

98
東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度

修士論文

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

2007年1月30日提出

指導教官：廣井 善二 教授



56155 善積 大祐

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）

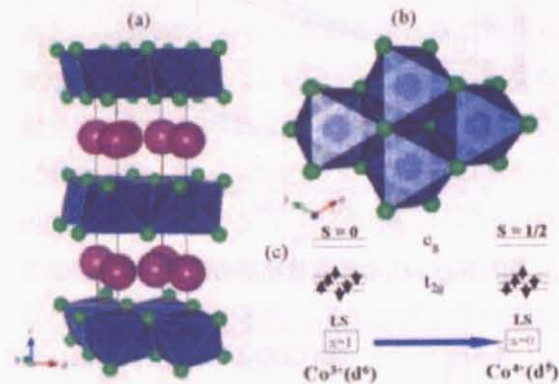
キーワード： Na_xCoO_2 、強相関、Na不定比性、Naイオンの秩序化、電子相図

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 $0.2 \leq x \leq 1.0$ 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°C 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 ρ の温度依存性をそれぞれ示す。

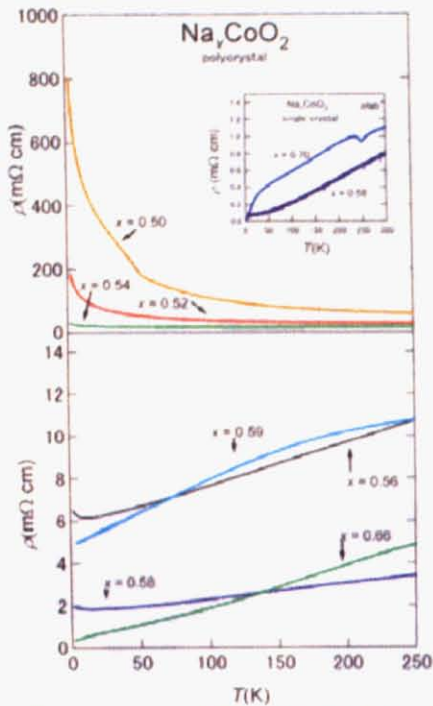


図2. Na_xCoO_2 の電気抵抗率の温度依存性.

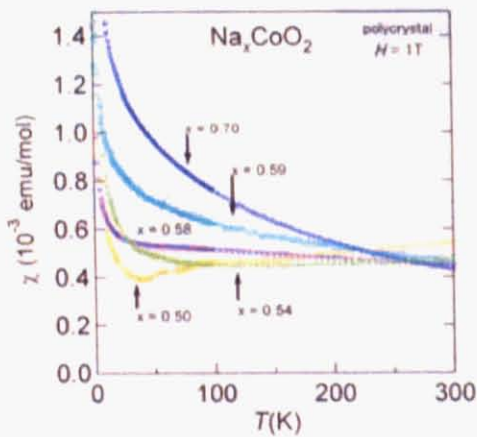


図3. Na_xCoO_2 多結晶試料における磁化率の温度依存性.

$x = 0.50$ 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、 $0.56 \leq x$ では金属的な振る舞いに変化する。また x が 0.58 までは ρ が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)。 $x \leq 0.58$ 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、 $0.59 \leq x$ 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、 $x \leq 0.58$ は通常の金属であるが、 $0.59 \leq x$ では局在スピが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 ρ の温度依存性が変化するの、 $0.59 \leq x$ において、局在スピが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ィリング変化に伴い、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°C 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°C および 100°C 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 ρ の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°C 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

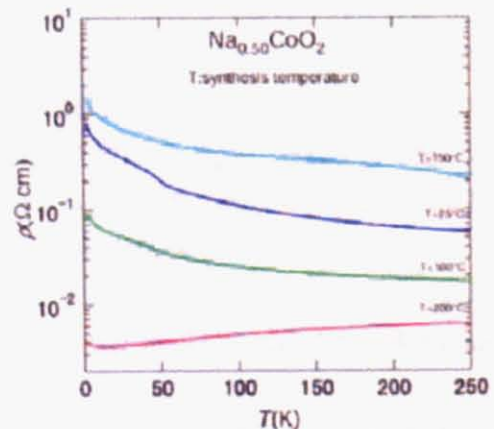


図4. $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における電気抵抗率の温度依存性の合成温度による差異.

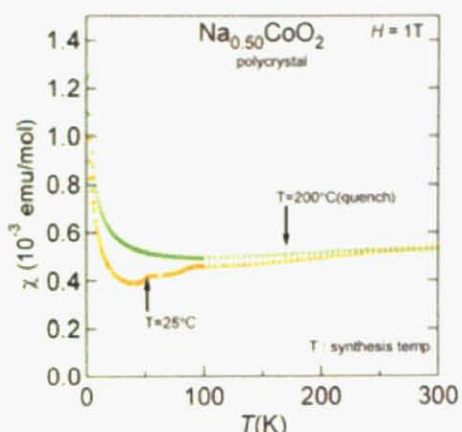


図5. $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における磁化率の温度依存性の合成温度による差異。

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 $2a \times \sqrt{3}a$ 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。

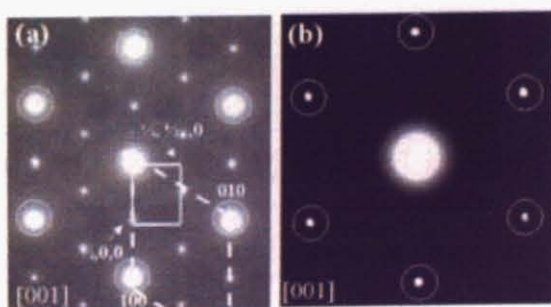


図6. (a)25°C及び(b)200°Cで合成した $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 多結晶試料の電子線回折像。白丸は $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の基本反射を示す。白の点線は基本単位格子、実線は超格子の単位格子を示す。

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、 $x \leq 0.58$ 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、 $x \leq 0.58$ でPauli常磁性金属であるのに対し、 $0.59 \leq x$ 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

目次

第 I 部 序論	4
1 遷移金属酸化物	4
1.1 強相関電子系	4
1.2 Mott 絶縁体	5
1.3 スピン・軌道・電荷の自由度と秩序状態	5
1.4 Fermi 液体	7
1.5 幾何学的フラストレーション	9
1.6 バンドのフィリング制御	11
2 Na_xCoO_2	13
2.1 Na_xCoO_2 の結晶構造と組成	13
2.2 Na_xCoO_2 の物性	16
3 目的	22
第 II 部 実験	23
4 試料作製	23
4.1 多結晶	23
4.2 単結晶	24
5 試料評価・物性測定	26
5.1 組成分析	26
5.2 粉末 X 線回折実験	26
5.3 電子線回折実験	28
5.4 電気抵抗率測定	28
5.5 帯磁率測定	29
5.6 比熱測定	31
第 III 部 結果	32
6 Na_xCoO_2 (多結晶)	32
6.1 Na_xCoO_2 の結晶構造と化学組成	32
6.2 Na_xCoO_2 の電子物性の Na 含有量依存性	36
6.3 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の構造と物性	45
7 Na_xCoO_2 の単結晶	51

第 IV 部 考察	58
7.1 Na_xCoO_2 の電子物性の Na 含有量依存性	58
7.2 Na イオンの秩序/無秩序化が $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電子物性に与える影響	64
第 V 部 まとめ	68

第 I 部 序論

1 遷移金属酸化物

遷移金属酸化物は、電子相関の効果が最も劇的かつ多彩に現れる物質群である。これまでに、Cu 酸化物における高温超伝導や Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗をはじめとして数多くの強相関電子物性や機能が発見されてきた。遷移金属酸化物が有する様々な次元性・対称性・局所構造を持った格子や結晶構造と遷移金属イオンの d 電子に由来する電荷・スピン・軌道の自由度が持つ多彩な組み合わせが、多くの研究者を魅了してやまない物性や機能の発見の舞台となっている。例えば、Cu 酸化物において、反強磁性相関したスピン $S=1/2$ を平面四角形に配列しキャリアドーピングすると高温超伝導が発現するのに対し、一次元梯子格子に配列する事によりギャップを持つスピン液体相が現れる。また、スピネル Fe_3O_4 において、フラストレートしたパイロクロア格子上に配列した Fe イオンと軌道の自由度が、Verway 転移と呼ばれる金属絶縁体転移を起こす。このように、スピン・電荷・軌道の自由度と、結晶格子の次元性・対称性といった格子・結晶構造を組み合わせる事により時として予想だにしない様々な物性が発見されてきた。遷移金属酸化物の d 電子配置と結晶構造の組み合わせは無数に存在するため、遷移金属酸化物の分野には、未だ未知の強相関電子物性が数多く眠っていると予想される。しかし、各々の遷移金属酸化物において、どのような物性が発現するかは単純ではなく、その理解は容易ではない。それ故に、多くの研究者がこの分野に魅力を感じ、日々精力的に研究を続けている。

1.1 強相関電子系

結晶中の電子は、規則正しく並んだ原子核による周期的なポテンシャルを感じながら運動している。しかし、この電子の運動のより正しい理解のためには、原子核との相互作用のほかに伝導電子間に働くクーロン相互作用を考慮しなくてはならない。特に、強いクーロン相互作用が電子物性に大きく影響する電子系を強相関電子系と呼ぶ(図 1)。例えば、狭い d 軌道をもつ遷移金属酸化物や、f 軌道をもつ希土類合金などが典型例である。

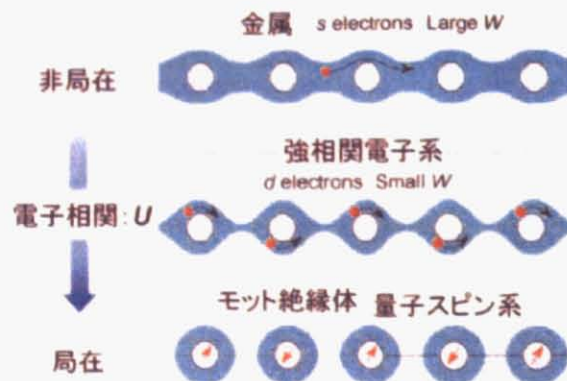


図 1 自由電子系と強相関電子系

1.2 Mott 絶縁体

強相関電子系の最も典型的な例として、Mott 絶縁体が挙げられる。Mott 絶縁体とは、電子相関の強い極限においてバンド理論が破綻し、伝導電子が局在した状態である。

電子相関を無視したバンド理論では、ある固体が金属になるか絶縁体になるかは、 $T = 0\text{K}$ の化学ポテンシャル ($=\epsilon_F$: Fermi エネルギー) とバンドの関係にのみ依存している。いずれかのバンドが ϵ_F を横切る場合には、電子の励起に必要なエネルギーが無限小となり、金属となる。一方、 ϵ_F がバンドギャップ中に存在する場合は、電子の励起に有限のエネルギーが必要となる為、バンド絶縁体となる。しかし、同一サイト内の 2 電子間のクーロンポテンシャル U が、電子の飛び移り積分 t よりも十分に大きい場合はその限りではない。電子間のクーロン相互作用のため、バンド理論では金属と結論される場合においても、電子を動かすために有限のエネルギーが必要となり、絶縁体となる事がある。このような強い電子相関による絶縁体を Mott 絶縁体と呼ぶ。Mott 絶縁体は、バンド理論により説明できる金属やバンド絶縁体とは異なり、スピン・軌道・電荷が電子物性にあらわに現れる。バンド理論では、金属は Fermi 縮退しているためにスピンをもちうる電子は ϵ_F から $k_B T$ 程度の範囲内のごく一部であり、小さな温度によらない Pauli 常磁性が現れる。バンド絶縁体は、非磁性でありスピン自由度をもたない。一方、Mott 絶縁体では、各サイトに局在した電子のスピン自由度があらわになっている。そのため、金属やバンド絶縁体と比べてはるかに強い磁性が現れる。この時、磁性は温度依存性をもつ Curie-Weiss 常磁性を示す。

1.3 スピン・軌道・電荷の自由度と秩序状態

遷移金属酸化物は、強い電子相関により、d 電子に起因するスピン・軌道・電荷の自由度を内包している。このような d 電子を様々な格子に配列する事で、スピン・軌道・電荷の自由度の気体状態・液体状態・固体状態などの様々な電子相が現れる。さらに、これらの自由度がお互いに強く相関し複雑に絡み合う結果、多彩な複合物性を引き起こす。これらの自由度は、遷移金属イオンが、酸素イオンに八面体配位され、強い電子相関により Mott 絶縁体となった場合、どのように現れるのだろうか。

遷移金属の d 電子は $l = 2$ であるため、球対称の場合は 5 重に縮退している。酸素正八面体に配位されると、このような 5 重縮退した d 軌道は、3 重縮退した t_{2g} と 2 重縮退した e_g に分裂する。遷移金属酸化物の Mott 絶縁体では、d 電子がこのような d 軌道に様々な電子配置で局在している。(図 2)

このような場合、電子配置によっては、スピンと軌道の自由度を持つことが分かる。まずスピンの自由度について考える。d 軌道が空の d^0 、 t_{2g} 軌道が完全に埋まった低スピン状態の d^6 、d 軌道が閉殻になった d^{10} 以外の電子配置は、スピンの自由度を持つ。中でも、 $d^1 \cdot d^9$ 、低スピン状態の $d^5 \cdot d^7$ の電子配置は量子揺らぎの最も強いスピン $S = 1/2$ をもつため、特異な量子物性が現れる可能性があり、興味深い。このような量子揺らぎの効果は、スピン量子数 S が大きくなるほど小さくなる。軌道については、スピンの自由度を持たない d^0 、低スピン d^6 、 d^{10} と、電子が half filled 状態となる d^3 、高スピン d^5 、 d^8 以外の電子配置は、どの軌道を電子が占有するかと言う軌道自由度を内包する。一方、電荷自由度は、軌道自由度やスピン自由度とは異なり、一般には d 電子数が整数フィリングの場合は現れない。電子数が整数フィリングではなく、電子相関が強い場合には、電荷密度に偏りが生じ、電荷秩序などの形で電荷自由度が失われる場合がある。従って、サイトあたりの電子数が、電子相関が強くなりやすい、半整数や $1/4$ 、 $1/3$ などになっているときには、電荷自由度により特異な電子物性が現れることがある。実際、Mn 酸化物 [1] や Fe 酸化物 [2] など様々な遷移金属酸化物

において、電荷秩序相転移が確認されており、電荷の自由度によって、特異な強相関電子物性が現れていることが分かる。

	d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
HS (high spin)											
IS (intermediate spin)											
LS (low spin)											

図2 八面体配位された遷移金属イオンの d 電子配置

スピン・軌道・電荷を内在する d 電子を、様々な対称性、次元性、局所構造をもった格子に配列することで、これらの自由度の多彩な秩序状態が現れる。このうち、スピンの自由度の秩序状態は、強磁性、反強磁性やフェリ磁性として古くから知られている。強磁性や反強磁性などの長距離磁気秩序状態の発生や、そのような系の磁化率の温度変化、磁化過程を最初に説明したのが、Weiss の分子場理論である。[3] スピン間に $-2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ の相互作用がある局在スピン \mathbf{S}_i をもつ、N 個の磁性元素からなる磁性体に対して、外部磁場 \mathbf{H} を作用させた系のハミルトニアンは以下式 (1) で与えられる。

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j}^N 2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{H} \sum_i^N \mathbf{S}_i \quad (1)$$

分子磁場近似では、このハミルトニアンにおいて、ある \mathbf{S}_i に対する周囲の \mathbf{S}_j を副格子ごとに平均値 $\langle \mathbf{S} \rangle$ で置き換える平均場近似を行う。例えば、考える原子が z 個の最隣接原子を持ち、中心の原子がそれぞれと強さ J の反強磁性相互作用で結合している場合を考える。ただし、さらに離れた格子点に対しては $J = 0$ とする。すると、反強磁性相に転移する温度 (Néel 温度 T_N) と T_N 以上の温度での磁化率 χ の温度依存性が、それぞれ以下式 (2)、(3) で求まる。

$$T_N = \frac{2zS(S+1)}{3k_B} \quad (2)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (3)$$

$$C = Ng^2\mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3k_B} = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (4)$$

$$\theta_W = -\frac{2zS(S+1)}{3k_B} \quad (5)$$

(C : Curie 定数, μ_{eff} : 有効磁気モーメント, θ_W : Weiss 温度)

μ_{eff} は、局在したスピンの大きさを表す。 $\chi^{-1}=0$ となる温度で与えられる θ_W は、スピン間の相互作用 J の平均値の目安となる。ここで、 $\theta_W > 0$ のときスピン間に強磁性相互作用が、また $\theta_W < 0$ のとき反強磁性相互作用が主に働いている事を示している。このような、分子磁場近似の方法により、様々な強磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体における長距離秩序の発生とその挙動が説明された。

電荷自由度の秩序状態である電荷秩序は、1937年に Verwey [2] によってスピネル酸化物 Fe_3O_4 において初めて発見されて以降、ペロブスカイト構造をもつ Ni 酸化物 [4, 5]、Fe 酸化物 [6] や Mn 酸化物 [1] など種々の電荷秩序物質が発見されている。このような電荷秩序は、強い電子相関が得られ、commensurate な電荷秩序パターンが形成可能な、遷移金属イオンの平均価数が半整数や $1/3$ 、 $1/4$ などの値をとるときに現れやすい。電荷秩序が発現すると、電気伝導に金属-絶縁体転移のような異常が現れる。

軌道秩序とは、電子の軌道を反映した異方的な電子密度分布（軌道自由度）が空間的に整列したものである。軌道秩序は、主に2つの機構によって生じる。ひとつは、Ni 酸化物 NaNiO_2 [7] やペロブスカイト Mn 酸化物 [8, 9] などで行く Jahn-Teller 効果によるもの。もうひとつは、電子間相互作用によるものである。電子相互作用による軌道秩序はペロブスカイト YVO_3 [10] において生じていると考えられている。この機構には、軌道秩序とスピン秩序が強く相関するという特徴を持つ。

このように、スピン・軌道・電荷の自由度は様々な機構によって多彩な秩序状態をとる。そのような秩序状態にはお互いに相関があり、複雑な電子物性が生じている。例えば、電荷秩序は d 電子を局在させるが、それにより局在化した d 電子において、スピン秩序や軌道秩序が生じる可能性がある。また軌道秩序は多くの場合で格子の対称性や配位数の変化を伴うため、新たなスピン秩序が誘起される可能性もある。それに加えて、超交換相互作用による軌道秩序とスピン秩序など、秩序化の機構自体に相関がある場合もある。

1.4 Fermi 液体

バンドが ϵ_F を横切り、Mott 絶縁体になるほどには U が大きくない場合、固体は金属的な振る舞いをみせる。その時の電子相関の効果は、Mott 絶縁体ほど明らかには現れない。しかし、このような場合にも電子間相互作用は電子物性に大きな影響を与えている。このように、電子相関が効いた金属の物性を記述したのが、Landau による Fermi 液体論である [11]。Fermi 液体論では、Fermi 準位 ϵ_F から $k_B T$ の範囲の電子を準粒子として扱い、電子間散乱による電子の寿命は十分に長く、無視できるものと考えている。その結果、電子間相互作用が強い場合においても、電子の持つ波数ベクトル k は、系を記述するよい量子数となっている。その時、電子間散乱による散乱確率 $1/\tau$ 、及び電気抵抗率 ρ は、

$$\rho \propto \frac{1}{\tau} \propto A \frac{1}{h} \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (6)$$

となる。ここで A は無次元量であり、 $10 \sim 100$ の範囲の値をとる。このように、フェルミ温度 T_F よりも十分に低い温度領域 ($k_B T \ll \epsilon_F$) では、散乱による寿命が充分長いことが分かる。室温で ($k_B T$ は 10^{-2} eV 程度、 ϵ_F は電子ボルトの程度である。これにより $(k_B T)^2/\epsilon_F$ は 10^{-4} eV 程度であるので寿命 τ は 10^{-10} s 程度になる。典型的な金属の緩和時間は室温で 10^{-14} s 位であるため、室温での電子間散乱は、他の散乱機構に比べて 10^4 倍だけ少ない頻度で起こる事となる。無次元量 A の $10 \sim 100$ 程度の許容因子は、 10^4 倍に比べる

と十分に小さく散乱された電子の寿命に影響を与えない。電子・電子緩和時間は $1/T^2$ に比例し、温度低下に伴い増加するので全温度でそれほど影響がない。もしこのような電子間散乱の効果を見ようとするなら、不純物散乱の少ない非常にきれいな試料を用いて、イオンの振動による熱的な散乱が無視できるほど小さくなる、かなりの低温にする必要がある。そうした極限下において、Fermi 液体における $\rho \propto T^2$ の特徴が見える。

Fermi 液体における電子比熱は、系のエントロピーから求まる。Fermi 液体のエントロピーは、Fermi 気体の場合と同様に波数 k で決まる。そのため、Fermi 液体の比熱は相互作用のない場合と同様に計算でき、電子比熱係数 γ は

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 N(\epsilon_F) \quad (7)$$

で表され、系の状態密度 $N(\epsilon_F)$ に比例する。

Fermi 液体に対して磁場を加えたとき、準粒子のエネルギー $\epsilon_\sigma(k)$ を変化させる原因として、自分自身が受ける Zeeman 効果の成分、他の粒子の分布が磁場によって変わることにより受ける間接的変化の成分の二つが考えられる。両者を加えると

$$\delta\epsilon_\sigma(k) = g\mu_B H \frac{1}{2}\sigma + \frac{1}{\Omega} \sum_{k'\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(k, k') \delta n_{\sigma'} \equiv \tilde{g}\mu_B H \frac{1}{2}\sigma \quad (8)$$

となる。ここで、 \tilde{g} は有効 g 因子、 H は印加磁場、 Ω は規格化した体積、 μ_B は Bohr 磁子、 σ はスピン座標を表す。この時、 \tilde{g} は

$$\tilde{g} = \frac{g}{1 + N(\epsilon_F) \sum_{\sigma'} \int (d\Omega'/4\pi) f_{\sigma\sigma'}(k, k') \sigma\sigma'} \quad (9)$$

となるため、単位体積あたりのスピン磁化率 χ は、

$$\chi = \frac{M}{\Omega H} = \frac{2\mu_B^2 N(\epsilon_F)}{1 + N(\epsilon_F) \sum_{\sigma'} \int (d\Omega'/4\pi) f_{\sigma\sigma'}(k, k') \sigma\sigma'} = 2\mu_B^2 N(\epsilon_F) \frac{1}{1 + Z} \quad (10)$$

$$Z = N(\epsilon_F) \sum_{\sigma'} \int \frac{d\Omega'}{4\pi} f_{\sigma\sigma'}(k, k') \sigma\sigma' \quad (11)$$

となる。その結果、Fermi 気体の場合の $\chi = 2\mu_B^2 N(\epsilon)$ と比較して、 $1/(1+Z)$ の補正項が加わる。 Z は、反平行スピンを持つ電子間の相互作用 U を通して効いてくる負の成分である。Fermi 気体では $Z = 0$ だが、 U が大きくなるに従って $Z = -1/2$ に漸近する。結果として、電子相関が強い極限において、スピン磁化率は、

$$\chi = 4\mu_B^2 N(\epsilon_F) \quad (12)$$

となり、温度に依存しない Pauli 常磁性として現れる。Pauli 帯磁率 χ_{Pauli} のアルカリ金属に対する測定値と理論値を表 (1) にまとめた。

表 1 自由電子のパウリ帯磁率と測定された値の比較 [12]

金属	χ_{Pauli} (理論値)	χ_{Pauli} (測定値)
Li	0.80×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Na	0.66×10^{-6}	1.1×10^{-6}
K	0.53×10^{-6}	0.8×10^{-6}
Rb	0.50×10^{-6}	0.8×10^{-6}
Cs	0.42×10^{-6}	0.8×10^{-6}

1.5 幾何学的フラストレーション

幾何学フラストレーションとは、幾何学的な要因により、スピン・軌道・電荷などの自由度についての単純に予想される基底状態が巨視的な縮退を持つ事である。そのような状況は、例えば、正三角形から構成される格子に反強磁性相関したイジングスピンを配置する事で達成される。図 3 に示すように、正四角形にスピンを配置した場合は、最も安定なスピンの秩序パターンがひとつに限られる。一方、正三角形にスピンを配置した場合、A、B 二つのパターンが同じエネルギーを与える。この 2 重縮退は、巨視的な数の格子点を考えると巨視的な数の縮退になる。軌道や電荷についても同様にフラストレートする。このような、スピン・電荷・軌道の巨視的な数の縮退に起因して、様々な特徴的な強相関電子物性が現れることが知られており、フラストレート系として注目されている。例えば、これらの自由度の液体状態やガラス状態などの様々な非自明的な秩序状態が現れる。このような、幾何学フラストレーションを示す格子を表 1 に示す。本研究で扱う、 Na_xCoO_2 も CoO_2 面が 2 次元三角格子を組んでいる。(表 2)

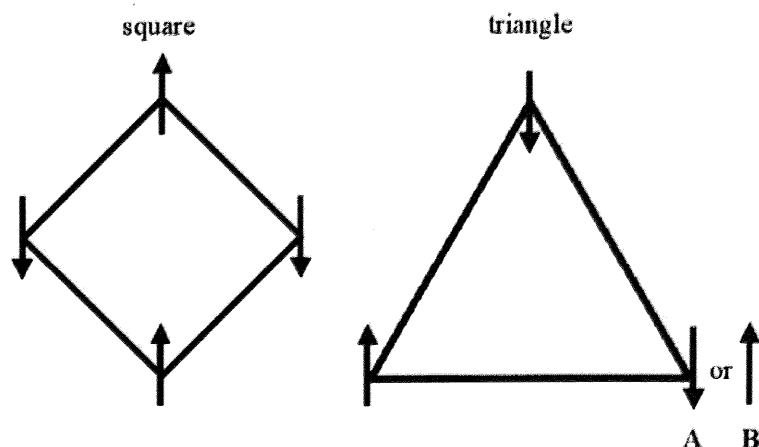


図 3 正三角形と正四角形へのスピン配置

表2 代表的な幾何学的フラストレート格子

lattice	triangle	kagome	garnet	pylochore
component	triangle	triangle	triagle	tetrahedron
dimension	2D	2D	3D	3D
compound	γ -Na _x CoO ₂	PbFe ₁₂ O ₁₉ (magnetoplumbite)	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (garnet)	Dy ₂ Ti ₂ O ₇ (pyrochlore)
	α -NaFeO ₂	SrCr _{9p} Ga _{12-9p} O ₁₉		ZnCr ₂ O ₄ (spinel)

スピン・軌道・電荷の自由度が、これらフラストレート格子に配列する事により多彩な物性を示す。そのうち、スピン自由度のみをもったスピン系において、幾何学フラストレーションの影響が顕著に現れる物質例を表3に示した。スピンフラストレーション系に共通する最も顕著な特徴は、Weiss 温度 θ_W と比較してはるかに低い温度 T_t まで磁気秩序が現れないことである。この、 θ_W と T_t の比 f はフラストレーションファクターと呼ばれ、フラストレーションの強さを比較する評価指数である。

$$f = \frac{\theta_W}{T_t} \quad (13)$$

ここで、 T_t は Neel 温度 T_N やスピングラス転移温度 T_g である。一般の反強磁性相互作用をもつ磁性体では、分子磁場理論によると、 θ_W 、 T_t はそれぞれ式 (5)、(2) のように表される。

表3 幾何学フラストレーションを有するスピン系の物質 [13]

compound	magnetic lattice	θ_W (K)	T_t (K)	f	order type	elect. config.
VCl ₂	triangular	-473	36	12	AF	3d ³
LiCrO ₂	triangular	-490	15	33	AF	3d ³
Gd _{0.8} La _{0.2} CuO ₂	triangular	-12.5	0.7	16	SG	4f ⁷
SrCr ₈ Ga ₄₁₉	kagome	-515	3.5	150	SG	3d ³
KCr ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂	kagome	-70	1.8	39	AF	3d ³
ZnCr ₂ O ₄	pyrochlore	-390	16	24	AF	3d ³
K ₂ IrCl ₆	FCC	-32.1	3.1	10	AF	5d ⁵
FeF ₃	pyrochlore	-240	15	16	AF	3d ⁵
CsNiFeF ₆	pyrochlore	-210	4.4	48	SG	3d ⁸ ,3d ⁵
MnIn ₂ Te ₄	zinc-blende	-100	4	25	SG	3d ⁵
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	hyperkagome(garnet)	-2	0.1	20	SG	3d ⁵
Sr ₂ NbFeO ₆	perovskite	-840	28	30	SG	3d ⁴
Gd ₂ Ti ₂ O ₇	pyrochlore	-10	1.0	10	AF	4f ⁷
MnSc ₂ S ₄	diamond	-23	2	11.5	AF	3d ⁵
FeSc ₂ S ₄	diamond	-45	<0.05	>900	-	3d ⁶

1.6 バンドのフィリング制御

キャリアドーピングによる絶縁体から金属への相転移は、バンド絶縁体と Mott 絶縁体の場合で全く異なる。バンド絶縁体に対する、キャリアドーピングによる絶縁体金属転移の振る舞いは、乱れと弱い電子相互作用によって支配されている。ドーピングされたキャリアは、Fermi 縮退の範囲でのみスピン・軌道・電荷の自由度を持ち、劇的な強相関の効果は現れない。

それに対して、Mott 絶縁体はバンド絶縁体と異なり、基底状態においてスピン・軌道・電荷があらわになっている。このような Mott 絶縁体に対してキャリアドーピングすると、準粒子有効質量の減少に伴う絶縁体金属転移が起こり、その過程でスピン・軌道・電荷の自由度が複雑に絡んだ物性が現れる。遷移金属酸化物は、このような Mott 絶縁体に対するキャリアドーピングにより、非常に多彩な強相関電子物性が発現することが知られている。例えば、典型的 Mott 転移物質である $V_{2-x}O_3$ や高温超伝導体 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ および $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (図 4)、巨大磁気抵抗物質 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ (図 5) はその一例である [14]。図 4 に示した、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ および $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ は共に CuO_2 面を持つ代表的な高温超伝導体で、 $x = 0$ の母体絶縁体では 200K 以上の温度 (Néel 温度) で反強磁性秩序を示す。 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ は、 CuO_2 面と岩塩構造をもつブロック層 La_2O_2 が交互に積層しており、各々 $(CuO_2)^{-2}$ と $(La_2O_2)^{+2}$ の電荷をもつ。 La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換すると (組成 x)、実効的にホールを CuO_2 あたり、 x 個ドーピングした事になる。そのようにしてホールドーピングを行っていくと、 $x = 0.06$ のホール濃度あたりで超伝導が発現し、超伝導転移温度 (T_c) は $x = 0.15$ 付近で最大となり、 $x = 0.25$ を超えると消失し、Fermi 流体理論が成り立つような通常の金属となる。 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ では、ブロック層として蛍石構造をとる (Nd_2O_2) の Nd^{3+} を Ce^{4+} で置換する事により、実効的に x 個の電子をドーピングする事ができる。このような電子ドーピング系の場合は、反強磁性秩序は金属的な伝導にもかかわらずなかなか消えないが、 $x = 0.15$ で超伝導と接している。さらに電子をドーピングするとホールドーピング系と同様、通常の金属になる。

一方、図 4 に示した、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ は、伝導電子が局在スピンと軌道自由度とに結合して多彩な電子相をつくる。母物質 $NdMnO_3$ は電子のクーロン反発力の効果により反強磁性 Mott 絶縁体になっている。このときの e_g 電子の軌道は図に示したように $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が風車のように面内で交互に並び面間では同じ軌道が並んでいる。このとき、軌道整列を反映し、ヤーンテラー効果により交互に引き伸ばされた MnO_6 八面体が並ぶ結晶格子変形が見られる。この Nd^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換する事により母物質にホールを導入すると、 $x = 0.1$ 付近から強磁性が出現する。さらに Sr の組成比 x を増加していくと ($x > 0.2$)、軌道秩序が融解し、系は等方的強磁性金属状態となる。 $x = 0.45$ 付近を越えるに従って強磁性転移温度 (T_c) は低下してゆく。 $x = 0.50$ では、 Mn^{3+} (e_g 軌道あり) と Mn^{4+} (e_g 軌道なし) が交互にチェッカーボード状に電荷・軌道整列する。そのときの時期構造は CE 型と呼ばれるジグザグ常の強磁性スピンのパスが走る形の複雑な反強磁性磁気構造をとる。さらに x を増加させると、 $0.52 \leq x \leq 0.63$ の領域で x^2-y^2 の軌道秩序が起こり、2 重交換相互作用により ab 面内が強磁性的となる。c 軸方向は、2 重交換相互作用が働かず、 t_{2g} 局在スピン間の超交換相互作用のために反強磁性秩序を示し、結局、層状反強磁性体 (A 型) となる。さらにドーピングを進め、 x が 0.63 を超えると x^2-y^2 型の軌道秩序は、 $3z^2-r^2$ 型の軌道秩序に変化し、このため強磁性鎖が反強磁性的に結合した C 型の反強磁性体になる。すなわち、c 軸方向に伸びた $3z^2-r^2$ 軌道と酸素の $2p_z$ 軌道の混成により、c 軸方向の 1 次元的な 2 重交換相互作用が働き、この方向に強磁性秩序を作っている。

これら 2 つの例に示したように、フィリングを制御する事により多彩な電子物性が発現する事がある。

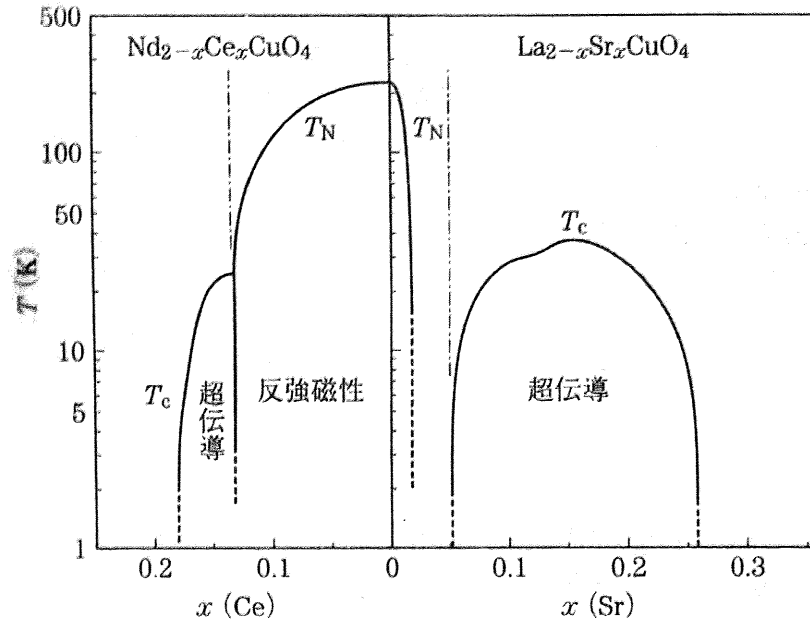


図4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子相図.

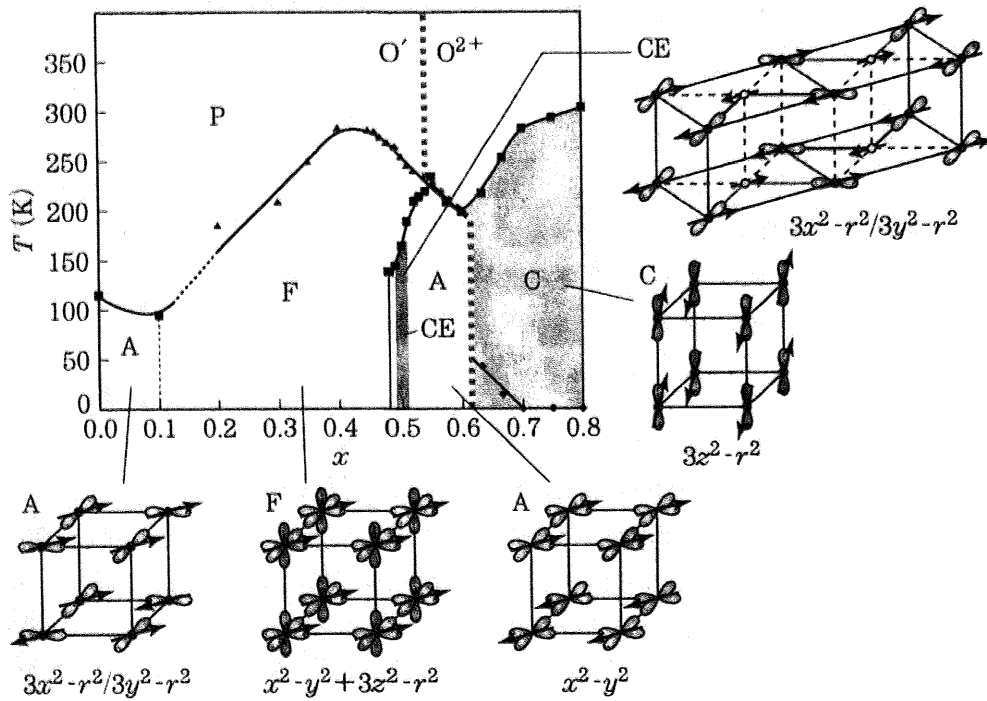


図5 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図. A は反強磁性、F は強磁性を示す.

2 Na_xCoO₂

本研究で扱う Na_xCoO₂ は、Na 含有量 x を通したフィリング状態の変化によって、Pauli 常磁性金属のような遍歴電子系のような挙動を示したり、Curie-Weiss 常磁性金属のような局在電子のような物性を示しめず興味深い物質である。本節では、Na_xCoO₂ についてのこれまでの研究経緯およびその概略を述べる。

2.1 Na_xCoO₂ の結晶構造と組成

Na_xCoO₂ は、1973 年に Fouassier によって発見された物質 [15] であり、電荷供給層である Na 層と、電気伝導および磁性を担う CoO₂ 層が交互に積層した層状構造をもつ。その結晶構造を図 6 に、結晶構造パラメータを表 4 に示す。

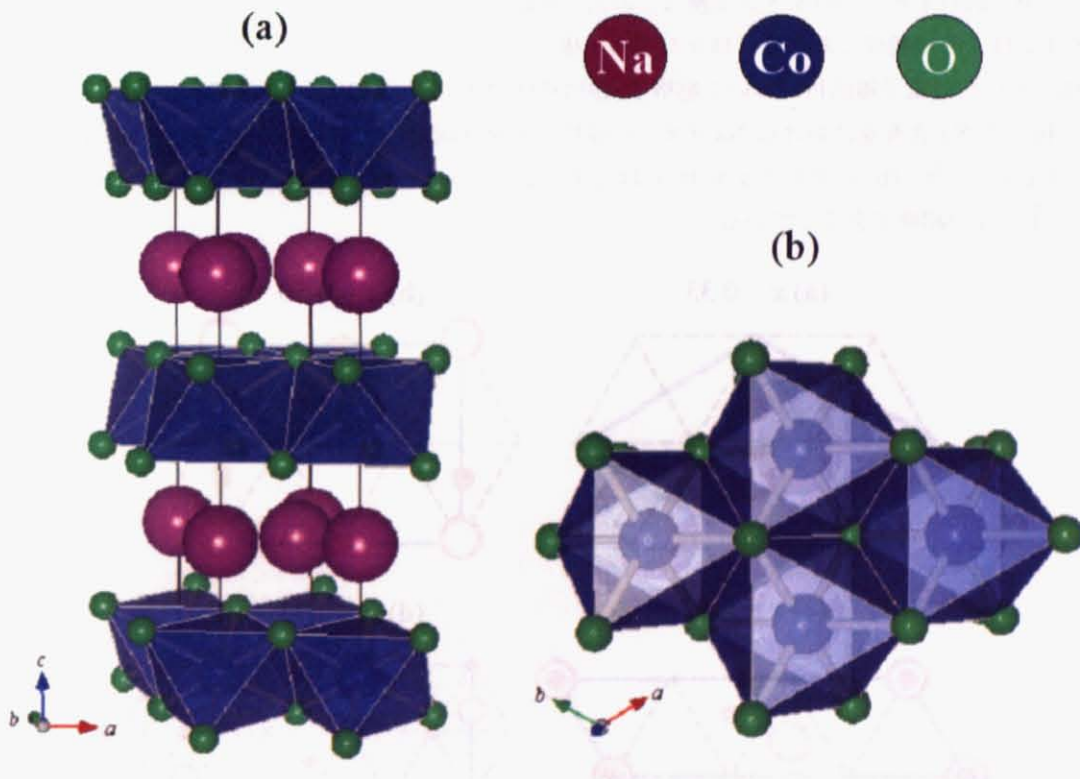


図6 Na_xCoO₂ の (a)c 軸方向への結晶構造、(b)CoO₂ 面内の結晶構造. 八面体は CoO₆ 八面体を表す.

電荷供給層である Na 層において、Na イオンは、Na1・Na2 の 2 サイトを有しており (表 4)、そのうち半数未滿をランダムに占有する [16]。そのため、Na は大きな不定比性を有している。Na_xCoO₂ において、Na イオンは大きな不定比性を有するだけでなく、不定比性を $0.2 \leq x \leq 1$ の範囲で制御する事ができる。Na イオンは、1 価のアルカリ金属であり化学活性が非常に強い。また O₆ プリズムに配位されているため、隣接するサイトに移動しやすく、外部からの刺激により容易に動かす事が可能である。そのため、ソフト化学や電気化学などの手法により、CoO₂ 層の構造に影響を与えることなく、Na 組成を制御できる。例えば、Na₂CO₃ と Co₃O₄ を原料とした一般的な固相反応法においては、 $0.70 \leq x \leq 0.78$ の範囲で試料が得ることができ、強力な酸化環境下において合成を行うことにより、 $x < 0.70$ の試料を得る事ができる。逆に、還元環境下で合

表 4 $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ の結晶構造パラメーター [18]

Atom	Site	x	y	z	OCC
Na1	6h	0.048(3)	0.096(6)	0.250	0.071(4)
Na2	6h	0.727(1)	0.454(2)	0.250	0.166
Co	2a	0	0	0	1
O	4f	0.3333	0.6667	0.09046(7)	1

(晶系：六方晶、空間群： $P6_3/mmc$ 、格子定数 (Å)： $a = 2.834, c = 10.90$)

成する事により、 $x > 0.78$ の試料を得ることができる [17]。また、水分子など別の分子のインターカレート、Na イオンから別のイオンへのイオン交換などの化学修飾を行う事もできる。

Na イオンは、その組成にあわせて様々な超格子構造をとることが理論的に予想されており、同時にいくつかの組成においては電子線回折において超格子反射が観測されている [19, 20]。その一例を図 7、図 8 に示す。図 7 は、種々の Na 含有量における Na イオンの秩序状態を理論的に予測した結果である。図 7(a) に示した $x = 0.33$ は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、(b) に示した $x = 0.50$ は $\sqrt{3} \times 2$ 、(c) に示した $x = 0.67$ は 1×3 、(d) に示した $x = 0.75$ は $\sqrt{3} \times 4$ の超格子を示している。

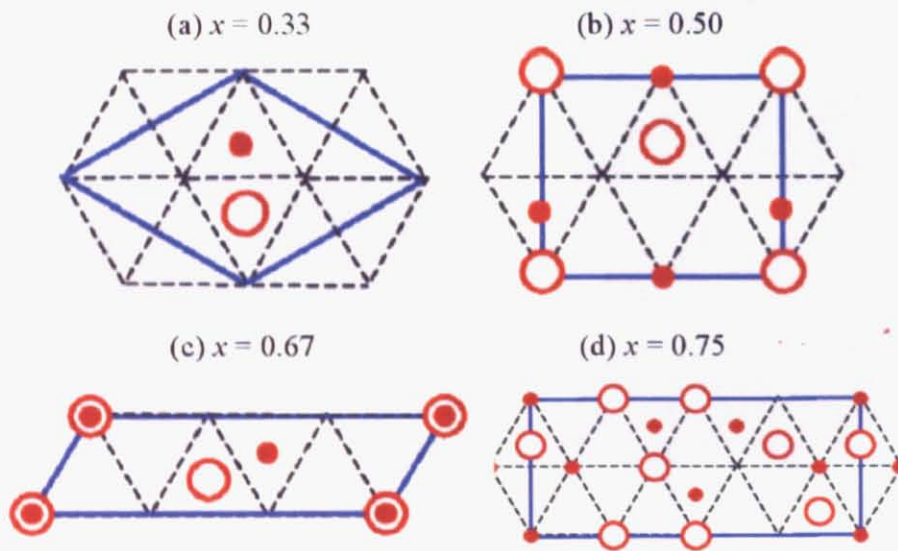


図 7 Na_xCoO_2 における様々な Na 含有量に対して理論的に予想される、Na イオンの超格子パターン。点線は Co イオンによる三角格子を示す。○は下層、●は上層に存在する Na イオンを示している。 [19]

一方、電気伝導および磁性を担う CoO_2 層は、 CoO_6 八面体が互いに稜共有した構造をとる (図.6(b))。また、 CoO_2 層において Co イオンは 2 次元三角格子を組んでいる。それに伴い Co イオン上に局在するスピンの反強磁性相互作用すると幾何学的にフラストレートする。

CoO_2 層の Co イオンは、Na 不定比性に伴い $\text{Co}^{3+}(d^6)$ から $\text{Co}^{4+}(d^5)$ までの様々な価数を取り、非常に幅広い範囲で d 電子数を制御できる。 Na_xCoO_2 における Co イオンの電子配置は d^6 から d^5 の間で、低スピン配置を取っており、 t_{2g} 軌道は埋まらない。これを反映して、 Na_xCoO_2 は、わずかな例外を除いて金属的な

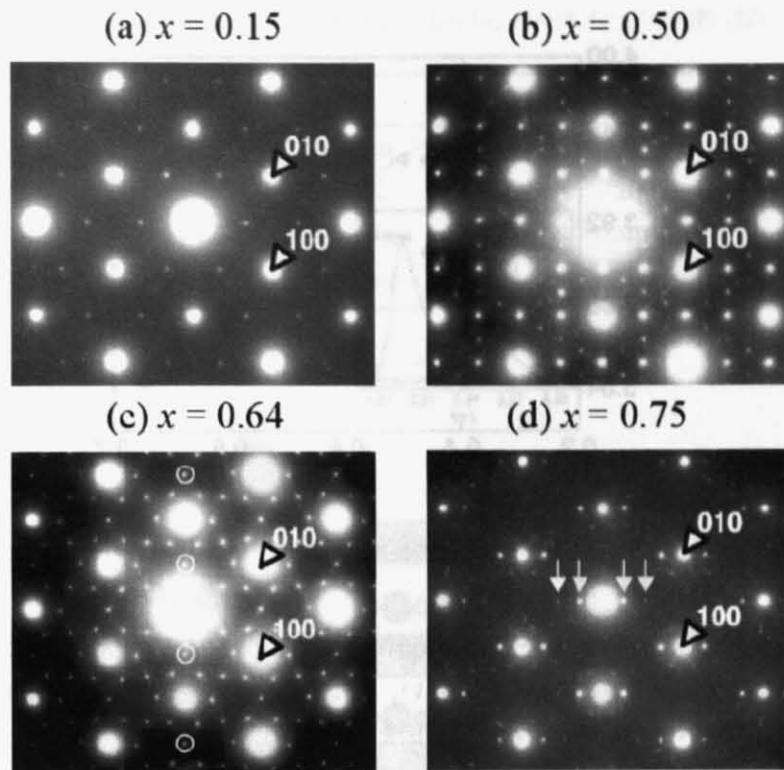


図8 Na_xCoO_2 における種々の Na 含有量に対する電子線回折像 [20]

挙動を示すことが知られている。また、Na 含有量の減少する (ホールドーピング) に伴い、 $S = 1/2$ の量子スピンのドーピングされていくことになる。

Na_xCoO_2 の層状構造がもたらす特徴として、Na 含有量の変化により格子定数が異方的に変化する事が挙げられる。特に、c 軸長は Na 含有量が減少するに伴って大きく伸びる。これは、Na 層と CoO_2 層間に働くクーロン引力のためである。そのため、一般に、 Na_xCoO_2 の Na 含有量の変化は c/a によって見積られることが多い (図 9)。

このように Na_xCoO_2 は、幅広い範囲での d 電子数の制御、および各組成における特徴的な Na イオンの超格子構造が相まって、多彩で特異的な電子物性を生み出す。

2.2 Na_xCoO_2 の物性

Na_xCoO_2 は元来、Na イオンの高い移動度と大きな電気伝導度のために高いエネルギー密度を誇る固体 2 次電池のカソード材料として注目されていた。そこに、1997 年に寺崎らにより $x \sim 0.70$ 付近の組成において、金属的な電気伝導を示しながら、室温で $S \sim 100\mu\text{V}/\text{K}$ にも及ぶ、金属としては異常に大きな熱起電力を持つことが報告 (図 10、表 5) された [22]。この大きな熱起電力には、 Na_xCoO_2 において強い電子相関のためあらわになったスピン・軌道の自由度が重要な役割を果たしていると提案され、それ以来、強い電子相関が多彩な物性を発現する系として数多くの研究者の研究対象となった [23, 24]。さらに、2003 年に高田らにより水分子をインターカレートした水和物 (図 11) において、Co 酸化物で初の超伝導が発見され [25]、非従来型の超伝導の候補物質、あるいは Cu 酸化物高温超伝導体の参照物質として今でも盛んに多数の研究者が日夜研究に取り組んでいる。

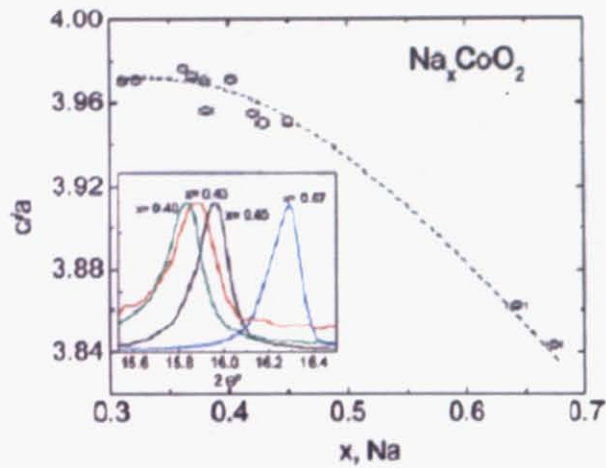


図9 Na_xCoO_2 における Na 含有量と c/a の相関 [21]

d バンド金属である Na_xCoO_2 は、狭い Co3d 軌道に由来する $U > 4\text{eV}$ の大きなオンサイト Coulomb 反発を持った、典型的な強相関金属である。それに伴い、先に示した高い熱起電力、水和物超伝導をはじめとして、複雑な磁気相図、電気伝導を示す。それらの一例を以下に示していく。

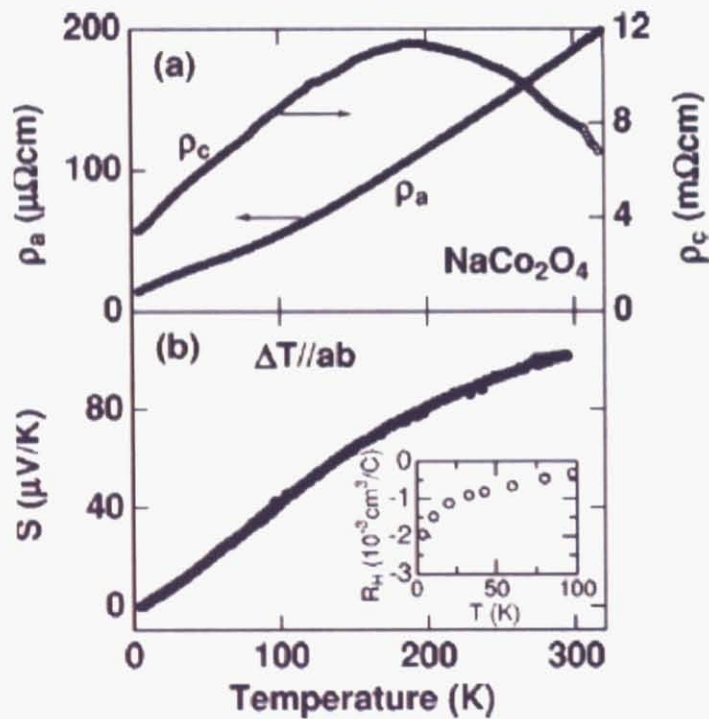


図10 Na_xCoO_2 単結晶試料の電気抵抗率と熱起電力の温度依存性 [22]

表5 300Kにおける、 Na_xCoO_2 と Bi_2Te_3 のパラメーター比較 [22]

parameter	Unit	Na_xCoO_2	Bi_2Te_3
ρ	$\text{m}\Omega \text{ cm}$	0.2	1
$ S $	$\mu\text{V}/\text{K}$	100	200
S^2/ρ	$\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$	50	40
μ	cm^2/Vs	13	150

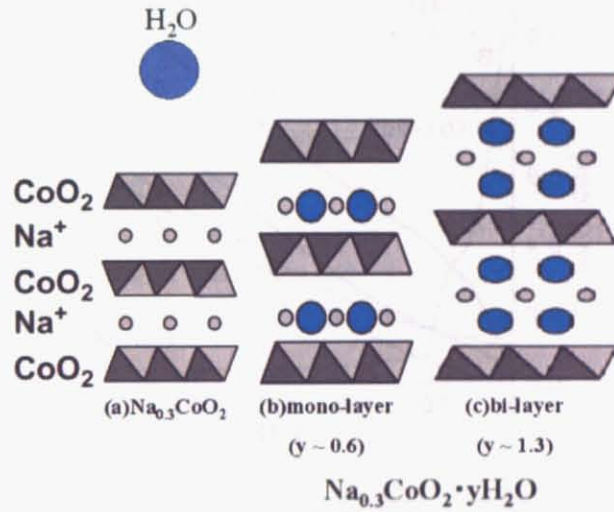


図11 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

表6 Na_xCoO_2 の磁性パラメータ [26]

Na_xCoO_2	C	μ_{eff}	θ_W	χ_0
x	$(\text{cm}^3\text{K}/\text{mol})$	$(\text{unit of } \mu_B)$	(K)	$(\text{emu}/\text{mol}_{\text{Co}})$
0.92	0.0130(5)	0.32	-55(±3)	0.8×10^{-4}
0.75	0.0984(9)	0.88	-48(±1)	1.1×10^{-4}
0.6	0.084(3)	0.82	-97(±3)	3.7×10^{-4}

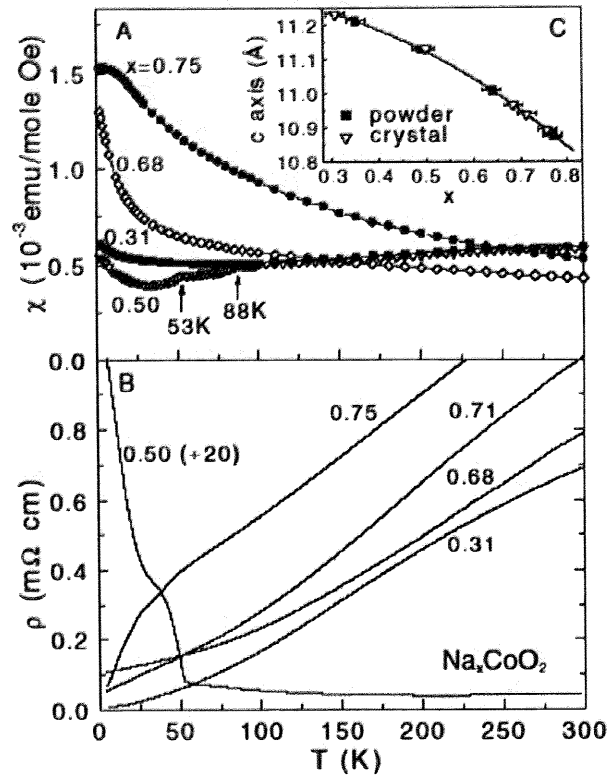


図12 Na_xCoO_2 単結晶における (A) 磁化率 χ と (B) ab 面内の電気抵抗率 ρ の温度依存性 [27]

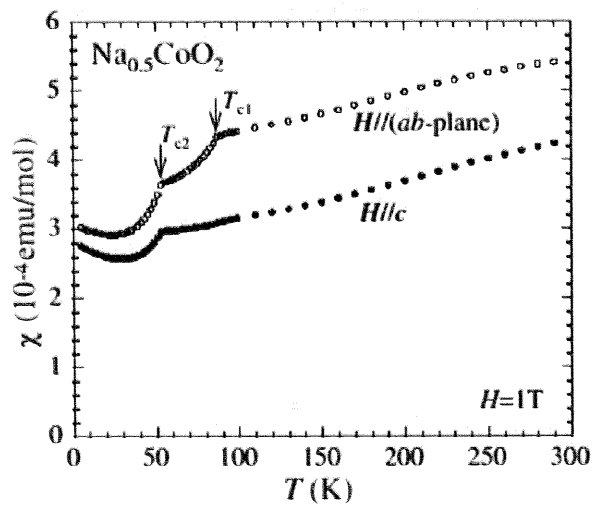


図13 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の単結晶における磁化率 χ の異方性 [28]

2.2.1 Na_xCoO_2 の磁性

Na_xCoO_2 の磁性について述べる。

CoO_2 層の Co イオン上に存在するスピンは、Na と O の sp^2 混成軌道を介した直接的な超交換相互作用によって、隣接する CoO_2 層にある 6 つの最近接 Co イオン上にあるスピンとカップルする。その為に、 Na_xCoO_2 の磁性の次元性は、Na 含有量 x の多い領域で 3 次元的であり、Na 含有量の減少に伴い 2 次元的になっていく。また、 Na_xCoO_2 の磁性は、Na 含有量 x によって非磁性、Pauli 常磁性、Curie-Weiss 常磁性、反強磁性や強磁性と多種多様である。 Na_1CoO_2 は、低スピン状態の Co^{3+} で閉殻で、3d 軌道にスピンが存在せず非磁性である。Na 含有量 x を減少させていくと、図 12 から分かるとおり、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ が $T_N = 22\text{K}$ において磁気秩序を示す [29]。この磁気秩序は、SDW (spin density wave) 由来の反強磁性秩序と考えられている。また、寄生強磁性に由来する弱強磁性を示すと言う報告もある。さらに Na 含有量を減少させると、Na 含有量 x が $x > 0.50$ の範囲において、 Na_xCoO_2 は Curie-Weiss 常磁性を示す。表 6 に示したように、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 (x > 0.50)$ の Weiss 温度は、負の値を示す [26]。従って、スピン間の相互作用は、反強磁性的であることが分かる。さらに、Na 含有量 x を減少させていくと、 $x < 0.50$ の領域において、 Na_xCoO_2 は温度依存性をほとんど示さない Pauli 常磁性を示すことが報告されている。注目すべきは、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ が $T = 88\text{K}(T_{c1})$ と $53\text{K}(T_{c2})$ に磁気異常を示す事である [27]。 T_{c2} における $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の異常はいずれの磁場方向でも現れるが、 T_{c1} における異常は $H // ab$ に磁場を印加したときのみ現れる (図 13) [28]。 $x = 0.50$ の相についての詳細は、後述する。

2.2.2 Na_xCoO_2 の電子輸送特性

続いて、 Na_xCoO_2 の電気伝導特性について触れていく。まず、 Na_1CoO_2 は、バンド絶縁体である [30]。さらにそこから Na 含有量を減少させていくと、図 12 より分かるとおり、 Na_xCoO_2 は、ほぼ全ての組成において金属的挙動を示す。ただし、その温度依存性は組成により全く異なる。例えば、SDW の磁気秩序を示す $x = 0.75$ は、 $T = 22\text{K}$ 付近から電気抵抗が急激に下がり、その温度依存性が上に凸である。これは、SDW 秩序形成に伴い伝導電子に対するスピン散乱が減少するためである。それに対し、低い Na 含有量の試料は下に凸の温度依存性を示す。電気抵抗率においても、 $x = 0.50$ はその他の組成とは異なった挙動を示す。 $x = 0.50$ は金属的挙動ではなく半導体的挙動を示し、 T_{c2} において金属-絶縁体転移を起こす [27]。これについても、次節で詳細について述べる。

2.2.3 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の物性

$\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率 ρ は、半導体的であり、 T_{c2} において絶縁体に転移を生じる。また、帯磁率 χ は、 T_{c1} と T_{c2} において異常を示す。このように、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ は、多彩な物性を示す Na_xCoO_2 系の中にあっても特異的な物性を示す。それ故に現在においても、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ は数多くの研究者によって多くの議論がなされている。

$\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の特異的な物性には、超格子を組んだ Na の配列が重要な役割を果たしていると考えられている。 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ は、図 7(b)、図 8(b) にも示したとおり、Na が $2a \times \sqrt{3}a$ の超格子を組んでいる [19, 27]。 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の Co イオンのサイトが、 $T > T_{c1}$ から、2 サイト存在していることが ^{59}Co による NMR/NQR によって報告されている (図 14) [28]。NMR/NQR および中性子回折より、それぞれの Co サイトにある磁気モーメントは $T < T_{c1}$ において異なる大きさを有し、ひとつの磁気モーメント (μ_1) は ab 面に水平に、またもうひとつの磁気モーメント (μ_2) は c 軸に水平に存在していることが明らかになっている。それぞれの磁気

モーメントの大きさは、 $\mu_1 \sim 0.34 \pm 0.03 \mu_B$ 、 $\mu_2 = \mu_1/3$ と見積もられている。それらの磁気モーメントは T_{c1} で反強磁性秩序をしている。そのときの、反強磁性秩序の磁気構造を図 15 に示した。磁気モーメント μ_1 、 μ_2 はそれぞれ Na イオンの超格子に依存した位置に存在している。 T_{c1} における磁気異常は、以上のような機構で説明される。また磁化率の異常と、Co サイトが室温から 2 サイトあること、 T_{c1} 以下において各サイトの磁気モーメント μ の大きさが異なる事から少なくとも T_{c1} 以下において電荷分離を起こしていると考えられる。しかし、 T_{c2} における電気抵抗率の絶縁体転移は T_{c1} について示してきたような明確な理解はなく、この物質における疑問のひとつとなっている。その理解のひとつとして、 T_{c2} において Fermi 面でネスティングが生じ Fermi 面にギャップが開くという CDW 的な機構が提案されている [31]。

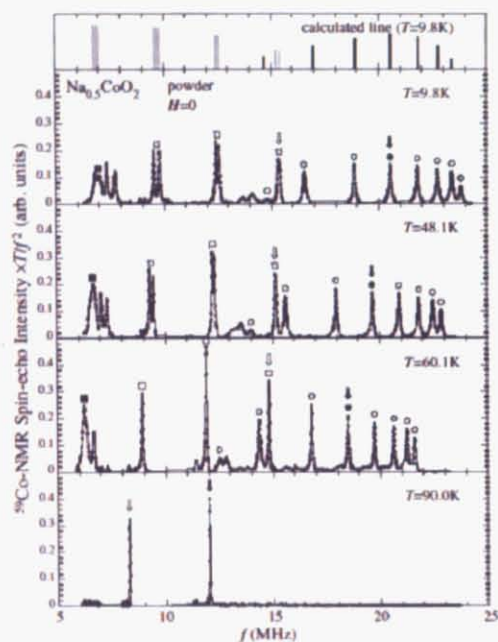


図 14 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ における ^{59}Co による NMR/NQR 測定の結果 [28]

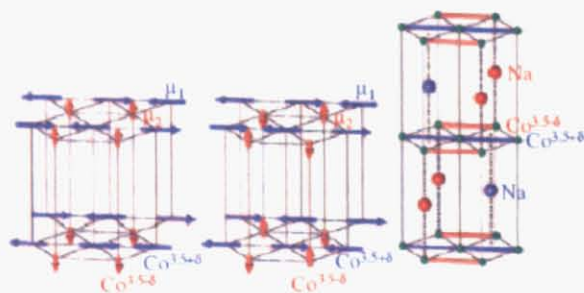


図 15 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ における T_{c1} の反強磁性秩序で予想される磁気構造 [28]

2.2.4 水和物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の相図と超伝導

2003年、高田らによりナトリウムコバルタイト水和物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が $T_c = 4.5\text{K}$ で超伝導転移することが発見された [22]。ナトリウムコバルタイトの超伝導は、Na 層に水分子をインターカレートする事で初めて発現する。ナトリウムコバルタイト水和物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造として、 CoO_2 層間に一層の水分子が挿入された monolayer 水和物 ($y \sim 0.6$) と、二層の水分子が挿入された bilayer 水和物 ($y \sim 1.3$) が知られている (図 11)。超伝導を示すのは、bilayer 水和物のみである。その時の Na 含有量は、 $x \sim 0.35$ 程度であるが、その Na 含有量はある程度の幅を有している。

これまで述べたとおり、 Na_xCoO_2 の電気伝導および磁性は CoO_2 層が担っている。超伝導状態にあるナトリウムコバルタイトの Co イオンの価数を Na 含有量から見積るとおよそ $\text{Co}^{3.65+}$ になる。しかし、高田らのグループは挿入された水分子の一部が、 H_3O^+ として存在している事を見出した。この結果は、高酸化状態にある Co イオンの価数を H_3O^+ が補償していることを示している。従って、ナトリウムコバルタイト水和物の組成式は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ではなく $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ となり、超伝導状態にある $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の Co の酸化状態は単純に Na 含有量には依存しない。実際には、 $\text{Co}^{+3.50}$ 付近であることが酸化還元滴定による化学分析により確かめられた。2005年に、桜井らによって $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O}^+)_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における Co の価数を一定に保ったときの、Na イオンと H_3O^+ イオンの比 (z/x) に対する、ナトリウムコバルタイト水和物の超伝導特性が報告された (図 16)。その結果、図 16 に示すようにナトリウムコバルタイト水和物の超伝導は、 $(z/x) < 0.70$ と $(z/x) > 0.80$ の $0.70 < (z/x) < 0.80$ に存在する磁気秩序相を挟んだ二つの領域に存在する事が明らかになった。また、超伝導相と磁気秩序相の境界付近の組成に対し磁場をかけると、超伝導転移が抑えられる事も報告された [32]。同時に、磁気秩序相を挟んだそれぞれの超伝導相の超伝導特性が異なる事が、さらなる研究によって明らかになっている。これは非常に面白い結果である。なぜなら、Cu 酸化物高温超伝導においても、超伝導相に隣接して反強磁性秩序相が存在しており、ナトリウムコバルタイト水和物の特性と類似点が見られるからである。

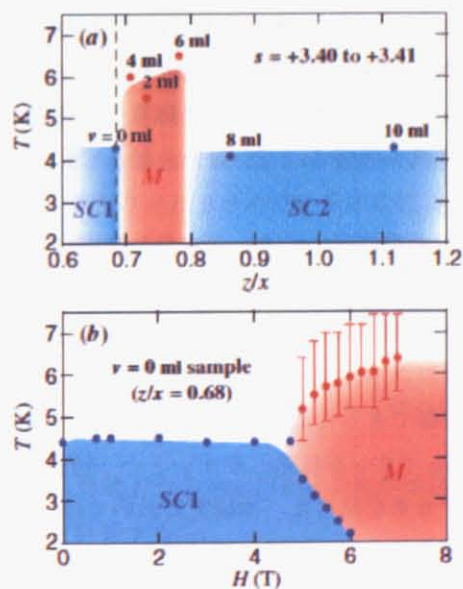


図 16 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O}^+)_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における (a) z/x - T 、(b) H - T 相図

3 目的

ここまで示してきたように、強相関電子物質 Na_xCoO_2 は前節で示した強相関バンド絶縁体であり、Na の不定比性を通して幅広いバンドのフィリング状態を選択でき、それに呼応するように多彩な電子物性を示す興味深い物質である。興味深い電子物性の例として、

1. $x=1$ はバンド絶縁体である。
2. $x>0.75$ で SDW 由来による反強磁性転移を起こす。
3. $x=0.70$ で Curie-Weiss 常磁性金属であったのが、 $x=0.35$ では Pauli 常磁性金属に変化する。
4. $x=0.50$ において、反強磁性秩序、及び金属絶縁体転移を示す。
5. 水和物化する事によって、超伝導相が現れる。
6. 特定の組成において、 Na^+ イオンが超周期構造を有する。

などがあげられる。このように Na_xCoO_2 の系は、Na 含有量に対して多彩な電子物性を示すが、Na 含有量や Na の秩序状態をコントロールする事が困難であるため、 Na_xCoO_2 における Na 不定比性と電子物性の相関を系統的に研究した例は少ない。この系における、様々な電子物性をより深く理解するためには、Na 含有量と電子物性の相関を系統的に調べる事が必要不可欠である。そこで本研究の目的を強相関電子系物質 Na_xCoO_2 の Na 不定比性と電子物性の相関を系統的に調べる事とする。

先にも述べたように、超伝導状態にあるナトリウムコバルト水和物の化学式は H_3O^+ の存在の為に $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O}^+)_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ となる。その時の、Co イオンの価数は +3.5 付近である。図 13 に示したように、超伝導状態にある Co イオンの価数を一定に保ちながら、Na 含有量 x と H_3O^+ 含有量 z の比 (z/x) を変化させると、超伝導相に隣接して磁気秩序相が存在する事が分かっている。これは非常に興味深い結果である。この性質は、Cu 酸化物の高温超伝導など非従来型の超伝導を示す物質に共通しているからである。ここで注目すべきは、母物質 Na_xCoO_2 も $x=0.50$ ($\text{Co}^{3.5+}$ で $d^{5.5}$) で反強磁性秩序を示すことである。 Na_xCoO_2 の超伝導は、 $\text{Co}^{3.5+}$ 付近で発現しているが、その構造は H_2O 分子が Na 層を挟むように挿入されており、母物質とは異っている。では、母物質 Na_xCoO_2 で反強磁性秩序を示す $x=0.5$ ($\text{Co}^{3.5+}$) から Na 含有量を変化させたとき、隣接領域にはどのような電子相が存在するのであろうか？その答えは、非常に興味深いものであると予測される。しかし、その答えは良く理解されていない。従って、本研究では $x=0.50$ 付近を中心に電子物性を調べる。

しかし、先にも示したとおり、この系において Na 含有量の制御は非常に困難である。なぜなら、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。また、従来の方法では合成を室温で行う為に、Na イオンの拡散に限界があり、試料中に Na イオンの不均一が生じる恐れがある。従って、より高温での合成プロセスの確立が望まれる。

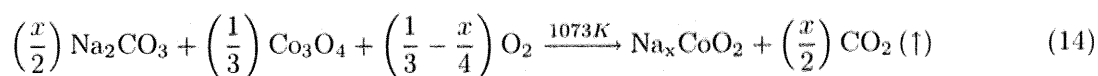
そこで、Na 含有量 x を細かく制御できる合成プロセスを確立させることから研究を始めることとする。具体的な施策として、 Na_xCoO_2 の Na イオンが拡散しやすいという性質をうまく利用する事により、 Na_xCoO_2 における Na 含有量を細かく制御する事を試みた。本研究においては、この合成プロセスを用いて用意した試料に対して各種測定を行い、その結果について詳細に議論する。

第 II 部 実験

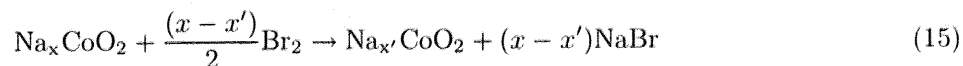
4 試料作製

4.1 多結晶

Na_2CO_3 と Co_3O_4 を原料とした通常の固相反応法 (式 14) を用いることにより、 Na_xCoO_2 ($0.70 \leq x \leq 0.78$) の組成の多結晶試料が合成可能である。



先にも述べたとおり、通常の固相反応法によって Na 含有量 $x < 0.70$ の試料の合成は、Co イオンの価数が大きくなる為難しい。従って、何らかの方法を用いて試料を酸化させる必要がある。通常、強力な酸化剤を用いた溶液中の酸化反応が用いられる。強力な酸化剤として、 Br_2 や I_2 が使用される。 Na_xCoO_2 を Br_2 のアセトニトリル溶液に浸漬すると、以下の反応 (式 15) に従って Na^+ イオンが引き抜かれて試料が酸化される [33]。



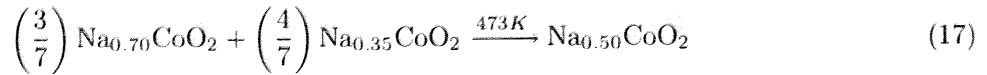
ここで、 x' は臭素の酸化力と活量、すなわち酸化還元電位によって決まる。酸化還元電位は Nernst の式 (16) に従う。

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left(\frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}\right) \quad (16)$$

(E^0 : 標準電極電位, R : 気体定数, T : 温度, F : ファラデー定数, $[X]$: X の活量) 電位は臭素の活量 $[\text{Br}_2]$ の対数関数になっている事から、実効的にそれを大きくする為には活量を指数関数的に増大させる必要がある。また、反応により Br^- が生成し、 $[\text{Br}^-]$ が増大する事を考慮すると、合成可能な x' には上限がある。

加えて、この方法を用いて試料を合成する場合、Na 含有量を系統的に変化させる事が非常に困難となる。本研究の目的は、Na 含有量を系統的に変化させたときの Na 不定比性と電子物性の相関を明らかにすることである。従って、Na 含有量の低い試料合成にあたり、これまで用いられてきた式 (15) のようなソフト化学修飾法に変わる合成プロセスを確立する必要がある。そこで、本研究では新たな合成プロセスを Na_xCoO_2 に対して適用した。そのプロセスの概念図を図 17 に、またその概略及び反応例 (式 (17)) を以下に示す。

1. 通常の固相反応法及びソフト化学修飾法 式 (15) により Na_xCoO_2 ($0.70 \leq x \leq 0.78$) と Na_xCoO_2 ($0.30 \leq x \leq 0.40$) をそれぞれ合成する。
2. 1. により合成した 2 つの試料を、目的とする Na 含有量の化学量論比にあわせて混合する (式 17)。
3. 混合した試料は、石英管中に真空封管する。
4. 真空封管した試料を種々の温度 (373K、423K、473K、523K) において反応させる。反応は 24 h 行った。



試料は炉冷により徐冷又は、水に石英管を浸すことにより急冷した。

この合成プロセスのポイントは、層状構造をとる Na_xCoO_2 において Na イオンが非常に拡散しやすいという性質をうまく利用した点にある。ただし、高酸化状態にある Co イオンは不安定であり、高温 ($T \geq 523\text{K}$) で熱力学的に安定な $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ と Co_3O_4 に分解する。その為、高温での反応は不可能である。また、Na 含有量の低い試料は吸湿性が強く、グローブボックス内で扱う必要がある。

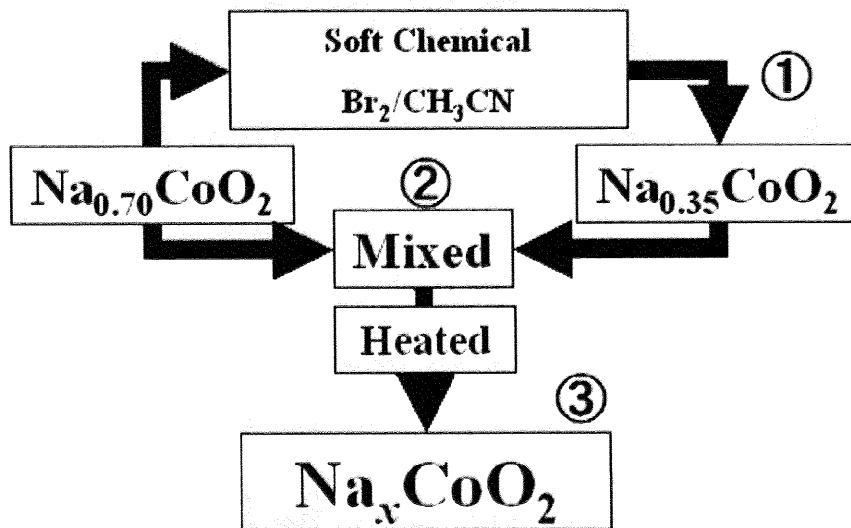


図 17 Na_xCoO_2 の合成プロセス概念図

4.2 単結晶

$\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の単結晶育成は Floating Zone 法 (FZ) を用いて行った。FZ 法とは棒状の試料を集光加熱することで局所的に溶融させ、浮遊帯域溶融部位 (Floating Zone) を作り、その後この溶融部位を徐冷することで単結晶を析出させる方法である。その単結晶育成の手順を以下に示す。また図 18 に、FZ 法で用いる装置の概念図を示す。

1. 原料粉を混合、仮焼し出発原料を得る。
2. 出発原料を等方圧下で加圧成型し、その後、焼結させることにより試料棒を得る。
3. (物質によっては、一度 Premelt させる事により、試料棒の密度を上げる)
4. 楕円体のミラーによって集光された赤外光により試料を加熱し、試料棒を溶融させる。
5. 溶融箇所を結晶成長に適した速度で移動させ単結晶を育成する。

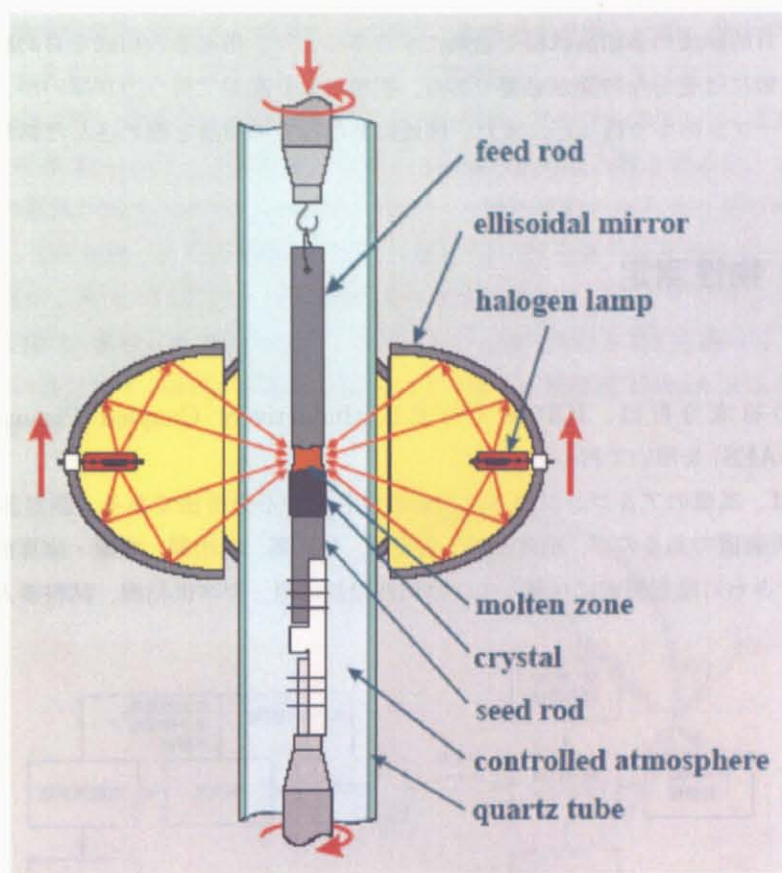


図 18 FZ 装置の概念図 [34]

まず、原料粉である $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ を多結晶試料と同様の方法で合成し、8mmφの試料棒を準備した。FZを行うに当たり、試料棒より Na が蒸発すること防ぐために 5 atm の酸素圧をかけながら結晶育成を行った。以下に、単結晶育成時の条件を示す。

ランプ 500W

酸素圧 5atm

育成速度 0.8mm/h

回転速度 15rpm/15rpm

より高品質でシングルドメインである単結晶育成のため、育成棒は細く、そして長時間成長させる事を心がけて育成を行った。

次に、FZを用いて育成した単結晶の Na 含有量制御法を示す。 Na_xCoO_2 は層状構造をとり Na イオンが O_6 プリズムに配位されているために隣接サイトに移りやすい。そこで、多結晶の場合と同様に、 Na_xCoO_2 の Na が拡散しやすい性質を利用して単結晶試料中の Na 含有量を変化させた。具体的には、以下式に示すように $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の単結晶を、目的とする組成を有する多結晶試料の中に埋焼く方法を用いた。その際、目的組成の多結晶試料の量を単結晶の量に対して十分に多くしておく必要がある。



このようにして、目的組成の多結晶試料を過剰にする事により、単結晶の組成を目的組成に近づけることができる。ただし、拡散には十分な時間が必要である。拡散はより高温で行う方が早い、目的組成の分解を防ぐため、110℃のオープンの中で行った。また、埋焼にあたって単結晶を埋め込んだ試料は、加圧成型後石英管中に真空封管した。

5 試料評価・物性測定

5.1 組成分析

作製した試料の組成分析は、ICP 発光分光法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry:ICP-AES) を用いて行った [35]。

ICP 発光分析法は、高温のアルゴンプラズマ冷起源を利用する分析法である。測定装置全体の概略図を図 19 に示す。発光分析装置であるので、励起源部、集光部、分光器、検出器、増幅・演算部、データ記録部が基本構成要素である。さらに励起源部に付属して、高周波励起電源、ガス供給源、試料導入部がある。

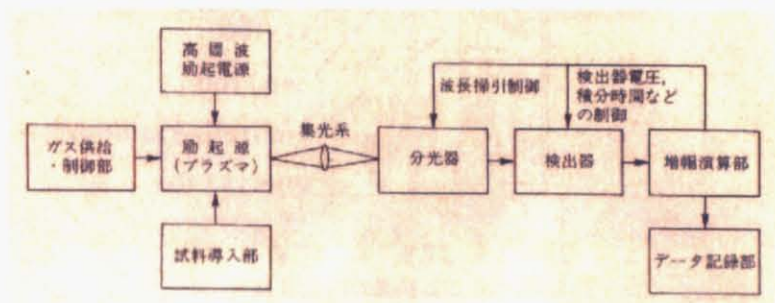


図 19 ICP 発光分析装置の概略図

図 19 の装置構成要素から分かるように、まず励起源部のトーチに冷却、補助、キャリアの 3 種類のアルゴンガスを流し、誘導コイルに励起電源からの高周波電力をかけて、トーチ上にプラズマを生成する。プラズマが安定した後、試料導入部からネブライザーを通して試料溶液をプラズマ中に導入すると、測定対象元素の原子またはイオンが励起され、発光する。この発光を集光して分光器の入りロスリット上に結像させ、分光器で測定元素の発光線を選択し、出口スリットを通して検出器に導く。検出器には一般に光電子倍增管が用いられる。光電子倍增管で光電変換された光電流は増幅・演算部で増幅され、アナログ量かデジタル量としてデータ記録部に入力され所定の信号として記録される。以上が、発光分析の測定操作の概略である。

5.2 粉末 X 線回折実験

合成した試料の相の同定を、粉末 X 線回折実験により行った。粉末 X 線回折装置は Mac Science 社製 MX P 21 system を用いた。回転対陰極式を用いた線源は、波長 1.54056 Å の Cu-K α 線で、である。ゴニオメーターは Bragg-Brentano 集中法光学系 (図 20) を採用している。Bragg-Brentano 集中法光学系は、分解能と回折強度のバランスがよい光学系である。

この系は、図 20、図 21 に示すように、円周角の定理に基づいている。試料を中心とし、X 線源と受光スリット (receiving slit:RS) を通るような円をディフラクトメーター円と呼び、その円の半径がゴニオメーター半径と等しい。焦点円は X 線源、試料表面の中心位置 (ディフラクトメーターの回転中心)、RS の 3 点を通る仮

想的な円で、その半径は回折角 2θ と共に変わる。試料は、乳鉢ですり潰した後、無反射板の表面に付着させ、その表面が焦点円と一致するようにセットする。X線の入射側から、ソーラーズリット (soller slit)、発散スリット (divergence slit:DS)、散乱スリット (scattering slit:SS)、ソーラーズリット、RS の順に一連のスリットを置く。その様子を図 22 に示す。X線源から発散したX線を試料に入射させると、まずソーラーズリット S_1 により垂直方向の散乱が抑えられる。次に DS を通り、X線が試料にあたる時の照射幅を変えるために散乱角が調整される。DS を通ったX線は試料によって散乱され SS を通り受光側のソーラーズリット S_2 に到達する。 S_2 は焦点円から外れた位置からの回折線や散乱線を除去し、バックグラウンドの上昇を防ぐ効果を持つ。 S_2 を通ったX線は、最後に焦点円に集光したX線の受光幅を決める RS を通って、ディテクターによって計測される。実際の測定では、線源の管電圧 35KV 又は 40KV、管電流 150mA 又は 300mA で行い、 $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ の回折実験を行った。

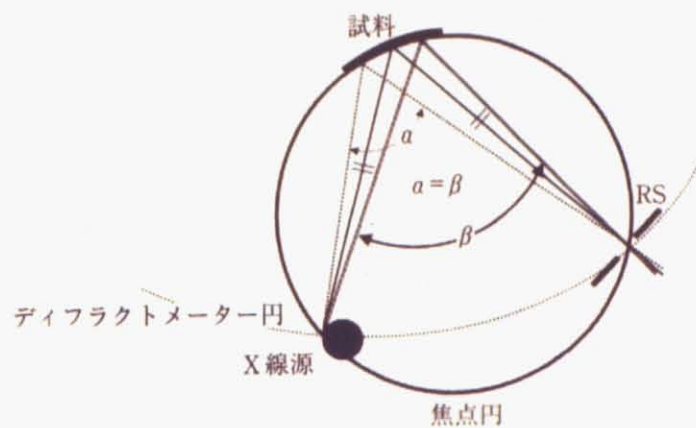


図 20 Bragg-Brentano 型集中法の原理

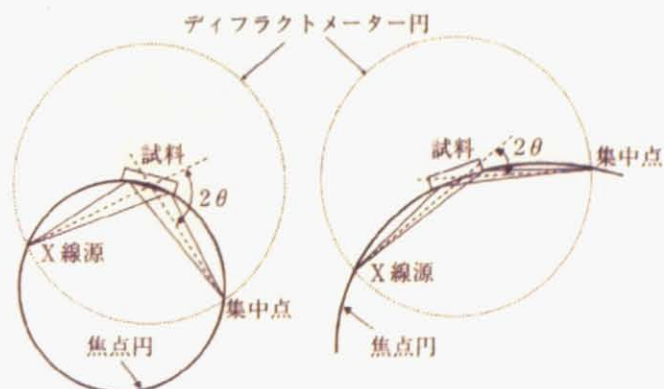


図 21 ディフラクトメーター円と焦点円

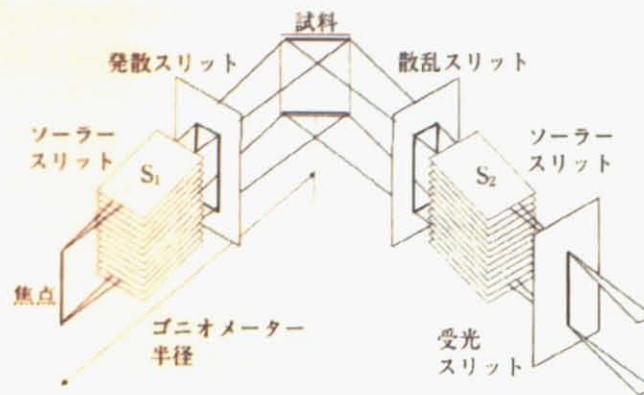


図 22 ディフラクトメーター円と焦点円

5.3 電子線回折実験

試料の超周期構造の観測を、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope:TEM) を用いて行った。TEM は試料中で原子により散乱・回折された電子を電子線回折パターンまたは透過電子顕微鏡像 (TEM 像) として得ることにより、物質の内部構造を観察ができる。TEM が観察する範囲は狭く、多結晶体においても十分に微小構造を観察する事ができる。TEM 像のコントラストには、散乱コントラスト、回折コントラストおよび位相コントラストがあり、それらには物質の組織的、構造的な情報が含まれている。電子線回折パターンには結晶構造や結晶方位などの情報が含まれており、TEM を用いる事により種々の情報を組み合わせることにより以下の事柄を知ることができる。

1. 試料の組織形態
2. 原子レベル構造
3. 結晶構造
4. 極微小領域

本研究においては、主に超周期構造の有無を明らかにするため、制限視野電子線回折の情報を用い実験を行った。

5.4 電気抵抗率測定

電気抵抗率測定は Quantum Design 社製 PPMS(Physical Properties Measurement System) を使用し、四端子法を用いて行った。端子には金線 (0.05mmφ) を、電極として銀ペーストを用いた。測定は 2 K~400 K の温度範囲で降温過程、昇温過程共に行った。

四端子法とは試料に電極を 4 点とり、電気抵抗率を測定する方法を指す [36]。まず図 23 に示すように、伝導ペーストが触れないように電極を 4 箇所つける。1 から 2 に電流を流し、3-4 間で電圧を測れば原理的に端子の抵抗を除去する事ができる。これが、四端子法の特徴・利点である。その理由を以下に示す。図 23 の等価回路を図 24 に示した。一定の電流を“抵抗 R_1 → 試料 R_s → 抵抗 R_2 ”の順に流す。理想的な電圧計の入カインピーダンスは無限大なので電圧計には電流は流れない。電流が R_3 と R_4 には流れないので、 R_3 と R_4 での

電圧降下がなく、試料の電圧降下のみをはかれる。こうして試料中での電位差や抵抗を計算するとき、端子の抵抗 $R_1 \sim R_4$ は表舞台に出てこない。従って、正確な電気抵抗が測定できる。測定した抵抗を試料の幾何学的サイズに依存しない物理量にするため、電気抵抗率に変換しておく必要がある。電気抵抗率 ρ とは、以下式 (19) で定義される。

$$\rho = R_s \left(\frac{S}{l} \right) \quad (19)$$

ここで、 S は電流が流れる方向と垂直な試料の断面積、 l は電流方向の試料の長さ（電圧端子間の長さ）である。

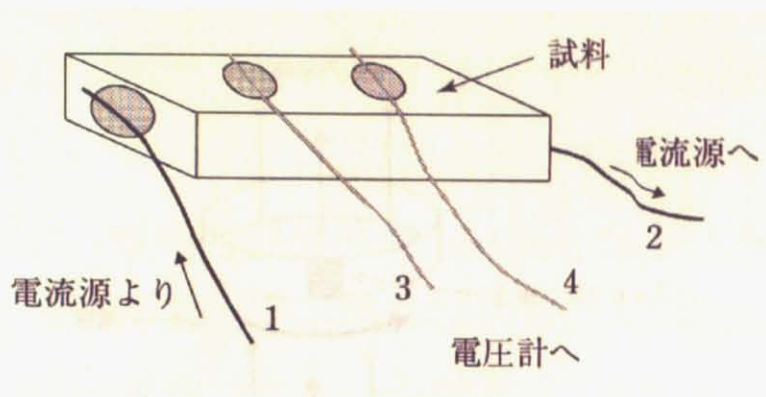


図 23 四端子法の概念図

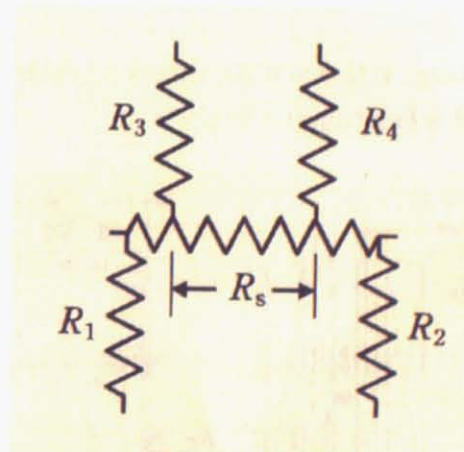


図 24 四端子法の等価回路。 R_s が試料の抵抗、 R_1 、 R_2 が電流端子の接触抵抗、 R_3 、 R_4 が電圧端子の抵抗。

5.5 帯磁率測定

試料の帯磁率の測定は、Quantum Design 社の SQUID (Superconducting Quantum Interference Device : 超伝導量子干渉計) を使用して行った。この原理を以下に説明する [36]。

超伝導体で囲まれた空間に磁束が侵入するとき、その磁束は量子化され、単位磁束 Φ_0 の整数倍となってい

る。外部磁束 Φ_{ex} と内部磁束 $\Phi = n\Phi_0$ とに差があるとき、これに相当する遮蔽電流がリング内に流れるが、超伝導の弱接点をもつリングでは、ある臨界点を越えると弱接点から磁束の侵入が起こる (図 25)。このとき、遮蔽電流が離散的に変化する。このような、超伝導の弱接点の示す現象を Josephson 効果とよび、次式 (20) から導かれる。

$$I = 2I_c \times \cos\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \pi \quad (20)$$

I : 接合が流す電流密度 I_c : 最大電流密度

遮蔽電流の変動をパルスとして検出すれば、単位磁束 Φ_0 を単位として外部磁束 Φ_{ex} が計測できる。

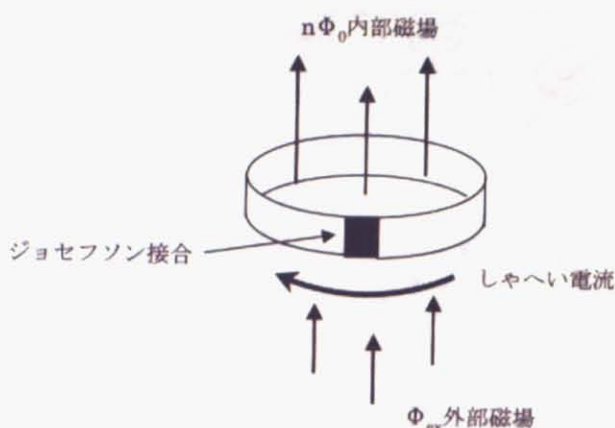


図 25 ジョセフソン接合を含む超伝導リング

本研究においては、Quantum Design 社製の SQUID(MPMS-XL) 装置 (図 26) を用いて、1T の磁場で $2K \leq T \leq 300K$ の範囲で直流帯磁率測定を行った。

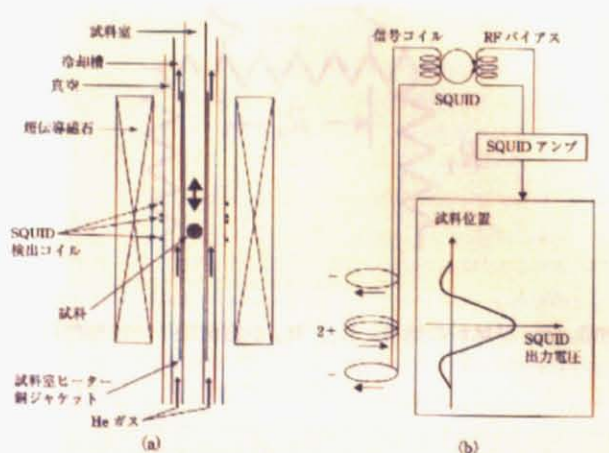


図 26 (a)Quantum Design 社 MPMS の試料プローブ模式図と (b)SQUID 検出系の概念図

5.6 比熱測定

比熱測定は、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Properties Measurement System) を用いて、緩和法により行った。多結晶試料は紙やすりを用い、短冊状に整形した。また FZ 法により育成した単結晶も短冊状に加工した。測定は 2 K~370 K で行った。初めに専用のサンプルバックに熱接触をとるためのグリース (Apiezon N グリース) をつけた状態で必要温度範囲のバックグラウンド測定を行った。その後、試料を装着し 2 θ 同じ測定温度域で測定を行った。