

相関電子の軌道自由度を用いた冷凍

Refrigeration using orbital entropy of correlated electrons

物質系専攻 56151 矢島 健

指導教員：高木 英典 教授

キーワード： 強相関電子、軌道自由度、 NaNiO_2 、軌道秩序

【 背景 】

近年注目を集めている冷凍法に磁気冷凍がある。磁気冷凍は、磁性体の磁気熱量効果に基づいた冷凍方法であり、磁気熱量効果は、等温磁化によるスピンエントロピーの変化と、断熱消磁による温度変化からなる。このエントロピー変化が大きいほど冷凍能力は大きくなるが、高温では格子エントロピーによる熱負荷が大きく、冷凍能力は極端に小さくなる。このため磁気冷凍の用途は従来、極低温に限られていた。しかし 1970 年代 NASA の Brown が、適切な冷凍サイクルを用い、格子エントロピーの影響を除去することに成功し、室温における磁気冷凍が初めて実現した。また、最近では 1 次の磁気転移を示す磁性体において巨大磁気熱量効果が発見され、ますます盛んに研究されるようになってきている^[1]。

ここで、電子にはスピンに加え電荷、軌道の自由度が存在する。自由電子においては、これらの自由度が前面に現れることはほとんどないが、遷移金属酸化物など強相関電子系において、その d 電子は局在性が強く、これらの自由度が顕に現れてくる。遷移金属酸化物では、 d 軌道の縮退を残すことがあり、この縮退軌道を部分的に電子が占有するとき、軌道の自由度が存在する。一般的にこのような軌道自由度は低温で軌道秩序を起こし、縮退が解かれ凍結される。このとき、それまで有していた自由度に相当するエントロピーは放出される。スピンエントロピーを用いた磁気冷凍と同様に、この軌道エントロピーを用いることで、「軌道冷凍」という新奇な冷凍が実現できると考えられる。

軌道冷凍を実証するために、本研究では NaNiO_2 を用いた。 NaNiO_2 は NiO_6 八面体が稜共有で連なった NiO_2 平面と、Na 層が交互に積層した層状構造をとっており、480 K で協力的 Jahn-Teller 歪による軌道秩序を起こす^[2]。図 2 に NiO_2 層の d 軌道の模式図と、 Ni^{3+} の $3d$ 軌道準位を示す。 Ni^{3+} の e_g 軌道は 480 K より高温では 2 重に縮退しており、軌道自由度 2 を有している。この縮退は、480 K 以下において Jahn-Teller 歪により解け、軌道自由度が凍結する。このとき、 $S = R \ln 2$ のエントロピー変化が期待され、このエントロピー変化を利用した冷凍が可能であると考えられる。

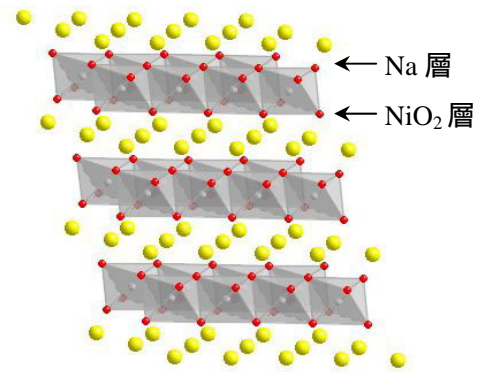


図 1. NaNiO_2 の結晶構造

高温相 ($T > 480 \text{ K}$) 低温相 ($T < 480 \text{ K}$)

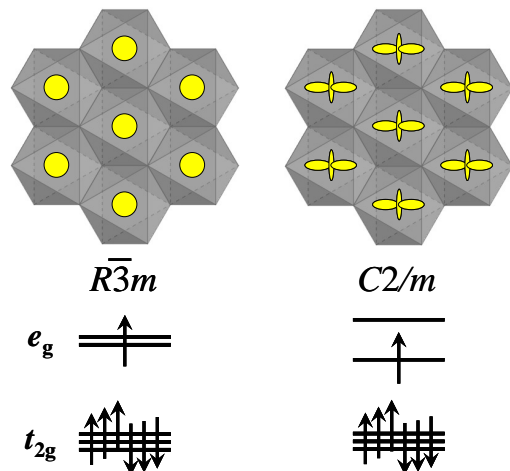


図 2. NaNiO_2 の軌道秩序

【 目的 】

本研究の目的は、軌道自由度を利用した新奇デバイスとなる「軌道冷凍」という概念の提唱および実証である。軌道冷凍デバイスを実現するために必要な要件は **軌道エントロピーの変化が十分大きい、転移温度が調節可能、軌道秩序が外場により誘起、融解できる**ことが挙げられる。これらの観点から、 NaNiO_2 および転移温度制御を目的とし Ni サイトを置換した固溶系の軌道秩序転移について詳細に調べた。

【 実験方法 】

NaNiO_2 および固溶系の多結晶試料は固相反応法により、乾燥酸素雰囲気下で合成した^[3]。 NaNiO_2 、固溶系それぞれに対し X 線回折、SQUID による磁化率測定、示差走査熱量計 (DSC) による熱量測定を行い、軌道秩序転移の振る舞いを評価した。また、 NaNiO_2 においてはさまざまな温度で X 線回折実験を行い、格子定数の温度依存性から軌道秩序による体積変化を評価し、軌道冷凍実現に必要な温度 - 圧力相図を描いた。

【 結果および考察 】

測定に用いた NaNiO_2 多結晶粉末試料は、不純物がなく、480 K 付近で鋭い 1 次転移を示すことをそれぞれ X 線回折および示差熱分析 (DTA) により確認した。図 3 はこの多結晶試料を用いた DSC 測定の結果である。昇温時には吸熱ピークが、降温時には発熱ピークがそれぞれ 480 K 付近に存在し、これは軌道秩序転移に由来するものである。ピークの面積から、軌道秩序に伴う潜熱 L は、昇温時に 22.5 J/g、降温時に 22.8 J/g であることがわかった。軌道秩序に伴うエントロピー変化は、この潜熱の値を用いて、 $S = L / T$ より求めることができ、昇温時が 5.26 J/mol·K、降温時は 5.50 J/mol·K であることがわかった。これらは、予想されるエントロピー変化 $R \ln 2$ (= 5.76 J/mol·K) と比較するとそれぞれ 91%、96% であり、ほぼ全てのエントロピーを軌道秩序時に放出していることがわかった。このことは、 NaNiO_2 における軌道秩序がほぼ揺らぎのない、軌道“気体”と軌道“固体”間の昇華のような転移であることを示している。また、この軌道エントロピー変化の大きさは、現在最高の磁気熱量効果を示す物質とされる $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ のスピンエントロピー変化 $S \sim 2$ J/mol·K^[4] に比べ、2 倍以上の値であり、本物質の示すエントロピー変化は冷凍に十分な大きさであることもわかった。

図 4 は Ni^{3+} サイトに、軌道自由度を持たない Co^{3+} を固溶させた多結晶試料の DSC 測定結果である。図から Co 濃度の上昇に従いピークが低温側にシフトし、またブロードになっていることが見

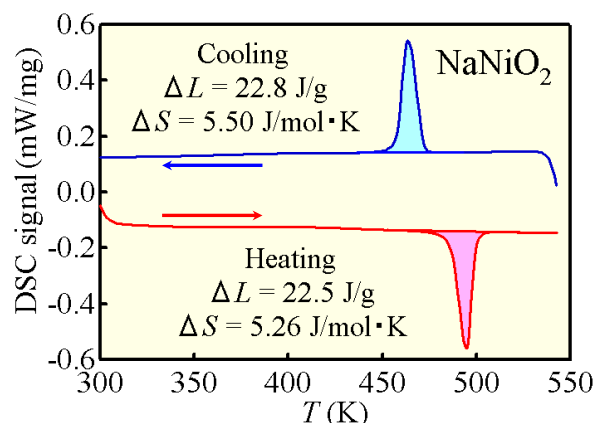


図 3. NaNiO_2 の DSC 測定結果

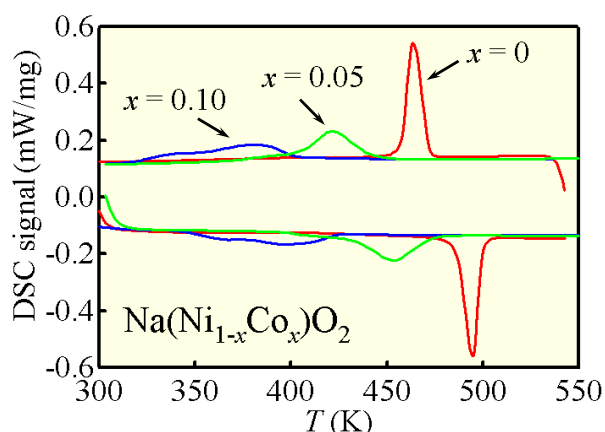


図 4. $\text{Na}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ の DSC 測定結果

て取れる。ピーク面積から軌道秩序によるエントロピー変化を見積もったところ、Co5%、Co10%固溶体どちらも、 Ni^{3+} 1 mol あたりのエントロピー変化は $R \ln 2$ の 85% 程度であり、 NaNiO_2 と比べほぼ変化はなかった。これらのことは、不純物により Ni^{3+} の軌道は秩序化が妨げられ、転移温度が低下するものの、最終的には全て秩序化し、長距離秩序は損なわれないということを示している。したがって、軌道秩序転移温度が、大きなエントロピー損失を伴わずに、不純物により制御が可能であることがわかった。

X 線回折により見積もった NaNiO_2 の単位格子体積の温度依存性を測定した結果を図 5 に示す。480 K 付近において 1 次の構造相転移による体積の不連続な変化が見られる。Clausius-Clapeyron の式 $dT/dP = V/S$ より、この体積変化 $V = 0.080 \text{ }^3$ 、および DSC 測定より得た S を用いると、 $dT/dP = 8.6 \text{ K/GPa}$ となることがわかる。よって、図 6 のような圧力 - 温度相図が描ける。この相図によると、480 K 以上において実現可能な圧力による軌道秩序の誘起、融解を起こすことが可能である。以上の結果を総合すると、 NaNiO_2 は軌道冷凍の 3 要件を全て満たしていることが分かる。

【 まとめ 】

本研究では軌道自由度を用いた新奇な冷凍「軌道冷凍」という概念の提唱および、その実証を目的とし、 NaNiO_2 およびその置換系の軌道秩序転移について研究をおこなった。その結果、母物質 NaNiO_2 の軌道秩序は固体 - 気体間の昇華のような状態変化であり、軌道エントロピーの変化は冷凍への応用に十分な大きさを持つことがわかった。また軌道秩序に対し不純物による乱れを導入することで、転移温度の制御が可能であること、および圧力により軌道秩序の誘起、融解が実現可能であることがわかった。以上より NaNiO_2 は「軌道冷凍」を実現する上での要件は全て満たしており、軌道冷凍デバイスの実現に向け、有望な材料であるといえる。

【 参考文献 】

- [1] Ekkes Bruck, J. Phys. D: Appl. Phys., **38**, (2005) R381.
- [2] E. Chappel *et al.*, Eur. Phys. J. B, **17**, (2000) 615.
- [3] E. Chappel *et al.*, Eur. Phys. J. B, **17**, (2000) 609.
- [4] A. Fujita *et al.*, Mater. Trans., **43**, (2002) 1202

【 学会発表 】

- (1) 日本物理学会 2006 年秋季大会 24pZR-8 「 NaNiO_2 の軌道状態制御」(2006 年 9 月, 千葉)
- (2) Kyoto Conference on Solid State Chemistry PS b-11
「Orbital ordering in NaNiO_2 -towards “orbital” refrigeration-」(2006 年 11 月, 京都)

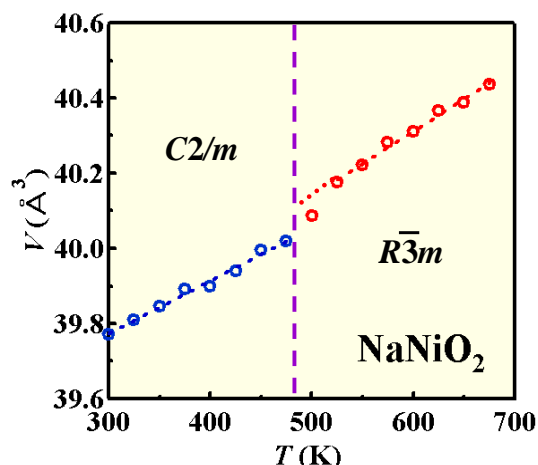


図 5 . NaNiO_2 の単位格子体積の温度依存性

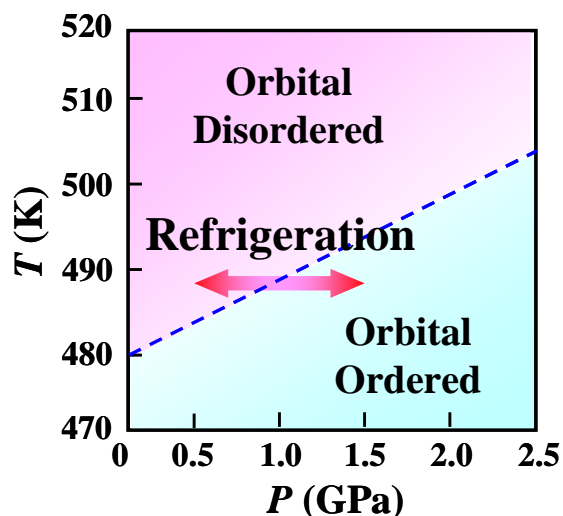


図 6 . NaNiO_2 の温度 - 圧力相図