

論文内容の要旨

9 族遷移金属酸化物における強相関電子物性・機能の開拓

(Development for Novel Correlated Phenomena and Functions in Group 9 Transition Metal Oxides)

岡本佳比古

[緒言] 遷移金属酸化物は、 d 電子の多自由度と多彩な結晶構造により、電子相関の効果が最も劇的に現れる物質群である。スピン・軌道・電荷の自由度を内在した d 電子が、様々な次元性・対称性をもった格子に配置されることで、これらの自由度が特徴的な形であらわになり、特異な物性が発現する。これまでに、Cu 酸化物における高温超伝導など、数多くの強相関電子物性が発見されている。しかし、遷移金属酸化物は、 d 電子配置と結晶構造の組み合わせが無数にある。そのため、未知の強相関電子物性・機能が数多く眠っていると予想される。しかし、各々の遷移金属酸化物において、どのような機能が発現するかは、単純な問題ではない。そこで、本研究では、遷移金属酸化物の物性・機能開拓の一つの指針を得るため、9 族遷移金属酸化物に着目した。

[目的] 本研究の目的は、9 族元素(Co・Rh・Ir)の酸化物において物質開発を行い、新奇な強相関電子物性・機能を開拓することである。9 族遷移金属酸化物の遷移金属イオンは、ほとんどの場合で d^5 から d^6 の低スピン状態の電子配置をとる。この d 電子配置は、スピン・軌道・電荷の自由度に関して、 t_{2g} 軌道に対してホールドープできること、スピン量子数が量子性の最も強い $S = 1/2$ となること、常にスピン・軌道・電荷の 3 つの自由度全てが重要な役割を果たすことという、スピン・軌道・電荷の自由度に関する 3 つの特徴を併せもち、これらの自由度を最も効果的な形で内在する。そのため、9 族遷移金属酸化物において様々な結晶構造をもつ新物質を開発することで、多彩な強相関電子物性・機能の発現が期待される。このような特徴を生かして、具体的に以下の 3 点について研究を行った。

ドープされたキャリアの示す機能の開拓 d^6 の低スピン状態の電子配置をもつ 9 族遷移金属

酸化物の基底状態は、 t_{2g} 軌道が完全に占有された非磁性のバンド絶縁体であり、強相関効果は現れない。しかし、このようなバンド絶縁体にキャリアドーピングすると、 t_{2g} 軌道にドーピングされたキャリアのスピンの自由度により強相関電子機能が発現する可能性がある。本研究では、 t_{2g} 軌道に広い範囲でホールドーピングできる候補として、Rh 酸化物 SrRh_2O_4 に着目した。

化学修飾による電子相制御 Co 酸化物 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ とその水和物は、全組成で金属的な物性を示すことが知られている。特に、超伝導体 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ は非常に注目され、超伝導発現における H_2O 分子や Na^+ の役割が議論されている。本研究では、 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ が、ソフト化学により、 H_2O や Na^+ を出し入れできる層状の結晶構造をもつことに注目し、結晶水の制御による電子相制御を行った。

新しい幾何学的フラストレーション物質の開発 強い量子揺らぎをもつスピン $S = 1/2$ が幾何学的にフラストレートした物質において、量子液体相が発現するといわれている。しかし、そのような物質は知られておらず、量子液体相は実現していない。本研究では、スピン $S = 1/2$ が幾何学的にフラストレートした新しい舞台として、ハイパーカゴメ格子にスピンの配列した Ir 酸化物 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ を提案する。

[結果と考察]

キャリアドーピングされたバンド絶縁体 $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ における強相関電子相の発現

d^6 低スピン状態のバンド絶縁体である SrRh_2O_4 に着目し、Sr 欠損の導入によりホールドーピングした $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ ($0.11 \leq x \leq 0.22$) 多結晶試料を合成した。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ の電気抵抗率は、Sr 欠損量 x の増加に従って減少し、 $x = 0.22$ では金属的な電気伝導を示した (図 1. a)。

金属的な $x = 0.22$ は、通常の金属よりも一桁大きい電子比熱係数 $\gamma = 10 \text{ mJ/K}^2\text{mol Rh}$ 、低温における Seebeck 係数の温度に対する傾き $S/T = 0.23 \text{ } \mu\text{V/K}^2$ を示し、準粒子状態密度が増大していることがわかった。また、 γ と Pauli 磁化率 χ_P により Wilson 比 R_W が $R_W = (\pi^2 k_B^2 / 3 \mu_B^2) (\chi_P / \gamma) \sim 1.8$ (k_B は Boltzmann 定数、 μ_B は Bohr 磁子) と評価され、準粒子密度の増大が強い電子相関に起因していることが示唆された。

この強相関金属相は、室温で $S = 75 \text{ } \mu\text{V/K}$ 、1000 K で $S = 150 \text{ } \mu\text{V/K}$ の、金属としては非常に大きな Seebeck 係数を示した (図 1. b)。これは、強相関金属である $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ において、スピンと軌道の自由度が大きなエントロピーを輸送するためだと考えられる。結果として、熱電変換材料としての性能指数が $ZT = S^2 T / \rho \kappa \sim 0.1$ (1000 K) と評価され、高温用途の熱電材料として高いポテンシャルを有することが明らかになった。

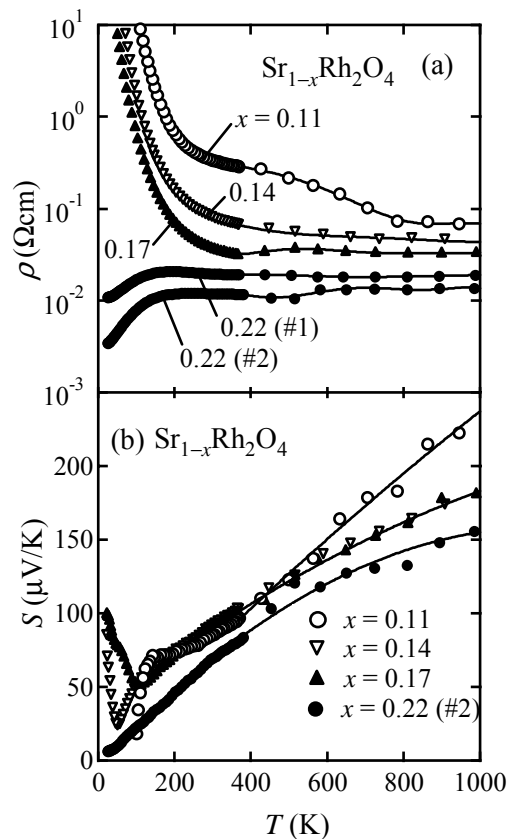


図 1. $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 多結晶試料の電気抵抗率(a)・Seebeck 係数(b)の温度依存性。

このように、 d^6 低スピン状態のバンド絶縁体へのホールドープにより、スピン・軌道の自由度に起因する高い熱電特性を有する強相関金属相が現れた。これは、熱電材料開発において、ドーパされたキャリアの多自由度を利用する方法が有効であることを示している。

無水物 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ における Na イオンの整列と電荷分離

本研究では、化学修飾による $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の電子相制御を目指し、結晶水を完全に脱水した無水物 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ を合成した。また、参照物質として2層の水和物である超伝導体 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 、1層の水和物である $\text{K}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を合成した。

無水物 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ の磁化率は Curie-Weiss 磁性を示し、 $\text{Co}3d$ 電子は局在していた (図 2)。有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 2.0 \mu_B/\text{Co}$ と、低スピン状態から期待される値 $1.5 \mu_B/\text{Co}$ よりもかなり大きく、何らかの高スピンや中間スピン状態の寄与が予想される。局在したスピン間には、Weiss 温度 $\theta_W = -110 \text{ K}$ の反強磁性相関が働いており、 $T_N = 32 \text{ K}$ で小さな自発磁化をもつ反強磁性相に転移した。このような振る舞いは、遍歴的な Pauli 常磁性を示す 1 層・2 層の水和物とは大きく異なり、脱水により電子状態が大きく変化していることがわかる。

無水物 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ は、 $[001]$ の電子線回折像に強い $(1/2, 0, 0)$ 超周期スポットが現れることから、斜方晶 ($\sqrt{3}a, a$) の超格子をもっていることが明らかになった (図 3. a)。この超格子は、図 3. b のような Na^+ の整列によると考えられる。その結果、周期的に配列した Na^+ の Coulomb ポテンシャルの影響で、 Co が中間スピン状態の Co^{3+} と低スピン状態の Co^{4+} に電荷分離している可能性がある。このように、この系において CoO_2 層の電子状態が、 H_2O や Na^+ の構造により、局在状態から超伝導まで大きく左右されることを明らかにできた。

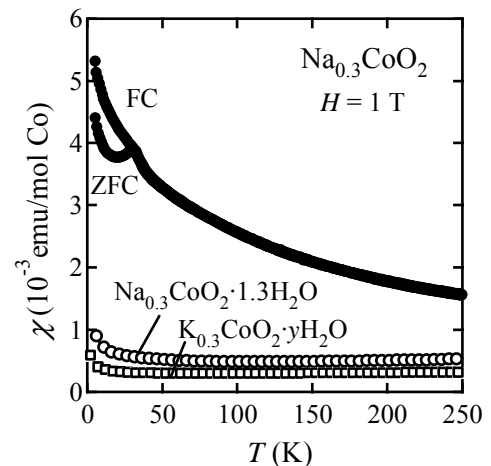


図 2. 無水物 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ と水和物 $\text{A}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (A: Na, K) の磁化率の温度依存性.

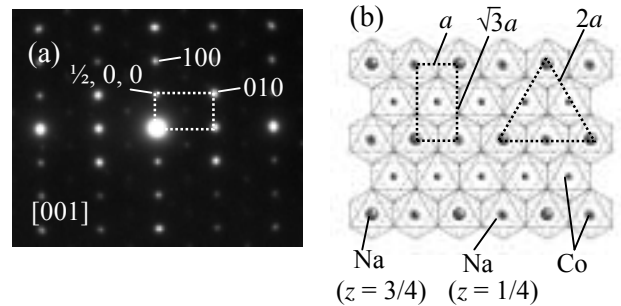


図 3. 無水物 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ の $[001]$ の電子線回折像(a)と結晶構造のモデル(b).

ハイパーカゴメ格子をもつ $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ における幾何学的フラストレーション

本研究によって、初めて単相の $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ 多結晶試料の合成に成功した。構造解析により、磁性を担う Ir^{4+} が、正三角形が頂点共有して 3 次的に連なったハイパーカゴメ格子を組むことがわかった (図 4. a, inset)。従って、 Ir^{4+} に局在したスピンには強いフラストレーションが働くと期待される。

$\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の磁化率は、高温では Curie-Weiss 則に従う温度依存性を示し (図 4. a)、 $\mu_{\text{eff}} = 1.96 \mu_B/\text{Ir}$ が得られた。これは、 $S = 1/2$ から期待される値 $1.73 \mu_B/\text{Ir}$ と近い値であることから、 Ir^{4+} が $5d^5$ 低ス

ピン状態の Mott 絶縁体であり、スピン $S = 1/2$ が局在していることがわかる。スピン間には、 $\theta_W = -650$ K で示される強い反強磁性相互作用が働いている。それにもかかわらず、 $|\theta_W|$ より著しく低い温度 $T_g = 6$ K でスピングラス転移を示す。その結果、 $|\theta_W|$ と T_g の比は $|\theta_W|/T_g \sim 110$ と、これまでに知られている $S = 1/2$ の系では最大となり、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ において非常に強いスピンプラストレーションが生じていることがわかる。

このような $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の磁気比熱は、 $|\theta_W|$ よりはるかに低い 25 K において、ブロードなピークを示し (図 4. b) 大きなスピンエントロピーが開放されていた。この磁気比熱は 12 T までの磁場下では全く磁場依存性を示さなかった。これは、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ において強い反強磁性相をもつスピン液体相が実現していることを示している。

以上より、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は、初めての $S = 1/2$ ハイパーカゴメスピン系であり、ハイパーカゴメ格子の強いフラストレーションにより、低温で非常に強い反強磁性相をもつスピン液体として振舞うことが明らかになった。

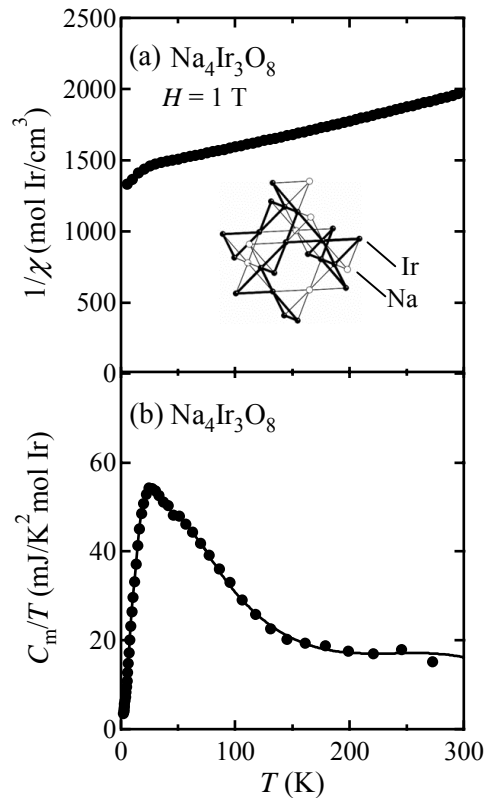


図 4. $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の逆帯磁率(a)・磁気比熱(b)の温度依存性. inset: $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の Ir 副格子.

[総括] 9 族遷移金属酸化物が有する、スピン・軌道・電荷の自由度に関する 3 つの特徴を、様々な結晶構造をもつ物質で生かすことにより、新奇な強相関電子物性や機能の開拓を行った。その結果、第一の特徴である、 t_{2g} 軌道に対してホールドープできる点を利用し、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ において高い熱電特性を得ることができた。これより、熱電材料開発において、ドープされたキャリアの多自由度を利用する方法が有効であることがわかった。第二の特徴である、 $S = 1/2$ スピンの量子性については、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ が、スピン $S = 1/2$ のフラストレートしたスピン液体であることを発見した。この結果は、量子液体相の探索において、この物質群が非常に有望であることを示している。第三の特徴である、スピン・軌道・電荷全ての自由度をもつ点については、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ における熱電材料開発において、スピン・軌道の自由度により高い熱電特性が得られた。 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ において、結晶水の制御により電荷秩序を起し、局在磁性を発現させた。これより、この物質群が、多自由度が複合した強相関電子物性・機能が発現する舞台となりうるということがわかった。以上より、9 族遷移金属酸化物に注目し、スピン・軌道・電荷の自由度を駆使することにより、スピン液体のように基礎学理の究明にインパクトを与えられる電子物性から、熱電材料のように広い実用が期待される機能性電子材料まで、幅広い強相関電子物性・機能を開拓し、さらに化学修飾により強相関電子相を制御することに成功した。