

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文審査報告書

論文題目

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

申請者

氏名

小林 航
Wataru Kobayashi

専攻・研究指導
(課程内のみ)

物理学及応用物理学専攻
強相関電子物性研究

2005年 10月

電子は負の電荷を持った荷電粒子であり，固体中の伝導電子はクーロン斥力を及ぼしながら互いに避けあって運動している。この相互作用が一電子の運動エネルギーと同程度になると，バンド描像は破綻する。このような系は強相関電子系と呼ばれ，固体物理学の難問として古くから研究されてきた。とりわけ 1986 年に銅酸化物で高温超伝導が発見されて以来，強相関電子系の研究は固体物理学の中で一大潮流を形成した。

遷移金属酸化物は，銅酸化物の高温超伝導だけでなく，マンガン酸化物の巨大磁気抵抗現象，コバルト酸化物の巨大熱起電力など強相関効果に由来する様々な異常物性の宝庫である。中でも，組成式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物は，最も精力的に調べられている物質群である。遷移金属が入る B サイトは電子物性の主役を担うのに対し，ランタニドやアルカリ土類金属が入る A サイトは結晶構造を安定させる脇役である。A サイトに複数の元素を固溶させることにより，キャリア濃度や格子定数を準連続的に変化させることができる。これまで A サイトの固溶は電子物性には顕著な影響を与えないと信じられていた。しかし最近，非等価な A サイトを持つマンガン酸化物で，A サイトにおけるイオンの固溶の程度によって，その磁氣的性質が大きく異なることが見出され注目されている。

このような観点から，本申請者は，非等価な 2 種類の A サイトを持つ遷移金属酸化物で，2 種類のイオンが 3 : 1 で秩序化する物質に注目した。そして，(1) $CaMn_3Mn_4O_{12}$ において，正の電荷を持ったキャリアであるホールが伝導している系であるにもかかわらず，高温で負の熱起電力が得られること，(2) $CaCu_3Ru_4O_{12}$ において，A サイトの Cu と B サイトの Ru の軌道が混成することにより「重い電子」と呼んでよい状態が生じること，(3) $Sr_3YCo_4O_{10.5}$ において 370 K で強磁性転移を発見し，しかもそれが従来の強磁性と定性的に異なることを見出した。また，(4) これらの物質の室温以上での電気伝導を系統的に調べ，マンガン酸化物の抵抗率と熱起電力が，結晶構造にもキャリア濃度にもよらない値に高温で漸近することを見出した。

本論文はこれらの成果をまとめたものである。以下，各章ごとにその概要を述べ，あわせてそこで与えられている結果に対して，評価を加える。

第 1 章は序論である。遷移金属酸化物のこれまでの研究を申請者の視点で総括し，その上で申請者が取り組むべき課題を明確にしている。合わせて，本論文全体の構成を述べている。

第 2 章では， $CaMn_{3-x}Cu_xMn_4O_{12}$ の高温の熱起電力を議論している。この物質は A サイトの 3 価の Mn を 2 価の Cu で部分置換することによってホールが導入される。実際，この系の室温以下での熱起電力は正であり，キャリアの電荷が正であることを示している。申請者は，この系の熱起電力が 1000 K で $-35 \mu V/K$ と負の値を取ることを見出した。そしてその原因が，キャリアである Mn^{4+} が背景の Mn^{3+} と入れ替わりながら運動することにより， Mn^{3+} のエントロピーが電荷の流れと逆行するためであると結論した。この考

えかたは、ハイクスの式と呼ばれる熱起電力の高温極限の漸近式に内包されていた。申請者が注目した $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ はマンガン酸化物の中でもっともバンド幅が小さく、実験で到達できる温度(1000 K程度)で高温極限を議論し得る。そのため、ハイクスの式の予言を実験的に検証することに初めて成功した。

第3章では、 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の重い電子状態について議論している。この物質は、RuとOの作る伝導バンドのバンド幅が小さいにも関わらず良い電気伝導を示すこと、CuとRuはともに磁性イオンであるのに基底状態が非磁性であることが知られている物質である。申請者は、この物質の比熱、磁化率、電気抵抗率の測定を通じて、その起源がCuの3d電子とRuの4d電子の相互作用によって生じる「重い電子」状態であることを見出した。さらにCuサイトやMnサイトの部分置換を通じて、重い電子状態を定量的に調べ、その結論を補強している。この物質の電子状態としては、申請者の研究以前にValence degeneracyと呼ばれる状態が提案されていた。申請者は、それがf電子系で見られる重い電子状態(局在電子と遍歴電子の近藤一重項状態)と等価であることを見出した。この成果は、 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ という物質そのものの発見ではないが、 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の物性の本質を端的に看破し、より基本的な物理現象としてこの系の物性を捉えなおした点で意義がある。

第4章では、 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ の室温強磁性について述べている。この物質は、申請者が発見した新物質であり、単結晶において370 Kの強磁性転移温度を持つ。これはコバルト酸化物中で最高温度である。申請者は構造解析と磁化率の測定から、AサイトにおけるSrとYの秩序化が強磁性の必要条件であることを見出した。さらに、この強磁性が不純物置換に対して希釈効果を示さないことを見出し、従来の強磁性とは発現機構が異なっていることを明らかにした。そして、強磁性発現機構を軌道秩序によって駆動された強磁性であると推論している。この推論を検証するには、より精密な結晶構造解析など将来の研究が必要であるが、コバルト酸化物の新しい磁気秩序の発見の意義は大きい。

第5章では、第2章から4章までで作製した酸化物と、比較のために新たに合成した酸化物を用いて、800 - 1000 Kまで抵抗率と熱起電力を測定し、その高温極限を論じている。特にマンガン酸化物では、その値は $7 \text{ m} \cdot \text{cm}$ と $-80 \mu\text{V/K}$ と評価され、結晶構造にもキャリア濃度にもよらない値となった。このような異常はコバルト酸化物をはじめ、他の酸化物では見られない。申請者はその理由についても半定量的な議論を試みている。その理論的正当性については議論の余地があるが、高温極限の輸送現象に興味深い物理が隠れていることを指摘した点は評価できる。

第6章は総括である。第2章から第4章までの研究結果をまとめ、本論文で明らかにしたことを総括的に論じ、あわせて展望を述べている。

以上に示したように、申請者は非等価なAサイトに異なるイオンが秩序化

する，様々な遷移金属酸化物を作製し，電子輸送現象の精密測定と解析を行った。その結果，ホールドープ系における負の熱起電力（スピンエントロピーの逆流），AサイトのCuイオンが関わる重い電子状態，室温で強磁性を示す新物質，それらの高温輸送現象に見られる普遍性を発見した。これらは，遷移金属酸化物の基礎研究について重要な成果であるだけでなく，酸化物エレクトロニクスの基礎となる重要な知見を与えている。したがって，申請者の提出した論文は博士（理学）の学位論文として価値があるものと認める。

2005年9月

審査員

（主査） 早稲田大学教授 博士（工学）東京大学 寺崎一郎
早稲田大学教授 工学博士（東京大学） 栗原進
早稲田大学助教授 博士（理学）東京大学 勝藤拓郎
名古屋大学教授 工学博士（東京大学） 河本邦仁