

審査の結果の要旨

論文提出者 山本 剛

本論文は、"Crystal Structure and Physical Properties of Layered Cobalt Oxide (Bi,Pb)-Sr-Co-O" と題し、層状コバルト酸化物 (Bi,Pb)-Sr-Co-O の結晶構造及び、Pb 置換効果を中心とした物性測定に関する研究をまとめたものである。

表題中の (Bi,Pb)-Sr-Co-O の母物質 Bi-Sr-Co-O は、1989 年に高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212)と類似した結晶構造を持つ層状物質 $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ として初めて報告された。1998 年にこの物質の Bi サイトを Pb で置換することにより、母物質に比べ電気伝導性が増し、さらに 3 K 付近で磁気的な相転移を示すことが報告された。Pb 置換によってホールがドープされていると考えられるが、Co イオンのスピン状態の遷移は確認されておらず、この系は低スピン状態の Co イオンへのホールドーピングの影響を実験的に調べることが可能なユニークな舞台を提供していると言える。また近年、この物質が熱電変換材料として高い性能指数を持つことも明らかになってきており、応用の面からも注目を浴びつつある。しかしながらこの物質の物性に関しては、特に伝導機構や磁気モーメントの起源など基本的な点に関してまだ不明な点が多い。またこの物質はこれまで詳細な結晶構造解析の報告が無く、正しい結晶構造が不明であるというより根本的な問題も抱えていた。本研究はこれらの背景を受け、まずこの物質の結晶構造を明らかにし、さらに種々の物性測定を行い、この物質の電子状態に関して知見を得ることを目的としたものである。論文は 6 章から成る。

第一章は"Introduction"であり、これまでの(Bi,Pb)-Sr-Co-O に関する研究経緯、および本研究の目的、論文の構成が述べられている。

第二章は"Experimental"と題し、本研究で用いた単結晶、多結晶試料の作製方法と個々の測定に関する詳細が述べられている。

第三章は"Crystal structure analysis"と題し、この物質の結晶構造解析に関する実験結果がまとめられている。結論的には、この物質が Bi2212 の Co 置換体であるというこれまでの認識が全く誤りであるということが明らかにされている。まず Pb をドープした試料の電子線回折実験によりこの系が misfit 化合物であることが判明した。さらに粉末、単結晶 X 線回折実験から求められた格子定数、ICP 発光分析法により分析された化学組成比が、最近構造解析の報告のあった $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2 [\text{CoO}_2]_{1.82}$ のものと (Bi サイトが Pb で置換されてると考えれば) 非常によく一致していることが分かった。この系での原子座標決定までは行われていないが、両者は基本的には同一の構造と考えられる。この結果、この物質の物性を支配していると考えられる CoO_2 のネットワークは、これまで考えられていた double layer の正方格子ではなく、 NaCo_2O_4 などと同型の single layer の三角格子であるという重要な事実が明らかにされた。構造解析のもう一つの成果は、Bi サイトを Pb で置換すると Pb 濃度が 10% 付近のところで、Bi-Sr-O からなる subcell の格子定数が不連続に変化することを明らかにした点である。ただしこの時もう一つの subcell である CoO_2 層における変化は見られず、misfit 構造の特徴である subcell 間の結合の弱さを反映した興味深い結果であると思われる。

第四章は"Physical properties"と題し、第三章での結果を基に、Pb 濃度の異なる複数の試料に対して、電気抵抗率、ホール係数、帯磁率、磁気抵抗、比熱などの物性測定の結果が述べられている。ま

ず基本物性として電気抵抗率、ホール係数の温度依存性の測定結果について述べてあり、この物質が二次元的な強い物質であること、Pb 置換によってより低温まで金属的な電気抵抗率の温度依存性が続くこと、キャリア数がコバルト 1 個あたり 0.06 個程度と少ないことが示されている。一方、帯磁率の Curie 定数からはコバルト 1 個あたりほぼ 0.3 個の $S=1/2$ のスピンの存在することが示唆されており、これがホール係数から得られる値と大きく異なっている点が強調されている。また Pb をドーブするに従って帯磁率は転移温度よりはるかに高温から Curie-Weiss 則からのずれを見せることから、この系に転移温度よりも大きなエネルギースケールの強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用が共存し、両者が競合していると結論している。実際この描像は後述される磁気抵抗や比熱測定の結果と良い対応をしている。

次にこの物質の磁気秩序状態に関する実験結果が述べられている。まず磁化の温度依存性、磁場依存性の異方性から、すでに報告のあった 3 K 付近での秩序状態が弱強磁性的な状態であることが明らかにされている。ただし面内でのスピン配列には単純な反強磁性というよりはむしろスピングラスに近い性質も見られ、微視的なスピン構造の決定は今後の課題として挙げられている。

続いて負の磁気抵抗、異常ホール効果の二つの磁気輸送現象に関して記述されている。まず磁気抵抗に関して、磁場依存性、温度依存性が詳細に調べられている。基本的に磁気抵抗の振る舞いは磁場の方向に強く依存しており、かつそれらは磁化の異方性と密接に関連していることが明らかにされている。一方、温度依存性に関しては、転移温度よりはるか高温から負の磁気抵抗が発達していることが明らかにされている。Pb の濃度が高いほどより高温から負の磁気抵抗が観察されており、これが前述の高温での Curie-Weiss 則からのずれによく対応していることから、転移温度より高温での短距離秩序がこの振る舞いの起源であると考察されている。次に異常ホール効果について述べられている。全ての Pb 濃度の試料において 20 K 程度以下において 5 T 以下の磁場でホール抵抗率に非線形な振る舞いが見られ、かつそれらがそれぞれの試料の磁化の磁場依存性によく対応しており、明らかに異常ホール効果が観察されている。弱強磁性体における異常ホール効果の報告は他に例がなく興味深い結果である。磁化とホール抵抗の磁場依存性のデータをもとに異常ホール係数 R_H の温度依存性が調べられている。全ての試料で R_H は温度の増加と共に単調に減少しており、またこの振る舞いはより高温まで連続的につながると期待されることから、20 ~ 50 K で見られたホール係数の温度変化はキャリア数の変化を表すわけではなく、常磁性磁化による異常ホール効果によるものであると結論されている。また各試料について σ_{xy} の温度依存性の古典的な理論式との比較が行われている。その結果 3.2 K で弱強磁性転移を示す試料において理論の予想との定性的な不一致が見られ、弱強磁性のスピン構造と密接に関連したスピнкаイラリティーによる効果が現れていると考察している。

最後に比熱に関する測定がまとめられている。まず磁気転移による比熱異常を 0.5 K までの低温まで調べ Pb 濃度の異なる全ての試料が磁気転移を示し、転移温度が Pb ドープ量と共に系統的に上昇していることが明らかにされている。次に磁場中での比熱測定について述べられている。前述の転移温度以上での短距離秩序のため、比熱の磁場変化は転移温度よりはるか高温まで続くことが明らかにされている。このため電子比熱係数 γ の見積もりは困難である。論文中ではスピンの寄与と電子比熱の寄与が独立のチャンネルによって担われるという仮定のもとに γ の見積もりがなされている。その結果、キャリアの有効質量は自由電子の 6 倍程度となり NaCo_2O_4 で報告されているような質量増強はないと主張されている。この見積もりに関してはそもそも上の仮定が正しいか否かという問題があるが、有効質量がそれほど重くはないという結論は光学反射率の測定結果とも良い一致を示している。

この結果からこの系における大きな熱起電力は、 NaCo_2O_4 において主張されているような質量の増大に起因するものではないと結論されている。

第五章は”Discussion”と題し、第三、四章の結果、および光電子分光、X 線吸収の結果をもとにこの系の電子状態についての議論がなされている。初めにこの系における伝導キャリアおよび磁気モーメントの起源について考察されている。まず X 線吸収における X 線の入射角依存性から Co^{4+} も低スピン状態であり、ホールは t_{2g} 軌道から分裂した非縮退の a_{1g} 軌道に主に存在すること、また角度分解光電子分光の結果からそのバンドの分散が非常に小さく、フェルミ面に強度を殆ど持たないことが明らかにされた。このことから a_{1g} 軌道のホールは electron-phonon coupling のエネルギーに比べて transfer 積分のエネルギーが小さく、殆ど局在したスピンとして振舞うと考えられている。実際このことは Curie 定数が、Co イオンの 30% 近くの $S=1/2$ のスピンの存在を示唆している事実と一致する。一方、6% 程度の遍歴性キャリアの起源については実験的に確定したわけではないが、スピンと強く相互作用した負の磁気抵抗効果や異常ホール効果が顕著に表れることから、 t_{2g} 軌道から分裂した残りの e_g 軌道にいるホールの寄与と推測している。Bi の s 電子が伝導に寄与している可能性も考えられる。その場合磁気輸送現象は Co イオンと s 電子の RKKY 相互作用と考えられるが、この系のように平均自由行程が格子間隔と同程度の系でそのような相互作用が有効に働くとは考えにくいのでこの可能性は低いとしている。上述の 2 チャンネルモデルに立った場合、帯磁率の温度依存性で見られた強磁性、反強磁性の競合する振る舞いは、二重交換相互作用と超交換相互作用の競合として捉えられる。低温でランダムネスの影響のため e_g 軌道が局在し二重交換相互作用が弱まるため、低温で反強磁性状態に落ち着くと主張されている。モデルの妥当性に関しては今後の実験によって検証される必要があるが、少なくとも現時点では実験結果を最も無理なく説明するものだと考えられる。

第六章は”Conclusion”であり、本論文で得られた結論と今後の課題を簡潔にまとめてある。

以上のように本論文では、低スピン Co イオンへのホールドーピングというユニークな舞台を提供し、また近年熱電変換材料として応用の面からも注目を浴びている Bi 系の層状コバルト酸化物 (Bi,Pb)-Sr-Co-O について、結晶構造解析から物性測定まで一貫した研究がなされている。その結果、まず 10 年以上にわたり信じられてきた結晶構造が誤りであるということを明らかにした点は何より評価に値する。この結果、大きな熱起電力が報告されている一連のコバルト酸化物が構造上の共通点を持つことを明らかにした点も重要な成果であると言えよう。またその結晶構造を基に、種々の物性測定を行い、その基本性質について明らかにした。その結果はそれ自身勿論価値のあるものだが、今後 NaCo_2O_4 や $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ などの研究が進み、それらと比較されることで酸化物熱電材料研究の分野でもさらに価値を増すと思われる。従ってこれらの成果は基礎物性のみならず応用物性にも大きく貢献し、従って物理工学への貢献が大きい。

以上の理由から、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。