

2002 年度修士論文

$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  結晶におけるゼーベック効果

上智大学理工学部研究科物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0176004 柿島 彩

<b>第 1 章 はじめに</b> .....	<b>4</b>
1.1 研究の背景.....	4
1.2 本論文の構成.....	5
<b>第 2 章 ゼーベック効果</b> .....	<b>6</b>
2.1 熱電効果について.....	6
2.2 熱電効果の基礎.....	7
2.3 熱電材料.....	14
<b>第 3 章 実験</b> .....	<b>16</b>
3.1 試料作製.....	16
3.2 浮遊帯域溶融法(FZ 法).....	16
3.3 粉末 X 線リートベルト構造解析.....	17
3.4 ゼーベック係数測定.....	19
3.4.1 測定方法.....	19
3.4.2 測定系の較正.....	21
3.5 電気抵抗測定.....	22
3.6 磁化測定.....	23
<b>第 4 章 ペロブスカイト型 <math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3</math> 結晶におけるゼーベック効果</b> .....	<b>24</b>
4.1 はじめに.....	24
4.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性.....	24
4.2.1 結晶構造.....	24
4.2.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物における Mn の電子構造.....	26
4.2.3 ホール・ドーピングと 2 重交換相互作用.....	27
4.3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性.....	29
4.4 測定結果.....	31
4.4.1 低ホール濃度 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶におけるゼーベック係数.....	31
4.4.2 中間ホール濃度 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶におけるゼーベック係数.....	33
4.4.3 温度変化によるモットの式.....	35
4.4.4 高ホール濃度 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶におけるゼーベック係数.....	37
4.4.5 ゼーベック係数のホール濃度依存性と電子相図.....	38
4.4.6 電力指数、特性指数.....	41
4.4.7 磁場中でのゼーベック効果.....	42
4.4.8 磁場変化によるモットの式.....	44
4.5 本章のまとめ.....	46

<b>第5章</b>	<b>パイロクロア型 <math>R_2Mo_2O_7</math> 結晶におけるゼーベック効果</b> .....	<b>47</b>
5.1	はじめに.....	47
5.2	パイロクロア型 $A_2B_2O_7$ 結晶の基礎物性.....	48
5.2.1	パイロクロア型酸化物の結晶構造.....	48
5.2.2	ジオメトリカル・フラストレーション.....	49
5.2.3	スピン・アイス.....	49
5.2.4	$R_2Mo_2O_7$ 結晶の基礎物性.....	51
5.3	$R_2Mo_2O_7$ 結晶におけるゼーベック係数および電気抵抗率の測定方法.....	52
5.3.1	試料作製.....	52
5.3.2	電気抵抗測定、ゼーベック測定.....	53
5.4	測定結果.....	54
5.4.1	X線リートベルト解析.....	54
5.4.2	磁化測定.....	55
5.4.3	強磁性金属 $R_2Mo_2O_7$ 結晶におけるゼーベック係数.....	56
5.4.4	温度変化によるモットの式.....	58
5.4.5	スピン・グラス絶縁体 $R_2Mo_2O_7$ 結晶におけるゼーベック係数.....	58
5.4.6	$R_2Mo_2O_7$ 結晶のゼーベック係数のイオン半径依存性と電子相図.....	60
5.4.7	電力指数、性能指数.....	61
5.4.8	$Nd_2Mo_2O_7$ 結晶の磁気抵抗効果.....	62
5.5	本章のまとめ.....	63
<b>第6章</b>	<b>まとめと今後の課題</b> .....	<b>64</b>
	参考文献.....	66
	謝辞.....	69

# 第 1 章 はじめに

## 1.1 研究の背景

我が国で消費されるエネルギーで有効に利用されている廃熱は全体の 30%程度であり、70%近くが空気中に利用されないまま捨てられている。その廃熱は身近な自動車や工場、ゴミ焼却場等、非常に多くの場所から排出されている。また太陽熱や地熱のような自然熱も有効利用されないまま捨てられている。この多量の熱エネルギーを回収し、有効利用することができれば、残りわずかな石油の消費量や温暖化ガスとして有害な二酸化炭素の発生量を減らすことができる。廃熱エネルギーの有効利用は 21 世紀における重要課題の一つである。

この廃熱エネルギーの有効利用として、現在熱電発電が注目されている。熱を電気エネルギーに直接変換することを熱電発電とよび、熱電発電は、火力発電のように二酸化炭素を排出せず、また原子力発電のように放射性廃棄物も出さない。つまり、地球にとって優しい夢の発電方法といえ、その実現が大いに期待されている技術である。2000 年 4 月に取りまとめられた国家産業技術戦略・分野別産業技術戦略においても、「廃熱等の未利用エネルギーの有効活用技術（熱電素子・システムの開発等）開発」の重要性が指摘されている。

一般に熱電変換効率の指標として、性能指数  $Z(=S^2/\rho\kappa)$  が用いられる。ここで  $S$  は熱電能(ゼーベック係数)、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率である。優れた熱電材料とは性能指数が大きい、すなわちゼーベック係数が大きく、電気抵抗率と熱伝導率が小さい物質である[1]。

今まで利用されてきた熱電変換材料はすべて縮退半導体であり、一般には「電気抵抗率の高い酸化物の熱電特性は低い」というのが常識であった。しかし、最近コバルト酸化物やスクッテルダイト型構造において大きな熱電特性が発見されて以来、従来の縮退半導体以外の物質系による高効率の熱電変換に注目が集まっている。大きな熱電能を得るにはキャリアの有効質量が大きい方が有利であり、このため、バンド幅が狭い、または軌道縮退が大きい物質で熱電能が大きくなると期待されている[2,3]。また、酸化物は毒性が少なく、高温で安定性が良いことから新しい熱電材料として期待を集めている。

本研究では、軌道の自由度を考慮すると大きな熱電能が期待されるペロブスカイト型 Mn 酸化物結晶のホール濃度を変化させた一連の結晶試料についてゼーベック係数測定を行い、電子状態を調べることで、また大きな熱電特性を示す最適組成を探索することを目的とした。

同様に、スピン・フラストレーションによる残留エントロピーから大きな熱電能が期待されるパイロクロア型 Mo 酸化物結晶の希土類イオンを変化させた一連の結晶試料に

ついて、同様の実験を行った。

## 1.2 本論文の構成

- (2章) 本論文における研究テーマであるゼーベック効果について説明する。
- (3章) 実験に用いた試料の作製、評価方法、電気抵抗、ゼーベック係数、磁化の測定方法について述べる。
- (4章) ペロブスカイト型  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.20 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶におけるゼーベック係数の測定結果について述べる。また磁場下でのゼーベック係数の測定結果についても述べる。
- (5章) パイロクロア型  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶 ( $R=\text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$ ) 結晶の物性、ゼーベック係数の測定結果について述べる。また磁気抵抗効果の測定結果についても述べる。
- (6章) 今回の研究を通してのまとめと残された課題を述べる。

## 第2章 ゼーベック効果

### 2.1 熱電効果について

金属や半導体は、熱を直接電気に変換するしくみを持っている。物質の両端に温度差を与えると、温度差 $\Delta T$ に比例した電圧 $V(=S\Delta T)$ が発生する。この現象をゼーベック効果といい、比例係数 $S$ を熱起電力(ゼーベック係数)という。これまで、熱起電力はおもに、温度センサー(熱電対)として利用されてきた。しかし熱起電力 $S$ が大きくかつ抵抗率 $\rho$ が小さければ、熱(温度差)から実用的な電力を作ることができる。図2.1の模式図に示したように、温度差がある環境で固体は一種の電池のようにふるまう。この場合、熱起電力 $S$ は電池の起電力、抵抗率 $\rho$ は電池の内部抵抗に相当する。よって、 $S$ が大きく $\rho$ が小さいほど大きな電力を取り出すことができ、電力指数( $P=S^2/\rho$ )の大小でその性能を比較することができる。この熱起電力の比較的大きな物質を熱電変換材料といい、熱電変換材料を用いて熱を電気に変換することを熱電発電という。熱電変換は、次節で詳しく述べるゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果の総称である。簡単に言うと、ペルチェ効果は2つの材料に電流を流すと発熱または吸熱が起こるゼーベック効果の逆の現象である。トムソン効果は単一の材料に電流を流すと発熱または吸熱が起こる現象である。現在熱電変換は、車のバッテリーを電源とする携帯用の冷蔵庫やホテルの冷蔵庫、あるいは計算機のCPUや赤外線検出器の能動的な冷却器として利用されている。また、NASAの深宇宙の探査機では、多くの場合、電力源として熱電発電機を利用している[4]。

熱電発電は、どんな温度差でも発電が可能で、試料の寿命まで発電し続け、しかも二酸化炭素などの老廃物を出さない。したがってこれは、エネルギー問題・環境問題の解決に不可欠な技術である。もし、ペルチェ効果に基づく効率の高い冷蔵庫が実現できれば、コンプレッサーを基本とする冷蔵庫が使っているクロロフロロカーボン(CFC<sub>s</sub>)に関連した環境問題を避けることができる。また、熱電変換によって廃熱から電力への変換が可能となれば、自動車の排気ガスやエンジンなどからの発熱の利用の面から大変魅力的である。しかし、現時点では残念なことに、熱電変換効率が十分ではない。そこで、新しい熱電変換材料を見出すべく、世界中で新物質開発が行われている。

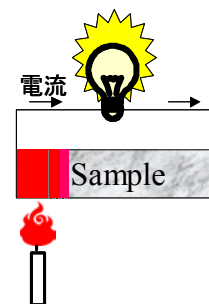


図2.1 熱電発電の模式図

## 2.2 熱電効果の基礎

熱電効果とは、ゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果の3つの総称である。

$$\text{ゼーベック効果: } V = S\Delta T$$

$$\text{ペルチェ効果: } Q = \Pi I \quad (2.1)$$

$$\text{トムソン効果: } J = \tau I \Delta T$$

ここで、 $Q$ は発生(吸収)した熱量、 $\Pi$ はペルチェ係数、 $I$ は試料に流した電流、 $J$ は熱流速、 $\tau$ はトムソン係数である。

これらの熱電効果は熱伝導やジュール熱と異なり、可逆的に働く。そこで熱伝導とジュール熱の発生が起きないと仮定して、ある電流を試料に流した時の熱移動を熱力学的に考えると、エネルギー保存則と可逆過程でエントロピー変化が起きないことを利用して、絶対ゼーベック係数、絶対ペルチェ係数、トムソン係数の間にケルビンの関係式が成り立つことがわかる。

$$S = \frac{\Pi}{T} \quad (2.2)$$
$$\frac{S}{T} = \frac{\tau}{T}$$

これらの関係式はオンサーガーの相反定理(熱力学における輸送係数の対称性に関する定理)からも導かれる[5]。オンサーガーの相反定理は次のように表される。

$$\begin{aligned} \rho_{ik}(\mathbf{B}) &= \rho_{ki}(-\mathbf{B}) \\ \kappa_{ik}(\mathbf{B}) &= \kappa_{ki}(-\mathbf{B}) \\ TS_{ik}(\mathbf{B}) &= \Pi_{ki}(-\mathbf{B}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで $\rho$ は電気抵抗率、 $\kappa$ は熱伝導率、 $\mathbf{B}$ は磁束密度である。これより、例えばペルチェ係数はゼーベック係数から求めることが出来る。

熱電変換材料の性能は、性能指数

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (2.4)$$

が大きいほど良いとされる。まず、 $S^2/\rho$ の部分であるが、これは前にも述べたが物質から取り出せる最大電力に対応している(単位が $\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ であり、単位長さおよび単位温度差あたりの電力に対応している)ことがわかる。つまり最大電力は

$$V^2/R \propto S^2/\rho \quad (\because V \propto S, R \propto \rho) \quad (2.5)$$

となっている。これは物質の伝導電子の寄与だけで決まる量で、電力指数(power factor)と呼ばれる。性能指数 $Z$ はこの電力指数を熱伝導率 $\kappa$ で割ったものとなっている。これは、熱伝導率 $\kappa$ が低く試料の両端に温度差が付きやすいほど特性が高いことを意味して

いる。

金属中では、キャリアが熱も電気も伝えることができるので、キャリアの熱伝導率  $\kappa$  (ゼーベック効果とは独立の物理量であることに注意) と電気伝導率(電気抵抗率の逆数)は比例関係にある。この関係はウィーデマン-フランツ則と呼ばれ、それは次のように表される[6]。

$$\kappa = \frac{LT}{\rho} \quad (2.6)$$

ここで  $L$  はローレンツ数と呼ばれる物質によらない普遍的な定数、 $T$  は絶対温度である。

繰り返しになるがまとめると、良い熱電材料とは、大きな熱起電力  $S$ 、低い抵抗率  $\rho$ 、低い熱伝導率  $\kappa$  を持つ材料であるが、そのような材料は決して多くはない。なぜならこれらは全てキャリア濃度の関数であり、独立に制御できないからである(図 2.2)。

キャリア濃度が低いと  $S$  は大きいものの  $\rho$  が高すぎて電気伝導が起きず、逆に高いと  $\rho$  は小さくて良いのだが  $S$  が小さすぎる。したがって電力指数  $S^2/\rho$  は最適なキャリア濃度に対して最大値を持つ。初等的な計算では、最適なキャリア濃度は  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  となる[8]。このキャリア濃度は縮退半導体のキャリア濃度である。事実、これまで高効率の熱電変換材料とされてきた物質は全て縮退半導体であった。

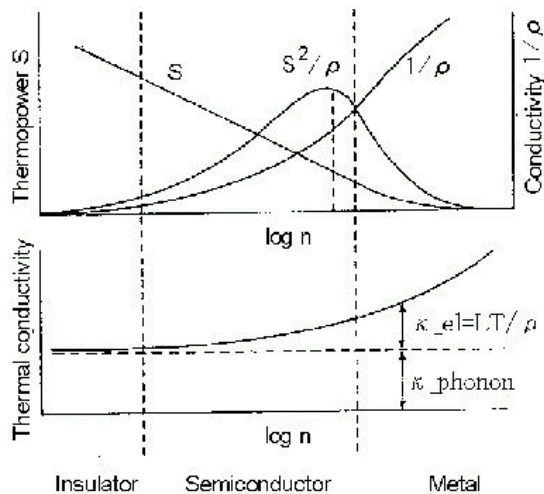


図 2.2 ゼーベック係数と熱伝導率のキャリア濃度依存性[7]

また、発電の効率  $K$  は  $T_0$  から  $T_1$  まで温度を上げると考えると[4]



$$K = \frac{(T_1 - T_0)(\gamma - 1)}{T_0 + \gamma T_1} \quad (2.7)$$

$$\gamma = \sqrt{1 + ZT}$$

で表される( $Z$ は今までに述べた性能指数である)。

同様に、冷却の効率 $K'$ は $T_1$ から $T_0$ に温度を下げる다고考えると

$$K' = \frac{(\gamma T_0 - T_1)}{(T_1 - T_0)(1 + \gamma)} \quad (2.8)$$

また、 $ZT$ で表される無次元性能指数が $ZT=1$ であれば実用化が可能であり、 $ZT \gg 1$ であればカルノー効率が得られる。

単純な金属のゼーベック係数はモットの式でよく表すことができ、次のように導かれる [9]。

固体中の温度が一定とみなせるような小さい領域で考えた時、その領域に流れ込む熱量はそこに生ずるエントロピーの生成率に温度 $T$ を乗じたものである。ゆえに、熱流密度 $\mathbf{j}^q$ はエントロピー流密度 $\mathbf{j}^s$ の $T$ 倍である。

$$\mathbf{j}^q = T\mathbf{j}^s \quad (2.9)$$

その領域の体積は一定に保たれているので、エントロピーの変化は熱力学的等式によって内部エネルギーと電子数の変化とで関係づけられる。

$$TdS = dU - \mu dN \quad (2.10)$$

または流れの密度により

$$T\mathbf{j}^s = \mathbf{j}^\varepsilon - \mu\mathbf{j}^n \quad (2.11)$$

となる。ただしエネルギー流 $\mathbf{j}^\varepsilon$ 及び数密度の流れ $\mathbf{j}^n$ は、

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{j}^\varepsilon \\ \mathbf{j}^n \end{Bmatrix} = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \begin{Bmatrix} \varepsilon_n(\mathbf{k}) \\ 1 \end{Bmatrix} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}). \quad (2.12)$$

で与えられるとする。(2.11)と(2.12)を比べて、熱流密度は

$$\mathbf{j}^q = \sum_n \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu] \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) \quad (2.13)$$

となる。(2.12)に現れる分布関数は

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) + \tau(\varepsilon(\mathbf{k})) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left[ -e\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \quad (2.14)$$

である。ただし、

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e} \quad (2.15)$$

とする。電流密度と熱流密度はこの分布関数から

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^\varepsilon &= \mathbf{L}^{11} \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{L}^{12} (-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q &= \mathbf{L}^{21} \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{L}^{22} (-\nabla T) \end{aligned} \quad (2.16)$$

のように書かれる。ただし、行列  $\mathbf{L}^{ij}$  は

$$\boldsymbol{\Xi}^{(\alpha)} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \tau(\varepsilon(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu)^\alpha \quad (2.17)$$

によって定義され、それぞれ

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{11} &= \boldsymbol{\Xi}^{(0)} \\ \mathbf{L}^{21} &= T \mathbf{L}^{12} = -\frac{1}{e} \boldsymbol{\Xi}^{(1)} \\ \mathbf{L}^{22} &= \frac{1}{e^2 T} \boldsymbol{\Xi}^{(2)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

となる。これらの結果は簡単化でき

$$\sigma(\varepsilon) = e^2 \tau(\varepsilon) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (2.19)$$

のように定義して  $\boldsymbol{\Xi}^{(\alpha)}$  を

$$\boldsymbol{\Xi}^{(\alpha)} = \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^\alpha \sigma(\varepsilon) \quad (2.20)$$

のように表すとよい。(2.20)を金属に対して計算するには、 $(-\partial f / \partial \varepsilon)$ が  $\mu \approx \varepsilon_F$  近くの中  $O(k_B T)$  の範囲外は無視できることを利用する。 $\boldsymbol{\Xi}^{(1)}$  と  $\boldsymbol{\Xi}^{(2)}$  の中にある被積分関数は  $\varepsilon = \mu$  のときに消えるような因子を持っているため、ゾンマーフェルト展開の温度についての1次までの補正を残しておかなくてはならない。それを実行すると  $(k_B T / \varepsilon_F)^2$  の程度の正しさで、

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{11} &= \sigma(\varepsilon_F) = \sigma \\ \mathbf{L}^{21} &= T \mathbf{L}^{12} = -\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \boldsymbol{\sigma}' \\ \mathbf{L}^{22} &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \sigma \end{aligned} \quad (2.21)$$

を得る。ただし、

$$\boldsymbol{\sigma}' = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \sigma(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (2.22)$$

である。(2.16)および(2.21)から(2.22)は熱電効果に対する電子の寄与の基本的な結果である。部分的に満たされたバンドが一つ以上あるときでも結果は正しい。これらの結果から熱伝導率を導くには、電流の無い条件下での温度勾配と熱流との関係に注意すればよい。(2.16)の最初の式は流れのないとき、

$$\boldsymbol{\varepsilon} = -(\mathbf{L}^{11})^{-1} \mathbf{L}^{12} (-\nabla T) \quad (2.23)$$

となる。これを(2.16)の第2式に入れて

$$\mathbf{j}^q = \boldsymbol{\kappa}(-\nabla T) \quad (2.24)$$

を得る。ただし、 $\boldsymbol{\kappa}$ は熱伝導率のテンソルで

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{L}^{22} - \mathbf{L}^{21}(\mathbf{L}^{11})^{-1}\mathbf{L}^{12} \quad (2.25)$$

と与えられる。(2.21)と $\boldsymbol{\sigma}'$ が $\boldsymbol{\sigma}/\varepsilon_F$ の程度であることから、金属では(2.25)の第一項は

$(\varepsilon_F/k_B T)^2$ の因子だけ第2項より大きい。ゆえに

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{L}^{22} + O(k_B T/\varepsilon_F)^2 \quad (2.26)$$

これは、最初から熱電効果による電場を無視した結果である。その妥当性は縮退したフェルミ分布を元に行っていることに注意されたい。(2.26)は(2.21)を用いて求められ

$$\boldsymbol{\kappa} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T \boldsymbol{\sigma} \quad (2.27)$$

となる。この式が先に述べたウィーデマン・フランツ則( $L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$ )である。ここで、

金属の熱起電力 $S$ は、温度変化と電圧の比例定数として定義され、

$$\begin{aligned} -\int \boldsymbol{\varepsilon} \cdot d\mathbf{l} &= S\Delta T \\ \boldsymbol{\varepsilon} &= S\nabla T \end{aligned} \quad (2.28)$$

である。熱起電力による電子が測られるとき、流れる電流は無視してよいため(2.16)より

$$S = \frac{L^{12}}{L^{11}} \quad (2.29)$$

または(2.21)から

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\boldsymbol{\sigma}'(\varepsilon_F)}{\boldsymbol{\sigma}(\varepsilon_F)} \quad (2.30)$$

であり、これがモットの式である。通常の金属のゼーベック係数は比較的良好にモットの式に従うことが知られている。この結果は緩和時間 $\tau$ に依存しない。 $\boldsymbol{\sigma}'$ は(2.19)を微分することでもっと便利な形にできる。

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon) = \frac{\tau'(\varepsilon)}{\tau(\varepsilon)} \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon) + e^2 \tau(\varepsilon) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta'(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (2.31)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \delta'(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) \quad (2.32)$$

なので、部分積分をすると

$$\sigma' = \frac{\tau'}{\tau} \sigma + \frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int dk \quad (2.33)$$

となる。このように(2.33)は $\sigma'$ が緩和時間で $\tau$ 書かれている。緩和時間 $\tau$ はエネルギーに依存しているため、 $\sigma'$ もエネルギー依存を持ち、 $\sigma' = \text{const.}$ とはならない。もし、緩和時間のエネルギー依存性が重要でないなら、熱起電力の符号は有効質量をフェルミ面で平均した量の符号、すなわちキャリアが電子であるかホールであるかで決まり、 $\sigma' = \text{const.}$ とみなすこともできる。このように $\sigma' = \text{const.}$ の場合、式(2.30)より

$$|S| \propto \frac{1}{\sigma} \propto \rho \quad (2.34)$$

となり、電気抵抗が増大(減少)する分、ゼーベック係数の絶対値が大きく(小さく)なることがわかる。これが電気抵抗率 $\rho$ と $|S|$ の定性的な関係である。

またここで、小椎八重らの理論[48]でゼーベック係数 $S$ を求めてみる。温度勾配が電流を引き起こす時、低温側と高温側を $a, b$ とし、その温度差と電位差を $\Delta T, \Delta\phi$ とする。また、流れと勾配は $x$ 方向にあるとする。 $a$ から $b$ へ運ばれた電子数を $n$ 、エネルギーを $\Delta U$ とする。 $a, b$ のエントロピー $s_a, s_b$ の変化分は

$$\begin{aligned} \Delta s_a &= -\frac{\Delta U}{T} + \frac{\mu(T)}{T} n \\ \Delta s_b &= \frac{\Delta U}{T + \Delta T} - \frac{\mu(T + \Delta T) - e\Delta\phi}{T + \Delta T} n \end{aligned} \quad (2.35)$$

と書ける。ここで $\mu(T)$ は温度 $T$ における化学ポテンシャルである。単位時間当たりのエントロピーの増加分は

$$\frac{d}{dt} (\Delta s_a + \Delta s_b) = \frac{d(\Delta U)}{dt} \left( -\frac{\Delta T}{T^2} \right) + \frac{dn}{dt} \left[ \frac{e\Delta\phi}{T} - \Delta T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \quad (2.36)$$

となる。 $dn/dt$ は $a$ 側と $b$ 側の境界を貫く単位時間当たりの粒子数だから、粒子の流れを意味する。これらの流れとそれを駆動する熱力学的な力の関係を(2.36)は与える。すなわち

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta U)}{dt} &: \text{エネルギーの流れ} \\ -\frac{\Delta T}{T^2} &= \Delta x \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right): \text{エネルギーの流れに関する力} \\ \frac{dn}{dt} &: \text{粒子(電子)の流れ} \\ \frac{e\Delta\phi}{T} - \Delta T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu}{T} \right) &= \Delta x \left[ \frac{e}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right]: \text{粒子の流れに関する力} \end{aligned}$$

こうして固体の熱電応答に関する線形輸送法則は

$$\begin{aligned} j^n &= M^{11} \left[ \frac{e}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] + M^{12} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) \\ j^s &= M^{21} \left[ \frac{e}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] + M^{22} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

と、オンサーガーの相反関係  $M^{12} = M^{21}$  を満たすように表される(式(2.16)も参照)。ここで、 $j^n, j^s$  は粒子流束とエネルギー流束を示す。粒子の流れが無い時、つまり  $j^n = 0$  のとき、(2.37)の第一式は次式を与える。

$$-\left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) = \left( -\frac{1}{eT} \frac{M^{12}}{M^{11}} + \frac{\mu}{eT} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.38)$$

左辺は電気化学ポテンシャルの勾配だから起電力を意味する。こうして温度勾配が導く起電力すなわち熱起電力  $S$  は

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{M^{12}}{M^{11}} + \frac{\mu}{eT} \quad (2.39)$$

と表される。熱量の変化分  $\Delta q$  がエントロピーの変化分  $T\Delta s$  を定義するように ( $\Delta q = T\Delta s$ )、熱の流束  $j^q$  はエントロピー流束  $Tj^s$  を定義する ( $j^q = Tj^s$ )。熱の流束  $j^q$  は  $j^s - \mu j^n$  であるから、

$$j^s = -e \left( -\frac{1}{eT} \frac{M^{12}}{M^{11}} + \frac{\mu}{eT} \right) j^n + \frac{1}{T} \left[ M^{22} - \frac{(M^{12})^2}{M^{11}} \right] \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.40)$$

と書ける。この意味は明白で、エントロピーは温度勾配と粒子流により運ばれている。そして電子が運ぶエントロピーが熱起電力  $S$  にほかならない。これは熱力学の基本的関係式

$$\frac{\mu}{T} = -\left( \frac{\partial s}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.41)$$

を(2.36)と比較しても理解できる。ここで、多くの場合(2.39)の第一項は無視できるため、

$$S = \frac{\mu}{eT} = -\frac{1}{e} \left( \frac{\partial s}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.42)$$

となる。エントロピー  $s$  は  $k_B \ln g$  で与えられるため、(2.42)は

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\partial \ln g}{\partial N} \quad (2.43)$$

となる[10]。このように、式(2.43)で表されるように縮重度  $g$  が大きいほど大きな熱電効果を期待できることがわかる。

## 2.3 熱電材料

2.2 節でも示したように、今までの熱電材料はほとんどが縮退半導体であった。半導体はその伝導電子(ホール)が金属に比べれば少なく、しかもフェルミ面から離れた伝導帯(価電子帯)を流れることから大きなエントロピーを持つ。言い換えると、伝導電子(ホール)と化学ポテンシャルとの差が大きいため[49]、

$$|S| \propto \langle E - \mu \rangle \quad (2.44)$$

の関係があり、一般の金属よりゼーベック係数  $S$  が大きくなる。これが縮退半導体が利用されてきた理由である。一方、一般に金属はフェルミ面付近の電子のみが熱的に励起されているために、伝導電子のごく一部しかエネルギーを持たないため、ゼーベック係数が小さくなってしまう。

次に酸化物について考えてみる。今までは酸化物は一般に移動度が低く、普通は  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度のキャリア濃度では、抵抗率が高く金属的伝導を示さないため、熱電変換材料にはならないというのが常識であった。低い移動度はキャリアの短い散乱時間に由来し、キャリアがフォノンや別のキャリアに散乱されやすいことを意味する。しかし、別の見方をすれば、酸化物のキャリアは電子-格子相互作用や電子-電子相互作用が強いということになり、その相互作用が極端に強い場合、一電子近似が破綻した異常電子状態が現れる。電子-格子相互作用が強い場合がポーラロン、電子-電子相互作用が強い場合が強相関電子系に対応する。このような異常電子状態が熱電効果に良い影響を与え、新しい高効率熱電材料が生まれる可能性があると考えられる。以前から酸化物は、その毒性の少なさや高温での安定性から研究は行われていたが、最近の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の高い熱電特性の発見以来、より精力的に研究が進められている。

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$  は  $\text{CoO}_2$  層と  $\text{Na}$  層が交互に積層した層状化合物である。 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  は室温で  $100 \mu\text{V/K}$  という大きな熱起電力と  $200 \mu\Omega\text{cm}$  という低い抵抗率を示す。類似の酸化物と比較すると抵抗率は高温超伝導体と同程度でありながら、熱起電力は高温超伝導体の10倍以上の値を示している。この電力指数は典型的な縮退半導体熱電変換材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を上回っており、この系の熱電特性は他の酸化物に比べ群を抜いて高い[2]。ここで、主な酸化物熱電変換材料を表 2.1 に示す。

P 型酸化物				
物質名	$T(K)$	$\rho (m\Omega \text{ cm})$	$S(\mu \text{ V/K})$	$\kappa (mW/cmK)$
$\text{NaCo}_2\text{O}_4^\dagger$	300	0.2	100	測定なし
$\text{NaCo}_2\text{O}_4$	300	3	83	18
$\text{NaCo}_2\text{O}_4$	673	2.5	120	16
$\text{NaCo}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_4$	300	3	120	15
$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Co}_2\text{O}_{9-\delta}$	300	2	130	測定なし
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1-\delta}\text{Co}_2\text{O}_8$	973	12	160	9
$\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$	973	12	120	17
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.11}\text{CoO}_4$	250	3200	200	測定なし
$\text{Ni}_{0.975}\text{Li}_{0.025}\text{O}$	1280	5	90	20
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_3$	1273	50	230	19

N 型酸化物				
物質名	$T(K)$	$\rho (m\Omega \text{ cm})$	$S(\mu \text{ V/K})$	$\kappa (mW/cmK)$
$\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{PbO}_3$	700	4	-120	20
$\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{PbO}_3$	300	16	-100	測定なし
$(\text{ZnO})_5(\text{In}_{0.97}\text{Y}_{0.03})\text{O}_3$	1000	3	-120	40
$\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$	1200	3	-180	測定なし
多孔質 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (真空中)	960	$2 \times 10^5$	$-5.6 \times 10^4$	測定なし

表 2.1 主な酸化物熱電変換材料。データは各文献中で、熱電変換効率が最適となる温度  $T$  に対するものを示す。ここで†は単結晶のデータである[11]。

P 型の酸化物では、Co 酸化物の報告が目立つ。抵抗率の低さでは  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に及ばないものの、いずれも比較的高い熱起電力を示す。また、N 型の酸化物で広い温度範囲で最も良い特性を示すものは  $\text{SrPbO}_3$  をベースにした系である。この系は酸化物では例外的に高い移動度を持ち、 $10^{19}\text{cm}^{-3}$  のキャリア濃度で金属的伝導を示す。また、真空中の 960K 近辺でのみ高い熱電特性を示す多孔質  $\text{Y}_2\text{O}_3$  は特異な性質を示している。これは十分高い温度で、電子が仕事関数を超えて熱電子放出されることによって生じる熱電気現象であると考えられている[11]。負荷を結線して十分な仕事を取り出せるかどうかは分からないが、無次元性能指数  $ZT$  は 1 に達し、現在の酸化物熱電材料の最高の特性を示している。

## 第3章 実験

### 3.1 試料作製

実験に使用した試料は全て浮遊帯域溶融法(Floating Zone (FZ) method)を用いて作製した単結晶試料である。Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の作成方法について以下に示す。

#### 1、秤量、混合

原料となる Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の粉末を所定の比率に秤量し、メノウ乳鉢に入れ、エタノールを加えよく湿式混合してからエタノールを蒸発させる。

#### 2、仮焼

アルミナ製のるつぼに粉末試料を入れ、電気炉を用い空気雰囲気の中で 1000°C で 24 時間仮焼を行う。仮焼は 3 回行い、仮焼と仮焼の間に乾式混合を行う。

#### 3、試料整形

乾式混合した後の試料を、ゴム風船に均一な密度になるように詰め、それを紙で巻いたものに約 300kgf/cm<sup>2</sup> のコールドプレスを施し、直径約 6 mm、長さ約 100 mm のロッド状の原料棒を作製する。

#### 4、本焼

原料棒を電気炉を用いて空気雰囲気中(ホール濃度によっては雰囲気を変化させることもある)で 1400°C で 48 時間本焼を行う。

#### 5、結晶成長

本焼を終えた原料棒を次節で述べる FZ 法で溶融結晶化させる。

### 3.2 浮遊帯域溶融法(FZ 法)

前節 5 の結晶成長についてより詳しく述べる。結晶成長には赤外線加熱単結晶製造装置(NEC マシナリー,SC-M15HD) いわゆる FZ 炉を使用した。FZ 法は 2000°C に近い温度を得ることができ、試料を石英管中に配置することによって結晶成長雰囲気を制御することが可能である[12]。この結晶成長時の雰囲気はホール濃度によって変化させた。また、溶融体をそれと同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているため、通常のフラックス法と異なり、るつぼからの不純物の汚染が無いという特徴がある。FZ 炉の概念図を図 3.1 に示した。本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下主軸で構成されている。回転楕円体の鏡の一方の焦点から放射されたハロゲンランプの光はもう一方の焦点に集光される。そのもう一方の焦点を焼結体原料棒が上から下に動き、溶融部よりも下部に単結晶が生成される。典型的



な成長速度は 5~12mm/h で行った。このときの上下の主軸は溶融体を安定に保つことと、試料の不均一を無くすために逆回転させている。

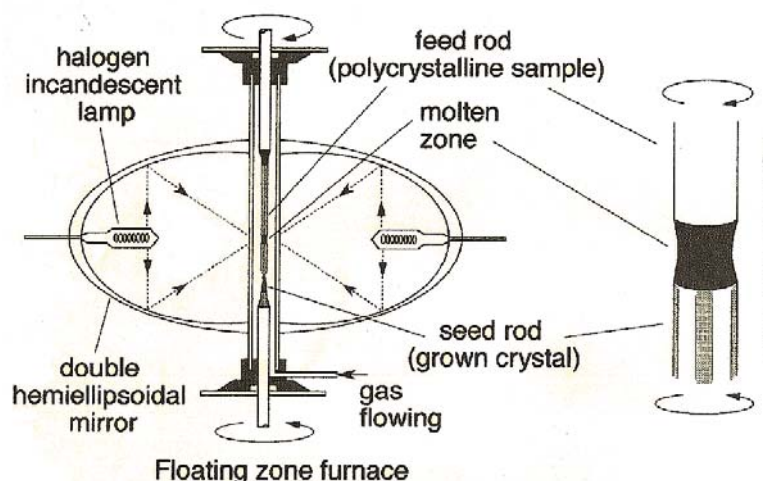


図 3.1 FZ 炉および結晶成長の概念図

### 3.3 粉末 X 線リートベルト構造解析

作製した試料は粉末 X 線回折パターンを測定し、リートベルト法で解析を行い結晶性を評価した[13]。X 線回折装置には理学電機社製の RINT2100 を用いた。FZ 法により得られた結晶を粉碎し、均一に試料ホルダーにのせ、管電流 40mA、管電圧 40kV で測定を行った。ステップ・スキャン方式によりステップ幅  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ )、計測時間 1~5 秒で  $20\sim 110^\circ$  の範囲でスキャンを行いピーク強度データを取得した。

#### <リートベルト解析>

粉末回折パターンは実に多様な情報を含んでいる。数値データだけ取り上げてみても、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積(積分強度)から結晶構造パラメータ(分率座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子ひずみと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。これらの物理量を同時に求め得る汎用粉末回折データ解析技術がリートベルト法である。

リートベルト解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンと出来るだけよく一致するよう近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめる。すなわち、 $i$  番目の測定点(回折角  $2\theta_i$ )に対する観測強度を  $y_i$ 、計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを  $w_i (= 1/y_i)$  としたとき、残差 2 乗和  $S(\mathbf{x})$

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (3.1)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ  $\mathbf{x}$  を非線形最小 2 乗法により精密化する。この可変パラメータは例えば  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶では 24 個にもおよぶ。

回折角  $2\theta_i$  における理論回折強度  $f_i(\mathbf{x})$  はブラッグ反射の強度とバックグラウンド関数  $y_B(2\theta_i)$  の和

$$f_i(\mathbf{x}) = s \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_B(2\theta_i) \quad (3.2)$$

に等しい。ここで  $s$  は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $K$  はブラッグ反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 $m_K$  はブラッグ反射の多重度、 $F_K$  は結晶構造因子、 $P_K$  は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$  はローレンツ・偏光因子、 $\theta_K$  はブラッグ角、 $\phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$  は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。リートベルト解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度[14]として重要な因子を以下に示す。

$$R_{WP} = \left[ \frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

$$R_e = \left[ \frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$S = \frac{R_{WP}}{R_e} = \left[ \frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$N$  は測定データの数、 $P$  は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 乗和  $S(\mathbf{x})$  に等しい  $R_{WP}$  である。ただし  $R_{WP}$  の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の  $R_{WP}$  に等しい  $R_e$  と  $R_{WP}$  とを比較するための指標  $S$  がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$  は精密化が完璧であることを示し、 $S$  が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果といて差し支えない。我々のデータでは、例えば  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶で  $S=1.7814$ 、 $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶で  $S=2.0281$  の値が得られており、実験室系の X 線源で取得したデータとしては比較的良好なフィッティングが得られていると言える。

実際の解析にはプログラム RIETAN-94 を使用した。RIETAN-94 は角度分散型解析法

によるデータからリートベルト解析を行うフリー・ソフトウェアで泉らによって開発された[15]。

## 3.4 ゼーベック係数測定

### 3.4.1 測定方法

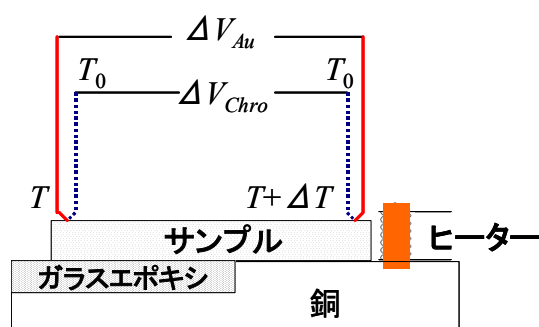


図 3.2 ゼーベック係数測定用試料の配置と配線  
試料はガラスエポキシと銅をまたぐように配置する。

ここでは  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶におけるゼーベック係数の測定方法について説明する。試料はダイヤモンドカッターで適当な大きさに切り出し、電極は焼付け銀ペーストを用いた。また、図 3.2 に示した電極間の温度差  $\Delta T$  を直接測定することの出来るインサートを設計・製作した。さらに LabVIEW<sup>®</sup>を用いて全自動で測定できるようにプログラミングも行った。熱伝導率の高い銅と熱伝導率の低いガラスエポキシをまたぐようにサンプルを置き、両端にインジウムはんだを用いて熱電対を取り付けた。また、2つの熱浴間に温度差を与えるため、約  $60\ \Omega$  のヒーター(共和電業, STRAIN GAGES)をサンプルの横の銅部分にワニス(GE7031)で接着した(図 3.2)。また熱電対はゼロ磁場下では AF 熱電対(クロメル-金+0.07%鉄)、磁場下では E 熱電対(クロメル-コンスタンタン)を用いた。定点  $T_0$  は氷点とした。注意することは、熱電対による外部からの熱流入を小さくするために、試料と熱電対の接触面積を小さくすること、つまり、インジウムはんだを少量にして接着することと、細い熱電対を用いることである。また、試料を取り付けた後、試料ホルダー全体をテフロンシールで包み、インサート全体を  $10^{-2}\text{Torr} \sim 10^{-5}\text{Torr}$  程度に排気しクライオスタット内に挿入した。

電極間の温度差  $\Delta T$  が  $0.1\text{K} \sim 1\text{K}$  になるように、電流源(KEITHLEY2400)を用いてヒーターに  $10\text{mA} \sim 150\text{mA}$  の電流(試料の温度によって変えた)を流した。また熱電対間の

電位差 $\Delta V$ はナノボルトメーター(KEITHLEY2182)を用いて測定し、ガラスエポキシ側の試料の温度を測定値 $T$ とし、銅側の試料の温度との差を $\Delta T$ とした。

$\Delta T$ 、 $\Delta V$ はともに4回測定し、ヒーターをたく前の $\Delta T$ 、 $\Delta V$ を $\Delta T_0$ 、 $\Delta V_0$ とし、ヒーターをたいた後の $\Delta T$ 、 $\Delta V$ から引くことによって原点を決定した。これはヒーターをたく前の浮遊熱起電力を除去するためである。ヒーターをたいた後の $\Delta T$ に対する $\Delta V$ の直線性を確かめ、線形最小2乗法によりその傾きに対応するゼーベック係数を1点に決定した(図3.3)。

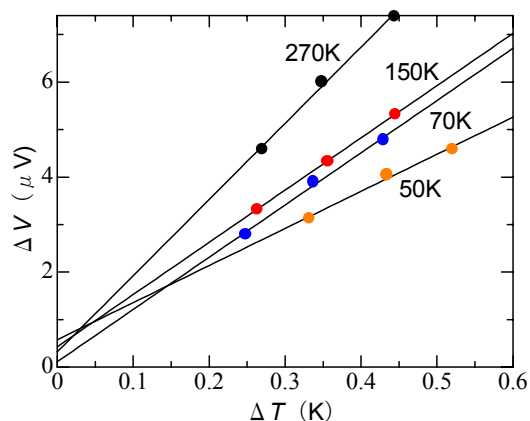


図 3.3 各温度での温度差 $\Delta T$ に対する熱起電力 $\Delta V$ の直線性  
各温度で3回測定し直線性を確かめ最小2乗法で傾き

$$S = \Delta V / \Delta T \text{ (ゼーベック係数) を決定した。}$$

### 3.4.2 測定系の較正

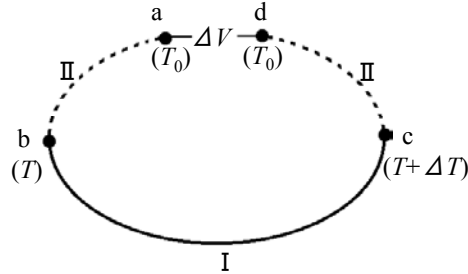


図 3.4 ゼーベック効果の測定回路(模式図)

図 3.4 の回路を用いてゼーベック効果の測定における較正について説明する。ある物質 I の両端を 2 本のほかの物質 II で接合し、2 接点を異なる温度  $T$  と  $\Delta T$  に保つとき、II の両端子間に熱起電力  $\Delta V$  が観測される。測定される熱起電力は

$$\begin{aligned}
 \Delta V &= \int_a^b (-\mathbf{E}) \cdot d\mathbf{r} + \int_b^c (-\mathbf{E}) \cdot d\mathbf{r} + \int_c^d (-\mathbf{E}) \cdot d\mathbf{r} \\
 &= \int_a^b (-S_{\text{II}}) \nabla T \cdot d\mathbf{r} + \int_b^c (-S_{\text{I}}) \nabla T \cdot d\mathbf{r} + \int_c^d (-S_{\text{II}}) \nabla T \cdot d\mathbf{r} \\
 &= \int_{T_0}^T (-S_{\text{II}}) dT + \int_T^{T+\Delta T} (-S_{\text{I}}) dT + \int_{T+\Delta T}^{T_0} (-S_{\text{II}}) dT \\
 &= \int_T^{T+\Delta T} (S_{\text{II}} - S_{\text{I}}) dT \\
 &\approx (S_{\text{II}} - S_{\text{I}}) \Delta T
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

で表される。

このことからわかるように、原理的にゼーベック効果の測定からは試料に対応する物質 I 単独の絶対熱電能( $S_{\text{I}}$ )を求めることはできず、測定に用いたリード線 II の絶対熱電能( $S_{\text{II}}$ )との相対熱電能( $S_{\text{II}} - S_{\text{I}}$ )しか求めることは出来ない。そこで、物質 I を絶対熱電能が既知の鉛にして測定し、鉛の標準値(絶対熱電能)と比較して、装置関数すなわちリード線 II (熱電対を構成するする各リード線)の絶対熱電能を求めた[16,16]。装置関数の導出には式 3.7 を用いた。

$$S_{obs} = S_{Chro} - S_{Pb} \quad (3.7)$$

ここで  $S_{obs}$  は測定値、 $S_{Chro}$  は熱電対を構成する各同種リード線の較正值、 $S_{Pb}$  は鉛の絶対ゼーベック係数である。

さらに較正後、較正が正しいかどうかを確認するために、銅酸化物高温超伝導体  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  を用いて測定を行った。この物質を選んだのは超伝導状態においては電位差が発生しないので、ゼーベック係数がゼロとなることを利用するためである。図 3.5 に  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  のゼーベック係数と電気抵抗の温度依存性を示す。超伝導転移温度  $T_C=91.1K$  でゼーベック係数の急激な減少が見られ、 $T_C$  以下でゼーベック係数がほとんどゼロになっている。これにより、装置および較正が正しいことが確認できた。

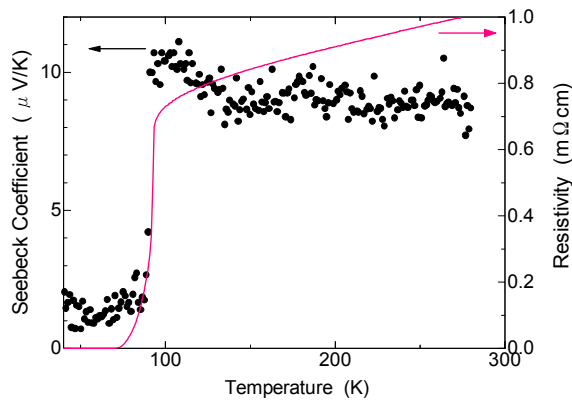


図 3.5  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  のゼーベック係数と電気抵抗の温度依存性

### 3.5 電気抵抗測定

$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  結晶における電気抵抗率測定の方法について述べる。電気抵抗率測定は四端子法を用いて行った。電流源(KEITHLEY220)から一定電流を試料に流し、電圧端子間の電圧をナノボルトメーター(KEITHLEY2182)で検出する方法を用いた。電流を反転させることで熱起電力をキャンセルし、スキャナー(Hewlett Packard 34970A)を用いることで同時に 4 個の試料を測定した。また、測定は LabVIEW® でプログラムを組むことで全自動で行った。液体ヘリウムフリー・クライオスタット中にインサートを入れることで 4K から 300K の範囲で測定を行った。サンプルの温調はクライオスタットおよびインサートに付いているヒーターを温度コントローラー(LakeShore340)により PID 制御することで行った。温度計測には磁場中でも温度誤差の少ない抵抗温度計(CERNOX®)を

用いた。

また磁場下での測定は 8T のソレノイド型(縦磁場)超伝導磁石を有する液体ヘリウムフリー超伝導マグネットを使用した。この外部磁場もプログラムにより自動運転で制御した。

### 3.6 磁化測定

試料の磁化測定にはお茶の水女子大学古川研究室の SQUID 帯磁率測定装置(Quantum Design MPMS-1S)を用いた。この装置では磁場は±1T まで印加でき、1.8K から 400K までの範囲で温調が可能である。磁化の温度依存性は通常ゼロ磁場で冷却(ZFC)した後、磁場(5000Oe)を印加し、昇温過程で測定を行った。スピン・ガラスの試料においては、ゼロ磁場で冷却(ZFC)し、磁場(10Oe)を印加し、昇温過程で測定を行った後、磁場を印加したまま再び冷却し(FC)昇温過程で測定を行った。

## 第4章 ペロブスカイト型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における ゼーベック効果

### 4.1 はじめに

ペロブスカイト型酸化物は超伝導、強誘電性、強磁性など多様な物性を示し、古くから研究がなされてきた[18-19]。近年、ペロブスカイト型類似構造を持つ銅酸化物での高温超伝導の発見が契機となり、ペロブスカイト型酸化物全般が現代物性物理学的視点から再考され、盛んに研究が行われている[21]。

その中でもペロブスカイト型マンガン酸化物は巨大磁気抵抗効果[22]を示し、組成を変えることによって室温付近で動作させることも可能なことから、ハードディスクの読み取りヘッドや不揮発磁気メモリ用の素子(MRAM)などの電子材料として有望視されている。また、ペロブスカイト型マンガン酸化物は電荷、スピン、軌道といった3つの自由度が複雑に協同、競合しあい多彩な物性を示すことが知られており、このことも注目を浴びる大きな要因である。さらに、ペロブスカイト型酸化物は化学的固溶に対し堅牢であり、基本的な結晶構造をほとんど壊さずに「ホール濃度」や「一電子バンド幅」などの電子論的物質パラメータを精密に制御できるという特長も持っている。

本研究ではペロブスカイト型酸化物の機能の一つである熱電効果に着目した。大きな熱電能を得るにはキャリアの有効質量が大きい方が有利であり、このため、バンド幅が狭い、または軌道縮退が大きい物質で熱電能が大きくなると期待されている。そこで、軌道の自由度を考慮すると大きな熱電能もまた期待されるペロブスカイト型マンガン酸化物結晶のホール濃度を変化させた一連の結晶試料についてゼーベック係数測定を行い、その電子状態を調べることと大きな熱電能を示す最適組成を探索することを目的とした。

### 4.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性

#### 4.2.1 結晶構造

図 4.1 にペロブスカイト型 Mn 酸化物( $RE,AE$ ) $\text{MnO}_3$  の結晶構造を示す。ここで  $RE$  は Nd, La などの+3 価の希土類イオン、 $AE$  は Sr, Ca などの+2 価のアルカリ土類イオンを表す。 $RE$  と  $AE$  の固溶比率によって、Mn の平均価数を+3 価から+4 価の間で制御することが出来る。これは高温超伝導 Cu 酸化物で一般的に行われているキャリア(ホール)ドーピングと同じ手法である。一般に( $RE,AE$ )サイトを  $A$  サイト、Mn サイトを  $B$  サイトと呼ぶ。Mn イオンを中心として 6 個の  $\text{O}^{2-}$  イオンが正八面体  $\text{MnO}_6$  を形成し、それら



が頂点を共有してつながり、3次元ネットワークを作り出している。そしてその隙間を埋める位置にAサイトイオンが存在している。しかし、多くの場合Aサイトイオンはその隙間を埋めるのに十分なイオン半径を持っておらず、MnO<sub>6</sub>正八面体を支えきれなくなりMn-O-Mnの結合角 $\alpha$ が180°よりも小さくなり歪みを持ってしまう。この歪みのため、ユニットセルが(a)の単純ペロブスカイト型構造(立方晶)から(b)のような歪みを持った斜方晶となり対称性が低下する。

結晶歪みを表す指標である許容因子 $\Gamma$ は

$$\Gamma = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_o)}$$

で表される。ここで $r_A, r_{Mn}, r_o$ はそれぞれAサイト、Mn、酸素の平均イオン半径である。

$\Gamma=1$ に対応するのが結晶歪みの無い $\alpha=180^\circ$ の理想的な立方晶ペロブスカイト構造である。Aサイトの平均イオン半径が小さくなるほど結晶歪みは大きく(Mn-O-Mnの結合角 $\alpha$ は180°より小さく、 $\Gamma$ も1より小さく)なり、立方晶 $Pm3m$ から対称性が落ちて斜方晶 $Pnma$ となることが多い。 $\Gamma$ が0.8~1.0の範囲にあればペロブスカイト型構造を保つことが出来る。

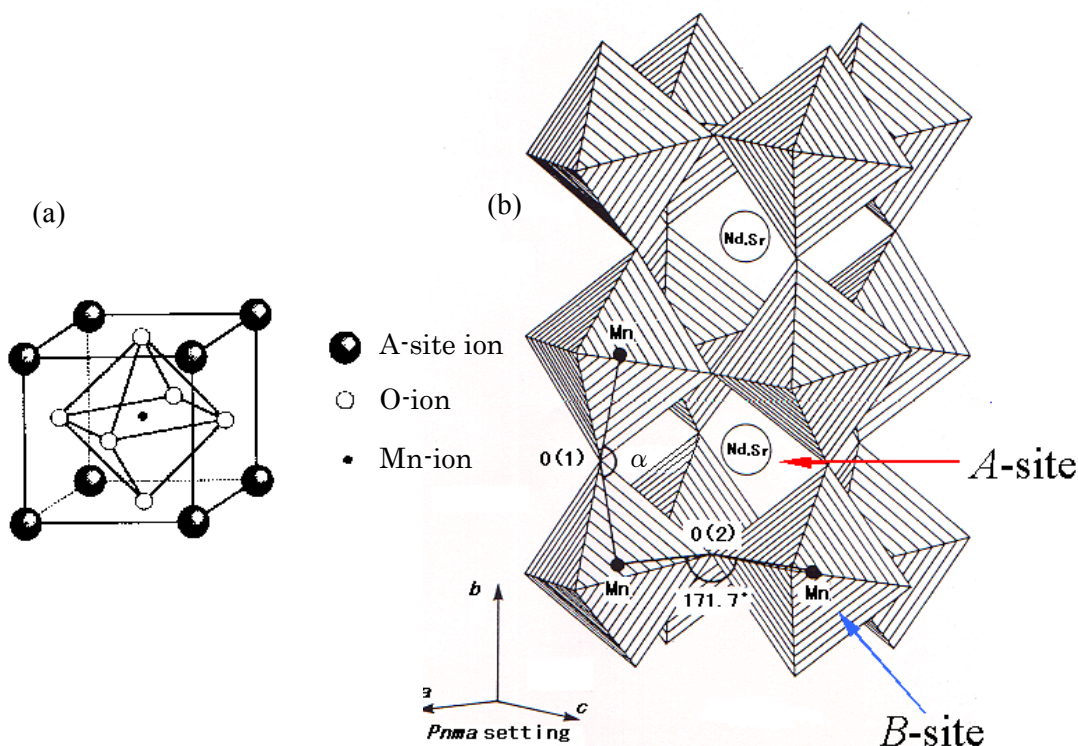


図 4.1 (a)単純ペロブスカイト型構造

(b)歪みを持ったペロブスカイト型構造

Aサイトのイオン半径の大きさによって歪みが生じ、対称性が斜方晶対称に落ちている。

## 4.2.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物における Mn の電子構造

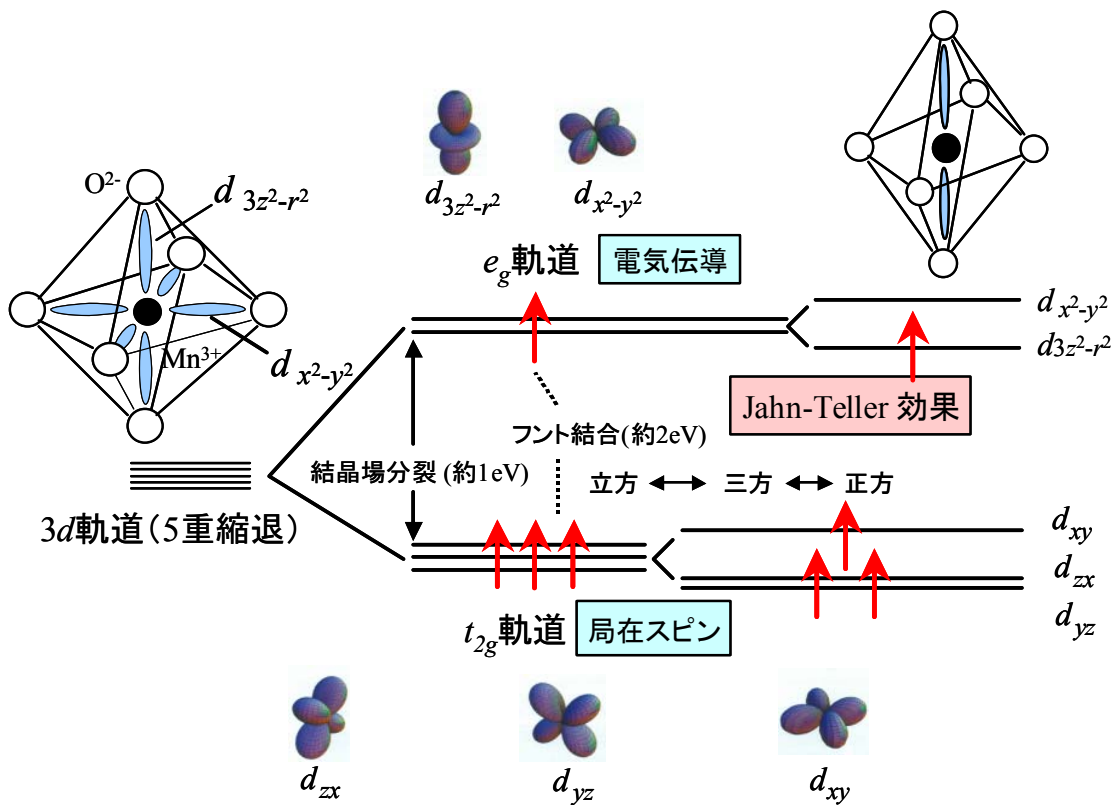


図 4.2 Mn<sup>3+</sup>(3d<sup>4</sup>)イオンの 3d 軌道の電子状態の模式図

結晶場の影響で縮退が解け、強い強磁性的フント結合により高スピン状態を取る。

Mn<sup>3+</sup>(3d<sup>4</sup>)軌道の電子状態の模式図を図 4.2 に示す。電気伝導および磁性に関して重要な役割を担っているのはペロブスカイト型酸化物を構成している元素のうち Mn イオンの 3d 軌道の電子である。典型的なペロブスカイト型 Mn 酸化物である Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の母物質である NdMnO<sub>3</sub> を用いて Mn<sup>3+</sup> の電子状態を説明する。Mn<sup>3+</sup> の電子配置は 3d<sup>4</sup> で、3d 軌道は球対称のポテンシャル中では 5 重縮退している。結晶中で 6 個の酸素イオンが中心の Mn<sup>3+</sup> から等距離であるとする、酸素イオンの作る立方対称の結晶場により、Mn<sup>3+</sup> の 3d 軌道の 5 重縮退が解け、酸素の方向に向いた 2 重縮退した e<sub>g</sub> 軌道 (d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>) と酸素を避ける方向に向いた 3 重縮退した t<sub>2g</sub> 軌道 (d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub>, d<sub>xz</sub>) に約 1eV

の幅でいわゆる結晶場分裂を起こす。 $e_g$  軌道は酸素イオンの方向に伸びているため、 $e_g$  軌道に入る電子は負の電荷をもつ酸素イオンからクーロン反発力を受ける。一方、 $t_{2g}$  軌道は酸素イオン間に伸びているため、クーロン力の影響は少ない。そのため、 $e_g$  軌道は  $t_{2g}$  軌道よりもエネルギーが高くなっている。

$Mn^{3+}$  の 4 つの  $3d$  電子は、フント結合エネルギー  $J_H$  が上述した結晶場分裂幅 ( $\sim 1\text{eV}$ ) より大きい ( $\sim 2\text{eV}$ )、フント則に従って全スピン数が最大になるようにスピンそろえて各軌道に分配され、エネルギーの高い  $e_g$  軌道にも電子が 1 個入った状態、すなわち高スピン状態 ( $S=2$ ) となっている。また、 $e_g$  軌道に入った電子は酸素の  $2p_o$  軌道を介した Mn サイト間のホッピング過程を通して結晶中を動き回り伝導を担い、 $t_{2g}$  軌道に入った 3 つの電子は酸素の  $2p_o$  軌道との混成が小さいため Mn イオンに局在し、局在スピン  $S=3/2$  を形成している。

$MnO_6$  八面体が正八面体の場合は  $e_g$  軌道は 2 重縮退しているのだが、奇数個 (今の場合 1 個) の電子が入る場合は、ヤーン・テラー効果によって縮退が解けエネルギーが低い軌道に入る。ヤーン・テラー効果とは、対称性の高い分子がひずむことによってその対称性が低下しエネルギーが下がる効果のことで、これにより電子状態の縮退が除かれ電子の占有エネルギーをより低くすることができる。この効果により、図 4.2 に示したように  $MnO_6$  正八面体が  $Z$  軸方向に伸びた菱面体に歪み、 $d_{3z^2-r^2}$  軌道のクーロン反発力が弱まり、エネルギーが低くなりこの軌道に電子が入ることになる。

### 4.2.3 ホール・ドーピングと 2 重交換相互作用

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 ( $NdMnO_3$  など) の電子状態は、Mn サイトあたり 1 個の伝導電子があり、 $e_g$  軌道 1 つの軌道に 1 個の電子が入っているいわゆるハーフ・フィールド状態になっている。通常バンド理論ではこのような状態は金属になると予想されるが、電子間のクーロン反発力が強いと (強相関効果)、いわゆるモット絶縁体となることがある。このため、電気伝導を得るには  $e_g$  軌道の電子の占有率を減らし (穴をあけ)、電子間のクーロン斥力を弱めればよい。これがいわゆるホール・ドーピングである。ホール・ドーピングは、 $A$  サイトの  $La, Nd, Pr$  などの +3 価の希土類イオンを  $Sr, Ca$  などの 2 価のアルカリ土類イオンで置換する方法である。こうすることによって、結晶全体の電荷中性の原理から  $Mn^{3+}(3d^4, e_g \text{ 電子あり})$  と  $Mn^{4+}(3d^3, e_g \text{ 電子なし})$  の比率を変化させることができる。すなわち、 $A$  サイトの陽イオンを  $RE_{1-x}AE_x$  とすると、 $x$  が Mn 1 サイトあたりにドーピングされたホール濃度になる。また、Mn イオンの形式価数は  $3+x$  となる。この方法を用いると、伝導を担う Mn-O-Mn のネットワークを乱さずに Mn サイト上にホールをドーピングすることができる。これは、半導体におけるドーピングが伝導を担うサイトを直接置換し乱すのとは対照的である。

しかし、このように導入されたホールは全く自由に動き回れるのではなく、図 4.3 に示すように、伝導スピンの( $e_g$ )と局在スピン( $t_{2g}$ )の間に働く強いフント結合(強磁性的結合)のため、ドーピングされたホールのホッピングには局在スピンの向きによる制約が生じてくる。図 4.3(a)のように  $Mn^{3+}$  サイトと  $Mn^{4+}$  サイトが隣り合っていて、その両サイトの局在スピンが平行ならば、 $e_g$  電子がどちらのサイトにある場合でもエネルギーは等しいため  $e_g$  電子は両サイト間を移動することができ、 $Mn^{3+}-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{4+}-Mn^{3+}$  の共鳴状態ができる。

図 4.3(b)のように、両サイトの局在スピンが反平行ならば  $Mn^{3+}$  の  $e_g$  電子が  $Mn^{4+}$  の  $e_g$  軌道に入ろうとするフント結合のエネルギーだけ損することになるので  $e_g$  電子は移動することができない。つまり、逆に言うと系の中にホールが存在するとき、スピンの揃った方が  $e_g$  電子の運動エネルギーの分だけエネルギー的に得をすることになる。すなわち、ホールをドーピングすると、ホールが各サイトのスピンを揃えて動き回って運動エネルギーの利得を稼ごうとする強磁性的な相互作用が働くことになる。この相互作用は 2 重交換相互作用と呼ばれ[23]、隣接サイト間の局在スピンのなす角が  $\theta$  のとき、電子のトランスファー積分は

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.1)$$

で表される[24]。

Mn 酸化物のホール・ドーピングによる強磁性金属相の出現は定性的にはこの 2 重交換相互作用によって説明することができる。また、強磁性相転移温度近傍の負の巨大磁気抵抗効果もまたこの 2 重交換相互作用で定性的に説明される。つまり、転移点近傍のスピンの乱れを磁場によって修復することでスピン散乱が減少し、その結果電気抵抗が減少するものと解釈されている。特に、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  など一電子バンド幅の広い系では定量的な振る舞いも 2 重交換相互作用による説明が成功を収めている[25]。

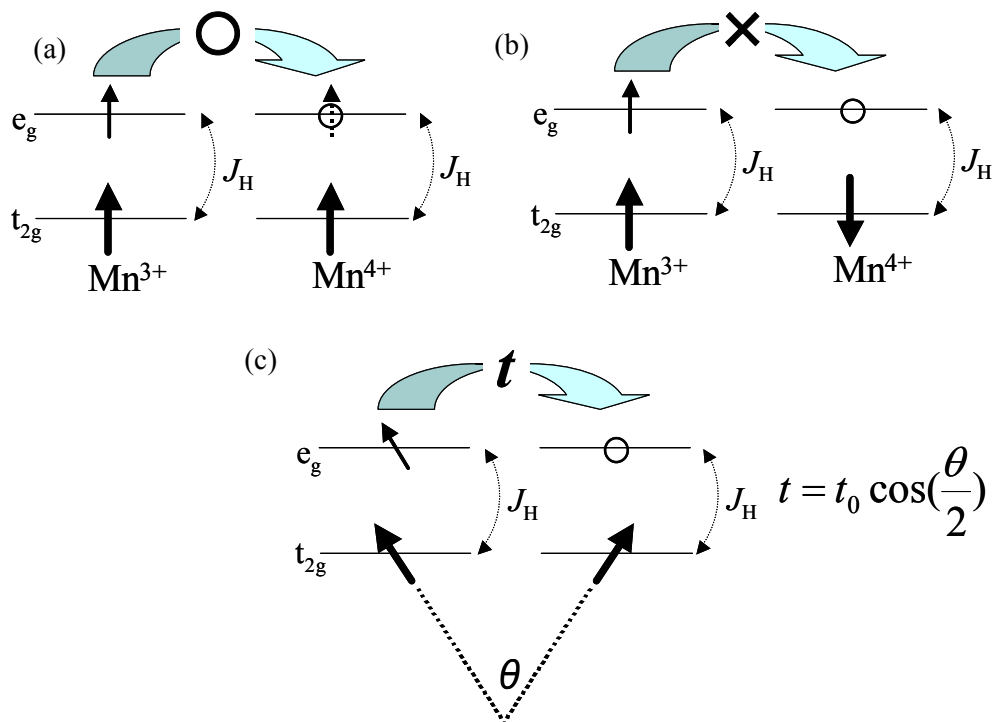


図 4.3 局在スピンの向きと  $e_g$  電子のホッピングの関係  
 (a)局在スピンの向きが平行なら  $e_g$  電子は両サイト間を移動できる。  
 (b)局在スピンの向きが反平行ならフント結合のエネルギーだけ損するため、移動できない。  
 (c) $e_g$  電子の実効的なトランスファー積分

### 4.3 Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の基礎物性

既に述べたように、母物質である NdMnO<sub>3</sub> の Nd<sup>3+</sup> を Sr<sup>2+</sup> で  $x(0 \leq x \leq 1)$  置換することで、Mn の価数が 3+ から 3+x と変化し Mn の  $e_g$  軌道にホールをドーピングすることが出来る。このとき、基本的な結晶構造は変化せず、また伝導を担う Mn-O-Mn の 3 次元的なネットワークを壊すことなくホールを導入することが出来ることがペロブスカイト型構造の大きな特徴である。本研究では、ホール濃度が 0.20 から 0.80 という広い範囲にわたる結晶試料を作製し、そのゼーベック係数を測定した。ゼーベック係数の測定結果に入る前に、まず Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶のホール濃度を变化させた場合の基礎物性変化をまとめておくことにする。

図 4.4 に Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶のホール濃度  $x$  に対する電子相図を示した。各ホール濃度に対する相転移温度は電気抵抗率および磁化測定によって求められたもので、各磁気構

造は中性子回折実験によって同定されたものである[26]。

相図は結晶構造の違いによって大きく 2 つに分けることができる。図中の太線( $x \sim 0.54$ )が構造相転移の境界で、O'相は斜方晶( $Pnma$ )、O<sup>‡</sup>相は正方晶( $I4/mcm$ )を表している。格子定数の大小関係も両相で異なり、O'相では  $c < a, b$  で  $c$  軸が一番短く、O<sup>‡</sup>相では  $a = b < c$  で  $c$  軸が一番長い。なお、図 4.4 では省略されているが O'相と O<sup>‡</sup>相の相境界付近に位置する  $x=0.60$  の反強磁性相の結晶構造は単斜晶構造( $P21/n$ )である。

まず、母物質である  $NdMnO_3$  はキャリアとしてホールが導入されていないため、電子のクーロン反発力の効果により反強磁性モット絶縁体となっている。この時の  $e_g$  電子の軌道は図 4.3 に示したように  $3x^2-r^2$  軌道と  $3y^2-r^2$  軌道が風車のように面内で交互に並び、面間では同じ軌道が並び整列しているいわゆる軌道整列状態になっていることが知られている[27]。またスピン構造は面内では強磁性的に揃いその強磁性面が互いに逆向きに重なり合う層状(A タイプ)反強磁性磁気構造をとっている。

ホール濃度  $x=0.25$  付近から 2 重交換相互作用による強磁性金属相が出現する。このときの電子軌道は 3 次元等方的液体状態にあり、 $t_{2g}$  局在スピンの結合を持ちつつ比較的自由に  $e_g$  電子は動くことができる。この領域において、典型的な 2 重交換相互作用に基づく負の巨大磁気抵抗効果が見られる。

$x=0.48$  付近を境に強磁性金属から反強磁性絶縁体へと変化する。 $x=0.50$  で最も安定化する反強磁性的な電荷軌道整列相に近づくにつれ、強磁性転移は抑制されているように見える( $x=0.40$  付近を最高点として強磁性相転移温度が低下している)。 $x=0.50$  付近で観測される CE タイプ反強磁性構造では  $Mn^{3+}:Mn^{4+}=1:1$  の電荷整列を伴う。価数の異なる 2 つの Mn サイトは  $ab$  面でチェッカーボード状に交互に並び、 $Mn^{3+}$  サイトの  $e_g$  軌道がハの字型に整列し、そのハの字を作るジグザグのラインに沿ってスピンは強磁性的に結合する、ジグザグの強磁性のライン同士のスピン結合は反強磁性的である。この  $ab$  面内の電荷とスピンの配列は  $c$  軸方向に層ごとに電荷は同じままスピンの向きだけを逆転させて繰り返す。

$x=0.52$  をこえ、 $x=0.62$  までホール・ドーピングを進めると、母物質と同じ A タイプ反強磁性磁気構造が現れる。この領域ではキャリアが強磁性面内に閉じ込められた、擬 2 次元的な異方的金属相になっている[28]。

さらに、 $x \geq 0.63$  の領域では、一軸性を持ったロッド状の軌道( $3z^2-r^2$ )が整列した絶縁体となる。 $c$  軸方向に伸びた  $3z^2-r^2$  軌道と酸素の  $2p_o$  軌道の混成により、 $c$  軸方向に一次元的な 2 重交換相互作用が働き強磁性チェーンを作り隣のチェーンとは反強磁性的に結合している(C タイプ反強磁性)。

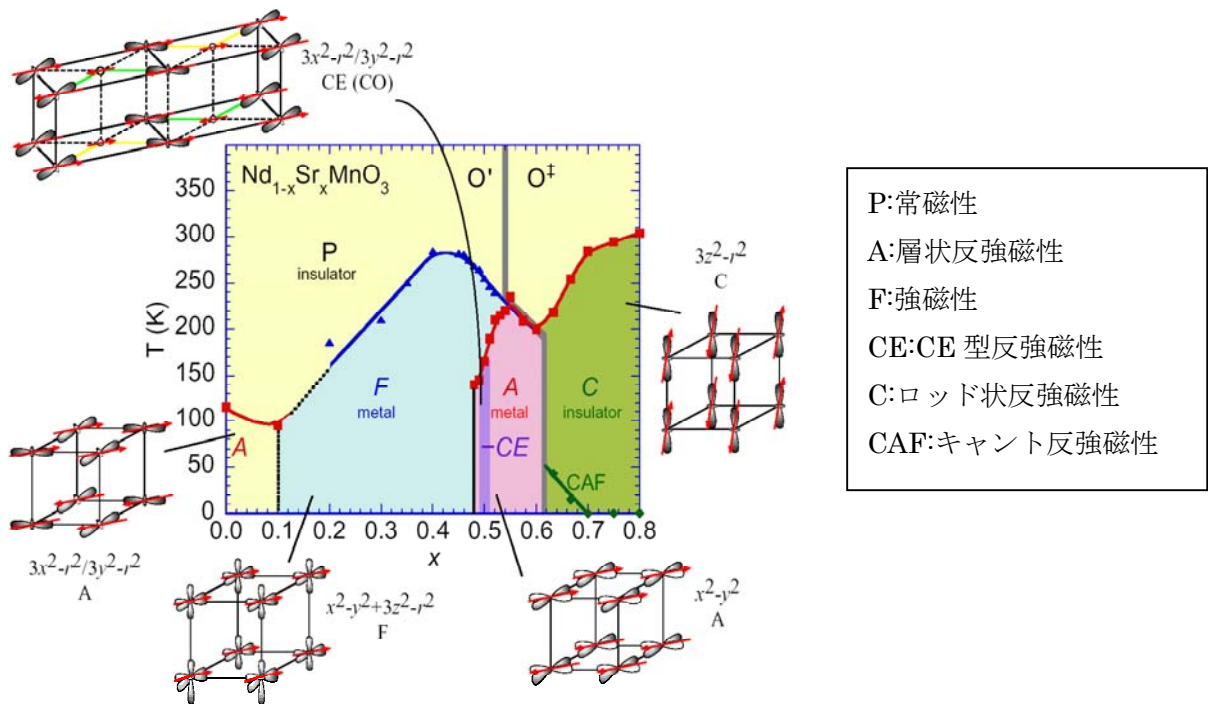


図 4.4  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の電子・磁気および軌道相図  
 周りの模式図はそれぞれの磁気および軌道構造を表す[26]。

## 4.4 測定結果

### 4.4.1 低ホール濃度 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶におけるゼーベック係数

図 4.4 に示した相図の低ホール濃度に位置し、強磁性絶縁体相である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.20, 0.25$ ) 結晶におけるゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を図 4.5 に示す。

$x=0.20$  結晶は  $x=0.25$  結晶と比較するとかなり大きなゼーベック係数になっていることがわかる。 $T_c$  ( $\sim 145\text{K}$ ) で急激に大きくなり、 $100\text{K}$  付近で下がりゼロに近づく。この値は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の同ドープ量のゼーベック係数の値と比較しても 2 桁以上大きい[29]。この大きなゼーベック係数の値は、キャリア数  $n$  が少ないため、化学ポテンシャル  $\mu$  が小さくなるため、 $\langle E - \mu \rangle$  が大きくなるからだと考えられる。(式 2.32 り

$$|S| \propto \langle E - \mu \rangle$$

$x=0.25$  結晶は電気抵抗率が増加するとゼーベック係数が増加し、電気抵抗率が下がるとゼーベック係数も下がるという振る舞いであるが、これは次にも述べる金属のモットの関係式( $|S| \propto \rho T$ )と定性的には一致している。しかし  $x=0.20$  結晶は低温(100K 以下)において、電気抵抗率が上がっているのにゼーベック係数が下がるという反対の振る舞いを示した。この理由として、この領域では強磁性であるにもかかわらず絶縁体であることが関係していると考えられる。つまり、通常の伝導電子を介した強磁性相互作用(2重交換相互作用)ではこの強磁性絶縁体相は説明できず、軌道整列による超交換相互作用によるメカニズムを考えなければならない。このような軌道整列によるエントロピーの減少が影響している可能性があるが、低ドープ領域の物性はあまり詳しく調べられていないので、今後比熱測定や中性子散乱などで詳しく調べる必要がある。

またもっとも単純な物質(わずかにキャリアが注入された半導体など)においては、キャリアが電子である場合ゼーベック係数は負符号を、ホールである場合は正符号を示すことが知られている。 $x=0.20, 0.25$  結晶ともにゼーベック係数の符号は正であることから、キャリアはホールであると考えられる。

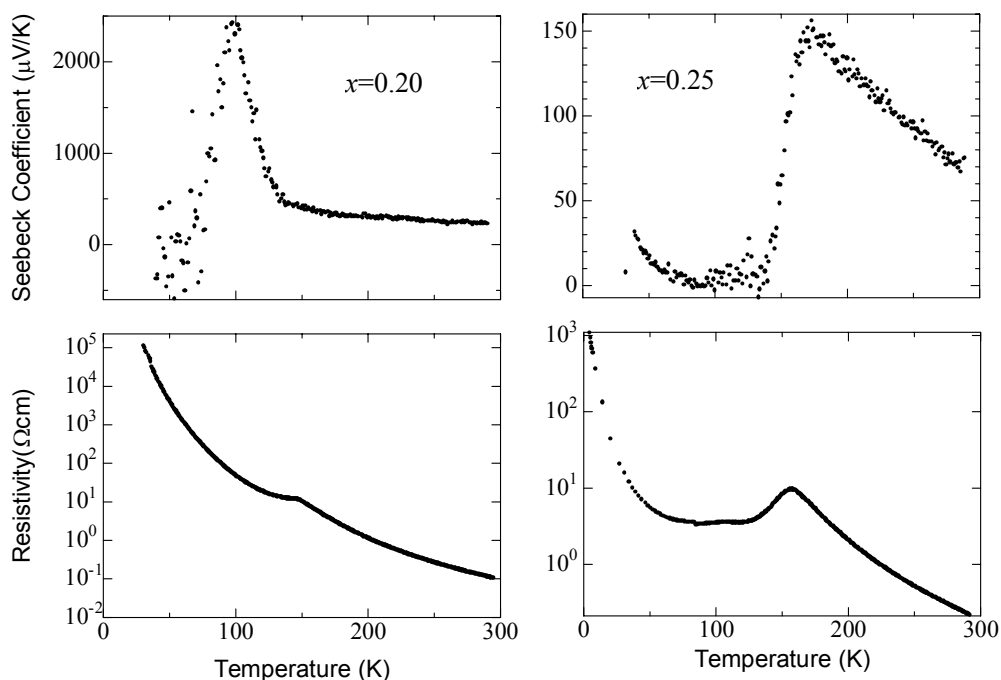


図 4.5  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.20, 0.25$ ) 結晶におけるゼーベック係数(上図)と電気抵抗率(下図)の温度依存性



#### 4.4.2 中間ホール濃度 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶におけるゼーベック係数

さらにホールドーピング量を増加させ、強磁性金属相さらに特徴的な CE タイプ反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相までの  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.30 \leq x \leq 0.50$ ) 結晶のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を図 4.6 に示す。

前節 4.4.1 で示した強磁性絶縁体相の試料と比較すると、 $0.30 \leq x \leq 0.50$  の結晶はかなりゼーベック係数の絶対値は小さいことがわかる。この範囲のドーピング量の試料のなかでは、ドーピング量が増えるにつれ、ゼーベック係数  $S$  の絶対値も大きくなった。

後の 4.4.5 節で相図にまとめるように  $x=0.30$  結晶は低ドーピング量の試料 ( $x=0.20, 0.25$ ) と同じく、 $S$  の符号が正になった。また  $x=0.35$  においては、強磁性転移温度  $T_C$  を境に  $S$  の符号が変わり  $T_C$  以上で符号が負になった。一方、 $x=0.40$  では温度によらず  $S$  の符号は負であった。 $x=0.50$  も同様に  $S$  の符号は全温度領域で負であった。つまり、 $x=0.30$  はキャリアがホール、 $x=0.35$  は  $T_C$  においてキャリアがホールから電子に変化したと考えられる。また  $x=0.40, 0.50$  はキャリアが電子であると考えられる。この理由については 4.4.5 節で考察する。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.30 \leq x \leq 0.50$ ) のすべての試料において、電気抵抗が下がると  $S$  の絶対値も下がり、電気抵抗が上がると  $S$  の絶対値も上がるという振る舞いをしていた。この振る舞いは、次節 4.4.3 においてモットの式を用いて議論する。

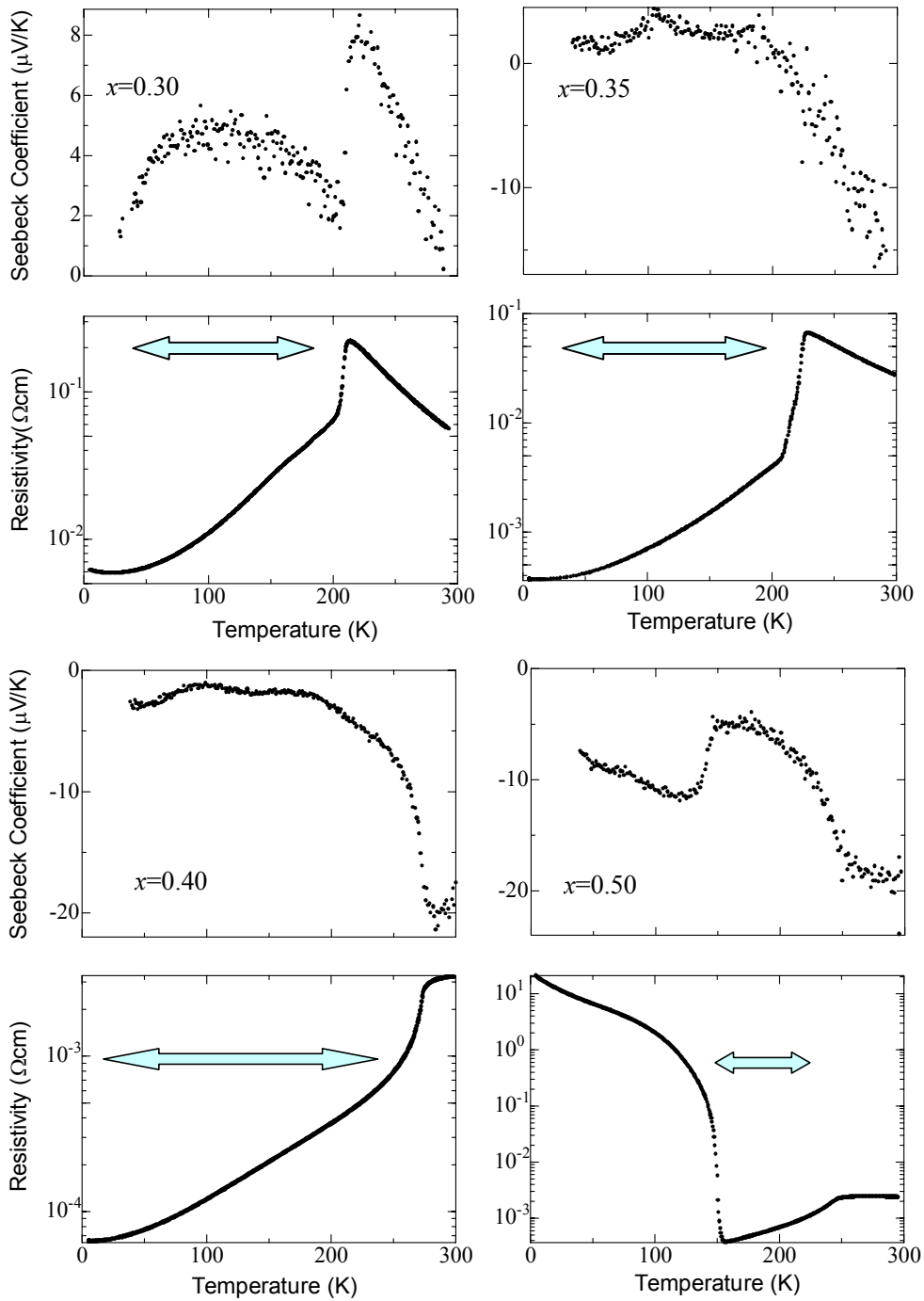


図 4.6  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.30, 0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶におけるゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性  
 グラフ中の矢印の温度範囲においてモットの式との比較を行った(4.4.3 節)。

### 4.4.3 温度変化によるモットの式

すでに 2.2 節で述べたように、モットの式は次のように表される。

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\sigma'(E_F)}{\sigma(E_F)} \quad (4.2)$$

$$\sigma(E_F) \cong \frac{e^2 \tau(E_F)}{m^*} n \quad (4.3)$$

$$\sigma'(E_F) = \frac{\partial \sigma(E_F)}{\partial E_F} \quad (4.4)$$

ここで  $e$  は電荷素量、 $\sigma(E_F)$  はフェルミレベルでの電気伝導率を表している。通常の金属のゼーベック係数は比較的良好にモットの式に従うことが知られている。式 4.2 を見て明らかな通り、定数項を無視して、さらに  $\sigma(E_F)$  のエネルギー微分である  $\sigma'(E_F)$  を定数とみなすと、

$$|S| \propto \frac{1}{\sigma} \propto \rho \quad (4.5)$$

となり、電気抵抗が増大する分、ゼーベック係数の絶対値が大きくなることがわかる。これが先に述べた強磁性金属相での変化、すなわち電気抵抗率が大きく(小さく)なると  $|S|$  が大きく(小さく)なる定性的な理由である。

そこでさらに詳しく議論するため  $0.30 \leq x \leq 0.50$  結晶の図 4.6 のグラフ中の矢印で示された強磁性金属領域において電気抵抗の変化率とゼーベック係数の変化率の相関とモットの式と比較を行ったグラフを図 4.7 に示す。

ここで直線は  $\sigma'(E_F) = \text{const}$  としたときのモットの式から予想される値である。また  $x$  軸は規格化された電気抵抗率、 $y$  軸は規格化されたゼーベック係数である。

$x=0.30, 0.35$  はモットの式から完全に外れていることがわかる。これは  $\sigma'(E_F)$  の変化を少しの寄与だと考えて一定としていたのだが、それが成り立たない領域であったためだと考えられる。このことから、この領域では単純な通常金属ではなく、高温超伝導体でもよく知られている強相関効果(電子間のクーロン相互作用をあらわに考慮しなければならぬ)による異常金属状態にあると考えられる。

一方、 $x=0.40, 0.50$  はモットの式に比較的良好に従っていることがわかる。これは、上述した電気抵抗率が小さくなるとゼーベック係数の絶対値も小さくなるという比例関係を確認したものである。つまり、熱電能の観点だけから見るとモットの式で十分に表されるような通常の強磁性金属状態にあると考えられる。

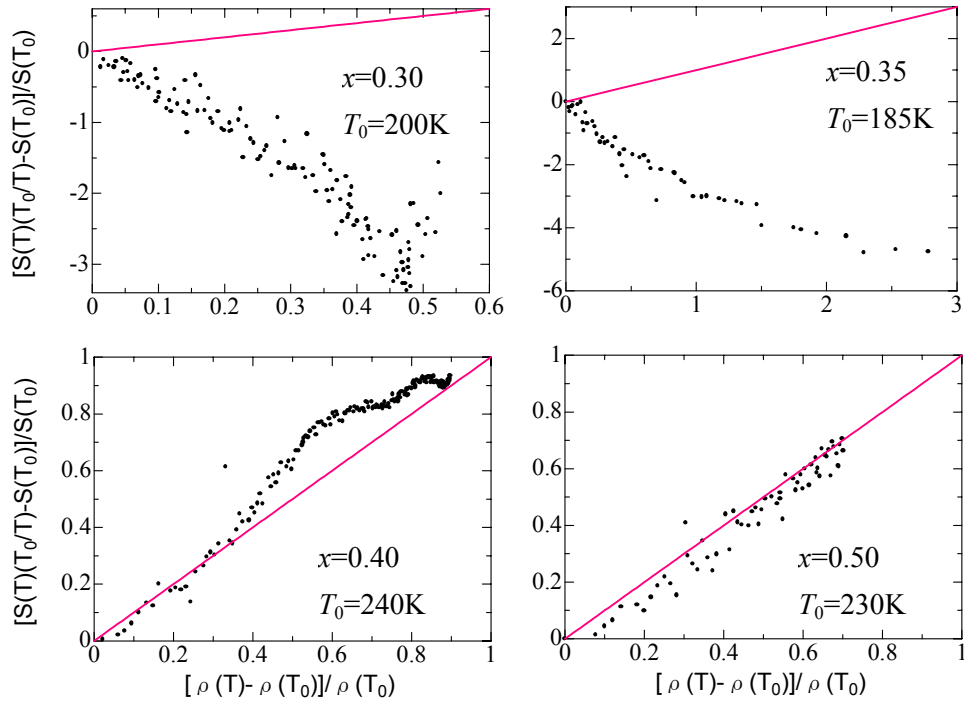


図 4.7  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.30, 0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶におけるゼーベック係数の変化率 (縦軸) と電気抵抗率の変化率 (横軸) の相関 (点) とモットの式 (直線)

#### 4.4.4 高ホール濃度 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶におけるゼーベック係数

図 4.4 の相図上の高ホール濃度域に位置する C タイプ(鎖状)反強磁性絶縁体相である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.63 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶におけるゼーベック係数および電気抵抗率の温度依存性のグラフをまとめて図 4.8 に示した。ゼーベック係数の符号は全て負であり、キャリアは電子であると考えられる。また、この領域では図 4.8(下段)に示されているように、絶縁体的な電気抵抗の振る舞いを示し、電気抵抗率が大きいため、金属相の物質に比べてゼーベック係数の絶対値が大きくなっていることがわかる。さらにドーパ量を増加させるにつれてゼーベック係数の絶対値が大きくなる傾向にあるということもわかる。

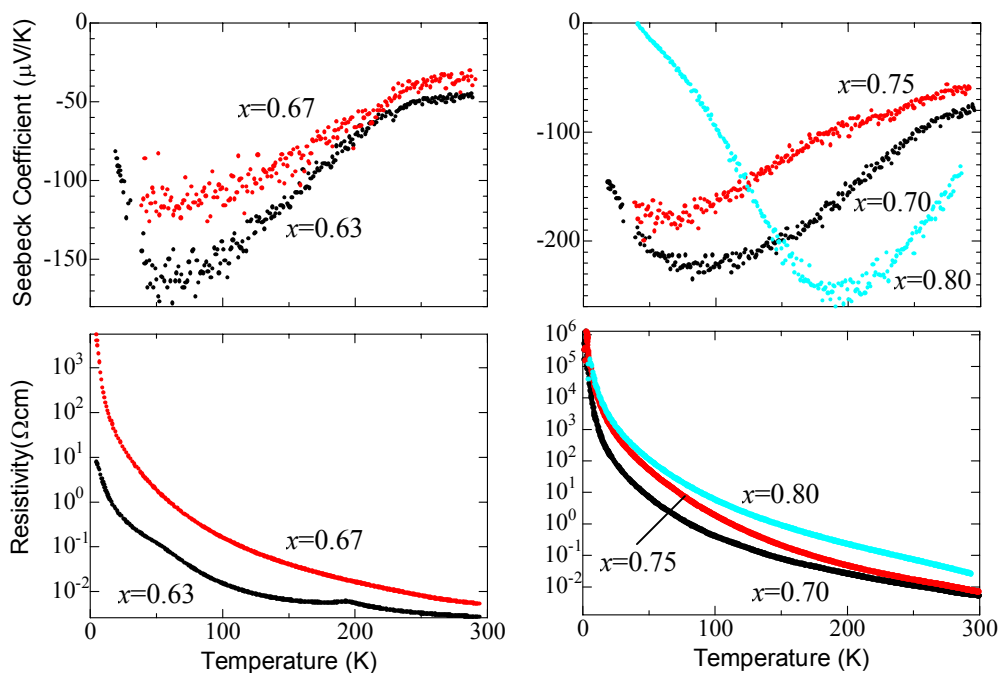


図 4.8 高ホール濃度  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.63 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶におけるゼーベック係数(上段)と電気抵抗率(下段)の温度依存性

#### 4.4.5 ゼーベック係数のホール濃度依存性と電子相図

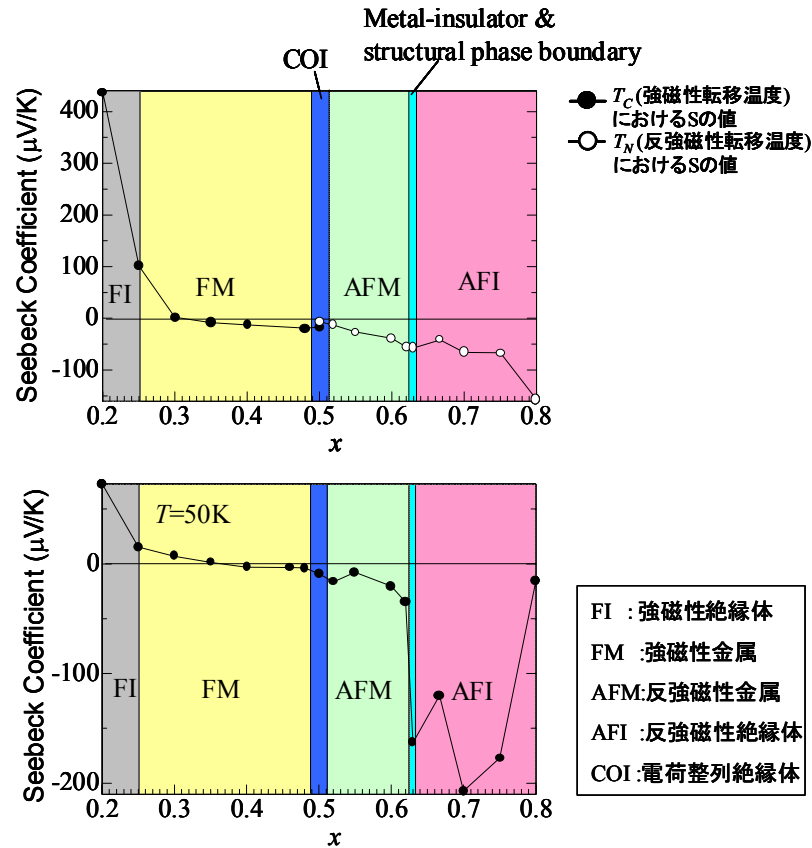


図 4.9  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶におけるゼーベック係数のドーピング量依存性と基底状態の電子相 (上図:  $T=T_C, T_N$  直下、下図:  $T=50\text{K}$ (測定可能最低温度))

今までに各組成のゼーベック係数および電気抵抗率の温度依存性を示したが、この節では測定した全組成のゼーベック係数(温度は  $T_C, T_N$  および測定最低温に固定)をホール濃度  $x$  の関数としてまとめ、図 4.4 で示した電子相図とともに議論する。 $T=T_C$ (強磁性転移温度)、 $T_N$ (反強磁性転移温度)におけるゼーベック係数のドーピング量  $x$  依存性とそのドーピング量  $x$  に対応する基底状態の電子相を図 4.9 の上図に、同様に測定可能最低温度である  $T=50\text{K}$  についてを図 4.9 の下図に示す。

まず、 $T=T_C, T_N$  でのゼーベック係数の振る舞いに注目する。一番大きなゼーベック係数の絶対値を示すのは強磁性絶縁体である  $x=0.20$  である。また、強磁性金属よりも反

強磁性絶縁体でのゼーベック係数の絶対値が大きい。この理由は単純には前述したとおり、一般的に金属よりも絶縁体のほうがゼーベック係数が大きいことによっている。低ドーピング域では文字通りキャリア数が少ないと考えられるが、高ドーピング域でも実際に伝導するキャリア数は少なく、実質上少数キャリアとなっており、今までに議論してきた低キャリア濃度のゼーベック係数が大きいことと関連していると考えられる。ホール濃度を  $x=0.20$  から増加させるに従って、ゼーベック係数の符号は  $x=0.30$  を境に正から負に系統的に変化している。よって、相転移温度においては、 $x=0.30$  を境にキャリアがホールから電子に変化していると考えられる。この理由はあとで議論する。

次に  $T=50\text{K}$  でのゼーベック係数の振る舞いを見ると、相転移温度直下では強磁性絶縁体の試料がゼーベック係数の絶対値の最大の値を示していたが、低温では反強磁性絶縁体である  $x=0.70$  が最大の値を示している。相転移温度直下と同様に、強磁性金属よりも反強磁性絶縁体の方がゼーベック係数の絶対値が大きかった。単純には C タイプ反強磁性絶縁体相の低温での電気抵抗率の大きさが他の組成よりも大きいことが効いていると思われる。しかし全くゼーベック係数が電気抵抗にスケールしているというわけではなく、その値は同じ C タイプ反強磁性絶縁体相を示す組成範囲内でも大きく変化していることがわかる。金属・絶縁体および構造相転移付近である  $x=0.63$  でゼーベック係数の絶対値が急激に増大した後、 $x=0.70$  で最大になり  $x=0.75, 0.80$  とで再び小さな値に減少している。相転移温度直下において  $x=0.80$  は比較的大きな値をとっていたのだが、 $50\text{K}$  においては強磁性金属並に小さな値になっていることがわかる。また、ゼーベック係数の符号は、ホール濃度を増加させるに従って  $x=0.35$  を境に正から負に変化していることから、 $T=50\text{K}$  において  $x=0.35$  を境にキャリアがホールから電子に変化していると考えられる。

相転移温度直下および低温において、ホール濃度  $x$  を増加させるにつれて、キャリアがホールから電子に変化していた。これは、以下に述べる様なヤーン・テラー効果を考慮したバンド構造の変化によって説明することができる。つまり、低ドーピング領域ではヤーン・テラー効果が顕著であるため、2重縮退していた  $e_g$  軌道の縮退がとける(図 4.10(a))。低温では  $e_g$  電子スピンは強いフント結合  $J_H$  によってほぼ完全にスピン偏極しているためアップスピンバンドとダウンスピンバンドは  $SJ_H$  分だけエネルギーが分裂し、フェルミレベルにかかるのは結局アップスピンバンドのヤーン・テラー効果によって縮退が解けた  $3z^2-r^2$  軌道のみになる。よってこの軌道のみ電子が入れるようになり、このような状況では  $3z^2-r^2$  軌道のアップスピンバンドには1つの電子しか入れないため、例えば  $x=0.20$  のホールを導入すると文字通り 0.20 個のホールとして観測される。(図 4.10(b))。一方、中間ドーピング領域は強磁性金属相となりホールの遍歴性から格子との結合は弱まり相対的にヤーン・テラー効果は効きにくくなり、軌道の縮退はとけにくく、1つの大きな  $e_g$  バンドを形成していると考えられる(図 4.10(c))。この場合低温でスピン偏極してアップスピンバンドとダウンスピンバンドに分裂しても  $e_g$  軌道のアップスピンバンドに

は2個の電子が入るので、例えば $x=0.40$ では0.60個の電子が入っているように見える(図 4.10(d))。これらヤーン・テラー効果による軌道縮退の分裂によって起こる正八面体  $MnO_6$  から歪んだ菱形の  $MnO_6$  八面体への変化は、格子定数および原子位置の変化からも確認された。しかしながら、これらのゼーベック係数から得られたキャリアの符号とホール効果から得られた符号は、例えば強磁性においてホール効果からは正、ゼーベック係数からは負と一致していない。さらに比熱測定や光学測定から有効伝導電子数を求めるなどの必要があると思われる。

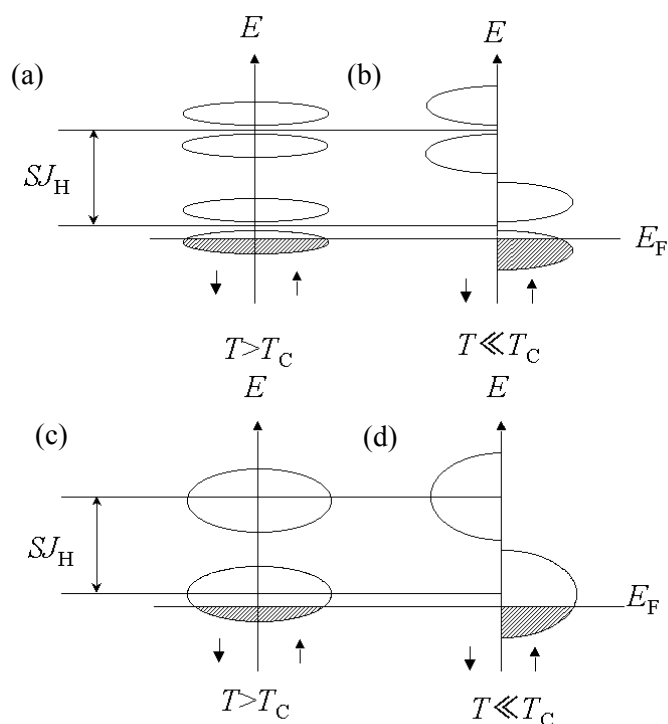


図 4.10  $e_g$  伝導バンドの温度変化の模式図[30]

ヤーン・テラー効果を考慮に入れた場合 ((a) $T > T_C$ , (b) $T \ll T_C$ )

ヤーン・テラー効果の無い場合 ((c) $T > T_C$ , (d) $T \ll T_C$ )



#### 4.4.6 電力指数、特性指数

今まで何度も述べてきたように、一般的に大きなゼーベック係数は高い電気抵抗率を示す試料で得られることが分かった。しかし、実際に温度差をつけて取り出せる電力は、電池の内部抵抗に対応する電気抵抗率が小さくなければならない。そこでこの節では、今回測定を行った全ての  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.20 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶において熱電変換材料の性能を評価する指数である電力指数と性能指数を求め、その最適組成を議論する。ここで電力指数、性能指数はともに 2.2 節で述べたように次の式 4.6 で表され、ゼーベック係数  $S$  の大小とともに、電気抵抗率  $\rho$  の大小も考慮した指数となっている。

$$\begin{aligned} \text{電力指数: } P &= \frac{S^2}{\rho} \\ \text{性能指数: } Z &= \frac{S^2}{\rho\kappa} \end{aligned} \quad (4.6)$$

ここで  $\kappa$  は熱伝導率であり、温度差をつけるために小さいほどよい。現在  $\kappa$  の測定も進めているが、今回  $\kappa$  は同様のペロブスカイト型酸化物の平均的な値である  $4\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ [31] を温度によらず一定値として用いた。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.20 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶の電力指数と特性指数の温度依存性を図 4.11 に示す。図 4.9 で示したゼーベック係数のドーピング量依存性では高ドーピング絶縁体領域でゼーベック係数の絶対値が大きかったのだが、電気抵抗もまた大きいため電力指数、性能指数はかなり小さな値になっていることがわかる。一番大きな電力指数、性能指数を示す組成は  $x=0.63$  であった。電気抵抗率が小さいがゼーベック係数もまた小さい金属と、ゼーベック係数は大きい電気抵抗率もまた大きい絶縁体のちょうど中間に位置する、A タイプ反強磁性金属と C タイプ反強磁性絶縁体の 2 相共存状態が良い影響を与えているのではないかと考えられる。ここでいう 2 相共存状態とは、ミクロスコピックではなく、長距離秩序の発達した  $\mu\text{m}$  オーダーでの 2 相共存である。これは X 線回折実験によって確認されている[32]。

今回測定を行った試料で一番大きな電力指数および性能指数を示した  $x=0.63$  結晶の値は、酸化物の中で大きな電力指数を示すと言われている Co 酸化物と比べると、電力指数はほぼ同じ値を示していた。性能指数では 1 桁小さい値であったが、これは熱伝導率  $\kappa$  を  $4\text{W/Km}$  としたため (Co 酸化物は  $1.5\sim 1.8\text{W/Km}$ [11] であり、今後熱伝導測定を行い  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶が小さな  $\kappa$  を示せば、Co 酸化物よりも大きな性能指数が期待できる(図 4.12 も参照のこと)。

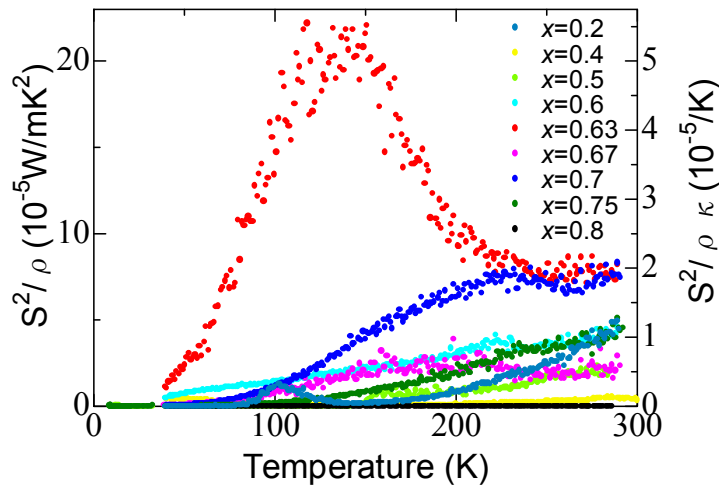


図 4.11  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶における電力指数 (左) と  $\kappa=4\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (定数)としたときの性能指数(右)

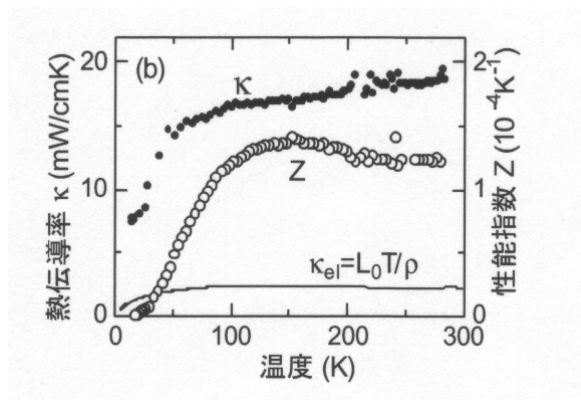


図 4.12  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  結晶の熱伝導率  $\kappa$  (左) と性能指数  $Z$  (右) の温度依存性[11]

#### 4.4.7 磁場中でのゼーベック効果

今までにゼーベック効果が電気抵抗率と密接に関係していることを述べた。この節と次節では、温度変化によって電気抵抗を変える代わりに、温度を固定して磁場を印加することによって減少する電気抵抗(負の磁気抵抗効果)がゼーベック効果にどのような影響を与えるかを議論する。

図 4.13 に中間ホール濃度域の強磁性金属である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶のゼーベック係数の等温磁場依存性を示す。磁場は各磁場に固定したステップスキャンでゼロ磁場から 8T までの範囲で印加し、温度はそれぞれの試料の  $T_C$  付近で測定を行った。

これは  $T_C$  付近で大きな負の磁気抵抗効果が観測されていることからわかるように、 $T_C$  付近が最も磁場の影響が大きいためである。

今回測定を行ったすべての結晶において、磁場を印加することによるゼーベック係数の符号の変化はなかった。つまり、磁場をかけても  $T_C$  付近の温度においてキャリアは電子のままであるということがわかった。4.4.5 節で議論した温度を低下させることによってスピン偏極し、アップスピンバンドとダウンスピンバンドが分裂する効果が磁場の印加によっても起こっていると考えられるが、符号の変化のような劇的な変化は見られなかった。 $x=0.35$  結晶においては、ゼロから 2T の磁場を印加することによって、ゼーベック係数の絶対値が大きくなっていることがわかる。また 2T 以上の磁場をかけるとゼーベック係数の絶対値は再び小さくなるが、6T 付近から少し大きくなっていった。 $x=0.40, 0.50$  結晶においては、どちらの結晶も磁場をかけることによってゼーベック係数の絶対値は小さくなった。これらの変化を次節でモットの式を使って解析した。

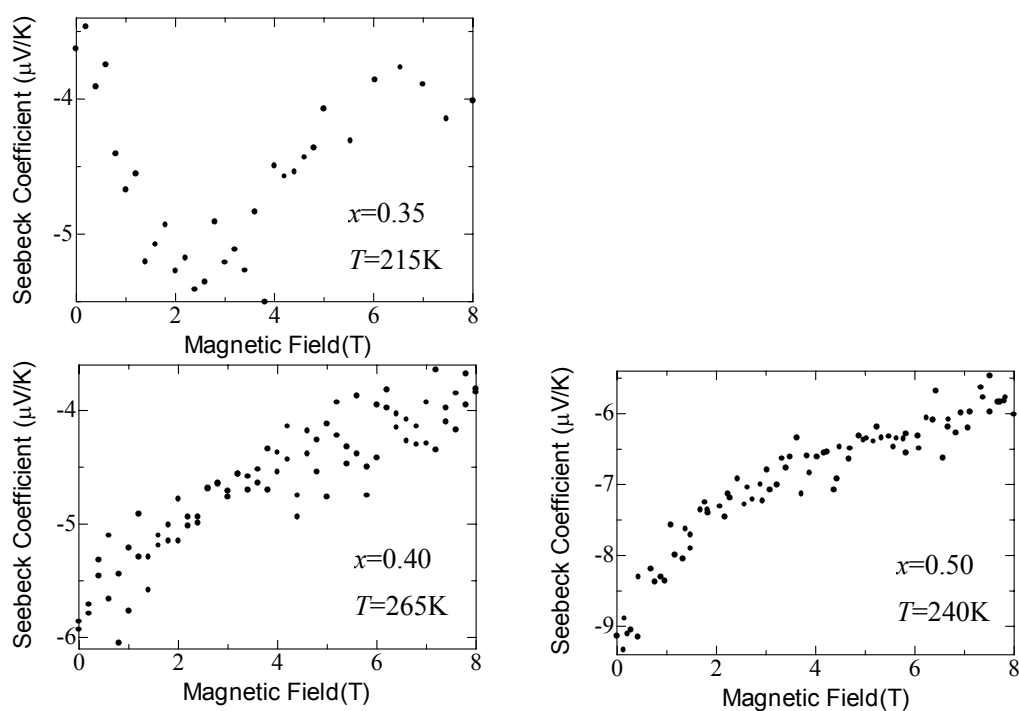


図 4.13  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶におけるゼーベック係数の等温磁場依存性  
それぞれの試料の  $T_C$  付近の温度で測定を行った。

#### 4.4.8 磁場変化によるモットの式

前節 4.4.7 で示した磁場中でのゼーベック係数の変化をその温度依存性を議論した時 (4.4.3 節)と同様に電気抵抗率の変化、すなわちモットの関係式で考察してみる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶( $x=0.35,0.40,0.50$ )の磁場中での電気抵抗の変化率とゼーベック係数の変化率の相関とモットの式と比較を行ったグラフを図 4.14 に示す。ここで直線はモットの式において  $\sigma'(\epsilon_F)$  を定数とみなしたときのモットの式から予想される値である ( $|S| \propto \frac{1}{\sigma} \propto \rho$ )。また  $x$  軸は規格化された電気抵抗率、 $y$  軸は規格化されたゼーベック係数である。図 4.7 のゼーベック係数の温度変化をモットの式で考えた場合と違い、縦軸に温度の補正項が必要ないことに注意されたい。

まず、 $x=0.35$  結晶は 4.4.3 節でゼロ磁場下のゼーベック係数の温度依存性をモットの式と比較した時はモットの式よりも下側に外れていたが(図 4.7 参照)、磁場下ではモットの式の上側に外れていた。温度変化、磁場変化いずれの場合も  $\sigma'(\epsilon_F)$  が一定であるという仮定が成り立たないのみならずその傾向が逆になっており、異常金属相と呼ばざるを得ない複雑な電子構造を持っており、簡単には理解できない。

同様に  $x=0.40$  結晶は、ゼロ磁場下の温度変化ではほぼモットの式に従っており(図 4.7 参照)、等温の磁場下でもほぼモットの式に従っていることがわかる。これより磁場をかけて電気抵抗率を変化させても温度変化によって電気抵抗率を変化させてもいずれの場合にも電気抵抗率の変化だけでゼーベック係数が説明できる通常の金属の範疇に入ると考えられる。

$x=0.50$  結晶は、ゼロ磁場下のゼーベック係数の温度変化ではモットの式に従っていたのだが(図 4.7 参照)、等温磁場測定では完全に上側に外れていることがわかる。磁場をかけて強制的にスピンを強磁性的に揃えて電気抵抗率を下げる場合と、温度を下げることによって 2 重交換相互作用が働き強磁性的になり電気抵抗率が下がるのでは、ゼーベック係数への影響が異なっていることを示している。磁場印加による変化は、 $x=0.35,0.50$  いずれも単純金属で予想される効果よりも大きな効果が得られており、強い電子相関がもたらす効果はゼーベック効果に有利に働いているように思える。

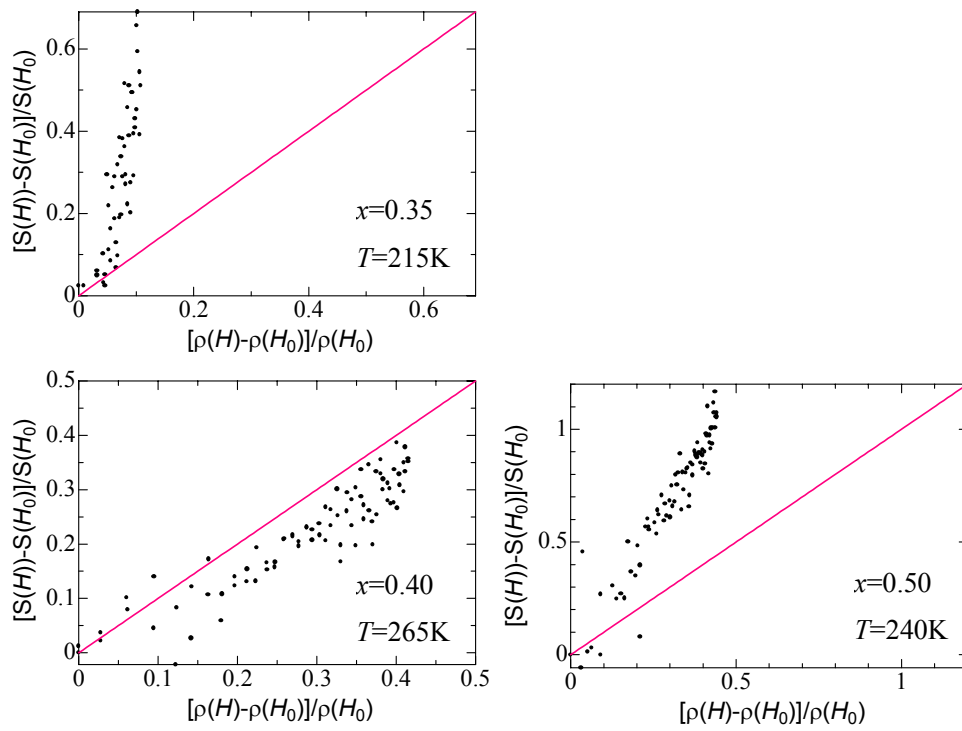


図 4.14  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶における等温磁場下での電気抵抗の変化率(横軸)とゼーベック係数の変化率(縦軸)の相関(点)とモットの式(直線) (図 4.7 の温度変化におけるモットの式との比較も参照のこと)

## 4.5 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.20 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶において、ゼロ磁場および磁場下においてゼーベック係数を測定し、以下のような結果を得た。

- ◇ 低ホール濃度域強磁性絶縁体相( $x=0.20, 0.25$ )では、ゼーベック係数の絶対値が非常に大きな値を示した。これは、キャリア数  $n$  が小さいことにより化学ポテンシャル  $\mu$  が小さくなることが影響していると考えられる。また、この相のキャリアの符号はホールであることが分かった。
- ◇ 中間ホール濃度域強磁性金属相( $x=0.30, 0.35$ )ではモットの式から外れることから、単純な通常金属ではなく、強相関効果による異常金属相であると考えられる。また、この組成域においてキャリアの符号がホールから電子へと変化する。このキャリアの符号の変化はドーパ量の減少にともなうヤーン・テラー効果による  $e_g$  軌道の縮退の分裂によって説明できる。
- ◇ 中間ホール濃度域強磁性金属相( $x=0.40, 0.50$ )ではモットの式に従い、ゼーベック効果の視点から見ると通常の強磁性金属であると考えられる。また、キャリアは電子であると考えられる。
- ◇ 高ホール濃度域( $x \geq 0.63$ )では、電気抵抗率が大きいため、金属相の物質に比べ大きなゼーベック係数の絶対値が得られた。
- ◇ 特に A タイプ(層状)反強磁性金属と C タイプ(鎖状)反強磁性絶縁体の 2 相共存状態である  $x=0.63$  において、酸化物で大きな電力指数を示すと言われている Co 酸化物と変わらない電力指数 ( $\sim 10^{-4} \text{W/K}^2\text{m}$ ) を示した。性能指数は Co 酸化物より 1 桁小さい値であったが、熱伝導率  $\kappa$  の値によっては、Co 酸化物よりも大きな値を期待することが出来る。
- ◇  $x=0.35, 0.40, 0.50$  結晶において磁場中でのゼーベック係数の測定を行ったが、磁場をかけることによるゼーベック係数の符号の変化はなかった。つまり、磁場をかけても  $T_C$  付近ではバンド構造を変えるほど劇的な変化は無かった。

# 第5章 パイロクロア型 $R_2Mo_2O_7$ 結晶における ゼーベック効果

## 5.1 はじめに

一般にパイロクロア型酸化物は  $A_2B_2O_7$  と書け、図 5.1 に示したように、 $A$  と  $B$  原子がコーナーに位置し構成される正四面体がそれぞれ頂点を共有する 3 次元ネットワーク構造を持つ[33]。その物性は  $A$ 、 $B$  元素の種類により多様に変化する。例えば、 $Dy_2Ti_2O_7$  や  $Ho_2Ti_2O_7$  はスピン・アイス系と呼ばれ、5.2.3 節で詳しく述べる様に磁氣的相互作用のフラストレーションのために、低温までスピンのオーダーしない絶縁体である[31]。スピン・アイスを示す物質では、希土類元素の  $f$  電子に起因する大きな磁気モーメントが約 50mK の極低温に冷却しても長距離磁気秩序を示さず、基底状態近くまで巨視的に縮退した状態が実現している。基底状態において巨視的に縮退した状態が存在すれば、「絶対零度におけるエントロピーはゼロである」という熱力学第 3 法則に反するため、物理学の研究対象として非常に注目を集めている[34,35]。

また最近になって、 $Cd_2Re_2O_7$  はパイロクロア型酸化物で初めて約 1K で超伝導転移を示すことが見出され、またその常伝導状態の物性についても電気抵抗率に折れ曲がりがあるなどの異常が見られ興味を集めている物質である[36]。

またパイロクロア型酸化物は、その構造から、正四面体の 4 つの頂点上にスピンを配置する時、隣り合うスピンを全て反平行に並べることができない。この幾何学的な事情により、スピン間に反強磁性的な相互作用が働いている時は基底状態を一意的に決定できない。この状況をジオメトリカル・フラストレーションと呼んでいる。

このような巨視的に縮退した基底状態は、これまで反強磁性量子スピンをもつパイロクロア化合物に対してのみ、その実現が期待されてきた。しかし、上記の物質( $Dy_2Ti_2O_7$  や  $Ho_2Ti_2O_7$ )ではスピン間の有効相互作用は強磁性的であり、その局在モーメントも量子スピンではなく古典スピンとして扱ってよい。そのため、幾何学フラストレーションに起因したこれまでにない物理現象を示す物質として大いに注目を集め、盛んに研究されている[37-39]。

本研究では、このような特異な磁気状態によって低温まで存在する残留エントロピーが熱電効果に良い影響を与えるのではないかと考え、パイロクロア型 Mo 酸化物の結晶試料を作成し、ゼーベック効果の測定を行った。

## 5.2 パイロクロア型 $A_2B_2O_7$ 結晶の基礎物性

### 5.2.1 パイロクロア型酸化物の結晶構造

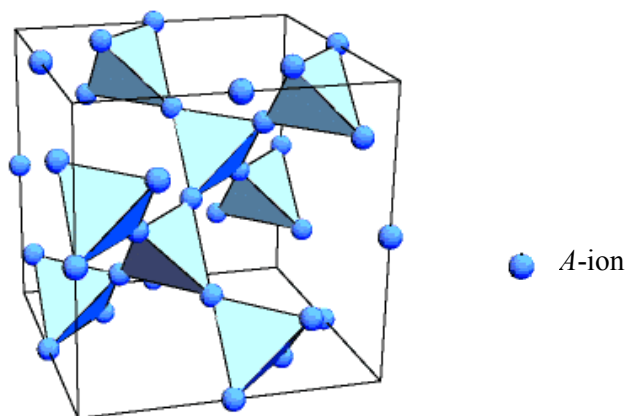


図 5.1 パイロクロア格子の立方単位胞  
(簡単のため  $B$  副格子を省略し  $A$  副格子のみ表示。  
酸素は正四面体の中心に位置する(図 5.3 も参照。)

パイロクロア型酸化物はペロブスカイト型酸化物と並んで 2 種類の金属元素からなる遷移金属酸化物の大きな物質群をなす。一般に  $A_2B_2O_7$  と表され、 $A^{3+}$ 、 $B^{4+}$  または  $A^{2+}$ 、 $B^{5+}$  の組み合わせからなる。空間群は  $Fd\bar{3}m$  であり、 $A$  サイト、 $B$  サイトの両方ともに正四面体が頂点共有する 3 次元ネットワークを形成し、スピンは正四面体の頂点に規則配列している(図 5.1)。このため、次節で述べる空間幾何学的な磁気フラストレーションが生じることが知られている。

また、パイロクロア型構造は、 $B_4O$  正四面体をつなぐ  $B-O-B$  結合の角度がほぼ  $180^\circ$  の時は  $d$  軌道間にある酸素の  $p_o$  軌道を介した重なり積分が大きく、伝導バンドを形成しやすくなる。 $B-O-B$  結合が  $110^\circ \sim 130^\circ$  と  $180^\circ$  から大きく歪んでいる時は  $d$  軌道間の酸素の  $p_o$  軌道を介した重なり積分が小さく、伝導バンドを形成しにくくなる。これら  $B-O-B$  の結合角は  $A$  サイトイオンである希土類イオンのイオン半径を調節することによって制御することができる。つまり、希土類イオンは原子番号を増し、 $f$  電子の数が多くなるほどイオン半径が減少することが知られている(ランタノイド収縮と呼ばれる)[38]。よって、 $La \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Sm \rightarrow \dots$  と変化するにしたがって格子歪みを大きくし、バンド構造を変えていくことができる(5.4.1 節、図 5.7 参照)。

本研究では  $R=Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$  と変化させた一連の  $R_2Mo_2O_7$  単結晶試料を作製した。



## 5.2.2 ジオメトリカル・フラストレーション

パイロクロア型酸化物結晶は正四面体の4つの頂点上にスピンを配置するため、反強磁性的な相互作用が働く場合、隣り合うスピンを全て反平行に並べることができないというジオメトリカル・フラストレーションが存在する(図 5.2)。この事情により、基底状態に大きな縮退が残ってしまう。フラストレーションがない場合は低温までもっていくと何らかの磁気秩序状態に落ち着くが、フラストレーションがある場合は低温までスピンの向きが定まらず、スピン・グラスとなりスピンの凍結したり、今述べたような縮退が残ったままの状態になり、エントロピーが残るといった現象が起こる。

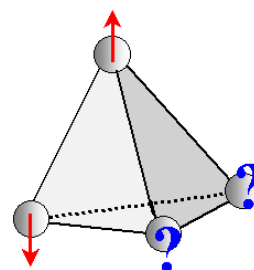


図 5.2 ジオメトリカル・フラストレーションの模式図

また隣接スピ間に反強磁性的な相互作用ではなく強磁性的な相互作用が働く場合であってもその磁気異方性が強く、容易軸方向(四面体の頂点と重心を結んだ方向・図 5.3 における $\langle 111 \rangle$ 方向)にピン止めされる場合には、やはり基底状態に大きな縮退が残る。このときスピンは2個が内向き、2個が外向きという配置をとり、その選び方は $4C_2$ で6通りの任意性がある。このスピン系はスピン・アイスと呼ばれている。スピン・アイスについては次の 5.2.3 節で説明する。

## 5.2.3 スピン・アイス

ここではパイロクロア型酸化物で特徴的なスピン・アイスについて説明する。スピン・アイスは 1997 年に  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  においてハリスらによって最初に報告された[41]。絶縁体であるこの物質は、Ti は 4 価で( $3d^0$ )非磁性であり、 $\text{Ho}^{3+}$  ( $4f^{10}$ ,  $^5I_8$ ,  $J = |\mathbf{L} + \mathbf{S}| = 6 + 2 = 8$ )により磁気モーメントが生じている。結晶場基底状態はよく孤立した $\sim |J_z = \pm 8\rangle$ で、 $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \sim 10.61\mu_B$ の磁気モーメントが $\langle 111 \rangle$ 方向(図 5.3(a)参照)の局所的一軸磁気異方性をもっている。磁気モーメント間には 1K 程度の強磁性的な相互作用が働いているが、この物質は少なくとも 50mK まで長距離磁気秩序を示さなかった。これがスピン・アイスの最初の実験例である。また、同様に  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  結晶においてもスピン・アイスが報告されている[34]。

これらの物質における巨視的に縮退した状態は、スピン・アイスの名前の通り通常の

氷(I<sub>h</sub>相)におけるそれと対応づけられる。氷の I<sub>h</sub>相においては、酸素原子はパイロクロア格子の正四面体の重心に位置し、水素原子は正四面体の重心と頂点を結ぶ線上に位置する。このとき、1つの酸素原子に対して、2つの水素原子は結合距離の短い共有結合で、残りの2つの水素原子は結合距離の長い水素結合で四面体を形成する(図 5.3(b))。したがって、1つの正四面体(酸素原子)当たり  ${}_4C_2=6$  通りの結合を選ぶ場合の数が存在する。これは、水素原子の数を  $N_A$  とすると氷全体で  $W=2^{N_A} (6/16)^{N_A/2}$  通りの同じ結合エネルギー状態が存在することに対応する。すなわち、基底状態で、 $k_B \ln W = (1/2)N_A k_B \ln(3/2) = 0.203R$  の残留エントロピーが存在することになる。

Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では、

- 1, 大きなスピンを持つ Ho<sup>3+</sup> イオンおよび Dy<sup>3+</sup> ( $J=15/2, \mu_{eff} \sim 10.65\mu_B$ ) イオンがパイロクロア格子に位置している。
  - 2, 結晶場により局所的な  $\langle 111 \rangle$  方向のイジング異方性をもっている。
  - 3, スピン間の有効相互作用が強磁性的である。
- これらの理由から、1つの Dy<sub>2</sub>O 正四面体では、内向きと外向きのスピンの数が等しい 2in-2out というスピン配置が最低エネルギー状態となる(図 5.3(a))。これは氷における結合をスピンの向きに置き換えたものであるため、これらの物質はスピン・アイスと命名された。またラミレツらは Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の詳細な比熱測定によって、氷と同じ残留エントロピーが存在することを明確に示した[34]。また、Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ではサイト間の強磁性的結合は双極子相互作用に由来していることが明らかとなっている。

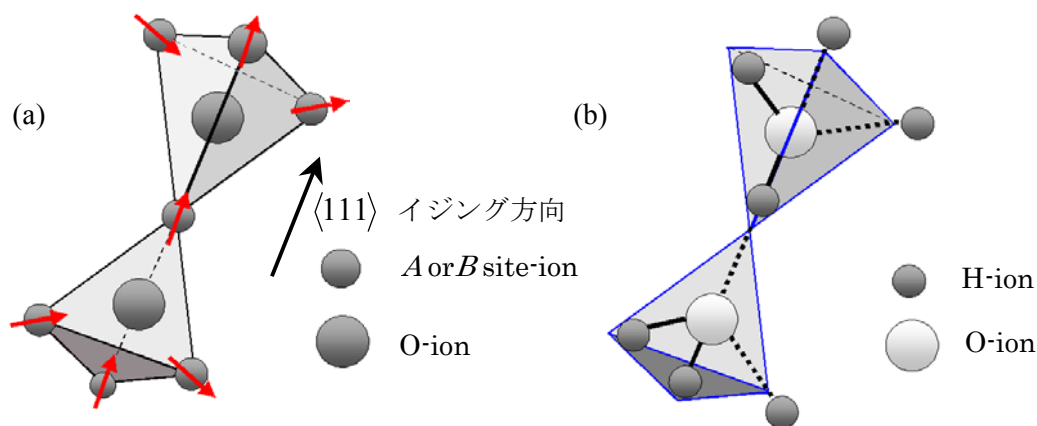


図 5.3 (a)スピン・アイス状態  
(b)氷(I<sub>h</sub>相)における結合状態(太線は共有結合、破線は水素結合を表す)  
パイロクロア型構造における正四面体頂点上の4つの磁気モーメントの配位 2in-2out と氷における共有結合と水素結合の配位は、同じである。

## 5.2.4 $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 結晶の基礎物性

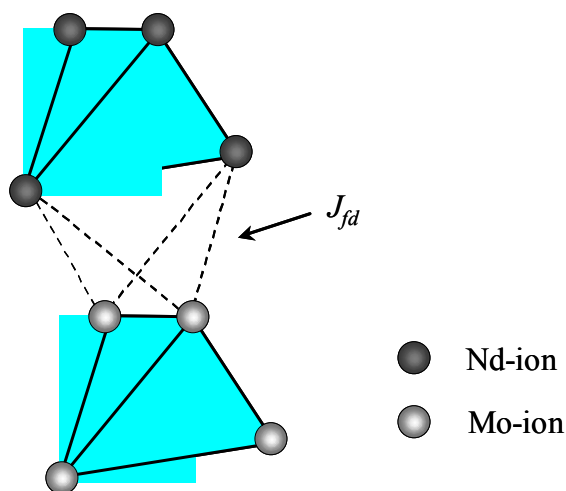


図 5.4  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶の Nd 四面体と Mo 四面体の配置図

本研究の対象であるパイロクロア型 Mo 酸化物は  $R$  を 3 価の希土類イオンとした時  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  と書け、 $\text{Mo}^{4+}$  イオンの  $4d^2$  電子が伝導および磁性に関する重要な役割を担っていると考えられている。

例として  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶について説明する。 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶は強磁性金属であり、Mo のスピン分極した  $4d$  遍歴電子は、Nd の  $4f$  局在スピン間を動き回る。図 5.4 に Nd 四面体と Mo 四面体の配置図を示す。他の四面体(図 5.4 中破線)は 2 つの Nd イオンと 2 つの Mo イオンによって形作られている。また、Nd のモーメントのスピン・カイラリティー (3 つのスピンが作る立体角。  $|\mathbf{b}| = |\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3|$  [42]) は、 $f-d$  交換相互作用  $J_{fd}$  を経て Mo スピンに移る。そして、Mo 副格子内を動く伝導電子はスピン・カイラリティーを磁化  $M$  に平行な仮想磁場のように感じる。このような仮想磁場(1 万テスラの磁場に相当)すなわちスピン・カイラリティーが低温で大きくなる異常ホール効果を説明することも、最近になって明らかになっている[43]。

パイロクロア型 Mo 酸化物は希土類イオン半径を増加させることによって、基底状態がスピン・グラス絶縁体から強磁性金属へと転移することが知られている(図 5.5)[43]。実際我々の実験結果(5.4 章)も同様の相図にまとめることができた。希土類イオン半径を増大させたとき、Mo サイトあたりの  $4d$  電子数は 2 で一定であり、Mo-O-Mo 結合角の増加による( $132.7^\circ \rightarrow 136^\circ$ )一電子バンド幅の増加によって絶縁体-金属相転移を起

こしているものと考えられる。また、最近の光学伝導度スペクトルの実験結果はこの系の強い電子間相互作用の重要性を明確に示し注目されている[45,46]。

さらにこの系において、強磁性金属相とスピン・グラス絶縁体相の2相共存が相境界付近で存在する。この理由は明らかになっていないが、可能性として、ペロブスカイト型 Mn 酸化物でも観測されている実空間でのスタティックな2相共存あるいは2相のダイナミックな揺らぎが考えられている[47]。

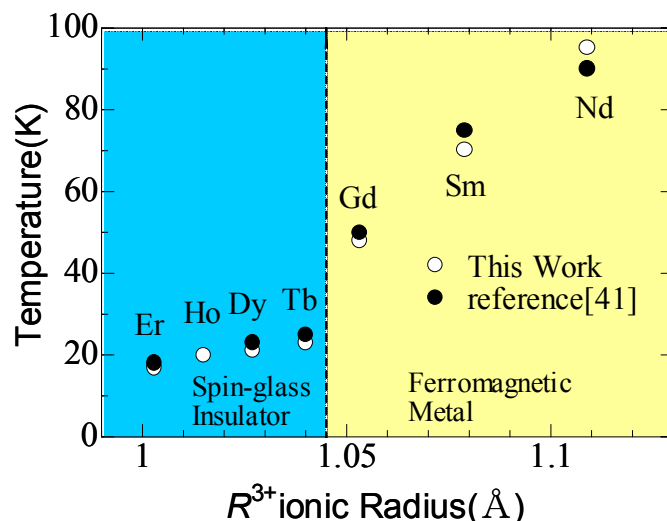


図 5.5 パイロクロア型 Mo 酸化物結晶の電子相図 [42]

## 5.3 $R_2Mo_2O_7$ 結晶におけるゼーベック係数および電気抵抗率の測定方法

### 5.3.1 試料作製

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の試料作製時と同様に、浮遊帯域溶融法(Floating Zone(FZ) method)を用いて単結晶試料を作製した。 $R_2Mo_2O_7$ 結晶( $R$ は希土類元素)の作製方法について以下に示す。

#### 1, 秤量、混合

原料となる  $MoO_2$  と 3 価の希土類酸化物( $R_2O_3$ )の粉末を所定の比率に秤量し、メノウ乳鉢に入れ、エタノールを加えよく湿式混合してからエタノールを蒸発させる。

## 2, 試料整形

湿式混合した後の試料を、ゴム風船に均一な密度になるように詰め、それを紙で巻いたものに約  $300\text{kgf/cm}^2$  のコールドプレスを施し、直径約  $6\text{ mm}$ 、長さ約  $100\text{ mm}$  のロッド状の原料棒を作製する。

## 3, 結晶成長

原料棒を仮焼および本焼を全く行わず原料棒のまま Ar 雰囲気中で FZ 法で熔融結晶化させる。ここで、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の場合は原料棒に対して仮焼と本焼を行っていたが、 $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶の場合に仮焼、本焼ともに行わないのは酸素が過剰に入り、酸素のストイキオメトリーがずれることを防ぐためである。

### 5.3.2 電気抵抗測定、ゼーベック測定

電気抵抗率測定は四端子法を用いて行った(第3章 3.4 節参照)。 $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶には上述した過剰酸素の問題があるため、空気雰囲気中での焼き付け銀ペーストを使用することが出来ないため、試料を板の上に置き銅線を張り、試料と銅線の上に室温固化型銀ペースト(ARZERITE VL-10)を塗ることによって端子を形成した(図 5.6)。ゼーベック測定も同様に板の上に置き、端子を形成した。このとき、装置の較正は同様の環境で板にのせた鉛を用いて行った。

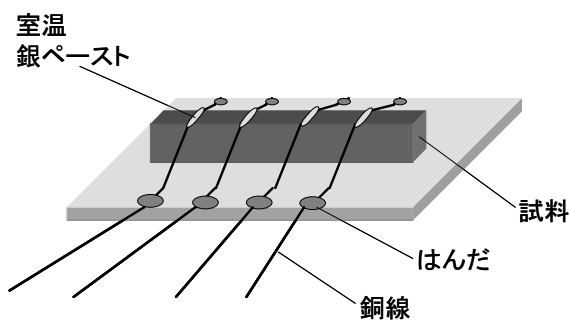


図 5.6 パイロクロア型結晶における電気抵抗率測定用四端子法試料

## 5.4 測定結果

### 5.4.1 X線リートベルト解析

X線リートベルト解析によって、 $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶( $R=\text{Nd,Sm,Gd,Tb,Dy}$ )の格子定数を求めた。結晶の空間群は $Fd\bar{3}m$  ( $Z=8$ )の立方対称である。格子定数の $R$ イオン半径依存性を図5.7に示す。前述(5.2.4節)の通り、 $R$ イオン半径の減少(ランタノイド収縮)により、格子定数が系統的に減少していることがわかる。さらに、格子定数の減少とともにMo-O-Moの結合角が減少しバンド幅の減少が期待される。これらのデータは図5.5にも示したとおり、守友らの測定結果[40]とはほぼ一致していた。今回作製した試料は、もちろんリートベルト解析によるフィッティングも良好で( $R_{wp}=20.75\%$ )、すべてのピークが指数付けでき、不純物のない高品位であることが確認されており、また格子定数の系統性からも良質の単結晶試料であると考えられる。

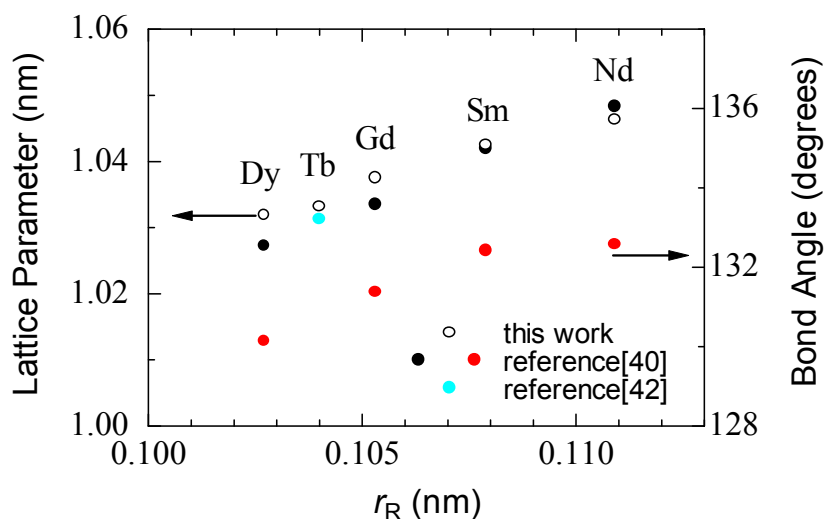


図 5.7  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶( $R=\text{Nd,Sm,Gd,Tb,Dy}$ )の格子定数(左)および Mo-O-Mo 結合角(右)の  $R$  イオン半径依存性

## 5.4.2 磁化測定

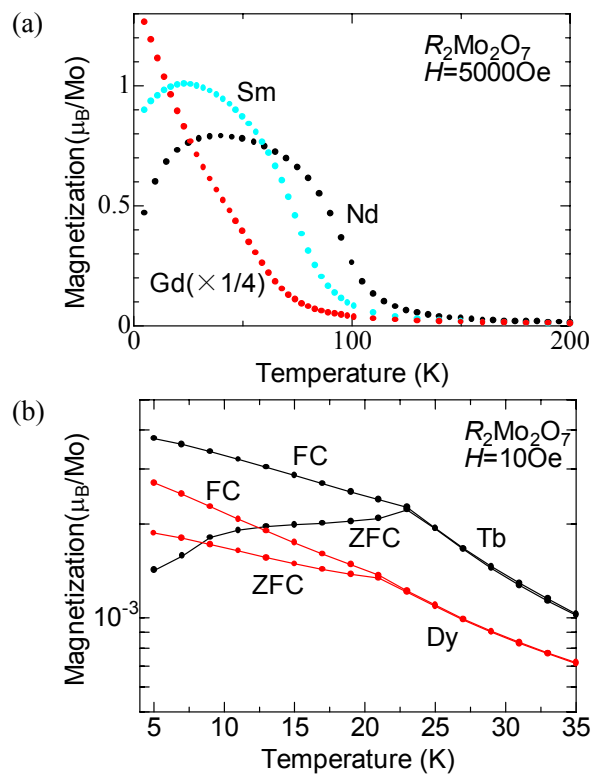


図 5.8  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶における磁化の温度依存性  
 (a)  $R=\text{Nd, Sm, Gd}$  (強磁性金属相)  
 (b)  $R=\text{Tb, Dy}$  (スピンのグラス相)

$R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶 ( $R=\text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$ ) における磁化の温度依存性の測定結果を図 5.8 に示す。まず図 5.8(a) は強磁性金属である  $R=\text{Nd, Sm, Gd}$  結晶における磁化の温度依存性のグラフである。これより、 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  の強磁性転移温度  $T_C$  は 95K、 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  の  $T_C$  は 71K、 $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  の  $T_C$  は 47K と決定することができた。

また  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶の低温に着目すると、40K 以下の温度において磁化が減少していることがわかる。これは、Mo が作る正四面体の頂点にある 4 つの 4d モーメントが同様に Nd が作る 4 つの 4f 電子の磁気モーメント (低温になってはじめて整列する) によって反強磁性的に打ち消されているためだと考えられる。この状況は中性子回折によって観測されたアンブレラ構造によって説明されており、図 5.9 のように表される[42]。アンブレラ構造では、磁化のユニットセルは 4 つの等価でない Nd の 4f 電子がそれぞれ作る

磁気モーメント  $\vec{n}_i$  と、同様に 4 つの Mo の 4d 電子がそれぞれ作る磁気モーメント  $\vec{m}_i$  を含んでいる。アンブレラ構造内では、 $\vec{n}_i$  と  $\vec{m}_i$  は

$$\begin{aligned} (\vec{m}_i - \vec{m}) &\perp \vec{m} \\ (\vec{n}_i - \vec{n}) &\perp \vec{n} \end{aligned} \quad (5.1)$$

で表される。ここで、 $\vec{n}$ 、 $\vec{m}$  はそれぞれ 4 つの  $\vec{n}_i$ 、 $\vec{m}_i$  の平均のモーメントである。

$\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶の 30K 以下での磁化の減少についても同様に考えられる。

また図 5.8(b)はスピン・グラス絶縁体である  $R=\text{Tb,Dy}$  結晶における磁化の温度依存性のグラフである。磁場中冷却(FZ)とゼロ磁場冷却(ZFC)による磁化の差が出ていることから、スピン・グラス相が現れていることがわかる(弱磁場である 100e での測定であることを注意)。これは、ジオメトリカル・フラストレーションによりスピンのオーダーせずにバラバラのまま凍結した状態にあると考えられる。ここで、 $\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  はスピン・グラス相転移温度  $T_{\text{SG}}=23\text{K}$ 、 $\text{Dy}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  は  $T_{\text{SG}}=21\text{K}$  であった。

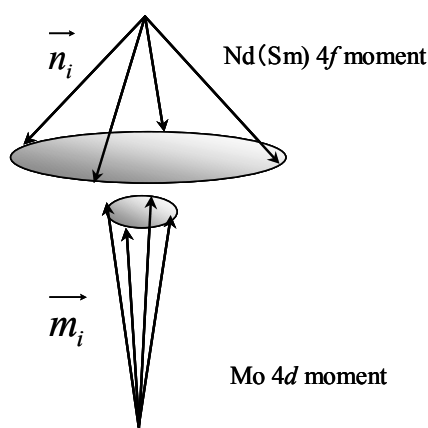


図 5.9  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶において中性子線回折によって低温で観測されたアンブレラ構造[42]

### 5.4.3 強磁性金属 $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 結晶におけるゼーベック係数

相図 5.5 にも示したように、強磁性金属である比較的大きなイオン半径を持つ希土類を用いた  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Nd,Sm,Gd}$ ) 結晶においてゼーベック係数の測定と電気抵抗率の測定を行った。図 5.10 にその測定結果のグラフを示す。電気抵抗に関しては、希土類イオンのイオン半径を減少させるに従って、その絶対値が上昇しているのがわかる。これは先に述べた、Mo-O-Mo の結合角の減少(結晶歪み)による電子のトランスファーの減少によるもので、期待していた結果である。次にゼーベック係数に関しては  $R=\text{Nd,Sm,Gd}$



ともにその符号が負であることからキャリアが電子であると考えられる。また、ゼーベック係数の絶対値は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の強磁性金属相の試料の値とほぼ同等な大きさとなった。また  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の強磁性金属相の時検討したモットの式(電気抵抗率・温度とゼーベック係数の関係、式 4.2)を用い、強磁性相転移温度  $T_c$  以下の温度(図 5.10 の矢印の温度範囲)で、ゼーベック係数の変化率の検討を行った(次節 5.4.4)。

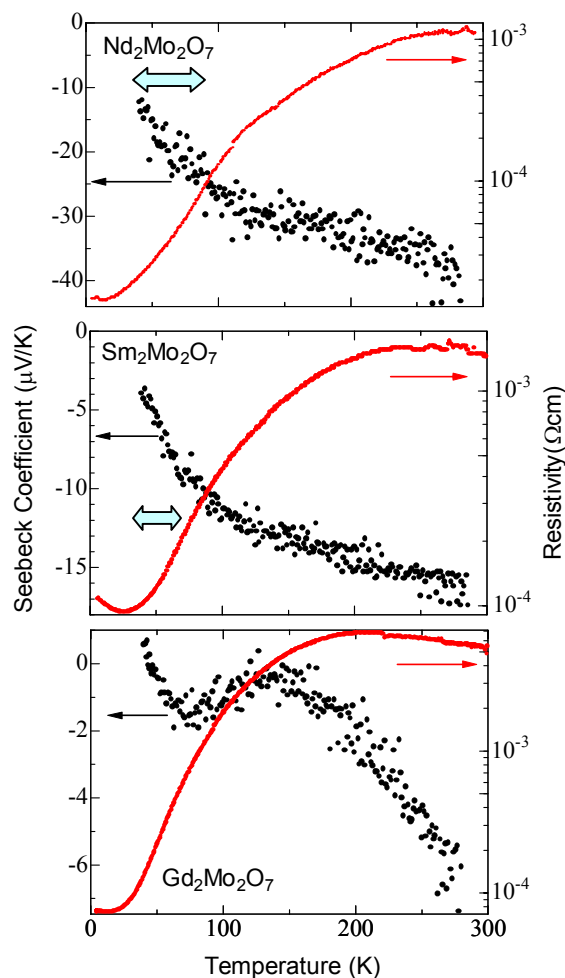


図 5.10  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) 結晶におけるゼーベック係数(左)と電気抵抗率(右)の温度依存性 (上: $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、中: $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、下: $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ )  
 グラフ中の矢印において、モットの式との比較を行った(5.4.4 節参照)。

#### 5.4.4 温度変化によるモットの式

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶に対して行ったのと同様に、電気抵抗の変化率とゼーベック係数の変化率の相関とモットの式との比較を行ったグラフを図 5.11 に示す。ここで直線はモットの式 4.23 において、 $\sigma'(\varepsilon_F) = \text{const}$  としたときのモットの式から予想される値である。

$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶はモットの式から下にずれ、 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶はモットの式から上にずれていることがわかる。これは、イオン半径の減少に伴い、電子のトランスファーが減少し、より強相関効果が効いて電気抵抗率の変化分以上に大きなゼーベック効果が得られているからであると考えられる。トランスファーが小さい(バンド幅が狭い) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶( $x=0.35$ )の磁場下でのゼーベック係数においても同様の傾向が観測されている。

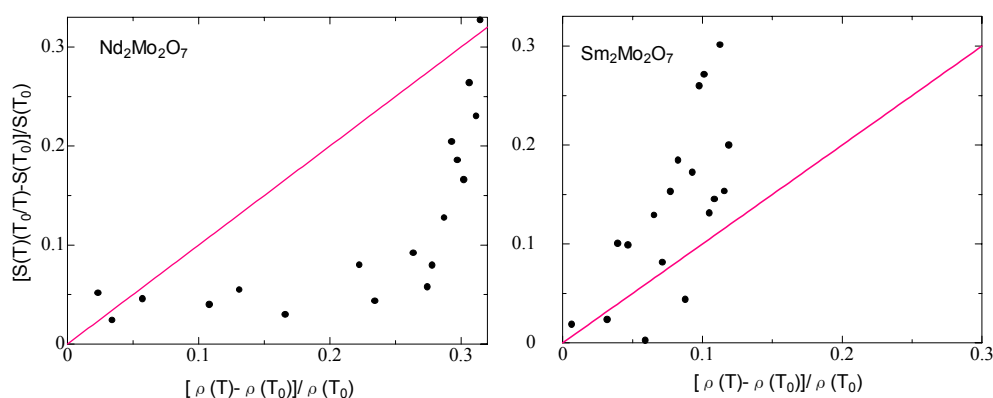


図 5.11  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Nd,Sm}$ ) 結晶における電気抵抗の変化率(横軸)とゼーベック係数の変化率(縦軸)の相関(点)とモットの式(直線)

#### 5.4.5 スピン・グラス絶縁体 $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 結晶におけるゼーベック係数

次に、相図 5.5 のスピン・グラス絶縁相に位置する  $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  より小さなイオン半径を持つ希土類を用いた  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Tb,Dy}$ ) 結晶においてゼーベック係数の測定と電気抵抗率の測定を行った。図 5.12 にゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性のグラフを示す。先に述べた強磁性金属相の電気抵抗率と同様に、強磁性金属相から連続かつ系統的にイオン半径の減少( $\text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Dy}$ )に伴い、意図した電気抵抗率の増大が見られた。

また、 $R=\text{Tb,Dy}$  とともにゼーベック係数の符号が負であることからキャリアが電子であると考えられる。しかし、同じ絶縁体的な電気抵抗率を持つ  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の C タイプ反強磁性絶縁体領域ではゼーベック係数の絶対値は大きかったのだが、スピン・グラス絶縁体である  $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Tb,Dy}$ ) 結晶では、強磁性金属 ( $R=\text{Nd,Sm,Gd}$ ) とあまり変わらない小さな値にとどまった。つまり、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の絶縁体相に比べて、 $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶のスピン・グラス絶縁体相 ( $R=\text{Tb,Dy}$ ) はほとんど電気抵抗率の大きさが変わらないにもかかわらず、ゼーベック係数の絶対値が比較的小さかった。スピン・グラス転移温度  $T_{\text{SG}}$  が比較的 low だった ( $\sim 23\text{K}$ ) ことから、この重要な温度域でのゼーベック係数測定ができていないため、まだゼーベック係数の絶対値を正確に評価はできない。しかし  $T_{\text{SG}}$  以上の温度域で比較してもゼーベック係数が小さかったことから必ずしもスピン・フラストレーションが熱電特性に有利に働いているとは(予想に反して)思えない。

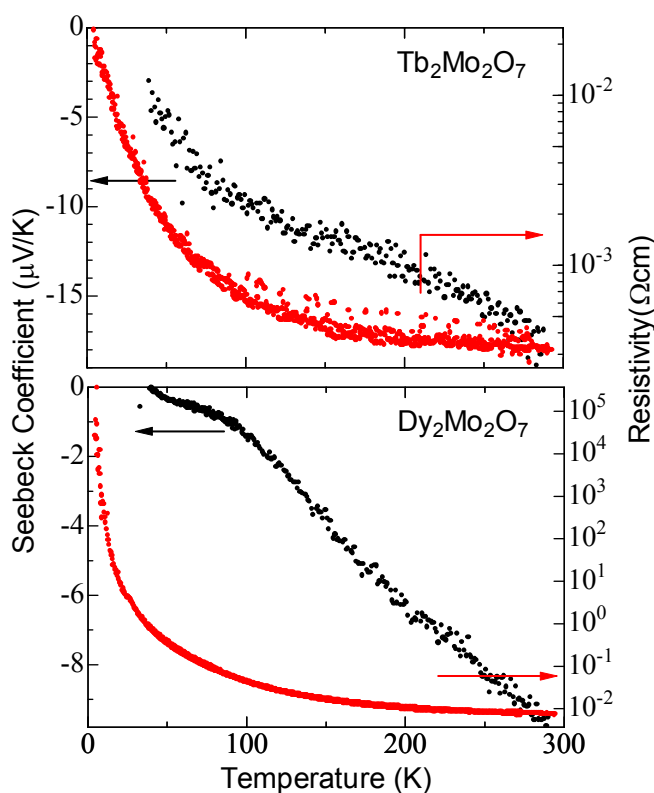


図 5.12  $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Tb,Dy}$ ) 結晶におけるゼーベック係数(左)と電気抵抗率(右)の温度依存性 (上: $\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、下: $\text{Dy}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ )

## 5.4.6 $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 結晶のゼーベック係数のイオン半径依存性と

### 電子相図

ここでは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の場合と同様に、温度を 50K に固定した場合のゼーベック係数が、今度は電子の運動エネルギーを変化させるパラメータとして  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の場合のドーピング量  $x$  ではなく希土類  $R$  のイオン半径を変化させた時に、どのように変化しているのかをまとめる。図 5.13 に測定可能最低温度である  $T=50\text{K}$  でのゼーベック係数のイオン半径依存性と基底状態の電子相を示す。スピン・グラス相と強磁性金属相でのゼーベック係数に大きな違いはないが、比較的強磁性金属相の試料の方が大きなゼーベック係数の絶対値を示した。つまりスピンの凍結したスピン・グラスよりも、強磁性と呼んではいるが単純なコリニアな強磁性体ではない(図 5.9 のアンブレラ構造参照)「強磁性」金属相の方がゼーベック効果には有利であった。少なからず強磁性金属相のこの特異的なスピン構造がゼーベック係数に有利に働いているようにも思える。 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶以外の強磁性金属の中性子散乱実験によるスピン構造の解明が待たれる。しかし、全体的にパイロクロア型 Mo 酸化物結晶はペロブスカイト型 Mn 酸化物結晶に比べてゼーベック係数は期待していたほど大きくはならなかった。これは予想に反して、ジオメトリカル・フラストレーションによるスピン系の自由度(残留エントロピー)が必ずしも電荷ダイナミクスであるゼーベック係数に直接的には有利に働かなかったことを示しているものと考えられる。さらに詳細な比熱測定によって、低温での残留エントロピーに対する知見を得る必要がある。

また、今回測定を行った試料は  $T=50\text{K}$  において、すべてゼーベック係数の値が負のため、キャリアは電子であると考えられる。

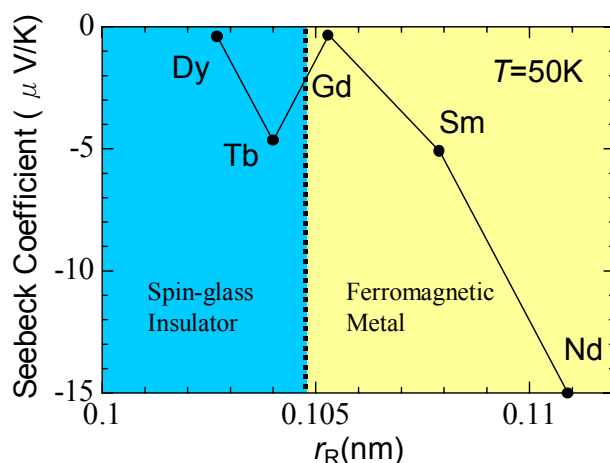


図 5.13  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶( $R=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )の測定最低温度  $T=50\text{K}$  におけるゼーベック係数の  $R$  イオン半径依存性と基底状態の電子相

### 5.4.7 電力指数、性能指数

$R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶について全組成に対してその熱電特性を評価するために電力指数 ( $S^2/\rho$ ) と性能指数 ( $S^2/\rho\kappa$ ) の温度依存性を計算した(図 5.14)。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の場合と同様に、電力指数から性能指数を求める際には、 $\kappa=4\text{W/Km}$ [30]の値を温度によらない定数として用いた。もちろん実際には $\kappa$ は伝導キャリアに起因するもの、格子振動に起因するものがあり、温度依存性を持つが、その測定は現在進行中であり、まだ値が得られていないので上記の値を用いた。パイロクロア型酸化物結晶の中で、比較的大きな値を示したのは強磁性金属相を発現する  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  とスピン・グラスを発現する  $\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  であった。しかし、Co 酸化物や  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   $x=0.63$  結晶よりも 1桁小さいという結果となった。

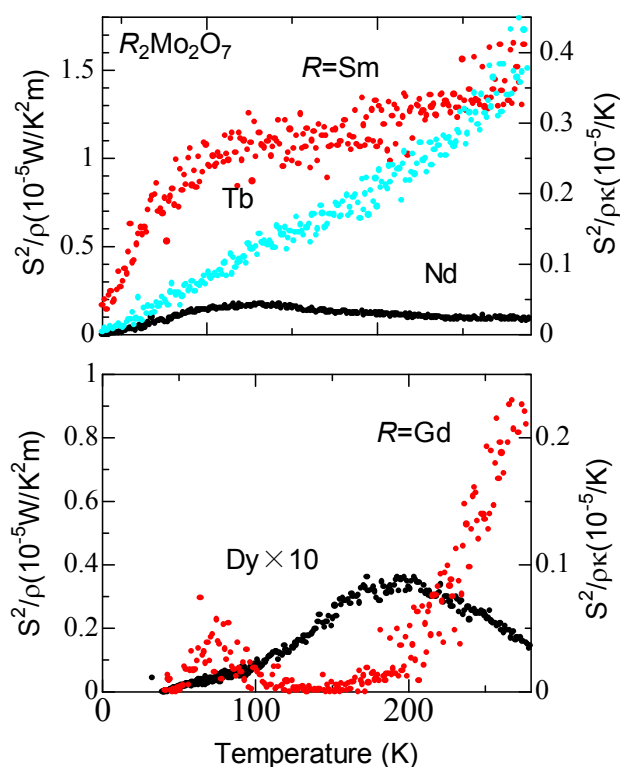


図 5.14  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶における電力指数(左)と性能指数(右)の温度依存性  
(上図: $R=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$  下図: $R=\text{Gd}, \text{Tb}$ )

### 5.4.8 Nd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 結晶の磁気抵抗効果

最後に、強磁性金属の Nd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 結晶の  $T_C$  近傍での等温磁気抵抗効果を図 5.15 に示す。上段が電気抵抗率の磁場依存性で下段がゼロ磁場での電気抵抗率  $\rho(0)$  の値で規格化した電気抵抗率 ( $\rho(H)/\rho(0)$ ) の磁場依存性である。電気抵抗率の磁場依存性はいわゆる負の磁気抵抗効果、すなわち磁場印加による電気抵抗率の減少がみられた。この負の磁気抵抗効果の大きさは、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の負の磁気抵抗効果に比べれば小さいものの、比較的大きな値であることがわかる。この磁気抵抗効果のメカニズムは、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の  $T_C$  近傍での磁気抵抗効果と同様に、磁場を印加することによってスピンの強制的に整列し、スピン散乱が減少し電気抵抗が減少することで説明される。ただ、Mn 酸化物のフント結合のように、スピン-電荷結合が強くないので磁気抵抗効果は比較的小さなものとどまっていると考えられる。

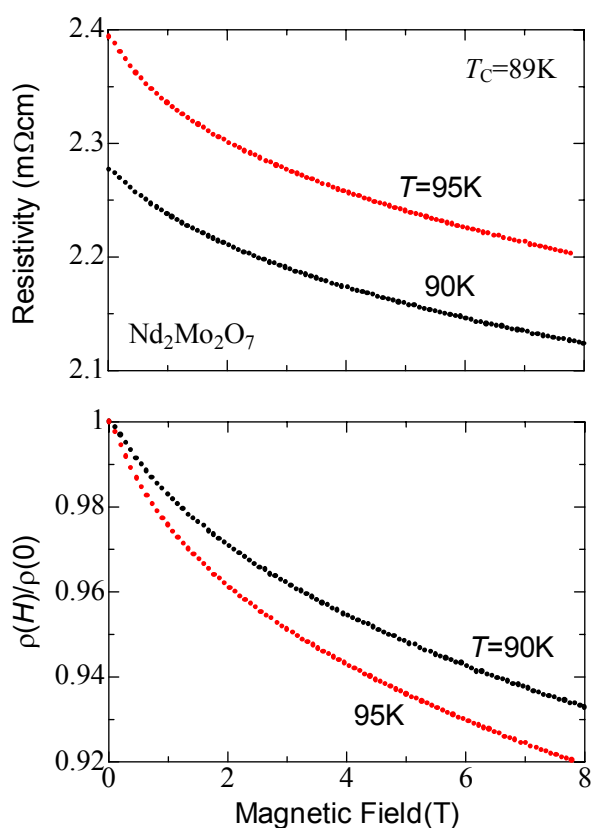


図 5.15 Nd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 結晶の  $T_C$  近傍での等温磁気抵抗効果  
上段：電気抵抗率の磁場依存性  
下段： $\rho(0)$  の値で規格化した  $\rho(H)/\rho(0)$  の磁場依存性

## 5.5 本章のまとめ

パイロクロア型  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶( $R=\text{Nd,Sm,Gd,Tb,Dy}$ )において、磁化、ゼーベック係数、ゼロ磁場および磁場下において電気抵抗率を測定し、以下のような結果を得た。

- ◇  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶( $R=\text{Nd,Sm,Gd,Tb,Dy}$ )においてイオン半径の減少に伴う系統的な電気抵抗率の増大を観測した。これは、 $\text{Mo-O-Mo}$  の結合角の減少による電子のトランスファーの減少によるものと考えられる。また、作製した試料全てにわたってゼーベック係数の符号は負であり、キャリアは電子であると考えられる。
- ◇  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶をモットの式と比較を行ったところ、 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶はモットの式より上に、つまり予想される変化より大きなゼーベック係数が得られた。これは、イオン半径が小さくなることによって電子のトランスファーが減少し、より強相関効果が効いていることが有利に働いたためであると考えられる。
- ◇ スピン・グラス相である  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶( $R=\text{Tb,Dy}$ )は期待していたスピン・フラストレーションによる熱電効果への効果は小さかったが、スピン・グラス転移温度付近での測定が出来ていないためまだ正確には評価できない。
- ◇ 今回測定を行った  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶( $R=\text{Nd,Sm,Gd,Tb,Dy}$ )の電力指数は最大で  $10^{-5}\text{W/K}^2\text{m}$  であり、Co 酸化物や  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶に比べて 1 桁小さく、性能指数は Co 酸化物よりも 2 桁、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶よりも 1 桁小さい値であった。しかし、熱伝導率  $\kappa$  によっては、より大きな値を期待することができると考えられる。
- ◇  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶は  $T_C$  付近において、負の磁気抵抗効果が見られた。これはペロブスカイト型 Mn 酸化物の磁気抵抗効果に比べると小さいものの、比較的大きい値であった。これは、磁場を印加することによってスピンの強磁性的に整列し、スピン散乱が減少したことで説明できる。

## 第6章 まとめと今後の課題

ペロブスカイト型  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.20 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶およびパイロクロア型  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  結晶 ( $R=\text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$ ) において、ゼーベック測定をゼロ磁場および磁場下で行った。

### 1. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶について

#### 低ホール濃度 ( $x=0.20, 0.25$ ) 結晶におけるゼーベック測定

- ◇ この絶縁体組成領域において、ゼーベック係数の絶対値が非常に大きな値を示した。キャリア数  $n$  が小さいことにより化学ポテンシャル  $\mu$  が小さくなるためだと考えられる。また、キャリアの符号はホールであると考えられる。

#### 中間ホール濃度 ( $x=0.30, 0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶におけるゼーベック測定

- ◇  $x=0.30, 0.35$  結晶ではモットの式から外れることからゼーベック係数の視点から見ると通常金属ではなく、強相関効果による異常金属相であると考えられる。また、この相において、キャリアの符号がホールから電子へと変化する。これはドーピング量  $x$  の減少に伴うヤーン・テラー効果による  $e_g$  軌道の縮退の分裂によって説明できる。
- ◇  $x=0.40, 0.50$  結晶ではモットの式に従うことからゼーベック係数の視点から見ると通常の金属的な振る舞いに見えた。また、キャリアは電子であると考えられる。

#### 高ホール濃度 ( $0.63 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶におけるゼーベック測定

- ◇  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.63 \leq x \leq 0.80$ ) 結晶では、絶縁体的な電気抵抗の振る舞いを示し、電気抵抗率が大きいため、強磁性金属相の物質に比べ大きなゼーベック係数の値を示した。また、キャリアは電子であると考えられる。
- ◇ Aタイプ反強磁性金属とCタイプ反強磁性絶縁体の2相共存状態である  $x=0.63$  結晶は今回測定を行った全ての試料の中で最大の電力指数を示した ( $\sim 10^{-4} \text{W/K}^2\text{m}$ )。この値は酸化物で大きな電力指数を示すと言われている Co 酸化物と変わらない値である。性能指数は Co 酸化物より1桁小さいが、熱伝導率  $\kappa$  の値によっては Co 酸化物よりも大きな値を示す可能性がある。

#### $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶の磁場中におけるゼーベック測定

- ◇  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.35, 0.40, 0.50$ ) 結晶において、磁場をかけることによるゼーベック係数の符号の変化はなかった。つまり、磁場をかけても  $T_C$  付近ではバンド構造が変わるほど劇的な変化は無かった。



## 2. パイロクロア型 $R_2Mo_2O_7$ 結晶について

### $R_2Mo_2O_7$ ( $R=Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ ) 結晶のゼーベック測定

- ✧ 作製した  $R_2Mo_2O_7$  結晶の全組成にわたって、イオン半径が大きくなるに従って、系統的に電気抵抗率が小さくなるという振舞いをした。またゼーベック係数の符号からキャリアは電子であると考えられる。
- ✧  $Sm_2Mo_2O_7$  結晶はモットの式から上に外れていた。これは、イオン半径が小さくなることによって、電子のトランスファーが小さくなり、より強相関効果が効いて電気抵抗率の変化以上に大きなゼーベック効果が得られていると考えられるが、詳しいメカニズムはまだ分からない。
- ✧ パイロクロア型 Mo 酸化物結晶は、期待したほど大きなゼーベック効果は得られなかった。これは、スピン系の自由度が必ずしも電荷ダイナミクスであるゼーベック効果に直接的に有利に働かなかったことを示しているように思われる。

### $Nd_2Mo_2O_7$ 結晶の磁場中における電気抵抗率測定

- ✧  $Nd_2Mo_2O_7$  結晶は  $T_C$  付近において負の磁気抵抗効果が見られた。この値はペロブスカイト型 Mn 酸化物よりも小さいものの、比較的大きな値である。これは、磁場を印加することによってスピンの強磁性的に整列し、スピン散乱が減少したことで説明できる。

## 今後の課題

- ✧ ペロブスカイト型 Mn 酸化物およびパイロクロア型 Mo 酸化物において、ホール測定および熱伝導率測定を行い、より詳しく物性を調べ、大きな性能指数を示す組成を探索する。
- ✧ 詳細な比熱測定を行い、パイロクロア型酸化物の低温での残留エントロピーに対する知見を得る。
- ✧ より大きな性能指数を示す物質を探索すべく、新物質を探索・作製しゼーベック測定を行う。

## 参考文献

- [1] 上村欣一, 西田勲夫, 熱電半導体とその応用, (1988) 日刊工業新聞社.
- [2] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. **B 56**, R12 685 (1997).
- [3] K. Matsuhira, T. Takikawa, T. Sakakibara, C. Sekine and I. Shirotni, Physica **B 281& 282**, 298 (2000).
- [4] Gerald Mahan, Brian Sales, and Jeff Sharp, Physics Today **50**, No.3, 42 (1997).
- [5] 大塚洋一, 小林俊一, 実験物理学講座 11, 輸送現象測定 (丸善) p186.
- [6] アシクロフト, マーミン, 固体物理の基礎(上 II), 吉岡書店.
- [7] 早稲田大学, 寺崎研究室ホームページ, <http://www.f.waseda.jp/terra/index-j.html>.
- [8] 寺崎一郎, 固体物理 **33**, 217 (1998).
- [9] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non Crystalline Material (Oxford University Press, Oxford) (1979) p.52.
- [10] P. M. Chaikin Phys. Rev. **B 13**, 647 (1976).
- [11] 寺崎一郎, 学振, **151** 委員会 5 月研究会.
- [12] 北澤宏一, 立木秀康, 固体物理, **14**, 633, (1979).
- [13] 泉富士夫, Rietveld 解析システム REITAN 使用手引書, 説明書番号 MJ201UR1.
- [14] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford Chap1 (1993).
- [15] Y. -I. Kim, and F. Izumi, J. Ceram. Soc. Jpn. **102**, 401 (1994).
- [16] 的場正憲, 安西修一郎, Journal of the Material Science Society of Japan , **25**, 173 (1988).
- [17] L. L. Sparks, NMS Monograph 124 Reference Table for Low Temperature Thermocouples (U.S. Government Printing Office, Washington D.C).
- [18] H. Jonker and J. H. van Santen, Physica **16**, 337 (1958).
- [19] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [20] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [21] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Phys. **B 64**, 189 (1986).
- [22] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 (1995).

- [23] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [24] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [25] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3214 (1994) ; **64**, 2734 (1995) ; **64**, 2754 (1995) ; **64**, 3164 (1995).
- [26] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [27] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- [28] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **82**, 4316 (1999).
- [29] A. Asamitsu and Y. Moritomo, Phys. Rev. **B 53**, R2952 (1996).
- [30] 朝光敦, 沖本洋一, 十倉好紀, 固体物理, **4**, 259 (1997).
- [31] M. B. Salamon *et al.*, Rev. Mod. Phys., **73**, 583 (2001).
- [32] 川崎隆一, 修士論文, 上智大学 (2001).
- [33] Seven T. Bramwell and Michel J. P. Gingras, Science **294**, 1495 (2001).
- [34] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan and B. S. Shastry, Nature **399**, 333 (1999).
- [35] J. Snyder, J. S. Slusky, R. J. Cava and P. Schiffer, Nature **413**, 48 (2001).
- [36] A. W. Sleight, J. L. Gilson, J. F. Weiher, and W. Bindloss, Solid State Commun. **14**, 357 (1974).
- [37] A. P. Ramirez, Annu. Rev. Mater. Sci. **24**, 453 (1994).
- [38] S. T. Bramwell and M.J. Harris, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L215 (1998).
- [39] P. Lacorre, J. Phys. C : Solid State Phys. **20**, L775 (1987).
- [40] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Katsufuji, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, S-W. Cheong, Phys. Rev. **B 63**, 144425 (2001).
- [41] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey, Phys. Rev. Lett. **79**, 2554 (1997).
- [42] 田口康二郎, 博士論文, 東京大学 (2001).
- [43] Y. Taguchi and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 60**, 10280 (1999).
- [44] S. Yoshii *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3777 (2000).
- [45] T. Katsufuji, H. Y. Hwang, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **84**, 1998 (2000).

- [46] Y. Taguchi, K. Ohgushi, and Y. Tokura , Phys. Rev. **B 65**, 11512 (2002).
- [47] A. J. Millis, Nature **392**, 147 (1998).
- [48] 小椎八重航, 日本応用磁気学会誌. **26**. 738. (2001).
- [49] S. Yamada, T. Arima, H. Ikeda, and K. Takita, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1278 (2000).

## 謝辞

本研究を行うにあたって、大勢の方々にお世話になりました。

指導教官としてご指導頂いた桑原英樹助教授には、修士課程から研究室に入った私に物理学だけでなく、様々なことを丁寧に教えてくださり、大変感謝しております。また、興味深い研究テーマや充実した研究環境も与えていただきましたことを心から感謝いたします。

研究室の先輩である廣部さんには、プログラムを教えてください、様々な助言をしていただきました。ありがとうございました。また、芦川さんは研究室のことをほとんど教えてください、何も知らない私にとって修士一年のときは心の支えでした。本当に感謝しています。

後輩の石黒君は、ゼーベック係数測定の立ち上げを共に行いました。様々な提案をしてくれ、それが今日までの実験にとっても影響しています。どうもありがとうございました。小玉君は、名古屋の学会と一緒にいったことが一番思い出深いです。楽しかったです。勉強で分からないことも教えてくれたり、プログラムの間違いを探してくれたり、本当にありがとうございました。長山君は、学会前の実験を色々手伝ってくれたり、図についてのアドバイスをくれました。この修論は長山君無しでは大変なことになっていました。ありがとうございました。

4年生の、藤波君、久保君、宮下君、中村君、皆さんのおかげで今年一年間とても楽しく過ごせました。特に、藤波君と中村君はパイロクロア酸化物の作製などを一緒に行いました。2人のおかげで、良い作製方法を見つけることができ、良い結晶を作ることができました。大変感謝しております。

佐藤さんを始めとする、クルップホールの皆さんには、装置作製に関してとてもお世話になりました。大変感謝しております。

お茶の水女子大学の古川はづき助教授には、SQUID のマシンタイムを裂いていただき大変感謝しております。

学部の時の指導教官である後藤貴行助教授には、1年間でしたがご指導いただき、また今回の修士論文の副査をしていただき、大変感謝しております。また、関根智幸教授にも本論文を審査していただき、また非常に有益なご助言を承りました。大変感謝しております。

最後に、筆者を取り巻く多くの友人達と、筆者の考えに理解を示し支えとなってくれた家族に深く感謝いたします。