

第 III 部

結果

本章では、 Na_xCoO_2 (多結晶、単結晶) に対して測定された X 線回折パターン、それより求められた格子定数の組成依存性、電子線回折パターン、電気抵抗率測定、帯磁率測定、比熱測定の結果を示す。まず、多結晶体に対する結果について述べ、次いで単結晶に対する結果を述べる。

6 Na_xCoO_2 (多結晶)

6.1 Na_xCoO_2 の結晶構造と化学組成

通常の固相反応を用いて合成した多結晶試料及び、図 17 に示した合成法で合成した多結晶試料の XRD の結果を図 27 に示す。 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の回折パターンは、これまでに報告されている回折パターンをよく再現している [37]。格子定数は、六方晶 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ で、 $a = 2.834$ 、 $c = 10.91$ と求められた。XRD の結果からは、その他の組成についても同じ晶系・空間群に属していると考えられる。組成によってピーク強度比が異なるのは多結晶試料の [001] 配向によると考えられる。

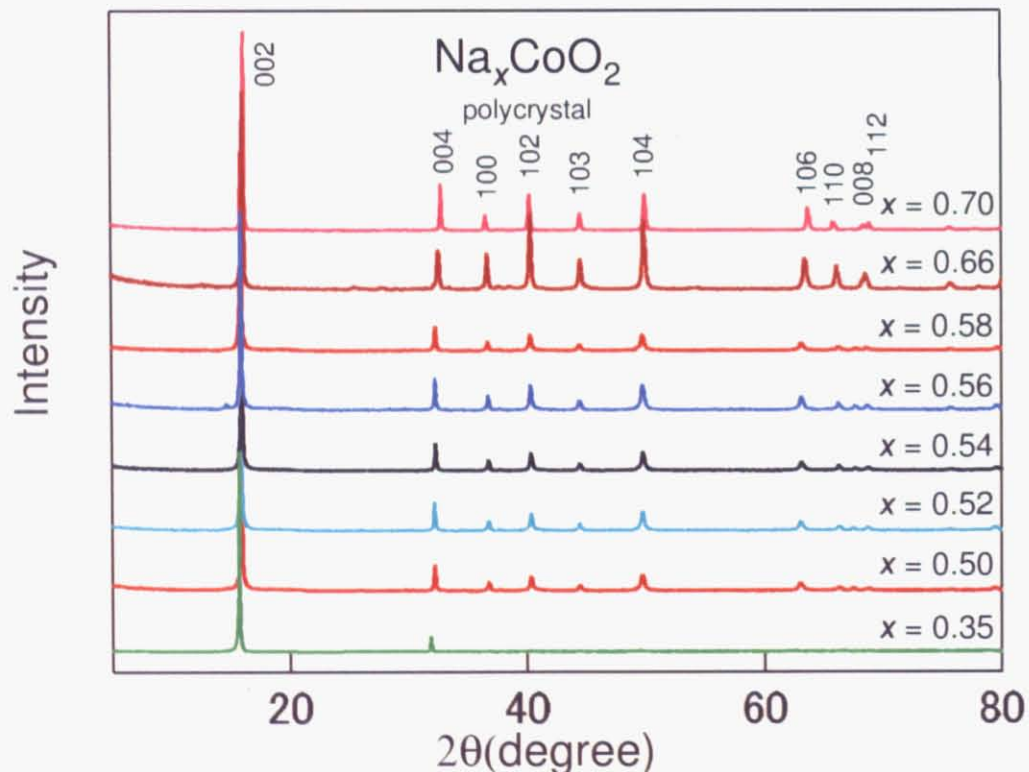


図 27 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.52, 0.54, 0.56, 0.58, 0.66, 0.70$) の X 線回折パターン。全てのパターンは 002 反射で規格化している。

図 27 より見て取れる通り、XRD の結果から Na_2CO_3 および Co_3O_4 と言った原料粉由来のピーク、また

2相共存によるピークの分裂は観測されず、いずれの組成においても単相試料が得られている事が分かる。

また、図 17 の合成プロセスにおいて反応前と反応後の試料の XRD パターンの 002 回折の拡大図を示す。反応前 2 つに分裂していたピークが、反応後に 1 つになっている事が見てとれる。またピークの半値幅も反応の前後で変化していない。これは、試料中に存在していた $x = 0.35$ と 0.70 の 2 つの相の Na イオンが試料全体に均一に分布し、試料全体で 1 つの相になっている事を反映している。

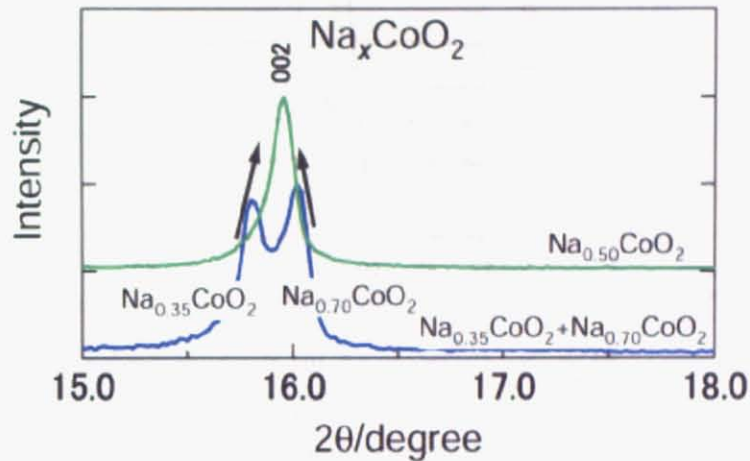


図 28 図 17 に示した合成プロセスによる、反応前と反応後の XRD パターン

各組成の Na 含有量は ICP を用いる事により測定した。図 29 に仕込み組成と ICP によって測定された Na 含有量の相関をプロットをした。標準偏差にばらつきがあるが、仕込み組成とほぼ同じ組成で合成できている事が分かる。

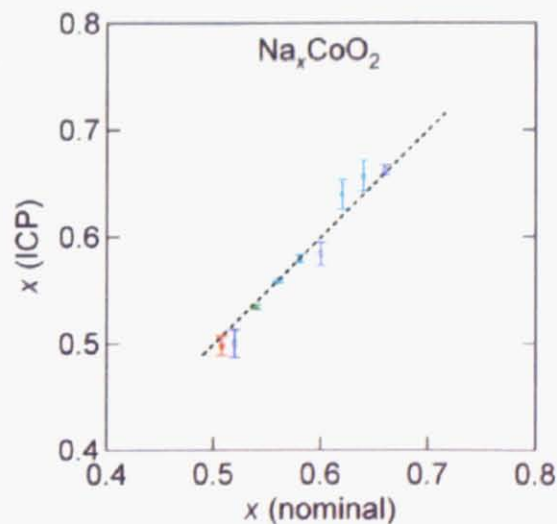


図 29 ICP 発光分析による Na_xCoO_2 における Na 含有量 x の測定結果. 点線は、 $x(\text{nominal}) = x(\text{ICP})$ を示す.

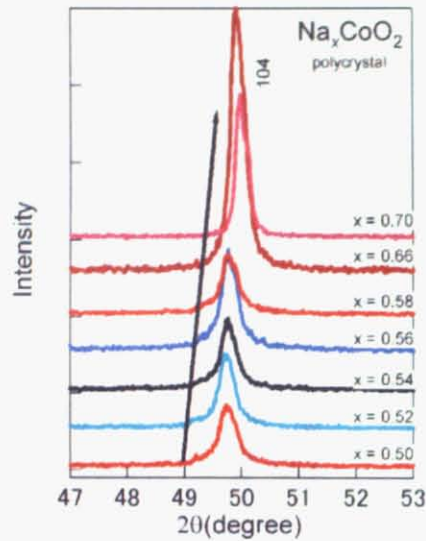


図 30 Na_xCoO_2 における 104 ピークの組成依存性

次に、 Na_xCoO_2 の $2\theta \sim 50^\circ$ にある 104 反射に注目する。その結果を図 30 に示した。図 30 より、 $x = 0.50$ から $x = 0.70$ に Na 含有量 x が増加するに伴い、104 ピークが広角側にシフトしている事がわかる。これは、 Na_xCoO_2 の Na 含有量 x が変化することに伴い格子定数 a 、 c が変化していることを示している。 Na_xCoO_2 の格子定数の組成依存性を図 31 に示す。

Na_xCoO_2 の a は、Na 含有量 x の増加に伴い僅かに増加する。一方、 c は、Na 含有量 x の増加に伴い大きく減少する。 c 軸長と a 軸長の比 c/a を Na 含有量 x に対してプロットすると図 31 の下図のようになる。 c/a は $x = 0.70$ から $x = 0.50$ へ Na 含有量が減少するに従い徐々に増加し、その後、飽和するような振る舞いを示すことが分かった。以上の結果は図中に示した、Bandbre-Lopez らの実験結果 [21] と矛盾していない事から、Na 含有量を実際に制御できていると考えられる。

以上の結果より、新たな合成プロセスを適用することにより系統的に Na 含有量を変化させた試料の合成に成功した。

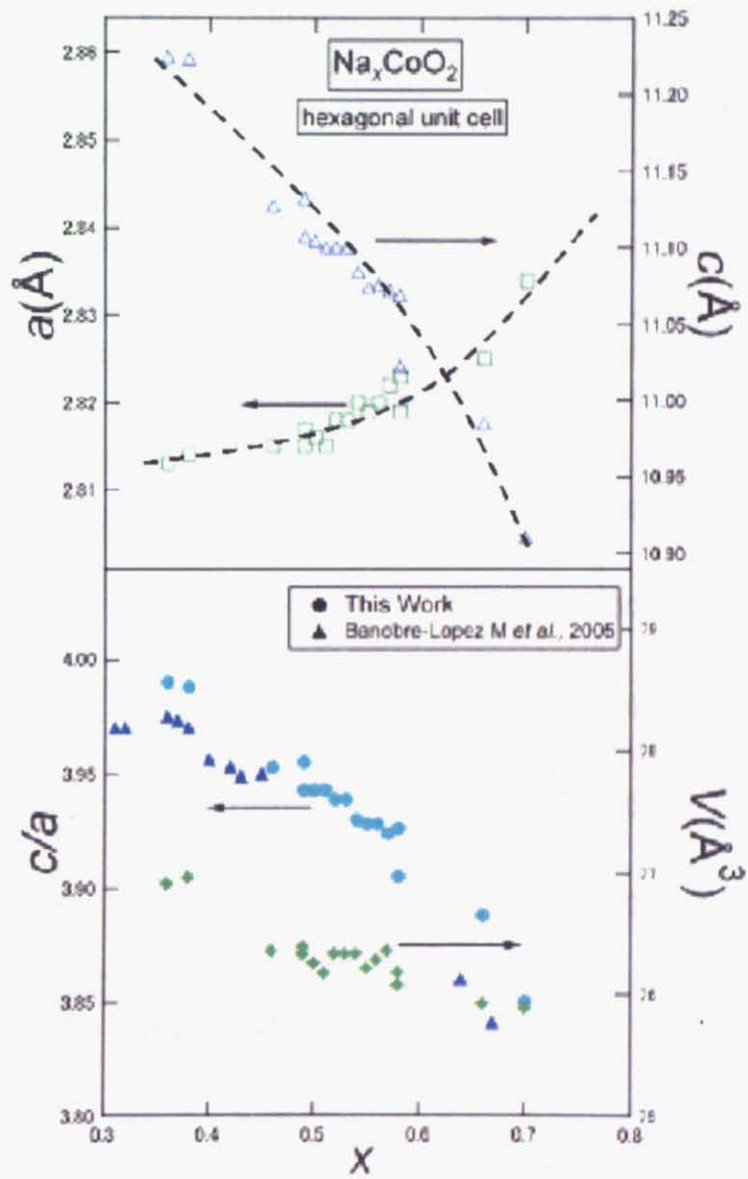


図 31 Na_xCoO_2 の格子定数の Na 含有量依存性

6.2 Na_xCoO_2 の電子物性の Na 含有量依存性

6.2.1 電気抵抗率測定

図 32 および図 33 に Na_xCoO_2 の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。図 32 の、 $x = 0.50(\text{a})$ と示してある試料のみ $\text{I}_2/\text{アセトニトリル}$ 溶液を用いて酸化することにより合成した。一方、 $x = 0.50(\text{b})$ を含むその他の試料は、図 17 に示した合成法を用いて合成した。その時の反応は、下記条件で行った。試料は 200°C で反応させた後、炉冷でゆっくり室温まで冷やし合成した。図 33 より、金属的な電気伝導を示す試料の残留抵抗が x によって大きく異なることが見てとれる。これは、試料の焼結性が大きく異なるため、粒界の影響が大きく異なることに起因する付加的なものである。そこで、電気抵抗率の本質的な Na 依存性を評価する為に、それぞれの組成における 250K での電気抵抗率で規格化したグラフを図 34 および図 35 に示す。図 34 および、図 35 には、3つの注目すべき点がある。その3つの点を以下に示す。次に詳細に触れる。

1. Na_xCoO_2 の電気抵抗率の振る舞いが、大きな Na 含有量依存性を示す。
2. 金属的な振る舞いを示す組成において、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ の間を境にしてその振る舞いが異なる。
3. $x = 0.50(\text{a})$ と $x = 0.50(\text{b})$ の電気抵抗率の温度依存性に明確な差異がある。

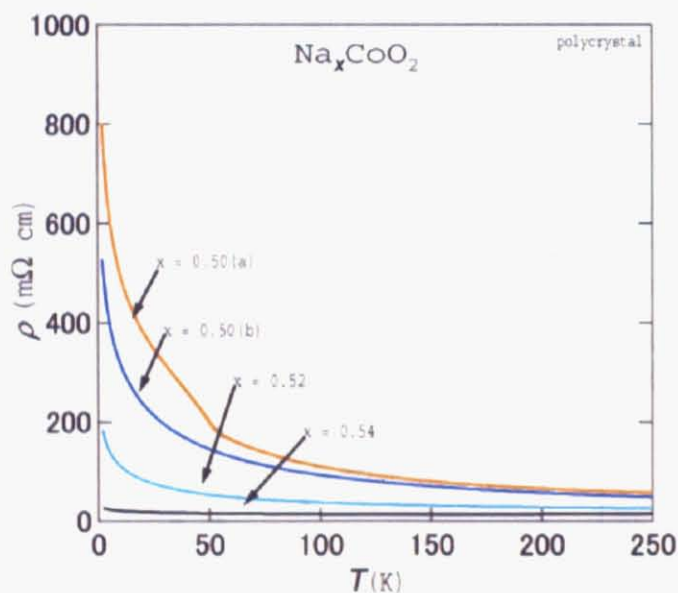


図 32 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.52, 0.54$) の電気抵抗率の温度依存性. $x = 0.50(\text{a})$ は、化学修飾法を用いて合成した試料、また、 $x = 0.50(\text{b})$ は図 17 に示した方法で合成した試料に対して測定した結果を示している

まず、電気抵抗率の Na 含有量 x 依存性について述べていく。図 32 よりわかる通り、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電気抵抗は、試料 (a)、(b) いずれに対しても半導体的振る舞いを示す。そこから、Na 含有量 x を増加させていくに従い電気抵抗率は小さくなっていき、 $x \sim 0.55$ を境として半導体から金属的に変化する。この電気抵抗の温度依存性が、 $x \sim 0.55$ で半導体的挙動から金属的挙動へ変化する点が第一の注目する点である。これは、Na 含有量の増加に伴うキャリアのドーピングによると考えられる。

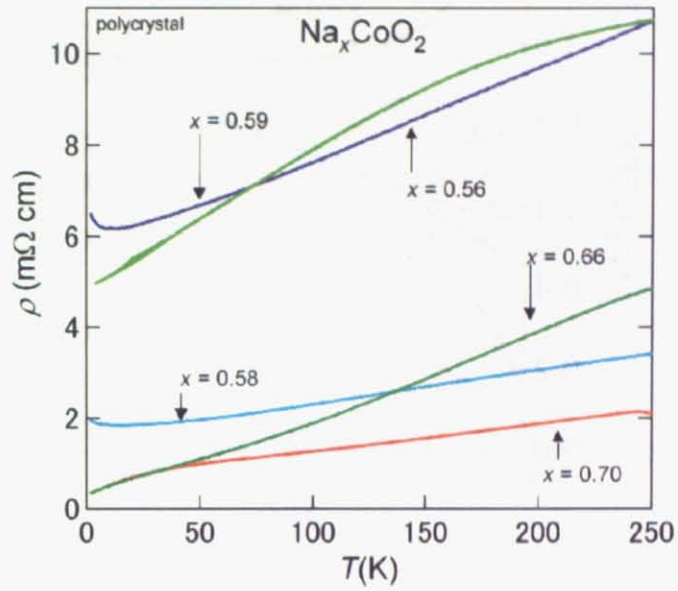


図 33 Na_xCoO_2 ($x = 0.56, 0.58, 0.59, 0.66, 0.70$) の電気抵抗率の温度依存性.

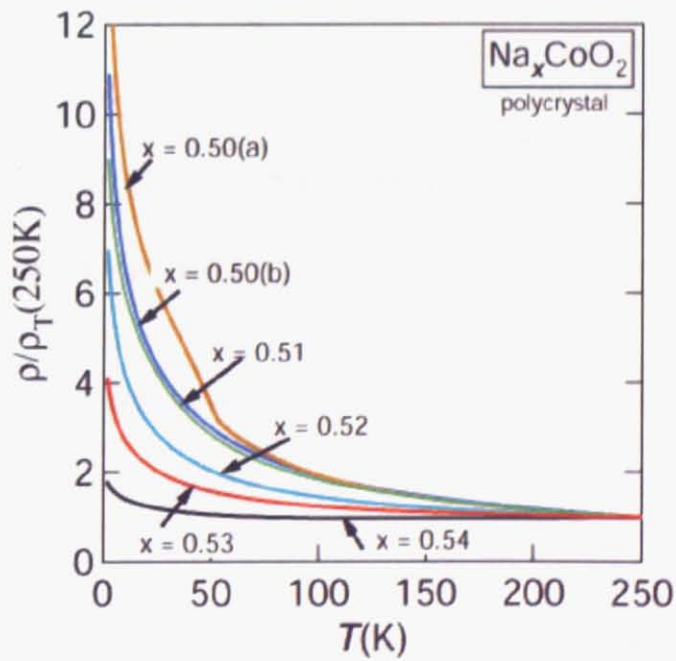


図 34 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.51, 0.52, 0.53, 0.54$) における、250K の電気抵抗率で規格化した電気抵抗率の温度依存性

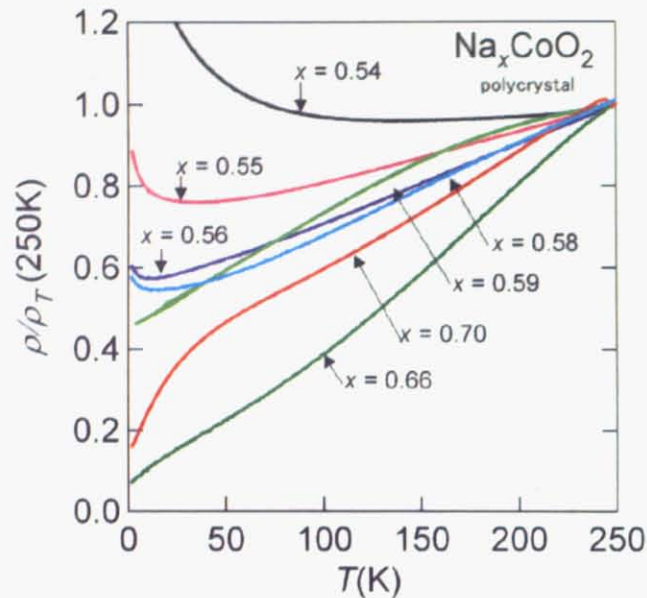


図 35 Na_xCoO_2 ($x = 0.56, 0.58, 0.59, 0.66, 0.70$) における、250K の電気抵抗率で規格化した電気抵抗率の温度依存性

次に二点目である、金属的な x において、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ の間を境にしてその振る舞いが異なる点について述べる。第一点目でも述べたとおり、 Na_xCoO_2 の電気抵抗は $x = 0.50$ で半導体的であったのに対し、 $x = 0.55$ 付近を境に金属的になる。 $x = 0.55$ 、電気抵抗の温度依存性は下に凸である。しかし、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ の間を境にして、電気抵抗の温度依存性は上に凸に変化する。この結果は、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ との間を境に、電子間の相互作用に何らかの変化が起こっている事を示唆している。詳細は、帯磁率測定の結果の項で述べるが、帯磁率測定の結果も $x = 0.58$ と $x = 0.59$ との間を境にその振る舞いが変化している。また、 $x = 0.66$ および 0.70 は、局在スピンの伝導電子を散乱する項が加わるために、低温において電気抵抗率が大きく減少している。

三点目である、 $x = 0.50$ における電気抵抗率の振る舞いの違いは、後述する事にする。

6.2.2 帯磁率測定

図 36 および図 37 に、 Na_xCoO_2 ($0.35 \leq x \leq 0.70$) の多結晶試料帯磁率の温度依存性を示す。図 36 中の $x = 0.35$ と $x = 0.50$ (a) は、化学修飾法を用いて合成した試料に対する測定結果であり、 $x = 0.50$ (b) を含む残りの試料は、図 17 で示した合成プロセスにより合成した試料に対する測定結果である。反応はいずれも 200°C で行い、冷却過程は炉冷で行った。 $x = 0.70$ は、通常の固相反応法により合成した。

図 36 および図 37 から、以下の 2 つのことがわかる。

1. Na_xCoO_2 の磁化率 χ は、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ の間を境に、Pauli 常磁性的振る舞いから Curie-Weiss 常磁性的振る舞いに変化する。
2. $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の磁化率 χ の振る舞いが $x = 0.50$ (a) と $x = 0.50$ (b) で異なる。

まず一点目について述べる。図 36 に示した磁化率は低温において大きな温度依存性を示しており、Curie-Weiss 常磁性的成分がのっているように見える。しかし、いずれの組成においてもキュリー定数 C は小さく、

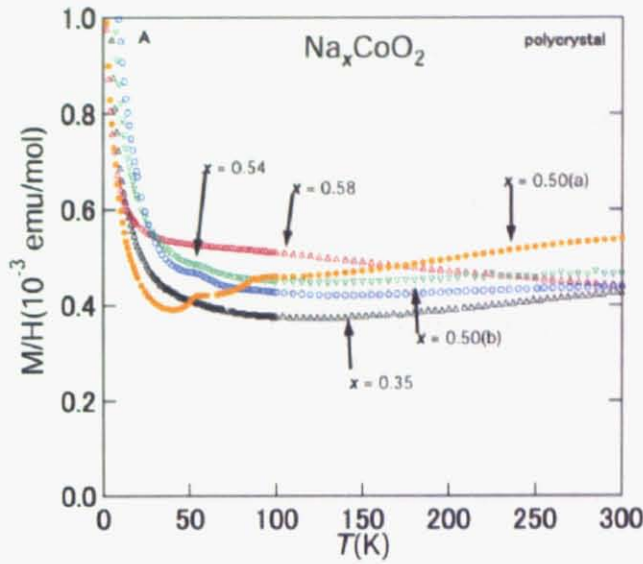


図 36 Na_xCoO_2 ($x = 0.35, 0.50, 0.54, 0.58$) における帯磁率の温度依存性

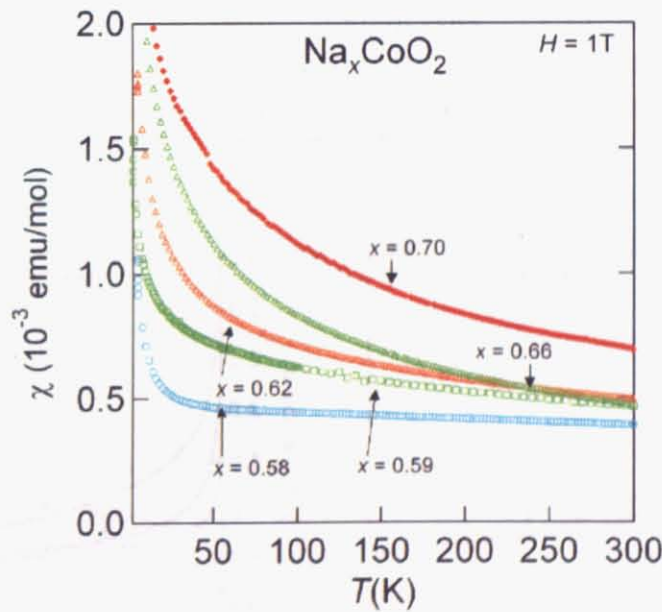


図 37 Na_xCoO_2 ($x = 0.58, 0.59, 0.62, 0.66, 0.70$) における帯磁率の温度依存性

試料中の不純物スピンからくるものであると考えられる。低温における温度依存性を不純物によると考えれば、 x が 0.58 以下で Na_xCoO_2 の磁性は、温度依存性の小さい Pauli 常磁性であるといえる。

一方、 $x \geq 0.59$ は、磁化率が室温から温度の減少と共に増大しており、明確な Curie-Weiss 常磁性の特徴を示している。表 7 に $x \geq 0.59$ における磁気パラメータを示す。表 7 に示す磁気パラメータは以下の手順でフィッティングを行い求めた。

まず、不純物による影響を除くために、50K から 300K の範囲を式 (21) でフィッティングした。

$$\chi(T) = \chi'_o + \frac{C_1}{(T - \theta'_{W1})} \quad (21)$$

次に、式 (21) で求めた C_1 を用いて全温度領域で以下式 (22) でフィッティングを行い磁気パラメータとした。

$$\chi(T) = \chi_o + \frac{C_1}{(T - \theta_{W1})} + \frac{C_2}{(T - \theta_{W2})} \quad (22)$$

ここで、 χ_o は温度に依存しない項 ($\chi_o = \chi_P + \chi_{core}$ で χ_{core} は $-3.6 \times 10^{-5} \sim -3.7 \times 10^{-5}$)、 C_1 は物質の本質的な Curie 定数、 θ_{W1} は物質の本質的な Weiss 温度、 C_2 は不純物由来の Curie 定数、 θ_{W2} は不純物由来の Weiss 温度を示す。

表 7 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 (x \geq 0.59)$ の磁気パラメータ

Na_xCoO_2 x	χ_o ($\text{cm}^3\text{K/mol}$)	χ_P ($\text{cm}^3\text{K/mol}$)	C_1 ($\text{cm}^3\text{K/mol}$)	θ_{W1} (K)	C_2 ($\text{cm}^3\text{K/mol}$)	θ_{W2} (K)
0.59	2.82×10^{-4}	3.18×10^{-4}	0.080	-156	0.026	2
0.62	2.75×10^{-4}	3.11×10^{-4}	0.088	-145	0.008	-4
0.64	2.45×10^{-4}	2.82×10^{-4}	0.092	-128	0.018	6
0.66	1.39×10^{-4}	1.76×10^{-4}	0.119	-119	0.016	-8
0.70	2.89×10^{-4}	3.26×10^{-4}	0.156	-99	0.005	0.4

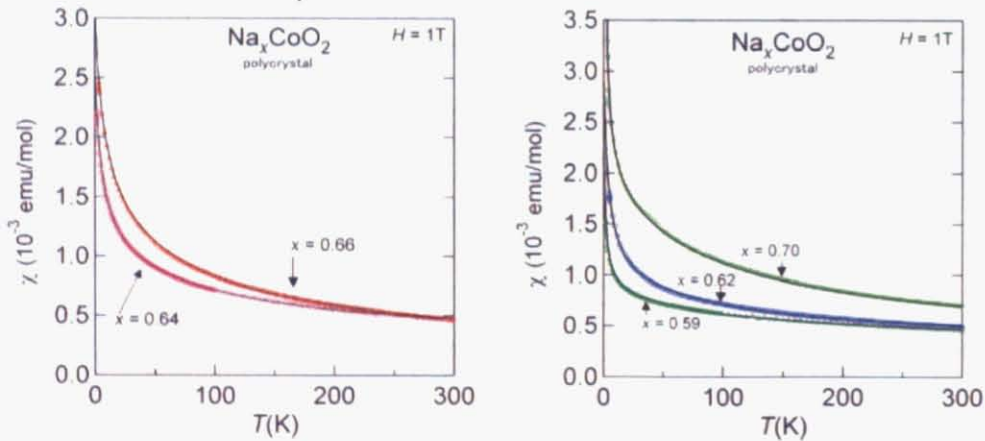


図 38 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 (x = 0.59, 0.62, 0.64, 0.66, 0.70)$ のフィッティング結果

$x = 0.58$ は、 θ_{W1} が $\sim -800\text{K}$ と $x = 0.59$ に比べ異常に大きくなる。また、Curie 定数も意味のない値を示しており、 $x = 0.58$ はフィッティングする事ができなかった。

図 39 に表 7 の結果をプロットした。図から見てとれる通り $\text{Na}_x\text{CoO}_2 (x \geq 0.59)$ において Na 含有量 x の増加に伴い Curie 定数 C_1 が増大していることが分かる。これは、 $x \geq 0.59$ で Na 含有量の増加に伴って局在スピンのように振舞う電子が増加していることを示す。このように、 $x \geq 0.59$ で Na_xCoO_2 は、Curie-Weiss 常磁性的な振る舞いを示す。また、いずれの試料においても Weiss 温度は負の値を示しており、電子間に反強

磁性の相関が働いている事が分かるが、 $|\theta_{W1}|$ は小さくなっており、相互作用は Na の増加に伴い強磁性的になっていく事が分かる。

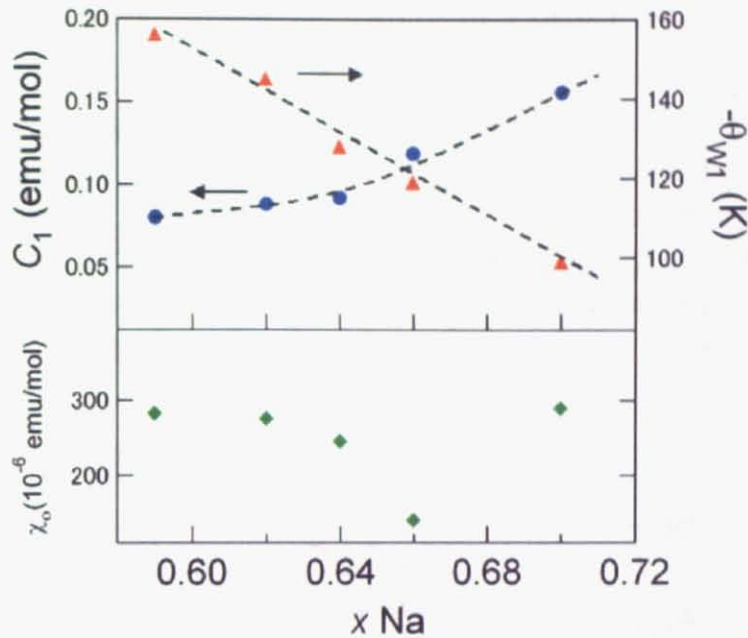


図 39 Na_xCoO_2 の磁気パラメータ C_1 , θ_{W1} および χ_0 .

図 36、図 37 および表 7 より、確かに $x = 0.58$ と $x = 0.59$ を境に Na_xCoO_2 の磁性は温度依存性の小さな Pauli 常磁性的振る舞いから、明確な Curie-Weiss 常磁性的な振る舞いに変化している。これについては、次章で考察することとする。

また、二点目の詳細な結果については後述する。

6.2.3 比熱測定

この節では、 Na_xCoO_2 に対する比熱測定の結果について述べる。図 40, 41 に Na_xCoO_2 の比熱の $C/T-T^2$ プロットを示す。 C/T が低温で直線にのっていることから、比熱は $C_P = \beta T^3$ の格子比熱と γT の電子比熱からなることが分かる。 $x = 0.62, 0.64$ と 0.66 は低温で C/T が立ち上がっている。この立ち上がりは、 $x = 0.70$ などで報告例があり物質の本質的な性質を示すものである可能性はあるが、今回の実験においては $x = 0.70$ の単結晶試料の測定においてそのような立ち上がりが見受けられないことから、本質ではないものとして解析を進めた。比熱測定の結果から、以下の 3 つの事項が分かる。

1. Na_xCoO_2 の電子比熱係数 γ は、 $x \geq 0.58$ では Na 含有量 x の増加と共に僅かに増加する (表 8、図 42)。
2. 電子比熱係数 γ は $x = 0.58$ と $x = 0.59$ を境として急激に増加し、その後飽和するような振る舞いを示す。
3. $x = 0.50$ において電子比熱係数 γ がゼロにならない。

ここで、電子比熱係数 γ 及びデバイ温度 Θ_D は、式 23 を用いて求めた。

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad \left(\beta = \frac{234Nk_B}{\Theta^3} \right) \quad (23)$$

(k_B はボルツマン定数で $1.38062 \times 10^{-23}(\text{J/K})$ 、 N は試料 1mol 中に含まれる全原子数を表す)

電子比熱係数は $x \leq 0.58$ で Na 含有量が増加するに伴い緩やかに増加していることが、図 42 から見て取れる。しかし Na 含有量が $x = 0.59$ に達すると、 $x = 0.58$ までの緩やかな増加とは異なり急激に γ は増加する。 γ は状態密度 $N(\epsilon)$ に比例するため、 $x = 0.59$ における急激な増加は、 Na_xCoO_2 における状態密度が急激に増加している事を示唆している。ここで重要な事は、前節までに示したように磁化率、電気抵抗率ともに $x = 0.58$ と $x = 0.59$ の間を境として振る舞いに変化していることである。これらと比熱をあわせた 3 つの結果は、この領域で電子物性が劇的に変化している事を示唆している。この事に対する詳細な考察については次章で述べる事とする。また 3 点目である、 $x = 0.50$ の電子比熱係数がゼロでない点についても次章で考察する事にする。

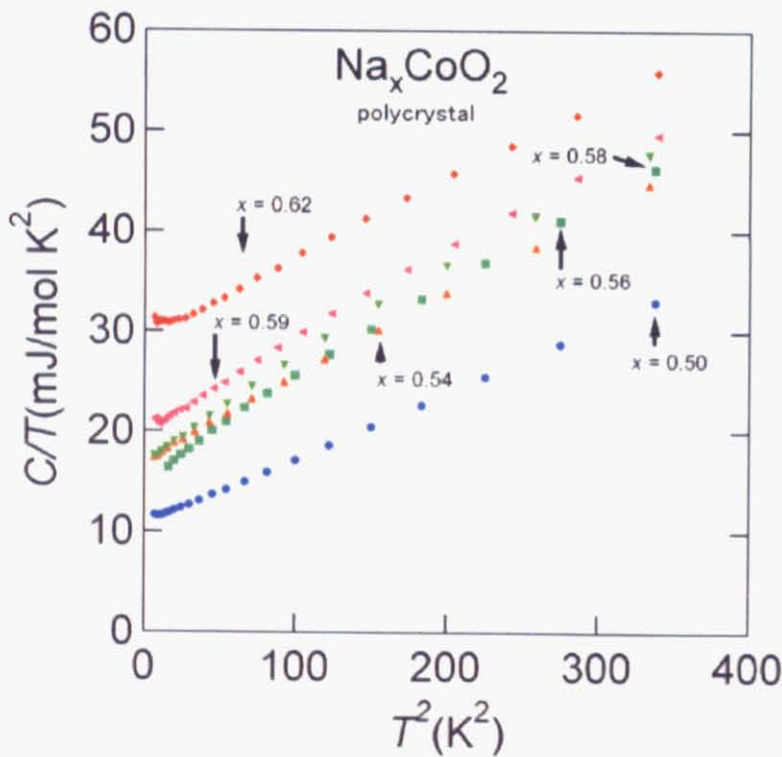


図 40 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.54, 0.56, 0.58, 0.59, 0.62$) の比熱 C の $C/T-T^2$ プロット

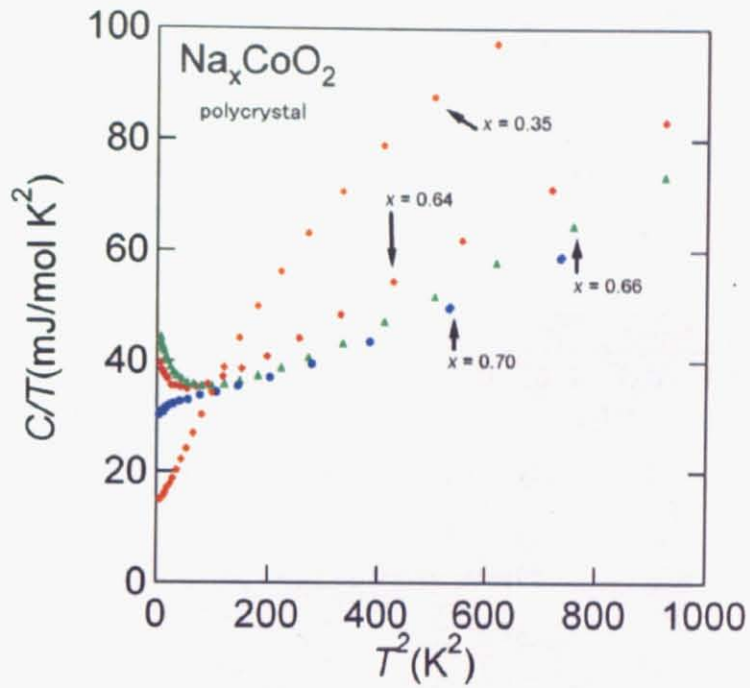


図 41 Na_xCoO_2 ($x = 0.35, 0.64, 0.66, 0.70$) の比熱 C の $C/T-T^2$ プロット. $x = 0.70$ は単結晶に対する測定結果

表 8 Na_xCoO_2 における電子比熱係数 γ とデバイ温度 Θ_D

Na_xCoO_2 x	γ (mJ/K ² mol)	Θ_D (K)
0.35	12.2	310
0.50	10.9	473
0.54	14.9	396
0.56	16.9	432
0.58	16.7	404
0.59	19.7	419
0.62	28.8	437
0.64	30.5	513
0.66	31.1	596
0.70	31.4	638

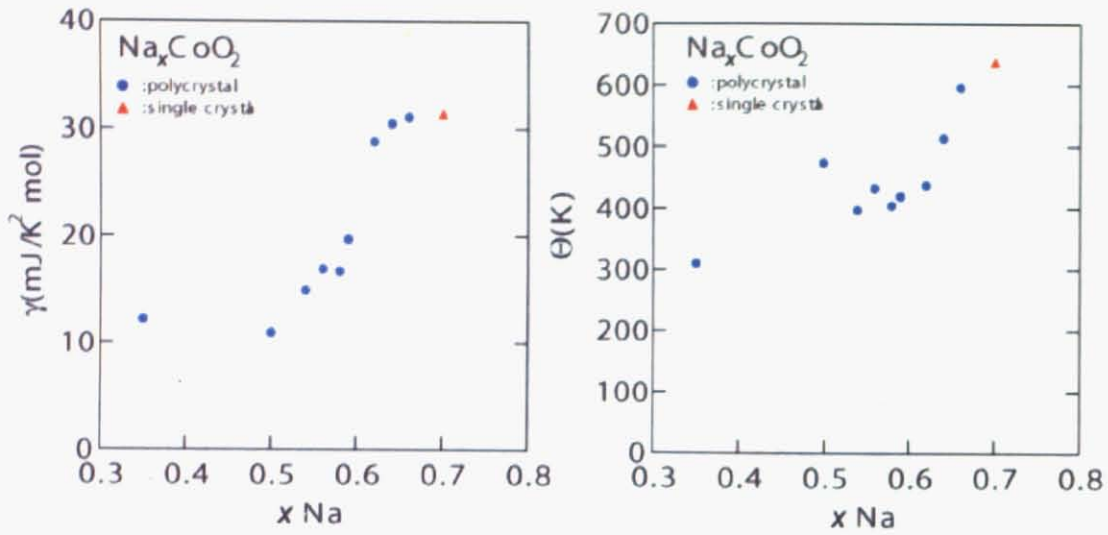


図 42 Na_xCoO_2 における電子比熱係数 γ とデバイ温度 θ

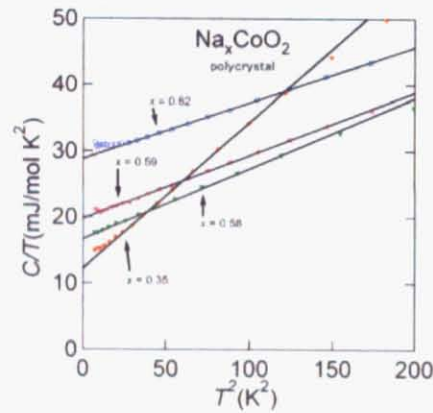


図 43 Na_xCoO_2 ($x = 0.35, 0.58, 0.59, 0.62$) に対するフィッティング結果.

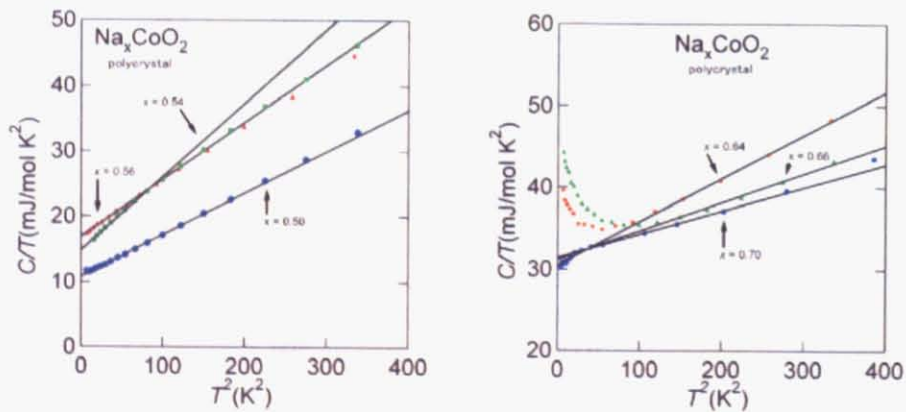


図 44 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.54, 0.56, 0.64, 0.66, 0.70$) に対するフィッティング結果. $x = 0.70$ は単結晶に対する結果

6.3 Na_{0.50}CoO₂ の構造と物性

6.3.1 電子線回折

- Na_{0.50}CoO₂(室温)

図 32 や図 36 に示した Na_{0.50}CoO₂ における合成温度の違いによる電気抵抗率の振る舞いの差異の起源を明らかにするため、透過電子顕微鏡により局所的な結晶構造の評価を行った。すべての観察は、室温において行った。図 45 に、I₂ アセトニトリル溶液による酸化反応を用いて合成した Na_{0.50}CoO₂ に対する [001] の電子線回折像を示す。

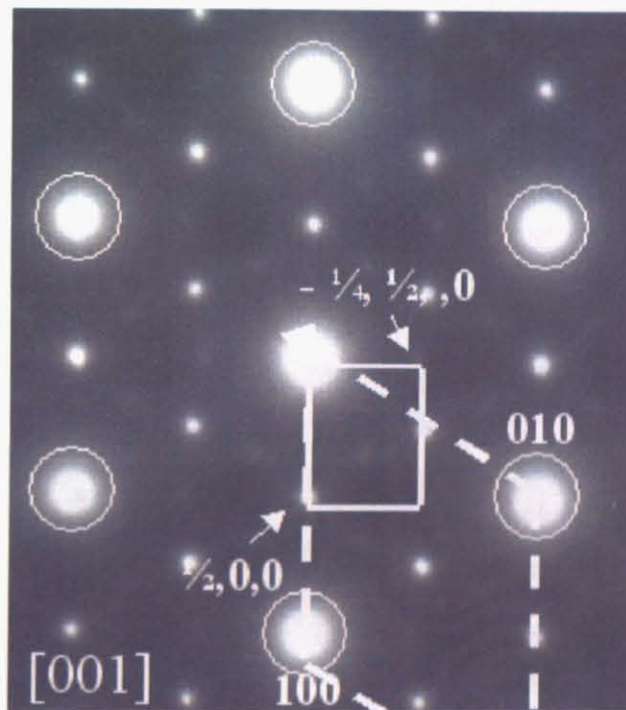


図 45 化学修飾法を用いて合成した Na_{0.50}CoO₂ の 300K における電子線回折パターン 1

図 45 は、[001] の電子線回折像である。白丸で囲まれたスポットは $a = 2.816 \text{ \AA}$ の六方晶の結晶構造に由来する基本反射である。図中の点線は六方晶の単位格子を示している。図 45 には、基本反射である 100 や 010 などのスポットに加え、 $1/2, 0, 0$ 及び $-1/4, 1/2, 0$ に超周期スポットがあることが見てとれる。この超周期スポットは強度が強い為、Co3d 電子の電荷整列などの電子の秩序状態によるものではなく、Na イオンの整列を見ているものと予想される。 $0, 1/2, 0$ にも強いスポットが観察されているが、これは双晶に由来するスポットである。この回折像は、Na_{0.50}CoO₂ に対してこれまで報告されている超格子と同様の図中に実線で示した斜方晶 ($2a, \sqrt{3}a$) の超格子構造で説明する事ができる。

化学修飾法を用いて合成した試料 ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) に対して、13箇所異なる点で電子線回折像を観察した。そのうち、双晶の程度は異なるが、12箇所同様の回折像が観察された。これにより、試料中のほぼ全ての領域で Na イオンが $2 \times \sqrt{3}$ の超周期構造を形成していることがわかる。その一部を、図 46 に示す。

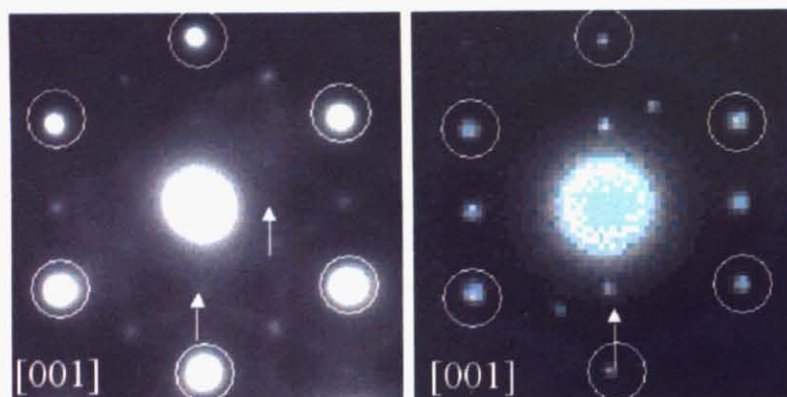


図46 化学修飾法を用いて合成した $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の300Kにおける電子線回折パターン2

● $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2(100^\circ\text{C})$

図47に、図17で示した合成プロセスを用い、 $T = 100^\circ\text{C}$ で反応させた試料に対する電子線回折像を示す。図47に示した回折像において、図45と同様、 $a = 2.819 \text{ \AA}$ の六方晶の結晶構造に由来する100や010のスポット（図中の白丸）に加えて、 $1/2, 0, 0$ 及び $1/4, 1/2, 0$ に超周期スポットがあることが見て取れる。この超周期スポットも、Naイオンの整列を見ているもと考えられる。この回折像が示す超周期スポットは、図45の超格子と同じ斜方晶($2a, \sqrt{3}a$)で説明する事ができる。図47の超周期スポットは図45に比べ、ブロードになっている。これは、超格子構造の結晶性が $T = 25^\circ\text{C}$ と比較して乱れている事を反映している。

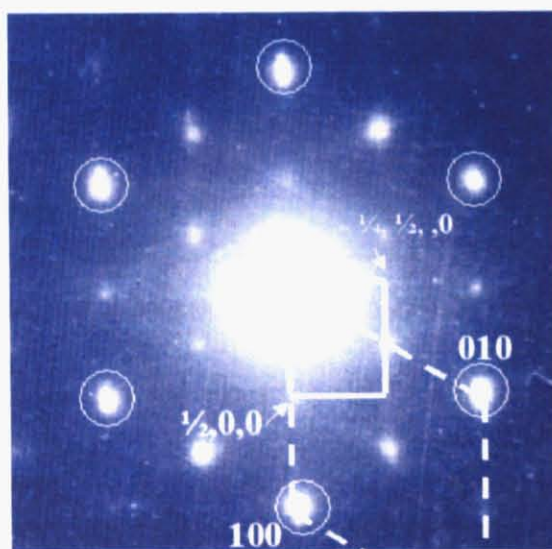


図47 100°C で合成した $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の300Kにおける電子線回折パターン1

$T = 100^\circ\text{C}$ で合成した試料に対して、21箇所の異なる点で回折像を観察した。そのうちの一部を図48に示す。21箇所中、13箇所で図47のような超周期スポットを示したが、超周期スポットはストリークを引いており、室温時に比べ乱れている事が分かる。また、残りの8箇所は図48(b)に示したように、超周期スポットを一切示さない回折像が観測された。これは、Naイオンが部分的にのみ超格子を組んでいる事を示している。

● $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2(200^\circ\text{C})$

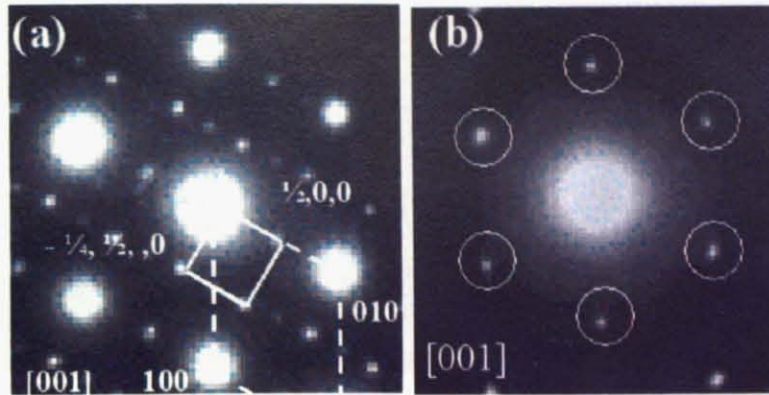


図 48 100 °C で合成した $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の 300K における電子線回折パターン 2

図 49 及び図 50 に、200 °C で合成した試料に対する、電子線回折像を示す。200 °C で合成した試料の回折像は、ごく一部のみが図 50(a) に示したような、25 °C、100 °C で合成した試料と同様の超周期スポットを示した。しかし、超周期スポットを観測したのは僅かで、ほとんどの観測点において $a = 2.816 \text{ \AA}$ の六方晶の結晶構造に由来する基本反射である 100 や 010 のスポットのみが観測された。これは、試料中の Na イオンが 25 °C、100 °C で合成した試料と異なり秩序化していない事を示している。

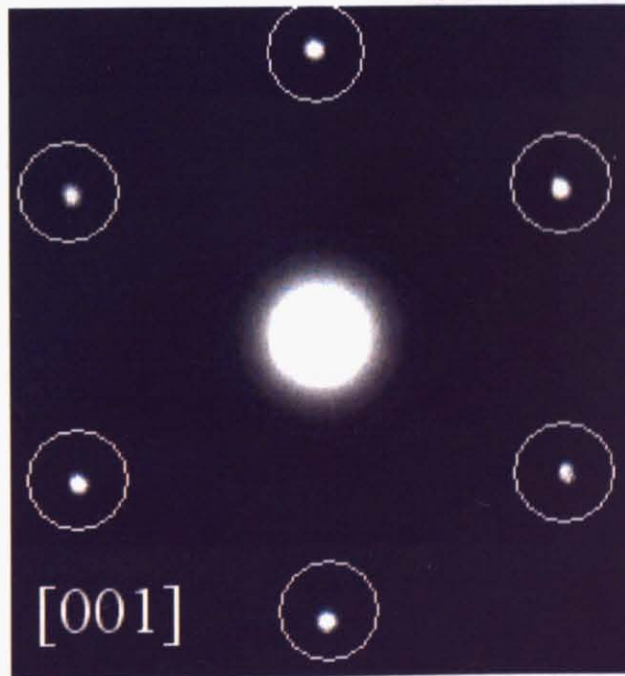


図 49 200 °C で合成した $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の 300K における電子線回折パターン 1

表 9 にそれぞれの合成温度に対する超周期スポットを示した回折像の箇所と、基本反射のみの回折像の比率をまとめた。25 °C で合成した試料ではほとんどの場合で超周期スポットが観測されたが、200 °C で合成した試料ではほとんど超周期構造が観測されなかった。これは、室温で合成した試料においては Na イオンが綺麗に秩序化していたのに対して、200 °C で合成した試料においては Na イオンがほとんど無秩序状態にあること

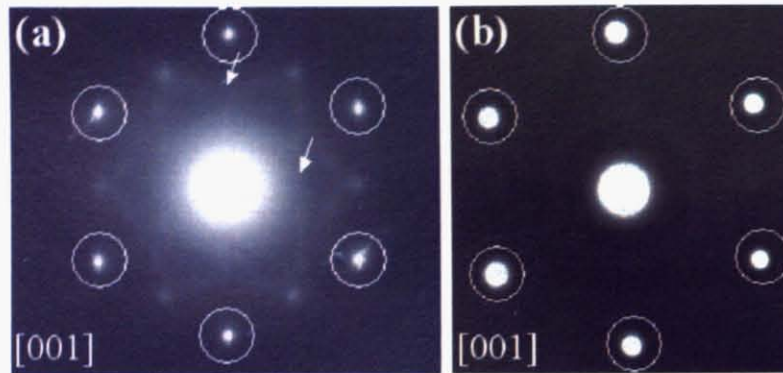


図 50 200 °C で合成した $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の 300K における電子線回折パターン 2

を反映している。

表 9 電子線回折像の統計

合成温度 (°C)	観察箇所	超周期スポットあり	基本反射のみ
25	13	12	1
100	21	13	8
200	23	4	19

表 9 から分かりますとおり、いずれの合成温度における試料に対しても程度の差はあるが Na イオンの超格子回折像は観測された。同じ試料内における局所構造の観察結果に差異があるのは、Na イオンの秩序化が一次転移ではなく二次転移的に徐々に起こる為であると考えられる。

6.3.2 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電子輸送特性

この節では、5.2.1 節で示した $x = 0.50(a)$ と $x = 0.50(b)$ の電気抵抗率の温度依存性に明確な差異があることについて述べる。 $x = 0.50(a)$ は、これまでの報告と同様 $T_{c2} = 53\text{K}$ において金属絶縁体転移が確認された。それに対し、 $x = 0.50(b)$ の試料は、 T_{c2} における金属絶縁体転移は確認されず、高温部から低温部まで半導体的挙動を示した。二つの試料の違いは、その合成温度にある。前節に示したように、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ は合成温度によって、Na イオンの秩序状態が異なることが分かった。そこで、Na イオンの秩序状態が $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電子輸送特性にどのような影響を与えるのか調べた。その結果を、図 51 に示す。

いずれの試料も、合成温度から急冷している。各試料は XRD より単相であることが確認されており、また ICP によりその組成が $x = 0.50$ であることも確認している。それぞれの合成温度における格子定数を表 10 にまとめた。表 10 より見て取れるとおり、温度の合成温度の上昇と共に c 軸長に僅かな減少傾向が見られるものの、a 軸長と c 軸長の格子定数比 c/a は合成温度の違いによって大きな差を示すわけではない。これは、Na 含有量が合成温度によらないことを反映している。c 軸長の減少は、前節で述べた Na イオンの秩序化、また 2.2.3 節で示した $x = 0.50$ における Co の電荷分離と関連していると考えられる。

図 51 には、注目すべき点が 2 つある。それは、

1. 室温、100 °C および 150 °C で合成した試料はいずれも半導体的挙動を示すのに対し、200 °C で合成した

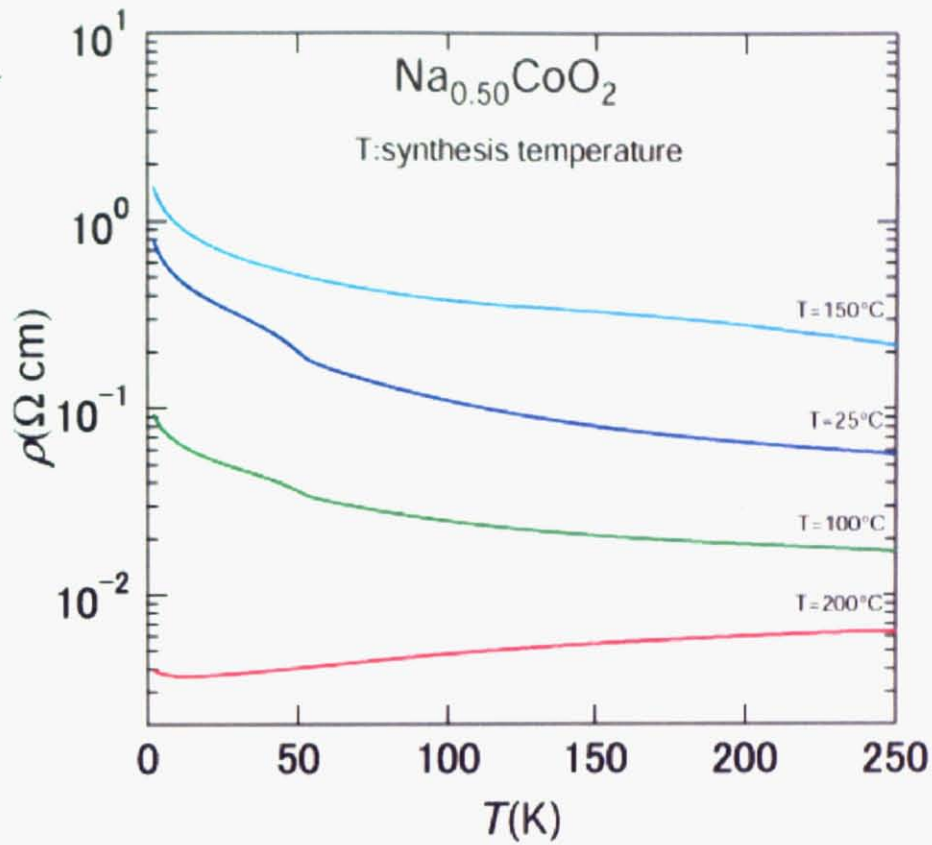


図 51 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における電気抵抗の合成温度による差異. $T = 25^\circ\text{C}$ は化学修飾法を用いて合成した多結晶試料. その他は、図 17 に示した合成プロセスを用いて合成した多結晶試料

表 10 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の格子定数の合成温度による差異

合成温度 ($^\circ\text{C}$)	a (\AA)	c (\AA)	c/a
25	2.816	11.122	3.949
100	2.819	11.127	3.947
150	2.816	11.110	3.945
200	2.816	11.108	3.944

試料は低温まで金属的挙動を示す。

- 半導体的挙動を示す三つの試料の中で、室温と 100°C で合成した試料に対して、 150°C で合成した試料は $T_{cl} = 53\text{K}$ で金属絶縁体転移による異常が確認されない。

という 2 点である。

これらの試料間にある差は先にも示したとおり、Na イオンの秩序状態にある。図 51 に示した結果と、5.3.1 節で示した電子線回折像の結果をかながみると、Na イオンが秩序化したとき、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ は半導体的となり、無秩序状態にある時は金属的となる事が分かる。詳細な考察は次章で行う事とする。

6.3.3 Na_{0.50}CoO₂ の磁性

この節では、Na_{0.50}CoO₂ で、磁化率の温度依存性が異なる振る舞いを示す点について述べる。 $x = 0.50(a)$ は、これまで報告されている I₂ アセトニトリル溶液を用いた酸化反応で合成した。一方、 $x = 0.50(b)$ は図 17 に示した合成法を用いて 200 °C で反応・合成した多結晶試料に対する測定結果である。このとき試料の冷却は、炉冷によりゆっくり行った。

$x = 0.50(a)$ は、これまでの報告と同様、 $T_{c1} = 88\text{K}$ と $T_{c2} = 53\text{K}$ で磁気転移を示した。磁気異常後に帯磁率が減少していることから、これまでの報告と同様、何らかの反強磁性秩序を起しているものと考えられる。それに対し、 $x = 0.50(b)$ は、 T_{c1} および T_{c2} の反強磁性秩序による帯磁率の異常が $x = 0.50(a)$ に比べても弱い。これらの差は、帯磁率の温度に対する微分で見ることにより明らかになる (図 52)。図 52 に、Na_{0.50}CoO₂ において合成温度が磁化率に与える影響を測定した結果を示す。磁化率においても電気抵抗率と同様、合成温度により磁化率の温度依存性が異なることが分かる。大きな差は、 T_{c1} および T_{c2} における反強磁性秩序の有無に現れている。低温 (25 °C) で合成した試料では、 T_{c1} および T_{c2} が観測され、200 °C で反応させ急冷した試料では観測されなかった。この差異は、電子線回折像に現れた Na イオンの秩序状態に関係していると考えられる。より詳細な議論については、次章で述べる事とする。

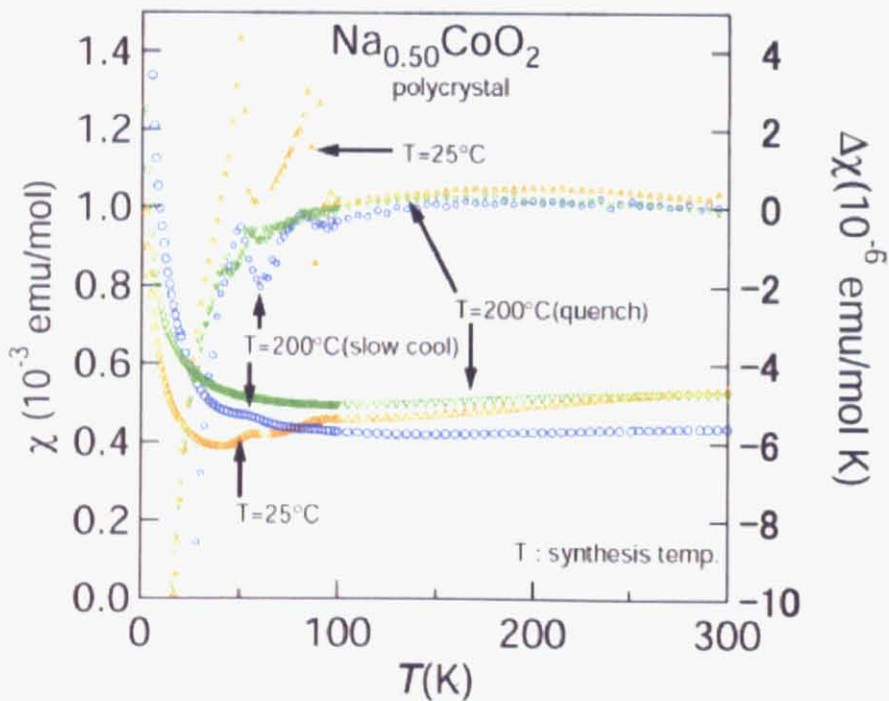


図 52 合成温度の異なる Na_{0.50}CoO₂ に対する帯磁率および帯磁率の温度微分

7 Na_xCoO_2 の単結晶

これまでは、 Na_xCoO_2 の多結晶試料の物性測定の結果について示してきた。この項では、 Na_xCoO_2 の単結晶に対する電気抵抗率、帯磁率、比熱の測定結果について示す。単結晶の育成法については第2章中にある単結晶の項を参照にしてもらいたい。

7.0.4 電気抵抗率

図53に、単結晶と多結晶の2Kから300Kの電気抵抗率の温度依存性を示す。単結晶に対する測定は、電流 I を ab 面に対し平行に流し行つた。図より、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率は単結晶、多結晶ともに似た温度依存性を示した。 $T = 250\text{K}$ 付近において、単結晶・多結晶ともに電気抵抗に異常を示しているが、この異常が $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の本質であるのか、それとも測定時における電流・電圧端子の接触によるなどの外部からの要因であるのか、現在のところ明白ではない。単結晶試料、多結晶試料ともに23K付近から急激に電気抵抗率が減少していることが分かる。このような電気抵抗の振る舞いは、SDWによる磁気秩序を示す $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ などにおいて報告されている。これは $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ 中の局在スピンの低温でそろい、磁気散乱の項が減少しているためと考えられる。

単結晶試料に対する電気抵抗値が多結晶試料のそれに対して1/3以下になっている事が、図より見て取る事ができる。これは、単結晶試料は多結晶試料に比べ、粒界による電子（キャリア）の散乱などの物質の本質以外から来る散乱要因が少ないためであると考えられる。

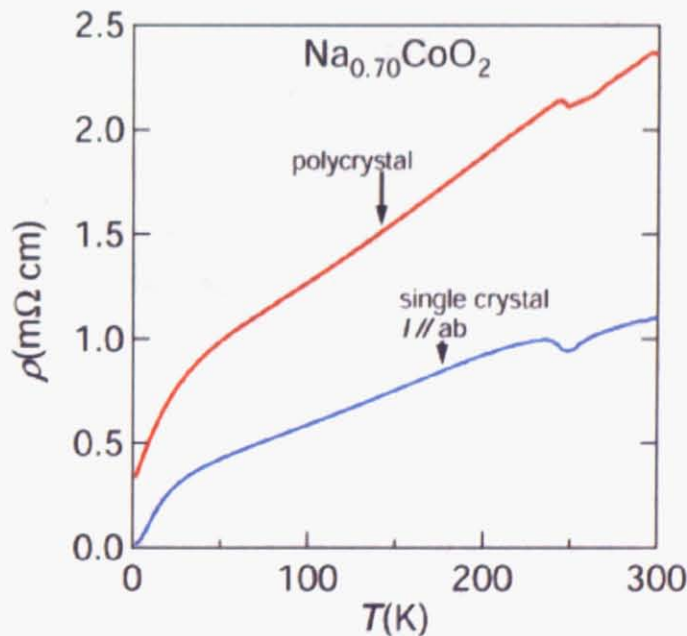


図53 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率の温度依存性

続いて、 $\text{Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ の単結晶に対する電気抵抗率測定の結果について以下に示す(図54)。単結晶も多結晶と同様、下に凸の温度依存性を示した。ただし、多結晶試料の電気抵抗率測定の結果は、単結晶のそれと異なり低温域で僅かに電気抵抗率が上昇している。これは、多結晶は単結晶と異なり試料中にランダムネス

が入り、これがキャリアの散乱の要因になり低温で電気抵抗の立ち上がりが見えていると考えている。また、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ と同様 $\text{Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ の電気抵抗値も単結晶が他結晶に比べ1/3以下になっている。これも、単結晶が多結晶に比べ不純物などの散乱要因が少なくなっているためであると考えられる。

ここで重要な事は、 $x = 0.70, 0.58$ の単結晶試料と多結晶試料の間には電気抵抗率 ρ の大きさに違いがあるが、その温度依存性はそれぞれ同じであることである。したがって、前節までに示してきた多結晶試料に対する電気抵抗率 ρ の温度依存性は信頼に足ると考える事ができる。

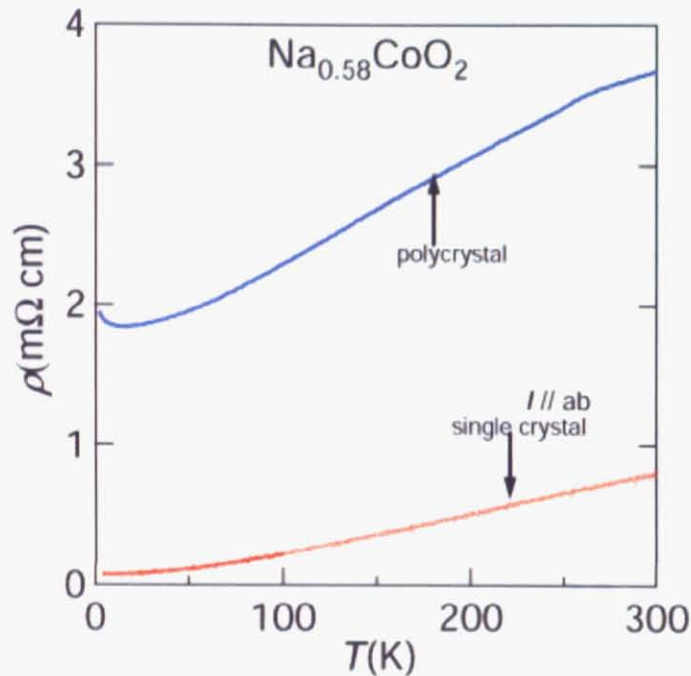


図 54 $\text{Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率の温度依存性

図 55 に、 Na_xCoO_2 ($x=0.58, 0.70$) の単結晶に対する、電気抵抗測定の結果を示す。図から分かるとおり、多結晶体同様 $x=0.70$ と $x=0.58$ では電気抵抗の温度依存性が大きく異なる事が分かった。 $x=0.70$ の電気抵抗は上に凸の温度依存性を示し、 $x=0.58$ の温度依存性は下に凸の温度依存性を示している。この差については、考察については次章で考察する事とする。

7.0.5 帯磁率測定

まず、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の単結晶に対する帯磁率測定の結果について図 56 に示す。

図 56 から、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の磁性は Curie-Weiss 常磁性であることが見て取れる。また、その温度依存性には僅かに異方性があることが分かる。それぞれの方向に対する磁気パラメータを式 24 から求めた値を表 11 にまとめた。

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - \theta_W)} \quad (24)$$

ここで、 χ_0 は温度によらない磁化率、 C は Curie 定数、 θ_W は Weiss 温度を示す。

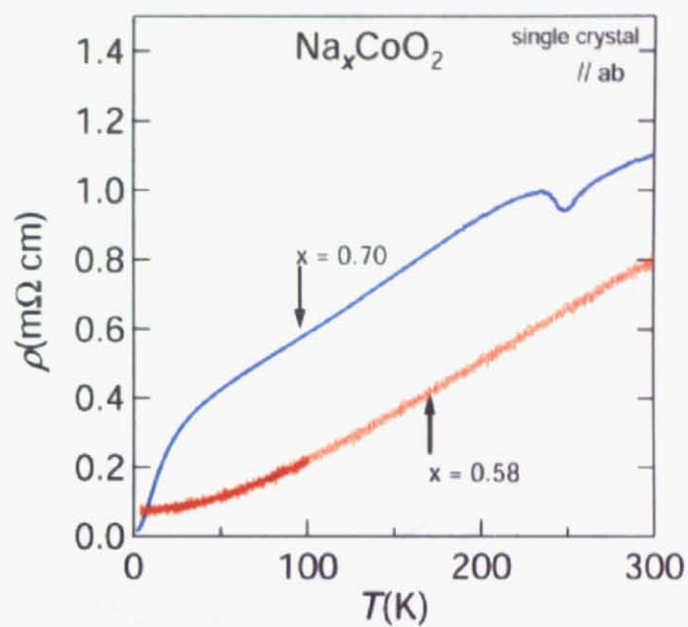


図 55 Na_xCoO_2 ($x=0.58, 0.70$) の単結晶試料に対する電気抵抗率の温度依存性

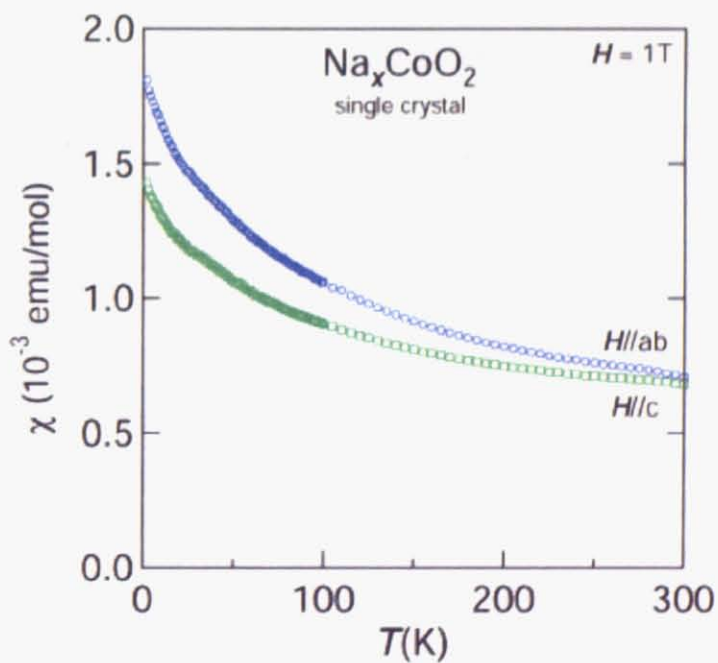


図 56 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ 単結晶における磁化率の異方性

表 11 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ 単結晶の磁気パラメータ

$\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$	χ_o ($\text{cm}^3\text{K/mol}$)	θ_w (K)	C ($\text{cm}^3\text{K/mol}$)
H//ab	4.04×10^{-4}	-87.1	0.121
H//c	4.78×10^{-4}	-83.7	0.078

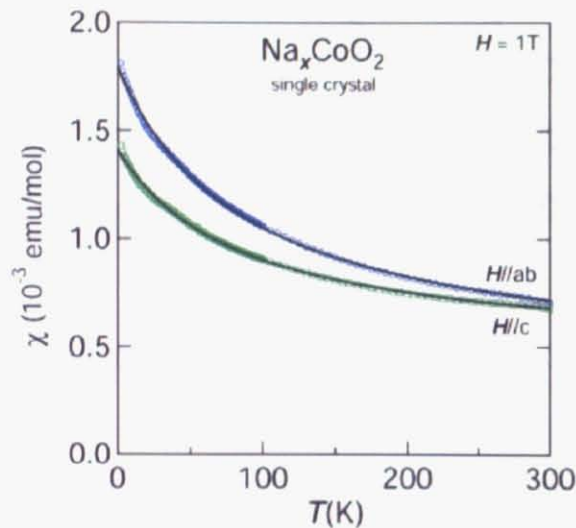


図 57 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ 単結晶の磁化率に対するフィッティング結果 (式 24)

$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ が低スピン配置である事から組成あたり 0.3 個のホールが存在すると仮定して、スピン $S = 1/2$ 、 $g=2.0$ で Curie 定数 C を計算すると、その値は $C=0.113$ である。磁場 H を ab 面に平行に加えたときの Curie 定数 $C=0.120$ をスピン $S=1/2$ 、 $x = 0.70$ を仮定すると g 値は 2.07 になる。また、磁場 H を c 軸に平行に加えたときの Curie 定数 $C=0.078$ をスピン $S=1/2$ 、 $x=0.70$ で仮定すると、 g 値は 1.67 になる。 g 値が 2.0 からずれると言う事は、 Co の電子状態に由来する磁気モーメントが磁気異方性を有すると言う事である。

続いて、 $\text{Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ の帯磁率測定の測定結果について以下に示す。図 58 に、多結晶と単結晶試料に対する、2K から 300K の温度領域における帯磁率の温度依存性を示す。測定は、 $1\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ 程度の大きさの単結晶を数個集めて行った。図より、単結晶の帯磁率の多結晶と同様に帯磁率は温度依存性を見せず、典型的な Pauli 常磁性の振る舞いを示していることが見て取れる。単結晶においても、低温部に帯磁率の立ち上がりが見て取れるが、これは物質の本質からくるものではない。

7.0.6 比熱測定

図 59 に、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ に対する比熱測定の結果を示す。測定試料の保存は、室温で真空引きしたデシケータ中に保存している。また測定試料は、ヘキサンで 20 分間超音波洗浄している。この作業は、単結晶表面に浮き出ている Na イオンを洗い落とすために行った。比熱測定は、以下に示す手順で行った。

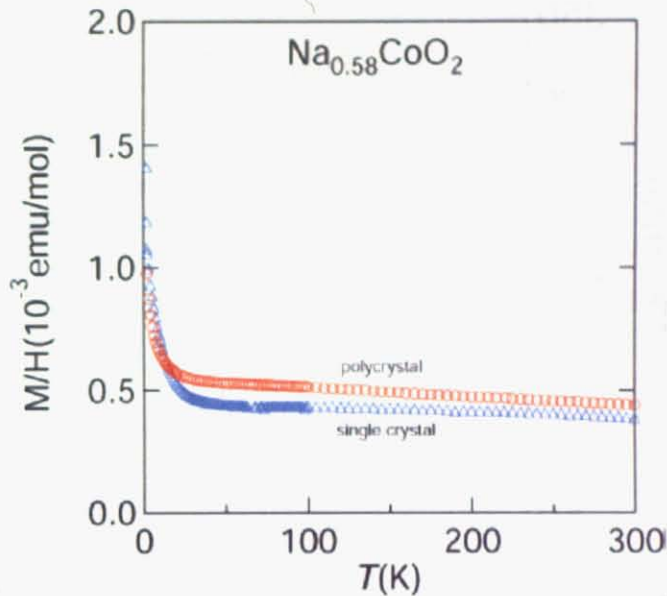


図 58 $\text{Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率の温度依存性

1. まず、300K から 370K まで 30 分で昇温し、370K において 30 分保持する。
2. その後、370K から 2K まで降温過程を測定。
3. 最後に、2K から 370K まで昇温過程を測定。

図 59 には、288K と 310K 付近に 2 箇所ピークを見て取る事ができる。288K に見て取れるピークは非常に鋭いが、310K に見えるピークはとてなままっているように見える。図 59 にある、288K と 310K のピークの起源を調べるために、同じ試料に対し図 59 にある測定を行った 2 日後に比熱測定を行った。測定の合間、試料は室温で真空引きしたデシケータの中に保管していた。その比熱測定の結果を、図 60 に示す。図 60 中にある (a) は図 59 の結果を示しており、(b) が 2 日後に行った比熱測定の結果を示している。図 60 から (a) において鋭く大きなピークを示していた 288K 付近のピークは、(b) においては非常に小さくなり、変化しているのが見て取れる。また同時に、(a) において 310K 付近に存在した非常になままったピークは、(b) においては消失し、代わりに 305K 付近に大きく鋭いピークが新たに現れたことが分かる。通常、比熱測定においてピークを示すのは物質が、構造相転移や電荷秩序、磁気秩序などの一次転移や二次転移を示すときである。しかし、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の電気抵抗率測定、帯磁率測定から 2 つのピークを示す温度域において異常は観測されず、磁気秩序や電荷秩序など電気抵抗率、帯磁率に影響を与える転移が起こっているとは考えにくい。 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ において、それらの温度で構造相転移が生じるといった報告はなく、これらの比熱のピークが何を起源とするものであるのかは現在のところ不明である。

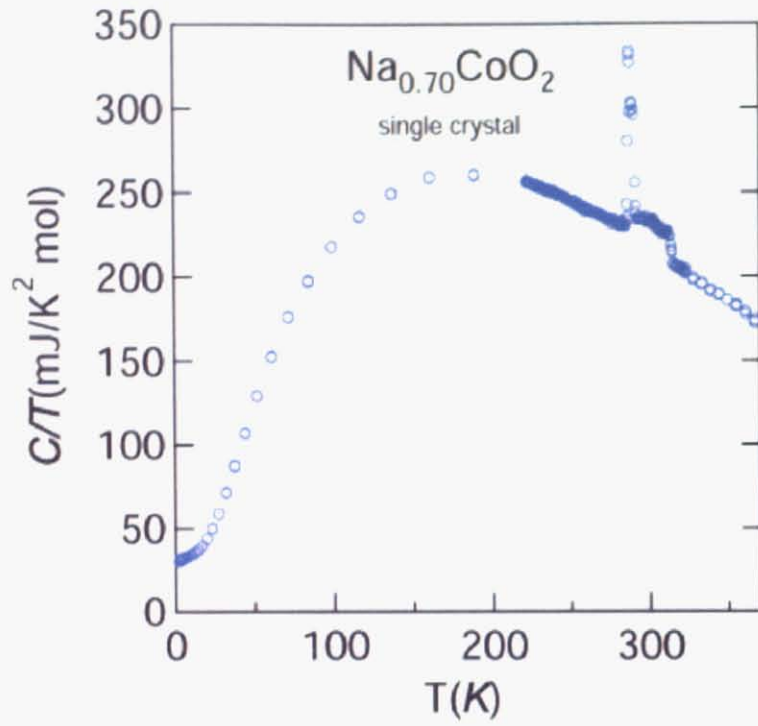


図 59 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の単結晶に対する比熱測定の結果 1

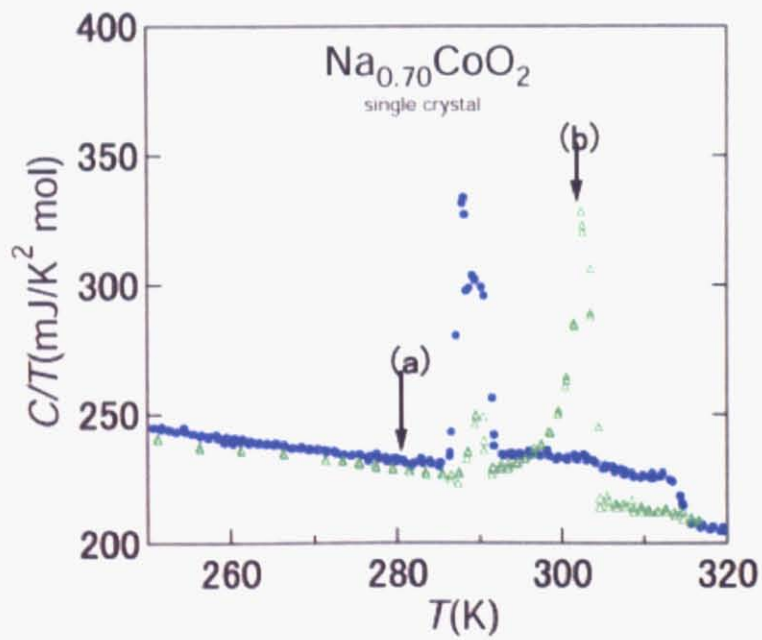


図 60 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の比熱測定の結果 2

可能性のひとつとして考えられるのが、単結晶試料中の Na イオンに不均一が生じて、単結晶中に Na_xCoO_2 が 2 相の存在している可能性である。それは以下のような描像で説明できる。2 相存在していた場合、それぞ

れの相が Na イオンのオーダーなどを由来としてピークを生じさせ、それが、図 60(a)において 288K と ~ 315K のピークとなって現れる。その試料を 2 日間室温で保持する事によりサンプル中に存在した Na イオンが拡散し、均一となり、初めの 2 相とは異なる新たな相が現れ、~ 305K 付近の新たなピークを生じさせる。最初に存在していた二相は拡散に伴い減少あるいは消失し、(a) の過程で現れたピークはそれぞれ減少あるいは消失する。このような機構が働いている可能性が考えられる。

図 61 に、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の単結晶の比熱測定の結果を $C/T - T^2$ の形でプロットした図を示す。 T^2 に対して C/T が直線に乗っている範囲を概挿することにより、 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の比熱係数 γ と、デバイ温度 Θ を求めた。その値は、比熱係数 γ が $30.1\text{mJ}/\text{K}^2 \text{ mol}$ であり、そこから求められるデバイ温度 Θ は 441K であった。これらの値は、これまで報告にあった値と同様の値を示している [38]。

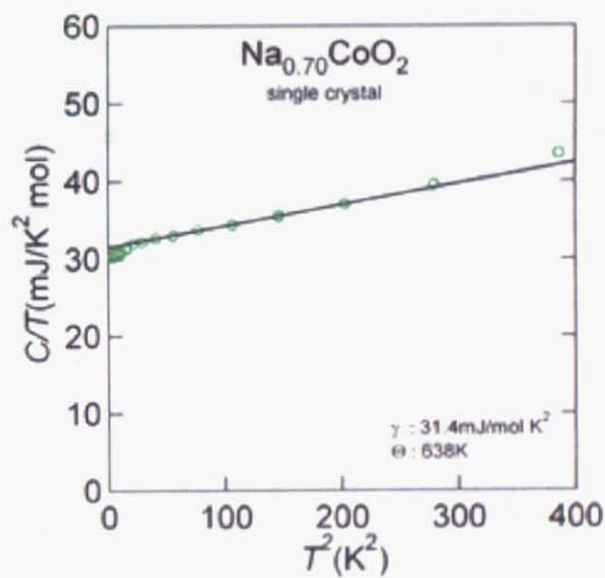


図 61 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ 単結晶の比熱 C の、 $C/T - T^2$ プロット

第 IV 部 考察

この章においては、第 4 章で明らかにした Na_xCoO_2 における Na 不定比性と電子物性の相関について電子輸送特性、結晶構造解析、磁性、比熱の結果を統合し考察する。特に、電子物性の Na 含有量依存性、Na イオンの秩序化/無秩序化に注目して詳細に議論する。

7.1 Na_xCoO_2 の電子物性の Na 含有量依存性

まず、 Na_xCoO_2 の電子物性を Na 含有量 x 依存性という観点から議論する。6.2.2 節で示したように、 Na_xCoO_2 は Na 含有量 $x \leq 0.58$ で磁化率 χ は、温度依存性の小さな Pauli 常磁性であるのに対して、Na 含有量 $x \geq 0.59$ の磁化率は大きな温度依存性を示し、Curie-Weiss 常磁性的になる。図 62 に、 Na_xCoO_2 において Na 含有量に対する 100K での帯磁率の傾きを示す。100K での傾きの値は $\chi_{110\text{K}}$ と $\chi_{90\text{K}}$ の間の傾きを採用した。Na 含有量 $x \leq 0.58$ の領域における磁化率は Na 含有量によらず、温度変化が小さい。つまり、 $x \leq 0.58$ の領域の磁性が、Pauli 常磁性であることを示す。それに対し、Na 含有量 $x \geq 0.59$ の領域における磁化率は、温度変化を示す。その変化量は、Na 含有量に依存しており、Na 含有量 x の増加に伴い増大する。これより、 $x=0.58$ と $x=0.59$ の間を境に、電子状態が劇的に変化する何らかの相境界が存在している事がわかる。

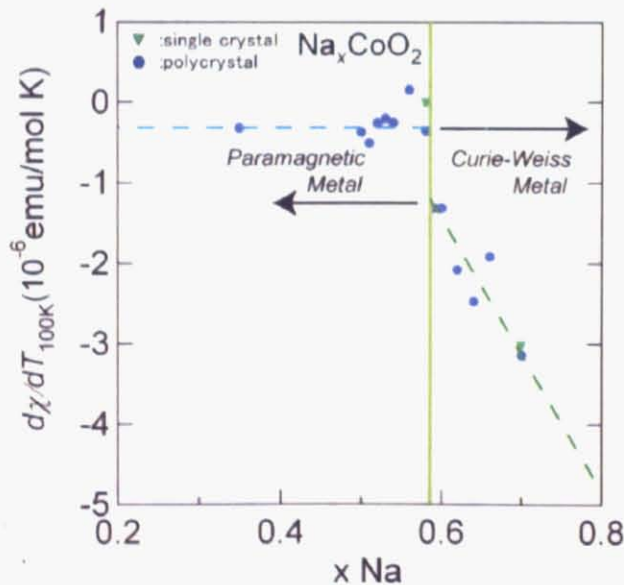


図 62 Na_xCoO_2 の Na 含有量に対する 100K での帯磁率の傾き

Curie-Weiss 常磁性的な挙動を示す $x \geq 0.59$ の領域で磁化率の傾きが大きくなっている事は、Curie 定数 C の値が大きくなっている事を意味する。これは、局在スピンの数が増えていることになる。 Na_xCoO_2 は、 $x=1$ のとき、磁性を担う Co が Co^{3+} となる。一般に、 Na_xCoO_2 において Co は低スピンの電子配置をとるため、Co3d 電子の t_{2g} 軌道が全て埋まり、スピン $S=0$ になる。一方、d 電子が局在している場合、 $x=0$ の時、 Co^{4+} で d^5 の低スピン配置をとり $S=1/2$ になる。従って、d 電子が局在しているとき、 Na_xCoO_2 に

おけるスピンの数は Na 含有量が減少する、つまりホールをドーピングするに伴い増加する。

表 12 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 (x \geq 0.58)$ の磁気パラメータ

Na_xCoO_2 x	χ_0 (cm^3/mol)	C_1 ($\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$)	θ_{W1} (K)	C_2 ($\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$)	θ_{W2} (K)
0.59	2.82×10^{-4}	0.080	-156	0.026	3
0.62	2.75×10^{-4}	0.088	-145	0.009	-4
0.64	2.45×10^{-4}	0.092	-128	0.018	6
0.66	1.39×10^{-4}	0.119	-119	0.016	-8
0.70	2.89×10^{-4}	0.156	-99	0.005	0.4
0.70(single) H//ab	4.04×10^{-4}	0.121	-87	-	-
0.70(single) H//c	4.78×10^{-4}	0.087	-83	-	-

しかし、図 62 や表 11 を見て分かる通り、 Na_xCoO_2 において局在しているスピンの数は Na 含有量の減少に伴い減少している。これは、 Na_xCoO_2 の電子状態が、Na の減少と共に局在的な描像から遍歴的な描像へと変化していく事を示している。

このような磁性の変化が、 Na_xCoO_2 の電子輸送特性にどのような影響を与えるのか考えていく。 Na_xCoO_2 の電気抵抗率が Na 含有量に対してどのような変化をするかは 6.1.1 節に示した。 Na_xCoO_2 の電気抵抗率は、 $x=0.50$ において半導体的な挙動を示し、Na 含有量の増加と共に絶対値が減少し、 $x \geq 0.56$ では金属的挙動を示す。

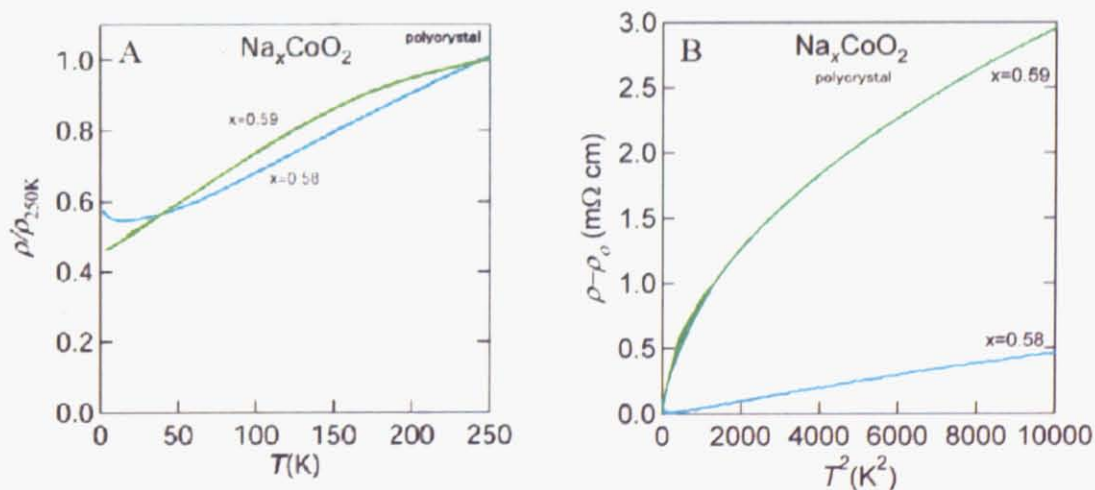


図 63 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 (x=0.58, 0.59)$ における規格化された電気抵抗率の温度依存性

ここで注目すべきは、電気抵抗率も Na 含有量 $x=0.58$ と $x=0.59$ を境として振舞いに変化することである。 $x \leq 0.58$ の電気抵抗の温度依存性は下に凸で、低温で T^2 に比例するのに対して、 $x \geq 0.59$ は上に凸で低温で T に比例するように見える。図 63 を見れば、 $x=0.58$ と $x=0.59$ の電気抵抗の振る舞いの差は瞭然で

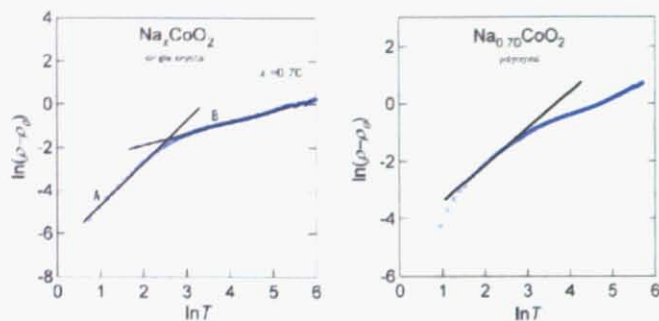


図 64 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ における電気抵抗率 ρ と温度 T の log プロット.

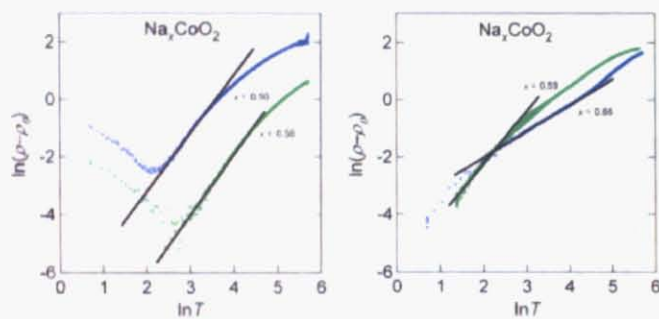


図 65 Na_xCoO_2 における電気抵抗率 ρ と温度 T の log プロット. $x = 0.50$ は Na イオンを無秩序化させたときの電気抵抗率である.

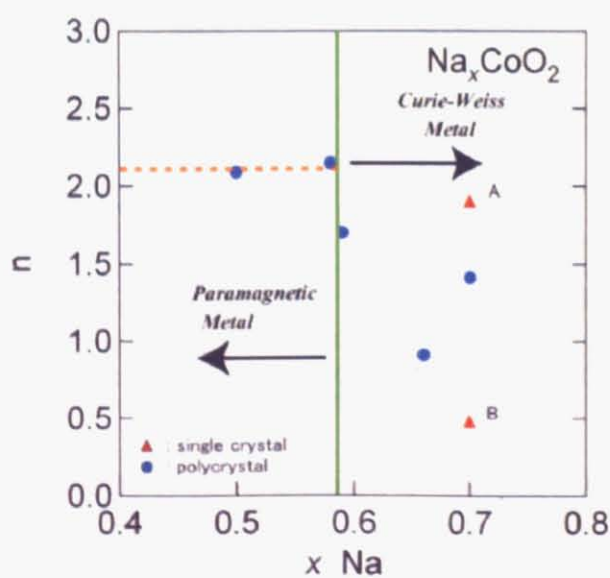


図 66 Na_xCoO_2 における電気抵抗率のベキ n と組成の相関.

ある。低温での電気抵抗率の温度の依存性を対数プロットした結果を図 64 と 65 に示す。 $\rho = \rho_0 + AT^n$ とし、最低温での立ち上がりを見捨てる、図 66 に示したように、電気抵抗率の n が $x \leq 0.58$ で、Fermi 液体の特徴である 2.0 付近であるのに対し、 $x \geq 0.59$ では 2.0 から大きく外れる。ただし、 $x = 0.70$ の単結晶試料においては低温において電気抵抗率は T^2 に乗っている。これは、 $x \geq 0.59$ は電子-電子散乱に加えて異なる電子散乱の機構が散乱因子に加わっている事を示唆している。

この違いは、先に示した磁化率の温度依存性と相関がある。 Na_xCoO_2 は、Na 含有量 $x \leq 0.58$ で遍歴的な Pauli 常磁性を示し、 $x \geq 0.59$ で局所的な Curie-Weiss 常磁性となることが分かった。 $x \leq 0.58$ における磁化率と電気抵抗率の振る舞いは、通常の金属として考えることにより矛盾なく説明することができる。一方、 $x \geq 0.59$ においては一見矛盾しているような電子物性を示す。磁化率は局所的な振る舞いを示すのに対し、電気抵抗率は遍歴的な振る舞いを示している。これは、何らかの形で局在スピンの存在と遍歴電子が共存していることを示す。電気伝導率が上に凸の温度依存性を示すのは、この局在スピンの存在が伝導電子を散乱する項が加わるためであると考えられる。高温では通常の磁気散乱の要因として振る舞う局在スピンの存在、局在スピン間に存在する θ_W 程度の反強磁性相互作用のために、 θ_W 以下で短距離秩序していると考えられ、その結果として局在スピンによる伝導電子の散乱が小さくなり、電気抵抗率が小さくなる。これが、上に凸の温度依存性となって電気抵抗率に表れていると考えられる。

このように、 Na_xCoO_2 は $x \leq 0.58$ と $x \geq 0.59$ で電子物性が変わっていることが分かった。 $x \leq 0.58$ において Na_xCoO_2 は通常の金属である Pauli 常磁性金属であるのに対し、 $x \geq 0.59$ Curie-Weiss 常磁性金属になっている。

また比熱測定の結果から求めた Na_xCoO_2 の電子比熱係数 γ も電子輸送特性および磁性と同様に $x = 0.58$ と $x = 0.59$ の間に不連続点が存在し、系の状態の変化を示唆している。具体的には、 $x \leq 0.58$ で Na 含有量の増加に伴い緩やかに増加していた γ が $x = 0.59$ から急激に増加する振る舞いを示す (図 67)。これは、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ で Na_xCoO_2 の状態密度が急激に増加した事を示唆している。

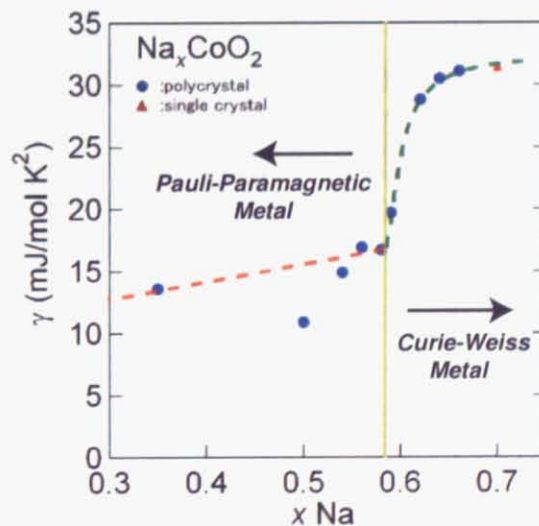


図 67 Na_xCoO_2 における電子比熱係数 γ の Na 含有量依存性

以上に示したような、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ を境とした電子物性の変化がどのようにして起こるのか、過去に報告されているバンド計算結果と対比して考える。Na 含有量を変化させる事は Na_xCoO_2 におけるバ

バンドのフィリング状態を変化させる事である。 Na_xCoO_2 の Fermi 準位付近に、バンドが複雑な形で存在していれば Na 含有量の制御によって、Fermi 面の形状が大きく変化する可能性がある [39, 40, 41]。図 68 に、 Na_xCoO_2 の各組成における t_{2g} 軌道のバンド構造と、Fermi 面の形状を示した。図 68 に示したバンド構造の Γ 点付近に注目する。 $x = 0.3$ および $x = 0.5$ におけるバンドは Γ 点付近で Fermi 準位を横切っていないのに対して、 $x=0.7$ におけるバンドは Γ 点付近で Fermi 準位を横切っている。その結果、 $x=0.70$ の Fermi 面には Γ 点付近のホールポケットの中に、 $x=0.3, 0.5$ にはなかった電子面が現れている。また、 $x = 0.3, x = 0.5$ で存在していたホールポケットは、 $x = 0.7$ では存在していない。この計算結果は、 Na_xCoO_2 の Fermi 面の形状は Na 含有量に大きく依存している事を示している。

図 68 に示した Fermi 面の形状を見ると、 $x = 0.5$ と $x = 0.7$ の間に Γ 点付近に存在する電子面が現れたり消失したりするフィリングに対応する Na 含有量 x^* があることが予想される。つまり、 $x = 0.5$ の時に存在しなかった Γ 点付近の電子面が Na 含有量を増やす事によって現れるわけである。図 69 に、Na 含有量を変化させる事によるバンドのフィリング制御の概念図を示した。このように、Na 含有量を $x=0.5$ から増加させていったときに Fermi 準位が Γ 点付近のバンドと接する組成 x^* が存在し、ここでの Fermi 面の形状の変化が Na_xCoO_2 の電子物性を大きく変えている可能性が考えられる。この Fermi 面の形状変化によって系の状態密度が増加すると考えられ、それを反映した物性の変化が電子比熱に現れている。従って、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ の間を境とした電子物性の変化は、この Fermi 面の形状変化を反映したものである可能性が高い。

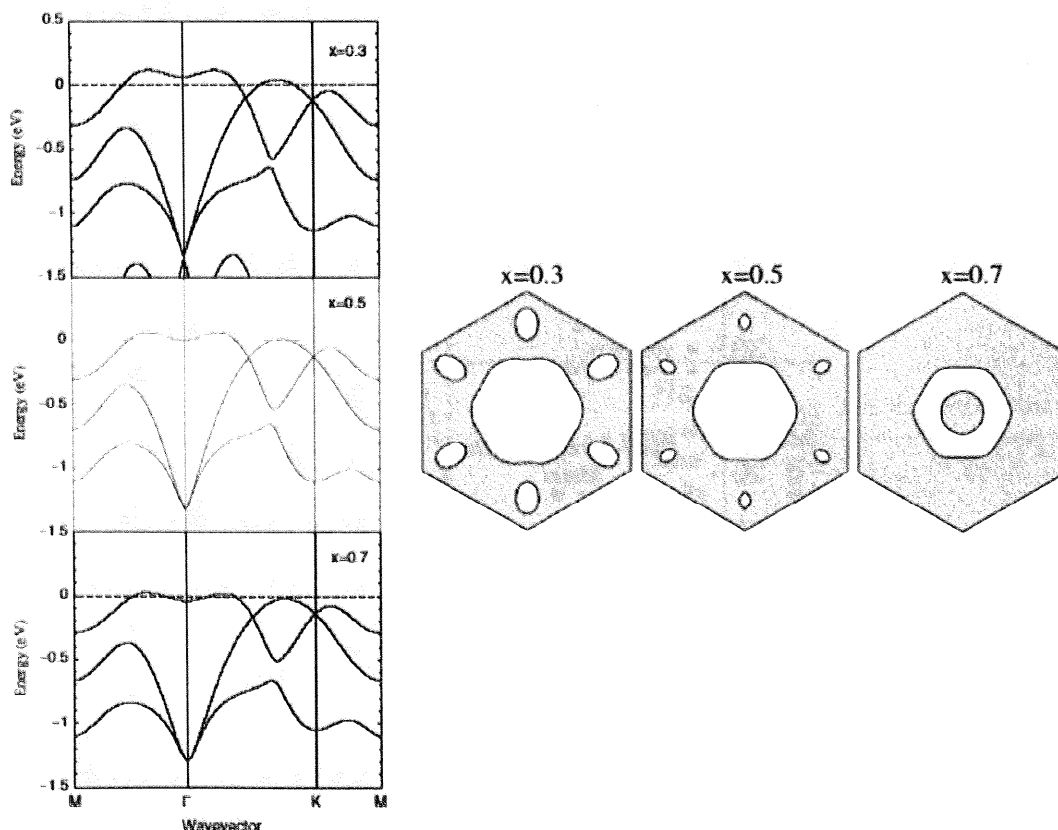


図 68 Na_xCoO_2 における $(\text{CoO}_2)^{2-}$ の T_{2g} 3 重項に由来する LDA バンド構造と Fermi 面の形状 [39]

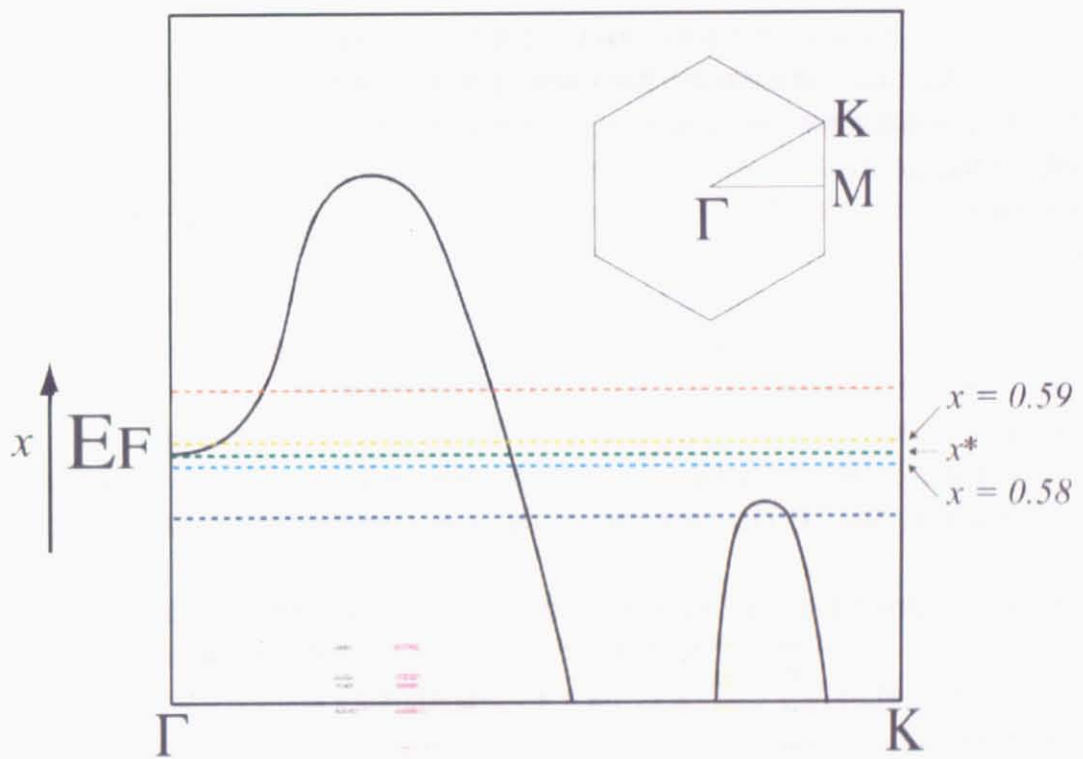


図 69 Na_xCoO_2 の Na 含有量変化によるバンドのフィリング制御の概念図

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

この節では、 $x=0.50$ における Na イオンの秩序状態が、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における電子輸送特性および磁性にどのような影響を与えるのか述べていきたい。

考察に入る前に、まず 2.2.3 節で触れた内容及び第 3 章で示した結果について触れておく。 I_2 /アセトニトリル溶液を用いたソフト化学修飾法で合成した $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ は、2.2.3 節で述べたように T_{c2} で電気抵抗率が大きな立ち上がりを見せる。また、磁化率 χ は T_{c1} で反強磁性秩序および T_{c2} で磁気異常を示す。このような電子輸送特性および磁性の振る舞いは、図 32、図 36 に示したようにソフト化学修飾法を用いて合成した試料や図 17 に示した合成プロセスを用い 100°C で反応させた試料において確認された。これらは、Cava らによる報告と合致する。

しかし、図 17 で示した合成プロセスを用い 200°C の温度で反応させ徐冷した試料は、図 32 中の $x=0.50(\text{b})$ に示したように、 T_{c2} において電気抵抗率の異常が観測されず終始半導体的挙動を示した。また、帯磁率においても T_{c1} 、 T_{c2} にある磁気異常は僅かに観測されたにすぎず、 I_2 /アセトニトリル溶液を用いたソフト化学修飾法で合成した $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ とは、異なる電子物性を示した。これらの試料間の差異は合成温度の違いだけである。急冷試料を用いて合成温度による電子輸送特性への影響を測定した結果が図 51 である。結果は、低温 (25°C , 100°C) で合成した試料に対しては T_{c2} で電気抵抗率が異常を示したのに対し、 150°C で合成した試料は半導体的挙動を、また 200°C で合成した試料は金属的挙動を示した。電子線回折で局所構造を観察した結果、これらの試料間にある差は 6.3.1 節に示したように Na イオンの秩序状態にあった。これらの結果から、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の Na イオンが全体的に図 45 に示したような $2 \times \sqrt{3}$ の超格子構造を組んでいるときのみ、 T_{c2} における電気抵抗率の異常を示すこと、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の Na イオンが部分的に秩序状態を失うとそのような異常は示さないが低温まで半導体的な温度依存性を示すこと、無秩序状態になると低温まで金属となることが分かる。これらの結果は、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の物性に対して、Na イオンの秩序化が重要な役割を担っている事を示している。

では、Na イオンが無秩序状態の時の Co イオンの電荷の分布はどのようになっているのだろうか？

その比較をする為に、図 70、図 71 に Na が秩序状態にあるときと、無秩序化状態にあるときに考えられる Co イオンの電荷分布の概念図を示した。まず、Na イオンが超周期構造を組んでいる場合の電荷分布について考える。 Na_xCoO_2 において、Na サイトは Co イオンの直上・直下に位置する Na 1 サイトと、Co イオンが組む三角格子の中心に位置する Na2 の 2 サイト存在する。 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の Na イオンは、先にも示したとおり Na が Na1 サイトと Na2 サイトを c 軸方向にジグザグに積層した、 $2a \times \sqrt{3}a$ の超周期構造を有している。その時、Na 層は超周期構造に由来する周期ポテンシャルを有するようになる。このとき Co イオンの電荷は、2.2.3 節でも示したように Na イオンの超周期ポテンシャルからの影響を受け、Co サイトから最も近い Na 1 サイトに最近接した Co イオンは Co の平均価数 $+3.5$ から $-\delta$ ずれ、それよりも遠い Na2 サイトに最近接した Co イオンは $+\delta$ ずれた形で、電荷の不均化を起こすと考えられる。

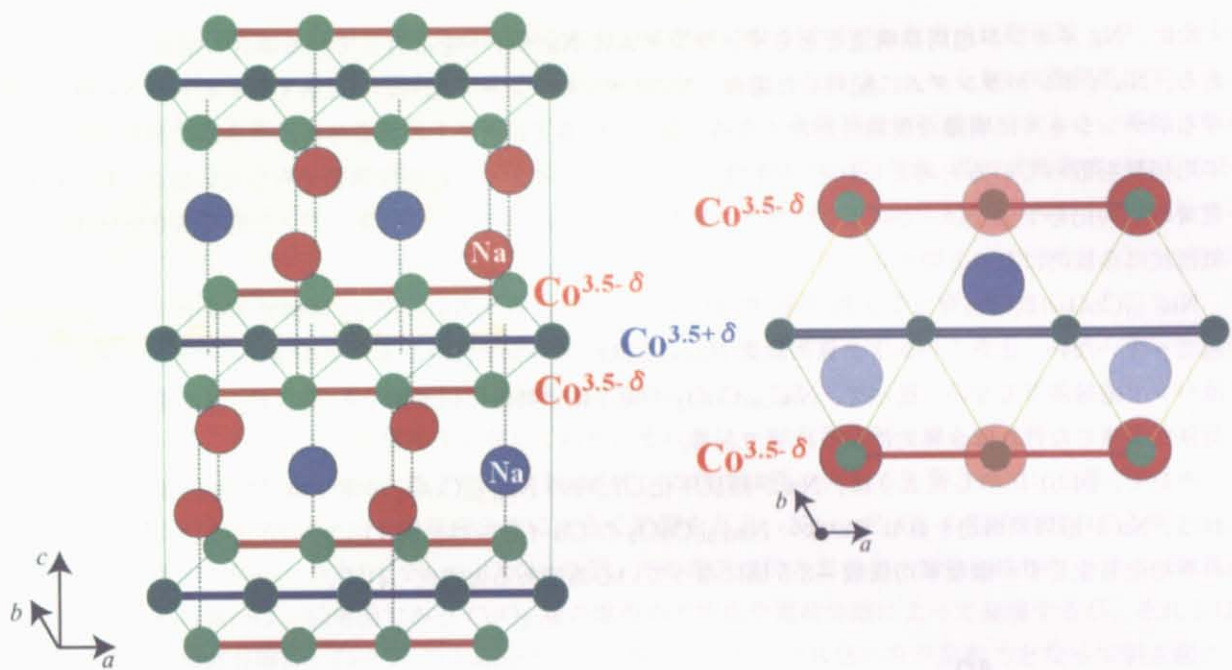


図 70 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ において Na イオンが秩序配列したときに予想される Co イオンの電荷分布の概念図

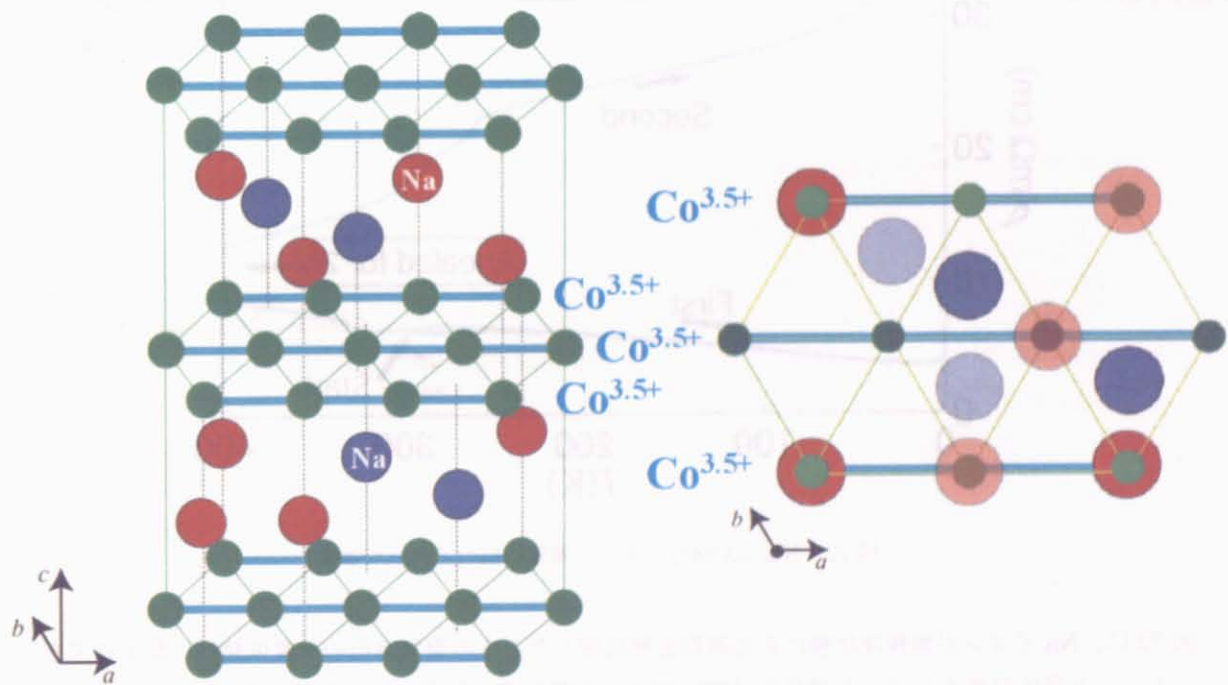


図 71 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ において Na イオンが無秩序化したときに予想される Co イオンの電荷分布の概念図

次に、Na イオンが超周期構造をとらず、ランダムに Na サイトを占有している場合の電荷分布について考える。Na イオンがランダムに配列した場合、Na イオンのランダム配列の為に各 Co サイトが Na 層から感じるポテンシャルに明確な周期性がなくなる。従って、各 Co サイトの電荷分布は、全体にわたって +3.5 の平均価数を取っていると考えられる (図 71)。つまり Na イオンが超周期構造を有さない場合、Co イオンは電荷の不均化を生じない。このように電子が局在していない、あるいは物質がバンド絶縁体でなければ、電気抵抗は金属的になると考えられる。

$\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ は、Na イオンの秩序化/無秩序化にかかわらず、Curie-Weiss 磁性を示さず、スピンの局在は起こっていない。また、バンド計算の結果 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ のバンドはフェルミ面を横切っており、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ はバンド絶縁体でもない。従って、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電子輸送特性は伝導面である CoO_2 面に電荷の不均化や電荷秩序が生じなければ金属的になるはずである。

そして、図 51 に示したように、Na が無秩序化した時の $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電子輸送特性は金属的になる。これは、Na が超周期構造を有していない $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の Co イオンは、図 71 に示したように、電荷分離も電荷の不均化も生じず一様な平均価数 +3.5 価になっている為であると考えられる。

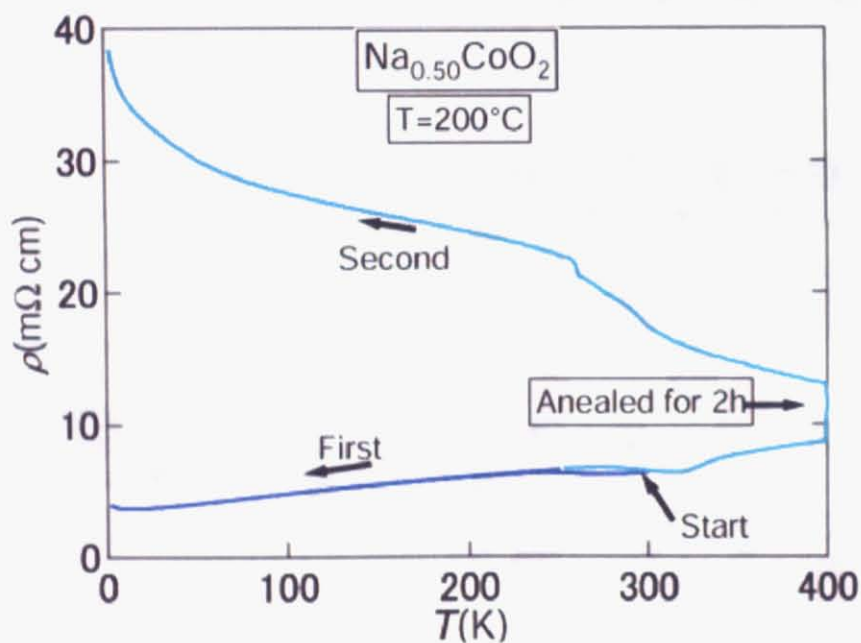


図 72 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における電気抵抗のアニール効果

図 72 に、Na イオンが無秩序状態にある試料を熱処理したときの電気抵抗の温度依存性の測定結果を示す。ここから、金属的挙動をしていた試料が 400K における熱処理の結果、半導体的に変化する様子が見取れる。これは、無秩序状態にあった Na イオンが $\sim 130^\circ\text{C}$ における熱処理のために秩序化し、それに引きずられる形で Co イオンの電荷が電荷の不均化、あるいは電荷分離を起し、金属的挙動から、半導体的挙動に変化したと考えられる。

図 36 に示した磁化率より、Na イオンが無秩序化した試料に対しては T_{c1} 、 T_{c2} における磁気秩序が見られなかった。つまり、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ における磁気転移は Co の電荷分布に電荷の不均化や電荷秩序がおきたときのみ生じる事が分かる。

また、これまでの報告によれば [28]、 $x = 0.50$ においてゼロになるはずである電子比熱係数 γ が、6.2.3 節で示したように Na イオンを無秩序化したとき、有限の値を示した。これは、 $x = 0.50$ の電気抵抗率に表れる金属絶縁体転移の有無によって説明する事ができると考えられる。金属絶縁体転移を示すとき、絶縁体転移に伴って系のバンドにギャップが開くと考えられる。バンドにギャップが開けば、系の状態密度がなくなる。 γ がゼロになる報告はいずれも I_2 /アセトニトリル溶液を用いたソフト化学修飾法を用いて試料を合成している事から Na イオンは秩序化していると考えられる。先にも示したとおり、Na イオンが秩序化している時は、 T_{c2} において金属絶縁体転移を示す。つまり、 T_{c2} 以下ではバンドが開いていると考えられる。その為、これまでの報告にある $x = 0.50$ の電子比熱係数はゼロを示していると考えられる。しかし、Na イオンを無秩序化した時はこれまでも述べてきたように金属的な挙動を示しており、バンドにギャップは存在しないと考えられる。従って、系は有限の状態密度を有しており、それ故に γ は有限の値を示したと考えられる。

以上より、 $Na_{0.50}CoO_2$ の特異な電子物性は Na イオンの秩序状態に大きく影響されている事がわかった。Na イオンの秩序状態は Co イオンの電荷分布に大きく影響を与え、 $Na_{0.50}CoO_2$ の電子物性の振る舞いを決定していると考えられる。つまり、 $Na_{0.50}CoO_2$ の T_{c2} での電気抵抗の異常や、反強磁性秩序と言った特異的な電子物性の振る舞いは、伝導面である CoO_2 層の電荷の不均化や電荷分離によって発現するが、それらは、電荷の不均化や電荷分離は、 $Co^{3.5+}$ の half-filled の特殊なフィリング状態のみが駆動力となって引き起こされるのではなく、Co の特殊なフィリング状態と Na イオンの超周期構造が密接に絡み合うことによって初めて生じる、複雑な現象であることが分かった。

また、Na イオンが CoO_2 層に与える影響を除いたとき、 Na_xCoO_2 における $Co^{3.5+}$ の基本物性は Pauli 常磁性金属である事がわかった。

第 V 部

まとめ

Na_xCoO_2 は、Na 含有量 x に依存して多彩な電子物性を示すとても興味深い物質である。しかし、Na 含有量を精密に制御する事が困難であるため、未だその強相関電子物性の全容は明らかにされておらず、その解明が大きく望まれていた。本研究では、従来の Na_xCoO_2 を合成プロセスを改良することにより Na 含有量 x を精密に制御する事に成功し、各組成における物性を詳細に調べた。また、 $x = 0.50$ において Na の秩序化/無秩序化の制御にも成功し、Na の秩序化が電子物性に与える影響についても詳細に調べた。結果、および明らかになった事を以下にまとめる。

Na_xCoO_2 の電子物性の Na 含有量 x 依存性

- Na_xCoO_2 は、 $x \leq 0.58$ で温度依存性の小さな Pauli 常磁性的な振る舞いを示し、 $x \geq 0.59$ で温度依存性の大きな Curie-Weiss 常磁性を示すことがわかった。
- $x \geq 0.59$ における Curie-Weiss 常磁性において、Curie 定数は Na 含有量 x の増加に伴い増大する事が分かった。これは、Na 含有量の増大が局在スピンの振る舞うスピン数の増加をもたらしている事を示す。
- Na_xCoO_2 は、 $x = 0.50$ で半導体的な挙動を示し、Na 含有量の増加と共に電気抵抗率の絶対値が小さくなり、 $x \sim 0.55$ で金属に変化することが分かった。また、 $x = 0.58$ と $x = 0.59$ を境として電気抵抗率の振る舞いが変わることを見出した。 $x \leq 0.58$ で電気抵抗率の温度依存性は下に凸となり、 $x \geq 0.59$ で上に凸となる。この振る舞いの変化は、 $x \geq 0.59$ において散乱因子に局在スピンの伝導電子を散乱する項が加わる為であると考えている。
- Na_xCoO_2 の電子比熱係数 γ が x^* を境にして変化する事が分かった。具体的には、 $x \leq 0.58$ では Na 含有量の減少に伴い緩やかに γ が減少し、 $x \geq 0.59$ では γ が急激に増加した後、飽和するような振る舞いを見た。

このような電子物性の振る舞いの劇的な変化は、Na 含有量 x の制御によるバンドフィリング変化に伴い、Fermi 面の形状が変化する事に起因していると予想される。図 73 は、Na 含有量の制御によってフィリングが変化し、それに伴い Fermi 準位および状態密度が変化し、電子物性が変化する事を模式的に示している。

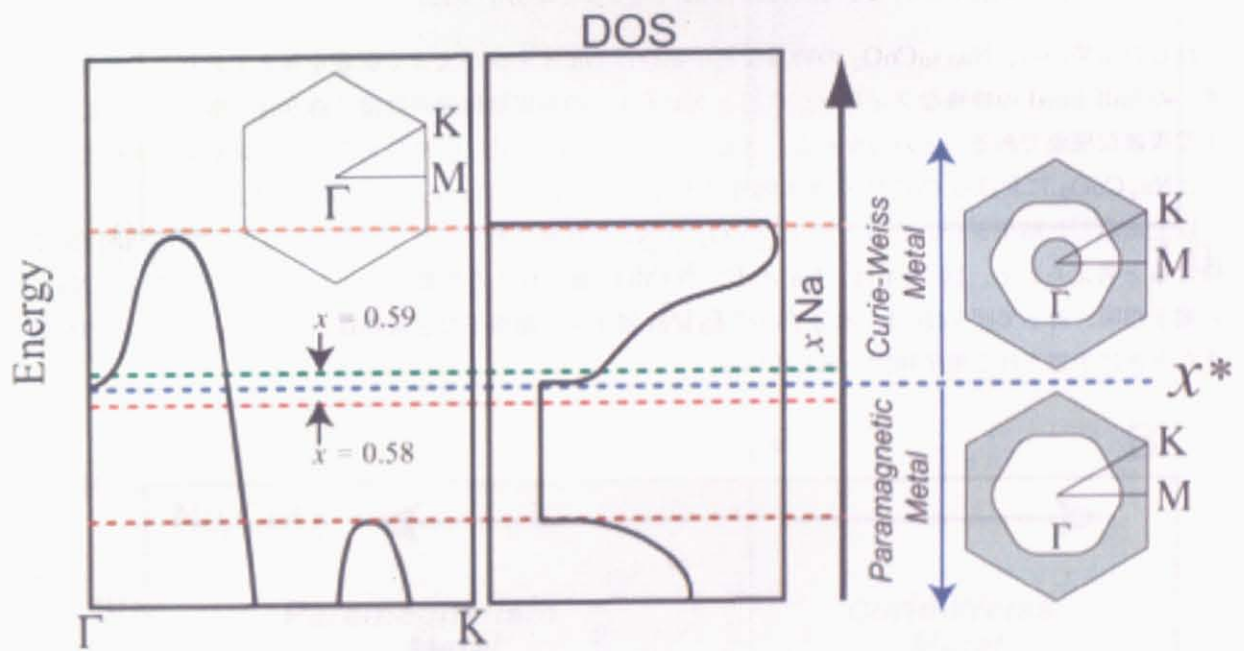


図 73 Na_xCoO_2 における Na 含有量変化に伴った、Fermi 準位および状態密度の変化の概念図

Na イオンの秩序状態と $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の電子物性の相関

- $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ において Na イオンが全体的に $2a \times \sqrt{3}a$ の超格子を組んでいるとき、電気伝導は室温から半導体的振る舞いを示し、 $T_{\text{MI}} = 53\text{K}$ で金属絶縁体転移を示す事がわかった。このとき磁化率は、温度依存性の小さな Pauli 常磁性的に振舞い、 $T_{\text{N}} = 88\text{K}$ で反強磁性秩序を、また T_{MI} においても磁気異常を示す事がわかった。
- $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ において Na イオンが部分的に $2a \times \sqrt{3}a$ の超格子を組んでいるとき、電気伝導は室温から半導体的振る舞いを示す事がわかった。ただし、 T_{MI} において金属絶縁体転移を示さない。また、このときの磁化率は、Pauli 常磁性的に振る舞い、 T_{N} と T_{MI} の両温度で異常を示すが、非常に弱い。
- $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ において Na イオンが完全に無秩序化したとき、電気伝導は室温から金属的な振る舞いを示すことが見出された。また、この時の磁化率は温度依存性の小さな Pauli 常磁性的に振舞う。しかし、 T_{N} と T_{MI} における、磁気秩序は消失することが分かった。

これらの結果から、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ の特異な電子物性は Na イオンが大きく影響を与えており、これらは Co イオンの half-filled の特殊なフィリング状態と Na イオンの超周期構造が密接に絡み合う事によって初めて発現する複雑な現象であることが分かった。また、Na イオンが CoO_2 面に与えるポテンシャルの周期性をなくすと、 Na_xCoO_2 における $\text{Co}^{3.5+}$ の基本物性は Pauli 常磁性金属であることが分かった。

以上に示した結果を合わせると、 Na_xCoO_2 は Na 含有量に対して以下に示したような電子相図 (図 74) が描けると考えられる。図 74A は、Na イオンが CoO_2 面に与える影響を除いたときに予想される Na_xCoO_2 の電子相図。対して図 74B は、水分子の挿入、Na イオンの超格子など母物質 Na_xCoO_2 に何らかの修飾を加えたときに予想される電子相図を示している。

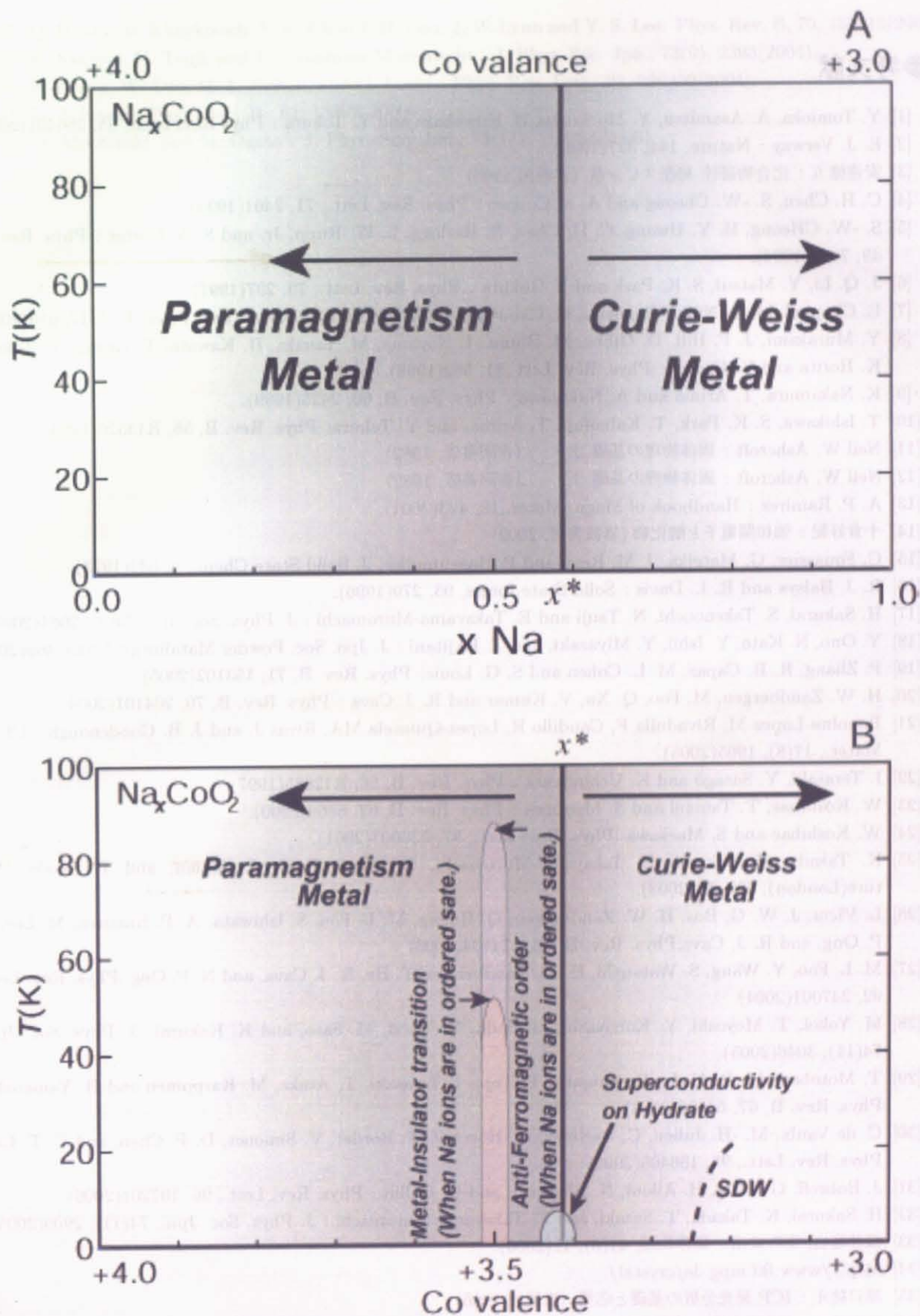


図 74 Na_xCoO_2 の電子相図の概念図

参考文献

- [1] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto, H. Kuwahara and Y. Tokura : Phys Rev. Lett., 55, 266401(2001).
- [2] E. J. Verway : Nature, 144, 327(1939).
- [3] 安達健五 : 化合物磁性 局在スピン系 (裳華房,1996)
- [4] C. H. Chen, S. -W. Cheong and A. S. Cooper : Phys. Rev. Lett., 71, 2461(1993)
- [5] S. -W. Cheong, H. Y. Hwang, C. H. Chen, B. Batlogg, L. W. Rupp, Jr. and S. A. Carter : Phys. Rev. B, 49, 7008(1994).
- [6] J. Q. Li, Y. Matsui, S. K. Park and Y. Tokura : Phys. Rev. Lett., 79, 297(1997).
- [7] E. Chappel, M. D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard and C. Darie : Eur. Phys. J. B, 17, 615(2000).
- [8] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Horita and Y. Endoh : Phys. Rev. Lett., 81, 582(1998).
- [9] K. Nakamura, T. Arima and A. Nakazawa : Phys. Rev. B, 60, 2425(1999).
- [10] T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima, and Y. Tokura: Phys. Rev. B, 58, R13326(1998).
- [11] Neil W. Ashcroft : 固体物理の基礎 上・ (吉岡書店, 1982)
- [12] Neil W. Ashcroft : 固体物理の基礎 下・ (吉岡書店, 1982)
- [13] A. P. Ramirez : Handbook of Magn. Mater., 13, 423(2001).
- [14] 十倉好紀 : 強相関電子と酸化物 (岩波書店, 2002)
- [15] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau and P. Hagenmuller: J. Solid State Chem., 6, 532(1973).
- [16] R. J. Balsys and R. L. Davis : Solid State Ionics, 93, 279(1996).
- [17] H. Sakurai, S. Takenouchi, N. Tsuji and E. Takayama-Muromachi : J. Phys. Soc. Jpn., 73(8), 2081(2004)
- [18] Y. Ono, N. Kato, Y. Ishii, Y. Miyazaki, and T. Kajitani : J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 50(6), 469(2003)
- [19] P. Zhang, R. B. Capaz, M. L. Cohen and S. G. Louie: Phys. Rev. B, 71, 153102(2005).
- [20] H. W. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar and R. J. Cava : Phys. Rev. B, 70, 204101(2004).
- [21] Banobre-Lopez M, Rivadulla F, Caudillo R, Lopez-Quintela MA, Rivas J. and J. B. Goodenough : Chem. Mater., 17(8), 1965(2005).
- [22] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura : Phys. Rev. B, 56, R12685(1997).
- [23] W. Koshibae, T. Tsutsui and S. Maekawa : Phys. Rev. B, 62, 6869(2000).
- [24] W. Koshibae and S. Maekawa : Phys. Rev. Lett., 87, 236603(2001).
- [25] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dalianian, and T. Sasaki: Nature(London), 422, 53(2003).
- [26] L. Viciu, J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, Q. Huang, M. L. Foo, S. Ishiwata, A. P. Ramirez, M. Lee, N. P. Ong, and R. J. Cava: Phys. Rev. B, 73, 174104(2006)
- [27] 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).
- [28] M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, M. Soda, Y. Yasui, M. Sato, and K. Kakurai : J. Phys. Soc. Jpn., 74(11), 3046(2005).
- [29] T. Motobayashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen and H. Yamauchi : Phys. Rev. B, 67, 64406(2003).
- [30] C. de Vaulx, M. -H. Julien, C. Berthier, M. Horvatić, P. Bordet, V. Simonet, D. P. Chen, and C. T. Lin : Phys. Rev. Lett., 95, 186405(2005)
- [31] J. Bobroff, G. Lang, H. Alloul, N. Blachard, and G. Collin : Phys. Rev. Lett., 96, 107201(2006).
- [32] H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, and E. Takayama-Muromachi : J. Phys. Soc. Jpn., 74(11), 2909(2005).
- [33] 桜井裕也, 室町栄治 : 固体物理, 41(6), 11(2006).
- [34] <http://www.fkf.mpg.de/crystal/>
- [35] 原口紘キ : ICP 発光分析の基礎と応用 (講談社 1986)
- [36] 社団法人 日本化学会 : 実験化学講座 7“電気物性・磁気物性”(丸善株式会社,2004).

- [37] Q. Huang, B. Khaykovich, F. C. Chou J. H. Cho, J. W. Lynn and Y. S. Lee: Phys. Rev. B, 70, 134115(2004).
- [38] H. Sakurai, N. Tsuji, and E. Takayama-Muromachi : J. Phys. Soc. Jpn., 73(9), 2393(2004).
- [39] P. Zhang, W. Luo, M. L. Cohen, and G. Louie : Phys. Rev. Lett., 93, 236402(2004).
- [40] D. J. Singh : Phys. Rev. B., 61, 13397(2000)
- [41] M. Mochizuki, and M. Ogata : J. Phys. Soc. Jpn., 75(11), 113703(2006)

謝辞

2005年の4月に廣井研究室の門戸をたたき入学してから、はや2年の月日が経ちました。2年間の研究生活を通じ、大変多くの方々から多大なるご支援、また叱咤・激励をいただき、ここに研究成果を修士論文としてまとめる事ができました。研究を行うにあたりご支援くださった皆様には、厚く御礼申し上げます。

指導教官である廣井善二教授には、日々の議論を通じて鋭く的確な助言・ご指摘をいただき、研究を進めるにあたっての大きな支えとなっただきいただきました。また、先生からは、研究に関する事柄にとどまらず、更には論理的思考や深く洞察し正確に表現することの重要性、事柄に取り組む姿勢や困難を楽しむ心持に至るまで、多岐にわたり学ばせていただきました。これから社会に羽ばたく身として学ぶ事多く、とても実り多き日々を過ごす事ができました。この場をお借りして、深甚な感謝を申し上げます。ありがとうございました。

廣井研究室の皆様には、大変お世話になりました。村岡祐治 現・岡山大学助教授には、右も左も分からない私に研究の基礎から丁寧にご指導いただきました。また、助手の岡本佳比古博士は同じ物質を研究していた経緯もあり、日々多くの議論をかわし、そこから学んだ見識が本論文をまとめるにあたり大きな助けとなりました。村岡助教授、岡本博士の両氏には、深く感謝しております。山浦淳一 博士には、X線回折等の実験法から諸物性の理解に至るまで多岐にわたりご指導いただきました。また、料理をはじめ研究生活を通じ学んだ数多くの事柄はこの先の大きな糧となると思います。心より感謝しております。本研究室の研究者である田久保直子博士には、測定等実験面で多大なご支援をいただき、とても助かりました。心より感謝しております。秘書の吉沢泉子さんには、事務手続きや居室での生活面におけるサポートばかりでなく、私事の相談に至るまで大変お世話になりました。感謝しております。博士課程の吉田紘行さんには公私とも大変お世話になりました。ご多忙の中にあっても後輩への気遣い・激励を忘れず、いつの日も先頭に立って物事にあたるその姿勢は心強く、研究のみならず生活全体の大きな支えとなりました。大変感謝いたします。修士課程の鶴巻厚君、長尾洋平君、吉田徹君には研究を通してお世話になりました。感謝いたします。

上田研究室の皆様にも大変お世話になりました。上田寛教授には、雑誌会や学会を通じ、とても有益な助言をいただきました。深く感謝しております。上田研助手の植田浩明博士には、実験に関するあらゆる事柄に対し、数多くの的確な助言をいただきました。大変感謝しております。技術職員の磯部正彦博士、山内徹氏には合成、測定において様々な助言をいただきました。大変感謝しております。同じく技術職員の木内陽子さんには、分析をするにあたり手際の悪い私を辛抱強くご指導していただき、心より感謝いたします。上田研究室の研究者である大串研也博士、何長振博士、李暢博士には研究において鋭い助言を頂きました。大変感謝しております。修士課程の小石茂功君、山崎悟志君には大変お世話になりました。感謝いたします。特に、山崎悟志君は、私事の相談にも真摯に向き合ってください、大きく助けていただきました。ありがとうございました。電子顕微鏡室の市原正樹さんには、いちから電子線回折を教えてくださいました。大変感謝しております。

また、既に社会に羽ばたかれ第一線で活躍されている米澤茂樹博士、中島智彦博士には、研究に関する助言にとどまらず、研究生活全体を盛り上げていただき、両氏のおかげで素晴らしい研究生活を送る事ができました。深く感謝いたします。

1983年の1月にこの世に生を授かって以来の24年という歳月は決して短いものではなく、ここに至る道のりは紆余曲折したものでありましたが、私は、本論文の提出をもちまして19年間の学生生活にひとまずの終止符を打ち、本年の4月より社会にその一歩を踏み出します。これまで慣れ親しんだ生活が終わり、この先にまだ知らぬ新たな世界が待ち受けると思うと、万感胸に迫る思いです。24年という長い歳月を、常に温かくまた時に厳しく私を支え続けてくださいました父や母をはじめとする家族の皆様には、単調な謝意では表せぬほどに感謝しております。本当に、ありがとうございました。

本論文を学業の集大成とし、ひとつの区切りとしたいと思いますが、この先もここで学んだことを我が身の糧として頑張る所存です。今後も変わらぬご指導、ご鞭撻のもとに、末永いお付き合いをよろしくお願いいたします。

平成19年 吉日

善積 大祐

A large, stylized handwritten signature in black ink, reading '善積大祐' (Shizumi Taichiro).