

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 20 年度

修士論文

Na_xCoO_2 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

2009 年 1 月 27 日提出

指導教員：広井 善二 教授

076137 西尾 惇

目次

第1章	序論	1
1.1	強相関電子系	1
1.1.1	遷移金属酸化物	1
1.1.2	Mott 絶縁体	1
1.1.3	スピンの自由度と秩序状態	2
1.1.4	Fermi 液体	3
1.1.5	遍歴電子における磁性	6
1.1.6	ゼーベック効果	7
1.1.7	バンドのフィリング制御	8
1.2	Na_xCoO_2	9
1.2.1	Na_xCoO_2 の結晶構造と組成	9
1.2.2	Na_xCoO_2 の物性	11
1.3	研究目的	18
第2章	実験	19
2.1	試料作製	19
2.1.1	1st step : $\text{Na}_x\text{CoO}_2(x = 0.7, 0.5)$ の合成	19
2.1.2	2nd step : $\text{Na}_x\text{CoO}_2(0.5 \leq x \leq 0.7)$ の合成	20
2.1.3	3rd step : $\text{Na}_x\text{CoO}_2(0.62 \leq x \leq 0.63)$ の合成	20
2.2	試料評価・物性測定	21
2.2.1	ICP 発光分析	21
2.2.2	粉末 X 線回折	21
2.2.3	磁化率測定	22
2.2.4	比熱測定	23
2.2.5	熱輸送特性測定	23
第3章	結果	25
3.1	Na_xCoO_2 の結晶構造と化学組成	25
3.2	Na_xCoO_2 の電子物性の Na 組成依存性	28
3.2.1	磁化率測定	28
3.2.2	比熱測定	34
3.2.3	熱電測定	38
第4章	考察	40
4.1	Na_xCoO_2 の電子物性の Na 組成依存性	40
4.2	Fermi 面のトポロジー変化	44
4.3	有限温度における物性の振る舞い	49

4.3.1	有限温度における磁化率	49
4.3.2	ゼーベック係数の温度依存性	51
第 5 章	総括	55
5.1	本研究における成果	55
5.2	今後の展望	57
	参考文献	60
	謝辞	62

第1章 序論

1.1 強相関電子系

電気伝導や磁性といった物質が示す様々な性質は、多くの場合、その物質中に存在する電子が担っている。結晶中において電子は、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。単純な金属などにおいては、電子の運動を記述する際にこのポテンシャルのみを考慮すればよく、その物性は、一体近似を前提とするバンド計算により電子状態を予測する理論、いわゆるバンド理論により説明することができる。

そのような単純な系に対し、遷移金属や希土類を含む系では、電子運動が特定の軌道に制限されること等により、電子間に働くクーロン相互作用が無視できなくなる。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。このような強相関電子系においては、銅酸化物高温超伝導体や、Mn 酸化物における巨大磁気抵抗など、単純なバンド理論では説明できないような非常に興味深い物理現象が発現する。それ故、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。

1.1.1 遷移金属酸化物

遷移金属酸化物は、代表的な強相関電子系物質である。遷移金属とは、原子の d 軌道、もしくは f 軌道が閉殻になっていない元素の単体のことである。遷移金属酸化物においては、これらの遷移金属から電子がおおむね 2 から 4 個程度放出され陽イオンになっている。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、軌道の自由度を持つ多彩な組み合わせが多種多様な強相関電子物性の新現象、新機能の発現の鍵となっている。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、遷移金属酸化物においては新奇な強相関電子物性が数多く眠っていることが指摘されている。しかし、どのような物性が発現するかは、単純でなく予測が難しい。そのため、遷移金属酸化物は、強相関電子系の研究対象として非常に興味深い。

1.1.2 Mott 絶縁体

強相関電子系の最も典型的な舞台として Mott 絶縁体挙げられる。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においては、物質が金属か絶縁体になるかは、バンドと ε_F の関係で決まる。バンドが ε_F を横切る場合は、電子の励起に必要なエネルギーが無限小になり、金属となる。一方、それ以外の場合では、電子を励起するために、有限のエネルギー ΔE_g が必要になり、バンド絶縁体となる。

次に電子相関が無視できない系について考える。同じ軌道に電子が 2 つ入っている場合、電子間にクーロン反発が働く。このエネルギーを U とする。一方、電子が隣接する軌道に飛び移った

ときの飛び移り積分の大きさを t とすると、このときのエネルギーの低下は、 $w = 2zt$ と記述できる。ここで、 z は、最近接格子点の数である。これらを考慮すると励起エネルギー ΔE_g は、

$$\Delta E_g = U - w \quad (1.1)$$

と評価できる。したがって、 U が十分大きいときには、 $\Delta E_g > 0$ となり、絶縁体である。 U の値を固定して t を増大させると、 t が小さい間は絶縁体であるが、 $t > U/2z$ となると、 ΔE_g は負となり、自発的に電子の移動が生ずるので金属となる。このように、大きい U による絶縁体を Mott 絶縁体という。1950 年代には Mott 絶縁体を基礎として絶縁体の磁性の基礎付けがなされるようになった。Mott 絶縁体においては、各サイトに局在した電子のスピン自由度が顕著になっている。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。

1.1.3 スピン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ことで、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。このうち、スピンの自由度については、前述した Mott 絶縁体のように、各サイトに電子が局在した状態において、あらわになってくる。以下では、このスピンの自由度がどのように現れ、秩序化していくか、について考えていく。

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性秩序状態の発生や、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 [1] である。分子場近似は、最も粗い大づかみな近似であるが、その後の磁性理論の発展の源泉となった。

N 個の同種の磁性原子で作られる結晶において、磁性原子は局在スピン S をもち、隣接する磁性原子間に働く交換相互作用が $-2JS_i \cdot S_j$ として作用するものとする。この系は、外部磁場 H の作用のもとに次のハミルトニアンで与えられる。

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j}^N 2J_{ij} S_i \cdot S_j - g\mu_B H \sum_i^N S_i \quad (1.2)$$

ここで、分子磁場近似は、ある S_i に対する周りの S_j を平均値 $\langle S \rangle = \sum_j S_j / N$ で置き換え、 $i-j$ 対の和を 1 体の問題に帰着させ、スピン系の z 成分 (磁場を z 方向として) だけを考慮する方法である。いま、交換相互作用を最隣接間に働くものとして、 $J_{ij} = J < 0$ (反強磁性相互作用)、隣接磁性原子の数 (配位数) を z 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、それぞれ以下の式で決まる。

$$T_N = \frac{2z|J|S(S+1)}{3k_B} \quad (1.3)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (1.4)$$

$$C = Ng^2\mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3k_B} = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (1.5)$$

$$\theta_W = - \frac{2z|J|S(S+1)}{3k_B} \quad (1.6)$$

ここで、 C は Curie 定数、 μ_{eff} は有効磁気モーメント、 θ_W は Weiss 温度である。 μ_{eff} は、局在したスピンの大きさを表し、 θ_W は、スピン間の相互作用 J の平均値の目安となる。 θ_W が正の値をとるときは、スピン間に強磁性相互作用が、逆に負の値をとるときは、反強磁性相互作用が主に働いていることを示している。また、 T_N 以上においてスピンは秩序化せず常磁性を示すが、その磁化率の逆数、 χ^{-1} は、温度に対し直線性を示す。このような常磁性を Curie-Weiss 常磁性という。以上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、その挙動が明らかにされた。

1.1.4 Fermi 液体

バンドが ε_F を横切り、Mott 絶縁体になるほど U が大きくない場合、固体は金属的な性質を示す。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 [2] である。

金属中の電子間の相互作用がかなり強いとき、一見、電子同士が絶えず衝突を繰り返しているように、思われる。しかし、実際には、フェルミ縮退している状態では、パウリの原理のために、衝突の確率は抑えられて小さくなっている。電子間の散乱による電子の寿命の逆数、及び電気抵抗率は、通常の 3 次元のフェルミ粒子の場合、以下ようになる。

$$\rho \propto \frac{1}{\tau} \propto \frac{(k_B T)^2}{\hbar \varepsilon_F} \quad (1.7)$$

したがって、 $k_B T \ll \varepsilon_F$ である限り、 $1/\tau$ は、 $k_B T$ に比べて十分小さく、無視できる。一般に、Fermi 温度は、 $T_F \sim 10^4$ K 程度であるため、室温付近の温度は、 T_F に比べ十分小さいと見なすことができ、散乱の効果は無視できる。散乱の効果が無視できるなら、電子のもつ波数ベクトル k は、よい量子数とみなせる。これが Landau の Fermi 流体理論の基礎である。

準粒子

散乱による寿命の効果の問題をしなくてよければ、粒子の波数ベクトル k がよい量子数になる。そこで、 k によって粒子を区別でき、

相互作用のないもとの粒子 \longleftrightarrow 準粒子 (相互作用のある粒子)

という 1 対 1 の関係が成り立つ。他の粒子の影響は一種の分子場のように考えることができる。この 1 対 1 の対応から

$$\sum_{k\sigma} n_\sigma(k) = N \quad (1.8)$$

が成り立つ。ここで、 $n_\sigma(k)$ は、準粒子の分布関数、 N は、全粒子数である。寿命による効果が無視できるため、分布関数 $n_\sigma(k)$ を与えれば、系のエネルギー E が求められる。

次に、準粒子のエネルギーについて考える。 $k\sigma$ 、 $k'\sigma'$ の粒子間の相互作用を $V_{\sigma\sigma'}(k, k')$ とするとき、その相互作用を分子場近似で扱うと、エネルギー密度は、

$$E = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_\sigma(k) + \frac{1}{2\Omega} \sum_{kk'\sigma\sigma'} V_{\sigma\sigma'}(k, k') n_\sigma(k) n_{\sigma'}(k') \quad (1.9)$$

である。ここで、 Ω は、系の体積である。また、分布関数 $n_\sigma(\mathbf{k})$ を微小に変化させたときの、エネルギー密度の変化 δE は、以下のように記述できる。

$$\delta E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_\sigma(\mathbf{k}) \delta n_\sigma(\mathbf{k}) \quad (1.10)$$

この式で定義される $\varepsilon_\sigma(\mathbf{k})$ は、 \mathbf{k} に1つの準粒子を付け加えたときの系のエネルギー増加分を示す量になっている。これを準粒子のエネルギーと呼ぶ。

$\varepsilon_\sigma(\mathbf{k})$ は、他の準粒子の分布に依存しているため、その変化は、

$$\delta \varepsilon_\sigma(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta n_{\sigma'}(\mathbf{k}') \quad (1.11)$$

によって表される。 $f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は、準粒子間の相互作用を記述するパラメータで、相互作用関数と呼ばれている。この量は Landau の Fermi 流体論において最も重要な量である。

今後、系は等方的であると仮定する。このとき、 $\varepsilon(\mathbf{k})$ は、 \mathbf{k} の方向に依存しないので、 $\varepsilon(k)$ と書く。

状態密度、電子比熱

$|\mathbf{k}| = k_F$ の近傍での展開における第2項の係数(準粒子の分散関係における傾き)を

$$v_F = \left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\hbar \partial k} \right|_{k_F} = \frac{\hbar k_F}{m^*} \quad (1.12)$$

と書いて、これによって有効質量 m^* を定義する。

また、スピン1方向あたりの準粒子の(単位体積あたりの)状態密度は、

$$N(\varepsilon_F) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon(k)) = \frac{m^* k_F}{2\pi^2 \hbar^2} \quad (1.13)$$

となり、相互作用のない系と同様に m^* に比例する。

次に、電子比熱について考える。電子比熱を求めるためには、準粒子のエントロピーが必要であるが、準粒子は、 \mathbf{k} によって指定されるので、エントロピーは相互作用のない粒子系と同様に記述できる。よって、その電子比熱は、

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 N(\varepsilon_F) \quad (1.14)$$

となり、状態密度に比例する。

スピン磁化率

Fermi 液体に一樣な磁場をかけると準粒子のエネルギー $\varepsilon_\sigma(k)$ は、変化するが、それには二つの原因がある。1つは自分自身が受けるゼーマン効果、もう1つは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变化である。両者を加えて、

$$\delta \varepsilon_\sigma(k) = g\mu_B H \frac{1}{2} \sigma + \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta n_{\sigma'}(\mathbf{k}') \equiv \tilde{g}\mu_B H \frac{1}{2} \sigma \quad (1.15)$$

となる。ここで、 g は、 g 因子 ($g = 2$) であり、式 (1.15) で定義された \tilde{g} は相互作用による影響が入った有効 g 因子である。ここで、この \tilde{g} は、

$$\tilde{g} = \frac{g}{1 + N(\varepsilon_F) \sum_{\sigma'} \int (d\Omega'/4\pi) f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sigma\sigma'} \quad (1.16)$$

で与えられる。

磁場により誘起された磁化 M は、磁場による分布関数の変化 $\delta n_\sigma(\mathbf{k})$ から、

$$M = -g\mu_B \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{1}{2} \sigma \delta n_\sigma(\mathbf{k}) \quad (1.17)$$

で与えられるが、

$$\delta n_\sigma(\mathbf{k}) = \frac{\partial n_\sigma(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon_\sigma(k)} \delta \varepsilon_\sigma(k) = [-\delta(\varepsilon(k) - \varepsilon_F)] \left(\tilde{g} \mu_B H \frac{1}{2} \sigma \right) \quad (1.18)$$

に式 (1.16) を代入すればよい。結局、単位体積あたりの磁化率は、

$$\chi = \frac{M}{\Omega H} = \frac{2\mu_B^2 N(\varepsilon_F)}{1 + N(\varepsilon_F) \sum_{\sigma'} \int (d\Omega'/4\pi) f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sigma\sigma'} = \frac{2\mu_B^2 N(\varepsilon_F)}{1 + Z} \quad (1.19)$$

$$Z = N(\varepsilon_F) \sum_{\sigma'} \int (d\Omega'/4\pi) f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sigma\sigma' \quad (1.20)$$

となる。これより、Fermi 液体におけるスピン磁化率は、相互作用のないときと比較して、 $1/(1+Z)$ の補正を受けることがわかる。ここで、 Z は反平行スピンを持つ電子間のクーロン相互作用に基づく効果であり、負の値を示す。相互作用のない系においては、 $Z = 0$ であるが、相互作用が大きくなるにしたがって、 $Z = -1/2$ に漸近する。結果として、電子相関が強い極限においては、

$$\chi = 4\mu_B^2 N(\varepsilon_F) \quad (1.21)$$

となり、温度に依存しない増強した Pauli 常磁性として現れる。

Wilson 比

電子間に相互作用のない系においては、電子比熱係数 γ と Pauli 磁化率 χ は、ともに状態密度に比例する。そのため、式 (1.22) のように γ と χ について比をとると、 $R_W = 1$ となり、物質によらない。

$$R_W = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi}{3\mu_B^2 \gamma} \quad (1.22)$$

この比 R_W を Wilson 比と呼ぶ。一方、相互作用のある Fermi 液体の場合、 γ は状態密度に比例するが、 χ に対しては Z による補正が加わる。

$$R_W = \frac{1}{1 + Z} \quad (1.23)$$

電子相関が強くなるにつれ Z は $1/2$ に近づくため、相関の強い極限では、 $R_W = 2$ となる。このように、 R_W は電子相関の強さの指標となる。

1.1.5 遍歴電子における磁性

これまで述べてきたように、電子が局在しスピンの自由度があらわになった状態では、系は Curie-Weiss 常磁性を示す。それに対し、Fermi 液体のように電子が遍歴している状態では、磁化率が温度に依存しない Pauli 常磁性を示す。しかし、1960 年頃、B.T.Matthias らは、 $ZrZn_2$ と Sc_3In という二つの弱い強磁性金属を発見した。これらの Curie 温度は $T_C = 21$ K、 5.5 K と低く、飽和磁気モーメントも $M_s = 0.12\mu_B$ 、 $0.045\mu_B$ と小さいため、これらの強磁性体が局在磁気モーメントをもつとは考えられない。それに対して、 T_C 以上で磁化率は、広い温度範囲で Curie-Weiss 則に従う。このことは、局在モーメントによらない Curie-Weiss 則の機構の存在を示唆するものと考えられた。

このような発見をうけて、E.C.Stoner は異なる波数ベクトルをもつ電子がすべて同じ平均場をうけると仮定する近似、いわゆる平均場近似 [3, 4] の適用を試みた。この理論は、ゆらぎのない絶対零度の出発点では正しいが、有限温度においては、不完全なものである。この近似を用いると $T > T_C$ での常磁性磁化率は、

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{\pi^2 R}{3\rho}(T^2 - T_C^2) \quad (1.24)$$

$$R = -\frac{d^2 \log \rho}{d\varepsilon_0^2}$$

となり (ρ は、Fermi 準位における状態密度)、Curie-Weiss 則から外れてしまう。

これを解決するため、上記の平均場近似に $S(r)$ で表されるスピンの空間的ゆらぎを取り入れる [3, 4]。すると、その Landau の自由エネルギー $\psi(r)$ は、 $S(r)$ の 4 次までとって、

$$\psi(r) = \left(\frac{1}{2\chi_0} - I \right) |S(r)|^2 + \frac{1}{4} g |S(r)|^4 \quad (1.25)$$

と表される。ここで I は相互作用による項である。これを全体積 V について積分し、一様磁場 M と外部磁場 H_0 を導入すると、全系のエネルギー Ψ は、

$$\Psi = \frac{1}{V} \int \psi(r) dr - 2\mu_B H_0 M \quad (1.26)$$

となる。これが最小になる条件を考えることで、スピン密度の局所的な 2 乗平均 S_L^2 、ゆらぎの 2 乗平均 m^2 、及び磁化率の間に関係式を得ることができる。これは、スピンのゆらぎの効果で再規格化された自由エネルギーによって求められた関係であり、ここでは、スピンのゆらぎの効果が熱平衡状態として self-consistent に決定されているので、この理論は Self-Consistent Renormalization 理論 (SCR 理論) と呼ばれる。

この理論において、常磁性磁化率は、

$$\frac{N_0}{\chi(T)} = \frac{5}{3} \bar{F}_1 [S_L^2(T) - S_L^2(T_C)] \quad (1.27)$$

で与えられる。 \bar{F}_1 は、ほとんど温度依存せず、 S_L^2 は T に比例して増大するため、Curie-Weiss 則と同様な結果を与える。ここでの χ^{-1} の傾きは、局在スピンのように有効磁気モーメントの 2 乗の逆数に比例するものではなく、スピンのゆらぎの異なったモード間の相互作用によるものである。

以上のように、スピンのゆらぎを取り入れることで、遍歴電子系における Curie-Weiss 常磁性を説明できる。そして、そこで現れる磁気パラメータは電子が局在している系で得られるものとは、異なるものである。

1.1.6 ゼーベック効果

本項では、金属におけるゼーベック効果について説明する。ゼーベック効果とは、熱電現象の一種であり、温度差が電圧に変換される現象である。以下では、物質中のキャリアの運動を気体中の分子運動のように捉えることで、熱電物性を直感的に捉える [5]。

図 1.1 のように仕切り板 W をはさんで箱 A に入った温度 $T + \Delta T$ のキャリアと箱 B に入った温度 T のキャリアが存在するとする。キャリアの濃度はいずれも n とする。速度の x 成分が正であるキャリアの平均値を箱 A、箱 B に対して、それぞれ、 $\bar{v}_x(T + \Delta T)$ 及び $\bar{v}_x(T)$ とすると、 $\bar{v}_x(T + \Delta T) > \bar{v}_x(T)$ と考えられる。

仕切り板 W をはずした瞬間、箱 A のキャリアは B に、箱 B のキャリアは A に流れ込む。 x 方向の運動のみに注目すると、A から B へ流れる電流密度は、 $\frac{n}{2}q\bar{v}_x(T + \Delta T)$ と表される。ここで、 q はキャリアの電荷、係数 $1/2$ は、右向きに運動するキャリアの割合を表す。B から A へは $\frac{n}{2}q\bar{v}_x(T)$ の電荷が流れるので、全電流密度は、

$$j = j_{A \rightarrow B} + j_{B \rightarrow A} = \frac{n}{2}q[\bar{v}_x(T + \Delta T) - \bar{v}_x(T)] \quad (1.28)$$

と表される。また、キャリアはそれぞれ温度に依存するエネルギー $E(T)$ を持っているので、同時に、高温側から低温側へ

$$\omega_q = \omega_{q A \rightarrow B} + \omega_{q B \rightarrow A} = \frac{n}{2}[E(T + \Delta T)\bar{v}_x(T + \Delta T) - E(T)\bar{v}_x(T)] \quad (1.29)$$

のエネルギーの流れ、すなわち、熱流 ω_q を伴う。

仕切り板 W をはずしてしばらくすると、図 1.1(c) のように箱 A から B へのキャリアの移動によって、キャリア濃度は B で高くなり、両者の間に電位差 ΔV が生じる。この電位差によって全てのキャリアの速度には、B から A へ向かう速度 v_d が加算されることとなる。この v_d をつけ加えたとき、B から A、A から B へ移動するキャリアの流れが釣り合う電位差 ΔV のところで平衡状態が実現される。これがゼーベック効果である。この電位差は

$$\Delta V = S \Delta T \quad (1.30)$$

と表され、係数 S をゼーベック係数と呼ぶ。ゼーベック係数 S は、相互作用のない通常の金属においては、

$$S = \frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{q} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) \quad (1.31)$$

と表され、その符号は、キャリア q の符号に依存する。通常の金属では、 S は、室温で数 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度である。

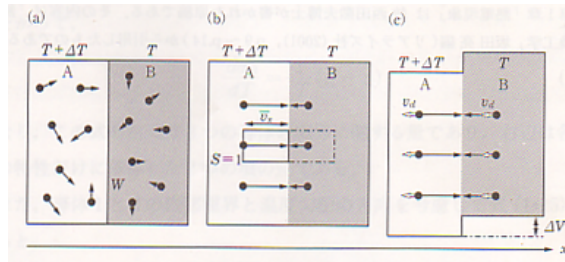


図 1.1: (a) 仕切り板 W で仕切られた状態。(b) 仕切り板をはずした直後。(c) はずした後の平衡状態

1.1.7 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、電荷の自由度をもち、劇的な強相関の効果はない。

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、電荷の自由度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をドーピングすると、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。その一例として、高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 及び、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ が挙げられる (図 1.2)。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 及び、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は、共に CuO_2 面をもつ代表的な高温超伝導体であり、 $x = 0$ の母物質絶縁体では $T = 200 \text{ K}$ 以上の温度で反強磁性秩序を示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、 CuO_2 面と岩塩構造をもつブロック層 La_2O_2 層が交互に積層しており、それぞれ、 $(\text{CuO}_2)^{2-}$ と $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ 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 個ドーピングしたことになる。そのようにして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、 $T_c \sim 35 \text{ K}$ を示す。さらにドーピングを行うと、 $x = 0.25$ 付近で超伝導は消失し、Fermi 流体論が成り立つような通常の金属となる。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 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+} で置換することにより、電子をドーピングすることができる。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、突如、超伝導が発現する。さらに電子をドーピングするとホール系と同様に通常の金属になる。

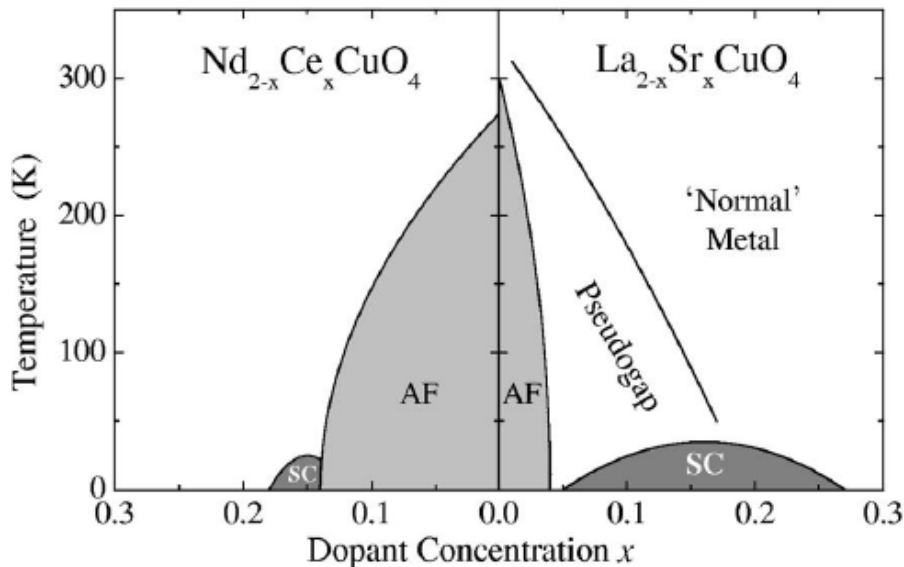


図 1.2: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 及び $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子相図 [6]。縦軸は温度、横軸は Sr 及び Ce の置換量を示す。

このように強相関電子系において、フィリングを制御することにより、新奇な物性の発現が期待できる。本研究で研究対象とした Na_xCoO_2 も Na 不定比性を通じたバンドフィリングの制御により、多彩な物性を発現する物質である。次節では、 Na_xCoO_2 についてより詳細に述べる。

1.2 Na_xCoO_2

本研究で扱う Na_xCoO_2 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 常磁性金属といった遍歴電子系のような挙動を示したり、Curie-Weiss 常磁性金属といった局在電子のような物性を示す点において興味深い。本節では、 Na_xCoO_2 についてのこれまでの研究経緯及びその概略を述べる。

1.2.1 Na_xCoO_2 の結晶構造と組成

Na_xCoO_2 は、1973 年に Fouassier によって発見された物質 [7] であり、電荷を供給する Na 層と、電気伝導及び磁性を担う CoO_2 層が交互に積層した層状構造を持つ。その結晶構造を図 1.3 に、結晶構造パラメータを表 1.1 に示す。

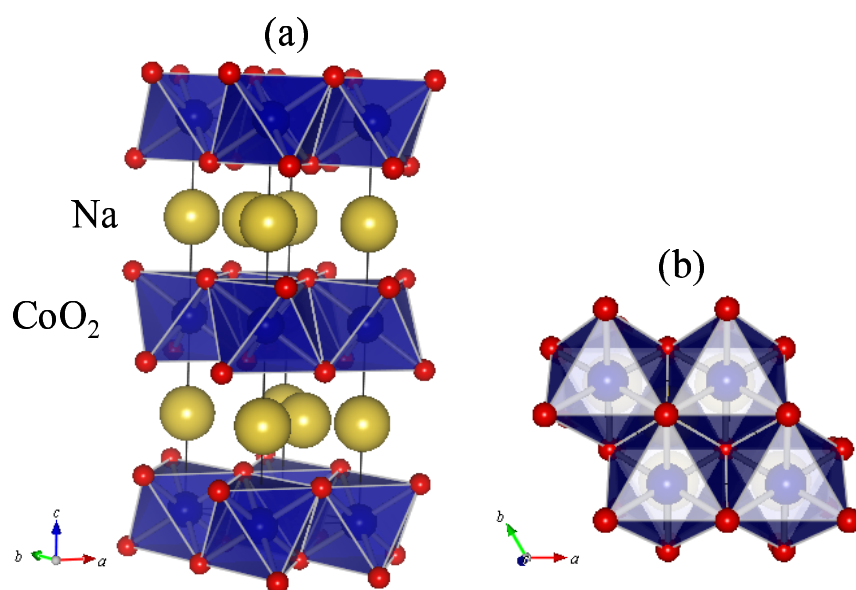


図 1.3: Na_xCoO_2 の (a)c 軸方向への結晶構造、(b) CoO_2 面内の結晶構造

表 1.1: $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ の結晶構造パラメータ

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 (\AA): $a = 2.834$ 、 $c = 10.90$)

Na_xCoO_2 において、Na イオンは、Na1、Na2 の 2 サイトを有しており、そのうち半数未満をランダムに占有する [8]。そのため、Na は大きな不定比性を有している。 Na_xCoO_2 においては、この不定比性を $0 \leq x \leq 1$ の範囲である程度制御することができる。さらに、後述する方法により、

Na 組成をより精密に制御することができる。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ことができる。そのため、ソフト化学や電気化学といった手法を用いることで、CoO₂ 層に影響を与えることなく、Na イオンを出し入れすることができる。たとえば、Na₂CO₃ と Co₃O₄ を原料とした一般的な固相反応においては、 $0.70 \leq x \leq 0.78$ の範囲で試料を得ることができる [9]。さらに、このように合成した Na_xCoO₂ に対し、強力な酸化環境化において合成を行うことにより、 $x < 0.7$ の試料を得ることができる。逆に、還元環境下で合成することにより、 $x > 0.78$ の試料を得ることができる。また、水分子など別の分子を CoO₂ 層間にインターカレートしたり、Na イオンから K イオンなど別のイオンへのイオン交換などの化学修飾を行うこともできる。

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、電子線回折によって超格子反射が観測されている [10, 11]。たとえば、 $x = 0.5$ という組成においては、 $\sqrt{3} \times 2$ の超格子構造をとることが明らかになっている。

一方、電気伝導及び磁性を担う CoO₂ 層は、CoO₆ 八面体が互いに稜共有した構造をとる (図 1.3(b))。また、CoO₂ 層において Co イオンは 2 次元三角格子を組んでいる。

CoO₂ 層の Co イオンは、Na 不定比性に伴い Co³⁺(*d*⁶) から Co⁴⁺(*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_xCoO₂ における Co イオンの電子配置は *d*⁶ から *d*⁵ の間で、低スピン配置をとっており、 $x = 1$ を除き、*t*_{2g} 軌道は埋まらない (図 1.4)。これを反映して、Na_xCoO₂ は、わずかな例外を除いて金属的な挙動を示すことが知られている。また、Na 含有量の減少 (ホールドーピング) に伴い、 $S = 1/2$ 量子スピンドープされていくことになる。

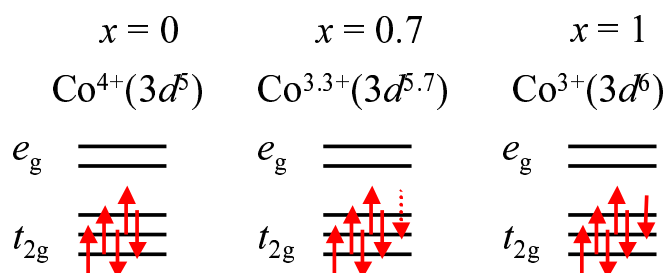


図 1.4: Na_xCoO₂ における Co の *d* 電子配置

Na_xCoO₂ 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ことが挙げられる。Na 含有量が減少すると、CoO₂ 層間のクーロン反発が大きくなるため、*c* 軸長は、大きくなる。そのため、一般的には、Na_xCoO₂ の Na 含有量は、*c/a* の値から見積もられることが多い (図 1.5)。

このように Na_xCoO₂ は、幅広い範囲での *d* 電子数の制御、及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。

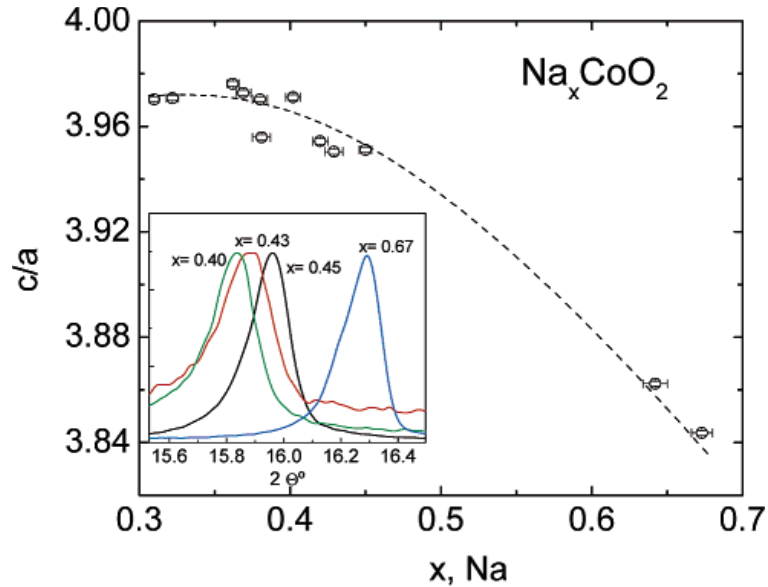


図 1.5: Na_xCoO_2 における Na 含有量 x と c/a の相関 [12]。挿入図は、 Na_xCoO_2 における X 線回折のスペクトルを示す。

1.2.2 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、寺崎らにより、金属的な電気伝導を示しながら非常に大きな熱起電力をもつことが報告され、熱電材料の有力な候補の 1 つとして、盛んに研究が続けられた。さらにその後の 2003 年、高田らにより水分子をインターカレートした水和物において、Co 酸化物で初の超伝導が発見され、非従来型の超伝導、また Cu 酸化物高温超伝導の参照物質として、今でも盛んに研究されている。

熱電特性

Na_xCoO_2 の特異な電子物性として最初に注目されたのが、非常に大きな熱起電力である。1997 年、寺崎らによって、通常の固相反応により合成できる $x \sim 0.7$ 付近の組成において、室温で、 $S \sim 100 \mu\text{V}/\text{K}$ という金属としては異常に大きな熱起電力をもつことが報告された (図 1.6) [13]。 Na_xCoO_2 は、酸化物であるため、空气中で高温においても安定であり、また、それまで高い熱電特性を示していた Bi_2Te_3 などとは違い、毒性がないため、熱電発電などへの応用が期待され、盛んに研究された。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に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た [14, 15]。しかし、近年、 Na_xCoO_2 における特異なバンド構造が重要である、という提案もあり [16]、未だその起源は明らかになっていない。また、Na 含有量の大きい組成域において、さらに大きな熱起電力を示すという報告もあり [17]、非常に興味深い物質である。

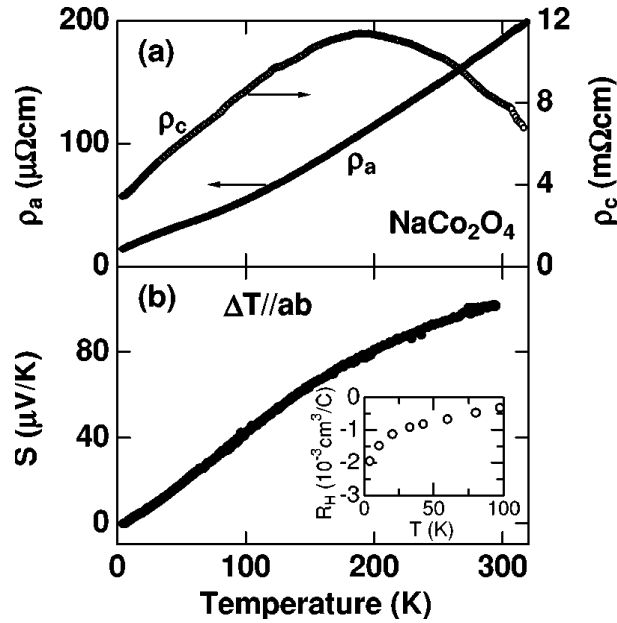


図 1.6: Na_xCoO_2 単結晶試料の電気抵抗率(上)と熱起電力(下)の温度依存性 [13]

水和物超伝導

さらに Na_xCoO_2 に対する注目が高まる契機となった物性として水和物超伝導が挙げられる。2003年、高田らによって、 Na_xCoO_2 の水和物である $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が $T_c = 4.5 \text{ K}$ において超伝導転移することが発見された [18]。 Na_xCoO_2 の超伝導は、 CoO_2 層間に水分子をインターカレートすることで初めて発現する。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 1.7)。超伝導を示すのは、これらの水和物のうち bilayer 水和物のみである。そのときの Na 含有量は、 $x \sim 0.3$ であるが、その Na 含有量はある程度の幅を有している。このときの Co イオンの価数を Na 含有量から見積もるとおよそ $\text{Co}^{3.7+}$ となる。しかし、高田らのグループはインターカレートされた水分子の一部が H_3O^+ として存在していることを見出した。したがって、超伝導状態にある $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の Co 酸化数は、単純に Na 含有量に依存しない。実際には、 $\text{Co}^{3.5+}$ 付近であることが酸化還元滴定による化学分析によって確かめられた [19]。

この超伝導体に注目が集まった理由として、(1) 銅酸化物高温超伝導以来、初めての $3d$ 電子酸化物超伝導体だったこと、(2) 水分子をインターカレートして初めて現れるという珍しさ、(3) $x = 0$ で Co の価数は +4 で、これが絶縁体ならば、銅酸化物高温超伝導と同様に Mott 絶縁体から導出された金属とみなせること、などが挙げられる。この超伝導の機構解明にむけて、理論側から、超伝導電子対に関して、まず、銅酸化物と同じように d 波 1 重項状態が提案された。その後、バンド計算の結果 [20] を元に、 f 波 3 重項の電子対をつくるとの提案がなされた [21]。他にも、2 つの Fermi 面が関与した磁気励起の介在による s 波 1 重項の超伝導という主張 [22] や、電子-格子相互作用を通じた従来型のものも十分可能であるという指摘 [23] もある。一方、実験側からは、光電子分光 [24] や中性子磁気非弾性散乱、及び NMR のナイトシフトの測定結果からスピン 3 重項の超伝導ではなく、1 重項であると強く主張された [25]。また、超伝導の対称性に関しては、NMR の Co スピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を見ると、コヒーレンスピークが見られないことから、

ノードが存在すると主張された [26]。しかし、非磁性不純物ドーピングによる T_c への影響をみると、ノードがある超伝導に期待されるものよりも小さいため、ノードが存在しないという主張 [27] もあり、コンセンサスが得られていない。また、電子-格子相互作用による超伝導発現機構の可能性を考えた場合、 $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ の酸素同位体効果をみると、単純な BCS 理論の予想よりはきわめて小さく、フォノンが超伝導発現に関与していない、と考えられる。しかし、電子間の相互作用パラメータを適当な値にすることで、この同位体効果が説明できる、とする主張 [28] もあり、一概に否定できるものでない。

このように、 Na_xCoO_2 の水和物超伝導に関しては、未だ明らかになっていないことが数多くあり、現在でも盛んに研究されている。

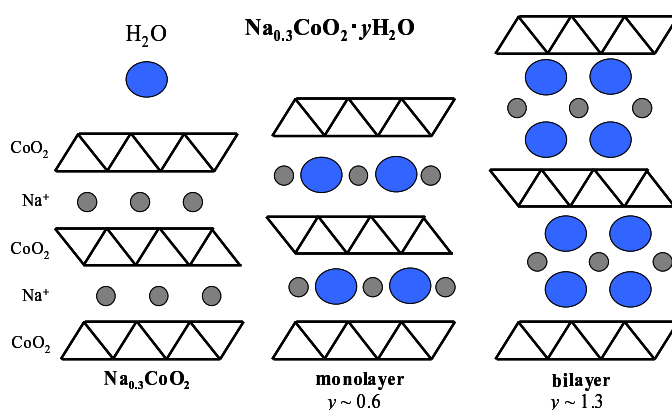


図 1.7: $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造の模式図

磁性

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。そのため、 Na_xCoO_2 における磁性の次元性は、Na 含有量 x の大きい領域で 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。 Na_xCoO_2 の磁性は、Na 含有量 x によって、Curie-Weiss 常磁性、Pauli 常磁性、反強磁性など、様々である (図 1.8)。まず、特徴的な Na 組成からみていくと、 $x = 0.75$ において、図 1.9 からわかるように、 $T_N = 22 \text{ K}$ で、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、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ は、 $T = 88 \text{ K} (T_{c1})$ と $T = 53 \text{ K} (T_{c2})$ に磁気異常を示す (図 1.9)。この異常について、 T_{c2} における異常は、いずれの磁場方向でも現れるが、 T_{c1} における異常は、 $H \parallel ab$ に磁場を印加したときのみ現れる [30]。 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ は、先述したとおり、Na が超格子を組んでいる。このため、Co イオンには 2 サイト存在する。そして、 $T < T_{c1}$ でそれぞれのサイトの磁気モーメントの大きさが異なっていることが、NMR/NQR などの実験によって明らかになっている。これらの磁気モーメントが反強磁性秩序するため、 $T = T_{c1}$ において、磁化率が減少する。 $T = T_{c2}$ における異常については、その機構がまだ明らかでないが、後述するように絶縁体転移を伴うことから、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。

次に、Na 組成に対する Na_xCoO_2 の磁化率の振る舞いをみていくと、大雑把に、Na 含有量が大きい領域では、磁化率の温度依存が大きい Curie-Weiss 常磁性を示す。このときの Weiss 温度は、負の値を示す [31] ため、スピン間に働く相互作用は反強磁性的であると考えられる。それに対し、

Na 含有量が少ない領域では、磁化率の温度依存性が小さい Pauli 常磁性を示す (図 1.9、1.10)。その境界の Na 組成 x^* は、Cava らの報告 [32] によると $x^* \sim 0.5$ である。一方、佐藤らの報告 [33] によれば、 $x^* \sim 0.6$ である。最近、善積らが固相反応を用いた新たな合成プロセスにより、Na 組成を精密に制御し、この Na_xCoO_2 の磁性と Na 組成の関係をより詳細に調べた [34]。それによると、 $x \leq 0.58$ では、 Na_xCoO_2 は、Pauli 常磁性を示し、 $x \geq 0.59$ では、Curie-Weiss 常磁性を示すことがあきらかになった (図 1.11)。よって、善積らの結果によれば、 x^* の範囲は、 $0.58 < x^* < 0.59$ である。

このように、Curie-Weiss 常磁性と Pauli 常磁性の境界の Na 組成 x^* は、様々な値が報告されており、はっきりとした値が決定されていなかった。

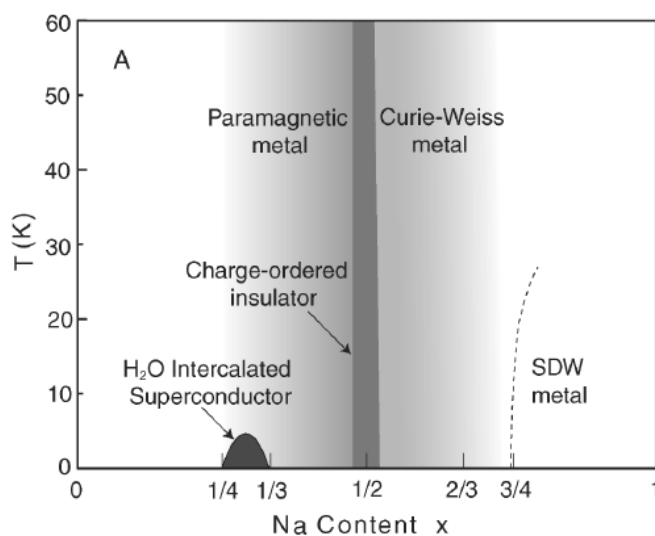


図 1.8: Na_xCoO_2 の相図。図の縦軸は温度、横軸は Na 組成を示す [32]

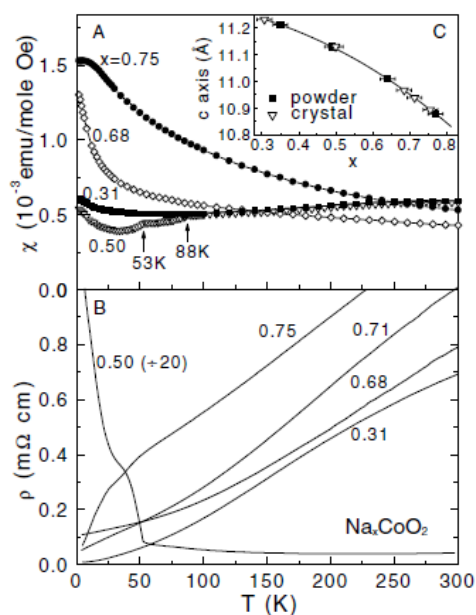


図 1.9: Na_xCoO_2 単結晶の (a) 磁化率 χ と (b) ab 面内の電気抵抗率 ρ の温度依存性 [32]

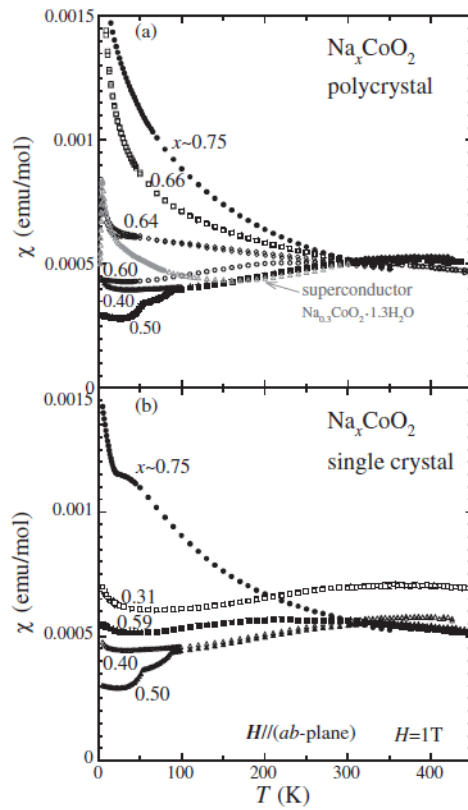


図 1.10: Na_xCoO_2 多結晶 (上) 及び単結晶 (下) の磁化率 χ の温度依存性 [33]

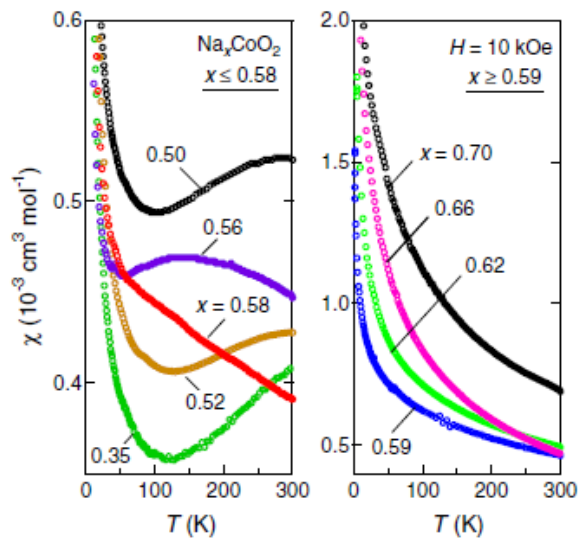


図 1.11: Na_xCoO_2 (左: $x \leq 0.58$ 、右: $x \geq 0.59$) 多結晶試料の磁化率 χ の温度依存性 [34]。左右で縦軸のスケールが異なっている。

電子輸送特性

ここでは、 Na_xCoO_2 の電気伝導性について述べる。まず、 Na_1CoO_2 は、バンド絶縁体である [35]。そこから、Na 含有量を減少させていくと、ほぼ全ての Na 組成において金属的挙動を示す (図 1.9)。ただし、その温度依存性は Na 組成により全く異なる。特徴的な組成についてみると、まず、 $x = 0.75$ においては、SDW の磁気秩序を示す $T = 22 \text{ K}$ において、電気抵抗率が低下する。これは、SDW の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。また、 $x = 0.5$ においては、半導体的な挙動を示し、 $T_{c2}(T = 53 \text{ K})$ において、電気的効率が急激に上昇し、絶縁体へと転移する。前述したように、この機構については、まだはっきりと明らかになっていない。

次に、磁化率と同じように善積らの精密組成制御の結果についてふれていく。電気抵抗率においても、磁化率と同じように、ある組成 x^* を境に振る舞いが変化する。 $x \leq 0.58$ では、電気抵抗率は下に凸の振る舞いを示し、低温では、通常の Fermi 液体と同様に T^2 に比例する (図 1.12(a), (b))。一方、 $x \geq 0.59$ では、上に凸の振る舞いを示し、低温部分は、 T に比例する (図 1.12(b), (c))。このように、電気抵抗率においても x^* という組成を境界とし、振る舞いが大きく変化する。

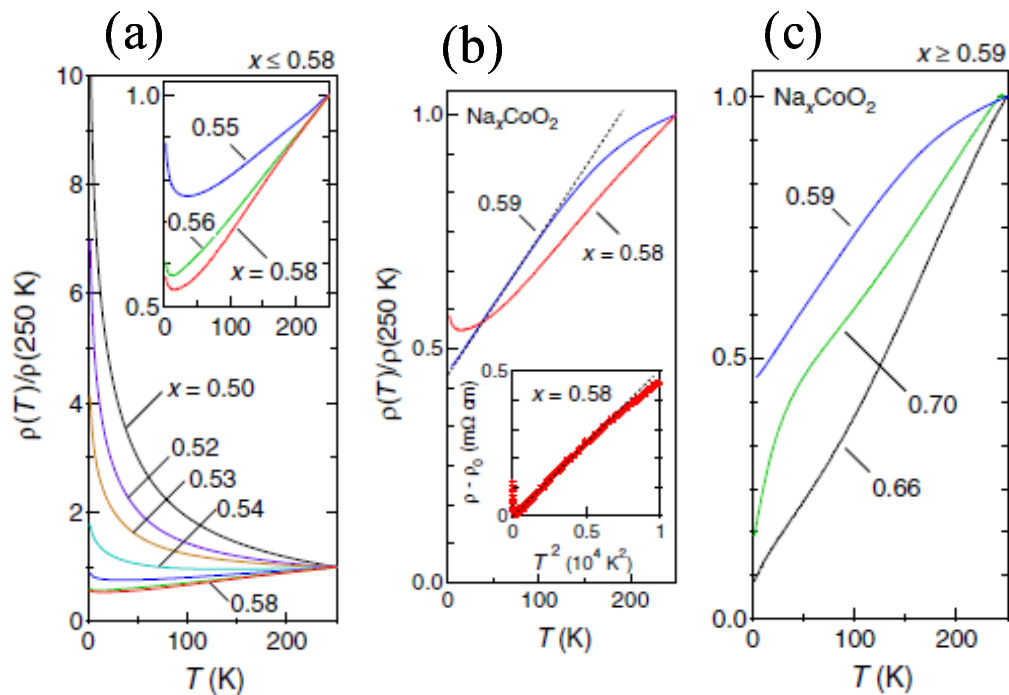


図 1.12: Na_xCoO_2 ((a): $x \leq 0.58$, (b): $x = 0.58, 0.59$, (c): $x \geq 0.59$) 多結晶試料の電気抵抗率 ρ ($T = 250 \text{ K}$ の値で規格化してある) の温度依存性 [34]。(b) の挿入図は、 $\rho - \rho_0$ を T^2 に対しプロットしたものである。 ρ_0 は残留抵抗であり、 $\rho_0 = 1.83 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 。

比熱

ここでは、 Na_xCoO_2 の電子比熱係数について述べる。 Na_xCoO_2 は、ほとんどの Na 組成において金属であるため、電子比熱係数 γ をもつ。 γ は、 x の小さい領域では、 $\gamma \sim 15 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度の値を示すが、 $x = x^*$ を境として、急激に上昇し、 $x = 0.7$ 付近の組成では、 $\gamma \sim 30 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度の非常に大きな値を示す (図 1.13)。このように、電子比熱係数においても、磁化率や電気抵抗率といった他の物性同様、 x^* という組成を境として、大きな変化が見られる。

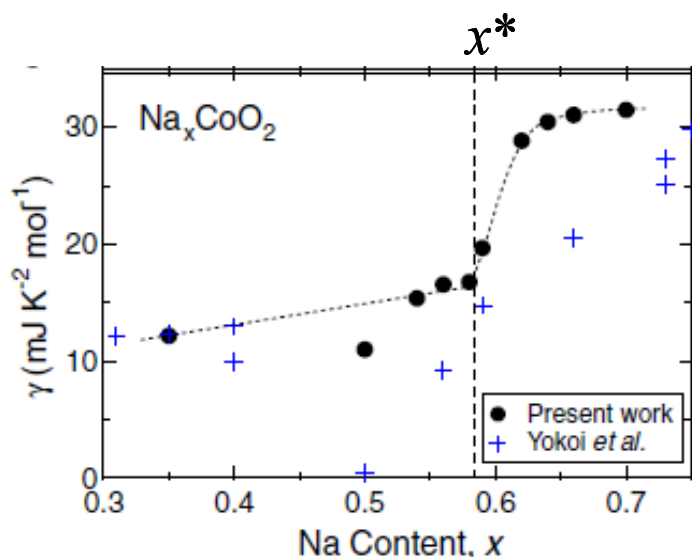


図 1.13: Na_xCoO_2 の電子比熱係数 γ と Na 組成 x の相関 [34]。図中の + は横井らの結果 [33] を示す。また、破線はアイガイドを示す。

以上で述べてきたように、 Na_xCoO_2 は、金属として非常に大きな熱起電力、水和物超伝導など多彩な物性に加え、ある Na 組成を境として、磁化率や電気抵抗率、電子比熱係数といった様々な電子物性が変化する、などの点において、非常に興味深い。Na 組成を変化させるということは、すなわち、Co の d 電子数を変化させるということである。このため、 Na_xCoO_2 は、強相関電子である $3d$ 電子のバンドフィリングを変化させることで、多彩な物性を発現する系ということができる。

1.3 研究目的

強相関電子系におけるバンドのフィリング状態の変化と電子物性の相関を明らかにすることは、固体中での電子の振る舞いを理解するうえで、非常に重要である。それを踏まえたうえで、 Na_xCoO_2 についてみると、 Na_xCoO_2 は、Na 組成 x の不定比性を通して、幅広いバンドフィリングを制御することができ、それに呼応するように多彩な電子物性を示す点において、最適な物質であるといえる。 Na_xCoO_2 の特異な物性として、

1. $x > 0.75$ で SDW 由来による反強磁性転移を起こす。
2. $x \geq x^*$ の Na 組成の大きな領域では、Curie-Weiss 常磁性金属である。
3. $x \leq x^*$ の Na 組成の小さな領域では、Pauli 常磁性金属である。
4. $x \sim 0.3$ に水分子をインターカレートすることで、超伝導転移を示す。
5. 特定の組成において、 Na^+ イオンが超周期構造を示す。

などが挙げられる。

これらの特性の中で、本研究では、 Na_xCoO_2 がある Na 組成 x^* を境に Curie-Weiss 常磁性金属から Pauli 常磁性金属へと変化する点に注目した。この Na 組成 x^* においては、先に述べた磁性だけではなく、電気抵抗率の温度依存性や電子比熱係数といった様々な物性が変化し、非常に興味深い。しかし、 x^* は、 $x^* \sim 0.5, 0.6, 0.58$ と報告によりばらついている。そこで、本研究では、

1. 物性が急激に変化する境界の Na 組成 x^* を決定し、その近傍における電子物性をより詳細に調べる
2. Fermi 面のトポロジー変化という観点から、 x^* における物性変化の起源について議論する

ことを目的とした。

電子物性の Na 組成依存性を調べるためには、Na 不定比性の精密な制御が必要である。そこで、本研究では、過去、善積らによって行われた Na 不定比性の精密制御の方法を用いた。特に、 x^* 近傍の電子物性を調べる際には、この方法をより狭い範囲の Na 組成に対して行うことで、 $\Delta x < 0.001$ といった、非常に細かい Na 組成の制御を行った。

第2章 実験

2.1 試料作製

多結晶 Na_xCoO_2 の合成には、固相反応による Na 組成精密制御の方法 [34] を用いた。この合成法の概略を以下のフローチャートにより示す (図 2.1)。なお、 Na_xCoO_2 は、吸湿性があるため、取り扱い、及び保存は、可能な限り Ar で満たされたグローブボックス中で行った。

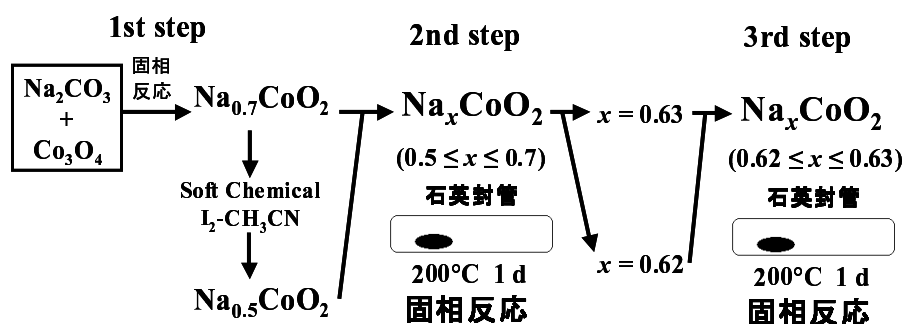
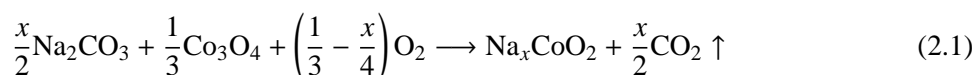


図 2.1: Na_xCoO_2 における Na 組成精密制御の概略

2.1.1 1st step : Na_xCoO_2 ($x = 0.7, 0.5$) の合成

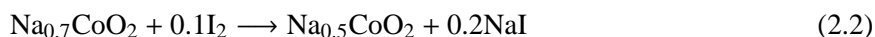
Na_xCoO_2 ($x \sim 0.7$) は、 Na_2CO_3 と Co_3O_4 を用いた通常の固相反応により合成した。(式 2.1) に反応式を示す。



本実験では、焼成中 Na が蒸発していくため、Na の仕込み量を $x = 0.7$ よりやや多い、 $x = 0.73$ とした。合成条件は、以下の通りである。

1. それぞれの試薬を乳鉢で混合した後、粉末をペレット化して空気中で 750°C 、12 h 焼成
2. 焼成後、再び乳鉢で混合し、ペレット化して O_2 フロー中で 860°C 、18 h 焼成

こうして得られた $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ に対して、強力な酸化剤を用いた溶液中の酸化反応により、Na を引き抜くことで $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ を得る。本実験においては、酸化剤として I_2 を用いた。



I_2 は、 Br_2 など他の酸化剤に比べて、それほど酸化力が強くないために、Na の引き抜きは $x = 0.5$ でとまる。本実験では、(式 2.2) に対し、10 倍の過剰 I_2 を CH_3CN に溶かし濃度を 1 M とした $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ 溶液に $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を入れ、5 日間攪拌することで、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ を得た。得られた試料は、

CH₃CN 及び CH₃OH で、数回洗浄した。攪拌中は、I₂ が光により反応してしまうのを防ぐため、アルミ箔でビーカーを覆った。

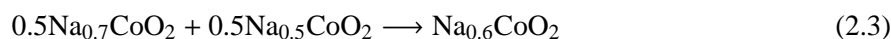
合成によって得られた Na_{0.7}CoO₂ と Na_{0.5}CoO₂ は、誘導結合プラズマ発光分光法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : ICP-AES) により、正確な Na 組成を決定した (表 2.1)。ICP 発光分析の精度は、Na 含有量に対し、1 % 程であり、それ以下の数値は、決定することが困難である。

表 2.1: 合成した Na_xCoO₂ における仕込の Na 組成と ICP により測定した Na 組成

x (nominal)	x (ICP)
0.7	0.721 ± 0.012
0.5	0.498 ± 0.006

2.1.2 2nd step : Na_xCoO₂(0.5 ≤ x ≤ 0.7) の合成

Step1 によって得られた、Na_{0.7}CoO₂ と Na_{0.5}CoO₂ を適当な比で混合し、固相反応させることで、その間の組成 (0.5 ≤ x ≤ 0.7) を精密に制御することができる。例として、Na_{0.6}CoO₂ を得るときの反応式を (式 2.3) に示す。



適当な比で混合した試料は、ペレット化して石英管に真空封管し、その後、200°C で 24 h 反応させた。この温度、及び時間で反応させることで、Co イオンに影響を与えないまま、Na のみを十分拡散させることができる。これ以上を温度を上げると、高酸化数状態にある Co イオンは不安定であるため、熱力学的に安定な Na_{0.7}CoO₂ と Co₃O₄ に分解してしまう。反応の最後には、氷水に石英管を浸すことで、クエンチさせて反応を終了させた。こうすることで、Na イオンが低温で超周期構造をとることを防ぐことができ、純粋に Na 組成の変化による影響を議論できる。

2.1.3 3rd step : Na_xCoO₂(0.62 ≤ x ≤ 0.63) の合成

さらに、より細かい Na 組成の制御を行うため、step2 により得られた、Na_{0.62}CoO₂ と Na_{0.63}CoO₂ を用いて、合成を行った。Na_{0.62}CoO₂ と Na_{0.63}CoO₂ を様々な比 (表 2.2) で混合し、ペレット化して石英管に真空封管した。その後、step2 と同様に 200°C で 24 h 反応させた。反応の最後には、氷水でクエンチさせた。

表 2.2: Na_{0.62}CoO₂ と Na_{0.63}CoO₂ の混合比

Na _{0.62} CoO ₂ : Na _{0.63} CoO ₂	nominal x
1 : 1	0.625
9 : 1	0.621

2.2 試料評価・物性測定

2.2.1 ICP 発光分析

作製した試料の組成分析は、誘導結合プラズマ発光分光法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : ICP-AES) [36] を用いて行った。

誘導結合プラズマとは、気体 (本実験では、アルゴンガス) に高電圧をかけることによってプラズマ化させ、さらに高周波数の磁場変動によって、そのプラズマ内部に渦電流によるジュール熱を発生させることによって得られる高温のプラズマである。誘導結合プラズマの温度は 10^4 K 程度である。ICP 発光分析では、このプラズマを利用して、試料を原子化、熱励起し、これが基底状態に戻る際の発光スペクトルを利用する。この発光スペクトルは元素固有のものなので、これにより元素の同定、定量が行える。一般的な原子吸光法と異なり、同時に何種類もの元素を分析できる。

測定装置全体の概略図を図 2.2 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、励起源部に付随して、高周波励起電源、ガス供給源、試料導入部がある。

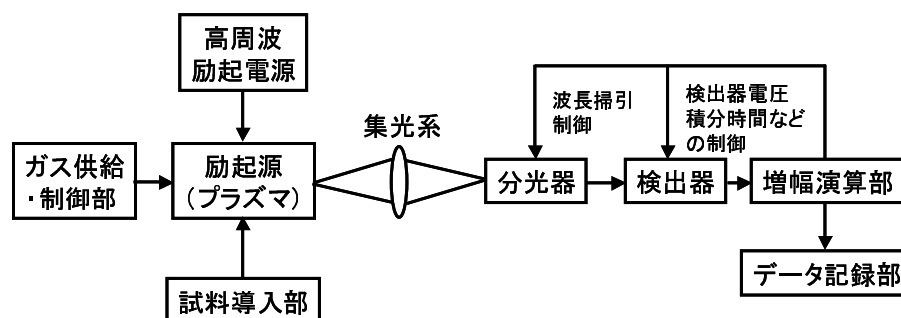


図 2.2: ICP 発光分析装置の概略図

図 2.2 からわかるように、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。プラズマガスが安定した後、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口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、アナログ量が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。

2.2.2 粉末 X 線回折

合成した試料の相の同定は、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 \AA の Cu-K α 線である。ゴニオメータは Bragg-Brentano 集中法光学系 (図 2.3(a)) 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、円周角の定理に基づいている (図 2.3(a)、(b))。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円と呼び、その円の半径がゴニオメー

タ半径と等しい。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、乳鉢ですりつぶした後、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、ソーラスリット (soller slit)、発散スリット (divergence slit:DS)、散乱スリット (scattering slit:SS)、ソーラスリット、RS の順に一連のスリットを置く (図 2.4)。X 線源から発散した X 線を試料に入射させると、まずソーラスリット 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スリット 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 を通ってディフラクターによって計測される。本実験では、線源の管電圧は 35 kV、管電流は 150 mA で行い、 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ の回折実験を行った。

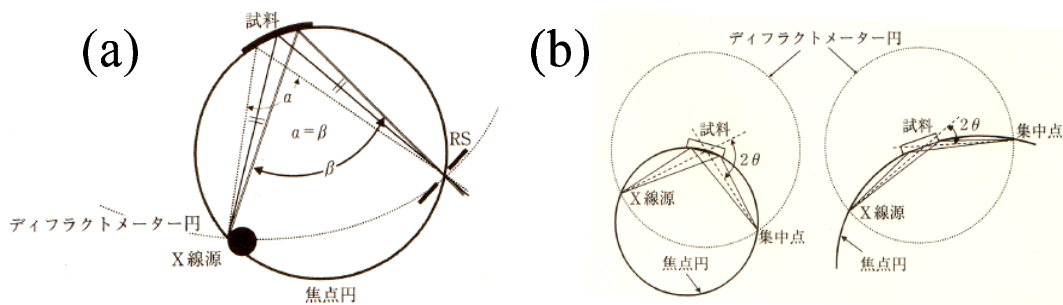


図 2.3: Bragg-Brentano 型集中法の原理 (a)。ディフラクトメータ円と焦点円 (b)。

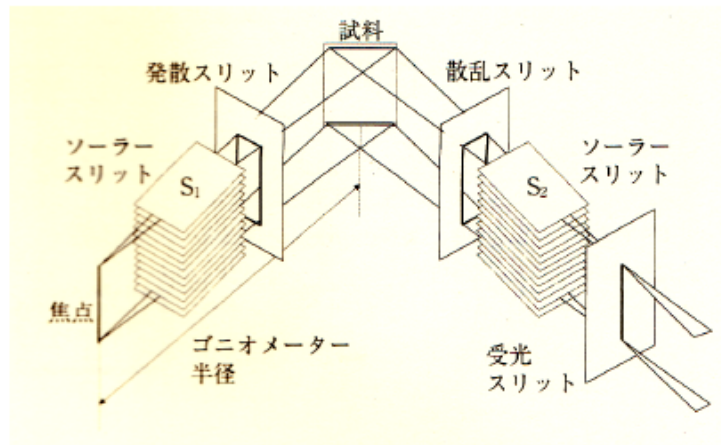


図 2.4: X 線回折実験における光学系

2.2.3 磁化率測定

試料の磁化率の測定は、Quantum Design 社の MPMS (Magnetic Property Measurement System) を使用して行った。MPMS では、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device : 超伝導量子

干渉計)を用いて磁化率を測定している。この原理を以下に示す [37]。

超伝導体で囲まれた空間に磁束が侵入すると、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、超伝導の弱接合をもつリングでは、ある臨界点を超えると弱接合から磁束の侵入が起こる(図 2.5)。このとき、遮蔽電流が離散的に変化する。このような、超伝導の弱接合の示す現象を Josephson 効果と呼び、次の(式 2.4)から導かれる。

$$I = 2I_c \times \cos\left(\frac{\pi \cdot \Phi}{\Phi_0}\right) \quad (2.4)$$

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。本研究においては、 $H = 1 \text{ T}$ の磁場で $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ の範囲で直流磁化率測定を行った。

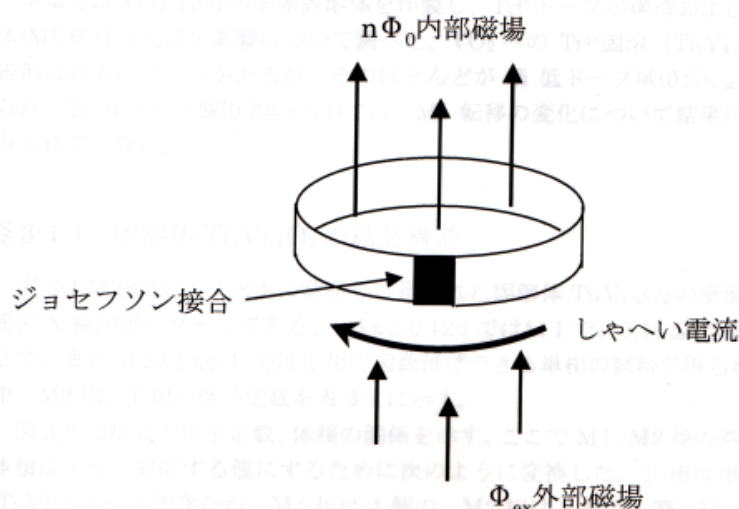


図 2.5: Josephson 接合を含む超伝導リング

2.2.4 比熱測定

比熱測定は、Quantum Design 社の PPMS(Physical Property Measurement System) の比熱測定オプションを用いて行った。PPMS では、緩和法により測定する。試料は、3 から 5 mg を短冊または正方形に整形した。測定は、 $2 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$ の範囲で行った。始めに専用のサンプルパ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、試料を装着し再び同じ温度域で測定を行った。データを正確に採るために、バックグラウンド測定の際には、1 つの温度につき 2 回、試料を装着した測定の際には 3 回、測定を行った。

2.2.5 熱輸送特性測定

熱起電力、及び熱伝導率は Quantum Design 社の PPMS(Physical Property Measurement System) の熱輸送特性測定オプションを用いて行った。電気抵抗率、Seebeck 係数、熱伝導率の 3 つの物理量を同時に測定できる。試料が装着されたサンプルホルダーを図 2.6 に示す。試料に 4 本の金メッ

キ銅線が銀入りエポキシで接着されている。4本のうち端の1本が熱浴に固定され、試料は宙に浮いた状態になっている。逆の端に電流端子を兼ねたヒーターシューズプローブが取り付けられており、試料に温度差をつけると同時に電気抵抗率測定の際に電流を流すことができる。2本の端子の間には、2つの温度計シューズプローブが取り付けられており、各点の温度を測定できる。温度計シューズプローブは同時に電圧端子を兼ねており、熱起電力、電圧降下を測定する。

熱起電力を測定する際は、ヒーターが試料の温度に対し、一定の割合で温度差(通常は試料温度に対し3%)をつけるようになっている。そのため、低温では測定する電圧が小さくなり、正確な熱起電力を測定することが困難となる。これを防ぐために、低温部分を測定する際には、試料につける温度差をある程度大きくして(表 2.3)、測定を行った。



図 2.6: PPMS 熱輸送特性測定用パック

表 2.3: 熱起電力測定における測定条件

測定温度 (K)	試料温度に対する温度差 (%)
300 - 50	3
50 - 20	30
20 -	70

第3章 結果

本章では、得られた Na_xCoO_2 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、磁化率測定、比熱測定、熱輸送特性測定の結果を示す。

3.1 Na_xCoO_2 の結晶構造と化学組成

図 2.1 に示した合成法で合成した多結晶試料の X 線回折のパターンを図 3.1 に示す。 $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$ 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と一致している。格子定数は、六方晶 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ で、 $a = 2.831$ 、 $c = 10.914$ と求められた。X 線回折の結果から、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の強度比が異なるのは、多結晶試料の $[001]$ 配向によるものと考えられる。また、全ての組成においてピークがブロードになっていないことから、Na が結晶中で均一に分布していることがわかる。

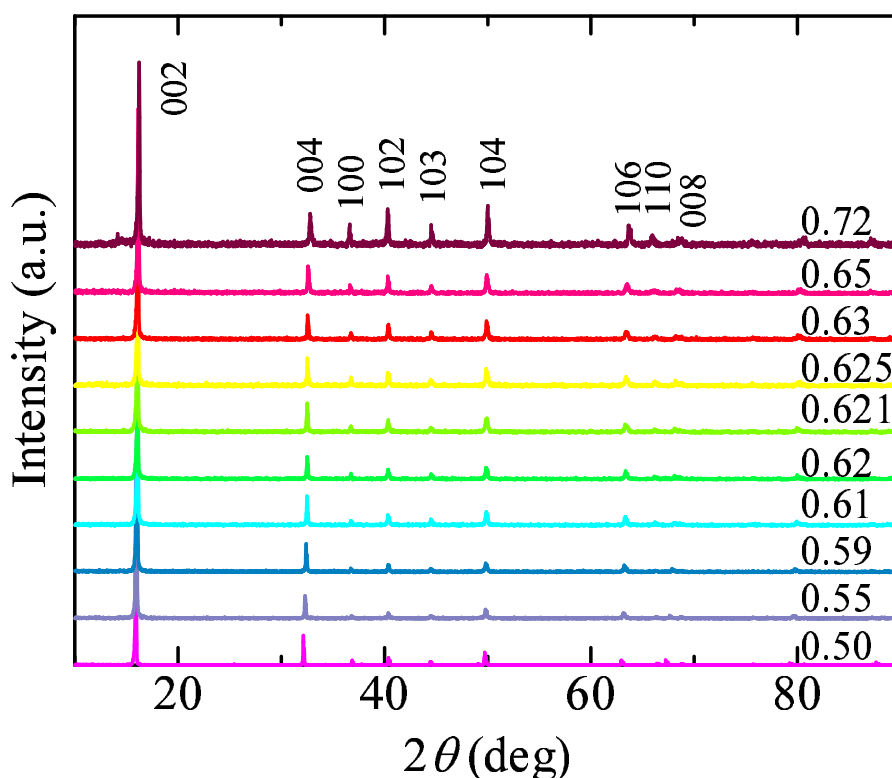


図 3.1: Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.55, 0.59, 0.61, 0.62, 0.621, 0.625, 0.63, 0.65, 0.72$) の X 線回折パターン。全てのパターンは 002 反射で規格化している。

以上の結果より、合成した多結晶 Na_xCoO_2 試料は、純良な単相試料であることがわかる。

次に、合成した Na_xCoO_2 の Na 組成についての結果を述べる。合成した試料の X 線回折パターンにおいて、004 反射を拡大する (図 3.2) と、Na 組成が大きくなるにしたがって、ピークが高角側にシフトしていることがわかる。これは、すなわち、Na 組成が大きくなるにつれ、 c 軸が大きくなっているということであり、過去の結果と一致している。また、X 線回折パターンより求めた格子定数の組成依存性 (図 3.3) を見ると、 a 軸、 c 軸共に直線的に変化しており、Na 組成が系統的に変化していることがわかる。

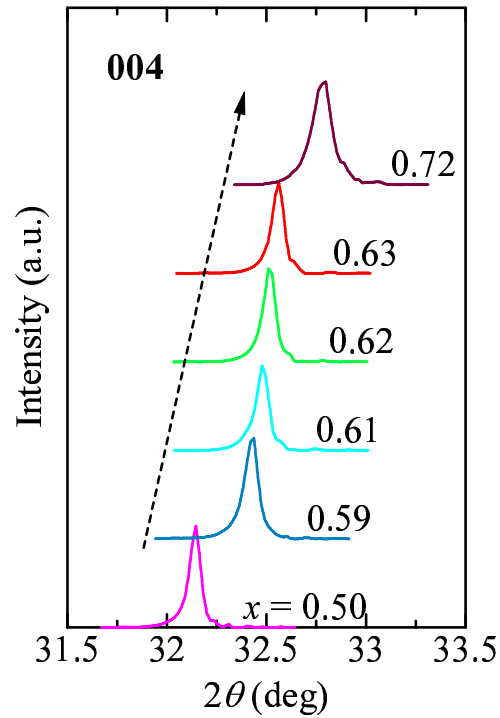


図 3.2: Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.59, 0.61, 0.62, 0.63, 0.72$) における 004 ピークの Na 組成依存性

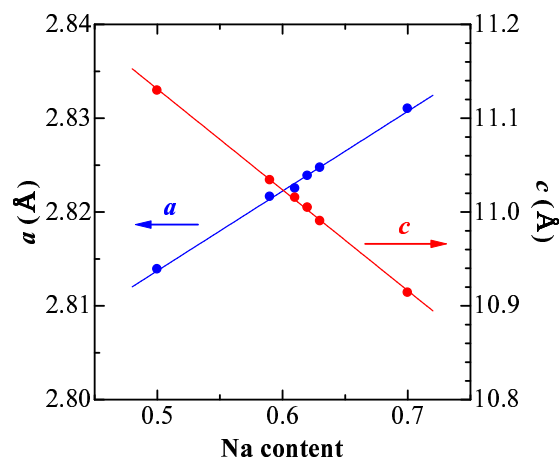


図 3.3: Na_xCoO_2 における格子定数の Na 組成依存性

また、ICP 分析による Na 含有量の測定の結果 (表 3.1) をみると、測定上における誤差の範囲内において、仕込み組成とほぼ同じ組成で合成できていることがわかる。

表 3.1: 合成した Na_xCoO_2 試料における仕込みの Na 含有量と ICP 分析による Na 含有量測定の結果

x (nominal)	x (ICP)
0.62	0.621 ± 0.013
0.63	0.626 ± 0.008

これらの結果より、Na 組成が精密に制御できていることがわかる。

次に、図 2.1 に示した step 3 において合成した試料の Na 組成についての結果を述べる。この段階では、 Na_xCoO_2 の Na 組成 x の小数点第 3 位以下を制御することになる。この範囲においては、ICP 分析の測定精度を超えてしまっているため、Na 組成 x の絶対値を決定することができない。ここでの 0.625 の意味は、 $0.62 : 0.63 = 1 : 1$ というものであり、分析結果ではない。しかし、X 線回折の結果 (図 3.4) をみると、004 反射において、 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.63}\text{CoO}_2$ のピークと比較して、 $\text{Na}_{0.625}\text{CoO}_2$ のピークがちょうど中間に位置している。この結果から、Na 組成の絶対値を決定することはできないが、Na 組成が相対的に制御できていることがわかる。

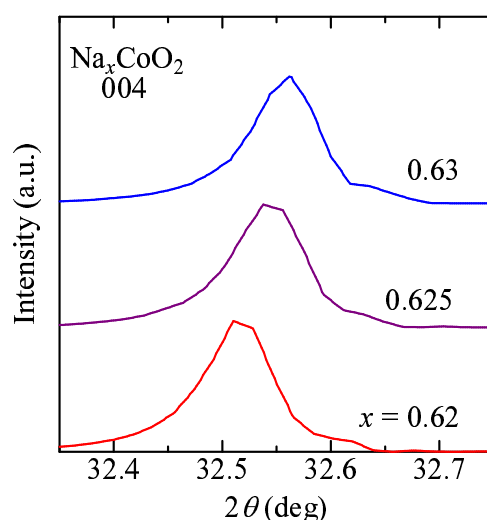


図 3.4: Na_xCoO_2 ($x = 0.62, 0.625, 0.63$) における 004 ピークの Na 組成依存性

以上の結果より、系統的に Na 組成を変化させた多結晶 Na_xCoO_2 試料の合成に成功した。

3.2 Na_xCoO_2 の電子物性の Na 組成依存性

3.2.1 磁化率測定

ここでは、Na 組成を変化させた Na_xCoO_2 に対する磁化率測定の結果について述べる。まず、 $x \geq 0.63$ の Na 組成が大きい領域では、 Na_xCoO_2 は、磁化率の温度依存性が大きい Curie-Weiss 常磁性を示す (図 3.5)。それに対し、 $x \leq 0.62$ の Na 組成が小さい領域では、磁化率に温度依存性がほとんどない Pauli 常磁性的振る舞いを示す (図 3.6)。これらの結果は、傾向としては、過去の結果 [32] と一致している。

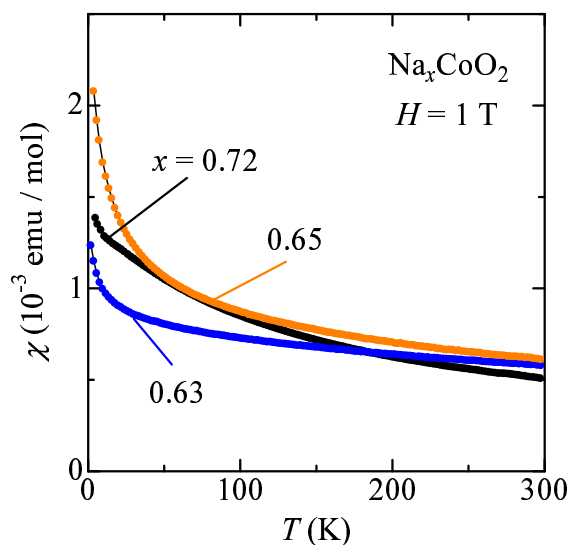


図 3.5: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.63, 0.65, 0.72$) の磁化率 χ の温度依存性

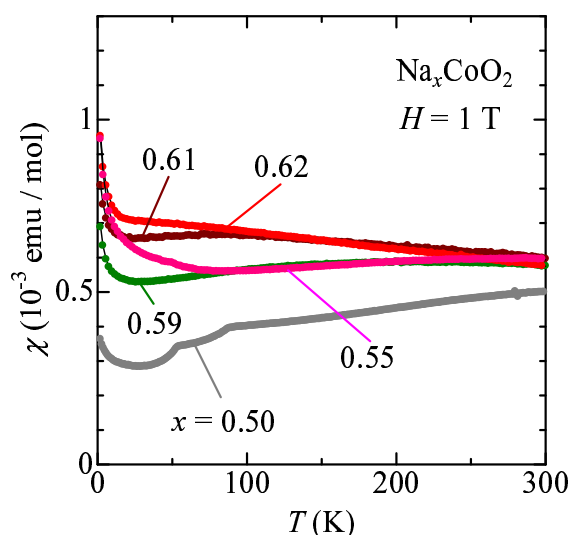


図 3.6: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.55, 0.59, 0.61, 0.62$) の磁化率 χ の温度依存性

$x \leq 0.62$ の磁化率をみると低温において立ち上がっていて、Curie-Weiss 常磁性の成分がのって

いるように見える。そこで、この低温の立ち上がりを $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$ により、フィッティングした(表 3.2)。その結果をみると、いずれの試料においても Curie 定数 C は、Co のスピンのすべて局在していると仮定したときの 0.5 % 程度であり、非常に小さい。このため、この低温における立ち上がりは、不純物スピンによるものと考えられる。よって、これらの試料の磁性は、本質的には、ほとんど温度依存しない Pauli 常磁性であると考えられる。

表 3.2: Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.59, 0.61, 0.62$) の磁気パラメータ

Na 組成 x	χ_0 (cm^3/mol)	C ($\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$)	θ (K)
0.55	5.50×10^{-4}	0.00207	-3.29
0.59	5.04×10^{-4}	0.00063	-1.42
0.61	6.30×10^{-4}	0.00058	-1.19
0.62	6.54×10^{-4}	0.00115	-1.86

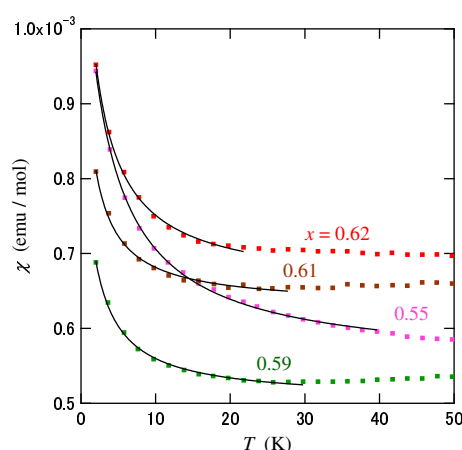


図 3.7: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.59, 0.61, 0.62$) の磁化率 χ のフィッティング結果

また、 $x \geq 0.63$ の逆帯磁率(図 3.8)をみると、高温側で直線となっており、Curie-Weiss 常磁性を示していることがわかる。

ここで、磁化率の振る舞いが Curie-Weiss 常磁性から Pauli 常磁性へと変わる組成、すなわち x^* をみると、本実験からは $0.62 \leq x^* \leq 0.63$ とわかる。これは、過去の善積らの結果 [34]、 $0.58 \leq x^* \leq 0.59$ と一致しない。これは、以下の理由によると考えられる。

過去の結果においては、固相反応による Na 組成の精密制御の際、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ を出発物質として合成を行っている。ここで、 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ は、他の Na 組成に比べ非常に H_2O を吸収しやすい。 Na_xCoO_2 が H_2O を吸収すると、1.2.2 で述べたように、一部の H_2O が H_3O^+ として取り込まれ、Co イオンの価数、すなわち d 電子数が変化する。このため、出発物質の $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ が H_2O を吸収していた場合、合成された試料は、 $\text{Na}_{0.59}^+(\text{H}_3\text{O}^+)_\delta\text{Co}^{(3.41-\delta)+}\text{O}_2$ となる。この (H_3O^+) の存在により、Curie-Weiss 常磁性と Pauli 常磁性の境界となる Na 組成 x^* がずれたと仮定すると、

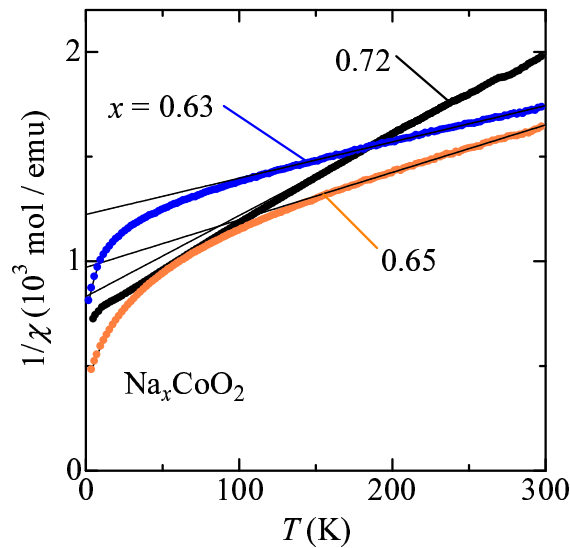


図 3.8: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.63, 0.65, 0.72$) の逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存性。高温部においては、直線的に変化している (実線)。

$\delta = 0.04$ となる。実際、実験などでの取り扱いの際、 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ がこの程度の H_2O を吸収することは、十分考えられる。よって、過去の結果においては、 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ が H_2O を吸収することで Na 組成に対する Co イオン価数のずれが起きたと考えられる。これに対し、本実験で出発物質として用いた $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ は、 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ に比べ、 H_2O を吸収しにくいいため、先に述べたようなずれは起こりにくいと考えられる。よって、本実験によって得られた $0.62 \leq x^* \leq 0.63$ という結果が正しいといえる。

さらに、Curie-Weiss 常磁性相と Pauli 常磁性相の相境界近傍における物性を明らかにするため、 $0.62 \leq x \leq 0.63$ の範囲で、Na 組成制御を行った。それにより得られた試料に対する磁化率測定の結果を述べる。 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.63}\text{CoO}_2$ から得られた、 $\text{Na}_{0.625}\text{CoO}_2$ 及び $\text{Na}_{0.621}\text{CoO}_2$ のいずれも Curie-Weiss 常磁性を示した (図 3.9)。これは、逆帯磁率 (図 3.10) から明らかである。

ここで、注目すべきは $\text{Na}_{0.621}\text{CoO}_2$ である。これは、Pauli 常磁性を示す $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ と Curie-Weiss 常磁性を示す $\text{Na}_{0.63}\text{CoO}_2$ を 9:1 で混合することにより得た試料である。よって大部分が Pauli 常磁性であったにもかかわらず、 $\text{Na}_{0.621}\text{CoO}_2$ は Curie-Weiss 常磁性を示す。このことは、すなわち、Curie-Weiss 常磁性相と Pauli 常磁性相の相境界が $\Delta x^* < 0.001$ という非常に狭い範囲に存在していることを示している。

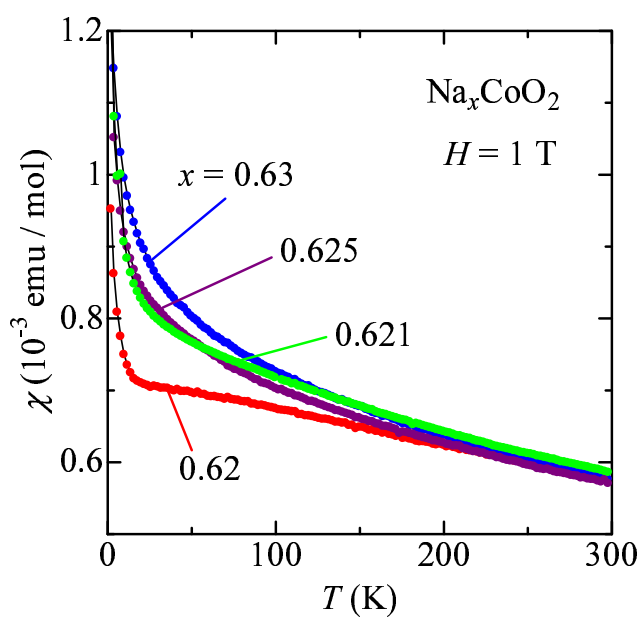


図 3.9: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.62, 0.621, 0.625, 0.63$) の磁化率 χ の温度依存性

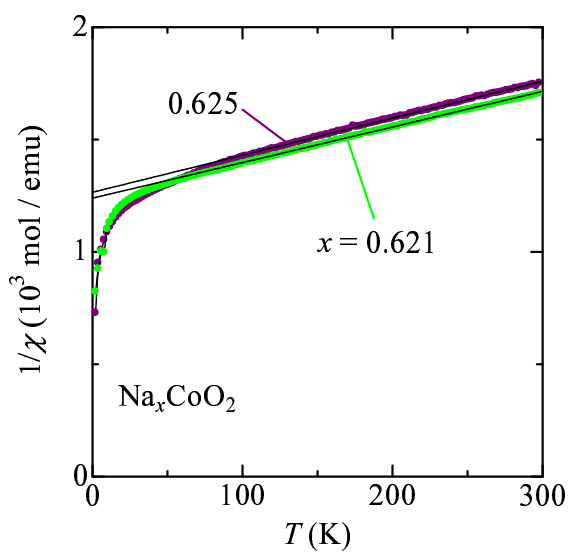


図 3.10: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.621, 0.625$) の逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存性。高温部においては、直線的に変化している (実線)。

このように、 $x \geq 0.621$ の試料は、Curie-Weiss 常磁性を示す。これらの試料においても、低温に不純物の Curie 成分がのっていると考えられるため、まず $T = 150$ K から $T = 200$ K までを以下の式 3.1 でフィッティングした。

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_1}{T - \theta_1} \quad (3.1)$$

次に、式 3.1 で求められた C_1 と θ_1 を用いて、全体を以下の式 3.2 でフィッティングした。

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_1}{T - \theta_1} + \frac{C_2}{T - \theta_2} \quad (3.2)$$

こうして得られた Na_xCoO_2 の磁気パラメータを表 3.3 に示す。これらの磁気パラメータのうち、 C_1 は本質的な Curie 定数、 θ_1 は本質的な Weiss 温度、 C_2 は不純物スピン由来の Curie 定数、 θ_2 は不純物スピン由来の Weiss 温度であると考えられる。

$x = 0.621$ については、上記の式で上手くフィッティングできなかったため、高温部を式 3.1 でフィッティングすることで、 χ_0 、 C_1 、 θ_1 を、極低温部を同じくフィッティングすることで、 C_2 、 θ_2 を求めた。

表 3.3: Na_xCoO_2 ($x = 0.621, 0.625, 0.63, 0.65, 0.72$) の磁気パラメータ

Na 組成 x	χ_0 (cm^3/mol)	C_1 ($\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$)	θ_1 (K)	p_{eff} (μ_B)	C_2 ($\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$)	θ_2 (K)
0.621	3.45×10^{-4}	0.119	-194.0	0.98	0.00377	-4.89
0.625	3.58×10^{-4}	0.115	-239.8	0.96	0.00085	0.41
0.63	2.78×10^{-4}	0.188	-345.2	1.23	0.00270	-4.49
0.65	2.57×10^{-4}	0.170	-258.0	1.17	0.0151	-9.18
0.72	0.97×10^{-4}	0.178	-137.2	1.20	1.83×10^{-7}	74.2

以上の結果より、 Na_xCoO_2 がある Na 組成 x^* において、Curie-Weiss 常磁性相から Pauli 常磁性相へと変化し、その相境界 x^* は、 $\Delta x^* < 0.001$ という非常に狭い範囲に存在することがわかった。この相転移が起こる起源については、次章で議論する。

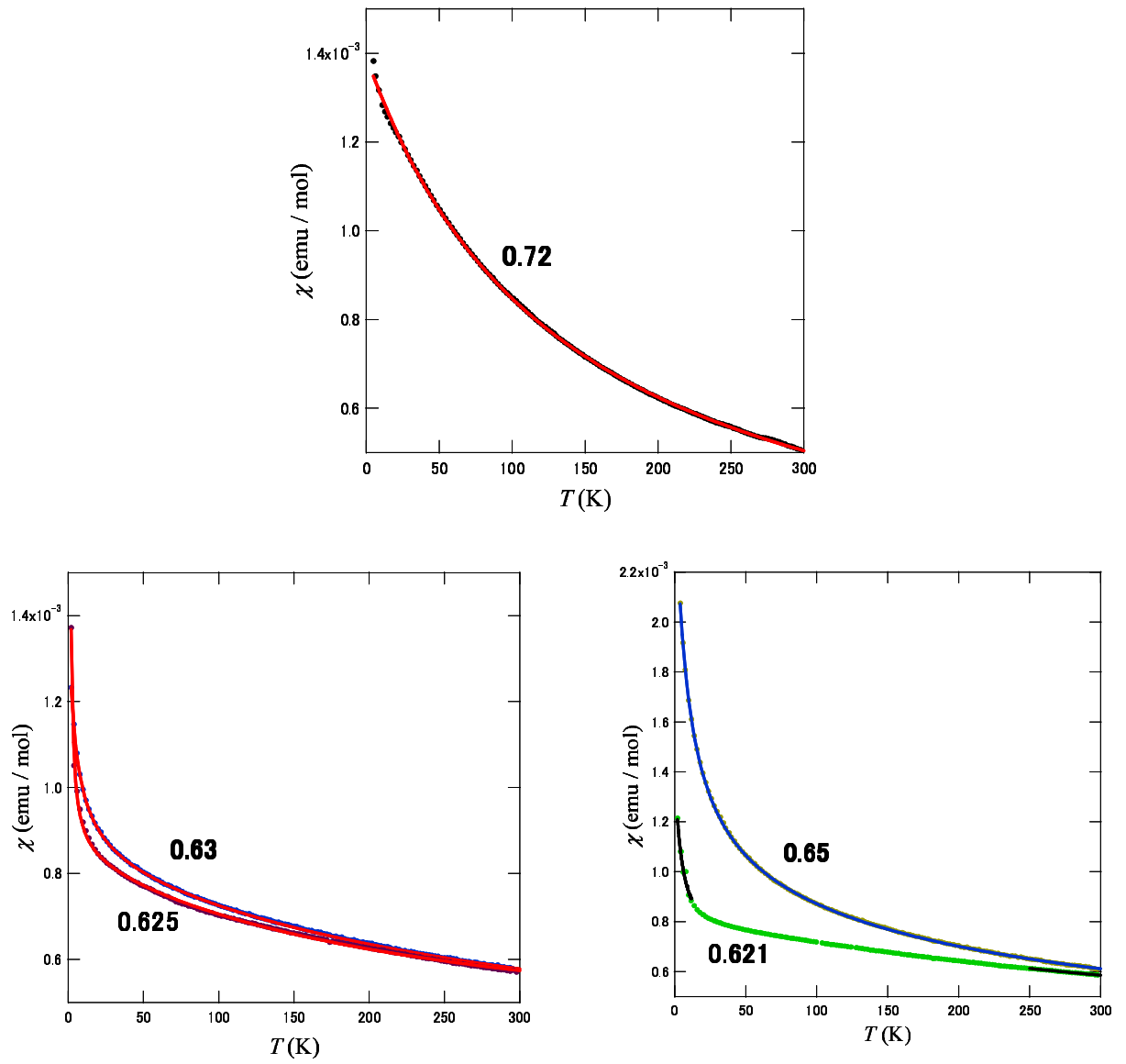


図 3.11: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.621, 0.625, 0.63, 0.65, 72$) の磁化率 χ のフィッティング結果

3.2.2 比熱測定

ここでは、得られた Na_xCoO_2 に対する比熱測定の結果を述べる。いずれの Na 組成においても比熱の $C/T - T^2$ プロットは、低温において直線的である。このことから比熱は、 $C_p = \beta T^3$ の格子比熱と $C_e = \gamma T$ の電子比熱からなることがわかる。 $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.65}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.63}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.625}\text{CoO}_2$ は、極低温において C/T が立ち上がっている。この立ち上がりについては、後の磁場下での比熱測定の際に議論する。 $C/T - T^2$ プロットが直線性を示すため、低温領域において、

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (3.3)$$

という式を用いて、フィッティングすることで、試料の電子比熱係数 γ を求めた (表 3.4)。 γ の Na 組成依存性をみると、まず、 $x \leq 0.62$ では、 γ は Na 組成に対しほぼ一定の値、 $\gamma \sim 15 \text{ mJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を示している。 $x = 0.50$ において、 $\gamma \sim 0$ となっているが、これは、 $\text{Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ が低温において絶縁体となっているためと考えられる。それに対し、 $x = 0.621$ から、 γ は急激に増加し、 $x = 0.72$ においては、 $\gamma \sim 30 \text{ mJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となっている。電子比熱係数 γ は、状態密度に比例する量であるため、 $x \sim 0.62$ における γ の急激な増加は、この Na 組成を境に Na_xCoO_2 における状態密度が急激に増大していることを示唆している。ここで、さらに重要なことは、この Na 組成に対しほぼ一定値を示していた γ が急激に増大する境界の Na 組成が、先の磁化率測定で明らかになった x^* と一致するという点である。この 2 つの結果をあわせて考えると、 $x = x^*$ という Na 組成を境界として、 Na_xCoO_2 における電子物性が劇的に変化しているということがわかる。これに対する詳細な考察については、次章で述べる。

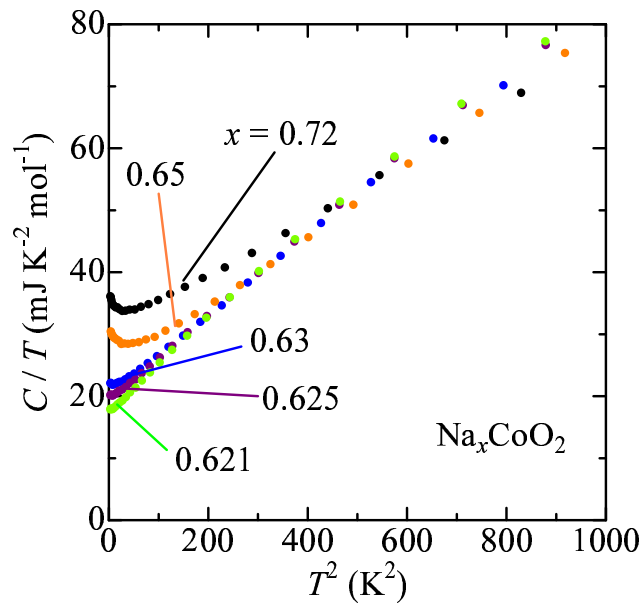


図 3.12: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.621, 0.625, 0.63, 0.72$) の比熱 C の $C/T - T^2$ プロット

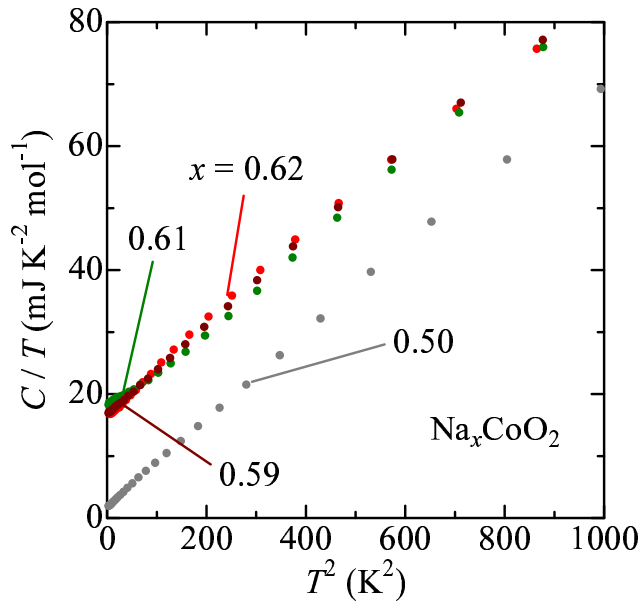


図 3.13: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.59, 0.61, 0.62$) の比熱 C の $C/T - T^2$ プロット

表 3.4: Na_xCoO_2 の Na 組成と電子比熱係数 γ

Na 組成 x	γ ($\text{mJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
0.50	1.66
0.59	15.8
0.61	16.3
0.62	15.5
0.621	16.9
0.625	18.7
0.63	20.3
0.65	23.0
0.72	31.1

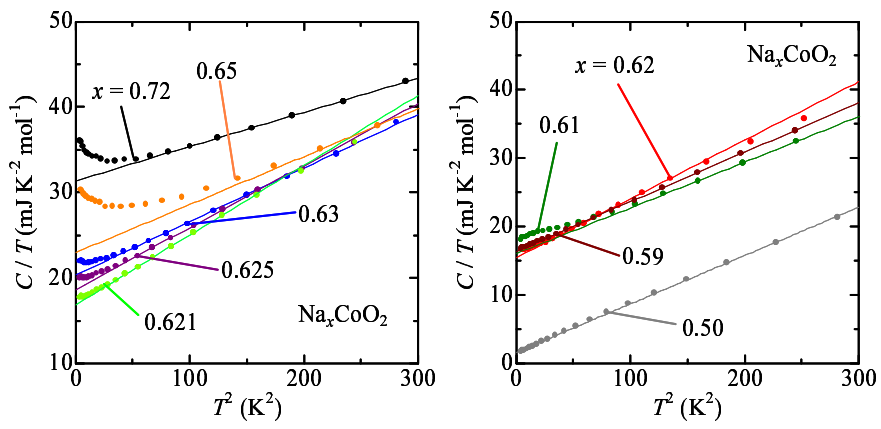


図 3.14: (a) 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.621, 0.625, 0.63, 0.72$) のフィッティング結果。(b) 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.50, 0.59, 0.61, 0.62$) のフィッティング結果。

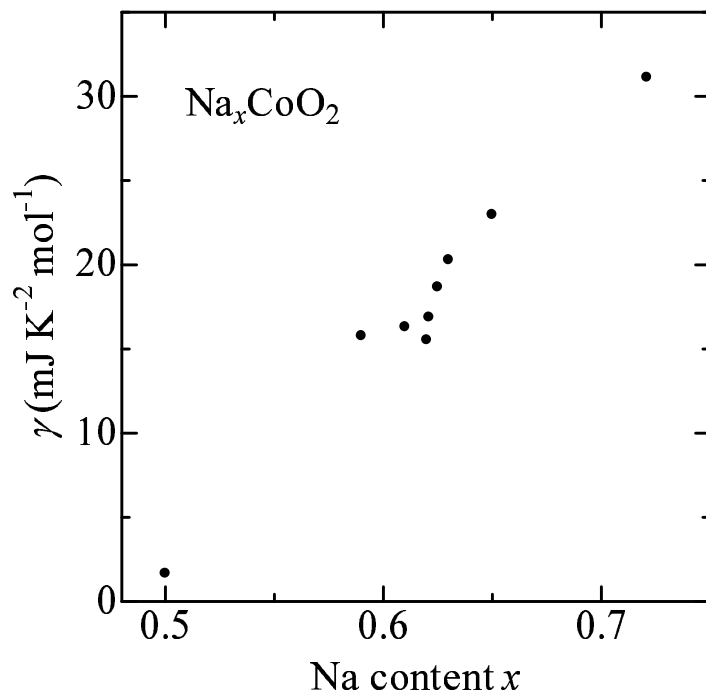


図 3.15: 電子比熱係数 γ の Na 組成依存性

磁場中比熱

極低温における比熱 C/T の立ち上がりの起源について、磁場中で立ち上がりが抑制されることから低エネルギーのスピンゆらぎによるものであるという報告が過去になされた [38]。そこで、本研究においても、この立ち上がりの起源を明らかにするため、磁場中での比熱の測定を行った (図 3.16)。

その結果、 $H = 0 \text{ T}$ では、 C/T が 0 K に向かって発散するように見えるが、 $H = 10 \text{ T}$ では、その立ち上がりが抑制されている。しかし、 $H = 10 \text{ T}$ では、 $T = 5 \text{ K}$ から $T = 10 \text{ K}$ の領域で、 C/T の値が $H = 0 \text{ T}$ に比べ、大きくなっている。 C/T を温度 T で積分したものはエントロピーであるため、 $H = 0 \text{ T}$ では非常に低温で放出されていたエントロピーが、 $H = 10 \text{ T}$ では高温側にシフトして $T = 5 \text{ K}$ から $T = 10 \text{ K}$ で放出されているように見える。このことは、低温における立ち上がりがフリースピンによるショットキー比熱であることを示唆している。実際に、この立ち上がりによるエントロピーを見積もると $S \sim 50 \text{ mJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となる (図 3.17)。これは、 $R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ の 1% 程であり、磁化率測定などから求められるフリースピンの数とほぼ一致している。以上のことから、比熱測定によって観測された C/T における立ち上がりは、不純物のフリースピンによるもので本質的なものではないと考えられる。

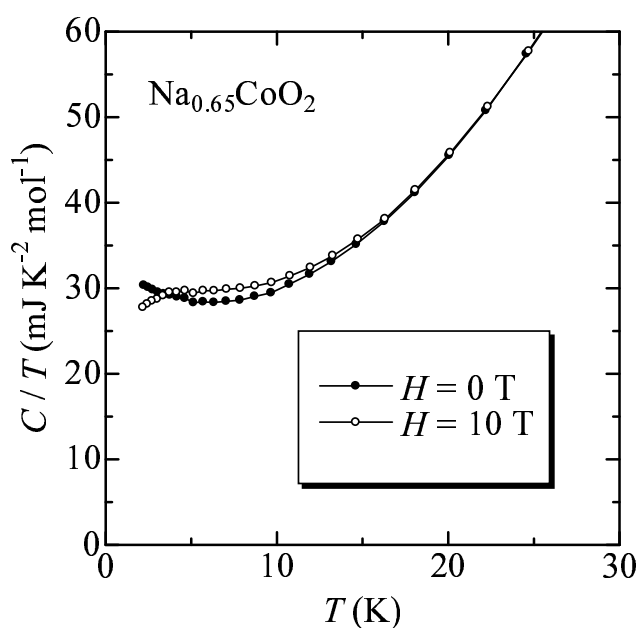


図 3.16: 多結晶 $\text{Na}_{0.65}\text{CoO}_2$ の磁場中における比熱 C の $C/T - T$ プロット

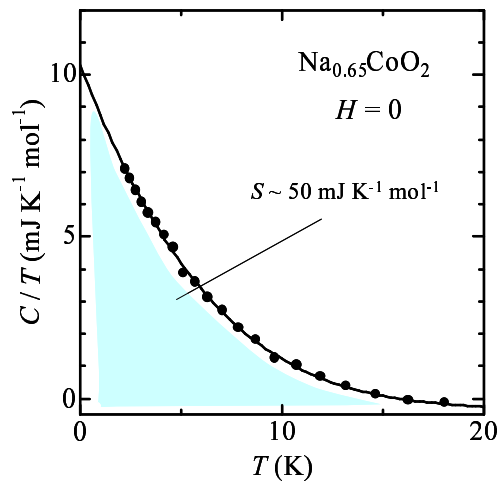


図 3.17: 多結晶 $\text{Na}_{0.65}\text{CoO}_2$ の比熱 C から電子比熱 C_e と格子比熱 C_p をのぞいた比熱 C の $C/T - T$ プロット。図中の色付部分は、不純物フリースピンが放出するエントロピー。

3.2.3 熱電測定

ここでは、熱電測定の結果について述べる。ゼーベック係数 S の温度依存性 (図 3.18) をみると、Na 組成 x により、その振る舞いに差異があることがわかる。まず、室温において大きな熱起電力が報告されている $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$ についてみると、大きく上に凸の温度依存性を示し、温度が減少すると共に減少している。室温における値は、 $S = 80 \mu\text{V}/\text{K}$ と非常に大きな値を示している。この温度依存性、及び絶対値は、過去に報告されているもの [39] にほとんど一致している。また、他に特徴的な点として、およそ $T = 20 \text{ K}$ において、 S の値が 0 を横切り負になっている点があげられる。

次に、 $x > x^*$ である、 $x = 0.63$ についてみると、まず、 $T = 300 \text{ K}$ から $T \sim 50 \text{ K}$ までは、やや上に凸の温度依存性を示し、温度の減少と共に減少している。その後、低温まで S の値がほぼ一定 ($S \sim 0$) になっている (図 3.19)。次に、 $x < x^*$ である、 $x = 0.61$ についてみると、まず、 $T = 300 \text{ K}$ における S の値が $x = 0.63$ に比べ、約 $10 \mu\text{V}/\text{K}$ 小さい。また、その温度依存性は、 $T = 300 \text{ K}$ から $T \sim 100 \text{ K}$ まで、温度に対しほぼ直線的に減少している。その後、傾きが減少していき、極低温において急激に減少し、 $S = 0$ にむかう (図 3.19)。また、 $x = 0.55$ については、 $T = 300 \text{ K}$ における値が、 $x = 0.61$ に比べやや小さい。しかし、その差は、 $x = 0.63$ と $x = 0.61$ の差に比べ小さい。 $T \sim 100 \text{ K}$ までは、 $x = 0.61$ とほぼ同じ温度依存性を示す。その後、傾きが減少し、ほぼ一定の値 ($S \sim 5 \mu\text{V}/\text{K}$) を示し、 $x = 0.61$ と同様、急激に減少し $S = 0$ にむかう。

このように、ゼーベック係数 S は、 $x > x^*$ である $x = 0.63$ や $x = 0.72$ ではほとんど同じ温度依存性を示す。それに対し、 $x < x^*$ である $x = 0.55$ と $x = 0.61$ では、先の 2 つとは異なった温度依存性を示す。とくに、 $x = 0.63$ と $x = 0.61$ については、その Na 組成の差が $\Delta x \sim 0.02$ という非常に小さいものであるにもかかわらず、大きく温度依存性が異なる点が興味深い。

以上のように、ゼーベック係数においても $x = x^*$ を境として振る舞いが大きく異なることがわかった。この実験事実に対する詳しい議論は、次章で行う。

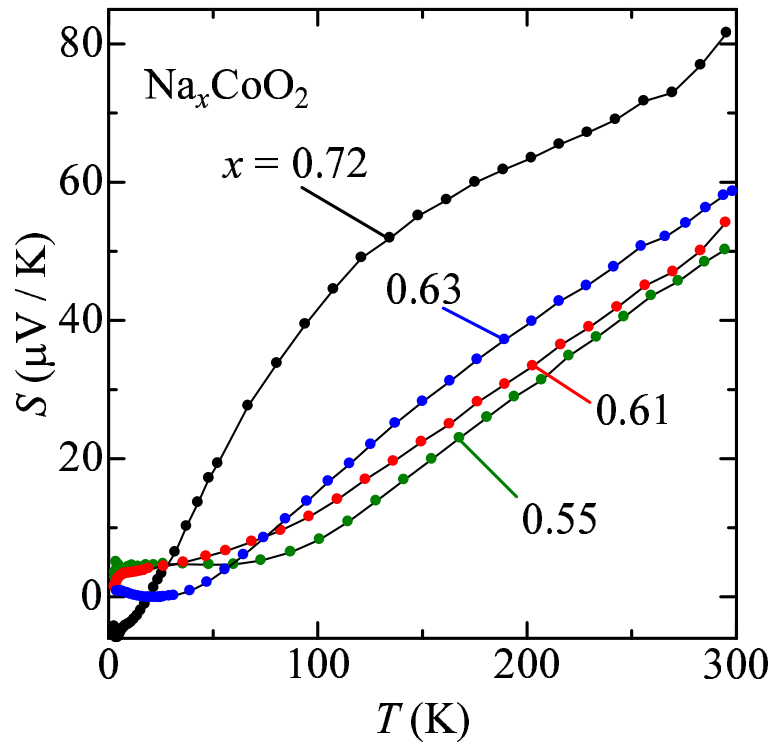


図 3.18: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.61, 0.63, 0.72$) のゼーベック係数 S の温度依存性

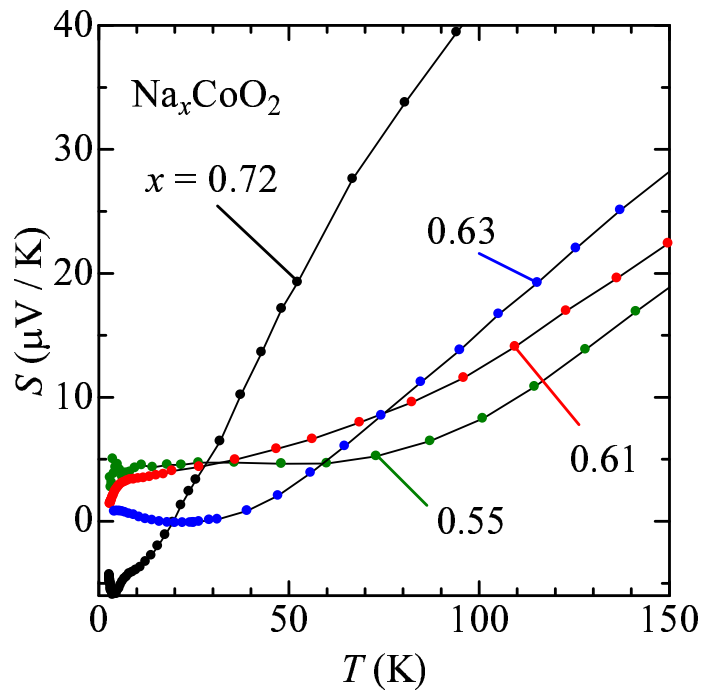


図 3.19: 多結晶 Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.61, 0.63, 0.72$) のゼーベック係数 S の低温における温度依存性

第4章 考察

この章では、前章で明らかにした Na_xCoO_2 における Na 組成と電子物性の相関について、磁性、比熱、熱電測定の結果を統合し考察する。

4.1 Na_xCoO_2 の電子物性の Na 組成依存性

3.2.1 で示したように、 Na_xCoO_2 は Na 組成 $x \geq 0.621$ で磁化率の温度依存性が大きい、Curie-Weiss 常磁性を示し、 $x \leq 0.62$ で磁化率がほとんど温度依存しない Pauli 常磁性を示す。この変化は、それぞれの磁化率の $T = 50 \text{ K}$ における傾き (図 4.1) をみることで、明らかである。 $x \leq 0.62$ の領域における磁化率は Na 組成によらず、温度変化が小さい。つまり、 $x \leq 0.62$ の領域における磁性が、Pauli 常磁性であることを示す。それに対し、 $x \geq 0.621$ の領域においては、傾きが Na 組成と共に大きくなっている。

Pauli 常磁性を示す Na_xCoO_2 に対して、磁化率 χ_0 及び電子比熱係数 γ を用いて、Wilson 比 R_W の評価を行った (図 4.2)。いずれの Na 組成 x においても、 R_W は、強相関の極限の値である $R_W = 2$ よりも大きな値を示しており、電子相関の効果に加え、磁化率が増大する何らかの機構が働いていると考えられる。

次に、 Na_xCoO_2 の磁気パラメータについて考える。Curie 定数 C をみると、 $x \leq 0.62$ では Pauli 常磁性のため、 $C = 0$ である。その後、 $x = x^*$ を境として、 C の値が増大し、さらに x の大きい領域では、値が飽和して、 $C \sim 0.2 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ となっている。このことから、 $x = x^*$ を境として、局在的なスピンの出現、さらに x を増大させると、スピンの数がある一定値になっていることがわかる。また、磁化率のうち温度に依存しない項である χ_0 は、 $x \geq 0.621$ の領域で $x \leq 0.62$ における χ_{Pauli} に比べ、ちいさくなっている。Weiss 温度については、 $x = x^*$ 近傍で大きな値を示し、その後、 x が大きくなるにつれ、小さくなっている。これは、 x^* 近傍でスピン間の相互作用が大きくなっているように見えるが、1.1.5 のように伝導系での Weiss 温度の意味は単純ではない。

このように、 $x = 0.62$ と $x = 0.621$ の間の Na 組成 $x = x^*$ 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ことがわかる。

また、 Na_xCoO_2 の電子比熱係数 γ から $x = 0.62$ と $x = 0.621$ を境に系の状態の変化が示唆される。具体的には、 $x \leq 0.62$ で Na 組成に対してほぼ一定であった γ が $x = 0.621$ から急激に増加する振る舞いを示す。これは、 $x = 0.62$ と $x = 0.621$ の間の Na 組成 $x = x^*$ 境に系の状態密度が急激に増加していることを示している。

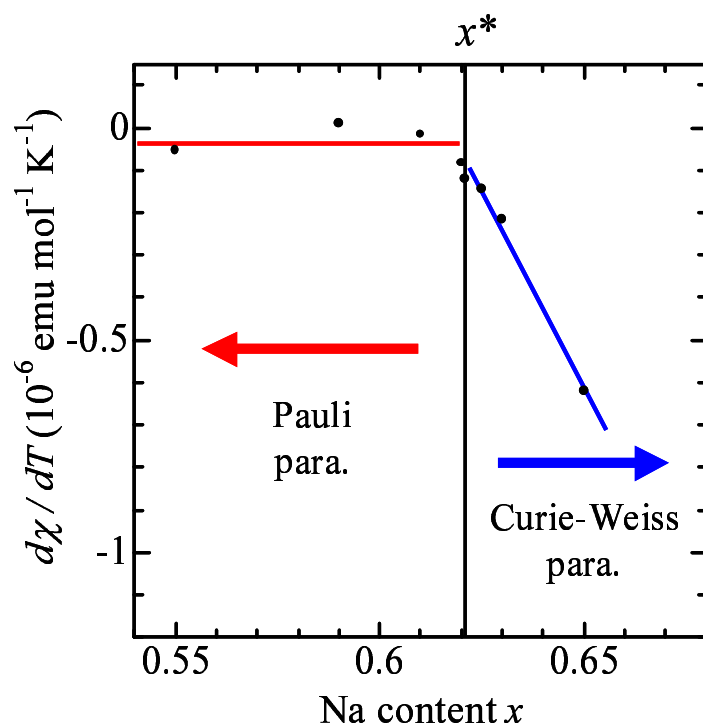


図 4.1: Na_xCoO_2 の Na 組成に対する $T = 50 \text{ K}$ での磁化率 χ の傾き

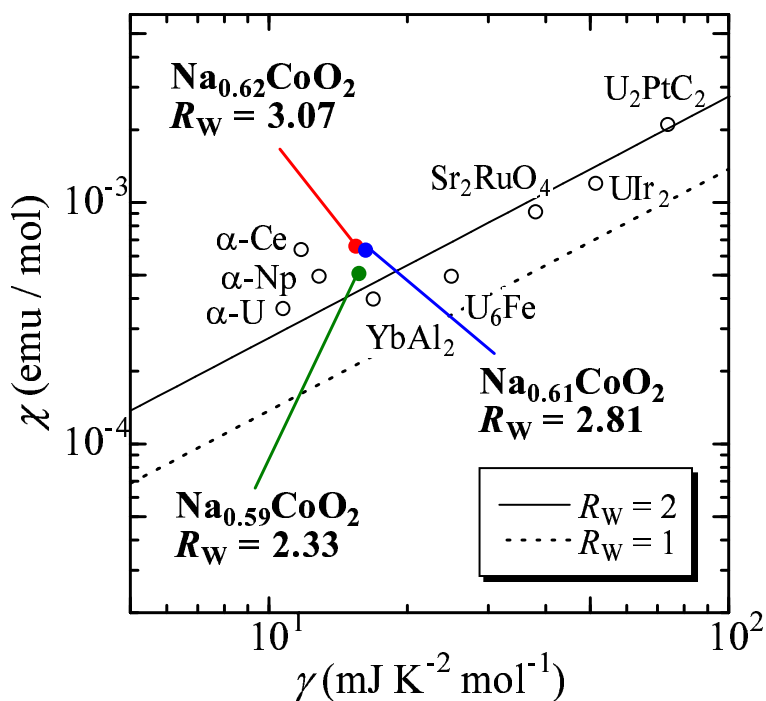


図 4.2: Na_xCoO_2 及び様々な物質の Wilson 比。縦軸は磁化率 χ 、横軸は電子比熱係数 γ を示す。いずれの軸も対数軸である。

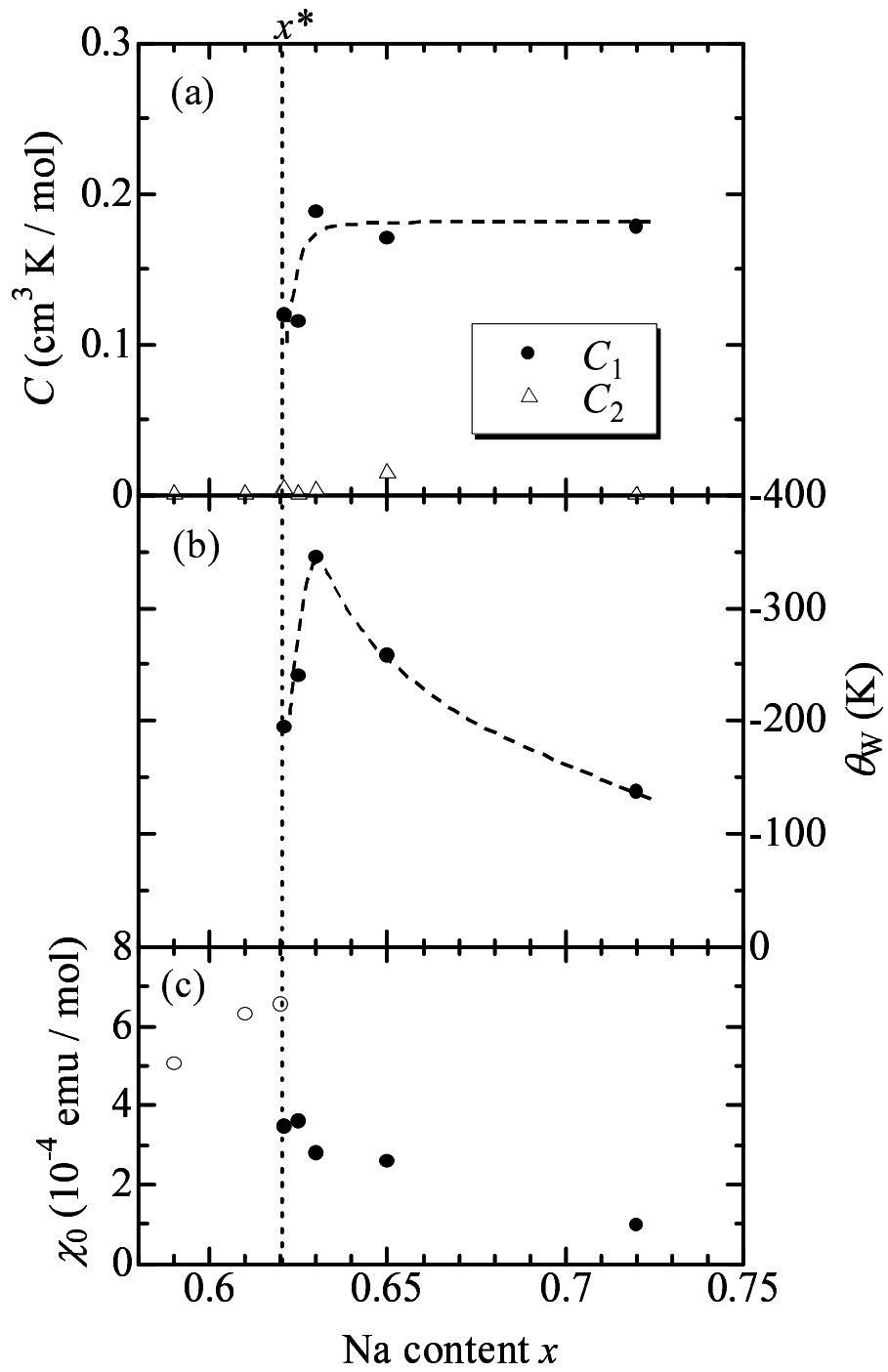


図 4.3: Na_xCoO_2 における (a) Curie 定数 C の Na 組成依存性。 C_1 は物質本来の Curie 定数、 C_2 は、不純物スピンの Curie 定数。 (b) Weiss 温度 θ_W の Na 組成依存性。 (c) 磁化率の温度に依存しない項 χ_0 の Na 組成依存性。 点線は、アイガイドを示す。

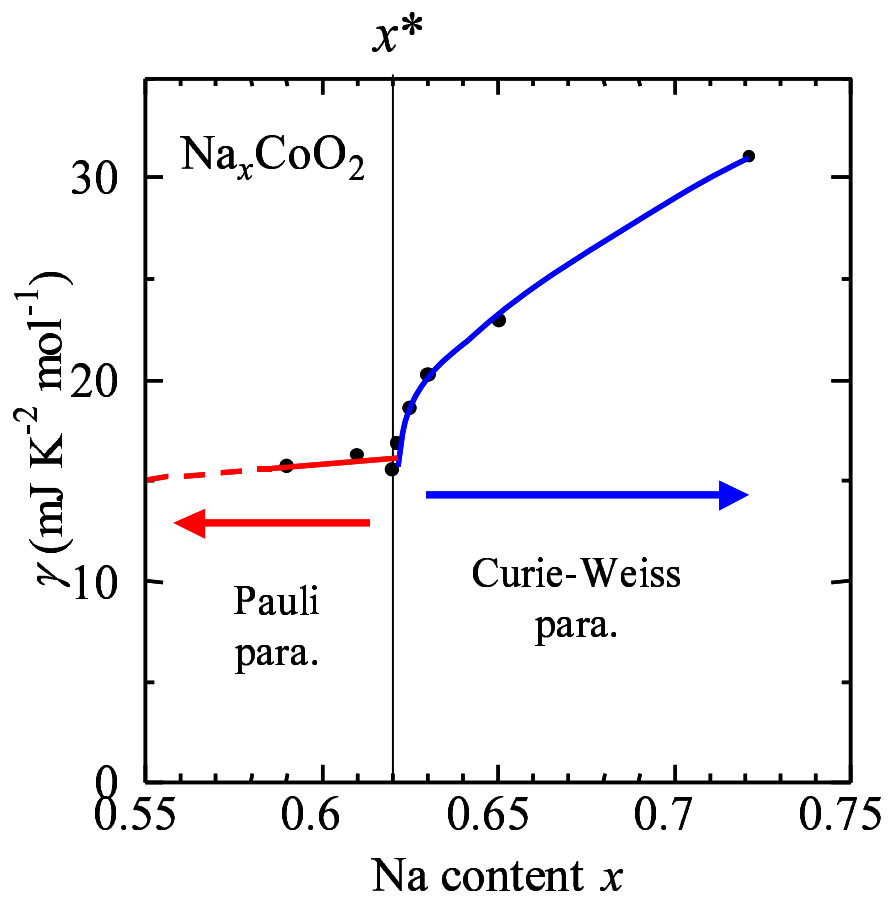


図 4.4: Na_xCoO_2 の Na 組成と電子比熱係数 γ の相関

4.2 Fermi面のトポロジー変化

以上に示したような、 $x = x^*$ 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の結果と対比して考える。Na 組成を変化させることは、 Na_xCoO_2 におけるバンドのフィリング状態を変化させることである。 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 組成の制御によって、Fermi 面の形状が大きく変化する可能性がある。図 4.5 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。 Na_xCoO_2 においては、 CoO_6 八面体が c 軸方向につぶれているため、 t_{2g} 軌道の縮退がとけ、 a_{1g} バンドと e'_g の2つのバンドが Fermi 準位付近に存在する。ここで、バンド構造の Γ 点付近に注目する。 $x = 0.3$ 及び $x = 0.5$ における a_{1g} バンドは Γ 点付近で Fermi 準位を横切っていないのに対し、 $x = 0.7$ における a_{1g} バンドは Γ 点付近で Fermi 準位を横切っている。その結果、 $x = 0.7$ の Fermi 面には、 Γ 点付近のホールポケット中に、 $x = 0.3$ 及び $x = 0.5$ には存在しなかった電子面が現れている。この計算結果は、 Na_xCoO_2 の Fermi 面の形状は Na 組成に大きく依存していることを示している。

図 4.5 に示した Fermi 面の形状をみると、 $x = 0.5$ 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 組成があることが予想される。図 4.6 に、Na 組成を変化させることによるバンドのフィリング制御、それに伴う Fermi 面の形状を示した。このように、Na 組成を $x = 0.5$ から増加させていったときに Fermi 準位が Γ 点付近の a_{1g} バンドと接する Na 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、と考えられる。具体的には、 $x > x^*$ において、Fermi 準位が a_{1g} バンドを横切るため、 Γ 点付近に電子面が現れる。 Γ 点付近では、バンドの傾きが非常に小さいため、ここに存在する電子の有効質量は、非常に大きくなり、動きづらくなる。よって、この電子は局在的であると考えられる。このため、電子面の出現により Curie-Weiss 常磁性が現れると考えられる。また、この電子面の出現によって、系の状態密度が急激に増加する(図 4.7)。これが、 Na_xCoO_2 の電子比熱係数 γ の Na 組成に対する急激な増加であると考えられる。

以上のように、 $x = x^*$ における電子物性の変化は、この Fermi 面の形状変化、すなわち Fermi 面のトポロジー変化を反映したものである可能性が高い。

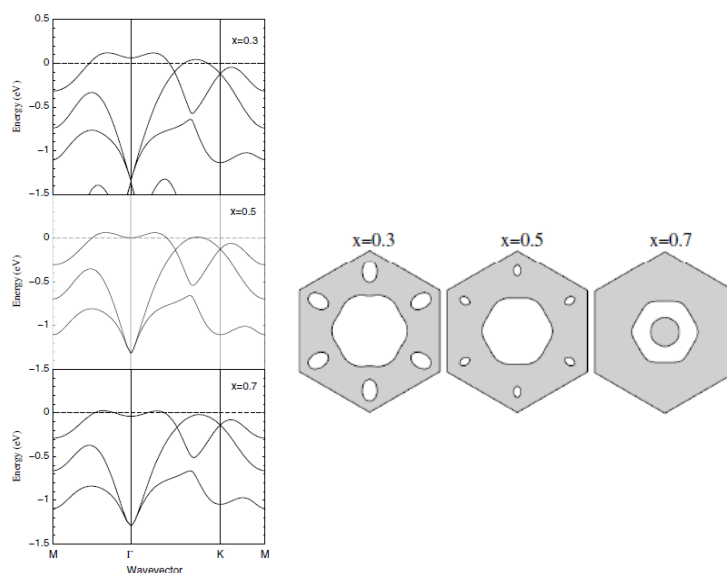


図 4.5: Na_xCoO_2 における $(\text{CoO}_2)^{x-}$ の t_{2g} 3 重項に由来する LDA バンド構造 (左) と Fermi 面の形状 (右)

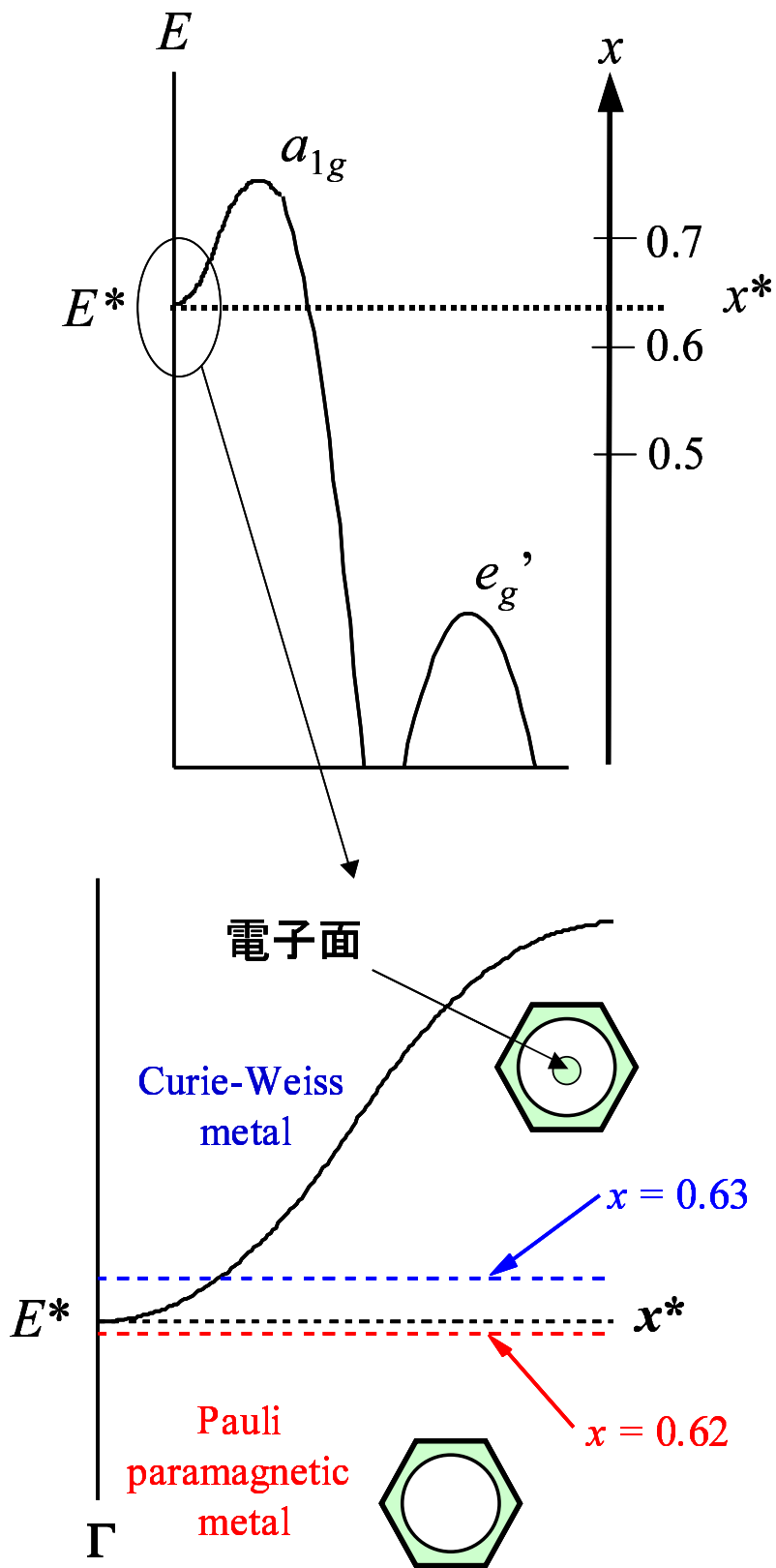


図 4.6: Na_xCoO_2 のバンド構造及び Na 組成変化によるバンドフィリング制御の概念図(上)。 Γ 点近傍のバンド構造、及び Fermi 面の形状(下)。物性変化が観測される Na 組成 x^* における Fermi 準位は、 a_{1g} バンドの dip に接する E^* と一致する。そのため、 $x > x^*$ では電子面が現れる。

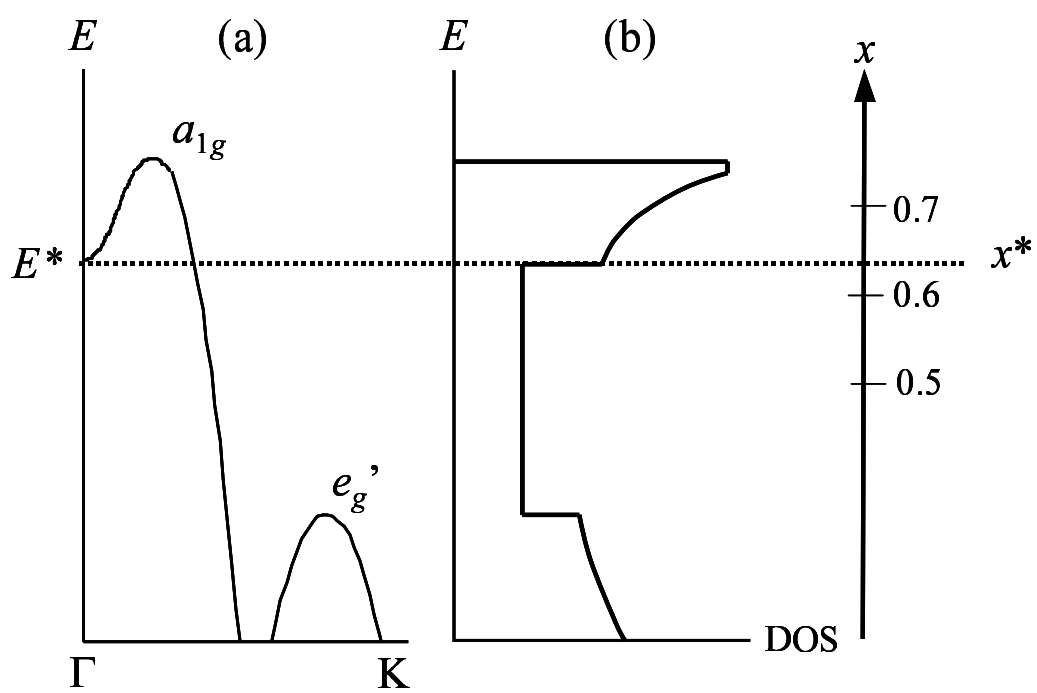


図 4.7: (a) Na_xCoO_2 のバンド構造の模式図、及び Fermi 準位の Na 組成による変化。(b) 状態密度の Na 組成による変化の模式図

次に、この $x = x^*$ で現れると考えられる電子面についてより詳しく議論するため、電子比熱係数 γ の Na 組成依存性について、詳しくみていく。

$x \geq x^*$ の領域の γ の Na 組成依存性をみると、急激に γ が増大しているが、その増大の仕方は、不連続なジャンプではなく、連続的である (図 4.8)。そこで、 $x > x^*$ における γ の増大を以下の式 4.1 でフィッティングした (表 4.1)。

$$\gamma = \gamma_0 + a(x - x_0)^n \quad (4.1)$$

(ただし、 γ_0 及び x_0 は、 $\gamma_0 = 16.875, x_0 = 0.621$ で固定) ここで、 γ 増大のべき n をみると、 $n = 0.639$ となっており、 \sqrt{x} に近い増大の仕方であることがわかる。

もし、 $x = x^*$ で現れる電子面が、完全に 2 次元的である場合、状態密度は $x = x^*$ となるエネルギー E^* において、不連続に増大する (図 4.9(a))。 γ は、状態密度に比例するため、 γ は、 $x = x^*$ において不連続な変化を示すはずである。一方、電子面が完全に 3 次元的である場合、 $E = E^*$ において状態密度は、 \sqrt{E} に比例して、連続的に変化する (図 4.9(b))。すなわち、 γ は、 $x = x^*$ において、連続的に増大する。

以上のことに、実験事実を照らし合わせて考えると、 $x = x^*$ において現れる電子面は、完全には 2 次元的ではなく、3 次元性を帯びていると考えられる。

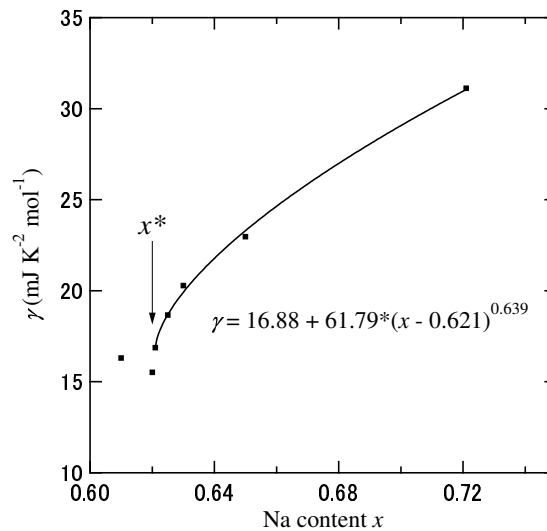


図 4.8: Na 組成 x と電子比熱係数 γ の相関。図中の実線は、フィッティングにより得られた曲線を示す。

表 4.1: $x > x^*$ における γ 増大のパラメータ

γ_0	x_0	a	n
16.875	0.621	61.79	0.639

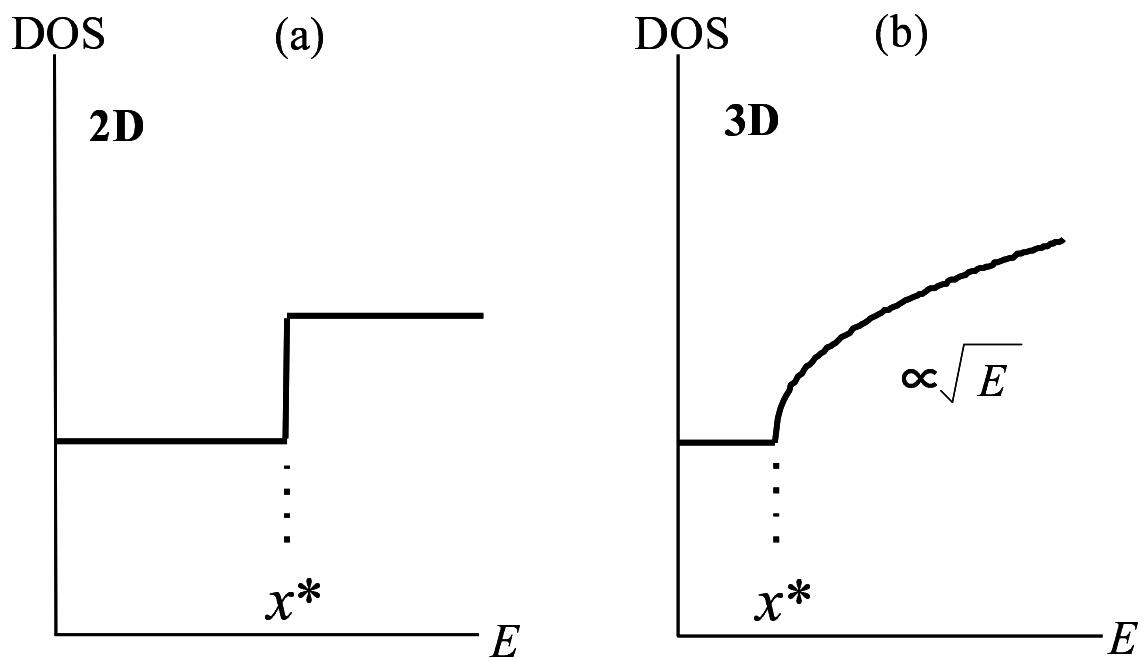


図 4.9: 電子面の出現に伴う状態密度の変化の模式図。(a) 電子面が完全に 2 次元的である場合。(b) 完全に 3 次元的である場合。

4.3 有限温度における物性の振る舞い

4.3.1 有限温度における磁化率

ここまでは、絶対零度における Na 組成依存性と電子物性の相関を議論してきた。本節では、有限温度における磁化率やゼーベック係数の振る舞いについて議論する。

磁化率 χ が、ほとんど温度依存のない Pauli 常磁性的振る舞いを示す $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ の χ の温度依存性を詳しくみると、高温領域においては、弱いながらも温度依存しているようにみえる。そして、その温度依存性は、 $\text{Na}_{0.621}\text{CoO}_2$ の χ に近い振る舞いを示す (図 4.10)。 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ がこのような温度依存性を示すことについて、有限温度におけるバンド構造をもとに考えていく。

前節までの議論にあったように、 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ は Fermi エネルギー E_F が Γ 点付近で a_{1g} バンドを横切っていないため、絶対零度においては、Pauli 常磁性を示す。しかし、有限温度においては、 E_F 近傍の電子が、熱エネルギー $k_B T$ を受け取るため、必ずしもこのような状態にならない。電子が熱エネルギーを受け取ると、その分エネルギーが上昇する。このため、 $x = 0.62$ のような x^* に非常に近い Na 組成の場合、熱エネルギーを受け取った E_F 近傍の電子が、 a_{1g} バンドにおける Γ 点付近のくぼみに存在することとなる (図 4.11(b))。この電子が Curie-Weiss 常磁性を発現するため、高温領域において $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ の χ は、 $\text{Na}_{0.621}\text{CoO}_2$ と似た温度依存性を示す。そこから、温度を低下させていくと、熱エネルギー $k_B T$ が小さくなるため、ある温度において、熱エネルギーによって励起され Γ 点付近のくぼみに存在していた電子が、もとの外側のバンドに存在することとなる (図 4.11(a))。よって、 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ では、 $T = 100$ K ほどで、 χ の温度依存性が Curie-Weiss 常磁性からはずれ、Pauli 常磁性的になっている。このように有限温度においては、熱エネルギーにより E_F 近傍の電子が励起されるため、Curie-Weiss 常磁性と Pauli 常磁性といった 2 つの磁性のクロスオーバーというべき現象が現れている。

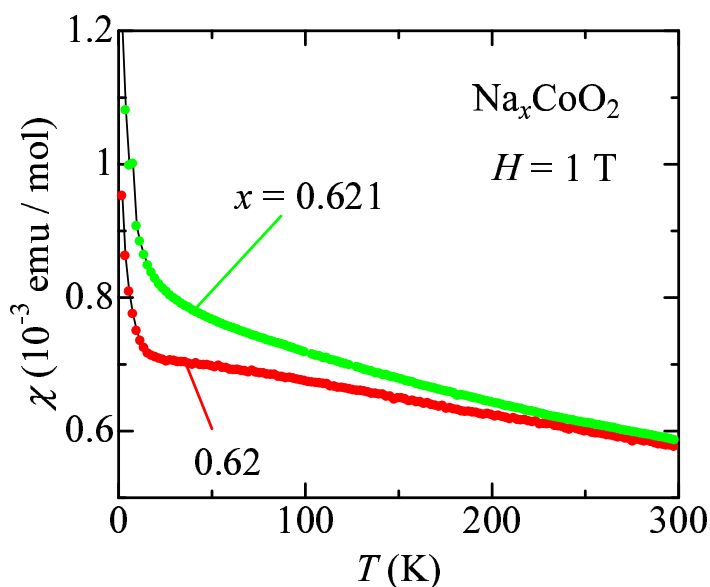


図 4.10: Na_xCoO_2 ($x = 0.62, 0.621$) の磁化率 χ の温度依存性

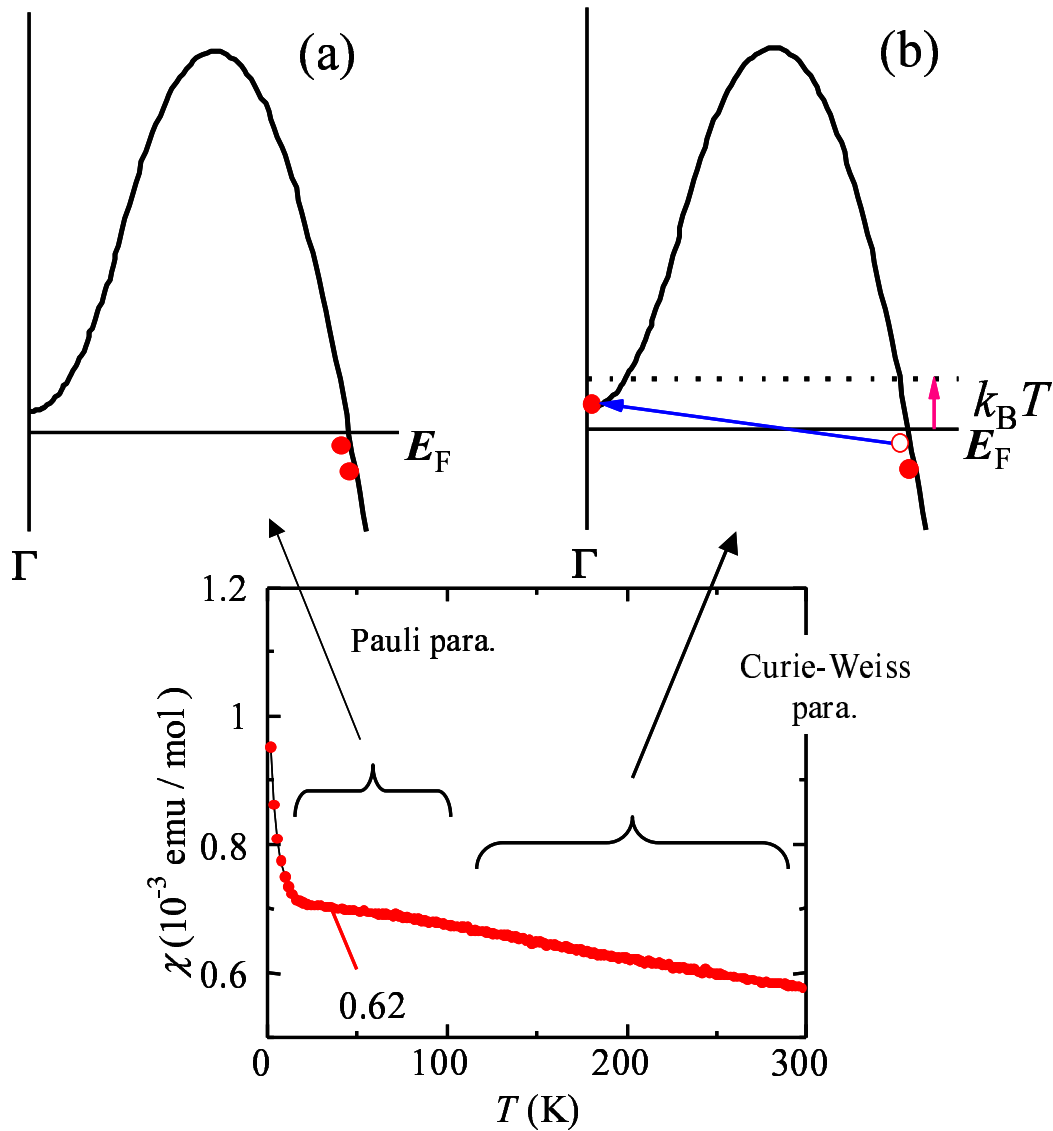


図 4.11: 熱エネルギーによる電子の励起の概念図と磁化率 χ の振る舞い。低温領域では、電子が熱励起されず、 Γ 点付近の dip に電子が存在しない (a) ため、磁性は Pauli 常磁性を示す。高温領域では、電子が熱励起され dip に電子が存在する (b) ため、磁性は Curie-Weiss 常磁性を示す。

以上のように、 $x < x^*$ における磁化率 χ の温度依存性については、電子の熱エネルギーによる励起を考えることで、定性的に理解できる。そこで、ここでは、より定量的な議論を行う。 $x = 0.62$ における磁化率の温度依存性をみると、Curie-Weiss 常磁性と Pauli 常磁性の境界は、およそ $T_{\text{crossover}} \sim 100$ K である。一方、バンド計算によると a_{1g} バンドのバンド幅は、およそ 0.5 eV である。よって、 $x = 0$ から $x = 1$ まで、Na 組成を変化させたときの Fermi エネルギーの変化は $\Delta E_F = 0.25$ eV である。Na 組成に対し Fermi エネルギーが線形に変化すると仮定すると、 $\Delta x = 0.001$ の Na 組成変化は、 $\Delta E_F = 2.5 \times 10^{-4}$ eV ~ 3 K となる。 $x = 0.62$ と $x = x^*$ の差はおよそ $\Delta x \sim 0.001$ と考えられるので、これまでの議論による磁性のクロスオーバーは、 $T \sim 3$ K で現れると予想される。この値は、実際、磁化率により観測された値よりも 2 桁小さい。

このように、バンド計算から求めた $T_{\text{crossover}}$ と磁化率測定の結果より求めた $T_{\text{crossover}}$ の値が大きく違う理由として以下のことが考えられる。 Γ 点近傍の dip は非常に平坦であるため、この点に存在する電子は、他の電子との相関が非常に強くなっている。このため、外側のバンドから dip へと電子が熱励起される際、バンド計算から求められた dip と $x = 0.62$ における Fermi エネルギーの差よりも大きなエネルギーが必要となる。このエネルギーよりも大きな温度において、初めて電子が外側のバンドから Γ 点近傍の dip へと熱励起されるため、磁化率から求められた $T_{\text{crossover}}$ の値がバンド計算から求められた値に比べ、非常に大きくなっていると考えられる。

4.3.2 ゼーベック係数の温度依存性

3.2.3 でも述べたとおり、 S の温度依存性は、 $T = 150$ K 以上の高温領域においては、絶対値には差異が存在するが、Na 組成が x^* より大きい小さいかに関わらず、ほとんど同じである (図 4.12)。まず、この領域について考える。先に述べたとおり、高温領域においては、 E_F 近傍の電子が熱エネルギーにより励起されるため、Na 組成 x が x^* に比べ、わずかに小さい Na_xCoO_2 とわずかに大きい Na_xCoO_2 は、電子物性の点において区別できなくなる (図 4.13)。このため、高温領域において、Na 組成 x によらず、ほとんど同じ温度依存性を示す。 S の絶対値の差異については、黒木らにより提案された「プリン型バンド模型」[16] により理解できる。 a_{1g} バンドは、 Γ 点付近に dip が存在するため、バンドの上端部分は、 Γ 点周りで比較的平らになっており、 Γ から離れたところから急激に分散を持つような形状をしている。 $x = 0.7$ などは、このバンドの曲がり角付近に E_F が存在するため、 E_F の上下で群速度が大きく異なる (図 4.14(a))。このため、室温において $S \sim 80 \mu\text{V}/\text{K}$ という大きな熱起電力を示す。 $x = 0.7$ から x が小さくなるにつれ、バンドフィリングが減少していくため、 E_F はバンドの曲がり角から遠ざかっていく。このため、 E_F の上下での群速度の差が小さくなっていく (図 4.14(b))。以上のような機構から、 x が小さくなるにつれ、 S の絶対値が小さくなっていくと考えられる。

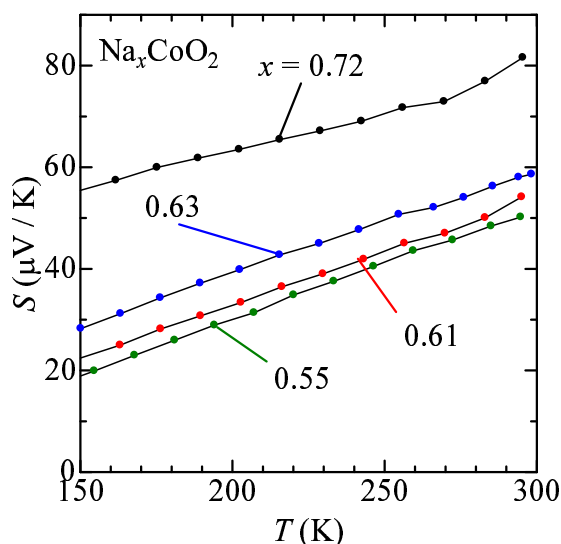


図 4.12: Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.61, 0.63, 0.72$) の高温におけるゼーベック係数 S の温度依存性

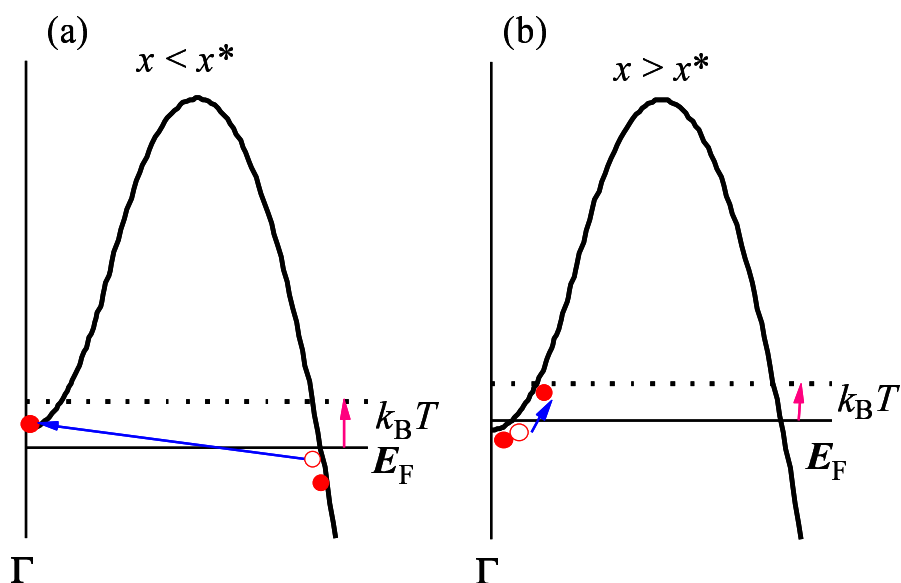


図 4.13: 熱エネルギーによる電子の励起の概念図。 $x < x^*$ の場合、外側のバンドから dip へと電子が励起され、dip に電子が存在することとなる (a)。 $x > x^*$ の場合、dip に存在する電子が励起される (b)。

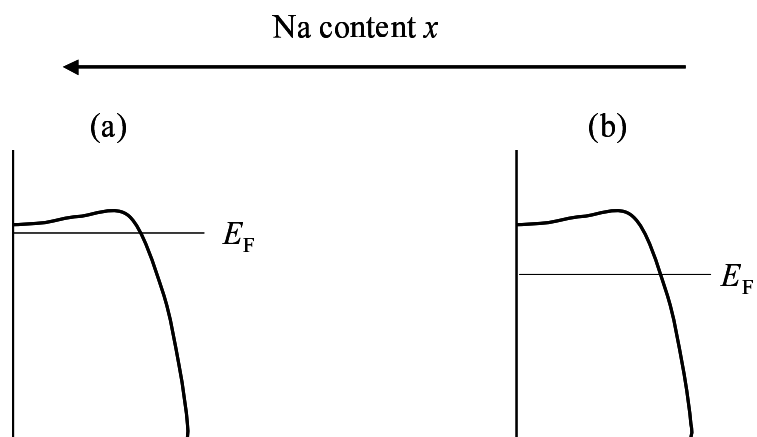


図 4.14: プリン型模型における Na 組成変化によるバンドフィリング変化の概念図。 Na 組成が大きくなるにつれ、Fermi 準位がバンドの折れ曲がり近づく。

次に、Na 組成 x により S の温度依存性に差異が存在する低温領域 (図 4.15) について考える。まず、 $x < x^*$ である $x = 0.61$ について考える。この Na 組成において、 S は、 $T = 100$ K からその傾きが小さくなっている。これは、 $T = 100$ K から S に対する負の成分の寄与が小さくなっているということである。このことについても、 E_F 近傍の電子が熱エネルギーにより励起されている、という機構により理解できる。高温領域においては、電子が熱エネルギーに励起されるため、 $x < x^*$ である $x = 0.61$ においても、 Γ 点付近の dip に電子が存在する。このため、高温領域では、 S に対して、 Γ 点付近の電子面 (負の寄与) とその周りのホール面 (正の寄与) の 2 つの寄与が存在することとなる (図 4.16)。ここから、温度を下げていくと、電子を励起させていた熱エネルギーが小さくなっていくため、ある温度以下では、 Γ 点付近の dip に電子が存在しなくなる (図 4.16)。このため、低温においては S に対する電子面の寄与 (負の寄与) のみが小さくなっていくこととなる。これが、 $x = 0.61$ において、 $T = 100$ K から S の傾きが小さくなっていき、 $T = 30$ K から $T = 10$ K の領域で、 $S \sim 5 \mu\text{V}/\text{K}$ という正の値を示している理由である。同じ $x < x^*$ である $x = 0.55$ は、 $x = 0.61$ に比べ、バンドフィリングが小さいため、 $x = 0.61$ と比べ、高い温度から電子面の寄与が小さくなっている。この 2 つの Na 組成においては、 $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow 0$ となるため、 $T \sim 0$ で値が急激に減少しているが、極低温まで $S \sim 5 \mu\text{V}/\text{K}$ という比較的大きな正の値が残っている。この機構については、まだ明らかでないが $\text{Co}3d$ 電子の強相関効果などが考えられる。

次に、 $x > x^*$ である $x = 0.63$ について考える。 $x = 0.63$ において、 S はやや上に凸の温度依存性を示し、 $T \sim 50$ K で、 $S \sim 0$ となっている。これについても、電子面とホール面の寄与の 2 つの寄与から考えていく。 $x = 0.61$ と同様、 $x = 0.63$ も高温では、電子面とホール面、2 つの寄与が存在する。ここから、温度を下げていくと、 $x = 0.63$ は、 $x > x^*$ であるため、 Γ 点付近に存在する電子面の寄与が支配的になっていく。そして、 $T \sim 50$ K で、電子面とホール面の寄与が互いに相殺され、 $S = 0$ となる。

以上のように、ゼーベック係数 S の温度依存性については、熱エネルギーにより Fermi 面近傍の電子が励起されると考えることで、理解できる。このように、ゼーベック係数の温度依存性をみることで、温度による Fermi 面のトポロジー変化を捉えることができた。

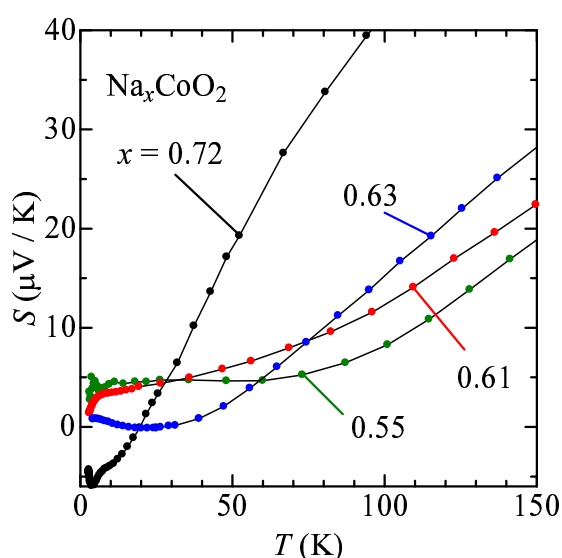


図 4.15: Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.61, 0.63, 0.72$) の低温におけるゼーベック係数 S の温度依存性

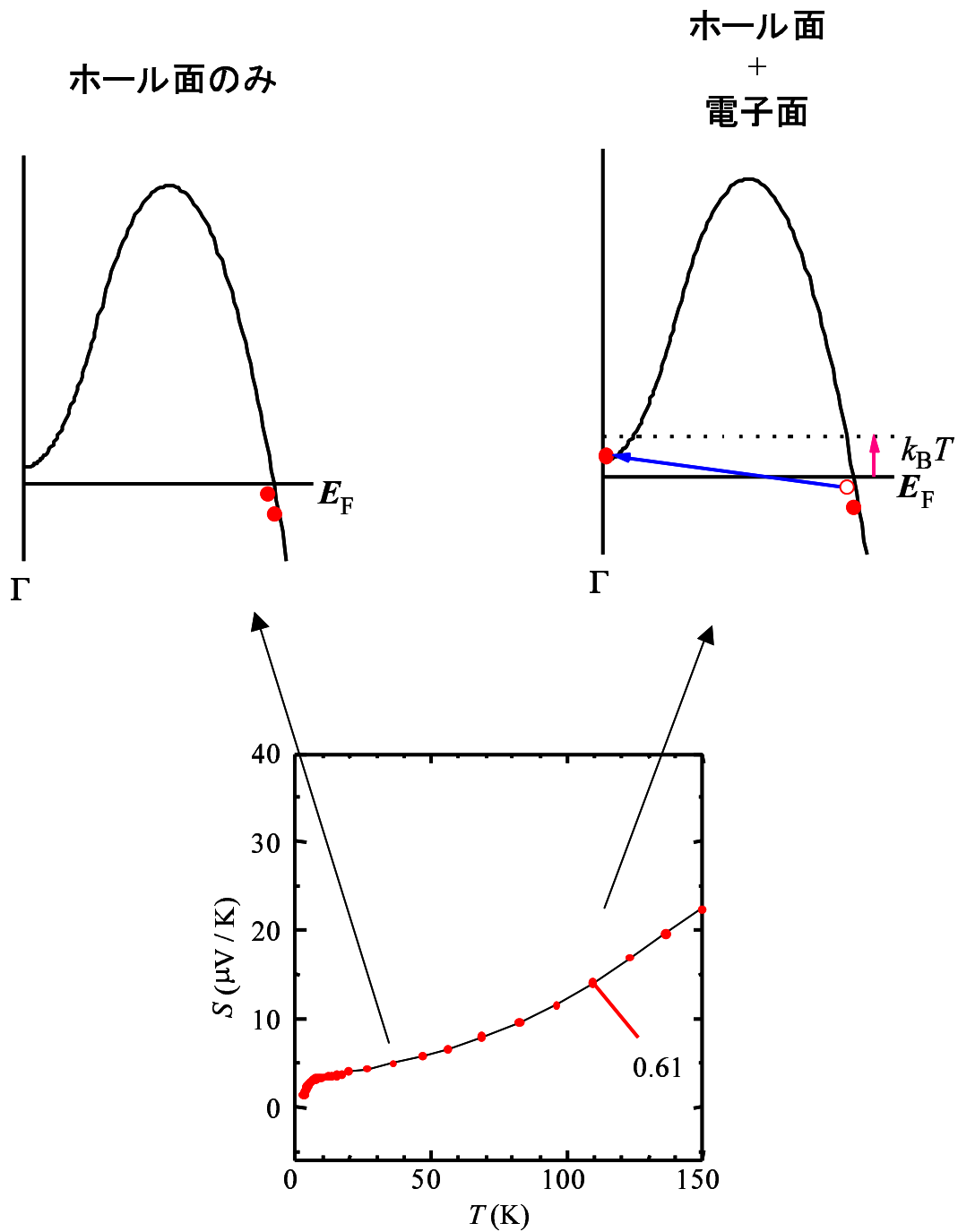


図 4.16: $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ のゼーベック係数 S の温度依存性と Fermi 面近傍の電子状態の模式図。低温では、電子が熱励起されず、dip に電子が存在しないため、外側のホール面のみがゼーベック係数に対し寄与する。そのため、低温で正の値が残っている。一方、高温では電子が熱励起されるため、dip にも電子が存在することになり、ゼーベック係数に対しホールと電子の両方が寄与する。

第5章 総括

本章では、本研究における成果を総括した後、今後の展望について述べる。

5.1 本研究における成果

本研究では、固相反応を用いた Na 組成の精密制御を行うことにより、Co 3d 電子のバンドフィリングを精密に制御することに成功した。また、バンドフィリングを変化させることで、 Na_xCoO_2 の電子物性について、以下のような変化が観測された。

1. $x \geq 0.621$ では、磁化率 χ が大きく温度依存する Curie-Weiss 常磁性を示す。一方、 $x \leq 0.62$ では、磁化率 χ がほとんど温度依存しない Pauli 常磁性を示す。
2. 非常に狭い Na 組成 $\Delta x < 0.001$ を相境界として、Curie-Weiss 常磁性相と Pauli 常磁性相が存在する。
3. $x \leq 0.62$ における磁化率 χ は、高温においては、Curie-Weiss 常磁性とよく似た温度依存性を示す。
4. 上記の相境界 $x = x^*$ を境に電子比熱係数 γ が劇的に上昇する。
5. $x = x^*$ を境にゼーベック係数 S の温度依存性が大きく異なる。

これらの実験結果を理解するためには、 Na_xCoO_2 のバンド構造 (図 5.1) を考えると良い。Co の a_{1g} バンドは、 Γ 点付近に dip を持っているため、バンドのフィリングを増やしていくと、ある Na 組成 x^* で、Fermi エネルギー E_F がこの dip に接する。そして、このため、 Γ 点付近に電子面が出現する。これが、Curie-Weiss 常磁性の起源であると考えられる。 E_F に dip が接する Na 組成が存在するため、 $\Delta x < 0.001$ という非常に狭い範囲を相境界として、Curie-Weiss 常磁性相と Pauli 常磁性相が存在すると考えられる。また、この電子面の出現により、系の状態密度が上昇するため、 $x = x^*$ を境に電子比熱係数 γ が上昇すると考えられる。ゼーベック係数 S の温度依存性の変化に関しても、この電子面が現れるかどうかで、 S に対する負の寄与の大きさが変わるため、 x^* を境としてその振る舞いが大きく変わると考えられる。

また、有限温度では、 E_F 近傍の電子が熱エネルギー $k_B T$ により励起されるため、 x が x^* よりもわずかに小さい Na_xCoO_2 においては、 Γ 点付近の dip に電子が存在することとなる。このため、 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ などは、高温領域において、Curie-Weiss 常磁性とよく似た温度依存性を示す。同様に、 S については、Na 組成 x によらず、高温領域において同じような温度依存性を示す。

以上のようなバンド構造において、Fermi 面のトポロジーが変化することにより、物性が劇的に変化する現象は Lifshitz 転移と呼ばれ、自発的対称性の破れを伴うような Landau 相転移とは異なる相転移であり、非常に興味深い。Lifshitz 転移を示すような物質はこれまで知られておらず、幅

広くバンドフィリングを変化させることができる Na_xCoO_2 において、多彩な物性の変化という観点から、このような相転移を実験的に捉えることができたのは、本研究における大きな成果の1つといえる。また、Coの a_{1g} バンドにおける dip は、バンド計算からはその存在が何度も指摘されているが、実験的には、角度分解光電子分光など Fermi 面を直接的に観測できる手法などを用いても、未だ観測できていない(図 5.2)。これは、試料の質の問題や表面の効果によるものと考えられる。本研究では、物性の変化という間接的なものであるが、この a_{1g} バンドを初めて実験的にとらえることに成功した可能性が高く、これもまた本研究における大きな成果であるといえる。

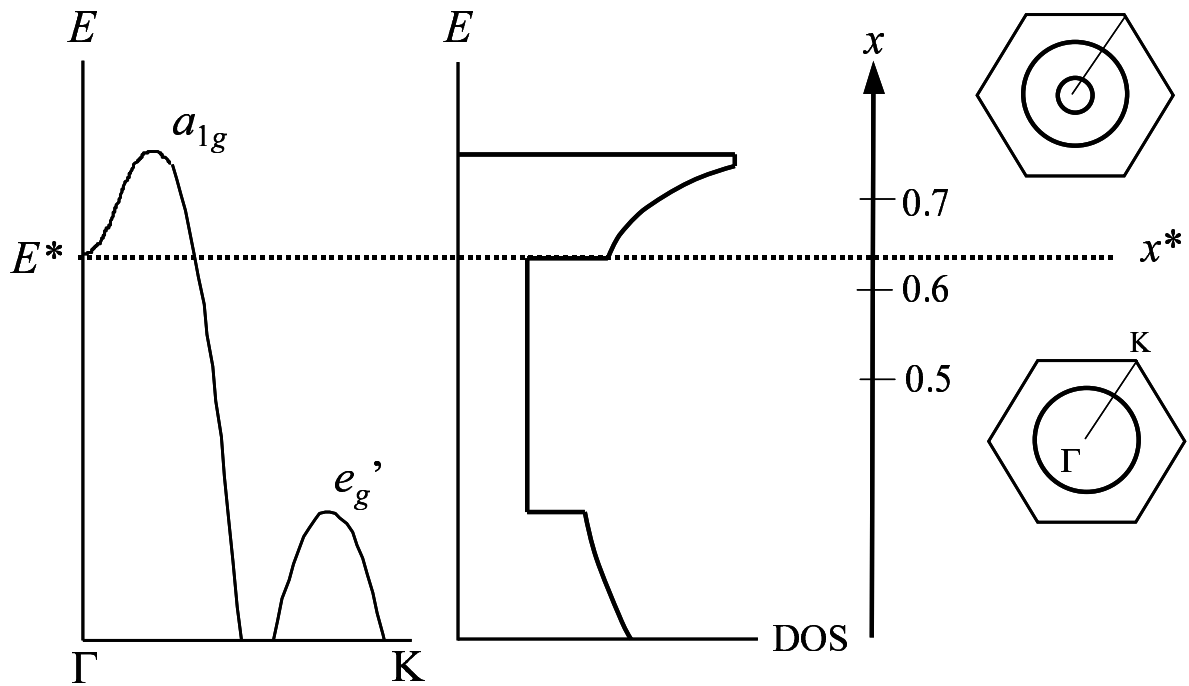


図 5.1: バンドフィリング制御による Fermi 面のトポロジー変化と状態密度変化の概念図

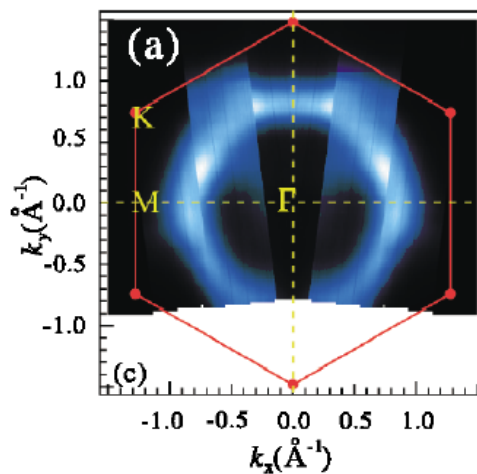


図 5.2: 角度分解光電子分光法により観測された $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の Fermi 面 [40]。バンド計算によれば、 Γ 点付近にも Fermi 面が存在するはずだが、外側の Fermi 面しかみえていない。

5.2 今後の展望

本研究では、多結晶試料を用いた Na 組成精密制御を行い、磁化率や比熱測定を行った。今後、さらに詳しい物性を明らかにするため、単結晶試料を用いた Na 組成精密制御が期待される。単結晶試料を用いることで、

1. 電気抵抗率など輸送特性の厳密な評価
2. 光電子分光による測定

などの測定が可能となる。このうち、角度分解光電子分光法を用いることで、バンドフィリング制御による Fermi 面のトポロジー変化を直接観測することができ、大きな手がかりを得ることができる。

単結晶試料に対し Na 組成精密制御を行う 1 つの方法として、埋め焼き法によるものが考えられる。しかし、この方法では比較的大きな単結晶に対し、Na 組成精密制御を行おうとすると、Na の拡散に非常に時間がかかってしまい、難しい。そのため、この方法に変わる画期的な方法を考える必要がある。

次に、今後の展望として、外場による相制御が考えられる。高圧、または高磁場を印加することで、Fermi エネルギー E_F 近傍のバンド構造を変化させることができる (図 5.3、5.4)。たとえば、高磁場を印加することで、磁場と同じ向きのスピンを持つ電子は、安定化し、逆向きのスピンを持つ電子は不安定化する (図 5.3)。これを利用することで、 $x < x^*$ で、電子面が出現していない Na_xCoO_2 に対し、高磁場により電子面を出現させることができる。このようにして、Pauli 常磁性から Curie-Weiss 常磁性への相転移を起こすことができる。

そこで、本研究では、予備的な実験として、 $x < x^*$ である試料に対し、高磁場磁化測定と高圧磁化測定を行った。しかし、高磁場下での測定では、 $H \sim 50 \text{ T}$ まで、磁化過程が直線的であり (図 5.5)、相転移は観測できなかった。また、高圧化の測定においても、 $P \sim 1 \text{ GPa}$ と $P \sim 0$ で明確な差異が現れず (図 5.6)、相転移は観測できなかった。相転移を観測するためには、より大きな磁場、及び圧力が必要であると考えられる。より大きな圧力で測定するためには、電気抵抗率測定の方が実験的に行いやすい。このためには、単結晶が必要であり、この点からも単結晶試料の作製は重要である。

本研究では観測できなかったが、より高い磁場または圧力により、Fermi 面のトポロジー変化を誘起し、それが磁化率または電気抵抗率などにより観測できれば、本研究で、観測された物性の変化が、Fermi 面のトポロジー変化による相転移であるという可能性がより一層高まる。

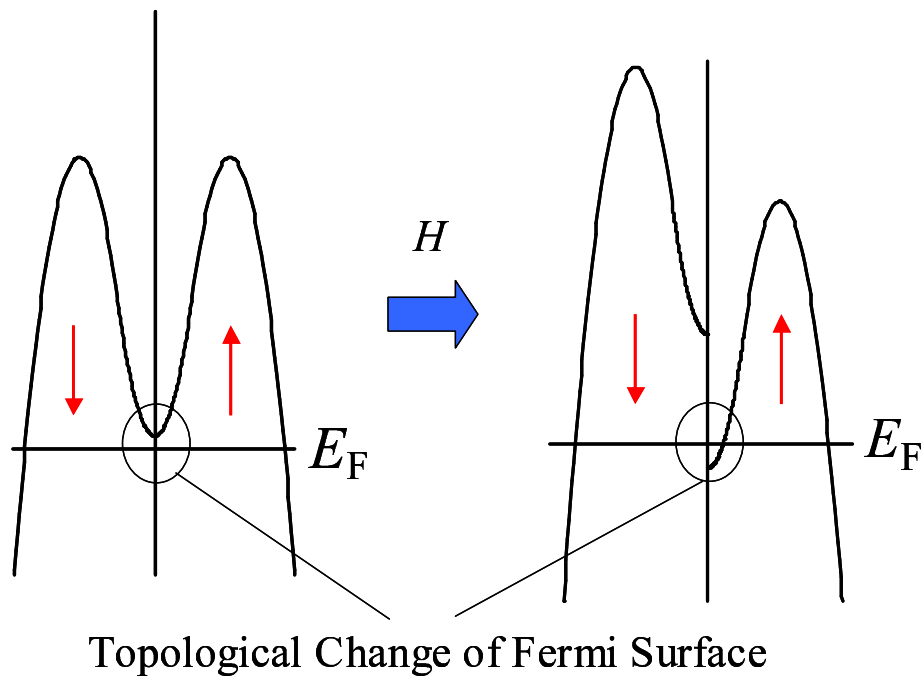


図 5.3: 強磁場印加により磁場と平行なスピンを持つ電子のエネルギーが下がり、dip が Fermi 準位を横切る (左)。結果、Fermi 面のトポロジー変化が誘起される。

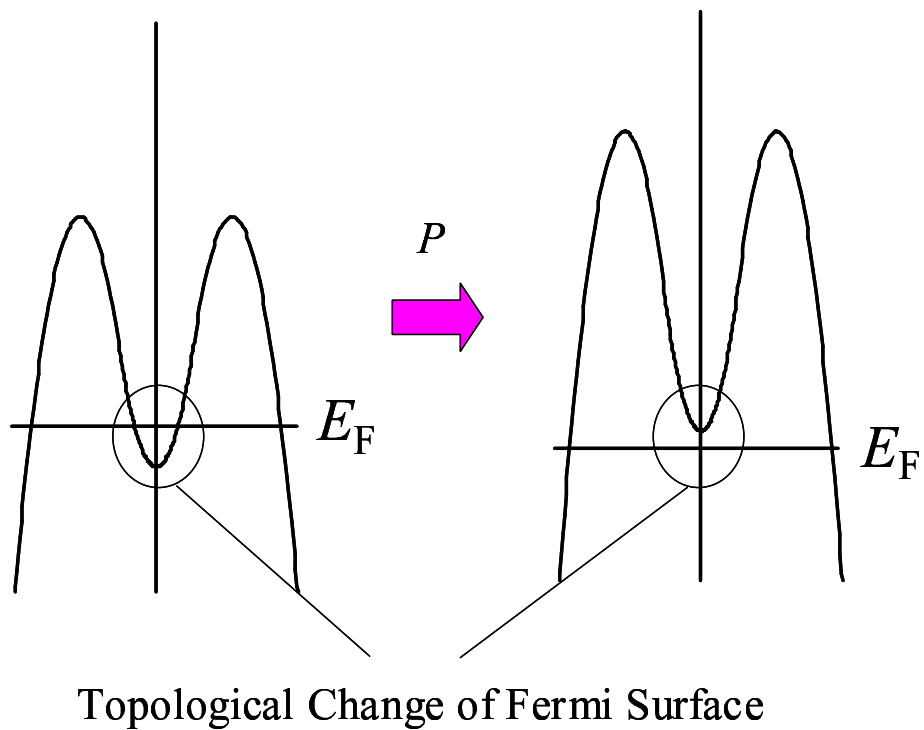


図 5.4: 高圧印加によりバンド構造が変化し、dip が Fermi 準位を横切る。結果、Fermi 面のトポロジー変化が誘起される。

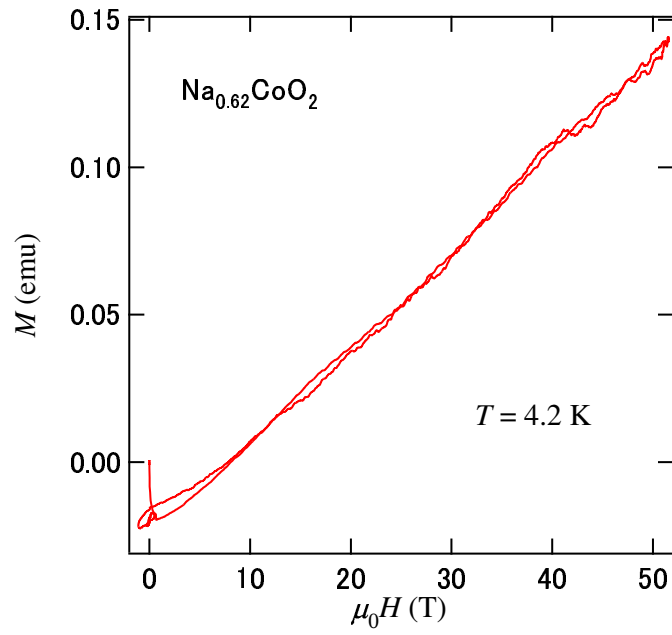


図 5.5: 高磁場磁化測定による多結晶 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ の磁化の磁場依存性

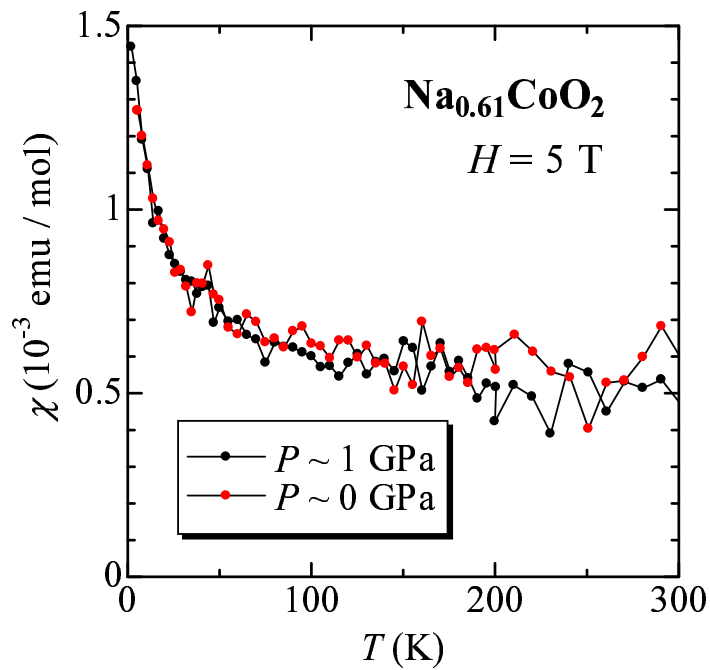


図 5.6: 圧力下における多結晶 $\text{Na}_{0.61}\text{CoO}_2$ の磁化率の温度依存性

参考文献

- [1] 安達健吾：化合物磁性 局在スピン系 (裳華房 1996).
- [2] 斯波弘行：固体の電子論 (丸善 1996).
- [3] 守谷享：磁性物理学 (朝倉書店 2006).
- [4] 安達健吾：化合物磁性 遍歴電子系 (裳華房 1996).
- [5] 坂田亮：熱電変換 -基礎と応用- (裳華房 2005).
- [6] A.Damascelli, D.H.Lu and Z.-X.Shen : J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenom., **117-118**, 165(2001).
- [7] C.Fouassier, G.Matejka, J.M.Reau and P.Hagenmuller : J.Solid.State.Chem., **6**, 532(1973).
- [8] R.J.Balsys and R.L.Davis : Solid.State.Ionics., **93**, 279(1996).
- [9] H.Sakurai, S.Takenouchi, N.Tusji, and E.Takayama-Muromachi : J.Phys.Soc.Jpn., **73**, 2081(2004).
- [10] P.Zhang, R.B.Capaz, M.L.Cohen, and S.G.Louie : Phys.Rev.B, **71**, 153102(2005).
- [11] H.W.Zandbergen, M.Foo, Q.Xu, V.Kumar and R.J.Cava : Phys.Rev.B, **70**, 204101(2004).
- [12] M.Bañobre-López, F.Rivadulla, R.Caudillo, M.A.López-Quintela, J.Rivas and J.B.Goodenough : Chem.Mater., **17**, 1965(2005).
- [13] I.Terasaki, Y.Sasago and K.Uchinokura : Phys.Rev.B, **56**, R12685(1997).
- [14] W.Koshibae, T.Tsutsui and S.Maekawa : Phys.Rev.B, **62**, 6869(2000).
- [15] W.Koshibae and S.Maekawa : Phys.Rev.Lett., **87**, 236603(2001).
- [16] K.Kuroki and R.Arita : J.Phys.Soc.Jpn., **76**, 083707(2007).
- [17] M.Lee, L.Viciu, L.Li, Y.Wang, M.L.Foo, S.Watauchi, R.A.Pascal Jr, R.J.Cava and N.P.Ong : Nature Mater., **5**, 537(2006).
- [18] K.Takada, H.Sakura, E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, R.A.Dalianian and T.Sasaki : Nature (London), **422**, 53(2003).
- [19] M.Karppinen, I.Asako, T.Motohashi and H.Yamauchi : Chem.Mater., **16**, 1693(2004).
- [20] D.J.Singh : Phys.Rev.B, **61**, 13397(2000).
- [21] M.Mochizuki and M.Ogata : J.Phys.Soc.Jpn., **75**, 113703(2006).
- [22] K.Kuroki, S.Onari, Y.Tanaka, R.Arita and T.Nojima : Phys.Rev.B, **73**, 184503(2006).
- [23] K.Yada and H.Kontani : J.Phys.Soc.Jpn., **75**, 033705(2006).
- [24] T.Shimajima, K.Ishizaka, S.Tsuda, T.Kiss, T.Yokoya, A.Chainani, S.Shin, P.Badica, K.Yamada and K.Togano : Phys.Rev.Lett., **97**, 267003(2006).
- [25] Y.Kobayashi, M.Yokoi, T.Moyoshi and M.Sato : J.Phys.Soc.Jpn., **72**, 2453(2003).
- [26] K.Ishida, Y.Ihara, Y.Maeno, C.Michioka, M.Kato, K.Yoshimura, K.Takada, T.Sasaki, H.Sakurai and E.Takayama-Muromachi : J.Phys.Soc.Jpn., **72**, 3041(2003).

- [27] M.Yokoi, H.Watanabe, Y.Mori, T.Moyoshi, Y.Kobayashi and M.Sato : J.Phys.Soc.Jpn., **73**, 1297(2004).
- [28] K.Yada and H.Kontani : cond-mat/0801.3495.
- [29] T.Motohashi, R.Ueda, E.Naujalis, T.Tojo, I.Terasaki, T.Atake, M.Karppinen and H.Yamauchi : Phys.Rev.B, **67**, 064406(2003).
- [30] M.Yokoi, T.Moyoshi, Y.Kobayashi, M.Soda, Y.Yasui, M.Sato and K.Kakurai : J.Phys.Soc.Jpn., **74**, 3046(2005).
- [31] 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).
- [32] M.L.Foo, Y.Wang, S.Watauchi, H.W.Zandbergen, T.He, R.J.Cava and N.P.Ong : Phys.Rev.Lett., **92**, 2407001(2004).
- [33] M.Yokoi, T.Moyoshi, Y.Kobayashi, M.Soda, Y.Yasui, M.Sato and K.Kakurai : J.Phys.Soc.Jpn., **74**, 3046(2005).
- [34] D.Yoshizumi, Y.Muraoka, Y.Okamoto, Y.Kiuchi, J.Yamaura, M.Mochizuki, M.Ogata and Z.Hiroi : J.Phys.Soc.Jpn., **76**, 063705(2007).
- [35] 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).
- [36] 原口紘き : ICP 発光分析の基礎と応用 (講談社 1986).
- [37] 日本化学会編 : 実験化学講座 7 電気物性, 磁気物性 (丸善 2004)
- [38] M.Brühwiler, B.Batlogg, S.M.Kazakov, Ch.Niedermayer and J.Karpinski : Physica B, **378-380**, 630(2006).
- [39] I.Terasaki : Proceedings of 19th International Conference on Thermoelectrics
- [40] M.Z.Hasan, Y.-D.Chuang, D.Qian, Y.W.Li, Y.Kong, A.Kuprin, A.V.Fedorov, R.Kimmerling, E.Rotenberg, K.Rossmagel, Z.Hussain, H.Koh, N.S.Rogado, M.L.Foo and R.J.Cava : Phys.Rev.Lett., **92**, 246402-1(2004).

謝辞

私が広井研究室に来てから、早いもので2年が経とうとしています。これまで、多くの方々に支えてきていただき、ここに修士論文をまとめることができました。支えてきていただいた皆様には厚く感謝申し上げます。

指導教員である広井善二教授には、本研究を行うにあたって、研究相談や日々の議論を通して、様々なご指摘、ご助言をいただきました。また、広井先生には、論理的思考の大切さや物事への取り組み方など、研究だけではなく、今後、社会に出るうえで大事なことも学ばせていただきました。未熟な身ではありましたが、熱心にご指導してくださった広井先生には、大変、感謝しております。ありがとうございました。

広井研究室の岡本佳比古助教には、初めて広井研に来たときから、実験の仕方や装置の扱い方など、様々なことを教えていただきました。また、それだけではなく、研究を進める上で相談に乗っていただいたり、実験を手伝っていただいたり、本論文をまとめる上で非常にお世話になりました。岡本さんの存在なしには、本研究は完成しなかったと思います。本当にありがとうございました。

X線測定室の山浦淳一助教には、実験を進める上でご助言をいただいたり、私の研究に関する論文や資料などを紹介してくださるなど様々な場面でお世話になりました。山浦さんには、本当に感謝しております。

秘書の中下真由美さん、吉澤泉子さんには、書類の提出や諸手続きなど、大変お世話になりました。また、居室を掃除してくださり、快適な環境で研究に打ち込むことができました。

広井研究室博士課程3年の吉田紘行さんには、実験する上でわからないことがあったら教えていただいたり、データの解析をする上で相談にのっていただきました。また、私生活でも時折、食事をおごっていただくなど、大変お世話になりました。本当に、ありがとうございました。博士課程2年の鶴巻厚さんには、様々な面で大変お世話になりました。修士課程1年の小楠寛貴さんには、雑誌会の時に本を貸していただいたり、この修士論文を書く上で様々な資料をいただきました。また、研究以外の面でも様々なことでお世話になりました。心より感謝しています。同じく修士課程1年の塚本優人さんには、研究室の雑用などを手伝っていただいたりしました。また、飲み会の際に握っていただいた寿司は大変おいしかったです。ありがとうございました。昨年、広井研究室をご卒業なされた長尾洋平さん、吉田徹さんには、私が修士課程1年の時に研究、私生活の両面で大変お世話になりました。ありがとうございました。昨年10月に理化学研究所に転任なされた田久保直子博士には、実験をする上で、ご助言をいただいたり、様々な相談に乗っていただき、大変お世話になりました。感謝いたします。

物性研究所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、雑誌会などでご指導いただきました。上田研究室の植田浩明助教には、FZによる単結晶作製の際、大変お世話になりました。また、コンピュータに関する興味深い話をたくさん聞かせていただきました。化学分析室の技術職員である木内陽子さんには、ICP分析の際、大変お世話になりました。分析をお手伝いする際、色々、不慣れなところがありましたが、しっかりとご指導してくださり、ありがとうございました。技術職員の磯部正彦博士には、研究を通して様々なことでお世話になりまし

た。電磁気測定室の技術職員である山内徹さんには、SQUID の使用の際、大変お世話になりました。上田研究室の博士課程 2 年の山崎悟志さんには、公私含め様々な面で大変お世話になりました。ありがとうございました。修士課程 1 年の沼承子さん、長谷川邦洋さん、馬場拓行さんにも大変お世話になりました。

物性研究所大串研究室の大串研也講師には、私が修士論文の追い込みで忙しい時、マシンタイムを融通していただきました。本当にありがとうございました。同研究室の研究者である片山尚幸博士には、様々なご助言をいただきました。また、物性研での卓球は、日々の研究生生活の中で良いリフレッシュの時間でした。本当に感謝しております。

物性研究所徳永研究室の徳永将史准教授には、高磁場磁化測定の際、大変お世話になりました。ありがとうございました。産業技術総合研究所の竹下直博士には、高圧実験の際、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

新領域創成科学研究科の高木研究室には、PPMS の熱輸送特性測定用パックをお借りしました。お忙しい中お貸しして下さった高木研究室の皆様には、感謝しております。

最後になりましたが、大学院での 2 年の研究生生活を支えて下さった両親、兄弟に感謝の意を述べて、謝辞としたいと思います。