

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目： Nb 酸化物における新規電子物性の開拓

Exploration of Novel Properties of Niobium Oxides

指導教員： 高木英典 教授



学籍番号： 46105

氏名： 石井健弘

平成 18 年 2 月

目次

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 概要 | 3 |
| 第1章 背景 | 5 |
| 1.1 4d電子系は相関のある電子系として捉えることができるか？ | 5 |
| 1.2 多彩な価電子数と結晶構造を取る Nb 酸化物 | 6 |
| 1.3 BaNbO ₃ の物性 | 8 |
| 1.4 BaNbO _{3-x} の超伝導 | 9 |
| 1.5 Ba ₃ Nb ₅ O ₁₅ の物性と n 型酸化物熱電材料としての可能性 | 10 |
| 1.6 ゼーベック係数の増大に寄与する電子の自由度 | 11 |
| 1.7 超伝導 | 13 |
| 1.7.1 超伝導研究の重要性 | 14 |
| 1.7.2 超伝導の基本的性質 | 15 |
| 1.8 熱電能 | 21 |
| 1.8.1 高性能熱電材料の重要性 | 21 |
| 1.8.2 熱電現象 | 22 |
| 1.8.3 熱電冷却と熱電発電 | 25 |
| 1.8.4 熱電特性の評価 | 28 |
| 1.8.5 熱電能 | 28 |
| 1.8.6 熱電特性の高性能化 | 30 |
| 1.8.7 現在までの熱電材料の開発状況 | 30 |
| 第2章 目的 | 33 |
| 2.1 4d電子系 BaNbO ₃ の電子相関 | 33 |
| 2.2 BaNbO _{3-x} の超伝導の検証 | 33 |
| 2.3 Ba ₃ Nb ₅ O ₁₅ の熱電特性の評価 | 34 |
| 第3章 実験方法 | 35 |
| 3.1 試料の合成方法 | 35 |
| 3.1.1 BaNbO ₃ | 35 |
| 3.1.2 Ba _x NbO ₃ | 36 |
| 3.1.3 BaNbO ₃ の O ₂ アニール | 36 |
| 3.1.4 BaNbO _{3-x} | 36 |
| 3.1.5 Y _x Ba _{1-x} NbO _{3-δ} | 38 |
| 3.1.6 Ba ₃ Nb ₅ O ₁₅ | 38 |
| 3.2 試料評価 | 38 |
| 3.3 物性評価 | 39 |

| | | |
|------------------|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.1 | 磁化率測定 | 39 |
| 3.3.2 | 電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率の測定 | 39 |
| 3.3.3 | 比熱測定 | 40 |
| 第4章 結果と考察 | | 42 |
| 4.1 | 4d電子系 BaNbO ₃ の電子相関 | 42 |
| 4.1.1 | BaNbO ₃ の物性評価 | 42 |
| (1) | XRD | 42 |
| (2) | 電気抵抗率 | 42 |
| (3) | 磁化率 | 43 |
| (4) | 比熱 | 44 |
| (5) | BaNbO ₃ の電子相関 | 44 |
| 4.1.2 | BaNbO ₃ の物性に対する Ba 量の影響 | 45 |
| (1) | XRD | 45 |
| (2) | 磁化率 | 46 |
| 4.1.3 | BaNbO ₃ の物性に対する O ₂ アニールの影響 | 46 |
| (1) | XRD | 46 |
| (2) | 磁化率 | 47 |
| (3) | 電気抵抗率 | 48 |
| 4.2 | BaNbO _{3-x} の超伝導の検証 | 49 |
| 4.2.1 | BaNbO _{3-x} (クイック・バーニング固相反応法) | 49 |
| (1) | XRD | 49 |
| (2) | 磁化率 | 50 |
| 4.2.2 | BaNbO _{3-x} (クイックバーニング法とは異なる合成法) | 51 |
| (1) | XRD | 51 |
| (2) | 磁化率 | 52 |
| 4.2.3 | Y _x Ba _{1-x} NbO _{3-x} の超伝導の検証 | 53 |
| (1) | XRD | 53 |
| (2) | 磁化率 | 54 |
| 4.3 | Ba ₃ Nb ₅ O ₁₅ の熱電特性の評価 | 55 |
| (1) | XRD | 55 |
| (2) | 熱輸送特性 | 56 |
| 第5章 総括 | | 58 |
| 5.1 | まとめ | 58 |
| 5.2 | 今後の展望 | 59 |
| 謝辞 | | 60 |
| 参考文献 | | 61 |

概要

遷移金属酸化物はその魅力的な物性のために、大変な興味を集めてきた。その中でも、3*d*遷移金属酸化物は最も精力的に研究されている。局在性の強い 3*d* 電子間に働くクーロンポテンシャルのために、3*d* 遷移金属酸化物は強相関電子系が発現する舞台となる。そして、その電子相関の効果は電荷・スピン・軌道の自由度として特徴的な形であらわになり、その結果、特異な物性や機能が発現する。例えば、V₂O₃ のモット絶縁体 - 金属転移、(Nd,Sm)_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ の超巨大磁気抵抗、Fe₃O₄ の電荷秩序、(La,Sr)₂CuO₄ の高温超伝導などが挙げられる。

これとは対照的に、4*d*、5*d* 遷移金属酸化物は 3*d* 電子系と比較して電子相関がずっと弱いと考えられている。実際、大抵の 5*d* 遷移金属酸化物は、その空間的に広がった 5*d* 軌道のために電子相関のない単純な金属となる。一方、4*d* 遷移金属酸化物は、強い電子相関を示す 3*d* 電子系と、単純な金属性を示す 5*d* 電子系との間に位置する。本研究では、4*d* 遷移金属酸化物がこのようなユニークな位置を占めていることに注目した。

本研究の方針は、電子相関・超伝導・熱電材料の観点から、新規電子物性を開拓することである。そして、その対象物質群としてこの 4*d* 遷移金属酸化物に着目した。4*d* 電子系は 3*d* と 5*d* 電子系の間に位置することから、緩やかな電子相関のある金属的な状態が期待できる。そして、このような電子状態において、3*d* 電子系とは異なった物性を示す新規な超伝導や熱電材料が開拓できるのではないかと考えた。特に、4*d* 遷移金属酸化物の中でも Nb 酸化物に着目し研究を行った。Nb 酸化物は幅広い価数と多彩な結晶構造をとるために、物性制御の自由度が高く、物質開発の観点から好ましいためである。

以上のような方針に基づき、以下に本研究の目的とその結果についての概要を示す。

- ① 4*d* 電子系は電子相関系として捉えることができるかどうか、をまず明らかにするために、4*d*¹ 電子系でありペロブスカイト構造の BaNbO₃ を合成し、物性を評価した。その結果、BaNbO₃ に電子相関が存在することが明らかになった。
- ② 一方、G.K.Strukova らは O が大きく欠損した BaNbO_{3-x} において、超伝導転移温度 T_c が 18~20 K、Y_xBa_{1-x}NbO_{3-x} では $T_c = 23$ K とかなり高い T_c の超伝導を報告している^{[1]~[4]}。このような高い T_c に電子相関が寄与している可能性も考えられる。そこで、この超伝導の真偽を検証した。その結果、数多くの合成を試みたが BaNbO_{3-x} の超伝導は確認することができなかった。
- ③ 電子相関によりスピンや軌道の自由度があらわになると、酸素イオンが八面体配位している結晶場で、なおかつ $d^0 \sim d^1$ の電子配置は大きなゼーベック係数を示すことが理論的に予言される。そこで、Nb 酸化物における 4*d* 電子の相関を利用した n 型の酸化物熱電材料の開発を目的とした。具体的な物質として、4*d*^{0.2} 電子系の Ba₃Nb₅O₁₅ の熱電特性を評価した。その結果、性能指数 ZT は実用化水準である $ZT = 1$ に遠く及ばなかったが、ゼーベック係数は比較的大きな値を示し、n 型の酸化物熱電材料としてのポテンシャルを秘めていることを明らかにした。

本論文の構成を以下に述べる。第 1 章「序論」では、まず本研究の背景として、新規電子物性の開拓という目的に対し、4*d* 電子系の Nb 酸化物に着目した理由について述べる。また、本研究では電子相関、超伝導、熱電能の観点から新規な機能性物質の開発を目指したため、それらの電子物性の基礎知識についてもまとめた。第 2 章「目的」では、本研究の目的を詳細に述べる。第 3 章「実験方法」では、試料の合成手順や物性の測定方法について具体的に述べる。第 4 章「結

果と考察」では、合成した試料の物性とその結果に対する考察について述べる。第5章「総括」では、本研究で得られた成果と今後の期待される展開について述べる。

図1に、本研究の構成を簡単にまとめる。

電子相関・超伝導・熱電材料の観点から、新規電子物性の開拓を目的とする。
緩やかな電子相関と金属状態が期待できる4d遷移金属酸化物のNb酸化物に着目。

① 「4d電子系は相関のある電子系と見なせるか？」を検証

- ・幅広い価電子数と多彩な結晶構造をとり、物性制御の自由度が高いNb酸化物に注目。
- ・遷移金属酸化物で典型的なペロブスカイト構造のBaNbO₃ (4d¹電子系)でこれを検証した。

⇒ 4d¹電子系であるBaNbO₃に電子相関が存在することを明らかにした。

② 未確認のBaNbO_{3-x}の超伝導 ($T_c = 18 \sim 20$ K) の検証

- ・電子相関の影響で高い T_c が実現している？
- ・この超伝導の真偽を検証した。

⇒ 様々な合成を試みたが、 $T_c = 18 \sim 20$ Kの超伝導は確認できなかった。

③ Nb酸化物の電子相関を利用したn型酸化物熱電材料の開発

ex) NaCo₂O₄ : 電子相関を利用したp型酸化物熱電材料。

- ・4d^{0.2}電子系のBa₃Nb₅O₁₅の熱電特性を評価した。

⇒ 抵抗率が高いため ZT は低いですが、ゼーベック係数は比較的大きな値。
Nb酸化物のn型酸化物熱電材料としてのポテンシャルを見出した。

図1 本研究の構成

第1章 背景

本研究は、電子相関・超伝導・熱電材料の観点から、新規電子物性を開拓することを目的としている。そして、その対象物質群として 4*d* 遷移金属酸化物の Nb 酸化物に着目し、研究を行った。4*d* 電子系は 3*d*と5*d*電子系の上に位置することから、緩やかな電子相関のある金属的な状態が期待できる。そして、このような電子状態において、3*d* 電子系とは異なった物性を示す新規な超伝導や熱電材料が開拓できるのではないかと考えた。4*d* 遷移金属酸化物の中で Nb 酸化物に着目したのは、Nb 酸化物は幅広い価数と多彩な結晶構造をとるために、物性制御の自由度が高く、物質開発の観点から好ましいためである。

以下の節では、これらのことについて詳述する。

1.1 4*d* 電子系は相関のある電子系として捉えることができるか？

遷移金属酸化物はその魅力的な物性のために、大変な興味を集めてきた。その中でも、3*d* 遷移金属酸化物は最も精力的に研究されている。局在性の強い 3*d* 電子間に働くクーロンポテンシャルのために、3*d* 遷移金属酸化物は強相関電子系が発現する舞台となる。そして、その電子相関の効果は電荷・スピン・軌道の自由度として特徴的な形であらわになり、その結果、特異な物性や機能が発現する。例えば図 1.1 に示すように、V₂O₃ のモット絶縁体-金属転移、(Nd,Sm)_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ の超巨大磁気抵抗、Fe₃O₄ の電荷秩序、(La,Sr)₂CuO₄ の高温超伝導などが挙げられる。

これとは対照的に、4*d*、5*d* 遷移金属酸化物は 3*d* 電子系と比較して電子相関がずっと弱いと考えられている。実際、大抵の 5*d* 遷移金属酸化物は、その空間的に広がった 5*d* 軌道のために電子相関のない単純な金属となる。一方、4*d* 遷移金属酸化物は、強い電子相関を示す 3*d* 電子系と、単純な金属性を示す 5*d* 電子系との間に位置する。本研究では、4*d* 遷移金属酸化物がこのようにユニークな位置を占めていることに注目した。

本研究の方針は、電子相関・超伝導・熱電材料の観点から、新規電子物性を開拓することである。そして、その対象物質群としてこの 4*d* 遷移金属酸化物に着目した。4*d* 電子系は 3*d*と5*d*電子系の上に位置することから、緩やかな電子相関のある金属的な状態が期待できる。そして、このような電子状態において、3*d* 電子系とは異なった物性を示す新規な超伝導や熱電材料が開拓できるのではないかと考えた。特に、4*d* 遷移金属酸化物の中でも Nb 酸化物に着目し研究を行った。Nb 酸化物は幅広い価数と多彩な結晶構造をとるために、物性制御の自由度が高く、物質開発の観点から好ましいためである。

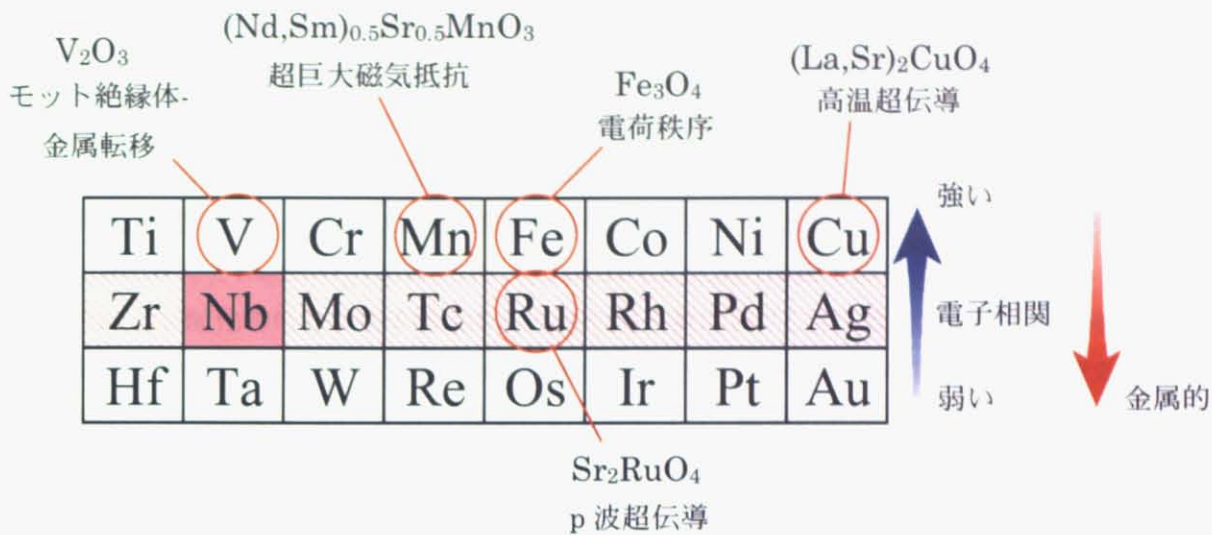


図 1.1 電子相関により興味深い物性を示す物質群

1.2 多彩な価電子数と結晶構造を取る Nb 酸化物

Nb は第 5 周期 5 族に属する遷移金属元素であり、単体では $[Kr]4d^45s^1$ の電子配置をとる。本研究では $4d$ 遷移金属酸化物の中でも特に Nb 酸化物に着目した。それは、Nb 酸化物は幅広い価数と多彩な結晶構造をとるために、物性制御の自由度が高く、物質開発の観点から好ましいためである。

表 1.1 は、一例として、安定に存在する $4d$ 遷移金属元素の二元系酸化物をまとめたものである。これから分かるように、Nb 酸化物は他の $4d$ 遷移金属酸化物と比べて、幅広い価数で安定であることが分かる。

表 1.1 $4d$ 遷移金属元素の二元系酸化物

| Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
|------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----|--------------------------------------------------------------|--------------|----|------------|
| 1+ | 1+ | | | 1+ | 1+ | | 1+ AgO_2 |
| 2+ | 2+ d^3 NbO | | | 2+ | 2+ | | 2+ AgO |
| 3+ | 3+ d^2 | | | 3+ | 3+ Rh_2O_3 | | 3+ |
| 4+ ZrO_2 | 4+ d^1 NbO ₂ 5+ d^0 Nb ₂ O ₅ | 4+ MoO ₂ 5+ 6+ MoO ₃ | | 4+ RuO ₂ 5+ 6+ 7+ 8+ RuO ₄ | 4+ 6+ | | |

また、Nb 酸化物は多彩な結晶構造をとり、3 次元から 1 次元的な構造まで様々な形態が存在する。図 1.2 に示すように、価電子数と結晶構造の違いにより、バンド絶縁体から強誘電体、電気伝導体、超伝導体など実に多様な電子物性を示す^{[5]~[17]}。例えば、電子配置が $4d^0$ の $LiNbO_3$ は絶縁体であるが、強誘電性や圧電性、光学非線形効果を示し、光導波路の材料としても有名である。 $4d^{1.5}$ 電子系の $Li_{0.5}NbO_2$ は 2 次元的な層状構造をとり、 $T_c = 5.5$ K の超伝導体である。また、 $4d^3$ 電子系の NbO は 3 次元的な NaCl 構造をとり、 $T_c = 1.6$ K 以下で超伝導になる。本研究でもその物性を評価した $BaNbO_3$ は、3 次元的

なペロブスカイト構造をとり、電子配置は $4d^1$ 電子系となる。この物質は、大きな磁化率の値から電子相関が存在する可能性が示唆されている^[18]。また、酸素欠損によりキャリアドープされた BaNbO_{3-x} では $T_c = 20$ K の未確認の超伝導も報告されており、これらの報告が正しければとても興味深い物質であると言える。そのため、本研究では BaNbO_3 の電子相関や BaNbO_{3-x} の超伝導の検証を行った。また、 $4d^{0.2}$ 電子系で 1 次元的な構造を持つ $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ は熱電能の観点からその特性を評価している。本研究で扱った BaNbO_3 、 BaNbO_{3-x} 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ については、それぞれ 1.3、1.4、1.5 節で詳しく述べる。

このように、Nb 酸化物はその電子構造の次元性や電子数における自由度が高く、バンド幅制御やフィリング制御を適用することで、様々な機能物性の発現が期待される魅力的な物質群であると言える。しかし、幅広い価数を取る性質は、わずかな合成条件の変化によって組成の異なる不純物が生成しやすい、などの合成上の困難にもなる。この課題を克服することで、Nb 酸化物における未開拓な物質群から新規電子物性の発現が期待できると考えた。

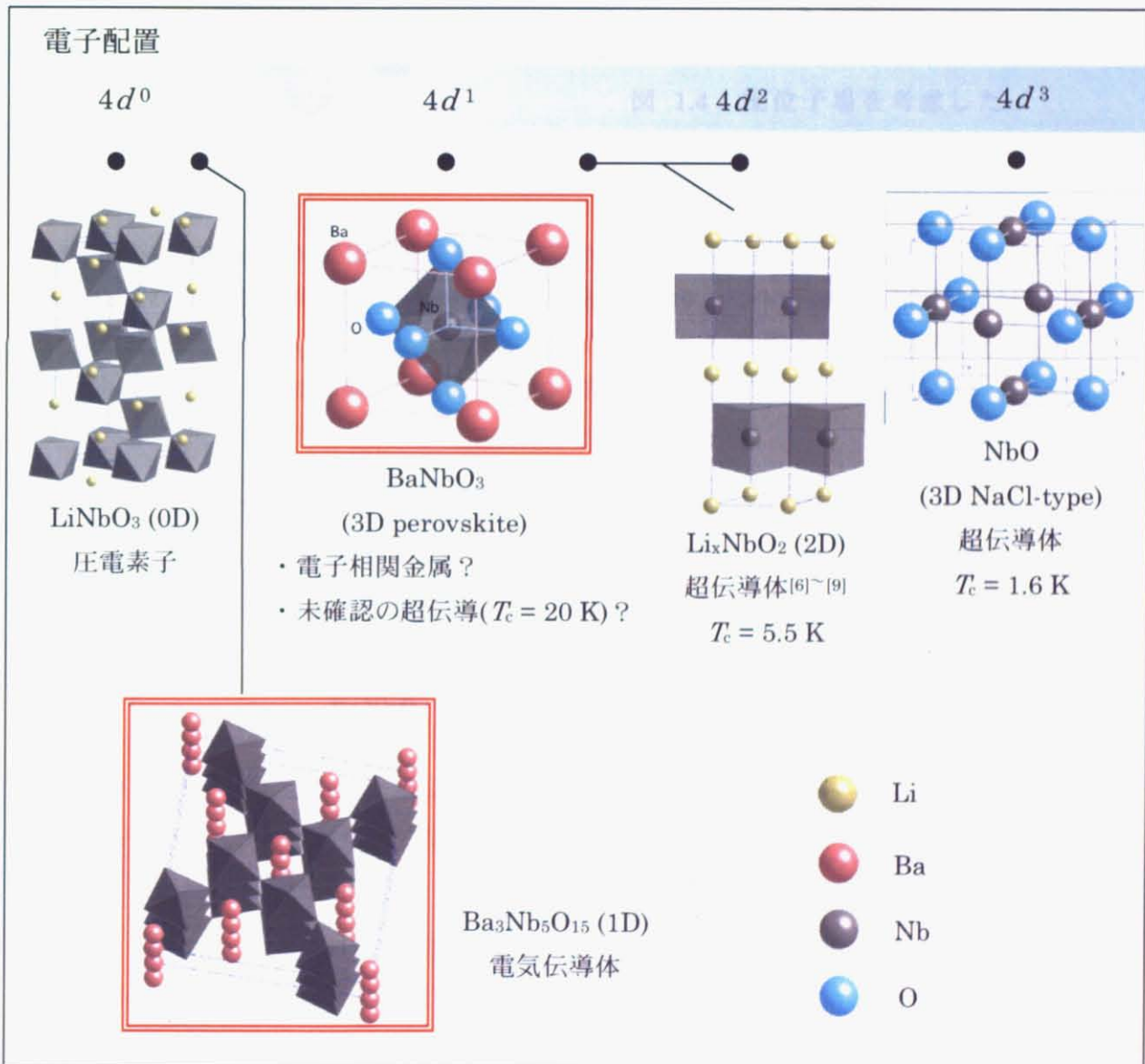


図 1.2 多彩な価電子数と結晶構造をとる Nb 酸化物

1.3 BaNbO₃の物性

BaNbO₃は、NbO₆八面体が頂点共有で連なっている3次元ペロブスカイト構造をとる(図 1.3)。Nbの形式価数は+4価であり、電子配置は4d¹となる。d軌道は方位量子数l=2であり、球対称場では5重縮退している。しかし、結晶中では球対称場ではなく、Nbイオンは酸素イオンに八面体配位されている。そのため、NbO₆八面体に歪みがなければ、酸素イオンによる結晶場の影響で4d軌道のエネルギー準位は、2重縮退のe_g軌道と3重縮退のt_{2g}軌道に分裂する(図 1.4)。結果として、BaNbO₃はt_{2g}に一つの電子を有し、バンド理論からは金属的伝導を示すことが予想される。

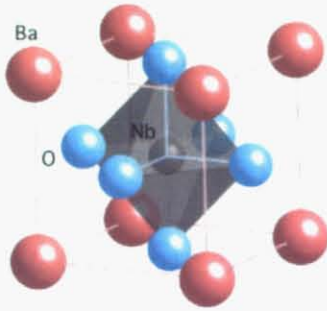


図 1.3 BaNbO₃の結晶構造

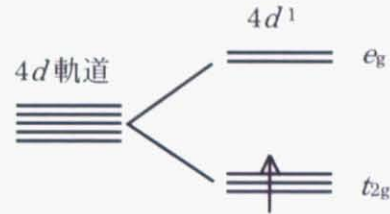


図 1.4 配位子場を考慮した BaNbO₃の電子状態

M.T.Casaia らは、BaNbO₃の電気抵抗率と磁化率の温度依存性を報告している^[18]。それによると、多結晶体の BaNbO₃の電気抵抗率は 3.8 ~ 9 [mΩ cm] (室温)となり、バンド理論で予測されるように金属的である(図 1.5)。また、図 1.6 に示すように磁化率は 100~300 K の範囲でほとんど温度変化せずにパウリ常磁性的に振る舞う。これは金属的な電気伝導性の結果とも整合性が取れている。

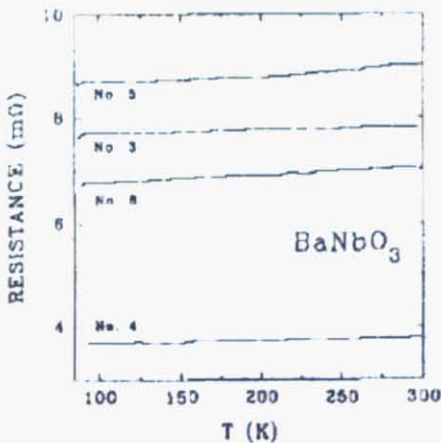


図 1.5 BaNbO₃の電気抵抗率の温度依存性
(各 No は仕込み組成の違いを表す)

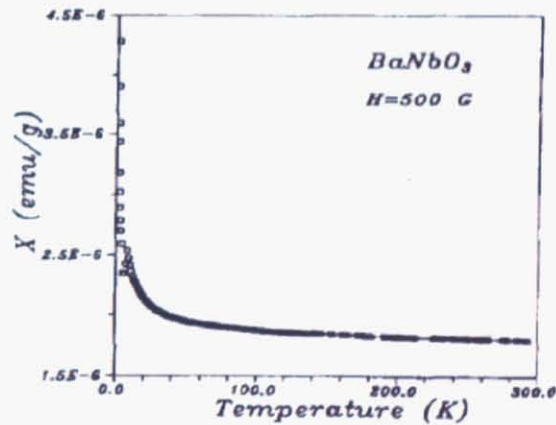


図 1.6 BaNbO₃の磁化率-温度曲線

図 1.6 より、イオン殻の反磁性を考慮して計算した温度依存しないパウリ常磁性磁化率は $\chi_{\text{Pauli}} = 5.9 \times 10^{-4}$ [emu/mol BaNbO₃] となる。これは自由電子を仮定したときのパウリ常磁性磁化率の計算値よりも約 1桁大きい値を示しており、このことから Casaia らは、T_{2g}由来の狭い π*伝導帯において 4d 電子間に比較

的強い電子相関がある可能性を示唆している。

しかし、彼らは電子比熱までは測定していないため、電子相関が本当に存在するかどうかを論ずるにはデータが不十分である。そこで本研究では、この電子相関の有無を明確にするために、 BaNbO_3 を合成し比熱を含めて物性を評価した。そして、磁化率と電子比熱の測定値から Wilson 比 R_W を算出し、電子相関の存在について調べた。

1.4 BaNbO_{3-x} の超伝導

1997 年、ロシアの研究者 G.K.Strukova らは、酸素が大きく欠損したペロブスカイト構造の BaNbO_{3-x} が $T_c = 18 \sim 20$ K の超伝導体であることを報告した。また、 $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ では $T_c = 22$ K、そして一部の Ba を Y に置換した $\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{NbO}_{3-x}$ では $T_c = 23$ K というかなり高い T_c の超伝導も報告している^{[1]~[4]}。さらに、同研究者らは 2001 年に HoNbO_{3-x} 、 EuNbO_{3-x} において T_c がそれぞれ 15 K, 6 K となる超伝導も報告している^[19]。

これらの超伝導は今のところ未確認であるが、もし BaNbO_{3-x} や $\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{NbO}_{3-x}$ の超伝導が真実であるならば、これは重要な可能性を示唆している。それは、その周辺物質において更に高い T_c を持つ新超伝導体の存在が期待されるためである。このことは、1986 年に始まった一連の銅酸化物高温超伝導体の発見の経緯からも類推できる。本研究では、 BaNbO_{3-x} の超伝導の検証も目的としている。

以下では、 BaNbO_{3-x} の超伝導を報告した Strukova らの論文について詳述する。

Strukova らによる BaNbO_{3-x} の超伝導の報告

Strukova らは、クイック・バーニング固相反応法により BaNbO_{3-x} を合成している。これは、原料である BaO_2 の自己燃焼反応を利用して、高温、短時間で行われる合成法である。彼らの合成手順を次に示す。Nb 粉末(純度 99.99%)、BaO 粉末(純度 99.9%)、 BaO_2 粉末(純度 99.9%)を適切な化学量論比で混合し、ペレット状に整形する。化学式は(1.1)式となる。



サンプルの焼成には、密閉構造の石英反応管を用いる(図 1.7)。下部はヒーターで 900°C に加熱され、上部は室温である。流入口から Air, O_2 , N_2 , H_2 , Ar の任意のガスを流し、排出口から排気を行う。管内の圧力は $0.2 \sim 2000$ Torr まで任意に調整できる。サンプルを上部のホルダーに置き、石英反応管を真空に引いた後、ガスを流す。 900°C に保たれた下部に上部から試料を落とし、 $0.5 \sim 70$ min の焼成時間を経て、室温でクエンチする。

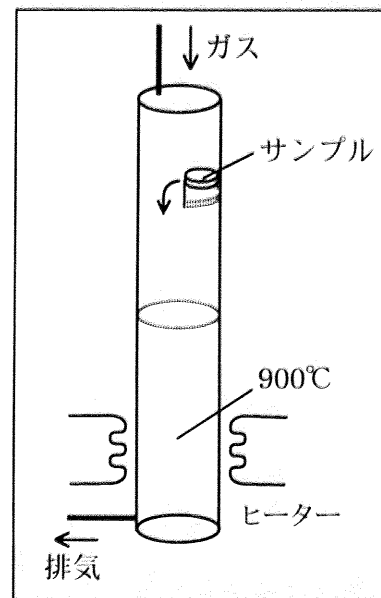


図 1.7 反応石英管

Strukova らは結果を次のように報告している。 O_2 および Air 雰囲気中で合成した試料の X 線回折 (XRD) パターンは図 1.8 となる。これより、立方晶で酸素欠損のある BaNbO_{3-x} (O_2 雰囲気下) および $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ (Air 雰囲気) が生成したと報告している。格子定数 a が表 1.2 で比較されている。 BaNbO_{3-x} (原料: $0.8\text{BaO} + \text{BaO}_2 + \text{Nb}$) は $a = 4.35 \text{ \AA}$ 、酸素欠損のない BaNbO_3 は $a = 4.04 \text{ \AA}$ である。すなわち、酸素欠損により

格子定数が大きく広がっている。

試料の磁化率は図 1.9 となる。BaNbO_{3-x} は T_c = 15 ~ 17 K で超伝導転移している。この T_c は NbN の T_c = 17 K に近いが、AES (オージェ電子分光法) によりこの試料が N を含まないことが確認されているため、この T_c は NbN に由来するものではない。BaNbO_{3-x}N_y は T_c = 22 K である。これは NbN の T_c を越えているため、NbN による超伝導転移ではない。また、一部の Ba を Y に置換し電子ドーピングを行った Y_{0.2}Ba_{0.8}NbO_{3-x} では T_c = 23 K とかなり高い T_c を示している。

本研究では、これらの超伝導の真偽を検証した。

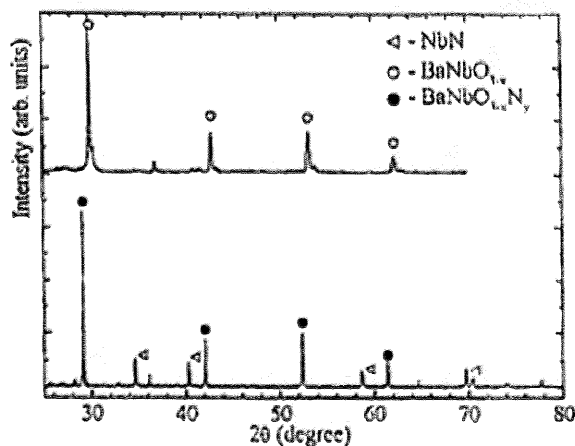


図 1.8 BaNbO_{3-x} の XRD パターン

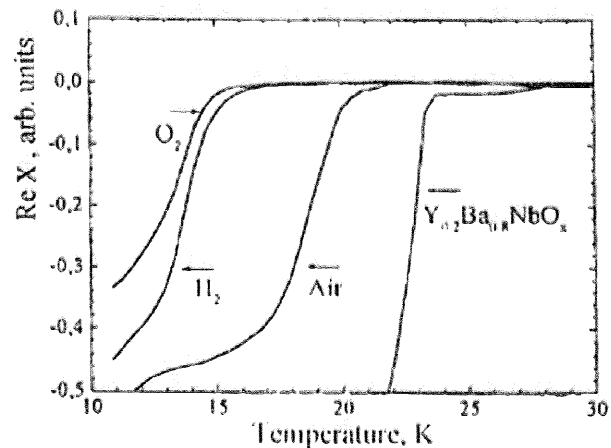


図 1.9 BaNbO_{3-x}, BaNbO_{3-x}N_y の磁化率-温度曲線

表 1.2 格子定数の比較

| 組成 | 雰囲気 | a (Å) |
|--------------------------------|----------------|-------|
| BaNbO ₃ | | 4.04 |
| 0.8BaO+0.2BaO ₂ +Nb | Air | 4.32 |
| | O ₂ | 4.35 |

1.5 Ba₃Nb₅O₁₅ の物性と n 型酸化物熱電材料としての可能性

Ba₃Nb₅O₁₅ は、正方晶タングステンブロンズと同様の結晶構造をとる (図 1.10)。Ba₃Nb₅O₁₅ の Nb の形式価数は +4.8 であり、電子配置は 4d^{0.2} 電子系である。NbO₆ 八面体が頂点共有で c 軸方向に直線的に連なっているのが特徴的である。Nb イオンは酸素イオンによって八面体配位されているため、NbO₆ 八面体に重大な歪みがなければ、結晶場の影響によって 4d 軌道は二重縮退の e_g 軌道と三重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する (図 1.11)。したがって、バンド理論からは、Ba₃Nb₅O₁₅ は t_{2g} 軌道に平均 0.2 個の電子を有し、電気伝導性を示すことが予測される。

実際、B.Hessen らは Ba₃Nb₅O₁₅ の単結晶を合成し、電気抵抗率を測定している^[20]。それによると、図 1.12 に示すように、c 軸に平行な方向では室温で ρ = 1.8 × 10⁻⁵ [Ω cm] であり、よく電気を流す。その温度依存性は、dρ/dT < 0 より半導体的である。また、c 軸に平行方向と垂直方向では電気抵抗率が約 50 倍も異なり、異方性がある。

ところで、電子相関により軌道やスピンの自由度があらわになると、酸素イオンが八面体配位している結晶場(点群 O_h)で、なおかつ $d^0 \sim d^1$ の電子状態は、大きなゼーベック係数が理論的に予言される。 $4d^{0.2}$ 電子系の $Ba_3Nb_5O_{15}$ はまさにこの条件を満たしている。そして、 $Ba_3Nb_5O_{15}$ はバンド理論からキャリアは電子であると考えられるため、n 型酸化物熱電材料として期待できる。特に、現時点では性能の良い n 型酸化物熱電材料が開発されていないため、この開発に成功すればそのインパクトは大きい。したがって、本研究では $Ba_3Nb_5O_{15}$ の熱電特性の評価も目的とした。次の節では、電子相関によってあらわになった電子の自由度が、如何にゼーベック係数に寄与するかについて述べる。

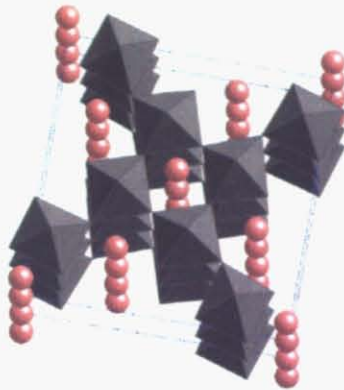


図 1.10 $Ba_3Nb_5O_{15}$ の結晶構造

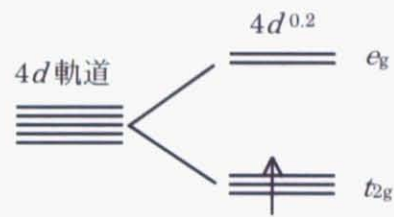


図 1.11 配位子場を考慮した $Ba_3Nb_5O_{15}$ の電子状態

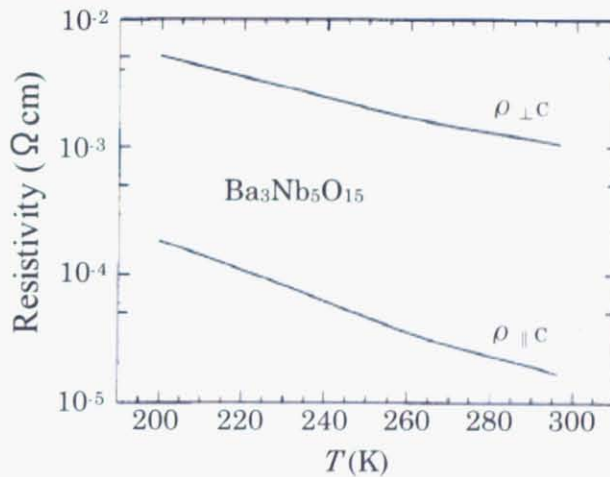


図 1.12 $Ba_3Nb_5O_{15}$ 単結晶の電気抵抗率

1.6 ゼーベック係数の増大に寄与する電子の自由度^[21]

一般に、遷移のエネルギー t が無視できるような高温極限 ($t \ll k_B T$) においては、電気伝導はホッピングにより表すことができる。スピンや軌道の自由度をもたない Fermi 粒子における、高温極限のゼーベック係数 S を記述したのが、よく知られている Heikes の式(1.2)である^[22]。

$$S_{(T \rightarrow \infty)} = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{x_I}{x_{II}}\right) \quad (1.2)$$

I, II はそれぞれ Fermi 粒子により占有されていない状態、占有されている状態を表す。ここで、 x_I は

Fermi 粒子により占有されていないサイト数、 x_{II} は Fermi 粒子により占有されているサイト数である。Heikes の式は、高温極限でのゼーベック係数は、ホッピングの際に Fermi 粒子により輸送されるエントロピーで表されることを示している。金属においては、熱起電力は 0 K で $S=0$ であり、温度の上昇に伴いこの高温極限の値まで単調増加する。

Fermi 粒子がスピンや軌道の自由度をもつ場合は、ホッピングの際に、それらの自由度分だけより多くのエントロピーが輸送されるため、Heikes の式は以下のように補正される^{[23],[24]}。

$$S_{(T \rightarrow \infty)} = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{x_I/g_I}{x_{II}/g_{II}}\right) = \frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{g_I}{g_{II}}\right) - \frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{x_I}{x_{II}}\right) \quad (1.3)$$

g_I, g_{II} はそれぞれ状態 I, II の縮重度を表す。このように、 S は本質的に異なる2つの寄与からなっている。一つ目は縮重度 g からなり、スピン・軌道自由度からの寄与である。二つ目は占有数 x からなり、これは電荷が各サイトを占有する自由度(電荷自由度)からの寄与である。通常の金属や半導体では、スピンや軌道の自由度はあらわでないため、 g の項は寄与が小さく、 S は主に占有数 x の寄与からなる。

高温極限では、先に述べたように電気伝導はホッピングで表すことができる。 $Ba_3Nb_5O_{15}$ は、Nb の電子状態が $4d^{0.2}$ であるため、各 Nb サイトの t_{2g} 軌道に平均して 0.2 個の価電子が存在する。そのような状態は、各サイトが d^0 または d^1 の電子配置をもった状態によって電気伝導が記述されると考えられる。このとき、 d^0 が I の非占有状態に、 d^1 が II の占有状態に対応する。 d^1 はスピン $S=1/2$ と t_{2g} 軌道の三重縮退から $g_I = 2 \times 3 = 6$ を与え、一方、 d^0 は非磁性であり軌道自由度も 1 であるため $g_I = 1$ を与える。結果として $g_I/g_{II} = 1/6$ となり、高温極限において、スピンと軌道自由度の寄与によるゼーベック係数は、 $k_B/e \times \ln(1/6) = -154$ [μ V/K] もの大きな値となる。この値は、表 1.3 から分かるように全ての d 電子配置のうち最も大きく、 d^0 に対する電子ドーブがスピンや軌道の自由度により最も大きなゼーベック係数をもたらすことを示している。これに対して、電荷自由度の寄与によるゼーベック係数は $x_I = 0.8, x_{II} = 0.2$ より、 $k_B/e \times \ln(0.8/0.2) = -120$ [μ V/K] を与える。このように、電子相関により軌道やスピンの自由度があらわになると、酸素イオンが八面体配位している結晶場で $d^0 \sim d^1$ の電子状態は高い熱電能が期待できる。

$4d^{0.2}$ 電子系の $Ba_3Nb_5O_{15}$ は、まさにこの条件を満たしており、 n 型の酸化物熱電材料として期待できるため、本研究では $Ba_3Nb_5O_{15}$ の熱電特性の評価を行った。

表 1.3 電子配置の輸送エントロピー

上段は高スピン状態の場合、下段は低スピン状態の場合である

| I | d^0 | d^1 | d^2 | d^3 | d^4 HS | d^5 HS | d^6 HS | d^7 HS | d^8 | d^9 |
|-------------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|----------|
| II | d^1 | d^2 | d^3 | d^4 HS | d^5 HS | d^6 HS | d^7 HS | d^8 | d^9 | d^{10} |
| g_I | 1 | 6 | 9 | 4 | 10 | 6 | 15 | 12 | 3 | 4 |
| g_{II} | 6 | 9 | 4 | 10 | 6 | 15 | 12 | 3 | 4 | 1 |
| $\ln(g_I/g_{II})$ | -1.79 | -0.41 | 0.81 | -0.92 | 0.51 | -0.92 | 9.22 | 1.39 | -0.29 | 1.39 |

| I | d^3 | d^4 LS | d^5 LS | d^6 LS | d^7 LS |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| II | d^4 LS | d^5 LS | d^6 LS | d^7 LS | d^8 |
| g_I | 4 | 9 | 6 | 1 | 4 |
| g_{II} | 9 | 6 | 1 | 4 | 3 |
| $\ln(g_I/g_{II})$ | -0.81 | 0.41 | 1.79 | -1.39 | -0.29 |

1.7 超伝導

本研究では、電子相関・超伝導・熱電能の観点から新規電子物性の開拓を目的としているため、1.6、1.7 節ではそれぞれ超伝導、熱電能の基礎知識について述べる。

超伝導という驚くべき現象が人類で最初に確認されたのは、1911 年のことであった。この年、ライデン大学のカマリン・オンネスらは水銀の電気抵抗が 4.2 K 付近で急激に消失することを発見した。

その後、マイスナー効果や同位元素効果などいくつかの重要な手がかりの発見を経て理論的研究が進み、1956 年にバーディン、クーパー、シュリファーの 3 人による微視的理論すなわち BCS 理論が発表され、その完成をもって超伝導現象の基本的なところは解決をみた。一方、超伝導特有の性質を記述する理論的枠組みに関しても、ロンドン兄弟による理論などを経て、ギンツブルクとランダウによる現象論 (GL 理論) が 1950 年代に完成し、その基礎が確立した。この間に第 II 種超伝導体の発見があった。

物質科学としての面では、1986 年のベドノルツとミュラーによる銅酸化物系高温超伝導の発見が特筆に値するだろう。これを契機に、世界中で超伝導フィーバーが巻き起こり、超伝導研究は再び活況を呈した。同時に、高温超伝導が従来の単純な BCS 理論では説明できない、などの理論的な課題も生まれた。近年では、フラーレン化合物、 MgB_2 などそれまでの常識を塗り替えるような高温の超伝導転移を有する新物質も発見されている。

このような変遷を経て、超伝導転移温度 T_c も図 1.13 のように、初期のなだらかな上昇から 1986 年以降の急激な上昇を記録し、現在では 1993 年に発見された $HgCaBaCuO$ の系で $T_c = 135$ K を最高値としている。しかし、この記録はここ 13 年間更新されておらず、より高い T_c をもつ超伝導体の発見が強く望まれている。

以下では、超伝導研究の重要性についてまず述べた後、超伝導の基本的性質についてまとめる。

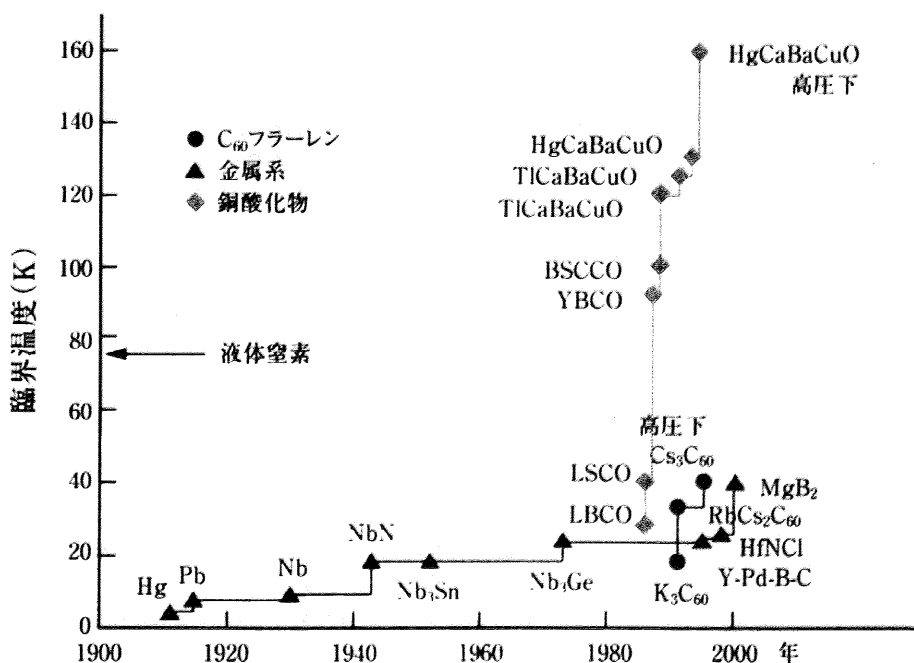


図 1.13 超伝導転移温度の変遷^[25]

1.7.1 超伝導研究の重要性

超伝導の重要性について、ここでは応用面から述べてみたい。超伝導は他の物質では代替できない魅力的な物性を数多く有している。そのため、超伝導は、省エネ化の促進や先端技術の実現のために大変期待されており、実際に実用化されている技術も多数存在する。以下では、超伝導の物性がどのように応用されているかについて述べる。

① 電気抵抗がゼロ

超伝導は、電気抵抗がゼロであり、そのため直流電流を流しても電気抵抗によるジュール熱の発生がないため、大電流を流すことができる。この臨界電流密度は超伝導線材を作る技術とも密接に関係している。現在では、高温超伝導線材の研究開発も活発に行われており、古河電工をはじめとした研究チームは、2005年の初めに世界最長 500m の高温超伝導ケーブルのフィールド試験を完了させ、将来の高温超伝導ケーブルの実用化に向けた基本的な技術の確立に成功している。高温超伝導ケーブルは、現在の送電ケーブルよりも送電ロスを大幅に減らすことができ、コンパクトなサイズで大電力を輸送できるという特徴を持っていることから、特に都市部で増加する電力需要に対処するための送電技術として有望視されている。このように、超伝導は省エネ技術として利用でき、今後ますます加速するエネルギー需要の切り札として期待されている。



図 1.14 高温超伝導ケーブルの構造

応用例) 超伝導線材、超伝導ケーブル

② 強磁場の発生が可能

超伝導体は、電気抵抗がゼロであるために、直流電流を流しても電気抵抗によるジュール熱の発生がない。そのため、大電流を流すことが可能であり、超伝導線材でコイルを作ることによって強磁場の発生が可能で超伝導マグネットとして利用されている。このように、超伝導は先端技術の実現に欠かせないテクノロジーであると言える。

応用例) 超伝導マグネット、MRI、磁気浮上列車(リニアモーターカー)



図 1.15 MRI



図 1.16 リニアモーターカー

③ 磁束の量子化

超伝導は、単一磁束量子(SFQ: Single Flux Quantum)を情報単位とする超伝導素子としても利用が期待されている。SFQ素子はSQUID(超伝導磁束量子干渉素子)を利用するものである。SQUIDとは、図1.17のように、マイクロな超伝導薄膜ループの一部に超伝導の弱い部分(ジョセフソン接合)を含み、ループ中に量子化された磁束が接合の弱結合部を通じて出入りし、磁束量子がトラップされているかいないかによって1と0を判別するデバイスである。SFQ素子の演算速度は半導体素子より2桁以上も速く、消費電力は3桁も小さいことが実証されている。情報化社会は今後ますます加速するであろう。そうなれば、超高速な情報通信網の必要性や消費電力の増大などが問題となってくる。超伝導を利用したSFQデバイスは、それらの問題を解決するポテンシャルを持った次世代技術として大変注目されている。

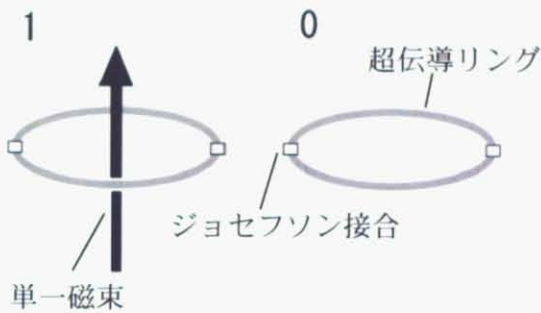


図 1.17 SFQ 素子

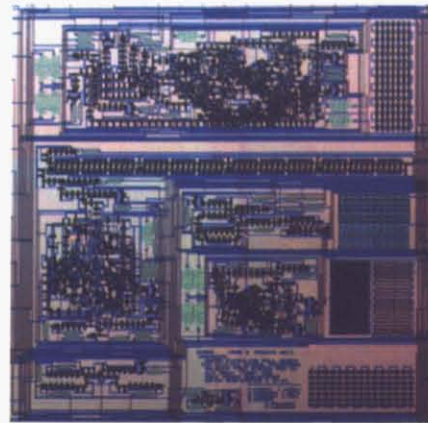


図 1.18 SFQ 集積回路

1.7.2 超伝導の基本的性質

以下では、超伝導が示す基本的性質に関して述べる^{[26],[27]}。

(1) 完全電気伝導性 (電気抵抗ゼロ)

超伝導体は、それぞれ物質固有の温度で、普通の電気抵抗の状態から超伝導状態へと相転移し、直流電気抵抗率が突然0になる。この超伝導状態に転移する温度を転移温度 T_c と呼ぶ。超伝導状態では、直流電気抵抗は厳密にゼロであるか、少なくともゼロに非常に近い。ソレノイドの中の超伝導電流の減衰が File と Mills によって、核磁気共鳴法を用いて超伝導電流に付随した磁場を精密に測定する方法で研究された。その結果、彼らは超伝導電流の減衰時間は 10^5 年以下ではないと結論している。

(2) 完全反磁性 (マイスナー効果)

T_c 以上の温度で磁場下に超伝導体をおいておき冷却していくと、転移温度に達した瞬間、超伝導体表面に内部の磁束を打ちけず向きに抵抗のない電流が生ずる。その結果、はじめに試料内部を貫いていた磁束ははじき出される形になり、超伝導体内部の磁束密度は0となる。すなわち、超伝導状態は完全反磁性を示す。これをマイスナー効果と呼ぶ。

(3) 超伝導体 ≠ 完全電気伝導体

(1)で超伝導体は完全電気伝導性を示すことを述べたが、超伝導体 = 完全電気伝導体ではない。超伝導体を完全導体と捉えようと、マイスナー効果が説明できない。以下に、磁場下での超伝導体と完全導体の違いを述べる。

まず、完全導体中の磁束密度の挙動について述べる。

通常の導体において、電流密度 j と電場 E との間には次のオームの法則が成り立つ。

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.4)$$

完全導体では、直流電気抵抗率 ρ が 0 であるため、 $\sigma = 1/\rho \rightarrow \infty$ であることを意味し、 j が有限であるためには、完全導体内の電場 E は常に 0 でなければならない。すなわち、

$$\mathbf{E} = 0 \quad (\text{完全導体の内部において}) \quad (1.5)$$

という条件が必要になる。条件(1.5)を、電磁誘導(磁束密度 B の時間変化が電場 E を誘起する現象)を記述する Maxwell 方程式のひとつ

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -c \nabla \times \mathbf{E} \quad (\text{CGS 単位系}) \quad (1.6)$$

に代入することにより、

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad \therefore \mathbf{B} = C (\text{定数}) \quad (1.7)$$

を得る。したがって、古典電磁気学からは、完全導体内部の磁束密度は常に一定であり、変化しないことが分かる。説明の便宜上、ある転移温度以下で完全導体になる仮想的な物体 A を想定すると、式(1.7)より、物体 A は完全導体に転移した瞬間の磁束をそのまま保つという結論が導かれる。

一方、超伝導状態においては、式(1.4)における定数 C は任意ではなく、常に 0 でなければいけない。すなわち、超伝導状態での磁束密度は

$$\mathbf{B} = 0 \quad (\text{超伝導体の内部において}) \quad (1.8)$$

という条件を満たさなければならない。つまり、超伝導体は超伝導状態に転移した瞬間の磁束がどうかに関係なく、内部では常に $B=0$ となる。この現象こそマイスナー効果であり、超伝導体 ≠ 完全電気伝導体 という根拠のひとつである。

この超伝導状態と完全電気伝導体の磁場下の振る舞いを図 1.19、1.20 を用いてもう少し分かりやすく説明する。先ほどと同様に、ある転移温度以下で完全導体になる仮想的な物体 A を想定する。最初、図 1.19(a)のように、ゼロ磁場において穴の空いていない物体 A を冷却して転移温度以下にし、完全導体の状態に転移させる。このとき、外部磁場を加えると完全導体表面にゼロ抵抗の電流が誘起され、完全導体になる前のゼロ磁場状態が保たれる。その後磁場をゼロにすると最初の状態に戻る。これに対し、図 1.19(b)のように最初磁場を印加しておき、物体 A を転移温度以下に冷却すると抵抗は 0 になるが、完全導体内の磁束に変化はない。この状態で磁場をゼロにすると磁束密度は変化できず、これを維持するように永久電流が生じ磁石と化す。以上のことは、式(1.7)が示すように完全導体内部の磁束密度は常に一定であり、変化しないことを表している。

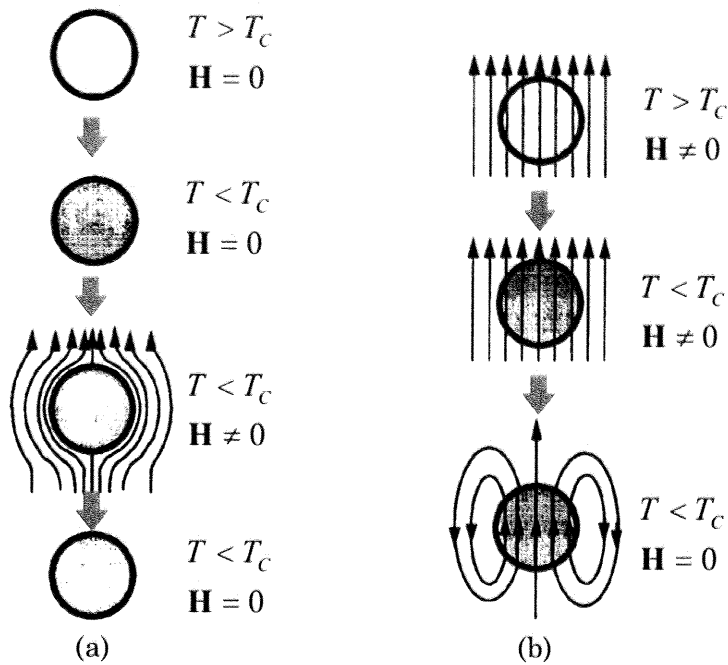


図 1.19 完全導体の磁場下の振る舞い

次に、超伝導体の磁場下の振る舞いについて述べる。最初、穴のあいていない超伝導体を転移温度以下まで冷却した後、外部から磁場を印加すると、図 1.20(a)のように、完全導体の結果と同じく超伝導体内の磁束密度はゼロに保たれ、ここで、磁場をゼロにすると最初の状態に戻る。次に、図 1.20(b)のように転移温度以上で磁場下に超伝導体をおいておき冷却していくと、転移温度に達した瞬間、超伝導体表面に内部の磁束を打ち消す向きに抵抗のない電流が生ずる。この点が超伝導体と完全導体が本質的に異なる点である。これは、式(1.5)が示すように、超伝導体は超伝導状態に転移した瞬間の磁束がどうであるかに関係なく、内部では常に $B=0$ となることを表す。これが、マイスナー効果である。

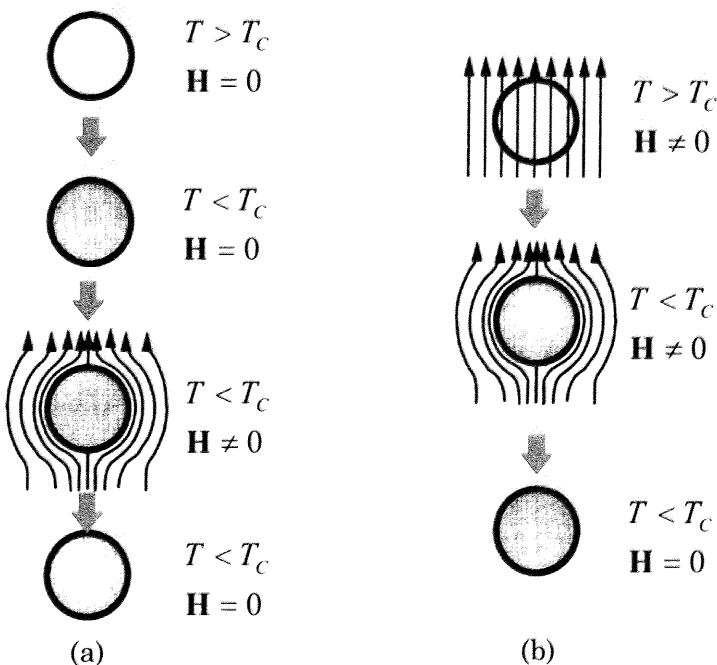


図 1.20 超伝導体の磁場下の振る舞い

(6) 臨界磁場

超伝導状態を保つためには、温度 T が転移温度以下であるばかりでなく、外部磁場が印加されている場合、その磁場の大きさが超伝導体固有のある磁場の値以下でなくてはならない。 $T \leq T_c$ において、円筒形の第 I 種超伝導体はその円筒軸方向と平行に外部磁場を印加していく。磁場の大きさを増加していき、それがある値 H_c 以上になると、超伝導状態は破れて、常伝導状態になる。逆に、この温度 T で磁場を H_c 以下に減ざると、超伝導状態が再び現れる。この磁場の限界値 H_c を臨界磁場と呼ぶ。その大きさは温度 T の関数であり、経験的に、2 次関数

$$H_c(T) = H_c(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\} \quad (1.9)$$

によって表される。ここで、 $H_c(0)$ は、絶対零度における臨界磁場であり、第 I 種超伝導体では、数百 Oe 程度である。この経験則は臨界磁場のパラボリック則と呼ばれている(図 1.21)。

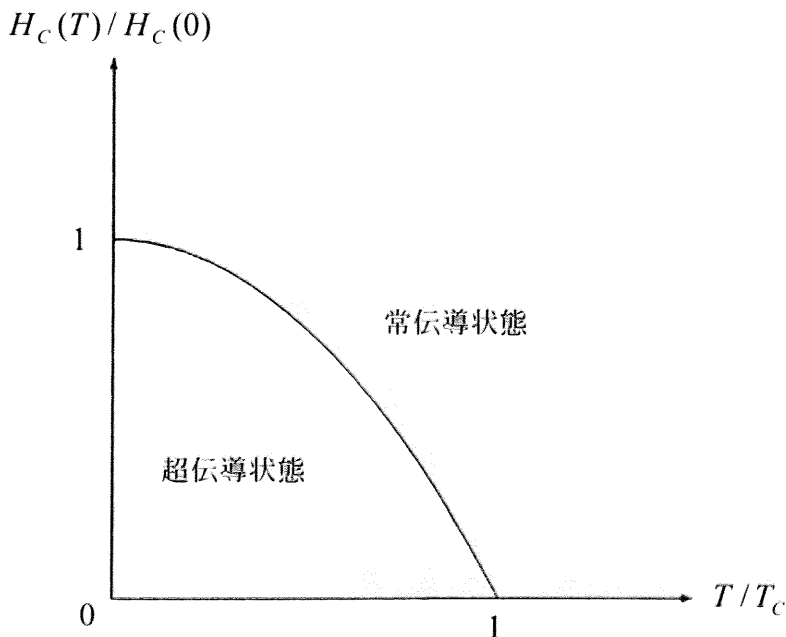


図 1.21 臨界磁場のパラボリック則

(5) 超伝導状態は熱力学的な相

超伝導状態は熱力学的平衡状態であり、熱力学変数(例えば温度 T と磁場 H)の値を決めれば、その過去の履歴とは無関係に、超伝導状態は一義的に決定される。これを具体的に示したのが図 1.22 の温度-磁場平面上の超伝導体の相図である。常伝導相の①の点から出発して、超伝導相の④の点に至る2つの経路を示している。①→②→④、①→③→④の経路に依らず、 T と H の値によって一義的に④の超伝導状態が決定される。すなわち、常伝導状態 \leftrightarrow 超伝導状態の移り変わりは、相転移と捉えることができる。磁場がないときの超伝導転移は 2 次相転移であり、転移に際して潜熱は伴わず、比熱の跳びをとらなう。

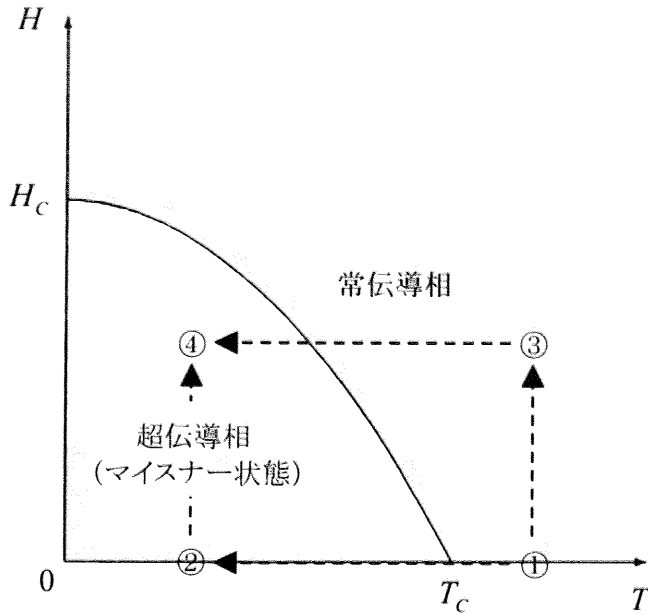


図 1.22 温度-磁場平面上の超伝導体の相図

(6) 比熱

磁場がないときの超伝導転移は 2 次相転移であり、図 1.23 のように比熱の跳びをともなう。ゼロ磁場下の低温領域における金属超伝導体の比熱の温度依存性について述べる。 $T > T_c$ の温度領域で現れる常伝導状態の定積比熱 C_V^N は、通常の金属で見られる温度 T に比例した典型的な電子比熱を示す。これに対し、 $T \leq T_c$ で遭われる超伝導相に入ると、このときの比熱 C_V^S は、 T_c 直下では電子比熱を大きく上回るが、 $T \rightarrow 0$ とともに、

$$C_V^S \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad k_B: \text{ Boltzmann 定数} \quad (1.10)$$

に従い 0 になる。BCS 理論によれば、 T_c における比熱の跳びの大きさは $\Delta C = 1.43 C_n(T_c) = 1.43 \gamma T_c$ である ($C_n(T)$: 常伝導金属の電子比熱、 γ : 電子比熱係数)。

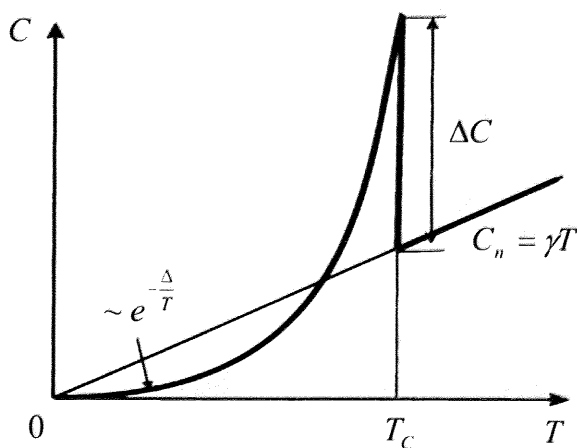


図 1.23 超伝導状態および常伝導状態の比

(7) 第I種超伝導体と第II種超伝導体

超伝導体には、第I種超伝導体と第II種超伝導体と呼ばれるものが存在する。第I種超伝導体に属するものはその多くがHg、Sn、Alなどの単体元素金属である。第I種超伝導体の磁化曲線は図1.24(a)のようになる。第I種超伝導体では臨界磁場 H_c において超伝導状態から常伝導状態へと転移する。典型的な第I種超伝導体の H_c ($T=0$)の値はたかだか数百 Oe 程度である。

これに対して、多くの合金や化合物超伝導体は図1.24(b)のような磁化曲線を示し、第II種超伝導体と呼ばれる。この磁化曲線は下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} という2つの臨界磁場で特徴づけられる。磁場が H_{c1} 以下のときは超伝導状態であるが、 H_{c1} を越えると超伝導状態を保ったまま磁場が試料内部に侵入する。最終的に超伝導状態が壊れて常伝導に転移するのは H_{c2} においてである。 H_{c2} の値は物質によって大きく異なり、数十 T を越えるものもある。

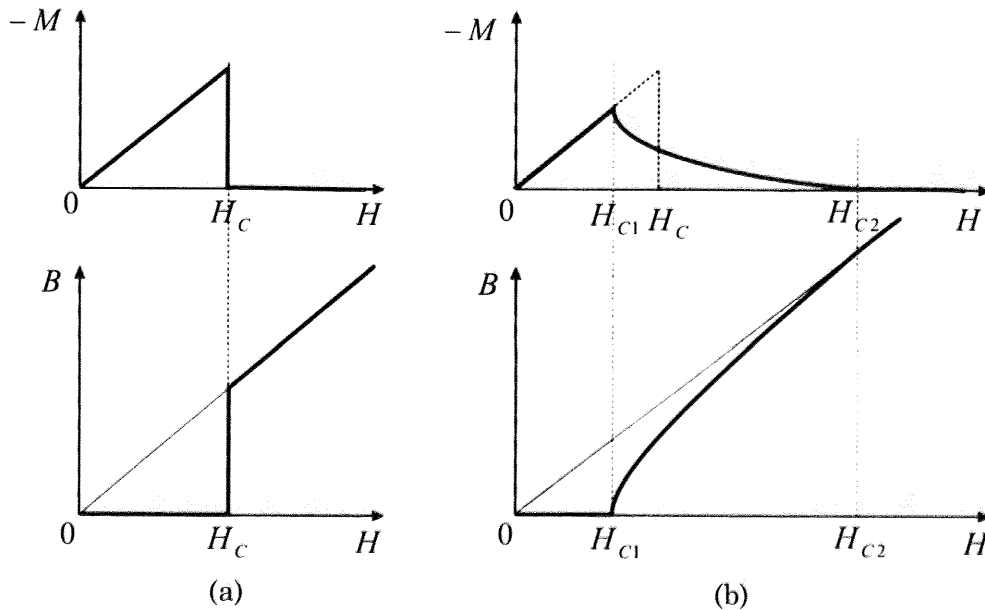


図1.24 (a) 第I種超伝導体、および(b) 第II種超伝導体の熱平衡磁化 M と内部磁束密度 B の外部磁場依存性

ある超伝導体が第I種であるか第II種であるかはコヒーレンス長 ξ と磁場侵入長 λ の大小関係によって決まる。ここで、ギンツブルク-ランダウ(GL)パラメーター κ を次の式で定義する。

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.11)$$

第I種、第II種は次の式で決定される。

$$\begin{aligned} \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} & \quad \text{ならば、第I種超伝導体} \\ \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} & \quad \text{ならば、第II種超伝導体} \end{aligned}$$

1.8 熱電能^{[28],[29]}

熱電変換材料は、物質中の熱流と電流が相互に影響を及ぼしあう効果を利用することで、温度差による発電や、電流による冷却を行う素子に用いられている。熱電変換材料を用いれば、小型で高信頼性の素子での、自動車の廃熱を利用した発電や、フロンガスを用いない冷却など、非常に環境負荷の小さな発電や冷却が可能となる。しかし現在、熱電変換素子のエネルギー変換効率是一般的なタービンを用いた発電や圧縮機を用いた冷蔵庫などの効率の 1/3 以下であり、しかも性能対価格比が悪いことから、一般的には普及していない。このため、より高い性能をもつ熱電変換材料の開発が望まれている。

熱電変換素子は、図 1.25 のように n 型と p 型の半導体熱電変換材料を接合することによって構成される。熱電変換材料として、従来 Bi_2Te_3 などの 3 次元構造のナローギャップ半導体を中心に開発が進められてきた。高対称結晶ではバンドの縮重度が高くなる可能性があり、これにより生じる大きな状態密度を熱電性能の向上に利用できるからである。近年、さらに高性能化を目指し、電子系を乱すことなく格子の熱伝導率を下げるために、rattling する原子をもつ構造をしている充填スキテルダイトなどの新しい熱電材料の開発が進められている。しかし 1965 年頃までに従来型 Bi-Te 系合金で最高の性能が確立されて以来、現在までそれを越える材料は開発されていない。さらに新しい設計指針に基づいた熱電変換材料開発が必要となっている。

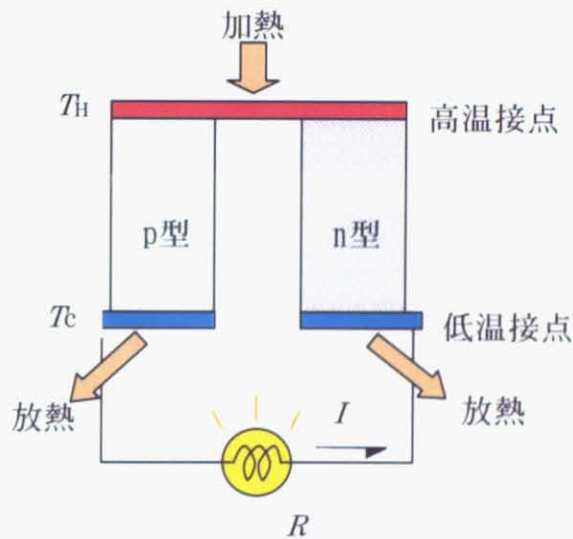


図 1.25 半導体による熱電発電

1.8.1 高性能熱電材料の重要性

熱電変換素子とは、電気的キャリアの拡散力の温度依存性を利用することで、熱エネルギーと電気エネルギーを固体中で相互に変換できる素子である。

熱電変換素子の長所として以下のことがあげられる。

- (i) 温度差をつけるだけで電力が得られる。
- (ii) エネルギー変換の際に CO_2 などの老廃物を出さない、フロンを使用しない冷却や排熱からの電力獲得が可能、といったように環境負荷が小さい。
- (iii) 電流に対応して即時熱応答をもつため冷却・加熱素子として精密な温度制御が可能。
- (iv) 機械的な駆動部分がないので小型化が可能で音や磨耗がなく、無振動で極微小面積を冷却・加熱できる。

(v) 試料の寿命までエネルギーを変換し続けられる。

このように非常に多くのメリットがある熱電変換材料の開発は重要である。しかし現在、熱電変換は効率が低く(無次元性能指数 $ZT \sim 1$)、コンプレッサーを用いる冷却 ($ZT \sim 3$) と比較すると、効率ははるかに劣っている。そのため非常に高価なのが欠点で、経済性よりも信頼性や利便性が求められる特殊なものに用途が限られている。例えば、携帯用の小型冷蔵庫やワインセラー、計算機の CPU や赤外線検出器の冷却器、医療機器、熱電対温度計や、NASA の宇宙探査機の電力源などに熱電材料が使われている。

高い熱電変換効率が実現できれば、熱電材料は産業用から民生用にまで広く普及する可能性があり、現在さらに高性能な熱電材料の開発が求められている。

1.8.2 熱電現象

熱電現象は、①ゼーベック効果、②ペルチェ効果、③トムソン効果の 3 つの熱力学的相互作用に基づいている。以下では、それぞれについて説明する。

① ゼーベック効果

ゼーベック効果とは、図 1.26 のように、2種の異なった物質 a と b で閉回路をつくり、その両接合部を異なった温度に保つと、この温度差に比例して回路に起電力を発生する現象である。こうした2種の物質の接合は熱電対とよばれ、ここに発生する起電力は熱起電力とよばれる。熱電対の高温および低温接合部の温度をそれぞれ T_h [K]、 T_c [K] とすると、熱起電力 V [μ V] は、

$$V = S_{ab}(T_h - T_c) \quad (1.12)$$

で表される。 S_{ab} は単位温度差あたりの起電力で、一对の物質に固有の値であり、ゼーベック係数とよばれる。その単位は [μ V / K] となる。

この現象は、高温接点側の熱エネルギーが大きいと、低温接点側へ移動しようとするキャリアが多くなり、起電力が生じるために起こる。ゼーベック係数が正ならキャリアは正孔、ゼーベック係数が負ならキャリアは電子である。

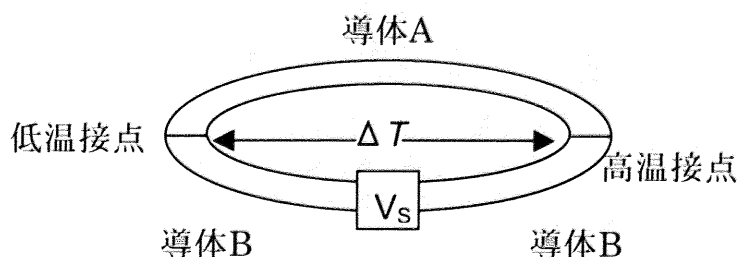


図 1.26 熱電対 a,b におけるゼーベック効果の概念図

② ペルチェ効果

ペルチェ効果とは、図 1.27 のように熱電対を一定温度に保ちながら電流を通ずると、これらの接合部でジュール熱以外の熱の発生または吸収のおこる現象である。この効果は可逆的で、回路に通ずる電流の向きを逆にすると、熱の発生と吸収も逆になる。回路に電流 I [A] を流し、a から b への接合部で発熱するとき、発熱量 Q [W] (放出のとき $Q > 0$) は、

$$Q = \pi_{ab} I \quad (1.13)$$

で表される。 π_{ab} はペルチェ係数とよばれ、その単位は [V] である。つまりペルチェ係数は接合部を 1 クーロンの電気量が通過したときに発生 (吸収) される全熱量となる。

この現象は、2 つの導体間で、その中に存在するキャリアにエネルギー差があるため、界面を通過するときその差に相当するエネルギーを放出、または吸収することによって生ずる。これは、図 1.28 のような金属-半導体接合を考えると理解しやすい。金属における電流はフェルミエネルギーに相当するエネルギーをもつ電子が担い、n 型半導体における電流は伝導体の電子によるものである。金属と半導体を接合すると互いのフェルミ準位が一致し、界面の半導体側に電子が流出して安定化する。その結果、界面での半導体中の伝導電子のポテンシャルは接合前より高くなる。金属から n 型半導体へ電流が流れると、電子は n 型半導体から金属に移動し、 $E'_c - E_F$ に相当するエネルギーを格子に与え、接合境界で放熱が生じる。逆に n 型半導体から金属に電流を流せば電子はポテンシャル障壁を乗り越えるために $E'_c - E_F$ 分のエネルギーを格子から受け取るので吸熱が生じる。金属と p 型半導体を接合した場合は n 型半導体と逆になり、金属から p 型半導体に電流を流すと吸熱、p 型半導体から金属に電流を流すと放熱が生じる。

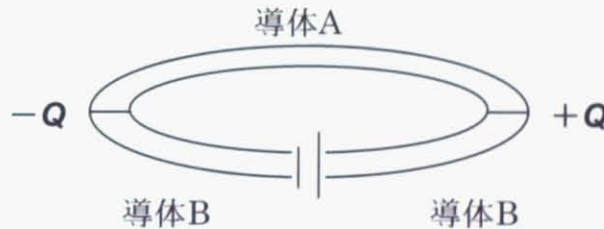


図 1.27 熱電対 a,b におけるペルチェ効果の概念図

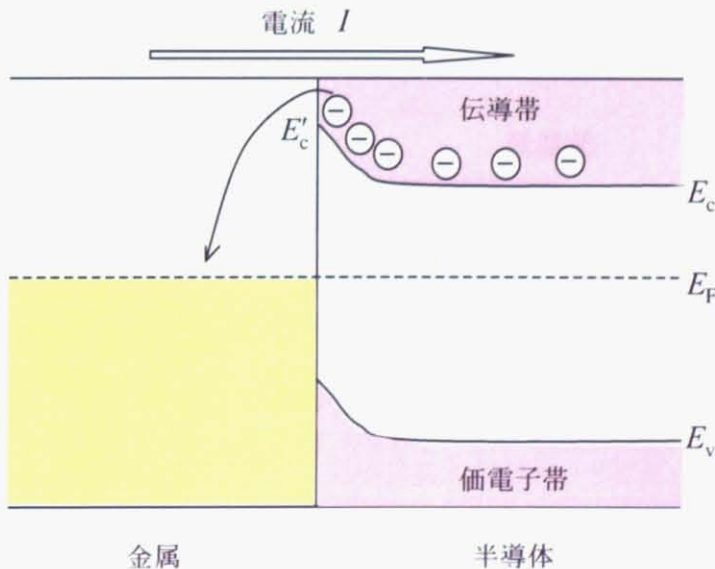


図 1.28 金属と n 型半導体の接合におけるエネルギー帯模式図

③ トムソン効果

トムソン n 効果とは、一様な金属線の一部に温度差 ΔT があるとき、ここを電流 I [A] が通過すると、その温度の変わり目で、

$$Q = \tau I \Delta T \quad (1.14)$$

の熱量が発生または吸収される現象で、 τ はトムソン係数とよばれる物質に固有の定数で、単位は [V / K] である。これは単位電流、単位温度勾配に対し、単位時間あたり発生または吸収される熱量と定義される。 τ の符号は電流が高温側から低温側へ流れるとき熱が発生すれば正であるとする。トムソン効果も、場所によるキャリアのエネルギーの差が原因となっている。図 1.29 に示したように、電流を高温部から低温部に流すと、電子は低温部から高温部に移動する、つまり電子は低エネルギー状態から高エネルギー状態に持ち上げられる。このエネルギーは試料から熱を吸収することによって得られ、試料の冷却がおこる。電流を逆向きに流せば、電子は高エネルギー状態から低エネルギー状態に移り、熱を放出するので試料が発熱する。この熱は内部抵抗によって生じるジュール熱とは異なり、熱電能の温度依存性と温度勾配がないと発生しない。

トムソン係数とゼーベック係数の間には、ケルビンの関係式

$$T \frac{dS_{ab}}{dT} = \tau_a - \tau_b \quad (1.15)$$

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad (1.16)$$

が成り立っており、今、

$$S_a = \int_0^T \frac{\tau_a}{T} dT, \quad S_b = \int_0^T \frac{\tau_b}{T} dT \quad (1.17)$$

とかくと、

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (1.18)$$

となる。 S_a と S_b は、物質 a および b の絶対ゼーベック係数である。このように任意の物質の接合のゼーベック係数は、それぞれの物質の絶対ゼーベック係数から算出できる。同様の加算性はペルチェ係数でも成り立っている。個々の金属のゼーベック係数は絶対零度で 0 と定めれば、すべての温度領域でゼーベック係数を一意に定めることができる。



図 1.29 トムソン効果の概念図

以上の3つの熱電効果は、すべてキャリアに対する熱力学的な取り扱いによって導き出せる現象であり、相互に独立ではない。

1.8.3 熱電冷却と熱電発電

(1)熱電冷却

熱電冷却とは Peltier 効果による吸熱を用いて行う冷却である。図 1.30 に示すように p 型半導体と n 型半導体を金属板1で接合する。n 型半導体から p 型半導体の向きに電流を流すと、金属板1の接合部は吸熱し、金属板2と半導体の接合部分は発熱する。金属板2と半導体の接合部で発熱した熱量を奪い温度を T_H で一定に保てば、金属板1と半導体の接合部はある温度 T_C まで冷却される。

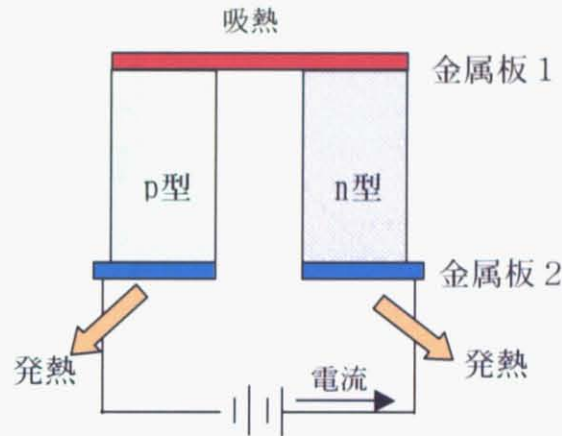


図 1.30 熱電冷却の原理。

この系全体の熱電能は、

$$S_{np} = S_p - S_n \quad (1.19)$$

で与えられ、p-n 接合部における Peltier 効果による吸熱量 Q_{np} は(1.13),(1.16)式を用いて、

$$Q_{np} = S_{np} IT_C \quad (1.20)$$

で表せる。

また金属板2と半導体の接合部から、熱伝導によって p-n 接合部に流れ込む熱量 Q_m は、熱伝導を K として、

$$Q_m = K(T_H - T_C) \quad (1.21)$$

となる。電流によって発生するジュール熱は、内部抵抗を r として $Q_j = I^2 r$ であり、このうち半分は金属板2側、半分は p-n 接合側に行くとすると、p-n 接合部での総吸熱量は、

$$Q_{\text{total}} = S_{pn} IT_C - K(T_H - T_C) - \frac{1}{2} I^2 r \quad (1.22)$$

となる。これをグラフにすると図 1.31 のようになる。図からわかるように、吸熱量を最大にするのに最適な電流値が存在する。

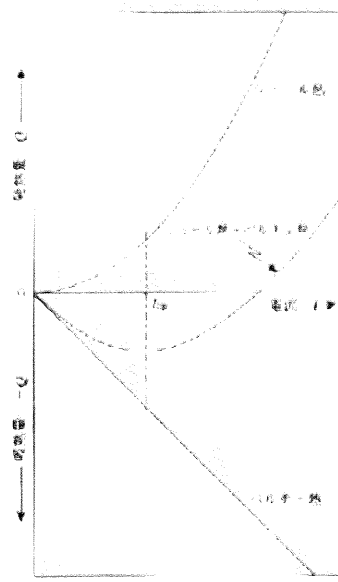


図 1.31 冷接合に入る熱量の電流依存性^[23]。

図 1.30 の回路で消費される電力 P は、

$$P = \{Ir + S_{pn}(T_H - T_C)\}I \quad (1.23)$$

である。熱電冷却回路における電力消費量に対する吸熱量の割合を成績係数 $\phi = |Q_{\text{total}}|/P$ と定義する

と、

$$\phi = \frac{S_{pn}IT_C - K(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I^2r}{I^2r + S_{pn}(T_H - T_C)I} \quad (1.24)$$

と表せる。 $K = \kappa_p A_p + \kappa_n A_n$, $r = \left(\frac{\rho_p}{A_p} + \frac{\rho_n}{A_n}\right)l$ (ただし A は p 型 n 型半導体の断面積、 l は長さ)を

用いて成績係数の最大値を求めると、

$$\phi_{\max} = \frac{T_H}{T_H - T_C} \frac{M - (T_H/T_C)}{M + 1} \quad (1.25)$$

$$M = \sqrt{1 + \left\{ \frac{S_{pn}^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} \right\} \frac{T_H + T_C}{2}} \quad (1.26)$$

となる。ここで p 型あるいは n 型材料のどちらか一方が超伝導体のように物理定数が零のものを考え、

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (1.27)$$

とおくと、 ϕ_{\max} を大きくするには M を大きく、すなわち Z を大きくすればよいことがわかる。この Z が熱電変換材料の性能を示す数値として一般的に用いられている。

低温接合部が周囲と完全に遮断され、熱の流入がないとき吸熱量は零となり、低温接合部の温度は最も低下した状態となる。つまり(1.25)式の $\phi_{\max} = 0$ となり、このとき

$$(T_H - T_C)_{\max} = \Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T_C^2 \quad (1.28)$$

となり、最大温度降下が Z から求まる。

(2)熱電発電

熱電発電を行うには、図 1.25 のような閉回路を作る。この回路の p-n 接合電極を加熱すると、両分岐端電極との間に熱起電力による電位差 V が発生し、外部負荷抵抗 R を通じて電流 $I = V^2 R$ が流れる。

発電効率は、外部抵抗で取り出す電力 $P = I^2 R$ と熱源から供給される熱量を考えればよい。高温接合で熱源から吸収する熱量は

$$Q_{\text{pn}} = S_{\text{pn}} I T_H \quad (1.29)$$

である。熱電冷却と同じく、高温接合部から低温接合部に運ばれる熱量 Q_m は(1.20)式と同様で、ジュール熱は内部抵抗を r として $Q_j = I^2 r$ で表される。よって熱源から高温接合部に供給される総熱量は

$$Q_{\text{total}} = S_{\text{pn}} I T_H + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2} I^2 r \quad (1.30)$$

となる。

この閉回路の発電効率は

$$\eta = \frac{P}{Q_{\text{total}}} = \frac{I^2 r}{S_{\text{pn}} I T_H + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2} I^2 r} \quad (1.31)$$

と表される。熱電冷却と同様に K と r を代入して最大効率を求めると、

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{M - 1}{M + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1.32)$$

$$M = \sqrt{1 + \frac{S_{\text{pn}}^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} \frac{T_H + T_C}{2}} \quad (1.33)$$

となる。ここで p 型あるいは n 型材料どちらかの物理定数を零とすれば性能指数 Z は(1.27)式と同様になる。つまり熱電発電でも、発電効率を大きくするには Z を大きくすればよい。

1.8.4 熱電特性の評価

熱電変換材料の評価指数をまとめておく。熱電特性の評価として、まず素子からとりだせる電力の指標となる出力因子 P がある。出力因子は Seebeck 係数 S [V/K]、電気抵抗率 ρ [$\Omega \text{ cm}$] を用いて

$$P = \frac{S^2}{\rho} \quad [\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}] \quad (1.34)$$

で表される。図 1.32 のように、熱電材料を起電力 S 、内部抵抗 ρ の電池とみなしたとき、この電池から取り出せる最大電力が式(1.34)の出力因子である。

次に、熱電変換効率の指標となる性能指数 Z もよく用いられる。性能指数は、素子からとりだせる電力に加え、材料の熱伝導による熱エネルギーの損失も考慮して、出力因子を熱伝導率 κ [$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$] で除した式

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad [\text{K}^{-1}] \quad (1.35)$$

で表される。あるいはこれに温度をかけた無次元性能指数 ZT で熱電特性が評価される。 ZT が大きいほど効率のよい熱電材料であり、カルノーサイクルでは ZT が無限大となる。 $ZT \sim 3$ が実現できれば、冷蔵庫など一般民生用途にも十分実用可能である。

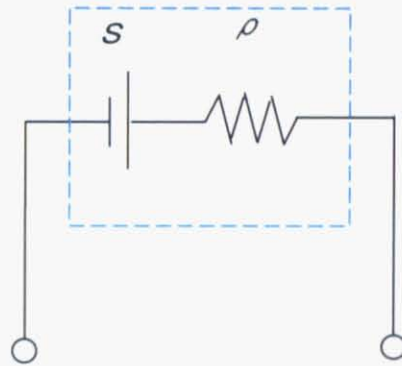


図 1.32 熱電材料の概念図

1.8.5 熱電能

Seebeck 効果を引き起こす要因として、拡散熱電能とフォンドラッグ熱電能がある。導体中に温度勾配があると、高温側の電子は低温側へ拡散し、電流が流れる。また、フォノンも同様に高温側から低温側へ拡散し、このとき電子がフォノン流にひきずられると、その分多くの電流が流れることになる。回路が開いているときは電流は流れず、導体中に電流を阻止するような電場が生じる。これによって導体の両端に生じる電位差が熱起電力である。

電子の局所的な分布関数の、温度勾配による時間変化、電場による時間変化、散乱による時間変化を考慮し、定常状態で $j = 0$ と考えると、Seebeck 係数は、

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial \ln E} \right]_{E_F} \quad (1.36)$$

と表される。さらに、Seebeck 効果には、フェルミ面上の電子だけが寄与しているので、フェルミ面にわたっての平均として緩和時間 $\langle \tau(E) \rangle$ 、速度 $\langle v(E) \rangle$ とし、状態密度 $n(E)$ を用いて

$$\sigma = \langle \tau(E) \rangle \langle v(E) \rangle^2 n(E) \quad (1.37)$$

となるので、(1.36)式に代入して

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \left[\frac{\partial \ln n(E)}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln v(E)^2}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln \tau(E)}{\partial \ln E} \right]_{E_F} \quad (1.38)$$

となる。

Seebeck 係数は状態密度のエネルギー依存性が大きいほど大きくなる。簡単に図示したものが図 1.33 である。 $T = 0\text{K}$ の状態を図 1.33(a)とすると、温度が有限の値 T_a になったとき、図 1.33(b)のようにフェルミ分布関数

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.39)$$

はフェルミエネルギー近傍のおよそ $k_B T_a$ に相当するエネルギー幅において絶対零度の状態からずれが生じる。化学ポテンシャル μ は $f = 1/2$ となるエネルギーで、温度が上昇しても総電子数が変わらないため、状態密度の傾きが正の場合、化学ポテンシャルは μ_0 から μ_a に下がる。状態密度の傾きが大きいほど化学ポテンシャルのシフトが大きくなり、大きな電位差がつく。こうして物質中に温度差をつけると起電力が生じる(図 1.34)。



図 1.33 状態密度とフェルミ分布関数

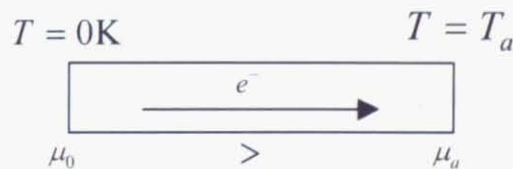


図 1.34 温度勾配があるときの電位差

1.8.6 熱電特性の高性能化

上記の性能指数から、熱電材料の性能を向上させるには、Seebeck 係数を大きく、電気抵抗率と熱伝導率を小さくすればよいことがわかる。つまり、究極の熱電材料は、結晶のように電気をよく伝え、ガラスのように熱はほとんど伝えないものであり、この仮想概念は、PGEC(Phonon Glass Electron Crystal)とよばれている。しかしここで問題となるのが、Wiedemann-Frantz 則による電子の熱伝導率と電気伝導率の比の制限である。キャリアを増やして電気抵抗率を小さくしようとすれば、同時にキャリアが熱もよく伝え熱伝導率が高くなってしまふ。これが高い熱電特性を実現することを困難にしている。

熱伝導率 κ は格子からの寄与 (κ_p) と電子からの寄与 (κ_e) の和、

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e \quad (1.40)$$

で表される。仮に、フォノンが熱を伝えず、電子のみが熱伝導に寄与すると

$$Z = \frac{S^2}{\rho \kappa_e} \quad (1.41)$$

となり、これと Wiedemann-Franz 則

$$L = \frac{\rho \kappa_e}{T} = 2.45 \times 10^{-8} \text{ [W } \Omega \text{ K}^{-2}] \quad (1.42)$$

から、

$$ZT = \frac{S^2}{L} \quad (1.43)$$

となる。ここから、 $ZT = 1$ を達成するためには、 $S > 150 \text{ [}\mu\text{V / K]}$ が必要であることがわかる。さらに実際はフォノンの寄与を無視できないので、より大きな Seebeck 係数が必要となる。

つまり高性能な熱電材料を開発するには、大きな Seebeck 係数をもつ物質を用い、さらにフォノンだけを散乱するような工夫をして熱伝導率への格子の寄与をできるだけ小さくすることが重要である。ガラスの熱伝導率は数 $\text{mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、この程度の値が熱伝導率の目標値となる。加えて、電気抵抗率を小さくすることも、大電力を取り出すためには重要である。このような条件を満たすために近年様々な工夫をこらした材料開発がおこなわれている。

1.8.7 現在までの熱電材料の開発状況

一般的に金属は電気抵抗率は小さいが、Seebeck 係数も数 $\mu\text{V/K}$ と小さく、熱電材料として性能が劣る。逆に絶縁体は、Seebeck 係数は大きい、キャリア数がかなり少ないため電気抵抗率が大きくなってしまい、これも熱電材料には適さない。この中間の半導体領域で熱電特性は最適化される。シングルバンドモデル及び、Maxwell-Boltzmann 分布を仮定した Ioffe による理論では、図 1.35 に示すように、 ZT および出力因子はキャリア濃度が $10^{19} / \text{cm}^3$ 近傍の高濃度にドーブした半導体で最適になることが明らかになった。金属とナローギャップ半導体のバンド図(図 1.36)を比較するとナローギャップ半導体が熱電材料に適していることがわかる。バンドのちょうど半分まで電子が占有している典型的な金属の場合、有限温度でフェルミ分布関数に従い電子分布が変わったとしても、化学ポテンシャルの変化はほとんどない。一方ナローギャップ半導体の場合は電子が伝導帯に励起され、大きな化学ポテンシャルのシフトがおこり Seebeck 係数が大きくなる。

そして従来の熱電変換材料開発は、ナローギャップ半導体かつ3次元電子系物質においておこなわれて

きた。3次元高対称結晶ではフェルミエネルギーを横切るバンドの縮重度が高くなる可能性があり、バンドの縮重が多いほど状態密度のエネルギー依存性が大きくなるため、Seebeck 係数が大きくすることができる。

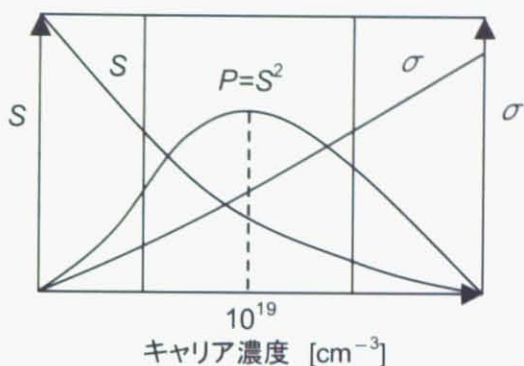


図 1.35 キャリア濃度と出力因子の関係

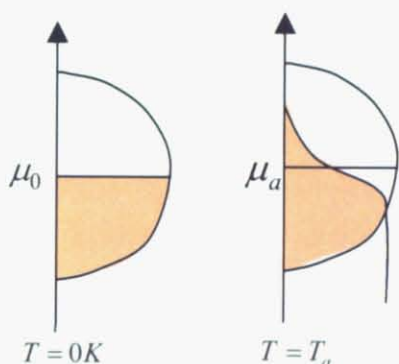


図 1.36(a) 金属のバンド図

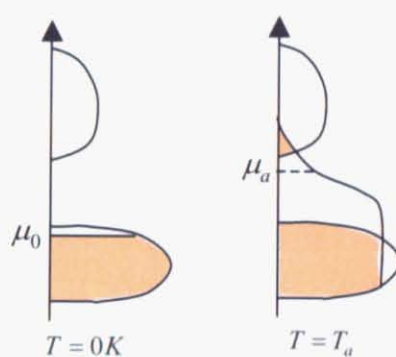
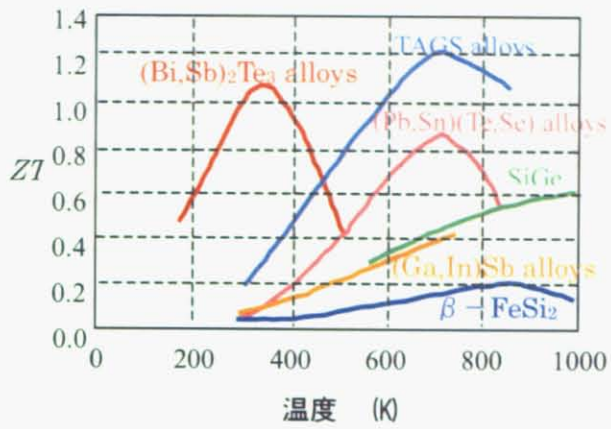
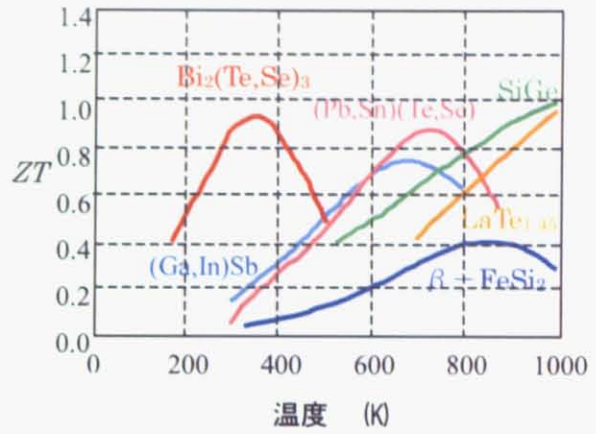


図 1.36(b) ナローギャップ半導体のバンド図

1950 年代 Ioffe がこの理論を提唱して以来、熱電材料の開発は、キャリア濃度を最適化するという指針で半導体中心におこなわれた。さらに、重い元素や合金の使用により格子の熱伝導率を低下させる、電気陰性度の差が小さい元素を組み合わせ移動度を大きくし、ある Seebeck 係数での電気抵抗率を下げる、などの工夫により熱電特性を向上させようと試みられてきた。そして 1965 年頃までにビスマス-テルル系合金が室温でもっとも優れた熱電特性をもつことが実証された。図 1.37 に既存の熱電材料の性能指数を示した。しかしそれ以後何十年にもわたって熱電変換効率は大きく向上はせず、 $ZT = 1$ の壁を大きくこえることはできなかった。さらに 200K 以下の低温で使える熱電変換材料の開発もされなかった。



(a) p 型半導体



(b) n 型半導体

図 1.37 従来の半導体熱電変換材料の無次元性能指数

第2章 目的

第1章「背景」でも述べたように、本研究の目的は、電子相関・超伝導・熱電材料の観点から、新規電子物性を開拓することである。そして、その対象物質群として4d遷移金属酸化物に着目した。4d電子系は3dと5d電子系の上に位置することから、緩やかな電子相関のある金属的な状態が期待できる。そして、このような電子状態において、3d電子系とは異なった物性を示す新規な超伝導や熱電材料が開拓できるのではないかと考えた。特に、4d遷移金属酸化物の中でもNb酸化物に着目し研究を行った。1.2節で見えてきたように、Nb酸化物は幅広い価数と多彩な結晶構造をとるために、物性制御の自由度が高く、物質開発の観点から好ましいためである。

このような方針に従って、以下の節で述べるように3つの観点から研究を行った。

2.1 4d電子系 BaNbO₃ の電子相関

本研究では、緩やかな電子相関があり金属的な状態が期待できる4d電子系において、3d電子系とは異なった物性を示す新規な超伝導や熱電材料が開拓できるのではないかと考えた。そこで、まず、4d電子系は相関のある電子系として捉えることができるかどうか、を明らかにするために、遷移金属酸化物で典型的なペロブスカイト構造をもつ BaNbO₃ の物性を評価した。BaNbO₃ の電子配置は4d¹である。特に、磁化率と電子比熱の測定値から Wilson 比を求めることで、電子相関の存在を評価した。その結果、BaNbO₃ に電子相関が存在することが明らかになった。この内容については、4.1節「BaNbO₃ の物性評価」において詳しく述べる。

BaNbO₃ の物性に対する Ba 量の影響

また、Ba量を変化させることで BaNbO₃ の物性がどのように変化するかを調べる目的で、Ba量を変化させ、Ba_xNbO₃ の合成を試みた。Ba量を変化させることは、フィリング(キャリア量)を変えることに相当する。BaNbO₃ から Ba量を減らすことはキャリア(電子)を減らすことになり、Ba量の増やすことは電子ドーピングを行うことに相当する。

BaNbO₃ の物性に対する O₂ アニールの影響

BaNbO₃ の酸素量を変化させることも、Ba量を変えることと同様にフィリングを変化させる。酸素量を増やすことは、BaNbO₃ へホールドーピングすることに相当する。したがって、BaNbO₃ の O に不定比性はあるのか、あるならば O 量の変化で物性はどのように変わるかを調べるために、BaNbO₃ を O₂ 雰囲気下でアニールし酸素量の制御を試み、物性の変化を調べた。

2.2 BaNbO_{3-x} の超伝導の検証

G.K.StrukovaらはOが大きく欠損した BaNbO_{3-x} において $T_c = 18 \sim 20$ K、 $Y_xBa_{1-x}NbO_{3-x}$ では $T_c = 23$ K とかなり高い T_c の超伝導を報告している。これらの超伝導は今のところ未確認であるが、もし BaNbO_{3-x} や $Y_{0.2}Ba_{0.8}NbO_{3-x}$ の超伝導が真実であるならば、これは重要な可能性を示唆している。それは、その周辺物質において更に高い T_c を持つ新超伝導体の存在が期待されるためである。このことは、1986年に始まった一連の銅酸化物高温超伝導体の発見の経緯からも類推できる。また、このような高い T_c に電子相関

が寄与している可能性も考えられる。そこで、本研究ではこの BaNbO_{3-x} の超伝導の検証を目的とし、研究を行った。しかし、結果として、数多くの合成を試みたが BaNbO_{3-x} の超伝導は確認することができなかった。この内容については、4.2 節「 BaNbO_{3-x} の超伝導の検証」において詳しく述べる。

$\text{Y}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_{3-x}$ の超伝導の検証

Strukova らは Ba を Y に部分置換した $\text{Y}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_{3-x}$ において、 $T_c = 23$ K の超伝導を報告している。Ba を Y に部分置換することは電子ドーピングを行うことに相当する。この $\text{Y}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_{3-x}$ の超伝導の真偽についても検証した。

2.3 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の熱電特性の評価

BaNbO_3 の物性評価の結果、電子相関が存在することが明らかになった。一般的に、電子相関により軌道やスピンの自由度があらわになると、酸素イオンが八面体配位している結晶場で、なおかつ $d^0 \sim d^1$ の電子状態は、大きなゼーベック係数が理論的に予言される。 $4d^{0.2}$ 電子系の $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ はまさにこの条件を満たしている。 BaNbO_3 において電子相関が認められたのであって、必ずしも $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ にも電子相関が存在するという保証はないが、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ も BaNbO_3 と同様に NbO_6 八面体構造を有しているため、電子相関を有する可能性は高いと言える。また、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ はバンド理論からキャリアは電子であると考えられるため、n 型酸化物熱電材料として期待できる。現時点では性能の良い n 型酸化物熱電材料が開発されていないため、この開発に成功すればそのインパクトは大きい。したがって、本研究では $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の熱電特性の評価を目的とした。これは、Nb 酸化物における $4d$ 電子の相関を利用した n 型酸化物熱電材料の開発と言える。その結果、抵抗率が比較的大きいため性能指数 ZT は実用化水準である $ZT = 1$ に遠く及ばなかった。しかし、ゼーベック係数は比較的大きな値を示した。文献^[20]を参考にすると、単結晶化や1次元から2次元構造の物質に変えることで抵抗率を大幅に低下させ、性能指数を大きく向上させる余地は十分あると考えられる。すなわち、 $4d$ 電子に相関のある Nb 酸化物は n 型酸化物熱電材料としてのポテンシャルを秘めていることを明らかにした。この内容については、4.3 節「 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の熱電特性の評価」において詳しく述べる。

第3章 実験方法

第2章で述べた本研究の目的に基づき、図3.1のような流れで実験を行った。以下の節では、各実験の詳細を述べる。

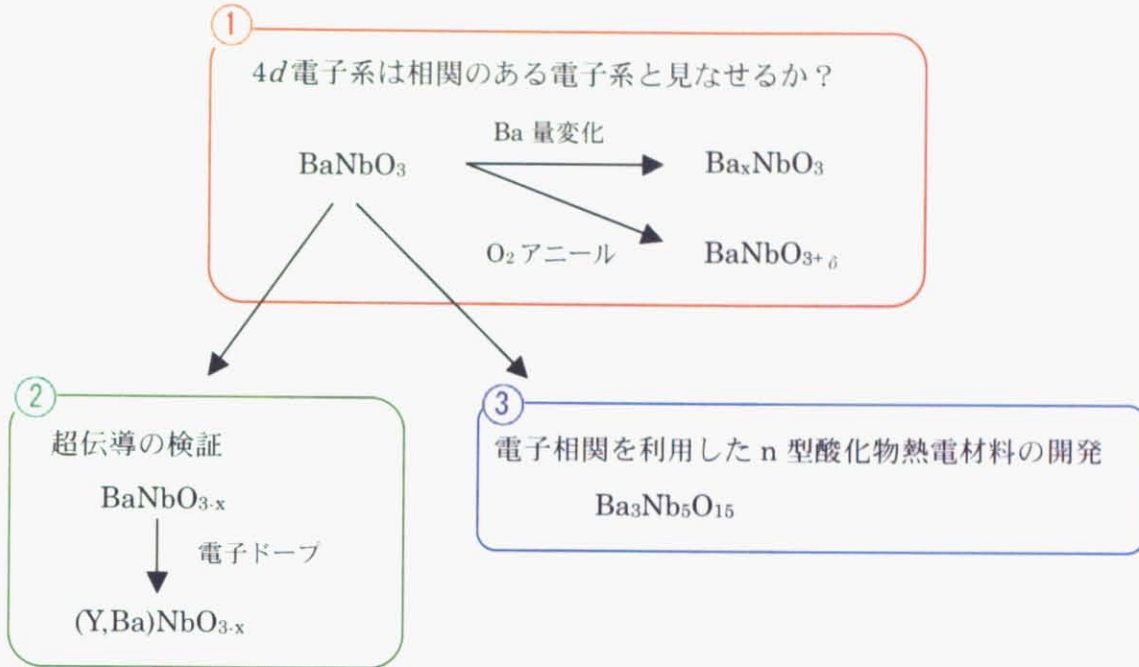


図 3.1 本実験の流れ

3.1 試料の合成

3.1.1 BaNbO₃

BaNbO₃多結晶試料は、BaO粉末(99%up、高純度化学研究所)、NbO₂粉末(99.9%、高純度化学研究所)を原料として、以下の化学反応式に従って、固相反応法により合成した。



Nbはとても+5価になり易く、+4価のBaNbO₃を単相で合成するために、Mo箔と還元剤のTiを用いる工夫をした。具体的には、以下の手順で合成した。BaO、NbO₂をモル比1:1の割合で秤量し、乳鉢で混合した。BaOは吸湿性があるため、グローブボックス内において乾式で混合を行った。これをペレット状に加圧成形し、Mo箔(厚さ:0.01mm)で包み、還元剤(O₂ getter)としてペレット状に加圧成形したTiを試料と共に石英管に入れ、1×10⁻⁵Torrまで真空引きを行い封管した(図3.2)。Tiは試料と同質量を用いた。これを1200℃、20h焼成し、BaNbO₃多結晶試料を得た。Mo箔で試料を包むのは、試料が焼成中に石英管と反応し、不純物が生成することを防ぐためである。

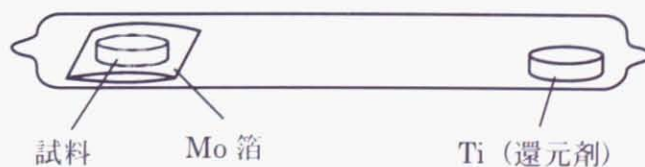


図 3.2 BaNbO₃の合成時の状況

3.1.2 Ba_xNbO₃ (x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1)

固相反応法で合成を試みた。BaO 粉末 (99%up、高純度化学研究所)、NbO₂ 粉末 (99.9%、高純度化学研究所) を原料として、BaO : NbO₂ = x : 1 (x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1) の割合で混合し、ペレット状に成形して、Mo 箔で包む。これを図 3.2 のように還元剤の Ti と共に石英管に入れて、 1×10^{-5} Torr まで真空引きを行い封管した。1200°C、20h 焼成した。

3.1.3 BaNbO₃ の O₂ アニール

3.1.1 節の合成手順で得た BaNbO₃ 多結晶試料を用いて、BaNbO₃ の O₂ アニールを行った。BaNbO₃ 試料をアルミナボートに乗せ、それを図 3.3 のように石英管に配置する。炉は距離に対して線形の温度勾配となるように設計されている。石英管内に O₂ ガスを流し、温度をそれぞれ 300°C、400°C、500°C とし 20h 焼成した。700°C で焼成したところ、BaNbO₃ 多結晶試料は白色の +5 価の酸化物に分解した。

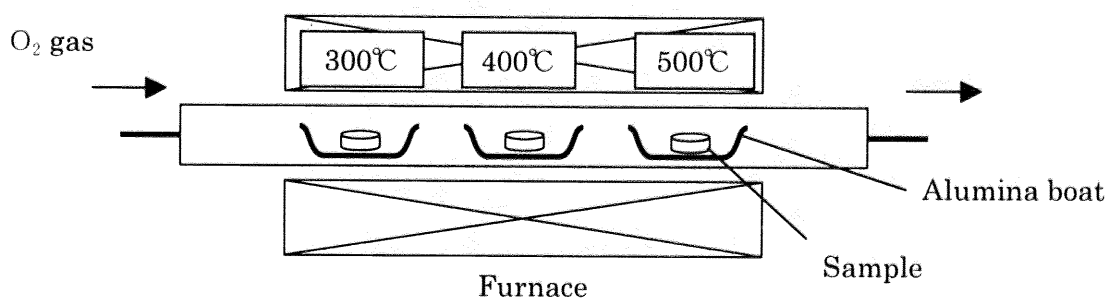


図 3.3 BaNbO₃ の合成時の状況

3.1.4 BaNbO_{3-x}

BaNbO_{3-x} の合成には以下の2つの合成法を試みた。

- (1) Strukova らが行ったクイック・バーニング固相反応法
- (2) クイック・バーニング法とは異なるアプローチの合成法

以下では、それぞれの合成方法について詳しく述べる。

(1) BaNbO_{3-x} (クイック・バーニング固相反応法)

1.4 節では、Strukova らが BaNbO_{3-x} の合成に用いたクイック・バーニング固相反応法について概要を述べた。本実験の目的は、第一に Strukova らが報告した BaNbO_{3-x} の超伝導が本物であるかどうかを検証することにあるため、できるだけ彼らの合成法を忠実に再現するよう工夫した。

具体的には、以下の手順で合成した。まず BaO 粉末 (99%up、高純度化学研究所)、BaO₂ 粉末 (95%、SIGMA-ALDRICH)、Nb 粉末 (99.9%、高純度化学研究所) をモル比 0.4:0.6:1 の割合で秤量し、乳鉢で混合した。これをペレット状に加圧成形し、3 パターンの異なる圧力 10^{-4} , 0.2, 760 Torr で石英管に封管した。雰囲気は空気である。焼成時間は、いずれの圧力とも 0.5, 5 min とした。標準的な固相反応法と比べて焼成時間が短い、BaO₂ の自己燃焼反応によって短時間で激しく反応するため特に問題ない。

試料の焼成手順はやや工夫した。Strukova らのクイック・バーニング固相反応法は 900°C に保たれた石英反応管の下部に試料を落下させ、数分という短時間で焼成を終え、室温でクエンチしている (1.4 節参照)。BaNbO_{3-x} の生成にはこのような非平衡条件での合成が必要なかもしれない。そのため、この点もできるだけ再現した。図 3.4 のように、長めの石英管の一端を 900°C に保った炉内に挿入し、室温に保つ

たもう一端に試料を置く。炉内の石英管が 900°C になったら、炉ごと石英管を傾けて試料を 900°C の部分に滑らせる。そして、0.5 min もしくは 5 min の焼成時間が経過した後に石英管ごと炉内から引き抜き、室温でクエンチした。合成条件の圧力と焼成時間を表 3.1 に明記する。

表 3.1 クイックバーニング法の合成条件である圧力と焼成時間

| | | | |
|------------|------------------|--------|--------|
| 圧力 [Torr] | 10 ⁻⁴ | 0.2 | 760 |
| 焼成時間 [min] | 0.5, 5 | 0.5, 5 | 0.5, 5 |

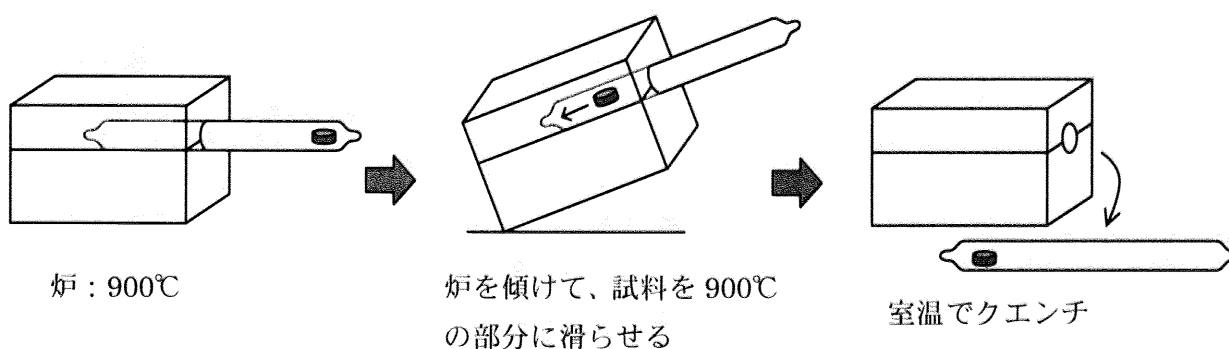


図 3.4 クイック・バーニング法の手順

(2) BaNbO_{3-x} クイック・バーニング法とは異なるアプローチの固相反応法

4.2.1 節で詳しく述べるが、(1)のクイック・バーニング法で合成した試料は、Strukovaらが主張した $T_c = 18 \sim 20$ K の超伝導転移は確認できなかった。そのため、クイック・バーニング法とは異なるアプローチで BaNbO_{3-x} の合成を試みた。

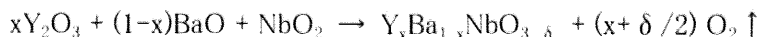
この合成法の方針は、① BaNbO₃ を単相で得られる合成条件を見出し ② その合成条件の下で、仕込みの酸素量を少なくしていく。これは、BaNbO₃ をより還元雰囲気中で焼成することに相当する。こうすることで、酸素が欠損した BaNbO_{3-x} が合成できるのではないかと考えた。以下のように、3 パターンの異なる仕込み組成で合成を行った。それぞれの試料を(a), (b), (c)と区別して表記する。

(a) BaO + NbO₂, (b) BaO + NbO, (c) BaO + Nb

具体的には、以下の手順で合成した。試料(a)は BaO (99%up, 高純度化学研究所)、NbO₂ (99.9%、高純度化学研究所)をモル比 1:1 で、試料(b)は BaO (99%up, 高純度化学研究所)、NbO (99.8%、フルウチ化学)をモル比 1:1 で、試料(c)は BaO (99%up, 高純度化学研究所)、Nb (99.9%、高純度化学研究所)をモル比 1:1 の割合で秤量し、それぞれを乳鉢で混合した。後の手順は 3.1.1 節に示した BaNbO₃ の合成手順と全く同様である。Mo 箔で包み、還元剤として Ti を用い、1 × 10⁻⁵ Torr まで真空引きした石英管に封管し、これを 1200°C、20h 焼成した。

3.1.5 $Y_xBa_{1-x}NbO_{3-\delta}$

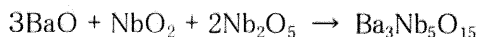
$Y_xBa_{1-x}NbO_{3-\delta}$ 多結晶体試料は、 Y_2O_3 粉末 (99.9%、レアメタリック)、BaO 粉末 (99%up、高純度化学研究所)、 NbO_2 粉末 (99.9%、高純度化学研究所) を原料として、以下の化学反応式を想定し、固相反応法により合成を試みた。



具体的には、以下の手順で合成した。 Y_2O_3 、BaO、 NbO_2 をモル比 $x : (1-x) : 1$ の割合で秤量し、乳鉢で混合した。これをペレット状に加圧成形し、Mo 箔で包み、還元剤 (O_2 getter) としてペレット状に加圧成形した Ti を試料と共に石英管に入れ、 1×10^{-5} Torr まで真空引きを行い封管した。Ti は試料と同質量を用いた。これを 1200°C 、20h 焼成し、多結晶体試料を得た。XRD で試料評価を行ったところ、 Y_2O_3 の割合が増えるに従い不純物相が増大した。

3.1.6 $Ba_3Nb_5O_{15}$

$Ba_3Nb_5O_{15}$ 多結晶体試料は、BaO 粉末 (99%up、高純度化学研究所)、 NbO_2 粉末 (99.9%、高純度化学研究所)、 Nb_2O_5 粉末 (99.9%、レアメタリック) を原料として、以下の化学反応式に従って、固相反応法により合成した。



具体的には、以下の手順で合成した。BaO、 NbO_2 、 Nb_2O_5 をモル比 3 : 1 : 2 の割合で秤量し、乳鉢で混合した。BaO は吸湿性があるため、グローブボックス内において乾式で混合を行った。これをペレット状に加圧成形し、Mo 箔 (厚さ: 0.01 mm) で包み、石英管に入れ、 1×10^{-5} Torr まで真空引きを行い封管した。これを 1200°C 、20h 焼成し、 $Ba_3Nb_5O_{15}$ 多結晶体試料を得た。XRD で試料評価をしたところ若干同定できない不純物の存在が確認された。

3.2 試料評価

得られた試料の同定は粉末 X 線回折 (XRD) で評価した。XRD 装置は株式会社リガク製の Rigaku X-RAY DIFFRACTOMETER を使用し、 CuK_α 線 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) を用いた。光学系は、平行ビーム光学系を用いた。集中法光学系と比べ、平行ビーム光学系は、光学収差、試料偏心、試料表面の凹凸等による回折プロファイルの変形が無視できるほど小さい。このため平行ビーム光学系は角度精度が高く、左右対称に近い回折プロファイルを与える。本実験では、原料の仕込み組成の変化に伴い、生成物の格子定数の変化を調べるため、角度精度が高い平行ビーム光学系が都合が良い。XRD 測定の具体的な手順は、まず得られた多結晶体試料を粉砕して粉末状にしたものをガラス基板上に押し固め、これに入射 X 線を照射し、その回折ビームを測定した。得られた X 線回折のパターン処理には、MDI Jade6 のソフトウェアを用いた。

3.3 物性評価

3.3.1 磁化率測定

試料の磁化率は Quantum Design 社製の MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いて測定した。

3.3.2 電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率の測定

$Ba_3Nb_5O_{15}$ の電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率は Quantum Design 社製の PPMS (Physical Property Measurement System) の Thermal Transport Option (TTO) を用いて測定した。このシステムは、電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率が同時に測定できるシステムになっている。サンプルホルダーの概略図を図 3.5 に示す。サンプルに 4 本の金メッキ銅リードを銀入りエポテック (EPOXY TECHNOLOGY 社製) で接着した。接着する際、エポテックをつけた後 150°C で 20 分乾燥させた。4 本つけた銅リードのうち端の 1 本で試料をホルダーに固定し、もう一端の銅リードにヒーターシューズプローブ、その隣の銅リードに高温側温度計シューズプローブ、残りの一つに低温側温度計シューズプローブを接続させ、それぞれネジで固定した。

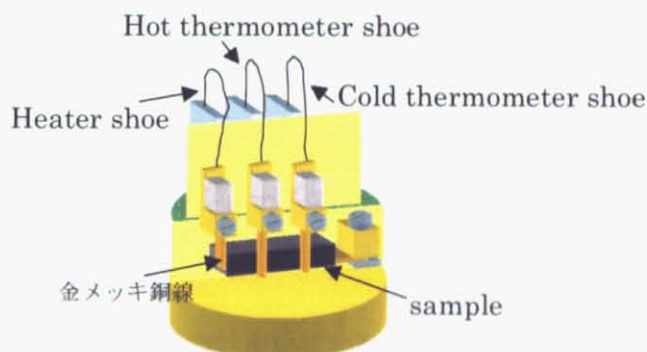


図 3.5 熱電特性測定用のサンプルホルダー

電気抵抗率

特に、電気抵抗率の測定には四端子法を用いている。四端子法では、リード線や電極の接触抵抗による電圧降下が無視できるため、電気抵抗率の誤差が非常に小さくなる。

二端子法では、図 3.6 に示すように試料の抵抗値 R_x のほかに、リード線や電極などの試料以外の抵抗値 R_{L1} 、 R_{L2} を加えた値 $R_x + R_{L1} + R_{L2}$ を測定することになる。 R_x が $R_{L1} + R_{L2}$ よりも圧倒的に大きいときにはこれでよいが、一般にはそうとは限らない。試料の抵抗値を正確に求めるには、図に示すように試料に 4 本のリード線をつける四端子法が適している。四端子法では電流端子と電圧端子が分離されている。理想的な電圧計の電圧端子には電流の出入りがないので、 $V = IR$ 、 $I = 0$ より、 R_{2L} 、 R_{3L} での電圧降下は理想的には 0 となる。そのため、既知の電流を電流端子から流して 2 点間の電位差を測れば、その電位差は試料での電圧降下を測定することになるため、 R_{L1} 、 R_{L2} 、 R_{L3} 、 R_{L4} によらず、正確に R_x を求めることができる。

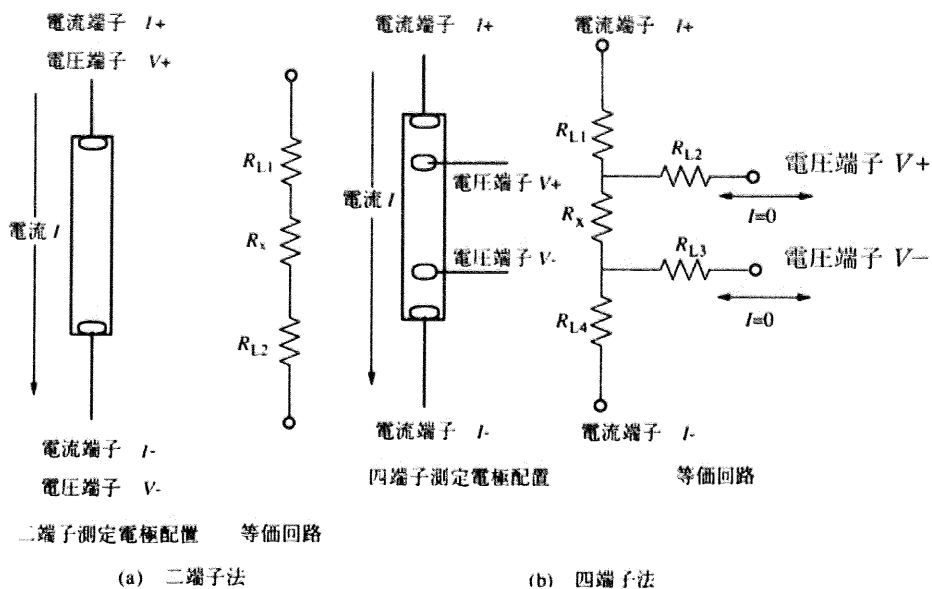


図 3.6 二端子法と四端子法の比較

熱起電力

図 3.5 において、ヒーターに電流を流しサンプルに温度勾配をつけ、ふたつの温度計の間に生じた電位差を測定することで求めている。温度計シューズプローブには電圧端子が内臓されている。

熱伝導率

サンプルスペースはクライオポンプで真空に引いている。図 3.5 において、ヒータープローブから試料に熱を加えて測定を行う。熱は試料に取り付けた 2 つの温度計の温度差が、指定した温度差になるまで加えていく。多くのデータを取るために、試料に加える熱は低周波の方形波を用いている。熱伝導率は試料に加えた熱と試料中に発生した熱と試料の形状から直接計算される。

3.3.3 比熱測定

試料の比熱測定には、PPMS の Heat Capacity option により行った。図 3.7 に比熱のサンプルホルダーの概略図を示す。サンプルとプラットフォームの間には、サンプル固定のためと熱伝導を良好に保つため APIEZON グリースが薄く塗ってある。プラットフォームにはヒーターと温度計が取り付けられており、ヒーターの電流を On-Off することで、サンプルとプラットフォームの加熱と冷却を繰り返す。その温度応答を温度計で測定し、得られた温度応答をモデル式にフィッティングすることで、比熱を算出している。モデル式はプラットフォームから熱浴への熱的緩和と、プラットフォーム-サンプル間の熱的緩和を考慮し、導出されている。

あらかじめ、サンプルホルダーと APIEZON グリースのみの比熱を測定し、その後サンプルを載せて全体の比熱を測定した。全体の比熱からホルダーとグリースの比熱を差し引くことで、サンプルのみの比熱を求めた。

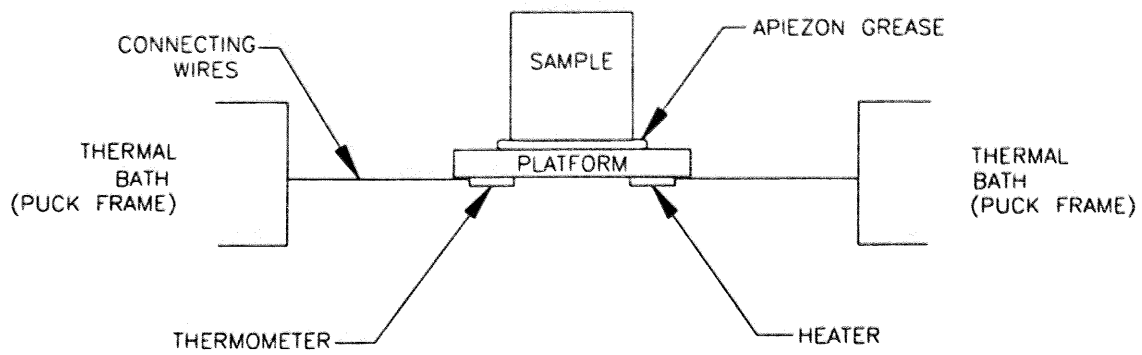


図 3.7 比熱サンプルホルダーの構成

第4章 結果と考察

4.1 4d電子系 BaNbO₃の電子相関

4.1.1 BaNbO₃の物性評価

(1) XRD

BaNbO₃多結晶試料のXRDパターンを図4.1に示す。単相のBaNbO₃を合成することができた。不純物相は見られない。XRDパターンから算出した格子定数は、 $a = 4.0852 \text{ \AA}$ であった。これはCasaiaら($a = 4.0884 \text{ \AA}$)により報告された値とも近い。

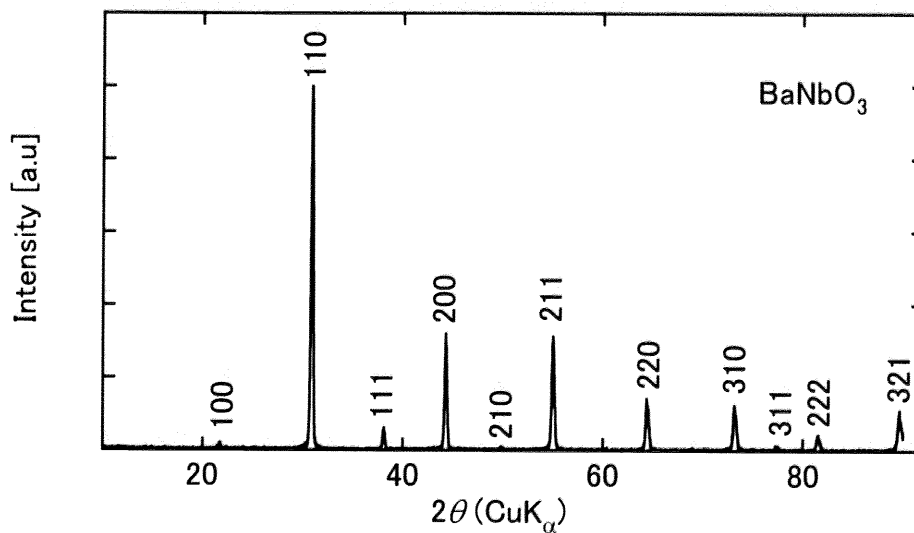


図 4.1 BaNbO₃多結晶試料のXRDパターン

(2) 電気抵抗率

図 4.2 に BaNbO₃多結晶試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。抵抗率は室温で $\rho = 3.7 \text{ [m}\Omega/\text{cm]}$ であり、振る舞いは金属的である。この抵抗率は、Casaiaらのデータと同程度の大きさである。

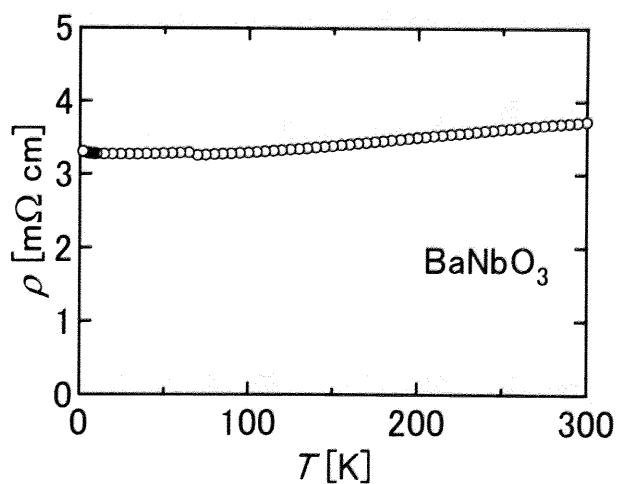


図 4.2 BaNbO₃の電気抵抗率の温度依存性

(3) 磁化率

図 4.3 に BaNbO₃ 多結晶試料の磁化率-温度曲線を示す。磁化率は 100~300 K の範囲でほとんど温度変化せずに Pauli 常磁性的に振る舞う。これは金属的伝導性を示す抵抗率の結果とも整合性が取れている。低温での磁化率の増大はキュリー常磁性不純物によるものと考えている。

図 4.4 に $M-H$ 曲線を示す。Pauli 常磁性は $M = \chi_{\text{Pauli}} H$ と表され、磁化 M は磁場 H に比例するはずである。ゆえに、 $H = 0 \sim 5000$ [Oe] の範囲における M の非線形な立ち上がりは、強磁性不純物などの混入が原因ではないかと考えている。そのため、図 4.4 における磁化の非線形項を強磁性不純物の磁化とみなし、これを指し引いた①の直線の傾きを求めることで、 $\chi = 2.66 \times 10^{-5}$ [emu/mol] を得た。よって、イオン殻の反磁性 $\chi_{\text{dia}} = -7.6 \times 10^{-5}$ [emu/mol] を考慮すると、Pauli 磁化率は $\chi_{\text{Pauli}} = 1.03 \times 10^{-4}$ [emu/mol] となる。

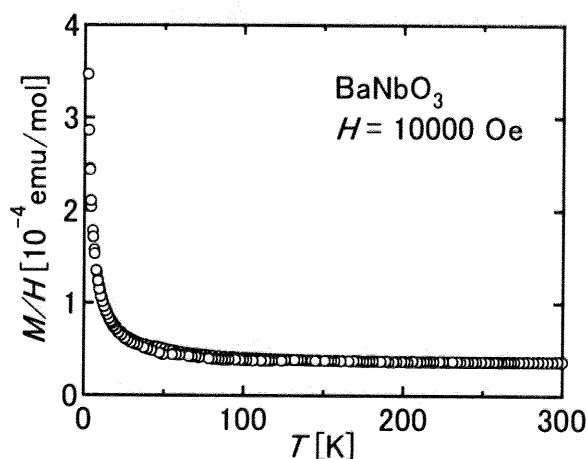


図 4.3 BaNbO₃ の磁化率の温度依存性

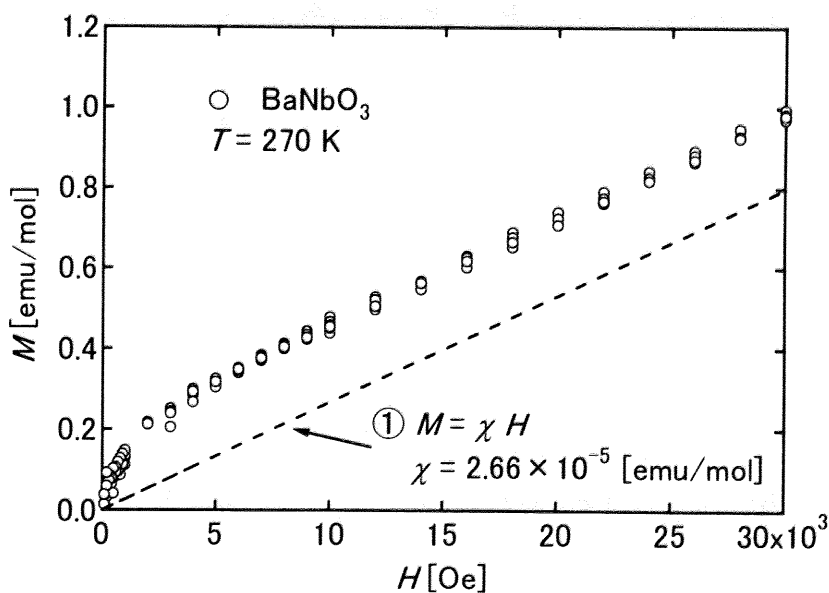


図 4.4 BaNbO₃ の $M-H$ 曲線

(4) 比熱

図 4.5 に BaNbO₃ 多結晶試料の比熱の温度依存性を示す。デバイ温度とフェルミ温度よりもはるかに低い温度においては、金属の定積比熱は、式(4.1)のように電子からの寄与と格子からの寄与との和として書くことができる^[30]。

$$C = \gamma T + AT^3 \quad \therefore C/T = \gamma + AT^2 \quad (4.1)$$

右辺第一項は電子比熱を、第二項は格子の比熱を表す。ここで、 γ と A とは物質に固有の定数である。電子による項は T に比例し、十分低温においては支配的になる。式(4.1)より、 C の実験値を C/T 対 T^2 の曲線として描くと、その傾きから A が決定され、縦軸の切片から γ が決定される。図 4.5 では、十分低温における比熱の測定値を直線でフィッティングしている。その結果、電子比熱係数は $\gamma = 4.08$ [mJ/mol K²] となった。

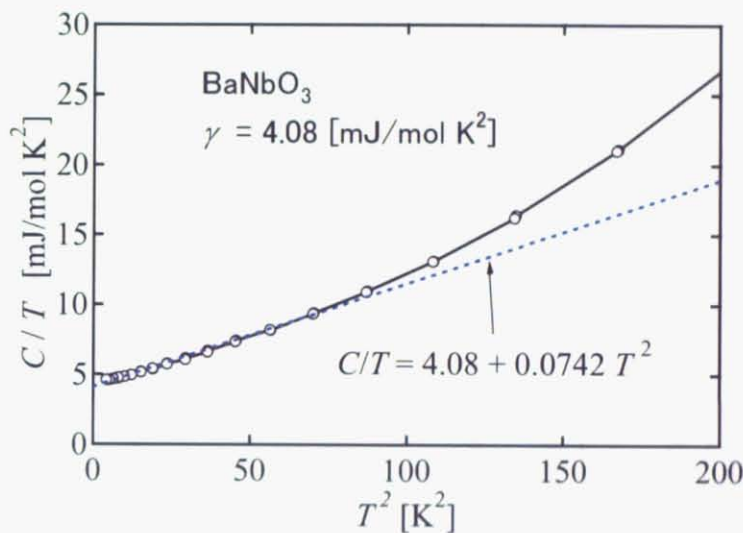


図 4.5 BaNbO₃ の比熱

(5) BaNbO₃ の電子相関

(3)、(4)で算出した Pauli 磁化率 χ_{Pauli} と電子比熱係数 γ により、Wilson 比 R_W の評価を行った。 R_W は χ_{Pauli} と γ から式(4.2)で表される。

$$R_W = \frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B^2} \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{\gamma} \quad (4.2)$$

> 2 : 強磁性ゆらぎ
 $R_W \sim 2$: 相関のある電子系
 $= 1$: 自由電子系
 < 1 : 強い電子格子相互作用

電子相関が強い極限では $R_W = 2$ となり、電子相関相互作用がない場合は $R_W = 1$ となる。代表的な強相関電子系の遷移金属酸化物である LiV₂O₄、Sr₂RuO₄ や Na_xCoO₂ は $R_W \sim 2$ となる。式(4.2)より BaNbO₃ の Wilson 比を求めた結果、 $R_W \sim 1.8$ となった。これは比較的強い電子相関が存在することを意味している。すなわち、BaNbO₃ は T_{2g} 由来の狭い π^* 伝導帯において $4d$ 電子間に比較的強い電子相関をもつと言える。

4.1.2 BaNbO₃の物性に対するBa量の影響

(1) XRD

仕込み組成が Ba_xNbO₃ (x= 0.8, 0.9, 1.0, 1.1)の多結晶試料の XRD パターンを図 4.6 に示す。x= 1.0 の試料は単相である。Ba 量 x を減らすと、徐々に Ba₃Nb₅O₁₅ や Ba₂Nb₅O₉ などの Nb に比べて Ba 量の少ない不純物相が増加した。また、x= 1.1 の試料では急激に不純物相が析出している。図 4.7 は 110 ピーク付近を拡大してのものである。Ba 量 x の増加に伴い、110 ピークが低角側にシフトしている。この低角側へのピークシフトは格子面間距離の増加を意味する。ピーク分析により算出した格子定数を表 4.1 に示す。x の増加に伴い格子定数も増大しているのが分かる。これは、試料中の Ba 量が増加したためと考えられる。したがって、BaNbO₃ は Ba 量に若干の不定性があると考えられる。Ba 量の増加は電子ドーブに相当する。

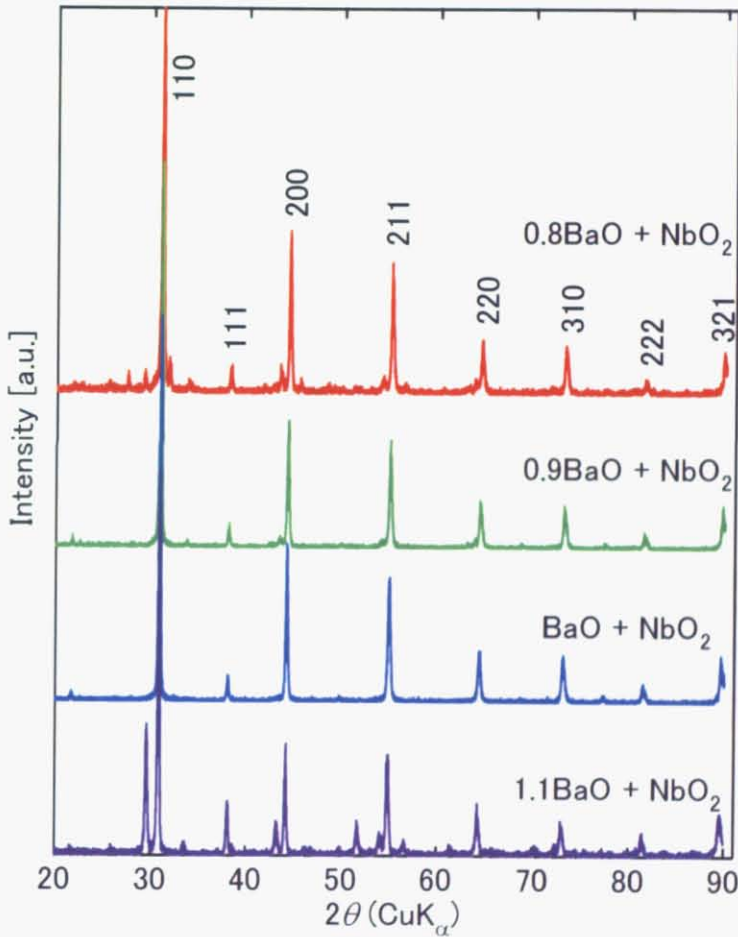


図 4.6 仕込み組成が Ba_xNbO₃ となる試料の XRD パターン (回折指数は BaNbO₃ のもの)

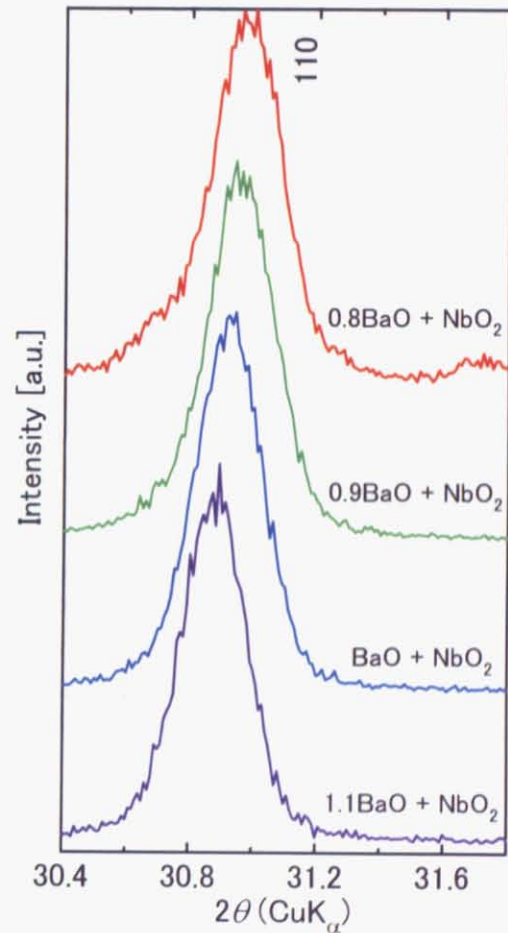


図 4.7 仕込み組成が Ba_xNbO₃ の 110 ピークの拡大図

表 4.1 仕込み組成が Ba_xNbO₃ の試料の格子定数

| Ba量 x | 格子定数 a [Å] |
|-------|------------|
| 0.8 | 4.0800 |
| 0.9 | 4.0824 |
| 1.0 | 4.0852 |
| 1.1 | 4.0914 |

(2) 磁化率

次に、仕込み組成が Ba_xNbO_3 ($x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$) の多結晶試料の磁化率-温度曲線を図 4.8 に示す。仕込み組成の違いにより磁化率に変化が見られる。しかし、温度依存性の振る舞い方はほとんど同じに見える。磁化率の大きさが変化した要因は、次の2つが主に考えられる。一つは、不純物相の析出である。試料によって不純物相の割合は異なる。したがって、例えば不純物相にバンド絶縁体を多く含めば、それは反磁性として磁化に寄与するため、磁化率は減少する。もう一つの要因は、 Ba_xNbO_3 相自身の Pauli 磁化率の変化である。ここで、Pauli 磁化率は自由電子モデルに基づく式(4.3)のように表される^[32]。

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 D(E_F) \quad (4.3)$$

ここで、 g はランダウの g 因子、 $D(E_F)$ はフェルミエネルギーにおける状態密度である。

式(4.3)から、Ba 量の増加に伴い電子ドーピングが行われると、フェルミエネルギーが変化し、それに伴いフェルミエネルギーにおける状態密度も変化し、その結果 Pauli 磁化率が変化すると考えられる。このように、仕込み組成の違いにより磁化率が変化した要因は単純ではない。今回合成した試料は、図 4.6 の XRD パターンより不純物を含むため、図 4.8 から意味のある物理量を算出することはできない。

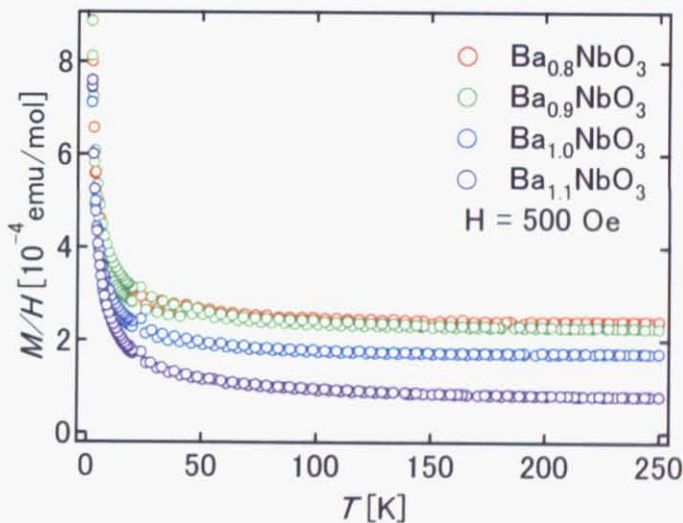


図 4.8 仕込み組成が Ba_xNbO_3 となる試料の磁化率-温度曲線

4.1.3 BaNbO_3 の酸素アニール

(1) XRD

BaNbO_3 を酸素アニールした試料の XRD パターンを図 4.9 に示す。いずれの試料においても不純物の生成は見られない。図 4.10 は 110 ピーク付近の拡大図であるが、ピークシフトはほとんど見られない。ピーク分析により算出した格子定数を表 4.2 に示す。仮に、 BaNbO_3 において酸素不定比性が存在し、酸素アニールにより更に酸素がドーピングされるならば、酸素原子の格子間への侵入とキャリア数の変化により、格子定数に有意な変化が現れると予想される。しかし、表 4.2 より酸素アニールした試料の格子定数に、有意な変化は見られない。したがって、今回行った酸素アニールでは、特に酸素原子はドーピングされず、したがってキャリア数の変化もないと考えている。しかし、より正確なキャリア濃度の変化を知るためには、ホール測定などを行う必要がある。

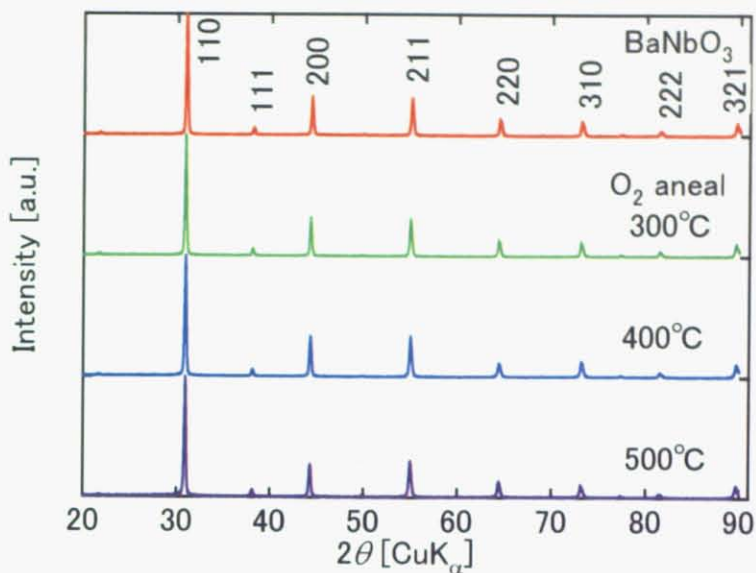


図 4.9 酸素アニールした BaNbO₃ の XRD パターン

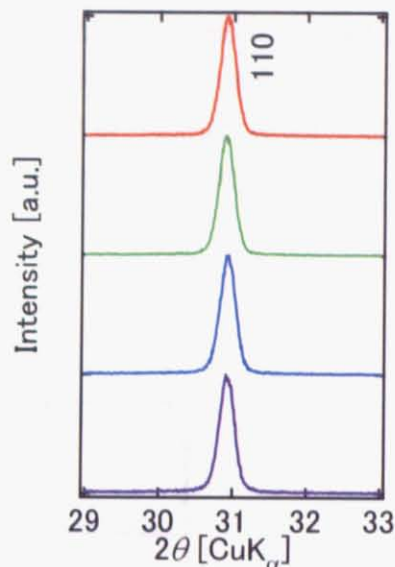


図 4.10 酸素アニールした BaNbO₃ の 110 ピークの拡大図

表 4.2 酸素アニールした BaNbO₃ の格子定数

| アニール温度 [°C] | 格子定数 a [Å] |
|-------------|------------|
| - | 4.0852 |
| 300 | 4.0848 |
| 400 | 4.0846 |
| 500 | 4.0863 |

(2) 磁化率

BaNbO₃ を酸素アニールした試料の磁化率-温度曲線を図 4.11 に示す。酸素アニール後はアニール前に比べて若干の磁化率の変化が見られる。(1)の XRD パターンより、酸素アニールしたことで新たな不純物相の生成も認められず、また、格子定数が全く変化してないことから特にキャリア数に変化があったようにも見られなかった。そのため、磁化率が変化した原因は良く分からない。

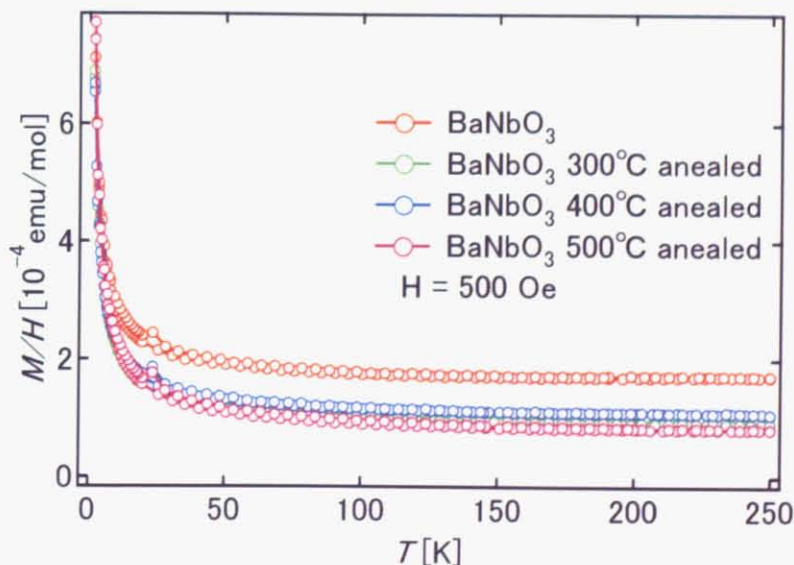


図 4.11 酸素アニールした BaNbO₃ の磁化率-温度曲線

(3) 電気抵抗率

電気抵抗率の温度依存性を図 4.12 に示す。酸素アニールすることで、抵抗値が比較的大きく変化しているが、ほとんど温度依存しないという振る舞いは共通である。(1)の XRD の結果より、酸素アニールによって BaNbO_3 にキャリアがドーブされたとは特に考えられないため、この抵抗値の変化は、結晶粒のごく薄い表面だけが酸化し、結晶粒界での接触抵抗が大きくなったなどが原因ではないかと考えている。

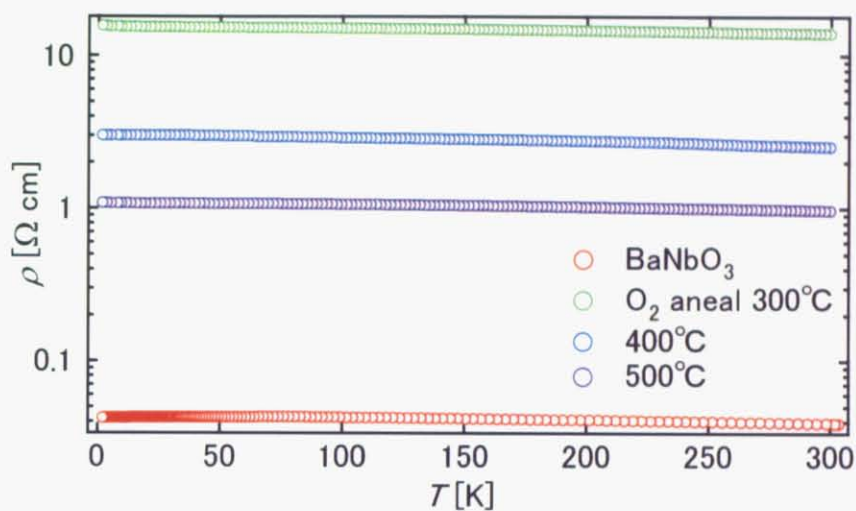


図 4.12 酸素アニールした BaNbO_3 の電気抵抗率の温度依存性

4.2 BaNbO_{3-x}の超伝導の検証

4.2.1 クイック・バーニング固相反応法による合成

(1) XRD

クイック・バーニング固相反応法により焼成した $0.4\text{BaO} + 0.6\text{BaO}_2 + \text{Nb}$ の XRD パターンを図 4.13 に示す。メインピークは $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (Nb: +5 価) であり、未反応の Nb のピークも確認できる。ペロブスカイト構造の BaNbO_3 相は生成していない。圧力が 760 Torr の試料では、 $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相の生成も確認される。

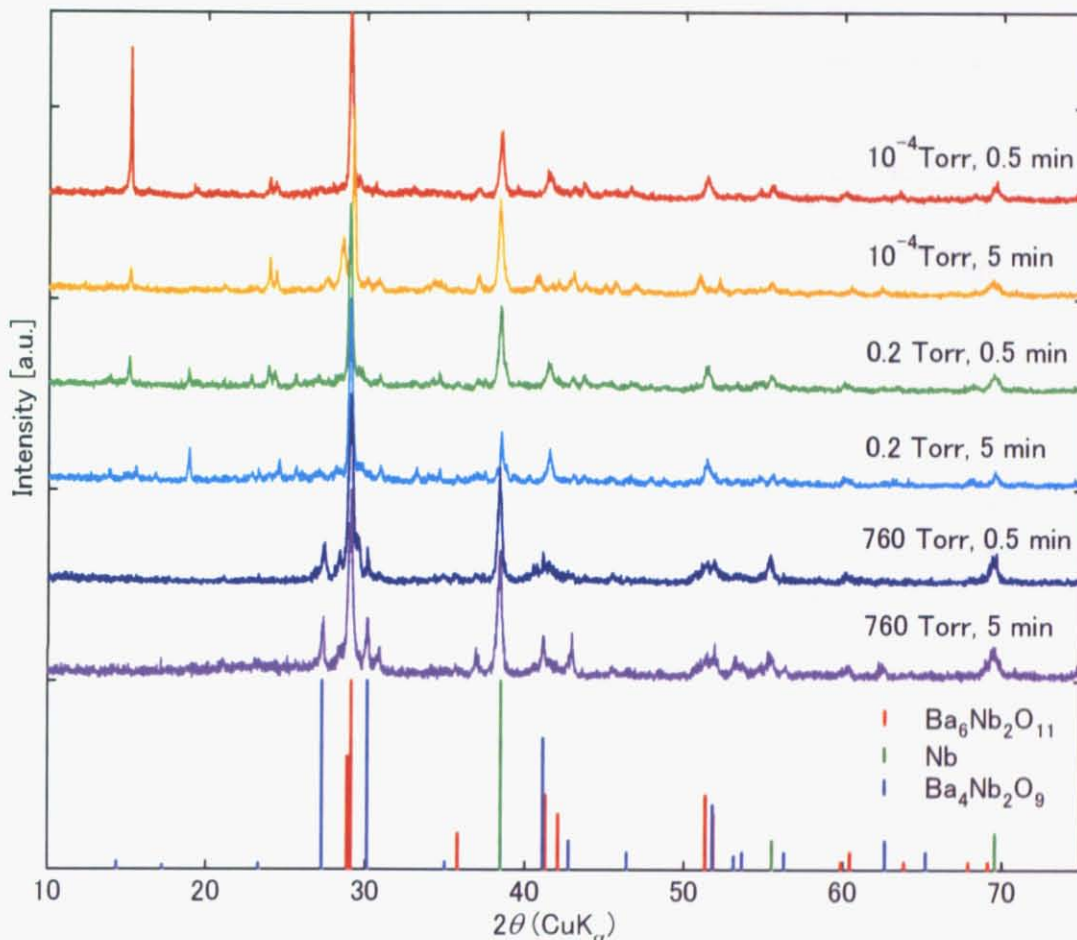


図 4.13 クイックバーニング法により焼成した $0.4\text{BaO} + 0.6\text{BaO}_2 + \text{Nb}$ の XRD パターン

Strukova らが合成した $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ と、今回合成した試料の XRD パターンを図 4.14 で比較した。合成条件が 10^{-4} Torr、0.5 min の試料の XRD パターンを代表させて示している。Strukova らが $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ だと指摘しているピークは、 $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ のピークに似ているようにも見える。しかし、高角側になる程、 $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ と $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ のピークのズレは大きくなっているため、やはり異なる物質であろう。また、本実験の結果と彼らの報告の相違点として、彼らの試料では NbN が生成しており、未反応の Nb のピークが見られないことなども挙げられる。いずれにせよ、粉末回折データベースである PDF カードに、彼らの指摘する $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ に相当する物質は登録されていない。また、今回、できるだけ彼らの合成法を再現して実験を行ったが、彼らの XRD パターンとは異なる結果が得られた。そのため、彼らが指摘する酸素が大きく欠損した $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ や BaNbO_{3-x} という物質が本当に存在するかは疑わしいと考えている。

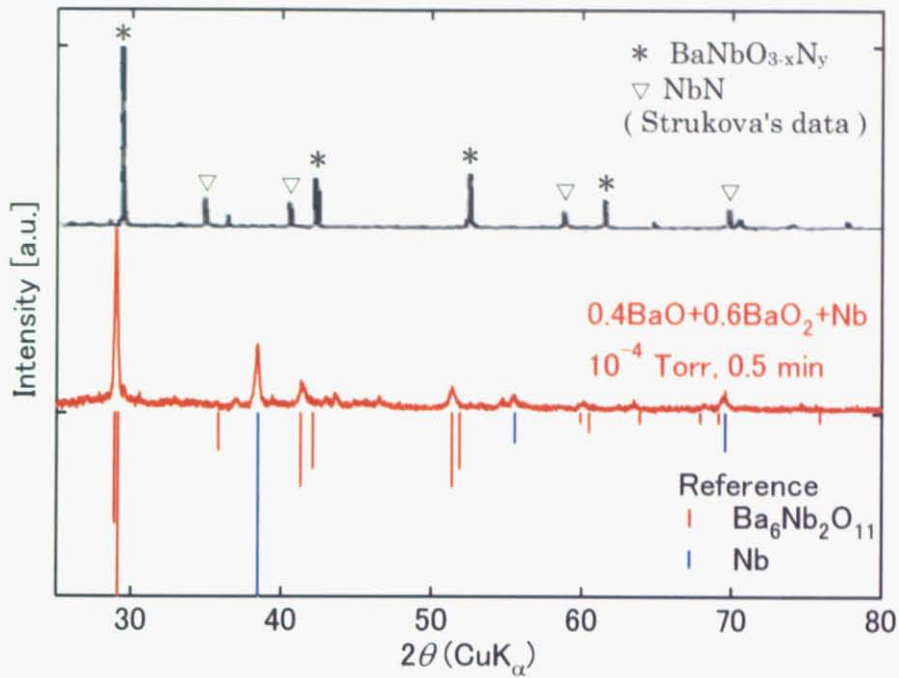


図 4.14 10^{-4} Torr, 0.5 min で合成した試料と Strukova らの $\text{BaNbO}_{3-x}\text{N}_y$ の XRD パターン

(2) 磁化率

$0.4\text{BaO} + 0.6\text{BaO}_2 + \text{Nb}$ をクイックバーニング法により焼成した試料の磁化率-温度曲線を図 4.15 に示す。全ての試料で $T_c = 7 \sim 8$ K の超伝導転移を示すが、これは未反応の Nb による超伝導である。図 4.14 の XRD パターンからも未反応の Nb のピークが確認できる。Nb 単体の転移温度は $T_c = 9.2$ K であるが、酸素原子が Nb 格子間に侵入することで、超伝導転移温度が $T_c = 6 \sim 9.2$ K の範囲で変化することが報告されている^[31]。

Strukova らが指摘した $T_c = 18 \sim 20$ K の超伝導転移は、どの試料においても確認されなかった。本実験では、クイックバーニング固相反応法を用いて、可能な限り彼らの合成手順を再現して行った。それにも関わらず、 $T_c = 18 \sim 20$ K の超伝導が確認できなかった。この理由として、① Strukova らの試料に他の元素が不純物として混入しており、その不純物が超伝導を示している。② BaNbO_{3-x} の生成に関する重大な合成上の条件やポイントを論文に記載していない。などが考えられる。

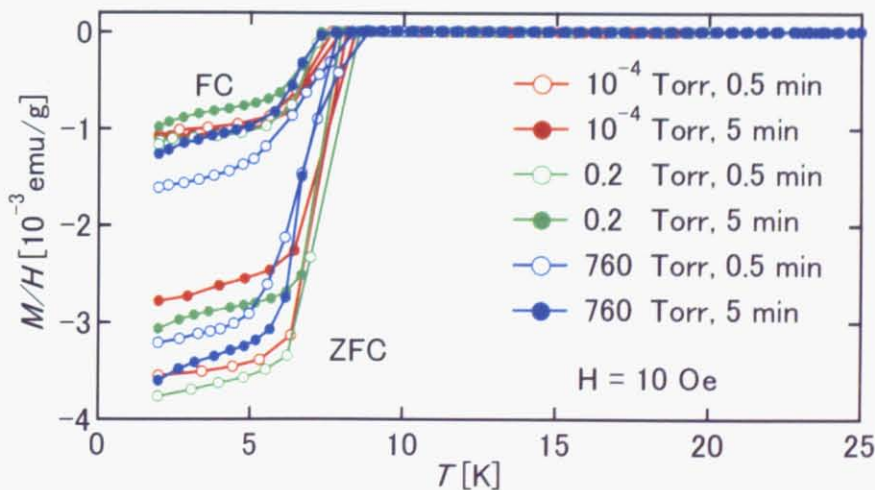


図 4.15 クイック・バーニング法により焼成した $0.4\text{BaO} + 0.6\text{BaO}_2 + \text{Nb}$ の磁化率-温度曲線

4.2.2 BaNbO_{3-x} (クイック・バーニング法とは異なる合成法)

4.2.1 節で見たように、クイック・バーニング法で合成した試料は、Strukova らが主張した $T_c = 18 \sim 20$ K の超伝導転移が確認できなかった。そのため、クイック・バーニング法とは異なるアプローチで BaNbO_{3-x} の合成を試みた。以下に、合成した試料の XRD パターンと磁化率の温度依存性を示す。

(1) XRD

この合成法の方針は、① BaNbO₃ を単相で得られる合成条件を見出し ② その合成条件の下で、仕込みの酸素量を少なくしていけば、酸素欠損した BaNbO_{3-x} が生成するのではないか、ということだった。3.1.4 節の合成手順により得られた多結晶試料の XRD パターンを図 4.16 に示す。以下のように、3 パターンの異なる仕込み組成で合成を行った。それぞれの試料を(a)、(b)、(c) と区別して表記する。

(a) BaO + NbO₂

(b) BaO + NbO

(c) BaO + Nb

XRD パターンより、(b)の試料は単相で BaNbO₃ が生成している。(a) → (b) → (c) と仕込み時の酸素量を減らして合成したが、単にメインの相である BaNbO₃ に、不純物相の割合が増加するというだけの結果になった。Strukova らの BaNbO_{3-x} 相は全く生成していない。

ところで、酸素量の変化により、BaNbO₃ の 110 ピークに若干のピークシフトが見られた(図 4.17)。仕込み組成の酸素量を減らすにつれて、110 ピークが低角側にシフトしていることから、格子定数が増加していることが分かる。これは、BaNbO₃ 中の陰イオン O²⁻ がわずかに欠損し、陽イオン Ba²⁺、Nb⁴⁺ 間のクーロン反発力が大きくなったため格子間隔が広がったと解釈できる。

この結果から、BaNbO₃ には若干の酸素不定比性があることが分かる。一方、4.1.3 節の酸素アニールでは、アニール前と後の試料で、格子定数の変化はほとんどなかった。このことから、3.1.1 節の合成手順 (BaO + NbO₂ → BaNbO₃, 1200°C, 20h) で得られる BaNbO₃ 多結晶試料は、as grown の状態で既に酸素が詰まっており、これを強い還元雰囲気アニールすると若干酸素量の少ない試料が生成すると考えられる。しかし、as grown の試料が BaNbO₃ か BaNbO_{3-x} なのかという酸素の絶対値の決定は XRD では難しい。なぜなら、X 線では酸素原子からの回折強度が弱くなるため、XRD のリートベルト解析を行っても困難であるからだ。また、TG を用いても酸素の絶対量の決定は難しい。酸素量の絶対値を決定するには、中性子回折を行う必要がある。

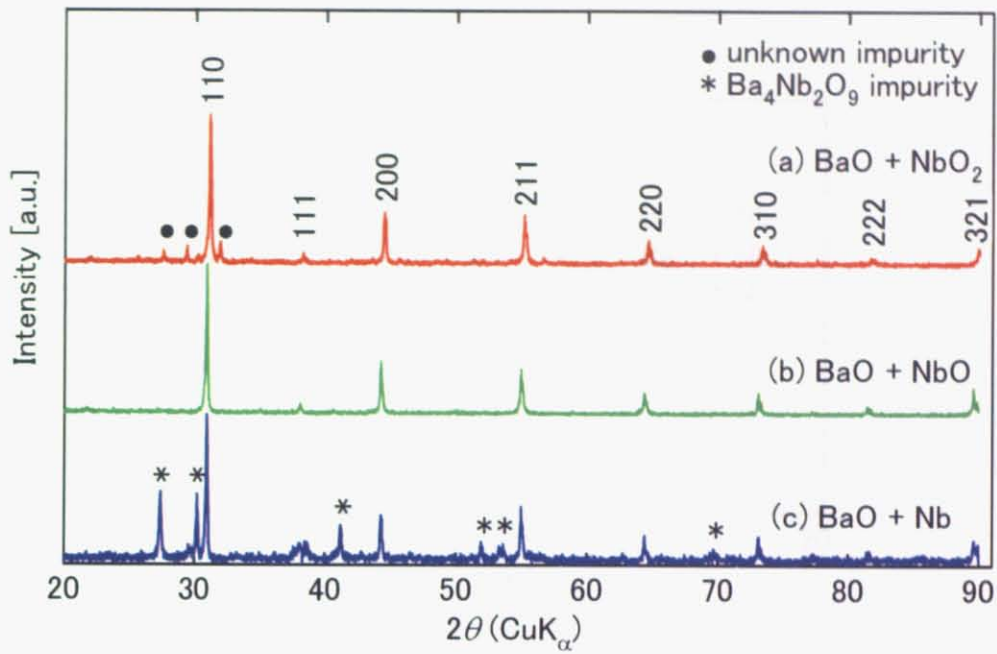


図 4.16 クイック・バーニング法とは異なる合成法で得た試料の XRD パターン (回折指数は BaNbO₃ のもの)

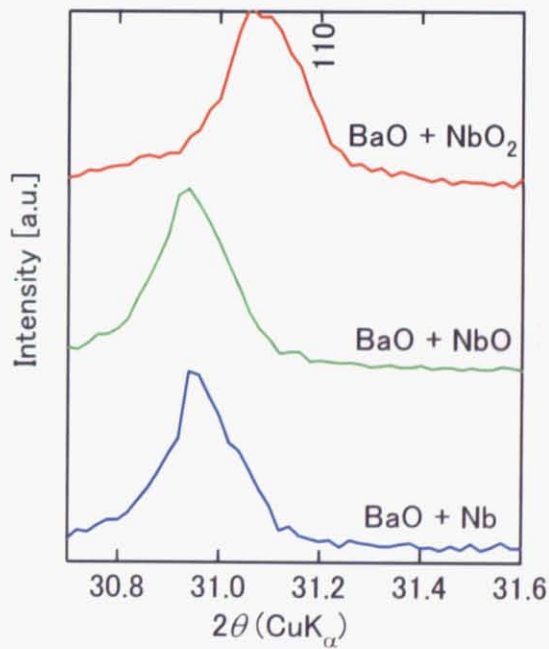


図 4.17 図 4.16 の XRD パターンの 110 ピークの拡大図

(2) 磁化率

試料の磁化率-温度曲線を図 4.18 に示す。 $T_c = 6 \sim 9$ [K] の転移は未反応の Nb に由来するものである。Strukova らが報告した $T_c = 18 \sim 20$ [K] の超伝導相は、この合成法でも得ることができなかった。

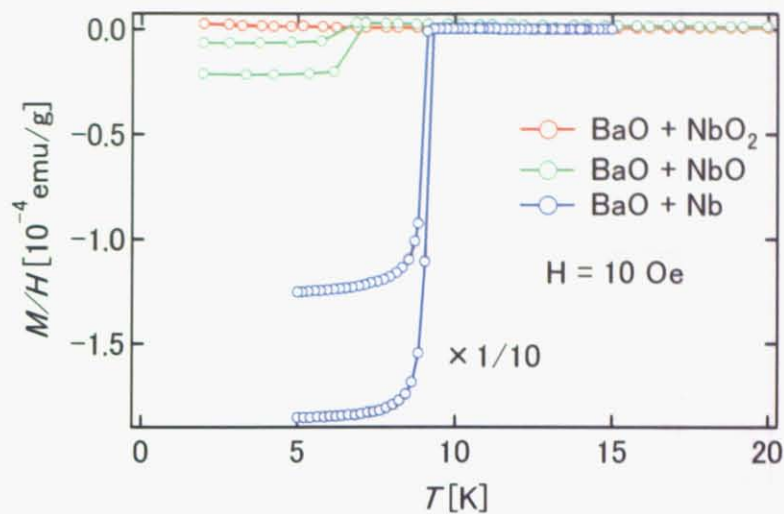


図 4.18 クイック・バーニング法とは異なる合成法で得た試料の磁化率-温度曲線

4.2.3 $Y_xBa_{1-x}NbO_{3-\delta}$ の超伝導の検証

(1) XRD

仕込み組成が $x/2Y_2O_3 + (1-x)BaO + NbO_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) の多結晶試料の XRD パターンを図 4.19 に示す。また、その 110 ピークの拡大図を図 4.20 に示す。Y 原子の仕込み量が多くなるにつれて、 $Ba_2Nb_5O_9$ 、 $Ba_4Nb_2O_9$ 、 $YNbO_4$ 、 Y_2O_3 などの不純物相が増加した。 Ba^{2+} 、 Y^{3+} のイオン半径はそれぞれ、 1.49 \AA 、 1.04 \AA である。ゆえに、仮に Y 原子が Ba 原子のサイトに固溶し、部分置換されているならば、 $BaNbO_3$ の格子定数は小さくなるはずである。そして、Y 原子の仕込み量が多くなるに従って、110 反射ピークが高角側にシフトするはずである。しかし、図 4.20 にはそのような系統的な変化は見られない。このことから、 $BaNbO_3$ において Ba 原子を Y 原子に部分置換することで電子ドーピングを行う試みは、うまくいかないことが分かった。

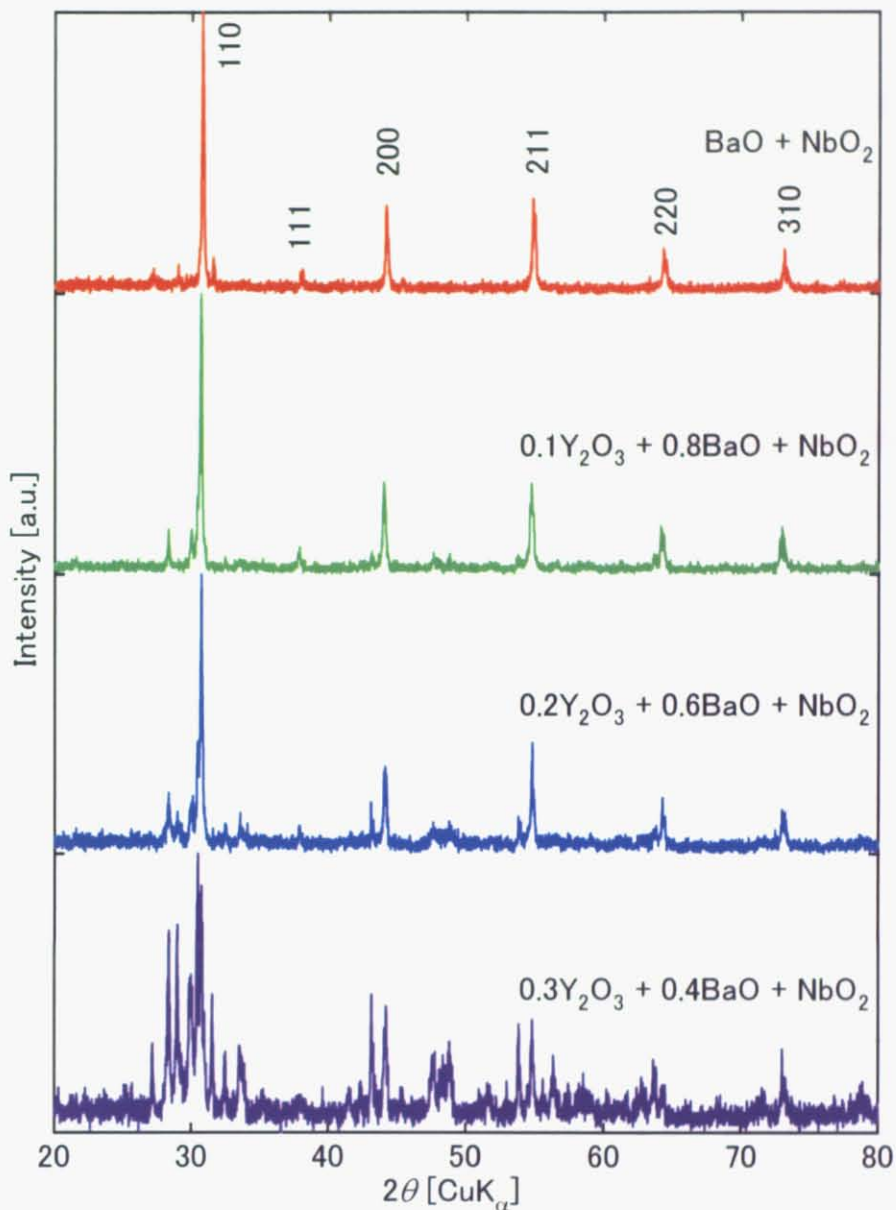


図 4.19 仕込み組成が $x/2Y_2O_3 + (1-x)BaO + NbO_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) の多結晶試料の XRD パターン (回折指数は $BaNbO_3$ のもの)

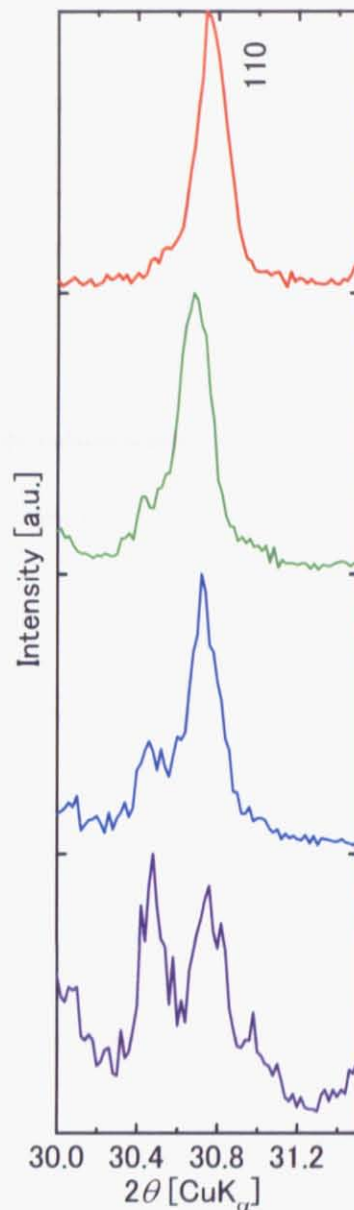


図 4.20 110 反射ピークの拡大図

(2) 磁化率

2.2 節でも述べたように、Strukova らは $Y_{0.2}Ba_{0.8}NO_3$ において $T_c = 23$ K の超伝導転移を報告している。しかし、今回合成した仕込み組成が $x/2Y_2O_3 + (1-x)BaO + NbO_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) の多結晶試料に対して、磁化率-温度依存性を測定したが、報告されたような超伝導転移は確認できなかった。

4.3 Ba₃Nb₅O₁₅の熱電特性の評価

(1) XRD

Ba₃Nb₅O₁₅ 多結晶試料の XRD パターンを図 4.21 に示す。メイン相として Ba₃Nb₅O₁₅ を合成することができた。同定できない不純物相も若干存在している。

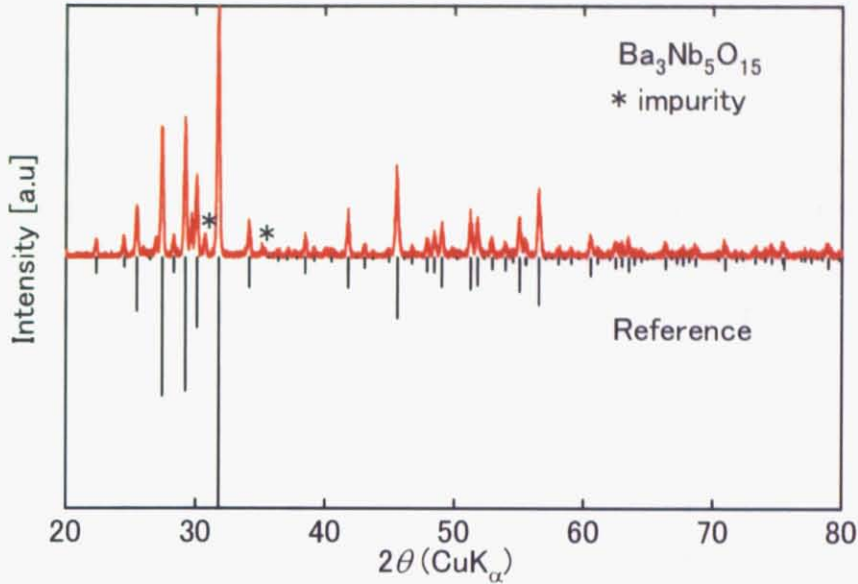


図 4.21 Ba₃Nb₅O₁₅ 多結晶試料の XRD パターン

(2) 熱輸送特性

Ba₃Nb₅O₁₅ 多結晶試料の電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ 、ゼーベック係数 S 、無次元性能指数 ZT の温度依存性を図 4.22 に示す。

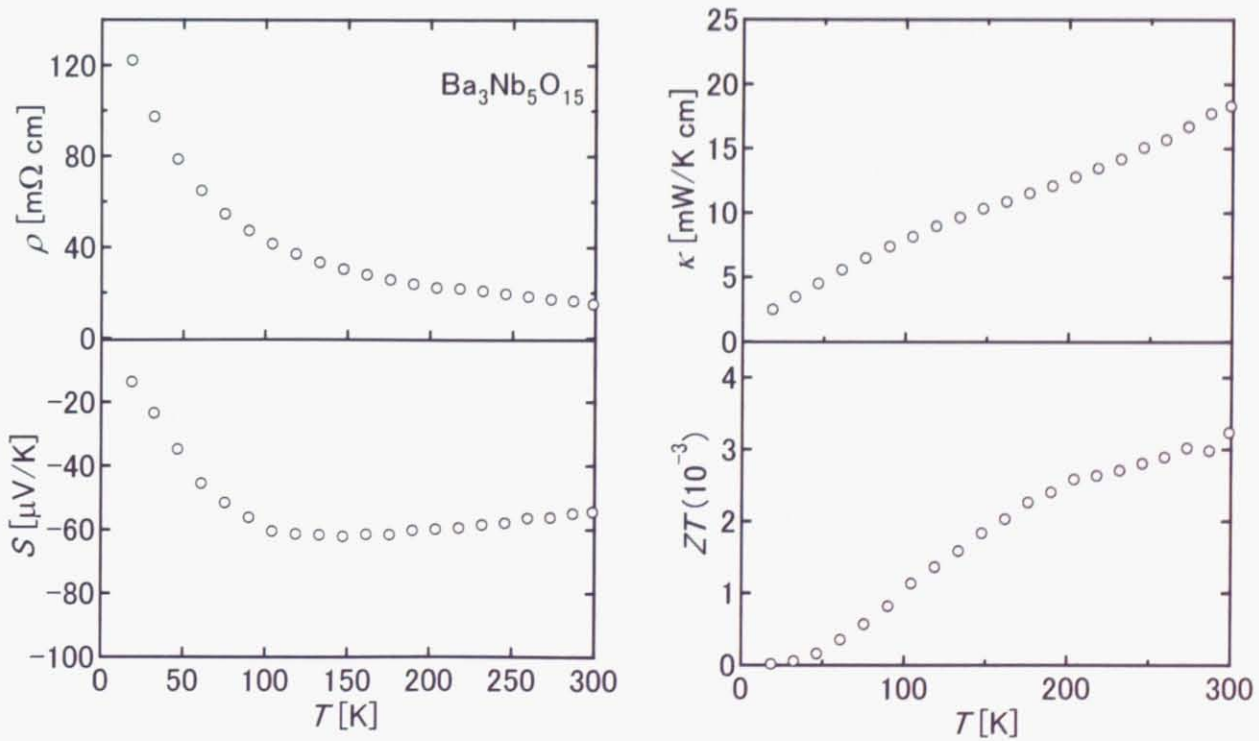


図 4.22 Ba₃Nb₅O₁₅ 多結晶試料の熱輸送特性

電気抵抗率に関しては、 $\rho = 15 \text{ [m}\Omega \text{ cm]}$ ($T = 300 \text{ K}$)であり、その温度依存性は $d\rho/dT < 0$ となり半導体的挙動を示している。

熱伝導率は $\kappa = 18.3 \text{ [mW/K cm]}$ ($T = 300 \text{ K}$)であり、ガラスの熱伝導率が約 10 [mW/K cm] であることと比較しても、この値は比較的小さい。熱伝導率が小さい要因として 2 つの可能性が考えられる。一つは、測定した試料が焼結体であり、粒界での熱抵抗が大きいこと熱伝導を抑制したこと。もう一つは、フォノンを散乱しやすい結晶構造という可能性である。3.1.1 節の合成手順で準備した焼結体試料の BaNbO_3 では、熱伝導率の温度依存性は図 4.23 となり、 $\kappa = 101.3 \text{ [mW/K cm]}$ ($T = 300 \text{ K}$)である。この値は、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の約 5 倍も大きい。したがって、焼結体であるために熱伝導が小さく抑制されているとしても、 BaNbO_3 と比べて $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の熱伝導率ははるかに小さいのは、その結晶構造などに本質的要因があると考えられる。 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の結晶構造は、特に Ba イオンが熱振動しやすい構造のように見受けられるため、Ba イオンが熱振動によりフォノンが散乱され、熱伝導が抑制されているのかもしれない。

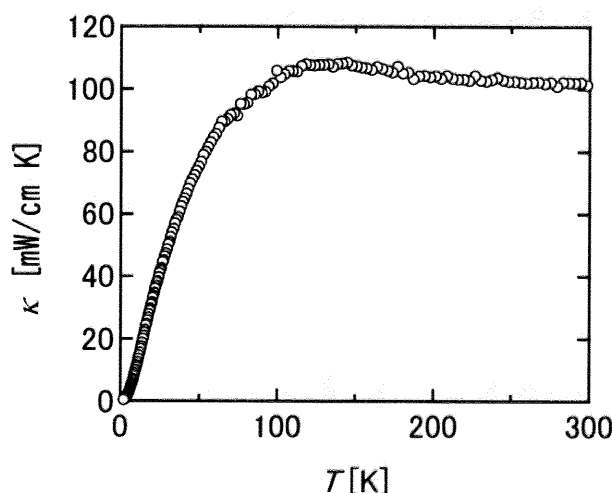


図 4.23 BaNbO_3 多結晶試料の熱伝導率の温度依存性

$\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ のゼーベック係数は、 $S = -54.4 \text{ [}\mu\text{W/K]}$ ($T = 300 \text{ K}$)であり、その絶対値は比較的大きい値である。 $S < 0$ であることからキャリアは電子である。これはバンド理論からの予測とも一致する。今回の試料では、僅かに不純物を含んでいたため、Wilson 比の正確な値が求められなかった。しかし、このようにゼーベック係数が比較的大きな値を示すのは、1.6 節でも触れたように、電子相関により $4d$ 電子の軌道・スピンの自由度があらわになり、ゼーベック係数に寄与している可能性が高い。

無次元性能指数は、 $ZT = 3.2 \times 10^{-3}$ ($T = 300 \text{ K}$)となり、それ程小さい値ではない。現時点での性能指数では熱電材料として実用化には遠く及ばない。しかし、以下に示す理由のためにこの物質は熱電材料としてのポテンシャルを秘めている。文献^[20]によれば、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の単結晶は c 軸方向の電気抵抗率が $\rho = 1.8 \times 10^{-2} \text{ [m}\Omega \text{ /cm]}$ (室温)となる。これは今回得た多結晶試料の抵抗率のおよそ $1/100$ 倍である。したがって、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ を単結晶化することで ρ はだいたい $1/100$ 倍になり、仮に熱伝導率 κ が 2 倍になると見積っても、式(4.4)より性能指数は正味で 50 倍の $ZT = 0.16$ に達する可能性がある。 ZT とは熱電材料としての性能を表す指数であり、実用化水準の目安は $ZT = 1$ 以上となる。 ZT は次の式(4.4)で表される。

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (4.4)$$

以上述べたように、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ は、単結晶化や結晶構造を1次元から2次元的なもの変えることで、抵抗率を大幅に減少させ ZT を飛躍的に向上させる余地がある。また、今回は時間の都合上行えなかったがキャリア数をコントロールすることで熱電特性を最適化する可能性も残されている。したがって、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ などの $4d^n$ ($n < 1$) 電子系の Nb 酸化物は、n 型酸化物熱電材料として大きなポテンシャルを秘めていることが今回の実験で明らかになった。

第5章 総括

5.1 まとめ

本研究の目的は、電子相関・超伝導・熱電材料の観点から、新規電子物性を開拓することである。そして、その対象物質群として4d遷移金属酸化物に着目した。4d電子系は3dと5d電子系の間に位置することから、緩やかな電子相関のある金属的な状態が期待できる。そして、このような電子状態において、3d電子系とは異なった物性を示す新規な超伝導や熱電材料が開拓できるのではないかと考えた。特に、4d遷移金属酸化物の中でもNb酸化物に着目し研究を行った。Nb酸化物は幅広い価数と多彩な結晶構造をとるために、物性制御の自由度が高く、物質開発の観点から好ましいためである。

以上のような方針に基づき、本研究では以下に示す3つの観点から実験を行った。ここでは、その結果について重要な部分をまとめる。

4d電子系 BaNbO₃ の電子相関

まず、4d電子系は相関のある電子系として捉えることができるかどうか、を明らかにするために、遷移金属酸化物で典型的なペロブスカイト構造をもつ BaNbO₃ の物性を評価した。BaNbO₃ の電子配置は $4d^1$ である。その結果、Pauli磁化率と電子比熱から求めた Wilson 比は 1.8 となり、BaNbO₃ に電子相関が存在することが分かった。したがって、4d電子系の BaNbO₃ は電子相関のある Pauli 常磁性金属であることが明らかになった。

BaNbO_{3-x} の超伝導の検証

G.K.Strukova らは O が大きく欠損した BaNbO_{3-x} において $T_c = 18 \sim 20$ K、 $Y_xBa_{1-x}NbO_{3-x}$ では $T_c = 23$ K とかなり高い T_c の超伝導を報告している。これらの超伝導は未確認であったが、本研究の結果から明らかになったように、このような高い T_c に電子相関が寄与している可能性も考えられた。そこで、これらの超伝導の真偽を検証した。Strukova らのクイックバーニング固相反応法を用い、できるだけ彼らの合成法を再現した。また、独自の合成法も試みた。しかし、いずれの合成法でも BaNbO_{3-x} や $Y_xBa_{1-x}NbO_{3-x}$ の超伝導を確認することができなかった。この理由としては、① Strukova らの試料に他の元素が不純物として混入しており、その不純物が超伝導を示している。② BaNbO_{3-x} の生成に関する重大な合成上の条件やポイントを論文に記載していない。などが考えられる。

Ba₃Nb₅O₁₅ の熱電特性の評価

電子相関によりスピンや軌道の自由度があらわになると、酸素イオンが八面体配位している結晶場で、なおかつ $d^0 \sim d^1$ の電子配置は大きなゼーベック係数を示すことが理論的に予言される。本研究の結果より、BaNbO₃ に電子相関が存在することが明らかになったため、d電子の相関を利用した n 型酸化物熱電材料の開発を目的とした。具体的な物質として、 $4d^{0.2}$ 電子系の Ba₃Nb₅O₁₅ の熱電特性を評価した。Ba₃Nb₅O₁₅ は BaNbO₃ と同様に NbO₆ 八面体の構造を有している。結果は、抵抗率があまり小さくないために、無次元性能指数は $ZT = 3.2 \times 10^{-3}$ ($T = 300$ K) となり、実用化水準である $ZT = 1$ に遠く及ばない。しかし、ゼーベック係数は $S = -54.4$ [μ W/K] ($T = 300$ K) となり、その絶対値は比較的大きな値を示した。現時点での性能指数は熱電材料として実用化には遠く及ばない。しかし、以下に示す理由のためにこの物質は熱電材料としてのポテンシャルを秘めている。文献によれば、Ba₃Nb₅O₁₅ の単結晶は c 軸方向の電

気抵抗率が $\rho = 1.8 \times 10^{-2}$ [m Ω /cm](室温)となる。これは今回得た多結晶試料の抵抗率のおよそ 1/100 倍である。したがって、Ba₃Nb₅O₁₅ を単結晶化することで ρ はだいたい 1/100 倍になり、仮に熱伝導率 κ が 2 倍になると見積っても、無次元性能指数は正味で 50 倍の $ZT = 0.16$ に達する可能性がある。したがって、Ba₃Nb₅O₁₅ は、単結晶化や結晶構造を 1 次元から 2 次元的なものへ変えることで、抵抗率を大幅に減少させ ZT を飛躍的に向上させる余地がある。また、今回は時間の都合上行えなかったがキャリア量をコントロールすることで熱電特性を最適化する可能性もある。したがって、Ba₃Nb₅O₁₅ などの $4d^n$ ($n \ll 1$) 電子系の Nb 酸化物は、 n 型酸化物熱電材料として大きなポテンシャルを秘めていることが今回の実験で明らかになったと言える。

5.2 今後の展望

Nb 酸化物は、Ba-Nb-O 系だけを取り上げても組成がわずかに異なった多数の物質が存在する。また、Nb は +5 価がとても安定であり、焼成中の酸素分圧がおよそ 10^{-2} Torr 以下でないと、容易に +5 価の Nb 酸化物が生成してしまうため、Nb の価数が +4 価、+3 価となるような還元性 Nb 酸化物の合成は大変難しい。そこで、本研究では、反応物質を石英管で封管し焼成する際に、試料を Mo 箔で包み、還元剤として Ti を用いる合成法を開発した。その結果、BaNbO₃ や Ba₃Nb₅O₁₅ などの還元性 Nb 酸化物を単相で合成することに成功した。しかし、本研究で開発したこの合成法(以下、本合成法と呼ぶ)には、高真空領域での酸素分圧の制御が困難であるという課題が内在している。例えば、焼成中の石英管内の圧力を精密に 10^{-2} Torr や 10^{-3} Torr などに制御することは、本合成法ではできない。この問題の解決策としては、高真空領域のガス分圧を制御できる炉を用いることである。このような炉を使えばより精密に、かつ再現性のある還元雰囲気を実現することが可能となる。そして、これまで合成が困難なためにあまり研究されていなかった物質群も開拓できる。例えば、強い還元雰囲気でのみ合成できる遷移金属酸化物などである。合成が困難なためにその物性が深く知られていない還元性酸化物は存在する。本研究でも、あまり研究されていない BaNbO₃ に着目することで、相関のある $4d$ 電子系を見出した。すなわち、本研究は、還元性酸化物を対象にして新規電子物性を開拓することの重要性を指摘している。

また、本実験では BaNbO_{3-x} の超伝導は確認できなかったものの、Ba₃Nb₅O₁₅ という Nb 酸化物が n 型酸化物熱電材料としてのポテンシャルを有することを示すことができた。Ba₃Nb₅O₁₅ の物性がほとんど報告されていない中での発見であった。このように、Nb 酸化物の中にはまだ開拓されていない物質群が少なからず存在する。多彩な結晶構造と電子数をとる Nb 酸化物は、適切な物性制御によって新奇電子物性の宝庫と成り得る。今回の成果は、そのことの一部を示すことができたと考えている。今後、他の Nb 酸化物における新奇物性の開拓が期待される。

謝辞

本論文は、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 高木・野原研究室に、修士課程として在籍していた期間の研究をまとめたものです。その間お世話になった皆様に、深くお礼申し上げます。

指導教官である高木英典先生、野原実先生には、本研究を進めていくにあたって大変暖かく丁寧に指導していただき、心より感謝しております。中村吉伸助手、笹川崇男助手には、研究室における試料合成や物性測定などの実験において大変お世話になりました。深く感謝しております。また、高木研秘書の長島礼子さん、布野美保さんには事務手続きで大変お世話になりました。深く感謝しております。

次に挙げる皆様には、高木・野原研究室での実験において大変お世話になりました。伊藤清太郎さん、横山泰典さん、八木ヶ谷謙一君、(以上フラーレン)、岡本佳比古さん、高島信也さん、長居秀幸さん、富山栄治さん、片山尚幸さん、弘中孝史さん、荒井有気君、宇野沢圭一君、鈴木智之君、岡野貴之君、三澤真人君、三好紀武君、安田周一郎君、矢島健君、松本亮君、ピョン舜生君、小林玲緒君、根本匠君(以上物質合成、炉・グローブボックス・MPMS・PPMS・XRD・SEM等の使用法)、栗山博道君、芝山武志君、山口耕平君(以上熱電特性の測定法)、藤原宏平さん、平井大悟朗君、田中良君(以上、TGの使用法)。深く感謝しております。

特に、高木先生、野原先生、岡本さん、高島さんには大変お世話になりました。私が機械工学から物質科学の分野に転向し、それでもなんとかやってこれたのは、上記の方々に丁寧に指導していただいたからです。

高木先生には、フラーレンから無機の新物質開発にテーマを変えたいという私の申し出を承諾していただきました。深く感謝しています。また、就職活動でも様々な配慮をしていただき、高木先生の懐の大きさを感じました。

野原先生には、研究のテーマや方向性、考え方など、研究を進めていく上で大切なことを指導していただき、本当に感謝しています。時には、発表原稿の厳しいチェックで落ち込むときもありましたが、落ち込んだからこそ先生の助言がよく頭に叩きこまれ、次に生かしていくことができたと思います。

岡本さん、高島さんには初歩的なことから実に様々なことを教えていただきました。岡本さん、高島さんがいたからこそ私は安心して実験を行うことができたと思っています。

高木研での2年間は長いようにも感じましたが、過ぎてみればあっという間でした。物質科学の分野に入る入り口として、高木研に所属し、実に様々な装置やテーマに触れられて、多くの研究室のメンバーと共に研究を行ってこれたことは、これからの私の人生に非常に価値ある経験だったと思っています。ここに深く感謝の意を表します。どうもありがとうございました。

2006年1月 石井健弘

参考文献

- [1] G.K.Strukova *et al.*: Physica C **291**, 207 (1997)
- [2] V.A.Gasparov and G.K.Strukova: JETP Lett. **60**, 440 (1994)
- [3] Vitaly A.Gasparov, G.K.Strukova *et al.*: Physica B **284-288**, 1119 (2000)
- [4] Vitaly A. Gasparov *et al.*: Physical Review B **63**, 174512 (2000)
- [5] Margret J. Geselbracht *et al.*: Nature **345**, 324 (1990)
- [6] Hans Friedrich Roth and Gerd Meyer: Z.anorg. allg. Chem. **619**, 1368 (1993)
- [7] E.G.Moshopoulou *et al.*: Physical Review B **59**, 14 9590 (1999)
- [8] Nobuhiro Kumada *et al.*: Journal of Solid State Chemistry **73**, 33-39 (1988)
- [9] Kazuyuki Isawa *et al.*: Physical Review B **47** 5, 2849 (1992)
- [10] J.Garcia Jaca *et al.*: Materials Research Bulletin **31** 12, 1551 (1996)
- [11] S.Pagola *et al.*: Physica C **235-240**, 755 (1994)
- [12] C.Chailout *et al.*: Journal of Solid State Chemistry **123**, 236 (1996)
- [13] E.M.Kopnin *et al.*: Materials Research Bulletin **30** 11, 1379 (1995)
- [14] S.Ya.Istomin *et al.*: Journal of Solid State Chemistry **141**, 514 (1998)
- [15] S.Ya.Istomin *et al.*: Journal of Solid State Chemistry **167**, 7 (2002)
- [16] Kazuyuki Isawa *et al.*: Physical Review B **48** 10, 7618 (1993)
- [17] H.Hannerz, G.Svensson *et al.*: Journal of Solid State Chemistry **147**, 421 (1999)
- [18] M.T.Casaia *et al.*: Materials Research Bulletin **30**, 201 (1995)
- [19] G.K.Strukova *et al.*: Physica C, **351**, 363 (2001)
- [20] B.Hessen *et al.*: Chem.Mater, **3**, 528 (1991)
- [21] 岡本佳比古 博士論文
- [22] P.M.Chaikin and G.Beni: Phys. Rev. B, **13**, 647 (1976)
- [23] W.Koshibae *et al.*: Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000)
- [24] W.Koshibae *et al.*: Phys. Rev. Lett **87**, 236603 (2001)
- [25] 超伝導科学技術研究会: 超伝導の夢 (丸善, 2003)
- [26] 丹羽雅昭: 超伝導の基礎 (東京電機大学出版, 2003)
- [27] 家泰弘: 超伝導 (朝倉書店, 2005)
- [28] 坂田亮: 熱電変換工学 (リアライズ社, 2001)
- [29] 江口朋子 修士論文
- [30] Charles Kittel: 第7版 固体物理学入門下 (丸善, 2000)
- [31] C.C.Koch *et al.*: Physical Review B **9** 3, 888 (1974)