

## 論文の内容の要旨

論文題目     マグネタイトの輸送現象

氏名     東堂 栄

マグネタイト(magnetite:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)は磁性材料として広く使われているスピネル型フェライトの一種である。1939年にフェルベール(Verwey)が発見した119Kにおける2桁の伝導度の飛びの発見が研究の始まりであった。この伝導現象を解明しようとしてこれまで多くの実験、理論の研究者がデータと知恵を出したが、納得できる答えは未だに得られていない。そこに最近全く新しい実験事実が見い出された。その新しい事実とはフェルベール転移温度よりも上の高温相はもとより低温の絶縁体相でもBサイトの鉄原子は従来考えられていたようにFe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>の電荷を持ったイオンが秩序化しているのではなく、実験の誤差内で鉄原子の価数にその差が観測されないということがNMR実験と共鳴X線散乱実験で明らかにされた。本研究はマグネタイトの電子状態を明らかにするために輸送現象の観点から研究を行ったものである。マグネタイトは室温で1.6x10<sup>4</sup>Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>程度の伝導率を示す。Fe<sup>2+</sup>イオンの数だけ電流担体があるとすれば、担体密度は大体3.1x10<sup>27</sup>m<sup>-3</sup>で移動度は3.2x10<sup>-5</sup>m<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>程度になる。図1に100K~180Kの温度領域における電気抵抗の温度依存を示す。抵抗を $\rho=\rho_0\exp(\Delta E/kT)$ で解析すると180K, 変態点直上、変態点直下、105K付近でそれぞれ0.027eV, 0.054eV, 0.183eV, 0.137eVの活性化エネルギー $\Delta E$ をもっている。さらに温度を下げていくと抵抗は指数関数的に大きくなって半導体的な特性を示す。次に高温相の電気抵抗の

データを図2に示す。温度上昇に伴い、電気抵抗は低温から減少して室温付近に極小を持った後増大し、780K付近に極大を示す。磁気キュリー一点では、ほとんど異常がない。780K以上での半導体的な振る舞いは、新しいキャリアの出現を示唆する。これは伝導電子がBサイトのみならずAサイトにも現われたと思われる。これらの実験には酸化度の異なる3種類の試料を用いたが、ストイキオメトリーからずれるとフェルベ一点は下がる。また室温付近の抵抗極小の温度は上がる。しかし室温以上の領域の輸送現象にはストイキオメトリーのずれによる差異はほとんどなかった。

次に低温超高圧の電気抵抗のデータを図3に示す。代表的ないくつかの圧力下での室温から3Kまでのマグネタイトの電気抵抗をlogスケールで温度に対してプロットしている。温度を下げていくと $T_v$ で抵抗の飛びが圧力下でも明白に観測されている。フェルベ転移温度( $T_v$ )の近傍における抵抗は温度の上昇、下降で僅かにヒステリシスを示し、転移は一次である。室温から $T_v$ の温度領域で見られていた半導体的挙動は3.5GPaではもはや見られない。抵抗の極小値となる温度( $T_m$ )を圧力に対してプロットすると $T_v$ より高温側の半導体的挙動はわずか3GPaほどの圧力に対して不安定となり、フェルベ転移は高压下では半導体—絶縁体転移ではなく金属—絶縁体転移となる。また7.2GPa以上の圧力では $T_v$ での抵抗の飛びは急に減少する。4.2Kでの抵抗の値は圧力の増加と共に指数関数的に落ち、8GPa以上の圧力下では4.2K~300Kの温度領域で金属伝導を示すことが明らかになった。

図4には高温の電気抵抗と転移直下の電気抵抗の温度変化を外挿して得られた

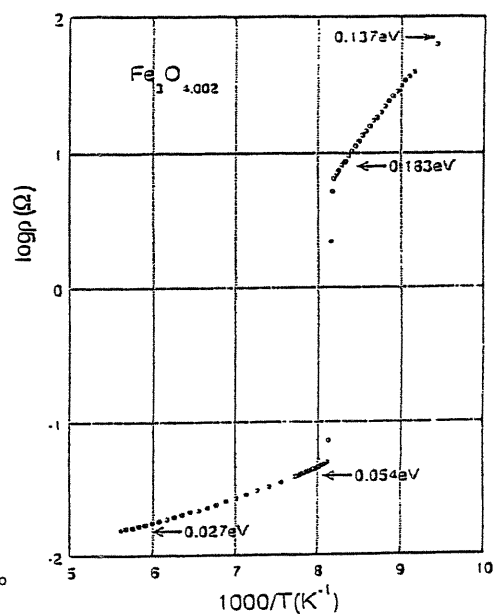


図1 マグネタイトの電気抵抗の温度変化

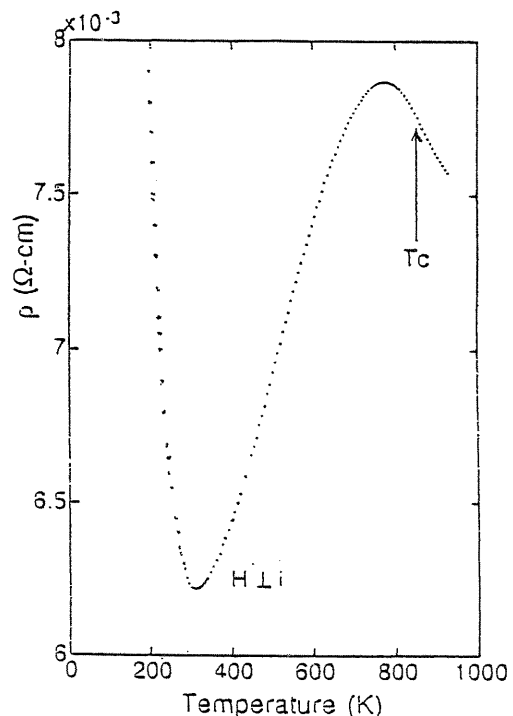


図2 マグネタイト高温相の電気抵抗の温度変化

交点の温度を  $T_v$ 、室温付近の電気抵抗の極小値となる温度を  $T_m$  と決めて圧力の関数としてプロットしたマグネタイトの高圧下の電子相図を示す。 $T_v$  は 3GPa 程度のところまでは直線的に低下し、その後圧力に対して非線形となり、7.5GPa 付近の臨界圧力( $P_c$ )で突然 80K 近傍から 0K へ転移する。また  $T_m$  は直線的に減少している。

この相図から言えることは、電気的性質からマグネタイトの温度・圧力相図に4つの領域（絶縁体、半導体、反金属、金属）が存在していることである。第一の特徴はフェルベー転移温度  $T_v$  以上の温度領域では低圧側で半導体的、高圧側で半金属的挙動を示す領域があることである。半導体的領域は高温で消失し、 $P_c$  以下の圧力領域では高温で半金属的挙動を示す。この半導体的挙動はストイキオメトリーに強く依存することから我々は絶縁体相の高温領域は半金属相が本来の姿であり、低圧領域で見られる半導体的な挙動は絶縁体相の残存による見かけ上のものとする。第二の特徴は 8GPa という低い圧力で容易に絶縁体相は金属相に相転移を起こすことである。絶対零度では  $P_c$  以下の圧力領域で絶縁体であり、 $P_c$  以上ではバンド理論に従う金属であると考えられる。さらに、 $P_c$  を境として低圧領域と高圧領域に半金属相と金属相の境界がある。絶縁体相と金属相は一次転移であるが、半金属相と金属相は二次転移的である。

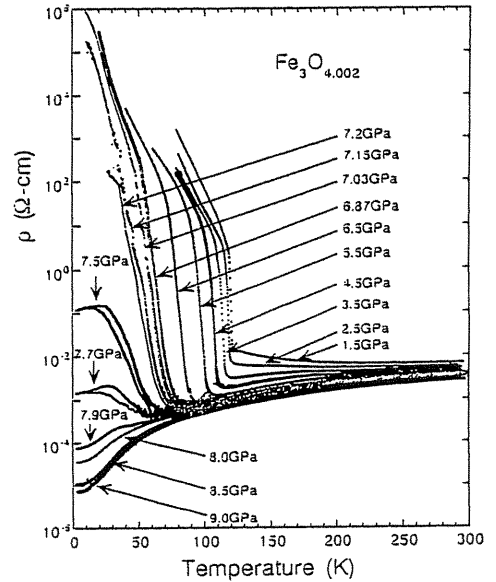


図3 いくつかの圧力におけるマグネタイトの電気抵抗の温度依存

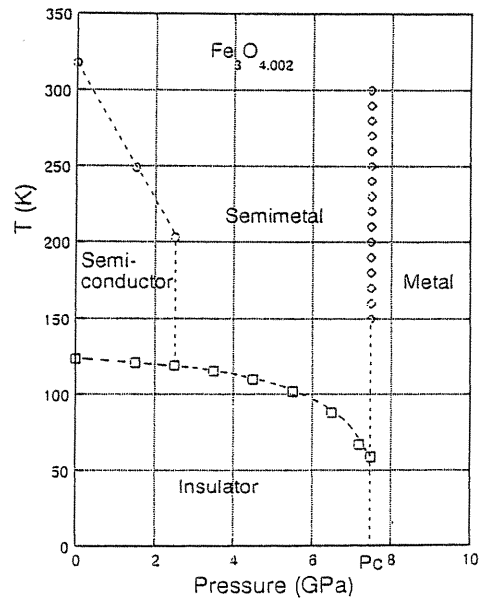


図4 マグネタイトの高圧下から求めた  $T_v$ ,  $T_m$  と電子相図