1　序論

層狀過渡金屬化合物Na_xCoO_2具有二維三角晶格結構和豐富的物理現象，存在著電荷和自旋自由度的相互競爭，以及多種不同的長程和短程自旋關聯、電荷有序、超導電性等複雜的相圖，近年來受到了廣泛的關注。

Na_xCoO_2之Na離子形成六方形層晶體結構如三明治夾層於邊緣分享(edge-sharing)的八面體CoO_6層平面之間，且因Na離子之高度活動性已被廣泛的研究之外，Na離子在高度活動性和良好的導電性之下，已被考慮作為高密度電能儲存之固態電池系統的陰極材料[1, 2, 3]。

從一些觀點來看，Na_xCoO_2系列有許多有趣的特性及物理性質[4]，這些化合物以自旋 1/2 的三角晶格為基底，隨著Na濃度變化有不同之特性：在高濃度x ~ 0.7具有高熱電效率(在 300 K擁有 100 μV/K)[5]的Curie-Weiss順磁金屬性歸因於在三角晶格上有強關聯電子跳躍所引起的spin entropy [6]，在x = 0.5 為電荷有序(charge ordering)之絕緣體[7]，且在順磁性金屬x = 0.35 因水合而具有超導性質[8]。鈷氧系統最近主要被著重於其有趣的磁性和熱電性質之研究，好比於龐磁阻性(colossal magnetoresistive)的錳氧材料或是高溫超導性的銅氧化物。

1-1　Na_xCoO_2結構特性

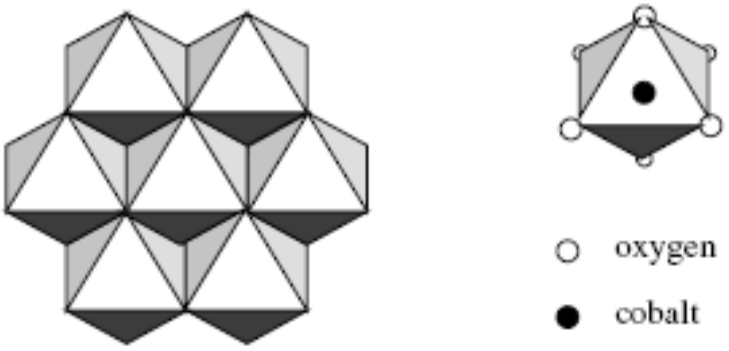
所有文獻報導之 Na_xCoO_2 結構為三角形 O-Co-O 層基底堆積Na平面，Co原子在八面體CoO_6中以邊緣作為分享(圖 1-1)[9]，Na離子已被報導出有三角菱形座標(trigonal prismatic coordination)和含氧之八面體座標(octahedral coordination)[1]介於O-Co-O層。菱形座標是發生在最密堆積之氧平面，直接鄰近於Na平面，且有相同的基底平面投影(A-Na-A)；然而在Na的八面體座標之發生在於直接鄰近之氧平面上有不同的基底投影(A-Na-B)。這些不同氧原子堆積系列在(表 1-1)[10]中。四種不同的相[11]中，在三層結構有三種相，(1) α phase (for 0.9 ≦ x ≦ 1)，(2) α' phase (for x = 0.75)，(3) β phase (for 0.55 ≦ x ≦ 0.6)，在兩層結構只有γ phase (for x ~ 0.7)。在這些Na離子之座標結構中，不是八面體座標

(octahedral coordination)就是三角菱形座標(trigonal prismatic coordination)。

兩層結構之$Na_{0.5}CoO_2$和$Na_{0.3}CoO_2$為藉由從高濃度樣品降低濃度而成，另外也可從濃度x = 0.7 加入Na增加至濃度x = 1，所以兩層結構從 0.3 ≦ x ≦ 1 藉由Rietveld法所得之中子繞射數據已經被廣泛的研究[12]。

雖然在三層結構相對於兩層結構有著不同的晶體結構(表 1-2) (圖 1-2)，這些材料的基本電子特性大致上相似，也符合一般所瞭解之電子系統特性，說明了CoO_2層的高度二維之特性支配了層面特性[4]。

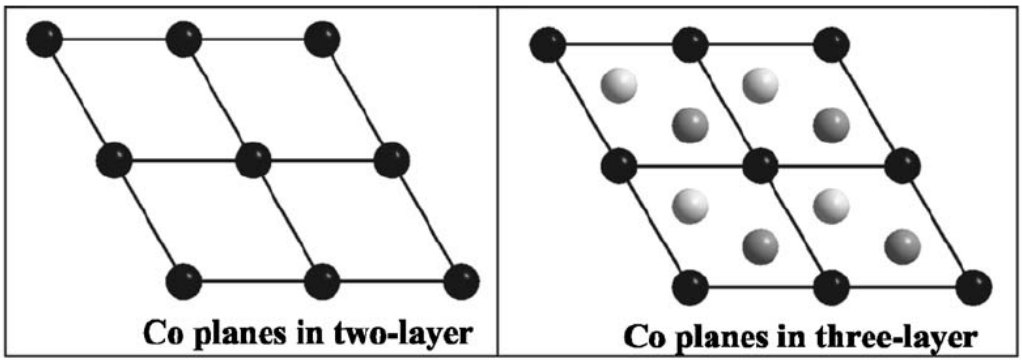
O和***P***分別為八面體座標(octahedral coordination)和三角菱形座標(trigonal prismatic coordination)，1、2、3表示為在單元晶胞中的CoO_2層的數目。在兩層之相一般的研究為***P2***化合物，然而在一般的原始化合物$NaCoO_2$研究中為***O3***類型。



(圖1-1)[9] CoO_2層的結構。為三角形O-Co-O層基底堆積Na平面，Co原子在氧的八面體中心，並以邊緣分享氧八面體的三角形網路結構。

x	Stacking	Cell parameters in nm	Space group	O(Na_1)	O(Na_2)	Ref.
0.74	$A/AB/B$	a=0.284, c=1.081	$P6_3/mmc$	0.23	0.51	11
0.67	$A/BC/AB/C$	a=0.490, b=0.283, c=0.572, β=105.96°	$C2/m$			10
0.61	$A/AB/B$	a=0.283, c=1.089	$P6_3/mmc$	0.17	0.44	12
0.60	$A/AB/BC/C$	a=0.283, c=1.653	$R3m$			8

(表 1-1)[10]對於Na_xCoO_2的基本結構，包含Na離子所佔領的位置，Na(1)位置表示在三角形層中直接在Co上放的位置，Na(2)位置表示在三個Co形成的三角形之中心位置。表中符號 / 表示為Na平面，A, B, C表示為不同最密堆積之氧原子層。



(圖 1-2)[4]兩層和三層之Co位置的比較，在兩層結構的Co平面在所有層數上位置相同；在三層結構中，以顏色黑色為層數 1，深灰色為層數 2，淡灰色為層數 3。

Refined composition	Space group	Sodium coordination	Structure type
	Two-layer structures		
$Na_{0.34}CoO_2$[a]	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$Na_{0.5}CoO_2$[b]	$Pnmm$	Trigonal prism	$P2$
$Na_{0.63}CoO_2$[a]	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$Na_{0.71}CoO_2$[a]	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$Na_{0.76}CoO_2$[a]	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$Na_{0.80}CoO_2$[a]	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
Na_1CoO_2[a]	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
	Three-layer derived structures		
$Na_{0.32}CoO_2$[c]	$R\bar{3}m$	Octahedral	$O3$
$Na_{0.5}CoO_2$[c]	$C2/m$	Trigonal prism	$P1$
$Na_{0.6}CoO_2$[c]	$C2/m$	Trigonal prism	$P1$
$Na_{0.67}CoO_2$[d]	$C2/m$	Trigonal prism	$P1$
$Na_{0.75}CoO_2$[c]	$C2/m$	Octahedral	$O1$
$Na_{0.92}CoO_2$[c]	$R\bar{3}m$	Octahedral	$O3$

(表 1-2)[4] Na_xCoO_2化合物所發現的結構類型，結構類型有***P2***(prismatic, two layer); ***O3***(octahedral, three layer); ***P1***(prismatic, one layer); ***O1***(octahedral, one layer)。

三層之結構形式 (圖 1-3)

***O*3 結構** (x = 0.92 and 0.32)

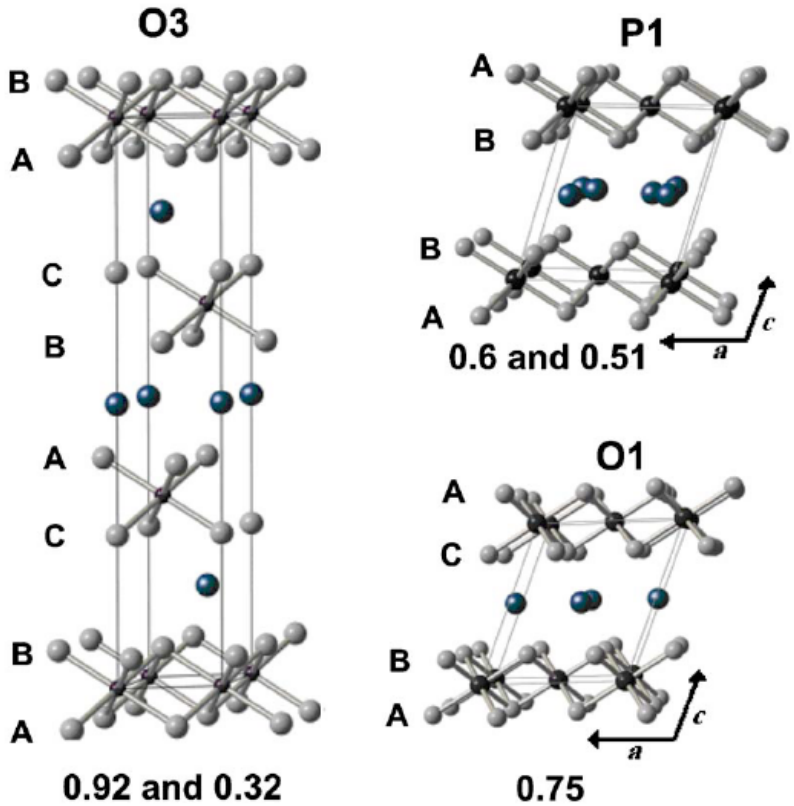
$Na_{0.92}CoO_2$和$Na_{0.32}CoO_2$已被觀察出為異質結構[3]，並且藉由Rietveld法來分析其結構並可知其空間群(space group)為$R\bar{3}m$。鈉和氧在CoO_2層中構成八面體系座標。其結構模型如(圖1-3)。

***P*1 結構** (x = 0.51 and 0.6)

$Na_{0.6}CoO_2$和$Na_{0.51}CoO_2$ 為相似的晶體結構，且被觀察出與$Na_{0.67}CoO_2$為異質結構[3]。此單層結構之空間群為$C2/m$，Na離子為三角菱形座標系。其結構模型如(圖1-3)。

***O*1 結構** (x = 0.75)

$Na_{0.75}CoO_2$之晶體結構由Rietveld法定出之空間群為$C2/m$的單層結構。鈉和氧在CoO_2層中構成八面體系座標。其結構模型如(圖1-3)。



(圖1-3) [4] Na_xCoO_2之三層結構(x = 0.92, 0.75, 0.6, 0.51, 0.32)，小藍球為Co，大藍球為Na，灰色球為O。

兩層(*P*2)之結構形式 (圖 1-4)

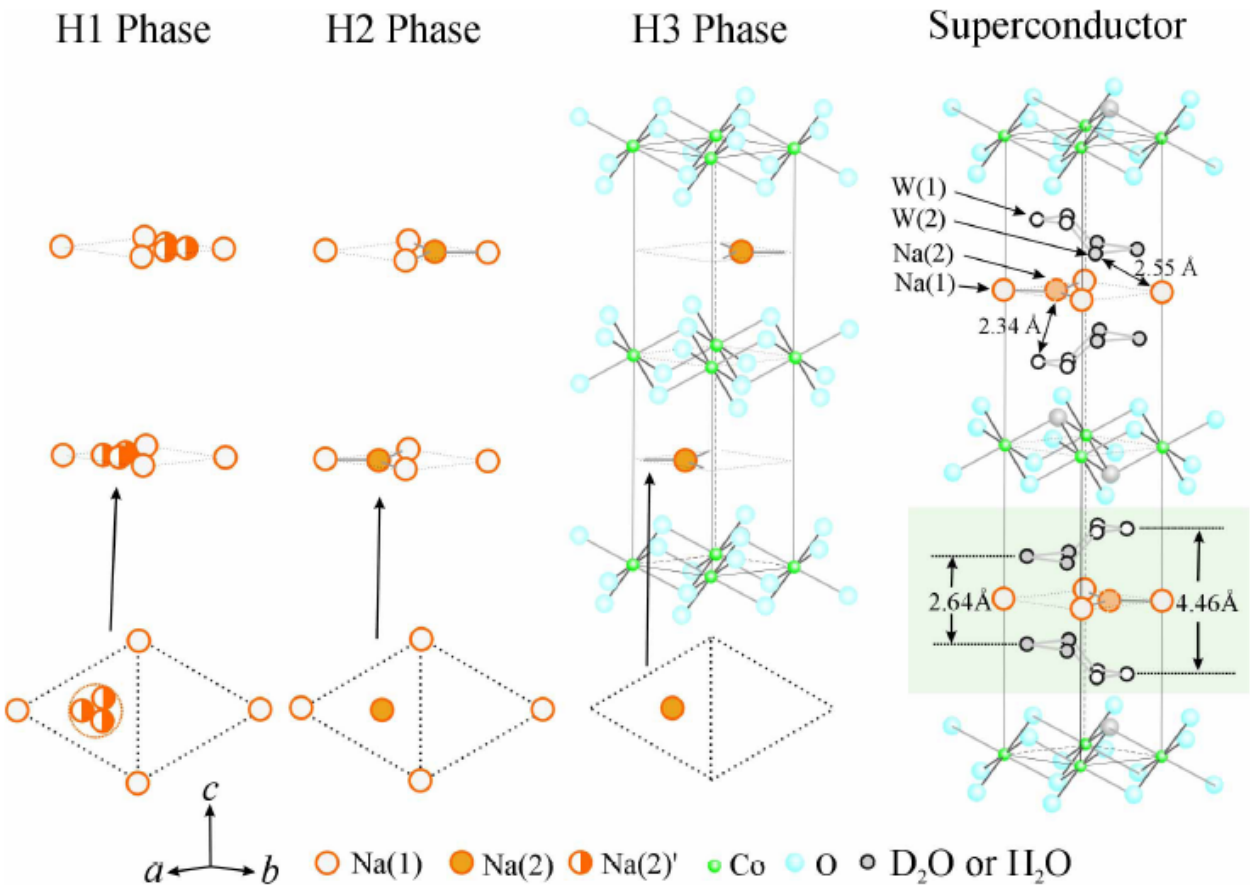
H1 phase化合物濃度(x)從 0.34 至 0.74 (不包含x = 0.5)，結構為Na的位置部分被填佔和Na(2)離子位移於理想的Co三角形中心，稱為Na(2)'位置[12] (如圖 1-4 之H1 phase)。當一特殊之Na(2)'位置(或高濃度時之Na(2)位置)被填佔時，則其鄰近之Na(1)位置將被排除填佔，因為它們同時一起填佔之距離太靠近了。此結構類型含括大部分相圖(phase diagram)，稱為H1 phase。

H2 phase 結構類型在濃度 0.76 < x < 0.82，所有Na(2)'變成填佔在Na(2)位置，稱為H2 phase。在濃度約x = 3/4 時，剛好為H1 和H2 之相分離，但也明顯的展現出兩種相共存。從Na(2)'位置轉變到Na(2)位置為突然性的，表示在臨界狀態的Na層填佔時突然喜歡變成填佔在Na(2)之位置。在H1 和H2 相中，Na之位置為部分填佔，一般濃度x所填佔的位置會有相同性且隨著濃度有系統的變化[12, 14, 15]。

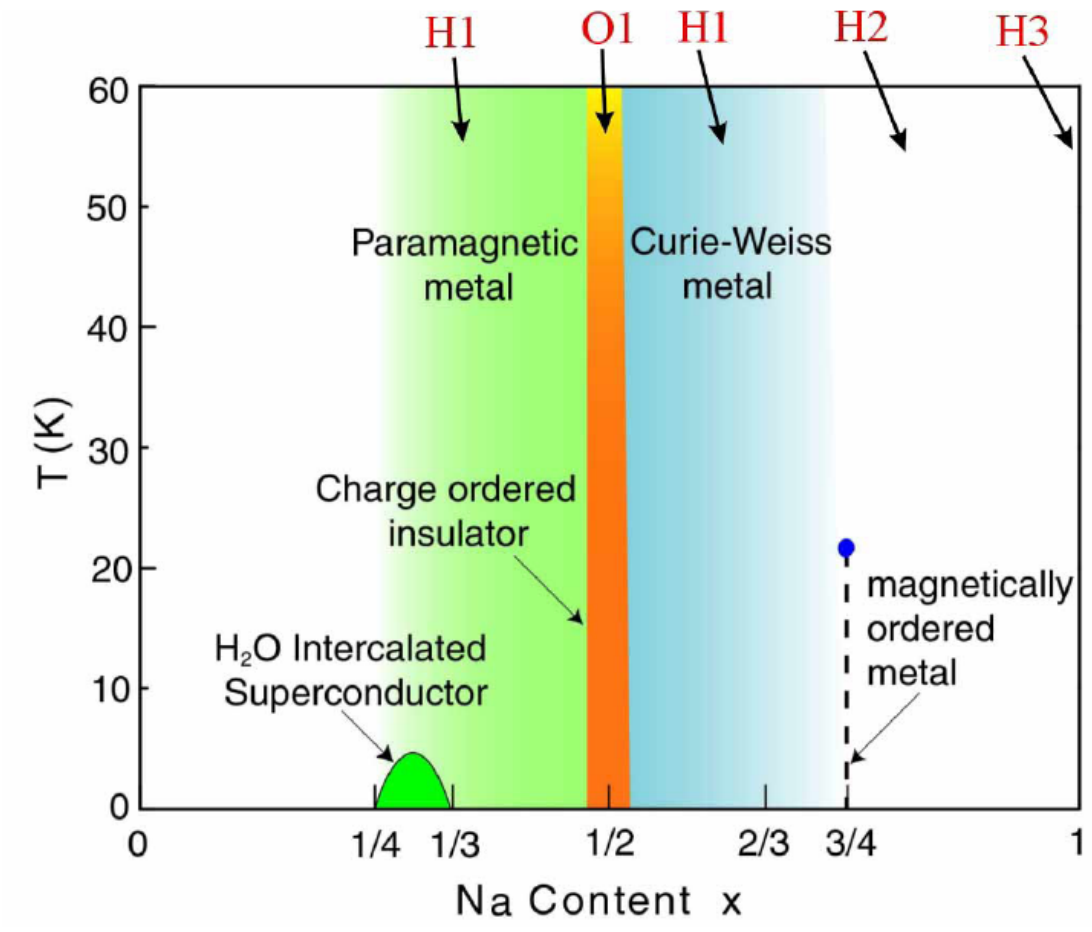
H3 phase 為濃度x = 1 ($NaCoO_2$)，所有的Na完全填滿Na(2)位置，所有的Na皆在邊緣分享之八面體的CoO_6形成之理想的三角菱形(trigonal prismatic)中心位置上[12]，如(圖 1-1)。 H3 的結構有別於一般熱穩定態之三層結構(***O*3**)的 $NaCoO_2$，因為三層結構(***O*3**)的所有Na平面皆在含氧之八面體座標之中[3]。

兩層(*P*2)之相圖

一般來說，Na的行為比在相圖所顯示之特性更為複雜[12]，例如，在大範圍的濃度，Na離子部分填佔在兩種不同的位置上。當x < 1/2 時，Na離子雖部分的填佔在Na(1)和Na(2)位置，但Na(2)位置會變成有三個隨機可填佔之位置Na(2)'，如相圖中的H1 phase(圖 1-5)。當x = 1/2 時，此系統展現出電荷/軌域有序絕緣性的結構，且Na離子填佔排列成一為的Z字形鏈(zigzag chains)。當x > 1/2 時，系統轉回H1 phase，仍為金屬性，但此磁性物質展現出Curie-Weiss的特性[12]。在濃度約為x ~ 3/4 時，結構轉變成更多的H2 結構，此時，Na(2)'位置的填佔方式即轉變成填佔Na(2)位置方式。當濃度增加到接近x = 1 時(H3 結構)，所有的Na(2)位置將被填滿，而Na(1)位置是完全被空缺下來[12]。從H2 結構轉變到H3 結構，如同一隨濃度變化且不連續的函數[17]。



(圖 1-4) [17]在Na_xCoO_2中，不同濃度形成不同之結構(H1, H2, H3)。在低Na濃度時，Na(2)位置中形成有三個隨機填佔之位置(稱為Na(2)'位置)。在Na(1)和Na(2)位置之間有反相關性，當Na填佔在Na(2)位置時，則其鄰近之Na(1)位置無法被填佔，因為它們太靠近而無法同時一起被填佔。右邊的圖為超導之結構，而Na離子移動到單元晶胞的另一邊，為了順應像冰層般的水。[10, 12, 13]



(圖 1-5) Na_xCoO_2之相圖[7, 12]。展示在不同Na濃度擁有不同的結構和排列，在濃度x = 0.5 時，為電荷有序之絕緣體；在x = 1 時，Na(1)位置是完全空缺的，只填滿在Na(2)位置上。排除掉上述之濃度，此系統為金屬性。超導性之發展沿著x = 0.3 附近藉由水合之層形成的結構[8, 18]。

1-2 Na_xCoO_2的Na排列

Zandbergen等人以電子繞射研究Na_xCoO_2的Na排列並且提出其Na排列結構模型[10]，如(圖1-6)所示，超結構的單元晶胞(unit cell)由Na和其空缺(vacancy)之連線的重複寬度大小決定，在Na的連線之中，Na(1)或Na(2)位置的填佔和Na平面的排列堆積將決定其空間群及超結構反射的強度。超結構反射強度變化對於不同濃度變化，好比於在單一濃度之系統上濃度改變的不同，所以說明了排列結構沿著c軸方向而變化。此種變化會在鄰近層之Na /空缺 連線的相對位置上，但也可能在不同鄰近層之Na/空缺 連線的方向上。Na排列結構模型基於各濃度填佔之Na(1)和Na(2)位置，Na平面之Na原子分佈(Na-Na距離)，盡可能大於填佔在Na(1)和Na(2)位置距離。

Steven G. Louie等人[19]所報導之在Na_xCoO_2的Na排列，其以密度函數理論(density-function theory, DFT)作為基礎，並包含侷域密度近似法(local density approximation, LDA)。如(圖1-7)，假設Na_xCoO_2化合物由交錯的三角形CoO_2和Na平面構成的層狀結構，雖然有一些堆積圖形已被報導過 [10, 20, 21, 22]，在此所要討論的為從低濃度到中高濃度且已經已被觀察到的γ phase。在一Na平面上，有兩種不同的Na填佔位置，Na(1)位置為直接在層的Co離子之間，Na(2)則在三角形Co離子的中心，且Na(1)位置的能量稍微高於Na(2)位置 [23]，因此，Na離子一般比較喜歡填佔在Na(2)位置上。

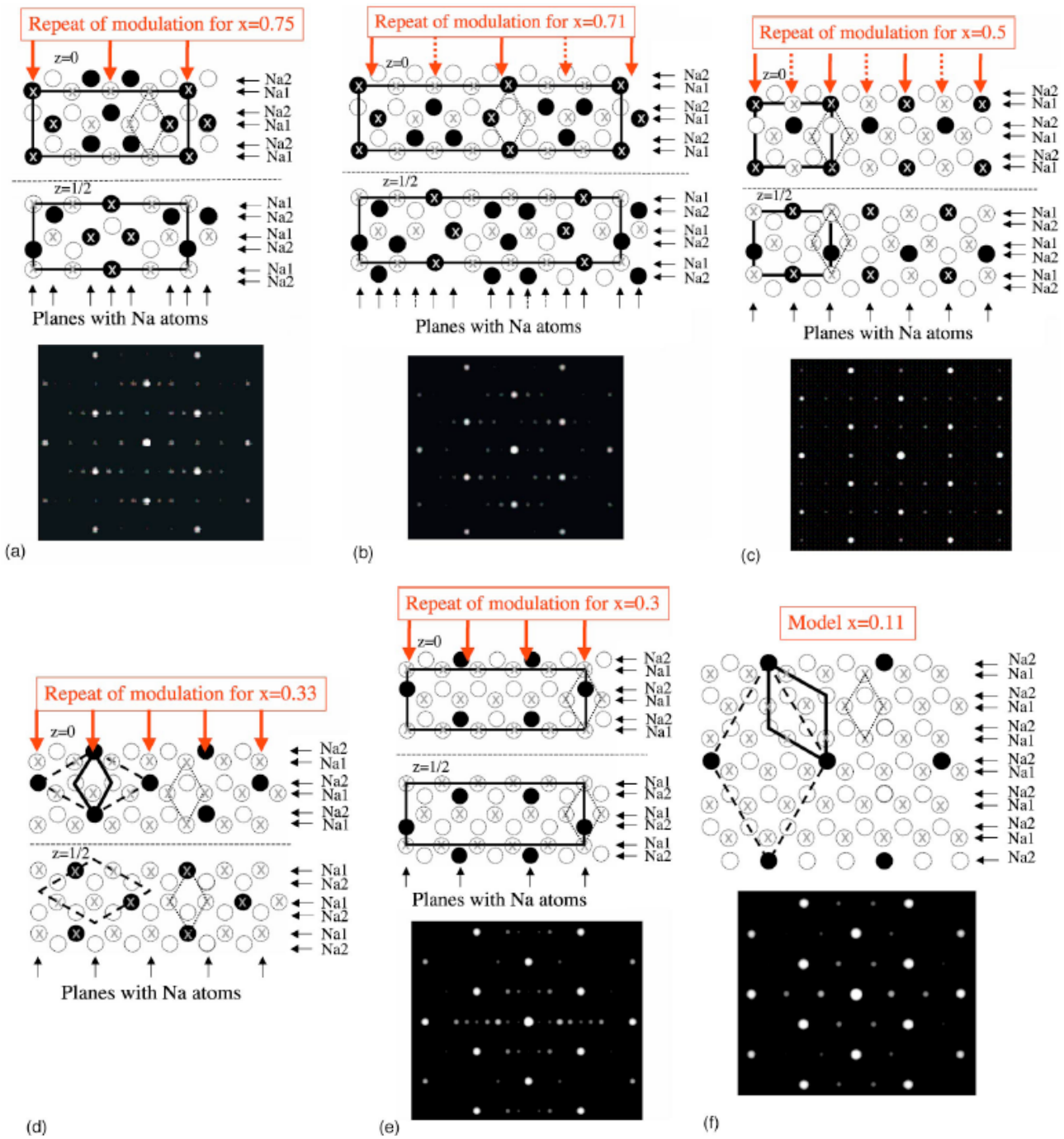
比較Zandbergen等人(電子繞射實驗研究)所提出之Na排列模型和Steven G. Louie等人之理論報導得出的Na排列圖形，如(圖1-6)[10]和(圖1−7)[19]。在濃度x = 0.11 (1/9)時，理論所提出之Na排列為3 x 3的三角形晶格，令人驚訝的是在最低能量結構對應到的Na填佔位置皆在比較不喜歡填佔的Na(1)位置上[19]，而實驗所提出之模型為(√3 x √3)的排列，且Na填佔在Na(2)位置上[10]。在濃度x = 0.3時，理論所提出之Na排列圖形(5 x √3) [19]與實驗所提出之模型[10]相同也非常精準。在濃度x = 0.33(1/3)時，理論之排列結構為三角形(√3 x √3)的排列[12]，也精確的符合實驗所提出之排列形式[10]。在濃度x = 0.5時，排列結構為(2 x √3)，Na排列圖

形符合理論的預期[19, 23]和實驗的觀察[10]。濃度x = 0.71時，理論提出之排列為(√13 x √13)，其Na填佔之位置如同實驗所觀察的。濃度x = 0.75時，理論之排列圖形及Na填佔位置[19]也與實驗之結果[10]相符，為(4 x √3)排列結構。

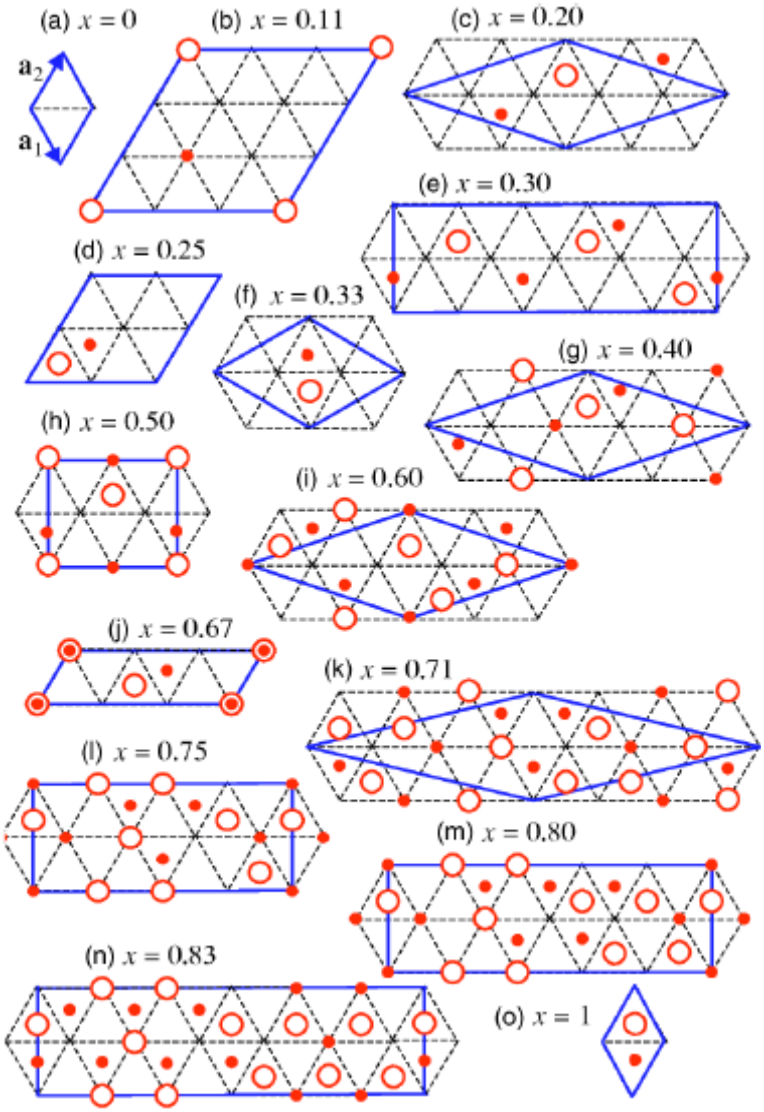
Meng等人利用第一原理電子結構法包含generalized gradient approximation (GGA)和GGA + *U* approximations，研究$Na_{0.75}CoO_2$電荷有序與Na−空缺之排列[24]。有三種Na排列符合$Na_{0.75}CoO_2$的(4 x √3)排列結構(圖1-8a, b, d)，如Zandbergen等人利用電子繞射所報導的[10]；以及Na(1) : Na(2)所填佔之比例為1 : 2的(2√3 x 1)排列結構(圖1-8c)，如Huang等人利用中子繞射所報導的[12]。如(圖1-8)所示，(圖1-8a)如Zandbergen等人所提出之Na排列結構，形成鑽石圖形(diamond pattern)；(圖1-8b) Na(2)和Na(1)形成Z字形排列(zigzag pattern)，Na(1)和Na(2)填佔之比例為1 : 2；(圖1-8c) Na(1)和Na(2)填佔之比例同樣為1 : 2，而Na(1)和Na(2)排列形成直線條列形(row pattern)，其結構排列為(2√3 x 1)；(圖1-8d) Na(1)和Na(2)填佔之比例同樣為1 : 5，而Na(2)排列形成蜂巢圖形(filled honeycomb pattern, FHC)。

Geck等人報導結合高能x-ray繞射和局部密度近似法研究$Na_{0.75}CoO_2$的Na排列[25]，提出Na密度條紋(sodium-density stripe)排列結構，如(圖1-9)所示，最低能量狀態之(圖1-9a)顯示了包含Na平面在內的Na密度條紋(SDS)，由灰色陰影所構成。

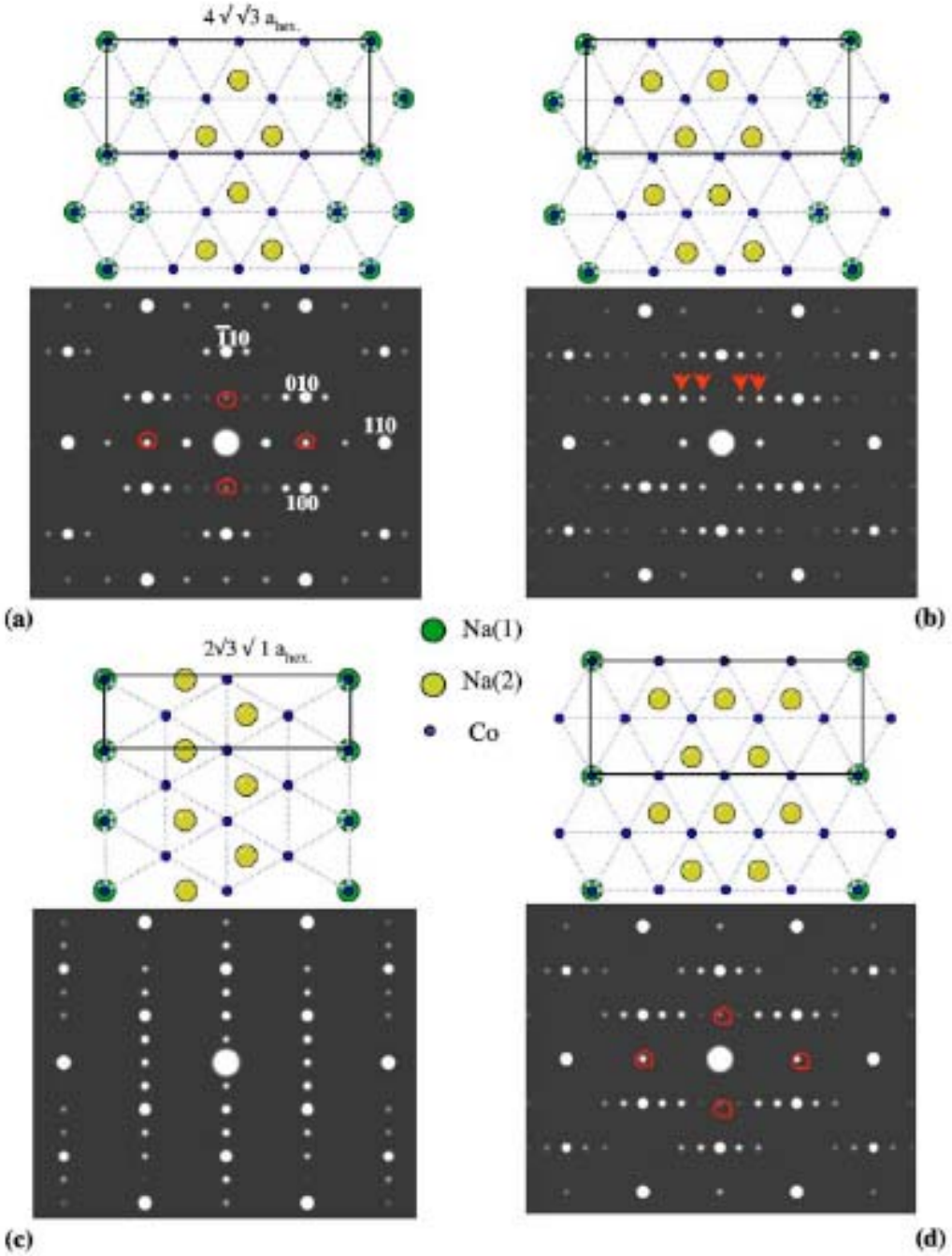
Huang等人研究$Na_{0.5}CoO_2$的低溫相變和結構[26]，如(圖1-10)所示，$Na_{0.5}CoO_2$的電子繞射圖形，(圖1-10a, b, c)為室溫下之*h k* 0、*h* 0 *l* 和0 *k l*倒晶格平面的電子繞射圖形。(圖1-10c)為低溫下[0 0 1] (*h k* 0)之電子繞射圖形。在(圖1-10a)中，可看出orthorhombic (*a*√3, 2*a*)超結構。並且在粉末中子繞射研究中，提出不同觀點的Na排列結構，如(圖1-11a, b)所示，Na排列形成Z字形之鏈狀圖形與單一層中Na排列如同扭曲般的六方形。



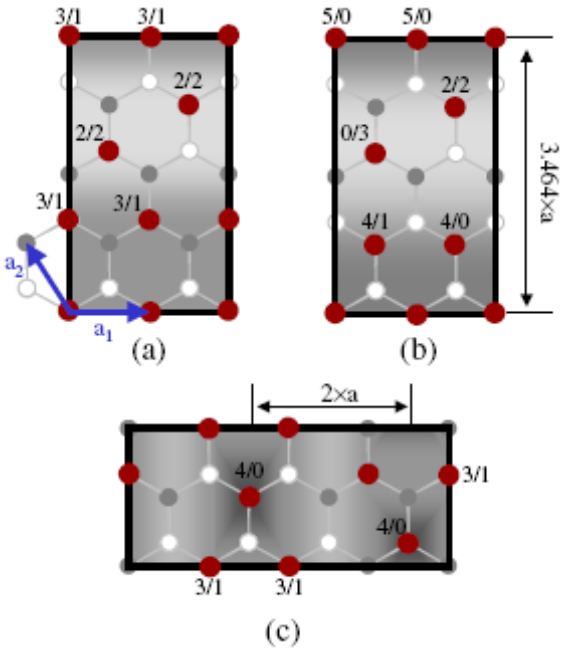
(圖 1-6)[10] Na_xCoO_2的Na平面模型與電子繞射圖形。Na_xCoO_2的濃度為0.75、0.71、0.5、0.33、0.30和0.11。Na平面模型分別有z = 0和z = 1/2，Na填佔之位置標記為黑色實心圓，空心圓為Na之空缺(vacancy)為Na(2)位置，圓中有X記號為Na(1)位置(在Co的位置上)，Na可填佔在Na(1)位置或Na(2)位置上。點虛線為六方晶胞的基本單位，實線為觀察到之單位晶胞，虛線為Na平面可能的重複單元。(hat of x = 0.33 is not given because a disorder along the *c* axis leads to the absence of a superstructure)



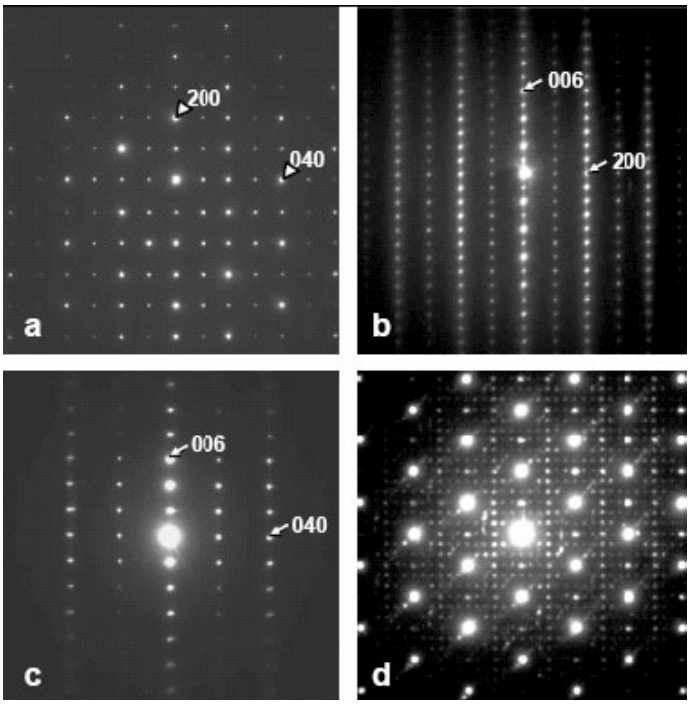
(圖1-7)[19] Na_xCoO_2有關Na的排列結構圖。虛線表示為Co原子間投影之三角晶格，大紅圓圈表示為在z = 0的Na投影，小紅點表示為在z = 0.5 *c*的Na投影。Na(1)位置座落在三角晶格上方，Na(2)位置則座落在三角形之中心。藍線表示為在每個不同濃度之最小的單元晶胞。



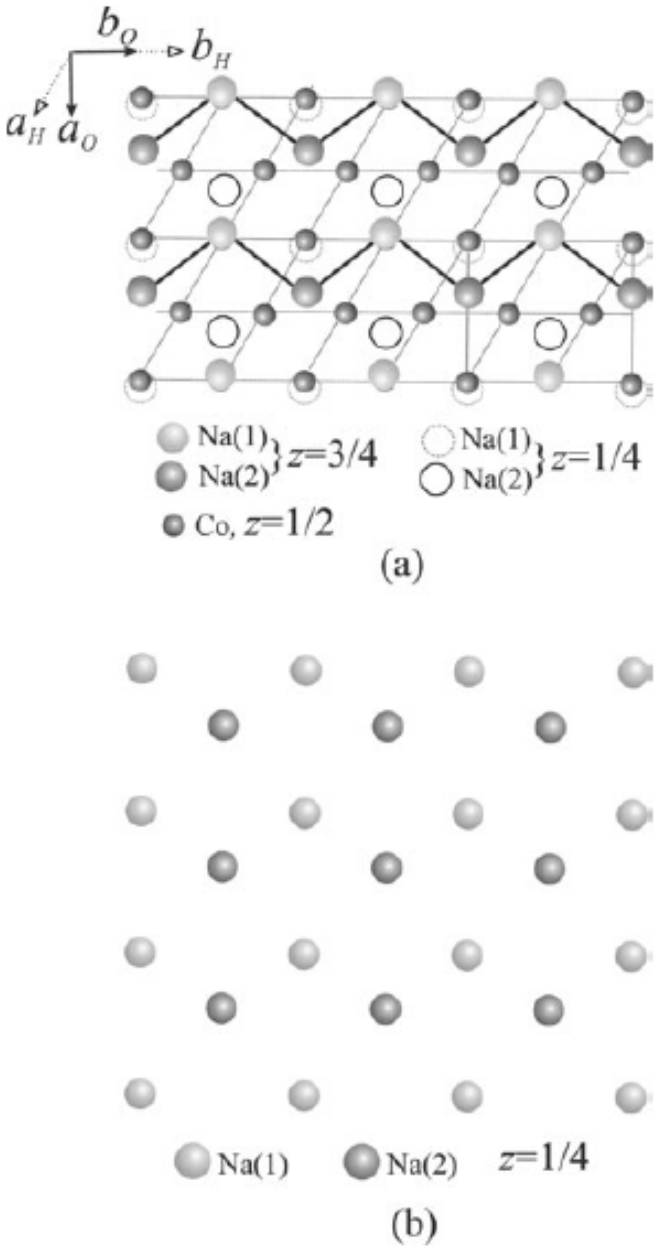
(圖1-8)[24] Na0.75CoO2 的Na排列結構。(a)鑽石圖形(diamond pattern)：diamond Na(2)–vacancy–diamond Na(1)–vacancy；(b)Z字形(zigzag pattern)：double-zigzag Na(2)–vacancy–single zigzag Na(1)–vacancy；(c)條列形(row pattern)：single row Na(1)–vacancy–double rows Na(2)–vacancy ；(d) 蜂巢形(FHC pattern): Na(1)–vacancy–filledhoneycomb Na(2)–vacancy。插圖為模擬之電子繞射圖形，樣品厚度10 nm在200 keV下沿著[0 0 1]方向。



(圖1-9)[25] $Na_{0.75}CoO_2$的Na排列模型。在(**a**1, **a**2)平面之超結構單元晶胞的投影，灰色和白色圓分別為Na(1)和Na(2)位置，Na填佔之位置為紅色圓。*m/n* 指的是Na-Na之第一或第二鄰近的數目，且對應於灰色陰影的Na密度變化。



(圖1-10) [26] $Na_{0.5}CoO_2$電子繞射圖形。(a)–(c)為室溫orthorhombic $a\sqrt{3}$, $2a$超結構之繞射圖形，(a) *h k* 0 plane, (b) *h* 0 *l* plane , (c) 0 *k l* plane。(d)為低溫80–100 K在*h k* 0 plane的繞射圖形。

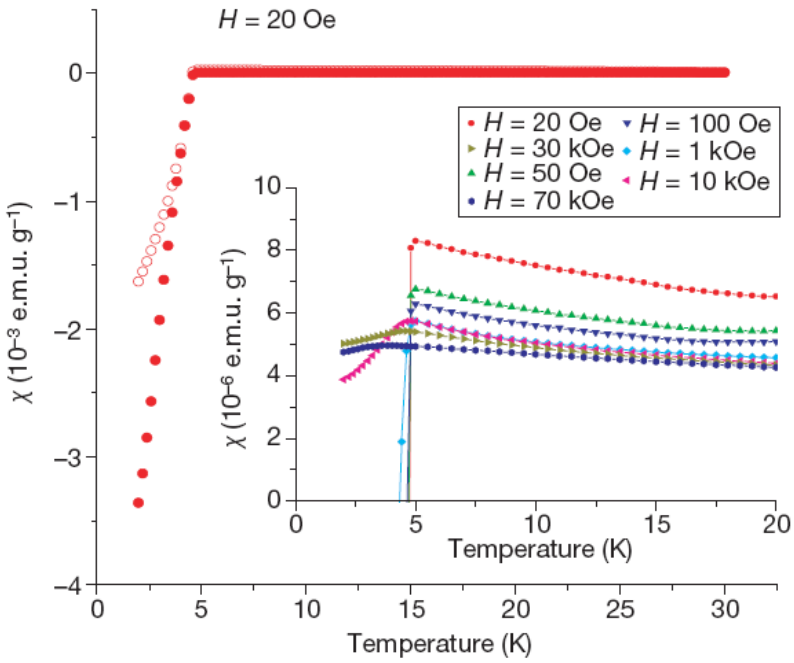


(圖1-11)[26] Na0.5CoO2的Na排列結構。(a)中間層的Co在z = 1/2，Na層在z = 3/4和 z = 1/4，且Na排列形成Z字形鏈狀。(b) 在單一層中之Na排列結構圖形，看起來像扭曲的六方形排列。

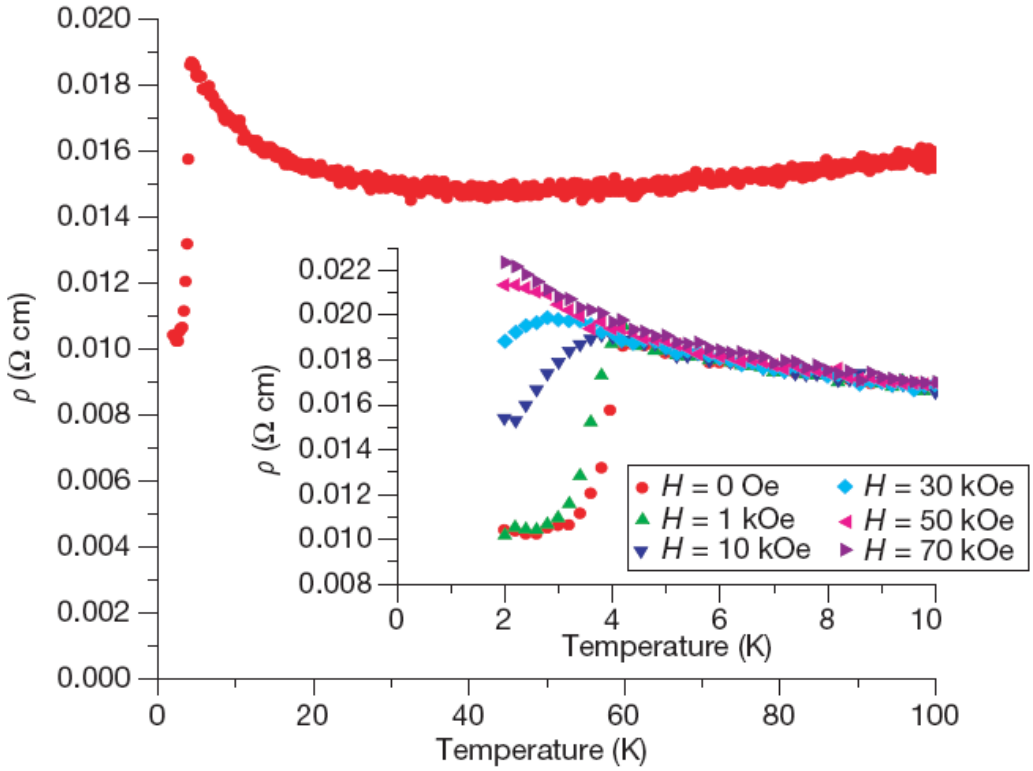
1-3 超導性

自從在銅氧層發現有高溫超導性(high-transition-temperature, high-T_c)，許多科學家企圖尋找在其他金屬氧化物層也有其類似之行為，譬如 3d族的過渡金屬Co和Ni，始終未能成功，因此認為氧化銅層本身可能是形成超導的要件。但日本科學家Takada等人[8]報導出透過氧化過程將水分子引入$Na_{0.7}CoO_2$的結構中，得到$Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ (x ~ 0.35, y ~ 1.3)具有超導相變溫度接近 5 K T_c之超導體(如圖 1-12, 1-13[8])。

當Na_xCoO_2被發現與水合具有超導性[8, 18]，一開始，水進入Na層，但其形成自主的水層介於Na層與CoO_2層之間，其C軸從 11.2 Å擴增至 19.5 Å [18]，使得此材料成為 5 K之超導體。如(圖 1-4)之右圖顯示此結構和其晶格被水層分開而形成如同冰的基本結構[14]。比較特別的地方且別於一般形式之結構為Na移動到單元晶胞的另一邊，為了順應加入之水層。



(圖1-12)[8] $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$的磁化率(magnetic susceptibility, χ)。實心圓為zero-field cooling；空心圓表示field cooling，並在20 Oe 的磁場下量取磁化率。插入圖顯示在zero-field cooling過程中隨著磁場變化下量取的磁化率χ。藉由superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer 來量取磁化強度(magnetization)。



(圖1-13)[8] $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$在無磁場(zero magnetic field)下量測電阻率(resistivity, ρ)。插入圖顯示在磁場變化下量取的電阻率ρ。利用物理性質量測系統在標準之四點量測(four-probe method)量取壓結的粉末樣品之電阻率。

1-4 熱電性

$NaCo_2O_4$系統具有特殊的低電阻性且擁有良好的熱電效率(thermoelectric power)，在過去幾年以引起許多的注意和研究[5, 6, 27, 28, 29, 30]。

Terasaki [27]等人之實驗研究$NaCo_2O_4$單晶的傳輸(transport)特性，發現其具有良好的熱電效率(在300K擁有100 μV/K)也擁有低電阻性(在300 K為200 μΩ)，表示可以作為熱電之材料。如(表1-3)$NaCo_2O_4$與典型的熱電材料Bi_2Te_3比較，說明$NaCo_2O_4$擁有低電阻性且具有相對低的流動性(13 cm^2/Vs, 300 K)，也有別於一般認為在低遷動性導體不能成為熱電材料之認知，也說明新的熱電材料之存在可能超越先前所規範之特性(如spin entropy [6])。

氧化鈷具有強關聯性的電子系統[27]，另外，由於自旋與軌域的自由度造成3d軌域電子具有特性上的簡併。$NaCo_2O_4$的Co離子平均價電數為3.5，存在著磁性Co^{4+}和非磁性Co^{3+}，在$NaCo_2O_4$之中Co離子的3d軌域電子簡併扮演著重要的角色，同時與強關聯電子(strong electron correlation)在氧化鈷中帶來大量的熱電效率。Koshibae等人[29]之理論研究說明在氧化鈷中不只Co^{4+}和Co^{3+}的電子狀態簡併，連Co^{4+}和Co^{3}之間的比例(Na濃度的改變[28])也會影響熱電功效率的增長。

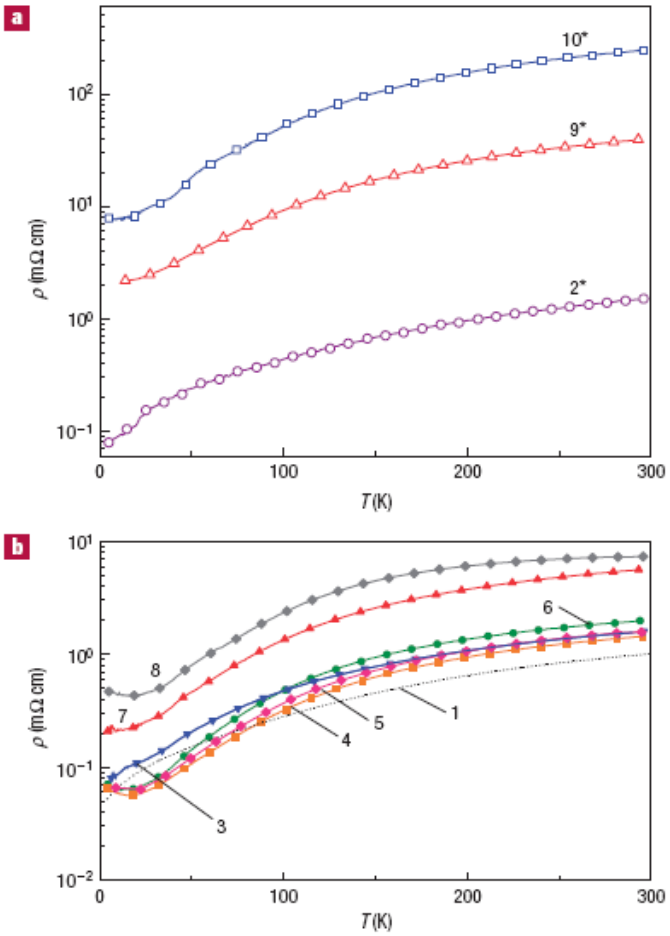
Parameters	Unit	$NaCo_2O_4$	Bi_2Te_3
ρ	mΩ cm	0.2	1
$\lvert S \rvert$	μV/K	100	200
S^2/ρ	μW/K^2 cm	50	40
μ	cm^2/V s	13	150

(表1-3)[5]對於$NaCo_2O_4$和Bi_2Te_3在300K的不同物理參數之比較。(ρ)電阻、(S)熱電效率、(μ)遷動率。

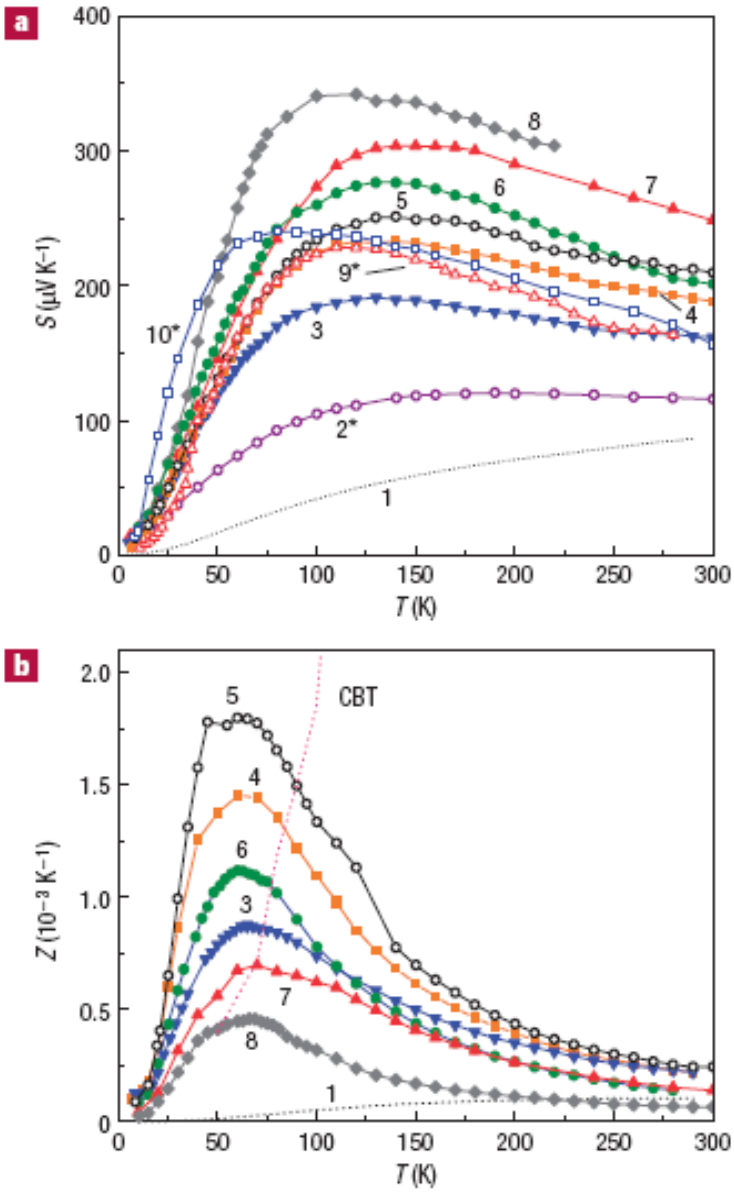
Ong等人[30]，在實驗研究上發現高濃度之Na區域（x > 0.75），熱電效率(S)急遽的增強，當x_p ~ 0.85時，效益(merit)曲線圖形(在80 K)比剛長成之單晶濃度約為x ~ 0.71的效益圖形高出約40倍。並期望用於低溫熱電之應用。

如(圖1-14 [30])所示，當濃度從x ~ 0.7到x ~ 0.88時，電阻性並無明顯的改變；

當濃度從x ~ 0.89到x ~ 1時，為H2 + H3的混合相，電阻性明顯的增加。(圖1-15**a** [30])中當濃度x增加到H2相時(樣品2*-4)，熱電效率(S)之峰值在130 K時從200-250 μV/K快速增加；在H2 + H3的混合相(mixed-phase)時(樣品5-8)，甚至增加到300-350 μV/K；當濃度接近x ~ 1 (樣品9*)時，峰值掉至228 μV/K。在(圖1-15**b** [30])效益曲線圖形中，可看出隨著濃度增加(3-5)，其峰值也隨著增加，但在混和相(H2+H3)區域時(6-8)，卻隨之降低。在80 K時，濃度約為x_p ~ 0.85之樣品的效益值約比濃度x = 0.71高將近40倍。



(圖1-14)[30]**電阻性對絕對溫度之（對數-線性）曲線圖。**圖**a,**為三層結構，圖**b,**為兩層結構的氧化鈷。樣品號數隨著濃度(x)增加，樣品1 ($x \approx 0.71$), 2* ($x \approx 0.75$), 3 ($x \approx 0.80$), 4 ($x \approx 0.85$), 5 ($x \approx 0.88$), 6 ($x \approx 0.89$), 7 ($x \approx 0.96$), 8 ($x \approx 0.97$), 9* ($x \approx 0.99$), 10*($x \approx 1.0$)。樣品號數上標有星號為三層結構在圖**a**中。從$x = 0.71$到x_p ~0.85時, 電阻性(ρ)並無明顯的改變(樣品1–5)。在混和相(mixed-phase)區域H2 + H3之電阻性即快速增加(樣品6–10*)。



(圖1-15)[30] **Na_xCoO_2之a.熱電效率(*S*)和b.效益曲線圖(merit *Z*)。** 圖**a**,樣品1之熱電效率如同Terasaki等人所報導的[27]，當x增加到H2相(樣品2*–4)時，熱電效率(S)之峰值在130 K時從200-250 μV/K快速增加；在H2 + H3的混合相(mixed-phase)時（樣品5-8），甚至增加到300-350μV/K；當濃度接近x~1（樣品9*）時，峰值掉至約228 μV/K。圖**b**,效益圖$Z = S^2/\rho\kappa$，κ為熱導性，當x從0.71 (樣品1)到約0.85 (樣品5)時，效益圖(Z)峰值急速上升到1.8×10^{-3} K^{-1}。在高濃度x時(樣品6-8)，因為其電阻性也隨之增加所導致效益圖(Z)峰值卻快速下降。在80 K時，濃度於為x_p~0.85(樣品5)之樣品的效益值比濃度x = 0.71(樣品1)高約40倍之多。虛線CBT為$CsBi_4Te_6$的效益曲線圖。

1-5 Na_xCoO_2隨濃度變化之物理特性

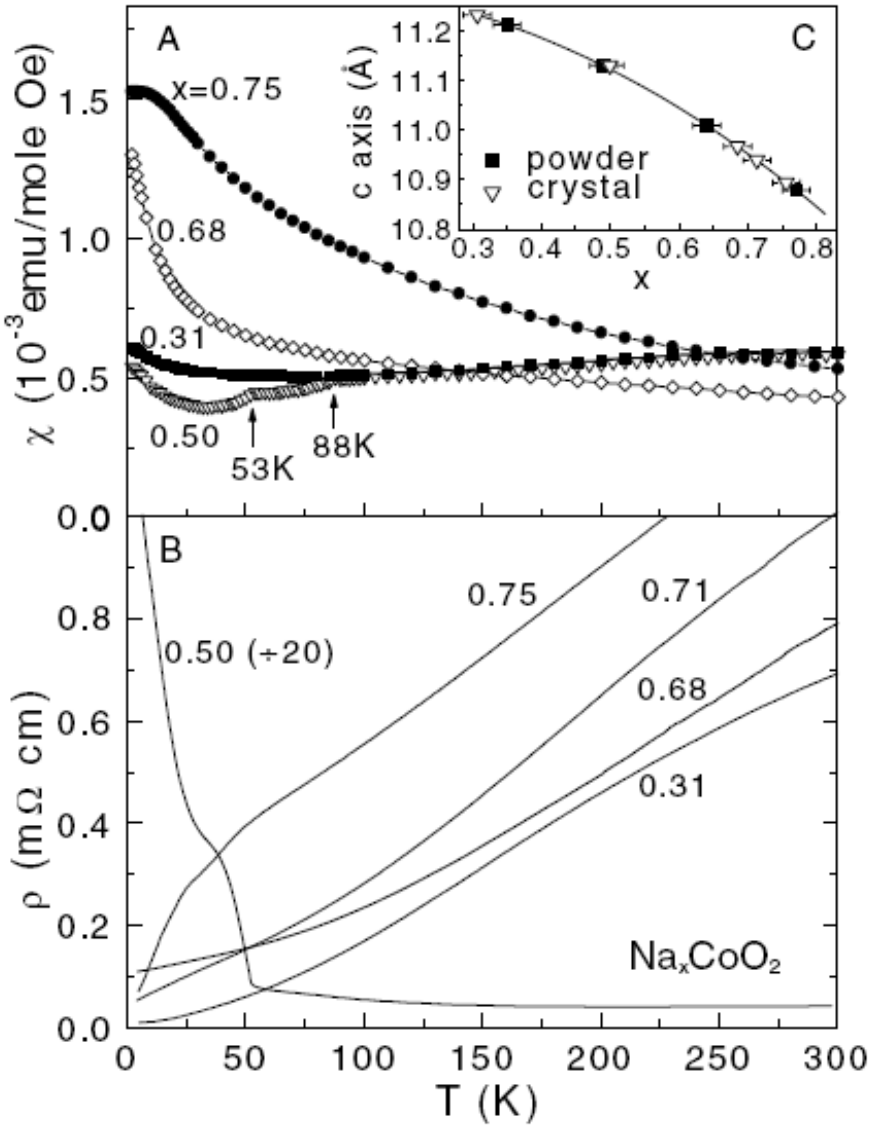
在Na_xCoO_2未水合的相圖研究中[7]，當濃度從x = 0.3到0.75，觀察一系列的電子狀態，最有趣的是在濃度x = 0.5的絕緣狀態，意涵著電洞之電荷有序(charge ordering)隨著Na離子一起發生。

(圖1-16A)顯示磁化率 (χ)系統隨著濃度變化，先前之研究[6,16]對於x~2/3時，χ對T的變化根據Curie-Wiss律$\chi = C/(T + \theta)$，θ ~ 70 K；在濃度2/3以上，x = 0.75時，χ值變化20 K以下開始些微的轉折，因為產生微弱的磁化M(magnetization)，每個Co約0.03 μ_B (Bohr magneton)，所以在x = 0.75時，有人提出自旋密度波狀態(spin-density-wave (SDW) state)[31, 32]；在濃度2/3以下，Curie-Weiss開始分歧，磁化率χ隨著濃度減少而逐漸減弱，直到x = 0.5時才消失。仔細的檢視在x = 0.5的磁化率，可看出在T_{c1} = 88 K和T_{c2} = 53 K有兩個小凸起的圖形，這兩個相變訊號表示絕緣狀態的開始，在此電荷有序之狀態下，因為與磁序(magnetic ordering)不協調，使得磁化率χ依然與磁場H不相關[7]；當低於濃度0.5以下，在x = 0.31時，雖然其磁化率大於傳統金屬之Pauli磁化率，其磁化率χ與各濃度(x > 1/2)相對比起來就沒有什麼特殊之處。

對比與磁化率圖，在電阻性圖形(圖1-16B)中，所有遠離x = 0.5的其他濃度，其『金屬性』跟絕對溫度T有關，例如，在Curie-Weiss狀態下之研究(x = 0.68, 0.71)，在100 K以下電阻性ρ隨絕對溫度K之曲線為線性行為[6]；高濃度Na (x = 0.75)下，在T ~ 20 K時，電阻性ρ發生斜率的改變[32]，此表現為微弱磁有序的開始。與金屬性狀態相對的絕緣性，突然的發生在x = 0.5，剛開始，電阻性ρ從在T_{c1}到T_{c2}時漸漸的上升，顯示微弱的不尋常現象，在T_{c2}以下，電阻性ρ快速的增加，在4 K時至約20 mΩ，此絕緣狀態受限於狹窄的濃度區間；當濃度為x = 0.31時，為高導電金屬狀態，且在30 K以下，電阻性ρ值(9 μΩcm)隨著如指數T^2降至約為濃度0.71的5倍低。

從磁化率和電阻性的結果來看，意味著相圖的T-x平面中在x = 0.5為狹窄的絕緣狀態，並且分離兩不同之金屬狀態[7, 26]。在x = 0.5以下，為具有高導電性之

順磁性金屬，然而在x = 0.5以上，為隨著T有線性關係的電阻性之”Curie-Weiss” 金屬狀態[6]，與磁化率共存如同Curie-Weiss之形態[6, 16]。



(圖1-16)[7] Na_xCoO_2的(A)磁化率χ和(B)電阻性ρ，以及(C) c軸大小。圖(A)，磁化率χ量測在磁場H = 5 T (H ⊥ c)，在濃度x = 0.75中，χ符合Curie-Weiss形式$\chi = C/(T+\theta)$，θ~150 K和C = 0.224 emu K/Oe mole。當濃度為x = 0.5時，觀察到在T_{c1}~ 88 K和T_{c2}~ 53 K有明顯的轉變。圖(B) 顯示在特定濃度下，ρ與T相依情形，在x = 0.5可觀察到其低溫時的絕緣行為；相對比於其他濃度在低溫下的金屬行為，在 x = 0.71時，ρ為線性的關係T，但在x = 0.3時，(30 K以下)隨著指數T^2 變化。圖(C), C軸的晶格參數藉由XRD(x-ray diffraction)量測，並藉由ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)量取樣品之Na濃度。

1-6 研究動機(motivation)

最近Na_xCoO_2的新研究在於水合之超導性質的發現[8]，顯示了在此系統有一系列有趣和魅力性質。其中最有趣的發現之一為隨著濃度變化有著不同特性之相圖[7]，兩種高低濃度金屬相被濃度x = 0.5之絕緣狀態所分離，在此絕緣狀態下，Na層有明顯的Na有序排列和相稱的電荷有序在CoO_2層中[7, 12]，增加了Na層有序排列與CoO_2層電荷有序之間交互作用的可能性。如果一特別穩定的Na排列，不管是相稱的電荷有序被容許，Na濃度可能影響CoO_2層的電子和磁性性質的交互作用。因此，在此系統中對於電子結構的了解攸關到與Na排列之理論是否一致。在濃度x = 0.5觀察到的Na排列圖形[7, 10]也符合理論的預期[23]。

Zandbergen等人以電子繞射研究Na_xCoO_2的Na排列並且提出其Na排列結構模型[10]，Steven G. Louie等人也所提出的在Na_xCoO_2中Na的排列理論[19]，以密度函數理論(density-functional theory, DFT)為架構，計算各濃度所形成之Na排列圖形。然而目前尚未有任何實驗真正在實空間中觀察到Na_xCoO_2中Na的排列，或以電子、中子或x-ray繞射實驗來研究其電子結構與成分造成的結構特性。也使得我們想藉由掃描式穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)來研究Na_xCoO_2系統表面的Na排列圖形，進而與理論所提出之模型比較，瞭解Na排列狀態對於系統本身有何物理機制或意義。此外也藉由在超高真空系統中，對於Na_xCoO_2表面之研究，可以降低在大氣中受到污染的程度，因為Na活性非常大，所以容易與空氣中的氧或水氣結合。表面之研究也有助於對材料系統的結構或電子特性有更深一步的瞭解。