

強相関電子系物質 Na_xCoO_2 におけるNa不定比性と電子物性の相関

物質系専攻 56155 善積 大祐

指導教員：廣井 善二（教授）

キーワード： Na_xCoO_2 、強相関、Na不定比性、Naイオンの秩序化、電子相図

1. 背景と目的

Na_xCoO_2 は、スピン・軌道の自由度に起因する高い熱電性能や、水和物における超伝導が発見されて以来、強相関電子系の物質として大きな注目を集めている。 Na_xCoO_2 は CoO_2 層とNa層からなる層状構造をとり、 CoO_2 層が電気伝導と磁性を担う。電荷供給層として働くNa層は $0.2x - 1.0$ の大きなNa不定比性を有し、 $\text{Co}^{3+}(d^6 : x = 1)$ から $\text{Co}^{3.8+}(d^{5.2} : x = 0.2)$ までの幅広い範囲でCoの3d電子数を変化させることができる。これまでの研究により、 Na_xCoO_2 はNa含有量 x によって多彩な電子物性を示すことが見出された。例えば、水和物超伝導体のNa組成に近い $x = 0.35$ はPauli常磁性金属だが、熱電材料となる $x = 0.7$ はCurie-Weiss常磁性金属であり、Na組成によって全く異なる磁性を示す。また、 $x = 0.50$ は、 $T_{c1} = 88\text{K}$ と $T_{c2} = 53\text{K}$ で磁気転移を示し、 T_{c2} で金属絶縁体転移（MI転移）を伴うことが報告されている。このように Na_xCoO_2 はNa含有量 x に依存して多彩な電子物性を示し、その電子物性のNa含有量 x に対する系統的な理解が強く望まれている。しかし、Na含有量 x に対する系統的な電子物性の研究例はほとんど存在せず、Na含有量に対する電子相図は明らかとなっていない。なぜなら従来の試料合成においては、Na含有量の少ない組成は Br_2 や I_2 による溶液を用いた酸化反応を用いる事によって行われており、精密な組成制御が困難だからである。

本研究の目的は Na_xCoO_2 の電子相図を決定し、その強相関電子物性の全容を明らかにすることである。そのためNa含有量 x を細かく制御する方

法を確立し、Na含有量 x を系統的に変化させた Na_xCoO_2 の電子物性を評価した。さらにNaイオンの秩序化が電子物性に与える影響を明らかにした。

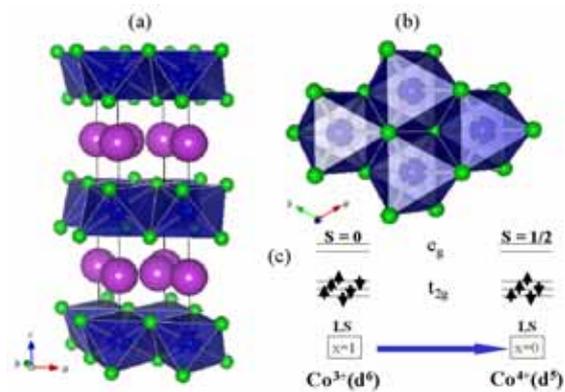


図1 Na_xCoO_2 の結晶構造とd電子配置。

2. 実験

$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ は、 Na_2CO_3 と Co_3O_4 を原料粉とした固相反応法を用い860℃で合成する事により得た。 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ は、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を1Mの $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 中にて5日間攪拌する事により得た。中間のNa含有量を有する試料は、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ を適当な組成比で混合し、その後真空封管した石英管中で熱拡散させることにより得た。合成した試料に対する電気抵抗測定および比熱測定をQuantum Design社製PPMSを用いて、また、帯磁率測定をQuantum Design社製MPMSを用いて行った。また相の同定、局所構造観察はそれぞれCuK α 線を用いたX線回折および電子線回折を用いて行った。試料の組成分析はICP発光分析を用いて行った。

3. 結果と考察

図2に Na_xCoO_2 の電気抵抗率の温度依存性をそれぞれ示す。

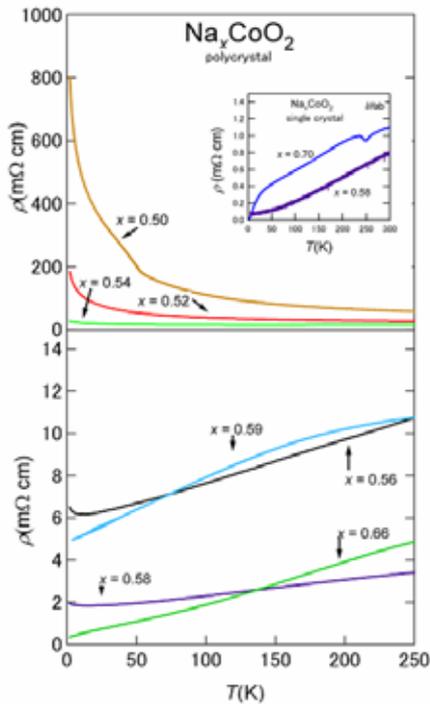


図2. Na_xCoO_2 の電気抵抗率の温度依存性.

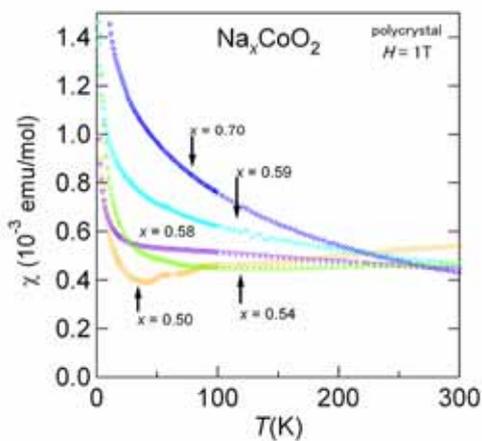


図3. Na_xCoO_2 多結晶試料における磁化率の温度依存性.

$x = 0.50$ の電気抵抗率は半導体的な振る舞いを示す。 Na 含有量 x の増加に伴い絶対値が減少し、 $0.56 < x$ では金属的な振る舞いに変化する。また x が 0.58 までは下に凸の温度依存性を示すが、 0.59 を超えると、上に凸の温度依存性へと変化する。このような傾向は単結晶試料においても観測され、本質的なものと考えられる。 $x = 0.58$ と 0.59 を境とした変化は磁化率の温度依存性においても見てとれる(図3)。 $x = 0.58$ は温度依存性の小さなPauli常磁性的な振る舞い

を示す。一方、 $0.59 < x$ では明確なCurie-Weiss常磁性を示す。よって、磁化率測定の結果は、 $x = 0.58$ は通常の金属であるが、 $0.59 < x$ では局在スピンの存在しているとみなせる強相関金属となっていることを示している。

$x = 0.58$ と 0.59 を境に温度依存性が変化するの、 $0.59 < x$ において、局在スピンの伝導電子を散乱する項が加わるためと考えられる。このような電子物性の劇的な変化はフェリング変化に伴い、Fermi面の形状が大きく変化した事に起因していると予想される。

T_{c1}, T_{c2} で磁気転移、 T_{c2} でMI転移を起こす $x = 0.50$ において、合成温度より電子物性が大きく変化することが分かった。様々な温度条件で合成した $x = 0.50$ の電気抵抗率を図4に、磁化率を図5に示す。これらの試料は、いずれも合成温度より急冷している。図4から見て取れる通り、 150 K 以下で合成した試料は半導体的挙動を示した。そのうち 25 K および 100 K で合成した試料は、これまで報告されていたような T_{c2} におけるMI転移、 T_{c1}, T_{c2} における磁気転移を示した。これに対して、 200 K で合成した $x = 0.50$ の多結晶試料は金属的な電気伝導を示し、また T_{c1}, T_{c2} における磁気秩序を示さなかった。よって、 $x = 0.50$ における電子物性は、合成温度によ

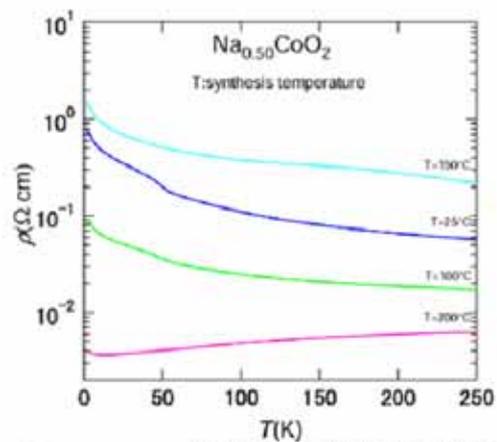


図4. $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における電気抵抗率の温度依存性の合成温度による差異.

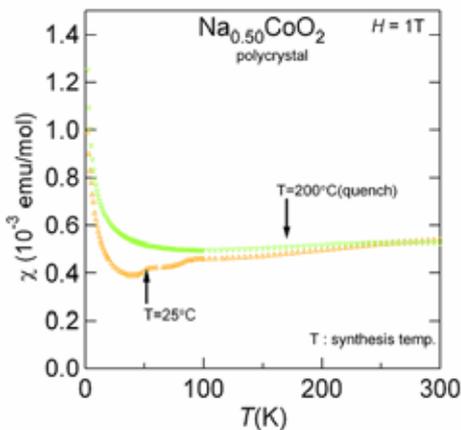


図5. $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における磁化率の温度依存性の合成温度による差異.

って大きく変化する事が分かった。

このような電子物性の違いがもたらされる要因を明らかにするために、透過電子顕微鏡を用いた電子線回折によって局所構造観察を行った。その結果を図6に示す。図6(a)に見てとれるように、25°Cで合成した試料では、100や010の基本反射の他に $2a \times 3a$ に由来する超格子反射が観測された。一方、200°Cで合成した試料(図6(b))においては基本反射に由来するスポットのみが観測された。

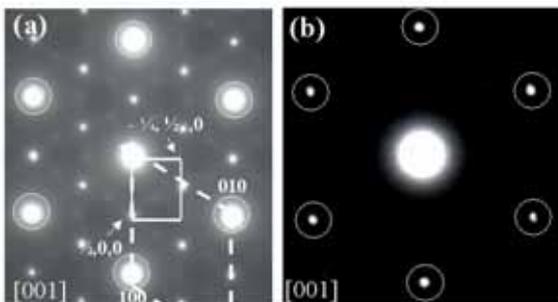


図6. (a)25°C及び(b)200°Cで合成した $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 多結晶試料の電子線回折像。白丸は $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の基本反射を示す。白の点線は基本単格子、実線は超格子の単格子を示す。

図6(a)の超格子反射はスポット強度が強いため、Naイオンの秩序化を見ているものと考えられる。つまり、200°Cの試料では、Naイオンが無秩序状態にあるのに対して、25°Cで合成した試料ではNaイオンが超周期構造を形成していることが分かる。この結果は、Naイオンが CoO_2 面の電荷分布に影響を与え、Naイオンが秩序化したときのみ T_{c1} 、 T_{c2} における磁気転移、 T_{c2} のMI

転移を起こすことを示している。従って、Naイオンが無秩序化したときの電子相図では、 $x = 0.58$ は全てPauli常磁性金属である。

4. まとめ

Na_xCoO_2 系においてNa含有量 x を細かく系統的に制御する合成プロセスを確立し、電子物性のNa含有量 x 依存性を明らかにした。 Na_xCoO_2 は、 $x = 0.58$ でPauli常磁性金属であるのに対し、 $x = 0.59$ でCurie-Weiss常磁性金属に変化する事が分かった。これは、フィリングによりFermi面の形状が変化する事に由来すると考えられる。また、 $x = 0.50$ において合成条件と電子物性に相関があり、そこにはNaイオンの配列が重要な役割を果たしている事が明らかになった。 $x = 0.50$ における T_{c1} 、 T_{c2} の磁気秩序、電気抵抗率の半導体的挙動及び、 T_{c2} におけるMI転移はNaの秩序常態によりもたらされており、Naを無秩序化することにより、金属的な電気伝導が現れ磁気秩序が消失する事を発見した。

5. 謝辞

TEM観察を行うにあたり、ご指導、ご協力して下さった電子顕微鏡室の市原正樹さん、また、ICP発光分析を行うにあたり粘り強くご指導、ご協力して下さった化学分析室の木内陽子さんに深く感謝いたします。ありがとうございました。

6. 参考文献

1. K. Takada *et al.*: Nature 422 (2003) 53
2. M. L. Foo *et al.*: PRL.,92,247001