

2008年度日本熱測定学会奨励賞

強相関電子系遷移金属酸化物における 特異な電子・磁気相図の熱力学的研究

橘 信

(受取日: 2009年6月8日, 受理日: 2009年7月5日)

Exploration of Novel Electronic and Magnetic Phase Diagrams in Transition Metal Oxides by Heat Capacity Measurements

Makoto Tachibana

(Received June 8, 2009; Accepted July 5, 2009)

Transition metal oxides with strong electron correlation show a variety of unusual properties. Establishing the electronic and magnetic phase diagrams as a function of composition and temperature is a first step in understanding their behavior, and sometimes a crucial step in discovering novel properties. This article reviews phase-diagram studies on $R\text{CoO}_3$, RMnO_3 , RMn_2O_5 , and $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ (R = rare earth), where heat capacity measurements were instrumental in identifying the phase transitions and understanding the complex properties. High-pressure synthesis and synchrotron powder x-ray structural analysis also played important roles in constructing and understanding the phase diagrams.

Keywords: Transition metal oxides; heat capacity; phase diagram

1. はじめに

遷移金属酸化物には、強誘電性、強磁性、金属-絶縁体転移、高温超伝導などの興味深い特性を示す物質が数多く含まれ、現在も新奇な物質や物性を探索する研究が活発に行われている。特に、組成式が ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物や $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表されるバイロクロア型酸化物は結晶構造が安定であり、 A および B サイトを多くの金属元素で置き換えることができる。これは、同じ構造をもった物質群を系統的に調べることを可能にし、複雑な物性を理解する上で非常に有利な点である。今回紹介するいくつかの物質は、遷移金属酸化物の中でも強相関電子系と分類されるもので、 d 電子間の強い電子相関とスピン・電荷・

軌道・格子の自由度間の強い結合により、単純な金属や絶縁体では見られない電子・磁気挙動が現れるものである。これらの物質では電子の状態が結晶構造に強く影響されるので、元素の置換効果や精確な結晶構造を調べることが、その特異な物性を理解する上で非常に重要になる。

このような研究の先駆的な例として、まずペロブスカイト型 RNiO_3 の結晶構造と電子・磁気相図 (Fig.1) を見ていただきたい。^{1,2)} ここで、 R は3価の希土類金属イオンであり、イオン半径の大きさ順にLaからLuまで並べられている。(以下、 R のイオン半径はShannonによる9配位の値³⁾を使用する。) 3価のNiイオンは酸素のつくる八面体に囲まれており、この八面体が頂点を共有して3次的につながった構造になっている。 R は8つの八面体に囲まれている

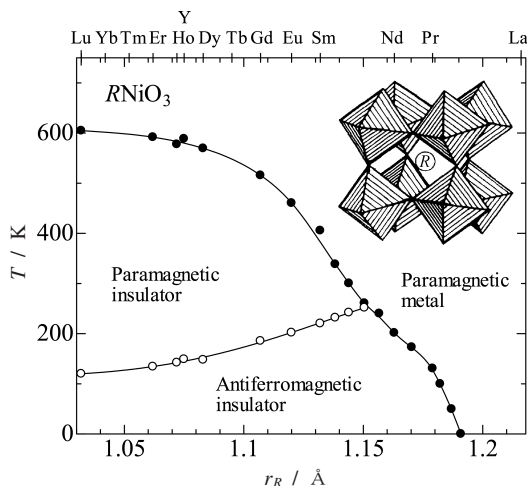


Fig.1 Magnetic and electronic phase diagram of $RNiO_3$ as a function of the ionic radius of rare earth R (r_R). The data are taken from Ref.1 and 2. Inset shows a perovskite structure with the tilting of the oxygen octahedra.

が、この空間と比べて R は小さいので、八面体はその形を保ったまま図のように傾くことで隙間を埋める。したがって R が小さくなるほど八面体の傾きは大きくなり、 $Ni-O-Ni$ 結合角は傾きのない立方晶ペロブスカイト構造の 180° から $R = La$ で 165° 、 $R = Lu$ では 144° まで減少する。⁴⁾ **Fig.1** の相図に注目すると、 $R = La$ は全温度領域で常磁性金属であるのに対して、小さな R では常磁性絶縁体相や反強磁性絶縁体相が現れることが分かる。特に、黒丸で示した金属-絶縁体転移温度は R が小さくなると増加するが、これは $Ni-O-Ni$ 結合角の減少により $Ni3d-O2p$ の混成によるバンド幅が減少することに対応する。1992年に $RNiO_3$ の相図が報告される前は、なぜ $R = Y$ や Lu では金属-絶縁体転移と磁気転移が別々に起こるのに対して、 $R = Pr$ や Nd では同時に起こるのかが謎であったが、相図はこのような問題を一挙に解決した。さらに、 $RNiO_3$ の相図は強相関電子系の金属-絶縁体転移について多くのアイデアを提供し、この分野の発展に重要な役割を果たした。

このように、ある物質系の相図を作成し、結晶構造と対応させて理解することは、物性研究において非常に重要である。しかし、現実には技術的な理由により相図の作成および解釈が困難で、そのために理解が遅れている系は多い。たとえば、目的の相図における全ての組成の試料が通常の合成法で得られるとは限らず、高压合成など特殊な合成技術が必要になる場合がある。また、結晶構造から相図を理解するには構成元素の位置を正確に求める必要があるが、通常の実験系粉末X線構造解析では不十分な場合が多い。そ

して、試料が合成され、結晶構造が求まったとしても、物性測定の際で困難が伴うケースも多い。たとえば、試料が粉末であると、有意義な電気抵抗率測定を行うことは難しい。また、多くの希土類金属イオンは大きな磁気モーメントをもつので、同じ物質中における遷移金属イオンの磁気転移を磁化率測定から調べるのは難しくなる。一方、熱容量測定ではこれらの問題が回避され、相転移についての的確な情報が得られる可能性がある。本稿では高压合成や放射光粉末X線構造解析と合わせて、熱容量測定が相図の作成および解釈に中心的な役割を果たした例について紹介する。

2. ペロブスカイト型 $RMnO_3$ の軌道整列と磁気転移

斜方晶ペロブスカイト構造（空間群 $Pbnm$ ）をもつ $RMnO_3$ は、 R の一部を2価の Sr や Ca で置換することによって現れる巨大磁気抵抗効果や電荷整列現象が有名だが、絶縁体である $RMnO_3$ のままでも複雑な挙動を示す。まず Mn^{3+} イオンの電子配置は d^4 であり、スピンを最大にしようとするフント結合が酸素八面体による結晶場分裂より大きいために $t_{2g}^3e_g^1$ の高スピン状態が実現している。ここで、2つの e_g 軌道は縮退しているため、ある温度以下でヤンテラー歪みを伴った軌道整列が実現する。この転移温度は $R = La$ で 750 K であり、 R の大きさが減少すると急激に増加する。^{5,6)} したがって室温以下で現れる $RMnO_3$ の磁気秩序は、酸素八面体の傾きに加えて軌道整列の効果を考える必要がある。とくにヤンテラー歪みにより $Mn-O$ 結合距離は大きく異なる3種類のものに分かれ、 ab 面上には長いものと短いものが存在する。これは、**Fig.2** の内挿図のように ab 面上で2種類の軌道が交互に整列していることに対応する。一方、 c 軸方向の $Mn-O$ 結合距離はこれらの中間であり、 ab 面上の軌道整列は c 軸方向に積み上がっていると考えられる。このように、 $Mn-O$ 結合距離を正確に求めることによりヤンテラー歪みと軌道整列の議論が可能になる。

R を変えていったときの磁気相図については、 $R = La-Ho$ の範囲のものが木村らによって報告されている。^{5,6)} これによると (**Fig.2** を参照)、全ての R において c 軸方向は常に反強磁性的であるが、 R の大きいものでは ab 面上でスピンの強磁性的にそろうA型の反強磁性 (AF) 相が現れる。 R が小さくなるとA型反強磁性相への転移温度は下がり、酸素八面体の傾きが大きくなることと一致する。一方、それまでの研究によって、 $R = Ho$ においては b 軸方向が長周期の不整合 (インコメンシュレート) 相を経た後に、 a 軸方向は強磁性的、 b 軸方向は反強磁性的にそろうE型反強磁性相が現れることが知られていた。さらに最近、 $R = Tb$ と Dy においては低温の磁気秩序相でサイクロイド型のらせん構造 (spiral 相) が現れることが発見された。⁷⁾ 木村らは、

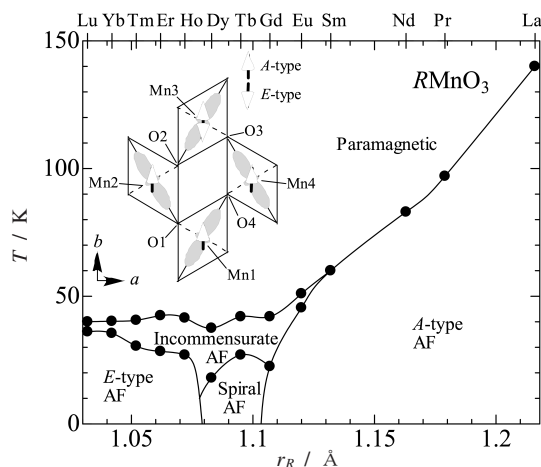


Fig.2 Magnetic phase diagram of $RMnO_3$. The data for $R = \text{La-Dy}$ are taken from Ref.5. Inset shows a sketch of the MnO_2 framework, orbital order, and spin order in the ab plane.

ab 面上の強磁性的な最近接相互作用と b 軸方向の反強磁性的な第二近接相互作用の競合を考えることによって、このような磁気相図が説明できると議論した。^{5,6)} つまり、 R が小さくなって酸素八面体の傾きが大きくなると、軌道整列と相まって $Mn3-O2-O4-Mn1$ のパスによる反強磁性相互作用が強くなるというものである。このモデルから「悪魔の花」⁸⁾ のような磁気相図が導かれ、磁気変調ベクトルの温度および R 依存性が説明された。しかし、実験的には高压合成によってのみペロプスカイト相が得られる E 型反強磁性相の領域がほとんど調べられておらず、詳細な結晶構造についても分かっていないので、理論的な理解も進んでいない状況であった。

このように複雑な磁性を調べる動機の一つとして、最近の重要なテーマであるマルチフェロイクス挙動の理解がある。**Fig.2** のように、 $R = \text{Tb}$ や Dy においては低温でらせん磁気構造が現れるが、これは同時に磁場による制御が可能な強誘電極を生み出すことが2003年に発見された。⁹⁾ この発見が契機になってらせん磁気構造と強誘電性の関係が理論的に調べられ、同時に多くの磁性強誘電体、すなわちマルチフェロイクス物質が見つけ出されるようになった。⁷⁾ マルチフェロイクスにおいては磁気相互作用の競合が強誘電性の発現にとって本質的であり、構造が比較的単純なペロプスカイトにおいて相図や磁気相互作用を理解することは特に重要であると考えられる。

そこで、高压合成と熱容量測定から $R = \text{Ho-Lu}$ の振る舞いを明らかにし、 $RMnO_3$ の完全な磁気相図を作成することを試みた。¹⁰⁾ **Fig.3** に、6 GPa 下の高圧合成によって得られ

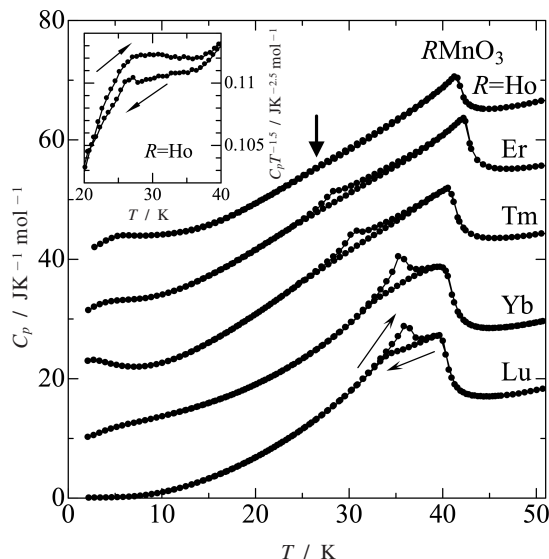


Fig.3 Heat capacity of $RMnO_3$ ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, and Lu}$). The data taken on both the heating and cooling directions are shown. The data have been offset successively by $10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for clarity. Inset shows the data in $C_p T^{-1.5}$ for $R = \text{Ho}$.

た $R = \text{Ho-Lu}$ の熱容量を示す。各組成において鋭い二次相転移が40 K付近で現れ、これは常磁性相から不整合相への転移であることが分かる。さらに、5~15 K低い温度で熱履歴のある一次相転移が現れ、ここで不整合相からE型反強磁性相へロックイン転移していると理解できる。これらの結果を他の R の文献値と合わせると、**Fig.2** のような磁気相図が得られる。(10 K以下で R スピンの秩序化が起きているが、ここでは無視する。) 常磁性相から不整合相への転移温度は R によらずほぼ一定であるのに対して、ロックイン転移温度は R が小さくなると急激に増加することが分かる。木村らのモデルによる磁気相図^{5,6)} は大まかには実験結果の特徴を捉えているが、細部では説明できない点も多い。しかし、このモデルは R による変化として酸素八面体の傾きのみを考えており、ヤーンテラー歪みを考慮していないという点で非常に単純化されたモデルである。実際、我々が行った放射光粉末X線構造解析から、 R が小さくなるとヤーンテラー歪みは増加することが確認された。¹⁰⁾ したがって、強磁性的な最近接相互作用と反強磁性的な第二近接相互作用の競合モデルにおいて、酸素八面体の傾きとヤーンテラー歪みの変化を同時に考慮することにより、相図の理解が進む可能性は十分にある。また最近の発展として、E型反強磁性体においても空間反転対称性が失われるため、強誘電性が現れることが予測された。¹¹⁾ 現在、スイスや日

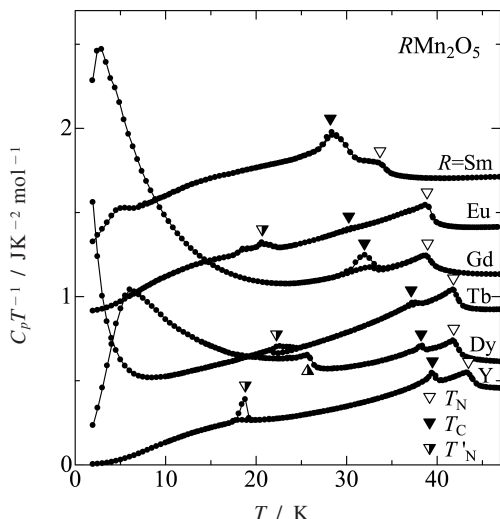


Fig.4 Heat capacity of RMn_2O_5 ($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{and Y}$). The data taken on both the heating and cooling directions are shown. The data have been offset by 1.2, 0.9, 0.6, 0.3, 0, and 0 $\text{JK}^{-2} \text{mol}^{-1}$, respectively, for clarity.

本のグループとの共同研究により磁気構造や電気分極の温度変化を調べているが、E型へのロックイン転移温度以下で大きな自発分極が現れることが見出されている。

相図がマルチフェロイクス挙動を理解する上で重要になるもう1つの例として、 RMn_2O_5 についても簡単に紹介する。この系では、磁場をかけることにより $R = \text{Tb}$ で電気分極が 180° 回転し、 $R = \text{Dy}$ で誘電率が100%以上増加するといったことが報告されている。⁷⁾ しかし、これらの物質の結晶構造は非常に複雑なため、Mn スピン間にはどのような競合が働き、その結果として強誘電性が発現するのかが不明であった。また、 R と磁気・誘電特性の相関を理解することが重要であるが、良質な試料を合成することが難しいため、系統的理解は得られていなかった。そこで、筆者らはフラックス法により $R = \text{Sm-Dy}$ および Y の良質な単結晶を育成し、熱容量測定による転移温度の決定と放射光粉末X線構造解析を行った。¹²⁾ 熱容量の結果がFig.4に示されており、 ∇ は常磁性相から不整合相への磁気転移温度 T_N である。 $\blacktriangledown$ は強誘電転移温度であり、この付近で磁気整合相への転移が起こる。これらの転移温度は R のイオン半径の減少により単調に増加していることがFig.4から分かり、構造解析から R が小さくなるほどスピン間の競合が緩和されることが示されたことで、この傾向は説明された。¹²⁾ 一方、 R によっては T_N 以下で再びスピンの不整合相が現れ、さらに低温側の分極や誘電率の振る舞いは R のスピンの関係していることが報告されている。⁷⁾ したがって、この系

では R の大きさとスピンによる効果を分けて理解することが重要である。

3. ペロブスカイト型 RCoO_3 のスピン転移と絶縁体－金属転移

ペロブスカイト型の RCoO_3 は、 Co^{3+} のスピン状態が温度によって変化するという点で、上記の例とは大きく異なる。 Co^{3+} は $3d^6$ の電子配置をもち、0 K ではエネルギーの低い t_{2g} 軌道に6つの電子が入った非磁性の低スピン状態が実現する。一方、温度が高くなるとエネルギーの高い e_g 軌道に1つの電子が励起された中間スピン状態や、2つの電子が励起された高スピン状態へのスピン転移（クロスオーバー）が可能になる。例えば $R = \text{La}$ においては、35 K 付近からスピン転移が始まり、さらに530 K 付近で絶縁体－金属転移が現れることが知られている。励起状態が高スピン状態か中間スピン状態かについては議論が続いているが、最近の研究はスピン転移において高スピン状態へ励起することを強く支持している。特に、京免らは励起エネルギーが高スピンの割合とともに増加する「負の共同効果」を考えることにより、多くの実験結果を説明することに成功している。^{13,14)} このモデルによると、 $R = \text{La}$ において室温では約3割のスピンが高スピン状態、残りの約7割が低スピン状態である。また、530 K 以上の金属相では中間スピン状態が実現している可能性も議論されている。^{13,14)}

LaCoO_3 についてはすでに詳細な解説が本誌で行われているので、^{14,15)} ここでは La を小さな R で置換したときの変化を中心に議論する。¹⁶⁾ スピン転移が始まる温度 T_{onset} について、これまでに報告されている磁化率の結果をもとに相図をつくると、Fig.5の■のようになる。 R が La から Pr , Nd と変わると T_{onset} は急激に増加するが、その後は飽和の傾向を示すことが分かる。次に、 $R = \text{La-Gd}$ の単結晶の電気抵抗率¹⁷⁾からとめた絶縁体－金属転移温度 T_{IM} をプロットすると、Fig.5の○のようにほぼ直線的に増加することが確認できる。このように、 T_{onset} や T_{IM} は明らかに R の大きさ、すなわち酸素八面体の傾きと関係があることが示される。しかし相図をもう一歩ふみ込んで理解するためには、まず Gd より小さな R の T_{IM} を調べる必要がある。これらは高压合成が必要になるだけでなく、単結晶が得られないので抵抗測定から転移温度を求めるのは困難になる。また、結晶構造から定量的に相図を理解するためには、各組成について精密な構造解析を行う必要がある。 $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ は中性子吸収断面積が大きいので、放射光X線構造解析が特に重要な手段になる。

そこで、スピン転移と絶縁体－金属転移についての理解を深めるために、 RCoO_3 の完全な相図の作成と結晶構造からの相図の解釈を試みた。¹⁶⁾ 6 GPa 下の高压合成により

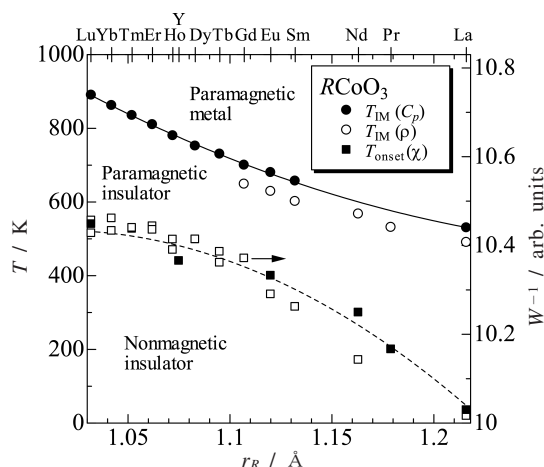


Fig.5 Electronic phase diagram of $R\text{CoO}_3$. The $T_{\text{IM}}(\rho)$ values are taken from the resistivity data in Ref.17. The $T_{\text{onset}}(\chi)$ values are taken from magnetic susceptibility data; see Ref.16 for the sources.

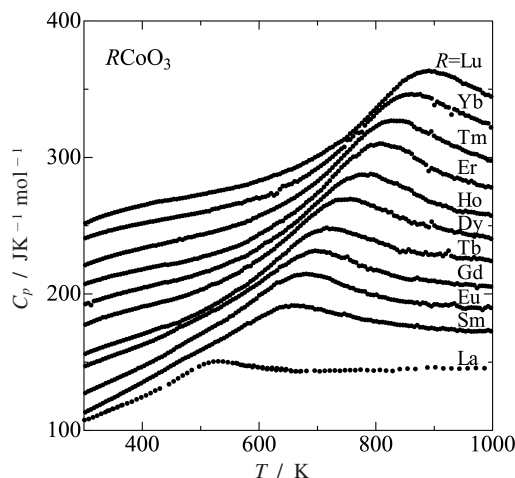


Fig.6 Heat capacity of $R\text{CoO}_3$. The data for $R = \text{La}$ are obtained from Ref.18. The data have been offset by 0, 10, 20, 50, 55, 75, 95, 105, 125, 140, and 155 $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$, respectively.

$R = \text{Sm-Lu}$ の試料を合成し、300～1000 K の温度範囲で示差走査熱量計 (DSC) を用いたエンタルピー法による熱容量測定を行った。さらに、各組成において SPring-8 で測定した 300 K における放射光粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析を行った。

Fig.6 に $R\text{CoO}_3$ の熱容量を示す ($R = \text{La}$ は、以前の結

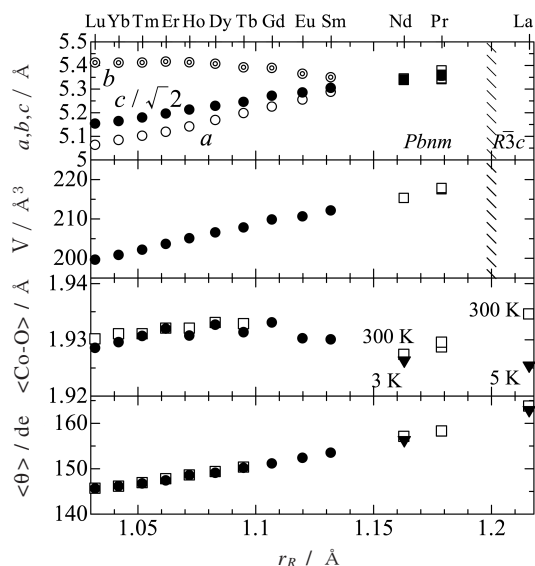


Fig.7 The r_R dependence of lattice parameters, volume, average Co-O bond distance $\langle \text{Co-O} \rangle$, and average Co-O-Co bond angle $\langle \theta \rangle$ for $R\text{CoO}_3$. Circles are synchrotron x-ray data and squares are neutron data. For the sources of the neutron data, see Ref.16. For $R = \text{La}$ and Nd , low-temperature data are also shown with inverted triangles. Others are room-temperature data.

果¹⁸⁾を使用している)。各組成において熱容量は T_{IM} で明確なピークを示しており、 R が小さくなることにより T_{IM} は増加している。これらの結果を相図にプロットしたのが **Fig.5** の ● であり、 T_{IM} は R が小さくなることにより急激に増加していることが分かる。これは T_{onset} とは異なる傾向であり、両者を 1 つのパラメーターで同時に説明することはできないと予想される。また、 R によって T_{onset} と T_{IM} との間隔が大きく変化することから、 T_{IM} において存在する励起スピンの割合は R によって異なることが示唆される。なお、抵抗率から求めた T_{IM} は熱容量から求めた T_{IM} より低くなっているが、これは抵抗率の試料依存性によるものであり本質的なものではない。¹⁶⁾

次に、 R のイオン半径による結晶構造パラメーターの変化を見てみる。**Fig.7** には、上から斜方晶の格子定数、体積、Co-O 結合距離の平均値 $\langle \text{Co-O} \rangle$ 、および Co-O-Co 結合角の平均値 $\langle \theta \rangle$ が示されている。($R = \text{Pr}$ と La の間で結晶構造は斜方晶から菱面体晶に変わるが、結合角と結合距離にはほとんど影響を与えない。また、結合距離には 3 種類、結合角には 2 種類あるが、大きさの違いは約 1% 以下なので、ここでは平均値のみを示す。) 円で示したのが本研究で得られた結果で、四角はこれまでに報告されている粉末中性子

回折の結果である。各パラメーターの R 依存性は他のペロブスカイトと同様であり、 R が小さくなると $\langle\theta\rangle$ は単調に減少するのに対して $\langle\text{Co-O}\rangle$ はほとんど変化しない。また、Fig.5から分かるように、 $R = \text{Nd}$ は300 Kでもまだ低スピン状態なので、 $\langle\text{Co-O}\rangle$ の値は3 Kのものとはほとんど変わらない。一方、 $R = \text{La}$ は300 Kにおいてイオン半径の大きい励起スピン状態への転移がかなり進んでおり、 $\langle\text{Co-O}\rangle$ の値は5 Kと比べて非常に大きくなっている。次に、 $\omega = (180 - \langle\theta\rangle)/2$ とすると、 $\text{Co}3d(e_g)\text{-O}2p$ の混成による σ^* バンドのバンド幅 W は $W \propto \cos \omega / \langle\text{Co-O}\rangle^{3.5}$ と表されるので、¹⁹⁾ Fig.7の結果から(低スピン状態における)バンド幅の系統的な変化を求めることができる。なお、 $R = \text{Nd}$ の3 Kと300 Kで W はほとんど変化しないので、 $R = \text{La}$ については5 Kの値から低スピン状態の W を求めることができる。このようにして求めたバンド幅の逆数 W^{-1} をFig.5にプロットしてみると、 T_{onset} と W^{-1} は比例関係を示していることが分かる。これは、 e_g 軌道由来のバンド幅が増加すると t_{2g} と e_g 軌道の間隔が小さくなり、したがってスピン励起のギャップが小さくなることにより T_{onset} が減少すると理解できる。また、(1) T_{onset} で高スピン状態への熱励起が始まり、(2) 高温では均一な金属状態である中間スピン状態が安定になるために T_{IM} で絶縁体-金属転移が起こる、と考えたと相図や転移エントロピー、さらに他の実験結果が良く説明されることが議論されている。¹⁶⁾ 高压合成、放射光粉末X線構造解析、そして精密高温熱容量測定という特殊な技術を有効的に組み合わせることにより、初めて RCoO_3 の全体像が明らかになったことになる。

4. パイロクロア型 $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ における金属-絶縁体転移とスピンゆらぎ

ここまで述べてきた例において、熱容量は主に転移温度を決定し相図を作成するために用いられてきた。しかし、熱容量は他にも豊富な情報を含んでいる。例えば、低温の熱容量を解析することにより、格子振動や磁気励起、および金属中の電子励起などの情報が得られる。あるいは、二次相転移付近の熱容量を詳細に調べることで、臨界指数を決定することができる。ここでは、電子相図と低温熱容量の測定結果を組み合わせた研究例として、パイロクロア型の $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ を紹介する。²⁰⁾ なお、熱容量から磁気転移の臨界指数を決定した研究の例としてはRef.21があるので、興味のある方はそちらを参照されたい。

パイロクロア酸化物 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の特徴は、 A および B サイトがFig.8のように正四面体の頂点が3次元的につながった構造をとることである。このような構造はスピネル酸化物 AB_2O_4 の B サイトでも見られ、一般にパイロクロア格子と呼ばれている。反強磁性相互作用をもったスピンの正四面体

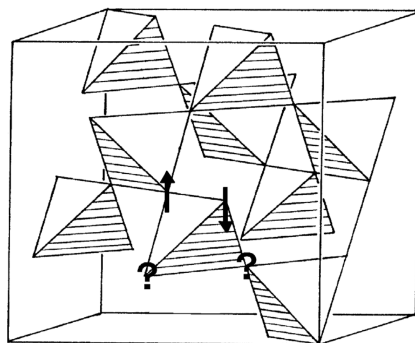


Fig.8 The structure of pyrochlore lattice with the geometrical frustration of antiferromagnetic spins.

の頂点に位置すると、Fig.8のように4つのスピンの同時に安定になる配置は存在しないので、このような状況は幾何学的フラストレーションと呼ばれている。幾何学的フラストレーションが実現している物質では系の縮重度が巨視的に大きくなり、結果として最低温度までスピンの揺らぎつづけるスピン液体や、準安定な状態でスピンの凍結するスピングラスなどが現れる。²²⁾ 幾何学的フラストレーションの問題はスピンの特定の格子上に局在しているときに論点が明らかであり、既存の研究はほとんど絶縁体を対象としてきた。一方、金属であるスピネル型 LiV_2O_4 は d 電子系では唯一、電子の有効質量が自由電子の数百倍になるという重い電子挙動を示すことが知られており、強い電子相関や幾何学的フラストレーションの効果が議論されてきた。²³⁾ したがって、もし電子が遍歴している系でもフラストレーションの影響を受けるとすると、他の金属的なスピネルやパイロクロア酸化物でも特異な振る舞いが期待できることになる。

このような観点から筆者らは $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ に注目した。²⁰⁾ $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は金属であり、磁化率の温度変化が小さいパウリ常磁性を示すことから電子相関は比較的弱いと考えられる。一方、 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は絶縁体であり、77 K以下でスピンの反強磁性的に整列する。これらの違いは、 Bi^{3+} をイオン半径の小さい Y^{3+} で置き換えることにより $\text{Ru}4d\text{-O}2p$ 混成バンドのバンド幅が小さくなる(したがって電子相関が強くなる)ことで説明される。実際、 $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ の固溶体系は x が0.5付近で金属-絶縁体転移を示し、²⁴⁾ x が約1以上で磁気転移は消失するので、幾何学的フラストレーション系における電子相関の役割を系統的にしらべることができる。そのような考えのもとに常圧の固相反応で合成した $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ の低温熱容量をFig.9に示す。この図では縦軸を $C_p T^{-1}$ 、横軸を T^2 としているため、 $C_p = \gamma T + \beta T^3$ と振舞う通常の金属では縦軸の切片が電子熱容量係数の γ 、傾きが格子の寄与 β となる直線になる。 $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$

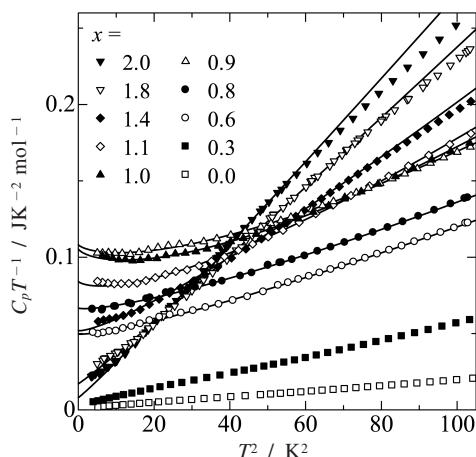


Fig.9 Low-temperature heat capacity of $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$. Solid lines are the best fits by $C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^3 \ln T$ as described in the text.

の振る舞いを見てみると、まず $C_p T^{-1}$ の傾き、および 9 K 以上の値が x の増加とともに急激に増加している。このような格子熱容量の顕著な増加は、Y と Bi の質量の違いだけでは説明できず、 Bi^{3+} の $6s^2$ 孤立電子対が関係した格子振動のソフト化が起きていると考えられる。次に、 x が 0.6 以上の金属相においては、低温熱容量は $\gamma T + \beta T^3 + \delta T^3 \ln T$ の振る舞いを示している。ここで、第3項目の $\delta T^3 \ln T$ は後述するスピンゆらぎの寄与である。図の直線がフィッティングの結果であり、 γ と低温の立ち上がりに相当する δ は x が 0.9 および 1 付近で最大になっていることが分かる。(格子の寄与として T^3 項が必要になる高温側と、磁性不純物/欠陥により T^{-2} の振る舞いを示す 3 K 以下はフィッティングから除外している。) $\delta T^3 \ln T$ は金属における低エネルギーのスピンゆらぎを表しており、これまでに UAl_2 や典型的な重い電子系である UPt_3 などでこの項の存在が報告されている。²⁵⁾ 一方、この寄与は遷移金属酸化物においては非常にめずらしいが、重い電子系の LiV_2O_4 でもこの寄与が存在することが報告されている。²⁶⁾ したがって、遷移金属酸化物のような d 電子系では、強い電子相関と幾何学的フラストレーションによって $\delta T^3 \ln T$ の寄与が引き起こされると考えられる。

Fig.10 に磁化率と熱容量から作成した $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ の相図、および低温熱容量からもとめた γ と δ の変化を示す。このような相図はスピングラス的金属相を反強磁性金属相に置き換えると、バンド幅の減少により金属-絶縁体転移を示す系として典型的な $NiS_{2-x}Se_x$ のものとよく似ている。²⁷⁾ 両者において常磁性金属相では x の減少により γ は発散的に増加しており、これはバンド幅が減少しながら絶

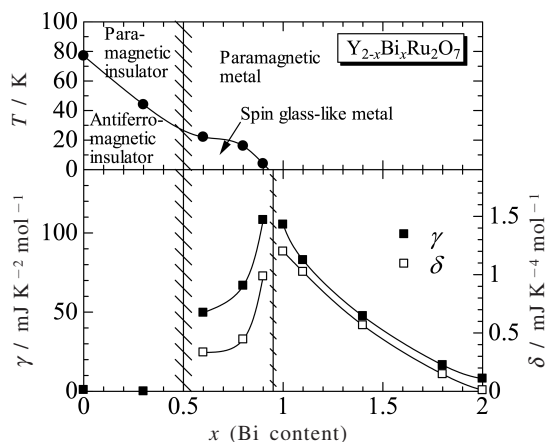


Fig.10 (Top) Phase diagram of $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$. (Bottom) The x dependence of the electronic heat capacity coefficient γ and the spin fluctuation coefficient δ .

縁体相に近づくことにより電子の有効質量が増大するものと説明される。一方、 $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ のスピングラス的金属相や $NiS_{2-x}Se_x$ の反強磁性金属相において γ は減少するが、これはスピンの秩序化することによりフェルミ面の一部が消失したと考えられる。 $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ が金属-絶縁体転移を示す他の物質と一番異なる点は、金属相で $\delta T^3 \ln T$ の寄与が現れ、磁気秩序温度が 0 K となる量子臨界点に近づくくと δ が γ とともに発散的に増加することである。反強磁性的な相互作用をもったスピンの局在が始めると、何らかの形で幾何学的フラストレーションの影響を受けると考えられるが、スピンゆらぎ項の発散はこの状況を如実に表しているものと考えられる。さらにこれを言い換えると、強い電子相関に幾何学的フラストレーションの効果が加わることで、電子の有効質量とスピンゆらぎが同時に増加するという新しい形の量子臨界挙動が現れたことになる。したがって、 $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ の結果から類推すると、 LiV_2O_4 の重い電子挙動はこのような量子臨界挙動と深く関係していることが強く示唆される。

5. おわりに

少々駆け足であったが、電子相図を作成し理解する上で熱容量が重要な役割を果たした例をいくつか紹介した。研究の背景や議論の詳細に深く立ち入ることはできなかったが、強相関電子系の研究において熱容量測定が重要な役割を果たしていることが伝わっていれば幸いである。ちなみに、固体の熱容量を測定することについては、性能の良い市販装置が普及し、多くの研究者が気軽に測定できる時代になった。したがって、熱容量測定を通してユニークな研

究を行うためには、以前にも増して良いテーマを選ぶ必要が出てきたようである。熱容量測定の利点と限界を十分に把握し、本稿で紹介した例のように他の実験手法と有効的に組み合わせることは今後さらに重要になると思われる。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、多くの方々の指導および協力のもとに進められたものです。特に、東京工業大学の阿竹 徹教授と川路 均准教授、物質・材料研究機構の室町英治氏から受けた指導や助言は研究を進める上で欠かせないものでありました。また、DSCのエンタルピー法による高温熱容量測定は吉田隆弘氏によって行われ、結晶構造解析は秋山慶太、下山智隆、および吉田隆弘氏の協力により行われました。この場を借りて、お礼を申し上げます。

文 献

- 1) J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari, E. J. Ansaldo, and Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- 2) M. T. Causa, R. D. Sánchez, M. Tovar, J. A. Alonso, and M. J. Martínez-Lope, *Phys. Rev. B* **68**, 024429 (2003).
- 3) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- 4) J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, and M. T. Fernández-Díaz, *Phys. Rev. B* **61**, 1756 (2000).
- 5) T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
- 6) 木村 剛, 固体物理 **39**, 175 (2004).
- 7) S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
- 8) P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **45**, 587 (1982).
- 9) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- 10) M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **75**, 144425 (2007).
- 11) I. A. Sergienko, C. Sen, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 227204 (2006).
- 12) M. Tachibana, K. Akiyama, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **72**, 224425 (2005).
- 13) T. Kyômen, Y. Asaka, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **71**, 024418 (2005).
- 14) 京免 徹, 熱測定 **34**, 22 (2007).
- 15) 壺内信吾, 京免 徹, 伊藤 満, 熱測定 **30**, 180 (2003).
- 16) M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **77**,

094402 (2008).

- 17) S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **54**, R11022 (1996).
- 18) S. Stølen, F. Grønvdal, H. Brinks, T. Atake, and H. Mori, *Phys. Rev. B* **55**, 14103 (1997).
- 19) M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, F. Fauth, and A. Furrer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2397 (1998).
- 20) M. Tachibana, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **71**, 060402(R) (2005).
- 21) M. Tachibana, J. Yamazaki, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **72**, 064434 (2005).
- 22) A. P. Ramirez, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. J. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam) **13**, 423 (2001).
- 23) 近藤眞一郎, 固体物理 **37**, 483 (2002).
- 24) S. Yoshii and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3034 (1999).
- 25) G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, and J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 679 (1984).
- 26) D. C. Johnston, C. A. Swenson, and S. Kondo, *Phys. Rev. B* **59**, 2627 (1999).
- 27) S. Miyasaka, H. Takagi, Y. Sekine, H. Takahashi, N. Môri, and R. J. Cava, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3166 (2000).

要 旨

強相関電子系遷移金属酸化物においては、スピン・電荷・軌道および格子の自由度間の強い結合が実現し、特異な電子・磁気挙動が現れる。このような振る舞いを系統的に理解し、新奇な性質を探索するには、組成と温度に関する電子相図を作成し理解することが非常に有用である。本稿では、熱容量測定が重要な役割を果たした $R\text{CoO}_3$, RMnO_3 , RMn_2O_5 および $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ (R は希土類イオン) の相図研究を紹介する。熱容量は相転移の機構や素励起についても重要な知見を与えるので、強相関電子系の研究において重要な役割を果たしている。



橘 信 Makoto Tachibana

(独) 物質・材料研究機構 超伝導材料センター, Superconducting Materials Center, National Institute for Materials Science, TEL. 029-860-4393, FAX. 029-860-4674, e-mail: tachibana.makoto@nims.go.jp

研究テーマ：酸化物の合成と物性測定
趣味：長距離走