，この A イオンに対する酸素の配位パターンの違いにより，八面体型 (O3)，四面体型 (T1)，三角プリズム型 (P2, P3) に分けることができる．また，図には示していないが，これらの構造の間には，O'3, P'3 と呼ばれる少し歪んだ斜方晶も存在している．

Na_xCoO_2 においても x の違いによって，Fig.2.1 に示したいくつかの結晶構造をとることが分かっている^[2]．特に Na_xCoO_2 では，これらを α 相 (O3)， β 相 (P'3)， γ 相 (P2) と呼んで区別するのが一般的であり，本論文もこの呼称を採用する．なお，このような結晶構造の変化は，後の議論で重要となる Na 量の判定に，大きな役割を果たすことになる．

^{*1} O は octahedral(八面体型)，T は tetrahedral(四面体型)，P は prismatic(三角プリズム型) を意味しており，アルファベットの後の数字は，積層方向の MO_2 層の周期を示している．

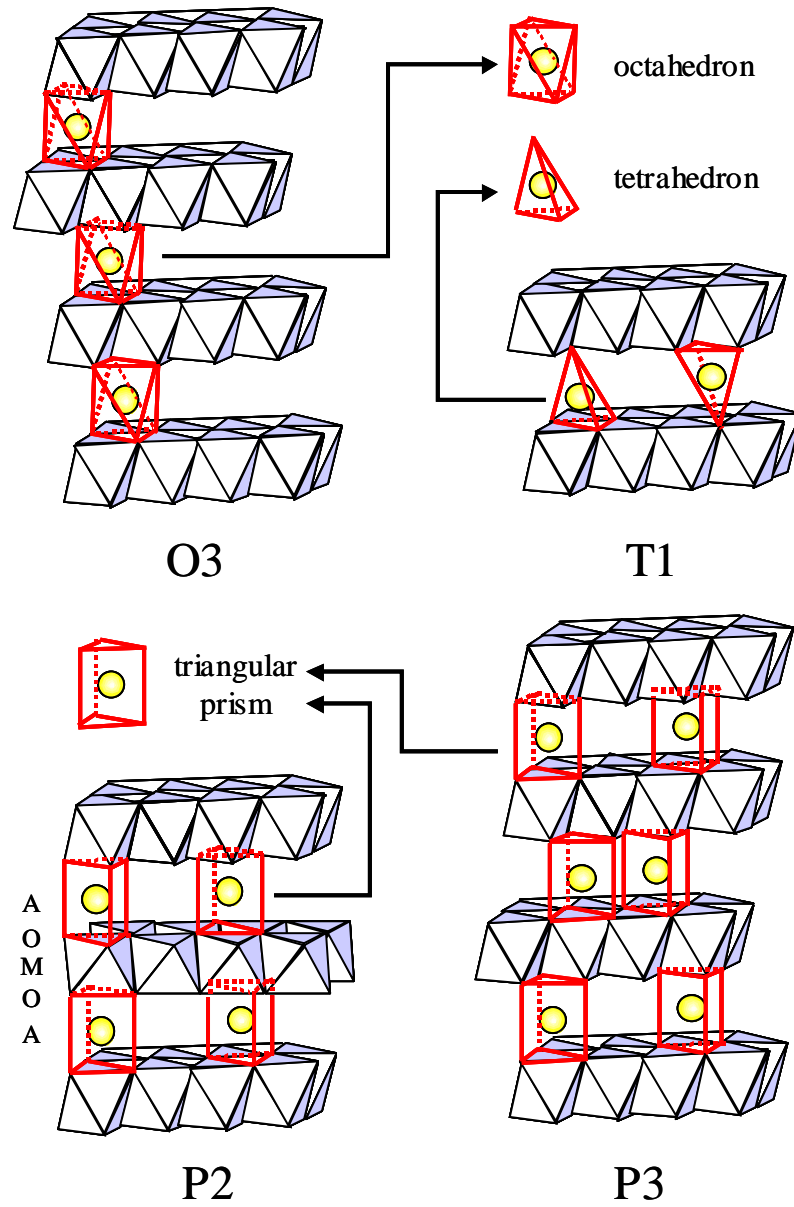


Fig.2.1 AMO_2 型層状酸化物の様々な積層パターン [2].

2.1.2 熱電特性

電池材料としての実用化が難しいと判断されてから、 Na_xCoO_2 は一部の物性研究者の間で、細々と研究されるだけの物質であった。そんな Na_xCoO_2 に、ふたたび世間の目が集まることになったきっかけは、1997年に出版された一本の論文である。それは東京大学の寺崎らによって書かれたものであり、 Na_xCoO_2 の新たな可能性、すなわち熱電変換材料としての可能性を指摘した最初の論文であった^[5]。Fig. 2.2 に示したのは、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 単結晶面内 (a 軸) 方向の電気抵抗率および熱起電力である。 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ は、室温近傍において、約 $200\mu\Omega\text{cm}$ という低い電気抵抗率と、 $100\mu\text{V}/\text{K}$ という大きな熱起電力を示す。特に熱起電力は、高温超伝導体や他の遷移金属酸化物の室温での値が数 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度^[6]であることを考えると、圧倒的に大きいといえることができる。

また、寺崎らは前述の論文中において、 Na_xCoO_2 の高い性能が既存の熱電変換材料とは異なるメカニズムによって発現していることを指摘し、それまでにはなかった熱電変換材料の新しい領域を開拓した。その分野は現在、強相関電子系酸化物熱電変換材料と呼ばれている。その最大の魅力は、強い電子相関というこれまでに活用されてなかった領域の物理を利用して、酸化物熱電変換材料という高温大気中でも動作可能なデバイスを作製できる点にある。

Na_xCoO_2 の発見以来、日本を中心に数多くの大学や企業の研究者によって、物性発現機構の解明や、実用化を目的とした高性能化に関する研究が推進されている。この潮流は省エネルギー化や二酸化炭素排出量削減など、近年の環境意識の高まりと相まって、1960年代の世界的な熱電変換ブームに匹敵するものとなっている。

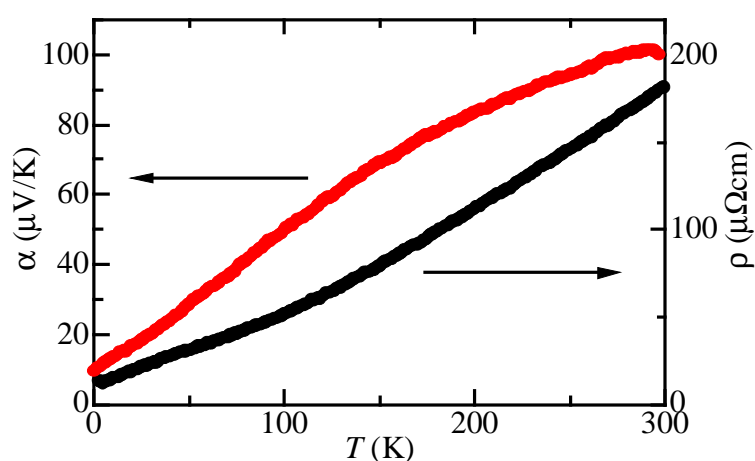


Fig.2.2 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率 (ρ) および熱起電力 (α) の温度 (T) 変化^[5]。

2.1.3 超伝導

2003年3月、 Na_xCoO_2 を世界的に有名にした論文が、英国科学誌“Nature”に掲載された。発表したのは、物質・材料研究機構 (NIMS) の高田らであり、 Na_xCoO_2 関連物質において超伝導を発見したというものであった [8]。

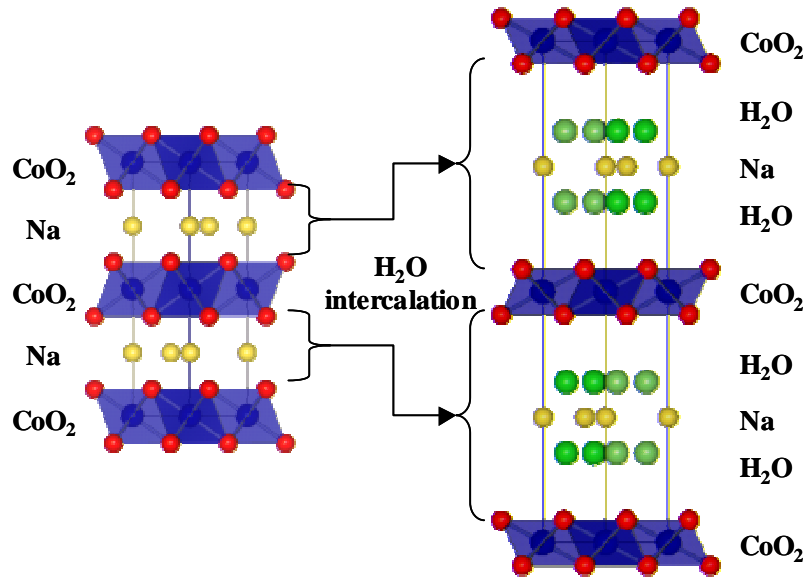
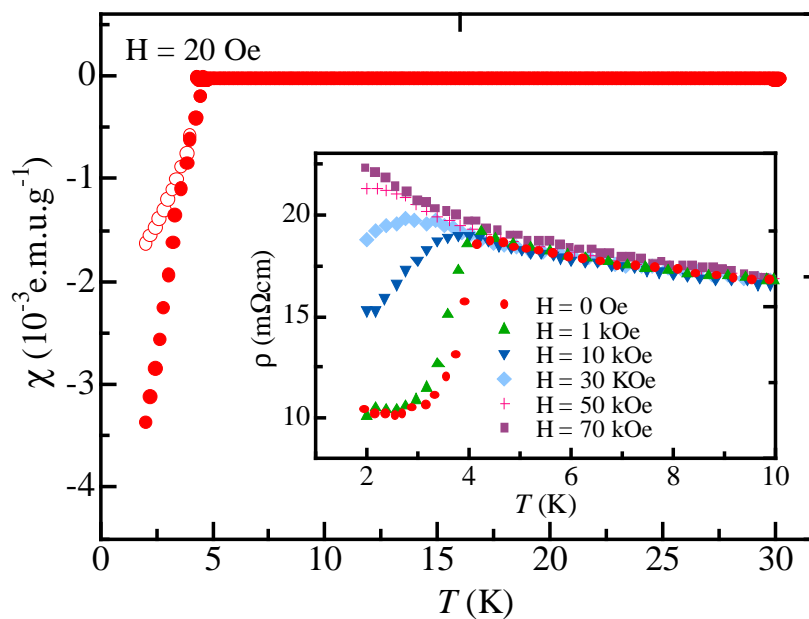
高田らは、 Na_xCoO_2 から化学的手法を用いて Na の一部を引き抜き、層間に水分子 (H_2O) を挿入することによって合成される水和コバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Fig.2.3) が、約 5K の転移温度 (T_c) を持つ超伝導体 (Fig.2.4) であることを報告した。さして高い T_c を示すわけでもない $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に、世界中の超伝導研究者達が目を向けた理由は、これが高温超伝導解明のカギを握る物質と認識されたためである。

1986年、IBM チューリッヒ研究所の Bednorz と Müller により銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、世界的な超伝導フィーバーが巻き起こった [7]。日々活発な研究が行われた結果、ほどなくして高温超伝導の発現の舞台は、 CuO_2 正方格子面であることが判明した。したがって周期律表で Cu に近く、化学的に似た性質を持つ Co や Ni の酸化物も注目され、高温超伝導のメカニズム解明を目指した多くの研究が行われた。しかし、これらの試みは全て失敗に終わり、高温超伝導は CuO_2 の持つ特異な性質に起因するものとされていた。

ところが、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ で発見された超伝導は、世界初の Co 酸化物超伝導体であり、しかもその超伝導の舞台は CuO_2 正方格子ではなく、 CoO_2 三角格子といった構造上の違いをも有している。このような理由から、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ は、高温超伝導のメカニズム解明に示唆を与えるのみならず、新たな超伝導物質探索の指針を与えることとなった。

さらにもう一つ、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が注目を集めた理由は、この超伝導機構が従来のクーパー対によるものとは異なり、同じ向きのスピン同士が対となったスピントリプレット超伝導の可能性が強いことである [9]。通常の超伝導体 (s 波対称性) や銅酸化物高温超伝導 (d 波対称性) はスピンシングレットと呼ばれ、超伝導状態では合成スピン角運動量が消失している。

これに対して、 UPt_3 や Sr_2RuO_4 [10] (p 波あるいは f 波対称性) などにみられる超伝導は、スピントリプレットと呼ばれている [11]。スピントリプレット超伝導では、クーパー対のスピンが消失しないため、互いに相容れない性質である超伝導状態と強磁性とが共存する可能性がある。その他にも、スピントリプレット超伝導のオーダーパラメータには多くの自由度があり、従来の BCS 理論を超えた新しい現象が期待されている。このように $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導は、さまざまな方面への発展の可能性を秘めた魅力的なものであるといえる。

Fig.2.3 水和 Co 酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 [8] .Fig.2.4 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ の磁化率 χ (インセットは電気抵抗率 ρ) の温度 T 変化 [8] .

2.2 Na_xCoO_2 の合成

ここでは実験面において、最も重要とされるサンプルの合成について述べる。本研究において重要な物理量である電気抵抗率、熱起電力などの輸送特性を正確に評価するには、良質なサンプルが必要不可欠である。こうしたサンプルの出来によって、研究の成否が決定するといっても過言ではない。本節では Na_xCoO_2 サンプルの合成と評価について報告する。

2.2.1 粉末サンプルの合成

Na_xCoO_2 粉末サンプルは、高温大気中における固相反応法で比較的簡単に作成することができるため、これまでに数多くの合成報告があり、現在では最適な合成方法が確立されている^[12]。原料となる炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と酸化コバルト (Co_3O_4) を適当量秤量して混合し、電気炉中で 1023K, 12 時間仮焼する。その後、さらに 1173K, 12 時間の熱処理を行う。これによって、ほぼ単相の $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 粉末を得ることができる。合成のポイントは、熱処理過程において蒸発する Na の取り扱いである。この点については、蒸発量を予測し、あらかじめ目的組成より多めに Na を混合する、もしくはラピッドヒートと呼ばれる急速加熱法によって、Na 蒸発を最小限に抑えるといった解決法がある。

Fig.2.5 は、Motohashi らによって報告された Na_xCoO_2 合成時の TG-DTA 曲線である^[14]。これにより 800K~1000K にかけて、Na の蒸発を示唆する急激な重量低下が存在することが分かる。彼らは、この温度領域を避けるために室温から 1023K への急速加熱 (ラピッドヒート) を行い、仕込み組成に等しい Na 量を保ったサンプルが合成できることを示した。

本研究では、このラピッドヒート法を採用し、 $\gamma\text{-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の多結晶粉末を合成した。本研究の合成条件を次に示す。

1. Na_2CO_3 (純度 99%) と Co_3O_4 (純度 99.9%) が Na:Co=0.75:1.0 になるように秤量し、乳鉢にて混合した。
2. 混合物をアルミナボート (純度 >99.5%) に入れ、あらかじめ 1023K に予熱した炉に入れ、12 時間仮焼した後、炉冷した。
3. 取り出したサンプルを摩砕し、よく混合して 1173K, 12 時間熱処理を行った。

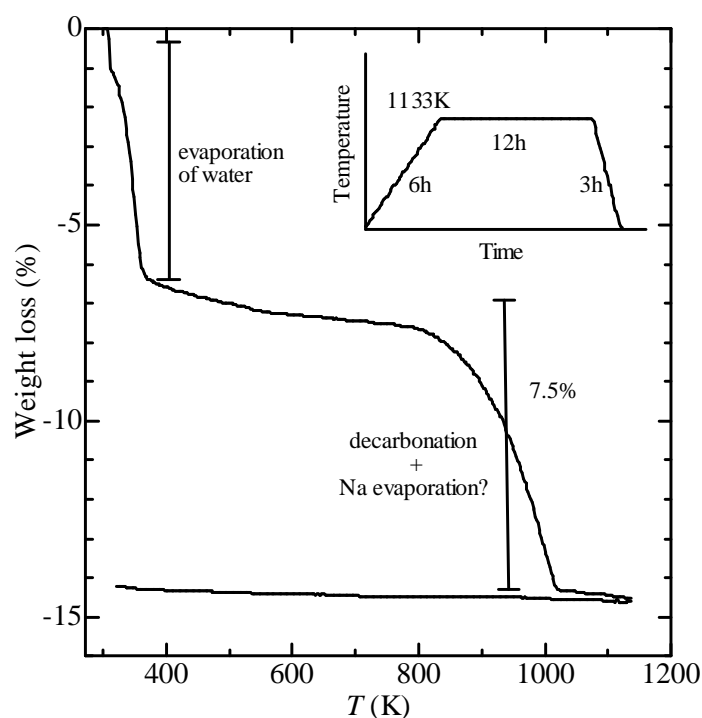


Fig.2.5 Na_xCoO_2 の TG-DTA 曲線^[14] . インセットは熱処理の過程を示している .

2.2.2 単結晶サンプルの合成

Na_xCoO_2 の単結晶については、これまでにフラックス法^[13] とフローティングゾーン法^[15] による合成報告がなされている . どちらの方法でも大きさ数 mm , 厚さ 0.1mm 程度の六角形板状の単結晶が得られている .

最も良く知られた Na_xCoO_2 単結晶合成法は、Mikami らによる食塩 (NaCl) を主成分としたフラックス合成法である^[13] . 彼らは原料となる Na_2CO_3 と Co_3O_4 に少量の B_2O_3 を混合し、1123K (NaCl の融点付近) から一週間ほどかけて徐冷し、単結晶を合成した . この方法では、大きさ数 mm , 厚さ約 0.1mm 程度の $x=0.6$ (β 相) ~ 0.7 (γ 相) の単結晶を得ることができたと報告されている . 本研究では、まず、この混合フラックス法によって単結晶を合成することにした .

混合フラックスによる単結晶合成

原料となる Na_2CO_3 と Co_3O_4 , または $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ とフラックスとなる NaCl , Na_2CO_3 , B_2O_3 を様々な比で混合し、アルミナルツボ中にて各種熱処理を行った . その結果を次に示す .

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{NaCl}=1:1:7$ のモル比 (溶質濃度 12.5mol%) で混合した。1223K に加熱後, 15K/day の割合で 1073K まで降温した。合成失敗。
2. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{NaCl}=1:1:11$ のモル比 (溶質濃度 8.3mol%) で混合した。1223K に加熱後, 15K/day の割合で 1073K まで降温した。合成失敗。
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{NaCl}=0.75:1:7$ のモル比 (溶質濃度 12.5mol%) で混合した。1223K に加熱後, 15K/day の割合で 1073K まで降温した。合成失敗。
4. $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ を NaCl フラックスに対して 10mol% になるように混合した。1173K に加熱後, 17K/day の割合で 1073K まで降温した。合成失敗。
5. $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ を混合フラックス ($\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{B}_2\text{O}_3=4:4:1$) に対して 10mol% になるように混合した。1173K に加熱後, 17K/day の割合で 1073K まで降温した。合成成功。
6. $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ を混合フラックス ($\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{B}_2\text{O}_3=8:1$) に対して 10mol% になるように混合した。1173K に加熱後, 17K/day の割合で 1073K まで降温した。合成失敗。

唯一成功した 5 番目の条件では, 1mm 程度のサイズの単結晶が多数確認された。しかし、フラックスとルツボ材料が反応してできたと思われる副生成物が単結晶表面に付着し、洗浄によって分離することができなかった。この副生成物は、フラックスの粘度を抑えるために混入した B_2O_3 とルツボ材料の反応によって生成したものと判断される。そこで、これ以降は B_2O_3 を使用せず、各フラックス単体での合成条件と、より優れたフラックスの発見を目指して合成を行った。

NaCl フラックス法による合成

これまでに行った NaCl フラックス合成では NaCl が完全に蒸発し、結晶が残っていないことが多かった。NaCl の沸点は 1738K であり、合成温度より 500K 以上も高い温度であるが、Co を触媒とした Na と Cl への分解反応が起きてしまった可能性がある。事実、NaCl フラックス使用時には電気炉の周囲に塩素臭が漂っていることが確認された。そこで、NaCl の蒸発 (分解?) を最小限に抑えるために、高温・短時間で結晶を成長させることにした。本研究における NaCl フラックス法による合成手順を次に示す。

1. $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 粉末を NaCl フラックスに対して 5.4mol% の濃度になるように秤量混合し、高純度アルミナルツボ (>99.9%) 中に入れた。
2. ルツボを 773K で余熱した後, 1323K に急速加熱し, 200K/h の割合で 1123K まで降温し, 炉冷した。
3. 蒸留水を使用して NaCl フラックスを除去した。

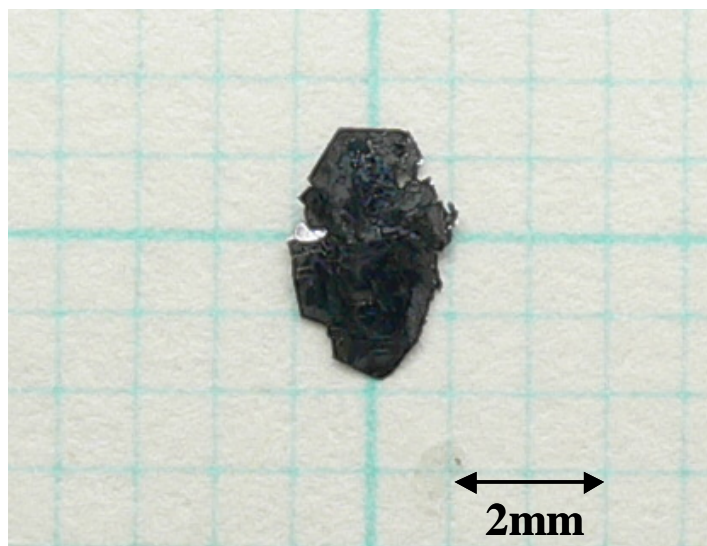


Fig.2.6 NaCl フラックス法にて合成した結晶の写真 .

この方法により , Fig.2.6 に示した大きさ 2~3mm , 厚さ約 0.01mm の板状結晶を合成することができた .

Na_2CO_3 フラックスによる合成

一般的に酸化物は , 塩化物の熔融塩に溶けにくい性質を示す . 酸化物に対する溶解度の高いフラックスを使用すれば , より大きな結晶が得られる可能性がある . そこで , 酸化物が比較的溶解しやすいとされている Na_2CO_3 (融点 1124K) をフラックスにする合成を試みた . 本研究における Na_2CO_3 フラックス法による合成手順を次に示す .

1. $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 粉末を Na_2CO_3 フラックスに対して 5.4mol% の濃度になるように秤量混合し , 高純度アルミナルツボ (>99.9%) 中に入れた .
2. ルツボを 908K で余熱した後 , 1323K に急速加熱し , 200K/h の割合で 1123K まで降温し , 炉冷した .
3. 蒸留水を使用して NaCl フラックスを除去した .

この方法により , Fig.2.7 に示した大きさ 5~6mm , 厚さ約 0.01mm の板状結晶を得ることができた .

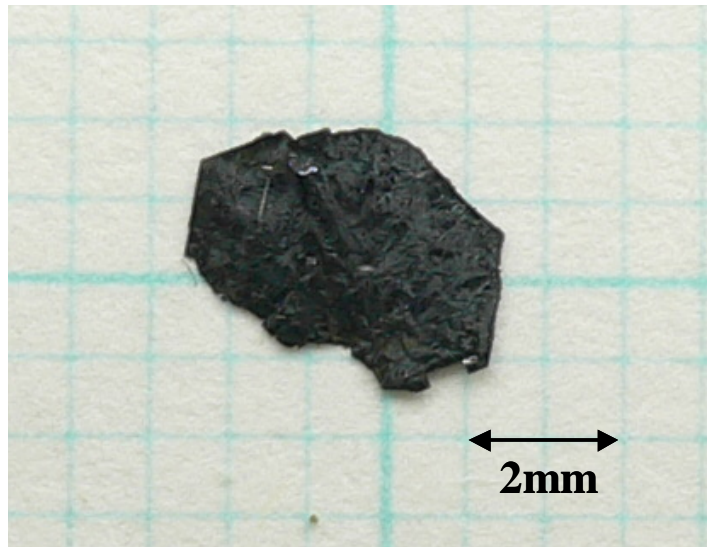


Fig.2.7 Na_2CO_3 フラックス法にて合成した結晶の写真 .

NaOH フラックスによる合成

NaCl , Na_2CO_3 フラックスによって合成した結晶は非常に薄い ($>10\mu\text{m}$) ため, 各種物性測定を行うことが困難である . そこで, より厚く, より大きな結晶の合成を目指して最適なフラックスを探索したところ, 水酸化ナトリウム (NaOH) が Na_xCoO_2 合成のフラックスに適していることが判明した . 本研究における NaOH フラックス法による合成手順を次に示す .

1. Na_xCoO_2 粉末を NaOH フラックスと 1:12 の重量比で秤量混合し, 高純度アルミナルツボ ($>99.9\%$) 中に入れた .
2. ルツボを電気炉内にて室温から 700K/h の割合で 973K まで昇温し, 973K で 5 時間熱処理を行い, その後 20K/h の割合で 673K まで降温し, 炉冷した .
3. この段階でほとんどのフラックスは蒸発しているため, 最後にルツボ内に残された結晶をアセトンで洗浄した .

この方法により, Fig.2.8 に示した直径約 1cm , 厚さ $0.2 \sim 0.3\text{mm}$ の大型結晶を大量に合成することができた .



Fig.2.8 NaOH フラックス法にて合成した結晶の写真 .

2.2.3 サンプルの同定

本研究では、合成した Na_xCoO_2 の結晶を、粉末 X 線回折法 (XRD) により同定した。まず、XRD による Na_xCoO_2 の同定法について説明する。

2.1.1 節で紹介したように、 Na_xCoO_2 では x の違いにより、主に 3 つの異なった結晶構造に分類することができる。その 3 種類の構造とは、 α 相 ($x = 0.9 \sim 1.0$)、 β 相 ($x = 0.55 \sim 0.67$)、 γ 相 ($x = 0.3 \sim 0.5, 0.7 \sim 0.74$) である^[16]。Fig.2.9 に示したのは、この 3 つの相の XRD パターンを過去に報告された結晶構造^[16, 17, 18] から、再現したものである。3 つの相の XRD パターンは、低角度領域では重複するところもあるが、はっきりと区別することができる。したがって、合成したサンプルの XRD パターンと Fig.2.9 を比較することで、合成したサンプルの結晶構造 (相) の判別、および大体の Na 量を見積もることが可能である。

さらに、Na 量については、 Na_xCoO_2 のインターカレーション系化合物であるという性質を利用して、より正確に判定をすることができる。 Na_xCoO_2 が広範囲 ($x = 0.3 \sim 1.0$) に渡って Na 量を変化できる理由は、Fig.2.10 に示したように、負に帯電した CoO_2 層同士が、正の電荷を持つ Na^+ によって結合しているためである。いわば Na は CoO_2 層をつ

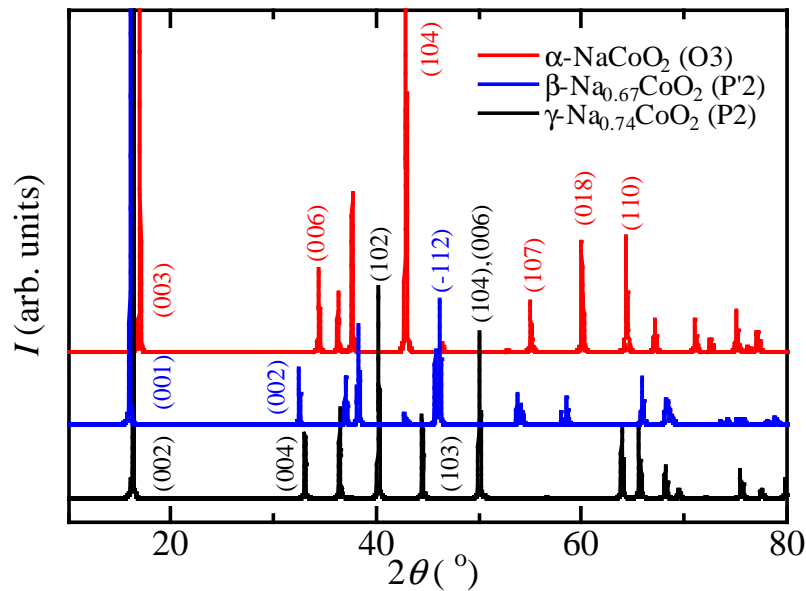


Fig.2.9 Na_xCoO_2 における α , β , γ 相の XRD 計算結果 [16, 17, 18] . 括弧内の数字は主要なピークに対応するミラー指数 (hkl) を表している .

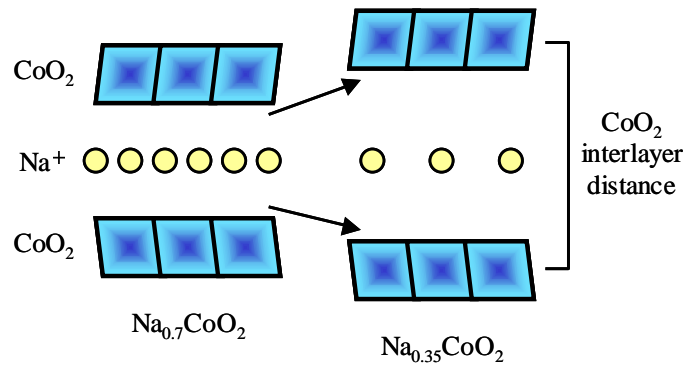


Fig.2.10 Na 量と CoO_2 層間距離の変化 .

なく接着剤の役目を果たしている . したがって , Fig.2.10 に示したように , $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ (左側) から半数の Na^+ が脱離した $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ (右側) では , CoO_2 層を引き付ける力が弱くなり , 層間距離が広がる傾向 (約 3%) を示す [15] . Fig.2.11 には , これまでに報告された Na_xCoO_2 の Na 量と格子定数 [1, 14-20] から計算した CoO_2 層間距離をプロットしたものである . Na 量 (x) と CoO_2 層間距離 (y) には , 明らかに放物線的相関が存在している . 最小二乗法によるフィッティングを行ったところ , 2 次関数 $y = -0.369x^2 + 0.019x + 5.64$ (Foo らによる γ 相のデータ [15] のみを考慮) と $y = -0.525x^2 + 0.132x + 5.61$ (全ての相のデータ [1, 14-20] を考慮) の関係を得ることができた . これら解析結果の相関係数は

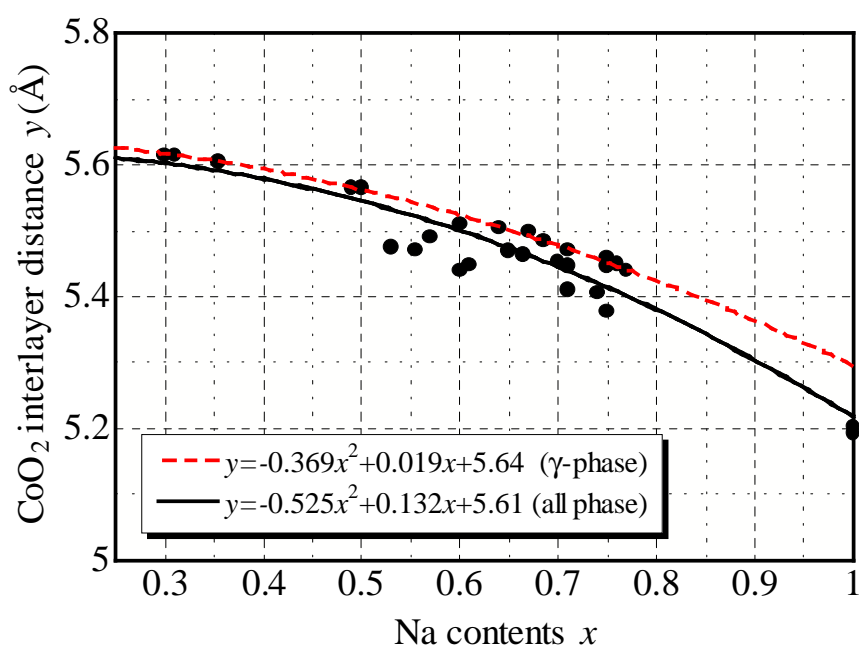


Fig.2.11 Na 量 (x) と CoO_2 層間距離 (y) の関係 [1, 14-20] .

1.000 および 0.943 となり、いずれも強い正の相関があることが分かった。そこで本研究では、 γ 相のサンプルについては前者の式を適用し、それ以外の相 (α 相や他の相へと移行変わる途中の中間相) においては後者の式を適用することで、 Na_xCoO_2 の組成を決定することにした。

測定は、マックサイエンス社製粉末 X 線回折装置 M18XHF-SRA を使用し、線源は Cu(モノクロメーター使用、波長 1.54050Å)、管電圧 50.0kV、管電流 300.0mA、発散スリット 1.00°、散乱スリット 1.00°、受光スリット 0.15mm の条件で行った。2 θ の角度補正には、外部標準試料として Si(99.9999%) を測定し、ICDD*2の PDF(Powder Diffraction File) 番号 27-1402 を用いて補正を行った。

粉末サンプルの合成結果

2.2.1 節にて合成した $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 粉末サンプル (仕込み組成) の XRD 測定結果を Fig.2.12 に示す。測定されたピークは Fig.2.9 との比較により、全て γ 相のピーク位置と一致することが分かった。次に、 c 軸長を XRD のピーク位置より算出して CoO_2 層間距離を求め、前述のフィッティングの式 (γ 相用) を適用したところ、Na 量は 0.74 となった。これより、合成されたサンプルは $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ であると判断した。

*2 International Centre for Diffraction Data

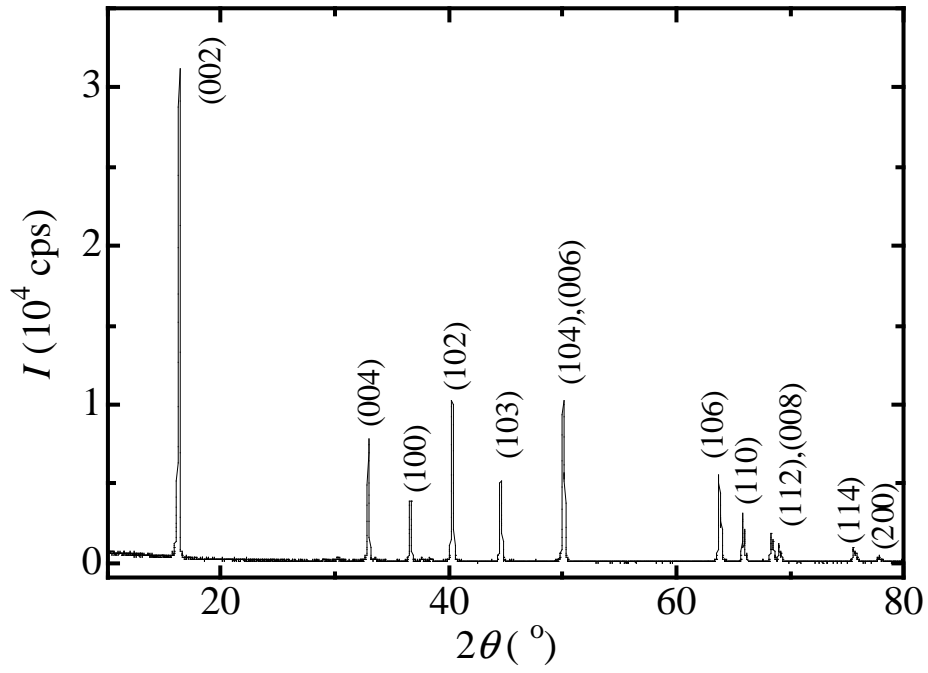


Fig.2.12 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 粉末サンプル (仕込み組成) の XRD 測定結果 .

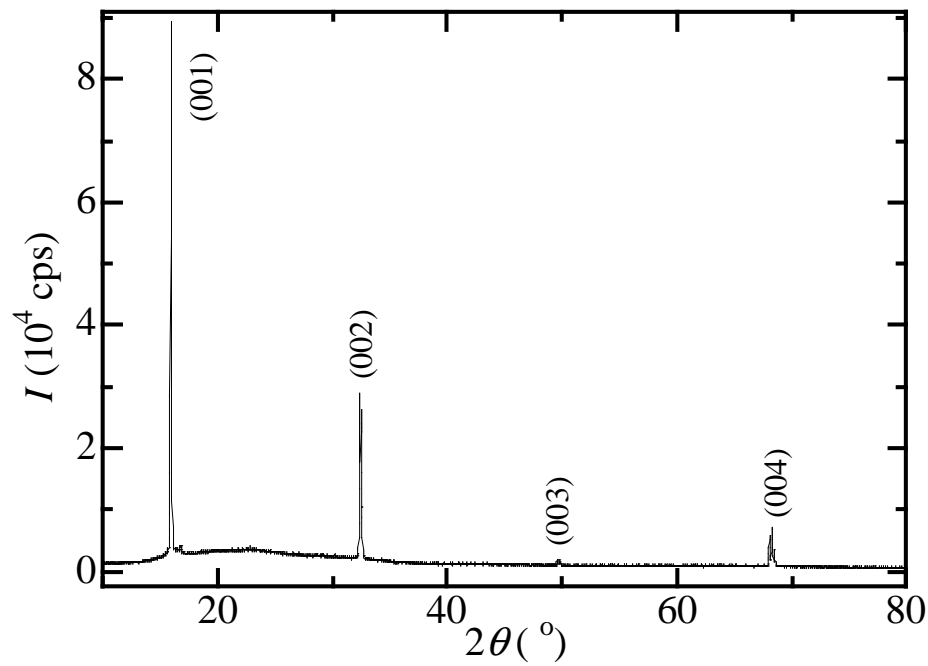


Fig.2.13 Na_xCoO_2 単結晶の XRD 測定結果 (NaCl フラックス法にて合成) .

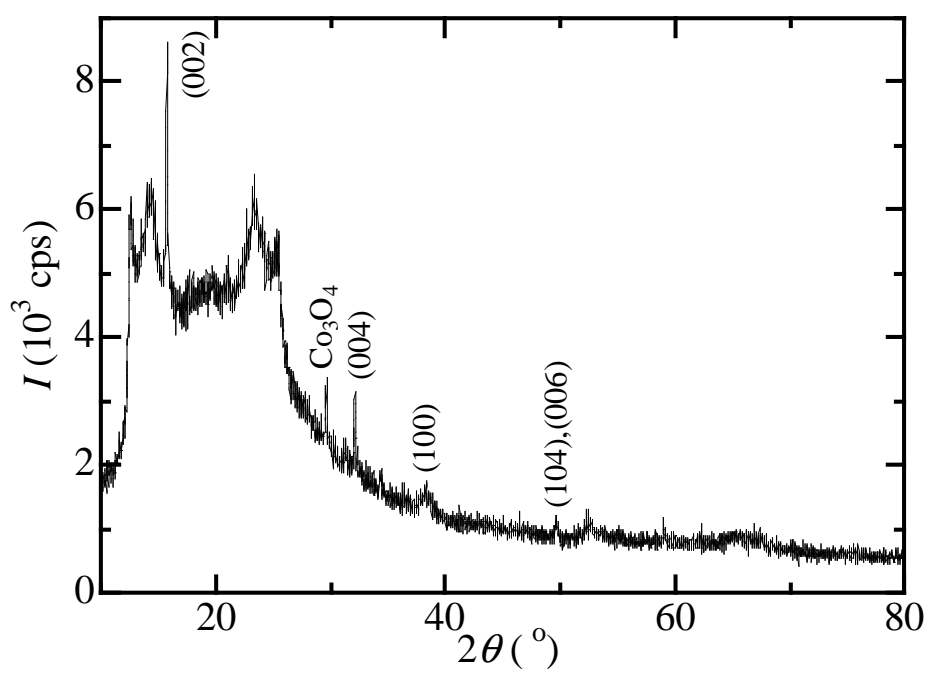


Fig.2.14 Na_xCoO_2 の XRD 測定結果 (Na_2CO_3 フラックス法にて合成) .

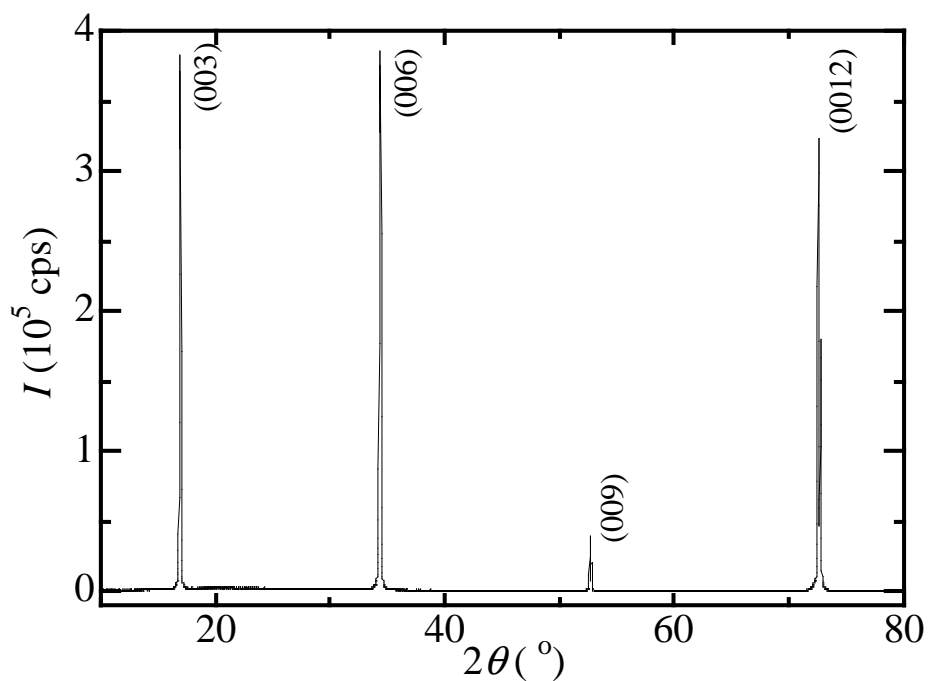


Fig.2.15 Na_xCoO_2 単結晶の XRD 測定結果 (NaOH フラックス法にて合成) .

NaCl フラックス法による合成結果

Fig.2.13 は NaCl フラックス法にて合成した板状結晶を、サンプルホルダにアピエゾン グリスで貼り付けて XRD 測定を行ったデータである。 Na_xCoO_2 は c 軸に垂直 (面内) 方向に大きく成長する性質を持つため、 c 面に対応するピークのみが観察された。Fig.2.9 との比較により、このサンプルは $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ である可能性が高いと思われる。そこで、前述のフィッティングの式 (全ての相用) を適用したところ、Na 量は 0.62 となったため、合成されたサンプルは $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ であると判断した。

Na_2CO_3 フラックス法による合成結果

Fig.2.14 は、 Na_2CO_3 フラックス法にて合成したサンプルの XRD 測定結果である。Fig.2.9 とフィッティングの式により、 γ 相 ($x \sim 0.5$) であると思われるが、Fig.2.14 には Co_3O_4 の不純物ピークに加えて、別の幅の広い何かのピークが重なっている。この幅の広いピークに対応する不純物は不明であるが、蒸留水による洗浄で取り除けないことから、フラックスに使用した Na_2CO_3 ではないと思われる。したがって、本研究においては、 Na_xCoO_2 の合成に Na_2CO_3 フラックスを使用すべきではないと判断した。

NaOH フラックス法による合成結果

Fig.2.15 は NaOH フラックス法にて合成したサンプルの XRD 測定結果である。NaCl フラックスのときと同様に、板状結晶をグリスで貼り付けて測定したため、 c 面に対応する $(00l)$ の指数を持ったピークのみが観察された。本サンプルのピークは、これまでに測定してきたサンプルよりも高角度側へとシフトしており、Fig.2.9 との比較から、 $\alpha\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ の可能性が高いと思われる。そこで、前述のフィッティングの式 (全ての相用) を適用したところ、Na 量は 1.0 となったため、合成されたサンプルは $\alpha\text{-NaCoO}_2$ であると判断した。また、NaOH フラックス法による合成では、原材料として $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ と Co_3O_4 のどちらを使用しても、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ を作成することができた。これは NaOH が高温で分解して Na が大量に発生したために、原材料の Na 含有量に依らず、Na 量の上限である $x = 1.0$ の結晶ができたものと推測される。

2.2.4 ソフト化学プロセスによる Na 脱離

2.1.1 節で説明したように, Na_xCoO₂ はリチウムイオン電池の陽極材料である LiCoO₂ と同様の性質を持っている。したがって, CoO₂ 層間のアルカリイオン (Na⁺) の量は, 電気化学プロセスやソフト化学プロセス*³によって調節することが可能である [3, 21]。そこで本研究では, これまでに報告されていない α-NaCoO₂ を母物質としたハロゲン (I₂, Br₂) による Na 脱離を試みた。実験手順を以下に示す。

1. 様々なハロゲン濃度のアセトニトリル溶液を用意した。
2. α-NaCoO₂ を適量秤量し, 上記の溶液中に保存した。
3. 室温にて 1 週間放置した。
4. サンプルをアセトンで洗浄し, X 線回折測定により同定した。

ハロゲンの量についての詳細を Table2.1 に示す。表中の 1*x* とは, 理論上, NaCoO₂ から全ての Na を脱離するのに必要なハロゲンの量である。したがって, 5*x*, 10*x* は, NaCoO₂ から全ての Na を脱離するのに必要なハロゲンの量の, 5 倍, 10 倍の量に対応している。

Table2.1 Na 脱離に使用したハロゲンの種類と量。

Sample no.	Halogen	Amount
(A)	I ₂	1 <i>x</i>
(B)	I ₂	5 <i>x</i>
(C)	I ₂	10 <i>x</i>
(D)	I ₂	20 <i>x</i>
(E)	Br ₂	5 <i>x</i>
(F)	Br ₂	30 <i>x</i>
(G)	Br ₂	100 <i>x</i>

いずれのサンプルも Na 脱離後は, Fig.2.16, 2.17 に示したような銀色の結晶になった。続いて, XRD 測定結果を報告する。

*³ ソフト化学プロセスとは, 水溶液反応などの低温化学反応技術を組み合わせてセラミックス材料を合成するプロセスで, 高温での熱処理を経由する通常の合成法では得られない特異な組成・構造・形態の材料を合成することができる。

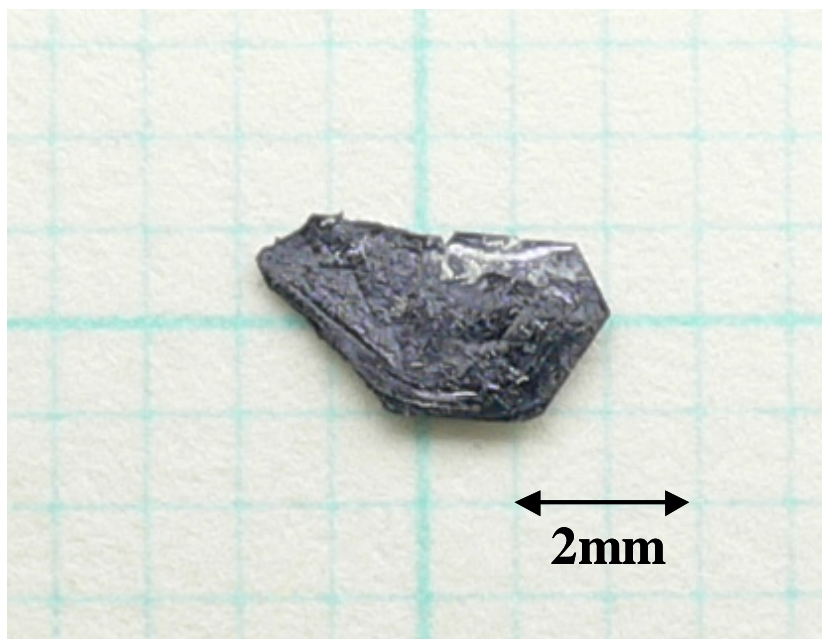


Fig.2.16 $\text{I}_2(5x)$ にて Na 脱離後の結晶の写真 .

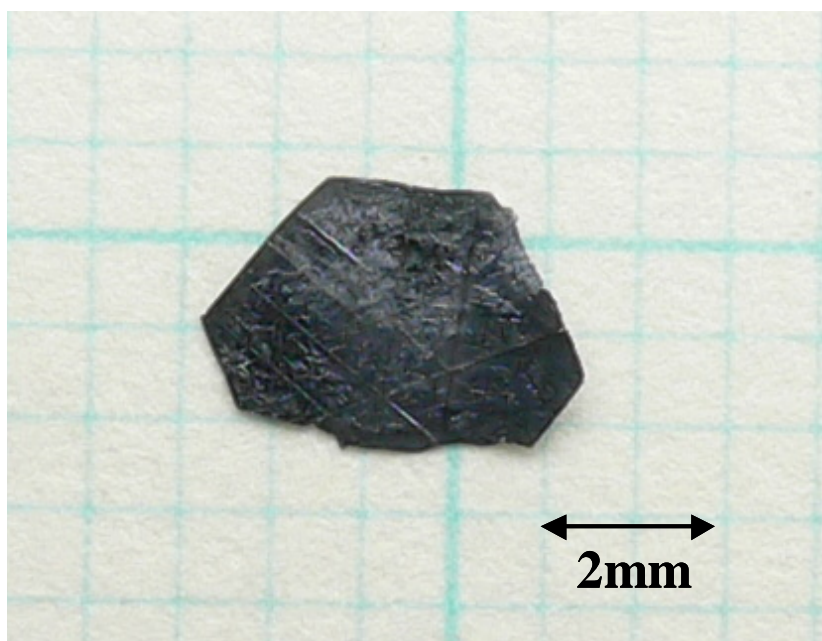


Fig.2.17 $\text{Br}_2(30x)$ にて Na 脱離後の結晶の写真 .

(A) のサンプル

Fig.2.18 は、I₂(1x) にて Na 脱離を行ったサンプルの XRD 測定結果である。母物質である α-NaCoO₂ に一致する 4 本のピーク (003), (006), (009), (0012) のそれぞれ低角側に、* で示した新たなピークが出現した。これら新たなピークは 2θ ~ 18° と、ほぼ一定の間隔で現れていることから、α-NaCoO₂ とは異なる面間隔を持つ Na_xCoO₂ のピークであると予想できる。そこで、前述の方法により Na 量 (x) を見積もったところ、これらは x=0.83 に対応するピークであることが判明した。Fouassier らの Na_xCoO₂ 相図^[1]によると、0.75 < x < 0.90 の領域では、α 相と α 相から少し歪んだ α' 相との混晶になることが報告されており、新たに生じた 4 本のピークは、転移途中の中間相を示していると推測される。したがって A のサンプルは、α-NaCoO₂ と Na_{0.83}CoO₂(中間相) の混晶であると判断した。

(B),(C),(D) のサンプル

Fig.2.19 は上から順に、(B) I₂(5x)、(C) I₂(10x)、(D) I₂(20x) の条件で Na 脱離を行ったサンプルの XRD 測定結果である。いずれのサンプルにおいてもピークの位置は同じであり、Fig.2.9 との比較によって γ 相であると推測される。そこで、前述のフィッティングの式 (γ 相用) を適用したところ、Na 量は 0.47 となったため、これらのサンプルを γ-Na_{0.47}CoO₂ と判断した。このように広い範囲 (5x ~ 20x) で I₂ の量を変化させても、脱離できる Na 量に変化がないことから、I₂ による Na 脱離反応は限界に達したものである。

(E),(F),(G) のサンプル

Fig.2.20 は上から順に、(E) Br₂(5x)、(F) Br₂(30x)、(G) Br₂(100x) の条件で Na 脱離を行ったサンプルの XRD 測定結果である。Br₂ の量が増えるほどピークがブロードになる傾向を示すことから、大量に Na が脱離されたことによる格子ひずみの増大が発生したものである^[22]。また、いずれのサンプルにおいても、* で示した新たなピークが観察された。これらは不純物として予想できる Na や Co のいずれの化合物とも一致しないことから、Na_xCoO₂ に関するピークであると推測される。Hamada らはソフト化学プロセスによって、CoO₂ 層をナノシートとして剥離可能であることを示しており^[23]、大量に Na が脱離しても強固な CoO₂ 層は保たれたままである可能性が強い。したがって、* のピークは、層間が広がって構造的に不安定になったために、CoO₂ 積層パターンの一部がずれた影響によるものと思われる。なお、残りのピークは、全て γ 相で指数付けすることが可能であり、* のピーク強度が小さい (F) のサンプルについて、前述の Na 量判別法を適用したところ、x=0.34 に対応していることが分かった。したがって (F) のサンプルは、γ-Na_{0.34}CoO₂ であると判断した。

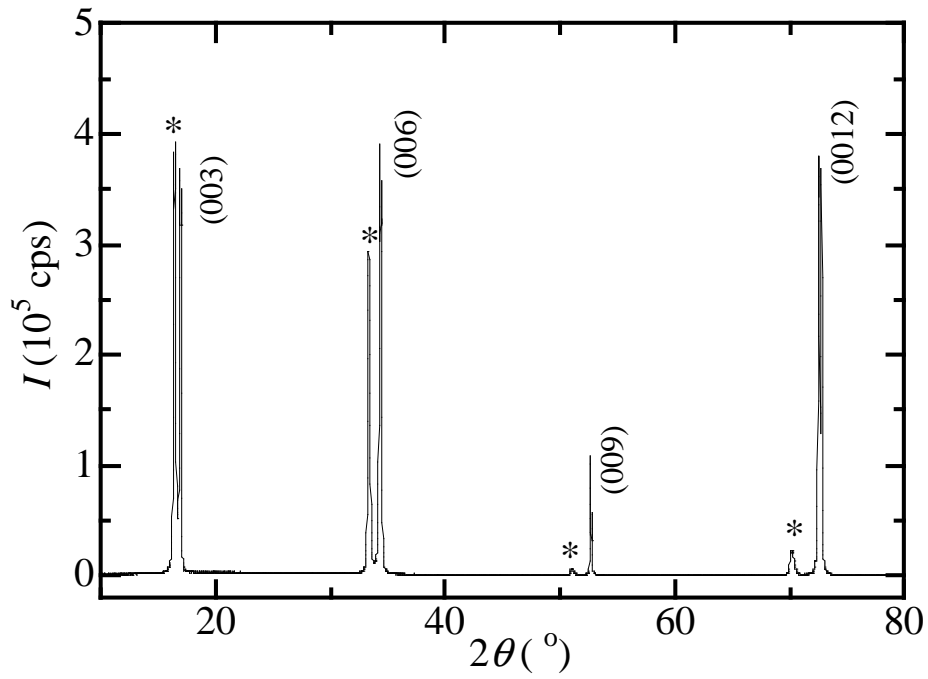


Fig.2.18 サンプル (A) の XRD 測定結果 . * は , Na 脱離によって新たに生じたピークを示している .

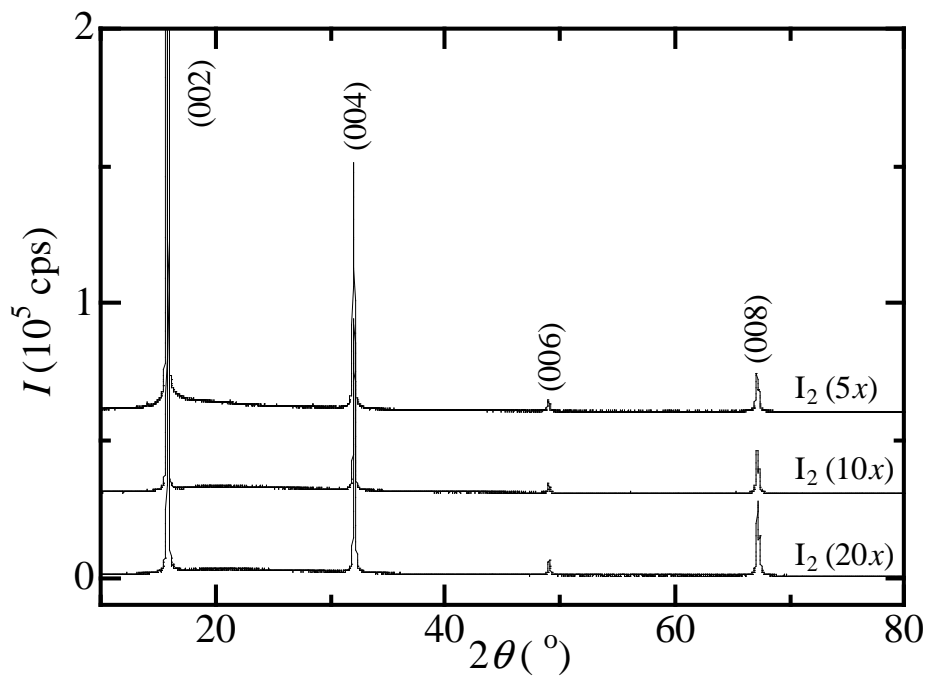


Fig.2.19 サンプル (B), (C), (D) の XRD 測定結果 .

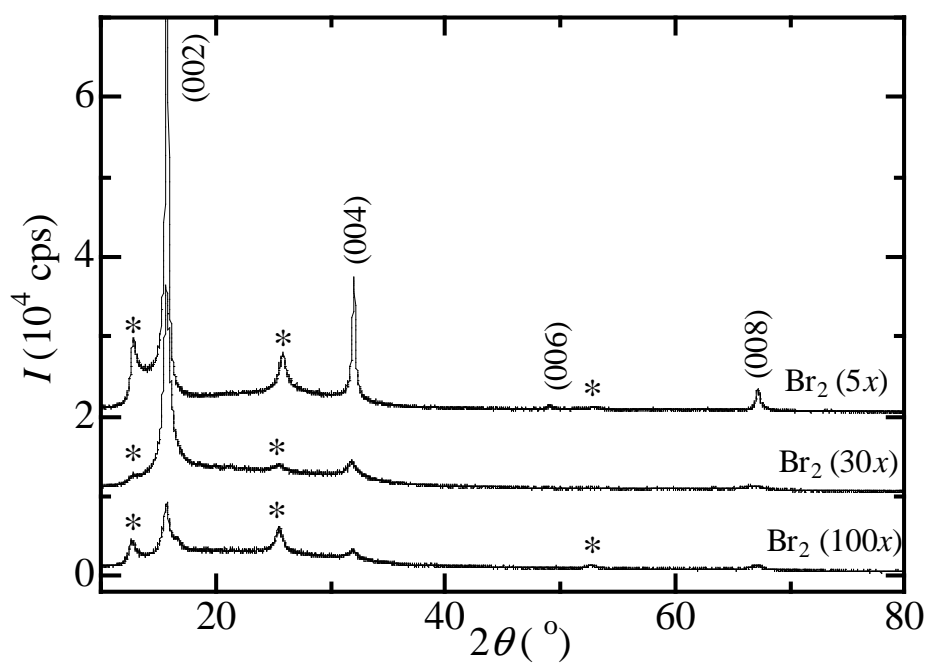


Fig.2.20 サンプル (E), (F), (G) の XRD 測定結果 . * は , γ 相として指数付けできないピークを示している .

2.3 Na_xCoO_2 の輸送特性

ここでは、合成したサンプルの輸送特性 (電気抵抗率・熱起電力・ホール係数) の測定結果を報告する。これら輸送特性は、いずれも熱電特性に深く関係しており、A サイト元素 (Na) 量が広い範囲で変化 (0.34~1.0) したときの影響を探るには最適な物性値といえる。本研究では、前節にて紹介した $\alpha\text{-NaCoO}_2$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 、 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ の 5 つのサンプルに対して測定を行った。

2.3.1 電気抵抗率

電気抵抗率は、通常の直流 4 端子法を用いて測定した。サンプルをダイヤモンドカッターによって直方体に切断し、Fig.2.21 に示した電極配置になるように、Ag ペーストを用いて Ag 線 ($\phi 0.03\text{mm}$) を取り付けた。測定は、カンタム・デザイン社製 PPMS-9T を使用し、温度は 4K~350K、磁場は 0~90kOe の範囲で行った。

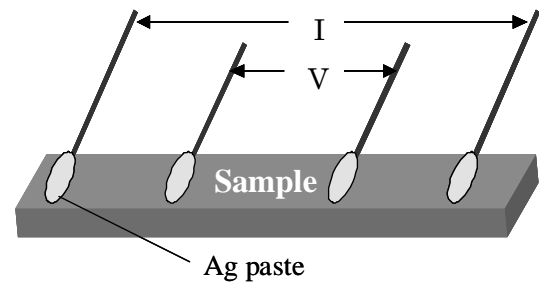


Fig.2.21 直流 4 端子法。

Fig.2.22 に $\alpha\text{-NaCoO}_2$ 、 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ 単結晶および $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 多結晶の電気抵抗率 (ρ) の温度変化を示す。なお、単結晶サンプルの電気抵抗率は、面内 (c 面) 方向の値である。いずれのサンプルにおいても電気抵抗率は、室温以上の領域において金属的挙動を示すが、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ と $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ の 2 つは、低温になると半導体的挙動へと変化することが分かった。また、4K まで金属的挙動を示す $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ と $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ の 2 つも、約 20K 以下では通常の金属とは異なり、上に凸のカーブを示すことが分かった。なお、 $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ だけは、4K まで通常の金属的挙動を示した。

室温付近における電気抵抗率の絶対値を比較すると、 $\alpha\text{-NaCoO}_2 > \gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2 > \gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2 > \beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2 \approx \gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ となり、ほぼ Na 量の増加と一致する傾向にあることが分かった。唯一の例外が $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ であるが、2.2.4 節で述べたように、大量に Na が脱離されたことによる格子歪みの影響が出ているものとして説明することができる。また、格子歪みや結晶粒界のような外的要因による電気抵抗率への影響は、多結晶サンプルである $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ にも現れる可能性が強く、同サンプルにおける 250K 以上での電気抵抗率の揺らぎにも関係していると予想される。

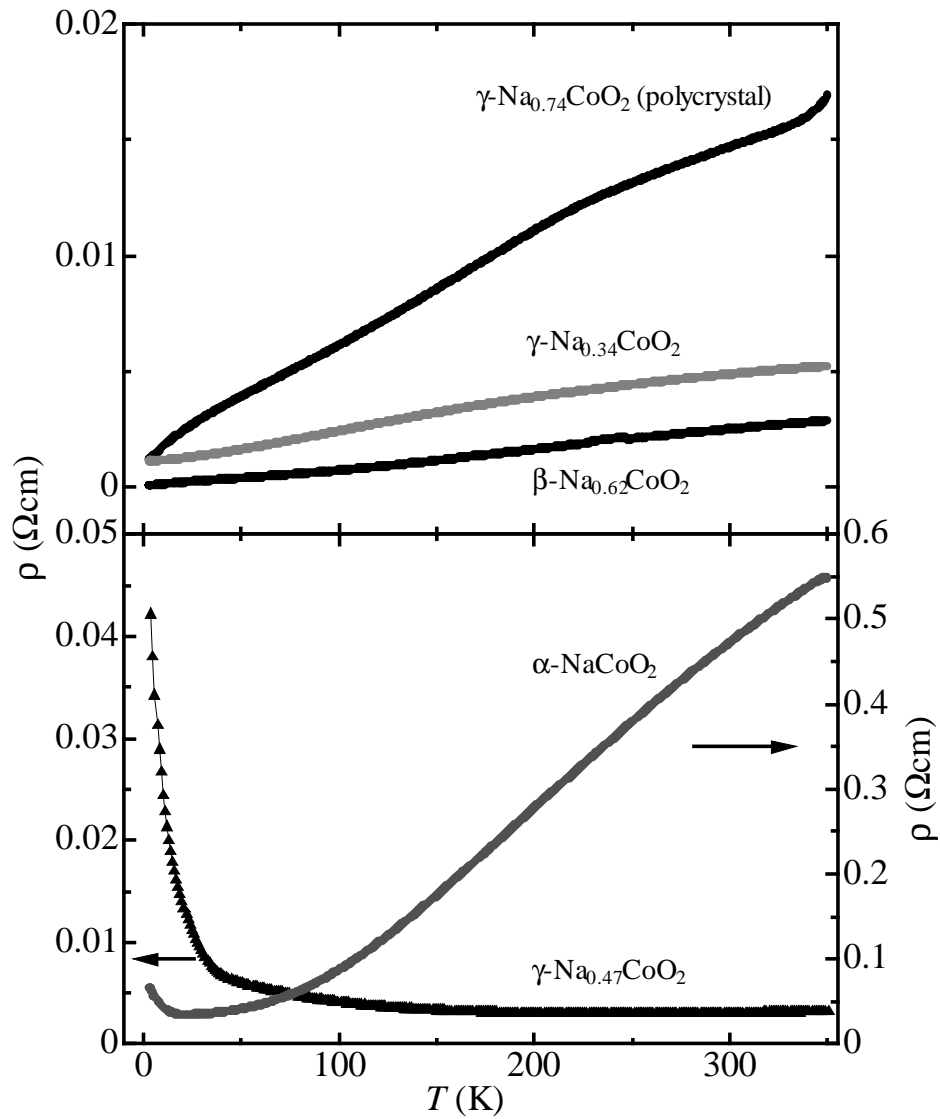


Fig.2.22 Na_xCoO_2 ($x=1.0, 0.74, 0.62, 0.47, 0.34$) の面内電気抵抗率 ρ の温度 T 変化 .
 ただし , $x=0.74$ のサンプルだけは多結晶体である .

Fig.2.23 は、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ 、 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率の温度変化に、磁場を印加 (0~90kOe) して測定した結果である。まず、零磁場で降温しながら 4K まで測定をした後、温度を 4K に保ったまま 90kOe まで徐々に磁場を増やしながら測定を行い、最後に磁場を 90kOe に保ったまま昇温測定を行った。

Fig.2.23 より、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ と $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ の 2 つには、それぞれ 17K、34K を境にして、零磁場と磁場中 (90kOe) の電気抵抗率にヒステリシスが生じていることが分かる。いずれも、磁場中の電気抵抗率の方が低い値を示すが、減少する割合は $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ の方が大きいことが分かる。一方、 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ は、低温まで金属的傾向を示し、零磁場、磁場中ともに目立った変化は見られなかった。

そこで、磁場による電気抵抗率の変化を定量的に評価するために、Fig.2.24 に、4K における磁気抵抗比 $(\rho_{\text{mag}} - \rho_0)/\rho_0$ (ρ_0 は零磁場、 ρ_{mag} は磁場中の電気抵抗率) を示した。磁気抵抗比は、いずれも外部磁場 90kOe で最大となり、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ で -10% 、 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ で $+0.2\%$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ で -45% の値を示すことが分かった。通常、電流と垂直方向に磁界が加わると、ローレンツ力によってキャリアの有効ドリフト長が短くなるため、電気抵抗はわずかに大きくなる傾向を示す。 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ において観察された小さな正の磁気抵抗比 ($+0.2\%$) は、このローレンツ力による影響であると推測される。

一方、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ 、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ において観察された負の磁気抵抗は、強磁性金属などにおいて観察される負の磁気抵抗 (\sim 数 %) よりもかなり大きな値を示している。しかしながら、Fig.2.24 を見ると、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では磁場の増加によって磁気抵抗比の増加率がしだいに大きくなっていくのに対し、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では線形に増加した後、飽和する傾向を示すという異なった挙動を示している。いずれも、 Co^{3+} 、 Co^{4+} の電荷分離に関連した現象であると思われるが、これら磁気抵抗比の磁場に対する挙動が異なることから、同一の発現機構による負の磁気抵抗ではないと推測される。

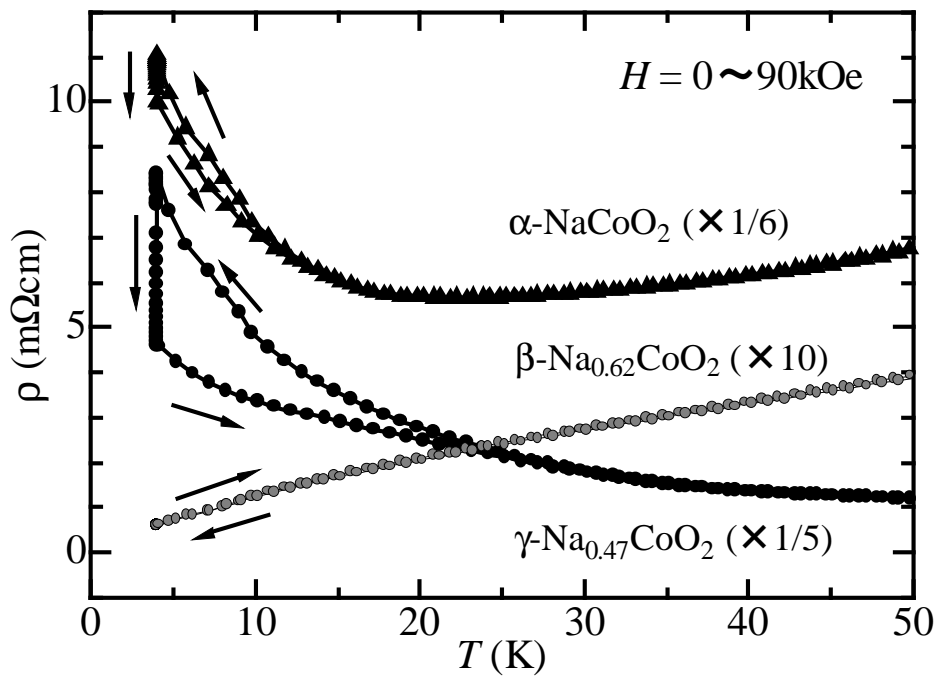


Fig.2.23 Na_xCoO_2 ($x=1.0, 0.62, 0.47$) の電気抵抗率 ρ の温度 T ・磁場 H 変化．4K まで零磁場で冷却した後，90kOe までの磁場を印加して測定．

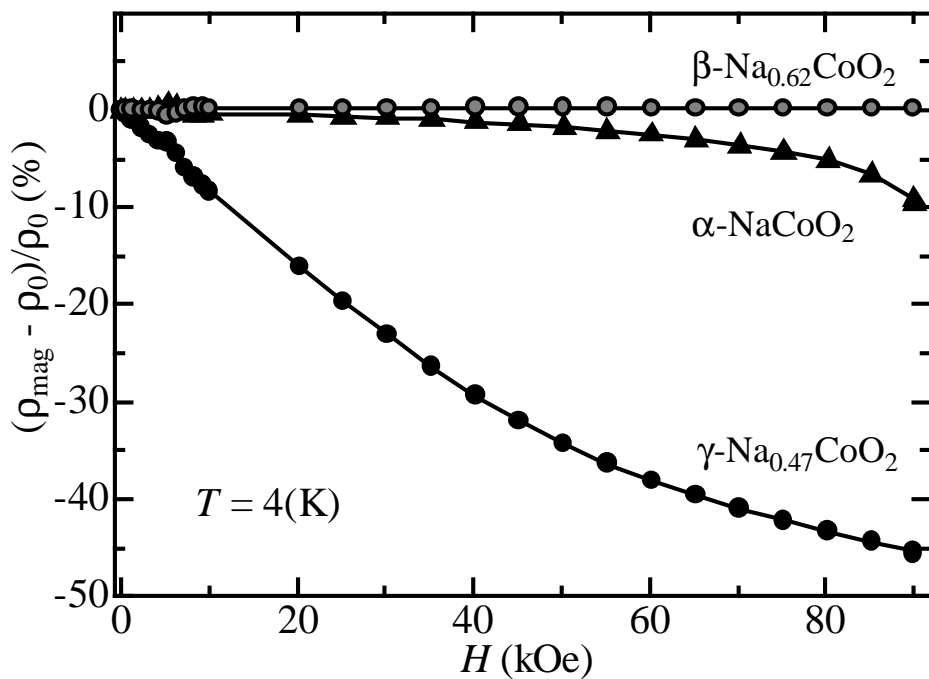


Fig.2.24 Na_xCoO_2 ($x=1.0, 0.62, 0.47$) の磁気抵抗比 $(\rho_{\text{mag}} - \rho_0)/\rho_0$ の磁場 H 変化．測定温度 T は 4K．

2.3.2 熱起電力

熱起電力とはゼーベック係数とも呼ばれており、物質の両端に単位温度差を与えたときに発生する電圧差に対応する。本研究では、Fig.2.25 に示したサンプルホルダを用いて、2端子法により熱起電力を測定した。サンプル取り付け箇所は、銅 (Cu) とステンレス鋼 (SUS304) の熱伝導率の異なる2種類の金属の柱によって支えられているため、サンプルホルダ下部の温度を変化させると、サンプルの両端に自然に温度差ができる構造になっている。なお、熱起電力の測定は、カンタム・デザイン社製 PPMS-9T を使用して行った。

Fig.2.26 に $\alpha\text{-NaCoO}_2$, $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$, $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$, $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ 単結晶および $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 多結晶の熱起電力 (α) の温度変化を示す。なお、単結晶サンプルの熱起電力は、面内 (c 面) 方向のものである。いずれのサンプルにおいても、熱起電力は正の値を示しており、キャリアがホール (p 型) であることを示唆している。

熱起電力は電気抵抗率とは異なり、粒界散乱や原子欠陥などによる外的散乱の影響を受け難いため、キャリア濃度の変化を直接観察するのに適した物性値である。Fig.2.26 より、室温での絶対値を比較すると、Na 量 (x) について $1.0 > 0.74 > 0.62 > 0.47 > 0.35$ の順に大きな熱起電力を示している。これにより、 Na_xCoO_2 では、Na 欠損によって CoO_2 層へと供給された正孔が、熱起電力の源になっていると解釈することができる。

他のサンプルとは異なり、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ および $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ の2つについては、低温に熱起電力のピークを持つことが観察された。ピーク温度はそれぞれ、144K, 43K であり、この2サンプルの電気抵抗率測定において観察された半導体的挙動の出現と、何らかの関係があるものと推測される。また、唯一 $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ の熱起電力のみ、低温 (約 10K) において負の値が観察された。

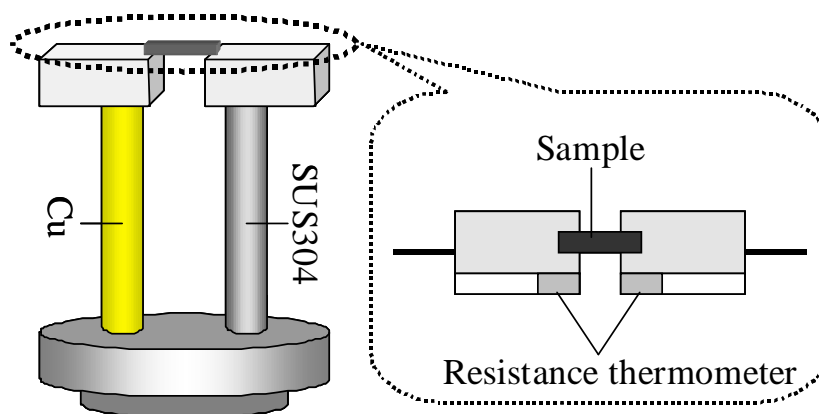


Fig.2.25 熱起電力測定用サンプルホルダ。

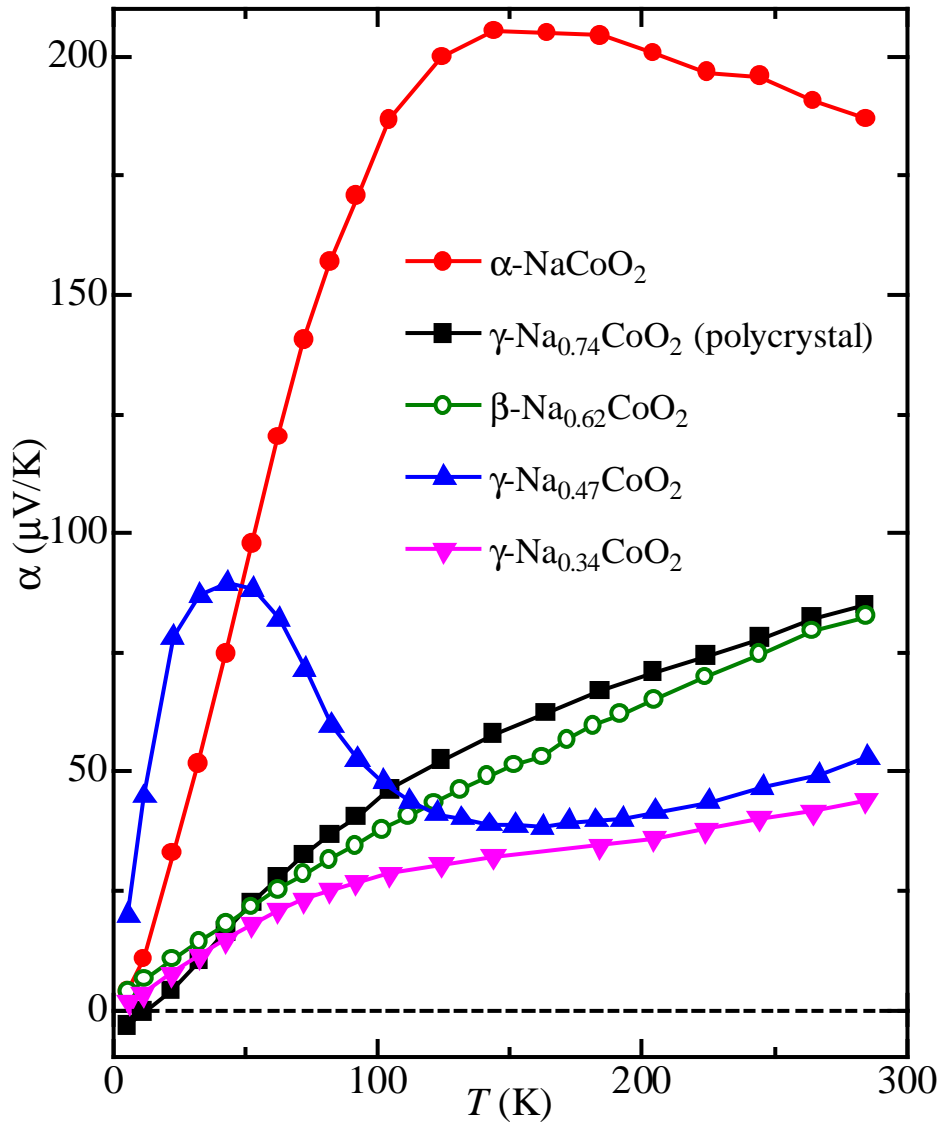


Fig.2.26 Na_xCoO_2 ($x=1.0, 0.74, 0.62, 0.47, 0.34$) の面内熱起電力 α の温度 T 変化 .
ただし, $x=0.74$ のサンプルだけは多結晶体である .

2.3.3 ホール係数

ホール係数は、Fig.2.27 に示した 5 端子法を用いて測定した。5 端子法とは、電圧測定用に A, B, C, 3 つの電極を取り付けることにより、電極取り付け位置のずれによる測定電圧 V の誤差を取り除く方法である。電極 AC, BC 間の電圧をそれぞれ、 V_{AC} , V_{BC} とし、 $V = (V_{AC} + V_{BC})/2$ の関係より、正確な電圧を得ることができる。

しかしながら、これだけではまだ、測定装置や熱起電力などの影響による余分なバックグラウンド電圧 V_{BG} を取り除くことはできない。そこで、本研究ではステッピングモーターによってサンプルホルダを 180° 回転させることにより、磁場の向きを反転させて V を測定した。目的のホール電圧を V_H とすると、回転前の電圧 $V_0 = V_H + V_{BG}$ 、回転後の電圧 $V_{180} = -V_H + V_{BG}$ の関係が成立するから、両者の差分平均をとると、

$$\frac{V_0 - V_{180}}{2} = \frac{\{(V_H + V_{BG}) - (-V_H + V_{BG})\}}{2} = V_H \quad (2.1)$$

となり、 V_{BG} を取り除くことができる。なおホール測定は、カンタム・デザイン社製 PPMS-9T を使用し、90kOe の磁場中で 0.1~10mA、周波数 11~33Hz の交流電流によって行い、ホール係数 R_H を求めた。

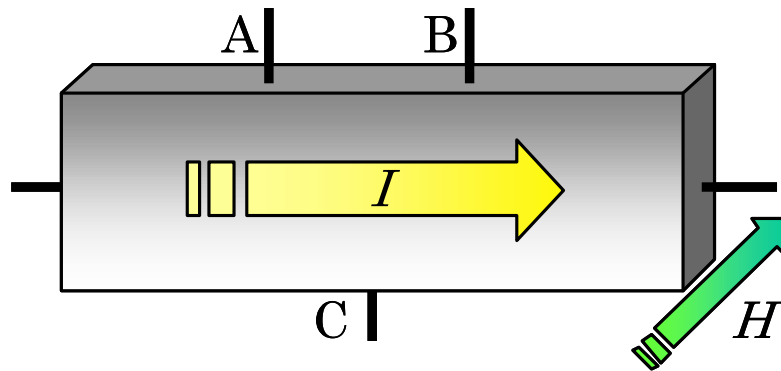


Fig.2.27 5 端子法によるホール抵抗測定。

Table2.3.3 に、300K において測定した α -NaCoO₂、 γ -Na_{0.74}CoO₂、 γ -Na_{0.47}CoO₂ のホール係数 R_H と、(2.2) 式に示した一般的なホール係数とキャリア濃度の関係 (q は単位電荷) より求めたキャリア濃度 n を示した。

$$n = \frac{1}{q |R_H|} \quad (2.2)$$

Table2.3.3 を見てみると、 γ -Na_{0.74}CoO₂、 γ -Na_{0.47}CoO₂ のホール係数が 10^{-4} 程度のオーダーであるのに対し、 α -NaCoO₂ のホール係数は 100 倍に近いほどの高い値を示していることが分かる。これは、 α -NaCoO₂ においても正孔の存在、すなわち Na 欠損が存在することを示唆しており、その欠損量が少ないために、他の 2 つのサンプルよりもホール係数が大きくなったものと推測できる。Fig.2.26 の熱起電力測定結果においても、 α -NaCoO₂ は大きな正の熱起電力 (+187 μ V/K) を示しており、ホール測定による結果を支持している。

また Table2.3.3 より、 γ -Na_{0.74}CoO₂ および γ -Na_{0.47}CoO₂ のキャリア濃度 n は、 $10^{22} \sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$ という金属並みの高いキャリア濃度を示すのに対し、 α -NaCoO₂ では $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度の縮退半導体のオーダーになっていることが分かる。金属のように高いキャリア濃度を持つ物質は、一般的に熱起電力が低く、熱電材料には適していないとされている*4。しかしながら、熱起電力はキャリア濃度だけによって決まるものではなく、キャリアの有効質量にも左右される。したがって、仮にキャリア濃度が最適値よりも 100 倍大きかったとしても、有効質量が 100 倍大きければ、熱起電力は理論上、同程度の値になる^[25]。電子相関が強く、キャリアの有効質量が大きい Na_xCoO₂ ならば、最適値より高いキャリア濃度を有していても、大きな熱起電力を発現できる可能性は、十分にあると思われる。

Table2.2 Na_xCoO₂ ($x=0.47, 0.74, 1.0$) のホール係数 R_H とキャリア濃度 n 。
測定温度は 300K.

x	R_H (cm ³ /C)	n (cm ⁻³)
0.47	9.56×10^{-5}	6.53×10^{22}
0.74	1.21×10^{-4}	5.18×10^{22}
1.0	7.32×10^{-3}	8.53×10^{20}

*4 Soho ら^[24]によると、熱電性能が最大となるキャリア濃度は $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度であり、現在実用化されている熱電材料 (Bi₂Te₃, Bi-Sb, PbTe) は全てこのキャリア濃度域の縮退半導体である。

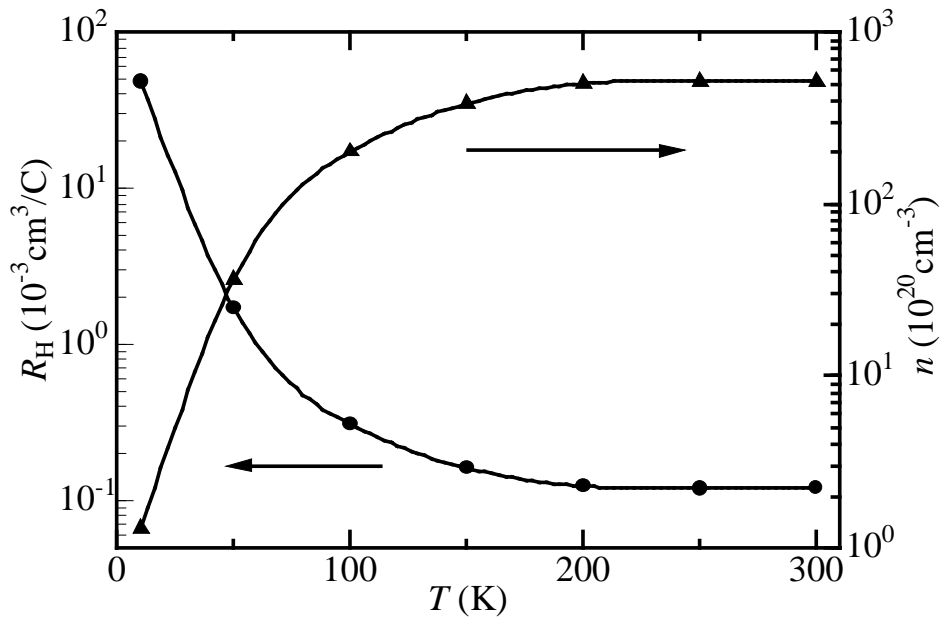


Fig.2.28 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ におけるホール係数 R_H とキャリア濃度 n の温度 T 変化 .

Fig.2.28 は、低温において急激な電気抵抗率の上昇 (Fig.2.22 を参照) および熱起電力の上昇 (Fig.2.26 を参照) が観察された $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ について、ホール係数の温度変化を測定した結果である。先ほどと同様に、キャリア濃度も計算してプロットしてある。

$\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ のホール係数は、温度の低下と共に徐々に大きくなる傾向を示すが、100K 以下では特に著しい増加を示している。ホール係数の変化をキャリア濃度の変化に換算すると、300K での値 ($6.53 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) に比べて、10K での値 ($1.29 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) は、500 分の 1 程度になっていることが分かる。このようなキャリア濃度の変化は、熱活性化型のキャリア励起 ($\propto \exp(-E_A/k_B T)$) に対応するが、Fig.2.26 で見られた熱起電力の異常なピークの存在を考慮すると、単一の活性化エネルギー E_A によるものとは考え難く、著しい電子状態の変化に伴って観察されたものと推測される。この点については、後述の考察において議論する。

2.4 輸送特性に関する考察

ここでは、 Na_xCoO_2 の輸送特性において得られた実験結果をもとに考察を行なう。特に電気抵抗率の低温部分において観察された異常な振舞いについて、他の物質や過去の実験報告との比較検討を行い、物性解明を目指した議論を行う。また、序論において紹介した層状 Co 酸化物における熱起電力の理論と実験結果を比較し、この理論によって、室温近傍の熱起電力を算出する際の問題点を挙げ、異なる視点からのアプローチを提案する。

2.4.1 低温における金属的挙動

一般的な金属は温度が低下すると、電気抵抗率の温度依存性は T から T^5 へと移り変わり*5、絶対零度に向かって一定の値(残留抵抗)に収束する。ところが Na_xCoO_2 の場合、低温になるにつれて明らかに T^5 とは異なる電気抵抗率の温度依存性が観察されている。Fig.2.29 は、4K まで金属的挙動を示した $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 、 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ および $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率における低温部分の拡大図である。これを見ると明らかに、 $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ と $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ は $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ とは異なり、 T^5 則に従わない電気抵抗率の温度依存性を示している。また、この奇妙な傾向は、Na 量の多い $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ の方に、より顕著に現れていることが分かる。

このような電気抵抗率の温度依存性を持つ物質を調べてみたところ、 $3d$ 遷移金属酸化物の一つである LiV_2O_4 に同様の現象が見られることが分かった [26]。Fig.2.30 は Urano らによって測定された LiV_2O_4 単結晶の電気抵抗率と、3 つの内、ほぼ同じ抵抗のオーダーを示す $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率をプロットしたものである。ご覧の通り、20K 以下において両者は良い一致を示していることが分かる。20K 以上の高温部分の傾きは異なっているが、 $3d$ 遷移金属酸化物という共通点からみても、 $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ と LiV_2O_4 の電気抵抗率の振舞いは、同じメカニズムによって発生している可能性が高い。Fig.2.30

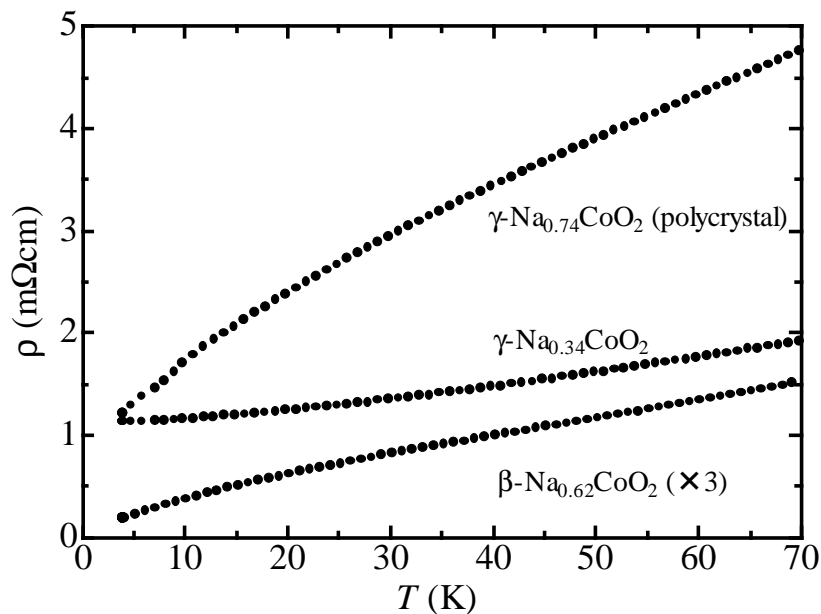


Fig.2.29 Na_xCoO_2 ($x=0.34, 0.74, 0.62$) の低温における電気抵抗率 ρ の温度 T 変化。

*5 ブロッチョ-グリユナイゼンの法則と呼ばれている。

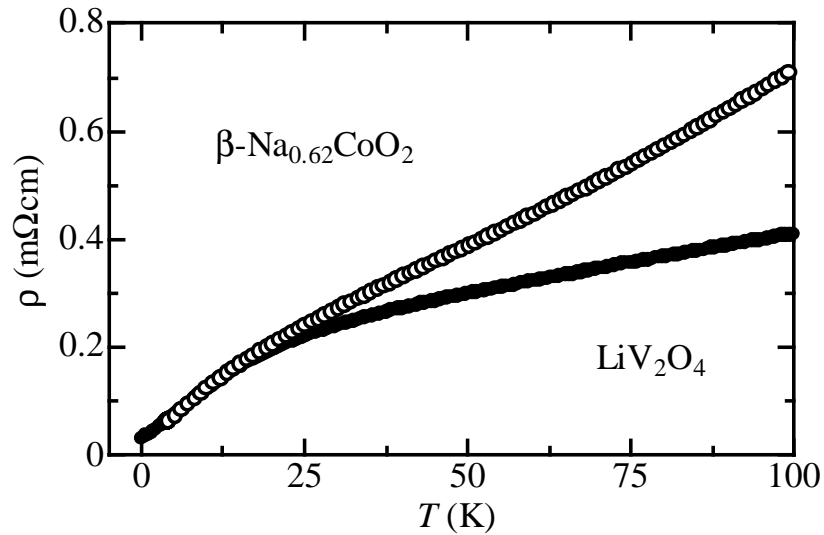


Fig.2.30 LiV_2O_4 と $\beta\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率 ρ の温 T 度依存性 [26] .

からでは分かり難いが, LiV_2O_4 は低温 (2K 以下) で T^2 に比例する電気抵抗率の温度変化を示す. これは, 重い電子系化合物と呼ばれている UPt_3 や CeRu_2Si_2 の挙動 [27] と類似していることから, LiV_2O_4 は現在, $3d$ 遷移金属における重い電子系化合物の代表として認識されている. 重い電子系とは, その名が示す通り, 電子の有効質量が自由電子に比べて 100 倍から 1000 倍にまで増大した系である. このような重い電子は準粒子と呼ばれており, 電気抵抗率以外にも比熱や磁化率, ホール係数にも変化をもたらす.

幾何学的フラストレーション

LiV_2O_4 における「重さの起源」については, 未だ解明されてはいないが, 現在最も有力な説として, 幾何学的フラストレーションとの関連が指摘されている.

LiV_2O_4 はスピネル型構造を持っており, 磁気モーメントを有する V サイトだけに注目すると, Fig.2.31 に示したような正四面体が頂点結合してできた副格子を形成している. これはパイロクロア格子と呼ばれる構造であり, 1.1.1 節で説明した三角格子と同様, 安定なスピン配置を決めることができない 3 次元系幾何学的フラストレーションの舞台として知られている.

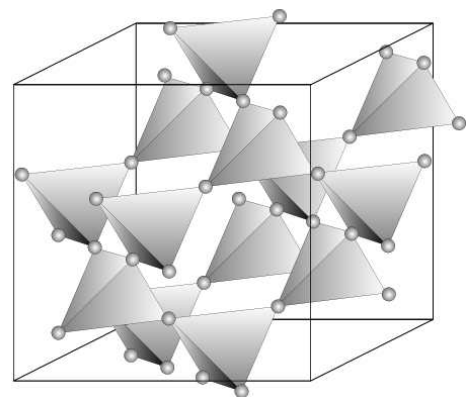


Fig.2.31 パイロクロア格子.

このようなフラストレーションが存在すると、物質は温度が下がっても安定な状態へと相転移することができないため、重い電子系のような奇妙な振舞いが観察される。Co 三角格子を持つ Na_xCoO_2 においても、当然、この幾何学的フラストレーションの舞台は整っている。この効果が LiV_2O_4 と同様のメカニズムによって、キャリアの有効質量を増大させている可能性は十分に考えられる。

スピン密度波

Na_xCoO_2 の低温における電気抵抗率の奇妙な振舞いについて、もう一つ関連があると思われる現象が、スピン密度波 (spin-density-wave, SDW) である。スピン密度波とは、Fig.2.32 に示したように、上向きスピンを持つ電子と下向きスピンを持つ電子の密度が空間的に変調している状態を指している。似たような現象である電荷密度

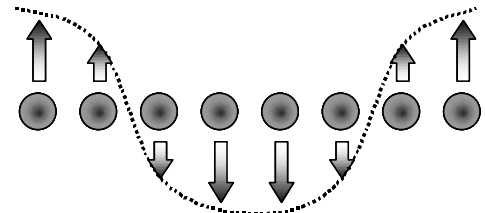


Fig.2.32 スピン密度波の模式図。

波 (charge-density-wave, CDW) と違うところは、電荷密度波がフォノンとの相互作用による秩序化であるのに対して、スピン密度波は電子間交換相互作用が引き金となって生成されることである。スピン密度波ができると、上向きスピンを持つ電子と下向きスピンを持つ電子の差が、その点におけるスピンの成分となる。このため、実効的なスピンの大きさは、普通の電子スピンの大きさの数 % 程度になる。

Na_xCoO_2 において、スピン密度波の存在が指摘されたのは、Terasaki らによって行われた Co の Cu 置換による熱起電力測定である^[28]。彼らは、 $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1 \sim 0.3$) の熱起電力が、スピン密度波を示す物質として有名な有機電荷移動錯体 TMTSF (bistetramethyl-tetraselenafulvalence)^[29, 30] や 3d 遷移金属の Cr ^[31] と同様の傾向を示すことから、不純物ドーピングによるスピン密度波の出現を指摘した。その後、Motohashi らによって不純物のない $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ においても、スピン密度波が存在する可能性が指摘され^[32]、Sugiyama らによる $\mu^+\text{SR}$ (ミュオンスピン回転・緩和) 測定により、 $x = 0.67 \sim 0.9$ においてスピン密度波が存在している可能性が高いことが判明した^[33, 34, 35]。また、バンド計算の面から、 Na_xCoO_2 は 2 次元性の円筒形のフェルミ面を持つことが指摘されており^[36]、スピン密度波の出現に必要なフェルミ面のネスティング (フェルミ面を一定波数平行移動させると他のフェルミ面に重なる) の条件を満たしていることが分かった^[37]。

以上により、 Na_xCoO_2 におけるスピン密度波の存在は、ほぼ確実なものと思われる。しかしながら、Fig.2.29 に示した電気抵抗率の挙動のように、Na の量によってスピン密度波の寄与が変化する場合、すなわち Na の量や位置などの要素とスピン密度波との関係は、まだ十分に理解されているとはいえない。 Na_xCoO_2 の特異な物性が、幾何学的フラ

ストレーションによるものだとしても、スピン密度波によるものだとしても、いずれにせよ Co のスピンに関係するものであることに変わりはなく、 CoO_2 層の電荷がどのように局在しているかに関係するものであることは間違いない。そして、 CoO_2 層におけるこのような局在化、すなわち電荷の不均一化に対して、層間にある Na の量と位置が影響を及ぼしているであろうことは、Na 量を広範囲で変化させた本研究の実験結果から容易に予想できることである。残念ながら、Na の量による変化はともかく、ランダムに欠損している Na の位置、すなわち Na のポテンシャルの効果を実験的に確かめるのは、非常に困難なことである。そこで、本研究では、Na のポテンシャルが CoO_2 層に与える影響を調べるために、バンド計算によるシミュレーションを行うことにした。シミュレーション結果については、後の 2.5 節にて述べる。

2.4.2 低温における半導体的挙動

Fig.2.22 に示した電気抵抗率のうち、残り 2 つの $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ と $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では、低温において半導体的挙動が観察された。Fig.2.33 に、この 2 つのサンプルにおける低温部分の拡大図を示した。どちらのサンプルも、電気抵抗率は室温付近から温度の低下と共に減少する傾向を示すが、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では約 240K、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では約 20K を境に一転し、増加傾向を示す。温度が低下するにつれて電気抵抗率が増加する物質は、一般的に半導体（絶縁体）と呼ばれており、キャリアの熱励起による伝導が主役となっている。そこで、この 2 つのサンプルについては、熱活性化型の現象を記述するのに適したアレニウスプロットをとることにした。Fig.2.34 は、横軸を温度の逆数、縦軸を電気伝導率（電気抵抗率の逆数）の対数としてプロットしたときの、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ と $\alpha\text{-NaCoO}_2$ の伝導率 (σ) の温度変化である。

Fig.2.34 より、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ については、比較的温度的の高い領域 (180K~70K、および 70K~40K 付近) において、直線的に変化していることが分かった。また、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ については、20K 以下の低温まで金属的挙動を示すため、明確に直線的であると判断できる部分がないことが分かった。そこで、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ の直線部分について Fig.2.35 より、活性化エネルギー E_A を見積もったところ、72K を境に高温側では約 5.2meV、低温

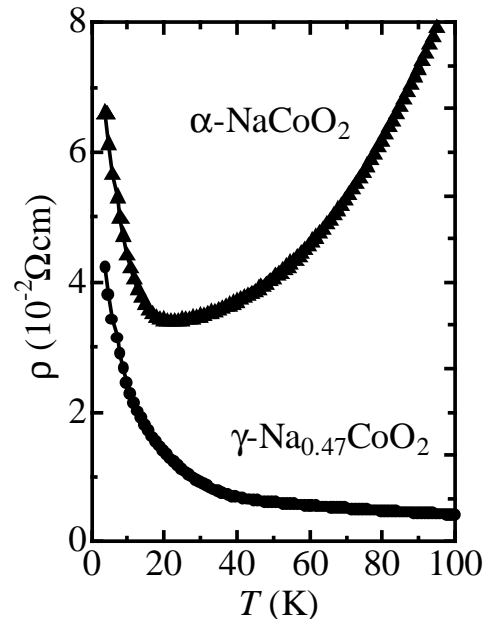


Fig.2.33 Na_xCoO_2 ($x=0.47, 1.0$) の電気抵抗率 ρ の温度 T 変化 (低温部分の拡大)。

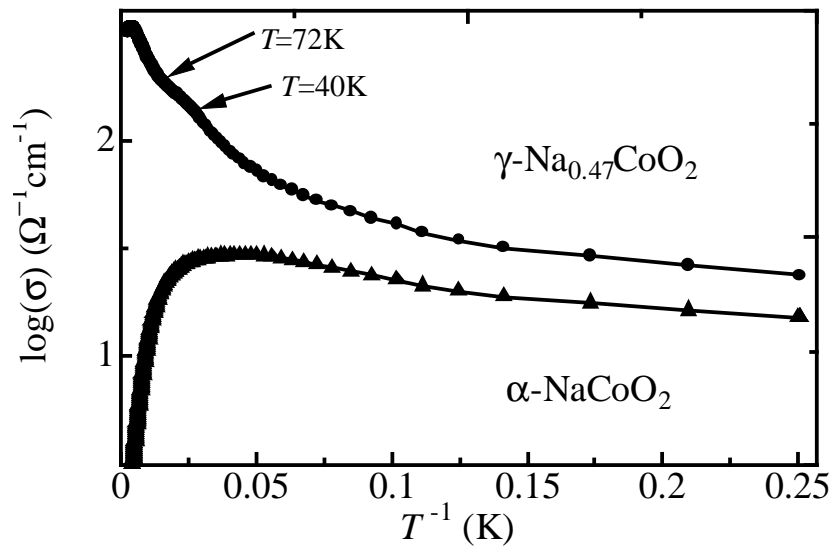


Fig.2.34 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ と $\alpha\text{-NaCoO}_2$ における電気伝導率 σ の温度 T 変化 .

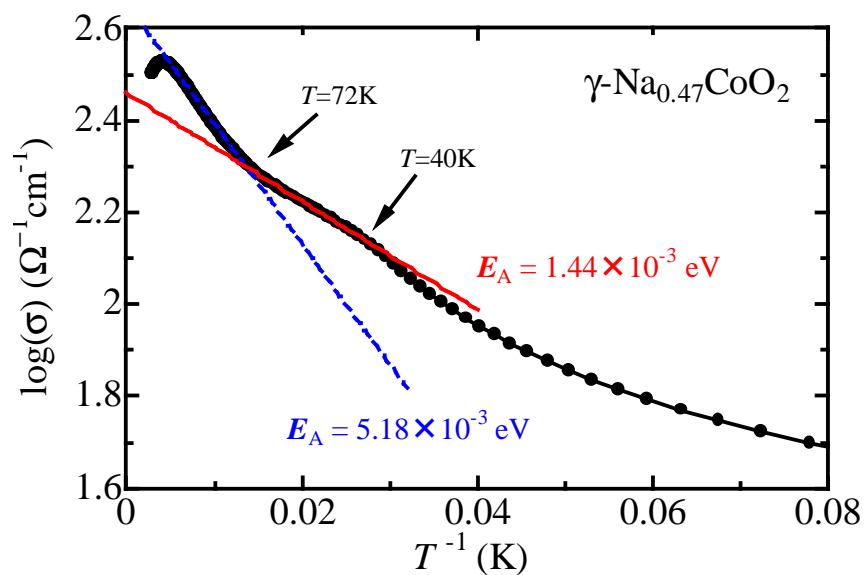


Fig.2.35 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ における電気伝導率 σ の温度 T 変化 .
 E_A は活性化エネルギー (eV) .

側では約 1.4meV ほどの活性化エネルギーを示すことが分かった．この $72\text{K}\sim 40\text{K}$ の温度領域は，熱起電力 (Fig.2.26 参照) が温度の低下と共に異常な増加傾向を示し，ピークをとるまでの部分に対応している．また， 40K というのは，磁気抵抗 (Fig..2.23 参照) のヒステリシスが出現し始める温度に，ほぼ一致する．これより， $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ においては， 40K に近づくとつれてキャリアの局在傾向が徐々に強くなり， 40K より温度が低下すると，局在したキャリア間に秩序が生じ，伝導の形態が変化するものと推測される．このように考えれば -45% に及ぶ大きな負の磁気抵抗は，ペロブスカイト型 Mn 酸化物と同じ電荷整列による絶縁体状態が，外部磁場によって壊されて金属になったために発生したと説明することができる．ただし， $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率は，絶縁体化するといっても $1\Omega\text{cm}$ 未満であり，ペロブスカイト型 Mn 酸化物のように完全に電荷整列しているわけではないと判断される．これはおそらく，Co 三角格子に起因する幾何学的フラストレーションが，完全な電荷整列絶縁体化を阻害しているものと思われる．

また， $\alpha\text{-NaCoO}_2$ の電気抵抗率について，温度の対数を横軸にとってプロットしたところ，Fig.2.36 のように 10K 以下で $-\log T$ に比例する増加傾向を示すことが判明した．このような電気抵抗率の温度依存性を示す現象として，希薄磁性合金において発見された近藤効果による抵抗極小現象が挙げられる．近藤効果とは，金属中に微量に含まれる磁性原子の電子スピンによる伝導電子散乱が、低温領域では電気抵抗を温度の対数関数として上昇させる効果である．2.3.3 節のホール測定の結果より， $\alpha\text{-NaCoO}_2$ には少量の Na 欠損があるものと判断される．Na 欠損は， Co^{3+} (磁気モーメントなし) を Co^{4+} (磁気モーメントあり) へと変化させる働きがあるため，この Co^{4+} が，わずかな磁性不純物となって $\alpha\text{-NaCoO}_2$ に，希薄磁性合金と同様の現象を引き起こした可能性が考えられる．

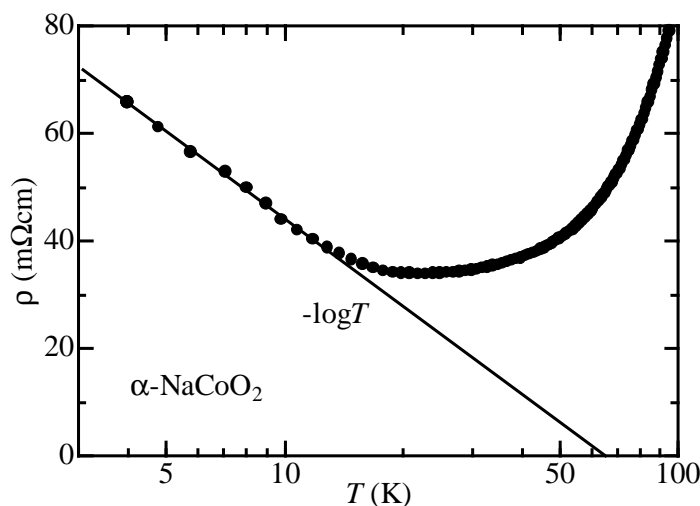


Fig.2.36 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ の電気抵抗率 ρ の温度 T 変化 (横軸は対数目盛り) .

2.4.3 理論との比較

Table2.3 は、本研究で作成した Na_xCoO_2 ($x=0.34, 0.47, 0.62, 0.74, 1.0$) の熱起電力について、1.1.2 節の理論^[43] から求めた理論値 (1.2 式より算出) と、2.3.2 節の実験値 (Fig.2.26 参照) を比較したものである。理論値を求めるに当たって Co の価数は、Na 量に関係なく、3 価あるいは 4 価どちらかの低スピン状態をとると仮定した。また、 $x=1.0$ において理論値は発散してしまうため、 $x=0.99$ (Na1% 欠損に相当) として計算した。なお実験値については、Fig.2.26 より室温 (約 300K) での値を示している。

Table2.3 Na 量 x に対する熱起電力 α の理論値^[43] と実験値 (300K) の比較。

x	Theoretical α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Experimental α ($\mu\text{V}/\text{K}$)
0.34	97	44
0.47	144	53
0.62	185	83
0.74	245	85
1.0	550	187

Table2.3 より、理論値は 300K における実験値より全体的に 2~3 倍ほど高い値を示す傾向にあることが分かる。その理由の一つは (1.2) 式が、キャリアの運動エネルギーを無視するという大胆な近似による高温極限の熱起電力を示しているからである。すなわち、300K 付近の温度では、 $k_{\text{B}}T/t \rightarrow \infty$ (t は隣り合った格子点間の飛び移りに伴う遷移エネルギー) という高温極限の条件を満たせないと判断される。 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ (x の値は不明、おそらく 0.7 付近) の高温領域 ($\sim 800\text{K}$) における熱起電力は、東京ガスの Fujita らによって報告されている^[44]。しかしながら、高温という測定困難な環境に加えて、単結晶や多結晶、焼結の仕方や粒径の違いなどによっても熱起電力が変化するために、正確な値を得ることが難しく、 $150\sim 200\mu\text{V}/\text{K}$ 程度と見積もられている。したがって、Koshibae らによる熱起電力の理論は 700~800K 以上の温度領域では、ある程度正しいもといえるが、室温付近やそれ以下の温度領域には、適用できないと判断される。

もう一つ、理論値が実験値よりも大きい理由として考えられることは、Koshibae らが用いたハバードモデルによる理論では、キャリアが完全に局在することを前提としていることである。これまでに測定してきた電気抵抗率などの輸送特性をみる限り、一部のサンプルに見られた低温での異常な振舞いを除けば、 Na_xCoO_2 のキャリアは局在的というより、むしろ遍歴的といったほうが相応しいと判断できる。もちろん、Co3d 軌道に由来す

る局在性が、 Na_xCoO_2 の物性に大きな影響を与えていることに疑いはないが、室温における熱起電力などについては、従来の一電子近似的方法によっても、取り扱える余地が十分にあると思われる。

そこで、本研究では、バンド計算によって求めた Na_xCoO_2 の電子状態をもとに、ボルツマン輸送方程式を用いて、輸送特性 (熱起電力) の再現を試みた。この結果については、後述の4章にて報告する。

2.5 Na ポテンシャルの影響に関するシミュレーション

2.4.1 節では、 CoO_2 層における Co の電荷の局在化に対して、層間の Na 原子の位置 (Na ポテンシャルの効果) が関係している可能性を指摘した。 Na_xCoO_2 では、Na がランダムに欠損しており、その正確な位置を特定することができないため、Na ポテンシャルの効果を実験的に確認することは非常に困難であるといえる。そこで、本研究ではバンド計算によるシミュレーションによって、Na ポテンシャルが Co の電荷の局在化に与える影響を調べることにする。

2.5.1 パラメータの選択

Na_xCoO_2 のバンド計算については、2000年、米国海軍研究所の Singh^[36] が計算した $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ を始めとして、これまでに数本の論文が報告されている^[37-42]。これらの論文においては、計算対象とする Na_xCoO_2 の Na 量や結晶構造も様々であり、バンド計算の方法も多岐に渡っているが、Na ポテンシャルが Co の電子状態にもたらす影響について調べたという報告はない。そもそもバンド計算では、ランダムに配置された Na という状態を正確に取扱うことが難しく、計算するにあたって必要な構造最適化を行うことができないという問題がある。したがって、過去のバンド計算では、仮想結晶法 (Na を仮想原子に置換することにより、欠損させずに電子数を変える方法) やスーパーセル法 (ユニットセルを拡張して原子数を増やすことにより、Na 欠損を表現する方法)、あるいは最初から Na は存在しないものとみなして計算を行っている。本計算の目的は、Co に対して Na ポテンシャルの効果が、どのような影響を与えるかをシミュレーションすることである。したがって、厳密な構造最適化を行う必要はなく、過去の実験で報告された結晶構造パラメータを、そのまま使用しても問題はないと判断した。

2.1.1 節にて説明したように、 Na_xCoO_2 は様々な積層パターン (O3, T1, P2, P3) をとる結晶構造を持っている。これらの構造のうち、今回の目的に最適な結晶構造は、P2型に当たる $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ であると判断される。 γ 相は Na_xCoO_2 の中で最も対称性の高い結晶構造 (空間群: $P6_3/mmc$. No.194) をとるため、ユニットセル中の原子数が少なく、短

時間で信頼性の高い計算結果を得ることができる。さらに、2.1 節にて紹介したように、 γ 相は高い熱電性能や超伝導など、 Na_xCoO_2 における興味深い諸物性が頻りに観察される結晶構造であり、Co の電荷の局在性について調べるのに最適な対象であるといえる。

以上の理由により、本研究では γ 相を計算対象に選択し、Na の位置の違いによる Co の電子状態の変化を調べることにした。

$\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ の結晶構造

Table.2.4 および Table.2.5 に示したのは、 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ の代表的な結晶構造データである。いずれも中性子回折測定から求めたパラメータであり、Table.2.4 は Balsys らによる $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ のデータ^[18] を、Table.2.5 は Ono らによる $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ のデータ^[16] を示している。どちらのデータも Co や O は、ほぼ等しい原子位置に存在しているが、Na の位置については、異なる取り扱いがされている。Balsys らのデータでは、Na は Na(1) と Na(2) の 2 つに区別され、それぞれ Wycoff 記号^{*6}の $2b$ (0, 0, 1/4) と $2d$ (1/3, 2/3, 1/4) サイトを約 1:2 の割合で占めていることが分かる。一方、Ono らのデータでは、Na サイトが 2 つあるところまでは同じであるが、 $2b$, $2d$ サイトではなく、異なる 2 つの $6h$ (x , $2x$, 1/4) サイトを約 1:2 の割合で占めていることが分かる。このように複数の結晶学的サイトを、Na が一定の比率に分かれて占有するという現象は、インターカレーション系層状物質において、しばしば見られるものであり、過去には系統的な研究が行われた例もある^[45, 46]。

Fig.2.37 は、この $2b$, $2d$ および異なる 2 つの $6h$ サイト ($6h_{\text{I}}$, $6h_{\text{II}}$) を c 軸方向から見た図である。この図をみると、 $6h$ サイトは、 $2b$ や $2d$ サイトから少しずれた 3 つの位置に対応しており、Na の位置に大差はないことが分かる。これは、Table.2.4 に示した Balsys らのデータの Na に関する温度因子^{*7}(B) が 1.3 という非常に大きな値を示すことに関係している。温度因子は、等方性原子変位パラメータとも呼ばれており、熱振動によって原子が、そのサイトからどれくらいずれ易いかの目安である。通常、温度因子は 0.5 近辺の値をとるものであり、1.3 という値は、Na の熱振動が非常に大きい状態を意味している。Ono らが Na を $6h$ サイトにあると判断した理由は、Na の温度因子が小さくなるような束縛条件 ($B \approx 0.5$) を課して解析したところ、Na が 2 種類の $6h$ サイトを占有するときに最も安定した構造が得られたためである。また、最近の論文では γ 相において、 $2c$ (2/3, 1/3, 1/4) サイトをとる可能性も指摘されており^[42]、Na の位置を決定するに当たっての難しさに拍車をかけている。

*6 先頭の数値は多重度、アルファベットは席対称の高い特殊位置から順に、 a, b, c, \dots とつけられている。

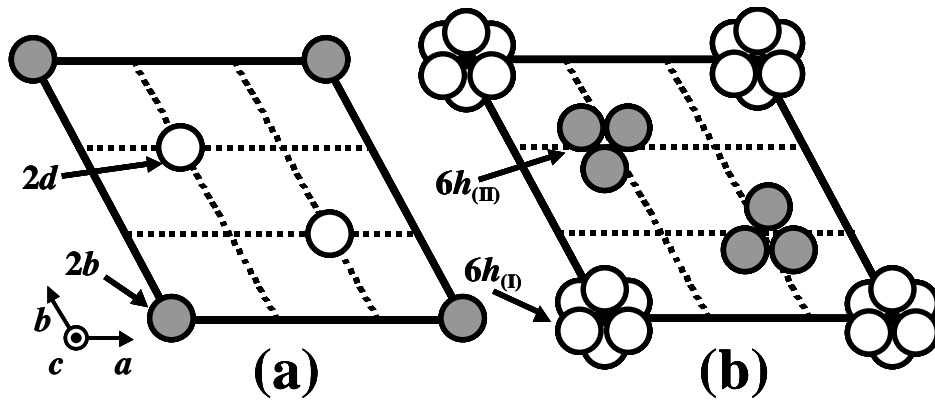
*7 Isotropic atomic displacement parameter のこと。等方性原子変位パラメータ、等方性熱振動パラメータ、等方性温度因子などと呼ばれている。 $B/8\pi^2$ が各サイトの変位に対応する。

Table2.4 Balsys らによる $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ の原子位置と温度因子 $B^{[18]}$.

	Site	x	y	z	B (\AA^2)	Site occupancy
Na(1)	$2b$	0	0	1/4	1.3(1)	0.23(1)
Na(2)	$2d$	2/3	1/3	1/4	1.3(1)	0.51(1)
Co	$2a$	0	0	1/2	0.27(5)	1.0
O	$4f$	1/3	2/3	0.0913(1)	0.54(2)	1.0

Table2.5 Ono らによる $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の原子位置と温度因子 $B^{[16]}$.

	Site	x	y	z	B (\AA^2)	Site occupancy
Na(1)	$6h$	0.057	0.114	1/4	0.5(2)	0.071(2)
Na(2)	$6h$	0.724(2)	0.448(4)	1/4	0.5(2)	0.162(2)
Co	$2a$	0	0	1/2	0.45(6)	1.0
O	$4f$	1/3	2/3	0.09041(9)	0.46(3)	1.0

Fig.2.37 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ における Na の位置 . (a) Balsys モデル ^[18], (b) Ono モデル ^[16] .

スーパーセル中の原子配置

本研究では、Table2.4 および Table2.5 に示した結晶構造パラメータを用いて、バンド計算による Na ポテンシャル効果のシミュレーションを行なった。Na 欠損のない γ -Na_{1.0}CoO₂ では、ユニットセル中に Na が 2 個、Co が 2 個、O が 4 個の合計 8 個の原子が存在する。実験から求められた Table2.4, 2.5 の γ -Na_{*x*}CoO₂ は、それぞれ $x=0.7, 0.74$ であり、約 1/4 の Na 欠損の存在を示唆している。したがって、Na 量を 0.75 とみなすと、セル中の全原子数が整数値になるためには、ユニットセルを最低 4 倍に拡張する必要がある。そこで本研究では、Fig.2.38 のような γ -Na_{*x*}CoO₂ のユニットセルを *a* 軸、*b* 軸方向にそれぞれ 2 倍した 2×2×1 スーパーセルを作成した。セル中には Na が 6 個、Co が 8 個、O が 16 個の合計 30 個の原子が存在しており、Na を 2 個欠損させることによって、 γ -Na_{0.75}CoO₂ に対応する組成を実現している。Na は 2*b*, 2*d*, 6*h* のいずれのサイトにおいても、*c* 軸を *z* 方向とした $z=1/4$ と $z=3/4$ に相当する面に存在している。

本研究では Fig.2.39~2.42 に示したように、2*b*, 2*d*, 6*h*(A), 6*h*(B) という、Na 配置の異なる 4 つのパターンにおいてシミュレーションを行った。Fig.2.39~2.42 中の白丸は、各パターンにおける Na の全位置を示しており、灰色の丸が本研究で実際に Na を置いた位置を示している。いずれのパターンにおいても、Na の数は全部で 6 個 ($z=1/4$ で 3 個、 $z=3/4$ で 3 個) であり、6*h*(A), 6*h*(B) については Table.2.5 の Na 占有率を考慮して、異なる 2 つの 6*h*(_I), 6*h*(_{II}) サイトの Na 存在比を 1:2 とした。また、全てのパターンにおいて Na が互いに重複しないように注意しつつ、スーパーセルの対称性ができるだけ高く (空間群:*Pm*, No.6) なるように配置した。構造に関する詳細なデータは Table2.6, 2.7 にまとめた。

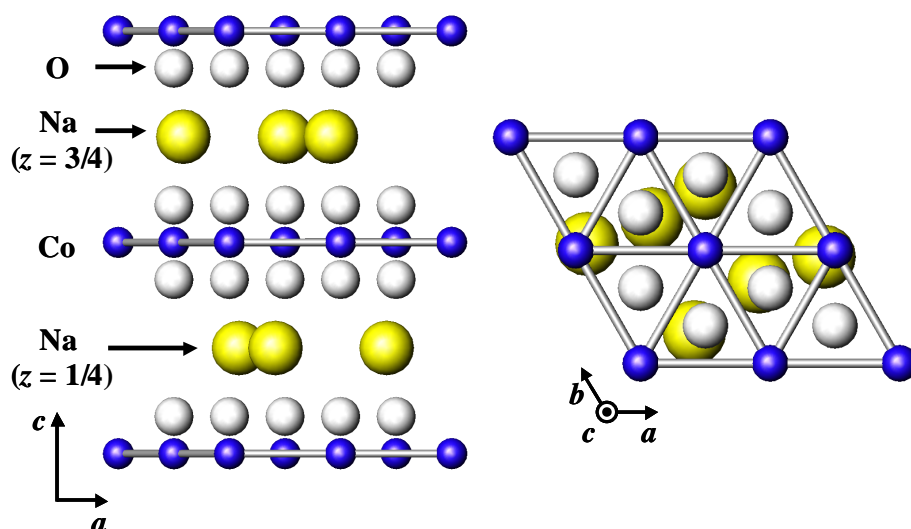


Fig.2.38 γ -Na_{0.75}CoO₂ の 2×2×1 スーパーセル (Na の配置パターンは 6*h*(A) に対応)。

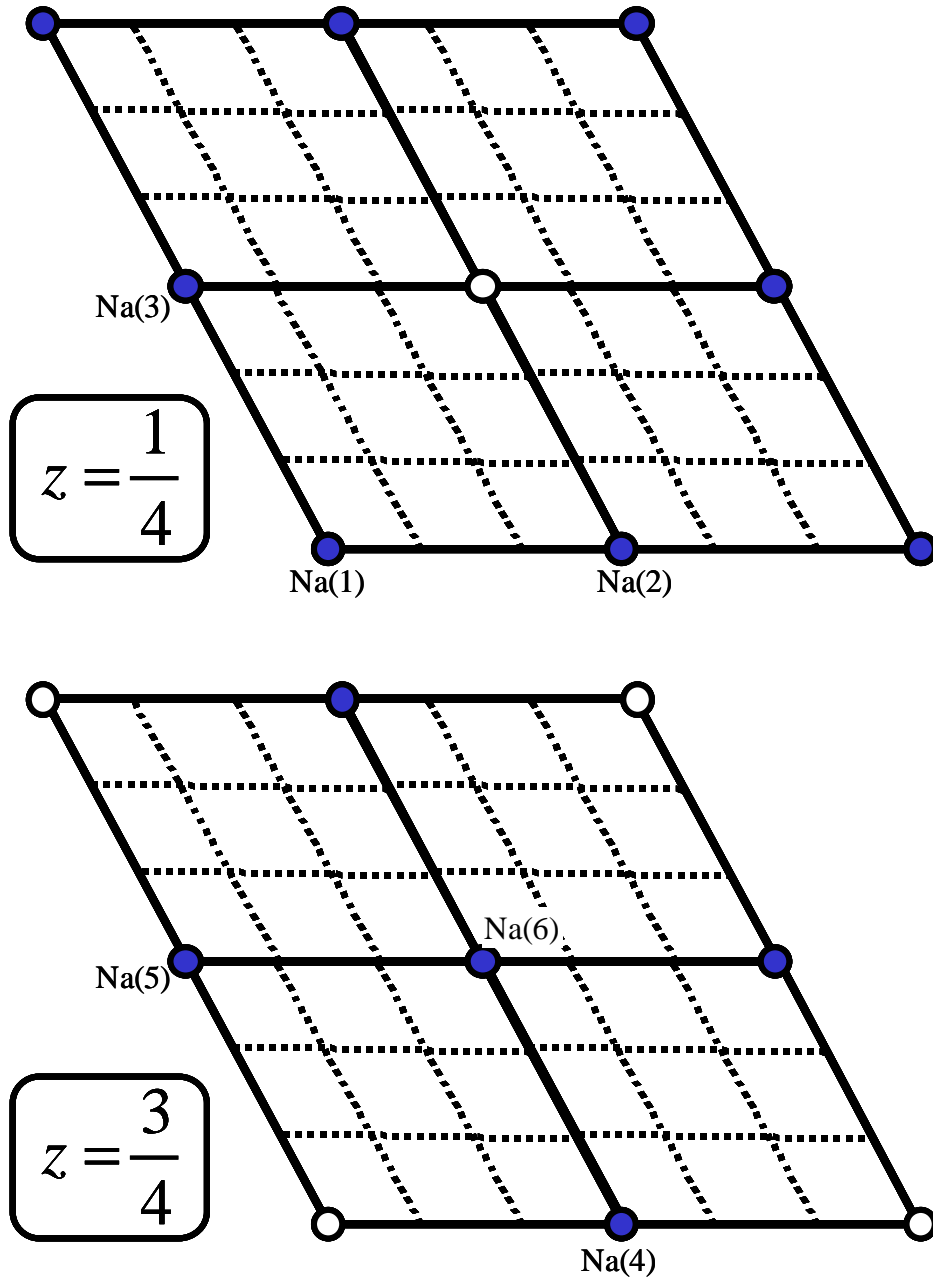
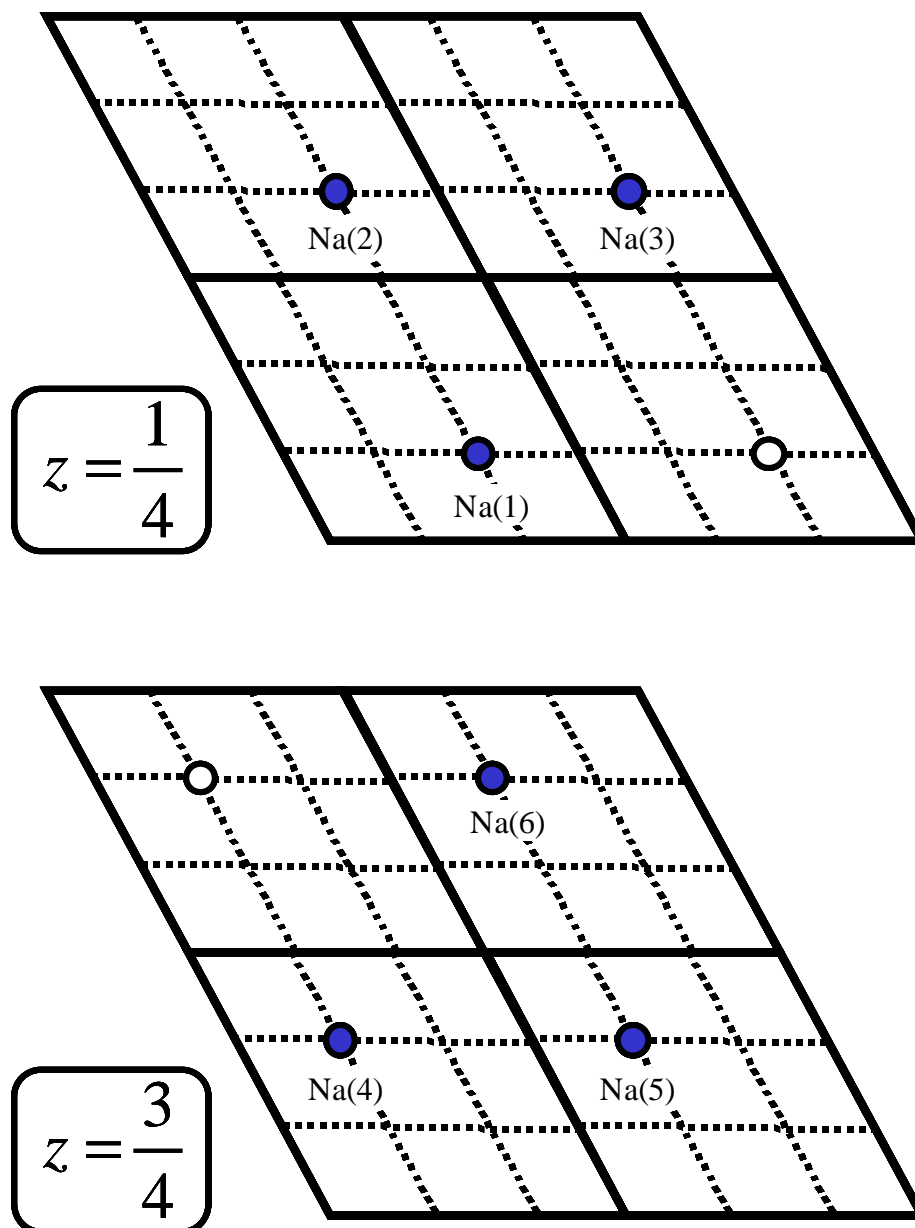
2b

Fig.2.39 スーパーセル中における Na 配置パターン 2b .

2dFig.2.40 スーパーセル中における Na 配置パターン *2d*.

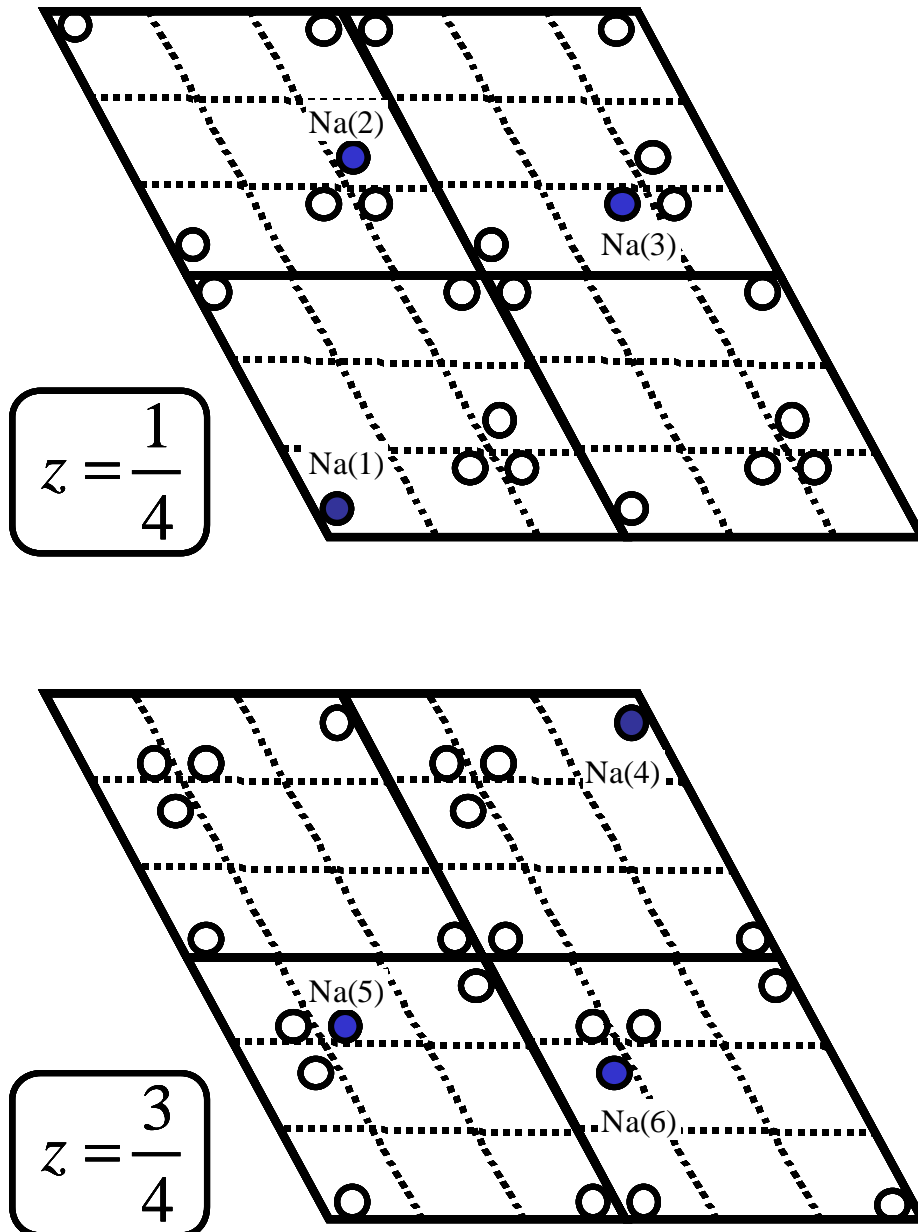
6h(A)

Fig.2.41 スーパーセル中における Na 配置パターン 6h(A) .

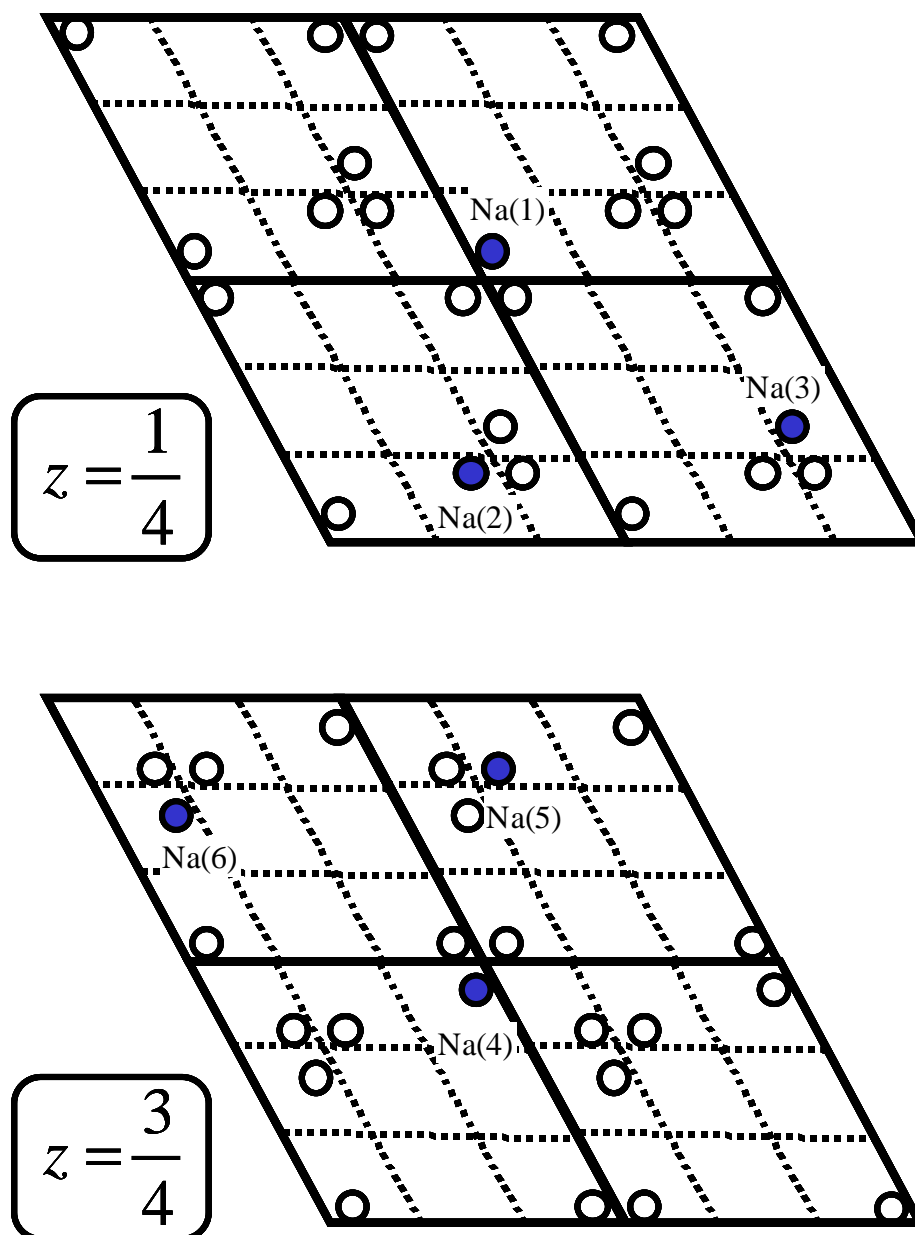
6h(B)

Fig.2.42 スーパーセル中における Na 配置パターン 6h(B) .

Table2.6 各 Na 配置パターンにおける Na の原子座標 .

Na configuration	No.	atom	x	y	z
$2b$	1	Na(1)	0.0000000	0.0000000	0.2500000
	2	Na(2)	0.5000000	0.0000000	0.2500000
	3	Na(3)	0.0000000	0.5000000	0.2500000
	4	Na(4)	0.5000000	0.0000000	0.7500000
	5	Na(5)	0.0000000	0.5000000	0.7500000
	6	Na(6)	0.5000000	0.5000000	0.7500000
$2d$	1	Na(1)	0.3333333	0.1666667	0.2500000
	2	Na(2)	0.3333333	0.6666667	0.2500000
	3	Na(3)	0.8333333	0.6666667	0.2500000
	4	Na(4)	0.1666667	0.3333333	0.7500000
	5	Na(5)	0.6666667	0.3333333	0.7500000
	6	Na(6)	0.6666667	0.8333333	0.7500000
$6h(A)$	1	Na(1)	0.0285000	0.0570000	0.2500000
	2	Na(2)	0.3620000	0.7240000	0.2500000
	3	Na(3)	0.7760000	0.6380000	0.2500000
	4	Na(4)	0.9715000	0.9430000	0.7500000
	5	Na(5)	0.2240000	0.3620000	0.7500000
	6	Na(6)	0.6380000	0.2760000	0.7500000
$6h(B)$	1	Na(1)	0.5285000	0.5570000	0.2500000
	2	Na(2)	0.2760000	0.1380000	0.2500000
	3	Na(3)	0.8620000	0.2240000	0.2500000
	4	Na(4)	0.4715000	0.4430000	0.7500000
	5	Na(5)	0.7760000	0.8620000	0.7500000
	6	Na(6)	0.1380000	0.7760000	0.7500000

Table2.7 各 Na 配置パターンにおける共通のパラメータ .

No.	atom	x	y	z
7	Co(1)	0.0000000	0.0000000	0.0000000
8		0.0000000	0.0000000	0.5000000
9	Co(2)	0.5000000	0.0000000	0.0000000
10		0.5000000	0.0000000	0.5000000
11	Co(3)	0.5000000	0.5000000	0.0000000
12		0.5000000	0.5000000	0.5000000
13	Co(4)	0.0000000	0.5000000	0.0000000
14		0.0000000	0.5000000	0.5000000
15	O(1)	0.3333333	0.6666667	0.0880000
16		0.3333333	0.6666667	0.4120000
17	O(2)	0.6666667	0.3333333	0.5880000
18		0.6666667	0.3333333	0.9120000
19	O(3)	0.3333333	0.1666667	0.0880000
20		0.3333333	0.1666667	0.4120000
21	O(4)	0.6666667	0.8333333	0.5880000
22		0.6666667	0.8333333	0.9120000
23	O(5)	0.8333333	0.1666667	0.0880000
24		0.8333333	0.1666667	0.4120000
25	O(6)	0.1666667	0.8333333	0.5880000
26		0.1666667	0.8333333	0.9120000
27	O(7)	0.8333333	0.6666667	0.0880000
28		0.8333333	0.6666667	0.4120000
29	O(8)	0.1666667	0.3333333	0.5880000
30		0.1666667	0.3333333	0.9120000
	a, b, c (Å)	5.680000	5.680000	10.811000
	α, β, γ (°)	90	90	120

バンド計算に関するパラメータ

本研究では Na_xCoO_2 のバンド計算ソフトとして、オーストリアの Schwarz らによって提供された FLAPW 法計算パッケージ、WIEN2k^[47] を使用した。WIEN2k は (L)APW+lo 法^[48] という独自の方法によって、金属から絶縁体までの幅広い物質の電子状態を計算することが可能であり、スーパーセル計算や LDA+U 法^[49, 50] にも対応しているため、本研究の目的に適していると判断した。WIEN2k を用いたバンド計算に関する論文は、これまでに 400 件以上 (2005 年現在) も報告されており、WIEN2k は現在、最も定評のあるバンド計算ソフトの一つとして認識されている。

計算に必要なパラメータは、これまでに報告された Na_xCoO_2 のバンド計算^[37-42] や Co 酸化物^[51-54] に関する幾つかの論文、および WIEN2K における標準的なパラメータ^[55] を参考に決定した。本計算で使用したパラメータを Table2.8 に示す。なお、 γ - $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の結晶構造に関するパラメータは、前述の Balysis らによるデータ^[18] をもとに作成した Table.2.6, 2.7 の値を使用した。

Table2.8 バンド計算に関するパラメータ。

	Parameter settings
Muffin-tin radius : Na	0.899601 Å (1.7 a.u.)
: Co	1.005437 Å (1.9 a.u.)
: O	0.846684 Å (1.6 a.u.)
Size of LAPW basis set ($R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$)	7
Exchange-correlation potential	GGA ^[56]
Number of k-points	72 (in IBZ* ⁸)
Spin-orbit interaction	valid ^[57]
Effective Coulomb interaction energy (U)	5 eV
Effective exchange interaction energy (J)	0.965 eV

*⁸ Irreducible part of the Brillouin zone の略.

2.5.2 シミュレーション結果

バンド計算結果の信頼性

Fig.2.43 に示したのは、本研究で用いた γ - $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (Na 配置は $6h(A)$ に対応) の状態密度 (a) と、これまでに数多くの論文に引用されている、Singh によって計算された $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の状態密度 (b) である。ここではまず、Na ポテンシャル効果のシミュレーションを行う前に、過去の論文における電子状態と比較することにより、本バンド計算結果の信頼性を確認する。ただし Singh の結果は、Na 量 $x=0.5$ に対応する仮想原子を使用した LDA 計算によるものであるため、(a) の状態密度は U を 0 として計算した結果である。Fig.2.43 より、全体的に両者の状態密度は、良く似ているといえることができる。 $-7\text{eV} \sim -2\text{eV}$ にあたる部分は $\text{O}2p$ 軌道、 $-1.5\text{eV} \sim 0.3\text{eV}$ と $1\text{eV} \sim 2.5\text{eV}$ にあたる部分は、それぞれ $\text{Co}3d(t_{2g})$, $\text{Co}3d(e_g)$ 軌道が主体となる状態密度に対応しており、Singh の状態密度と一致する結果になっている。(a) の状態密度の方が (b) よりも 4 倍程度大きいのは、 $2 \times 2 \times 1$ スーパーセルを基本としているためであり、微妙な形状の差は、Na 量や計算条件の違いによるものと思われる。

本計算は代表的な Na_xCoO_2 の電子状態計算結果と比較して遜色のないものであり、信頼できる結果といえる。これより、Na ポテンシャル効果についてのシミュレーションを行うことができると判断される。

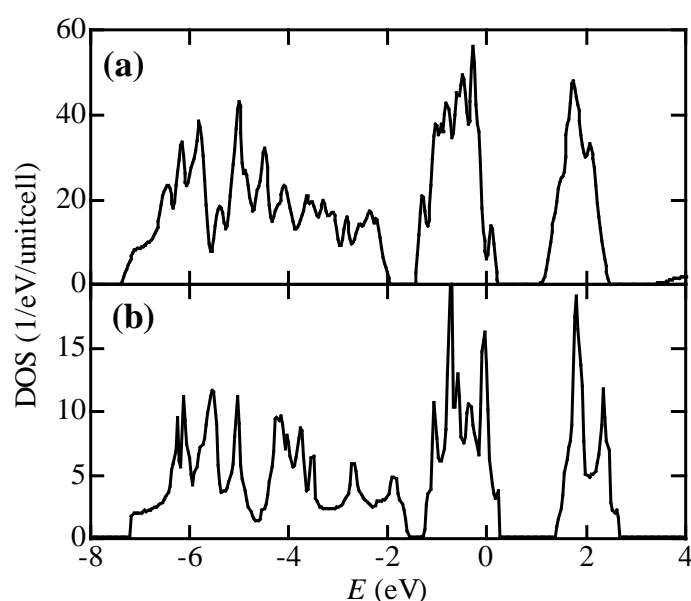


Fig.2.43 Na_xCoO_2 の状態密度。(a) 本研究 ($x=0.75$) , (b) Singh($x=0.5$)^[36] .

Na ポテンシャルの効果

Na 配置の違いによる Co の電子状態への影響 (Na ポテンシャルの効果) を確認するための指標として、本研究では Co 原子の磁気モーメント (M) に注目することにした。1.1.1 節で述べたように、 Na_xCoO_2 では、Na 欠損によって Co^{3+} 、 Co^{4+} という 2 つの異なる Co 電子状態が存在することが分かっている。また、これまでに報告された磁化測定の結果より、Co は低スピン状態をとることが判明している^[58]。低スピン状態では、 Co^{3+} に磁気モーメントは存在しないが (スピン $s=0$)、 Co^{4+} には存在する (スピン $s=1/2$)^{*9}。したがって、Co の磁気モーメントを比較することにより、その Co の価数が 3 価的か 4 価的か判別することができる。

Table2.9 は、前節にて説明した 4 種類の Na 配置パターン、 $2b$ 、 $2d$ 、 $6h(A)$ 、 $6h(B)$ を用いて計算した、各 Co の磁気モーメントおよびユニットセル内の全磁気モーメントである。最初にセル全体の磁気モーメントに注目する。前述の Singh による $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の計算では、セルあたり $1\mu_B$ の磁気モーメント (Co 1 個あたりに換算すると $0.5\mu_B$) を持つとされている。これより本計算の磁気モーメントを予測すると、 $x=0.75$ より Co^{4+} の数は半分になるので、Co 1 個あたりの磁気モーメントは $0.25\mu_B$ になるが、本計算では 4 倍の合計 8 個の Co が存在するため、 $0.25 \times 8 = 2$ となり、セル全体の磁気モーメントは $2\mu_B$ になる。Table2.9 のユニットセルの磁気モーメントをみると、 $2d$ 、 $6h(A)$ 、 $6h(B)$ のパターンでは約 $2\mu_B$ になっており、予想通りの結果といえるが、 $2b$ だけは約 $14\mu_B$ と大きくはずれた値を示している。これは明らかに異常な値であり、 $2b$ の結果を信頼することはできないと判断される。

$2b$ においてこのような異常が発生した原因は、おそらく $2b$ サイトにおける Na の不安定性に関係するものと思われる。Table2.4 の Na 占有率を見るかぎり、Na は $2b$ サイトよりも $2d$ サイトを優先して占有する傾向がある^[18]。 $2b$ サイトとは、Fig.2.39 に示したように、Co サイトの真上 (z 方向) に存在しているため、上下の CoO_6 八面体と NaO_6 三角プリズム同士が面共有する形になっている (Fig.2.1 参照)。一方、 $2d$ サイトを取る場合、 NaO_6 は上下 6 つの CoO_6 と稜共有しており、 $2b$ サイトよりも陽イオン同士 (Na と Co) の反発が小さく、構造が安定化することが知られている^[59]。すなわち、本計算では $2b$ サイトに全ての Na を配置したために、パターン $2b$ は、エネルギー的に不安定な構造の計算をすることになったものと判断される。おそらくこれが、異常な磁気モーメントの値を示すことになった原因だと思われる。

*9 Co は 3d 遷移金属元素であるため、スピンによる寄与のみを考慮している。

Table2.9 様々な Na 配置パターンにおける各 Co の磁気モーメント M .

Na configuration	Magnetic moment M (μ_B)				
	Co(1)	Co(2)	Co(3)	Co(4)	unitcell
$2b$	1.40089	1.41102	1.40078	1.41039	13.79144
$2d$	0.66628	0.01325	0.01254	0.01325	1.99591
$6h(A)$	0.00617	0.67917	0.00749	0.01143	1.99997
$6h(B)$	0.00605	0.67721	0.00747	0.0057	2.00179

Table2.10 様々な Na 配置パターンにおける最近接 Co–Na 原子間距離 d_{\min} .

Na configuration	Nearest-neighbor Co–Na bond length d_{\min} (\AA)			
	Co(1)	Co(2)	Co(3)	Co(4)
$2b$	2.70275	2.70275	2.70275	2.70275
$2d$	3.16123	3.16123	3.16123	3.16123
$6h(A)$	2.73733	3.25884	3.04035	2.73733
$6h(B)$	2.29396	3.04035	2.73733	3.25884

Table2.11 様々な Na 配置パターンにおける平均 Co–Na 原子間距離 d_{ave} .

Na configuration	Average Co–Na bond length d_{ave} (\AA)			
	Co(1)	Co(2)	Co(3)	Co(4)
$2b$	3.71756	3.51460	3.71756	3.51460
$2d$	4.56405	4.38952	3.51031	4.38952
$6h(A)$	3.38299	3.42541	3.35283	3.63770
$6h(B)$	3.33576	3.68043	3.38883	3.45192

さて、Table2.9における2*b*以外のCoの磁気モーメントを見てみると、その値に大きな偏りがあることが分かる。いずれのパターンでも特定のCo、すなわち2*d*ではCo(1)に、6*h*(A)と6*h*(B)ではCo(2)に、ほとんどの磁気モーメント(約 $0.67\mu_B$)が集中しており、残りは $10^{-2}\sim 10^{-3}\mu_B$ 程度の値になっている。これは、明らかに磁気モーメントを持つ4価的なCoと、磁気モーメントを持たない3価的なCoへの分離を意味しており、 CoO_2 層における電荷の不均一化を表しているものと解釈できる。ここで問題になるのは、この不均一化とNaポテンシャルの因果関係である。そこで、Table2.10とTable2.11に、最近接Co–Na原子間距離 d_{\min} と平均Co–Na原子間距離 d_{ave} を示した。平均原子間距離とは、あるCoからFig.2.39~2.42に示した、6つの異なるNa(1~6)までの最短距離の平均をとったものである。

最初に2*d*の原子間距離に注目する。パターン2*d*における d_{\min} は、全て 3.16123\AA であり、少なくとも最近接のNaまでの距離に差はない。ところが d_{ave} は、最長のCo(1)では 4.56405\AA 、最短のCo(3)では 3.51031\AA となっており、約 1\AA の違いがある。また、磁気モーメントは、Co(1)が最大($0.66638\mu_B$)、Co(3)が最小($0.01254\mu_B$)になっている。次に6*h*(A)の結果を見てみると、Na配置の関係で d_{\min} の最長は 3.25884\AA 、最短は 2.73733\AA になっており、最大の磁気モーメントを持つCo(2)は最長の d_{\min} を有している。一方、 d_{ave} は、Co(4)の 3.63770\AA が最長である。最後の6*h*(B)では、最長の d_{\min} (3.25884\AA)はCo(4)に対応するが、最大の磁気モーメントはCo(2)が持っている。しかしながら d_{ave} を見てみると、Co(2)は 3.68043\AA と最長であり、最大の磁気モーメントを持つCoに一致している。

これらの結果から判断すると、最長のNa–Co間距離を有するCoに、最大の磁気モーメントが集まる傾向があるということが出来る。さらに詳しく説明すると、Coの磁気モーメントはCo–Na間距離に比例して変化するわけではなく、周囲のNaが最も少ない(最近接のNa、あるいは平均距離が最も長い)Coに集中する傾向があるといえる。しかも、Coの磁気モーメントの最大が、いずれのパターンにおいても $0.67\mu_B$ 前後であることを考慮すると、集中する磁気モーメントの大きさに対してCo–Na間距離の絶対値は関係がなく、他の3つのCoよりも“長い”ということがきっかけになって、磁気モーメントが集中すると解釈できる。ただし、Co–Na間距離の絶対値は、磁気モーメントが集中しなかった残り3つのCoに対しては、影響を及ぼしていると推測される。たとえば、Table2.11、パターン6*h*(A)における磁気モーメントの大きさは、 $\text{Co}(4) > \text{Co}(3) > \text{Co}(1)$ という順になるが、同様にCo–Na間平均距離も $\text{Co}(4) > \text{Co}(3) > \text{Co}(1)$ の順になっている。しかも、Co(1)とCo(3)の平均距離の差は、わずか 0.05\AA 程度であるが、この差は磁気モーメントの大小にしっかりと反映されている。

ここで本計算に取り入れたクーロン斥力(有効クーロン相互作用エネルギー) U の効果について述べる。そもそも現在のバンド計算では、多体問題である電子間相互作用を正

確に取扱うことはできない．そこで LDA+U 法のような半経験的パラメータを用いて，電子状態を補正しなければならない．これまでは典型的な Co の $U(5\text{eV})$ を考慮した計算結果を議論してきたが，このような U が存在しない場合のシミュレーションも行ってみた．Na 配置パターン $6h(A)$ を対象に $U=0$ として計算したところ，Co の磁気モーメントは Co(1) から順に，0.15917, 0.21738, 0.19028, $0.24592\mu_B$ という結果になった．多少のばらつきはあるが，Co は全て同じ程度の磁気モーメント (約 $0.2\mu_B$) を示しており，Table 2.9 のような著しい磁気モーメントの偏りは見られないことが分かった．したがって， U は局在化の要因であり， Na_xCoO_2 の電子状態を議論する上で無視できないものと判断される．

以上のことをまとめると， γ - $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の磁気モーメントは U の効果により，まず周囲の Na 量が最も少ない Co 一つに大部分 ($0.67\mu_B$) が偏って出現し，残りの 3 つは周囲の Na 量に応じて，残りの磁気モーメントが配分されていると解釈される．簡単に言ってしまうと，全体的に Na 原子が近くにある Co は 3 価的に，比較的遠くにある Co は 4 価的になるということである．

この結果を物理的には，次のように説明することができる． Na_xCoO_2 をはじめとする A_xMO_2 酸化物では，層間に自在に陽イオンを挿入脱離することが可能であり，挿入された陽イオン (Na) は， CoO_2 層に対するドナーとしての役割を果たしている．したがって，Na と Co の原子間距離が長いということは，その Co の周囲にドナーが少ないことと同じであり，周囲の電荷が局所的に不足した状態になると予想される．このような状況になると，不足した分の電子をその Co が負担することになるため，その Co は他の Co よりも高い価数 (Co^{4+}) をとる傾向を示す．すなわち，Co の電子状態は Na ポテンシャルによって大きく左右され，Na の配置次第では Co^{3+} と Co^{4+} が秩序化し，電荷整列相転移を起こす可能性も考えられる．Fig. 2.22 における電気抵抗率の変化を見るかぎり， $x=0.47$ では， Co^{3+} と Co^{4+} の電荷整列状態になっていると推測されることから，Na が秩序化している可能性が高いと思われる．実験的証拠として，Foo ら^[15] による $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電子線回折測定 ($\sqrt{3} \times 2$ の Na 秩序の存在を指摘) や，Shi ら^[60] による $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 以上の TEM 測定 (2×1 の超構造の存在を指摘) から，特定の組成においては Na 秩序が存在するものと判断される．また，このような Na 秩序が存在しなかったとしても，ランダムな Na ポテンシャルは，Co に様々な磁気モーメントを誘起させるため，低温になれば，短距離的な磁気秩序やスピン密度波状態を形成する可能性も考えられる．これが，本研究で測定した $x = 0.62 \sim 1.0$ のサンプルにおける低温での異常な振舞い (2.4 節参照) の原因であると思われる．いずれにしろ，ランダムな Na ポテンシャルは， CoO_2 層にランダムな磁性を誘起させることが予想され，電荷不均一状態発現の“きっかけ”になる得るものと判断される．

2.6 2章のまとめ

Na_xCoO_2 の電子状態と物性について、次のことを明らかにした。

- 水酸化ナトリウム (NaOH) を用いたフラックス法により、低温 (973K)、短時間 (16h) で $\alpha\text{-NaCoO}_2$ の大型単結晶 (直径約 1cm, 厚さ 0.2~0.3mm) を合成できることが分かった。また、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ に対して、ハロゲン (I_2 , Br_2) を使用した従来の Na 脱離方法が適用できることを示し、 I_2 による処理では $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$, Br_2 による処理では $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ が合成できることを示した。
- 4K, 90kOe における磁気抵抗測定により、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では -45% , $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では -10% の磁気抵抗比を示すことが分かった。しかしながら、 $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では磁場の増加によって磁気抵抗比の増加率がしだいに大きくなっていくのに対して、 $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では線形に増加した後、飽和する傾向を示すという異なった挙動を示しており、同一の発現機構による負の磁気抵抗ではないと判断した。これに関して電気抵抗率、熱起電力、ホール係数などの輸送特性について低温における挙動を分析した結果、キャリア濃度の急激な減少傾向から $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では電荷整列絶縁相に近い現象が、温度の対数に比例する低温電気抵抗の振舞いから $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では希薄磁性合金における近藤効果に近い現象が起きている可能性が高いことが分かった。
- Na_xCoO_2 の特異な物性の源である Co 磁気モーメント (電荷に対応) の局在化に対して、Na 原子の配置がもたらす影響 (Na ポテンシャルの効果) を調べるために、バンド計算によるシミュレーションを行なった。 $\gamma\text{-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ を対象に Na 原子の位置として、 $2b$, $2d$ および異なる 2 つの $6h$ を占有するとした 4 つの異なる Na 配置パターンによるシミュレーションを行ったところ、Co の磁気モーメントは、周囲の Na 量が最も少ない Co に大部分 ($\sim 0.67\mu_B$) が偏って出現し、それ以外の Co には、周囲の Na 量に応じた小さな磁気モーメント ($\sim 0.01\mu_B$) が現れることが分かった。このシミュレーション結果により、 Na_xCoO_2 では全体的に Na 原子が近くにある Co が 3 価的に、比較的遠くにある Co が 4 価的な状態になることが分かった。これはドナーの役割を果たしている Na が、平均的に離れている Co では周囲の電荷が局所的に不足するため、高い価数 (Co^{4+}) をとる傾向を示すと解釈できる。したがって、ランダムな Na ポテンシャルは CoO_2 層にランダムな磁性を誘起させ、電荷不均一状態発現の“きっかけ”になり得ることが判明した。

参考文献

- [1] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973).
- [2] C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Physica B* **99**, 81 (1980).
- [3] C. Delmas, J. J. Braconnier, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **3-4**, 165 (1981).
- [4] J. Molenda, C. Delmas and P. Dordor, *Solid State Ionics* **12**, 473 (1989).
- [5] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [6] 寺崎 一郎, *日本応用磁気学会誌*, **27**, 172 (2003).
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z.Physik B* **64**, 189 (1986).
- [8] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- [9] M. M. Maska, M. Mierzejewski, B. Andrzejewski, M. L. Foo, R. J. Cava and T. Klimczuk, *Phys. Rev. B* **70**, 144516 (2004).
- [10] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998).
- [11] T. M. Rice and M. Sigrist, *J. Phys. Condens. Matt.* **7**, L643 (1995).
- [12] T. Kawata, Y. Iguchi, T. Itoh, K. Takahata and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **60**, 10584 (1999).
- [13] M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi and M. Shikano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7383 (2003).
- [14] T. Motohashi, E. Naujails, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen and H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1480 (2001).
- [15] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247001 (2004).
- [16] Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii and T. Kajitani, *J. Solid State Chem.* **166**, 177 (2002).

- [17] Y. Takahashi, Y. Gotoh and J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **172**, 22 (2003).
- [18] R. J. Balysis and R. L. Davis, *Solid State Ionics* **93**, 279 (1996).
- [19] F. Rivadulla, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 075108 (2003).
- [20] P. Carretta, M. Mariani, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, I. Bradaric, I. Savic, A. Feher and J. Sebek, *cond-mat/0312284* (2003).
- [21] S. Kikkawa, S. Miyazaki and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **62**, 35 (1986).
- [22] 中井 泉, 泉 富士夫 編著, 粉末 X 線解析の実際 リートベルト法入門, (朝倉書店, 2002).
- [23] 濱田 美子, 増田 佳丈, 徐 元善, 河本 邦仁, 熱電変換シンポジウム 2003 論文集, 46 (2003).
- [24] G. D. Mahan and J. O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 7436 (1996).
- [25] 坂田 亮 編, 熱電変換工学 基礎と応用 (リアライズ, 2001).
- [26] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
- [27] 近藤眞一郎, *固体物理*, **37**, 483 (2002).
- [28] I. Terasaki, I. Tsukada and Y. Iguchi, *Phys. Rev. B* **57**, 195106 (2002).
- [29] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen and N. Thorup, *Solid State Commun.* **33**, 1119 (1980).
- [30] K. Mortensen, Y. Tomkiewicz and K. Bechgaard, *Phys. Rev.* **B25**, 3319 (1982).
- [31] E. Fawcett, H. L. Alberts, V. Yu. Galkin, D. R. Noakes and J. V. Yakhmi, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 25 (1994).
- [32] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujails, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 64406 (2003).
- [33] J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Itahara, M. Bayer, T. Tani, *Physica B* **326**, 518 (2003).
- [34] J. Sugiyama, H. Itahara, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, T. Motohashi, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 214420 (2003).
- [35] J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, B. Hitti, M. Mikami, Y. Mori and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **69**, 214423 (2004).
- [36] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **61**, 13397 (2000).
- [37] J. Kuneš, K. -W. Lee and W. E. Pickett, *cond-mat/0308388* (2003).

- [38] D. J. Singh, Phys. Rev. B **68**, 20503 (2003).
- [39] J. Ni and G. M. Zhang, cond-mat/0305423 (2003).
- [40] L. Zuo, J. Wang and Z. Zeng, cond-mat/0307560 (2003).
- [41] P. Zhang, W. Luo, V. H. Crespi, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **70**, 85108 (2004).
- [42] Q. Huang, M. L. Foo, R. A. Pascal Jr., J. W. Lynn, B. H. Toby, Tao He, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, cond-mat/0406570 (2004).
- [43] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000).
- [44] *Oxide Thermoelectrics*, edited by K. Koumoto, I. Terasaki and N. Murayama (Research Signpost, India, 2002).
- [45] J. Rouxel, J. Solid State Chemistry **17**, 223 (1976).
- [46] C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull. **11**, 1483 (1976).
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
- [48] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjostedt and L. Nordstrom, Phys. Rev. B **64**, 195134 (2001).
- [49] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [50] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [51] J. Zaanen and G. A. Sawatzky, J. Solid State Chem. **88**, 8 (1990).
- [52] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot and T. S. Turner, Phys. Rev. B **44**, 6090 (1991).
- [53] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
- [54] B. H. Brandow, Adv. Phys. **26**, 651 (1977).
- [55] WIEN2k ユーザーズガイド, P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz (Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
- [56] J. P. Perdew, K. Bruke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [57] D. D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C, **13**, 6147 (1980).
- [58] 寺崎 一郎, 応用物理 **74**, 1月号, 3 (2005).
- [59] Y. -J. Shin and M. -Y. Yi, Solid State Ionics **132**, 131 (2000).
- [60] Y. G. Shi, H. C. Yu, C. J. Ni and J. Q. Li, cond-mat/0401052 (2004).

第 3 章

PdCoO₂ の電子状態と物性

3.1 PdCoO₂ の特徴

本章では A_xCoO₂ 関連物質中，最高の電気伝導率を有する PdCoO₂ を対象に，実験および電子状態計算の観点から，層状 Co 酸化物における熱電特性解明へのアプローチを展開する．電気伝導率は熱起電力と並んで，熱電性能を決定する 3 大要素の一つであり，電子状態とも密接に関連する興味深い物性である．始めに，PdCoO₂ に関するこれまでの研究，および主な特徴について簡単に紹介する．

3.1.1 結晶構造

PdCoO₂ は 1971 年にアメリカの研究者 Shannon らによって，合成報告がなされた物質である^[1]．彼らは Pd, Pt, Ag などの貴金属元素の化合物と，Cr, Fe, Co, Rh 等の金属酸化物を様々な手法*¹によって反応させ，多くのデラフォサイト型酸化物 AMO₂(A は 1 価，M は 3 価の金属)を合成した．デラフォサイト (Delafossite) とは CuFeO₂ の鉱物名であり，デラフォサイト型酸化物においては Na_xCoO₂ と同様に，MO₆ 八面体層と A 金属層が *c* 軸方向へと交互積層した結晶構造をとる．Na_xCoO₂ の結晶構造と異なる点は，Fig.2.1 に示した積層パターン (O3, T1, P2, P3) のいずれにも属さず，O-Pd-O と直線的に結合した 2 配位構造を示すことである．Fig.3.1 に示した PdCoO₂ の結晶構造のように，*c* 軸方向に沿った上下の CoO₆ の O が，Pd を経由して直線的に並んでおり，3 層ごとの周期性を持った層状構造になっている．これは，Fig.2.1 の O3 構造 (α -NaCoO₂ に対応する) における CoO₂ 層をずらして，上下の O の位置が重なるようにした形に対応しており，空間群や Wycoff ポジションは α -NaCoO₂ と同一 (空間群： $R\bar{3}m$, No.166) である．

*¹ 水熱反応法，複分解反応法，高圧下における固相反応法，フラックス法など．

一般的に AMO₂ 型酸化物における積層パターンの違いは、A イオンと M イオンの大きさによって決定する。Prewitt らは、AMO₂ 型酸化物についての系統的な研究を行い、イオン半径比と結晶構造の関係を整理した^[2]。Fig.3.2 に示したのは、Prewitt らによる AMO₂ 型酸化物における A イオン半径 r_A 、B イオン半径 r_B と結晶構造の相関図である。Fig.3.2 を見ると、イオンの半径と結晶構造、すなわち積層パターンには明らかに相関があることが分かる。図中、点線で囲った部分がデラフォサイト構造の領域であり、A イオンの半径が 0.7\AA よりも小さく、B イオンの半径が 0.5\AA よりも大きい領域に固まっていることが分かる。一方、A イオンの半径が 0.7\AA より大きい $\text{Li}^+(0.76\text{\AA})$ 、 $\text{Na}^+(1.02\text{\AA})$ 、 $\text{K}^+(1.38\text{\AA})$ 、 $\text{Rb}^+(1.52\text{\AA})$ 、 $\text{Cs}^+(1.67\text{\AA})$ のようなアルカリ金属の陽イオンがデラフォサイト構造をとることはない。おそらく、このように大きなアルカリ金属では陽イオン間の反発力が強く、デラフォサイト構造のような密度の高い A イオン配置をとることはできないと推測される。したがって、デラフォサイト構造を取るためには、小さな遷移金属イオン (2 配位) が A サイトを占有することが条件であり、PdCoO₂ は $\text{Pd}^+(0.58\text{\AA})$ という A イオンを有することによって、この条件を満たしている。

PdCoO₂ では、このような短い A-A イオン間距離が、電気伝導率を始めとした各種物性に大きな影響を及ぼしている。次節では、PdCoO₂ の物性において、最も大きな特徴である非常に高い電気伝導性について紹介する。

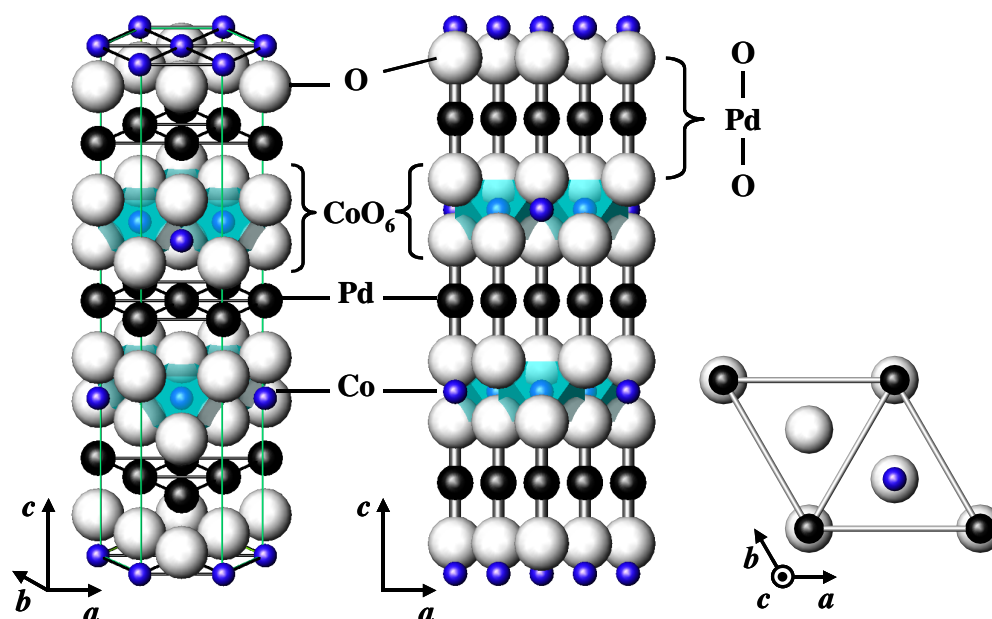


Fig.3.1 PdCoO₂ の結晶構造 .

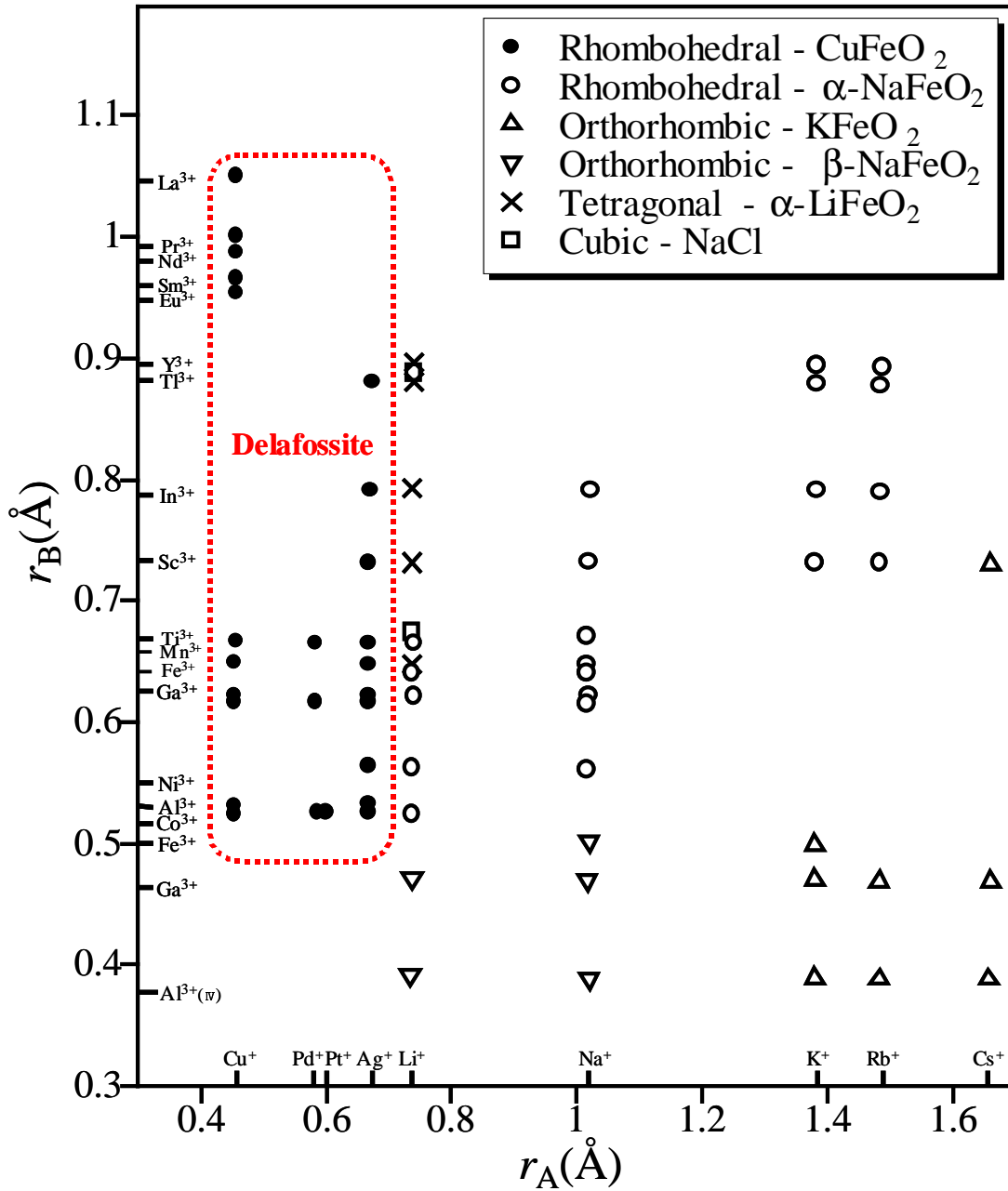


Fig.3.2 AMO₂ 酸化物におけるイオン半径 (r_A , r_B) と結晶構造の関係 [2].
点線で囲んだ領域がデラフォサイト構造にあたる.

3.1.2 電気伝導性

PdCoO₂ は酸化物中、最も高い電気伝導性を示す物質の一つである。Rogers らによると^[3], PdCoO₂ 単結晶の面内 (*c* 面) 方向の室温における電気抵抗率は約 $2\mu\Omega\text{cm}$, Tanaka らによる測定^[4] では 16K において $0.55\mu\Omega\text{cm}$, 260K において $4.7\mu\Omega\text{cm}$ 程度の電気抵抗率を示すことが報告されている。一方, 単結晶面間 (*c* 軸) 方向の電気抵抗率は, 数 $100\mu\sim$ 数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 程度と 100 倍以上の差が存在しており, 異方性の強い層状物質であることが知られている。PdCoO₂ の面内電気抵抗率は, 最高の酸化物導電体として知られていた ReO₃^[5](約 $10\mu\Omega\text{cm}$) や, 金属 Pd^[6](約 $11\mu\Omega\text{cm}$) 単体よりも低く, 一般的に導線として使用されている Cu(約 $2\mu\Omega\text{cm}$) 並みである。

このような高い電気伝導性を示す ACoO₂ 型酸化物は, デラフォサイト構造を持つ物質の中でも, PdCoO₂ と PtCoO₂ の 2 つだけである。A サイトにアルカリ金属が入った物質では, 前章の Na_{*x*}CoO₂ と同程度 (室温で数 $100\mu\Omega\text{cm}$) であり, たとえデラフォサイト型酸化物であっても, A サイトに Cu や Ag が入った CuCoO₂ や AgCoO₂ では, 数 $10\sim$ 数 $100\text{k}\Omega\text{cm}$ もの電気抵抗率を示す絶縁体であることが分かっている^[3]。

これらの事実から判断すると, PdCoO₂ や PtCoO₂ では CoO₂ 層ではなく, 別の伝導経路が電気伝導の舞台になっている可能性が高い。Na_{*x*}CoO₂ のように A サイトの原子がドナーの役割を果たし, 欠損がない状態では絶縁体になるという描像は当てはまらない。そこで, A サイト間伝導の可能性を考慮して, ACoO₂ 型酸化物における A-A 結合距離 (*a* 軸の格子定数に相当する) に注目した。A-A 結合距離は, 金属である PdCoO₂ と PtCoO₂ では 2.83\AA と 2.82\AA , 絶縁体である CuCoO₂ と AgCoO₂ では 2.85\AA と 2.87\AA という値を示しており^[1], わずかながら金属的性質を示す物質の方が短い。しかしながら, 1% にも満たない結合距離の差だけで, 10^{10} 以上にも及ぶ電気抵抗率の変化があるとは考え難い。

Pd と Pt は 10 族, Cu と Ag は 11 族に属しているため, 1 価の陽イオンになると, 最外殻の電子配置は前者では d^9 , 後者では d^{10} になる。Orgel^[7, 8] によると, $4d(5d)$ 軌道において最もエネルギーの高い軌道 (ここでは dz^2) は, 空の $5s(6s)$ 軌道とのエネルギーの差が小さいため, 両者は混成可能とされている。これより Tanaka ら^[9] は, 電子が一つ足りないために閉殻していない d^9 電子配置の場合においては, *s-d* 混成 (Fig.3.3) により系が安定化すると主張した。

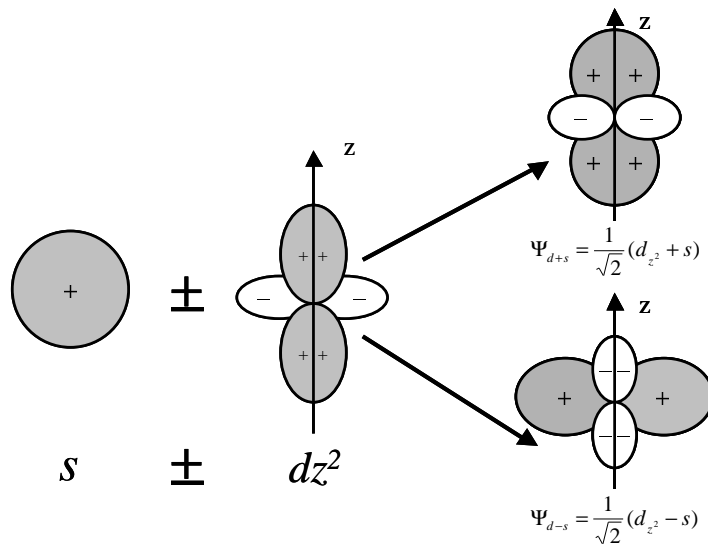


Fig.3.3 s-d 混成軌道 .

Fig.3.3 に示したように、 s 軌道と d 軌道が混成すると、結合性の Ψ_{d-s} 軌道と反結合性の Ψ_{d+s} 軌道が生成される。このように生じた Ψ_{d+s} 軌道と Ψ_{d-s} 軌道のうち、PdCoO₂ の場合には $4d^9$ の電子配置をとるため、結合性の Ψ_{d-s} 軌道に電子が一つ入ったハーフフィルド状態が形成される。そして、デラフォサイト構造では Pd-Pd 間距離が短いため、 c 面内方向へと広がる Ψ_{d-s} 軌道は、隣接する Pd の Ψ_{d-s} 軌道と重なり合うことができる。これによって PdCoO₂ は、Pd 面内方向に高い電気伝導性を示すことになり、面内・面間方向の電気伝導率に強い異方性が存在することも説明することができる。

また、このようにして形成されたハーフフィルドバンドは、 s 軌道的な性質を持っている。一般的に Pd 単体は強磁性金属に近く、微粒化することによって強磁性を発現したという報告^[10] もあることから、Pd 単体は局在性の強い $4d$ 電子の寄与が大きく、Fe などの強磁性金属 ($8.9\mu\Omega\text{cm}$) に近い電気抵抗率^[11, 12, 13] を示す傾向にあるといえる。一方 PdCoO₂ では、 s 軌道的な性質を持つハーフフィルドバンドによる伝導が主体になるため、Pd 単体よりも高い伝導性を示すことは十分に考えられることである。

このような $s-d$ 混成軌道が存在する証拠として、Tanaka ら^[9] による紫外線光電子分光 (UPS) 測定による価電子バンドの解析や、電子比熱の比較^{*2}を挙げることができ、PdCoO₂ における $s-d$ 混成軌道の存在は、確かなものであると思われる。

*2 電子比熱係数 γ は電子相関が強いほど大きな値を示す傾向にある。 s 電子の寄与が大きいアルカリ金属では、 $1\sim 3\text{mJ/K}^2\text{mol}$ 程度、 d 電子の寄与が大きい Pd では $9.42\text{mJ/K}^2\text{mol}$ ^[14] という値を示す。PdCoO₂ では $\gamma=4.14\text{mJ/K}^2\text{mol}$ ^[9] であり、 s 電子に近い値を示している。

3.1.3 熱電材料としての可能性

ここで述べることは PdCoO₂ の特徴というよりも、むしろ本研究の動機に関する内容である。Na_xCoO₂ が熱電材料として優れている理由の一つに、ランダムに欠損した Na 層によってフォノンが散乱されて、熱伝導率が低下するという性質がある。これは、大きな熱起電力と高い電気伝導性を有する CoO₂ 層、低い熱伝導率を有する Na 層といった、結晶を構成する各ブロック（ここでは層）が別々の機能を分担することによって、全体として高機能を発現するという考え方に基づいている。これは現在、ナノブロックインテグレーションと呼ばれており、熱電材料探索に限らず、銅酸化物高温超伝導体の探索など、固体物理全般の分野に広く採用されている探索法である^[15]。

層状 Co 酸化物では主に、非従来型キャリア伝導ブロック (CoO₂ 層) とフォノン散乱ブロック (CoO₂ 層以外) に分けて、熱電性能向上を目指した研究が行われてきた。事実、この探索法によって、1.1.3 節で紹介した Ca-Co-O や Bi-Sr-Co-O などの高性能な熱電材料が発見された。

PdCoO₂ は、前節にて説明したように、面内方向に高い電気伝導性を示す Pd 層と、層状 Co 酸化物に共通した CoO₂ 層を持っている。これまでの層状 Co 酸化物研究において、このような高い電気伝導を示す層と CoO₂ 層の共存した系における熱電材料としての研究は行われていない。もし、PdCoO₂ の高い電気伝導率と Na_xCoO₂ の大きな熱起電力を併せ持つことができるとしたら、これまでに発見された層状 Co 酸化物よりも、何十倍も高い熱電性能を示すことになる。

このような動機により、本研究では、高い A サイト間電気伝導性を有する PdCoO₂ を選択した。また、高い熱電性能を見出すという目的だけではなく、A_xCoO₂ において A サイト間伝導、すなわち CoO₂ 層以外の伝導層が存在する場合に、他の層状 Co 酸化物と比較して輸送特性や磁性、電子状態に表れる変化について調べることにした。以降では、PdCoO₂ の単結晶および原子欠陥の入ったサンプルの合成について述べ、これまでに不明であった PdCoO₂ の熱起電力について報告する。

3.2 PdCoO₂の合成

ここでは実験面において、最も重要とされるサンプルの合成について述べる。本研究において重要な物理量である電気抵抗率、熱起電力などの輸送特性を正確に評価するには、良質なサンプルが必要不可欠である。こうしたサンプルの出来によって、研究の成否が決定するといっても過言ではない。本節では PdCoO₂ サンプルの合成と評価について報告する。

3.2.1 母結晶サンプルの合成

PdCoO₂ の合成については、3.1.1 節で紹介した Shannon らにより、固相反応 (solid state reaction) 法、陽イオン交換反応 (cation exchange reaction) 法、複分解反応 (metathetical reaction) 法の3つが報告されている^[1]。これらの方法による合成の化学反応式を以下に示す。

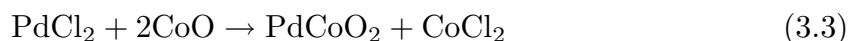
固相反応法



陽イオン交換反応法



複分解反応法



まず、この3種類の方法で母結晶サンプル PdCoO₂ の合成を試みた。

固相反応法による合成

本研究では、Shannon らによる合成条件を参考にして、固相反応法による合成を行った。まず、金属 Pd(純度 99.9%) と CoO(純度 99.9%) を Pd:Co=1:1 になるように秤量し、乳鉢にて混合した。その後、混合物をアルミナボート(純度 >99.5%)に入れて、電気炉中 1123K で 8 時間仮焼した後、摩砕して良く混合し、ペレット化した。最後にペレットを電気炉中 1253K で 28 時間熱処理を行い、120K/h の割合で炉冷した。この方法により、黒色の粉末サンプルを得ることができた。

陽イオン交換反応法による合成

本研究では、Shannon および Tanaka らによる合成条件を参考にして、LiCoO₂ と PdCl₂ の陽イオン交換による合成を行った。まず、PdCl₂(純度 99.999%) と金属 Pd(純度

99.9%), LiCoO₂(純度 99.8%) における Pd と Co の比が 1:1 になるように秤量して混合し, 石英管中に真空封入した。電気炉中にて 170K/h の割合で 973K まで昇温し, 973K, 48 時間の熱処理を行なった後, 10K/h の割合でゆっくりと時間をかけて冷却した。サンプルに含まれている副生成物 (LiCl, Pd) を蒸留水, エタノール, 硝酸を用いて洗浄し, 除去した。この方法により, 黒色の粉末サンプルを得ることができた。

複分解反応法による合成

本研究では, Shannon らによる合成条件を参考にして, 複分解反応法による合成を行った。まず, PdCl₂(純度 99.999%) と CoO(純度 99.9%) における Pd と Co の比が 1:1 になるように秤量して混合し, 石英管中に真空封入した。電気炉中にて 170K/h の割合で 973K まで昇温し, 973K, 48 時間の熱処理を行なった後, 10K/h の割合でゆっくりと時間をかけて冷却した。サンプルに含まれている副生成物 (CoCl₂, Pd) を蒸留水, エタノール, 硝酸を用いて洗浄し, 除去した。この方法により, 金属光沢を持った六角形板状の単結晶 (0.1~2mm) を得ることができた。

3.2.2 サンプルの同定

本研究では, 前節の方法にて合成したサンプルを, 粉末 X 線回折法 (XRD) により同定した。測定は, 理学電機社製粉末 X 線回折装置 RAD-C を使用し, 線源は Cu(モノクロメーター使用, K α 線), 管電圧 40.0kV, 管電流 60.0mA, 発散スリット 1.00°, 散乱スリット 1.00°, 受光スリット 0.15mm の条件で行った。2 θ の角度補正には, 外部標準試料として Si(99.9999%) を測定し, ICDD*³ の PDF(Powder Diffraction File) 番号 27-1402 を用いて補正を行った。

固相反応法による合成結果

Fig.3.4 に示したのは, 固相反応法によって合成したサンプルの XRD 測定結果である。測定されたピークは, 全て Co₃O₄, PdO および Pd のピークであり, PdCoO₂ の存在は認められなかった。Shannon らの論文では, Pt 管中で 3kbar の圧力をかけて 1073K の温度で合成したと報告している。したがって, PdCoO₂ を固相反応法によって合成するには, 高い圧力が必要不可欠であると判断できる。

*³ International Centre for Diffraction Data

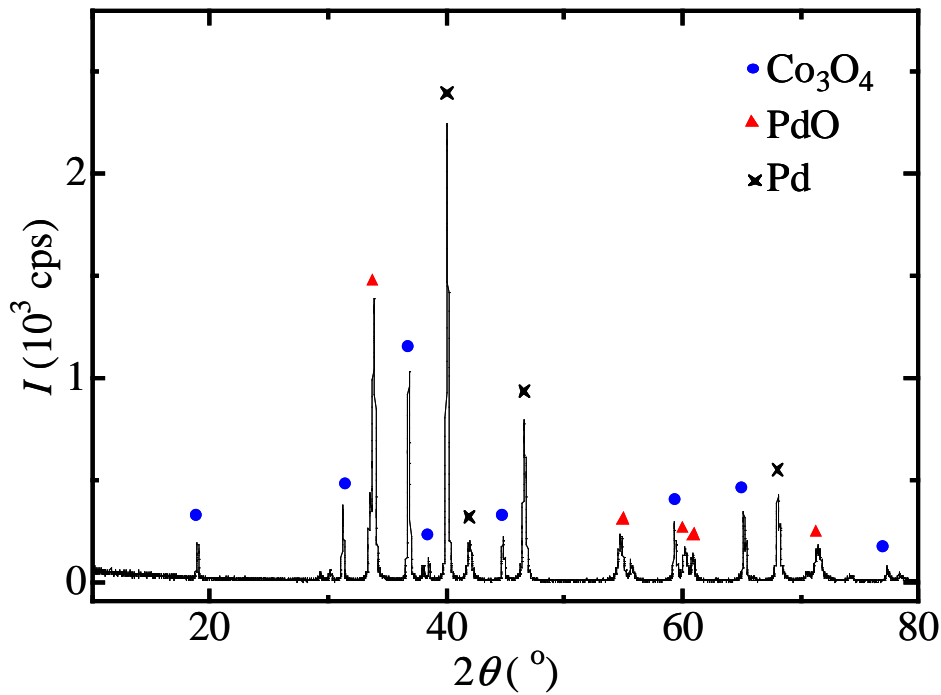


Fig.3.4 固相反応法によって合成したサンプルの XRD 測定結果 .

陽イオン交換反応法による合成結果

Fig.3.5 に示したのは、陽イオン交換反応法によって合成したサンプルの XRD 測定結果である。測定されたピークは全て、PdCoO₂(PDF 番号 27-1324) と一致することから、陽イオン交換反応法によって、PdCoO₂ を合成できたと判断した。ただし、Fig.3.5 においては、(00*l*) 面のピーク強度が非常に強く観察されており、*c* 面方向への強い選択配向性を示す物質であると判断できる。

複分解反応法による合成

Fig.3.6 に示したのは、陽イオン交換反応法によって合成したサンプルの XRD 測定結果である。複分解反応法では、大量の小さな単結晶を得ることができたため、これらを摩砕して XRD 測定を行った。Fig.3.6 より、測定されたピークは全て、PdCoO₂ として指数付けすることが可能であり、前述の陽イオン交換反応法によって作成したサンプルのような *c* 面方向への強い選択配向性は見られなかった。

以上の結果から、PdCoO₂ の合成には、PdCl₂ と CoO を原料とする複分解反応法が最適であると判断される。次に、原子欠陥を含むサンプルの合成法について述べる。

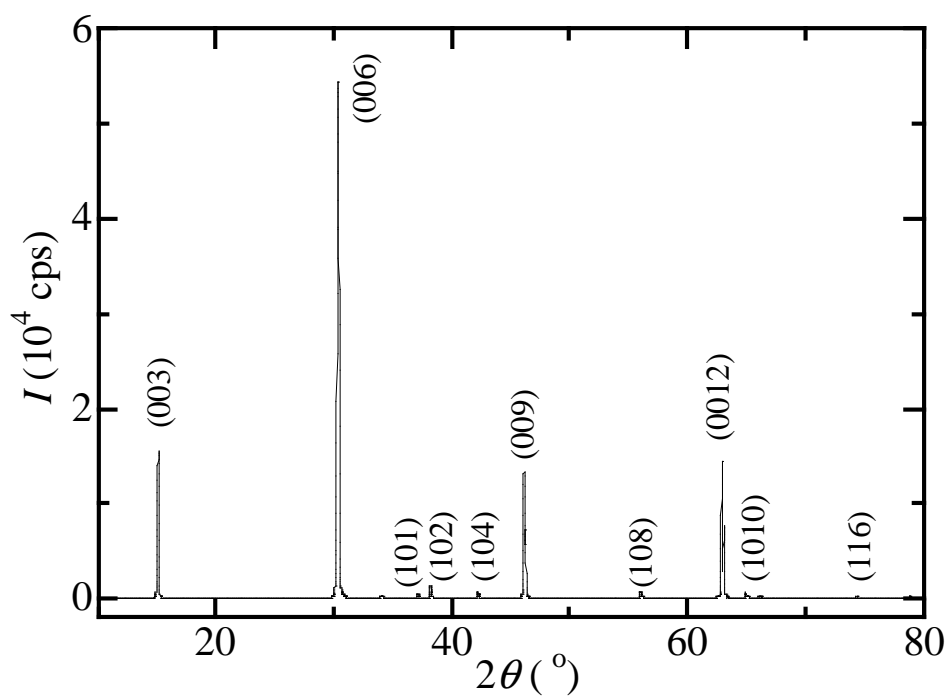


Fig.3.5 陽イオン交換反応法によって合成したサンプルの XRD 測定結果 .

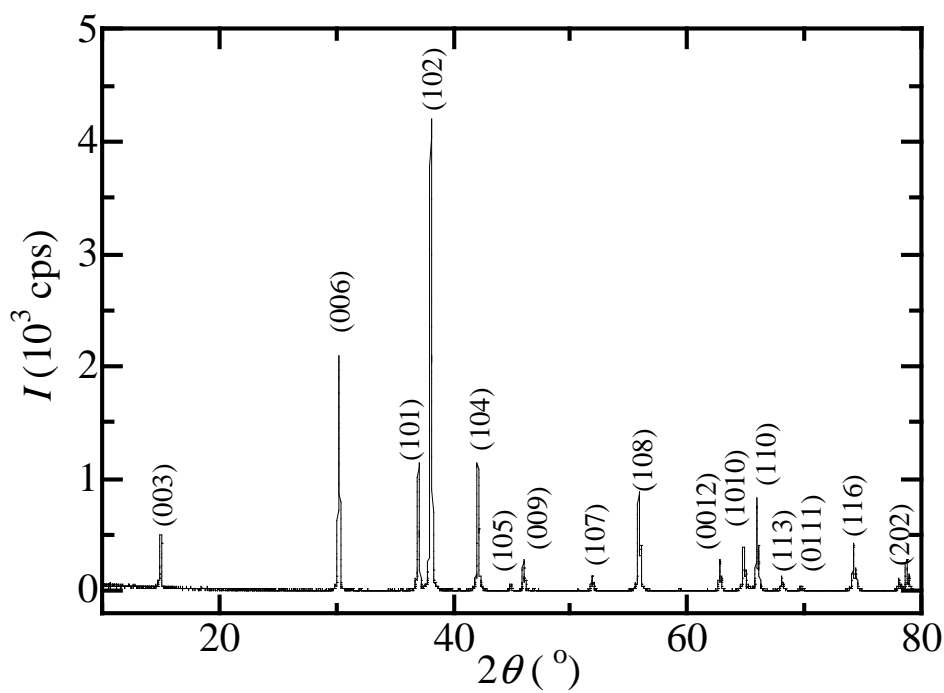


Fig.3.6 複分解反応法によって合成したサンプルの XRD 測定結果 .

3.2.3 欠陥を含むサンプルの合成

本研究では、まず (3.3) 式の化学反応を参考にして PdCl₂ 量を調節することによって、Pd が欠損したサンプルの合成を試みた。しかしながら、単純に PdCl₂ 量を調節しても、副生成物 (CoCl₂, Co₃O₄) が増加するだけであり、目的である Pd が欠損したサンプルを合成することはできなかった。おそらく PdCoO₂ は、Na_xCoO₂ とは異なる上下の O 原子と強固に結合したデラフォサイト構造 (3.1.1 節参照) を形成しているため、Pd は脱離し難い状態にあるものと推測される。これは、副生成物除去を目的とした硝酸による化学処理を行った後でも、デラフォサイト構造が保たれるという XRD の測定結果からも予想できる。そこで次に、Pd を一時的に別の元素に置換し、その後の化学処理によって置換元素を取り除くという方法により、Pd 欠陥を含んだサンプルの合成を試みた。

本研究で用いた方法を簡単に説明する。まず複分解反応の原料として PdCl₂ を使用する理由は 973K で PdCl₂ が融解し、液中にて合成反応が進行するからであり、陽イオン交換によって生じた副生成物の CoCl₂ や LiCl も 973K では液体になっているからである。これらの液中においては、Li > Co > Pd という金属のイオン化傾向に従って PdCl₂ から Pd イオンが遊離し、CoO と結合して PdCoO₂ の合成反応が進行しやすい環境になっている。以上のことを踏まえると、Pd を別の元素に置換するためには、イオン化傾向が Pd と Co の間にある元素を選ばなければならないことになる。なぜならば、イオン化傾向が Pd よりも低いと、PdCl₂ や CoO とのイオン交換が発生せず、逆に Co よりも高いと、置換元素が Cl と結合して塩化物を生成してしまうからである。さらに、イオン化傾向だけでなく、3.1.1 節で説明したように 0.7Å 以下のイオン半径という、デラフォサイト構造をとるのに必要な条件を満たす必要がある。

これらの条件を満たす最適な元素は、遷移金属元素の Cu であると判断できる。Cu のイオン化傾向は Pd 以上 Co 未満であり、イオン半径は 0.46Å と十分に小さいことに加えて、CuCoO₂ というデラフォサイト型構造を持った物質も存在している。そこで、Cu による置換を目的として、(3.3) 式に CuCl₂ を追加すると、以下の反応が進行することが予想される。

複分解反応法 (CuCl₂ を追加)



一時的に Pd が Cu によって置換された Pd_{1-x}Cu_xCoO₂ は、CuCoO₂ と同様^[1]、比較的不安定な物質である可能性が高く、硝酸による副生成物の除去 (3.2.1 節参照) の際には、Cu が脱離して Pd サイトに欠陥を作りだすことが予想される。

欠陥を含むサンプルの合成条件を以下に示す．

1. PdCl₂(純度 99.999%) と CuCl₂(純度 99.995%) , および CoO(純度 99.9%) の Pd と Cu , Co の比が 0.9:0.1:1 になるように秤量して混合し , 石英管中に真空封入した .
2. 電気炉中にて 170K/h の割合で 973K まで昇温し , 973K , 48 時間の熱処理を行なった後 , 10K/h の割合でゆっくりと時間をかけて冷却した .
3. 得られた粉末を蒸留水とエタノールで洗浄し , 硝酸中に 24 時間浸して Cu 脱離処理を行なった .

この方法により , 黒色の細かい結晶 (0.2mm 以下) を得ることができた . 得られたサンプルは , EPMA , ICPS 等の微量元素分析法によって組成の確認を行った . その結果 , EPMA による分析では Cu は検出されず , ICPS 組成分析による最終的なサンプル組成は Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ となることが判明した . 当初の予想通り , Pd が欠損したサンプル ($x=0.72$) を作成することはできたが , Co も全体の約 1/3 が欠損するという結果になった . そこで , XRD 測定を行い , 結晶構造の変化を確認した (Fig.3.7 参照) .

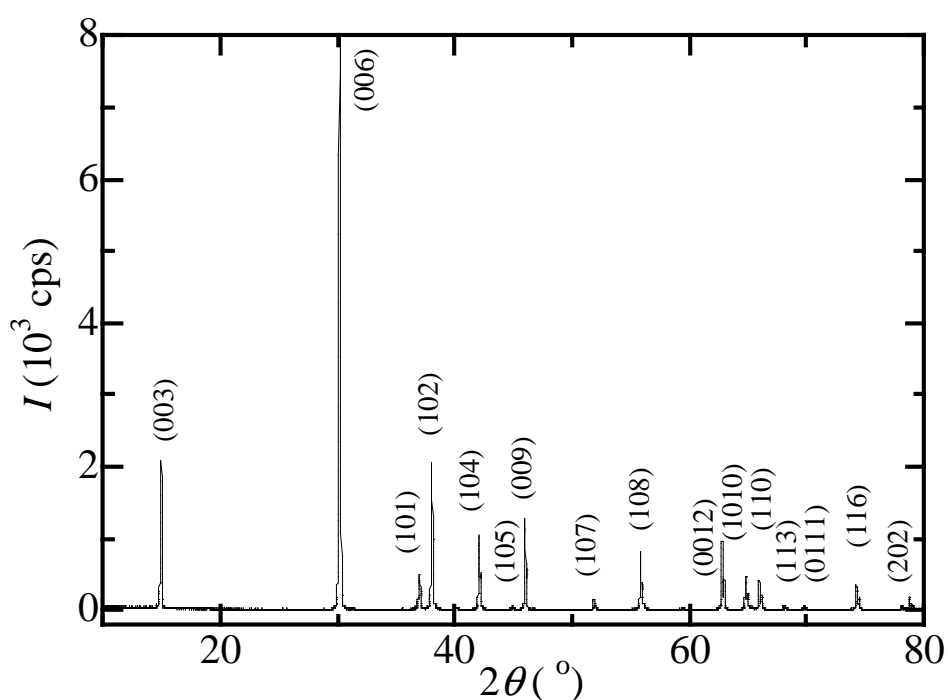


Fig.3.7 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の XRD 測定結果 .

Fig.3.7 は、前述の PdCoO₂ の結果と比較すると、組成変化に伴うピーク強度に差はあるものの、いずれもデラフォサイト構造によるものと判断できる。XRD の結果から、PdCoO₂ と Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の格子定数を計算して比べてみると、PdCoO₂ では、 $a=2.845(3)\text{\AA}$ 、 $c=17.84(1)\text{\AA}$ 、Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ では、 $a=2.849(3)\text{\AA}$ 、 $c=17.86(1)\text{\AA}$ となり、わずかながら原子欠陥を含む結晶の方が大きいことが分かった。以上より、Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ は大量の原子欠陥を含んではいるものの、デラフォサイト型の結晶構造を保っていると判断した。なお、合成の際に Cu の置換量を増やした合成 (Pd:Co=0.8:0.2, 0.7:0.3) も試したが、硝酸によっても取り除くことができない Co₃O₄ の不純物を析出することが分かった。

3.3 PdCoO₂ の輸送特性

ここでは、前節で合成したサンプルの熱電輸送特性 (電気抵抗率・熱起電力) の測定結果を報告する。測定に使用したサンプルは、母結晶である PdCoO₂ と欠陥を含んだ Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の 2 つである。得られた輸送特性については、他の物質との比較を交えて議論を行う。また、原子欠陥による輸送特性の変化についても考察する。

3.3.1 電気抵抗率

電気抵抗率の測定は、2.3.1 節にて説明した Na_xCoO₂ の場合と同じ条件で行った。サンプルは、複分解反応法により合成した PdCoO₂ の単結晶および多結晶 (焼結体)、Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の多結晶 (焼結体) を用いた。また、単結晶の電気抵抗率の測定方向は面内 (*c* 軸に垂直) 方向とした。なお、多結晶サンプルとは、前節の方法で合成した単結晶を摩砕してペレット化し、大気中で 1253K、12 時間焼結させたものである。Fig.3.8 に、これら 3 つのサンプルにおける電気抵抗率 (ρ) の温度変化を示す。

どのサンプルについても全測定温度領域において、相転移などによる異常のない典型的な金属的温度依存性を示している。電気抵抗率の絶対値は、単結晶面内方向で数 $\mu\Omega\text{cm}$ であるが、多結晶サンプルでは 10 倍程度大きくなっており、粒界散乱の影響が出ているものと推測される。多結晶サンプル同士の比較では、原子欠陥を含む Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の方が、母結晶の PdCoO₂ よりも低い電気抵抗率 (2K で 72%、300K で 79%) を示している。しかしながら、20~30% 程度の電気抵抗率の差は、外的要因 (粒界等) による影響も考えられるため、本質的な変化として捉えることはできない。電気抵抗率の変化についての考察は、熱起電力の測定結果を示した後に行うことにする。

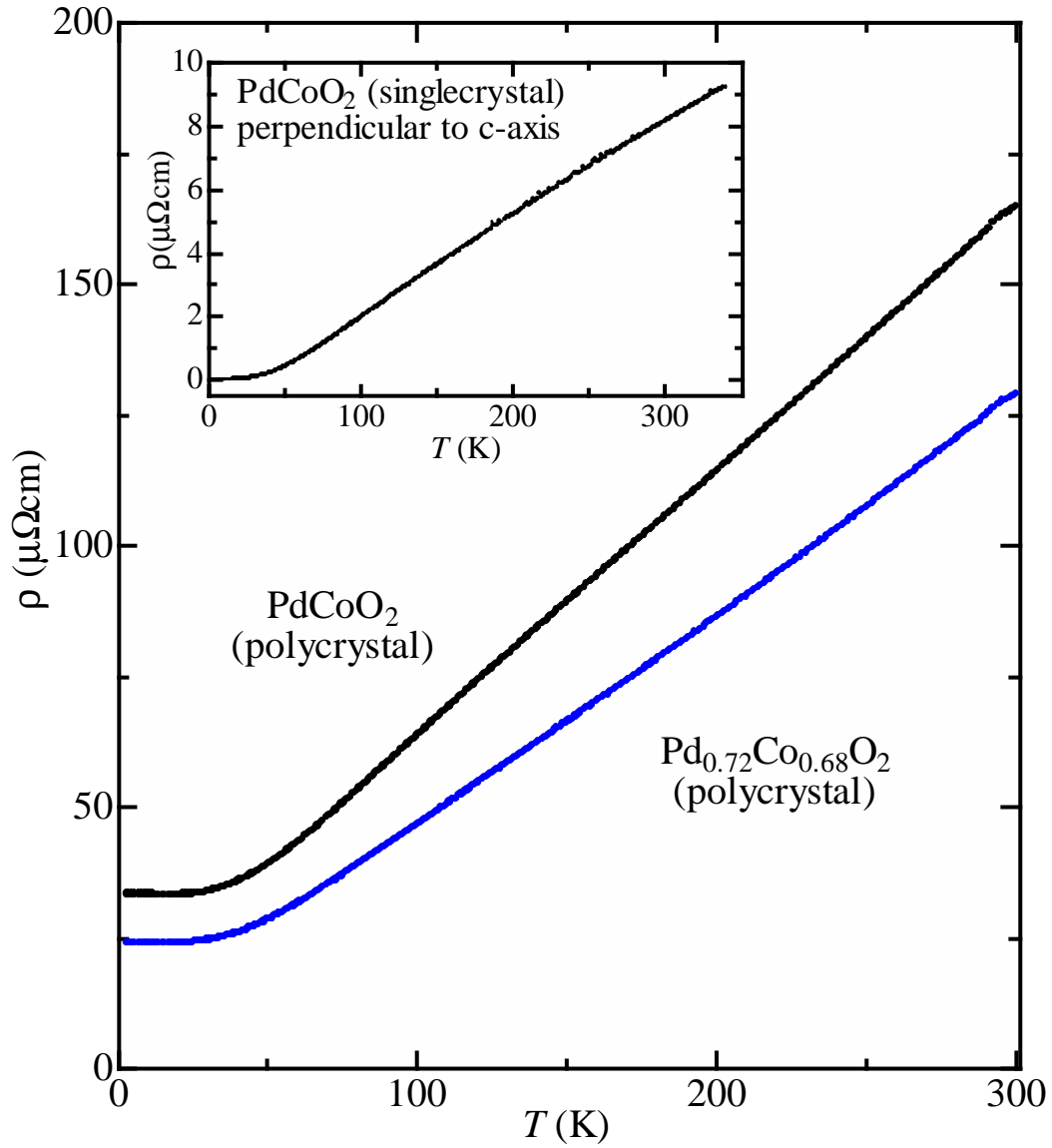


Fig.3.8 PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ 多結晶の電気抵抗率 ρ の温度 T 変化．
インセットは PdCoO₂ 単結晶の面内電気抵抗率を示している．

3.3.2 熱起電力

熱起電力の測定は、2.3.2 節にて説明した Na_xCoO₂ の場合と同じ条件で行った。熱起電力測定も電気抵抗測定と同様、PdCoO₂(単結晶、多結晶)と Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂(多結晶)を測定対象とした。また、単結晶の熱起電力測定方向は面内 (*c* 軸に垂直) 方向とした。Fig.3.9 に、これら 3 つのサンプルにおける熱起電力 (α) の温度変化を示す。

PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の熱起電力は、全測定範囲において数 $\mu\text{V}/\text{K}$ のオーダーという通常の金属的傾向を示した。しかしながら、単結晶と多結晶という結晶状態の違いにより、PdCoO₂ の熱起電力は明らかに異なる温度変化を示している。Fig.3.9 を見てみると、PdCoO₂ 単結晶の熱起電力は、65K 付近に緩やかなピークを示した後に減少し、約 125K で符号を反転して負の値を示している。一方、PdCoO₂ 多結晶の熱起電力は、温度の上昇と共に単調に増加する正の熱起電力を示している。

熱起電力の温度変化から判断するかぎり、PdCoO₂ 単結晶の 65K 付近のピークは、金属において観察される一般的なフォンドラッグによるものである可能性が高い。Fig.3.10 に示したのは、遷移金属の Pd, Pt 単体の熱起電力^[16]の温度変化を加えたものである。いずれの熱起電力も 100K 以下の低温で、フォンドラッグによる正のピークを示している。特に Pd 単体と比較すると、熱起電力の符号が正から負へと移り変わる温度も一致している。

フォンドラッグとは、電子によってフォノン (格子) がひきずられる現象である。すなわち、電子系の変位に対応してフォノン系が変位し (電子 - フォノン相互作用)、この変位によって生じた熱流が新たな熱起電力を発生させるという現象である*⁴。ただし、このようなフォンドラッグ効果は、フォノン - フォノン相互作用によって弱められるため、温度が上昇するにしたがって次第に小さくなる。

Fig.3.10 より、PdCoO₂ 単結晶は、これら遷移金属単体と同程度の熱起電力を示していることが分かる。これは、3.1.2 節にて述べた Pd の *s-d* 混成軌道が、PdCoO₂ 面内方向の伝導を担う証拠と考えることができる。これより、Pd 単体よりも熱起電力の絶対値が小さくなっているのは、5*s* 軌道との混成によってフェルミ準位近傍の 4*d* 軌道の状態密度が低下したためと解釈される。

*⁴ フォンドラッグの熱起電力 α_d は次式で与えられる。

$$\alpha_d \sim \frac{C_l}{ne} = \frac{k}{e} \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (3.5)$$

ただし、 C_l は格子比熱、 Θ はデバイ温度を表している。したがって α_d は格子の熱起電力に対応する。

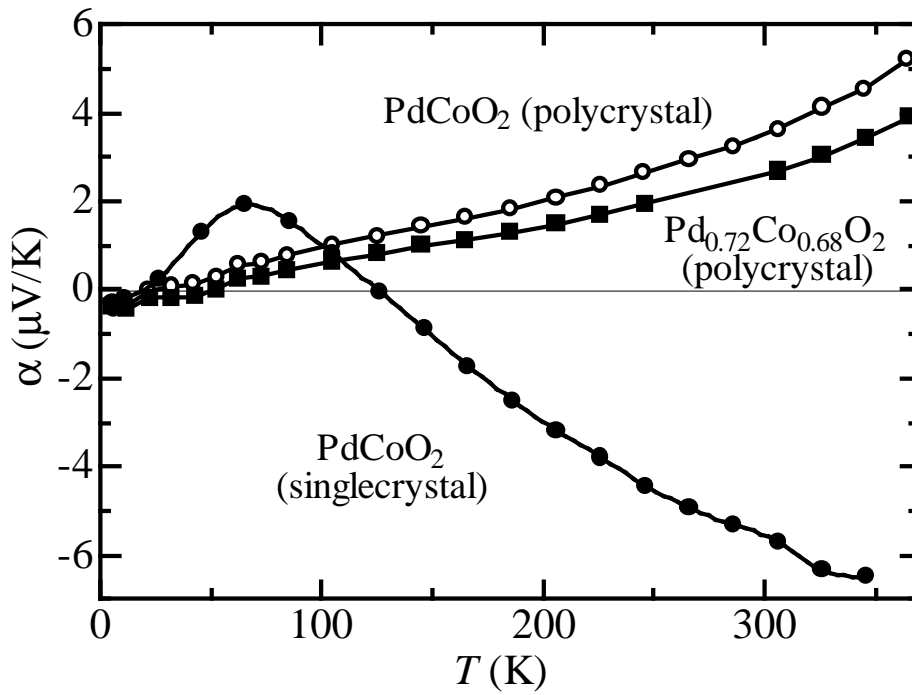


Fig.3.9 PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の熱起電力 α の温度 T 変化 .

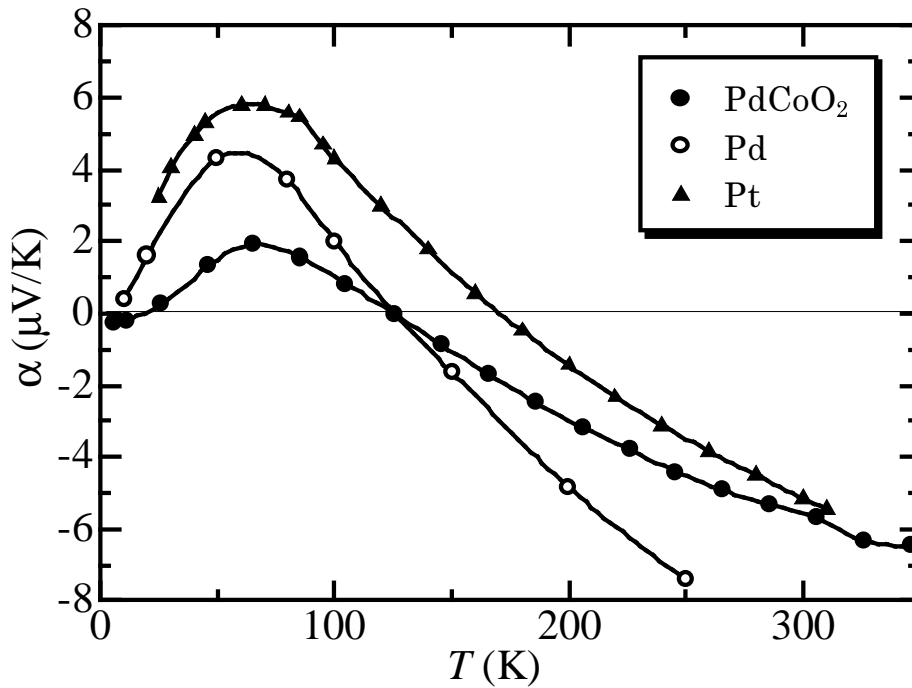


Fig.3.10 PdCoO₂ 単結晶および Pd, Pt の熱起電力 α の温度 T 変化^[16] .

一方, Fig.3.9 より, PdCoO₂ 多結晶および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ 多結晶では, 明らかに PdCoO₂ 単結晶とは異なる熱起電力の温度変化を示していることが分かる. このような傾向を示す原因として, 2つの可能性が考えられる.

第1の可能性は, 単結晶の面間方向の熱起電力が正の値を示すというキャリアの異方性を持っていることである. もし, 面間方向の熱起電力が正であるのならば, 多結晶サンプルでは正負の熱起電力が相殺し合い, 最終的に正の熱起電力を示したと考えることもできる. PdCoO₂ は, 面内と面間方向とで 100 倍以上もの電気伝導率の差があり, 異方性の強い物質であることを考慮すると, このような可能性も十分に考えることができる.

第2の可能性は, 多結晶にした段階で組成にずれが生じたために, キャリアが電子から正孔へと変化するすることである. 一般的に酸化物の結晶には, 酸素の不定性があるため, 酸素あるいは還元雰囲気中でのアニールなどによって, 結晶中の酸素量を変化させることができる. 本研究で用いた多結晶サンプルは, 大気中において焼結を行ったために, 余分な酸素が結晶中に入り込み, キャリアが電子から正孔へと変化した可能性がある.

現時点では, どちらの理由によるものなのか断定することはできないが, Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の熱起電力の方が, PdCoO₂ のものよりも, わずかに低く, また, 前節の電気抵抗率も低下していることから, 原子欠陥によってキャリア濃度は増加している可能性が高い.

以上の結果から, PdCoO₂ では CoO₂ 層よりもむしろ Pd 層による伝導が支配的であると推測され, 輸送特性は遷移金属単体に近いものであることが分かった. また, この性質 (Pd 層による伝導) は, Pd および Co の約 1/3 が欠損しても失われず, 依然として金属的な輸送特性が保たれることが分かった. 次節では, 輸送特性の測定だけでは分からない原子欠陥の効果を調べるために, 磁気測定を行い議論する.

3.4 PdCoO₂の磁性

本節では、3.2.3節で合成した Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の磁化率および比熱の測定結果を報告する。前章にて述べてきたように、Na_xCoO₂ において観察された興味深い物性は、いずれも Co の磁性に深く関係するものであった。ここでは、Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の磁性について、Na_xCoO₂ との比較も交えて考察する。

3.4.1 磁化率

母結晶となる PdCoO₂ の磁性については、Tanaka ら^[4] による過去の研究からパウリ常磁性を示すことが分かっている。本研究では、3.2.3節で合成した Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ を対象に、直流および交流磁化測定を行った。測定はカンタム・デザイン社製 MPMS-5S を使用し、印加磁場 0~10kOe、周波数 0~10Hz、温度 1.9K~300K の範囲で行った。

Fig.3.11 に Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の直流磁化率 (χ_{dc}) の温度変化を示す。印加磁場は、3.5, 50, 100Oe、黒い記号がゼロ磁場冷却 (ZFC)、白い記号が磁場中冷却 (FC) の磁化率を表している。まず、注目すべき点は、4.5K 付近の鋭いピーク (カスプ) と、55K 付近における急激な磁化曲線の立ち上がりである。これらは母結晶の PdCoO₂ では見られない挙動であり、原子欠陥による変化であることは、ほぼ間違いない。なお、転移温度以上の領域はキュリー・ワイス則に従っており、そこから χ^{-1} vs. T で求めたワイス温度は負になるため、反強磁性的な相互作用が存在していると判断される^[17]。これより、ランダムな結晶構造の乱れを反映した傾角スピン反強磁性 (弱強磁性) が発現していると推測される^[18, 19]。

4K の磁気転移について詳しく調べるために、10K 以下において、直流磁化率の磁場依存性および交流磁化率の周波数依存性を測定した。その結果を Fig.3.12 および Fig.3.13 に示す。Fig.3.12 より、4K のカスプは印加磁場が高くなるほど小さくブロードになり、10kOe になると転移が消えていることが分かる。このような磁化率の磁場依存性は、典型的なスピングラス物質に見られる現象であり、Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ におけるガラス的な短距離秩序の存在を示唆するものである。また、Fig.3.13 に示した線形磁化率の実数成分 (χ'_{ac}) では、明確な周波数依存性が現れており、周波数が高くなるほどカスプが小さく、高温側へとシフトする現象が見られた。このような周波数シフトは、通常のスピングラスにおいて観察されるシフト^[20](10^3 の周波数変化に対して 0.1K 程度) よりもかなり大きく、4K における磁気異常が通常のスピングラスによるものではないことが予想される。この転移の正体については、次に行った磁化率の長時間緩和現象を測定結果を踏まえて考察する。

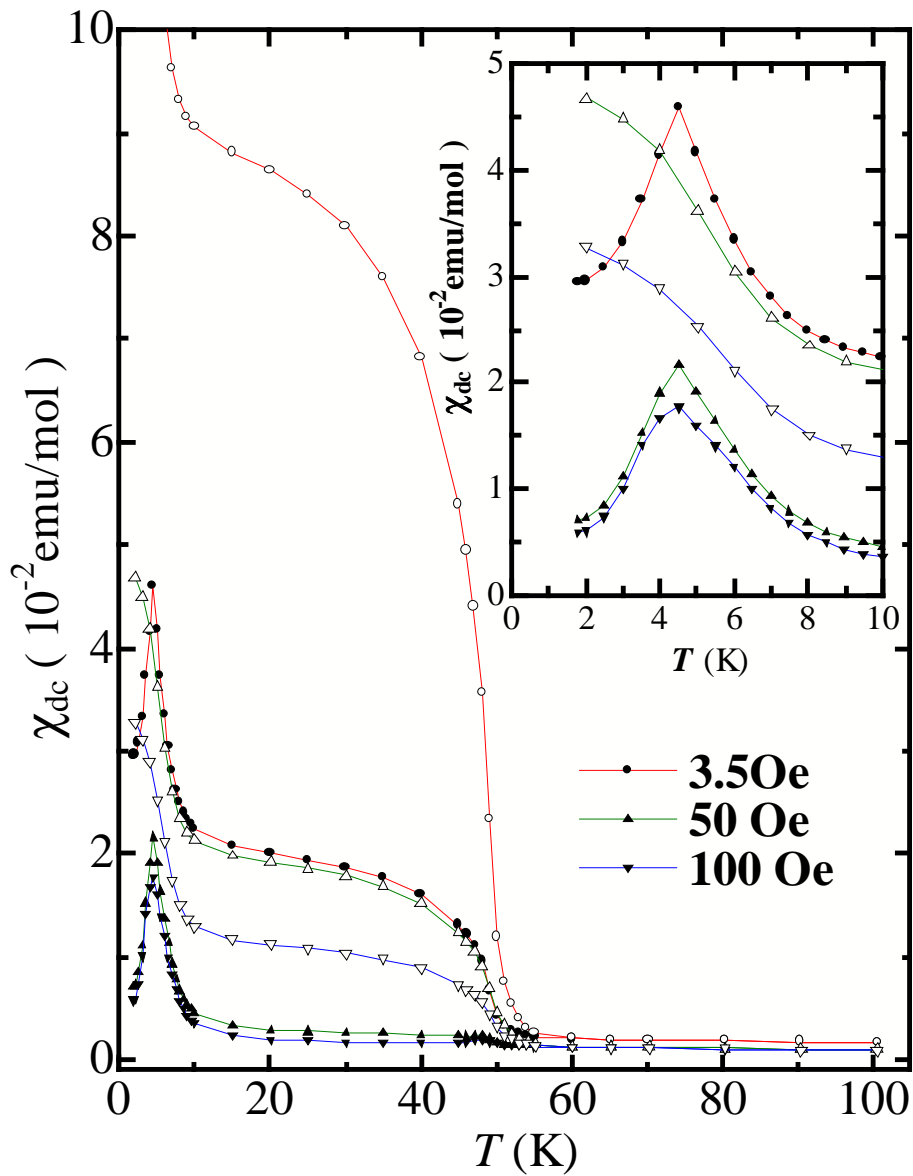


Fig.3.11 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の直流磁化率 χ_{dc} の温度 T 変化．印加磁場は 3.5, 50, 100 Oe. 白い記号が磁場中冷却，黒い記号が零磁場冷却による磁化率を示している．インセットは低温部分の拡大図．

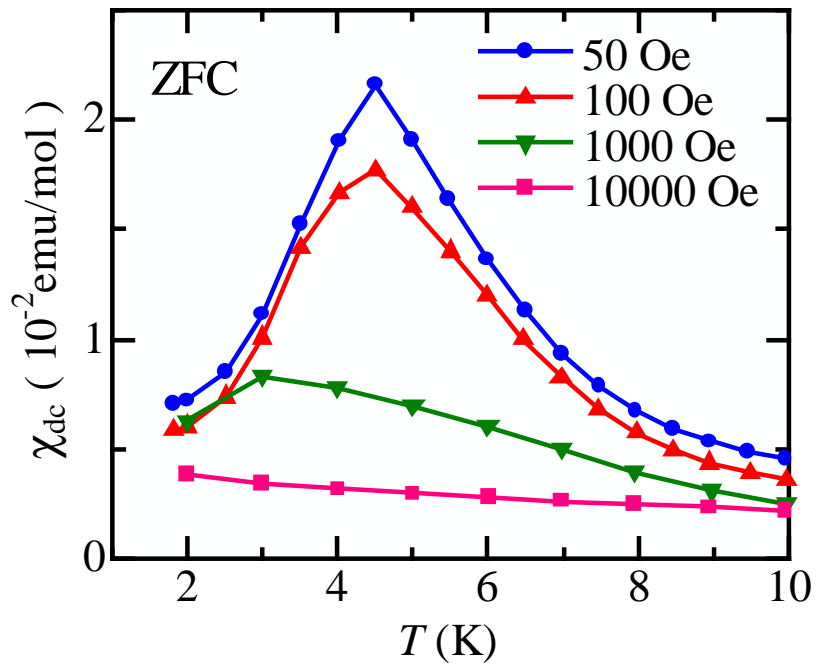


Fig.3.12 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の直流磁化率 χ_{dc} の温度 T 変化．印加磁場は 50, 100, 1000, 10000Oe.

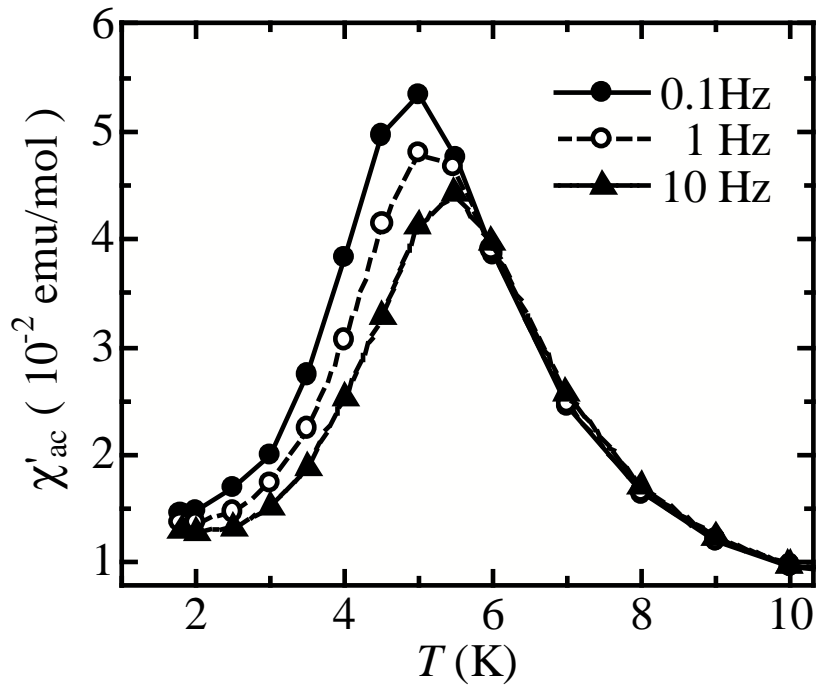


Fig.3.13 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の AC 磁化率の線形応答部分 χ'_{ac} ($f = 0.1, 1, 10$ Hz) .

これまでの磁化測定の結果から，4K における磁化の転移は短距離秩序によるガラス的な転移の可能性が高いことが分かった．したがって，55K における磁化の急激な変化も，何らかの短距離相互作用によって生じている可能性が高いと考えられる．そこで，さらに詳しい情報を得るために，短距離秩序特有の長時間緩和現象の一つ，零磁場冷却による時間に依存した磁化測定 $(1/H)M(t)$ を行った．

Fig.3.14(a) は，40K まで零磁場冷却を行い，一定の待ち時間 (t_w) の後，100Oe の磁場をかけて測定した $(1/H)M(t)$ の結果である．待ち時間は，1000, 2000, 3000 秒のいずれかとし， 10^4 秒間測定を行った．また，Fig.3.14(b) に示したのは， $S(t) = (1/H)dM(t)/d\log t$ として計算した磁化の緩和率 $S(t)$ である． $S(t)$ では， $(1/H)M(t)$ の変曲点が極大値として表示されており， $(1/H)M(t)$ は t_w が長くなるほど，ゆっくりとした緩和を示していることが分かる．このように t_w に依存した長時間緩和現象は，短距離的磁気秩序が時間の経過するにつれ，しだいに長距離的磁気秩序へと変化していく過程を表すものである．したがって，この緩和の過程を調べれば，どのような短距離秩序による緩和現象であるかという情報を得ることができる．Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ における長時間緩和現象の詳しい情報を得るために，スピングラス等の緩和現象に適用される stretched exponential 則によってフィッティングを行った．フィッティングに使用した式を以下に示す．

$$M(t) = M_0 + M_1 \exp \left[- (t/\tau)^{1-n} \right] \quad (3.6)$$

M_0 は $t=0$ での磁化， τ は応答時間， M_1 と n は任意定数を表している．全ての $(1/H)M(t)$ 曲線は，上式によってフィッティングすることが可能であった．Fig.3.14 中の実線がフィッティング曲線を示している．フィッティングに使用したパラメータ (M_0 , M_1 , τ , n) を Table3.1 に示した．

この中でもっとも重要なパラメータは，応答時間 τ と任意定数の n である．特に n は緩和の特徴を示すパラメータであり，緩和現象の本質を掴むヒントになる．

Table3.1 より，Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の n は，0.265 ~ 0.661 の範囲にあることが分かる． t_w が短いため，比較的誤差が多いと思われる 0.265 を無視すると，これらの値は典型的なクラスターガラスを示す CrFe ($n=0.49\sim 0.74$, t_w によって変化) に近いと判断される^[21]．

これまでに得られた情報から，Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の磁性は，次のように解釈することができる．Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ は，55K 付近までキュリー常磁性を示すが，55K 以下になると，磁気クラスターによる短距離秩序が生じ始める．しかしながら，大量の Co 欠陥による CoO₂ 層の乱れを反映して，強磁性のような長距離秩序にまで成長することはできない．この状態で外部磁場が存在すると，磁気クラスターが配向し，弱強磁性を示すことになる．さらに温度が下がって，4.5K 以下になると，磁気クラスターは凍結し，ガラス状態に転移する．このように Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の磁性は，「きれいな結晶」では見られない複雑な挙動を示しているといえる．

Table 3.1 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ のフィッティングパラメータ

t_w (s)	M_0 (10^{-3} emu/g)	M_1 (10^{-5} emu/g)	τ (s)	n
1000	1.10	-1.49	659	0.265
2000	1.33	-2.55	2400	0.536
3000	1.34	-3.81	11339	0.661

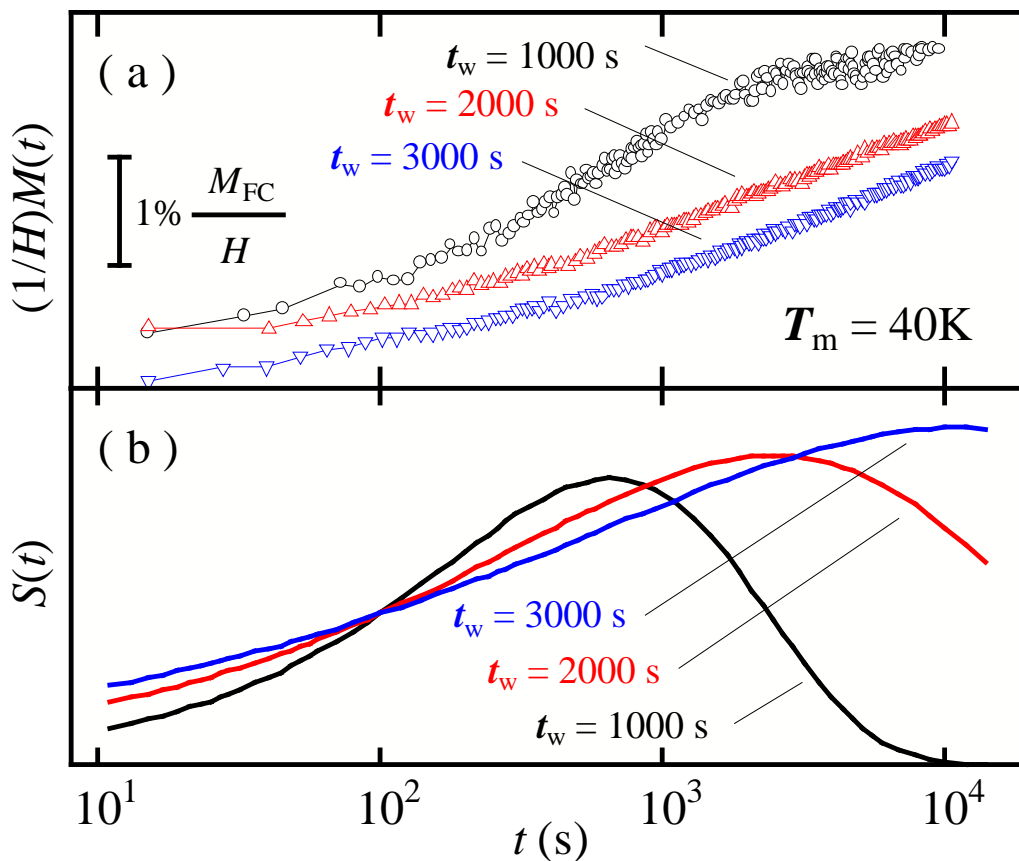


Fig.3.14 (a) 時間に依存した零磁場冷却磁化測定 $(1/H)M(t)$ と (b) 緩和率 $S(t) = (1/H)dM(t)/d\log t$ の時間 t 変化. 待ち時間 $t_w = 1000, 2000, 3000$ s, 外部磁場 $H = 100$ Oe, 測定温度 $T_m = 40$ K, M_{FC} は 40K において測定した磁場中冷却時の磁化の大きさである.

PdCoO₂ において観察された弱い強磁性的挙動は, Fig.3.15 に示した Sakurai ら^[22] による Na_xCoO₂($x=0.75$ 付近) でも観察されている. これより一見, 通常の金属のように振舞う PdCoO₂ においても CoO₂ 層を舞台とする奇妙な物性の兆候が現れているということが分かった.

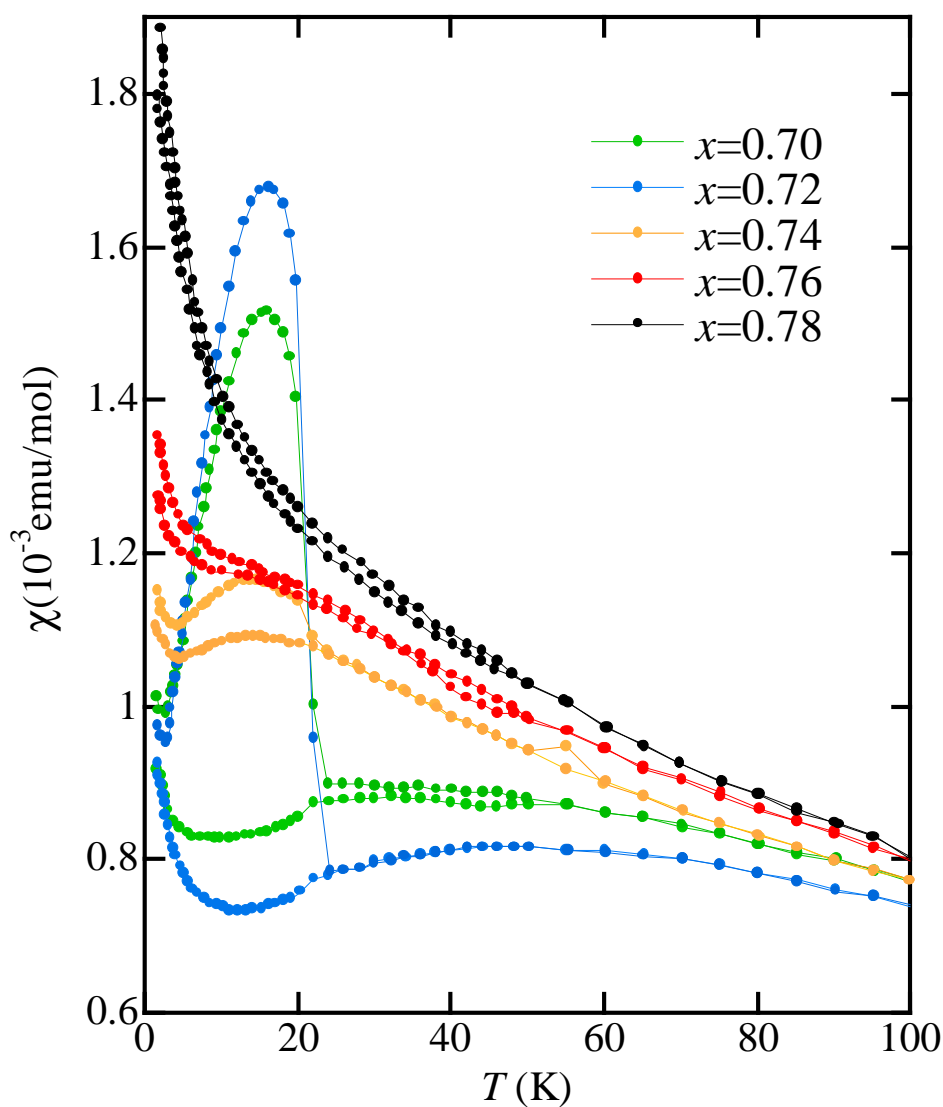


Fig.3.15 Sakurai らによる Na_xCoO₂ の直流磁化率 χ_{dc} の温度 T 変化^[22]. 印加磁場は 100 Oe.

3.4.2 比熱

ここでは、PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の比熱測定結果について報告する．比熱は、磁氣的秩序の発現に伴うわずかなエントロピーの変化に対しても敏感に反応するため、磁性同様、電気抵抗率や熱起電力といった輸送特性では分からない、わずかな物性変化の兆候も観察することが可能である．

熱緩和法による比熱測定

比熱測定はカンタム・デザイン社製 PPMS-9T を使用し、熱緩和法により測定を行った．熱緩和法はサンプルから流出する熱を測定することにより、微量のサンプルに対して比熱の絶対値を求めることができる測定方法である．まず、グリースのみを載せたサンプルステージの比熱を測定 (addenda 測定) し、その後 10~20mg 程度の重量にカットしたサンプルを、熱接触が良くなるようにグリースでサンプルステージに固定した (Fig.3.16 参照)．

サンプルステージは熱伝導度 κ の熱リーク線で熱浴につながれている．サンプルにある一定の熱量 W を加え続けると、サンプルと熱浴との間に温度差が生じる．熱はサンプルを伝わって熱リーク線から熱浴に流出するが、ある程度時間が経つとサンプルと熱浴の温度差が一定になる．そこで、サンプルに加える熱の放出を止めると、温度差がある時定数 τ の指数関数で緩和する現象が見られる．

$$\Delta T(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.7)$$

従って、時間変化に対する温度の指数関数変化を対数変換することで、その直線の傾きから τ を求めることができる．

$$\tau = \frac{C}{\kappa} \quad (3.8)$$

上式より τ 、 κ を測定することで試料の比熱 C を求めることができる．

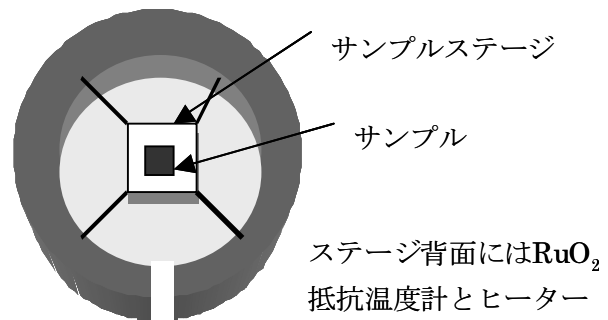


Fig.3.16 比熱測定用サンプルホルダ.

比熱測定結果

熱緩和法によって測定した PdCoO₂ 及び Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の比熱を Fig.3.17, 3.18 に示した.

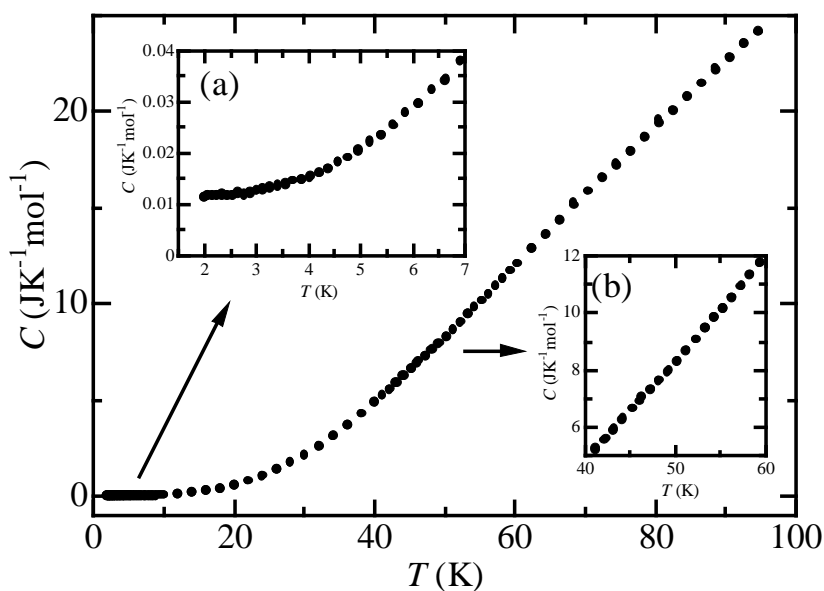


Fig.3.17 PdCoO₂ の比熱測定結果. (a), (b) は低温部分および 50K 付近の拡大図.

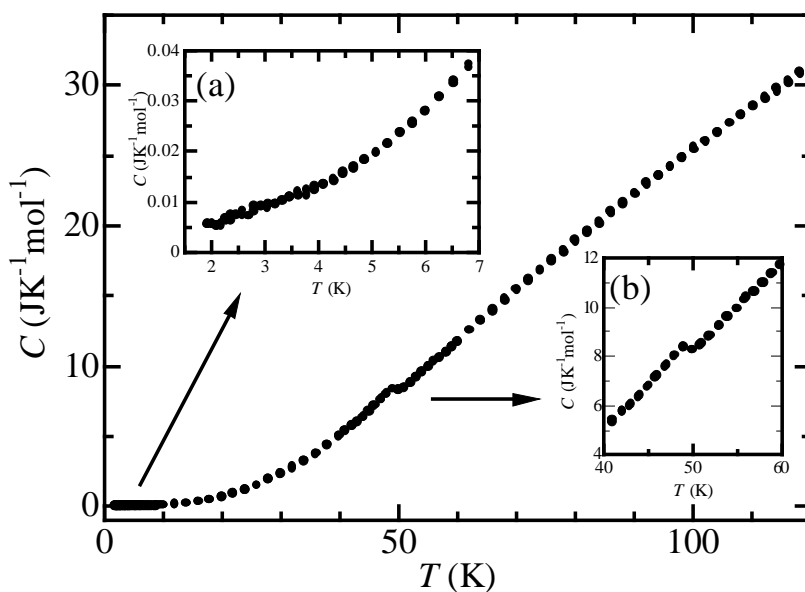


Fig.3.18 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の比熱測定結果. (a), (b) は低温部分および 50K 付近の拡大図.

両グラフとも、磁化率に異常な挙動が見られた低温部分と50K付近は拡大図(a), (b)を示している。ここではまず、明確な比熱の転移を示したFig.3.18の50K付近について考察する。この温度での相転移は前節の磁化測定より、磁気クラスター配向に伴う弱強磁性転移であることが指摘されている。Fig.3.18をみると、50K付近において、比熱にλ型の異常が現れている。これは明らかな比熱の2次相転移であり、長距離秩序をもつ磁気転移であることを示唆している。一方、50Kで磁化率に異常が見られないPdCoO₂^[4]では、Fig.3.17(b)に示したように、比熱のデータにも異常は見られなかった。

磁気秩序化に伴う余剰エントロピー

Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂の異常比熱に対して、PdCoO₂の正常比熱をベースラインにして差分を取り、磁気秩序化に伴う余剰エントロピー量を計算した結果をFig.3.19に示す。一般的に、磁気相転移によるエントロピーの大きさ S はスピンの角運動量を s として、 $S=R\ln(2s+1)$ ^{*5}と表すことができる。この系は前章の議論により、磁気モーメントを持つのはCo⁴⁺(低スピン状態)であると予想されるため、 $s=1/2$ として計算すると、 $R\ln 2=5.76\text{J/Kmol}$ の余剰エントロピーが観察されることになる。ところが、Fig.3.19より、実験から計算した余剰エントロピーは 0.271J/Kmol であり、予想されるエントロピー量の1/20程度であった。これより、磁気モーメントを持つCo⁴⁺の一部だけが、この長距離磁気秩序の形成に関与しているものと判断される。

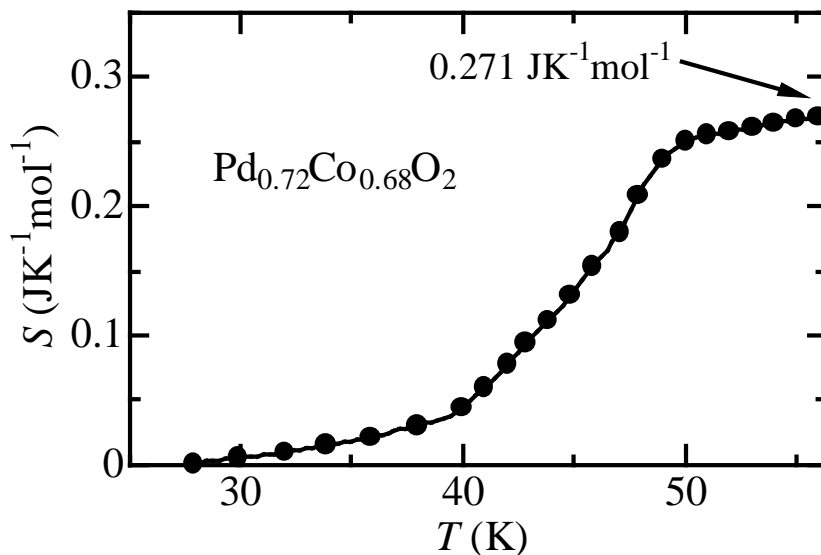


Fig.3.19 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂の磁気エントロピー (S).

*5 R は気体定数 (8.314J/Kmol).

次に低温部分の比熱について考察する．Fig.3.17 および Fig.3.18 のインセット (b) は，それぞれ PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ における 7K 以下の比熱の挙動を示している．どちらも一見して，比熱の異常は存在していないように見える．しかしながら，3.4.1 節の磁化測定結果より，4.5K 付近においてはグラス転移の存在が示唆されている．

グラス転移は強磁性転移などとは異なり，λ 型の 2 次相転移ではなく，比熱の微分係数に不連続性が現れる 3 次の相転移であることから，わずかな比熱の変化が観察される程度である．この点を踏まえて注意深く観察すると，Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ は PdCoO₂ に比べると，わずかに比熱が変化していることが分かる．

電子比熱

ここでは，電子相関の強さの目安になる電子比熱係数 γ を求めることにする．固体の全比熱 C はさまざまな自由度・現象による寄与の和として，次式のように表すことができる．

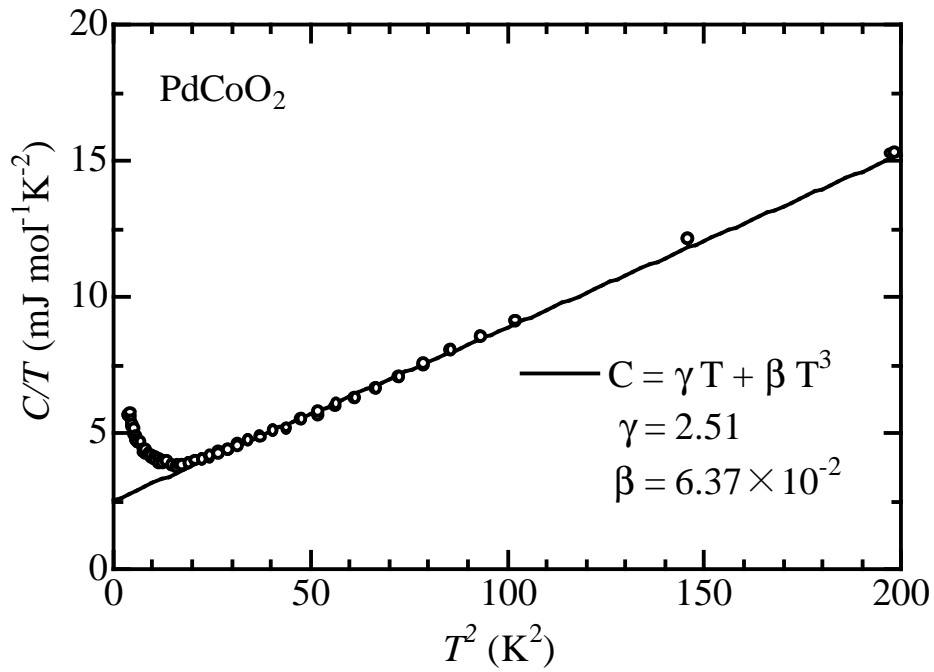
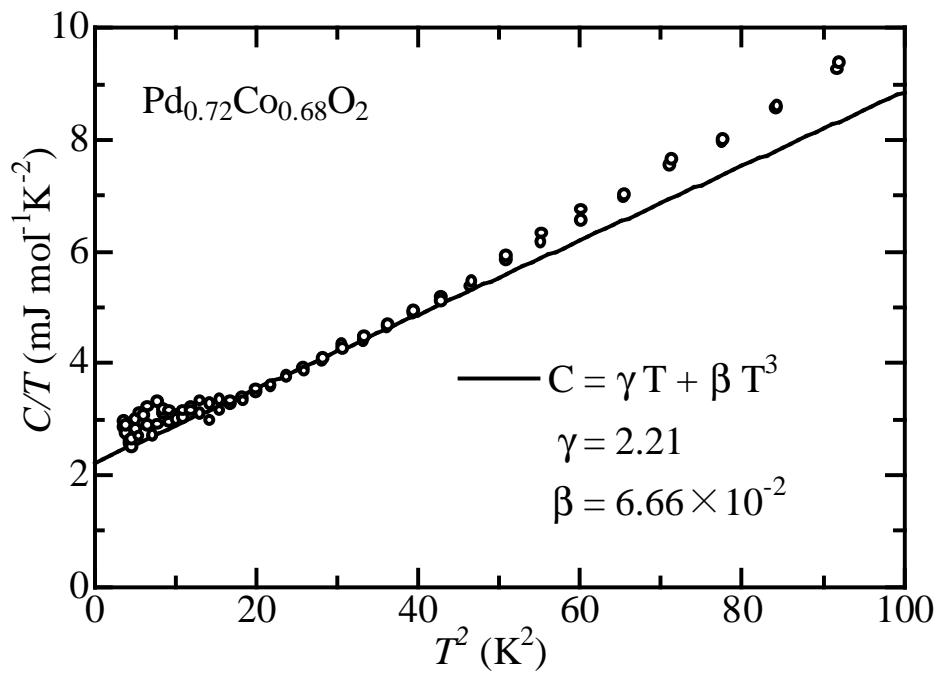
$$C = C_{\text{lattice}} + C_{\text{intra}} + C_{\text{elec}} + C_{\text{mag}} + C_{\text{defect}} + C_{\text{expand}} \quad (3.9)$$

右辺の記号は左から順に，格子比熱，分子内運動による比熱，電子比熱，磁気比熱，格子欠陥の生成による比熱，他の寄与に含まれない熱膨張を表している．したがって目的とする電子比熱を取り出すためには，磁気比熱の算出で行なったように，残りの比熱を取り除く必要がある．一般的に T に比例する電子比熱については， T^3 に比例する格子比熱^{*6}の寄与が十分に小さくなる低温において， C/T を T^2 に対してプロットした切片から，温度に対する比例係数 γ として求めることができる．

Fig.3.20, 3.21 に PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の $C/T-T^2$ プロットを示す．図中の直線は，PdCoO₂ では低温に向かった発散^{*7}を無視し，Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ では傾きの異なる 50K 以上の領域を無視して引いたものである．電子比熱係数 γ はそれぞれの切片から，2.51, 2.21mJ/K²mol と見積もられた．これは 3.1.2 節の説明から，4d 電子が主役となる Pd の値 (9.42mJ/K²mol) よりも小さいものであり，5s 軌道との混成の影響が現れているものと解釈される．また，PdCoO₂ よりも Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の方が多少小さい γ を示すことから，原子欠陥を含むサンプルの方が，電子相関が弱まっている可能性がある．この γ のわずかな低下は，Fig.3.8 に示した電気抵抗率の減少傾向と一致するものといえる．

^{*6} 固体を連続体で近似するデバイモデルでは，低温で比熱は温度の 3 次の項から始まる奇数べきの級数で展開され，デバイ温度の 1/50 以下でほぼ，第 1 項だけで近似ができる (T^3 則)．

^{*7} この傾向は，田中らによる単結晶の比熱測定においても観測されており^[9]，何らかの磁性不純物の影響によるものと思われる．

Fig.3.20 PdCoO₂ の $C/T-T^2$ プロット.Fig.3.21 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の $C/T-T^2$ プロット.

3.5 PdCoO₂ の電子状態

本節では，PdCoO₂ および，Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の電子状態に対して，光電子分光 (XPS) 測定とバンド計算からのアプローチを行う．XPS は外部光電効果により発生した光電子の運動エネルギーから，電子の結合エネルギーを求める測定法であり，輸送特性と深い関係があるフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子状態を観察することができる．ここでは XPS による実験結果と，前章のようなバンド計算からの情報を融合させることにより，電子状態の視点から PdCoO₂ の熱電特性について議論する．

3.5.1 光電子分光

本研究では日本電子製 JPS-9000MX を使用し，XPS 測定を行なった．ダイヤモンドヤスリによって表面を研磨した PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ のペレット (多結晶) を使用し， 10^{-7} Pa 以上の真空中にて測定を行った．線源は MgK α を使用し，加速電圧 3.0kV，エミッション電流 5.0mA，エネルギーステップ 0.1eV の条件で行った．なお結合エネルギー (E_B) の補正には，表面吸着炭素 (C1s) 準位を基準にした．

価電子帯スペクトル

XPS 価電子帯スペクトルは，輸送特性に大きな影響を及ぼすフェルミ準位 (E_F) 近傍の状態密度を反映するものである．Fig.3.22 に PdCoO₂ と Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂，および参考として Na_{0.75}CoO₂ の価電子帯スペクトルを示す．なお，Na_{0.75}CoO₂ のスペクトルは，慶應義塾大学で阿波連氏が測定したデータ^[23] を掲載している．Fig.3.22 を見てみると，PdCoO₂ と Na_{0.75}CoO₂ の価電子帯には，大きな違いがあることが分かる．Na_{0.75}CoO₂ の 6eV，12eV のピークは，PdCoO₂ では観察することができず，フェルミ準位付近の形状にも差がある．特に，Na_{0.75}CoO₂ のフェルミ準位近傍のテール (光電子ピークの裾) の形状は，異常金属的な特徴といえる．一方，PdCoO₂ では，価電子帯全域にわたって，Co3d よりイオン化断面積の大きい Pd4d 軌道のスペクトルが重複しているため，Na_{0.75}CoO₂ のような異常金属的な特徴が消えてしまっている．また，大量の原子欠陥を含む Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ においても，価電子帯スペクトルは PdCoO₂ と比べて目立った変化はなく，同様の輸送特性を示すことが予想される．これは，3.3.1 節の電気抵抗率や 3.3.2 節の熱起電力の実験結果と一致する結果といえる．

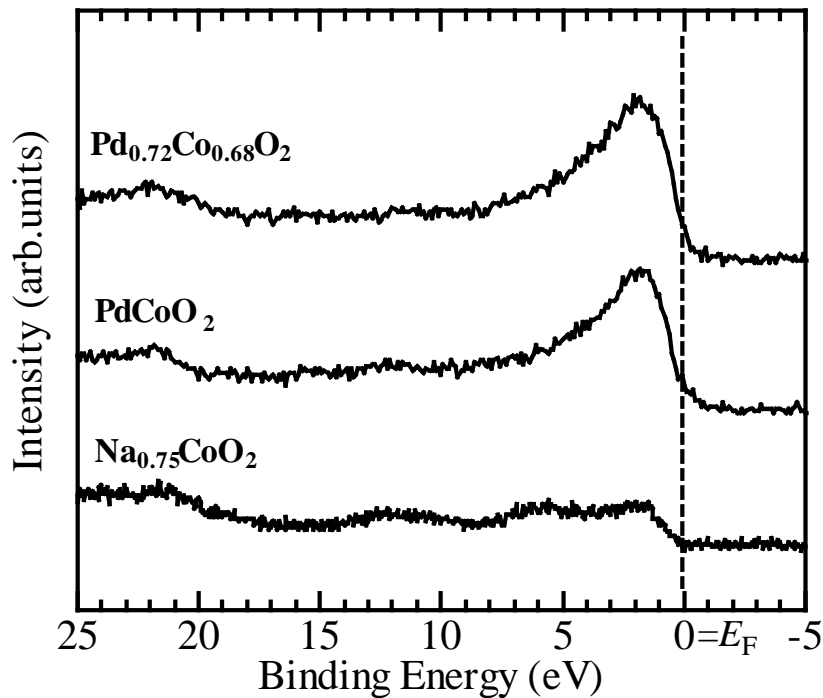


Fig.3.22 XPS による PdCoO₂, Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂, および Na_{0.75}CoO₂^[23] の価電子帯スペクトル．O2s(相対結合エネルギー 22eV 付近) ピークで規格化．

内殻光電子スペクトル

Fig.3.23 に PdCoO₂ と Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂, および参考として Na_{0.75}CoO₂ の Co2p スペクトルを示す．Co2p スペクトルは, 後述のクラスター計算によって, 電子相関の強さの目安になるクーロン反発エネルギー (U), 電荷移動エネルギー^{*8}(Δ) を計算することができる重要なスペクトルである．通常 p 軌道には軌道角運動量が存在するため, スピン軌道相互作用により p 軌道のピークは分裂する．Co2p 軌道の場合, 低エネルギー側に $j = 3/2$, 高エネルギー側に $j = 1/2$ に対応したピークが現れることになり, 図中の Co2p_{3/2} と Co2p_{1/2} に対応している．Fig.3.23 を見ると, PdCoO₂ と Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ では, Co2p_{3/2} の高エネルギー側に, Na_{0.75}CoO₂ 同様のサテライトピークが生じていることが分かる．Co2p スペクトルについては, 次節のクラスター計算の結果を踏まえて考察する．

*8 電荷移動エネルギー Δ は, 配位子から遷移金属イオンに電子が1個移った状態 ($d^{n+1}\underline{L}$) と, 元の状態 (d^n) との間のエネルギーの差に対応する．すなわち, $\Delta = E(d^{n+1}\underline{L}) - E(d^n)$.

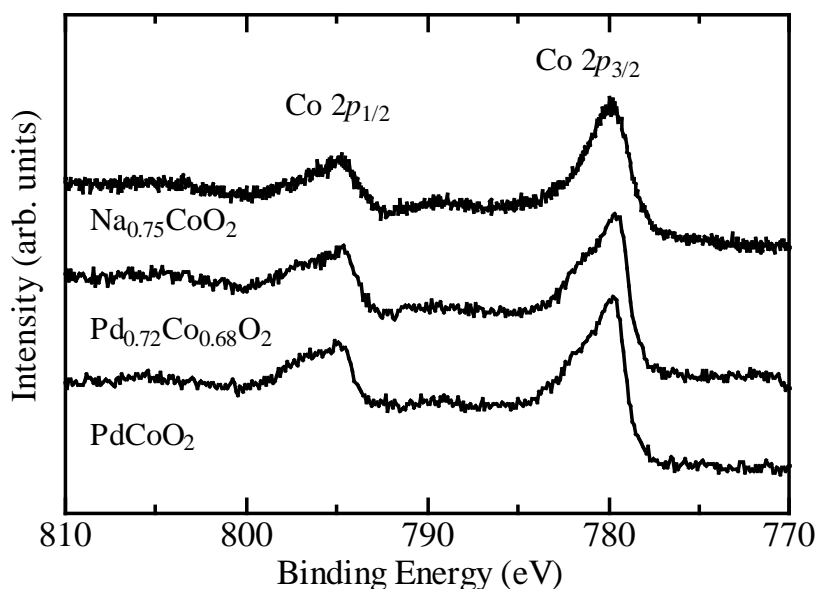


Fig.3.23 XPS による PdCoO₂ , Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ , および Na_{0.75}CoO₂ の Co2p スペクトル.

3.5.2 クラスタ計算

配置間相互作用クラスターモデル

ここではまず、光電子分光 (XPS) 測定結果からクーロンエネルギー U を計算する方法として最も有名な、配置間相互作用 (Configuration Interaction) クラスタモデルについて説明する。さらに計算した U の大きさについて、他の遷移金属化合物との比較を行い、PdCoO₂ における電子相関の強さを評価 (クラスタ計算) する。

遷移金属化合物の電子相関の強さは、電子配置間相互作用クラスターモデルによって解析的に評価することができる^[24]。ここではモデルを単純化するために、O-Pd-O の直線 2 配位結合を無視した CoO₆ クラスタを取扱う。まず、1 個の Co³⁺ と、それを取り囲む 6 個の O²⁻ から形成される 8 面体型のクラスタ、[CoO₆]⁹⁻ の基底状態の波動関数 ψ_g は以下の形で与えられる。

$$\psi_g = a_1 |d^6\rangle + a_2 |d^7 \underline{L}\rangle + a_3 |d^8 \underline{L}^2\rangle \quad (3.10)$$

ここで \underline{L} は電荷移動の結果、配位子 (Ligand) の O2p 軌道中にできた正孔を表している。第 1 項は完全なイオン結合性^{*9}を表しており、第 2, 3 項は O の p 軌道から Co の d 軌道に、電子が 1 個 ($d^7 \underline{L}$)、2 個 ($d^8 \underline{L}^2$)、電荷移動した共有結合性を表している。4 項以上の

*9 Co³⁺ は 3d⁶ の電子配置。

電子配置はエネルギー的に高い状態になるため、存在しないとみなしても問題はない。このように [CoO₆]⁹⁻ クラスタ全系の波動関数は、この3つの電子配置の線形結合で表すことができる。また、このときの電子数は

$$n_d = 6|a_1|^2 + 7|a_2|^2 + 8|a_3|^2 \quad (3.11)$$

の形で与えられる。この波動関数から始状態（基底状態）のハミルトニアン H_g は以下の式となる。

$$H_g = \begin{bmatrix} \langle d^6 | H | d^6 \rangle & \langle d^6 | H | d^7 \underline{L} \rangle & \langle d^6 | H | d^8 \underline{L}^2 \rangle \\ \langle d^7 \underline{L} | H | d^6 \rangle & \langle d^7 \underline{L} | H | d^7 \underline{L} \rangle & \langle d^7 \underline{L} | H | d^8 \underline{L}^2 \rangle \\ \langle d^8 \underline{L}^2 | H | d^6 \rangle & \langle d^8 \underline{L}^2 | H | d^7 \underline{L} \rangle & \langle d^8 \underline{L}^2 | H | d^8 \underline{L}^2 \rangle \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} 0 & 2T & 0 \\ 2T & \Delta & \sqrt{6}T \\ 0 & \sqrt{6}T & 2\Delta + U \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

ここではエネルギーの基準として、 $\langle d^6 | H | d^6 \rangle = 0$ としている。 Δ は電荷移動エネルギー、 T は p - d 移動積分、 U は d - d 電子間のクーロン相互作用エネルギーである。なお、飛び移り積分を表す行列要素は一般的に次式で表される。

$$\langle d^n | H | d^{n+1} \underline{L} \rangle = \sqrt{10-n}T \quad (3.13)$$

$$\langle d^{n+1} \underline{L} | H | d^{n+2} \underline{L}^2 \rangle = \sqrt{2(9-n)}T \quad (3.14)$$

一方、光電子分光スペクトルの解析には、光電子放出後の電子系の終状態（イオン化状態）も具体的に考える必要がある。光電子放出によって作られた内殻正孔を \underline{c} で表すと、終状態では $\underline{c}d^6$ 、 $\underline{c}d^7 \underline{L}$ 、 $\underline{c}d^8 \underline{L}^2$ の電子配置を考え、

$$\psi_f^j (j = 1, 2, 3) = b_{1j} |\underline{c}d^6\rangle + b_{2j} |\underline{c}d^7 \underline{L}\rangle + b_{3j} |\underline{c}d^8 \underline{L}^2\rangle \quad (3.15)$$

の形の波動関数を扱う。これより終状態のハミルトニアン H_f は、以下の形で与えられる。

$$H_f = \begin{bmatrix} \langle \underline{c}d^6 | H | \underline{c}d^6 \rangle & \langle \underline{c}d^6 | H | \underline{c}d^7 \underline{L} \rangle & \langle \underline{c}d^6 | H | \underline{c}d^8 \underline{L}^2 \rangle \\ \langle \underline{c}d^7 \underline{L} | H | \underline{c}d^6 \rangle & \langle \underline{c}d^7 \underline{L} | H | \underline{c}d^7 \underline{L} \rangle & \langle \underline{c}d^7 \underline{L} | H | \underline{c}d^8 \underline{L}^2 \rangle \\ \langle \underline{c}d^8 \underline{L}^2 | H | \underline{c}d^6 \rangle & \langle \underline{c}d^8 \underline{L}^2 | H | \underline{c}d^7 \underline{L} \rangle & \langle \underline{c}d^8 \underline{L}^2 | H | \underline{c}d^8 \underline{L}^2 \rangle \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} 0 & 2T & 0 \\ 2T & \Delta - U_{cd} & \sqrt{6}T \\ 0 & \sqrt{6}T & 2(\Delta - U_{cd}) + U \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

U_{cd} は内殻正孔と d 電子のクーロン相互作用エネルギーを表している。

解析を行うには、 T 、 Δ 、 U 、 U_{cd} に適当な値を入れて H_g 、 H_f を計算し、 H_g 、 H_f からそれぞれに対応する固有値 E_g 、 E_f^j 及び、固有ベクトル $[a_1, a_2, a_3]$ 、 $[b_{1j}, b_{2j}, b_{3j}]$ 、($j = 1, 2, 3$) を算出する。

内殻光電子スペクトル $F(E_B)$ は、内殻電子を消滅させる消滅演算子 a_c を用い、内殻正孔の寿命 ($\hbar/2\pi\Gamma$) を考慮することによって次式で表される。

$$F(E_B) = \sum_{j=1}^3 |\langle \Psi_f^j | a_c | \Psi_g \rangle|^2 \frac{\Gamma/\pi}{(E_B - E_f^j + E_g)^2 + \Gamma^2} \quad (3.17)$$

また、スペクトル強度 I_j は突然近似^{*10}により、

$$I_j (j = 1, 2, 3) = |\langle \Psi_f^j | a_c | \Psi_g \rangle|^2 \simeq |a_{1g}b_{1j} + a_{2g}b_{2j} + a_{3g}b_{3j}|^2 \quad (3.18)$$

で与えられる。

実際には Γ に適当な値を入れてスペクトルを計算し、実験データとの比較から T , Δ , U , U_{cd} を非線形最小 2 乗法によって探し出す作業を行う。

クラスター計算結果

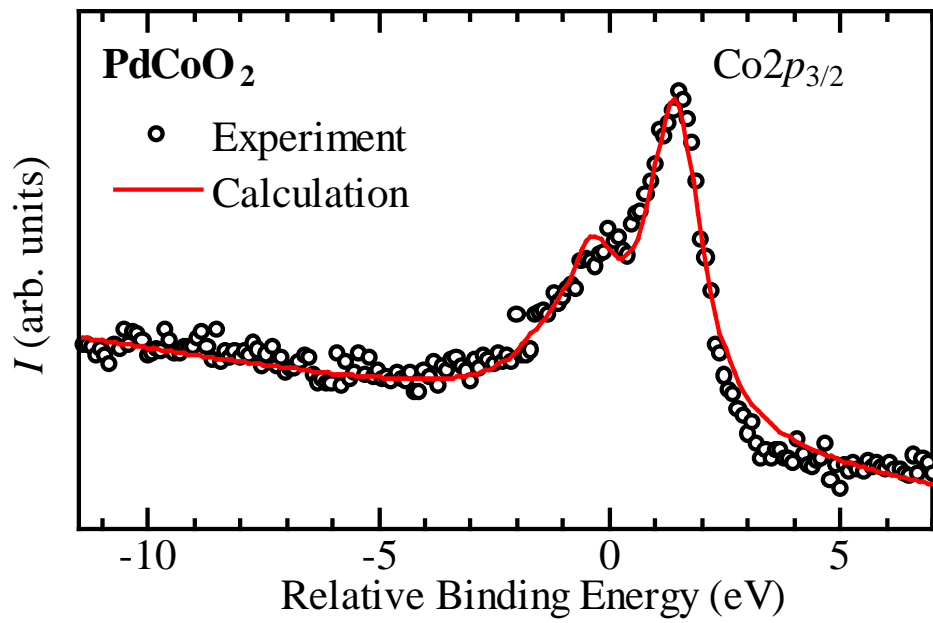
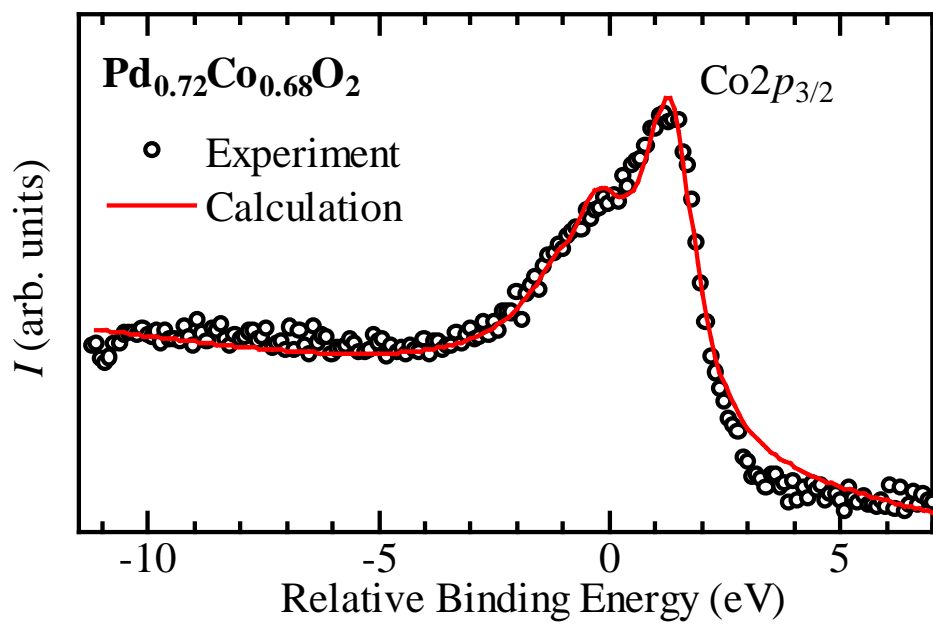
Fig.3.24, 3.25 は、PdCoO₂ および Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の Co2p_{3/2} スペクトルに対して、前述のクラスター計算によるフィッティングを行った結果である。フィッティングによって得られた、 d 電子間クーロン相互作用エネルギー (U)、電荷移動エネルギー (Δ)、 p - d 移動積分 (T) の値を Table3.2 に示した。なお、Table3.2 には参考として、Na_{0.75}CoO₂ の値も載せている。

Table3.2 クラスター計算結果

Sample	U (eV)	Δ (eV)	T (eV)
PdCoO ₂	4.0 ± 1.0	0.5 ± 0.5	2.1
Pd _{0.72} Co _{0.68} O ₂	4.5 ± 1.0	0.5 ± 0.5	2.1
Na _{0.75} CoO ₂	5.0 ± 0.5	0.0 ± 0.5	2.1

Table3.2 より、PdCoO₂ における Co3d 電子間のクーロン相互作用エネルギー U は約 4eV と見積もられ、Na_{0.75}CoO₂(約 5eV) よりも、多少低い値を示す傾向にある。このように電子相関の面から見ると、PdCoO₂ と Na _{x} CoO₂ は同程度の電子相関を有する物質であることが分かる。また U の大きさは、大量の欠陥を含んだ Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ では、わずかに大きくなる傾向を示している。

^{*10} 入射光子によって励起された内殻電子は光電子として結晶外に取り出せるので、その終状態では内殻に正孔 (c) が残される。その遷移の時間は 10^{-15} s 程度であり、数 eV の電子が物質から飛び出してくる時間とほぼ同じ程度である。したがって、外部光電効果の起きている時間スケールにおいて原子は静止していると考えてよく、光電子励起による原子の再配列とそれに伴う電子状態の変化を考慮する必要はない。

Fig.3.24 PdCoO₂ のクラスター計算結果 .Fig.3.25 Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ のクラスター計算結果 .

ZSA 相図

Fig.3.26 に示した ZSA 相図^{*11}において, PdCoO₂ は電荷移動エネルギーが小さい, *p* バンド金属^{*12}的なカテゴリーに属することが判明した. 参考として Na_{0.75}CoO₂ や, 代表的な強相関電子系化合物の位置も記してある. 図中, 曲線より上の領域において, 右下半分がモットハバード (Mott-Hubbard) 型絶縁体, 左上の半分が電荷移動 (charge-transfer) 型絶縁体, また $\Delta < 0$ の範囲は負の電荷移動エネルギーを持った絶縁体 (negative- Δ) の領域を示している. ZSA 相図では, PdCoO₂ も Na_{0.75}CoO₂ も *p* バンド金属に分類されるが, いずれも電荷移動型絶縁体に近い領域に位置していることが判明した. しかしながら, PdCoO₂ では Na_{0.75}CoO₂ のような Co の *d* 電子相関を反映した物性は, 発現しないことが分かっている. この原因として, 伝導に寄与する Pd *d* 電子の存在により, Co の *U* が遮蔽されている可能性が考えられる. クラスタ計算の結果には, あくまでシングル CoO₆ クラスタのものであり, これより求められた *U* と Δ には Pd の効果は含まれてない. このような遮蔽効果は NiS のパウリ常磁性金属相においても観察されており [26, 27, 28], キャリア密度の高いパウリ常磁性領域では, クラスタ解析によると高い *U* を示すことにも関わらず, *U* を考慮しない通常の LDA 計算によって電子状態を再現することができる. これは, 伝導に寄与する *d* 電子や *p* 正孔による遮蔽効果が働いているものと考えられている. したがって, PdCoO₂ においても NiS 同様, 遮蔽効果により Co の *d* 電子相関が無視できる状態にあるものと推察できる.

3.5.3 PdCoO₂ のバンド計算

ここでは, これまでに得られた実験結果とバンド計算による計算結果をもとに, PdCoO₂ の電子状態について考察する. 本研究では計算ソフトとして, Savrasov 氏によって無償提供されている LmtART を使用し, FP-LMTO (full-potential linear-muffin-tin-orbital) 法によってバンド計算を行った. FP-LMTO 法は Na_{0.75}CoO₂ のときに使用した FLAPW 法と同程度の信頼性を持つ計算法として知られている. 原子座標, 格子定数などの結晶に関するパラメータは, Shannon ら [2] によって報告された値 (Table 3.3 参照) 採用し, 各原子のマフィンティン球半径は, Pd で 1.113 Å (約 2.1 a.u.), Co で 1.058 Å (約 2.0 a.u.), O で 0.850 Å (約 1.6 a.u.) とした. また, LDA 交換相関ポテンシャルには, Vosko ら [29] による表式 (Vosko-Wilk-Nussair) を使用し, *k* 点数は 40 点, *U* については前節のクラスタ解析についての考察より, 考慮しないものとした.

*11 Zaanen-Swatzky-Allen によって提唱された”相図” [25].

*12 酸素 *p* バンドに正孔が入った金属状態. ちなみに *d* バンド金属とは通常の遷移金属のことである.

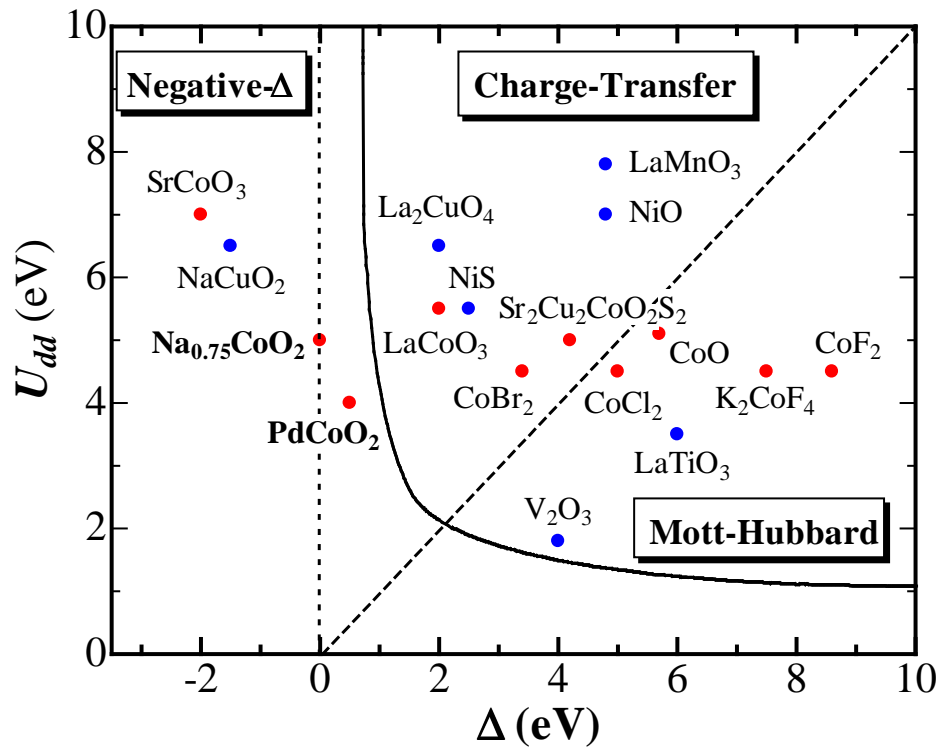


Fig.3.26 Zaanen-Swatzky-Allen(ZSA) 相図 .

Table3.3 PdCoO₂ の結晶構造パラメータ [2]

space group	$R\bar{3}m$		
lattice parameter (\AA)	$a=b=2.830$, $c=17.837$		
Coordinates			
Pd	0.00000	0.00000	0.00000
Co	0.00000	0.00000	0.50000
O1	0.00000	0.00000	0.11128
O2	0.00000	0.00000	0.88872

XPS スペクトルとの比較

Fig.3.27 はバンド計算の結果から再現した XPS 価電子帯スペクトルと、実験によって測定したスペクトル (Fig.3.22 参照) を比較したものである。横軸は結合エネルギーに対応しており、 E_F がフェルミ準位を表している。なお、バンド計算によるスペクトルは、PdCoO₂ の状態密度に各原子軌道の光イオン化断面積を掛けて算出している。

Fig.3.27 を見ると、両者の価電子帯は良く一致していることが分かる。これより PdCoO₂ の電子状態は、通常の LDA 計算によって再現することができると判断した。フェルミ準位近傍のピークは、主に Pd4*d* 軌道と Co3*d* 軌道によって構成されているが、Pd4*d* 軌道による寄与の方が大きく、Pd の電子軌道が PdCoO₂ の輸送特性を決定する要因であることを示唆している。また、実験に見られた 10eV 付近のピークや、20eV 付近の O2*p* 軌道のピークは、バンド計算による結果において、ずれていることが分かる。この原因は明らかになっていないが、実験による XPS スペクトルには、バンド構造そのものを反映したコヒーレント成分だけでなく、正孔が固体内に生成されたことによる多体効果を反映したインコヒーレント成分^[32] も含まれていることに関係しているものと思われる。特に強相関係物質では、このインコヒーレント成分の寄与が大きく、実際のバンド端よりも高エネルギーにシフトしたスペクトルを示すことが分かっている^[33, 34, 35]。実験によるスペクトル (10~20eV) が多少、高束縛エネルギー側にずれて観測されているのは、こうした電子間の多体効果を反映している可能性がある。

状態密度

Fig.3.28 はバンド計算によって求めた PdCoO₂ の電子状態密度である。PdCoO₂ は、上下のスピン状態密度に差が生じない常磁性を示すことが確認されたため、上向きスピンの全状態密度 (TDOS) および各原子のフェルミ準位近傍を構成する主な電子軌道の部分状態密度 (PDOS) のみを示している。Fig.3.28 の TDOS を見てみると、PdCoO₂ の電子状態は Na_{*x*}CoO₂ の電子状態 (Fig.2.43 参照) とは明らかに異なっていることが分かる。フェルミ準位近傍の電子状態は、Na_{*x*}CoO₂ と同様に Co の *d* 軌道と酸素の *p* 軌道によって形成されているが、A サイトを占める Pd の 4*d* 軌道が、さらにその上に重なって存在している。

3*d* 軌道に比べると 4*d* 軌道の広がりは大いいため、一般的に 4*d* 電子は遍歴しやすい性質を持っていることから、4*d* 遷移金属はパウリ常磁性になる傾向を示す。PdCoO₂ においては、この Pd4*d* 軌道がフェルミ準位近傍に、幅の広い金属的な状態密度を形成している。この影響により、Co の *d* 軌道は A サイトがアルカリ金属であった Na_{*x*}CoO₂ とは違って完全には分裂せず、低い状態密度でつながった谷を形成しており、フェルミ準位は谷間に位置していることが分かる。

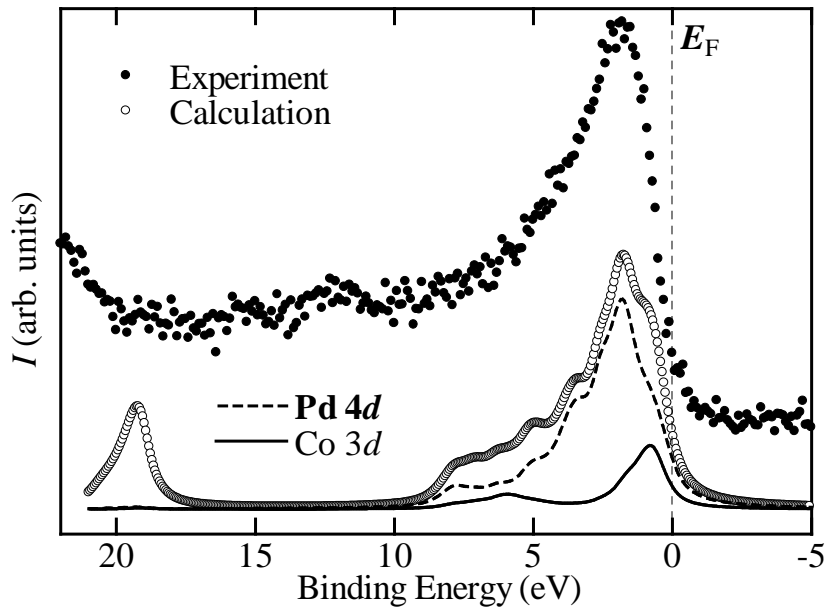
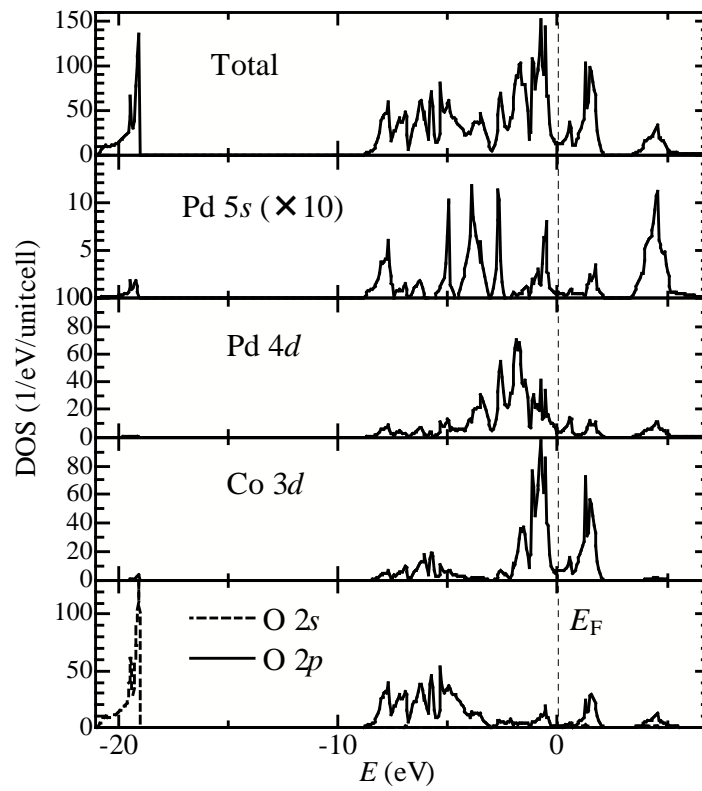
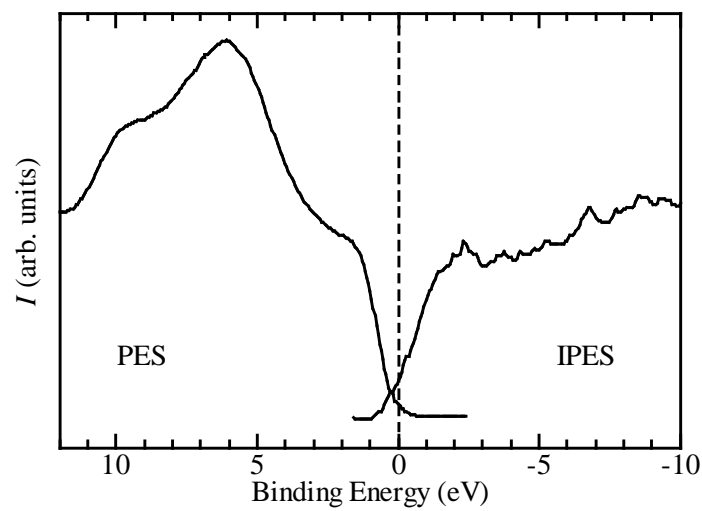


Fig.3.27 PdCoO₂ の XPS 価電子帯スペクトル (上) と、バンド計算から求められたスペクトル (下) . 結合エネルギー 20eV 付近のピークは O2s 軌道によるもの .

残念なことに XPS では、フェルミ準位以下のスペクトルしか観察することができないため、伝導帯の情報を得ることができない。伝導帯の情報を得る方法としては、電子線を照射して、その電子が固体の非占有状態に遷移する過程で発する光子のエネルギーを観測する逆光電子分光 (IPES) が有名である。Fig.3.29 は、Hasagawa によって測定された正逆光電子分光 (PES, IPES) のスペクトルである^[37, 38]。Fig.3.29 を見るかぎり、PdCoO₂ においてフェルミ準位は、バンド計算から求められたような状態密度の谷間に位置しているものと思われる。このような電子状態は、強磁性を示さない Ti や Cr などの遷移金属単体に見られることが判明している^[30]。したがって、PdCoO₂ も、これら遷移金属単体と同様に遍歴常磁性金属的性質を示し、低い電気抵抗率と熱起電力を持つことが予想できる。

Fig.3.28 PdCoO₂ の全状態密度と主要な電子軌道の部分状態密度 .Fig.3.29 Hasegawa らによる PdCoO₂ の正 (PES) , 逆 (IPES) 光電子分光結果 [37, 38].

3.5.4 Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ のバンド計算

ここでは、原子欠陥を含む PdCoO₂ のバンド計算結果を報告する。本研究で合成した Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ の組成に対応したスーパーセルを作成するには、膨大な数の原子数を必要とするため、ここでは Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ としたモデルを用いて評価することにした。

擬ポテンシャル法による計算

Pd および Co の 1/3 が欠損した本モデルでは、2.5.1 節にて行った Na_xCoO₂ の場合とは異なり、スーパーセルの対称性を高める原子配置を取ることができない(空間群: P1, No.1 によって計算)。さらに、A サイトが電子数の多い Pd(原子番号 46)であることを考慮しなければならず、FLAPW 法や FP-LMTO 法といったフルポテンシャル法では膨大な計算時間が必要になるものと思われる。そこで本計算では、密度汎関数法に基づいた第一原理平面波・擬ポテンシャルコード CASTEP を使用することにした。CASTEP とは、Accelrys 社が開発した周期的密度汎関数理論に基づく量子化学計算ソフトであり、金属・半導体・絶縁体の結晶、界面、ならびに表面の電子状態を計算することが可能である^[39]。

本計算では、全 Pd および Co 量の 1/3 を欠損させるため、Fig.3.30 に示した 3×1×1 のスーパーセルを作成した。スーパーセル内の原子数は、合計 30 個 (Pd, Co が 6 個ずつ, O が 18 個) であり、Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ の組成になっている。計算に使用した格子定数、原子座標等は前述の PdCoO₂ の値をもとにして算出した(詳細は Table.3.4)。計算には CASTEP の標準的なパラメータを参考にして決定した。ポテンシャルは、ウルトラソフト擬ポテンシャル、カットオフエネルギーは 500eV(約 9500 個の平面波に対応)、*k* 点数は 15、SCF 計算の収束判定は全エネルギーで 10⁻⁶eV 以下とし、交換相関相互作用は Perdew と Wang による表式^[31]を用いた。

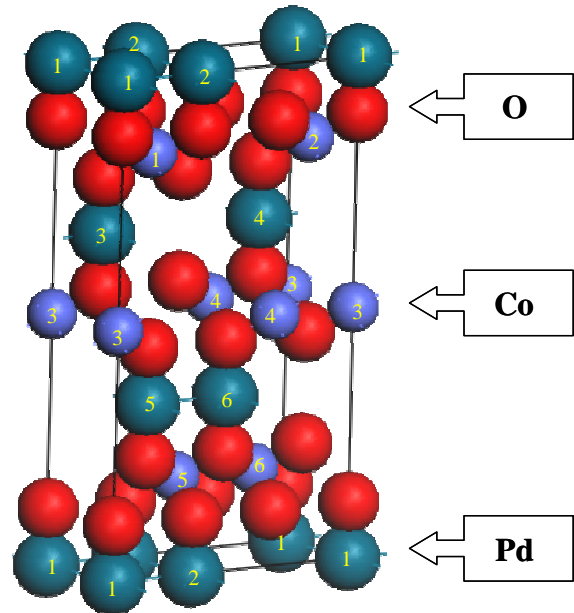


Fig.3.30 Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ のスーパーセル。

Table3.4 Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ スーパーセルの格子データ

No.	atom	x	y	z
1	Pd(1)	0.000000	0.000000	0.000000
2	Pd(2)	0.333333	0.000000	0.000000
3	Pd(3)	0.222222	0.333333	0.333333
4	Pd(4)	0.555556	0.333333	0.333333
5	Pd(5)	0.111111	0.666667	0.666667
6	Pd(6)	0.777778	0.666667	0.666667
7	Co(1)	0.000000	0.000000	0.500000
8	Co(2)	0.666667	0.000000	0.500000
9	Co(3)	0.222222	0.333333	0.833333
10	Co(4)	0.888889	0.333333	0.833333
11	Co(5)	0.444444	0.666667	0.166667
12	Co(6)	0.777778	0.666667	0.166667
13	O(1)	0.000000	0.000000	0.111280
14	O(2)	0.333333	0.000000	0.111280
15	O(3)	0.666667	0.000000	0.111280
16	O(4)	0.222222	0.333333	0.444613
17	O(5)	0.555556	0.333333	0.444613
18	O(6)	0.888889	0.333333	0.444613
19	O(7)	0.111111	0.666667	0.777947
20	O(8)	0.444444	0.666667	0.777947
21	O(9)	0.777778	0.666667	0.777947
22	O(10)	0.000000	0.000000	0.888720
23	O(11)	0.333333	0.000000	0.888720
24	O(12)	0.666667	0.000000	0.888720
25	O(13)	0.222222	0.333333	0.222053
26	O(14)	0.555556	0.333333	0.222053
27	O(15)	0.888889	0.333333	0.222053
28	O(16)	0.111111	0.666667	0.555387
29	O(17)	0.444444	0.666667	0.555387
30	O(18)	0.777778	0.666667	0.555387
	a, b, c (Å)	8.535000	2.845000	17.840000
	α, β, γ (°)	90.000000	90.000000	120.000000

欠陥を含む PdCoO₂ の状態密度

Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ の各原子および全状態密度を Fig.3.31 ~ 3.33 に示した．Pd, Co につけられた括弧内の数字は, Fig.3.30 に示した結晶構造中の番号に一致している．ここでは原子欠陥 (Pd, Co) が PdCoO₂ の電子状態にもたらす効果に対して簡単な理解を得ることを目的としているため, 状態密度の変化についての定性的な議論に留める．

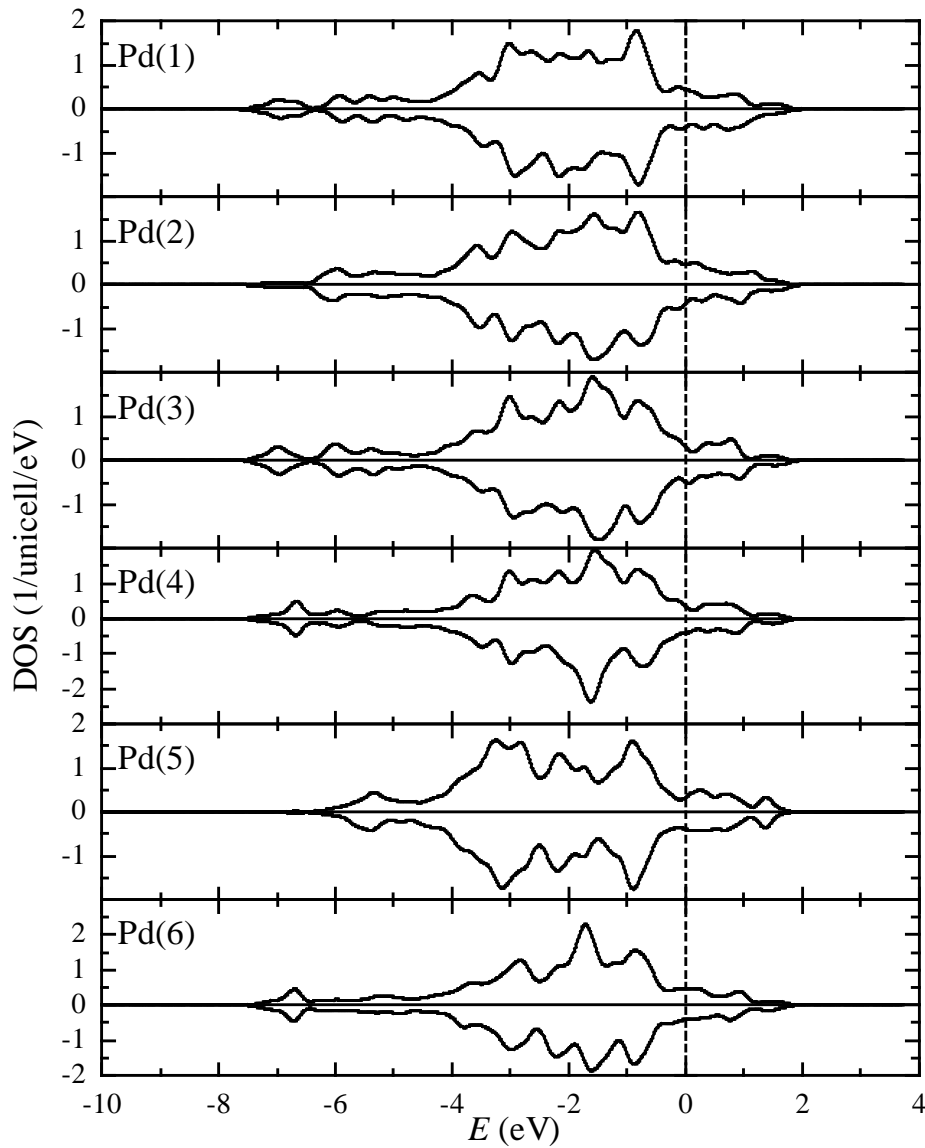
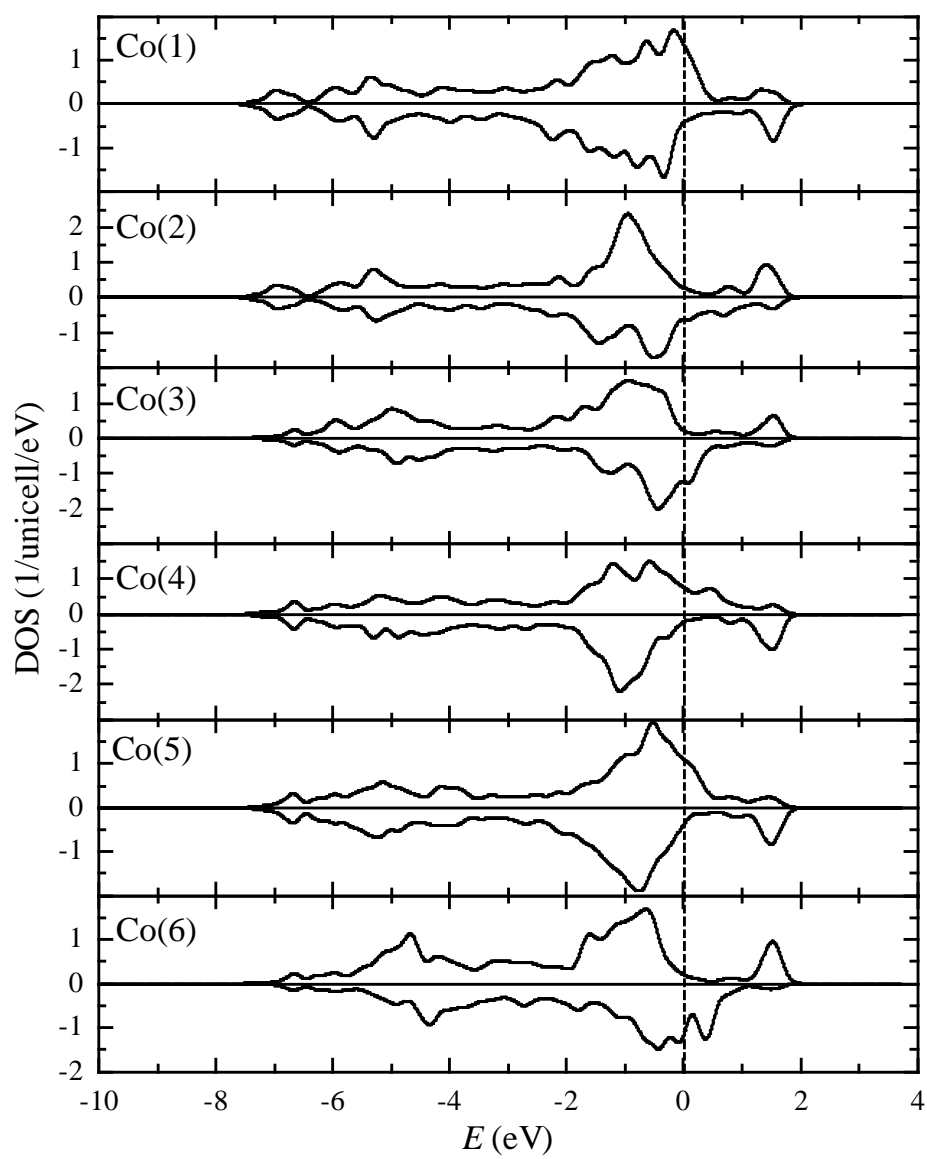


Fig.3.31 Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ における Pd の部分状態密度.

Fig.3.32 Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂ における Co の部分状態密度.

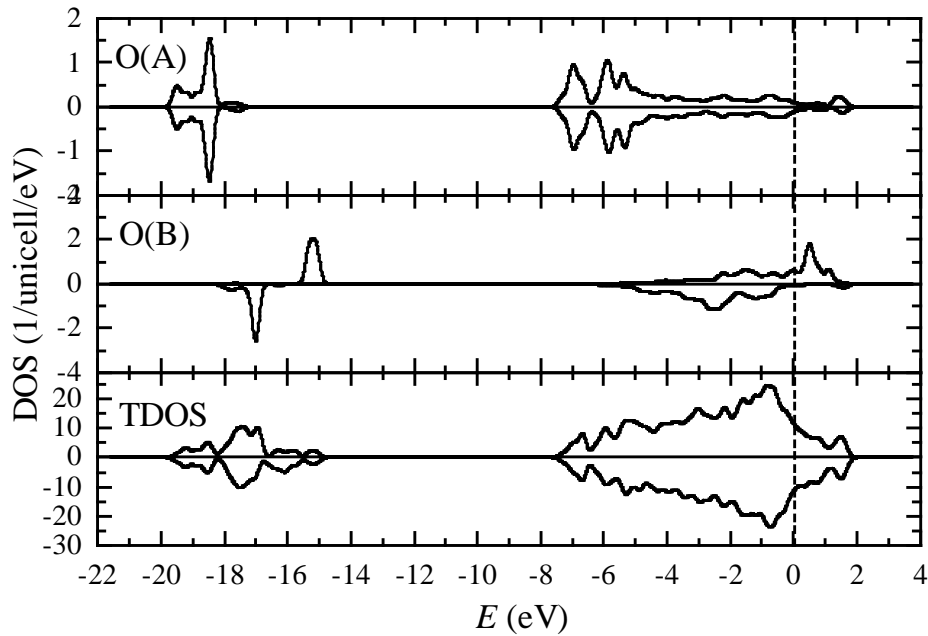


Fig.3.33 Pd_{2/3}Co_{2/3}O₂におけるOの部分状態密度(上2つ)および全状態密度(下).

Oは数が多いため、O-Pd-O結合が保たれているOをO(A)とし、それ以外をO(B)としたうちの代表的な2つを載せた。原子欠陥による最も大きな変化は、一部の原子(特にCoとO)において、上下スピンの状態密度に差が生じていることである。例えば、Pdが脱離したため、O-Pd-O結合が切れてしまったO(B)では、上下スピンの密度に著しいズレがあることが分かる(Fig.3.33参照)。しかしながら、この変化は各原子においてバラバラであり、全状態密度(Fig.3.33の下図)を見ると、上下のスピンのほとんど差がなく、強磁性のような長距離秩序を示すとは考え難い。以上の結果から、PdCoO₂における原子欠陥の効果は、Coの磁気モーメント復活によるキュリー常磁性状態の発現、あるいはスピングラスのような短距離磁気秩序の発現ではないかと予想することができ、実験結果を支持するものと思われる。

3.6 3章のまとめ

PdCoO₂ の電子状態と物性について、次のことを明らかにした。

- PdCoO₂ において、Pd を一時的に Cu に置換した後、Cu を硝酸処理によって除去するという方法を用いて原子欠陥を含むサンプルの合成に成功した。また、この方法によって得られたサンプルの組成は Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ となり、大量の Pd 欠陥および Co 欠陥を含んでいるが、デラフォサイト構造が保たれることが分かった。
- 電気抵抗率が低温まで一般の金属的温度依存性を示すことから、PdCoO₂ では CoO₂ 層よりも Pd 層による伝導が主役であり、しかも単結晶面内方向の熱起電力の温度依存性が Pd 単体に類似した傾向を示すことから、PdCoO₂ の熱電特性が遷移金属単体 (Pd, Pt) に近いものであることが分かった。また、この性質 (Pd 層による伝導) は、Pd および Co の約 1/3 が欠損しても失われず、Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ においても金属的な輸送特性が保たれることが分かった。
- 原子欠陥を含む Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ では、母結晶と異なる弱強磁性的磁気秩序を示すことが磁化測定によって分かった。Pd_{0.72}Co_{0.68}O₂ は 55K 付近までキュリー常磁性を示すが、55K 以下になると磁気クラスターによる短距離秩序が生じ始める。しかしながら、大量の Co 欠陥による CoO₂ 層の乱れを反映して、強磁性のような長距離秩序にまで成長することはできず、外部磁場が存在する場合には磁気クラスターが配向し、弱強磁性を示す。さらに温度が下がって 4.5K 以下になると、磁気クラスターは凍結してガラス状態に転移するものと思われる。このような弱い強磁性的挙動は Na_xCoO₂ ($x=0.75$ 付近) でも観察されており、PdCoO₂ においても CoO₂ 層を舞台とする奇妙な物性の兆候が現れていることが判明した。
- 光電子分光によって測定した Co2p スペクトルに対するクラスター計算より、PdCoO₂ は 4eV という高いクーロンエネルギー (U) を示すにも関わらず、通常の金属的挙動を示す物質であることが分かった。これは電子相関が強いことで有名な NiS の常磁性金属相において観察される現象と同じであり、PdCoO₂ の電子状態が LDA 計算によって再現できることを示唆している。さらに XPS およびバンド計算を用いた価電子帯解析により、フェルミ準位近傍の電子状態が Pd4d 軌道によって構成されていることが分かった。これより PdCoO₂ では Pd 層による遮蔽効果が強いいため、CoO₂ 層の電子相関が有効に働かないことを指摘した。

参考文献

- [1] R. D. Shannon, D. B. Rogers and C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **10**, 713 (1971).
- [2] C. T. Prewitt, R. D. Shannon and D. B. Rogers, *Inorg. Chem.* **10**, 719 (1971).
- [3] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt and J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* **10**, 723 (1971).
- [4] M. Tanaka, M. Hasegawa and H. Takei, *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 3973 (1996).
- [5] T. P. Pearsall and C. A. Lee, *Phys. Rev. B* **10**, 2190 (1974).
- [6] 日本化学学会編, 化学便覧 (第3版), (丸善, 1984).
- [7] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 4186 (1958).
- [8] L. E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Ligand-Field Theory*, (Wiley, New York, 1960).
- [9] M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin and H. Takei, *Physica B* **245**, 157 (1998).
- [10] T. Shinohara, T. Sato and T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- [11] D. W. Budworth, F. E. Hoare and J. Preston, *Proc. Roy. Soc. A* **257**, 250 (1960).
- [12] A. J. Manuel and J. M. P. Quinton, *Proc. Roy. Soc. A* **273**, 412 (1963).
- [13] M. Takigawa and H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 787 (1982).
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (Wiley, New York, 1986).
- [15] 岡田 悟志, 「強相関電子系 CoO_2 平面を有する層状オキシ硫化物半導体の合成と物性」, 慶應義塾大学博士学位論文 (2002).
- [16] LANDORT-BÖRNSTEIN, **III/15b**, (Springer, Tokyo, 1985) p.89.

- [17] J. Essam, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed C. Domb and M. Green, Academic Press, New York and London, **2**, ch. 6 (1972).
- [18] I. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [19] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [20] C. A. M. Mulder, A. J. Duynveldt and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **23**, 1384 (1981).
- [21] P. Mitchler, R. M. Roshko and W. Ruan, *J. Appl. Phys.* **73**, 5460 (1993).
- [22] H. Sakurai, S. Takenouchi, N. Tsujii and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2081 (2004).
- [23] 阿波連 知子, 「AMO₂ 型層状酸化物 Na_xCoO₂ の電子状態と物性評価」, 慶應義塾大学修士学位論文 (2001).
- [24] A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 968 (1984).
- [25] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 420 (1985).
- [26] A. Fujimori, M. Matoba, S. Anzai, K. Terakura, M. Taniguchi, S. Ogawa and S. Suga, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 67 (1987).
- [27] A. Fujimori, K. Terakura, M. Taniguchi, S. Ogawa, S. Suga, M. Matoba and S. Anzai, *Phys. Rev. B* **37**, 3109 (1988).
- [28] M. Usuda and N. Hamada, *J. Phys. Soc. Jpn* **69**, 744 (2000).
- [29] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [30] 安達健五, 物性科学選書「化合物磁性 遍歴電子系」, 84 (裳華房 1996).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [32] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, 964 (Plenum, New York, 1993).
- [33] B. O. Wells, Z. X. Shen, A. Matsuura, D. M. King, M. A. Kastner, M. Greven and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 964 (1995).
- [34] N. Tomita and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **60**, 8602 (1999).
- [35] N. Tomita and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **56**, 3779 (1997).
- [36] M. Hasegawa, T. Higuchi, M. Tanaka, T. Tsukamoto, S. Shin and H. Takei, *Mat. Trans.* **42**, 961 (2001).
- [37] M. Hasegawa, I. Inagawa, M. Tanaka, I. Shirotnani and H. Takei, *Solid State Commun.*, **121**, 203 (2002).
- [38] T. Higuchi, M. Hasegawa, M. Tanaka, H. Takei, S. Shin and T. Tsukamoto, *Jpn. J. Appl. Phys. pt1.* **43**, 699 (2004).
- [39] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya and R. H. Nobes, *Int. J. Quant. Chem.* **77**, 895 (2000).

第 4 章

バンド計算による熱電特性の評価

4.1 バンド計算と熱電特性

本章ではバンド計算から得た電子状態をもとにして、 Na_xCoO_2 の熱電特性 (熱起電力) を再現し、実験結果との比較を行う。2.4.3 節で行った考察から Na_xCoO_2 の室温における熱起電力は、従来の一電子近似的方法、すなわちバンド計算によっても再現できる可能性がある。ここでは、2.5 節で得られた $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の計算結果をもとに、ボルツマン輸送方程式より熱起電力を算出する。また、熱起電力のキャリア濃度依存 (リジッドバンド近似) のみならず、格子定数、原子位置を変えることによって生じた電子状態の変化が、熱起電力にもたらす効果についても議論する。

4.1.1 ボルツマン方程式

物質の輸送特性を計算する一般的な方法として、緩和時間近似による線形化ボルツマン方程式を用いる方法が挙げられる。ボルツマン方程式とは、ある粒子分布の時間変化を表す方程式であり、かなり厳密に解くことができるため、実験データとの定量的な比較に良く使用されている。ただし、粒子間の相互作用は考慮されていないので、3 体以上の同時衝突を取り扱うことはできない。したがって、「希薄な」多粒子系にしか適用できないという制限がある。

系が一定温度で十分に大きく、外部磁場が存在しない場合のボルツマン方程式は、状態 k にある電子の分布を f_k 、平衡状態の分布を f_k^0 とすると、緩和時間 (τ) 近似により、

$$\left(-\frac{\partial f_k^0}{\partial E}\right) \vec{v}_k \left\{ -\frac{E_k - \xi}{T} \nabla T + e \left(\vec{E} - \frac{1}{e} \nabla \xi \right) \right\} = \frac{f_k - f_k^0}{\tau} \quad (4.1)$$

で与えられる^[1]。ここで、 ξ は化学ポテンシャル、 \vec{v} は速度ベクトル、 \vec{E} は電場である。

電流密度 \vec{J} は $\vec{J} = 2 \int e \vec{v}_k (f_k - f_k^0) dk$ で与えられるから, (4.1) 式を代入すると,

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \iint \tau \vec{v}_k \vec{v}_k \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \frac{dS_F}{v_{k\perp}} dE \cdot \vec{E} \\ &+ \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \iint \tau \vec{v}_k \vec{v}_k \left(\frac{E - \xi}{T} \right) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \frac{dS_F}{v_{k\perp}} dE \cdot (-\nabla T) \end{aligned}$$

と表すことができる. ここで dS_F はフェルミ面上の面積素, $v_{k\perp}$ はフェルミ面に垂直方向の速度成分である. 上式の右辺第 1 項が電場による寄与, 第 2 項が温度勾配による寄与 (熱起電力) を表している. また, 上式を簡単に表すと,

$$\vec{J} = e^2 K_0 \cdot \vec{E} + \frac{e}{T} K_1 \cdot (-\nabla T) \quad (4.2)$$

となり, 係数 K_n は,

$$K_n \equiv \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \iint \tau \vec{v}_k \vec{v}_k (E - \xi)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \frac{dS_F}{v_{k\perp}} dE \quad (4.3)$$

で与えられる. 電子状態密度 $N(E)$ が次に示した (4.4) 式で表されることを考慮すると,

$$N(E) = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{dS_F}{v_{k\perp}} \quad (4.4)$$

係数 K_0 は次の (4.5) 式の形に変形することができる.

$$K_0 = \int N(E) \tau \vec{v}_k \vec{v}_k \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dE \quad (4.5)$$

また, (4.3) 式から K_1 も同様に計算すると,

$$K_1 = \frac{1}{3} \pi^2 (k_B T)^2 \left[\frac{\partial K_0}{\partial E} \right]_{E=\xi} \quad (4.6)$$

の形で得ることができる. 金属では低温において $\frac{\partial f^0}{\partial E} = -\delta(E - E_F)$ と近似することができるから, (4.2) 式の右辺第 1 項より電気伝導率 σ を求めると, 次の (4.7) 式を得ることができる.

$$\sigma = e^2 K_0 = e^2 N(E_F) \sum_k \tau \vec{v}_k \vec{v}_k \delta(E - E_F) = e^2 N(E_F) \Xi(E_F) \quad (4.7)$$

ここで Ξ は輸送分布関数と呼ばれており, 特定のエネルギー E' に対して

$$\Xi(E') = \sum_k \tau \vec{v}_k \vec{v}_k \delta(E - E') \quad (4.8)$$

と定義されている^[2]. また, (4.2) 式において $\vec{J}=0$ として変形すると,

$$\vec{E} = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} \nabla T = \alpha \nabla T \quad (4.9)$$

で与えられる係数 α が熱起電力に対応する．したがって (4.5), (4.6) 式より α は,

$$\alpha = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (4.10)$$

となる．したがって, (4.7), (4.10) 式より熱起電力を計算するには, 状態密度と輸送分布関数の2つを求めれば良いことになる．しかしながら, 輸送分布関数には緩和時間 τ が含まれており, 容易に計算することはできない．そこで, 緩和時間の波数依存性についてはフェルミ面に関する平均値とし, エネルギー依存性については縮退しているとして, 緩和時間部分を分離した $\Xi = \tau\Theta$ で表すことができると仮定する．ここで Θ は, 緩和時間によらない輸送分布関数である．このようにすると (4.10) 式より, 熱起電力 α では, 分子分母の両方に Ξ が存在するので定数の τ は消えて, Θ だけの輸送分布関数を計算すれば良いことになる．本研究の目的は Na_xCoO_2 の熱起電力計算にあるので, 以降では緩和時間によらない輸送分布関数 Θ を取扱うものとする．次に Θ の算出法について説明する．

4.1.2 バンド計算による熱電特性算出方法

輸送分布関数の計算法

本研究における輸送分布関数 Θ の算出には, Wien2k のパッケージに含まれている optic コードを利用した．optic は Draxl^[3] らによって提供されている計算コードであり, もとは光学特性計算に必要な運動量の行列成分をバンド計算から得られた固有値, 固有ベクトルを使用して計算するプログラムである．運動量ベクトル \vec{p}_k は波動関数 (FLAPW 基底関数) を ψ_k とすると,

$$\vec{p}_k = \langle \psi_k | (-i\hbar\nabla) | \psi_k \rangle \quad (4.11)$$

で与えられる．

FLAPW 基底関数は, 次式のようにマフィンティン球内と球外に分けて考えて, 球内および球外の基底関数 ϕ_{k+G} の和をとったものである．

(マフィンティン球内)

$$\phi_{k+G} = \sum_{lm} [A_{lm,k+G} u_l(r, E_l) + B_{lm,k+G} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (4.12)$$

(マフィンティン球外)

$$\phi_{k+G} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} e^{i(k+G)r} \quad (4.13)$$

(球内 + 球外)

$$\psi_k = \sum_G C_k(G) \phi_{k+G} \quad (4.14)$$

ここで u はシュレディンガー方程式の動径部分, Y は球面調和関数, G は逆格子ベクトル, Ω_c はユニットセルの体積, A, B, C は任意定数である.

これらの式から求めた運動量ベクトルを用いると, 速度ベクトル \vec{v} は有効質量を m として,

$$\vec{v}_k = \frac{1}{m} \vec{p}_k \quad (4.15)$$

で与えられる.

このようにして求めた速度ベクトルを使って, x, y, z 方向の輸送分布関数を求めることができれば, (4.10) 式により, 熱起電力を算出することができる. 上記の手順を用いたバンド計算からの輸送特性算出は, 近年, Scheidemantel ら^[4] によって提案された方法であり, Bi_2Te_3 ^[5] や Sb_2Te_3 ^[6] などの熱電材料における輸送特性の, 新たな計算方法として注目を集めはじめている.

本研究では, 2.5.2 節で紹介した $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (Na 配置パターン $6h(A)$, U を考慮) のバンド計算結果を利用して輸送分布関数を求めた. なお, optic を使用する際には k 空間におけるサンプリング数を多めにとる必要があるため, プリュリアンゾーン既約領域の k 点数を 72 点から 1296 点に増加し, エネルギーステップを $2.72 \times 10^{-3} \text{eV}$ ($2 \times 10^{-4} \text{Ryd}$) として計算を行った.

4.2 Na_xCoO_2 の熱起電力計算

ここでは、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ のバンド計算結果をもとに、キャリア濃度を变化させた場合における Na_xCoO_2 の熱起電力を計算する。始めに、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の状態密度について議論する。

4.2.1 状態密度とキャリア濃度の関係

ここでは、熱起電力計算に必要とされる $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の全状態密度 $N(E)$ と、リジッドバンド近似を用いて計算したキャリア濃度 n のエネルギー依存性について説明する。2.5.2 節で述べたように、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の電子状態計算ではクーロンエネルギー U を取り入れた方が良いことが分かっている。Fig.4.1 に示したのは、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (Na 配置パターン $6h(A)$, U を考慮) の状態密度と 3.5.1 節で紹介した $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の XPS 価電子帯スペクトルを並べたものである。ただし、この図ではバンド計算より求められたフェルミエネルギー (4.9743eV) を基準にし、XPS の結合エネルギーを負にとって計算結果と比較できるように位置を調整している。

Fig.4.1 は熱起電力計算の対象となる価電子帯のみを示しており、この領域においては状態密度と XPS のスペクトルが良く一致していることが分かる。これは、Fig.2.43 に示した U を含まない LDA 計算の結果よりも、明らかに LDA+ U 計算による状態密度の方が実験 (XPS) 結果に近いことを意味している。2.5.2 節で述べた LDA を用いた計算結果との大きな違いは、 $\text{Co}3d$ 軌道によるフェルミ準位近傍の状態密度と $\text{O}2p$ 軌道による状態密度が、混ざり合って幅の広い状態密度を形成していることである。この状態密度の広がり、Fig.4.1 に示した XPS スペクトルの価電子帯の広がりにはほぼ一致しており、LDA+ U 計算の有効性を示唆している。なお、このように状態密度が広がる傾向は、序章で紹介した Ca-Co-O 系のバンド計算^[8] にも表れており、層状 Co 酸化物に共通の、 U による変化であると推測される。

次に Fig.4.1 の状態密度から、キャリア濃度を計算する方法を説明する。

リジッドバンド近似

リジッドバンド近似は輸送特性を計算する際に、キャリア濃度の変化を表す目的において頻繁に使用される近似である。Rigid (剛体) という呼び名が示すように、キャリア濃度が増加してもバンド構造は保たれると仮定し、フェルミ準位をシフトさせることによって異なるキャリア濃度の電子状態を記述する。ただし、ドーピングによって出現した不純物準位や、高キャリア濃度を持つ金属に対しては適用することができない。

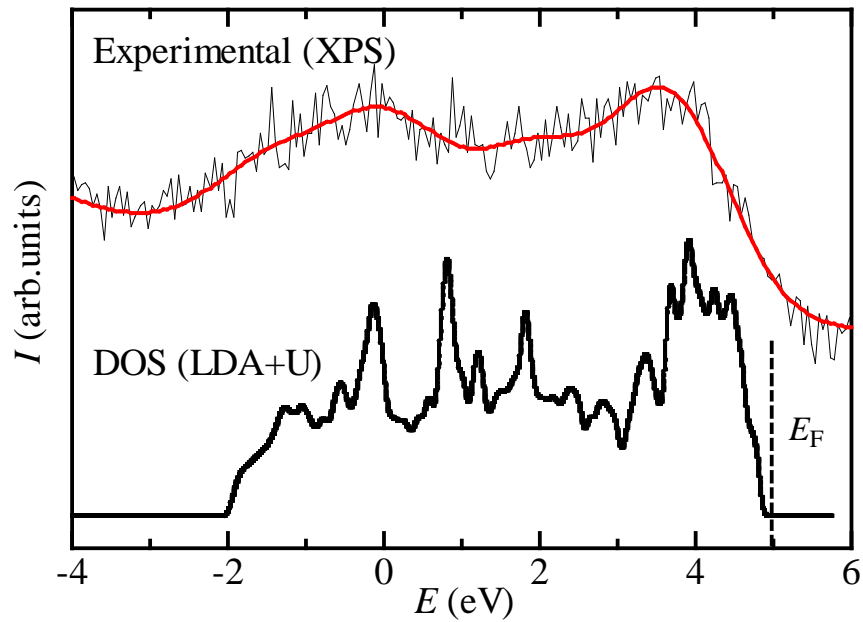


Fig.4.1 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の状態密度 ($U=5\text{eV}$) と XPS スペクトルの比較 .

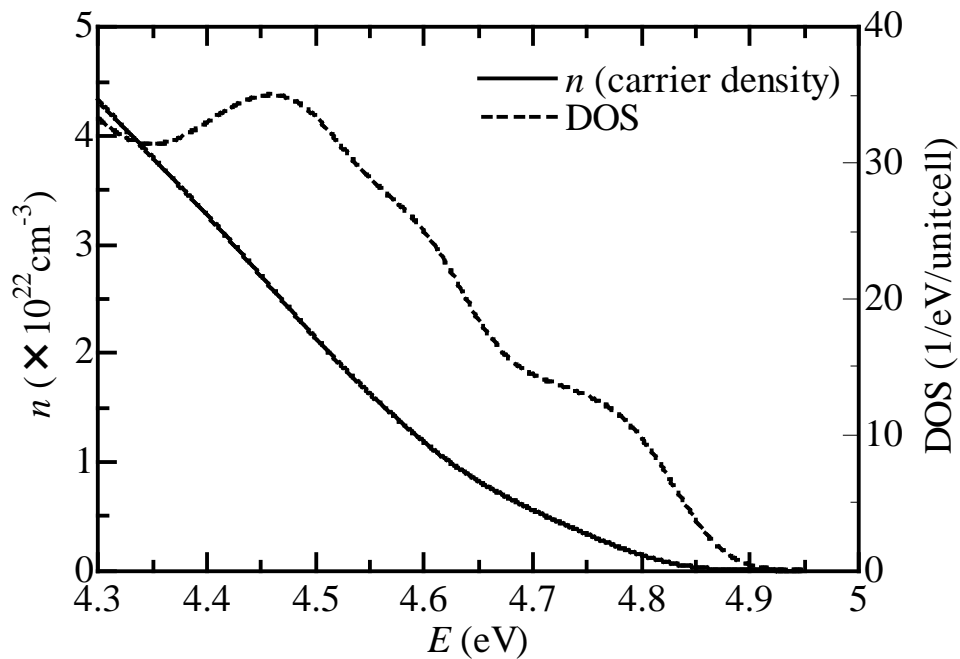


Fig.4.2 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の状態密度 (DOS) とリジッドバンド近似によって計算したキャリア (正孔) 濃度 n のエネルギー変化 .

U を考慮した $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の場合、系は 1eV 程度のギャップを持った半導体になり [7]、価電子帯の上端から正孔を詰めるという形でリジッドバンド近似を適用することができる。Fig.4.2 に示したのは、フェルミ準位 E_F 以下の状態密度 (DOS) とリジッドバンド近似によって求めたキャリア (正孔) 濃度 n のエネルギー変化である。2.3.3 節のホール測定および過去の報告 [9] より、 Na_xCoO_2 のキャリア濃度は Bi_2Te_3 (キャリア濃度 $10^{18}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$) に比べ 10~100 倍程度の値を示すことが分かっている。Fig.4.2 より、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ ではフェルミ準位以下、約 0.7eV において $5\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度を示していることから、このエネルギー範囲で十分に熱起電力計算をすることができる と判断した。

4.2.2 輸送分布関数の算出

Fig.4.3 に $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の輸送分布関数 Θ (x, y, z 方向別) を示す。LDA+U 計算によると $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ のフェルミエネルギーは 4.9743eV であり、価電子帯の上端付近に位置している。Fig.4.3 を見ると、 x, y 方向の輸送分布関数が同様のエネルギー変化を示すのに対して、 z 方向では異なる挙動を示していることが分かる。これは明らかに Na_xCoO_2 の層状構造を反映したものであり、輸送特性に 2 次元性が強く現れることを示唆するものである。また、キャリアが正孔である Na_xCoO_2 では、Fig.4.3 の $E=5\text{eV}$ 以下の領域が輸送特性に関係していると判断されるため、この部分を対象に熱起電力の算出を行う。

4.1.1 節にて説明した方法によって熱起電力を計算するには、まず、輸送分布関数に対する近似式を求めなければならない。一般的にバンド計算から輸送特性を算出する際には、多くの k 点と細かいエネルギーステップが必要であり、本研究で用いた方法も例外ではない。Thonhauser らは、 Bi_2Te_3 [5] の輸送分布関数 Θ に対し、

$$\Theta \approx a(E - \xi) + b \quad (4.16)$$

で表される直線近似 (a と b は定数) によって輸送分布関数をフィッティングしている。

このような直線近似が適用できるのは、 Bi_2Te_3 のキャリア濃度が $10^{18}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 程度の範囲にあることに関係している。リジッドバンド近似において、キャリア濃度の変化はフェルミ準位 E_F のシフトによって表現されることが分かっている。 $10^{18}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度をリジッドバンド的に取扱うと、フェルミ準位のシフト幅はバンドの端から 0.1eV 以内 (Bi_2Te_3 の場合) に過ぎず、この範囲では輸送分布関数を直線とみなしても問題はない。しかしながら Na_xCoO_2 の場合、キャリア (正孔) 濃度は Bi_2Te_3 の 10~100 倍、すなわち $10^{20}\sim 10^{23}\text{cm}^{-3}$ の範囲にあると予想される。このように高いキャリア濃度領域においては、もはや Bi_2Te_3 のような直線によって輸送分布関数をフィッティングすることはできない。

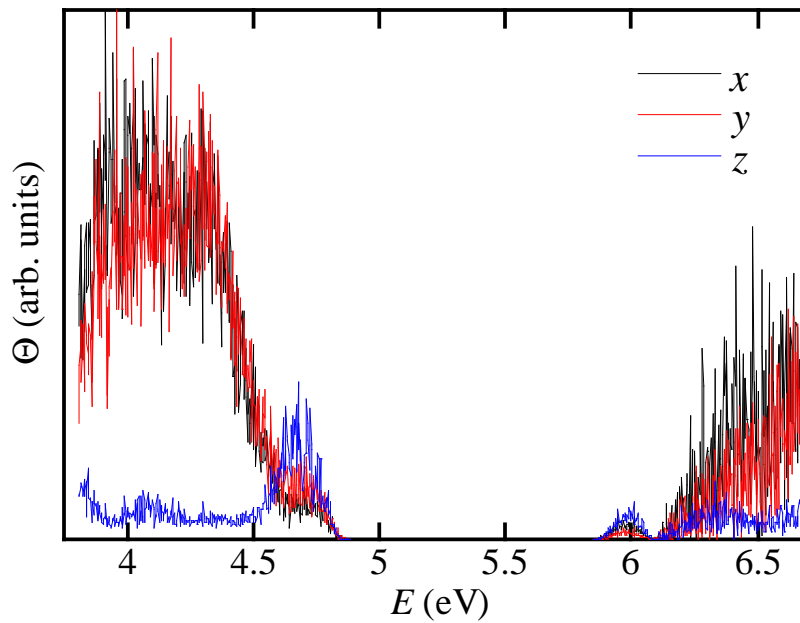


Fig.4.3 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の輸送分布関数 Θ のエネルギー E 変化 .

そこで本研究では, Fig.4.3 の Θ がガウス関数的な分布を示していることに着目し, 熱起電力計算に使用する $E=5\text{eV}$ 以下の領域について, 複数のガウス関数の和でフィッティングを行う. フィッティングの結果を Fig.4.4 に, 用いた近似式を次に示す.

$$\Theta \approx \sum_n A_n \exp \left[- \left(\frac{E - E_n}{w_n} \right)^2 \right] \quad (4.17)$$

ここで A_n , E_n , w_n がフィッティングパラメータであり, それぞれガウス関数の高さ, 位置, 幅に対応している. なお, Table4.1 にガウス関数によるフィッティングパラメータをまとめた.

Fig.4.4 を見ると, フィッティング曲線はバンド端では多少ずれているが, $10^{20} \sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度に対応する $4.3 \sim 4.8 \text{eV}$ の領域では, 良く一致しているといえる. 以降では, このガウス近似による輸送分布関数を使用して熱起電力の算出を行うことにする.

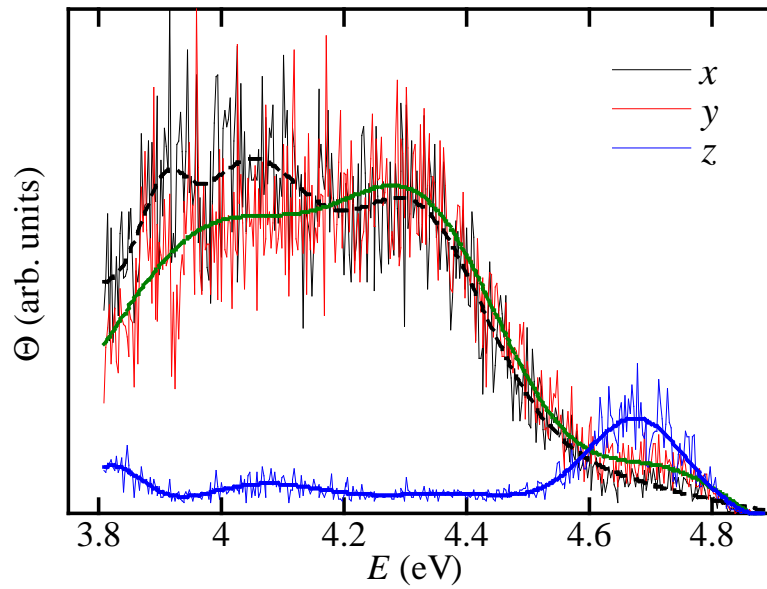


Fig.4.4 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の輸送分布関数 Θ のガウス関数によるフィッティング .

Table4.1 ガウス関数による輸送分布関数 Θ のフィッティングパラメータ .

Fitting parameter ^{*1}	Θ_x	Θ_y	Θ_z
A_0	0.016433	0.021276	0.045982
A_1	0.056481	0.139740	0.009753
A_2	0.154220	0.134320	0.013486
A_3	0.024478	—	0.022853
E_0	0.295640	0.346260	0.343710
E_1	0.320260	0.317640	0.322180
E_2	0.297550	0.292320	0.298560
E_3	0.287170	—	0.280670
ω_0	0.060539	-0.007813	0.007945
ω_1	0.009015	0.015116	0.016582
ω_2	0.025980	0.017829	0.010598
ω_3	0.002541	—	0.005527

*1 ここではエネルギーの単位を Ryd として計算している.

4.2.3 熱起電力の算出

ここでは、前節で得られた状態密度 $N(E)$ 、輸送分布関数 Θ 、キャリア濃度 n をもとに、Na_xCoO₂ の熱起電力 α を計算する。Fig.4.5~4.7 に (4.10) 式を用いて計算した 300K における x, y, z 方向の熱起電力のキャリア濃度変化を示す。

いずれの方向においても低キャリア濃度領域 ($n < 10^{21} \text{cm}^{-3}$) の熱起電力は、キャリア濃度が増加するにつれて急激に減少する傾向を示している。このようなキャリア濃度増加に伴う熱起電力の減少傾向は、Bi₂Te₃^[4] などの一般的な熱電材料、および熱電材料候補として注目を集めているスクッテルダイト (CoSb₃)^[10] やクラスレート化合物^[11] において報告されている計算結果と同じ傾向であり、理論的にも実験的にも説明できるものである。

Fig.4.5 および Fig.4.6 を見ると、面内 (x, y 方向) における熱起電力 α_x, α_y は、 $n = 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以上の領域においても、キャリアの増加に従って徐々に 0 へと近づいていることが分かる。ところが、Fig.4.7 に示した z 方向、すなわち面間の熱起電力 α_z は $n \sim 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 付近において負の値になり、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ では、 $-75 \mu\text{V}/\text{K}$ という大きな負の熱起電力を示している。これは、Na_xCoO₂ から Na を脱離して正孔濃度を増加させているにも関わらず、負の熱起電力が増加することを示唆している。

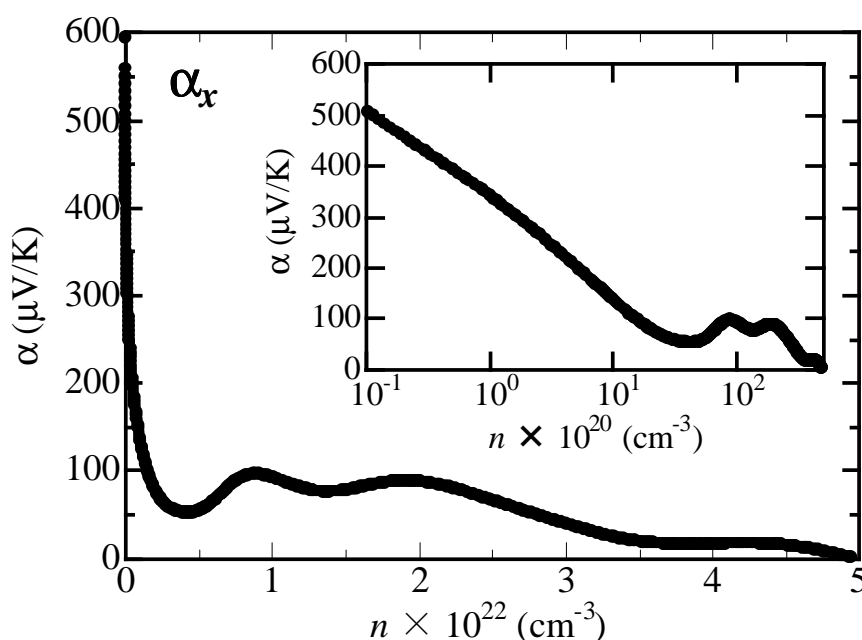


Fig.4.5 計算によって求めた x 方向の熱起電力 α_x のキャリア濃度 n 変化。 $T=300\text{K}$ として計算，インセットは低キャリア濃度域の拡大図を表している。

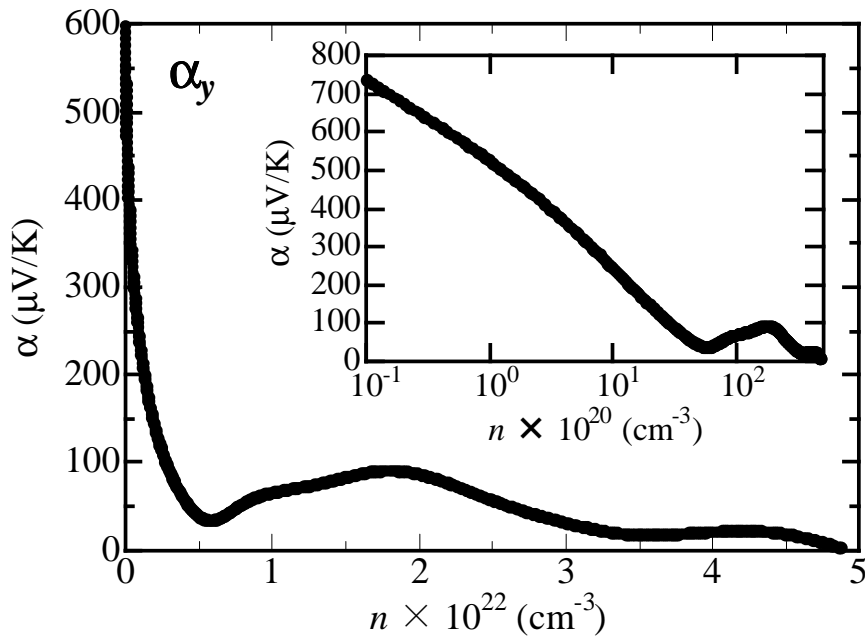


Fig.4.6 計算によって求めた y 方向の熱起電力 α_y のキャリア濃度 n 変化． $T=300\text{K}$ として計算，インセットは低キャリア濃度域の拡大図を表している．

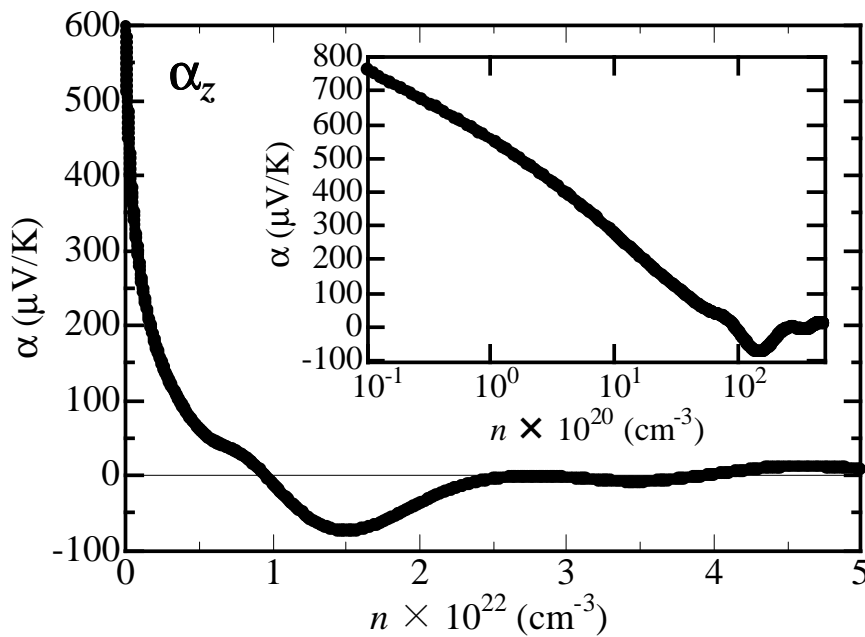


Fig.4.7 計算によって求めた z (面間) 方向の熱起電力 α_z のキャリア濃度 n 変化． $T=300\text{K}$ として計算，インセットは低キャリア濃度域の拡大図を表している．

層状 Co 酸化物において、これまでに大きな負の熱起電力が観察された報告はない。しかしながら、面間方向において負の値が発現するという予測は、たいへん興味深い結果である。2.3.2 節の熱起電力測定結果 (Fig.2.26) を見ると、 γ -Na_{0.74}CoO₂ 多結晶だけが低温で、わずかに負の熱起電力を示している。これは温度の低下によってキャリア濃度が変化し、フェルミ準位が Fig.4.7 の負の熱起電力を示す領域に移動したと考えれば、説明することができる現象である。低温におけるわずかな負の熱起電力は、これまでも様々な Na 量のサンプル ($x=0.55\sim 0.75$) において報告されており^[12]、いずれも多結晶、温度範囲は 4~50K 程度という条件において観察されている。したがって、面間の熱起電力が特定のキャリア濃度領域において負の値を示す可能性は、十分にあるといえる。

z 方向の熱起電力が負の値を示した原因は、明らかに z 方向の輸送分布関数 Θ_z の形状によるものである。Fig.4.3 をみると、 Θ_z は $E=4.65\text{eV}$ 付近でピークをとり、それ以下のエネルギーでは急激に減少し、ほとんど 0 に近い値を示している。 γ -Na_{0.75}CoO₂ では、このような輸送分布関数の急激な変化がバンド端付近で発生しているため、負の熱起電力を示す原因になっている。

また、PdCoO₂ の熱起電力においても、単結晶と多結晶の場合における符号の不一致 (Fig.3.9) が観察されており、このような熱起電力の異方性は層状 Co 酸化物全般においても存在する可能性がある。

実験結果との比較

Fig.4.8 に x, y 方向を平均して求めた面内方向の熱起電力 α_{xy} , Fig.4.9 に x, y, z 方向を平均して求めた平均の熱起電力 α_{ave} を示した。これらは、実験による熱起電力 (Fig.2.26) に対応する計算結果であり、絶対値の比較を行うことができる。まず単結晶サンプルの測定結果 (α -NaCoO₂, β -Na_{0.62}CoO₂, γ -Na_{0.47}CoO₂, γ -Na_{0.34}CoO₂) をもとに α_{xy} (Fig.4.8) からキャリア濃度を見積もる。

Table2.3 から 300K 付近の熱起電力は、 α -NaCoO₂ で $187\mu\text{V/K}$, β -Na_{0.62}CoO₂ で $83\mu\text{V/K}$, γ -Na_{0.47}CoO₂ で $53\mu\text{V/K}$, γ -Na_{0.34}CoO₂ で $44\mu\text{V/K}$ となっている。これらの値を実現するキャリア濃度は、Fig.4.8 より、 α -NaCoO₂ で $1.0\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$, β -Na_{0.62}CoO₂ で $2.6\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ もしくは $1.6\sim 2.0\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$, γ -Na_{0.47}CoO₂, γ -Na_{0.34}CoO₂ で $5\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 付近もしくは、 $2.6\sim 2.8\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ である。多少の差はあるが、2.3.3 節にて求めたホール測定からのキャリア濃度 (10^{22}cm^{-3} オーダー) を考慮すると、ほとんどの Na_xCoO₂ は $1\sim 3\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度の範囲に存在している可能性が高いと判断される。さらに、このキャリア濃度領域は、前述の z 方向の熱起電力が負の値になる領域 (Fig.4.7) にも一致している。

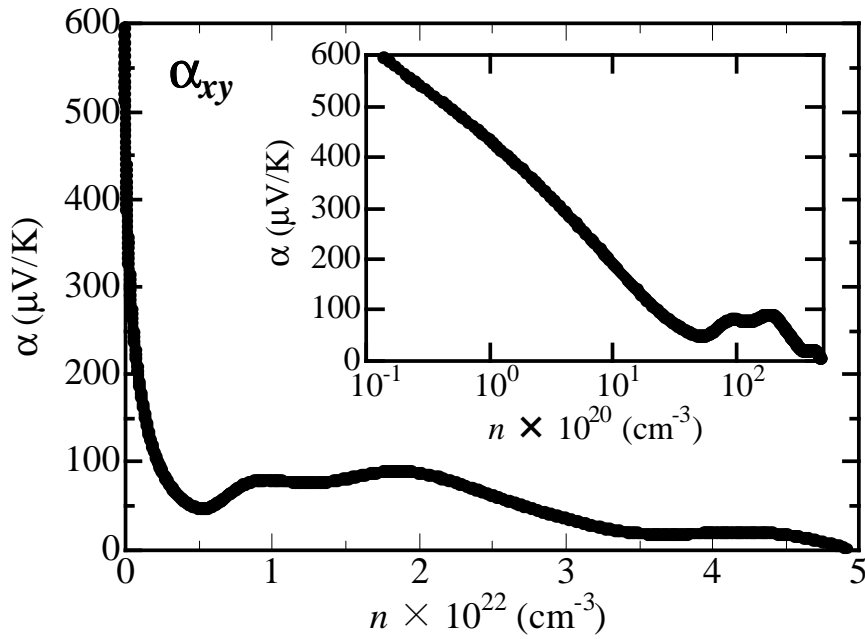


Fig.4.8 計算によって求めた面内 (xy 平均) 方向の熱起電力 α_{xy} のキャリア濃度 n 変化． $T=300\text{K}$ として計算，インセットは低キャリア濃度域の拡大図を表している．

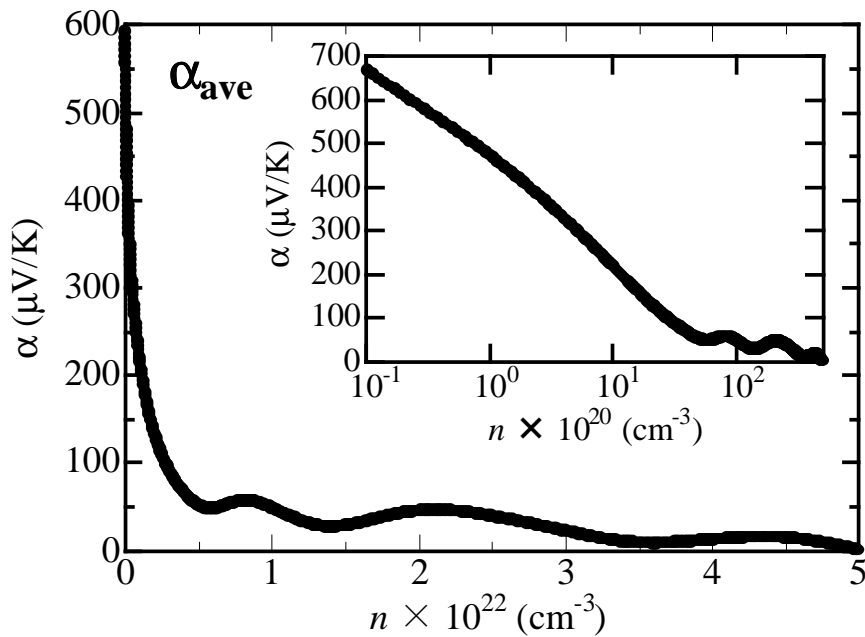


Fig.4.9 計算によって求めた平均の熱起電力 α_{ave} のキャリア濃度 n 変化． $T=300\text{K}$ として計算，インセットは低キャリア濃度域の拡大図を表している．

また、多結晶の γ - $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ に対して、平均の熱起電力 α_{ave} (Fig.4.9) からキャリア濃度を見積もると、 $3.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ という値になる。ただし多結晶では、面内と面間の熱起電力の寄与が等しいとは限らないため、キャリア濃度を正確に見積もることは困難である。

以上より、LDA+U 計算とボルツマン方程式から計算した Na_xCoO_2 の熱起電力は、キャリア濃度の面において、室温付近における実験結果を説明できることが分かった。このことは熱電性能予測等の用途において、バンド計算が使用できる可能性を示唆している。

4.3 バンド構造の変化と熱起電力

最後に Na_xCoO_2 におけるバンド構造の変化と熱起電力の関係について議論する。ここで述べるバンド構造の変化とは、フェルミ準位近傍における状態密度の大きさの変化を意味する。前節の計算結果は、リジッドバンド近似によってバンド構造の変化を伴わない場合における熱起電力である。しかしながら、 Na_xCoO_2 のキャリア濃度を変化させるには Na を脱離する必要があり、結晶構造の変形に伴ってバンド構造が変化することが予想される。ここでは簡単なモデルによって、結晶構造が変形した場合の状態密度変化を計算し、熱起電力に与える影響を考察する。

4.3.1 Na_xCoO_2 の格子定数変化

2.1.1 節で述べたように、 Na_xCoO_2 は、Na の量によって多くの CoO_2 積層パターンが存在している。また、2.5 節において説明した Na の配置パターンも無数にあり、これら全てを考慮した計算を行うことは到底不可能である。しかしながら、 Na_xCoO_2 の電子状態に対して最も大きな影響を与える要素は、格子定数の変化であると推測される。なぜならば 2.2.3 節の Fig.2.10 および Fig.2.11 に示したように、 Na_xCoO_2 では Na 量によって層間距離、すなわち c 軸長が 3% 程度の範囲で変化することが分かっており、超伝導化を目的とした H_2O の挿入では、100% 以上も格子定数が変化^[13] することが分かっている。このような大きな格子定数の変化は、Na の配置や積層パターンよりも、 Na_xCoO_2 の電子状態に大きな変化をもたらす可能性が高い。

また (4.10) で説明したように、状態密度は熱起電力と直接関係するパラメータである。そこで本研究では状態密度を計算することによって、格子定数変化 (a, c 軸) と Na_xCoO_2 の熱起電力の関係について調べることにした。

4.3.2 シミュレーションのモデル

ここでは、格子定数の変化による状態密度の変化について調べるための、シミュレーションモデルを説明する。2.5節で述べた γ - $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ のシミュレーションより、Na 配置によって Co の電子状態は様々に変化することが分かっている。したがって、Na の配置を固定しないかぎり、格子定数変化の影響のみを捕らえることはできない。そこで、本研究では Na 配置のランダム性を考慮せずに済む $x=1.0$ の場合の状態密度に着目した。

Fig.4.10 は、Na が欠損していない $x=1.0$ 、すなわち γ - NaCoO_2 の状態密度 (Fig.4.10(a)) および過去に報告された結晶構造パラメータ^[14]をもとに計算した α - NaCoO_2 の状態密度 (Fig.4.10(b))^{*2}を比較している。(a)、(b) の状態密度を比べると、フェルミ準位 ($E=0$) における状態密度には差がほとんど見られないことが分かる。これは、Na の配置や積層パターンによって、 NaCoO_2 の状態密度があまり左右されないことを意味している。さらに、Fig.2.43 に示した Na が欠損 ($x=0.5, 0.75$) した場合の状態密度と比較しても、形状に大きな差はなく、フェルミ準位の位置が多少ずれている程度の違いである。したがって、 γ - NaCoO_2 仮想結晶をモデルとしたシミュレーションによって、格子定数変化に伴う状態密度の変化を議論できる。

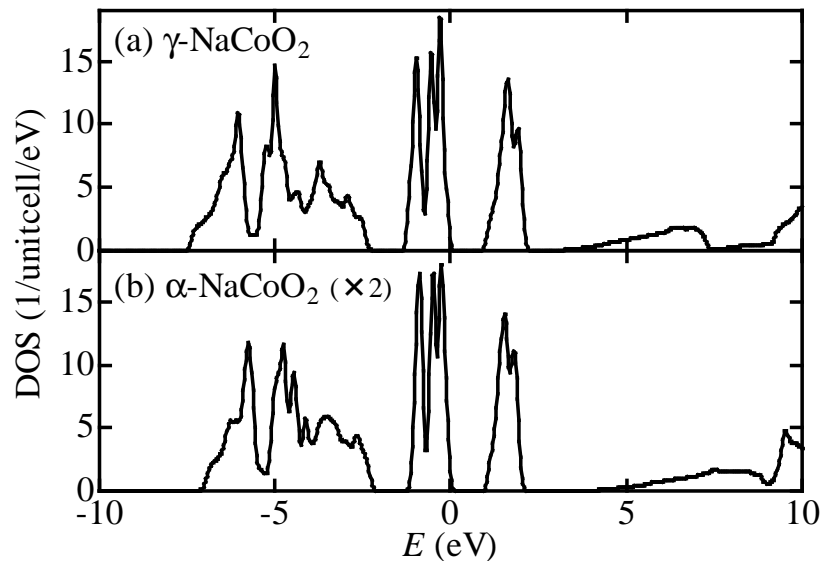


Fig.4.10 (a) γ 相および (b) α 相における NaCoO_2 の状態密度の比較。

^{*2} ただし、 α 相ではユニットセル内の原子数が γ 相の半分なので、状態密度を 2 倍にしている。

4.3.3 シミュレーション結果

 a, c 軸長と状態密度の関係

Fig.4.11 には, γ -NaCoO₂ の a 軸長, もしくは c 軸長を変化させたときに生じる状態密度の変化の割合 (ΔN) を示している. なお, ΔN はフェルミ準位 ($E=0$) において, 変形前の格子定数の状態密度を基準にしている. また, 横軸は格子定数の変形の割合 (deformation of lattice constant) を示しており, $\pm 1\%$ 以内の変形として計算を行っている.

Fig.4.11 より, γ -NaCoO₂ の状態密度は, $\pm 1\%$ 以内の格子定数変形に対して 0.5~2 倍程度の範囲で変化していることが分かる. このような挙動から, 熱起電力の変化を予想することは困難である. しかしながら, c 軸長の変形 $\pm 0.5\%$ 以内に注目すると, わずかに負の相関があることが分かる.

Na_{*x*}CoO₂ における c 軸方向の変形とは, Na を挟んだ層間距離の変化だけでなく, CoO₆ 八面体の変形も含まれている. そこで, 伝導を担っている CoO₂ 層のみの変形に注目して計算を行うことにする. 具体的には, CoO₂ 層上下の O の z 座標を変化させ, CoO₂ 層の”厚さ”に対する状態密度の変化を調べてみる.

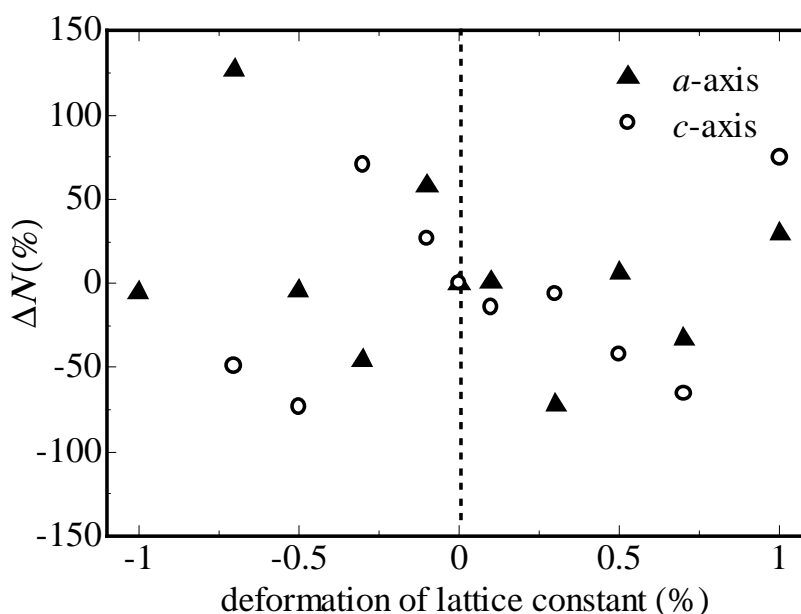


Fig.4.11 格子定数 (a, c) 変形に対するフェルミ準位近傍の状態密度変化の割合 ΔN .

CoO₂ 層の厚さと状態密度の関係

Fig.4.12 に示したのは、先ほどと同様の手順で計算した γ -NaCoO₂ の Co 層を挟んだ上下の O 間の距離の変化、すなわち CoO₂ 層の厚さの変化に対する ΔN の変化である。Fig.4.11 の結果とは異なり、CoO₂ 層の厚さの変化に対して ΔN は、明確な負の相関を示していることが分かる。これは明らかに規則的な変化であり、状態密度の連続的な変化を示唆している。そこで、Fig.4.12 において直線的に変化している横軸 $-0.9 \sim +0.5\%$ の範囲に対応する γ -NaCoO₂ のフェルミ準位近傍の状態密度を Fig.4.13 に示した。

Fig.4.13 を見ると、状態密度は CoO₂ 層の圧縮 (+0.3, +0.5, +0.7, +0.9% に対応) に対しては増加傾向を示し、反対に伸張 (-0.3, -0.5%) に対しては減少傾向を示している。ここで注目すべき点は、フェルミ準位における状態密度の“傾きの変化”である。Fig.4.13 を良く見ると、状態密度は絶対値だけでなく、徐々に傾きを変化させていることが分かる。この傾きの変化は、状態密度が増加するにつれて急峻になり、低下するにつれて平坦になる傾向を示している。

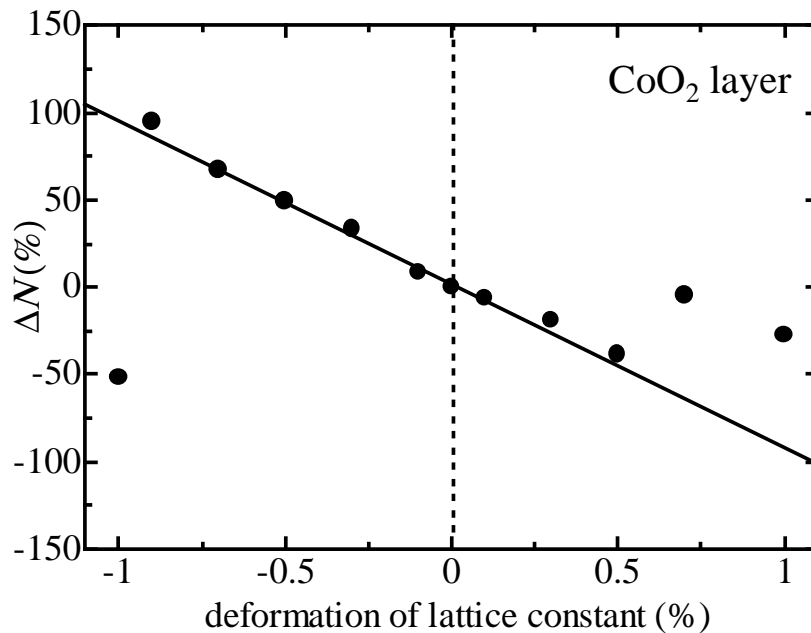


Fig.4.12 格子定数 (CoO₂ 層の厚さ) 変化に対するフェルミ準位近傍の状態密度変化の割合 ΔN .

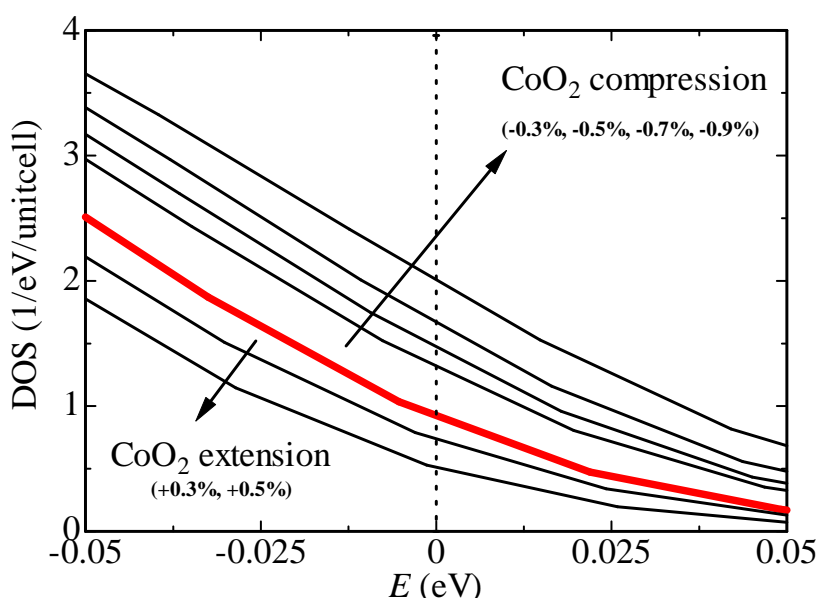


Fig.4.13 格子定数 (CoO₂ 層の厚さ) 変化に対する状態密度のエネルギー変化 ($E_F=0$) .

一般的に熱起電力は，フェルミ準位における状態密度の傾きに比例する性質を持っている．(4.10) 式で与えられる熱起電力の式をさらに変形すると，

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (4.18)$$

となり，熱起電力 α は，フェルミ準位における伝導率 σ の対数微分に比例することが分かる．ここで CoO₂ 層の変形の際に， σ に対する輸送分布関数 Ξ の変化が無視できるほど小さいと仮定すると，(4.18) 式の σ をフェルミ準位の状態密度 $N(E_F)$ に置き換えて計算することができ，熱起電力の比較を行うことができる．

Fig.4.14 は，この仮定をもとに計算した CoO₂ 層の厚さの変化による熱起電力の変化の割合 $\Delta\alpha$ である．これより γ -NaCoO₂ の熱起電力は，CoO₂ 層の厚さの変化に対して 2 次関数的な変化を示していることが分かる．Fig.4.14 より， -0.9% の変形によって，約 45% の熱起電力の増加を示すことが予想され，反対に $+0.5\%$ の変形では，約 50% の熱起電力の低下を示すことが予想される．

実験によると Na_xCoO_2 における CoO₂ 層の厚さの変化は， $x=0.7$ を中心とした γ 相の領域では $\pm 0.3\%$ 未満， $x=1.0$ の α 相まで考慮しても $+0.75\%$ 程度である．したがって，Na 量の調整による CoO₂ 層の変形だけでは， -0.9% という値は達成することができないものと思われる．しかしながら， Na_xCoO_2 では層間にゲスト物質を挿入することによって，CoO₂ 層の厚さを大きく変化させることができる．2.1.3 節で紹介した超伝導 Co 水和物 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ^[13] では， γ -Na_{0.75}CoO₂ に対して -10.1% にも及ぶ CoO₂

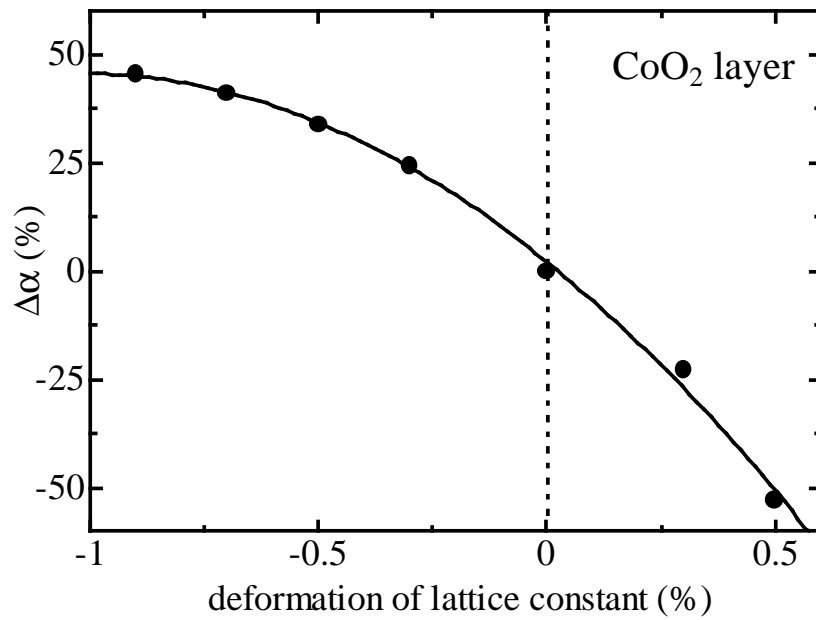


Fig.4.14 格子定数 (CoO_2 層の厚さ) 変化に対する熱起電力の変化の割合 $\Delta\alpha$.

層の厚さの変化を示すことが、結晶構造からの計算により判明している。

CoO_2 層の厚さはキャリア濃度の変化と密接に関係しており、容易に制御できるパラメータではない。しかしながら本研究におけるシミュレーションの結果通りに大幅な熱起電力の増加が期待できるならば、 CoO_2 層変形に伴う熱起電力測定を試してみる価値は十分にあるものと思われる。

4.4 4章のまとめ

バンド計算によって Na_xCoO_2 の熱起電力を算出し、次のことを明らかにした。

- バンド計算から得た電子状態とボルツマン方程式より、300Kにおける x, y, z 方向の熱起電力のキャリア濃度変化を計算した。この結果から Na_xCoO_2 では、これまでの熱起電力計算において見られなかった z 方向 (面間) の熱起電力が、特定のキャリア濃度領域において負の値を示すことが判明した。これは、 Na_xCoO_2 から Na を脱離して正孔濃度を増加させているにも関わらず、負の熱起電力が増加することを示唆している。しかも、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ では、 $-75 \mu\text{V}/\text{K}$ という大きな負の熱起電力を持つことが予想された。また、面間の熱起電力が負になる理由について z 方向の輸送分布関数の特異性に着目した結果、 z 方向の輸送分布関数はバンド端から 0.3eV 離れた位置にピークをとり、それ以下のエネルギーでは急激に減少していることが分かった。このようなバンド端近傍における輸送分布関数の急激な変化が、負の値を示す原因であることを突き止めた。
- 計算により求めた単結晶面内および多結晶の熱起電力と本研究の実験結果を比較し、 Na_xCoO_2 のキャリア濃度を見積もった。さまざまな Na 量のサンプルにおける熱起電力、ホール測定の実験結果と比較した結果、その多くが $1 \sim 3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度領域に当てはまることが判明した。さらに、このキャリア濃度領域は前述の z 方向の熱起電力が負の値になる領域と一致している。また多結晶においては、低温で負の熱起電力が観察されることから、LDA+U 計算とボルツマン方程式から導かれた Na_xCoO_2 の熱起電力は、キャリア濃度の面において室温付近における実験結果を説明できることが分かった。これは熱電性能予測の用途において、バンド計算が使用できる可能性を示唆するものである。
- $\gamma\text{-NaCoO}_2$ 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、すなわち熱起電力の変化について議論を行った。シミュレーションの結果によると、 $\gamma\text{-NaCoO}_2$ 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% の変化することによって、熱起電力が約 45% 増加する可能性がある。また、反対に $+0.5\%$ の変化では、約 50% の熱起電力の低下を示すことが分かった。

参考文献

- [1] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1972).
- [2] G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**, 7436 (1996).
- [3] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, cond-mat/0402523 (2004).
- [4] T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding and J. O. Sofo, Phys. Rev. B **68**, 125210 (2003).
- [5] T. Thonhauser, T. J. Scheidemantel, J. O. Sofo, J. V. Badding and G. D. Mahan, Phys. Rev. B **68**, 85201 (2003).
- [6] T. Thonhauser, Solid State Commun. **129**, 249 (2004).
- [7] H. Okabe, M. Matoba, T. Kyomen and M. Itoh, J. Appl. Phys. **95**, 6831 (2004).
- [8] R. Asahi, J. Sugiyama and T. Tani, Phys. Rev. B **66**, 155103 (2002).
- [9] 寺崎 一郎, パリテイ, **18**, 10月号, 64 (2003).
- [10] K. Koga, K. Akai, K. Oshiro and M. Matsuura, *Proceedings of Thermoelectric Materials 2001 Research and Applications Symposium Materials Research Society Symposium* **691**, 339 (2001).
- [11] 赤井 光治, 古賀 健治, 大城 和宣, 松浦 満, 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2004) 論文集, 50 (2004).
- [12] T. Kawata, Y. Iguchi, T. Itoh, K. Takahata and I. Terasaki, Phys. Rev. B **60**, 10584 (1999).
- [13] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian T. Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [14] Y. Takahashi, Y. Gotoh and J. Akimoto, J. Solid State Chem. **172**, 22 (2003).

第 5 章

結論

$A_x\text{CoO}_2$ 型酸化物, Na_xCoO_2 , PdCoO_2 を研究対象として, これまでにあまり注目されて来なかった A サイトの元素の働きに着目し, 実験と理論計算による電子状態の観点から, 層状 Co 酸化物における熱電特性発現メカニズムの解明を目的とした研究を行った. 本研究から明らかになったことを以下に列挙する.

Na_xCoO_2 の電子状態と物性について, 次のことを明らかにした.

- 水酸化ナトリウム (NaOH) を用いたフラックス法により, 低温 (973K), 短時間 (16h) で $\alpha\text{-NaCoO}_2$ の大型単結晶 (直径約 1cm, 厚さ 0.2~0.3mm) を合成できることが分かった. また, $\alpha\text{-NaCoO}_2$ に対して, ハロゲン (I_2 , Br_2) を使用した従来の Na 脱離方法が適用できることを示し, I_2 による処理では $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$, Br_2 による処理では $\gamma\text{-Na}_{0.34}\text{CoO}_2$ が合成できることを示した.
- 4K, 90kOe における磁気抵抗測定により, $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では -45% , $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では -10% の磁気抵抗比を示すことが分かった. しかしながら, $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では磁場の増加によって磁気抵抗比の増加率がしだいに大きくなっていくのに対して, $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では線形に増加した後, 飽和する傾向を示すという異なった挙動を示しており, 同一の発現機構による負の磁気抵抗ではないと判断した. これに関して電気抵抗率, 熱起電力, ホール係数などの輸送特性について低温における挙動を分析した結果, キャリア濃度の急激な減少傾向から $\gamma\text{-Na}_{0.47}\text{CoO}_2$ では電荷整列絶縁相に近い現象が, 温度の対数に比例する低温電気抵抗の振舞いから $\alpha\text{-NaCoO}_2$ では希薄磁性合金における近藤効果に近い現象が起きている可能性が高いことが分かった.

- Na_xCoO_2 の特異な物性の源である Co 磁気モーメント (電荷に対応) の局在化に対して, Na 原子の配置がもたらす影響 (Na ポテンシャルの効果) を調べるために, バンド計算によるシミュレーションを行なった. $\gamma\text{-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ を対象に Na 原子の位置として, $2b$, $2d$ および異なる 2 つの $6h$ を占有するとした 4 つの異なる Na 配置パターンによるシミュレーションを行ったところ, Co の磁気モーメントは, 周囲の Na 量が最も少ない Co に大部分 ($\sim 0.67\mu_B$) が偏って出現し, それ以外の Co には, 周囲の Na 量に応じた小さな磁気モーメント ($\sim 0.01\mu_B$) が現れることが分かった. このシミュレーション結果により, Na_xCoO_2 では全体的に Na 原子が近くにある Co が 3 価的に, 比較的遠くにある Co が 4 価的な状態になることが分かった. これはドナーの役割を果たしている Na が, 平均的に離れている Co では周囲の電荷が局所的に不足するため, 高い価数 (Co^{4+}) をとる傾向を示すと解釈できる. したがって, ランダムな Na ポテンシャルは, CoO_2 層にランダムな磁性を誘起させることによって, 電荷不均一状態発現の “きっかけ” になり得ることが判明した.

PdCoO_2 の電子状態と物性について, 次のことを明らかにした.

- PdCoO_2 において, Pd を一時的に Cu に置換した後, Cu を硝酸処理によって除去するという方法を用いて原子欠陥を含むサンプルの合成に成功した. また, この方法によって得られたサンプルの組成は $\text{Pd}_{0.72}\text{Co}_{0.68}\text{O}_2$ となり, 大量の Pd 欠陥および Co 欠陥を含んでいるが, デラフォサイト構造が保たれることが分かった.
- 電気抵抗率が低温まで一般の金属的温度依存性を示すことから, PdCoO_2 では CoO_2 層よりも Pd 層による伝導が主役であり, しかも単結晶面内方向の熱起電力の温度依存性が Pd 単体に類似した傾向を示すことから, PdCoO_2 の熱電特性が遷移金属単体 (Pd, Pt) に近いものであることが分かった. また, この性質 (Pd 層による伝導) は, Pd および Co の約 $1/3$ が欠損しても失われず, $\text{Pd}_{0.72}\text{Co}_{0.68}\text{O}_2$ においても金属的な輸送特性が保たれることが分かった.
- 原子欠陥を含む $\text{Pd}_{0.72}\text{Co}_{0.68}\text{O}_2$ では, 母結晶と異なる弱強磁性的磁気秩序を示すことが磁化測定によって分かった. $\text{Pd}_{0.72}\text{Co}_{0.68}\text{O}_2$ は 55K 付近までキュリー常磁性を示すが, 55K 以下になると磁気クラスターによる短距離秩序が生じ始める. しかしながら, 大量の Co 欠陥による CoO_2 層の乱れを反映して, 強磁性のような長距離秩序にまで成長することはできず, 外部磁場が存在する場合には磁気クラスターが配向し, 弱強磁性を示す. さらに温度が下がって 4.5K 以下になると, 磁気クラスターは凍結してガラス状態に転移するものと思われる. このような弱い強

磁性的挙動は Na_xCoO_2 ($x=0.75$ 付近) でも観察されており, PdCoO_2 においても CoO_2 層を舞台とする奇妙な物性の兆候が現れていることが判明した.

- 光電子分光によって測定した $\text{Co}2p$ スペクトルに対するクラスター計算より, PdCoO_2 は 4eV という高いクーロンエネルギー (U) を示すにも関わらず, 通常の金属的挙動を示す物質であることが分かった. これは電子相関が強いことで有名な NiS の常磁性金属相において観察される現象と同じであり, PdCoO_2 の電子状態が LDA 計算によって再現できることを示唆している. さらに XPS およびバンド計算を用いた価電子帯解析により, フェルミ準位近傍の電子状態が $\text{Pd}4d$ 軌道によって構成されていることが分かった. これより PdCoO_2 では Pd 層による遮蔽効果が強いいため, CoO_2 層の電子相関が有効に働かないことを指摘した.

バンド計算によって Na_xCoO_2 の熱起電力を算出し, 次のことを明らかにした.

- バンド計算から得た電子状態とボルツマン方程式より, 300K における x, y, z 方向の熱起電力のキャリア濃度変化を計算した. この結果から Na_xCoO_2 では, これまでの熱起電力計算において見られなかった z 方向 (面間) の熱起電力が, 特定のキャリア濃度領域において負の値を示すことが判明した. これは, Na_xCoO_2 から Na を脱離して正孔濃度を増加させているにも関わらず, 負の熱起電力が増加することを示唆している. しかも, キャリア濃度 $1.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ では, $-75 \mu\text{V}/\text{K}$ という大きな負の熱起電力を持つことが予想された. また, 面間の熱起電力が負になる理由について z 方向の輸送分布関数の特異性に着目した結果, z 方向の輸送分布関数はバンド端から 0.3eV 離れた位置にピークをとり, それ以下のエネルギーでは急激に減少していることが分かった. このようなバンド端近傍における輸送分布関数の急激な変化が, 負の値を示す原因であることを突き止めた.
- 計算により求めた単結晶面内および多結晶の熱起電力と本研究の実験結果を比較し, Na_xCoO_2 のキャリア濃度を見積もった. さまざまな Na 量のサンプルにおける熱起電力, ホール測定の実験結果と比較した結果, その多くが $1 \sim 3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度領域に当てはまることが判明した. さらに, このキャリア濃度領域は前述の z 方向の熱起電力が負の値になる領域と一致している. また多結晶においては, 低温で負の熱起電力が観察されることから, LDA+U 計算とボルツマン方程式から導かれた Na_xCoO_2 の熱起電力は, キャリア濃度の面において室温付近における実験結果を説明できることが分かった. これは熱電性能予測の用途において, バンド計算が使用できる可能性を示唆するものである.

- γ -NaCoO₂ 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、すなわち熱起電力の変化について議論を行った。シミュレーションの結果によると、 γ -NaCoO₂ の熱起電力は CoO₂ 層の厚さの変化に対して 2 次関数的に変化し、CoO₂ 層の厚さが -0.9% の変化することによって、熱起電力が約 45% 増加する可能性がある。また、反対に $+0.5\%$ の変化では、約 50% の熱起電力の低下を示すことが分かった。

以上により本研究では、 $A_x\text{CoO}_2$ 型酸化物における A サイト元素の働きを解明し、層状 Co 酸化物の熱電特性発現に関する数々の知見を得ることができた。また、実験から得た電子状態とバンド計算による熱起電力のシミュレーションにより、熱電性能向上につながる有益な情報を得ることができた。今後の課題は、NaCoO₂ において本研究の予測通りに熱起電力が増加するか否かを、実験的に確認することである。特に CoO₂ 層の厚さに関しては容易に制御できるパラメータではないが、大幅な熱起電力の増加が期待できるため、CoO₂ 層変形に伴う熱起電力測定を試す価値は十分にあるものと思われる。

研究業績リスト

主論文に関連する原著論文

(1-1) Masanori Matoba, Hironobu Ueno, Hiroataka Okabe, and Mitsuru Itoh, “ Electronic nature of delafossite-type AgMO_2 (M=Fe, Co, and Ni) and PdCoO_2 as key thermoelectric materials ” , in *Oxide thermoelectrics* eds. K. Koumoto, I. Terasaki, and N. Murayama (Transworld Research, India, 2002) 235-243.

(1-2) Hiroataka Okabe, Masanori Matoba, Toru Kyomen, and Mitsuru Itoh, “ Magnetic property and electronic structure of itinerant $\text{Pd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ magnets ” , *Journal of Applied Physics* **93**, 7258-7260 (2003).

(1-3) Hiroataka Okabe, Masanori Matoba, and Mitsuru Itoh, “ Magnetic phase transition in $\text{Pd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ” , *Physica B* **329-333**, 948-949 (2003).

(1-4) Hiroataka Okabe, Masanori Matoba, Toru Kyomen, and Mitsuru Itoh, “ First-principles study of electronic and magnetic structure in layered cobaltite $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ ” , *Journal of Applied Physics* **95**, 6831-6833 (2004).

その他の論文

(2-1) Hiroataka Okabe, Masanori Matoba, and Mitsuru Itoh, “ Transport properties and electronic nature of delafossite-type PdCoO_2 and its related compounds ” , *Proceedings of the fourth Pacific Rim International Conferences on Advanced Materials and Processing*, 2117-2118 (Hawaii, 2001).

(2-2) Masanori Matoba, Hironobu Ueno, Hiroataka Okabe, and Mitsuru Itoh, “ Electronic structure of delafossite-type AgMO_2 (M=Fe, Co, Ni) studied by the cluster model analysis ”, Proceedings of the fourth Pacific Rim International Conferences on Advanced Materials and Processing, 2119-2120 (Hawaii, 2001).

(2-3) Satoshi Okada, Hiroataka Okabe, Masanori Matoba, “ Doping effect on transport properties of layered oxysulfide $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_2\text{S}_2$ with CoO_2 square planes ”, Physica B **329-333**, 916-917 (2003).

国際会議

(3-1) Satoshi Okada, Hiroataka Okabe and Masanori Matoba, “ Doping Effect on Transport of Layered Oxysulfide $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_2\text{S}_2$ with CoO_2 square-planes ” The 23rd International Conference on Low Temperature Physics, (International Conference Center, Hiroshima, Japan) Aug. 2002.

(3-2) Hiroataka Okabe, Masanori Matoba and Mitsuru Itoh , “ Magnetic Phase Transition in $\text{Pd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ” The 23rd International Conference on Low Temperature Physics, (International Conference Center, Hiroshima, Japan) Aug. 2002.

(3-3) Hiroataka Okabe, Masanori Matoba, Toru Kyomen and Mitsuru Itoh , “ Magnetic Property and Electronic Structure of Itinerant magnets $\text{Pd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ” 47th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, (Marriot Waterside Hotel, Tampa, Florida) Nov. 2002.

(3-4) Hiroataka Okabe, Masanori Matoba, Toru Kyomen and Mitsuru Itoh , “ First-principles study of electronic and magnetic structure in layered cobaltite ” The 9th Joint MMM/InterMag Conference, (Marriot Hotel, Anaheim, California) Jan. 2004.

国内会議

(4-1) 岡部博孝, 石井守, 阿波連知子, 的場正憲, “新しい強相関電子系熱電材料の探索” 日本材料科学会学術講演大会, 工学院大学, 2000年5月.

(4-2) 岡部博孝, 石井守, 阿波連知子, 的場正憲, “擬1次元強相関電子材料の熱電特性” 熱電変換シンポジウム2000, 工学院大学, 2000年7月.

(4-3) 岡部博孝, 石井守, 阿波連知子, 的場正憲, “強相関電子系熱電変換材料の探索(2)” 第61回応用物理学会, 北海道工業大学, 2000年9月.

(4-4) 岡部博孝, 石井守, 阿波連知子, 的場正憲, “強相関電子系熱電変換材料の探索(4)” 第48回応用物理学会, 明治大学, 2001年3月.

(4-5) 岡部博孝, 石井守, 上野広伸, 的場正憲, 伊藤満, “デラフォサイト型酸化物 PdCoO_2 の熱電特性” 熱電変換シンポジウム2001, 工学院大学, 2001年8月.

(4-6) 岡部博孝, 石井守, 上野広伸, 的場正憲, 佐竹章, 寺崎一郎, 伊藤満, “ PdCoO_2 デラフォサイト型化合物の低温熱電特性” 第62回応用物理学会, 愛知工業大学, 2001年9月.

(4-7) 岡部博孝, 石井守, 上野広伸, 的場正憲, “新規 n 型酸化物熱電材料候補 ZnSb_2O_6 の電子構造とドーピング効果” 第49回応用物理学会, 東海大学, 2002年3月.

(4-8) 茂木祐介, 岡部博孝, 竹内弾正, 的場正憲, “ペロブスカイト型 Ru 酸化物 $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{RuO}_3$ の熱電性能評価” 熱電変換シンポジウム2003, 工学院大学, 2003年8月.

(4-9) Masanori Matoba, Takeuchi Tadamasa, Keisuke Ueki, Hiroataka Okabe, Kenji Ohoyama and Mitsuru Itoh, “Magnetism and electronic nature of Na_xCoO_2 in strongly correlated electron systems” 熱電変換シンポジウム2003, 工学院大学, 2003年8月.

(4-10) 岡部博孝, 的場正憲, 単躍進, 京免徹, 伊藤満, “第一原理計算による遷移金属酸化物の電子構造と熱電特性” 第64回応用物理学会, 福岡大学, 2003年8月.

(4-11) 岡部博孝, 久保寺隆, 的場正憲, 京免徹, 伊藤満, “ γ - $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の電子構造と熱電特性” 第65回応用物理学会, 東北学院大学, 2004年9月.

(4-12) 久保寺隆, 伊藤花奈, 大山博正, 岡部博孝, 神原陽一, 的場正憲, 岡田悟志, 寺崎一郎, “ $(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_2\text{CoO}_2\text{S}_2$ の磁性と電子構造” 日本物理学会 2004年秋季大会, 青森大学, 2004年9月.

(4-13) 岡部博孝, 久保寺隆, 竹内弾正, 的場正憲, 大山研司, 京免徹, 伊藤満, “ $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の磁性と電子構造” 日本物理学会 2004年秋季大会, 青森大学, 2004年9月.

受賞

(5-1) 熱電変換研究会 (現 日本熱電学会) より研究優秀賞を受賞 (熱電変換シンポジウム 2001, 工学院大学, 2001年8月).

謝辞

本研究を進めるにあたり，指導教員である慶應義塾大学工学部の場正憲助教授には常日頃より懇切丁寧に御指導をして頂いたばかりでなく，終始暖かな励ましや御助言を頂きました。

本論文の執筆にあたりまして，御指導，御鞭撻ならびに数々の御配慮を賜りました慶應義塾大学安西修一郎名誉教授，慶應義塾大学工学部椎木一夫教授，大田英二教授，佐藤徹哉教授に深く感謝いたします。

東京工業大学応用セラミックス研究所の伊藤満教授，京免徹助手のお二方には，共同研究を通して数々の貴重な御討議，御指導ならびに御助言を頂きました。また早稲田大学工学部寺崎一郎教授には学会，研究会，その他さまざまな機会において，数々の御指導ならびに御助言頂きました。深く感謝いたします。

松下電器産業先端技術研究所の岡田悟志氏には，研究室の良き先輩として時間や場所を問わず，様々な質問に応じて頂きました。慶應義塾大学的場研究室の先輩および後輩の方々には様々なご意見をいただき，大変励みになりました。また，理工学研究科基礎理工学専攻の同輩諸氏には非常に多くの面でお世話になりました。特に共に6年間の研究生活を送った神原陽一様，実験，論文執筆の際に協力して頂いた久保寺隆様には，深く感謝しております。

最後に，私の両親をはじめとする，多くの方々からご支援をいただくことにより本研究を行うことができたことを，ここに記して感謝いたします。