

2009年3月

Na_xCoO₂における精密フィリング制御によるフェルミ面のトポロジー変化に関する研究

物質系専攻 076137 西尾惇

指導教員 広井善二 教授

キーワード：Na_xCoO₂、強相関電子系、バンドフィリング制御、フェルミ面トポロジー

背景

Na_xCoO₂ は、室温における非常に大きな熱起電力や水和物超伝導など、多彩な興味深い物性が発見されて以来、強相関電子系の物質として大きな注目を集めている。Na_xCoO₂ の結晶構造は、CoO₂ と Na 層からなる層状構造である(図 1)。このうち、CoO₂ 層は電気伝導及び磁性を担う。Na 層は電荷供給層として働き、 $0 \leq x \leq 1$ という大きな不定比性を有している。この不定比性を通して、Co³⁺(3 *d*⁶)から Co⁴⁺(3 *d*⁵)までの幅広い範囲で Co の 3 *d* 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_xCoO₂ は、Na 含有量 *x* により大きく電子物性を変化させることが明らかになっている。たとえば、水和物が超伝導転移を示す $x = 0.35$ は、磁化率がほとんど温度依存しない Pauli 常磁性金属であり、室温で大きな熱起電力を示す $x = 0.7$ は、Curie-Weiss 常磁性金属である。このように Na_xCoO₂ は、Na 含有量 *x* により異なる物性を示すが、その起源は未だ明らかでない。これまでの研究では、Br₂ や I₂ などの溶液を用いたソフト化学的手法により Na 含有量の制御が行われており、精密な制御が困難であることが 1 つの原因である。

最近、善積らによって、固相反応を用いた Na 組成精密制御の方法が確立された。この方法を用いて Na 含有量と電子物性の相関が系統的に調べられ、結果、Pauli 常磁性金属と Curie-Weiss 常磁性金属の境界が $x^* \sim 0.6$ に存在することがわかった[1]。本研究では、相境界 x^* 近傍の電子物性を明らかにするため、より精密な Na 組成精密制御を行い、それに伴う電子物性変化を詳細に調べた。

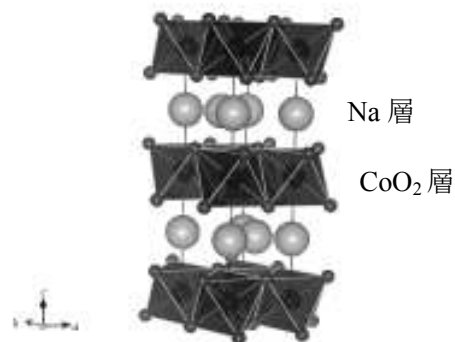


図 1. Na_xCoO₂ の結晶構造

実験

Na_{0.72}CoO₂ 多結晶試料を、Co₃O₄ と Na₂CO₃ を原料とした固相反応により、860°C、18 h、酸素フロー中で焼成させることにより合成した。この Na_{0.72}CoO₂ を I₂-CH₃CN 中で 5 日間、攪拌することにより、Na_{0.50}CoO₂ を得た。こうして得られた Na_{0.72}CoO₂ と Na_{0.50}CoO₂ を適当な重量比で混合し、石英封管中に真空封管し、200°C、1 日焼成することで、系統的に Na 含有量を制御した Na_xCoO₂ を得た。さらに狭い範囲で Na 含有量の制御を行うため、 x^* よりわずかに大きい *x* をもつ Na_xCoO₂ とわずかに小さい *x* をもつ Na_xCoO₂ を様々な比で混合し、同じように焼成した。得られた試料の相の同定、及び Na 組成分析は、粉末 X 線回折及び ICP 発光分析によって行った。また、磁化率測定は、Quntum Design 社の MPMS、比熱測定及び熱起電力測定は PPMS を用いて行った。

結果

仕込みの Na 含有量と ICP 分析により求められた Na 含有量をみると、ほぼ一致していることがわかる(表 1)。また、X 線回折の結果より求められた c 軸の格子定数の値も Na 含有量の変化に伴い、直線的に変化している(図 2)。以上のことから、Na 組成の精密制御に成功したことがわかる。

表 1. 仕込みの Na 組成と ICP 分析により決定した Na 組成

$x(\text{nominal})$	$x(\text{ICP})$
0.62	0.621 ± 0.013
0.63	0.626 ± 0.008

図 3 に Na 含有量を様々に変化させた Na_xCoO_2 に対する磁化率測定の結果を示す。 $x \leq 0.620$ では、低温で磁化率がほとんど温度依存しない Pauli 常磁性を示す。それに対し、 $x \geq 0.621$ では、磁化率が大きく温度依存する Curie-Weiss 常磁性を示す。ここで注目すべきは、 $\text{Na}_{0.621}\text{CoO}_2$ である。この試料は、Pauli 常磁性を示す $\text{Na}_{0.620}\text{CoO}_2$ と Curie-Weiss 常磁性を示す $\text{Na}_{0.630}\text{CoO}_2$ を 9 : 1 で混合したものである、にもかかわらず、明確な Curie-Weiss 常磁性を示す。これは、Curie-Weiss 常磁性と Pauli 常磁性金属の相境界が $0.620 \leq x \leq 0.621$ の非常に狭い範囲($\Delta x < 0.001$)に存在していることを示している。

電子比熱係数においても x^* を境界として振る舞いに変化がみられた(図 4)。 $x \leq x^*$ では、電子比熱係数の値がほぼ一定であり、 $\gamma \sim 15 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ である。そして、 $x = x^*$ において、電子比熱係数が急激に増大して、 $x = 0.72$ では、 $\gamma \sim 30 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ となっている。これは、 $x = x^*$ において、状態密度が急激に増大していることを示唆している。

図 5 に熱起電力の温度依存性を示す。 $x > x^*$ である、 $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.630}\text{CoO}_2$ は、やや上に

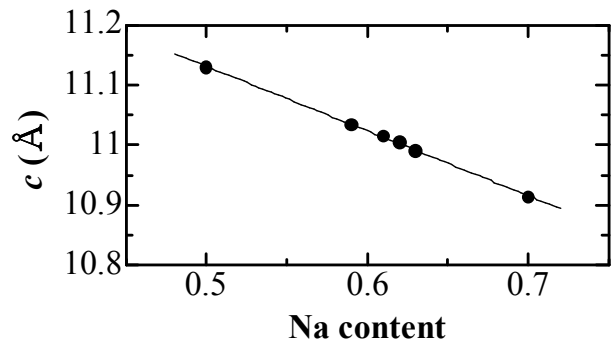


図 2. Na_xCoO_2 の c 軸の格子定数の Na 組成依存性

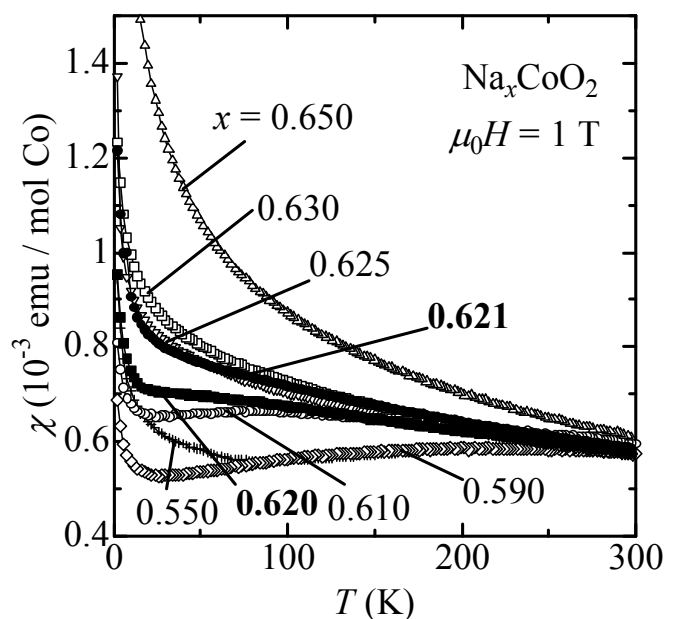


図 3. 多結晶 Na_xCoO_2 の磁化率 χ の温度依存性

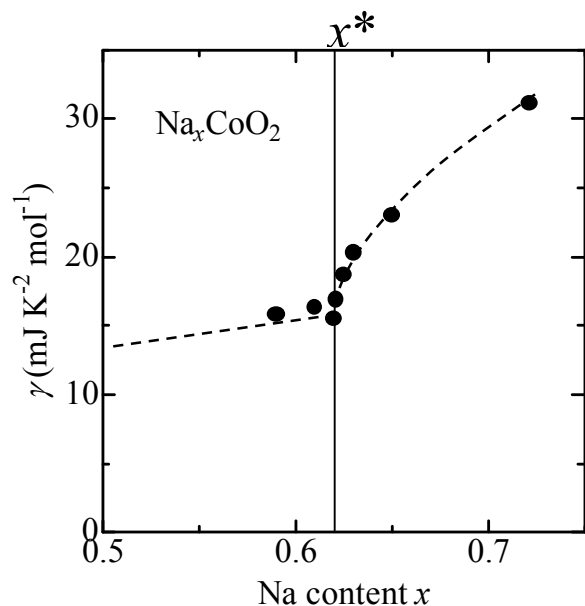


図 4. Na_xCoO_2 における電子比熱係数 γ と Na 組成 x の相関

凸の温度依存性を示し、低温において値が負になっている。それに対し、 $\text{Na}_{0.610}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.550}\text{CoO}_2$ では、低温において、比較的大きな正の値を有している。このように熱起電力においても x^* を境として、低温における温度依存性が変化している。

以上のように、 x^* を境として様々な電子物性が劇的に変化していることがわかった。このような電子物性変化の起源として、フェルミ面のトポロジー変化が考えられる(図 6)。 $x < x^*$ において、フェルミ面は円筒状であり、通常金属である Pauli 常磁性を示す。また、電子比熱係数は一定であり、熱起電力は単バンドから予想されるような単純な温度依存性を示す。ここから、Na 含有量を増加させる、すなわち、Co の 3d のバンドフィリングを増加させていくと、 $x = x^*$ において、 Γ 点近傍に a_{1g} バンド由来の電子面が出現する。この電子面の出現により、状態密度が増加し、電子比熱係数が増加し、熱起電力は負になる。そして、この電子面の出現によるフェルミ面のトポロジー変化により、磁性が Curie-Weiss 常磁性へと変化すると考えられる。

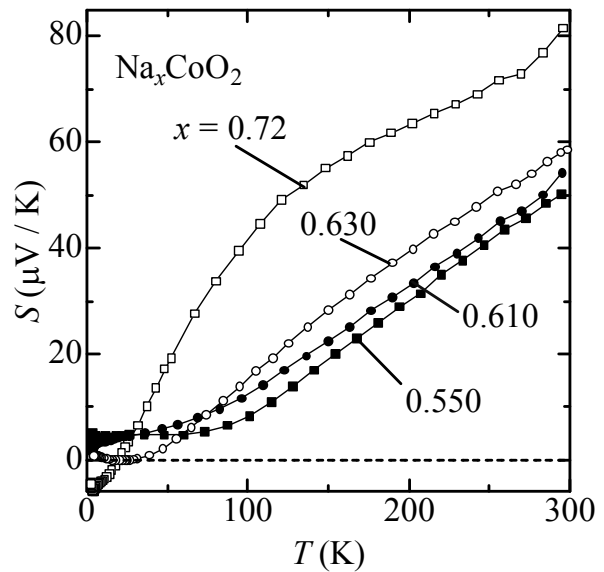


図 5. Na_xCoO_2 における熱起電力 S の温度依存性

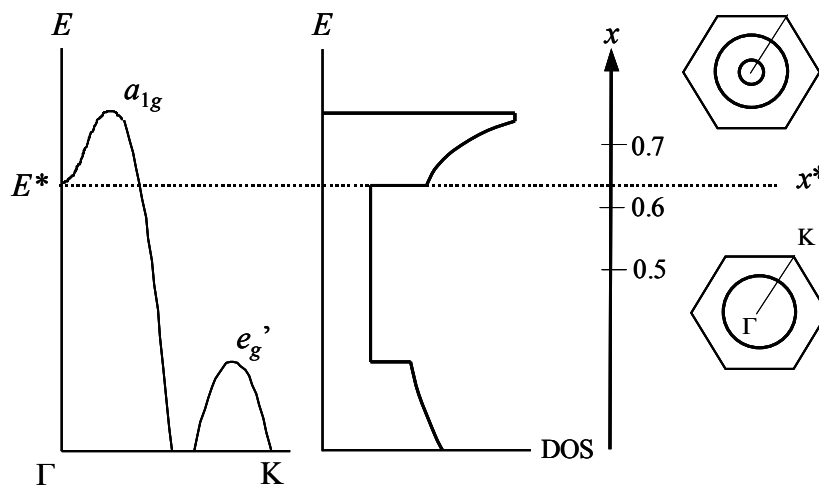


図 6. Na_xCoO_2 における Na 組成変化によるバンドフィリング制御及び状態密度変化の概念図

まとめ

Na_xCoO_2 に対し、Na 組成精密制御を行うことで、Co 3d のバンドフィリングを精密に制御した。その結果、様々な電子物性がある Na 組成 x^* を境に急激に変化することがわかった。この物性変化の起源は、 x^* において Γ 点付近に電子面が現れることによるフェルミ面のトポロジー変化により理解できる。

参考文献

[1] D.Yoshizumi *et al.*: JPSJ, **76**, 063705(2007).

学会発表

日本物理学会第 63 回年次大会 (近畿大学 2008 年 3 月) 他 1 件