

強相関電子系における A サイト秩序型 遷移金属酸化物の高温量子現象

High-Temperature Quantum Phenomena of A-site Ordered Transition-Metal Oxides in
Strongly-Correlated Electron System

2005 年 10 月

早稲田大学大学院理工学研究科
物理学及应用物理学専攻強相関電子物性研究

小林 航

目次

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	2
参考文献	2
第 2 章 $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ におけるスピントロピー逆流による N 型熱起電力	5
2.1 緒言-酸化物熱電変換	5
2.2 熱電変換の理論	6
2.2.1 従来理論	6
2.2.2 小椎八重-筒井-前川の式	11
2.3 スピントロピー逆流機構	13
2.4 $\text{Ca}(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造	13
2.5 試料合成と実験方法	14
2.6 X 線回折, 電気抵抗率と熱起電力の結果と考察	15
2.7 まとめ	20
参考文献	20
第 3 章 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における新奇な重い電子状態	23
3.1 緒言-重い電子状態	23
3.2 試料合成と実験方法	25
3.3 測定結果と考察	25
3.4 まとめ	35
参考文献	36
第 4 章 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) における室温強磁性	39
4.1 緒言	39
4.2 ペロブスカイト型 Co 酸化物における強磁性のこれまでの研究	39
4.3 新奇な A サイト秩序型ペロブスカイト Co 酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	41
4.4 強相関電子系の磁性	42
4.4.1 2 重交換相互作用	42
4.4.2 軌道秩序と磁性の関係	44
4.5 試料合成と実験方法	44

4.6	測定結果と考察	45
4.6.1	室温強磁性とその起源	45
4.6.2	不純物置換効果	51
4.6.3	単結晶の磁化	52
4.7	まとめ	54
	参考文献	54
第5章	遷移金属酸化物の高温輸送特性	57
5.1	緒言-低温物性と高温物性	57
5.2	高温における電気抵抗率と熱起電力	57
5.2.1	ポーラロン伝導	58
5.2.2	ヨッフエ-レーゲル極限(モットの最小伝導度)	59
5.3	試料合成と実験方法	59
5.3.1	高温輸送特性測定プローブの作製	60
5.4	Mn 酸化物における高温輸送特性	63
5.5	Mn 系のまとめ	68
5.6	Co 酸化物における高温輸送特性測定結果	68
5.7	Co 酸化物における高温輸送特性	72
5.8	Co 系まとめ	75
5.9	第5章まとめ	75
	参考文献	76
第6章	総括	79
6.1	高温量子現象に対する秩序の役割	79
6.2	高温輸送特性に見られる高温量子効果	79
6.3	今後の展望	80
第7章	謝辞	81

第1章 序論

1.1 本研究の背景と目的

1986年に銅酸化物における高温超伝導が発見されて以来、遷移金属酸化物の研究が急速になされるようになった。最近ではその中でもマンガン酸化物の研究が精力的に行われ、強相関電子系物理の分野を大きく発展させる原動力となっている。上記の高温超伝導、マンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果を含め金属絶縁体転移、近藤効果などは典型的な強相関電子系における低温物理の研究テーマである。これらは量子現象であり、温度が高くなるとその量子状態が熱揺らぎによって壊れる。そのため、これまで強相関電子系の研究は主に低温でなされ、系統的な高温物性の研究は現在まであまりなされていない。

最近、これら強相関電子系の基礎物性が明らかになるにつれて、その特異な物性を応用しようとする研究が盛んに行われている。特にその特異な物性が室温以上で生じれば、その材料を我々の日常生活の中で実用化できる可能性がある。そのような研究の1つの例として、室温強磁性体の研究が挙げられる（例えば文献 [1]などを参照）。もちろん、FeやCo金属のように室温よりはるか高温である1044 Kや1390 Kで強磁性体になる材料も存在するが [2]、強相関電子系では、電荷・軌道・スピンの自由度が複雑に絡み合っているために、電場（光）、磁場、応力によってこの磁性を大きく変化させることができるという付加価値をもっている。このため従来材料では考えることのできなかつた応用が考えられ得る。このような観点から見ると、磁性体だけでなく、誘電体、その他の材料も室温以上で外場によって制御できれば、既存の材料に無い付加価値を持ちえる。またさらに銅酸化物高温超伝導体の発見以来、室温超伝導の達成が期待されることから、遷移金属酸化物における高温でおきる量子効果は興味深いことがわかる。

近年、強相関電子系層状Co酸化物において高温で高い熱電特性が観測されている [4]。この高温における高い熱電特性はスピンと軌道の自由度が伝導電子と結合した結果であり [4]、高温で量子効果が見えていると言ってよい。したがって、この物質は高温における量子効果を利用して、室温以上で熱電変換という応用ができる物質だと言える。著者はこのような高温における量子効果がどのような物質でどのような条件でおきるかに興味を持った。

このような研究を始める上で著者はAサイト秩序型ペロブスカイト構造に着目した（結晶構造に関してはp. 41, 図 4.3(a)を参照）。このような構造に着目した理由は、Aサイト秩序型Mn, Co酸化物において、その物性が無秩序型のMn, Co酸化物（無秩序型構造とはAサイトに2つのイオンがランダムに配置されているペロブスカイト構造のことである。）に対する物性と顕著に異なり、電荷整列相転移温度が上昇したり [5]、強磁性の相転移温度が上昇したからである [6]。このように相転移温度が上昇したことは量子効果がより高温で見られるようになったことを意味している。そこで、い

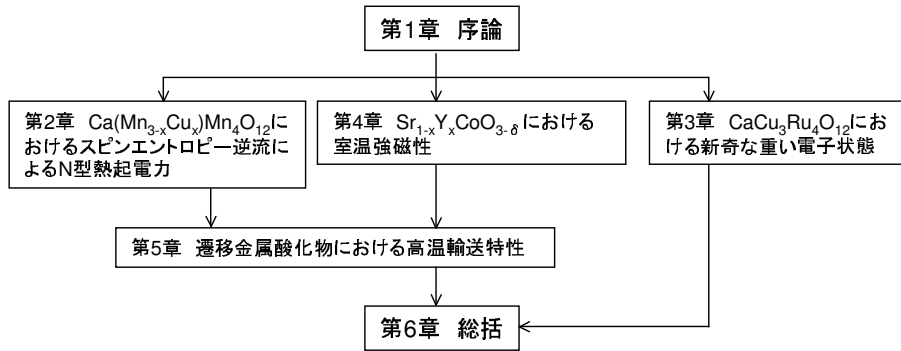


図 1.1: 本論文の構成

くつかの A サイト秩序型遷移金属酸化物の輸送特性・磁気特性の測定を通して、「A サイト秩序構造と高温量子現象の関係」、「高温量子効果の見られる条件」を調べることを本研究の研究目的とする。

1.2 本論文の構成

本論文は、「強相関電子系における A サイト秩序型遷移金属酸化物の高温量子現象」の研究に関して著されたものである。この研究には 3 つのキーワードがある。それは題名に書かれているように、(1) 遷移金属酸化物、(2) A サイト秩序型構造、そして (3) 高温量子現象である。題名にあるように、本研究に用いた物質は A サイト秩序型遷移金属 Mn 酸化物、Co 酸化物、Ru 酸化物である。これらはどれもペロブスカイト構造の A サイトの 2 種類のイオンが 1 : 3 の割合で規則的に配置される物質である（結晶構造に関しては p. 26, 図 3.2(a) を参照）。第 2 章では「 $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ におけるスピントロピー逆流による N 型熱起電力」について、第 3 章では「 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における新奇な重い電子状態」について、第 4 章では「 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) における室温強磁性」について議論する。これらの章ではこの秩序構造に関連した特異な高温量子現象がどの物質にも出現することを見る。それは Mn 酸化物の場合には高い電荷整列相転移温度であり、Co 酸化物の場合には軌道整列による高い強磁性相転移温度であり、Ru 酸化物の場合には重い電子状態に関係して見られる室温付近でのインコヒーレントな伝導である。これらの特徴は A サイトに秩序が無い Mn, Co, Ru 酸化物には見られないことは興味深い。

第 5 章では第 2, 4 章で述べた A サイト秩序型物質の高温輸送特性に加えて、A サイトに秩序を持たない様々な結晶構造をもつ遷移金属 Mn, Co 酸化物の高温輸送特性を総合的に議論する。遷移金属酸化物はある条件で、高温で輸送特性に普遍性を見せる。これは高温で量子効果が見えていることを示している。そして第 6 章の総括でこれらの結果をまとめて、「A サイト秩序構造と高温量子現象の関係」、「高温量子効果の見られる条件」について述べる。

参考文献

- [1] 齋藤秀和, V. Zayets, 山形伸二, 安藤功兒 : 固体物理 **39** (2004) 117.
- [2] 国立天文台編 : 理科年表, 丸善, 2002.
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura : Phys. Rev. B **56** (1997) R12865.
- [4] W. Koshibae *et al.* : Phys. Rev. B **62** (2000) 6869.
- [5] T. Nakajima *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 3237.
- [6] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, Phys. Rev. Lett. **90**, 227201 (2002).

第2章 $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ におけるスピントロピー逆流によるN型熱起電力

2.1 緒言-酸化物熱電変換

1997年に寺崎らによって Na_xCoO_2 の巨大な熱電変換効果が発見されて以来 [1], 酸化物熱電変換材料の研究が盛んになされている [2]. 熱電変換とは固体の熱電気効果を介して, 熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換することであり, 金属や半導体に温度差 ΔT を与えると, 温度差に比例した電圧 ΔV が発生する現象をゼーベック効果といい, 比例係数 $S = \Delta V / \Delta T$ を熱起電力という. また金属や半導体に電流を流すと導線との接合部分で吸熱や発熱が起こる. これをペルチェ効果と言う. 熱電変換材料の性能評価には, 無次元性能指数 ZT が用いられる. ここで ZT は $ZT = S^2 / \rho\kappa$ (Z : 性能指数, T : 温度, S : 熱起電力, ρ : 電気抵抗率, κ : 熱伝導率) で定義され, 熱力学的には $ZT = \infty$ の時にその変換効率はカルノー効率に一致する [3] (詳しくは次節を参照.). この定義によれば高い熱電変換効果を得たければ, 大きな熱起電力と低い電気抵抗率, 熱伝導率が必要となる. 上述の Na_xCoO_2 は半導体並みに大きな熱起電力 ($100 \mu\text{V}/\text{K}$ at 300 K) と金属的な電気抵抗率 ($200 \mu\Omega\text{cm}$ at 300 K) [1] とさらに比較的低い熱伝導率を持つ [4].

寺崎らの発見以降, Na_xCoO_2 と同様に, CoO_6 八面体が三角格子を組んだ CoO_2 層をもつ層状 Co 酸化物は, どれもその熱電変換特性がよいことが明らかになった. それらは $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [5, 6, 7], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ [8, 9], Tl-Sr-Co-O [10] などであり, 主な層状 Co 酸化物の結晶構造は図 2.1(a) に示される. Na_xCoO_2 の単結晶, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の針状結晶においては, 700 K 以上で $ZT = 1$ を超える高い性能を持つことが明らかになっている [6, 11]. 図 2.1(b) に示されるように, これらの性能は既存材料である Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の性能よりも高温で高いことを示している. また最近, Co と同様の電子配置をもち, かつ層状 Co 酸化物と同じ結晶構造をもつ Sr_xRhO_2 [12] や Bi-Sr-Rh-O [13] の熱電変換特性も調べられ, それらの性能は比較的大きいことが明らかになった. このように, 熱電変換の研究とともに新物質が次々に発見されているという観点から物質科学的にも非常に熱心に研究されている分野であると言える. この高い性能は従来の半導体の熱電変換材料の性能を説明した理論では説明できず, 現在まだこの高い特性の起源は明らかではないが, おそらく強相関電子効果その起源であろうと考えられている [14]. この強相関効果による大きな熱起電力は小椎八重らによって高温極限の値に関してはよく説明されている [15].

熱電変換材料はキャリアがホールである p 型とキャリアが電子である n 型を対にして用いる. Na_xCoO_2 の発見から 8 年が経過するが, いまだに層状 Co 酸化物に匹敵する性能をもつ n 型酸化物熱電変換材料は発見されていない. 文献 [16, 17, 18, 19] に示されるようにいくつかの n 型材料候補はあるものの, 性能は層状 Co 酸化物にはまだ及ばない. もしこれと同等の性能を持つ材料が見つければ, 廃熱

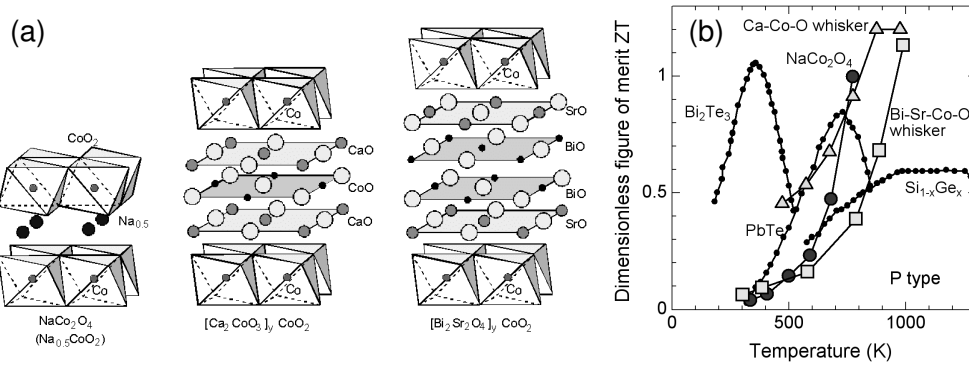


図 2.1: (a) 層状 Co 酸化物の結晶構造, (b) 層状 Co 酸化物の無次元性能指数 (文献 [14] より)

から高効率で発電できるので, 環境問題に対して大きな貢献ができる [20]. ところで, 遷移金属酸化物には圧倒的に p 型の物質が多い, これは酸素軌道を動く p-hole の存在による [3]. このために n 型酸化物熱電変換材料は数が非常に少ない. そこで著者は逆転の発想でホールドープ系によって, 熱起電力は N 型になる物質はないかどうか考えた. この考え方は次節の強相関電子系の高温極限の熱起電力を記述する小椎八重-筒井-前川の式 [15] によって理論的に説明される.

2.2 熱電変換の理論

小椎八重-筒井-前川の式 [15] を説明する前に, まず従来の熱電変換の理論を説明する. このことにより, 熱電変換に関する概観を得ることができる. 以下の議論は主に Mahan による文献 [3], 上田と西田による著書 [22] と Ziman による著書 [23] に拠っている.

2.2.1 従来の理論

ボルツマン方程式により, 電流密度と熱流密度は次の式によって表される.

$$j = \sigma(-\nabla V) + \sigma S(-\nabla T), \quad (2.1)$$

$$q = \sigma S T(-\nabla V) + \kappa(-\nabla T), \quad (2.2)$$

ここで $j, q, T, -\nabla V, \sigma, S, \kappa$ はそれぞれ, 電流, 熱流, 温度, 電場, 電気伝導度, 熱起電力, そして熱伝導率を表す. ここで $E = -\nabla V, \sigma = 1/\rho$ (ρ : 電気抵抗率) という関係を用いると式 (2.1) は次のように変形される.

$$E = \rho j - S(-\nabla T) \quad (2.3)$$

この式の右辺第一項はオームの法則, 第二項がゼーベック効果を表している. すなわち温度勾配にたいして, ゼーベック係数に比例した起電力が生ずる. またこの式 (2.3) を式 (2.2) に代入することによって次式を得る.

$$q = S T j - \kappa' \nabla T \quad (2.4)$$

この式の右辺第一項は電流を流すことによって熱流が発生することを表しており、これはペルチェ効果である。さらに右辺第二項は温度差によって生じた熱流、すなわち通常の熱伝導を表している（ここで $\kappa' \equiv (1 + ZT)\kappa$ と定義される。）

さてここで、(1) 熱電変換材料に電流を流すことによる冷却と (2) 熱流による電力の生成の効率について考える。これらの舞台として、長さ L の棒を考える、棒の両端の温度をそれぞれ、 T_c, T_h とする。 $T_c < T_h$ とすると T_h は高温部、 T_c は低温部となる。棒の一端、低温部に電力を印加し、生じる熱流を考える。長さ L の棒の両端の間に印加する電圧を $V (= EL)$ とすると棒にインプットする電力は式 (2.3) の関係を用いて

$$P = Vj = ELj = Lj(\rho j + SdT/dx) = Lj(\rho j + S \Delta T/L) = j(\rho jL + S \Delta T) \quad (2.5)$$

(ここで $\Delta T = T_h - T_c$) と表され、それによって生じる低温部の熱流 (q_c) は式 (2.4) にジュール熱の効果を加えて

$$q_c = SjT_c - \kappa' \Delta T/L - \rho j^2 L/2 \quad (2.6)$$

と書かれる。ここで式 (2.6) の右辺第三項はジュール熱の効果であり、マイナスの符号は低温部の吸熱を邪魔する方向に働く。印加した電力あたりどれくらいの吸熱が起こるかで、ペルチェ冷却の性能が決まる。よってこの効率は $\eta = q_c/P$ で定義される。この η の極大値は η を j で微分することによって得られる。その η の極大値、COP(the coefficient of performance) は

$$COP = \frac{T_c \gamma - T_h}{\Delta T(\gamma + 1)} \quad (2.7)$$

と表される。ここで、 $\gamma = \sqrt{1 + Z\bar{T}}$ 、 $\bar{T} = \frac{1}{2}(T_h + T_c)$ を表す。このとき非常に興味深いのが、 $Z \rightarrow \infty$ の極限で $COP \rightarrow T_c/\Delta T$ となり、カルノーサイクルの理想的効率に一致することである。

同様に、高温部に熱流を加えたときにゼーベック効果によって生ずる電力の生成の効率について考える。効率は $\eta = P/q_h$ (q_h : 高温部の熱流) で定義される。詳細は省くが結果は

$$\eta_{max} = \frac{\Delta T(\gamma - 1)}{T_h \gamma + T_c} \quad (2.8)$$

となる。 $Z \rightarrow \infty$ の極限で $\eta_{max} \rightarrow \Delta T/T_h$ となり、カルノーサイクルの理想的効率に一致する。理想的なカルノーサイクルの効率からずれる理由は有限の電気抵抗や有限の熱伝導率に帰せられる。つまり有限の電気抵抗がジュール熱を生み、電子格子相互作用を通して格子が電子の熱を拡散させてしまう。

さてこの ZT であるが、どのような物質において、大きな値が観測されるのであろうか？次にもっとも単純な自由電子気体モデルによる熱電変換特性の解析を紹介する。自由電子気体におけるキャリア濃度 (n) をまず求め、その後ボルツマン方程式から電気伝導度 (σ)、熱起電力を (S) と熱伝導率 (κ) を求める。これらから最終的に ZT を計算する。

自由電子気体ではフェルミエネルギー (E_F) は以下のように書かれる。

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (2.9)$$

ここで \hbar はプランク定数, m は電子の有効質量, k_F はフェルミ波数を表す. キャリア数 (N) は k_F と次のような関係がある.

$$N = 2z \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{zV}{3\pi^2} k_F^3 \quad (2.10)$$

ここで 2 はスピンの縮退度, z はマルチバレーの数, L は格子長, V は単位格子の体積である. 式 (2.9) を式 (2.10) に代入することにより,

$$N = \frac{Vz}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.11)$$

が得られる. ここで状態密度 ($D(\varepsilon)$) は式 (2.11) を ε で微分することによって得られる.

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{4\pi z(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

これらは Kittel の固体物理の教科書にそのまま載っている内容である [2]. この準備の下で, まずキャリア濃度 n を求める. 自由電子のエネルギー分布は以下のフェルミ-ディラック関数によって表される (μ は化学ポテンシャル).

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}} \quad (2.13)$$

キャリア濃度は

$$n = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.14)$$

で計算される. ここで式 (2.12), (2.13) を式 (2.14) に代入して式を整理すると

$$n = \frac{4\pi z(2mk_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} F_{\frac{1}{2}}(y) \quad (2.15)$$

が得られる. ここで $F_r(y)$ は

$$F_r(y) = \int_0^\infty \frac{x^r}{1 + e^{x-y}} dx \quad (2.16)$$

($x = \frac{\varepsilon}{k_B T}$, $y = \frac{\mu}{k_B T}$, $r = \text{定数}$) と定義される.

次に電気伝導度を求める. 電流は電場を印加することによってフェルミ分布が変化することにより流れる. その変化分 δf は, 無限に広がった媒質が一定の温度に保たれて, 電場だけがかけられていると仮定すると

$$\delta f = \frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (2.17)$$

となる [23]. ここで τ は緩和時間, \mathbf{E} は電場ベクトル, \mathbf{v} は速度ベクトルである. ここで x 方向の電流は,

$$j_x = -e \int_0^\infty v_x \delta f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.18)$$

と記述され, 式 (2.12) と (2.17) を式 (2.18) に代入し, E_x で割ると

$$\sigma = \frac{j_x}{E_x} = -\frac{8\pi z(2m)^{\frac{3}{2}} e^2}{3h^3 m} \int_0^\infty \tau \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.19)$$

が得られる. ここで緩和時間を

$$\tau = \tau(T, \varepsilon) = \ell_0(T) \left(\frac{m}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{r-\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

とする．ここで ℓ_0 は ε に依存しない平均自由行程である．この τ の表式の意味は，緩和時間は ε のべき乗に依存するということである．電子-電子，電子-格子散乱などの違いによって，べきの値は変わる．このように τ がエネルギーの関数であるときには緩和時間の平均値 $\bar{\tau} = \int \tau(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} D(\varepsilon) d\varepsilon / \int e^{-\varepsilon/k_B T} D(\varepsilon) d\varepsilon$ を使わなければならない [23]．しかしながら以下では従来の方法に従って，このような操作をしないで議論する．式 (2.20) を式 (2.19) に代入すると

$$\sigma = \frac{16\pi z m \ell_0(T) e^2}{3h^3} (k_B T)^{r+1} (r+1) F_r(y) \quad (2.21)$$

が得られる．

次に熱起電力を求める．電場のほかに温度勾配も試料の中に存在すると仮定するとフェルミ分布の平衡からのずれは

$$\delta f = \frac{eE\tau}{m} \frac{df(\varepsilon)}{dv_x} - v_x \tau \frac{df(\varepsilon)}{dx} \quad (2.22)$$

となる [23]．ここで x 方向の電流は，式 (2.18) に式 (2.22) を代入することでさきほどと同様に求められる．その結果はいくつかの式変形をすることによって，

$$j_x = -\frac{2e}{3m} \left\{ eEK_1 + \left[T \frac{d}{dT} \left(\frac{\varepsilon}{T} \right) K_1 + \frac{1}{T} K_2 \right] \frac{dT}{dx} \right\} \quad (2.23)$$

と記述される．ここで K_i は

$$K_i = \int_0^\infty \tau D(\varepsilon) \varepsilon^i \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.24)$$

と記述される．定常状態を考え， $j_x = 0$ とする式 (2.23) は以下のように書き換えられる．

$$eEK_1 = - \left[T \frac{d}{dT} \left(\frac{\varepsilon}{T} \right) K_1 + \frac{1}{T} K_2 \right] \frac{dT}{dx} \quad (2.25)$$

$$E = -\frac{1}{eT} \left(\frac{K_2}{K_1} - \mu \right) \frac{dT}{dx} \quad (2.26)$$

$E \equiv S \nabla T$ と S は定義されるので，

$$S = -\frac{1}{eT} \left(\frac{K_2}{K_1} - \mu \right) \quad (2.27)$$

となる．ここで，

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{(k_B T)^{r+2} (r+2) F_{r+1}(y)}{(k_B T)^{r+1} (r+1) F_r(y)} \quad (2.28)$$

と式変形されるので式 (2.28) を式 (2.27) に代入すると

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{(r+2) F_{r+1}(y)}{(r+1) F_r(y)} - \frac{\mu}{k_B T} \right) = -\frac{k_B}{e} (\delta(y) - y) \quad (2.29)$$

が導かれる（ここで $\delta(y) \equiv \frac{(r+2) F_{r+1}(y)}{(r+1) F_r(y)}$ と定義される．）．

ところで電子の熱伝導率 (κ_e) は

$$\kappa_e = \frac{1}{T} K_2 = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} T \sigma = L T \sigma \quad (2.30)$$

と記述される．この電気伝導度との関係はヴィーデマン-フランツ則 (L : ローレンツ数) として知られている．

上で求めた σ, S, κ_e を用いて ZT を大きくするための指針を考えていきたい. $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ (κ_{ph} : 格子の熱伝導率) とすると ZT は

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{(\delta(y) - y)^2}{L + \frac{\kappa_{ph}}{\sigma(m)T}} \quad (2.31)$$

となる.(ここで $\sigma(m)$ は式 (2.21) と同一だが, 有効質量に依存すると言う意味でこのように書く.) これからわかる熱電変換材料の設計指針は有効質量 m が大きいこと, 格子熱伝導率 κ_{ph} が小さいこと, 平均自由行程 ℓ_0 が長いこと, つまり移動度が大きいことである. Goldsmid らのデータに従うと, n 型の Bi_2Te_3 において熱起電力から求めた r は $r = -0.22$ であり, 熱伝導率 κ_{ph} は $\kappa_{ph} = 15.7$ mW/cmK であり, $m = m_0, z = 6$ を仮定すると, 最適熱起電力は $-219\mu\text{V/K}$, 最適キャリア濃度は $1.8 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ と計算される [22]. この値は Bi_2Te_3 の熱電特性をよく表している.

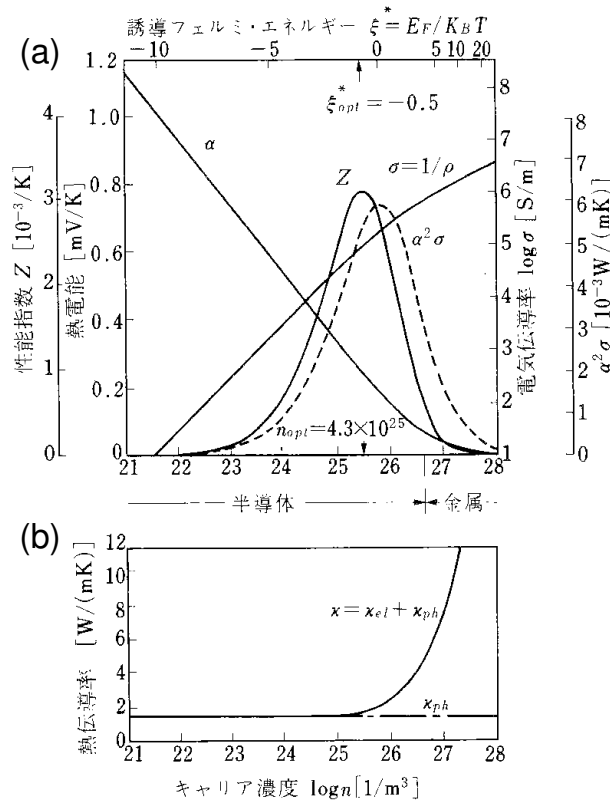


図 2.2: 散乱因子 $r = -0.22$ として計算された (a) 熱起電力, 電気抵抗率, パワーファクター, 性能指数 (b) 熱伝導率 (文献 [22] より).

逆に, この理論はキャリア濃度が $10^{19}/\text{cm}^3$ 程度であるときに, 熱電特性がもっとも高くなるというを示している. しかしながら, この理論ではキャリア濃度が $10^{21}/\text{cm}^3$ から $10^{22}/\text{cm}^3$ である Na_xCoO_2 の高い熱起電力と小さな電気抵抗率を説明することはできない. この大きな熱起電力を軌道とスピンの自由度の観点から説明しようと試みたのが以下の小椎八重らの理論である.

2.2.2 小椎八重-筒井-前川の式

この理論は現在では Co 系材料のみならず, Mn 系, Ti 系にも適用され, その熱起電力の振る舞いをよく説明している [25, 26, 18]. 強相関電子系における高温極限での熱起電力の値は Heikes の式 [27] を拡張した小椎八重らの理論 [15] によって記述される. 以下, この理論を説明していく. 線形応答理論により熱起電力 S は次のように書ける [28].

$$S = \frac{1}{eT} \frac{M^{11}}{M^{12}} - \frac{\mu}{eT} \quad (2.32)$$

ここで e は電荷素量, T は絶対温度, M^{1k} ($k=1, 2$) は以下に示す.

$$M^{1k} = \int_0^\infty dt \int_0^{1/k_B T} d\tau \text{Tr} [e^{-(H-\mu N)/k_B T} j_1(-t-i\tau) j_k] \quad (2.33)$$

ここで, N は電子の総数, H はハミルトニアン, j_1, j_2 はそれぞれ電流演算子, エネルギーフラックス演算子である [28]. トランスファー積分を t, e_g 軌道と t_{2g} 軌道間のエネルギー差を Δ , フント結合のエネルギーを J_H とすると, 高温極限において $t, \Delta, J_H \ll T$ の条件で, $\text{Tr}[e^{-\frac{H}{k_B T}}]$ の項が定数に漸近することに対応して (文献 [2], pp. 45-58, 小椎八重の解説を参照.), (2.32) 式の第一項はゼロになる. したがって, 高温極限の熱起電力を考える場合, (2.32) 式の第二項だけ考えれば良い. この式は, 熱力学の式を用いて次のように書ける.

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial s}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.34)$$

ところで, エントロピー s は次のように書ける.

$$s = k_B \ln g \quad (2.35)$$

ここで, g は微視的配置の総数である. (2.35) 式を (2.34) 式に代入することで, 次式が得られる.

$$\frac{\mu}{k_B T} = - \left(\frac{\partial \ln g}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.36)$$

さらに, (2.36) 式を (2.32) 式と比較することで, 次式が得られる.

$$S = \frac{k_B}{e} \frac{\partial \ln g}{\partial N} \quad (2.37)$$

ここで微視的状態数の計算方法が Heikes の式と異なるのが小椎八重らの式の特徴である. s, p 軌道上の電子を扱う場合, 1 サイト上に電子が 1 ついる状態では電子相関は小さいが, d 軌道では 1 サイトに電子が 1 ついる状態でも電子相関は強い. そこで小椎八重らは, イオンにスピンと軌道の縮退度を持たせることで, d 電子間の相互作用を導入した. ここで, Na_xCoO_2 を例にとって具体的に g を求める. この系では伝導を担うイオンは Co^{3+} と Co^{4+} であり, それらを一次的に並べた場合, それらを取り得る配置の総数は

$$g = g_3^{N_A - M} g_4^M \frac{N_A!}{M!(N_A - M)!} \quad (2.38)$$

(N_A は総サイト数, M は 4 価のサイト数) となる. ここで, g_3, g_4 はそれぞれ 3 価, 4 価のイオン上の軌道の自由度を含めた多重項配置の総数である (図 2.3 参照). たとえば, 図 2.3(b) の左図について計算すると, $S=1$ よりスピンの縮退度が $2 \times 1 + 1 = 3$, 軌道の縮退が e_g 軌道で 2, t_{2g} 軌道で 3 となり $g=3 \times 2 \times 3 = 18$ となる. (2.38) 式を (2.37) 式に代入し, まとめると次式が得られる.

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{p}{1-p} \right) \quad (2.39)$$

ここで, p は M/N_A で 4 価のイオンの濃度を表す.

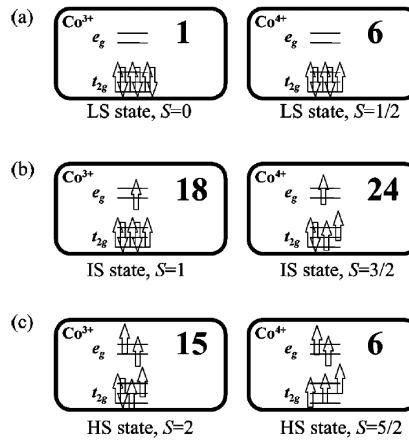


図 2.3: Co^{3+} , Co^{4+} の模式図 (a) 低スピン状態 (LS) (b) 中間スピン状態 (IS) (c) 高スピン状態 (HS) のそれぞれの状態における g_3, g_4 値

表 2.1: $p=0.5$ における g_3/g_4 と熱起電力の値

	Co^{3+}	Co^{4+}	g_3/g_4	$Q(x=0.5)$
(i)	HS	HS	15/6	$-79 \mu\text{V/K}$
(ii)	HS+LS	HS	16/6	$-84 \mu\text{V/K}$
(iii)	LS	HS+LS	1/12	$214 \mu\text{V/K}$
(iv)	LS	LS	1/6	$154 \mu\text{V/K}$
(v)	HS+LS+IS	HS+LS+IS	34/36	$5 \mu\text{V/K}$

(2.39) 式を Na_xCoO_2 に適用した場合の熱起電力の値を表 2.1 に示す. この理論によると Co^{3+} , Co^{4+} が共に低スピン状態のとき, NaCo_2O_4 の大きな熱起電力を説明することができる. ここで Na_xCoO_2 においては, $\text{Co}^{3+}:\text{Co}^{4+}$ はほとんど 1:1 であるので x は 0.5 となり通常の Heikes の式で与えられる $\log(x/1-x)$ の項がゼロとなることに注意しよう. この値は, NaCo_2O_4 の高温極限の熱起電力の値とよく一致している.

2.3 スピンエントロピー逆流機構

Na_xCoO_2 はホールドーブ系であるが、表 2.1 に示されるように、 Co^{3+} 、 Co^{4+} が共に高スピン状態のとき、熱起電力が N 型になることがわかる。ふつう電子ドーブをすれば N 型、ホールドーブをすれば P 型になるのが一般である。それではこのことは物理的にはどのように説明されるだろうか？ホールが伝導する際に Co^{3+} と Co^{4+} が入れ替わるわけだが、このとき Co^{3+} の持つスピンエントロピー $k_B \log 15$ と Co^{4+} の $k_B \log 6$ が入れ替わる。したがって、正味のエントロピーはホールと逆向きに流れ、熱起電力は負となる。著者はこの機構をスピンエントロピー逆流機構と名づけ、この機構を利用してキャリアはホールであるが熱起電力は負である材料の設計を試みた。遷移金属酸化物ははじめに述べたように P 型が多いので、キャリアがホールである物質が、負の熱起電力を出せるとすれば探索範囲を大きく広げることになり物質開発上の意義は大きい。ところで、Co の高スピン状態は安定でないため、現実の Co 系には該当する物質がない。そこで、今回はペロブスカイト型 Mn 酸化物に着目した。なぜなら、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} はともに高スピン状態を取り、図 2.4(a) に示すように、それらの軌道の自由度を含めた多重項はそれぞれ $g_3=10$ 、 $g_4=4$ となり、 $-79\mu\text{V}/\text{K}$ の熱起電力が出ると予想されるからである（図 2.4(b) 参照）。

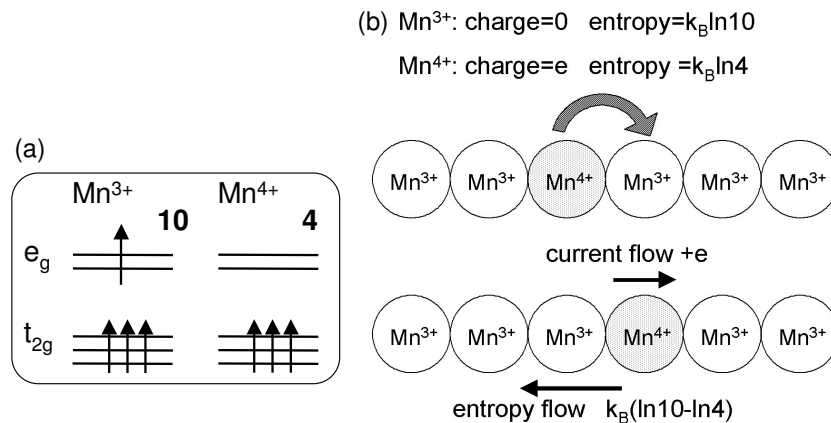


図 2.4: (a) Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の高スピン状態における g_3 、 g_4 値、(b) Mn^{3+} 、 Mn^{4+} のスピンエントロピー入れ替わりの模式図

2.4 $\text{Ca}(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造

著者は、設計にあたり $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ という組成式で表される物質のひとつである $\text{Ca}(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ を選んだ。 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ において、A サイトには Na^+ 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、 R^{3+} (R: ランタニド)、 Th^{4+} や U^{4+} 、B サイトには Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Ru^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} や Sb^{5+} 、A' サイトには Cu^{2+} もしくは Mn^{3+} が入る [29]。通常のパロブスカイト構造の A サイトにイオン半径の小さな Cu^{2+} と Mn^{3+} が入ることによって BO_6 八面体が (111) 方向に傾き、B-O-B 結合角は 139° から 142° と通常のパロブスカイト構造に比べて小さくなるのが特徴である（図 2.5(b) を参

照)。この物質を選んだ理由は、(1) A サイトの Mn^{3+} を Cu^{2+} で置換することにより B サイトの Mn ネットワークにホールをドーピングできること、(2) この物質は A サイトの秩序のために Mn-O-Mn 結合角が小さく、そのためにトランスファーエネルギーが小さく、高温で小椎八重らの式の適用条件 $k_B T \gg t$ を満たしうること、(3) 結晶構造が立方晶なので電子軌道の縮退が期待できることである。

2.5 試料合成と実験方法

焼結体試料を、全て固相反応法によって作製した。作製した焼結体試料は、 $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) である。原料は、 CaCO_3 (99.9%)、 CuO (99.9%)、 Mn_3O_4 (99.9%) を使用した。これらを作製する試料のモル比に合わせ、全体で 2.5 g になるように秤量する。秤量が終了したら、それらを乳鉢に入れて、20 分間粉混ぜをする。これが終わったら、アルミナのボートに試料を移し、電気炉 (山田電機 YF-120-SP) で仮焼きを行う。仮焼きの焼成条件は $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ のみ 900°C 、12 時間、その他の全組成について 870°C 、12 時間で雰囲気は空気である。仮焼きが終了したら、ボートから試料を取り出し、乳鉢を用いて試料を細かく砕く。その後、 $5500 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で 45 秒間プレスをかける。こうして試料の形状を、直径 1 cm、厚さ 1 mm 前後のペレットとした。そのペレットをボートの中に入れ、電気炉の中で本焼きを行う。本焼きの焼成条件は $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ のみ 950°C 、72 時間、その他の全組成について 930°C 、24 時間で雰囲気は空気である。

まず電気抵抗率の測定方法について述べる。出来あがった試料を、幅 1.5 mm、長さ 8 mm、厚み 0.5 mm 程度に、紙やすりを使って直方体に加工した。端子には、直径 $50 \mu\text{m}$ の金線を用いた。その金線を銀ペースト (Dupont 4922N) を用いて試料に固定した。このようにして、端子のついた試料を加工したエポキシ板の上に載せ、サンプルホルダーに装着し、4 端子法を用いて、測定をおこなった。

測定装置としてはナノボルトメーター (HP 34420A)、直流定電流・定電圧源 (ADVANTEST R6142)、マルチメーター (HP 34401A) を用いた。測定の温度範囲は 4.2 - 750 K である。4.2-300 K の温度領域では液体ヘリウムクライオスタット中で、液面に試料を近づけることによって試料を冷却し、300-750 K の温度領域では電気炉 (山田電気 TF-630-PS) 中で温度変化させた。試料の温度測定には、低温ではサーノックス温度計を高温では白金測温抵抗素子を使用した。試料には 1 mA の電流を流す。この時の電気抵抗の値を読み取り、電流の流す向きを反転させ、再び抵抗の値を読み取る。この 2 つの抵抗値の平均をとる。前の測定時の温度より 0.5 K 以上下がったら、再び上の電気抵抗の値を読み取る作業を繰り返す。それを都合 3 回繰り返し、得られた 3 つの電気抵抗値の平均値をデータとして記録する。低温の電気抵抗率測定は定電圧測定、高温では定電流測定を行った。

次に熱起電力の測定方法について述べる。測定装置としてはナノボルトメーター (HP 34420A)、直流定電流・定電圧源 (ADVANTEST R6142)、マルチメーター (HP 34401A) を用いた。測定の温度範囲は 4.2 - 1080 K である。その際、サンプルホルダーは、4.2 - 300 K までの低温測定用と、300 - 540 K までの高温測定用の 2 種類を使い分けた。また 540 K から 1080 K までの測定は産総研の三上氏、舟橋氏にいただいた。

低温用に関しては、温度差を銅 - コンスタantan 示差熱電対で読み、温度をサーノックス温度計を用いて計測した。液体ヘリウムクライオスタット中で、液面に試料を近づけることによって試料を

冷却していき，4.2 - 300 K の範囲で温度変化させた．サンプル周囲の温度差が 2.5 K となるたびに，試料に発生する電圧を測定した．また，熱電対によってそのときの温度差を求め，測定した電圧を温度差で割ることで熱起電力を求めた．

高温用については，熱電対は白金 - ロジウムを用いた．白金測温抵抗素子を用い，サンプル周囲の温度差が 2 K となるたびに，熱起電力を測定した．電気炉 (山田電気 TF-630-PS) の中にサンプルホルダーを固定し，300 - 540 K までの測定を行った．540 K から 1080 K までの測定では空気ポンプによって試料の両端に温度差を付けた．

すべての試料の X 線回折実験を rigaku 社製 RINT-1100 を用いて行った．ここでは， $\text{FeK}\alpha$ 線 (波長 1.94) を使用した．発散スリットは 1 deg ，散乱スリットは 1 deg ，受光スリットは 0.3 mm ，スキャンスピードは 4 deg/min とした．

2.6 X線回折，電気抵抗率と熱起電力の結果と考察

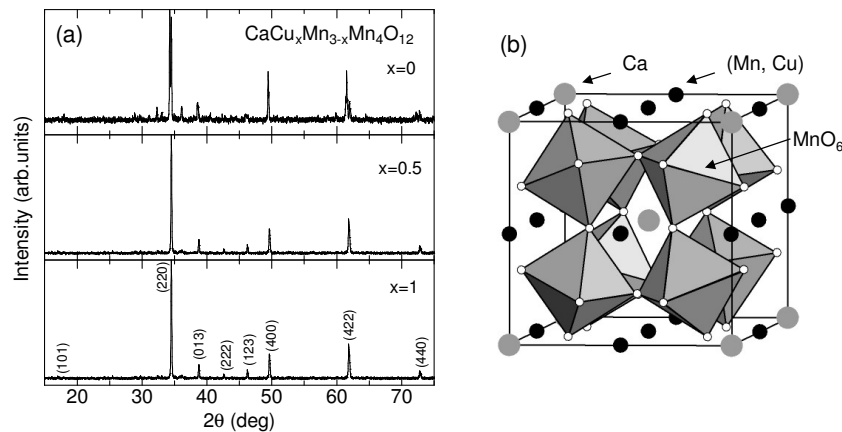


図 2.5: (a) $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$) の X 線回折パターン，(b) 結晶構造

図 2.5(a) に $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$) の X 線回折パターンを示す． $x=0.5, 1$ においては文献 [8] と同様のピークパターンを持つことから，ほぼ単相の試料が得られたことがわかる．しかし， $x=0$ においては約 5 % の Mn_2O_3 とその他の不純物が見られた．図 2.5(b) に $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造を示す．Ca, Cu, Mn, O はそれぞれ図中に示される位置に配置される．

図 2.6(a), (b) に $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の電気抵抗率と熱起電力をそれぞれ示す．電気抵抗率は室温で $\sim 10^{-1}-10^3 \Omega\text{cm}$ と他の ABO_3 型 Mn 酸化物と比較して大きな絶対値を持ち [33]，その温度依存性は $\sim \exp(E_\rho/k_B T)$ と半導体的である．室温以下における $x=0, 0.5, 1$ のデータは文献 [34] とよく一致する．また，熱起電力は室温で -10 から $300 \mu\text{V}/\text{K}$ と比較的大きな絶対値を持ち，その室温以上の高温部では $\sim 1/T$ と半導体的となっている．

$x=0$ において 440 K で電気抵抗率で約一桁，熱起電力で約 $50 \mu\text{V}/\text{K}$ のとびが見られる． x の増加とともに，とびを示す温度は低下し，この傾向は $x=0.25$ まで見られる．文献 [35] において，同物質に対し 440 K で電気抵抗率に折れは見られるが，飛びは観測されていない．本研究においてはじめて

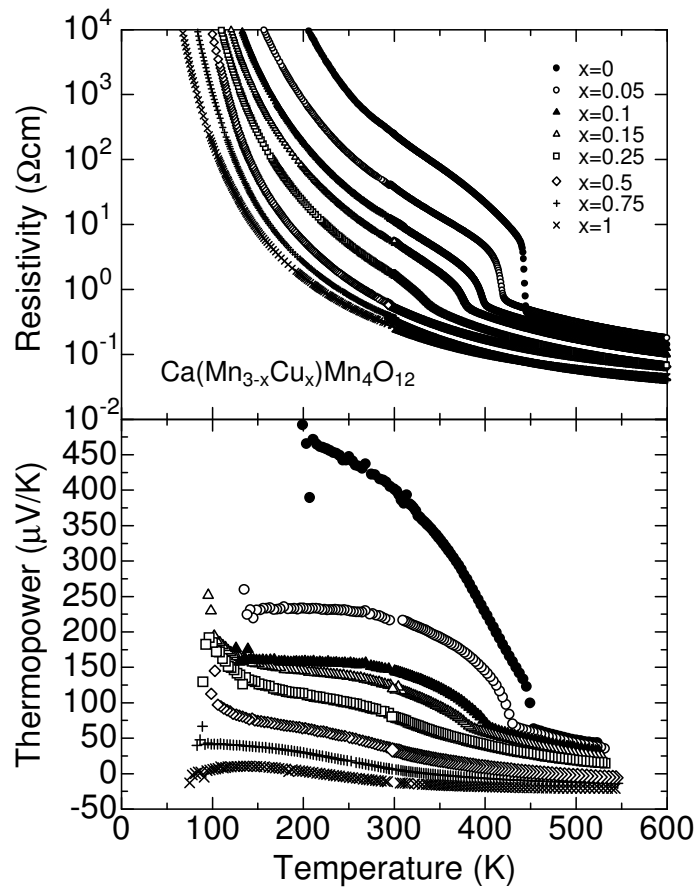


図 2.6: $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の (a) 電気抵抗率と (b) 熱起電力 .

このような明確なとびを観測した . また $0.05 \leq x \leq 0.25$ におけるとびは本研究において初めて観測された . この 440 K という温度は過去に Troyanchuk らが $R\bar{3} \rightarrow \text{Im}3$ の構造相転移を報告している温度と一致しており [36] , このとき $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 3 : 1$ で電荷整列することが構造解析とともにすでに 1980 年に報告されている [8] . 電荷整列とは , 平均価数が非整数のイオンが , 低温で 2 つの異なる整数価数のイオンに分離・整列する現象である [37] . たいていの Mn 酸化物では $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 1$ で電荷整列が起こるのに対して [38] , 本物質では $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 3 : 1$ で起きており , 特徴的である . 440 K 以下では結晶の対称性が菱面体晶になり , (111) 軸方向に Mn^{4+} が整列する [8] . この 3:1 の特異な電荷整列は AMnO_3 の A サイトのイオン半径または , Mn-O-Mn 結合角から定性的に考察することができる . ペロプスカイト型 Mn 酸化物を A サイトのイオン半径の大きい順に並べたのが次の表 2.2 である .

表 2.2 を見て分かるように A サイトのイオン半径によって , 各パラメーターが系統的に変化していることがわかる . イオン半径が小さいほど Mn-O-Mn 結合角 (ϕ) は 180 度からずれる . この結合角が 180 度からずれると , トランスファー積分 $t \sim |\cos\phi|^2$ は小さくなり , 電気抵抗率は上昇する . さらに , 電荷整列状態ではサイト間の Coulomb 反発力が働き , Mn^{3+} と Mn^{4+} が規則的に並ぶわけだが , ϕ が小さくなるほど t は小さくなるのでより高温にならなければ , Coulomb 反発力に打ち勝つだけの

表 2.2: (A, B)MnO₃ のイオン半径（結合角）と x （電荷整列組成）， T_{co} （電荷整列相転移温度）と ρ_{co} （相転移直後の電気抵抗率）の関係

(A, B)	(La, Sr)	(Nd, Sr) [38]	(Pr, Ca)[39]	Ca, (Cu, Mn)
結合角 (deg)	180	167	157	142
x (Mn ⁴⁺ /Mn)	-	0.5	0.3-0.5	0.25
T_{co} (K)	-	158	220-230	440
ρ_{co} (Ωcm)	-	~ 0.1	~ 1	~ 10

運動エネルギーが得られない．よって，相転移温度は上昇する．また，このとき x は系統的に減少していることがわかる．

電気抵抗率，熱起電力はそれぞれ活性化型で記述される．図 2.7 に横軸を $1000/K$ の単位にとった $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の電気抵抗率を示す．また図 2.8 に横軸を $1000/K$ の単位にとった $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の熱起電力を示す．またこのとき縦左軸は k_B/e ，縦右軸は $\mu\text{V}/\text{K}$ ，横上軸は K の単位とした．図 2.7

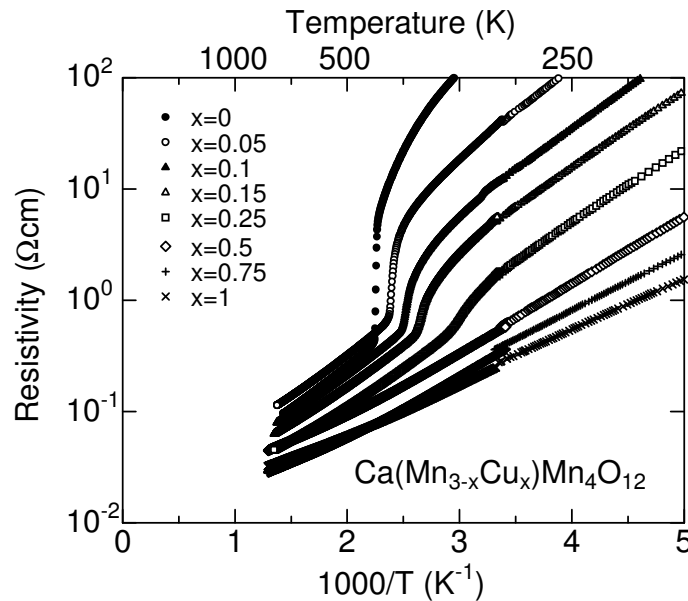


図 2.7: $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の電気抵抗率．横軸を $1000/K$ の単位で示す．

を見てわかるように電気抵抗率はおよそ室温以上で $\rho \sim \exp(E_p/k_B T)$ (E_p : 電気抵抗率の測定結果から求められる活性化エネルギー) で，熱起電力もまた室温以上で $S \sim E_S/eT$ (E_S : 熱起電力の測定結果から求められる活性化エネルギー) と記述される．これらの式より見積もった活性化エネルギーを表 2.3 に載せる．表 2.3 を見てわかるように E_p と E_S が一桁程度ずれることからポーラロン伝導であると考えられる．ポーラロンは電子が周りの格子を变形させその变形したポテンシャル (W_H) の

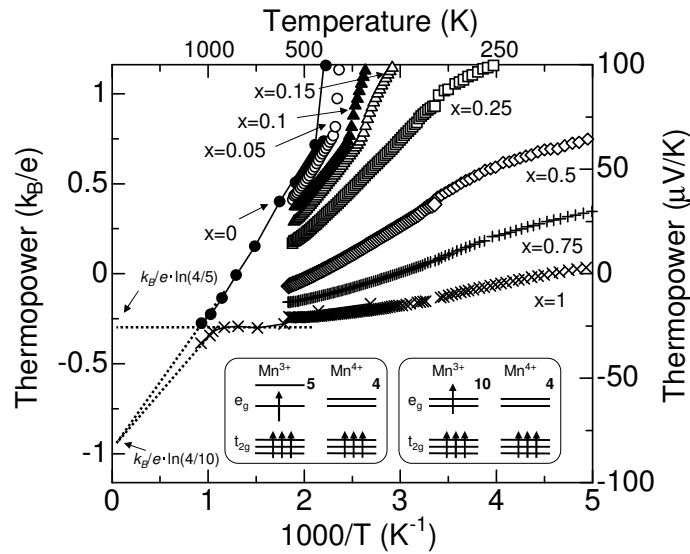


図 2.8: $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の熱起電力．縦左軸は k_B/e ，縦右軸は $\mu\text{V}/\text{K}$ ，横上軸は K ，横下軸は $1000/\text{K}$ の単位とした．

中に自ら束縛される現象である（詳しい説明は第 5 章を参照．）ポーラロン伝導の特徴は移動度が活性化型で記述されることである．この時， $E_p = E_c - E_F + W_H$ （ここで E_F はフェルミエネルギー， E_c は伝導帯の一番低いエネルギー， W_H はポーラロンのホッピングエネルギーである．）， $E_S = E_c - E_F$ であり， $E_p - E_S = W_H$ の関係から W_H を求めることができる． Mn^{3+} はヤーンテラー効果によって格子の変形を引き起こすが，これがホールの伝導を通して Mn^{4+} と入れ替わるとき，格子の変形もともに伝わる．これが本物質でポーラロン伝導が観測された理由である．表 2.3 に $W_H = E_p - E_S$ の関係から求めたホッピングエネルギーを載せる．

表 2.3: $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の活性化エネルギーとホッピングエネルギー

	E_p (eV)	E_S (eV)	W_H (eV)
$x=0$	0.142	0.056	0.086
$x=0.25$	0.124	0.045	0.079
$x=0.5$	0.103	0.023	0.080
$x=0.75$	0.095	0.012	0.083
$x=1$	0.084	0.005	0.079

この結果はその他の Mn 酸化物と比べると非常に興味深い．図 2.9 を見てわかるように本物質の W_H の Mn^{4+} 濃度依存性は非常に緩やかで，A サイトが La 系の Mn 酸化物の Mn^{4+} 濃度依存性とは直線の傾きが異なる [40]．このことも A サイトのイオン半径の大きさによる結合角の違いで説明できる． LaMnO_3 と本物質の直線の傾きが異なるのは本物質のほうが化学圧力が強い系であるために， W_H が変化しづらいのだと考えられる．

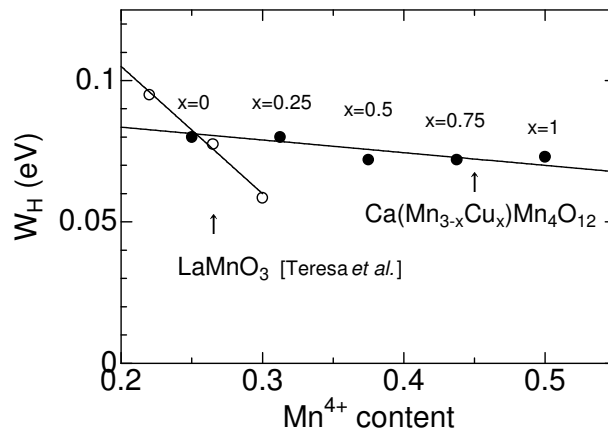


図 2.9: $Ca(Mn_{3-x}Cu_x)Mn_4O_{12}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) のホッピングエネルギー W_H ($LaMnO_3$ のデータは文献 [40] を用いた)

最後に熱起電力の絶対値について議論する．低温においては，全ての熱起電力は正で T^{-1} に比例している．これらのことはドーパされたホールがある活性化エネルギーをもって熱的に励起されたことを示している．また Cu のドーパ量が増えるとともに，熱起電力の絶対値は減少しており，これは Mn^{3+} を Cu^{2+} で置換することで，ホール濃度が増加したことを示している．非常に特徴的なのは，ホールドーパ系にも関わらず，高温で熱起電力が負となることである．まず初めに，熱起電力は 800 K 付近で一度 $-25\mu V/K$ に漸近するよう見える．そしてその後， $T \rightarrow \infty$ の極限で，唯一の値 $-80 \pm 2\mu V/K$ に漸近する．ここで $x = 1$ に対する熱起電力の値を小椎八重らの式から見積もる． $x = 1$ の時には B サイトの Mn の形式価数はちょうど $+3.5$ で，すなわち p は 0.5 である．このとき，式 (2.39) は

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{g_3}{g_4}\right) \quad (2.40)$$

のように g_3 と g_4 のみで表される単純な式となる．ここで図 2.8 中挿入図で示したように， Mn^{3+} と Mn^{4+} の電子配置はそれぞれ $(t_{2g})^3$ と $(e_g)^1(t_{2g})^3$ でありスピンと軌道の縮重度はそれぞれ $g_3 = 10$ ， $g_4 = 4$ である．よってこのとき熱起電力は $-k_B/e \cdot \ln(10/4) = -79\mu V/K$ と見積もられる．この計算結果は実験結果 $-80 \pm 2\mu V/K$ と非常によく一致している．一方で図 2.8 に見られるように 800 K 付近における熱起電力の値は $x=1$ において $-25\mu V/K$ となった．この値は $-k_B/e \cdot \ln(5/4) = -20\mu V/K$ に非常に近い．この Mn^{3+} の縮重度 g_3 を 5 と見積もったが，この値は格子のひずみにより e_g 軌道の縮退が解けたと考えるとつじつまがあう．実際に表 2.3 に見られるように， $x = 1$ における活性化エネルギーは 0.079 eV であり，大まかには 800 K 以下で e_g 軌道の縮退が解けていると考えてよい．この時，800 K 以上ではポーラロンが熱揺らぎによって壊される．しかし，クーロン斥力やフント結合のエネルギーは eV のオーダーであり，1000 K 以上でもなお高スピン状態は安定である．したがって，電子状態は単純な金属状態と考えられず小椎八重らの式は有効であろう．

$x=1$ 以外の組成において高温極限の熱起電力の値に目立った大きな組成依存性は見られない．通常，式 (2.39) によれば p を通して，大きな熱起電力の組成依存性が見られるはずであるが実験結果からは組成に依存せず $p = 0.5$ であるよう見える．これに関しては Co 酸化物の高温輸送特性の結果

とあわせて第 5 章で議論する。

2.7 まとめ

$\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の電気抵抗率と熱起電力をそれぞれ 800 K, 550 K まで測定した。また $x = 0, 1$ の試料の熱起電力に関しては 1080 K まで測定した。その結果, 440 K 以下で電気抵抗率と熱起電力のとびを観測した。このとびは $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=3:1$ の電荷整列相転移と関係しており, $0.05 \leq x \leq 0.25$ の組成に関しては本研究で初めて観測された。表 2.2 に示されるように A サイト無秩序型 Mn 酸化物の電荷整列相転移は $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=1:1$ でのみ起こり, しかもその相転移温度は低かった。ところがこの物質においては A サイトの秩序化によって, 電荷整列相転移温度が上昇した。これは序章で述べたように他の A サイト秩序型 Mn 酸化物 RBaMn_2O_6 でも見られる現象である。わずかに Cu を置換することでこの相転移温度は減少し, $x = 0.25$ でほとんど見られなくなった。このことは 440 K という高い相転移温度は A サイトの秩序化と密接に関係していることを示している。

電荷整列相転移温度以上では電気抵抗率, 熱起電力の温度依存性はともに熱活性化型で記述できた。これらから見積もった活性化エネルギーの値は一桁程度異なり, それらの差であるポーラロンのホッピングエネルギーは約 0.08 eV となった。 Mn^{3+} は e_g 軌道に電子を 1 つ持ち, ヤーンテラー効果を引き起こすことから, この電子と格子の相互作用が, ポーラロン伝導の原因だと考えられる。高温極限の熱起電力の値はホールドープ系にもかわらず, $-79 \mu\text{V}/\text{K}$ であり, この値は背景にある Mn^{3+} (スピン 2, 電荷 0) の持つサイトあたりのエントロピー ($k_B \log 10$) が, ホールを担う Mn^{4+} のそれ ($k_B \log 4$) より大きいために, 伝導を介してスピントロピー流 [$k_B(\log 10 - \log 4)$] が電流の逆向きに生じたことによる (図 2.3(b) 参照。) このことはホールドープ系でも N 型材料が作製できることを示しており, 今後の研究に期待される。また, 固体物理の基礎的な問題としても非常に興味深い。

参考文献

- [1] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura : Phys. Rev. B **56** (1997) R12865.
- [2] K. Koumoto, I. Terasaki, and N. Nurayama ed. *Oxide Thermoelectrics* : Research Signpost, 2002.
- [3] G. D. Mahan : Solid State Phys. **51** (1998) 81.
- [4] A. Satake *et al.* : J. Appl. Phys. **96** (2004) 931.
- [5] A. C. Masset *et al.* : Phys. Rev. B **62** (2000) 166.
- [6] R. Funahashi *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1127.
- [7] Y.Miyazaki, M.Onoda, T.Oku, M.Kikuchi, Y.Ishii, Y.Ono, Y.Morii and T.Kajitani : J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 491.
- [8] T. Yamamoto *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L747.
- [9] T. Itoh and I. Terasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 6658.
- [10] S. Hebert *et al.* : Phys. Rev. B **64** (2001) 172101.
- [11] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 4644.
- [12] Y. Okamoto *et al.* J. Appl. Phys. (in press).
- [13] S. Okada and I. Terasaki : Jpn. J. Appl. Phys. (in press).
- [14] 寺崎一郎 : 応用物理 **74** (2005) 3.
- [15] W. Koshibae *et al.* : Phys. Rev. B **62** (2000) 6869.
- [16] M. Ohtaki *et al.* : J. Appl. Phys. **79** (1996) 1816.
- [17] K. Koumoto *et al.* : Appl. Phys. Lett **71** (1997) 1475.
- [18] T. Okuda *et al.* : Phys. Rev. B **63** (2001) 113104.
- [19] H. Obara *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L540.
- [20] 杉本武巳 : マテリアルインテグレーション **7** (2000) 53.

- [21] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎: 高温超伝導体の物性, 培風館, 1995.
- [22] 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, 1988.
- [23] J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, 1972.
- [24] キッテル: 固体物理学入門(上) 第7版, 丸善株式会社, 1998.
- [25] W. Kobayashi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 523.
- [26] W. Kobayashi *et al.*: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29** (2004) 2817.
- [27] P. M. Chaikin *et al.*: Phys. Rev. B **13** (1976) 647.
- [28] R. Kubo *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 1203.
- [29] Landolt-Börnstein, *Magnetic Properties of Non-magnetic Inorganic Compounds Based on Transition Elements*, Group III, Condensed Matter, Volume 27/F1 β (Springer, Berlin), p. 280.
- [30] P. Mandal: Phys. Rev. B **61** (2000) 14675.
- [31] T. T. M. Palstra *et al.*: Phys. Rev. B **56** (1997) 5104.
- [32] B. Bochu *et al.*: Solid State Commun. **36** (1980) 133.
- [33] A. Urushibara *et al.*: Phys. Rev. B **51** (1995) 14103.
- [34] Z. Zeng *et al.*: J. Solid State Chem. **147** (1999) 185.
- [35] I. O. Troyanchuk *et al.*: Fiz. Tverd. Tela **31** (1989) 193.
- [36] I. O. Troyanchuk *et al.*: Crystal Res. Technol. **21** (1986) 705.
- [37] 勝藤拓郎: 日本物理学会誌, Vol. 57 (2002) 105.
- [38] 桑原英樹: セラミックデータブック'96, (工業製品技術協会, 1996) p34.
- [39] Y. Tomioka *et al.*: Phys. Rev. B **53** (1996) R1689.
- [40] J. M. De Teresa *et al.*: Phys. Rev. B **58** (1998) R5928.

第3章 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における新奇な重い電子状態

3.1 緒言-重い電子状態

重い電子系は、局在した f 電子と伝導電子が相互作用する強相関電子系である。この系においては、近藤効果を通して f 電子の局在モーメントが伝導電子と全スピン 0 の一重項状態を形成する。この一重項状態は高く狭い準粒子の状態密度としてフェルミ面近傍に観測される。図 3.1 にフェルミ面における伝導電子と f 電子の最低準位の状態密度を示す。図 3.1(a) は相互作用のない場合、(b) は価数揺動状態、そして (c) は重い電子状態を表している。図 3.1(a) のように f 準位がフェルミエネルギー (ε_f) よりも十分高いエネルギー E_f を持って、その差 $E_f - \varepsilon_f$ が f 電子の運動エネルギー (Δ) よりも十分大きい場合、f 軌道に入っている電子数は非常に少なく、クーロン相互作用は実質的に働かない。図 3.1(b) のように f 準位が下がり、フェルミエネルギーと同程度となると、f 軌道に電子が入り、価数揺動状態が実現される。この価数揺動状態においては f 軌道に電子が入っていない f^0 という状態と電子の一つ入った f^1 という状態が混じっているが、空間的に電子配置の違った状態が混在しているのではなく、どのサイトも等価であって、各サイトの電子配置は時間的に揺らいでいる。さらに図 3.1(c) のように f 準位が下がるとこの準位には電子がすべて埋まり、重い電子状態が実現する。相互作用のない (a) の金属状態から相互作用の非常に強い (c) の状態まで連続的に変化し、有効質量も 1 から 1000 倍程度まで変化する。この大きくなった有効質量は (1) 大きなパウリ常磁性磁化率 (χ_p)、(2) 大きな電子比熱係数 (γ)、(3) 電気抵抗率の T^2 の大きな比例係数 A に反映される。これらの比 χ_p/γ 、 \sqrt{A}/γ は通常の金属と同程度で、ランダウの繰り込まれた準粒子の考え方が成り立っていることを示唆している。(この重い電子状態は微視的には伝導電子と局在電子の混成項を含んだアンダーソンハミルトニアンによって記述される。詳しくは文献 [1] を参照のこと。また第 2 章で述べたポーラロンはこの重い電子状態に非常に良く似ている。電子格子相互作用を通して、電子は自分自身のまわりに格子の電氣的偏極を伴ったまま運動する。これはポーラロンと呼ばれる。このときポーロンの有効質量も増大する [2].)

一方で d 電子系においては、近藤効果を通じた伝導電子と局在モーメント間の相互作用はどのような現象を引き起こすだろうか？ 1 つはそもそも近藤効果の研究の発端となった 3d 遷移金属を不純物としてドーブした金属中における極小抵抗現象であり (例えば文献 [26]、第一章参照)、さらには銅酸化物高温超伝導体における異常金属状態などが挙げられる。この異常金属状態は局在している Cu の 3d 電子と伝導する酸素軌道上の p-hole 間の相互作用である s-d 相互作用によって説明されている [4]。ただし、この系の近藤温度 (T_K) は数千 K であり、インコヒーレントな伝導を見ることはできない。

最近、d 電子系においても重い電子として解釈できる実験結果が多く出てきている。以下に著者の

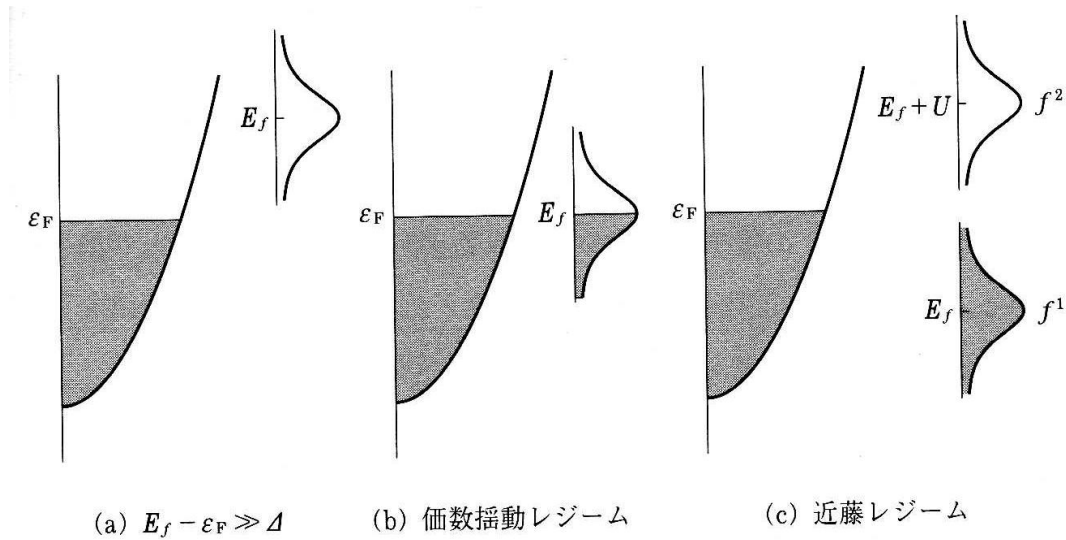


図 3.1: フェルミ面における f 準位の状態密度． f 準位の位置に応じて (a) 通常の金属状態，(b) 価数揺動状態と (c) 重い電子状態が生じる（文献 [1] より）．

よく知っている 3 つの物質を挙げる．一つ目はスピネル型のパナジウム酸化物， LiV_2O_4 であり，この物質は典型的な d 電子系重い電子物質だと考えられている [5]．この物質の電子比熱係数は 0.42 J/mol K^2 ，温度に依存しない磁化率の大きさは $0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ でウィルソン比 ($R_W \equiv \pi^2 k_B^2 \chi_p / 3\mu_B^2 \gamma$) は 1.7 となっている．電子比熱係数，磁化率，電気抵抗率はそれぞれ 28 K にピークをもつ．これらは f 電子系の重い電子状態と非常によく類似している傾向である．この重い電子状態の起源は V イオンの局在的な軌道と遍歴的な軌道間の近藤効果によると考えられている．二つ目は Na_xCoO_2 である．この物質は前章で説明したように高い熱電特性を持ち，その高い特性の起源の 1 つは強相関電子効果による有効質量の増大ともなう熱起電力の上昇である．この有効質量の増大はよく重い電子系と比較して考えられるが，実際に低温で，近藤ピークに相当するようなコヒーレンスピークが Na_xCoO_2 において観測されている [6]．三つ目は層状 Ru 酸化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ である．この物質は $x = 0.2$ において大きな電子比熱 ($200 \text{ mJ/K}^2\text{Ru-mol}$) と磁化率 ($1.5 \times 10^{-2} \text{ emu/Ru-mol}$) を持つ [7]．この重い電子状態は面内方向の伝導的な d_{xy} 軌道と面間方向に伸びる局在的な d_{yz} ， d_{zx} 軌道間の近藤効果によって説明されている．上記 3 物質においては 1 つのイオンの電子が，局在電子と遍歴電子を担うので，置換効果などによってそれらを独立に制御することは難しい．

この章で著者は， $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ が f 電子系に等価な新奇な d 電子系重い電子物質であることを提案するつもりである．すなわち f 電子系における重い電子のように局在電子 ($\text{Cu } 3d$) と遍歴電子 ($\text{Ru } 4d$) とが明確に区別できる系であることを示したい．そもそもこのような提案に至った理由は，この物質の示す非常に特異な物性にある．この物質の結晶構造は 2.4 節で説明した $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 構造であり， Ru-O-Ru 結合角が 139° と小さいにもかかわらず，焼結体の室温における電気抵抗率は $350 \mu\Omega\text{cm}$ であり 4.2 K までよい金属的伝導を示す．通常この結合角を ϕ とすると，トランスファー積分 t は ϕ が大きくなると， $t \sim |\cos\phi|^2$ の関係式にしたがって小さくなり，電気抵抗率は上昇する．この

CaCu₃Ru₄O₁₂ の伝導の特異な点は、それより結合角の大きい CaRuO₃ (Ru-O-Ru 結合角は 150° , 焼結体の室温における電気抵抗率は 1 mΩcm である [8] .) よりも伝導性がよいという点である . このよい伝導性は CaCu₃Ru₄O₁₂ の Ru-O ネットワークのみの伝導からは説明されない . おそらく Cu-O-Ru のネットワークが伝導に寄与していると考えられる . Subramanian らは CaCu₃Ru₄O₁₂ の Cu²⁺ が伝導に寄与するような電子状態にたいして , "valence degeneracy" を提案している [9] . この説明はしかしながら , 現象論的で微視的な機構は明らかでない . 著者らは CaCu₃Ru₄O₁₂ の輸送特性 , 磁化 , 比熱を測定することによって , 有効質量の増大が 10 倍程度の重い電子状態を観測した [10] . この重い電子状態は Cu 3d の局在電子と Ru 4d の遍歴電子の間の近藤効果によって引き起こされる . さらに CaCu₃Ru₄O₁₂ の Ru サイトへの Ti ドーピング効果と Cu サイトへの Mn ドーピング効果を調べることで , この重い電子状態をより詳細に議論する .

3.2 試料合成と実験方法

まずはじめに試料作製について述べる . CaCu_{3-x}Mn_xRu₄O₁₂ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) と CaCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) の焼結体試料を固相反応法によって作製した . 原料は , CaCO₃ (99.9 %) , CuO (99.9 %) , RuO₂ (99.9 %) , TiO₂ (99.9 %) と Mn₃O₄ (99.9 %) を使用し , これらを化学量論比で混合した . CaCu_{3-x}Mn_xRu₄O₁₂ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 作製に関しては CuO を 0.1 g 多く混合しフラックスとした [11] . これらの混合物を CaCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) に関しては 1000-1050 °C , 20 時間 , CaCu_{3-x}Mn_xRu₄O₁₂ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) に関しては 1050 °C , 48 時間で電気炉中で焼結させた . この仮焼き後 , CuO フラックスを 1 規定の塩酸で取り除いた . その後 , これらをプレスし CaCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) に関しては 1000-1050 °C , 20 時間 , CaCu_{3-x}Mn_xRu₄O₁₂ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) に関しては 1050 °C , 24 時間で本焼きした .

次に実験方法について簡単に述べる . すべての試料の X 線回折実験を rigaku 社製 Mini-Flex を用いて行った . 線源として CuK_α 線 (波長 1.56 Å) を使用した . 電気抵抗率を 4 端子法で 4.2 から 800 K まで , 熱起電力を定常法で 4.2 から 540 K まで測定した . (詳細な測定方法については , 2 章を参照 .) 磁化率を 5 から 300 K まで SQUID (Quantum Design MPMS) を用いて , さらに比熱を 2 から 60 K まで緩和法を用いて測定した (Quantum Design PPMS) .

3.3 測定結果と考察

図 3.2(a) に CaCu₃Ru₄O₁₂ の結晶構造を示す . 各元素の位置は図中に示された通りである . 図 3.2(b) に示される X 線回折パターンによって CaCu₃Ru₄O₁₂ が AA'₃B₄O₁₂ 型構造で完全に指数付けされることがわかった [14] . さらに , CaCu_{3-x}Mn_xRu₄O₁₂ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) と CaCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂ ($x = 0, 0.5, 1$) の X 線回折パターンからも , これらの物質が AA'₃B₄O₁₂ 型構造で完全に指数付けされることがわかった . ただし CaCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂ ($x = 1.5$) においては , 10 % 程度の RuO₂ が観測された .

ここで , CaCu₃Ru₄O₁₂ の測定結果を述べる前に , CaCu₃Ru₄O₁₂ の結晶構造の特異な特徴をいくつ

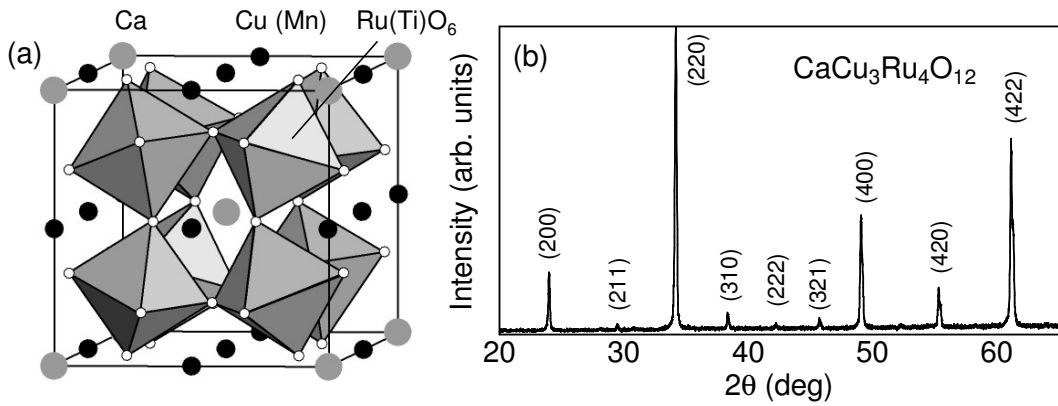


図 3.2: $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の (a) 結晶構造と (b) X 線回折パターン .

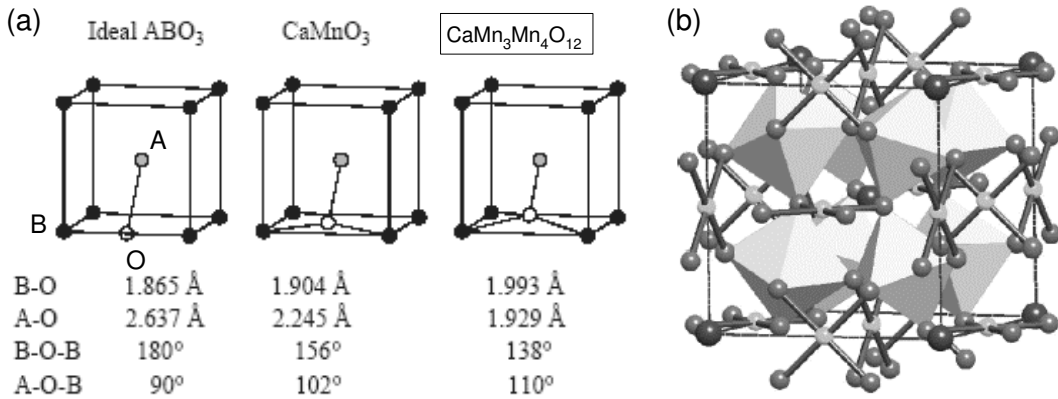


図 3.3: (a) ペロブスカイト型 Mn 酸化物における A-O, B-O 間距離と A-O-B, B-O-B 結合角 (文献 [13] より), (b) Cu サイトに着目した $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造 (文献 [15] より) .

か述べる (2章の $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 型構造についての説明も参照.) 図 3.3(a) はペロブスカイト型 Mn 酸化物における A-O, B-O 間距離と A-O-B, B-O-B 結合角を示している [13]. 一番左の図は B-O-B 結合角が 180° である理想的なペロブスカイト構造, 真ん中の図は B-O-B 結合角が 156° である CaMnO_3 , 一番右の図は B-O-B 結合角が 138° である $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ を表している. $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 構造である $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の面白い特徴は (1) A-O 間の距離が B-O 間の距離より短いということ, (2) A-O-B の結合角が理想的な 90° より顕著に大きいということである. 図 3.3(a) 一番左の図を見てわかるように, 通常の ABO_3 構造においては A-O 間の距離 (2.637 \AA) は B-O 間の距離 (1.865 \AA) より顕著に長く, また A-O-B の結合角は 90° である. ところが $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ においては A-O 間の距離 (1.929 \AA) は B-O 間の距離 (1.993 \AA) より短く, また A-O-B の結合角は 110° となる. $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ と同様に $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ においても, Cu-O 間の距離 (1.94 \AA) は Ru-O 間の距離 (1.98 \AA) より短く, Cu-O-Ru 結合角は 109.9° と理想的な 90° より大きい [11]. このことにより Cu3d と O2p の間に混成が生じ, Cu と Ru の間に相互作用が生じうる.

一般に, ペロブスカイト構造のひずみを示す指標として以下に示すトレランスファクター (t) が

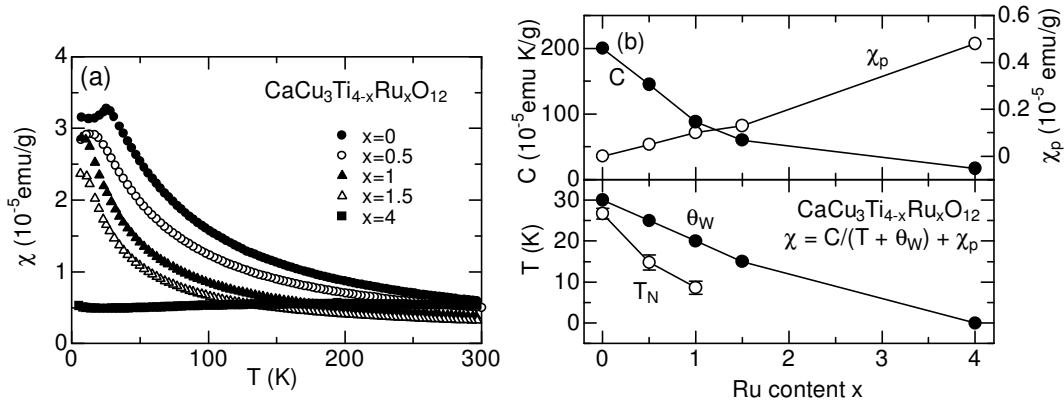


図 3.4: (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 4$) の磁化率と (b) キュリー定数, パウリ常磁性磁化率, ワイス温度とネール温度の x 依存性 .

ある . ペロブスカイト構造を ABX_3 とすると , t は

$$(A \text{ のイオン半径} + X \text{ のイオン半径}) = \sqrt{2} \times t \times (B \text{ のイオン半径} + X \text{ のイオン半径}) \quad (3.1)$$

と表される . Shannon のイオン半径 [12] にしたがって , $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ のトレランスファクターを計算すると $t = 0.74$ となった . 経験的にこの値はペロブスカイト構造を維持できるぎりぎりの値である . 通常 $0.75 < t < 0.9$ の範囲で , ABX_3 の結晶の対称性は斜方晶 , 単斜晶 , 正方晶になるが , $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の対称性が立方晶であることは驚きである .

小さな B-O-B 結合角に伴って , A' サイトの Cu の酸素配位数も変化する . 図 3.3(b) に Cu サイトに着目した $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造を示す . Cu の酸素配位数は 4 で , 酸素は平面的に配位することがこの図からわかる . 理想的なペロブスカイト構造では A イオンの周りの酸素配位数が 12 であることを考えるとこの値は非常に小さい . その小さな配位数の理由はこの物質が化学圧力の強い系であると同時に , A' サイトの Cu^{2+} が 3d 軌道の縮退を解くために , ヤーンテラー効果を引き起こし , 格子変形を引き起こしたからである . このように A' サイトと B サイトの間には大きな軌道の重なりが期待できる .

まずはじめに , 図 3.4(a) に $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の磁化率とともに , Ru を Ti で置換した $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 4$) の磁化率を示す . 図を見てわかるように , $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (図中の $x=4$ に対応) において温度にほとんど依存しない磁化率が観測された (この磁化率に関しては後ほど考察する .) またその他の試料においては , 低温に向かって磁化が上昇する温度依存性が観測され , さらに低温で反強磁性相転移に伴う磁化のピークが観測された . これらの磁化率は式 $\chi(T) = \chi_p + \chi_{loc}(T)$ でフィットされる . ここで χ_p はパウリ常磁性磁化率 , χ_{loc} はキュリー-ワイス型の磁化率を示す . この χ_{loc} はさらに $\chi_{loc}(T) = C/(T + \theta_W)$ と記述される . (C はキュリー定数 , θ_W はワイス温度を表す .) 図 3.4(b) に $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 4$) の C , χ_p , θ_W と T_N (Néel 温度) の x 依存性を示す . $x=0$ における C は 2×10^{-3} emu K/g であり , この値は $1.3 \mu_B/\text{Cu}$ に対応している . Cu^{2+} ($S = 1/2$) のモーメントから見積もられる有効磁気モーメントは $1.7 \mu_B/\text{Cu}$ であり , $1.3 \mu_B/\text{Cu}$ はこの値より 25 % ほど小さいが , これは $x = 0$ における Cu^{2+} が $S = 1/2$ の局在スピンモーメント

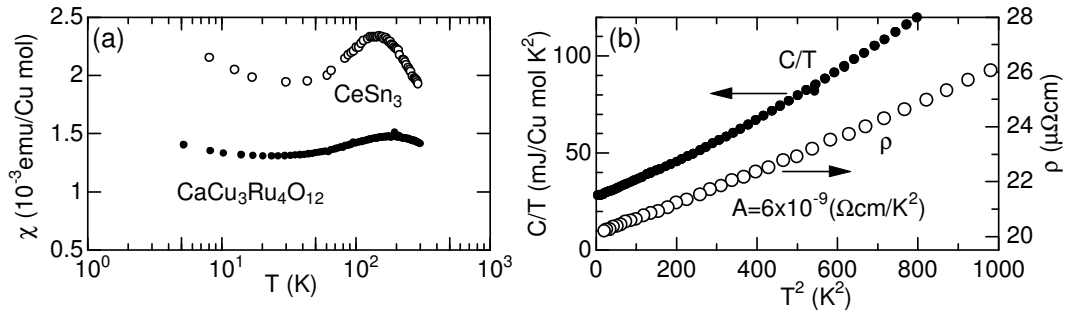


図 3.5: $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の (a) 磁化率, (b) 比熱と電気抵抗率 (CeSn_3 の χ は $\text{emu}/\text{Ce mol}$ の単位でとっていることを注意 [16]). また $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の磁化率は図 3.4(a) のデータと同一だが, 横軸を対数として表示し直した.

として働いていることを示している. x の増加とともに, C は急激に $x = 1.5$ における $6 \times 10^{-4} \text{ emu K/g}$ ($0.4 \mu_B/\text{Cu}$) まで減少し, χ_p は単調に増加する. $x = 1.5$ における C は $x = 0$ における C の約 $1/4$ であり, この C の減少は単なる元素置換による希釈効果ではない. またこの図からわかる重要な特徴はすべての組成の試料の磁化率が室温付近である値に漸近するように見えることである. これは χ_{loc} と χ_p の和が一定であることを示している. このことは局在モーメントである Cu^{2+} が x の増加とともに遍歴的になっていることを強く示唆している. $x = 4$ での χ は 200 K 以上で上式によってフィットされ, C の値は $1.7 \times 10^{-4} \text{ emu K/g}$ ($0.1 \mu_B/\text{Cu}$) となった. 200 K 以下ではこの磁化率は温度にほとんどよらない. $x=0$ に対する θ_W と T_N はそれぞれ 30 K と 27 K でこれまでに観測されている結果とほぼ一致している [15]. T_N は x の増加とともに減少し, $x = 2$ 付近で消失する. このように磁化測定から $x = 2$ 付近において, 反強磁性体からパウリ常磁性体への転移が観測された.

この Cu^{2+} の非局在化の微視的な機構はまだ明らかでない. 著者は局在した Cu^{2+} モーメントが Ru の $4d$ 電子と相互作用し, 近藤効果を通して, 遍歴し始め重い電子状態を形成すると提案したい. ここで $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の重い電子状態の証拠を示したいと思う. まずはじめに $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ が典型的に f 電子系重い電子に見られるような磁化率を発現することを示す. 図 3.5(a) に示されるように, $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の磁化率の振る舞いは典型的な f 電子系重い電子物質の CeSn_3 と非常によく似ている. パウリ常磁性磁化率の絶対値は $1.4 \times 10^{-3} \text{ emu}/\text{Cu mol}$ と自由電子のそれよりおよそ 2 桁大きい. また 200 K 付近に近藤ピークに対応するピークを観測した. これらの結果は 200 K 以下で重い電子状態を形成するために, 局在した Cu のモーメントと Ru $4d$ 電子が相互作用していること示唆している. 2 番目の証拠は大きな電子比熱係数である. 図 3.5(b) は $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の比熱 (C) を表している. 磁氣的秩序がない場合, 比熱は電子比熱 (C_e) と格子比熱 (C_{ph}) の和で $C = C_e + C_{ph}$ と表される. さらに C_e は $C_e = \gamma T$ (γ : 電子比熱係数), C_{ph} は $C_{ph} = \beta T^3$ (β : 定数) と記述される. 横軸を T^2 , 縦軸を C/T と取ると, 電子比熱係数は縦軸の切片で与えられ, その値は $28 \text{ mJ}/\text{Cu mol K}^2$ で自由電子のそれより 20 から 30 倍大きくなった. ウィルソン比 ($R_W \equiv \pi^2 k_B^2 \chi_p / 3 \mu_B^2 \gamma$) は 3.8 であり, 他の重い電子系物質で観測されている値とよく一致している. 3 番目の証拠は電気抵抗率が典型的な重い電子の挙動を示すことである. 図 3.5(b) に示されるように, $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の電気抵抗率

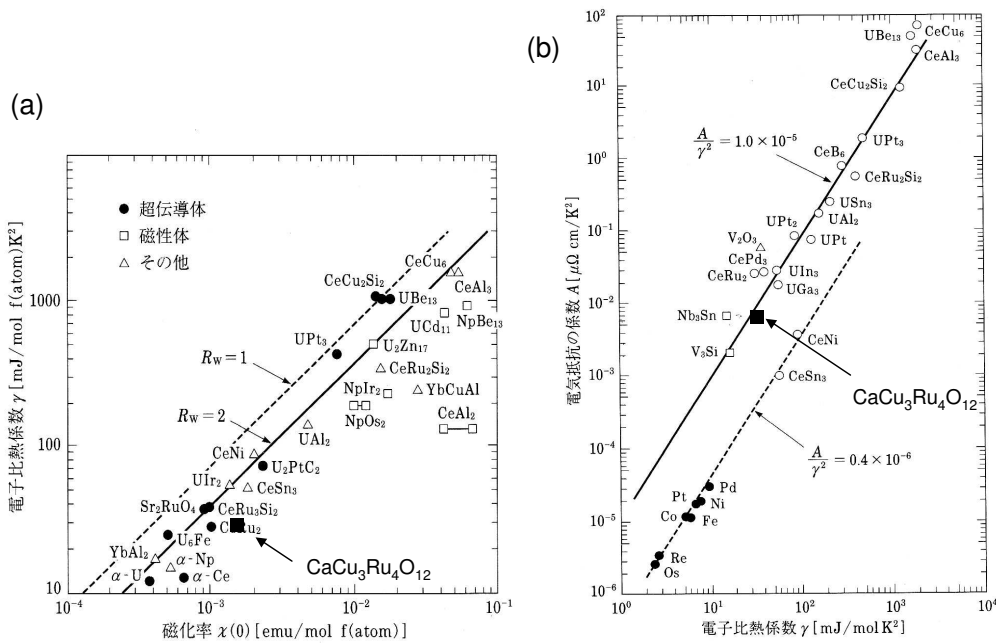


図 3.6: 様々な f 電子系物質の (a) ウィルソン比と (b) 門脇-ウッズの関係 (文献 [1] より)

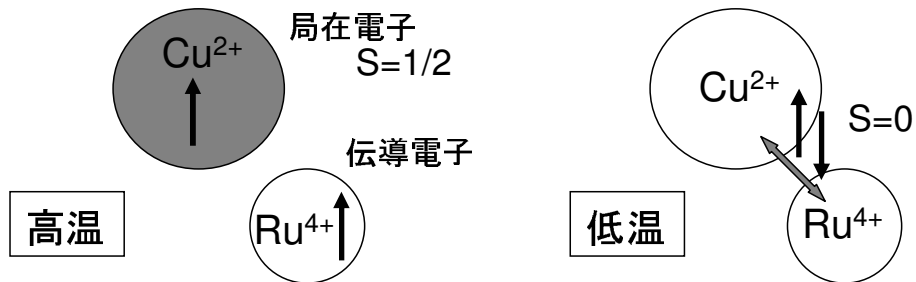


図 3.7: $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における重い電子状態の模式図．左図は高温状態，右図は低温状態を表す．

は低温で T^2 に比例し $\rho = AT^2 + \rho_0$ (A : 定数, ρ_0 : 残留抵抗) で記述される．これはフェルミ流体に期待される式である．その係数 A は $6 \times 10^{-9} \text{ } \Omega\text{cm}/\text{K}^2$ となり A/γ^2 は門脇-ウッズの関係を満たす．これらの増大した χ_p , γ , A は 緒言で述べたように重い電子系の特徴である．

図 3.6(a) に様々な f 電子系物質のウィルソン比を (b) に門脇-ウッズの関係を示す．四角のプロットは本研究によって観測された上記 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の結果を表す．重い電子系においてはウィルソン比 ($\propto \chi/\gamma$) と門脇-ウッズの関係 (A/γ^2) がほとんど物質に依存しない．このことは重い電子状態がランダウのフェルミ液体の描像で説明されることを意味している．この図からわかるように $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ は重い電子系の中でも比較的有効質量の増大の小さい (10 倍程度) 価数揺動物質に属すると考えられる．

図 3.7 に $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における重い電子状態の模式図を示す．左図の高温状態では Cu^{2+} は局在モーメントとして働くが，右図の低温状態になると伝導電子である Ru^{4+} と近藤結合を作り，スピン

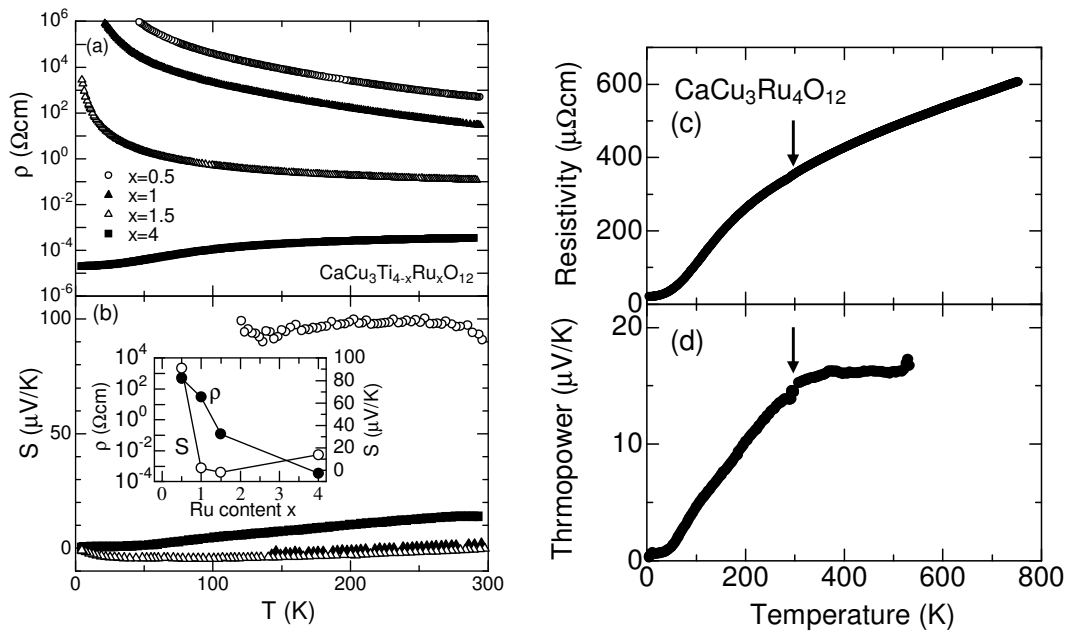


図 3.8: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 4$) の (a) 電気抵抗率, (b) 熱起電力 S . 挿入図は ρ と S の 300 K における x 依存性を示す.

は 1 重項状態となって磁化率が減少する．これが $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における重い電子状態である．

次に $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の重い電子状態の新奇性についていくつか述べたい．まずはじめにこれは伝導電子を重くするために Cu^{2+} が Ce^{3+} のように振舞う初めての化合物であると言える．これはさきほど述べた RuO_6 八面体と Cu-O placket が陵共有で結合しているという特異な結晶構造による．2 番目にこの物質は A サイトが電気伝導に寄与しているペロブスカイト構造であると言える．実際にバンド計算によれば Cu^{2+} の状態密度がわずかにフェルミ面を切っている [17, 18]．緒言で述べたように価数揺動状態では Cu^{2+} の状態密度がフェルミ面付近まで上昇してもよい．A サイトが伝導に寄与することは非常に珍しく, BiNiO_3 のみがこれまで報告された唯一の例である [19]．3 番目に伝導電子は $\text{Ru} 4d$ で, $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ が磁性元素によって構成されながら, その基底状態が非磁性ということである．よく知られているように, ペロブスカイト酸化物 SrRuO_3 は強磁性金属であり, CaRuO_3 は反強磁性体である．このようにこの物質が非磁性であることは驚くべきことである．

この重い電子状態に起因した非常に変わった金属絶縁体転移が $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 4$) において観測された．図 3.8(a) に $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 4$) の電気抵抗率を示す．300 K における絶対値は $x=0$ の 10^3 から $x=4$ の $10^{-4}\Omega\text{cm}$ まで変化する．温度依存性は $x=1.5$ では半導体的であるのに対して, $x=4$ では金属的となった．図 3.8(b) に $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 4$) の熱起電力を示す．期せずして熱起電力は $x=0.5$ の $100\mu\text{V/K}$ から $x=1$ の $1\mu\text{V/K}$ へと急激に減少した．なおこのとき $x=1$ の電気抵抗率は依然高いままである．また熱起電力の絶対値は室温で $15\mu\text{V/K}$ で通常の金属より一桁程度大きい．このことは $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の有効質量が自由電子の質量の 10 倍程度であることを示している．

ここで $x=1$ における小さな熱起電力と大きな電気抵抗率について議論する．通常温度に比例する

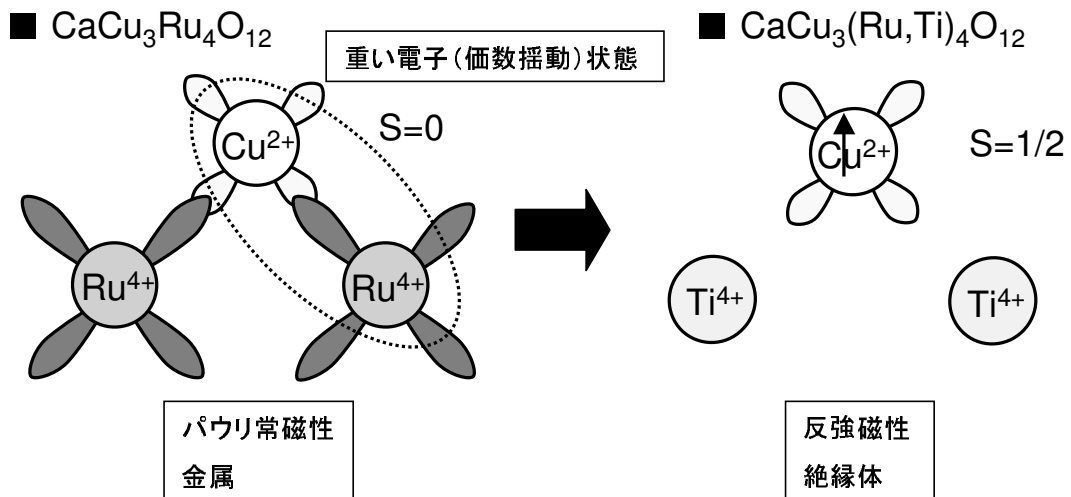


図 3.9: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ における Ti ドーピングによる磁性非磁性転移と金属絶縁体転移を定性的に説明する模式図.

小さな熱起電力は金属によって示される．よって $x = 1$ における小さな熱起電力は Cu^{2+} の非局在化がすでに $x = 1$ で始まっていることを示している．図 3.4(b) のキュリー定数の変化より， $x = 1$ においてすでに約半分の Cu^{2+} が非局在化していることがわかる． Cu^{2+} の 50 % が非局在化しているとしてそれらの電子がフェルミ面を形成するとフェルミエネルギーは 1.4 eV となる．この値は室温で約 $1 \mu\text{V}/\text{K}$ の熱起電力を与える．これは観測された結果とよく一致する．一方で，電気抵抗率はまだ大きいので，局所的な近藤結合によって Cu^{2+} が非局在化した状態が実現していると考えられる．熱起電力は伝導するキャリアあたりのエントロピーをみる直接的なプローブであり，試料の絶縁体的部分の影響をほとんど受けない．

ここで $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{2.5}\text{Ru}_{1.5}\text{O}_{12}$ において観測された磁性非磁性転移と金属絶縁体転移の関係について考察する．図 3.9 に Ti ドーピングによる Cu と Ru の軌道のネットワークの変化を模式図として示す． Ru^{4+} ($4d^4$) は d 電子を 4 つ持っているのに対して， Ti^{4+} ($3d^0$) は d 電子を持っていない．したがって，Ru を Ti で置換することによって Cu と Ru のネットワークが分断され，電気伝導が起らなくなり，絶縁体となる．また同時に Cu と Ru の間にあった重い電子状態も消失し，Cu の磁気モーメントが現れる．これがこの相転移の起源である．Ramirez らも，我々と独立に $\text{ACu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{O}_{12}$ ($A=\text{La}, \text{Ca}$) において，金属絶縁体転移を観測している [20]．彼らの比熱測定の結果より，Ti をドーピングすると Cu^{2+} イオンの磁気エントロピーが生じることがわかる．これは我々の磁化測定の結果とよく一致している．

通常重い電子系では近藤温度付近に電気抵抗率や熱起電力にキックが観測される．本研究の系においてはこの温度は 200 から 300 K 程度だと考えられるので高温領域まで電気抵抗率と熱起電力を測定した．図 3.8(c), (d) に $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の 800 K までの電気抵抗率と 540 K までの熱起電力を示す．電気抵抗率においては $\sim \log \frac{W}{k_B T}$ (W : 伝導電子のバンド幅) に比例する温度依存性は見られないが， f 電子系の CeSn_3 と非常によく似た温度依存性が見られた．矢印で示した室温付近に緩やかなキックをも

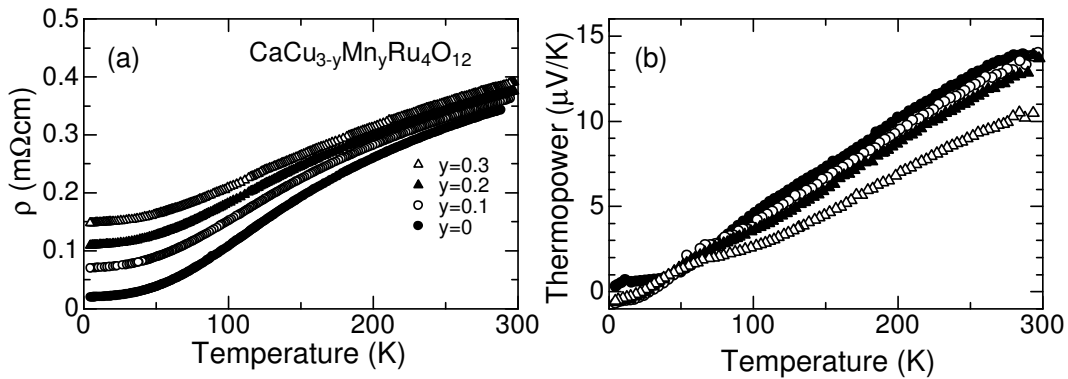


図 3.10: $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の (a) 電気抵抗率, (b) 熱起電力.

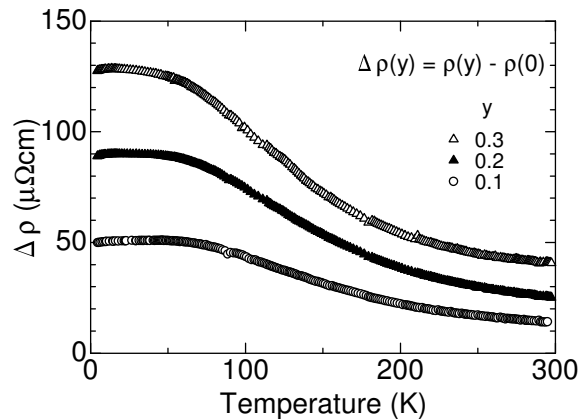


図 3.11: $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0.1, 0.2, 0.3$) の電気抵抗率 $\rho(y)$ と $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の電気抵抗率 $\rho(0)$ の差 $\Delta\rho(y)$ の温度依存性.

ち、この矢印以上の温度でインコヒーレントな伝導が起きていると考えられる。また $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の熱起電力は f 電子重い電子系物質である CeSn_3 のそれと非常によく似ている [21]。電気抵抗率と同様に矢印で示した室温付近で緩やかなキックをもつ。したがって室温以上でインコヒーレントな輸送特性が見えているものと考えられる。

これまで Ru サイトを Ti で置換した試料の磁化、輸送特性を議論してきた。次に Cu サイトを Mn で置換した試料の輸送特性、磁化率を示しその特性について議論する。Ti 置換効果と同様に、Mn 置換によっても異常な置換効果が観測された。図 3.10(a) に $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の電気抵抗率を示す。図を見てわかるように電気抵抗率は y が増加するとともに、系統的に上昇していることがわかる。もし A' サイトの Cu が伝導に関係なければ、電気抵抗の変化は見られないはずである。よって、このことは Cu が伝導に寄与していることを間接的に示している。この電気抵抗率の上昇は Mn ドーピングによる不純物散乱が原因である。不純物散乱は通常温度にはよらず、不純物の導入された試料の電気抵抗率は不純物のない試料のそれと比べて、温度依存性の全体の挙動は電気抵抗率の高い方へ、残留抵抗の分だけ平行に移動するはずである。しかしながら、図 3.10(a) の結果は

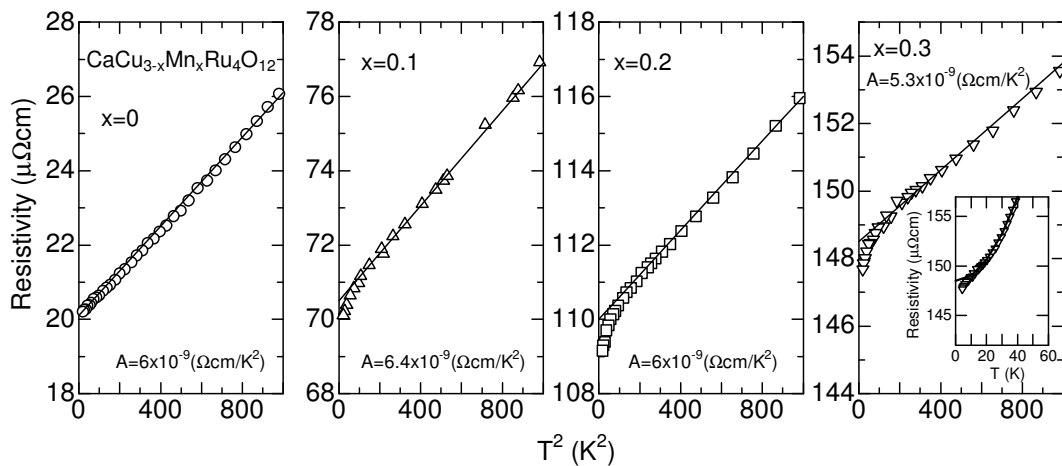


図 3.12: $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の電気抵抗率 (横軸を T^2 の関数としてプロットした.)

そうではない。4.2 K における残留抵抗は Mn 量に比例して増加し、通常の金属における不純物散乱に見えるが、室温付近ではほとんど y によっていない。図 3.11 に $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0.1, 0.2, 0.3$) の電気抵抗率 $\rho(y)$ と $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の電気抵抗率 $\rho(0)$ の差 $\Delta\rho(y)$ の温度依存性を示す。100 K 以下で顕著に残留抵抗が大きいことがわかる。

このことは重い電子のシナリオから理解することが出来る。すなわち、近藤温度に近い室温付近では Mn^{3+} と Cu^{2+} はともに伝導電子にとっては不純物として働くが、近藤温度以下では Cu^{2+} はコヒーレントに伝導するために、 Mn^{3+} のみが不純物として働くのだろう。

熱起電力の結果からも異常な不純物置換効果が観測された。図 3.10(b) に $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の熱起電力を示す。 x が増加するとともに熱起電力の絶対値は系統的に減少し、 $x=0.3$ における絶対値は室温で $3 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度 $x=0$ のデータに比べて小さくなった。電気抵抗率の低温での上昇は不純物によって散乱時間が短くなったことを意味していたが、通常熱起電力は 0 次のオーダーで散乱時間にはよらず、有効質量 (m^*) とキャリア濃度 (n) の関数となる (3次元自由電子気体においては $S \sim m^*/(n)^{2/3}$ と表される [21])。キャリア濃度が大きくなれば熱起電力は減少するが、金属的な電気伝導から分かるように、この物質中にはキャリアが非常にたくさんいるので、 Mn^{3+} の置換によってわずかにキャリア濃度がかわっても熱起電力の大きさはほとんど変化しない。よってこの熱起電力の減少は有効質量の減少に帰すると考えられる。

さらに詳細に図 3.10(a) の結果を考察する。図 3.12 に 30 K 以下の $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の電気抵抗率を示す。ここで図の横軸を T^2 にとった。残留抵抗は Mn を Cu サイトに 0.1 置換するごとに約 $40 \mu\Omega\text{cm}$ ずつ上昇している。残留抵抗は不純物量にほぼ比例しており、低温では通常の不純物による残留抵抗として説明される。 T^2 の比例係数 A は $x=0.2$ までは顕著な変化は見られないが、 $x=0.3$ では若干減少した。これは電子相関が弱まったことを意味しており、 $x=0.3$ の試料で熱起電力が減少したことと対応している。また、Mn のドーピング量が増加するとともに、10 K 以下での電気抵抗率の温度依存性は T^2 からずれ始め、 T に比例する温度依存性に变化した (図から

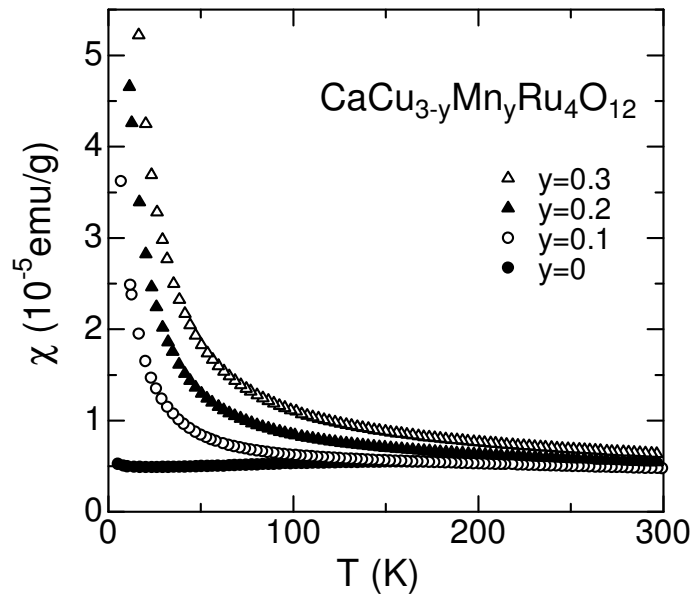


図 3.13: $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の磁化率 .

は電気抵抗率が T^2 の温度依存性よりも早く減少しているように見える。) 通常の不純物置換においては低温で電子が局在することによって抵抗率が上昇することは直感的に理解できるが, この $\rho \propto T^2$ から $\rho \propto T$ への温度依存性の変化は理解しがたい.

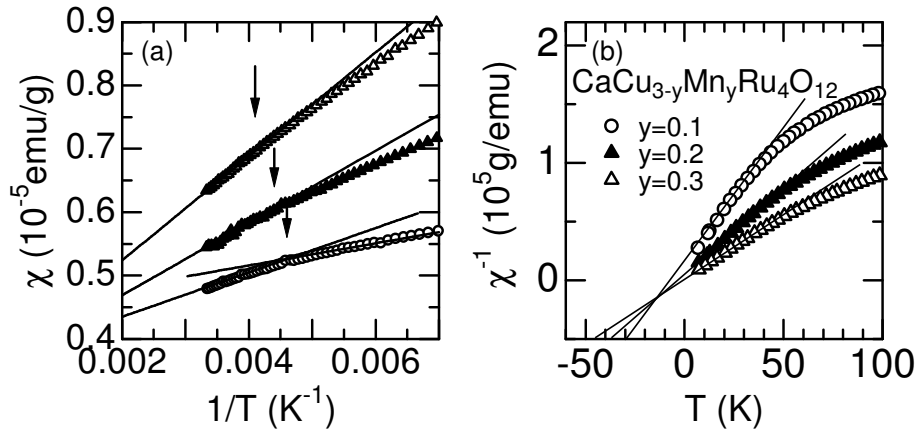


図 3.14: $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の (a) $\chi - T^{-1}$ プロット, (b) $\chi^{-1} - T$ プロット .

図 3.13 に $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の磁化率を示す. 図を見てわかるように磁化率のデータは $y > 0$ でキュリー-ワイス則に従う. 図 3.14(a) に図 3.13 のデータの $\chi - T^{-1}$ プロットを示す. $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ においては近藤温度に対応する 200 K 付近にスピン-重項状態に対応する磁化の減少が見られた. Mn ドーピングを行っても 200 K 付近に, これに対応する磁化の減少が見られる. これは Mn ドーピングを行ってもまだ近藤結合が残っていることを意味している. $x=0.1$ の試料において 240 K 以上で観測された有効磁気モーメントは $4.9 \mu_B/\text{Mn}$ で, この値はほとんど Mn^{3+}

の $S = 2$ によって説明される．ところが 240 K 以下において，キュリー定数から見積もった有効磁気モーメントは $2.4 \mu_B/\text{Mn}$ で $\text{Mn}^{3+}(S = 2)$ から期待する値の半分となった．この理由はまだわからないが，ひとつの可能性は Mn^{3+} が隣り合う Cu^{2+} と反強磁性的に相互作用しているということである．また Mn のドーピング量とともに系統的にキंकを示す温度が上昇している．これは Mn ドーピングによってフェルミ流体としての性質が強まっていることを表している．この結果は電気抵抗率の係数 A や熱起電力の絶対値の減少と一致している．

図 3.14(b) に $\chi^{-1} - T$ プロットを示す．Mn ドーピングを行うとワイス温度は負になることがわかる．その大きさは $x = 0.1$ において -30 K であり，ドーピング量が増加するとともにワイス温度の大きさは増加し， $x = 0.3$ において約 -50 K となる．ワイス温度が負であることは，反強磁性的相互作用が存在することを意味するが，このことは前パラグラフで述べた「ドーピングされた Mn 量から見積もられる有効磁気モーメントに比べて実験値が小さく， Cu^{2+} と Mn^{3+} が反強磁性的に相互作用しているのではないか」という予想を裏付けている．Ti 置換効果において，反強磁性体からパウリ常磁性体への転移が見られたように，Mn 置換をすると反強磁性的な相互作用が現れた．電気抵抗率に見られた 10 K 以下の T に比例する温度依存性はこの反強磁性的相互作用と関係しているかもしれない．自己無撞着なスピン揺らぎの理論によれば反強磁性状態における電気抵抗率の温度依存性は 2 次元で T ，3 次元で $T^{1.5}$ に比例し（文献 [1]，81 ページ参照），フェルミ流体の T^2 より小さい．

磁化・比熱・輸送特性のようなマクロスコピックな実験だけでなく，ミクロスコピックな測定も詳細な議論のためには欠かせない．最近，Tran らによる光電子分光の測定によって Cu の価数が +2 であり，フェルミ面近傍に Cu と Ru の間の混成した状態が観測された [23]．これは Cu と Ru の間の近藤結合の微視的な証拠となるだろう．またフェルミ流体である Sr_2RuO_4 が 1.5 K で超伝導を示し [24]，さらに近藤温度が 500 K 以上の f 電子物質 CeRu_2 において 6.2 K の超伝導が見られることから [1]， $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ においても超伝導が見られることを期待した．0.3 K までの電気抵抗率を測定したが，残念ながら超伝導は観測されなかった [25]．d 電子系における重い電子状態（価数揺動状態）はおそらく $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ にのみ見られる現象ではないだろう． $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ と同じ結晶構造である $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ においても，パウリ常磁性磁化率と，低温で T^2 に比例する電気抵抗率が観測されており [26]，この物質も d 電子系における重い電子物質の候補のひとつであると考えられる．

3.4 まとめ

A' サイトに秩序的にイオン半径の小さな Cu^{2+} が配置されることにより， $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における Ru-O-Ru 結合角はペロブスカイト構造の中でも特に小さい 139° となる．この小さな結合角にも関わらず，結晶の対称性は立方晶を保ったままである．したがって， $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ は非常に化学圧力の強い系であると言える．その結晶構造の特異性のために，A' サイトの Cu^{2+} は伝導に寄与し，その結果非常に変わった物性が観測された．その観測結果からこの物質は近藤温度は 200 K 程度の，f 電子系と等価な d 電子系重い電子（価数揺動）物質であることが明らかになった．磁化率の測定によって，近藤温度以下ではスピン一重項状態が観測され，それ以上の温度では輸送特性の測定によってインコヒーレントな伝導が観測された．このような電子の局在性と遍歴性は電子の粒子性と波動性と密

接に関係しており、この系では比較的高温である室温付近で量子現象が見えているといえる。

またこの重い電子状態は Ru を Ti で置換することで壊され、反強磁性状態が観測された。さらに Cu を Mn で置換すると、Mn イオンが反強磁性的な相互作用を持つことがわかった。

参考文献

- [1] 上田和夫, 大貫惇睦: 重い電子系の物理, 裳華房, 1998.
- [2] 堂山昌男監訳: キッテル固体の量子論, 丸善, 1972.
- [3] 伊達宗行 (監修), 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也 (編): 大学院物性物理 (2)-強相関電子系, 講談社, 1997.
- [4] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎: 高温超伝導体の物性, 培風館, 1995.
- [5] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen: *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3729.
- [6] T. Valla, P. D. Johnson, Z. Yusof, B. Wells, Q. Li, S. M. Loureiro, R. J. Cava, M. Mikami, Y. Mori, M. Yoshimura, and T. Sasaki: *Nature* **417** (2002) 627.
- [7] S. Nakatsuji, D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, K. Sugahara, M. Yoshioka, and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 137202.
- [8] I. M. Bradaric, I. Felner, and M. Gospodinov: *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024421.
- [9] M. A. Subramanian, and A. W. Sleight: *J. Solid State Chem.* **167** (2002) 126.
- [10] W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Takeya, I. Tsukada, and Y. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2373.
- [11] S. G. Ebbinghaus, A. Weidenkaff, and R. J. Cava: *Solid State Sciences* **4** (2002) 347.
- [12] R. D. Shannon: *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [13] R. Przenioso, I. Sosnowska, E. Suard, A. Hewat, and A. N. Fitch: *Physica B* **344** (2004) 358.
- [14] M. Labeau, B. Bochu, J. C. Joubert, and J. Chenavas: *J. Solid State Chem.* **33** (1980) 257.
- [15] A. Koitzsch, G. Blumberg, A. Gozar, B. Dennis, A. P. Ramirez, S. Trebst, and S. Wakimoto: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 052406.

- [16] T.-W. E. Tsang, K. A. Gschneidner, Jr., O. D. McMasters, R. J. Stierman, and S. K. Dhar: Phys. Rev. B **29** (1984) 4185.
- [17] S. F. Mater, and M. A. Subramanian: Mater. Lett. **58** (2004) 746.
- [18] U. Schwingenschlögl, V. Eyert, and U. Eckern: Chem. Phys. Lett. **370** (2003) 719.
- [19] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, K. Kato: J. Mater. Chem. **12** (2002) 3733.
- [20] A. P. Ramirez, G. Lawes, D. Li, and M. A. Subramanian: Solid State Commun. **131** (2004) 251.
- [21] G. D. Mahan: Solid State Phys. **51** (1998) 81.
- [22] N. F. Mott, and H. Jones : The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover Publications, 1958.
- [23] T. T. Tran, and T. Mizokawa : private communication.
- [24] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednortz, and F. Lichtenberg: Nature **372** (1994) 532.
- [25] J. Takeya, I. Tsukada, and Y. Ando : unpublished.
- [26] M. A. Subramanian, W. J. Marshall, T. G. Calvarese, and A. W. Sleight: J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 1569.

第4章 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) における室温強磁性

4.1 緒言

ペロブスカイト構造を有する遷移金属酸化物は多くの興味深い現象を示す。Mn 酸化物における巨大磁気抵抗効果 [1]，強磁性相と絶縁体相の相分離現象 [12]，電流を印加することにより，抵抗値が変化することを利用する RRAM 効果 [3]，銅酸化物における高温超伝導 [4]，超伝導相と絶縁体相の相分離現象 [5]，Ti 酸化物における強誘電性，圧電性 [6] 効果など枚挙に暇がない。ペロブスカイト Co 酸化物もまたスピン状態転移 [7, 8]，強磁性 [9]，熱電変換効果 [10] などのとても豊かな物理を含んでおり，活発に研究が行われている分野のひとつである。著者らは A サイト秩序型ペロブスカイト Co 酸化物 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の焼結体試料において，335 K で強磁性相転移を観測した。この相転移温度はペロブスカイト型 Co 酸化物中で最も高く，その起源解明に興味をもたれる。本章ではまずはじめにペロブスカイト型 Co 酸化物におけるこれまでの強磁性研究を概観し，さらに新奇な A サイト秩序型 Co 酸化物 $\text{Sr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{CoO}_{3-\delta}$ を紹介する。その後， $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の示す特異な物性を述べ，最後にこの強磁性の起源について議論する。

4.2 ペロブスカイト型 Co 酸化物における強磁性のこれまでの研究

まず初めに，ペロブスカイト型 Co 酸化物におけるこれまでの強磁性研究の概観を述べる。代表的なペロブスカイト型 Co 酸化物として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ があげられる。図 4.1 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の 50 mT における磁化の (a-c) 温度依存性と (d) 磁場依存性を示す [9]。図からわかるように， $x = 0.04$ 以

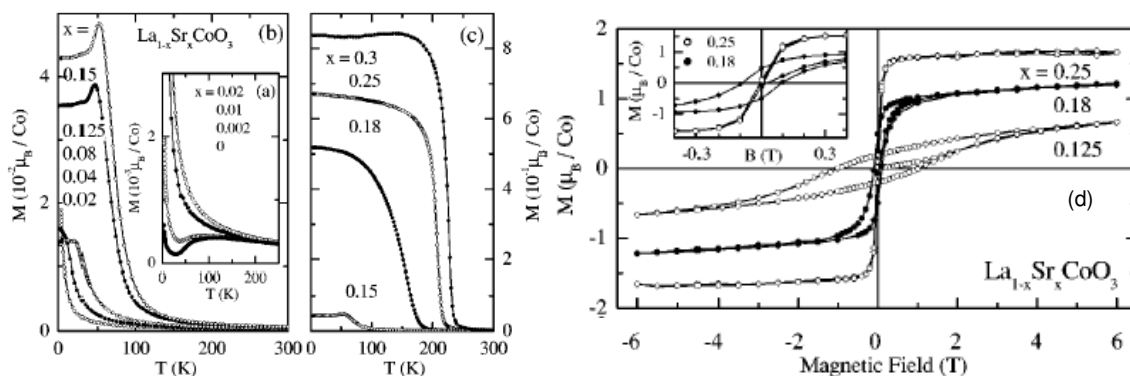


図 4.1: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁化の (a-c) 温度依存性と (d) 磁場依存性 (文献 [9] より)。

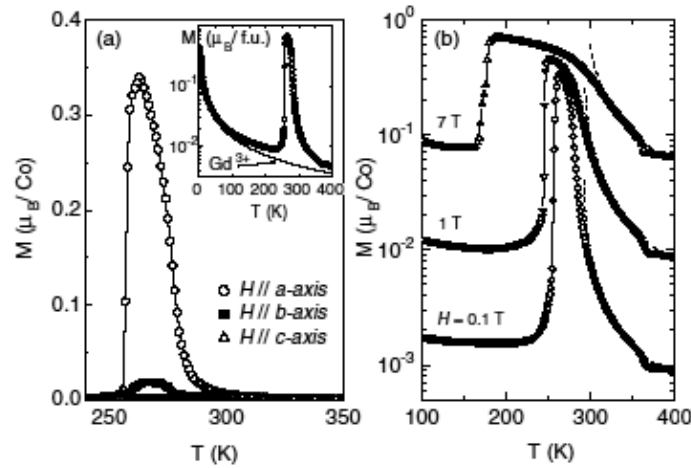


図 4.2: $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の (a) 各軸方向における磁化の温度依存性, (b) 0.1, 1, 7 T における磁化の温度依存性 (文献 [12] より) .

上のすべての組成において強磁性が現れ, $x = 0.15$ においては強磁性相転移温度 (T_c) は約 100 K で磁化は約 $0.04 \mu_B/\text{Co}$, さらに $x = 0.3$ においては T_c は 230 K で, 磁化は約 $0.8 \mu_B/\text{Co}$ となっている. このように強磁性相転移温度と磁化は x が増加するとともに, 系統的に増加する. また図 4.1(d) からわかるように, 飽和磁化の値は $x = 0.25$ において $1.6 \mu_B/\text{Co}$ であり, Co^{3+} の中間スピン状態 ($S = 1$, $2 \mu_B$) と Co^{4+} の低スピン状態 ($S = 1/2$, $1 \mu_B$) の平均値として理解できる. このことは, この系の強磁性が Mn 酸化物と同様に 2 重交換相互作用によって発現していることを示唆している. ペロブスカイト型 Co 酸化物に見られる強磁性相転移温度はもっとも高く 250 K 程度であり, ペロブスカイト Mn 酸化物の最高である 380 K [11] に比べると顕著に低い.

最近 A サイト秩序型ペロブスカイト Co 酸化物 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Y}$ と希土類元素) が広く研究されている [12, 13, 14]. 図 4.2 に $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の磁化の温度依存性を示す. 図 4.2(a) からわかるように, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ は 290 K で強磁性相転移を示す [12, 15, 16]. この相転移温度は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の T_c より大きい. さらに, 降温にともない強磁性状態から反強磁性状態への相転移が 255 K で観測される. このような複雑な磁性は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ で見られた 2 重交換相互作用では説明できない. そもそも $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の Co の価数はちょうど 3 価で, キャリアはドーブされておらず, さらに図 (b) からわかるように 7 T における磁化は最大で $0.6 \mu_B/\text{Co}$ であり, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と同様の単純な 2 重交換相互作用では説明できない. この物質の磁性は軌道秩序によって導入された一次元的強磁性秩序間の超交換相互作用や 2 重交換相互作用によって説明される.

この複雑な磁性は次のように説明される. 図 4.3(a) に $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の結晶構造を示す. $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 中では, A サイトの Gd と Ba が c 軸方向に規則的に配列し, さらに酸素が規則的に欠損することに伴って, CoO_5 ピラミッド構造が a 軸方向に一次元的に伸びた鎖構造が形成される. 図 4.3(b) に結晶構造と単結晶の磁化のデータから推測される各サイトにおける Co^{3+} のスピン状態と軌道秩序状態図を示す. 灰色丸は低スピン状態の Co^{3+} , 黒丸は中間スピン状態の Co^{3+} を表している. 灰色丸は CoO_5 ピラミッド, 黒丸は CoO_6 八面体中に位置する. この軌道秩序のモデルは Taskin らによって考

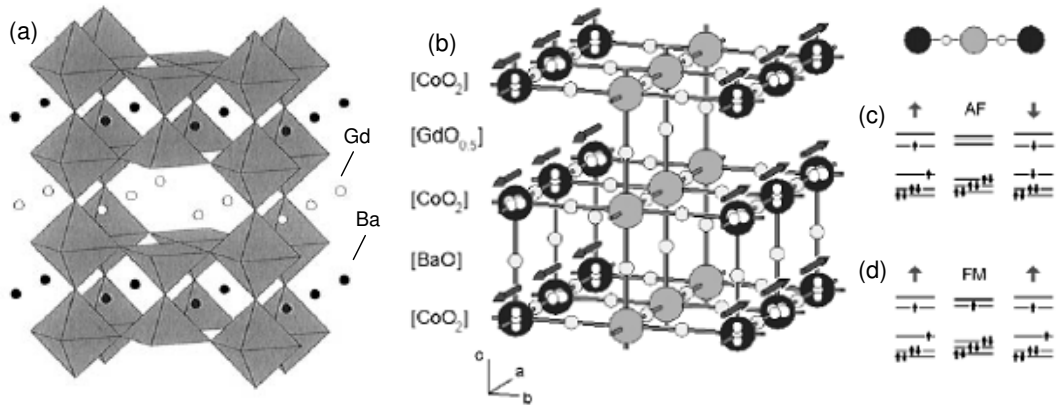


図 4.3: $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の (a) 結晶構造, (b) 各サイトにおける Co^{3+} のスピン状態, (c) 反強磁性のモデルと (d) 強磁性状態のモデル (文献 [12] より) .

えられ, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の奇妙な強磁性は軌道秩序の観点から説明されている [12] . すなわち, $S = 1$ の中間スピン状態にある Co^{3+} イオンの d 軌道が 350 K で a 軸に沿って反強磁性的に軌道整列し [13] , この軌道秩序が a 軸に沿った強磁性磁気秩序を誘起するというモデルである (この反強磁性的軌道秩序によって, 強磁性的磁気秩序を生じる機構に関しては 4.4 節の概説を参照) . 図 4.3(c) に示すように, この a 軸に沿った一次元的強磁性的秩序は超交換相互作用のために b 軸にそって反強磁性的に整列すると期待される . これが 255 K 以下での反強磁性の原因となる . また図 4.3(d) に示すように, 高温で熱的に励起されたキャリアを媒介して, 一次元的な強磁性秩序をそろえるために 2 重交換相互作用が働き, 255 から 290 K の間は強磁性状態となる .

4.3 新奇な A サイト秩序型ペロブスカイト Co 酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

2003 年に, 新奇な A サイト秩序型ペロブスカイト Co 酸化物 $\text{Sr}_{0.67}\text{R}_{0.33}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}$) が Withers らと Istomin らによって独立に報告された [15, 18, 19, 20] . 図 4.4(a) に Withers らによって解析された $\text{Sr}_{0.67}\text{R}_{0.33}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}$) の結晶構造を示す . 彼らの構造解析によると Sr と R はそれらの異なるイオン半径のために図に示されるように整列する . 大きな白丸には R が, 大きな黒丸には Sr が規則的に並び, 大きな灰色丸には, R と Sr がランダムに配置される . R イオンは ab 面内の 2 つのサイトを占め, a 軸の格子定数は通常のペロブスカイト構造の a 軸の 2 倍となる . オーダーした ab 面は $\cdots R-R-Sr-Sr \cdots$ のような 4 つのセルを単位として c 軸方向に積層することで c 軸の長さは通常のペロブスカイト構造の c 軸の 4 倍となる .

図 4.4(b) に Istomin らによって解析された $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ の結晶構造を示す . 図からはわからないが, Sr と Y は秩序構造を持ち, Withers らの解析した結晶構造とほぼ一致している . 一点異なるのは, Sr と Y が秩序構造を持つだけでなく, 酸素欠損も秩序構造を持ち, ブラウンミラライト構造によく似ていることである . 図中に丸で囲った 4 つ見える酸素のうち 1 つのみが実際にランダムに占められており, もしこの酸素がすべてなくなれば完全にブラウンミラライト構造と一致する .

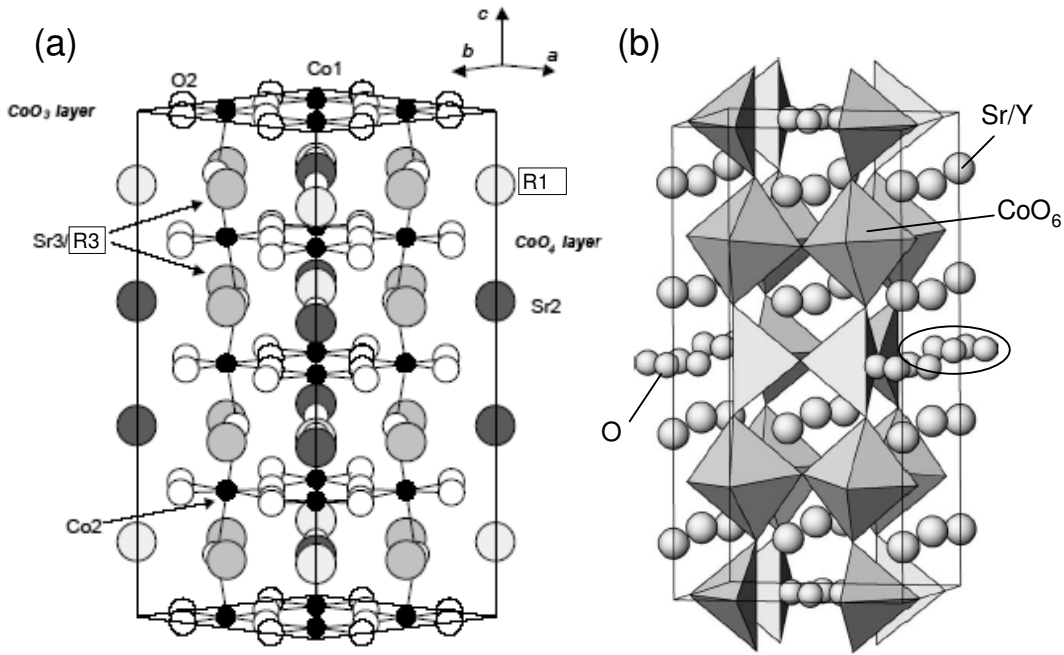


図 4.4: (a) Withers らによって解析された $\text{Sr}_{0.67}\text{R}_{0.33}\text{CoO}_{2.79}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}$) の結晶構造 (文献 [15] より) (b) Istomin らによって解析された $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ の結晶構造 (文献 [20] より . 丸で囲った 4 つ見える酸素のうち実際に占められているのは 1 つだけであることを注意すること . またもしこの丸で囲った酸素がすべてなくなればブラウンミラライト構造となる .) .

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の磁気的特性は $x=0.1$ [21] と 0.33 [22] について測定されているのみである . 組成に関してはこれまで $x = 1/3$ のみが研究対象となっていた . ここでもし $\text{Sr}_{0.75}\text{R}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$ の組成が作製されれば , Sr と R のランダムに配置されたサイトは Sr のみによって占められ , $\text{Sr}:\text{R}=3:1$ の組成における A サイト秩序が実現すると考えられる (図 4.5 参照 .) そこで著者はその $x = 1/4$ 付近の特異な Sr と Y の整列が新奇な磁性を発現すると期待した .

4.4 強相関電子系の磁性

この章に関する磁性の理論を簡単に紹介する . 2 重交換相互作用に関しては文献 [11, 23] を参考にした . また軌道秩序と磁性の関係に関しては文献 [24] を参考にした .

4.4.1 2 重交換相互作用

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 , Co 酸化物の強磁性状態は 2 重交換相互作用によって , 説明されている . 図 4.6 に 2 重交換相互作用の模式図を示す . 強磁性相転移温度 (T_c) 以上の温度では図 (a) のように , 各サイトのスピンは隣のサイトに対して弱い反強磁性的相互作用を感じながら , それぞれの方向を向いている . e_g 軌道にホールが導入されると , そのホールの運動エネルギーの利得を得るた

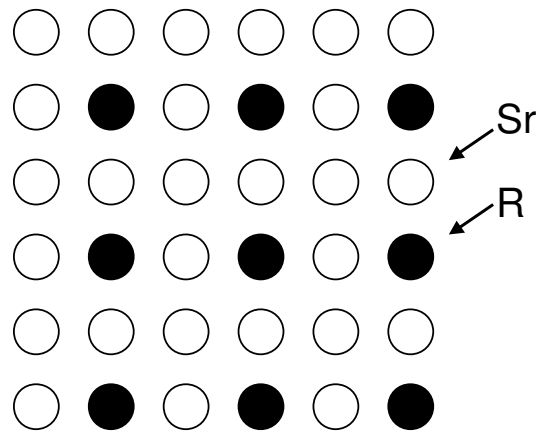


図 4.5: $\text{Sr}_{0.75}\text{R}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$ において実現されていると予想される A サイトの秩序パターン．白丸で表された Sr と黒丸で表された R が 3:1 の割合で整列している．

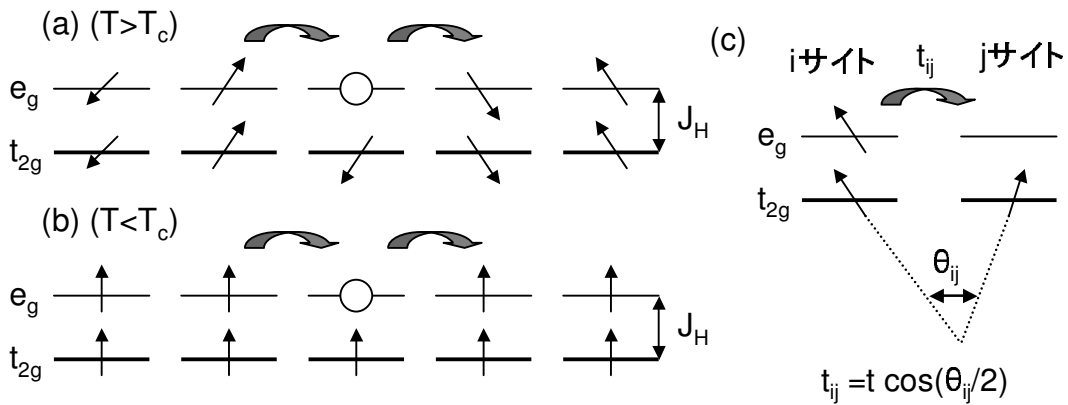


図 4.6: 2重交換相互作用の模式図 (J_H : フント結合のエネルギー, t_{ij} : i, j サイト間のトランスファー, θ_{ij} : i, j サイトの局在スピン間の角度)．

めに、ホールは各サイトを動こうとする。しかし、Hund 結合の制約から局在スピンと伝導電子のスピンとの向きが同じでないと、電子の飛び移りは許されない。したがって、常磁性の絶縁体状態が実現される。図 (b) のように T_c 以下では、ホールが各サイトの t_{2g} スピンをそろえて、動き回るようになる。したがって、強磁性の金属状態が実現される。これが 2 重交換相互作用と呼ばれる伝導電子を介した局在スピン間の強磁性相互作用の定性的な説明である。また図 (a) の状態で外部から磁場を印加し、スピンをそろえることで強磁性にすることもできる。これが Mn 酸化物に見られる巨大磁気抵抗効果の起源である。図 (c) に示されるように、サイト間のトランスファー (t_{ij}) は隣り合った局在スピン間の角度 (θ_{ij}) による。 T_c 以上の温度では局在スピンは熱揺らぎのために、 θ_{ij} は平均的に大きくなり、 t_{ij} は小さくなって絶縁体となる。一方で T_c 以下の温度ではスピンのそろえることにより、 θ_{ij} は平均的に小さくなり、 t_{ij} は大きくなって金属状態となる。Co 酸化物の場合、 $\text{Co}^{3+}(S=0)$ にホールをドーピングすると、ホールドーピングによってできた $\text{Co}^{4+}(S=1/2)$ が Co^{3+} を中間スピン状態 ($S=1$) にして、局所的に 2 重交換相互作用が発生する [25]。

4.4.2 軌道秩序と磁性の関係

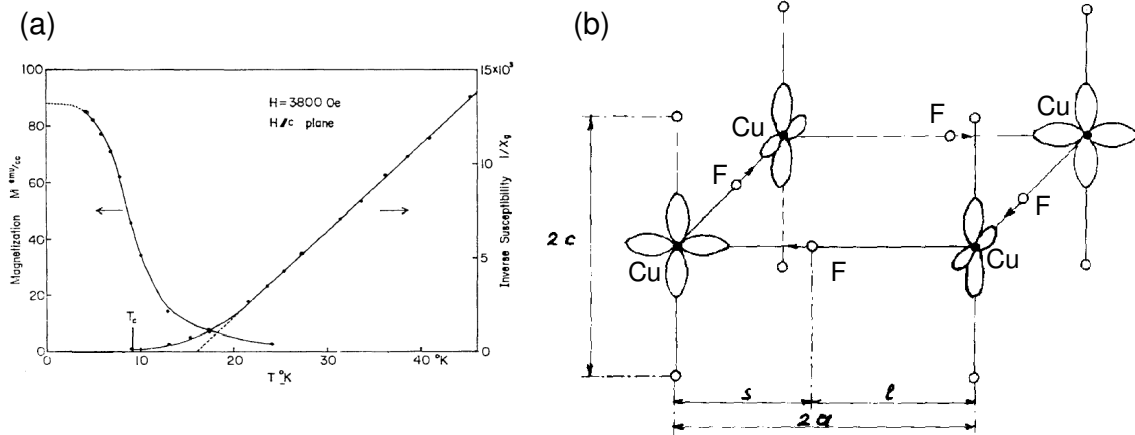


図 4.7: K_2CuF_4 の (a) 磁化と磁化率の逆数の温度依存性と (文献 [26] より) (b) ホール軌道の整列の模式図 (文献 [24] より) .

図 4.7(a) に K_2CuF_4 の磁化と磁化率の逆数 ($1/\chi$) の温度依存性を示す．図を見てわかるように，9.6 K で強磁性相転移が発現する [26] . 通常 Cu^{2+} は銅氧化物高温超伝導体母物質 (ホール濃度の少ない反強磁性絶縁体) に見られるように，反強磁性状態をとるので，この強磁性は特異である．

Khomskii と Kugel は K_2CuF_4 の強磁性を軌道秩序と関連付けて考察した．図 4.7(b) に K_2CuF_4 中に実現されている軌道整列の模式図を示す [24] . その際，彼らはスピンと軌道の相互作用をあらわすハミルトニアン $H \sim JS_iS_j\tau_i\tau_j$ を導いた．ここで J は交換相互作用， S_i はサイト i における全スピン演算子， τ_i はサイト i における軌道の方向をあらわす擬スピン演算子である． $\tau = 1/2, -1/2$ はそれぞれ $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$ 軌道が電子に占められていることに対応している (詳細なハミルトニアンの導出については文献 [24] を参照．ここで表示したハミルトニアンは厳密ではないので注意) . $J > 0$ に対して，このハミルトニアンのエネルギーを最小にするために反強磁性的軌道秩序 (すなわち $\tau_i\tau_j = -1/4$) に対して，強磁性的磁気秩序 ($S_iS_j = 1/4$) が安定することになる．実際に観測されている強磁性はこのモデルでよく説明できる (実際には軌道整列が起こっているのは $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$ 軌道の混成軌道である $d_{3x^2-r^2}$, $d_{3y^2-r^2}$ 軌道であることに注意．しかし，このことによって議論の本質は変わらない) . 基本的にはこの相互作用によって， $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の a 軸方向の一次元的な強磁性秩序も形成されていると考えられる．また同様の軌道とスピンの秩序が LaMnO_3 などにも見られている．それは反強磁性的軌道秩序に対して ab 面内では強磁性的にスピンが並ぶ A-type 反強磁性と呼ばれている [11] .

4.5 試料合成と実験方法

試料作製方法を述べる． $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.215, 0.225, 0.25, 0.3, 0.4$) , $\text{Sr}_{0.775}\text{R}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) と $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$) の焼結体試料を固相反応法によって作製した．原料である SrCO_3 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_3O_4

を化学量論比で混ぜ、その混合物を空气中、1100°Cで12時間仮焼きした。できた物質をペレット状に加工し、1100°Cで48時間本焼きした。本章では試料の組成比を仕込み組成で書くが、実際の組成比を確かめるために、energy dispersive X-ray analysis (EDX) を行い、 $x = 0.215$ と $x = 0.225$ の実際の組成比はそれぞれ Sr:Y=0.78(1):0.21(9) と Sr:Y=0.76(6):0.23(4) であることを確認した。この結果は ± 0.01 の精度で仕込み組成と一致していることを意味している。参照物質として $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の粉末を酸化剤である KClO_4 の入った金のカプセルに入れ、一般的なキュービックアンビル型の高圧装置にて 3 GPa で 700°C、30 分間圧力をかけた。

次に実験方法を述べる。すべての試料の X 線回折 (XRD) パターンを rigaku 社製 Rint2000 を用いて行った。線源として FeK_α 線 (波長 1.94 Å) を使用した。通常の θ - 2θ 法にて測定し、 $2\theta = 20^\circ$ 以上の角度ではスキンスピードを 4 deg/min とした。また 5 から 20° の低角度側はスキンスピードを 1 deg/min とした。電気抵抗率を 4 端子法で 4.2 から 400 K まで (詳細な測定方法については、2 章を参照。) 磁化率を 5 から 400 K まで SQUID (Quantum Design MPMS) を用いて磁化の温度依存性を 0.01-0.1 T の磁場で、磁化の磁場依存性を -7 から 7 T の磁場で測定した。

4.6 測定結果と考察

4.6.1 室温強磁性とその起源

まずはじめに磁化の結果を示す。図 4.8(a) に 0.1 T における $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の磁化の温度依存性 ($M(H)$) を示す。図を見てわかるように $x = 0.1, 0.15, 0.3$ と 0.4 では、磁化は非常に小さいが 300 K 付近において強磁性相転移が見られる。これは文献 [16] に見られる結果と矛盾しない。驚くべきことに $0.2 \leq x \leq 0.25$ の狭い範囲でのみ、高い強磁性相転移温度と大きな磁化が観測された。その強磁性相転移温度は 335 K であり、著者らの知る限りペロブスカイト Co 酸化物でもっとも高い。 $0.2 \leq x \leq 0.25$ の範囲の組成は非常に特異的である。それから少しでも x が大きくても小さくても磁化は急速に減少する。これは緒言で述べたように、 T_c と磁化が Sr 量によって連続的に変化する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ とは明らかに対照的である。したがって、この観測された強磁性は 2 重交換相互作用によっては説明されない。

一方で高圧酸素アニーリングを行った試料においてはこれと異なる磁化 ($M(T)$) の振る舞いが観測された。図 4.8(a) の挿入図に高圧酸素アニーリングを行った $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の $M(T)$ を示す。図からわかるように、230 K 付近に強磁性相転移を観測した。この観測された強磁性状態は酸素欠損した試料の強磁性状態と比べると次の点で大分異なる。すなわち T_c は明らかに低く、磁化は大きい。これらの特徴は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の $M(T)$ と非常に良く似ている [9]。また文献 [22] とも整合する。またこの試料においては酸素欠損はないと考えられるので、酸素量を 3 と仮定すると Co の形式価数は 3.7 となる。これらのことより、この強磁性は Co^{4+} と Co^{3+} の間に働く 2 重交換相互作用によって説明されると考えられる。非アニーリング試料とアニーリング試料の間の磁性の違いは、酸素欠損が特異な室温強磁性にとって必須であることを示している。

磁化の磁場依存性のデータからも、これらの試料間の相違が明確にわかる。図 4.8(b) に $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}$

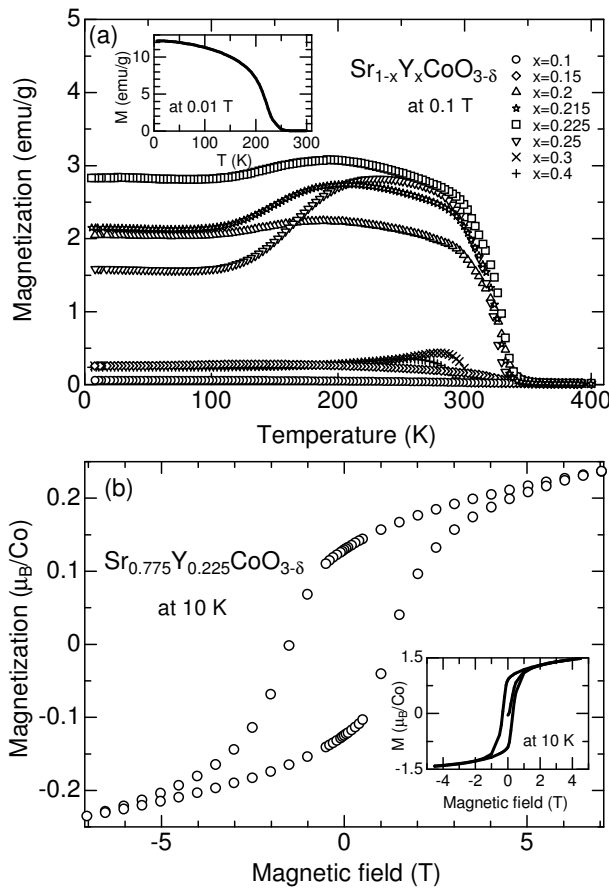


図 4.8: (a) $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.215, 0.225, 0.25, 0.3, 0.4$) の磁化の温度依存性 ($M(T)$) , (b) $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の磁化の磁場依存性 ($M(H)$) . 図 1(a) と (b) の挿入図はそれぞれ $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_3$ の $M(T)$ と $M(H)$ を表す .

$\text{CoO}_{3-\delta}$ の 10 K における磁化の磁場依存性 ($M(H)$) を示す . 7 T の磁化の大きさは $0.25 \mu_B/\text{Co}$ であり , この値は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の飽和磁化 (典型的に $1 \mu_B/\text{Co}$ 以上) よりやや小さいが , それはバルクの強磁性とみなすのに十分な大きさである . またこの値 ($0.25 \mu_B/\text{Co}$) は $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の強磁性状態である 250 K における磁化の値とほぼ等しい [15, 16] . 図 4.8(b) の挿入図に高压酸素アニールした $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の 10 K における $M(H)$ を示す . その $M(H)$ はアニールしていない試料の $M(H)$ と比べて非常に異なっている . 4 T における飽和磁化は $1.5 \mu_B/\text{Co}$ であり , この強磁性は Co^{4+} と Co^{3+} の間に働く 2 重交換相互作用によって支配されていると考えられる .

この $0.2 \leq x \leq 0.25$ における強磁性は A サイトの秩序と関係していることが X 線回折実験から明らかになった . 図 4.9(a) に $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の X 線回折パターンを示す . この結果は文献 [15] の結果と非常によく一致している . Y_2O_3 のわずかな不純物ピーク (2%程度) 以外のすべてのピークが格子定数 $a = 7.674 \text{ \AA}$ と $c = 15.342 \text{ \AA}$ をもつ正方晶構造で指数付けされた (この時 $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$ ($h, k, l \neq 2n$) ピークは消滅則に従って現れないことに注意 .) 図 4.9(b) に $\text{Sr}_{0.775}\text{Er}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の X 線回折パターンを示す . Er_2O_3 のわずかな不純物ピーク (4%程度) を除いては , すべてのピークが上と同様に正方晶構造として指数付けできる . ただ 1 つの違いは (101) , (110) , (103) 面に対応す

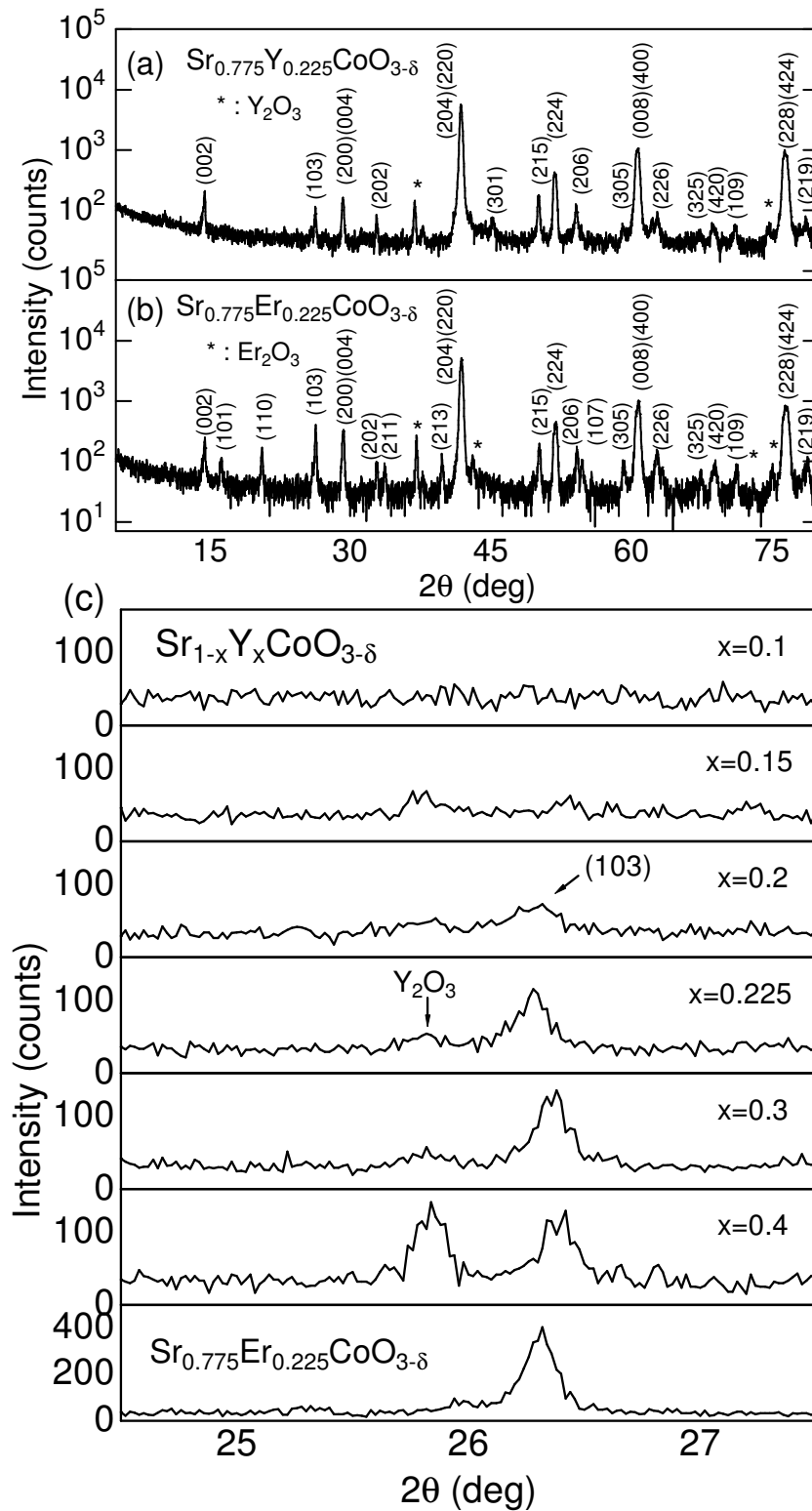


図 4.9: (a) $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の X 線回折パターン, (b) $\text{Sr}_{0.775}\text{Er}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の X 線回折パターン, (c) $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.225, 0.3, 0.4$) と $\text{Sr}_{0.775}\text{Er}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の 26° 付近における X 線回折パターン.

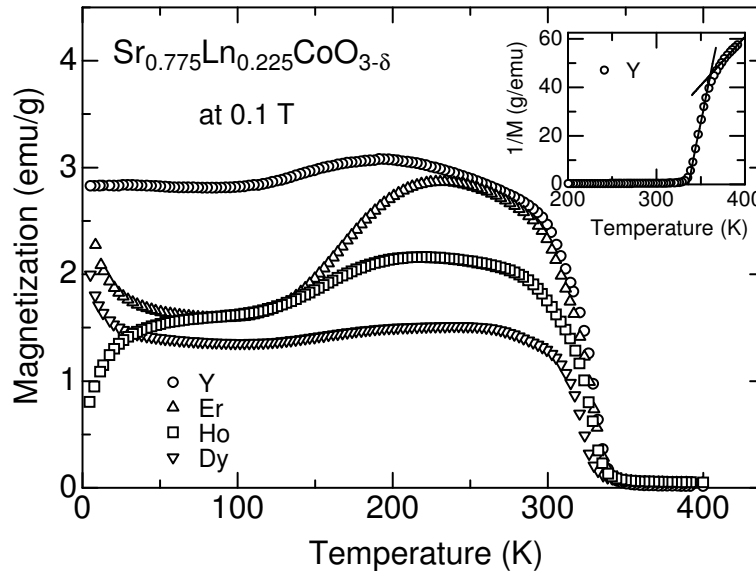


図 4.10: $\text{Sr}_{0.775}\text{R}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) の磁化の温度依存性. 挿入図に $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の磁化の逆数 ($1/M$) を示す.

るピークが, $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ のピークよりも強く観測されたことである. これらの低角側にみられる超格子ピークは A サイトの秩序に関係している. Y^{3+} と Sr^{2+} は, ほぼ同じ X 線散乱断面積を持つので, これらのピークは図 4.9(a) で観測するには強度が弱すぎるが, Er と Sr では散乱断面積が異なるので, 強い強度で観測された. Co と O の秩序の可能性は完全には排除できない. しかし, もし A サイトの Sr イオンと R イオンがランダムに配置され, Co もしくは O が秩序を持っているとしたら, Y 置換試料と Er 置換試料に見られる 2 つの回折パターンはほとんど同じになるはずである. よってこれらの結果は A サイトの秩序を強く示唆している.

図 4.9(c) に (103) ピークの x 依存性を示す. これは前パラグラフで説明したように A サイト秩序を見るための直接のプロブとなる. $x = 0.1$ や 0.15 では (103) ピークは観測されないが, $x = 0.2$ 以上で (103) ピークが現れる. このピークの出現は $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 中に生じる室温強磁性の出現に完全に対応している. したがって, 著者は A サイトの秩序がこの物質中における強磁性を引き起こすと結論したい. もちろん A サイトの秩序と強磁性は直接結びつかず, 実際には A サイトの秩序が Co^{3+} イオンの軌道秩序を引き起こし, これが緒言で述べたような機構を通じて強磁性を生じさせるのだろう (軌道秩序のパターンは $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ と異なると考えられる. 詳細なパターン構造の同定のためには今後の研究が必要である.) また (103) ピークは x の増加とともにより高い角度に単調に移動している. このことは Sr を Y で置換することによって, 格子定数が系統的に減少していることを示している. Y^{3+} のイオン半径は Sr^{2+} のイオン半径より小さいので, この結果は妥当である.

この強磁性は Y 以外のランタニドを置換した試料でも見られる. 図 4.10 に $\text{Sr}_{0.775}\text{R}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) の磁化の温度依存性を示す. すべての試料において, 335 K 以下で強磁性を観測した. このことはランタニドの磁気モーメントは 335 K における相転移とは関係がないことを意味している. また図 4.9(b) で見たように $\text{Sr}_{0.775}\text{Er}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ もまた (103) ピークを示しており, A

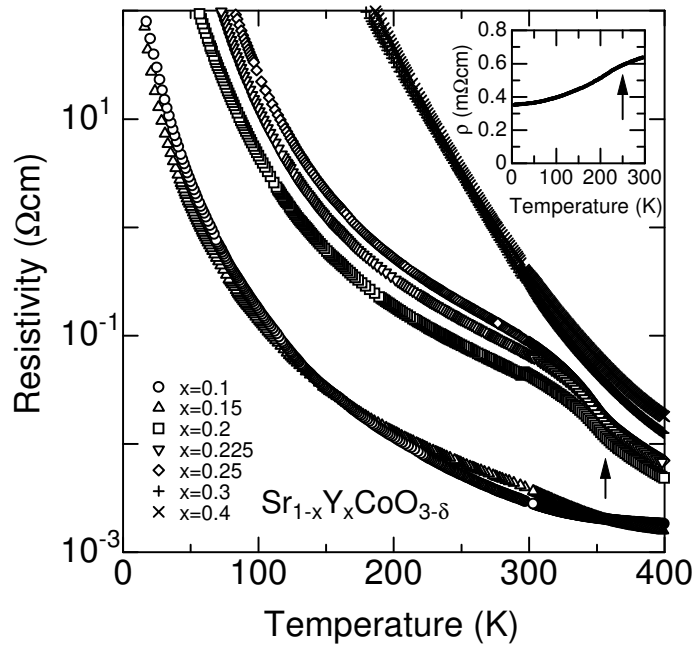


図 4.11: $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.215, 0.225, 0.25, 0.3, 0.4$) の電気抵抗率．矢印で示した温度に飛びが見られる．挿入図は高圧酸素アニーリングを行った $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_3$ の電気抵抗率を示す．

サイトの秩序が強磁性に関係していることがわかる．図 4.10 の挿入図は $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_{3-\delta}$ の磁化の逆数 ($1/M$) を示している．図からわかるように 360 K に折れが見られる．同様の磁化の折れが $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の軌道整列温度において観測されている [13]．

低温における磁化の振る舞いはしかしながら， Dy^{3+} ， Ho^{3+} と Er^{3+} の磁気モーメントに影響を受けている．Er，Dy ドープ試料の低温磁化率はおよそ 50 K 以下でキュリー則に従う．Er ドープ試料に関してはキュリー則から見積もった有効磁気モーメントは $6.7 \mu_B/\text{Co}$ であり， Er^{3+} の $J = 15/2$ ， $g = 6/5$ から見積もった値の約 70 % となった（ここで J は全角運動量， g はランデの g ファクターである．）Dy ドープ試料に関してはキュリー則から見積もった有効磁気モーメントは $5.3 \mu_B/\text{Co}$ であり， Dy^{3+} の $J = 15/2$ ， $g = 4/3$ から見積もった値の約 50 % となった．軌道角運動量はしばしば結晶場の存在によって抑えられるのでこの有効磁気モーメントの値は妥当である．一方で，Ho ドープ試料は 50 K 以下で温度が減少するとともに磁化率が減少するような特異な振る舞いを示す．これは Co^{3+} と Ho^{3+} の間に反強磁性的な相互作用があることを示しているのかもしれない．実際に，このような $3d - 4f$ 間相互作用は $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ で観測されている [27]．

次に $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の電気抵抗率の結果を示す．図 4.11 に見られるように，その温度依存性はどれも非金属的であり，この結果もまた 2 重交換相互作用では説明できない． $0.2 \leq x \leq 0.25$ の試料に対して，電気抵抗率のわずかな跳びが T_c に近い 360 K に見られる．似た跳びが $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の電気抵抗率に観測されている [16, 28, 12]．この跳びは図 4.10 の挿入図に見られた $1/M$ の折れと対応しており， Co^{3+} の軌道秩序形成を示唆している．軌道秩序が形成されると，隣り合ったサイト間の軌道

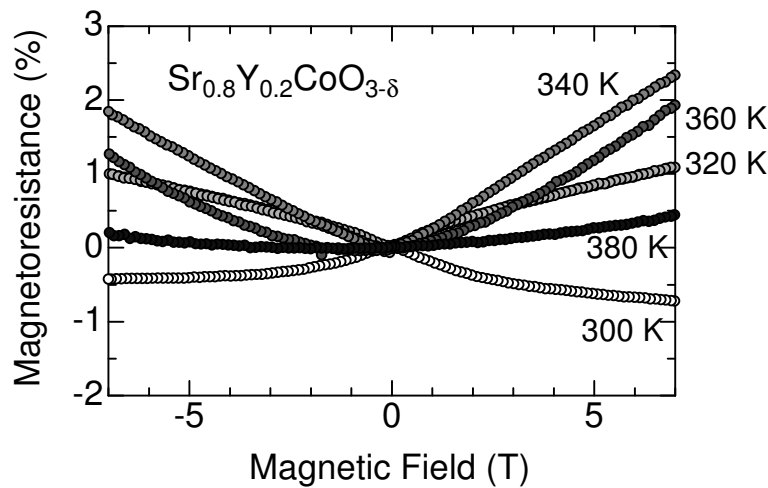


図 4.12: $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ の室温における磁気抵抗 .

が反強磁性的に整列するためにトランスファーが小さくなり電気抵抗率が上昇するはずであり、上述の結果とつじつまが一致している．図 4.11 の挿入図は高圧酸素にてアニールされた $\text{Sr}_{0.775}\text{Y}_{0.225}\text{CoO}_3$ の電気抵抗率を表している．その抵抗率は金属的で 230 K に折れを持つ．これは 2 重交換相互作用に特有の折れであり、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ で観測される結果とよく一致している．

これまで見てきたように、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) の物性は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ とは異なり、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ と非常によく似ている．次に $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) における室温強磁性の起源について議論する．強磁性の起源を議論する前に Co の価数を正確に知る必要がある．そこで、 $x = 0.25$ の試料の酸素量をヨウ素滴定法によって見積もった．その結果、 $x = 0.25$ における酸素量 δ は 0.36 (すなわち酸素量は 2.64 である) であることがわかった [30]．このことは Co の価数が +3.03 であることを示している．この値はちょうど $x = 0.2$ の試料に関して James らによって測定された 2.69 [18] と $x = 0.3$ に関して Istomin らによって測定された 2.62 [19] の間である．ごく最近 Maignan らは $x = 0.33$ の試料の酸素量を 2.66 と決めた．この酸素量から計算される Co の価数は +2.99 であり、我々の +3.03 と非常に近い．これらの結果は Co イオンの価数が $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の中で本質的に 3 価であることを示している．したがって、この物質で起こる強磁性は、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ で見られるように、中間スピン状態の Co^{3+} の軌道秩序から生じると考えられる．そのように考えるとこれまで述べてきた $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の物性といくつかの類似点を自然に説明することができる．

次に $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の強磁性と $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の強磁性の間の相違を議論する． $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の強磁性秩序は 5 K まで強固であり、この系の基底状態はおそらく強磁性だと考えられる．4.4.2 で説明したように軌道整列の理論によれば、反強磁性的軌道秩序は強磁性的磁気秩序を発現させる．同様の強磁性状態が K_2CuF_4 [24] と YTiO_3 [31] のような軌道秩序系に見られている．しかしこの説明においては、 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ はやや例外である．それは反強磁性的軌道秩序を持つにも関わらず、反強磁性的磁気秩序を基底状態に持つからである．このため、 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の中で強磁性状態は反強磁性状態と競合しあい、大きな磁気抵抗の起源となっている．このような競合が $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の T_c を $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の T_c よりも低くしているのだろう．考察の最後にフェリ磁性の可能性について議論

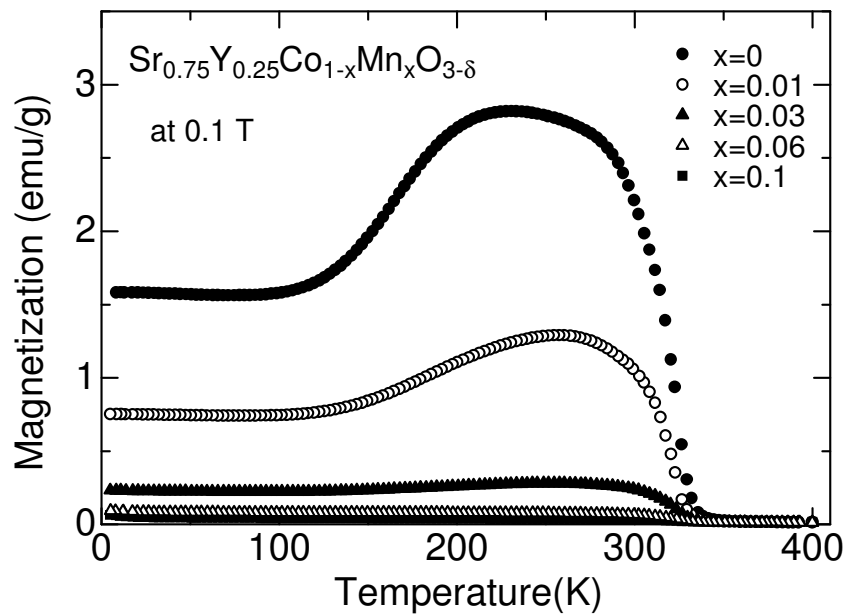


図 4.13: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$) の磁化 ($M(T)$) .

する．図 4.8, 4.10 に見られるように降温とともに 200 K 以下で磁化は減少している．これはフェリ磁性に見られる磁化の振る舞いによく似ている．フェリ磁性が生じるためには異なるスピン量子数のイオンが必要となる． $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の場合 Co の価数は 3 価なので， Co^{3+} の取り得る状態は低スピン状態 ($S = 0$)，中間スピン状態 ($S = 1$)，高スピン状態 ($S = 2$) であり，フェリ磁性を生じさせるためには，中間スピン状態と高スピン状態間の組み合わせしか考えられない．しかしながら，次節で述べる異常置換効果によれば，この可能性は排除される．

図 4.12 に $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ の 300 から 380 K の間における磁気抵抗を示す．300 K における磁気抵抗は 7 T で -0.5% となった．それ以上の温度では $1-2\%$ 程度の正の磁気抵抗が観測された．これらの値は典型的な巨大磁気抵抗物質に比べて，非常に小さい結果となった．このことは基底状態が強磁性であり，また絶縁体であるこの物質においては当然のことで，我々の軌道秩序のシナリオと一致している．

4.6.2 不純物置換効果

著者らは $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$ の Co サイトに Mn をドーピングする不純物置換効果を試し，わずかな不純物に対してもこの強磁性が敏感に影響を受けることを観測した．図 4.13 に $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$) の 0.1 T における磁化の温度依存性を示す．Co をわずか 1 % だけ Mn に置換するだけで，磁化が約 50 % 減少していることが図から見て取れる．このような結果は単純な希釈効果からは理解できず，軌道秩序への不純物効果に帰着される．実際に電荷秩序においてはわずかな不純物によって，その電荷秩序が崩壊することがわかっている [32]．このことは $x = 0.3$ と 0.4 の試料が強磁性を示さない理由を説明するかも知れない．すなわち X 線回折の結果から x が増加すると

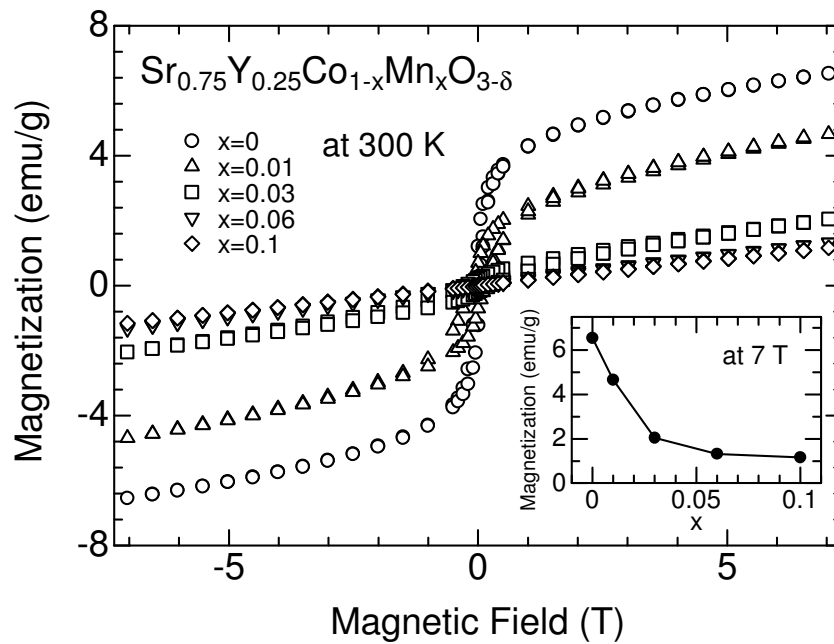


図 4.14: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$) の磁化 ($M(H)$) .

Y_2O_3 の不純物の量が増加することが分かっているが、わずかな Y_2O_3 の不純物が $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$ の強磁性を壊しているのかも知れない．一方で X 線回折結果より $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ においては不純物は $x = 0.1$ まで全く観測されなかった． $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ と似た構造である A サイト秩序型の Mn 酸化物 RBaMn_2O_6 があるように、この物質でもわずかになら Co の代わりに Mn が置換されてもよいだろう．

図 4.14 に $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$) の磁化の磁場依存性を示す．磁場に比例する常磁性の磁化を除けば、7 T において 1 % の Mn が約 40 % の強磁性由来の磁化を破壊していることが分かる．6 % の Mn 置換でほぼすべての強磁性由来の磁化が消失した．この 1 % の Mn 置換による 40 % の磁化の減少について考える．図 4.15 に示すように単純な立方格子の各格子点に Co^{3+} が配置され、それらが強磁性的な秩序を作っていると仮定する．この格子点の 40 % の Co^{3+} の強磁性磁気モーメントが 1 % の Mn によって破壊されるとすると、これはひとつの Mn が第三近接の Co イオンの磁気モーメントまで破壊することに対応している（具体的に $10 \times 10 \times 10$ の立方格子を考える．すると格子点は 1000 になる．置換する Mn は 1 % だから、1000 のうち 10 の格子点を Mn が占める．この 10 個の Mn が全格子の 40 % (すなわち 400 の格子点) を破壊するとする．Mn の格子点を中心としたある半径 r の球の内部の格子点の自発磁気モーメントが破壊されるとすると、この半径は $10 \times \frac{4}{3}\pi r^3 = 400$ から $r = 2.12$ と求められる．)

4.6.3 単結晶の磁化

著者らはすでに単結晶の作製にも成功している．図 4.16(a) に $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の焼結体試料と単結晶試料の磁化の温度依存性を示す．強磁性相転移温度は焼結体の 335 K から単結晶の 370 K まで

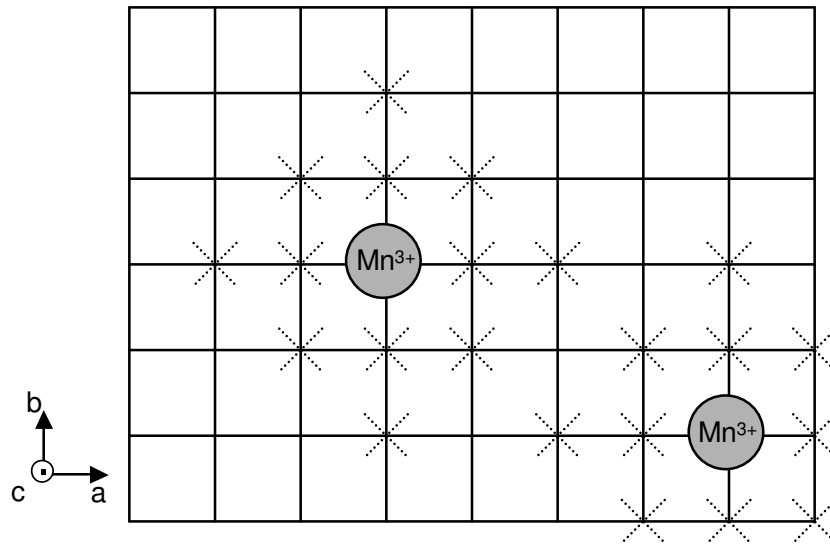


図 4.15: 強磁性的秩序を持つ Co^{3+} が立方格子の上に配置されている様子 (1%の Mn によって 40%の強磁性秩序が破壊されるとすると, \times 印で表した Co^{3+} の強磁性的磁気モーメントは Mn^{3+} によって破壊されている. 図は 2 次的に表示されているが Mn イオンは c 軸方向にも第三近接サイトまで Co の磁気モーメントを破壊する.

であがっていることがわかる. また図 4.16(b) にこれらの磁化の磁場依存性を示す. 飽和磁化も焼結体より, 単結晶のほうが大きい. 組成比が同じにもかかわらず物性が変化した理由は, この系における強磁性は不純物や欠陥によって, 敏感に影響を受けるからだと考えられる. つまり, 単結晶のほうが欠陥が少ないため, Co^{3+} の軌道秩序が安定化して, そのため相転移温度が上昇したのだろう.

最後に飽和磁化の大きさを電子状態と結晶構造の観点から議論する. $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の単結晶の磁化の大きさは 7 T で $0.3 \mu_B/\text{Co}$ であり, $\text{Sr}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$ の単結晶の磁化の大きさは 7 T で $0.4 \mu_B/\text{Co}$ に達する. これらの試料において 7 T においては磁化はまだ完全には飽和しておらず, 飽和磁化は $0.5 \mu_B/\text{Co}$ 程度になると考えられる. この値は低スピン状態の Co イオンと中間スピン状態

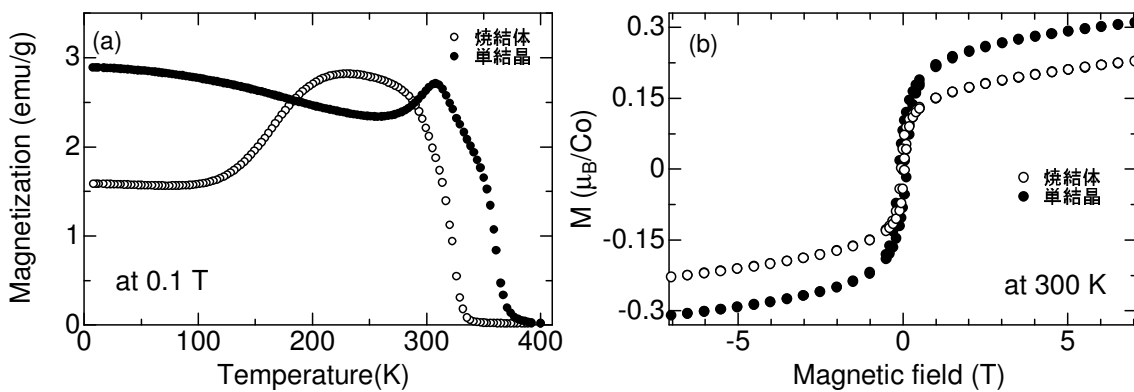


図 4.16: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の焼結体試料と単結晶試料の (a) $M(T)$, (b) $M(H)$.

の Co イオンがちょうど 3 : 1 で存在すると考えると説明できる．この比の起源は A サイトの Sr と Y の比である 3 : 1 に対応しているかもしれない．しかしながら Istomin らの構造解析によると，Co の非等価なサイトは 2 サイトであり [20]，結晶構造からはこのような比が出てくることを説明することができない．このことを明らかにするために今後の詳細な結晶構造解析と磁気構造解析が必要だと考えられる．

4.7 まとめ

新奇な A サイト秩序型 Co 酸化物 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ において焼結体で 335 K，単結晶で 370 K の強磁性を観測した．この相転移温度はペロブスカイト型 Co 酸化物で最も高いばかりでなく，ペロブスカイト型 Mn 酸化物の最適組成の相転移温度にほぼ等しい．またこの強磁性の起源は A サイトの秩序に誘起された Co^{3+} イオンの軌道秩序によると考えられる．これまでの軌道整列による強磁性体 K_2CuF_4 の強磁性相転移温度である 9.6 K， YTiO_3 の 29 K に比べて， $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の強磁性相転移温度は顕著に高い．”強磁性は量子力学で理解されるスピンの共同現象である ”という意味で， $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ もまた A サイトの秩序によって高い温度で量子効果が見られる物質（ただし Fe や Ni の T_c はそれぞれ 1044 K，631 K だけれど）の一例だと言えるだろう．

参考文献

- [1] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistance Oxides* (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).
- [2] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [3] S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2749 (2000).
- [4] For example, A. V. Narlikar (ed.), *Series of Studies of High-Temperature Superconductors* (NOVA Science, New York).
- [5] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Nature* **415**, 412 (2002).
- [6] M. E. Lines, and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford University Press, London, 2000).
- [7] M. A. Senaris-Rodriguez, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- [8] S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh, and M. Oguni, *Phys. Rev. B* **69**, 144406 (2004).
- [9] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz, *Phys. Rev. B.* **69**, 094417 (2004).
- [10] J. Androulakis, Pantelis Migiakis, and J. Giapintzakis, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1099 (2004).
- [11] 朝光敦, 冲本洋一, 十倉好紀, *固体物理* **32** (1997) 211.
- [12] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 227201 (2002).
- [13] Y. Moritomo *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, R13325 (2000).
- [14] M. Respaud *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 214401 (2001).
- [15] I. O. Troyanchuk *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3380 (1998).
- [16] I. O. Troyanchuk *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 2418 (1998).
- [17] R. L. Withers, M. James, and D. J. Goosens, *J. Solid State. Chem.* **174**, 198 (2003).
- [18] M. James, D. Cassidy, D. J. Goosens, and R. L. Withers, *J. Solid State. Chem.* **177**, 1886 (2004).

- [19] S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O. A. Drozhzhin, V. L. Kozhevnikov, E. V. Antipov, and J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **15**, 4012 (2003).
- [20] S. Ya. Istomin, O. A. Drozhzhin, G. Svensson, and E. V. Antipov, *Solid State Sci.* **6**, 539 (2004).
- [21] D. J. Goosens, K. F. Wilson, M. James, A. J. Studer, and X. L. Wang, *Phys. Rev. B* **69**, 134411 (2004).
- [22] A. Maignan, S. Hébert, V. Caignaert, V. Pralong and D. Pelloquin, *J. Solid State Chem.* **178**, 868 (2005).
- [23] P. -G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [24] D. I. Khomskii, and K. I. Kugel, *Solid State Commun.* **13**, 763 (1973).
- [25] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **58**, R1699 (1998).
- [26] I. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 1585 (1970).
- [27] J. L. García-Muñoz, P. Lacorre, and R. Cywinski, *Phys. Rev. B* **51**, 15197 (1995).
- [28] M. Kopcewicz *et al.*, *J. Appl. Phys.* **93**, 479 (2003).
- [29] H. W. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **70**, 024101 (2004).
- [30] I. Grigoraviciute, H. Yamauchi, and M. Karppinen (unpublished).
- [31] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **69**, 134403 (2004).
- [32] Y. Motome, N. Furukawa, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167204 (2003).

第5章 遷移金属酸化物の高温輸送特性

5.1 緒言-低温物性と高温物性

固体物理学においてはたくさんの研究が室温以下の低温に焦点を当てて行われている。超伝導，超流動，金属絶縁体転移，近藤効果などは典型的な低温物理における研究テーマである。これらの現象は量子現象であり，温度が高くなるとその量子状態が熱揺らぎによって壊れる。したがって，強相関電子系の高温物性の研究は現在まであまりなされていない。

磁性酸化物の研究はこれまで非常に熱心に行われており，第4章で述べたペロブスカイト型 Co 酸化物の強磁性 [1]，巨大磁気抵抗効果を示す Mn 酸化物の強磁性 [2]，反強磁性 Cu 酸化物高温超伝導体母物質の研究 [3] も主に低温で行われている。ところで第2章で述べたように， Na_xCoO_2 は 800 K を超える高温で $ZT = 1$ を超える高い熱電変換性能をもち，最近注目を集めている [4]。この物質も磁性酸化物であり，Co のスピンと軌道の自由度を有効に使うことで，その高い性能が実現されていると考えられている。高温におけるその高い熱電特性がスピンと軌道の自由度によるという意味では，高温で量子現象が見えていると言ってもよいと考えられる。

著者らはこれまで N 型酸化物熱電変換材料探索のため，およそ 1000 K までの，電気抵抗率と熱起電力を計測してきた。探索対象となった材料は Ti 酸化物，Mn 酸化物，Co 酸化物，Ru 酸化物，Rh 酸化物など多岐にわたる。これらの研究を通して，著者らはさまざまな結晶構造を持つ Mn 酸化物の電気抵抗率と熱起電力の高温極限の値が結晶構造にもキャリア濃度にもよらないことを見出した [5]。通常の金属や半導体では電気抵抗率も熱起電力もキャリア濃度によるので，この現象は非常に特異である。その詳細な解析から高温における量子効果がこの普遍的な高温輸送特性を支配していることがわかった。本章ではこのことを詳細に議論するつもりである。またさらに「それではこの輸送特性の普遍性はどのような酸化物にも起こる得るだろうか？」という疑問が浮かぶ。そこで，この普遍性が成り立つ条件を明らかにするために，それぞれ異なる結晶構造をもつ Co 酸化物の高温輸送特性も Mn 酸化物の輸送特性とあわせて議論する。

5.2 高温における電気抵抗率と熱起電力

ここで本章で用いるポーラロン伝導とヨッフエ-レーゲル極限（モットの最小伝導度）の理論を簡単に述べる。高温極限における電気抵抗率はヨッフエ-レーゲル極限（モットの最小伝導度）によって，また高温極限における熱起電力は小椎八重らの理論によって説明される（2章を参照）

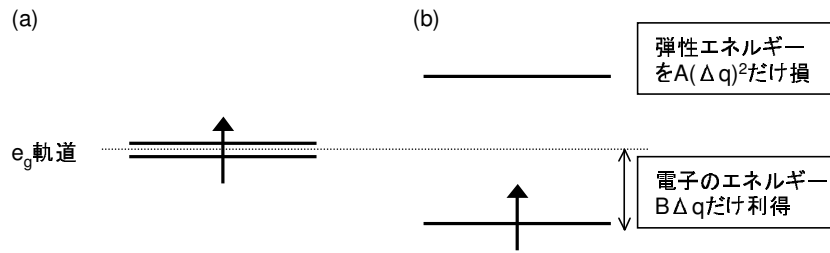


図 5.1: ヤーンテラー効果模式図 .

5.2.1 ポーラロン伝導

ポーラロン伝導については第2章で少し触れたがここでもう一度説明する。(ここでの説明は主に文献 [6] を参考にしている。) ボルツマン方程式より、電気抵抗率は $\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} = \frac{1}{ne\mu}$ と書かれる。ここで m^* は有効質量、 n はキャリア濃度、 e は電荷素量、 τ は散乱時間、 μ は移動度である。ポーラロン伝導の特徴は移動度が活性化型で記述されることである。ポーラロンは電子が周りの格子を变形させその变形したポテンシャル (W_H) の中に自ら束縛される現象である。このとき、電子は熱的励起に助けられて、 $\tau^{-1} \sim \exp(\frac{W_H}{k_B T})$ に比例する確率で1つのサイトから別のサイトにホッピングできる。(k_B : ボルツマン定数) この時、移動度は $\mu = \mu_0 \exp(\frac{-W_H}{k_B T})$ と記述される。また半導体のキャリア濃度も熱活性化型で記述でき、バンドギャップのエネルギーを E_g とすると、 $E_g = 2(E_c - E_F)$ の関係から $n = n_0 \exp(\frac{-E_g}{2k_B T})$ と記述される(ここで E_F はフェルミエネルギー、 E_c は伝導帯の一番低いエネルギーである)。よって電気抵抗率は

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\frac{E_g}{2} + W_H}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

となる。したがって、電気抵抗率の測定結果から見積もられる活性化エネルギー E_ρ は $E_\rho = \frac{E_g}{2} + W_H$ である。一方で半導体の熱起電力は

$$S = \frac{k_B}{q} \frac{E_g}{2k_B T} + S_0 \quad (5.2)$$

と記述される (S_0 : 温度に依存しない熱起電力、 q : 電荷 [ホールならば $+e$ 、電子ならば $-e$]) すなわち熱起電力の測定結果から見積もられる活性化エネルギー E_S は $E_S = \frac{E_g}{2}$ である。よって電気抵抗率と熱起電力から見積もった活性化エネルギーの差がホッピングエネルギー W_H となる。

非常に似た状況がヤーンテラー効果でも起こる。図 5.1 にヤーンテラー効果の模式図を示す。ヤーンテラー効果とは電子のエネルギーを利得するために、格子を变形させる現象である。図 (a) の e_g 軌道が縮退した状態に1つ電子が導入されたとする。すると図 (b) のように e_g 軌道のエネルギー準位が分裂したほうが電子のエネルギーを $-B\Delta q$ だけ得をすることができる (Δq は格子の变形の長さ、 B はその比例係数である)。一方この格子の变形は $A(\Delta q)^2$ の弾性エネルギーを生み出す (A : ばね定数)。したがって、全体のエネルギーの利得 (ΔE) は

$$\Delta E = A(\Delta q)^2 - B\Delta q \quad (5.3)$$

となる．このエネルギーをもっとも利得するのが $\Delta q = \frac{B}{2A}$ の時で，そのエネルギーの利得は $\frac{B^2}{4A}$ となる．さてここで電子のエネルギー利得は $B\Delta q$ であった（すなわち分裂した軌道間のエネルギーギャップに等しい）．この Δq に $\frac{B}{2A}$ を代入すると $B\Delta q = \frac{B^2}{2A}$ となる．これがホッピングエネルギー W_H である．よってヤーンテラー変形によって捕獲された電子は 2 つの準位の間を $\sim \exp(\frac{-W_H}{k_B T})$ に比例する頻度でホップする．詳しい証明は文献 [7] によってなされている．

5.2.2 ヨッフエ-レーゲル極限（モットの最小伝導度）

ボルツマン方程式より，電気伝導度は $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ と書かれる．散乱時間 τ は電子の速度 v と電子の平均自由行程 l と $v\tau = l$ の関係があり，さらに有効質量 m^* は運動量 P ，プランク定数 \hbar ，波数 k と $m^* = \frac{P}{v} = \frac{\hbar k}{v}$ の関係がある．したがって，電気伝導度はこれらの関係を用いて， $\sigma = \frac{ne^2}{\hbar k_F}$ と記述できる．ここで 3 次元の自由電子気体を考える．この場合キャリア濃度 n は $n = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3}\pi k_F^3$ となるので，この n を代入すると伝導度は

$$\sigma = \frac{e^2 l k_F^2}{3\pi^2 \hbar} \quad (5.4)$$

となる．

次に，高温極限の伝導度を考える．高温では熱散乱によって電子の平均自由行程は格子定数 (a) 程度になると考えられる．つまり $l \sim a$ となるだろう．すると伝導度は $\sigma = \frac{e^2 a k_F^2}{3\pi^2 \hbar}$ となる．あとは実際に格子定数とフェルミ波数を入れれば伝導度を計算できる．例えばここでバンドに電子が半分埋まった（すなわち $k_F = \frac{\pi}{a}$ ）格子定数が 3 \AA の物質を考える．すると高温における伝導度は $2800 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と計算される．ここで量子現象に特有である \hbar が見られることに着目したい．

5.3 試料合成と実験方法

試料作製方法を述べる．Mn 酸化物 $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) と LiMn_2O_4 の焼結体試料を固相反応法によって作製した． $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の作製法に関しては 2 章の実験方法で述べた． LiMn_2O_4 に関しては，原料である Li_2CO_3 と Mn_3O_4 を化学量論比で混ぜ，その混合物を空气中， 800°C で 24 時間仮焼きした．できた物質をペレット状に加工し， 850°C で 24 時間本焼きした．

また $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の単結晶をフローティングゾーン法によって作製した．原料である Pr_6O_{11} ， CaCO_3 ， MnO_2 を化学量論比で混ぜ，空气中で 8 時間， 1200°C で焼結させた．仮焼きした試料を 2 t/cm^2 の圧力で直径 7 mm，長さ 8 cm 程度のロッドにし，これを空气中で 12 時間， 1350°C で焼結させた．フィードロッドと種結晶は反対方向に相対的な回転スピードが 40 rpm になるように，回転させ，フィードロッドを垂直方向下向きに 7 mm/h のスピードで下げ，結晶成長を行った．この単結晶は早稲田大学勝藤研究室の野村氏によって作製された．

Co 酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.215, 0.225, 0.25, 0.3, 0.4$)， $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_5$ と $\text{Ca}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の焼結体試料を固相反応法によって作製した． $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の作製法に関しては 4 章の実験方法で述べた． $(\text{Ca}, \text{La})_2(\text{Co}, \text{Al})_2\text{O}_5$ に関しては原料である CaCO_3 ， La_2O_3 ，

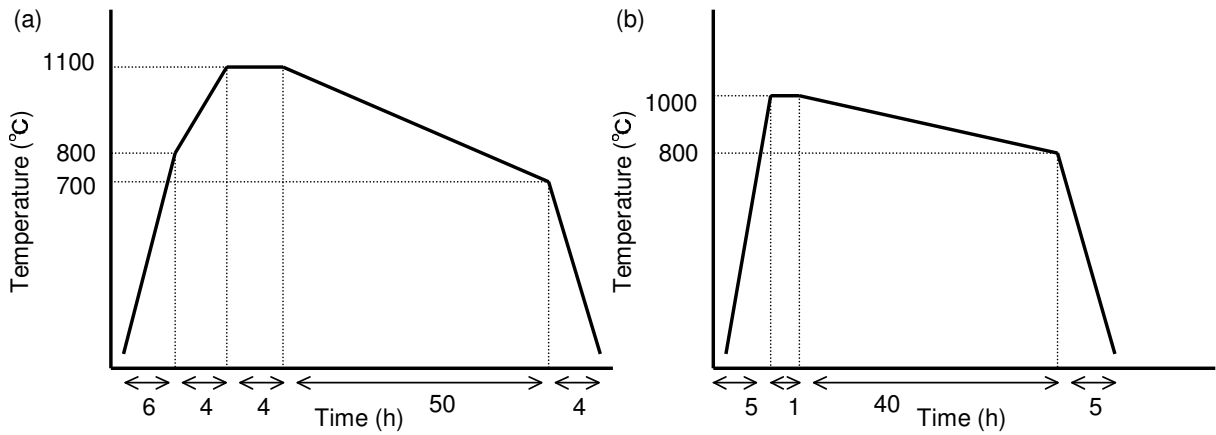


図 5.2: (a) $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ と (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の単結晶作製温度制御プログラム。

Co_3O_4 , Al_2O_3 を化学量論比で混ぜ、その混合物を空气中、 900°C で 12 時間仮焼きした。できた物質をペレット状に加工し、空气中 960°C で 12 時間本焼きした。

さらに $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の単結晶試料をフラックス法にて作製した。 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ に関しては原料となる試薬 Bi_2O_3 , PbO , CaCO_3 , Co_3O_4 それぞれを 7.27 g, 3.75 g, 7.2 g, 4.1 g 秤取り、よく混合した後、混合物をアルミナるつぼ中入れ、 800°C まで 6 時間で昇温し、次に 1100°C まで 4 時間で昇温し、 1100°C で 4 時間保持した。その後、 700°C まで 50 時間 ($-8^\circ\text{C}/\text{h}$) で降温し、結晶成長させた。試料の Al はアルミナるつぼから供給された。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ に関しては、原料となる試薬を重量比で $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrCO}_3:\text{Co}_3\text{O}_4=60:31:9$ になるように 30 g をはかり取り、よく混合した。その後その混合物をアルミナるつぼに入れ、 1000°C まで 5 時間で昇温し、 1000°C を 1 時間保持し、 800°C まで 40 時間 ($-5^\circ\text{C}/\text{h}$) で降温した。ここで述べた単結晶作製の焼成温度コントロールを図 5.2 にまとめる。

すべての試料の X 線回折 (XRD) パターンを rigaku 社製 Rint2000 を用いて行った。線源として FeK_α 線 (波長 1.94 \AA) を使用した。さらに電気抵抗率を 4 端子法で 4.2 から 1000 K まで、熱起電力を定常法で 4.2 から 1080 K まで測定した。試料間の温度差を 800 K 以下では抵抗ヒーターによって、800 K 以上では空気ポンプによって付けた。なお 800 K 以上の熱起電力は産総研の三上氏と舟橋氏に測定していただいた。

5.3.1 高温輸送特性測定プローブの作製

作製したいいくつかの試料の 800 K までの熱起電力を、自作したプローブによって測定した。ここでは熱起電力測定用プローブについて述べるが、プローブ先端部を取り替えることによって、磁気抵抗、ホール係数も測定することができる。以下にその設計の概要を示す。

図 5.3 に高温輸送特性測定用ホルダーと超伝導マグネットの模式図を示す。このホルダーは超伝導マグネットにかけられた直径 5 cm の円柱状の空間の内部で、 $\pm 8 \text{ T}$ の磁場中で輸送特性が測定できるように設計されている。その際、設計には 3 つの条件があった。それは (1) ホルダー表面の温度が

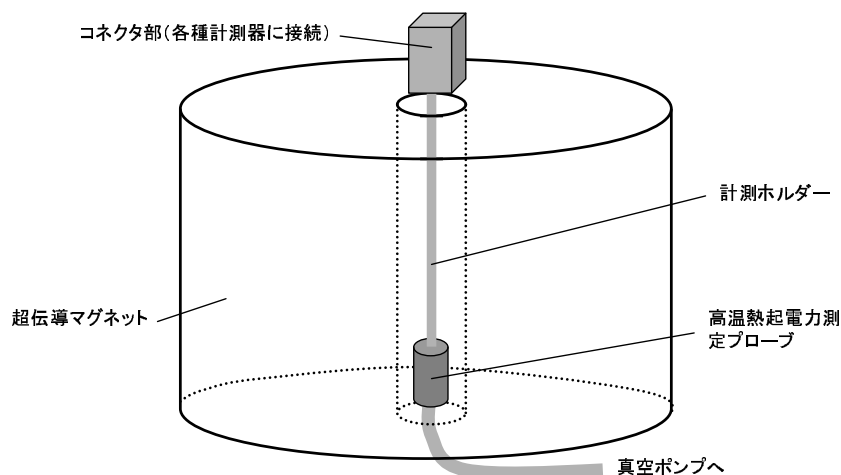


図 5.3: 高温輸送特性測定用ホルダーと超伝導マグネットの模式図。

40 °C 以下であること, (2) ホルダーが直径 5 cm の径に挿入できること, (3) ホルダーを非磁性体で作製することである. (1) の超伝導マグネットの表面温度は 40 °C 以下でなければならない理由は, これ以上の温度になると, 超伝導マグネットに熱が流入して温度が上昇し, その超伝導が消失して, 使用できなくなるからである. 条件 (1) を満たすためにホルダーの先端部を真空に引けるようにし, さらにラディエーションシールドを付けることによって, プローブの熱が外部に漏れないように工夫した. (2) の条件を満たすために, 以下に述べるようにプローブができるだけ小型になるよう工夫し, (3) の条件を満たすために, Cu, Al, ステンレスなどの非磁性体を用いた.

図 5.4 に高温熱起電力測定用プローブの模式図を示す. 直径は 5 cm であるが上述のように, ラディエーションシールドや真空を保つためのカバーが取り付けられており実際に熱起電力を測定する部分は $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 程度と小さい. このプローブ先端部は最高で 800 K まで熱せられる. そのためのヒーターとして, RuO_2 抵抗ペーストを用いた. このペーストは高温まで安定で, さらに抵抗の温度依存性はほとんどなく, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ あたり 100 Ω 程度の抵抗が得られる. この抵抗値はヒーターとして用いるには適当な値である. 温度計には白金測温抵抗素子を用いた. これは 900 K 程度まで比較的よい精度 ($\pm 100 \text{ mK}$) で温度を測定できる. これらヒーターと温度計を温度コントローラーで制御した. またプローブ先端部とコネクタ部の間をガラス板で接続した. これはプローブ先端部の熱ができるだけ外部に漏れないようにするためである. なおプローブは高温になるので計測線にはプラチナや銀などの酸化されにくい材料を用いている.

次にプローブ先端部表面の熱起電力測定部について説明する. サファイア基板の上に 2 枚のサファイア板をさらに貼り, 上板には RuO_2 ペーストを塗り, ヒーターとした. ヒーターに電流を流すと上板と下板に温度差がつく. よって図のように試料を取り付けることで, 試料の上端部と下端部に温度差をつけることが出来る. この温度差をプラチナ-プラチナロジウム示差熱電対によって計測した. サファイア板基板上の温度を均一と仮定すると, 基盤から上板につながる熱電対で計測した基盤と上板の温度差 (ΔT_H) から, 基盤から下板につながる熱電対で計測した基盤と下板の温度差 (ΔT_L) を引くことで, 試料上端と下端の温度差 ($\Delta T_S = \Delta T_H - \Delta T_L$) が求まる. RuO_2 ペーストのヒーター

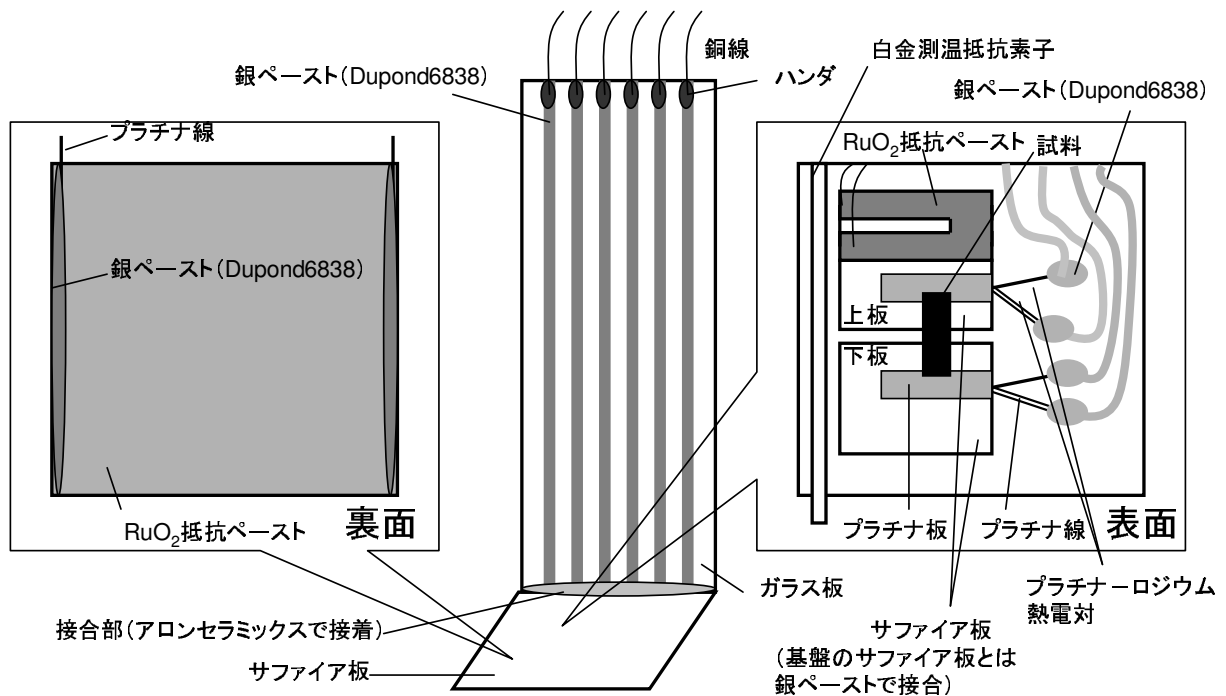


図 5.4: 高温熱起電力測定用プローブの模式図。

に電流 35 mA と 50 mA を流すことで、試料上下端に上述のように約 1 K の温度差をつけ、このとき試料に発生する電圧 (ΔV_S) を計測し、 $\Delta V_S = S\Delta T_S$ の関係から熱起電力 S を求めた。

作製したプローブの評価を行った。図 5.5(a), (b) にそれぞれプラチナロジウム線、 $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の高温熱起電力測定結果を示す。図 (a) では試料の代わりにプラチナロジウム線を測定している。計測線がプラチナ線なので、その測定結果はプラチナロジウム熱電対の熱起電力が観測されるはずである。結果はそのとおりで、文献値と非常によく一致している。700 K 以上の温度で文献値と 1 割程度のずれが生じるがこの原因はまだ不明である。次に実際の試料 $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の熱起電力を計測した。図 (b) に示されるように、その結果はこれまでほかのプローブで測定されてきた結果と非常によく一致している。これらの結果より、作製したプローブは正しく機能すると判断した。ところで、このプローブによる熱起電力測定にかかる時間はおよそ 2 時間であり、電気炉中における測定では 1 日程度かかることを考えると、このプローブは簡便な測定装置だといえる。

このように簡単に高温までの熱起電力を磁場中で測定できるので、利点が多い。ただし、このプローブ先端部は熱容量が非常に小さいため、試料間に温度差を付けるためのヒーターの熱がプローブ自体の温度を上昇させてしまい、室温から 350 K までは測定がしづらい。またこのヒーターの熱が、プローブ基盤上に温度のむらを作り出してしまふ。さらにヒーターに用いる RuO_2 ペーストを均一に塗らなければ、プローブ上に温度むらが生じうる。この温度むらは測定に大きな影響を与える。このホルダーではプラチナロジウム熱電対を銀ペーストを用いて接続しており、プラチナ線と銀ペースト、プラチナロジウム線と銀ペーストの接合部にわずかな温度差があると起電力を生じ、温度差、試料に発生する起電圧を正しく読めなくなる。したがって補正が必要となる。

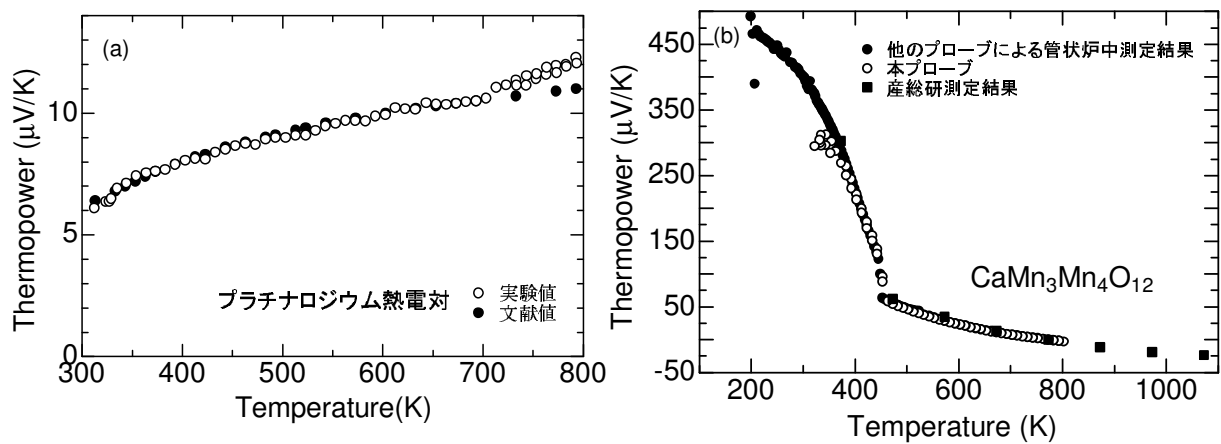


図 5.5: (a) プラチナロジウム線, (b) $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の高温熱起電力測定結果 .

5.4 Mn 酸化物における高温輸送特性

次に測定結果を示す．図 5.6(a) に $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, (b) に LiMn_2O_4 の X 線回折パターンを示す．試料は単相でできており, 全てのピークが指数付けられる [8, 9]． $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ に関しては勝藤研究室の野村氏によって, その結晶の評価がなされている．これらの物質の結晶構造は図 5.7 に示されるように, (a) $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 構造, (b) スピネル構造, (c) ペロブスカイト構造とすべて異なっているが, 高スピン状態にある Mn^{3+} もしくは Mn^{4+} が酸素八面体によって囲まれていて, これらが頂点共有によって伝導パスを形成していることは共通した特徴である．この Mn^{3+} は縮退した e_g 軌道に d 電子を一つ持っており, その酸素八面体はヤーンテラー効果を通してこの縮退を解くために, ある方向に伸びる．一方で Mn^{4+} はヤーンテラー効果を持たないので, この酸素八面体にひずみは起こらない．したがって, ホールが Mn^{4+} から Mn^{3+} に移動するとき, 必然的に酸素八面体のひずみを伴い, このことによってスモールポーラロンが形成される．

図 5.8 に 2 章で作製した試料を含めたさまざまな Mn 酸化物の電気抵抗率の温度依存性を示す．横軸に温度を $1000/T$ の単位で, 縦軸に電気抵抗率を \log のスケールでとった．図 5.8 から明らかにすべての電気抵抗率が式 5.1 で記述される活性化型であることがわかる．スモールポーラロン伝導体の重要な特徴は 5.2 節で述べたように, 移動度が活性化型の温度依存性を示すことであった．その活性化エネルギーはポーラロンの結合エネルギーであって, すなわちヤーンテラー効果によって分離した e_g 軌道間のエネルギーと考えてよい．また, 電気抵抗率のいくつかにはある温度以下で電気抵抗率の急激な上昇が見られる．これらは電荷整列によるものである．この相転移温度以上では Mn^{3+} と Mn^{4+} はランダムに配置されていて, ポーラロンのエネルギーは個々のイオンのヤーンテラー歪によって決定される．一方で, 転移温度以下では Mn^{3+} と Mn^{4+} は整列しているので, ポーラロンエネルギーはそれらの集構造相転移を伴う協力的ヤーンテラー効果によって変更を受ける．

著者らは式 5.1 を用いて, 最小 2 乗法で図 5.8 のデータをフィットした．それらの結果を図中の点線で示す．このときフィッティングは電荷整列を示す試料に関してはその相転移温度以上の温度で行った．外挿した値 ρ_0 は図から明らかなように, 6 から 8 $\text{m}\Omega\text{cm}$ の範囲に収まる．固体の電気抵抗率は

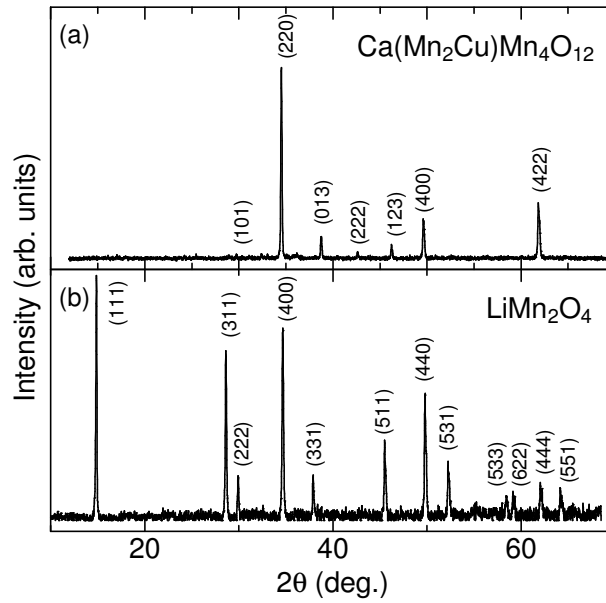


図 5.6: (a) $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ と (b) LiMn_2O_4 の X 線回折パターン .

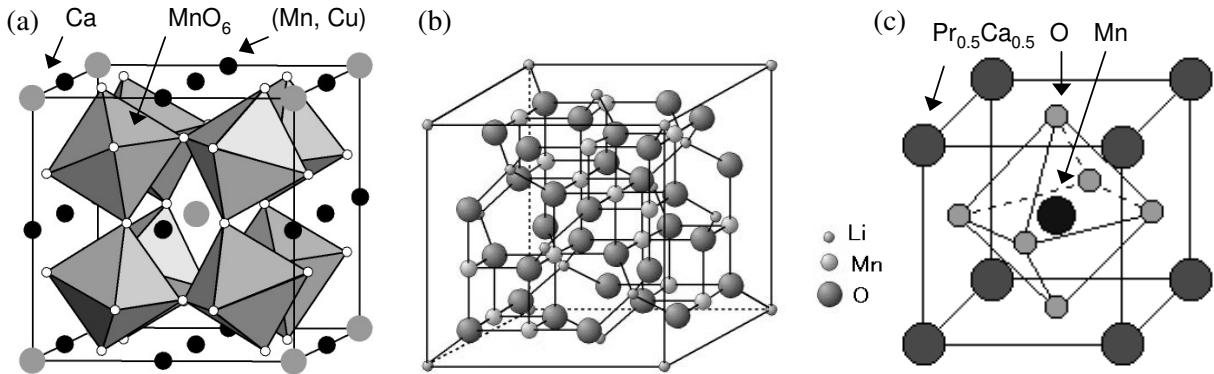


図 5.7: (a) $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, (b) LiMn_2O_4 , (c) $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の結晶構造 .

銅金属の 10^{-6} からシリカの $10^{20}\Omega\text{cm}$ まで大きく変化する . このような観点からは , これらの電気抵抗率は高温で $7 \pm 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ の一定値に外挿されるとみてよいだろう .

この結果は非常の特異である . 高温極限における電気伝導度はヨッフエ-レーゲル極限 (モットの最小伝導度) として知られている . 高温では電子は熱散乱を強く受けるので , 電子の平均自由行程は格子定数 (a) 程度になると考えられる . そこで式 5.4 の l に a を代入し , その逆数を取れば , 高温極限における電気抵抗率が得られる .

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi^2\hbar}{e^2 a k_F^2} \quad (5.5)$$

この式から分かるように , 高温極限における電気抵抗率は k_F と a を通して , キャリア濃度と格子定数によっている . ここでこの ρ をこの章で扱っている Mn 酸化物を例に計算する . $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 と $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ においては Mn の形式価数は +3.5 であり , $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=1:1$ (quarter

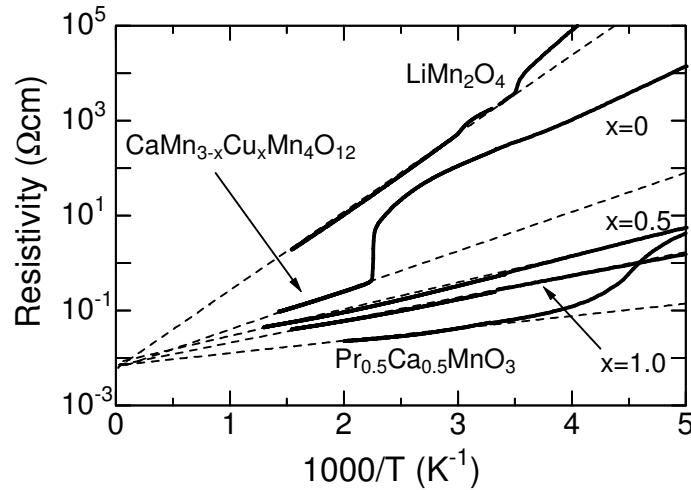


図 5.8: さまざまな Mn 酸化物の電気抵抗率の温度依存性 .

filling 状態)である . このとき , $k_F = \pi/2a$ となる . またはじめに述べたようにこれらの物質は MnO_6 八面体をもち , それらの典型的な Mn-O-Mn の距離は $a = 4 \text{ \AA}$ である . これらの値を用いると ρ は $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ と計算される . この値は観測された $7 \pm 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ と同程度の値である .

図 5.9 に 2 章で作製した試料を含めたさまざまな Mn 酸化物の (a) 熱起電力と (b) 電子配置を示す . 図 (a) では横軸に温度を $1000/T$ の単位で右縦軸に熱起電力を $\mu\text{V}/\text{K}$ の単位で , 左縦軸に熱起電力を k_B/e の単位でとった . すべてのデータが横軸 $1000/T$ に対して , 直線的に見えることから , 熱起電力は半導体における熱起電力の式 5.2 で説明できる . 低温から 800 K に向かい , すべてのデータが $-25 \mu\text{V}/\text{K}$ に漸近していることが図から見て取れる (ここで LiMn_2O_4 のデータは文献 [10] から引用していることに注意 .) 2 章で述べたように小椎八重らは遷移金属酸化物の高温極限の熱起電力をハイクスの式を拡張して以下のように記述していた (式 2.39 と重複)

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{p}{1-p} \right) \quad (5.6)$$

この式に従えば , $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=1:1$ のとき , すなわち $p = 0.5$ のときこの式は

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \right) \quad (5.7)$$

のように g_3 と g_4 のみで表される単純な式となる . ここで g_3 , g_4 とはそれぞれ Mn^{3+} イオンの微視的状態数 , Mn^{4+} イオンの微視的状態数である . MnO_6 八面体中の Mn^{3+} と Mn^{4+} はともに高スピン状態で , Mn^{3+} は図 5.9(b) に示されるように $(t_{2g})^3(e_g)^1$ の電子配置を持つ . $\text{Ca}(\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ のホッピングエネルギー W_H は第 2 章で見積もったように , およそ $70\text{-}80 \text{ meV}$ であり 800 K 以下では $k_B T$ より大きく , ポーラロンを形成するために , ヤーンテラー効果が引き起こされる . したがって , e_g 軌道の準位は分裂していて , 軌道は非縮退であり , スピン ($S = 2$) の縮退だけによる $g_3=5$ になる . Mn^{4+} イオン $[(t_{2g})^3]$ は軌道の縮退を持たないので , スピン ($S = 3/2$) の縮退だけによる $g_4=4$ になる . そして , 熱起電力は $-k_B \ln(5/4)/e = -20 \mu\text{V}/\text{K}$ と計算される . この値は観測されている

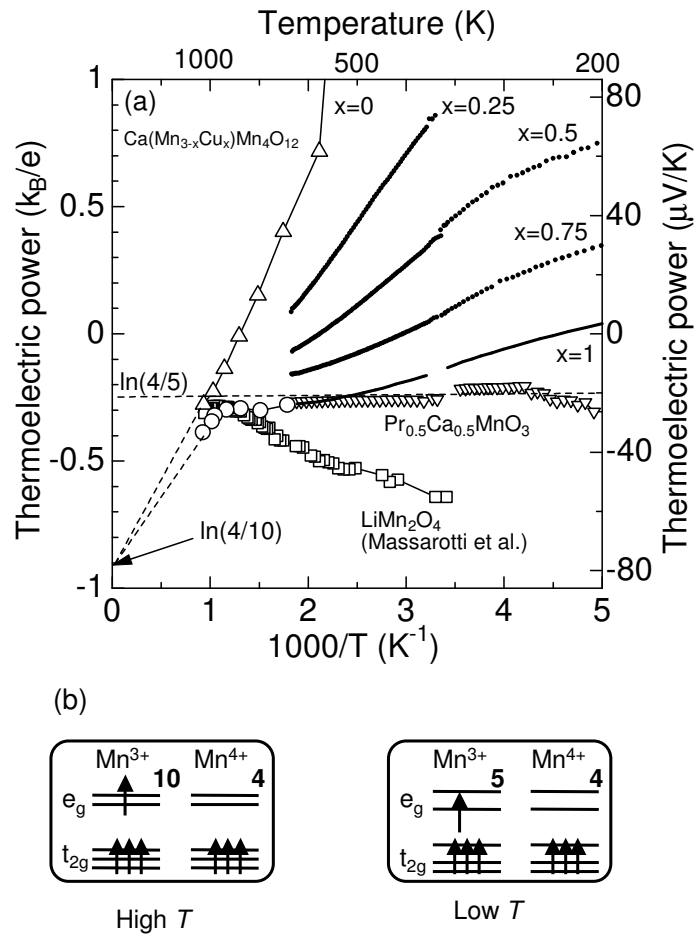


図 5.9: さまざまな Mn 酸化物の (a) 熱起電力と (b) 電子配置 .

$-25 \mu V/K$ に非常に近い . $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ に対して同様の結果が Palstra らによって報告されている [11] .

800 K 以上で熱起電力は減少し始め , $T \rightarrow \infty$ の高温極限で $-79 \pm 3 \mu V/K$ に達する . 高温への外挿に際し , 著者は式 5.2 を用いた . 1000 K 以上で $W_H < k_B T$ が実現し , e_g 軌道の縮退が回復し , g_3 は軌道の縮退 2 のために $g_3=10$ になり , $-k_B \ln(10/4)/e = -79 \mu V/K$ が実現したのであろう .

これまでの議論で著者は $Mn^{3+}:Mn^{4+}=1:1$ に対応する電気抵抗率と熱起電力を計算してきた . これは $Ca(Mn_2Cu)Mn_4O_{12}$, $LiMn_2O_4$ と $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ においては適用できるが , $Ca(Mn_{3-x}Cu_x)Mn_4O_{12}$ ($x < 1$) では適用できないはずである . しかしながら , 観測される電気抵抗率も熱起電力も , $T \rightarrow \infty$ の高温極限で , キャリア濃度が異なるにも関わらず , 上で議論した $-79 \mu V/K$ と $2 m\Omega cm$ というある普遍的な値を持つように見える . 我々はこれに対してあるシナリオを提案したい . 図 5.10 にキャリア濃度が非常に低い試料におけるフィラメンタリーな伝導の模式図を示す . キャリア濃度が低い時 , すなわち $Mn^{3+} \gg Mn^{4+}$ であるときに電流 (j) を流すと , Mn^{3+} の領域には電流は流れず , Mn^{4+} はフィラメンタリーなパスを選択的にホッピング伝導すると仮定する . このフィラメンタリーなパスを図 5.11 に模式的に示す . 試料のキャリア濃度がいくつであっても , 図に示したパス上の楕円の中ではいつでも $p = 0.5$ が成り立っており , Mn^{4+} のホールが Mn^{3+} と伝導を介して毎回入れ替わるとき

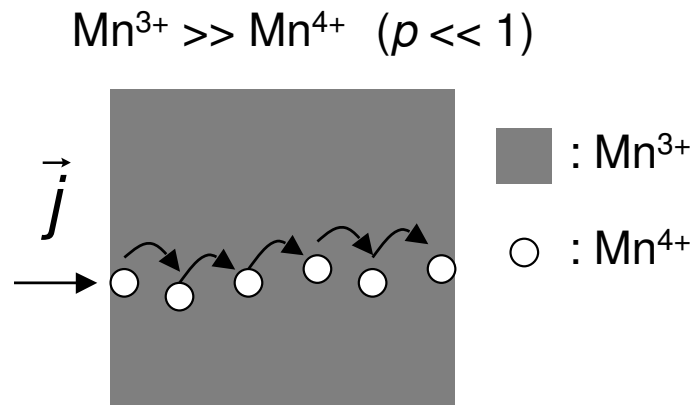


図 5.10: フィラメンタリーな伝導の模式図 .

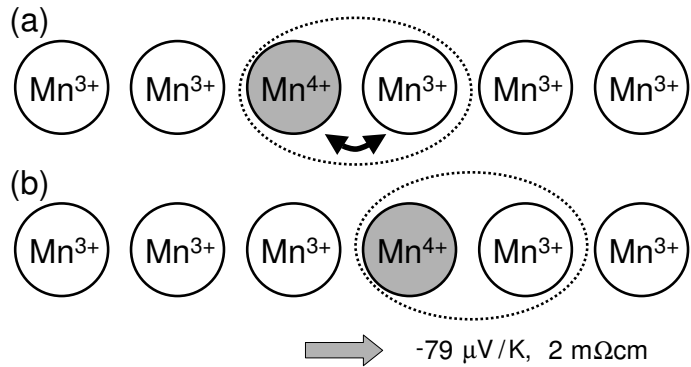


図 5.11: Mn 酸化物の電気伝導の模式図 .

に、局所的に熱起電力 $-k_B \ln(10/4)/e = -79 \mu V/K$ と電気抵抗率 $2 m\Omega cm$ を生じさせる。このように局所的な Mn^{3+} と Mn^{4+} の交換のみにマクロな輸送特性が決定されるという意味でこの現象を量子現象とよぶことにする。

実際にこのような現象が起きうるだろうか？このようなシナリオは相分離現象であれば、説明できるかもしれない。すなわち、元素置換によって導入されるキャリア数の変化は一定のキャリア濃度にある金属状態の領域の面積を変えているだけかもしれない。実際にペロブスカイト型 Mn 酸化物では相分離現象が観測されているし [12], $CaMn_3Mn_4O_{12}$ においても 409 から 448 K の間で [13], $LiMn_2O_4$ においても 285 – 291.6 K, 305 – 320 K [14] で相分離現象が観測されている。

もし MnO_6 八面体をもつすべての Mn 酸化物に共通して、電気抵抗率と熱起電力が高温極限で普遍的な値を持つならば、Mn 酸化物のパワーファクター ($P : S^2/\rho$ で定義される。熱電効果によって、試料から取り出すことのできる電力を表している。) がどのような物質においても一定になるに違いない。これは酸化物熱電変換の観点からはあまりよいことでない。すなわち、どの Mn 酸化物を測定しても、高温における性能はどれもほぼ等しく、かつ実用上きわめて低い値となるからである。

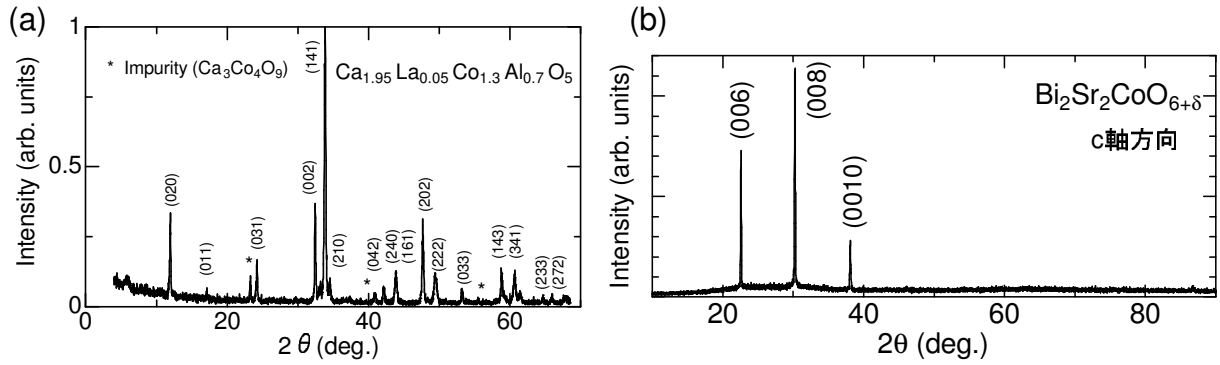


図 5.12: (a) 焼結体試料 $\text{Ca}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ と (b) 単結晶試料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の X 線回折パターン。

5.5 Mn 系のまとめ

Mn 酸化物においては high spin 状態におけるポーラロン伝導がどの物質にも支配的で、高温極限でそれらの値はよく一致することがわかった。MnO₆ 八面体をもつすべての Mn 酸化物に共通して、電気抵抗率と熱起電力が高温極限で普遍的な値を持つことは、どの試料においてもマクロな輸送特性を決定するのは局所的な Mn³⁺ と Mn⁴⁺ の入れ替わりだけだということを示している。高温極限における電気抵抗率には量子数である \hbar が見えており、これらの普遍性は量子性のためだと言える。このように高温でも量子現象が見られるのは、著者らの測定している温度領域が 1000 K とクーロン相互作用などの 1 eV などと比べると依然低温だからである。つまり電子の局在性を生み出すのは電子間のクーロン相互作用であるが、これよりも熱エネルギーが小さい温度領域では粒子の局在性が観測されるはずだからである。

5.6 Co 酸化物における高温輸送特性測定結果

一方で Co 酸化物では Mn 酸化物に見られたような、普遍的輸送特性は観測されるだろうか？これを調べるためにいくつかの Co 酸化物を作製した。1 つは第 4 章で紹介した $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ である。さらに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Co}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ を作製した。これらの結晶構造はあとで詳しく述べるようにそれぞれ、A サイト秩序型ペロブスカイト構造、Bi2201 型構造、ブラウンミラライト構造である。それぞれの結晶構造が共通して、CoO₆ 八面体が頂点共有する構造をもつ。この状況は前節で見た Mn 酸化物の場合と同様である。

結論を先に述べると、Co 酸化物の場合、高温極限（1000 K 程度）における輸送特性は、それぞれが異なり、普遍的特性は見られなかった。この理由は、Co のスピン状態間のエネルギー差が非常に小さいために、同じ CoO₆ 酸素八面体でも酸素欠損が起きたり A サイトのイオン半径などの周りの環境に応じて、この八面体の大きさが変わり、容易にスピン状態が変わりうるからだと考えられる。以下に測定結果を示す。

まずはじめに X 線回折結果を示す。図 5.12(a), (b) にそれぞれ焼結体試料 $\text{Ca}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$

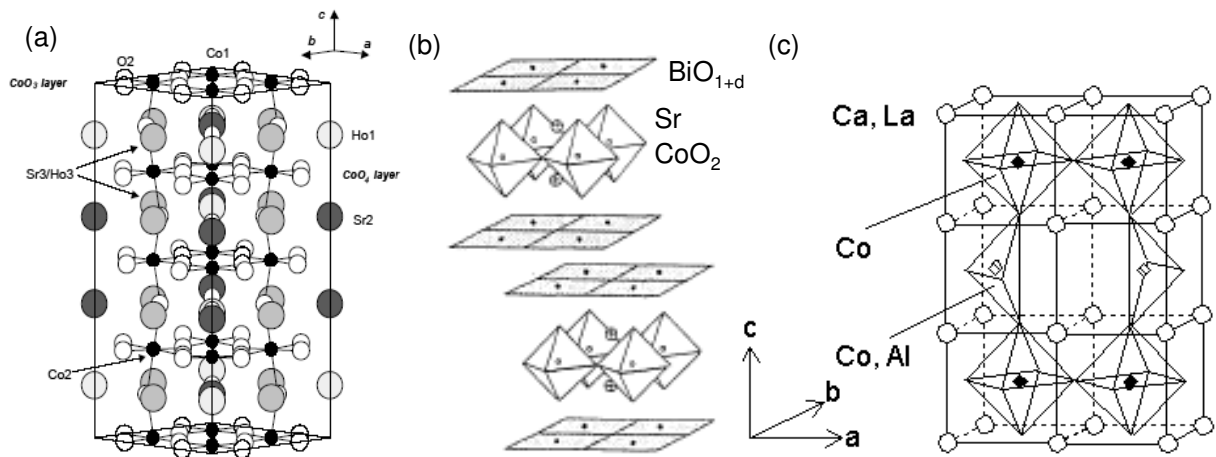


図 5.13: (a) $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (文献 [15] より) , (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ (文献 [16] より) と (c) $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Co}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ (文献 [17] より) の結晶構造 .

と単結晶試料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の X 線回折パターンを示す . 図 (a) においてはわずかに $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の不純物ピークが見られる . そのほかの不純物ピークは見当たらず , 目的の物質が得られたことを確認している [17] . 単結晶においては 4 軸 X 線回折と EDX の結果より , ブラウンミラライト構造の $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ が出来ていることを確認している . 付加的な情報として , Al 量 x が 0.7 程度までは CoO_2 層間の鎖部分に優先的に Al は配置され , この Al はブラウンミラライト構造を維持するために必須であることを述べておく . 実際に Al の量 x が 0.4 よりも小さくなると , 目的の構造であるブラウンミラライト構造は作製できなかった . また図 (b) より $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の c 軸方向の指数が観測された ($\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の回折パターンに関しては第 4 章を参照 .)

次に図 5.13(a) , (b) , (c) にそれぞれ $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Co}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ の結晶構造を示す . どれも基本的にはペロブスカイト構造であるがそれらの特徴は , (a) は A サイト秩序型構造 [15] , (b) は銅酸化物高温超伝導体で有名な $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi2201) とほぼ同様の層状構造 [18] , (c) は規則的に酸素の欠損したブラウンミラライト構造 [17] である . これらの構造はどれも CoO_6 八面体を含んでおり , これらが主に伝導を担う . これは上記の Mn 酸化物で議論した場合と非常によく似た状況設定である .

次に図 5.14 に $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.225, 0.25, 0.3, 0.4$) の 800 K までの (a) 電気抵抗率と (b) 熱起電力を示す . 400 K 以下のデータは第 4 章で議論したのでここでは述べない . 770 K における電気抵抗率の絶対値は 1.5 から 3.8 m Ω cm であり , この値はよい電気伝導を示す遷移金属酸化物の中でも比較的 low 部類に入る [19] . 400 K 以下では半導体的な温度依存性を示していたのに対し , $x=0.1$ から 0.25 のデータでは 600 から 700 K 以上で金属的な温度依存性が観測された .

この金属状態は異常である . 第 4 章で述べたように , $x=0.25$ 試料の酸素欠損量 δ は 0.36 , すなわち酸素量は 2.64 であり , Co の形式価数は +3.03 であった . 3 価の Co が通常よい伝導を示すが無い . それは Co^{3+} の低スピン状態を仮定すると t_{2g} 軌道をすべて占めるため , バンド絶縁体になるはずだからである . 酸化物は酸素欠損を起こしやすく , 高温で酸素量が変化して , キャリアがドーパ

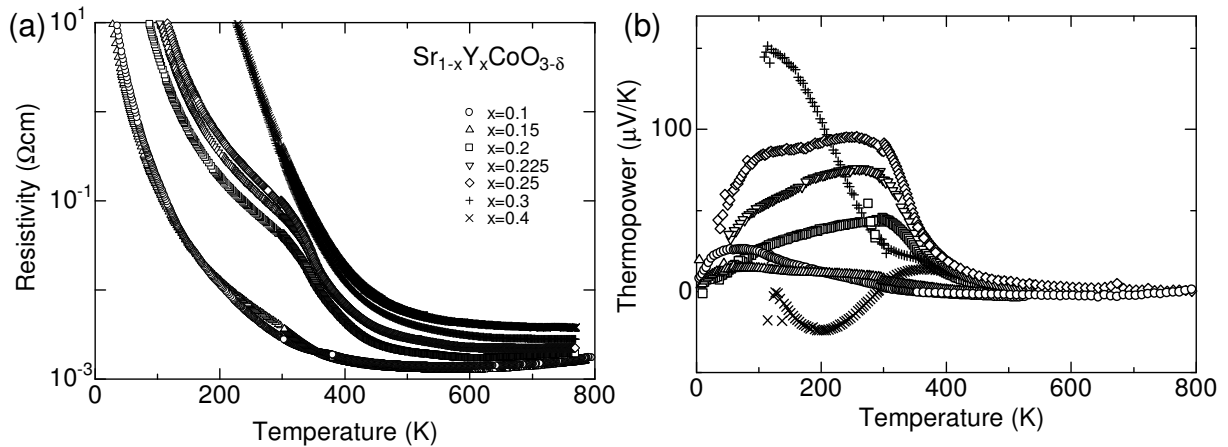


図 5.14: $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.225, 0.25, 0.3, 0.4$) の (a) 電気抵抗率, (b) 熱起電力.

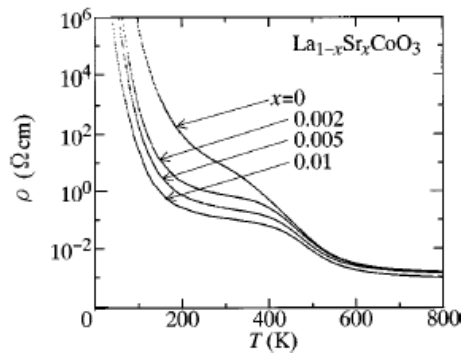


図 5.15: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.002, 0.005, 0.01$) の電気抵抗率 (文献 [21] より)

れた可能性もある．しかし熱重量分析の結果から，大気中で 800 K までは酸素量はまったく変化していない [20]．

3 価の Co が伝導する例としてペロブスカイト構造の LaCoO_3 が挙げられる [21]．この物質の低温における Co のスピン状態は $S=0$ の低スピン状態でバンド絶縁体である．高温になるとスピン状態転移を起こし， $S=1$ の中間スピン状態となる．光学伝導度やホール係数測定の結果から，キャリア数は非常に多く，高温では $S=1$ の中間スピンのような典型的な金属状態になることがわかっている [21]．図 5.15 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.002, 0.005, 0.01$) の電気抵抗率を示す [21]．上記のスピン状態転移は電気抵抗率に異常の見られる 400 K 付近に起こり，低温の大きな電気抵抗率が，400 K 以上で急激に減少し金属状態となる．図より LaCoO_3 と $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の電気抵抗率の 800 K における絶対値はほぼ同じであることがわかるが， $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ で金属的な温度依存性が観測されているのに対して， LaCoO_3 では金属的な温度依存性は観測されていない． $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の高温の伝導は LaCoO_3 と同様に，中間スピン状態の Co^{3+} によって担われていると考えられる．

図 5.14(b) に示されるように，熱起電力の結果からも高温の金属状態が観測された．550 K 以上のすべてのデータにおいてその熱起電力の大きさは $\pm 5 \mu\text{V/K}$ 以内であり，金属に特徴的な小さな値で

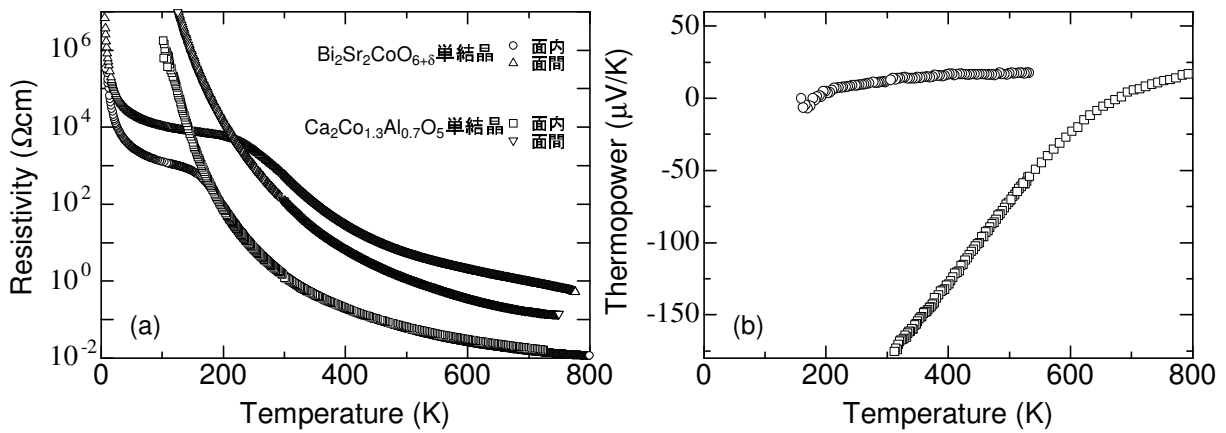


図 5.16: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の (a) 電気抵抗率と (b) 熱起電力。

ある．一方で 400 K 以下の熱起電力は非常に特異な振る舞いを示す．第 4 章で示したように 360 K で軌道秩序が起こり，335 K で強磁性状態になるがそれに対応して，低温に向かって熱起電力も急激に大きくなり，さらに $T = 0$ で $S = 0$ になる振る舞いが見られる．この大きな熱起電力はマグノンドラッグ現象に関係しているかもしれない．しかしながら現時点ではまだこの温度依存性を明確には説明できない．酸素量の測定結果から， $x = 0.25$ で Co の価数はちょうど 3 価， $x > 0.25$ で 2 価， $x < 0.25$ で 4 価に近づくことがわかっている．低スピン状態の Co^{2+} は $3d^7$ で e_g 軌道に電子を 1 つ持つので，負の熱起電力が観測されうる．そこで熱起電力の結果を見ると，やはり $x = 0.4$ では負の熱起電力が観測されている．これは $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ で観測された結果とよく似ている [22]．

次に図 5.16(a) に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の単結晶試料の電気抵抗率を示す．室温における電気抵抗率の絶対値は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の ab 軸方向（面内方向）で約 $1 \Omega\text{cm}$ ， $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の c 軸方向（面間方向）で約 $10^3 \Omega\text{cm}$ ， $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の面間方向で約 $10^2 \Omega\text{cm}$ と半導体的となった．電気抵抗率の異方性は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ で $\rho_{\text{面間}}/\rho_{\text{面内}} = 10^3$ ， $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ で $\rho_{\text{面間}}/\rho_{\text{面内}} = 10^2$ となった．これは図 5.13 で示したように，結晶の 2 次元性とよく一致している．さらに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の $\rho_{\text{面間}}/\rho_{\text{面内}}$ は $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ のそれより大きい．これは結晶構造からわかるように，伝導を担う CoO_2 層間距離が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の方が $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ より離れているからだと考えられる．

これらの温度依存性は 200 K 以上で共通して活性化型で記述できる．驚くべきことに 200 K 以上で $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の電気抵抗率は絶対も温度依存性もほぼ等しい．このことについては，次節で考察するつもりである．また 200 K 以下の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の温度依存性は非常に変わっている．200 K 以上と以下で活性化エネルギーが大きく変わっており，200 K 以下では活性化エネルギーが非常に小さくなっている．このことは低温に向かって系がより金属的になっていることを示唆している．同じような例が CoO_2 面を持つ硫化物にも観測されており，相分離を示唆している [23]．

図 5.16(b) に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の単結晶試料の面内方向の熱起電力を示す．300 K における $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の熱起電力 $+15 \mu\text{V}/\text{K}$ ， $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の熱起電力は $-180 \mu\text{V}/\text{K}$ となった．温度依存性は式 5.2 で表される活性化型で記述できる．詳細な考察は電気抵抗率と同様に次節で

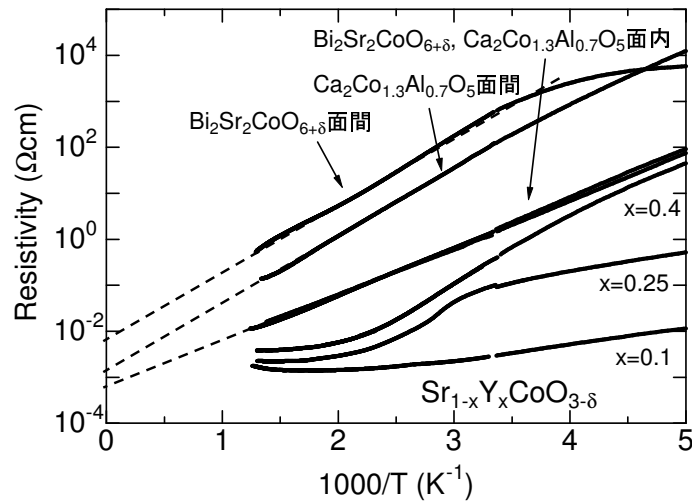


図 5.17: さまざまな Co 酸化物の電気抵抗率

行う。

5.7 Co 酸化物における高温輸送特性

Co 酸化物の高温における電気抵抗率の振る舞いを考察する。図 5.17 にこれまで測定した Co 酸化物の電気抵抗率を示す。横軸を $1000/T$ で縦軸を \log 表示した電気抵抗率でとった。したがって、図中で直線に見える $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の電気抵抗率のデータは活性化型で記述できる。見積もった活性化エネルギー (E_p) は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の面内と面間方向でそれぞれ 0.207 eV と 0.301 eV, $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ 面内と面間方向でもまったく同様にそれぞれ 0.207 eV と 0.301 eV となった。したがってこれらのデータに関しては Mn 酸化物の場合と同様に議論できる。驚くべきことに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の面内方向はデータがほとんど重なっており、高温極限值は 0.7 mΩcm となった。これまでの研究により $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の δ はおよそ 0.25 で Co の形式価数は +2.5 であることがわかっている [18]。また $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の Co の形式価数は +3 であるので、これら 2 つの物質のキャリア濃度は異なるはずであり、この一致は奇妙である。Mn 酸化物においてキャリア濃度によらない普遍的な伝導が見られたがそれと関係しているのかもしれない。面間方向に関し

表 5.1: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ (BSCO) と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ (CCAO) の E_p , E_S , W_H

	E_p (eV)	E_S (eV)	W_H (eV)
BSCO 面内	0.207	0.004	0.203
BSCO 面間	0.301	-	-
CCAO 面内	0.207	0.080	0.127
CCAO 面間	0.301	-	-

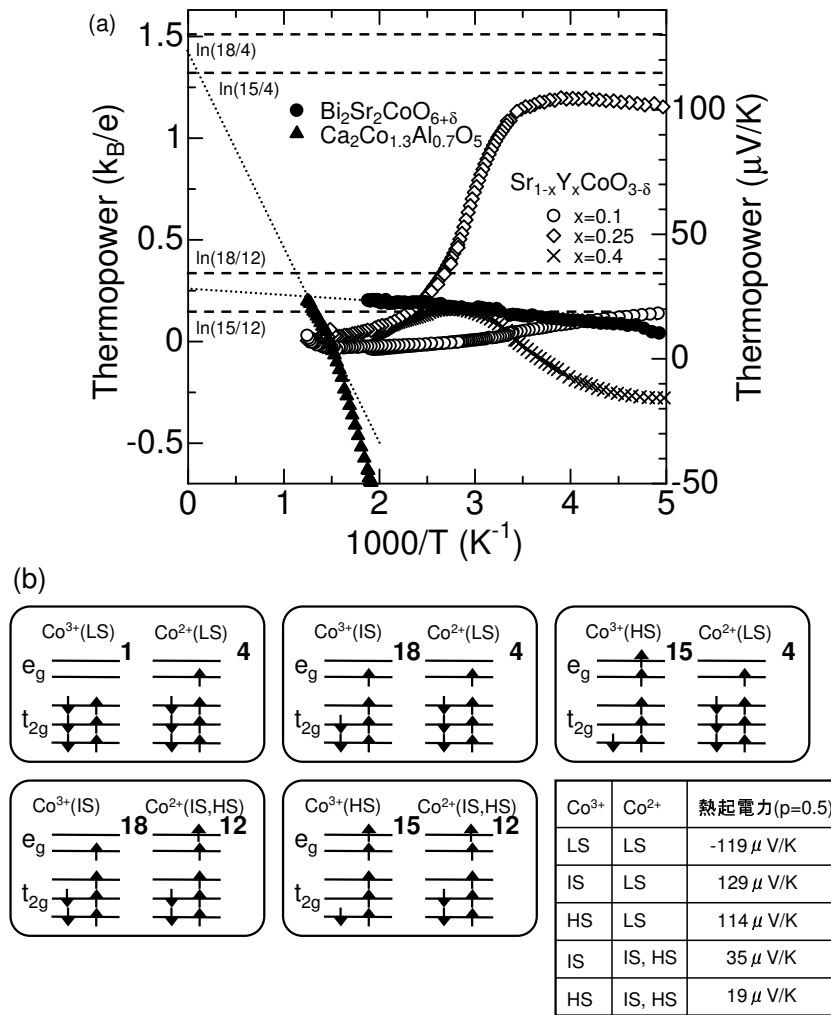


図 5.18: (a) さまざまな Co 酸化物の熱起電力, (b) Co²⁺ と Co³⁺ の電子配置と熱起電力の値 (LS: 低スピン状態, IS: 中間スピン状態, HS: 高スピン状態)。

ては伝導の際, CoO₂ 以外の Bi や Al が伝導に寄与してくるため, 高温極限值は異なった。一方で, Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-δ} (x = 0.1, 0.25, 0.4) はおよそ 500 K 以上で金属的伝導を示しており, もはや活性化型で高温極限の値を見積もることができないので, このような議論はできない。

次に Co 酸化物の高温における熱起電力の振る舞いを考察する。図 5.15(a) にこれまで測定した Co 酸化物の熱起電力を示す。横軸に温度を 1000/T の単位で右縦軸に熱起電力を μV/K の単位で, 左縦軸に熱起電力を k_B/e の単位でとった。電気抵抗率と同様に Bi₂Sr₂CoO_{6+δ} と Ca₂Co_{1.3}Al_{0.7}O₅ の熱起電力は直線で表され, このことは熱起電力が式 5.2 で表されることを意味している。この傾きから見積もった活性化エネルギー (E_S) は Bi₂Sr₂CoO_{6+δ} の面内方向で 0.004 eV, Ca₂Co_{1.3}Al_{0.7}O₅ 面内方向 0.080 eV となった。表 5.7 に Bi₂Sr₂CoO_{6+δ} と Ca₂Co_{1.3}Al_{0.7}O₅ の E_ρ, E_S, W_H を載せる。Co²⁺ の LS 状態, Co³⁺ の IS 状態では e_g 軌道に電子が 1 つ存在するので, ヤーンテラー効果が起き, ポーラロン伝導として観測された。

ここで高温極限の熱起電力を議論する。式 5.2 で高温極限值を外挿すると, Bi₂Sr₂CoO_{6+δ} では 25

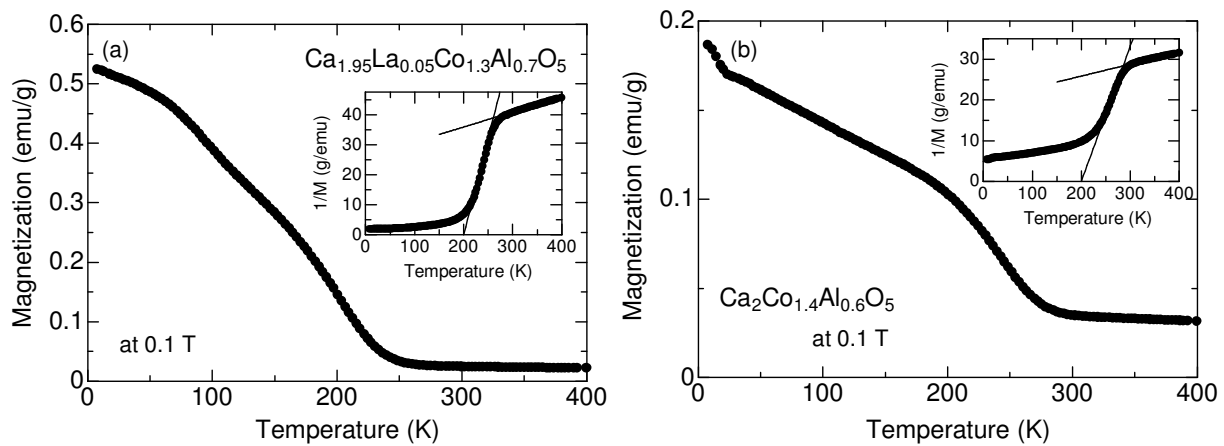


図 5.19: (a) $\text{Ca}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の磁化, (b) $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_5$ の磁化 (挿入図にそれぞれの磁化の逆数を示す.) .

$\mu\text{V}/\text{K}$, $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ では $120 \mu\text{V}/\text{K}$ となった. この値は前節と同様に Co の電子配置によって説明される. 図 5.15(b) に Co^{2+} と Co^{3+} の電子配置と熱起電力の値を示す. $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の低温部における熱起電力は負であり, e_g 軌道にドーブされた電子が主に伝導を担っていることを示唆している. 電子配置で言うと Co^{3+} , Co^{2+} とともに低スピン状態であることを示唆している. ところが高温になると熱起電力は負から正へとその符号を変え, 熱起電力は高温極限で $120 \mu\text{V}/\text{K}$ となった. この値は Co^{3+} と Co^{2+} の電子配置がそれぞれ中間スピン状態と低スピン状態, もしくは高スピン状態と低スピン状態で実現する値に非常に近い (この時 Mn 酸化物と同様高温での値は $p = 0.5$ で求めた. 電気抵抗率の結果からは高温極限の電気抵抗率の値はキャリア濃度によっていないことが分かっており, このような取り扱いが妥当だと考えられる.) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$ の熱起電力は $25 \mu\text{V}/\text{K}$ であり, この値は Co^{3+} と Co^{2+} の電子配置がそれぞれ低スピン状態と中間スピン状態 (もしくは高スピン状態), もしくは高スピン状態と中間スピン状態 (もしくは高スピン状態) の時実現する値に非常に近い. $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.25, 0.4$) の熱起電力に関しては金属的な熱起電力を持つため同等な議論をできない. また, $\pm 5 \mu\text{V}/\text{K}$ を説明できる Co の電子配置は存在しない.

$\text{Ca}_2\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ の熱起電力に見られた符号の変化は, はたしてスピン状態転移によって説明してよいだろうか? 実際に前述のようにペロブスカイト型 Co 酸化物ではよくスピン状態転移が観測されている. 一般にこれを観測する簡便な方法として磁化測定がある. 磁化の温度依存性からキュリー定数を求めれば大まかなスピンの大きさ, すなわちスピン状態を知ることができる. 図 5.19(a), (b) にそれぞれ $\text{Ca}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_5$ の磁化を示す. どちらも 200 K 以下で弱い強磁性を示している. 特徴的なのは挿入図に示されるように 260 K 付近にキュリー定数の変化が見られることである. 第 4 章で紹介した Co 酸化物の磁化にもこのような特性が見られたが, ここでの変化はそれよりもだいぶ大きい.

図中のデータを以下に表されるキュリー-ワイス則によって直線でフィットした.

$$M(T) = \frac{CH}{T - \theta_W} \quad (5.8)$$

ここで、 $M(T)$ は磁化、 C はキュリー定数、 H は磁場、 θ_W はワイス温度を表す。よって $1/M = \frac{T}{CH} - \frac{\theta_W}{CH}$ となる。よって温度に比例する係数は $1/CH$ となり傾きが小さいほうがキュリー定数が大きいことになる。図 (a) の挿入図中 200 から 270 K の直線から求めた有効磁気モーメントは $1.33 \mu_B/\text{Co}$ で、270 K 以上の直線から求めた有効磁気モーメントは $4.8 \mu_B/\text{Co}$ となった。この結果から 270 K 以下では Co のスピン状態はわずかな Co^{2+} が中間スピン状態である他はほぼ低スピン状態であるが、270 K 以上ではほとんどのスピンが高スピン状態であることを示しており、熱起電力の符号の変化と高温極限値の見積もりが妥当であることを示している。またこの弱い強磁性状態の起源は何だろうか？これらの Co の形式価数はそれぞれ +2.5 から +3 程度であり、電気抵抗率は半導体的であるので、2 重交換相互作用による強磁性ではない。これも $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ と同様に軌道秩序による強磁性かもしれない。

5.8 Co系まとめ

Mn 酸化物の場合と異なり、高温までポーラロン伝導を示す物質でも高温極限の熱起電力は異なる値となった。これは Co イオンがさまざまなスピン状態を取りやすいことに起因していると考えられる。

$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の高温の金属伝導は Co^{3+} の中間スピン状態によって担われていると考えられる。これは中間スピン状態が伝導するという意味で、高温で量子効果が見られた例といってよいと考えられる。また、普遍的な高温極限値は観測されなかったが、 CoO_6 八面体をもつ Co 酸化物に共通の特有な現象が電気抵抗率に見られた。それは電気抵抗率の活性化エネルギーが変化する現象である。これは Co 酸化物に特有のスピン状態転移と関係しているかもしれない。 CoO_2 面を持つ硫化物 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_2\text{S}_2$ においても活性化エネルギーの変化を伴う、電気抵抗率の異常が観測されている [23]。

5.9 第5章まとめ

Mn 酸化物においては high spin 状態におけるポーラロン伝導がどの物質にも支配的で、高温極限でそれらの値はよく一致することがわかった。MnO₆ 八面体をもつすべての Mn 酸化物に共通して、電気抵抗率と熱起電力が高温極限で普遍的な値を持つことは、どの試料においてもマクロな輸送特性を決定するのは局所的な Mn³⁺ と Mn⁴⁺ の入れ替わりだけだということを示している。高温極限における電気抵抗率には量子数である \hbar が見えており、これらの普遍性は量子性のためだと言える。一方で Co 酸化物においては、Mn 酸化物の場合と異なり、高温までポーラロン伝導を示す物質でも高温極限の熱起電力は異なる値となった。これは Co イオンがさまざまなスピン状態を取りやすいことに起因していると考えられる。このように高温でも量子現象が見られるのは、著者らの測定している温度領域が 1000 K とクーロン相互作用などの 1 eV などと比べると依然低温だからである。つまり電子の局在性を生み出すのは電子間のクーロン相互作用であるが、これよりも熱エネルギーが小さい温度領域では粒子の局在性が観測されるはずだからである。

これらのことから、このような普遍的輸送特性が実現する条件が 2 つ挙げられる。1 つ目は、電子が波動状態である金属ではなくて、粒子と見える状況設定が必要である。ポーラロン伝導体はちょう

ど電子が局在しており、都合のよい舞台となっている。2 つ目は、スピン状態転移を起こしづらい物質であることである。

参考文献

- [1] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz, *Phys. Rev. B.* **69**, 094417 (2004).
- [2] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistance Oxides* (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).
- [3] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎: 高温超伝導体の物性, 培風館, 1995.
- [4] 寺崎一郎: 応用物理 **74** (2005) 3.
- [5] W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami, R. Funahashi, T. Nomura and T. Katsufuji, *J. Appl. Phys.* **95**, 6825 (2004).
- [6] モット: 金属と非金属の物理, 丸善, 1996.
- [7] M. D. Sturge, *Solid State Phys.* **20**, 91 (1967).
- [8] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas, and M. Marezio, *J. Solid. State. Chem.* **29**, 291 (1979).
- [9] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **18**, 461 (1983).
- [10] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, G. Chiodelli, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati and A. Paleari, *J. Solid. State. Chem.* **131**, 94 (1997).
- [11] T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, S-W. Cheong, and B. R. Zegarski, P. Schiffer, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **56**, 5104 (1997).
- [12] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [13] R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, A. Hewat, and A. N. Fitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 5747 (2002).
- [14] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, P. Scardi, M. Leoni, V. Baron, and H. Berg, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 1186 (1999).
- [15] R. L. Withers, M. James, and D. J. Goosens, *J. Solid State. Chem.* **174**, 198 (2003).
- [16] Y. Tokura, and T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2388 (1990).

- [17] W. Kobayashi, A. Satake, and I. Terasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 3025 (2002).
- [18] J. M. Tarascon, Y. LePage, W. R. McKinnon, R. Ramesh, M. Eibschutz, E. Tselepis, E. Wang and G. W. Hull, *Physica C***167**, 20 (1990).
- [19] 津田 惟雄, 藤森 淳, 那須 奎一郎, 白鳥 紀一 : 電気伝導性酸化物, 裳華房, 1993.
- [20] S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O. A. Drozhzhin, V. L. Kozhevnikov, E. V. Antipov, and J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **15**, 4012 (2003).
- [21] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, and H. Takagi *Phys. Rev. B***58**, R1699 (1998).
- [22] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B***71**, 134414 (2005).
- [23] S. Okada, I. Terasaki, H. Ooyama and M. Matoba, *J. Appl. Phys.* **95**, 6816 (2004).

第6章 総括

A サイト秩序構造をもつ物質の高温輸送特性，磁化測定を行った．この研究を通して，高温量子効果が見られるための十分条件として以下の2つのことが言えると考えられる．

6.1 高温量子現象に対する秩序の役割

第2, 3, 4章の結果を通して，A サイトの秩序化が第2章の $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の電荷整列相転移温度，第4章の $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$ の強磁性相転移温度を上昇させたことが明らかになった．また，第3章の $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ では Cu と Ru の間に高い温度で近藤一重項が実現した．このように，結晶構造がある特別な秩序を持つとその秩序に対応したある特別な物性が生じるということがわかった．

この特異な物性が A サイトの秩序と関係している証拠として，不純物置換効果が挙げられる．これらの高温に見られる量子状態は共通して，不純物置換効果によって，容易に壊れ，大きな変化が起こることがわかった．第2章で見た $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ においてはその秩序のために，無秩序型の Mn 酸化物に比べて高い電荷整列相転移温度を持っていたが，Mn を Cu でわずかに置換することで，この相転移は消失した．第3章で見た $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ はその秩序のために A サイトの Cu が伝導に寄与し，特異な重い電子状態を形成した．この重い電子状態は不純物に対して，比較的安定だが，Ru を Ti で置換することで反強磁性状態が出現し，Cu を Mn で置換することで Mn 間に反強磁性的相互作用が現れた．また第4章で見た $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ においてはわずかに Co を 1% だけ Mn に置換することで，約 40% の強磁性秩序が壊れた．さらに学位研究の内容とは離れるが著者は $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の巨大誘電率 ($\epsilon \sim 10000$) がわずか 2% の Cu サイトに対する Mn 置換によって 100 分の 1 まで減少をすることを見出している (W. Kobayashi, and I. Terasaki : *Physica B* **329-333** (2003) 771.) . これらはどれも単純な希釈効果では説明できず，A サイトの秩序が乱されたことと関係していると考えられる．

これらの結果が示唆することは，秩序は高温まで特異な物性を保ち，その物性は微妙なバランスの上に成り立っているために，その物性はわずかな不純物によって，容易に抑制されるということだろう．

6.2 高温輸送特性に見られる高温量子効果

第5章では第2, 4章で述べた A サイト秩序型物質の高温輸送特性に加えて，A サイトに秩序を持たない様々な結晶構造をもつ遷移金属 Mn, Co 酸化物の高温輸送特性を総合的に議論した．Mn 酸化物においては high spin 状態におけるポーラロン伝導がどの物質にも支配的で，高温極限での電気抵

抗率，熱起電力の値はよく一致することがわかった． MnO_6 八面体をもつすべての Mn 酸化物に共通して，電気抵抗率と熱起電力が高温極限で普遍的な値を持つことは，どの試料においてもマクロな輸送特性を決定するのは局所的な Mn^{3+} と Mn^{4+} の入れ替わりだけだということを示している．高温極限における電気抵抗率には量子数である \hbar が見えており，これらの普遍性は量子性のためだと言える．一方で Co 酸化物においては，Mn 酸化物の場合と異なり，高温までポーラロン伝導を示す物質でも高温極限の熱起電力は異なる値となった．Mn 系，Co 系の違いは典型的なエネルギーであるクーロンエネルギー，交換相互作用のエネルギーが Mn 系，Co 系で異なることによる．また Co 系においては Mn 系と異なり，高温でスピン状態が変化することもその原因だと考えられる．このように高温でも量子現象が見られるのは，著者らの測定している温度領域が 1000 K とクーロン相互作用などの 1 eV などと比べると依然低温だからである．つまり電子の局在性を生み出すのは電子間のクーロン相互作用であるが，これよりも熱エネルギーが小さい温度領域では粒子の局在性が観測されてもよいからである．

これらのことから，このような普遍的輸送特性が実現する条件が 2 つ挙げられる．1 つ目は，電子が波動状態である金属ではなくて，粒子と見える状況設定が必要である．ポーラロン伝導体はちょうど電子が局在しており，都合のよい舞台となっている．2 つ目は，スピン状態転移を起こしづらい物質であることである．

6.3 今後の展望

本論文では A サイト秩序型 Mn, Ru, Co 酸化物の研究を行った．A サイトの秩序が本当に高温量子現象を生じさせているのならば，上記物質以外でも高温量子現象が観測されるはずである．このことを確かめるために，今後は上記物質以外の A サイト秩序型ペロブスカイト遷移金属酸化物を研究する必要があるだろう．

第7章 謝辞

本研究は非常にたくさんの方々によって支えられてきました。本論文を終えるにあたり、お世話になった方々に謝意を表したいと思います。

まず本学位論文の指導をして下さった寺崎一郎教授に深く感謝の意を表します。先生には学部4年から大学院博士課程まで、約6年間指導していただきました。その間には論文の書き方、書類の書き方、論理的なものの考え方、発表の仕方、時間の使い方など、研究者として必要なことを多く教えていただきました。また、日常の実験結果に対する議論では、その結果の見方を教えていただくとともに、自分のこれまで知らなかった物理も多く教えていただきました。これらの議論を通して、常に自分の実験に対して「何が面白いのか」、「何が新しいのか」を考えるようになりました。

名古屋大学の河本邦仁教授には熱電変換学会、研究会で議論させていただきました。先生の酸化物熱電変換材料の研究からは大きな影響を受けました。この場を借りて深く感謝いたします。早稲田大学物理学科の勝藤拓郎助教授には研究室セミナーで議論させていただきました。先生の深い物理的な洞察から多くの物理を学ばせていただきましたことに感謝いたします。早稲田大学物理学科の栗原進教授には、学内の研究会における議論を通して理論家の学識の深さを見せていただくとともに、多くの考え方を学ばせていただきました。この場を借りてお礼申し上げます。また三人の先生方には本研究の実験結果に対して議論し、さらに助言をいただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

研究室の研究員の方々にも大変お世話になりました。藤井武則博士（現在東大低温センター助手）には、フローティングゾーン法による単結晶の作製法を教えていただきました。物質科学を行う上で、良質な結晶作製技術は必須であり、今後の研究でも大変役に立つと思っています。この場を借りてお礼申し上げます。岡田悟志博士（現在松下電器産業先端研究所）には、折にふれさまざまな助言をいただきましたことに感謝します。石渡晋太郎博士には物質合成と評価について詳しく教えていただきました。また、共同研究では高圧合成をしていただいたことに深く感謝します。中野智仁博士には、実験結果の精密な解析の重要性、実験装置の熟知の重要性を教えていただきました。また、実験技術に関してこれまで知らなかったことを多く教えていただいたことに謝意を表します。

慶應大学の的場正憲助教授、的場研究室の方々には強相関電子物性研究会（早慶戦）で、活発な議論をさせていただいたことに深く感謝します。早稲田大学物理及び応用物理学科の近桂一郎教授、上江洲由晃教授にはチタン酸化物誘電体材料の実験結果に対して議論し、さらに助言をいただきました。この場を借りて深く感謝いたします。産業技術総合研究所の三上祐史博士、舟橋良次博士、電力中央研究所の安藤陽一博士、塚田一郎博士、竹谷純一博士、東京大学の溝川貴司助教授、京都大学の高野幹夫教授、東京工業大学の山内尚雄教授、M. Karppinen 助教授、研究員の Inga Grigoraviciute さんには快く共同研究をしていただいたことに感謝します。また寺崎研究室の同期であった北脇涼太君、佐竹章君、リスディアナ君、先輩、後輩の方々のおかげで楽しい研究室生活を送ることができま

した。ありがとうございます。

最後に私の研究生生活を私的な面で支えてくれた家族・友人たちに感謝の意を表します。