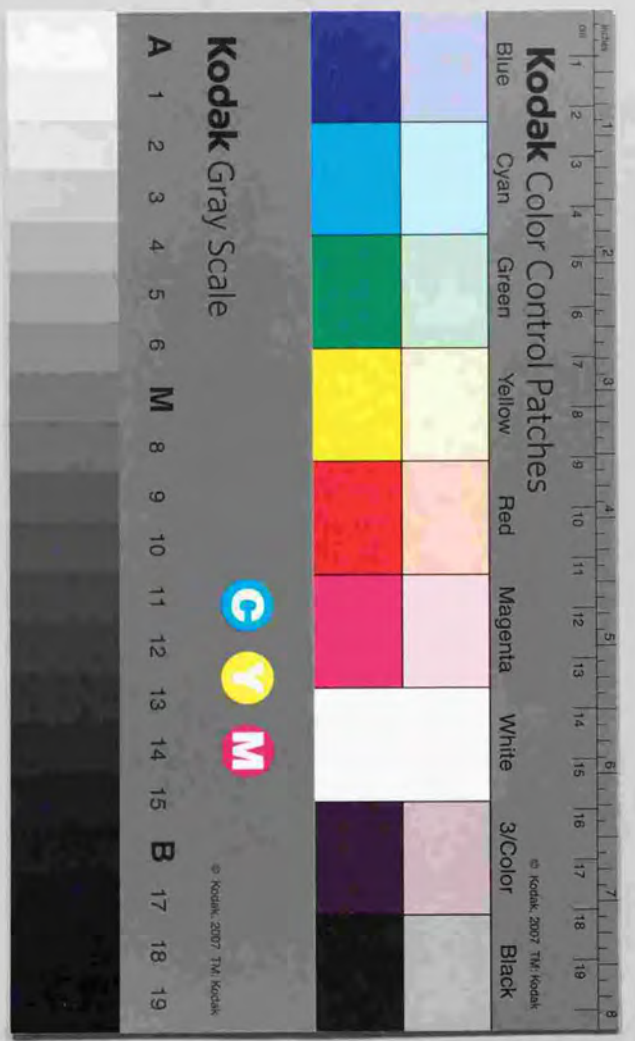


スピネル型酸化物LiV₂O₆の重水素原子配列

池野千春



①

2000 年

スピネル型酸化物 LiV_2O_4 の重い電子挙動

東京大学大学院工学系研究科超伝導工学専攻

浦野 千春

目次

第1章 研究の背景と目的	3
1.1 強相関伝導体に関する予備知識	3
1.1.1 バンド描像の破綻—モット絶縁体	3
1.1.2 モット転移近傍の金属	6
1.2 スピネル型化合物	9
1.2.1 結晶構造	9
1.2.2 多様な物性を示すスピネル型遷移金属酸化物	10
1.3 LiV_2O_4 における重い電子系の挙動	12
1.4 f 電子系における重い電子状態形成の描像	15
1.5 LiV_2O_4 の重い電子状態形成の描像	17
1.6 本研究の目的	20
第2章 実験方法	21
2.1 試料作成	21
2.2 測定方法	22
第3章 LiV_2O_4 単結晶における重い電子挙動	27
3.1 熱力学的性質	27
3.1.1 比熱	27
3.1.2 帯磁率	27
3.2 輸送現象	28
3.2.1 電気抵抗率	28
3.2.2 ホール係数	30
3.2.3 磁気抵抗	33
3.3 重い電子状態形成の特徴的溫度スケール: T_{coh}	34
3.4 第3章のまとめ	36
第4章 LiV_2O_4 における重い電子挙動の起源	39
4.1 LiV_2O_4 の高温領域における異常な電気伝導	39
4.2 圧力効果	44
4.2.1 LiV_2O_4 における圧力誘起金属絶縁体転移	44
4.2.2 相図	45
4.2.3 議論	48
4.3 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱	50
4.3.1 スピングラス相における比熱	52
4.3.2 議論	53
4.4 第4章のまとめ	58

第5章 討論	59
5.1 磁気的フラストレーション	59
5.2 電荷秩序	62
5.3 軌道の自由度	64
5.4 遷移金属酸化物における LiV_2O_4 の位置づけ	66
第6章 まとめ	69

第1章 研究の背景と目的

はじめに

強相関伝導体—例えばドーブされたモット絶縁体やいわゆる重い電子系—において、電荷、スピンそして軌道の自由度がどのように絡み合い、いかにしてコヒーレントな準粒子の形成に至るかを理解することが最近の強相関電子系における研究の中心的な目標の一つになっている。

電子相関の小さい極限に関しては実験的にも理論的にも量子力学の建設以後、比較的早い段階(1930年代)に理解が進んだ(バンド理論)。それに対して電子相関の強い場合に関しては、NiOがバンド理論で説明できないということがすでに1930年代に認識されていたにも関わらず、本格的に理解が進んだのは重い電子系化合物の発見(1980年頃)あるいは銅酸化物高温超伝導体の発見(1986年)の後であるといえるであろう。強相関電子系の理解が遅れた原因は、電子相関の問題が理論的な取り扱いが難しい多体問題であるためである。強相関電子系の理論的な研究は、スピンの自由度が薄い極限においてBrinkmanとRiceによって先駆的な理論的研究がなされた。しかしながら、銅酸化物高温超伝導体の母体が反強磁性体であることから分かるように、強相関系においては電荷の自由度とスピンの自由度の絡み合いが本質的に重要である。さらに近年マンガン酸化物を中心として電荷、スピンに加えて軌道の自由度の重要性ということが強く認識されるようになってきた。強相関伝導体は一般に高温で異常に大量のスピンや軌道のエントロピーが残った熱力学的に不安定な状態にある。温度の低下とともにスピンや軌道のエントロピーを無理矢理開放するために、物質の個別の状況に依存した多様な現象が現れる。個別の強相関物質の理論的なモデルを解くことは非常に難しいと言われている。電荷の自由度とスピンの自由度、軌道の自由度の絡み合いが強相関電子系の問題をさらに難しくしているのかもしれない。

この章ではまず強相関電子系が持つ共通した舞台設定について述べ、そのような舞台設定を満たした物質において理論的にどのような現象が起きることが期待されているのか、また実際の物質でどのような現象が観測されているのかについて述べる。次に本研究で扱った LiV_2O_4 が実際に強相関電子系というカテゴリーに属していることと、この物質に関する過去の研究について述べる。最後に本研究の目的について述べる。

1.1 強相関伝導体に関する予備知識

1.1.1 バンド描像の破綻—モット絶縁体

1920年代に量子力学が成立して以来、物質に対する理解は飛躍的に進んだ。量子力学から生まれたバンド理論によって金属と絶縁体が存在する理由が説明された。この理論は半導体の物性を制御するのに応用され、トランジスタを皮切りに様々なデバイスが発明された。さらにそれらが集積化されることによって、現代の我々の生活になくてはならない様々な電子機器が生み出された。バンド理論が人々に与えた影響は計り知れないと言えよう。

バンド理論で金属と絶縁体を分けているのはキャリア数の違いだけである。結晶の周期性から生じたポテンシャルによってできた1つのバンドに収容できる電子数を N (スピン縮退を含む)、電

子濃度を n とすると n が 0 あるいは N のときは絶縁体となり、それ以外の場合は金属となる。バンド絶縁体では上向き下向きスピンの対応するそれぞれのバンドに電子が完全に埋まっている。バンド絶縁体では電荷の自由度が凍結されているだけでなく、スピンの自由度も凍結されてしまっている。有限温度では熱的にバンドギャップを越えた電子のみが伝導を担う。 $0 < n < N$ を満たすバンド金属ではフェルミ縮退によって、大部分の電子が自由度を失っている。自由度を失っていないのは $k_B T / E_F$ の電子だけである。バンド理論で記述される金属の帯磁率は温度に依存せず、状態密度に比例したいわゆるパウリ帯磁性を示す。比熱は電子の状態密度に比例する。

現実の物質ではバンド理論で説明することが不可能な物質が存在する。その代表例は NiO であり、このことは 1930 年代にすでに指摘されている。このことはバンド理論で無視されている何かによってバンド理論が破綻していることを示している。バンド理論で無視されているものとしてランダムポテンシャルとクーロン相互作用の効果が挙げられる。ランダムポテンシャルによるキャリアの局在の効果については深く追求せずに、クーロン相互作用による多体効果について述べる。

どのような物質でクーロン相互作用の効果が重要になり得るのか考えてみる。同一サイトに入った電子間に生じるクーロン反発エネルギー U は電子間距離 r の逆数に比例する。したがって、 s -軌道あるいは p -軌道のような空間的広がりが大きい軌道に電子が 2 個に入った場合よりも d -軌道あるいは f -軌道のような空間的な広がりが小さい軌道に 2 個の電子が入った場合の方が電子が感じるクーロン相互作用が大きいことが期待される。電子の運動エネルギー t は隣り合う原子の最外殻電子軌道の波動関数の重なりである。重なりが大きいほど t は大きい。バンド幅 W はこの重なり t に比例する。モットは U/W が大きくなっていくと、ある値を境に金属から絶縁体への転移が起きて、いわゆるモット絶縁体が生じることを示した。鉄族の遷移金属酸化物を例のとってみると遷移金属イオンの最外殻は $3d$ 軌道であるためクーロン相互作用が大きいことが期待される。また最近接遷移金属イオン間には酸素イオンがあるため隣り合う遷移金属イオンの $3d$ 軌道の重なり t が小さいことが予想される。このように考えるとたしかに遷移金属酸化物はモット絶縁体になる可能性が高い。

ハバードはモット転移を考えるのに有効ないわゆるハバードモデルを提案した。

$$H = -t_{ij} \sum_{(ij)\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.1)$$

ここで、 t_{ij} は隣接するサイト i, j 間の飛び移り積分、 U は同一原子軌道上の電子間クーロン相互作用である。また、 $a_{i\sigma}^\dagger, a_{i\sigma}$ はサイト i 上のスピン σ を持つ電子の生成、消滅演算子である。更に、 $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ である。

電子間クーロン相互作用の取り扱いを簡単にするため、同一原子軌道上の電子間クーロン相互作用のみを考え遠距離の電子間クーロン相互作用を無視している。電子相関の強い物質で問題になりうる軌道の縮退を無視している。電子の飛び移りは隣接サイト間でのみ可能としている。そのため、このモデルは $3d$ 電子のように局在性が強く幅の狭いバンドを形成し、なおかつ遮蔽効果によって遠距離のクーロン相互作用が無視できるような場合に有効となると考えられる。

$U/W \gg 1$ の極限は Hubbard によって考察された。 U/W のある臨界値で電子間クーロン相互作用のため、同一電子軌道に更にもう一つ電子をつめようとする、 U だけエネルギーが上がりバンドが分裂する。この分裂した二つのバンドを上部、下部 Hubbard バンドと呼ぶ。この絶縁体がいわゆる Mott 絶縁体である。実際の物質はさらに細かくモット絶縁体と電荷移動型絶縁体に分類されている。Ti, V, Cr などのいわゆる軽い遷移金属はモット絶縁体である。それに対して Ni, Cu などの重い遷移金属は電荷移動型絶縁体である。中間の Mn では Δ と U がほぼ等しくなっている。モット絶縁体でも電荷移動型絶縁体でもギャップの大きさは数 eV 程度である。

電子の飛び移りが完全に禁止されている場合 ($t_{ij}=0$) は各サイトのスピンの間に相関がなくキュリー帯磁性を示す。電子の飛び移りを許すと隣接スピン間に相関が生じる。式 (1.1) において第

1.1 強相関伝導体に関する予備知識

一項を第二項に対する摂動として取り扱おうと、電子の飛び移りのために生じるエネルギーの利得 ΔE は

$$\Delta E = -2|t_{ij}|^2/U \quad (1.2)$$

と見積もられる。隣接するサイト間における電子の遷移は、Pauli 排他律のため反平行スピンの間のみ可能であるので、各格子点 i にあるスピンを S_i と表すと、式 (1.1) は

$$H = - \sum_{(ij)} J (S_i \cdot S_j - \frac{1}{4}) \quad (1.3)$$

$$J = -2|t_{ij}|^2/U \quad (1.4)$$

と表すことができる。式 (1.3) では隣接するサイト i, j 間ではスピンの反平行となった方がエネルギーの利得が大きい。つまり、隣接サイトのスピン間は反強磁性的に結合するということが表現されている。実際モット絶縁体は一般に反強磁性体となっている。典型的な遷移金属酸化物において J の大きさは 10K から 100K 程度である。銅酸化物超伝導体の周辺物質では J の大きさが 1000K に達するものもある。それにしても電荷ギャップ (\sim 数 eV) と比較すると圧倒的に小さい値である。このため、モット絶縁体の有効ハミルトニアンは確かに式 1.3 で書きあらわせると考えられる。バンド絶縁体とモット絶縁体あるいは電荷移動型絶縁体の最大の違いはスピン自由度の有無である。バンド絶縁体では各サイトで電子の上向きスピンを持った電子と下向きスピンを持った電子の数が等しかった。それに対し、モット絶縁体あるいは電荷移動型絶縁体では電子が互いに避けあう効果により、各サイトには上向きスピンまたは下向きスピンのどちらかがあることになる。モット絶縁体はバンド絶縁体と異なり大量のスピンエントロピーを持った不安定な状態にあると考えられる。温度 T を低下させていくと、 $T \sim \Theta_{CW} \propto J$ 付近から各サイトのスピンは周りのスピンとの相関により徐々に自由度を失い始め、さらに低温で磁気秩序を持つことによつて一気にスピンの自由度を失うことが期待される。

モット絶縁体では上で述べたスピンの自由度に加えてフィリングによっては軌道の自由度も問題になりうる。実際、Mn 酸化物では電荷、スピンに加えて軌道の自由度が複雑に絡み合うことによつて複雑な相転移を示す。V 酸化物でも軌道の役割が重要であると信じられている物質が多い。

次に金属の側 ($U/W < 1$) について述べる。 $U/W \rightarrow 0$ の極限はバンド金属に対応している。バンド理論における電子相関の効果はフェルミ流体論で議論され、自由電子モデルがなぜ金属電子に対して有効であり、相互作用の効果はどこに入っているのかについてひとまず説明がなされた。バンド金属ではフェルミ縮退によって、大部分の電子が自由度を失っており、実際に電子間相互作用が問題になるのは $k_B T / \epsilon_F$ の電子だけである。3 次元および 2 次元では十分低温 ($k_B T \ll \epsilon_F$) であれば電子間の散乱による寿命の効果は無視できる。このことから U/W を大きくしても、相関の強さが断熱的に徐々に導入されている限りはほとんど自由に運動することができ、相互作用のない場合の量子数を使えるということになる。したがって、 $k_B T \ll \epsilon_F$ という条件が満たされていれば、電子相関のある場合でも物理量の振る舞いは相互作用のない電子系の物理量と同じように振る舞うことになる。電子間相互作用の効果でフェルミ面近傍のバンドの分散がフラットになる。このことにより、電子の有効質量 m^* は相互作用のないときに比べて増大する。フェルミ液体では電子相関の効果はこの m^* に練り込まれている。フェルミ液体の比熱、スピン磁化率、電気抵抗は低温で以下のように振る舞う。

電子比熱係数 γ^* は電子の有効質量の増加に比例して増大する。電子比熱係数は準粒子の状態密度を測るための有力な手段である。

$$C = \gamma^* T, \quad \gamma^* = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D^*(\epsilon_F), \quad D^*(\epsilon_F) = \frac{\Omega m^*}{\pi^2 \hbar^2} k_F \quad (1.5)$$

ここで、 $D^*(\epsilon_F)$ はフェルミ面での状態密度 (スピン縮退を含む) であり、相互作用のない場合の状態密度 $D(\epsilon_F)$ 、電子比熱係数 γ および裸の電子 m との間に以下の関係がある。

$$\frac{D^*(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} = \frac{\gamma^*}{\gamma} = \frac{m^*}{m} \quad (1.6)$$

スピン磁化率も電子の有効質量に比例して増加する。

$$\chi_s = \left(\frac{1}{2}g\mu_B\right)^2 D^*(\epsilon_F) \quad (1.7)$$

電子間相互作用は T^2 に比例する準粒子の緩和率を与える。これが、電気抵抗にいわゆる T^2 項を与える。

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (1.8)$$

ここで ρ_0 は残留抵抗で、 A は定数である。

通常の金属では γ^* の値は 1mJ/molK^2 程度である。 A の値は通常の金属では $10^{-5}\sim 10^{-7}\mu\Omega\text{cm/K}^2$ 程度の値である。重い電子系と呼ばれている希土類化合物やアクチノイド化合物では γ^* と χ_s の値は通常の金属と比較してそれぞれ $10^2\sim 10^3$ 倍、 A は $10^4\sim 10^6$ 倍程度大きい値をとる。

金属の側から出発してさらに U を大きくしていき金属絶縁体転移の様子を調べる先駆的な研究は Brinkman と Rice によってなされた。Brinkman と Rice はハーフフィルドで常磁性状態を仮定し、Hubbard モデルを Gutzwiller 近似を用いて具体的に計算した [2]。その結果

$$m^* \propto \left(1 - \left(\frac{U}{U_c}\right)^2\right)^{-1} \rightarrow \infty (U \rightarrow U_c) \quad (1.9)$$

のように U が金属-絶縁体転移の臨界値 U_c に近づくと、キャリアの有効質量 m^* が発散的に増大することにより金属から絶縁体へと転移することを示した。この際、スピン磁化率 χ_s も発散するが χ と χ_s と m^* の比は有限にとどまり、強磁性の不安定性のために有効質量が発散するのではないことが明らかにされた。Brinkman と Rice による描像はモット転移近傍で起きる現象の低エネルギー領域に関する描像として、これまで最も一般的に受け入れられてきた。

90年代に入って発展した動的平均場近似を用いた数値計算によって Brinkman-Rice 理論と Hubbard 理論を結び付けるような結果が得られ、実験面との定性的な比較が可能になりつつある [5] [6] [7]。図 1.1 に示したのは無限次元 Hubbard モデルの状態密度の U 依存性である。 $U=0$ のときは Gaussian 的な状態密度を示しているが、 U が大きくなっていくと $\omega=0$ を中心としたバンドのウエイトが削られて $\pm U/2$ 付近へウエイトが移動していく。このことは U が大きくなるにしたがって m^* が発散的に増大するという、Gutzwiller 変分理論の結果と合っているように見える。 U が臨界値を超えると、フェルミ面が消失し、 $\pm U/2$ を中心としたバンドに分裂している。このバンドは upper Hubbard band と lower Hubbard band に対応していると考えられる。金属絶縁体転移近傍で見られる状態密度の3つのピークは低エネルギー部分の幅の狭いバンドについては Gutzwiller 理論で説明するのが適当で、高エネルギー部分は Hubbard 理論で説明するのが適当であると考えられる。状態密度の3つのピークのため、モット転移近傍の金属では高エネルギーあるいは高温ではモット絶縁体に似た振る舞いを示し、低エネルギーあるいは低温では非常にバンド幅の狭い金属のような振る舞いを示すことが期待される。

1.1.2 モット転移近傍の金属

モット転移近傍の金属の高温側で見られる共通の特徴はインコヒーレントな金属であるということである。かろうじて動いているキャリアによってスピンあるいは軌道の秩序が乱される。ス

1.1. 強相関伝導体に関する予備知識

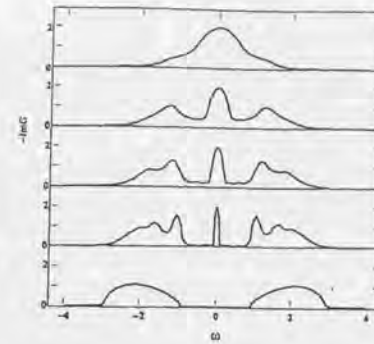


図 1.1: $d = \infty$ ハバード模型の状態密度の U による変化。 $U = U_c$ で金属絶縁体転移が起こり、ギャップを生じる。 U の値はバンド幅 $D=1$ を単位とした値 [6]。

ピンによる激しい散乱のためにキャリアのコヒーレントな運動が妨げられる。高温ではスピン、あるいは軌道のエントロピーが大量に残った熱力学的に不安定な状態にある。温度を低下させていくと電荷、スピンあるいは軌道の過剰なエントロピーを凍結させるために物質の個別の状況に依存して劇的な現象が起きると予想できる。

モット絶縁体はバンド幅やキャリア数といったパラメータを制御することによって物性を制御することが可能である。バンド幅の制御には直接圧力を加えたり原子の置換操作によって格子定数あるいは結合角を制御する方法が用いられる。キャリア数の制御にはあるイオンを化学的に価数の異なるイオンで置換する方法が用いられる。母体であるモット絶縁体の物理的性質は物質の種類にあまり依存していないが、キャリアの注入にともない発現する現象は強磁性、反強磁性、超伝導、電荷秩序、等、非常に多様である。多様性の原因は物質の構成元素、結晶構造および次元性によると考えられる。代表的な例を以下にまとめる。

ペロブスカイト型マンガン酸化物 (3D): $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

母体である LaMnO_3 は 3 次元ペロブスカイト構造を持つ反強磁性絶縁体である。 LaMnO_3 では 2 重縮退の e_g 軌道に電子が一個入るので軌道縮退の効果が無視できなくなる。 Mn^{3+} イオンの 4 個の $3d$ 電子のうち、3 個は t_{2g} 軌道に、1 個は e_g 軌道に入り、フント結合でスピンを揃えて $S=2$ となっている。 La^{3+} を Sr^{2+} で置換すると、 Mn^{3+} が Mn^{4+} になりホールが注入されることになる。 Mn 酸化物では電荷とスピンだけではなく軌道や格子も密接に絡み合うため、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相図は非常に複雑である。ホールの増加に伴い、基底状態は反強磁性絶縁体、強磁性絶縁体、強磁性金属へと変化する。

コランダム型バナジウム酸化物 (3D) : $V_{2-y}O_3$

V_2O_3 は典型的な Mott-Hubbard 型絶縁体であることが知られている。 V_2O_3 は V サイトへの Ti や Cr の化学的置換効果や物理的な圧力効果により、バンド幅の変化を引き起こし、低温において反強磁性絶縁体から金属へと転移を生じさせたり、逆に反強磁性絶縁体を安定化させることが可能である。この V_2O_3 とその一連の周辺物質は代表的な Mott 転移を示す系として古くから盛んに研究されてきた。 V_2O_3 では V を欠損させた時も金属-絶縁体転移を生じさせることができる。V の欠損はフィリングの制御と同時に結晶を歪ませる効果もあり、V の欠損の効果はフィリングを制御するだけではなく、バンド幅を制御する効果も併せ持つとも考えられる。 V_2O_3 に圧力を印加した場合や $V_{2-y}O_3$ では反強磁性絶縁相と常磁性金属相の境界の低温部分に反強磁性金属相が存在することが知られている [10, 11]。 V_2O_3 に圧力を印加した場合金属相の電子比熱係数 γ は金属-絶縁体転移に向けて増大し、金属-絶縁体転移近傍では約 60 mJ/molK^2 という通常の金属と比較して 1桁程度大きい値となっている。V の欠損量を変化させた場合は圧力を印加した場合とは反対に、 γ は金属-絶縁体転移に向けて減少していくことが知られている。この結果は Brinkman と Rice による描像とは食い違っているように見える。 V_2O_3 の異常な物性には軌道縮退が大きく関わっていると考えられている。 V_2O_3 における軌道縮退については絶縁体相のスピン構造に関連して Castellani らによって最初に議論された [12]。 V_2O_3 の VO_6 八面体はペロブスカイト構造やルチル構造で見られる orthorhombic な歪みとは異なり trigonal に歪んでいる。この trigonal な歪みによって分裂した t_{2g} 軌道は V イオンあたり 1 個の電子を収容し、ダイマー間の一重項結合に寄与する。残った 1 個の電子は 2 重に縮退した軌道に入り磁性に寄与すると考えられている。

ペロブスカイト型銅酸化物 (2D) : $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

母体である La_2CuO_4 は電荷移動型絶縁体であり、 $T_N \sim 300 \text{ K}$ の反強磁性体である。La を Sr で置換することにより、伝導を担う CuO_2 面にホールが注入される。注入されたホールは主に酸素に入り、Cu 正孔と一重項 (Zhang-Rice 一重項) を形成する。ホールを注入していくとすぐに反強磁性絶縁相は消失し、スピングラス相 (絶縁体) があらわれる。スピングラス相のすぐ隣に超伝導相が存在する。超伝導状態に転移することによってあらゆる自由度を一気に凍結しているように見える。この金属-絶縁体転移に隣接した超伝導を示す組成の常伝導状態では電気抵抗、ホール係数および光学伝導度に Fermi 液体論ではとらえられない異常な振る舞いが観測されている。

ペロブスカイト型銅酸化物 (1D) : Sr_2CuO_3 , $SrCuO_2$

1次元系は無次元とならび、理論的研究における一つの出发点となっており、ハバードモデルを始めとする、様々なモデルが古くから詳細に研究されてきた。1次元金属は低エネルギー励起が波数に比例するボゾンで表される。いわゆる Tomonaga-Luttinger 液体として振る舞うということが理論的に予言されていた。そのような系の最も際立った特徴はスピンと電荷の分離である。スピンと電荷の分離は 1次元 Mott 絶縁体の一粒子励起スペクトル (フォトンキャリアを注入することに対応する) において最も明瞭に観測されることが予言されていた。上で述べた予言を支持する実験結果が 1次元 CuO 鎖を有する $SrCuO_2$ および Sr_2CuO_3 単結晶を用いた光電子分光から観測された [13]。1次元系では spinon, holon に対応したバンドが見えている。それに対して 2次元絶縁体である $Sr_2CuCl_2O_7$ では J 程度の弱い分散が一本見えているだけである。このことは 2次元系ではスピンと電荷の励起が強く結合していることを示唆していると考えられている。

1.2 スピネル型化合物

ペロブスカイト型ニッケル酸化物 (2D) : $La_{2-x}Sr_xNiO_4$

反強磁性絶縁体 La_2NiO_4 にホールをドープした物質ではホール濃度が $1/2, 1/3, 1/4$ といった簡単な分数で表されるときに、ある臨界温度以下でホールがストライプ状に整列する。この現象は電荷秩序とよばれており、広い意味での Mott 絶縁体と考えることができる。2次元系において電荷がストライプ状に整列する現象は銅酸化物高温超伝導体の常伝導状態における異常な振る舞いと関連から盛んに研究されている。 $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ 以外にもキャリア数が $1/2, 1/3, 1/8$ といった簡単な分数で表される様々な物質において低温で電荷秩序状態が生じることが知られている。その中でもスピネル型酸化物である Fe_3O_4 の電荷秩序の研究はすでに 60 年以上の歴史があるにも関わらず、未だに電荷配列のパターンが決定できていないという点で非常に興味深い。

1.2 スピネル型化合物

これまで述べてきたように、遷移金属酸化物では一般に電子相関の効果が高い。電子相関の強い金属はその舞台設定によって低温で多様な物性を示す。この節では本研究で扱った酸化物スピネル化合物について述べる。スピネルの結晶構造は上で述べたペロブスカイト型やコランダム型などの構造ではみられない際立った結晶構造上の特徴を持っている。スピネル型化合物においては強い電子相関の効果に加えて、この構造上の特徴が興味深い現象を生み出す一つの要因になっていると考えられる。

1.2.1 結晶構造

AB_2O_4 という化学式で表される酸化物スピネルは、数ある結晶構造の中で結晶構造の特徴に由来した磁気的フラストレーションと、軌道縮退の効果によって興味深い現象が起こる可能性が高い。ノーマルスピネルの空間群は $Fd\bar{3}m$ で表される。A, B, O はそれぞれ $8a, 16d, 32e$ サイトを占有する。全ての A イオンは結晶学的に等価な位置にある。B イオン, O イオンも同様である。スピネル構造は A-site を取り囲む酸素の四面体、B-site を取り囲む酸素の八面体から構成される (図 1.2)。 BO_6 八面体どうしは辺共有でつながっている。それに対して AO_4 四面体どうしはつながっておらず、 AO_4 四面体と BO_6 八面体は頂点共有でつながっている。 LiV_2O_4 の場合、Li は A-site に、V は B-site に入る。B-site は酸素の 6 配位であり、立方対称の場合は B-site に入る遷移金属の 5 重に縮退した 3d 軌道は 3 重縮退の t_{2g} 軌道と、2 重縮退の e_g 軌道に分裂する。軌道の分裂が不完全であるため、フィリングによっては軌道縮退が問題になる。理想的なスピネル構造の場合、A, B, O イオンの位置はそれぞれ格子定数 a_0 に対して単純な分数で表される座標に位置している。実際のスピネルでは酸素の位置が理想値からずれている。酸素のずれはいわゆる u パラメータで表現される。理想値では $1/4$ という値をとるが、実際の物質では $1/4$ からずれている。例えば LiV_2O_4 では $u=0.26127$ と評価されている。この酸素の位置のずれのために、 AO_4 八面体はわずかに trigonal に歪むことになる。この trigonal な歪みによって 3 重縮退の t_{2g} 軌道は縮退のない a_{1g} 軌道と 2 重縮退の e_g 軌道に分裂する。どちらがエネルギー的に下になるかは一概にはいえず、その大小関係が物性に大きく関わってくるといわれている。

スピネル構造の最大の特徴は B-site のつくる副格子が頂点を共有した正四面体が 3 次元的に繋がった構造をもつことである (図 1.2 右)。正四面体を構成する一つの正三角形に着目しよう。正三角形の各頂点にスピリンが配置してあり、隣り合うスピリン同志が反強磁性的に結合しているとすると、全てのスピリン間の結合エネルギーを負にすることができない。この状況を「フラストレート」しているという。3つのスピリンの結合エネルギーを最低にするスピリン配列は 6通り存在する。

スピネル構造の B-sublattice は 3 次元の三角格子ネットワークになっているため、B-site だけが磁気的で、隣合う磁気モーメント同志が反強磁性的に結合している場合、基底状態は無限に縮退していると考えられる [16]。

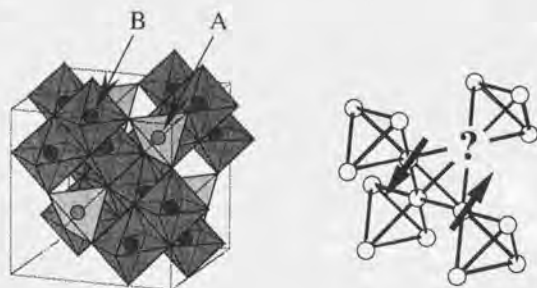


図 1.2: (左) spinel の結晶構造。破線は単位胞を表している。(右) スピネル構造の B-sublattice は正四面体が頂点共有で三次元的に繋がった構造をとっている。矢印はスピンを表している。隣接サイト間のスピンの向きが反強磁性的に結合している場合、図に示したように 3 つ目のスピンの向きを決めることができない。

3d 遷移金属酸化物の中で軽い遷移金属である Ti, V, Cr は Cu, Ni などの重い遷移金属とは低エネルギー励起に関する軌道が異なっている。重い遷移金属では t_{2g} 軌道が完全に占有され e_g バンドに入った電子が低エネルギー励起を担っている。軽い遷移金属では一般に t_{2g} 軌道が部分的にしか占有されないため、低エネルギー励起に関わる電子は t_{2g} バンドに入った電子である。軽い遷移金属の特徴として配位子の 2p 軌道の混成が小さいことが挙げられる。3d 準位と配位子の 2p 準位が重い遷移金属の場合と比べて離れているからである。スピネル構造では AO_6 八面体どうしが稜共有で接している。A-O-A 結合角はすべて 90° になっており、ペロブスカイトのような A-O-A 結合角が 180° となる結合は存在しない。さらに A サイトに軽い遷移金属が入った場合、配位子の方向を避けるように伸びた t_{2g} 軌道は酸素を介さないで直接重なることになる。片方の磁性原子の t_{2g} 軌道 (たとえば d_{xy} 軌道) と重なる配位子の p_x 軌道はもう一つの磁性原子の t_{2g} (たとえば d_{xy} 軌道) とは直交するからである (図 1.3)。 t_{2g} 軌道の波動関数が配位子との混成が小さくなると考えられる。このことによっても t_{2g} バンドに対する p 軌道の影響は小さくなる考えられる。

1.2.2 多様な物性を示すスピネル型遷移金属酸化物

これまで述べてきたようにスピネル化合物では電荷、スピン、軌道の絡み合った現象が起こるポテンシャルが高い。実際、幾つかのスピネル化合物では興味深くバラエティーに富んだ現象を見せる。

Fe₃O₄ : Verwey 転移 (電荷秩序)

Fe₃O₄ は Verwey 転移と呼ばれる電荷秩序転移を示す物質として非常に古くから知られている [17]。全体の 1/3 にあたる 3 価の Fe イオンがスピネルの A サイトを占有し、B サイトを占有する

1.2. スピネル型化合物

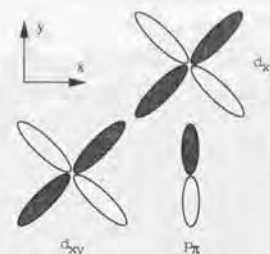


図 1.3: スピネルの B-site の t_{2g} 軌道の中の d_{xy} 軌道と直交しない酸素の 2p 軌道はもう一つの d_{xy} 軌道と必ず直交する。

残りの鉄イオンのうち半分が Fe^{2+} 、あとの半分は Fe^{3+} の状態である。半導体的な電気伝導を示す。858K のフェリ磁性転移より低温では 300K 付近まで金属的な振る舞いを見せ、それより下では非金属的に抵抗はだらだらと増大していく。121K で cubic から orthorhombic に構造転移し、それとともに電気抵抗は 2 桁上昇する [18]。121K より下では Fe^{2+} と Fe^{3+} が一次元状に整列するというモデルが Verwey によって提出された。その後、エネルギー的により安定な電荷配列の可能性が指摘され、実験的な検証が行われているが、未だに論争に決着がついていない。

LiMn₂O₄ : 電荷秩序

LiMn₂O₄ は Li 二次電池の陰極として使われている。Mn イオンの平均価数は 3.5 価であり、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が半分づつあることになる。 Mn^{4+} では t_{2g} 軌道が完全に埋まっており、3 つの電子はフント結合により向きを揃えている。 Mn^{4+} より 1 個電子が多い Mn^{3+} では余分の 1 個の電子が e_g 軌道に入っている。 Mn^{3+} イオンの Jahn-Teller 歪みによる軌道秩序により部分的電荷秩序 ($T_c=290K$) が引き起こされることが報告されている [20]。

LiTi₂O₄ : BCS 超伝導、最低温まで金属的

LiTi₂O₄ は $T_c=13.7K$ の超伝導を示す物質として有名である [21]。形式価数は 3.5+ であり、電子の数は Ti イオンあたり 0.5 個である。単結晶試料の合成の報告は 1 例だけであり、ほとんどの実験は多結晶で行われている。LiTi₂O₄ は酸化されやすく、多結晶試料も空気中ではすぐに劣化する。常伝導状態の電気抵抗についてはきちんと調べられていない。磁性はパウリ常磁性を示す。比熱や NMR などで超伝導状態の性質は詳しく調べられており、s 波の BCS の超伝導体であるといわれている。スピネル型遷移金属酸化物で最低温まで金属的なのは LiV₂O₄ と LiTi₂O₄ だけである。

1.3 LiV₂O₄における重い電子系の挙動

LiV₂O₄の基本的性質

バナジウムの形式価数は3.5価であり、これはバナジウムあたり1.5個の電子があることに対応している。バナジウムの価数はNMRのような低周波のプロープではV^{3.5+}の混合原子価状態にあるように見えている[59]。光電子分光のような高周波のプロープではV³⁺とV⁴⁺のように価数が分離しているように見えている[61]。この結果からオンサイトクーロン反発エネルギー U の大きさは2eV程度と見積もられている[61]。LiV₂O₄では少なくとも4Kまでは構造転移はなくcubicのままであること、VO₆八面体の歪みはわずかにtrigonalに歪んでいることが中性子回折からわかっている[29]。VO₆八面体の三方晶的な歪みによって t_{2g} 軌道は a_{1g} 軌道と二重縮退の e_g 軌道に分裂する。LDAによるバンド計算によると a_{1g} 軌道と e_g 軌道の分裂幅は約0.1eVであり、 t_{2g} バンド全体のバンド幅 $W \sim 2$ eVと比較して圧倒的に小さい[34]。クーロン相互作用がない場合は e_g が a_{1g} の下に来るが、 U を入れていくと a_{1g} 軌道のLHBが e_g の下にくる[60]。 U と W は同程度の大きさであるため、LiV₂O₄はモット転移寸前の物質であると考えられる。 t_{2g} 軌道がほとんど3重縮退と仮定した場合でも、 a_{1g} と e_g に分裂した場合でも、バナジウム1個当たりの電子数が1.5個の場合は必ず軌道選択の自由度が残る。したがって、LiV₂O₄は金属であり、軌道縮退の効果が期待される。

磁気的な性質に関しては、帯磁率は高温側でCurie-Weiss的振る舞いを示すということが10年以上前から知られていた[30]。最近になってNMR[28]と μ SR[31]を用いた研究から、少なくとも20mKまで磁気的長距離秩序またはスピンガラス転移は見られないことが分かった。このことからスピンの自由度は低温まで凍結しないことが期待される。今から約30年ほど前にLiV₂O₄の単結晶試料が合成され、4Kまで金属的であるという報告がなされている。しかしながら、それ以外の多結晶試料による電気抵抗の測定結果はすべて金属的には見えていない。

重い電子系の挙動を示すLiV₂O₄多結晶

近藤、Johnstonらは多結晶試料を用いた比熱、帯磁率、NMR等の実験から、この物質の性質は重い電子系として説明できることを指摘した[23]。LiV₂O₄は古くから研究されてきた物質であるが、彼らの研究をきっかけとしてふたたびこの物質に注目が集まっている。

比熱、帯磁率

LiV₂O₄多結晶の $C(T)/T$ は20K付近で極小値をとり、さらに温度を低下させていくと緩やかに増大していき電子比熱係数 γ に対応する切片は420mJ/molK²という、UPt₃に匹敵する値であることを見だしている(図1.4上)[23, 27]。パラボリックな分散を持った自由電子から見積もった γ の値の180倍程度になっている。ただし420mJ/molK²という値は式量あたりの値であり、バナジウム1個あたりにすると210mJ/molK²という値となる。それにしても普通の金属と比較して2桁程度大きい値といえる。

帯磁率は高温ではCurie-Weiss的に振る舞う(図1.4下)。キュリー定数はバナジウム1個あたりスピン1/2が1個いることに対応している[26]。ただし、 g -値は2.2という値になっている。ワイス温度 Θ_{CW} が35Kと見積もられ、局在スピン同志が反強磁性的に結合していることを示唆する。それにも関わらず、反強磁性長距離秩序をもたず低温では帯磁率は16K付近に幅の広い小さいピークを持つ。それより低温では有限の値に近づくように見えている。この一定値を有効質量の増大した電子によるPauri常磁性磁化率とみなしてWilson比 R_W を見積もると $R_W=1.7$ と

1.3. LiV₂O₄における重い電子系の挙動

なっている。この値は電子相関の強い物質では典型的な値である。

NMR

NMRにおいてもLiV₂O₄の重い電子系の挙動が観測されている。MahajanらはNMRによってLiV₂O₄多結晶における⁷Liの $1/T_1$ の温度変化を測定した[28]。 T_1 は核スピンの電磁波を吸収してから、そのエネルギーが格子へ放出されるまでの時間である。 $1/T_1$ は10K付近より下ではほぼ温度に比例した振る舞いを示す。このような振る舞いは伝導電子による緩和過程で見られる。伝導電子による緩和プロセスでは緩和時間はフェルミ面での状態密度を反映して $1/T_1 \propto D^2(\epsilon_F)k_B T$ という、いわゆるKorringa則にしたがう。 T の比例係数は $D(\epsilon_F)$ を反映し、重い電子系ではきわめて大きくなる。10Kから上では $1/T_1$ はあまり温度に依存していない。このような振る舞いはほとんど相関のない局在磁気スピン系でみられる現象であり、f電子系の高温部分で見られる現象と類似している。スピン磁化率に比例するナイトシフトの温度変化には帯磁率と同様に重い電子系に特有なピークが見られる。Fujiwaraらによっても同様な結果が得られている[59]。

熱膨張係数

LiV₂O₄の熱膨張係数 α には $C(T)/T$ に対応した温度変化が見られる[29]。金属の熱膨張係数は T に比例した伝導電子による寄与と、 T^3 に比例したphononの寄与、そして磁気的な寄与の和で表される。したがって α/T の温度変化は比熱の温度変化と対応した振る舞いが見られる。実際LiV₂O₄の多結晶試料では比熱と同様に α/T は20Kで極小を持ち、温度の低下にともない急激に増大していく。

バンド計算

バンド計算はこれまでに幾つかのグループによってなされている。MatsumoらによってなされたLDAによるバンド計算の結果を示す(図1.5)[34]。LiTi₂O₄の結果と形が同じでフェルミエネルギーがずれていると考えられる結果となっている[22]。-8eVから-3eVに広がるバンドはO-2p軌道とV-3d軌道からなる結合軌道である。物性に関わってくるフェルミ面が横切るバンドはO-2p軌道とV-3d軌道の反結合軌道の t_{2g} 状態であり、-1.3eVから1eVにかけて見られる2.5eV弱の幅を持ったバンドである。このバンドではV-3d軌道の寄与が支配的で、O-2p軌道の占める割合ははかり小さい。このことはVの e_g 軌道間の重なりが酸素を介さないという直観的な考察と合致しているように見える。2eVから3eVにかけて見られるのはO-2p軌道とV-3d軌道の反結合軌道の e_g 状態でありV-3dの e_g 軌道の寄与が支配的である。フェルミ面が横切るバンドを拡大したものが左の図である。単位格子中に2個のLiV₂O₄分子が入っているため、 t_{2g} 軌道からなるバンドは12本(=3×2(一分子中のバナジウムの個数)×2(unit cell中の分子数))のバンドから構成されている。フェルミエネルギーでの状態密度は $D(\epsilon_F)=7.1$ states/(eV f.u.)である。この値を用いて $\gamma=\pi^2 D(\epsilon_F)k_B^2/3$ から電子比熱係数を見積もると $\gamma_{\text{calc}}=17$ mJ/molK²となる。近藤らによる実験値 $\gamma_{\text{exp}}=420$ mJ/molK²と比較すると $\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{calc}}=25$ となり、電子相関による有効質量の増大が必要であることを示している。

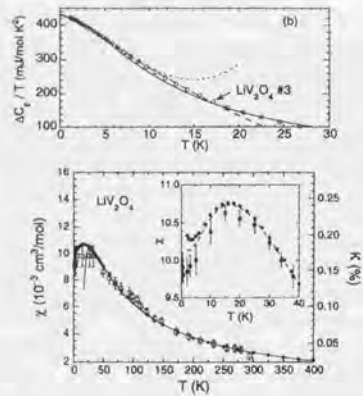


図 1.4: LiV_2O_4 多結晶試料の $C_p(T)/T$ と $\chi(T)$ およびナイトシフト (下) の温度変化 [23]. $C_p(T)/T$ の切片は $420 \text{ mJ/f.u. mol K}^2$ となっている。

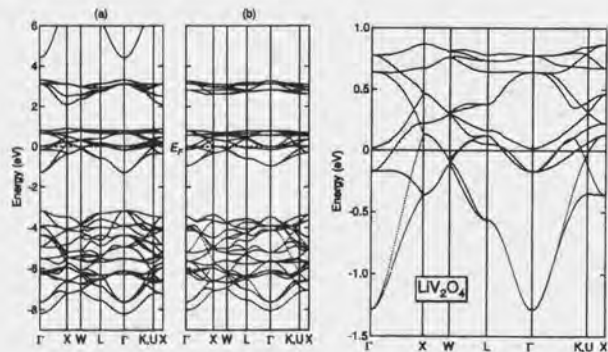


図 1.5: LDA によるバンド計算の結果。(右)は左の図のフェルミ面近傍の拡大図。[34].

1.4. f 電子系における重い電子状態形成の描像

多結晶試料の問題点

重い電子系の振る舞いを議論する上で、多結晶試料を用いた Kondo らの実験に問題がないわけではない。重い電子系について議論するのであれば、金属的な試料で測定をおこなうことが前提であるが、これまでに報告されている LiV_2O_4 の多結晶試料の電気抵抗はすべて金属的ではないからである (図 1.6) [35, 36, 37, 38]。多結晶試料は熱起電力の測定から $x=0.4$ 付近で金属絶縁体転移を起こすと言われている [35, 36]。たしかに $x \leq 0.4$ では熱起電力はほとんど温度変化しないのに対して、 $x > 0.4$ では激しい温度変化を示している。このことは $x=0.4$ の前後で確かに電気伝導のプロセスが変化していることを示唆している。しかしながら、スピングラス転移を示すような低温までは測定されておらず、そのような低温でも本当に $x=0.4$ で金属絶縁体転移が起こっているか、また $x=1.0$ でも最低温まで金属である保証はない。

電気抵抗をはじめとする輸送パラメータは試料の欠陥や粒界の存在に敏感である。高温超伝導の研究においても輸送現象からフェルミ単位のごく近傍の電子状態に関する情報を引き出す際に試料の質の悪さによって結果が歪められている可能性が初期段階では問題になっていた。本来金属的であるものが、多結晶試料の場合界面の影響だけで非金属的に振る舞うという説明には信じがたい。多結晶試料は本質的に非金属的である可能性もある。多結晶が非金属的であるのに対して単結晶は金属であるという 30 年以上前に報告されている [25]。金属的な試料が重い電子系の挙動を示すかどうかとも自明ではない。

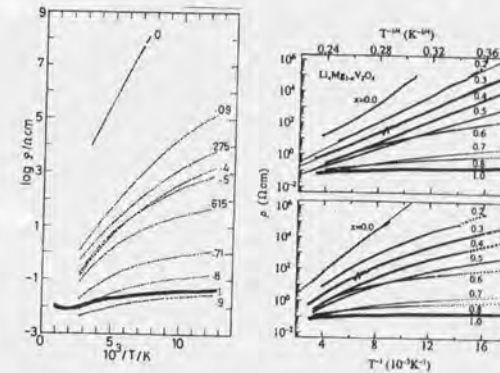


図 1.6: 多結晶試料の電気抵抗率の温度依存性 [35, 36]。これまで報告されているデータは全て金属的ではない [35, 36, 37, 38]。

1.4 f 電子系における重い電子状態形成の描像

LiV_2O_4 が本当に金属であるかどうかという問題を忘れて、 LiV_2O_4 多結晶における様々な物理量は f 電子系のもので確かに驚くほど似た振る舞いを示しているように見える。 LiV_2O_4 と f 電子系の重い電子状態形成のメカニズム上の対応について考えるために、この節では f 電子系に

おける重い電子状態形成の描像について復習する。

いわゆる「重い電子系」と呼ばれている言葉は通常は f 電子を含む希土類原子やアクチノイド原子が周期的に配列した化合物で見られる現象を指して使われる。希土類元素やアクチノイド元素は局在性の強い f 電子と波動関数の広がりが大きい s, p, d 電子を持っている。 s, p, d 電子の一部が価電子となり、その一部が伝導をになう。 f 電子系の本質は不純物アンダーソンモデル [52] を拡張した次の周期的アンダーソンモデルで記述される。

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_s c_{is}^\dagger c_{js} + \sum_{is} E_i n_{is} + V \sum_{is} (c_{is}^\dagger f_{is} + h.c.) + U \sum_i n_{if} n_{il} \quad (1.10)$$

ここで第一項は伝導電子のハミルトニアンである。第二項において $n_{is} = f_{is}^\dagger f_{is}$ は f 電子の数演算子で、 E_i は伝導帯の中心から測った f 準位のエネルギーであり、第二項は局在 f 電子の作る幅の狭い電子のハミルトニアンを表す。第三項は f 準位でのクーロン相互作用である。第四項は局在電子と伝導電子の混成項である。このモデルでは f 電子系で本質的に重要であると考えられている軌道縮退の効果は考慮されていない。

いきなり式 1.10 について考えるのは難しいので、まずは磁性不純物が一つだけのモデルについて考えてみる。不純物ポテンシャル V を原点に関して中心対称と仮定すると Schrödinger 方程式は以下のように書ける。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (1.11)$$

ここで $\psi(r) = R_l Y_{lm}(\theta, \phi)$ とおくと、以下に示す動径方向の波動関数が得られる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R_l = E R_l \quad (1.12)$$

$V(r)$ に遠心力ポテンシャル $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ が加わると s 波 ($l=0$) でなければ有効ポテンシャル $V_{eff} = V(r) + \hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ は図 1.7 のようになって共鳴準位が生ずる [52]。 f 準位はそのような共鳴準位である。 V_K は不純物の共鳴準位から伝導電子バンドへの飛び降り積分とみなせる。

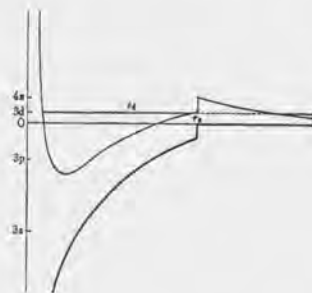


図 1.7: 不純物ポテンシャルと遠心力ポテンシャルにより共鳴準位が生じる [54]。

今、上のモデルで f 電子が一つのサイトだけの場合を考えると、このハミルトニアンは磁性不純物のアンダーソンモデルに帰着する。

1.5. LiV_2O_4 の重い電子状態形成の描像

高温部分は強結合からアプローチするのが適当であると考えられる。 U を無摂動項に入れて V を摂動として取り扱おうと、いわゆる Kondo ハミルトニアンが得られる。

$$H = -t \sum_k \sum_s c_{ks}^\dagger c_{ks} + \frac{J}{2} \sum_{kk'\sigma\sigma'} S c_{k\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'} \quad (1.13)$$

ただし、

$$J = 2 \sum_{kk'\sigma\sigma'} V^2 \left(-\frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon + U} \right) \quad (1.14)$$

である。

このアプローチでは物理的興味がある領域での基底状態はスピン二重項である。 J Kondo らはこのハミルトニアンから出発して電気抵抗に $\log T$ に比例する項が現れることを導いた [53]。いわゆる poor man's scaling theory [56] によると、 J が反強磁性的である場合は温度を低下させていくと J が発散へ向かうことが知られている。このことは、温度の低下とともに Anderson モデルを V についての摂動として展開することが困難になっていくことを示しており、低温側では弱結合から出発する方が自然であると考えられる。 V を無摂動項に入れて U を摂動として扱うやり方では物理的に興味がある領域での基底状態はスピン一重項である。このアプローチからは U の増加とともに帯磁率が増大し、電荷感受率が抑えられ、不純物による低温比熱が増大することが示された [57]。最低温付近の電気抵抗 $\rho(T)$ は $\rho(T) = \rho_0 - AT^2$ にしたがう。 ρ_0 はユニタリティーリミット散乱と呼ばれていて、磁性不純物が伝導電子の散乱体として最大限に働いているときの値である。全温度領域での様子は数値繰り込み群の方法によって詳しく調べられ [55]、磁性不純物の Anderson モデルは現在では完全に理解できたと考えられている。

磁性不純物が周期的に配列して格子を組んだ場合は式 1.10 の周期的 Anderson モデルで表現される。不純物が周期的に配列している場合と不純物が一つの場合との違いは f 電子が幅の狭いバンドを作っているという点である。磁性不純物が 1 個の場合と同様に、高温領域では強結合のアプローチでとらえるといわゆる近藤格子モデルが得られる。 f 電子を含む希土類化合物の多くでは磁性不純物が一つの場合と同様に電気抵抗に $-\log T$ に比例した振る舞いが見られる。磁性不純物が周期的に配列している場合は磁性不純物が 1 個の場合と比べて磁性不純物から散乱される確率が圧倒的に高く伝導はインコヒーレントであると考えられる。実際 f 電子系の室温における電気抵抗の値は Na などの単純な金属と比較して 1 桁程度高くなっている (Appendix 4)。磁性不純物が 1 個の場合と異なり、磁性不純物が複数個ある場合は磁性不純物間に伝導電子のスピン分極を介した RKKY 相互作用が働く [58]。磁性不純物が周期的に配列している場合は近藤効果と RKKY 相互作用が競合するため、重い電子状態はたいてい反強磁性量子臨界点近傍にあると考えられている。最低温付近は弱結合のアプローチでとらえるのが適当であると考えられる。 V_K を通して伝導電子バンドと f 電子バンドが混成し、2 つのバンドが混成してできた下側のバンドに伝導電子と f 電子が全て収容されると考えられる。

4 f 電子が比較的良く局在している近藤格子系ではフェルミ面の形状は f 電子を持った原子を La などで置き換えた物質のフェルミ面と基本的に同じである。それに対して価数揺動系のフェルミ面は 4 f 電子を遷歴電子として取り扱うバンド理論で説明できる。

1.5 LiV_2O_4 の重い電子状態形成の描像

希土類化合物における重い電子系の挙動の起源は局在 f 電子間の電子相関と局在 f 電子と遷歴 s, p, d 電子の混成が決定的な役割を果たすということを見えてきた。一方、 LiV_2O_4 の場合は

物性に関係するのはバナジウムの $3d$ 電子だけと考えてよい。LiV₂O₄ における重い電子系の振る舞いのメカニズムが高濃度近藤系のそれとどのような対応がつかは全く自明ではない。この節では LiV₂O₄ の重い電子系の挙動の起源について議論する。これまでに、実験、理論の立場から幾つかの提案がなされている。

強磁性近傍の金属の側面

Fujiwara らは LiV₂O₄ の多結晶試料を用いて ⁷Li の $1/T_1$ の温度変化を測定し、Mahajan らによる実験結果と概ね同じような実験結果を得ている [59]。Mahajan らが $1/T_1$ の温度変化において低温で見られる $1/T_1 \sim T$ という振る舞いをフェルミ液体の形成にもなうものと解釈したのに対して、Fujiwara らは SCR 理論で記述できるような強磁性近傍の金属における $1/T_1$ の温度変化と類似していることに注目し、SCR 理論を用いて実験結果の解析をおこなった。

彼らが $1/T_1$ の温度変化をフィットするのに用いたパラメータから電子比熱係数 γ を見積もると LiV₂O₄ 一分子あたり 150 mJ/f.u.-mol K² となる。この値は実験値の 1/2 から 1/3 程度の値であり、彼らが用いたモデルが適用できないことを示していると考えられる。

中性子散乱の実験からは 50K より上の温度では普遍的強磁性金属のように見えるという実験結果が得られている [39]。この点は高温側を強磁性近傍の金属ととらえるという Fujiwara らの考えを支持しているようにも思える。しかしながら 50K より下の温度では通常の重い電子系と同様に、反強磁性スピン揺らぎが支配的であるという、Fujiwara らの推察と矛盾した結果が得られている。このような高温部分と低温部分で本質的な変化が見られるにもかかわらず、単一の描像で全温度範囲 ($4K < T < 800K$) を説明できるのかということも疑問である。

反強磁性スピン揺らぎの側面

Matsuno, Eyert らは反強磁性なスピン揺らぎが重要であると述べている [34, 33]。反強磁性スピン揺らぎの原因としてはスピネル構造の特異性に起因した磁気的フラストレーションを挙げている。反強磁性なスピン揺らぎがいかにして有効質量を高めているのかについては言及していない。中性子弾性散乱の結果によると、 $T \leq 50K$ では UPt₃ などの f 電子系と同様に、反強磁性なスピン揺らぎが強いという結果が出ている [39]。しかしながら、 $T > 50K$ では普遍的強磁性金属のように見えていると報告されている。

近藤格子模型としての側面

Anisimov らは LDA+ U によるバンド計算を行い、LiV₂O₄ が近藤格子模型としてとらえられると主張した [60]。彼らは VO₆ 八面体の trigonal な歪みによって 3 重縮退の t_g 軌道が縮退のない A_{1g} 軌道と 2 重縮退の E_g 軌道に分裂する効果を重視した。Matsuno [34]、Eyert [33] らの計算でも見られるように電子相関の効果を考慮しない場合は t_{2g} 軌道からなるバンド幅 W は約 2eV である。一般にオンサイトクーロン反発エネルギー U がバンド幅 W よりも大きくなると、バンドがいわゆる Upper Hubbard Band (UHB) と Lower Hubbard band (LHB) に分裂するということが知られている。Anisimov らは U の大きさを 3eV と仮定して電子間相互作用を考慮したバンド計算を行った。その結果、 A_{1g} 軌道からなるバンドの LHB にバナジウム当たり 1 個の電子が入り (局在電子)、2 重縮退の E_g 軌道からなる幅の広いバンドにバナジウム当たり 0.5 個の電子が入る (遍歴電子) という、近藤格子模型と同じ舞台設定が得られることを示した。彼らはさらに局在電子と遍歴電子の間の有効的な磁気的相互作用の大きさを見積もることによって、 f 電子系と同様

1.5. LiV₂O₄ の重い電子状態形成の描像

に近藤格子問題としてとらえることができると結論している。 a_{1g} の UHB と LHB の分裂の大きさは、 U の大きさにほぼ比例すると考えられる。幅の広い E_g 軌道からなるバンドのフェルミ面から測った幅の狭い A_{1g} 軌道からなる LHB の深さは U の大きさによって変化すると予想される。Anisimov らの用いた U の値は光電子分光の結果 [61] と比べて 1eV 程度大きい。このことから、 A_{1g} 軌道からなるバンドが本当に UHB と LHB に分裂するかどうか微妙な問題となってくる。局在スピンと遍歴電子の磁気的相互作用の強さはフェルミ面から測った A_{1g} 軌道の LHB の深さに依存するはずである。Anisimov らは $U \sim 3$ eV という値から局在電子と伝導電子の間の反強磁性結合の大きさ J_K を 670K と見積もっている。この値は 3eV と比較すると 2 桁小さい値であり、本当に有効な数値であるかどうか疑問がある。伝導電子を介した局在スピン間の二重交換相互作用の大きさ J_{dex} を 530K と見積もりこの値と J_K から、局在スピンと遍歴電子の間の実効的な相互作用 J_{eff} を $J_{eff} \sim J_K - J_{dex} \sim 140$ K と求めている。引き算を行うことによってさらに桁落ちの可能性が出てくる。文献からは計算の詳細は分からないが、ここで述べたように、局在スピンと遍歴電子の間の磁気的相互作用の大きさは、実のところ明確に見積もられているとは言い切れないと思われる。

以上述べてきたように、LiV₂O₄ における重い電子状態形成のメカニズムは f 電子系化合物と同じであるのか、それとも別の描像でとらえるべきであるのかは現時点では全く自明ではない。「反強磁性スピン揺らぎ」説、「近藤格子」説に関しては実験的に検証していく必要があると考えられる。

1.6 本研究の目的

金属的な試料が必ずしも多結晶試料と同じように電子比熱係数 γ が巨大であるとは限らないので、金属的な試料で巨大な電子比熱係数 γ を観測してはじめて本当に重い電子系であるといえることができる。多結晶試料と異なり金属的な伝導を示すといわれている単結晶試料を合成し、その単結晶試料を用いて重い電子挙動が見られるか調べることにする。低温部分の電気抵抗は詳しく研究されていない。電気抵抗の低温部分は低エネルギー励起に関する非常に敏感なプローブの一つである。近年、重い電子挙動を示す希土類化合物で次々と非フェルミ液体的な性質を示す物質が次々と見つかった。低温における電気抵抗の温度依存性を調べ、NMRの結果で見えていると言われるフェルミ液体的な挙動が電気抵抗にも見られるかを調べる。磁気輸送現象が重い電子系特有の振る舞いを示すかどうか調べる。単結晶試料を用いた上で述べた実験を通して、本当に重い電子挙動を示す物質といえるのか総合的な判断をおこなう。

先に述べたように LiV_2O_4 と f 電子系化合物では重い電子挙動の起源が同じかどうかはまったく自明ではない。重い電子挙動を示す f 電子系化合物とのより詳細な比較検討を行うためにまず圧力下における電気抵抗の測定を行った。一般に重い電子挙動を示す化合物では f 電子と伝導電子の混成の強さ、あるいは近藤温度は圧力に対して敏感に反応することが知られる。したがって圧力下における LiV_2O_4 の電気抵抗の測定はこの物質における重い電子挙動のメカニズムを探る上でも重要な実験であるといえることができる。近藤らが指摘する、 LiV_2O_4 の結晶構造に起因した磁気モーメントの幾何学的フラストレーションが重い電子状態形成に寄与しているかを調べるために、 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶の比熱の測定を行う。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$) の磁化率はスピングラス挙動を示す。このことはこの領域で磁気モーメントのフラストレーションが問題になっていることを示している。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱をシステムティックに測定し、エントロピーの解放の様子を調べることによって幾何学的フラストレーションの寄与について議論する。

第2章 実験方法

2.1 試料作成

多結晶試料

輸送現象の測定に用いた単結晶試料の合成に必要な VO_2 および LiVO_2 多結晶試料は固相反応法を用いて合成を行った。 VO_2 の合成は V_2O_5 粉末と V_2O_3 粉末を 1:1 の割合で混合しペレット成形し真空に封じ切った石英管中で焼結する。 V_2O_3 は市販のものではなく、 V_2O_5 粉末 (レアメタリック、純度 99.99%) を H_2 ガス中で還元したものをを用いた。 LiVO_2 多結晶の合成は Li_2CO_3 粉末 (レアメタリック、純度 99.99%) と V_2O_3 (上述) を適量混合しペレット成形したものを、 Ar/H_2 混合ガス中で 1000°C で 6 時間焼結することによって合成する。

比熱の測定に用いた $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶試料は V_2O_3 粉末 (上述)、 V_2O_5 粉末 (上述)、 Li_2CO_3 粉末 (上述)、 ZnO 粉末 (レアメタリック、純度 99.99%) を適量づつ混合し、真空に封じ切った石英管中で合成した。 Li が石英管と反応するのを防ぐためにペレットを金カプセルの中に入れて石英管と触れないようにした。反応の条件は $700^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ で反応時間は 2 日から 1 週間である。 Li の割合が高いほど低温で長時間焼く必要がある [32]。

水熱合成法

水熱合成法は水晶体などを合成する方法として工業的に使われている。水熱法は閉鎖系で反応が起こり物質の出入りがないため、この方法で作られた結晶は極めて良質であるといわれている。その根拠の一つとして水熱法で作られた酸化物超伝導体 $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$ では超伝導転移幅が他の方法で作られた試料と比較して圧倒的に狭いことが挙げられる。水熱法は高温・高圧の超臨界水のなかで結晶を育成する方法である。超臨界水がどのように反応に関わっているかは良く分かっていない。 LiV_2O_4 単結晶の合成は Rogers らにない水熱法を用いた [25]。原料である LiVO_2 と VO_2 を等しい mol 数づつ、 LiOH 濃度が 1N になるように調整した 0.100ml 程度の水溶液とともに金カプセルの中に封入した。金カプセルの両端はアーク溶接によって完全に密封する。金カプセルを水で満たしたオートクレーブに入れ 600°C 程度まで加熱する。加熱の途中で圧力が 1.5kBar 程度になるようにオートクレーブの内圧を制御する。反応時間は約 24 時間程度である。

試料の評価

多結晶試料の評価は粉末 X 線回折を行った。測定装置は M03XHF²²(マック・サイエンス)で、特性 X 線は Cu の $\text{K}\alpha$ 線で波長は 1.54056\AA である。多結晶試料を粉砕してガラス板上に貼り付けたものに単色 X 線を照射して、その回折光を測定する。比熱の測定に用いた $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶試料では Li 置換量が増加するにしたがってほぼ線形に格子定数減少することが確認できた。格子定数は過去の報告とよく一致している [32]。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶試料の帯磁率測定の結果から、スピングラス転移温度も過去の報告と極めてよく一致している [32]。

水熱合成法によって得られた LiV_2O_4 の単結晶は数百ミクロン程度の大きさを持っており、形状は多面体で、黒色の結晶であった(図 2.1)。 LiV_2O_4 の $150\mu\text{m}$ 程度より小さい結晶は水熱合成によって得られる他の立方晶のスピネルの結晶の形と同様に正八面体である。それより大きい結晶は(111)面が成長したように見える。粉末 X 線回折から確かに(111)面が成長していることがわかった。粉末 X 線パターンは多結晶のものと同じであった。格子定数 $a=8.24\text{\AA}$ と見積もられる。図 2.2 は LiV_2O_4 単結晶の透過ラウエ写真である。X 線は結晶の(100)方向から入射したものであり、それに対応して 4 回対称な回折パターンが得られている。回折スポットは空間群 $Fd\bar{3}m$ に対応したものになっている。ラウエ写真から見積もられる格子定数は 8.24\AA であり、多結晶試料の格子定数と一致している。

Li イオンの欠損の有無を調べるために ICP 分析 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) を行った。ICP 法とは水溶液に溶かした試料に紫外線を照射し、紫外線励起により試料から発する蛍光のスペクトルから各イオンの混合比を割り出す方法である。ICP 分析から Li と V の比率は $(1.00 \pm 0.01) : 2.00$ と求められた。したがって、ICP 分析の分解能の範囲ではリチウムの欠損は認められないといえる。



図 2.1: LiV_2O_4 単結晶の一例。(111)面が成長している。

2.2 測定方法

比熱測定

本研究では LiV_2O_4 単結晶および $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶の比熱の測定を行う際に、2 つの比熱測定法(熱緩和法、断熱法)を使い分けた。それぞれの測定法の原理および 2 つの測定法を使い分けた原理について説明する。

熱緩和法

LiV_2O_4 単結晶の比熱の測定は手作りの熱緩和法による測定装置を用いて 20K 以下の領域でおこなった [40]。単結晶の比熱の測定に用いた試料の重さは $231\mu\text{g}$ の結晶である。単結晶試料の質量の大きさは断熱法によって測定する多結晶ペレットの重さと比べると $6\sim 7$ 桁程度小さい値で

2.2. 測定方法

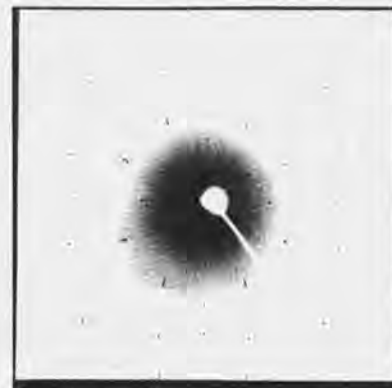


図 2.2: LiV_2O_4 単結晶のラウエ写真。X 線は(100)方向から入射した。Cu 線源を用い、出力は 30kV , 300mA である。照射時間は 40 分。回折スポットは空間群 $Fd\bar{3}m$ に対応したものになっている。

ある。このような小さく金属的な試料では試料内の熱緩和時間が無視できるほど小さい。そのため、単結晶試料の比熱の測定は熱緩和法を用いる。熱緩和法では一つの温度での繰り返し測定が可能であるため、試料の小ささによる測定精度の誤差をかなり小さくできると考えられる。試料の比熱の測定精度をより向上させるために専用の addenda を用意した。通常の比熱の測定ではサファイア単結晶や無酸素銅のような熱伝導の良い基盤にヒーターと温度計を貼り付けたものを addenda として用いるが、測定される比熱に占める addenda の寄与をできるだけ小さくするために本研究で用いた addenda は RuO_2 ヒーターとサーノックス温度計のみから構成されている。試料は addenda に 1mg の N グリスで固定した。高温側では熱緩和に時間がかかりすぎるため高温の測定には向いておらず、事実上 20K 以下でしか測定ができない。図 2.3 に示すように、低温部分では比熱に占める addenda および N グリスの割合は全体の 10% 未満である。電子比熱係数の評価のためには十分な分解能があると考えられる。 20K では全体の比熱の $2/3$ が試料以外の寄与になっているが、 $C(T)/T$ の絶対値は最低温部分の 60% 程度の値になっているので、 $C(T)/T$ の温度依存性についても十分議論できると考えられる。

断熱法

熱緩和法は金属的な小さい試料を測定するのに適しているが、自由電子による熱の輸送が期待できない絶縁体や試料が大きいため試料内の熱緩和時間が長い物質の比熱を測定する目的には適していない。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶の比熱の測定は手作りの断熱法による測定装置を用いておこなった [40]。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の Zn の濃い領域では極めて電気伝導性が悪いからである。断熱法は比熱の定義にのっとった最も基本的な測定方法である。熱緩和法とは異なり、断熱法では addenda は周囲から熱的に絶縁されている。addenda に貼り付けたヒーターに電流を流すことによって addenda および試料に熱 ΔQ を与え、熱を加える前後の温度差 ΔT で ΔQ を割ることに

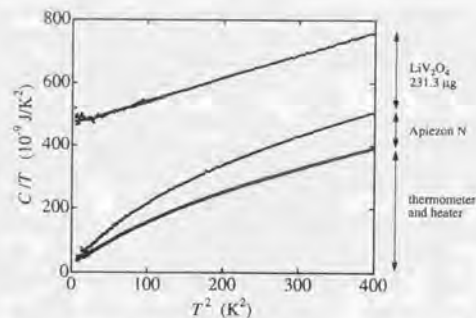


図 2.3: $T \rightarrow 0$ における $C(T)/T$ に占める addenda の割合は全体の 10%未満であり、20K においても十分小さく、少なくとも温度依存性を議論する分には十分の精度があると考えられる。

よって比熱 C を得ることができる。

帯磁率測定

LiV_2O_4 は立方晶の物質であるので磁化率テンソルには非対角要素はなく、対角要素も全て等しい。そのため帯磁率は結晶のどの軸方向に磁場をかけて測っても等しい結果が得られる。帯磁率の測定には、Quantum Design 社の SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計を用いた。測定原理は超伝導磁石により発生させた磁場中に試料を置き、試料を上下させた時にコイルに発生する誘導電流の大きさを測定することで、試料の磁化率を測定した。

試料ホルダーと試料の固定には市販のストローを用いた。多結晶試料の測定には約 200mg の多結晶焼結体の試料を用いた。測定は LiV_2O_4 以外の組成の試料は零磁場冷却および磁場下冷却により行った。測定温度範囲は 1.8K から 300K で、多結晶試料の場合は 10~10000Gauss の磁場により測定した。単結晶試料の帯磁率の測定については Appendix 1 で詳しく述べた。室温から 700K までの帯磁率の測定は粉末試料を真空に封じ切った石英管に封入することによって行った。温度の上昇時と下降時でヒステリシスがなかったことを確認した。測定磁場は 10000Gauss である。

電気抵抗測定

LiV_2O_4 単結晶の電気抵抗率測定は通常は四端子法により行った。 LiV_2O_4 は立方晶の物質であるので磁化率テンソルの場合と同様に伝導度テンソルに非対角要素はなく、対角要素も全て等しい。そのため電気抵抗率は結晶のどの軸方向に電流を流して測っても等しい結果が得られる。常温硬化型の金ペースト (徳力化学研究所製 No.8650) を試料に直に付けることで電極をとった。接触抵抗は 10 Ω 程度で、測定の前後で有意な電極の劣化などはなかった。

測定は四端子法で AC resistance bridge (LINER RESEARCH INC 製, LR700) を用いておこなった。測定に際し、常に電気抵抗の線形性が成り立っていることを確認した。室温から 4.2K までの電気抵抗率は、試料をヘリウムベッセル内に差し込むことで測定した。温度の測定には、抵抗

2.2. 測定方法

温度計 (cernox1050, Lake Shore 製) を用いた。4.2K から 300mK 付近までの電気抵抗の測定は Heliox で冷却することによっておこなった。室温から 500K までの電気抵抗率は、試料を固定したマコール (machinable ceramics) 製の試料ホルダーを雰囲気調整中に差し込み、試料の変質を防ぐため Ar ガスを流しながら測定を行った。温度の読みとりにはクロメル-アルメル (K) 熱電対を氷点を標準として用いた。また、測定は昇温時と降温時の両方を行い、両方のデータがほぼ一致することを確認し、温度を上げたことにより試料の変質が生じていないことを確認した。

高圧下での電気抵抗測定

常圧から 8.5GPa までの高圧下における電気抵抗の測定は東京大学物性研究所毛利研究室の定荷重式 cubic anvil 型高圧発生装置を用いた [41]。測定温度範囲は 2K から室温である。定荷重式 cubic anvil 型高圧発生装置では、パイロフェライト製の cubic cell とテフロン製の試料室を用い、圧力媒体にはフッ化ナトリウムを用いた。圧力の発生方法は自動運転の 250ton プレスにより圧力を加え、パイロフェライト製の cubic cell を cubic anvil により六方から均一に押す方法である。定荷重式であるため常にフッ化ナトリウム等の収縮による圧力の減少を補正しているため、クランプ式のように Pb を用いた圧力校正の必要はない。

ホール係数測定、磁気抵抗

ホール係数の測定原理は次のとおりである。まず、試料の電極のついている面に対し垂直に磁場をかけた状態で Hall 電極間の電圧を読む。この電圧は

$$V_{0^\circ} = V_{\text{Hall}} + V_R \quad (2.1)$$

のように、Hall 電圧 V_{Hall} と Hall 電極の対称性のずれによる抵抗成分とその磁気抵抗成分の足し合わせたもの、 V_R となっている。その後、試料を磁場中で 180° 反転して同様に Hall 電極間の電圧を読む。Hall 電圧の周期は 360° で磁気抵抗の周期は 180° なので、この電圧は

$$V_{180^\circ} = -V_{\text{Hall}} + V_R \quad (2.2)$$

となり、 $(V_{0^\circ} - V_{180^\circ})/2$ により Hall 電圧のみを求めることができる。これから、Hall 係数を

$$R_H = \frac{V_{\text{Hall}}}{I H} d \quad (2.3)$$

のように求めることができる。但し、 I は試料に与えた電流、 H は印加磁場、 d は試料の厚みである。

測定は通常の六端子法を用い、Hall 係数の測定は市販の Quantam design 社製の PPMS を用いておこなった。磁場は試料の (111) 面に垂直に印加した。磁場中で試料を 180° 反転するかわりに、磁場を反転することによって測定した。様々な磁場下 (1~8T) で測定したホール電圧が磁場に比例してことを確認した。

磁気抵抗の測定は磁場を連続的に変化させながら、ホール電圧を測るかわりに通常の抵抗を測定するのと同様に四端子法によって抵抗を測定した。

第3章 LiV_2O_4 単結晶における重い電子挙動

第2章で述べたように、水熱合成法によって結晶構造上は多結晶と同じ構造を持つ LiV_2O_4 の単結晶を合成することができた。多結晶試料の電気抵抗は非金属的であったが、1967年に報告された単結晶試料の電気抵抗は金属的である。このことから単結晶試料の物性が多結晶試料のものと同じかどうかは自明ではない。水熱法により合成した単結晶試料の熱力学的性質が多結晶試料の実験結果を再現するかどうか調べた。

3.1 熱力学的性質

3.1.1 比熱

比熱の測定結果は多結晶試料のデータを本質的に再現したといえる。図3.1に LiV_2O_4 の単結晶試料の $C(T)/T$ を T に対してプロットしたものを示す。測定範囲は1.4Kから20Kまでである。図には単結晶試料のデータとともに、われわれのグループで行った多結晶試料 $C(T)/T$ の測定結果も示してある。黒丸は単結晶試料のデータを表し、破線は多結晶試料のデータを表す。単結晶試料の $C(T)/T$ は20K以下において多結晶試料のデータとほぼ同様な温度変化を示すことがわかる。 $T=0$ における電子比熱係数を評価するために、15K以下のデータを以下に示す多項式で $C(T)/T$ をフィットした。

$$C_e/T = \gamma(0) + \sum_{n \geq 1} C_{2n} T^{2n} \quad (3.1)$$

電子比熱係数はおよそ 350 mJ/molK^2 程度と見積もられる。この値は S.Kondo らが多結晶について得た値 (420 mJ/molK^2) [23, 27] と比較すると17%小さい値である。それでもなおこの物質の電子比熱係数 γ の値は通常の金属と比較して2桁程度大きい値であるという点においてはなんら変わりはない。 $C(T)/T$ の絶対値が多結晶試料の値よりも小さい原因は結晶の質に違いがあることを示しているのかもしれない。単結晶試料の比熱の温度変化は多結晶試料の結果を本質的に再現していると考えられる。

3.1.2 帯磁率

帯磁率の測定結果も多結晶試料の実験結果を本質的に再現することがわかった。図3.2に LiV_2O_4 の単結晶試料の $\chi(T)$ を T に対してプロットしたものを示す。測定範囲は1.8Kから20Kまでである。図には単結晶試料のデータとともに、多結晶試料のデータも示してある。零磁場冷却と磁場下冷却で $\chi(T)$ に違いは見られなかった。単結晶の帯磁率は5.5Tの磁場下で測定を行った。磁化曲線を LiV_2O_4 の常磁性成分と磁性不純物による寄与の足しあわせと考えると、様々な温度で磁化曲線を測定し、磁性不純物の量を見積もると約0.16%であった (Appendix 1)。この磁性不純物による寄与を磁化曲線から差し引くことによって得られた LiV_2O_4 の磁化は磁場に対して線形に増加していることが分かった。単結晶試料のデータからは LiV_2O_4 の帯磁率の本質部分を抽出するためにキュリー項を差し引いてある (Appendix 1)。 g -値を2.00と仮定して磁性不純物の寄与を

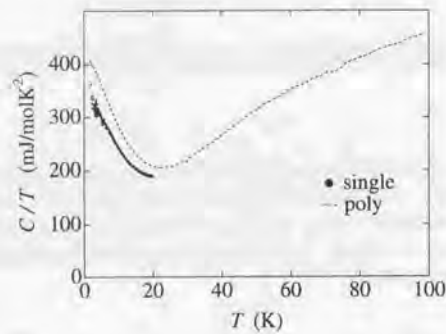


図 3.1: LiV_2O_4 の $C(T)/T$ の温度変化。単結晶 (dot) のデータは多結晶 (破線) のデータを本質的に再現している。

差し引いたもの的高温部分 ($100\text{K} < T < 300\text{K}$) からキュリー一定数を見積もると、 $0.67 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ となる。この値は、バナジウムあたり、スピン $1/2$ が一個ある時の値にほぼ対応する。20K から 30K 付近から Curie-Weiss 則から急激に逸れはじめ、多結晶試料と同様に 16K において幅が広く小さいピークを持つ。さらに低温では有限な値に近づいていくように見えている。 $T=0$ における切片の値は $\chi(0)=8.8 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$ となる。この値は Kondo らによる多結晶試料の値 [26] と比較して 10% 程度小さい値である。最低温における帯磁率の切片の値を有効質量の増大した準粒子によるパウリ常磁性磁化率と考えて、その値と電子比熱係数 γ の値から Wilson 比を見積もると 1.8 となる。この値は近藤らによって得られた多結晶試料による値 1.7 とほぼ同じであるといえる。この物質が最低温まで本当に金属であれば、強い電子相関により電子比熱係数が増大していることが推察される。次の節ではこの物質が本当に金属であるかどうかを調べた。

3.2 輸送現象

3.2.1 電気抵抗率

単結晶を用いて電気抵抗率を 0.3K まで測定した。図 3.3 に示すように金属的な振る舞いを観測した。室温での電気抵抗の値は $800 \mu\Omega\text{cm}$ 程度であり、Na などの通常の金属と比較して 2 桁程度大きく、 f 電子系化合物と比較しても数倍大きい値である (Appendix 4)。したがって、この値は金属としてはかなり高い値であるといえる。実際、電気抵抗から電子の平均自由行程 l を見積もると、キャリア数をバナジウム一個あたり 0.5 個と仮定しても 300K ですでに l はバナジウムイオン間距離 ($=2.913 \text{ \AA}$) よりも短くなってしまふ (Appendix 3)。それにもかかわらず、この物質では 300K 付近で電気抵抗率が飽和する傾向は見られない。電気抵抗の高温部分 ($T > 30\text{K}$) の振る舞いについては、この物質における重い電子系の挙動の起源に関わる情報を含んでいると考えられる。この点に関しては第 4.1 節で再び詳しく議論することにする。室温から 50K 付近までは T -linear に変化しているように見える。ここで強調しておきたいのは、30K 前後で見られる抵抗

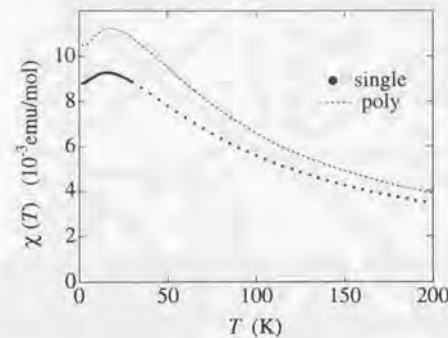


図 3.2: LiV_2O_4 の帯磁率の温度変化。単結晶 (dot) のデータは本質的に多結晶 (破線) の結果を再現している。

の急激な減少である。このような振る舞いは重い電子系において、高温のインコヒーレントな伝導から低温でのコヒーレントな伝導に移行していく過程で見られる現象とよく似ているように見える。10K 付近から 3K 付近までは再び T -linear な温度依存性をしているように見える。最低温では抵抗は有限の残留抵抗に飽和していくように見える。300mK 付近までは超伝導は見られなかった。

電気抵抗の温度依存性: $T \ll 30\text{K}$

低温における電気抵抗の温度のべきに関する情報は基底状態に関する重要な情報を与える。フェルミ液体の準粒子の場合は粒子間の相互作用により、2次元と3次元の場合は温度 T あるいは励起エネルギー w の2乗に比例した寿命が生じる。そのためフェルミ準粒子の電気抵抗には低温で温度の2乗に比例した振る舞いが見られる。 LiV_2O_4 のような3次元の場合には金属である限り、どんなに電子間の相互作用が強くても低温ではフェルミ粒子として捉えられる温度領域が必ず存在し、電気抵抗には T^2 に比例した振る舞いが見られることが期待される [42]。高温超伝導体 (のアンダードープ領域) では T^2 的な振る舞いが見られておらず、ノーマル状態ではいわゆる非フェルミ液体になっている可能性が指摘されている。重い電子系でも低温における電気抵抗のべきが2からずれた、いわゆる非フェルミ液体と呼ばれる振る舞いを示す物質が近年次々に見つかっている。 LiV_2O_4 の電気抵抗の低温部を温度の2乗及び1.5乗に対してプロットしたものを図 3.4 に示す。約 2K より下の温度においては抵抗率は温度の2乗に比例しており、基底状態がフェルミ液体になっていることを示している。ちなみに3次元の反強磁性量子臨界点では電気抵抗の温度依存性は T^2 ではなく $T^{1.5}$ に比例することが理論的に指摘されており [44]、実験的にも $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ [45] あるいは $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ [46] で反強磁性量子臨界点近傍において実際に観測されている。 LiV_2O_4 の $\rho(T)$ を $T^{1.5}$ の関数としてプロットすると、温度の低下とともに明らかに上側にずれていく。

電気抵抗の T^2 項の比例係数は相互作用の強さを反映する。 $\rho(T)$ の T^2 項の比例係数 A は $2 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ 程度である。この値は通常の金属と比較して5桁から7桁程度大きい値である [47, 48]。

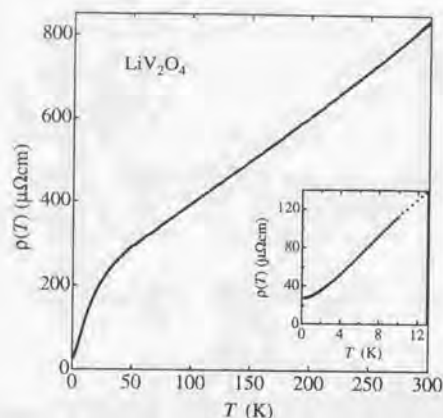


図 3.3: LiV_2O_4 単結晶の電気抵抗率の温度変化。30K 付近から下で急激に抵抗が減少していく

このことは準粒子の有効質量が増大していることを示唆する。このことは電子比熱係数が巨大であることと辻褃が合っている。一般にフェルミ液体では電気抵抗の T^2 の比例係数 A と電子比熱係数 γ が比例し、重い電子系の挙動を示す希土類化合物では $A/\gamma^2 \sim 1.0 \times 10^{-5} (\mu\Omega\text{cm}/(\text{mJ}/\text{molK}^2)^2)$ という関係を満たすという、いわゆる Kadowaki-Woods の関係 [43] と呼ばれる関係が成り立っていることが分かっている (図 3.5)。 LiV_2O_4 の電子比熱係数をバナジウムあたりで示すべきか分子式あたりで示すべきかはあまり自明ではない。ここではひとまず電子比熱係数をバナジウムあたりの値で定義し直すと、 LiV_2O_4 は $A/\gamma^2 \sim 6.5 \times 10^{-5} (\mu\Omega\text{cm}/(\text{mJ}/\text{molK}^2)^2)$ という関係を満たす。 LiV_2O_4 は反強磁性金属相の V_2O_3 とはほぼ同じ関係を満たしているようにみえる。このことは Kadowaki-Woods の関係が成り立たないことを示しているわけではなく、単に f 電子系とは種類が違うということを表していると考えられる。実際他のフェルミ液体的振る舞いを示す通常の金属では $A/\gamma^2 \sim 0.4 \times 10^{-5} (\mu\Omega\text{cm}/(\text{mJ}/\text{molK}^2)^2)$ という関係を満たしている。 V_7O_{13} では LiV_2O_4 よりもさらに重い電子系の値からはずれているように見える。電子比熱係数を分子式あたりの値で定義すると、 LiV_2O_4 は重い電子系化合物として有名な UPt_3 の近くに位置する。以上見てきたように、金属的な伝導を示す LiV_2O_4 の単結晶試料において電子比熱係数が巨大であることが分かった。最低温付近の $\rho(T)$ の温度依存性から、フェルミ液体的な振る舞いが見えることができる。 LiV_2O_4 では低温でたしかに有効質量の増大したフェルミ液体が形成されていると結論できる。Wilson 比 R_W が 2 に近いことは、電子比熱係数の増大が電子格子相互作用や Stoner enhancement ではなく電子間相互作用によるものであることを示している。

3.2.2 ホール係数

これまで見てきたように、 LiV_2O_4 は低温で確かに有効質量の増大したフェルミ液体として振る舞い、電気抵抗、比熱、帯磁率の温度変化の様子は f 電子系における振る舞いとよく似ている。重

3.2. 輸送現象

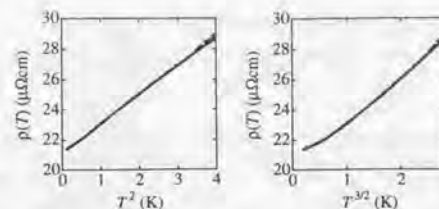


図 3.4: $\rho(T)$ 対 T^2 (左), $\rho(T)$ 対 $T^{-1.5}$ (右)。後者は低温で明らかに直線からずれていく。

い電子系の振る舞いが他の物性でも見られるかを見るためにホール係数の測定を行った。一般にホール係数は実際に伝導に寄与する電荷担体の数、種類に関する定性的な情報を与える。重い電子系のホール係数の温度変化は異常ホール効果によって磁化率の温度変化に対応して正值のピークを持つことが知られている [49]。ただし、いまのところ統一的に説明はなされていない。この異常ホール効果は軌道角運動量をもつ f 電子による伝導電子の散乱 $W_{k \rightarrow k'}$ が非対称散乱であることに原因があるとされている [50]。

LiV_2O_4 のホール係数の温度変化の最大の特徴はその激しい温度変化にある。図 3.6 に LiV_2O_4 のホール係数の温度変化の結果を示す。 LiV_2O_4 のホール係数は 50K から 150K の間では符号は負であり、あまり温度に依存していない。温度を低下させていくと 50K 前後で R_H の符号は負から正に変化する。50K より下では温度の低下とともに R_H は急激に増大し、12K 付近で鋭いピークを持ち、ピークより下では R_H は急激に減少する。 LiV_2O_4 の R_H のピークは帯磁率のピークに対応しているように見えており、見かけ上は f 電子系で見られる現象とよく似ているように見える。 R_H のピークの絶対値は f 電子系のものとは比べて一桁程度小さい値となっている。 R_H が 10K 付近でピークを持ち、その絶対値が $6 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{C}$ 程度となっているという意味では V_{2-y}O_3 あるいは圧力下の $\text{V}_{1.987}\text{O}_3$ と似ているように見える [10, 11]。 V_{2-y}O_3 あるいは圧力下の $\text{V}_{1.987}\text{O}_3$ では R_H の極大は反強磁性転移温度に対応しているのに対し、 LiV_2O_4 では磁気秩序が見られない点が異なっている。

キャリア数

高温部分のホール係数の絶対値は $-1.0^{-4} \text{cm}^3/\text{C}$ 程度である。単純に $R_H = 1/ne$ からキャリア数を見積もるとこの値はバナジウム 1 個あたり 2 個の電子がいることに対応してしまう。近藤格子模型のシナリオで考えるとバナジウム 1 個当たりのキャリア数は電子が 0.5 個であり、実験値と対応していない。キャリアの種類が 1 種類でないためにホール係数が小さく出てしまっている可能性もある。この領域では正孔と電子の寄与が拮抗している状況にあることが推察される。50K 前後で R_H の符号が変化することは、このことを支持しているように思われる。 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の熱起電力は $0.5 \leq x \leq 1$ では温度変化が大きく熱起電力の符号の変化が見られており、2 種類のキャリアの存在が示唆されている [35]。ただし、 $x=1$ における熱起電力は室温以下で正の符号を示し、キャリアの種類が正であることを示唆している。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$) でも 100K から 300K の間で熱起電力が正の符号を示している [36]。これらのことはホール係数が 50K から 150K の間ではキャリアの種類が負であるように見えていることは単純には整合していないよう

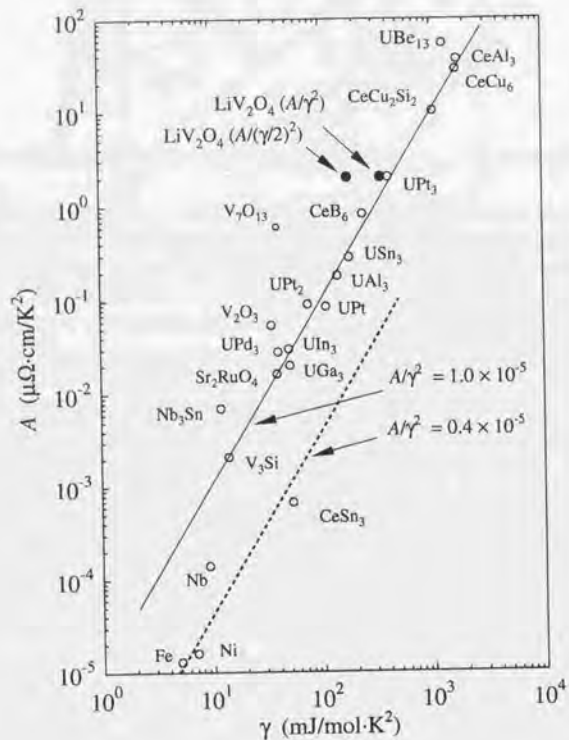


図 3.5: 電気抵抗の T^2 の比例係数 A を電子比熱係数 γ に対してプロットした、いわゆる Kadowaki-Woods plot. LiV_2O_4 の電子比熱係数を式量あたりの値 (γ) で定義した場合は UPt_3 の近くにプロットされる。それに対してバナジウム 1 個あたりの値として定義した場合 ($\gamma/2$) は V_2O_3 と同様に f 電子系で満たされる関係からははずれているように見える。

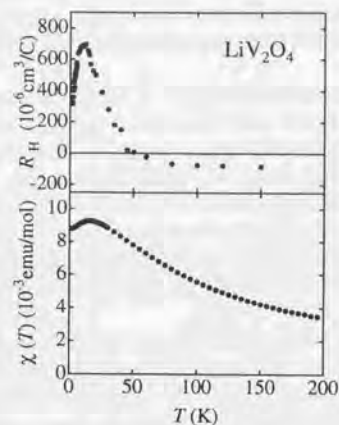


図 3.6: Hall 係数の温度依存性 (上) に見られるピークは帯磁率の温度依存性 (下) に見られるピークと対応しているように見える。

に見える。

最低温における R_H の値は基底状態におけるキャリア数を反映している。正確には温度変化を測定して $R_H - \rho^2$ プロットを作成し、 $\rho(T)=0$ における R_H の値が異常ホール係数を除いた正常ホール係数になるので、そこからキャリア数を見積もるとは原理的には可能である。本研究で用いた LiV_2O_4 単結晶試料の残留抵抗は $20 \sim 30 \mu\Omega\text{cm}$ 程度であり、 $\rho(0)=0$ とみなすことはできない。2K における値からキャリア数を見積もるとバナジウム一個あたり 0.7 個のホールがあることになる。2K においてはホール係数は急激に温度変化しているため、絶対零度における R_H の値はさらに小さいことが予想される。つまり絶対零度では 0.7 個より多くのホールがあることが期待される。

3.2.3 磁気抵抗

磁気抵抗はフェルミ面や電子散乱機構に関する情報を与える。磁性体でない通常の金属に電流と垂直に磁場をかけることを考える。フェルミ面が閉じている場合、キャリア数が 1 種類のときはローレンツ力がホール電場に打ち消されるために磁気抵抗は生じないが、キャリアの種類が 2 種類の場合は弱磁場極限では磁場の 2 乗に比例した磁気抵抗が生じる。オープンなフェルミ面がある場合は強磁場極限でキャリアが 1 種類の場合でも、電子と正孔の数が等しくなくても磁気抵抗は生じうる。上で述べたように、古典的強磁場極限において磁気抵抗が発散するか飽和するかはオープン軌道の有無に関係することが知られている。このような軌道に依存した磁気抵抗はその起源がキャリアが磁場から受けるローレンツ力であるため、横磁気抵抗 ($H \perp J$) の符号は正であり、縦磁気抵抗 ($H // J$) はフェルミ面が特殊な構造である場合を除き零になると考えられる。磁性体においては磁場がスピんに与える影響は、スピんに依存する電子散乱に反映される。常磁性

体では局在したスピンはさまざまな方向を向いている。これに磁場をかけると磁場はスピンの方向を強制的にそろえようとするために伝導電子の散乱が減少することになる。したがってスピンの依存した磁気抵抗は横磁気抵抗と縦磁気抵抗の区別はなく、一般に負の磁気抵抗が生じることが期待される。磁性のある金属では上で述べた軌道磁気抵抗とスピン磁気抵抗の足しあわせが観測されると考えられる。

LiV_2O_4 では 25K より高温では横磁気抵抗 (図 3.7 上) と縦磁気抵抗 (図 3.7 下) はともに負の値をとり、絶対値も同程度 (8T において 0.5% 程度) である。このことから、この温度領域では軌道磁気抵抗よりもスピン磁気抵抗が支配的であると考えられる。温度の減少とともに横磁気抵抗は増大していき、25K 付近で符号は負から正に入れ替わる。このことは、温度の低下とともに、軌道磁気抵抗の寄与がスピン磁気抵抗の寄与よりも大きくなっていくことを示していると考えられる。一方、縦磁気抵抗は温度を減少させても符号は負のままであり、絶対値もあまり変化していないように見える。このことは縦磁気抵抗では横磁気抵抗と異なり通常は正の磁気抵抗は観測されないという考え方で理解できそうである。縦磁気抵抗の温度依存性と磁場依存性はどちらも複雑である。

横磁気抵抗と縦磁気抵抗の結果をまとめると $T > 25\text{K}$ では磁気抵抗は等方的なスピン磁気抵抗の寄与が支配的であり、 $T < 25\text{K}$ になると横磁気抵抗では軌道磁気抵抗の寄与がスピン磁気抵抗の寄与を凌駕するようになる、ということになる。横磁気抵抗の符号が変化する温度 ($T \sim 25\text{K}$) は電気抵抗や $C(T)/T$ 、 $\chi(T)$ などの温度変化に特徴的な変化が現れる温度と対応しているように見える。

3.3 重い電子状態形成の特徴的の温度スケール: T_{coh}

これまで見てきた LiV_2O_4 単結晶の様々な物理量の温度変化の共通点として、全温度領域を単一の物理的描像で説明するのが難しいという点が挙げられる。そのことを示すためにここまで見てきた電気抵抗、比熱、帯磁率、ホール係数、及び Mahajan らによる ^7Li NMR の実験結果をまとめてプロットしたものが図 3.8(左) である。電気抵抗においてインコヒーレントな伝導からコヒーレントな伝導へ移り変わる前後で、 $C(T)/T$ は急激に増大する。 $\chi(T)$ は急激に Curie-Weiss からずれはじめる。ホール係数では符号の変化が見られる。 ^7Li の $1/T_1$ は 50K 付近から Korringa 的な振る舞いへの移行が見られる。磁気抵抗においても 20K から 30K の間で符号の入れ替わりが見られている。熱膨張率の温度変化も希土類化合物と同様に比熱として 20K 付近で極小をとる。中性子弾性散乱においても 50K 前後で本質的な変化が見られる。20K から 30K 付近がこの物質の重い電子状態形成の特徴的の温度スケールとなっていることがわかる。このように様々な物理量において同じ温度スケールでコヒーレンス状態への移行が見られる現象は、希土類化合物においてまさに観測される振る舞いと同一である。そのことを示す具体例として、図 3.8(右) には f 電子系の重い電子系の挙動を示す物質として有名な CeRu_2Si_2 と UPt_3 のデータも示してある。 CeRu_2Si_2 は磁気秩序を示さない重い電子系化合物として知られている。電子比熱係数は $\gamma=350\text{mJ/molK}^2$ である。 $T_K=20\text{K}$ と評価されている。 UPt_3 は異方的 p 波超伝導体と考えられている。電子比熱係数は $\gamma=320\text{J/molK}^2$ である。一見して CeRu_2Si_2 でも UPt_3 でも 20K 前後で全ての物理量で同時に劇的な変化が見られること、そしてそれぞれの物理量の温度変化が LiV_2O_4 のものと定性的に驚くほどよく似ていることが分かる。

スピン 1/2 の近藤格子系であると仮定して比熱と帯磁率の測定結果から近藤温度 T_K を直観的に見積もることができる。近藤温度とは局在スピンと遍歴電子のスピン一重項の結合エネルギーである。 T_K より高温では局在スピンによる遍歴電子の散乱が激しい状況である。高温で自由度を持っていた局在スピンは T_K 前後で遍歴電子とスピン一重項を形成することによってスピンの

3.3 重い電子状態形成の特徴的の温度スケール: T_{coh}

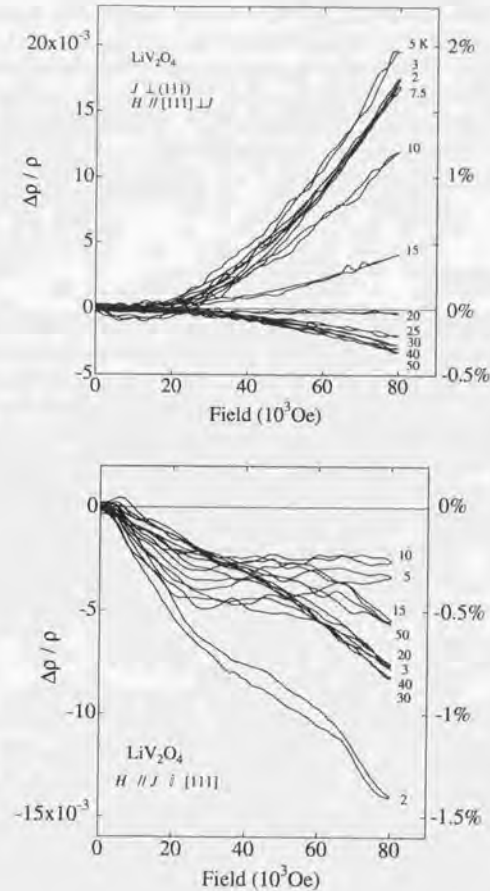


図 3.7: (上) 横磁気抵抗の温度変化。25K 付近で符号が入替わっている。(下) 縦磁気抵抗の温度変化。縦磁気抵抗は負であり温度に依存していない。

自由度を消失させる。 T_K 付近から下では伝導電子の散乱は弱まり、最低温では局在スピンの散乱は完全にないことが期待される。消失した局在スピンの自由度が電子比熱を増大させていると考え、電子比熱係数 γ と T_K の積がスピンのエントロピー $R \log(2S+1)$ となっているはずである。すると、 $T_K = 2R \log 2 / \gamma = 27.4\text{K}$ となる。ここで R の前の 2 は式量あたりのバナジウムの個数であり、スピンは $1/2$ とした。この値はスピン $1/2$ の Kondo 格子モデルで電子比熱をフィットして得られた値 ($T_K = 27.5$) とほぼ一致している。帯磁率からも T_K をおおざっぱに見積もることができる。希釈近藤系では帯磁率の高温部分を Curie-Weiss フィットしたとき Weiss 温度 Θ_{CW} が $2T_K$ 程度になっているといわれている [51]。したがって $T_K \sim 18\text{K}$ となる。LiV₂O₄ において 20K から 30K の間でコヒーレンス状態への移行が始まるということができそうである。 T_{coh} 付近から下の温度における LiV₂O₄ の物性は見かけ上は f 電子系化合物と極めて良く似ているといえる。LiV₂O₄ では単一サイト近藤効果が起こっているわけではないので本論文では以後、LiV₂O₄ および f 電子系におけるコヒーレンス状態への移行が始まる温度を T_{coh} と記すことにする。

3.4 第3章のまとめ

この章で説明したことをまとめる。まず LiV₂O₄ 金属的な伝導性を示す単結晶試料においても多結晶試料と同様な熱力学的性質を示すこと、つまり電子比熱係数が巨大であることを示した。単結晶試料の電気抵抗の測定から、2K 付近より下の温度領域ではフェルミ液体的な振る舞いが見られることがわかった。第3に、電気抵抗、比熱、帯磁率、ホール係数の温度変化はそれぞれ重い電子系のもので驚くほど良く似ている。今回測定した全ての物理量で 20K~30K ($\equiv T_{coh}$) 付近で急激な変化が見られている。 $T > T_{coh}$ ではインコヒーレントな金属のように見えており、 $T \sim T_{coh}$ 付近からコヒーレントな伝導に移行していくように見えている。20K から 30K 付近が LiV₂O₄ の重い電子状態形成の特微的溫度スケールになっていると考えられる。

3.4 第3章のまとめ

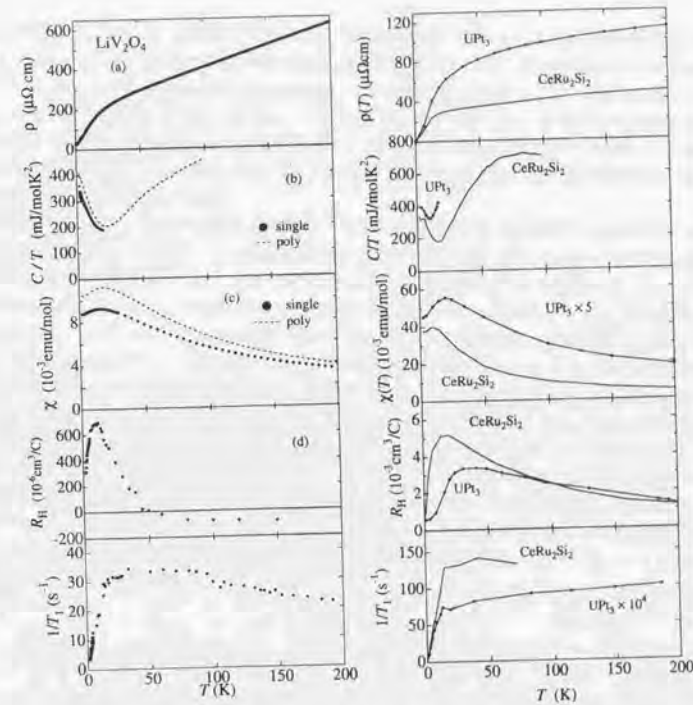


図 3.8: LiV₂O₄ の物性のまとめ (左)。上から四つのパネルが単結晶による結果で、一番下のパネルは多結晶による実験結果 [28]。20K から 30K 付近で全ての物理量の温度変化が急激な変化を見せる。左の図は f 電子系の UPt₃ と CeRu₂Si₂ における様々な物理量の温度変化をまとめたもの。UPt₃ と CeRu₂Si₂ の結晶構造は LiV₂O₄ と異なりどちらも立方晶ではないため比熱以外のデータには異方性がある。

第4章 LiV_2O_4 における重い電子挙動の起源

第3章の議論で、 LiV_2O_4 が低温で確かに有効質量の増大したフェルミ液体的な挙動を示すということは明らかになった。 LiV_2O_4 の様々な物理量の温度変化は重い電子挙動を示す希土類化合物のそれらと少なくとも見かけ上は極めて類似している。しかしながら、重い電子挙動のメカニズムが同じであるかは全く明らかではない。第1.4節で議論したように、 f 電子系化合物では局在 f 電子間の電子相関と局在 f 電子と遷移 s, p , あるいは d 電子の混成が本質的に重要であると信じられている。それに対して LiV_2O_4 ではバンド計算からも分かるように物性に関係するのはバナジウムの $3d$ 電子だけだからである。

この章では LiV_2O_4 における重い電子挙動の起源について考えるために行った幾つかの実験結果について議論する。まず第一に Anisimov らの主張するように、 LiV_2O_4 を f 電子系と同様な近藤格子系として本当にとらえることができるかについて検討するための実験をおこなった。近藤格子模型の特徴は $T > T_{\text{coh}}$ に顕著に現れると考えられる。第4.1節では $T > T_{\text{coh}}$ における電気抵抗 (700K まで) のデータについて詳細に検討する。高濃度近藤系では一般に圧力下では f 電子と伝導電子の混成は強くなり、重い電子状態形成の特徴的溫度スケール T_{coh} は上昇する。したがって圧力効果は LiV_2O_4 が近藤格子模型としてとらえられるかどうかを議論するための良いプローブになると考えられる。この実験結果に関しては第4.2節で議論する。次に Kondo や、その他のグループによって指摘されているようなスピネル構造の結晶構造に起因した磁氣的フラストレーションの効果について検討する (第4.3節)。 LiV_2O_4 - ZnV_2O_4 固溶体の磁気相図において LiV_2O_4 がスピングラス相に隣接していることに注目した。スピングラスは磁氣的フラストレーションがある系で観測されるからである。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱を系統的に測定し、 x の変化とともにスピンの自由度がどのように凍結されていくかを見てやれば、磁氣的フラストレーションの効果について議論できると考えられる。

4.1 LiV_2O_4 の高温領域における異常な電気伝導

単一サイト近藤効果では電気抵抗に良く知られた $\log T$ に比例した項が現れる。第3.2.1節で見たとおり、 LiV_2O_4 では300Kまでの温度では $\log T$ に比例する項は見られていない。しかしながら、このことから単純に LiV_2O_4 では近藤効果が効いていないと結論するのは誤りである。磁性不純物が1つしかない場合と異なり、 f 電子が周期的に配列した系では必ずしも $\log T$ に比例した項は見られないからである。 LiV_2O_4 の電気抵抗を f 電子系のもものと比べるために、いわゆる f 電子系の電気抵抗がどのような振る舞いを見せるかについて分析してみる。

f 電子系の電気抵抗

f 電子系の電気抵抗の温度変化 ($T \geq T_{\text{coh}}$) は大きく分けて3つのパターンに分類される。

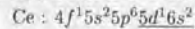
(1) 生データで $\log T$ 的振る舞いを示すもの：多くの f 電子系化合物では生データですでに高温で $\log T$ 的な振る舞いを示す。格子振動の寄与よりも近藤効果の寄与の方が圧倒的に大きいと考え

られる。特にCe系化合物がこのような振る舞いを示す。CeAl₃, CeAl₂, CeCu₆, CePd₃, URu₂Si₂, U₂Zn₁₇などがこのような振る舞いを示す。CeCu₂Si₂, UBe₁₃はlog T的な振る舞いを見せるが抵抗のピークを2つ持っている。この電気抵抗の2つのコブは結晶場の影響である。

(2) 生データではlog T的振る舞いが見られないが、格子振動の寄与を差し引くことによってlog T的振る舞いが見られるもの；これらのタイプの振る舞いを示す物質では格子振動の寄与に近藤効果からの寄与が埋もれてしまっていると考えられる。磁性イオンを非磁性イオンで置換した物質の電気抵抗を格子振動の寄与と考えて、生データから差し引くことによって得られた磁性抵抗がlog Tにしたがうタイプの物質がある。価数揺動系と呼ばれているものはT_{coh}が高く、このような振る舞いを示すものが多い。YbCu₂Si₂, YbCuAl, UAl₂, CeSn₃などが、このような振る舞いを示す。

(3) 格子抵抗を差し引いてもlog Tが現れないものまたは格子抵抗を差し引くための適当な参照物質がないもの；YbAl₃ではフェルミ準位の近傍に仮想束縛状態があり、この準位への熱励起が優勢であるため正の温度勾配が現れると考えられている[62]。U₆Fe, UPt₃では格子抵抗を差し引く適当な参照物質がない。UPt₃はUAl₂と同様にspin-fluctuationの顕著な物質であるのでspin-fluctuationによる抵抗増大がKondo効果に打ち勝っている可能性もある[62]。

(1),(2),(3)の共通点として抵抗値が高々200 μΩcmで抑えられ[48]、高温側では飽和するように見えるという点が挙げられる。f電子系では電気抵抗はk_Fl ~ 1で抑えられているようである。CeAl₃を例にとって具体的に計算してみよう。Ce系化合物では電子配置は



となっている。このうち5d¹6s²の電子が価電子となりその一部が伝導電子となる。CeAl₃はcubicであり、単位胞にCeを1個含む。格子定数は約7.5 Åである。Ceが伝導電子を1個出しているとするときk_F=0.41 Å⁻¹となり、3個出しているとするときk_F=0.59 Å⁻¹となる。CeAl₃の電気抵抗の最大値が200 μΩcmであったと仮定しよう。するとk_F=0.59 Å⁻¹を用いると平均自由行程lは約25 Åとなる。したがって、k_Fl > 1が満たされている。つまりlは電子の波長λ=2π/k_Fよりも長くなっており、電子の波としての位相の情報が伝わっていることになる。k_F=0.41 Å⁻¹を用いると平均自由行程は圧倒的に長くなるので当然k_Fl > 1は満たされる。

別の見方をすると、f電子系ではlは格子間距離または(周期的に配列した)磁性不純物間距離よりも短くなることはないと考えられる。たとえば、CeCu₆ではCeのLaによる希釈効果からユニタリティリミットが320 μΩcmと見積もられている。実際にはCeCu₆ではCeが周期的に配列しているために最低温まで単一サイトの近藤効果が続くわけではなく、15K付近からコヒーレント状態への移行が始まるので電気抵抗の最大値は80 μΩcmとなっている。

LiV₂O₄の電気抵抗：T ≤ 700K

すでに第3.2.1節で見たように、室温では電子の平均自由行程は最近接バナジウム間距離よりも短くなっているにもかかわらず、電気抵抗には飽和する傾向が見られないことを指摘した。このことはより高温ではLiV₂O₄が異常な金属である可能性を示唆している。このことに着目し、室温から700Kまでの電気抵抗を測定した(図4.1)。LiV₂O₄の場合は生データでは明らかにlog Tに比例する振る舞いは見えていない。LiV₂O₄では磁性抵抗を差し引くための参照物質がないため、上で述べた(3)に分類されることになる。50Kから室温付近の間で見られるT-linearに見える部分をT=0に外挿すると切片はおよそ200 μΩcm程度となっている。この値は実際の残留抵抗のおよそ10倍であり、非常に多くの不純物があるように見えている。50Kにおける電子の平均自由行程はキャリア数をバナジウム1個あたり0.5個と仮定しても格子定数よりも短くなっている(Appendix 3)。以上のことから、この物質は50K程度より上では金属的ではあるが、伝導

4.1. LiV₂O₄の高温領域における異常な電気伝導

は本質的にインコヒーレントであると思われる。伝導電子が主としてs,p電子である通常の金属では、フォノンによる電気抵抗ρ_{ph}(T)はグリュナイゼンの式として与えられ、いわゆるρ_{ph}(T) ∝ Tという振る舞いが見られるのはT ≥ Θ_D/2という温度範囲である。ここでΘ_Dはデバイ温度である。LiV₂O₄ではΘ_D=700Kと見積もられているので[27]、ρ_{ph}(T) ∝ Tが見られるのはT ≥ 350Kということになる。したがって、今注目している300Kから50K付近の温度範囲で見られるT-linearな振る舞いは、単純な格子振動以外の散乱機構によるものと考えられる。例えばUPt₃などと同様にスピン揺らぎの効果が一つの可能性として考えられる。

Anisimovらの主張する近藤格子モデルでは、高温でのキャリア数はバナジウムあたり、0.5個ということになる。このキャリア数を用いてフェルミ面が球であると仮定して求めたフェルミ面上の電子の波長k_Fと、電気抵抗から求めた電子の平均自由行程lとの積が1となる温度はおよそ500Kである。それ以上では電子が波として伝わらなくなってしまう。通常の金属においては高温で電子の平均自由行程が格子定数と同程度に近づくことにもない電気抵抗の値は飽和していくと信じられている。LiV₂O₄では反対に室温付近より高温では温度の上昇とともに急激に抵抗が増加していき、700Kでは2mΩcmにも達する。このことはf電子系の電気抵抗の値が高々200 μΩcm程度で飽和するということが大きく異なる。LiV₂O₄の室温付近より高温で見られる電気伝導は見かけ上は金属的には見えるが、普通の意味の金属とは全く異なっているということができる。

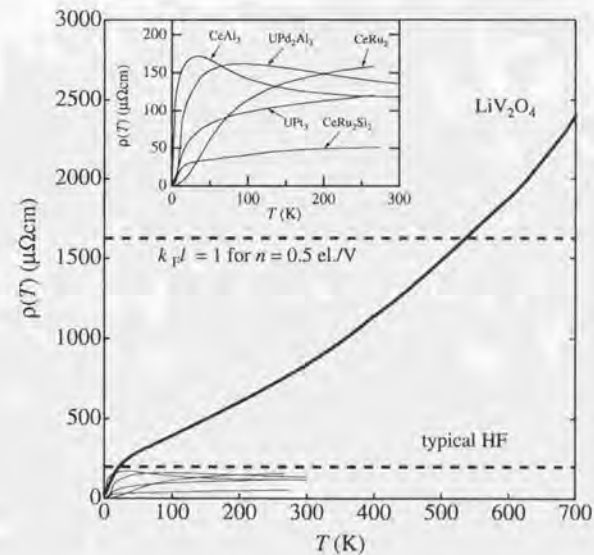


図4.1: LiV₂O₄の電気抵抗率(700Kまで)は代表的なf電子系化合物のデータ(インセットはその拡大図)と高温部分の振る舞いが明らかに異なっている。

議論

無限次元ハバードモデルの理論的な研究によると、Mott 転移近傍の金属の高温領域において常磁性金属相から常磁性絶縁体相に向けてクロスオーバーし、このコヒーレンスを消失する過程で $k_F l$ が 1 よりも小さくなることが指摘されている (4.2)[8]。実際、Mott 転移近傍の金属である $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ において一見低温では金属的であるにもかかわらず、 $k_F l = 1$ を越えて絶縁体に移行する現象が観測されている (図 4.3)[46, 63]。このようなコヒーレンスの消失にともなう金属から絶縁体へのクロスオーバーは V_2O_3 [64]、Ti 系酸化物 [65]、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [67] あるいは有機伝導体 [66] などの Mott 転移近傍の金属においても観測されている。 LiV_2O_4 についても、 T_{coh} よりも上の温度ではいわゆる重い電子系と呼ばれているものよりもむしろ、Mott 転移近傍の金属に似ているように見える。このような現象は Weiss 温度よりも十分高温にあるために磁氣的相互作用を考慮する必要がなく、スピンの自由度と電荷の自由度の絡み合いがあまり問題にならず、電子間相互作用だけが問題になっている状況で共通に見られる現象であるのかもしれない。

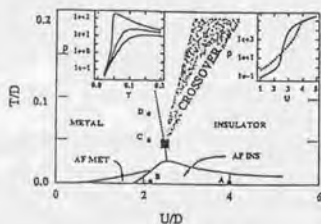


図 4.2: ハーフフィルドで磁氣的なフラストレーションを考慮した $d = \infty$ ハバードモデルの相図。記号は常磁性絶縁体相 (INSULATOR)、常磁性金属相 (METAL)、反強磁性絶縁体相 (AF INS)、反強磁性金属相 (AF METAL) を示す。インセットは電気抵抗の振る舞い。

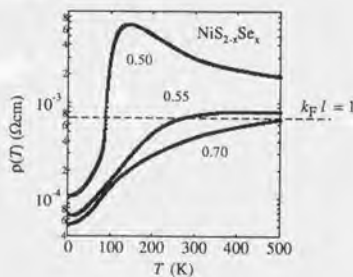


図 4.3: $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の電気抵抗率。0.50 $< x < 0.55$ の間で常磁性金属相から温度の上昇とともにコヒーレンスを消失し、常磁性絶縁相へ乗り移る。

4.1. LiV_2O_4 の高温領域における異常な電気伝導

第 4.1 節のまとめ

LiV_2O_4 の電気抵抗の振る舞いは見かけ上は金属的であるが、 $T \gg T_{\text{coh}}$ では伝導は本質的にインコヒーレント ($k_F l < 1$) であり、通常の意味の金属とは言えない。このような振る舞いは近藤格子模型で記述できるような f 電子系化合物とかなり異なっており、むしろ Mott 転移近傍の金属で見られる低温側の常磁性金属相から温度の上昇とともにコヒーレンスを消失し、高温側の常磁性絶縁体相へクロスオーバーするように見える現象と似ているように見える。このことは LiV_2O_4 が Mott 絶縁体の近傍に位置していることを示唆しているのかもしれない。

4.2 圧力効果

LiV_2O_4 が高濃度近藤系としてとらえられるのであれば、圧力効果も高濃度近藤系で見られるものと類似することが期待される。高濃度近藤系では f 電子と伝導電子の混成の強さ、あるいは近藤温度は圧力に対して敏感に反応することが知られる。したがって圧力下における LiV_2O_4 の電気抵抗の測定はこの物質における重い電子系の挙動の起源を探る上でも重要な実験であるといえる。この節では高圧下における LiV_2O_4 の電気抵抗の測定結果から重い電子状態形成のメカニズムについて議論する。

4.2.1 LiV_2O_4 における圧力誘起金属絶縁体転移

LiV_2O_4 の電気抵抗を常圧から 8.5 GPa までの圧力範囲で測定を行った。その結果予想に反し、高圧下、低温において絶縁体に転移することが分かった。この結果は前節で LiV_2O_4 が広い意味でのモット転移近傍の金属であるという考えを支持しているように思われる。図 4.4 に LiV_2O_4 単結晶の電気抵抗の圧力依存性を温度の関数としてプロットしたものを示す。6.8 GPa および 7.8 GPa 下でのデータは実験の再現性を確認するために、圧力を常圧から 7.8 GPa まで上げた後、一旦常圧に戻し、その後再び圧力を加えて測定したものである。実験結果には再現性があるといえる。測定をおこなった圧力範囲では室温付近で電気抵抗はほとんど圧力に依存していないように見える。室温付近ではどの圧力でも金属的 ($d\rho(T)/dT > 0$) な伝導を示す。 $P=1.5, 3.0, 4.5$ GPa 下では最低温付近まで、大きな圧力依存性はない。金属的な電気伝導が見られるこれらの圧力領域では常圧下と同様に V イオンの価数は 3.5 価のままであることが期待される。2 GPa 以下ではクランプセルにより加圧する方法を用いて、0.3 K まで測定した。この圧力範囲では T^2 の比例係数の変化あるいは残留抵抗の有意な変化は見られなかった [68]。6 GPa の圧力下では、100 K 付近から下で抵抗が明らかに上側にずれはじめることがわかる。

圧力 P をさらに上昇させていくと、6.8, 7.5, 7.8 GPa 下ではおよそ 100 K から 150 K 付近から温度の低下とともに電気抵抗が増大していき、50 K 付近でピークを持ったあと、再び温度の低下とともに減少していく。50 K 付近のピークは圧力とともに急激に発達していくように見えている。この圧力領域では残留抵抗の大きさは圧力とともに急激に大きくなっていくように見える。 $6.8 \leq P \leq 7.8$ GPa で見られる金属-絶縁体-金属という変化は一般に re-entrant 転移と呼ばれる。通常は、絶対零度では金属状態は安定ではなく、絶縁体状態や超伝導状態などフェルミ準位にギャップのある状態が安定であると信じられている。したがって LiV_2O_4 における金属-絶縁体-金属という変化も実験上の問題でないならば、非常に不思議な現象といえるだろう。通常、金属の残留抵抗は格子欠陥や不純物濃度によって決まっているはずであるのでキャリア数が変化せず圧力で格子欠陥が生じなければ残留抵抗が圧力に依存することは考えられない。例えば 7.8 GPa における残留抵抗の値は $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 程度である。キャリア数をバナジウムあたり 0.5 個と仮定した場合、この残留抵抗の値は電子の平均自由行程がどんなに短くとも説明がつかない。このことから、 $6.8 \leq P \leq 7.8$ GPa の間で低温で $\rho(T)$ が増大する原因の一つとしては試料にかかる圧力が不均一であるために金属と非金属の 2 相が共存してしまっている可能性が考えられる。もう一つの原因としてはキャリア数が圧力とともに減少している可能性が考えられる。この実験だけでは残留抵抗の圧力依存性を圧力の不均一によるものかキャリア数の減少によるものかを区別することはできない。8.5 GPa の圧力下では 240 K まで温度の低下とともに電気抵抗は金属的に減少していくさらに低温では最低温まで電気抵抗は発散的に増加していく。2 K における電気抵抗率の大きさは室温の値よりも 5 桁以上大きい値である。8.5 GPa 下では基底状態は絶縁体であるといえる。

8.5 GPa 下での電気抵抗は図 4.5 に示すように低温で $T^{-1/4}$ 則によく乗っており、低温ではホッ

4.2 圧力効果

ピング導線に移行していくように見えている。高温側ではバナジウムの価数は常圧下と同じく 3.5 価のままであると考えられるが、低温で見られる電気抵抗の発散的振る舞いは、バナジウムの価数が 3.5+ では説明できない。磁気相転移や構造相転移に伴ってしばしば観測される電気抵抗の折れ曲がりや飛びは見られていない。

f 電子系との比較

LiV_2O_4 が高圧下で絶縁体に転移してしまう現象は高濃度近藤系で一般的に見られる圧力効果とは大きく異なっているように見える。高濃度近藤系に対する圧力効果は一般には Ce 化合物と Yb 化合物で逆になっている。Ce では非磁性 ($J=0$) の 4 価の方が $J=5/2$ の 3 価よりもイオン半径が小さいのに対し、Yb 系では $J=7/2$ の磁性を持つ 3 価の方が非磁性 ($J=0$) の 2 価のものよりもイオン半径が小さいからである。したがって圧力をかけると近藤温度は Ce 化合物では上昇するのに対して Yb 化合物では減少することが期待される。実際、典型的な高濃度近藤系の物質として知られる CeAl_3 では温度が圧力の増加とともにコヒーレンス状態が形成されはじめることを示す電気抵抗の山を示す温度が上昇していく (図 4.6) [69]。8 GPa ではもはや近藤格子系としての特徴はみられておらず、参照物質である LaAl_3 の常圧下における振る舞いとほとんど同じように振る舞っている。不思議なことに残留抵抗も加圧とともに急激に下がっている。 CeAl_3 では圧力の増加に伴い電子比熱係数も単調に減少する [70]。その外にも CeCu_2Si_2 、 CeRu_2Si_2 で圧力の増加とともに T_{coh} が上昇が上昇し、 T_{coh} より低温の電気抵抗が減少することが知られている。UPt₃ などの U 系の化合物においても加圧にともなう電気抵抗の減少が観測される [73]。Yb 系の近藤絶縁体では Ce 系とは反対に圧力の増加とともに電気抵抗が増加する現象が報告されている。 LiV_2O_4 の場合は V^{3+} (0.64 Å) も V^{4+} (0.58 Å) もともに磁性を持つ。バナジウムの t_{2g} バンドから他のバンドがエネルギー的にかなり離れているため、 LiV_2O_4 では V^{3+} の電子が一つ他のイオンに飛び移るとは考えにくい。したがって Yb 系化合物と同じメカニズムによって圧力下で電気抵抗が増しているとは考えられない。以上のように、 LiV_2O_4 で見られる圧力下の金属絶縁体転移は f 電子系の化合物における振る舞いと全く異なっていると考えられる。

4.2.2 相図

おおざっぱに LiV_2O_4 の $P-T$ 相図 (図 4.7) の特徴を述べると、高温部分はインコヒーレントな金属、低温-低温側は重い電子状態、高圧-低温側は非金属、となっている。 LiV_2O_4 における圧力誘起金属絶縁体転移には抵抗の温度変化にも圧力変化にも相転移に対応した折れ曲がりや飛びが見られていないため、明確な相境界を書くことはできない。転移の圧力範囲が狭いことと残留抵抗がキャリア数一定のもとでは全く説明できないことから圧力の不均一による 2 相共存のために転移が連続的に見えてしまっている可能性がある。そのように考えると低温側からの連続的な転移ではなく一次転移的になっていると考えられる。相転移はおそらく相図中の斜線で示した領域で起こると考えられる。一方、連続的な転移は本質的なものであるという考え方もある。電気抵抗の温度微分がゼロになる温度で金属絶縁体転移が起こると考えると、相境界は相図中の実線で示したのものになる。 CuIr_2Se_4 、 $(\text{DMeDCNQI})_2\text{Cu}$ の $P-T$ 相図においても同様な相境界が描かれている。4.5 GPa 以下で電気抵抗に圧力依存性がほとんど見られないことから 4.5 GPa までは最低温で重い電子状態が形成されていると期待できる。この重い電子状態は高圧低温で見られる絶縁体相に隣接しており、重い電子状態でキャリアが局在状態寸前の状況にあることを示しているように見える。電気抵抗の高温部分の振る舞いから絶縁体相に隣接していることが示唆されたが、圧力下の電気抵抗の測定結果は LiV_2O_4 が実際に金属絶縁体転移近傍にある金属であるとい

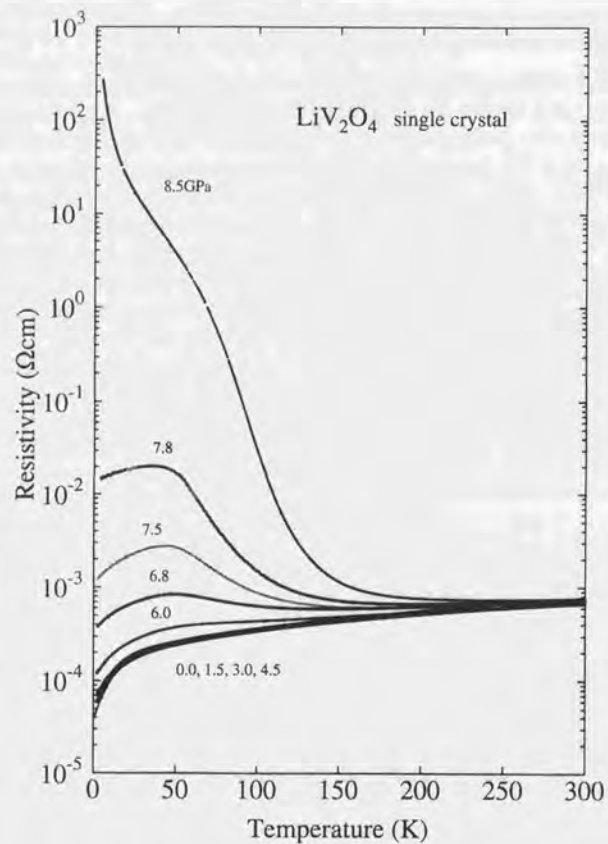


図 4.4: LiV_2O_4 の電気抵抗の圧力依存性。低圧下ではほとんど温度に依存していないが高圧下では低温で非金属的な振る舞いが見られる。6.8 GPa, 7.8 GPa 下のデータは再現性のチェックのために、一旦圧力を抜いたあと測定した結果である。

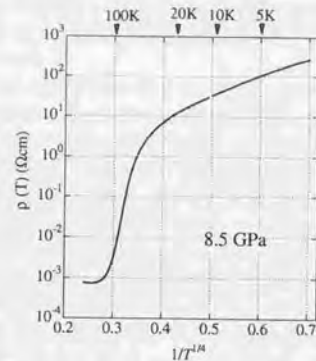


図 4.5: 8.5 GPa 下の電気抵抗の温度変化を横軸を $1/T^{1/4}$ にしてプロットしたもの。縦軸は対数軸にしてある。低温で variable range hopping に移行するようになっている。

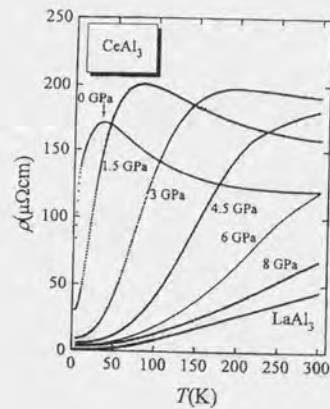


図 4.6: CeAl_3 の電気抵抗に見られる特徴的なピークは圧力の増加とともに高温側に移動し、 LaAl_3 のデータに近くなっていくように見える [69]。

う考えを支持しているように思える。

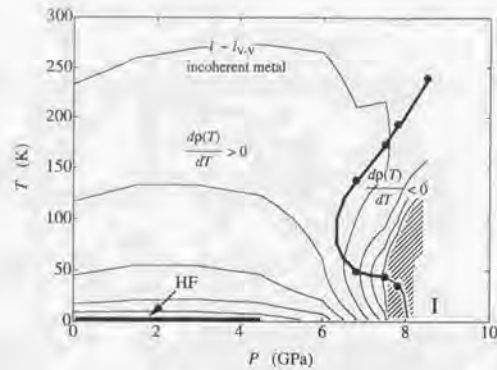


図 4.7: LiV_2O_4 の P - T 相図。HF, I はそれぞれ重い電子状態、絶縁体を表す。相転移に対応した電気抵抗の飛びや折れ曲がりのようなものは見られていないが、連続的に見える転移が本質的なものでないとおそらくハッチを施した領域に金属絶縁体転移の相境界があると考えられる。一方、連続的に見える転移が本質的なものであると考えると、相境界は太い実線で示したような曲線になる。細い実線は電気抵抗率の対数をとったものの等高線である。室温付近で平均自由行程 l がバナジウム間距離 l_{VV} とほぼ等しくなっている。

4.2.3 議論

LiV_2O_4 で見られる金属絶縁体の原因は何であろうか。8.5 GPa 下で低温でホッピング伝導的な振る舞いが見られたことから、まずはアンダーソン局在の可能性について考えてみよう。アンダーソン局在はランダムポテンシャルの影響で電子が局在する現象である。電気抵抗は高温では熱活性化型で低温では variable range hopping へ移行する。8.5 GPa 下における LiV_2O_4 の電気抵抗の振る舞いはそのようになっているように見える。キャリア数に変化がないとするとアンダーソン局在が起源であるとは考えられない。常圧下でも同じことが起こってもよいはずである。圧力で格子の乱雑さが増加しているとは考えられない。というのは圧力の印加で増えた格子欠陥などによる乱雑さは一旦圧力を抜いても減少しないと思われるが、6.8, 7.8 GPa のデータを見れば分かるように、一旦圧力を抜いた後でも電気抵抗の絶対値に再現性が認められるからである。乱雑さが同じままで、アンダーソン局在によって絶縁体に転移しているとすると、キャリア数が減少してはならない。キャリア数が減少すると、フェルミ波数 k_F が減少し、平均自由行程よりも電子の波長の方が長くなる可能性が出てくるからである。キャリア数が減少しているか調べるには超高压下でのホール係数の測定を行うことが必要である。

他の金属絶縁体転移の可能性として電荷密度波転移 (CDW) が考えられる。CDW はフェルミ面のネスティングにより格子の変形を伴って起こる現象である。1次元の場合と異なり2次元や3次元では CDW が起こってもフェルミ面の全てが消失し、伝導度がゼロになってしまうとは考

4.2. 圧力効果

えにくい。1次元物質であっても加圧によって次元性が上がり電気抵抗が減少するのが普通である。したがって、 LiV_2O_4 が高压下で CDW によって絶縁体に転移しているとは思えない。

バンド交差による金属-絶縁体転移の可能性はないと思われる。このタイプの金属絶縁体転移は圧力を加えていくことにより飛び移り積分が増加し、バンド幅は広がることにより伝導帯と価電子帯が重なることによって起こる転移であるため、構造相転移がなければ絶縁体から金属への転移であるのが普通だからである。

同様に通常の意味のモット転移ではないと考えられる。そもそも LiV_2O_4 では形式的にバナジウムあたり 1.5 の電子があることになるが、この値は通常のモット絶縁体の電子数 (整数個) とは異なっている。圧力によるいわゆるバンド幅制御によってモット転移が起こっているとは考えられない。モット絶縁体に圧力を加えていくとバンド交差転移で考えたのと同様に、圧力の増加とともにバンド幅 W が増大していく。 W がクーロン反発エネルギー U を凌駕するとモット絶縁体は金属に転移する。このタイプの転移も圧力の印加にともなう絶縁体から金属への転移である。モット転移によって金属絶縁体転移が起こっているとすると、キャリア数の減少が起こっていることになる。フェルミ液体ではラッティンジャー総則により電子相関を強く抑制していてもキャリア数は変化しないため、このタイプの転移が起こっているとは考えにくい。

バナジウムの価数は常圧では全温度領域で $V^{3.5+}$ であるが、低温で絶縁体に転移してしまう 8.5 GPa 下でも最低温で $V^{3.5+}$ のままであるとは考えられない。8.5 GPa 下では低温でバナジウムが V^{3+} と V^{4+} に分裂し局在している、いわゆる電荷秩序と呼ばれる、サイト当たりのキャリア数が整数個でない場合に見られる広義のモット転移を起こしている可能性がある。このタイプの金属絶縁体転移はサイト当たりのキャリア数が $1/2$, $1/3$, $1/4$ といった簡単な分数で表される幾つかの物質で確認されている。 LiV_2O_4 は圧力下で非金属的な振る舞いが見え始める 150 K 前後の温度ではバナジウム 1 個あたりの伝導電子 n_c は $1/2$ 個とみなすことが可能である。第 1.2.2 節でも述べたように、 LiV_2O_4 と同じスピネル型をとる遷移金属酸化物の中で Fe_3O_4 ($\text{Fe } 3d: t_{2g}^{5.5} e_g^2, n_c=1/2$) と LiMn_2O_4 ($\text{Mn } 3d: t_{2g}^{3.5} e_g^{0.5}, n_c=1/2$) は常圧下で電荷秩序転移を示す。スピネル構造をとるセレン化物 CuIr_2Se_4 ($\text{Ir } 5d: t_{2g}^{5.5}, n_c=1/2$) では LiV_2O_4 と同様に高压下で金属絶縁体転移を示す。この金属絶縁体転移は電荷秩序である可能性が指摘されている。 $n_c=1/2$ となっている様々なスピネル型化合物において金属絶縁体転移が観測されることは単なる偶然とは考えにくい。 LiV_2O_4 における金属絶縁体転移も電荷秩序によるものである可能性が高いと思われる。

まとめ

LiV_2O_4 が圧力で金属から絶縁体へ転移する現象を発見した。このことは第 4.1 節で述べた LiV_2O_4 が絶縁体相に隣接しているという考えを支持しているように見える。この金属絶縁体転移は圧力下で金属から絶縁体へ転移するという点で特殊である。 f 電子系の圧力効果とは全く異なる。現時点では電荷秩序が原因である可能性が高そうである。Mn 系酸化物において電荷秩序は軌道秩序も伴うことが報告されており、 LiV_2O_4 における金属絶縁体転移が電荷秩序によるものであるとすると、軌道の自由度の凍結とも絡み合っている可能性がある。 LiV_2O_4 の圧力誘起金属絶縁体転移がキャリア数の減少にともなうアンダーソン局在である可能性も完全には否定できない。2相共存の可能性を排除した上でキャリア数に関する情報を得るためにホール係数の測定を行いキャリア数の減少に対応するホール係数の増大が見られるか検証する必要がある。

4.3 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱

この節では LiV_2O_4 における重い電子系の振る舞いの起源を幾何学的フラストレーションの観点から議論する。 LiV_2O_4 はスピン 1 のモット絶縁体である ZnV_2O_4 や MgV_2O_4 にホールをドープしたものとみなすことができる。母体である ZnV_2O_4 や MgV_2O_4 と LiV_2O_4 の固溶体はスピン自由度とそしておそらく軌道自由度の絡み合いによって複雑な磁気的振る舞いを示す。

モット絶縁体 ZnV_2O_4

帯磁率の測定結果から、 ZnV_2O_4 および MgV_2O_4 の Weiss 温度 Θ_{CW} はそれぞれ 500 K 程度 [79] と 420 K あるいは 982 K [80] と見積もられる。この値は高温超伝導体以外の遷移金属酸化物としては数倍から 10 倍程度大きい値である。隣接サイトのスピン間の相互作用は反強磁性的であり、極めて大きいことを示している。 ZnV_2O_4 も MgV_2O_4 も室温では LiV_2O_4 と同様に結晶構造は立方晶のスピネルである。そのため、磁気的フラストレーションが強いことが期待される。実際、 ZnV_2O_4 や MgV_2O_4 はスピン自由度と軌道自由度の絡み合いによって複雑な磁気的振る舞いを示す。 ZnV_2O_4 の格子定数と帯磁率の温度変化を図 4.8 に示す [32]。これらの物質は温度を低下させていくと低温で立方晶から正方晶に構造相転移する。この構造相転移に対応して帯磁率には不連続が見られる。 MgV_2O_4 の構造の温度変化に関する解析がなされ、低温で空間群は $I4_1/amd$ に変化することが分かった [81]。a 軸に対し c 軸が縮むため、構造相転移より下の温度では t_{2g} 軌道は d_{xy} 軌道と d_{yz} , d_{zx} に分裂すると期待される。 ZnV_2O_4 でも同様の現象が起こるものと考えられる。構造相転移のすぐ下の温度で反強磁性長距離秩序を持つ [32]。この反強磁性転移で帯磁率の温度変化には折れ曲がりが見られる。軌道縮退が部分的に解ける結果、磁気的フラストレーションが弱められ、構造相転移のすぐ下の温度で反強磁性長距離秩序を持つものと思われる。

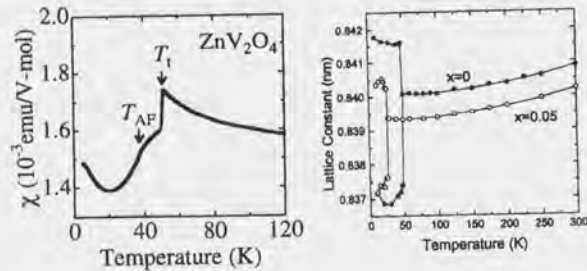


図 4.8: ZnV_2O_4 の帯磁率の温度変化 (左) には構造相転移 (T_1) に対応した飛びと反強磁性転移 (T_N) に対応した折れ曲がりが見られる。格子定数の温度変化 (右) [32] には構造相転移に対応した飛びが見られる。

図 4.9 に $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の相図を示す [32]。横軸は Li 置換量であり、縦軸は温度である。左端が ZnV_2O_4 、右端が LiV_2O_4 に対応している。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ では反強磁性相にスピングラス相が隣接し、スピングラス相の消失するで重い電子状態が見られる。このような相図は反強磁

4.3. $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱

性絶縁体相の脇に反強磁性金属相が隣接し、スピングラス相は見られない V_{2-x}O_3 , $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ などのモット転移を示す 3 次元の物質の相図とはかなり異なっており、むしろ 2 次元系である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図を想起させる。Zn を Li で置換していくことは ZnV_2O_4 にホールを注入していくことに対応している。Zn を Li で置換していくに従い、格子定数は単調に減少していく [32]。したがって、Mott 絶縁体における物性制御の言葉を使うと、Li による Zn の置換はキャリア数の制御とバンド幅の制御を同時に起こしていることになる。Zn を Li で置換していくとすぐに構造相転移は消失する。Li のドーピングにより構造相転移が低温に抑えられるとそれに連動して反強磁性転移が低温に抑えられているように見えている。このことはここで見られる反強磁性転移は構造相転移によって引き起こされているという考えを支持している。

Zn を Li でさらに置換した組成では最低温まで結晶構造は立方晶である。母体でどけていた縮退がドーピングによってとけなくなるため、最低温まで磁気的フラストレーションと軌道縮退が残った不安定な状態である。そのため、高温側で生き残ったスピンの自由度とそしておそらく軌道の自由度を無理矢理凍結するために、低温でスピングラス転移を起こしているようにも見える。図 4.10 に比熱の測定に用いた $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶の帯磁率の温度変化を示す。零磁場冷却下では低温でキックが見られるのに対し、磁場下冷却ではキックより低温ではほとんど温度に依存していないことがわかる。この振る舞いは確かにスピングラスと呼ばれるものと同じである。零磁場冷却下で見られるキックの鋭さは磁場の強さに依存しておりこのこともここで見られるキックがスピングラス転移によるものであるという考えを支持している [32]。スピングラスの振る舞いが現れる原因としては一般には相互作用の符号及び強さがランダムなために磁気的フラストレーションが問題になる場合と磁気モーメントの幾何学的フラストレーションが問題になる場合の 2 つの原因が考えられている。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ においてどちらが支配的であるかについては第 4.3.1 節で詳しく議論する。Li の濃度 x が 1 に近づくにつれてスピングラス転移温度は低温に抑えられていき、 $x=1$ 付近では最低温付近までスピンの自由度が生き残っているように見えている。Zn を Li で完全に置換した LiV_2O_4 は最低温まで金属である。 LiV_2O_4 では最低温まで凍結されないスピンの自由度とそしておそらく軌道の自由度が電荷の自由度と絡み合うことによって重い電子状態を形成に寄与していることが予想される。

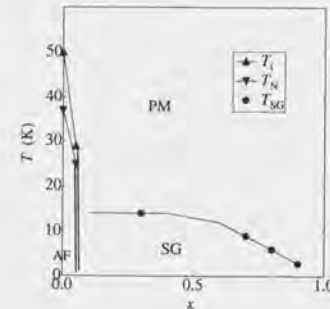


図 4.9: $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 固溶体の磁気相図 [32]。縦軸は温度 T 、横軸は Li 置換量を表す。 T_1 , T_N , T_{SG} はそれぞれ構造相転移温度、反強磁性転移温度、スピングラス転移温度を表す。AF, PM, SG はそれぞれ反強磁性相、常磁性相、スピングラス相を表す。

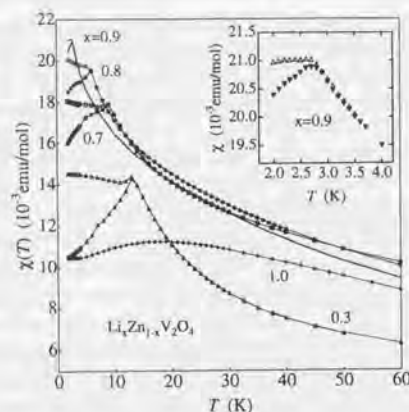


図 4.10: $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ ($x=0.3, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) の帯磁率の温度変化。 $x=1.0$ 以外の組成では零磁場冷却と磁場下冷却でヒステリシスが見えている。

4.3.1 スピングラス相における比熱

$\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱の測定結果は LiV_2O_4 における重い電子状態形成のシナリオが前節で述べた描像で説明できるということを示しているように見える。第 3 章で示したように、 LiV_2O_4 多結晶と LiV_2O_4 単結晶の熱力学的性質は本質的に同じであると考えられる。したがって、 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の多結晶試料を用いた測定結果から比熱について本質的な議論を行うことができる。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の多結晶試料を用いた比熱測定の結果を図 4.11(上) に示す。 $C(T)/T$ を T の関数としてプロットしてある。測定を行った組成は母体の ZnV_2O_4 ($x=0$) とスピングラス転移を示す $x=0.3, 0.7, 0.8, 0.9$ 、そして $x=1.0$ の LiV_2O_4 である。エントロピーは各組成の比熱から LiTi_2O_4 のフォノン [27] を差し引いたものを用いて計算した。全ての組成、50 K より上の温度、 $C(T)/T$ は平行に変化しているように見える。また、全ての組成で 60 K 前後で残留エントロピーが $9 \sim 10 \text{ J/molK}$ 程度残っている。この値は $2R \log 2 (=11.5)$ に近い値であり、 $2R \log 3$ に対しては約半分の値となっている。帯磁率の高温部分から見積もられる Weiss 温度がどの組成でも数百 K であることから、この残留エントロピーの大きさは異常に大きいといえるのである。母体の ZnV_2O_4 では 50 K の構造相転移は格子定数の変化が不連続であることから一次相転移であることが期待されたので、この前後では一回のヒートパルスで注入する熱量の値を一定にして測定を行った。この構造相転移のところで $C(T)/T$ は発散的に増大してしまうため図 4.11 には表示されていないが、ピークの高さはおおよそ 20 J/molK^2 に達している。帯磁率で見られる反強磁性転移に対応して 37 K 付近に小さいピークが見られる。この反強磁性転移の前後でのエントロピーの変化 ΔS_{T_0} はおおよそ 0.13 である。この値は $2R \log 3$ の 0.7% 程度に相当し、この前後ではエントロピーの変化はわずかである。50 K の構造相転移でスピンの自由度がかなり凍結してしまっている可能性がある。 ZnV_2O_4 においては構造相転移で残留エントロピーを一気に解放して

4.3. $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱

いるが、構造相転移のない組成では同程度のエントロピーを低温までだらだらと放出し続ける。スピングラス転移が見られる組成では $C(T)/T$ は肩 ($x=0.3$) あるいはピーク ($x=0.7, 0.8, 0.9$) を持っている。これらの $C(T)/T$ の肩あるいはピークが見られる温度は、相図と見比べるとスピングラス転移温度と対応していることが読み取れる。 x が増加しスピングラス転移温度が低下するに伴って、 $C(T)/T$ のピークの高さは高くなっている。比熱の測定を行った温度領域では実際に磁的に不安定な状態であることがわかる。スピンの自由度とそしておそらくは軌道の自由度を凍結するために、高温側から徐々にエントロピーをはきだしていった $C(T)/T$ は温度の低下とともに増大し、スピングラス転移温度で一気に残留エントロピーを開放するように見える。図 4.10 で見たように、帯磁率の温度変化は典型的なスピングラス的な振る舞いを示しているにも関わらず、スピングラス転移温度以下における比熱の振る舞いは典型的なスピングラスで見られる振る舞いと大きく異なっている。通常のスピングラスを示す磁性体の比熱はスピングラス転移温度以下で $C/T \sim \text{const.}$ 、つまり $C \sim T$ という振る舞いを示すことが平均場近似を用いた理論的な計算で示されており [87, 88]、実際に $\text{Eu}_p\text{Sr}_{1-p}\text{S}$ や $\text{Cd}_{1-p}\text{Mn}_p\text{Te}$ などの磁性不純物を含む合金で実験的に確かめられている [85, 86]。 $x=0.3$ の場合はスピングラス転移温度より下の温度では、 C/T はほぼ T -linear、つまり $C(T) \propto T^2$ でゼロに向かっていくように見えている。 $x=0.7, 0.8, 0.9$ についてもスピングラス転移温度以下では温度の低下とともに $C(T)/T$ の減少が見られ、明らかに通常のスピングラスの振る舞いと異なっている。興味深いことに、スピングラス相における $C(T) \propto T^2$ ($T < T_{SG}$) という振る舞いは、図 (4.12) に示すように幾何学的フラストレーションの効果強いカゴメ格子系である $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ でも観測されている [84]。

最低温度で金属である $x=1.0$ では高温から $T \rightarrow 0$ までエントロピーを放出し続け 400 mJ/molK^2 に達する $C(T)/T$ の切片を与えている。 $x=1.0$ における Weiss 温度は負であるので際近接磁気モーメント間が反強磁性的に結合していることが予想され、また幾何学的フラストレーションの効果明らかに強いスピングラス相に隣接していることから $x=1.0$ でも幾何学的フラストレーションの効果強いことが期待できる。

4.3.2 議論

$x=1.0$ における $C(T)/T$ の巨大な切片は局在磁気モーメントによる磁気比熱と伝導電子による電子比熱の和になっていて、 $C(T)/T$ の大部分が $T=0$ 付近まで磁気転移しない局在磁気モーメントからの寄与であるという可能性はあるであろうか。 LiV_2O_4 における低温での ^7Li の $1/T_1$ の温度変化は局在スピン系で見られる $1/T_1 = \text{const.}$ 、という振る舞いと明らかに異なっており、電気抵抗などの他の物理量との対応を考えるとフェルミ液体としてとらえるのが適当であるということは第 3 章で述べた。このことは局在スピンの磁気秩序が $T \rightarrow 0$ まで抑えられているためにそれにつられて $C(T)/T$ が低温に向けて増大しているわけではないことを示す一つの根拠であると考えられる。

$\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の $\chi(T)$ の温度変化をよく観察すると、 $x=0.9$ と $x=1.0$ の間で本質的な変化が起きている可能性があるように見える。スピングラス相と $x=1.0$ では $\chi(T)$ の振る舞いに質的な違いが見られる。 $x=0.9, 0.95, 1.0$ を比較すると、高温側ではほとんど同じ値である (図 4.13)。ところが、50 K 付近から急に C-W から下にそれて、2 K における $\chi(T)$ の値は $x=0.9, 0.95$ 値のほぼ $1/2$ の大きさである。 $x=1.0$ から $x=0.95$ を見た場合、バナジウム 1 個あたりわずか 0.025 個の電子をドープしただけで、図 4.13 の斜線で示した部分が誘起されていることになる。

$C(T)/T$ の温度変化においても $x=0.9$ と $x=1.0$ の間で本質的な変化が起きている可能性がある。 $x=0.9$ におけるスピングラス転移温度は 2.8 K であり、 $C(T)/T$ のピークの高さは 550 mJ/molK^2 である。 x がさらに増加しスピングラス転移温度がさらに低下するに伴って、 $C(T)/T$ のピーク

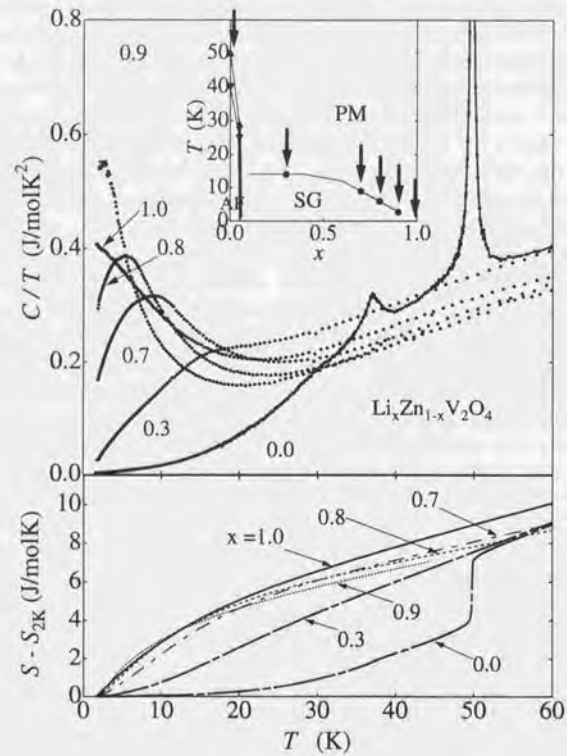


図 4.11: $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶の比熱 $C(T)$ を温度 T で割ったものを T の関数としてプロットしたもの(上)、 $C(T)/T$ から格子振動の寄与を差し引いたものを温度に関して積分して求めた電子のエントロピー $S(T)$ の温度変化。ただし、 $S(T)$ は 2K 以上の値である。

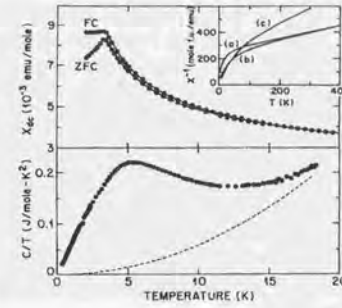


図 4.12: カゴメ格子系 $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ においても LiV_2O_4 と同様に $C(T)/T \propto T$ という振る舞いが見られる。 $\chi(T)$ の温度変化は通常のスピングラス系と同様の振る舞いが見られる [84]。

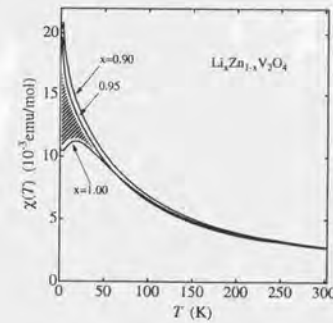


図 4.13: $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ ($x=0.9, 0.95, 1.0$) の帯磁率は高温ではあまり組成に依存していないように見える。ハッチで示した部分は $x=1.0$ の Li の 5% を Zn で置換 (バナジウム 1 個あたり 0.025 個のホールをドーピングすることに対応している) したことによって誘起された部分である。

クの高さはさらに高くなっていくことが予想される。スピングラス相が消失する組成 ($x=x_c$) では $C(T)/T$ の切片は少なくとも 550 mJ/molK^2 よりも大きいことが期待できる。この値は $x=1.0$ の切片の 1.3 倍 (多結晶) の大きさである。つまり $x=1.0$ と $x=x_c$ の間では $C(T)/T$ の値に飛びが見られると考えられる。 $T=2\text{K}$ における $\chi(T)$ と $C(T)/T$ の値を x の関数としてプロットしたものが図 4.14 である。 $\chi(T)$ は $x \rightarrow x_c$ に向かって緩やかに増加していき、 $x=1.0$ になると突然半分値になるように見えている。 $\chi(T)$ の ZFC はガラス転移より下の温度ではほとんど温度に依存しないので $T=0$ でもほとんど同じ傾向が見られると考えられる。 $C(T)/T$ も $x \rightarrow x_c$ に向かって緩やかに増加していき、 $x=1.0$ になると突然値が小さくなっているように見えている。 $C(T)/T$ はスピングラス温度以下で激しい温度依存性があるので $T=0$ でも $C(T)/T$ がここで示したのと同じ x 依存性を示すわけではないが、先に考察したように、 $x=x_c$ と $x=1.0$ の間で $C(T)/T$ に明瞭な飛びがみられると考えられる。

NMR においてもスピングラス相と $x=0$ での決定的な違いが見られている [83]。 $x=1.0$ ではすでに第 1.3 節で紹介したように高温では $1/T_1$ は比較的溫度に依存せず、低温では $1/T_1 \rightarrow 0$ へ向かって急激に減少していく。ところがスピングラス相では ^7Li の $1/T_1$ はスピングラス相では溫度の低下とともに発散的に増大する。このような振る舞いは通常の局在磁性体で見られる $1/T_1 \sim \text{const.}$ という振る舞いとも大きく異なっている。

上で述べたように、 $x=0.9$ と $x=1.0$ の間で何か劇的な変化が起きていることは確かなようである。 $x=1.0$ での $C(T)/T$ の切片はスピングラス相で見られる磁気比熱によるものとは本質的に異なると思われる。 $x=1.0$ では伝導電子と局在磁気モーメントがそれぞれ独立に比熱を出しているのではなく、伝導電子と局在磁気モーメントが複雑に絡み合って巨大な電子比熱係数を与えていると考えられる。

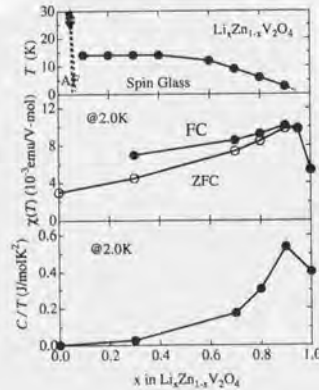


図 4.14: 2K における帯磁率、比熱を x の関数としてプロットしたもの。スピングラスが見られる領域では x の増加に伴い、 $\chi(T)$ も $C(T)/T$ も単調に増加していき、 $x=1.0$ では両者の値が急激に減少するように見えている。

第 4.3 節のまとめ

重い電子状態形成における幾何学的フラストレーションの効果を見るために $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶の比熱の測定を行った。スピングラス相の $C(T)/T$ はスピングラス転移温度でピークを持つ。このことはスピングラス相では磁気的フラストレーションが強いことを示唆していると考えられる。スピングラス相に隣接している $x=1.0$ においても幾何学的フラストレーションの効果が強いことが予想される。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ のスピングラス相において x が 1 に近づきスピンエントロピーの解放が低温に押え込まれるにしたがって、 $C(T)/T$ のピークが発達していくように見える。最低温まで磁気転移を示さない金属的な LiV_2O_4 では最低温まで徐々にエントロピーを放出し続け、巨大な電子比熱係数を与えているように見える。 $C(T)/T$ と $\chi(T)$ の低温における振る舞いから $x=0.9$ と $x=1.0$ の間で何らかの劇的な変化が起きていると考えられる。 $x=1.0$ における巨大な $C(T)/T$ の切片は、少なくともスピングラス相で見られるような単純な磁気比熱の寄与とは考えにくい。

4.4 第4章のまとめ

第4章では LiV_2O_4 を f 電子系と同様のモデルでとらえることができるか、そして、スピネル構造の特異性に起因した磁気的なフラストレーションは重い電子状態の形成に関わっているか、という問題について検討した。

第4.1節では LiV_2O_4 の電気抵抗の振る舞いを近藤格子としてとらえることができる典型的な f 電子系化合物のものと比較した。 $T > T_{\text{coh}}$ では伝導は非常にインコヒーレントであり、見かけ上は金属的であっても f 電子系とは異なり高温では単純な金属としてはとらえられないということを示した。このことは LiV_2O_4 が絶縁体に近い金属であることを示唆しているように思える。

第4.2節では LiV_2O_4 が高圧下で絶縁体に転移してしまうことを示した。このことは第4.1節で予想したことを裏付けているように思える。この現象は f 電子系の高圧効果で観測されている現象と明らかに異なっている。 $P-T$ 相図上で、重い電子状態は絶縁体相に隣接しているように見える。このことはキャリアがまさに局在する寸前の状況にあることを示しているように思える。

第4.3節では LiV_2O_4 モット絶縁体 ZnV_2O_4 にホールドープをするという観点から眺めた。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱の測定結果は、磁気的フラストレーションが重い電子状態の形成に寄与しているという描像を支持していると考えられる。

第5章 討論

第4.3節では重い電子状態形成において磁気的フラストレーションが本質的に重要な寄与をしている可能性があることを述べた。第4.2節では LiV_2O_4 が高圧下でおそらく電荷秩序を引き起こしている可能性が高いこと、また、高圧絶縁体相が $P-T$ 相図中で重い電子状態に隣接しているように見えることについて述べた。さらにたとえば LiV_2O_4 のさまざまな物理量の温度変化をよく眺めると電荷とスピンの自由度だけで説明することは難しいが軌道縮退の効果を考慮に入れるとうまく説明できそうな現象が幾つか見受けられる。上で述べた3つの概念は LiV_2O_4 の物性を議論する際のキーワードであると思われる。次の節ではこの3つの切り口から LiV_2O_4 を眺め直してみたい。

5.1 磁気的フラストレーション

磁気的フラストレーションの強さの評価

スピングラス現象は強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用が空間的にランダムに入り混じり互いに競合した状況で起こる。この状況を磁気的に「フラストレートしている」という。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の磁気的フラストレーションの「強さ」というものを評価してみよう。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の帯磁率測定の結果 [79] の高温部分から見積もられる Weiss 温度 Θ_{CW} はどの x の値でも 400K から 500K 程度である。通常の磁性体の場合は $T > \Theta_{\text{CW}}$ より高温では $\chi(T)$ は Curie-Weiss 則によく従い、 $T \sim \Theta_{\text{CW}}$ 付近から局在磁気スピン間の相互作用により Curie-Weiss 則からずれはじめ、 $T < \Theta_{\text{CW}}/5$ 程度の温度で磁気的長距離秩序を持つと言われている [82]。ところが、一部の磁性体では結晶構造上の特異性から磁気秩序が Θ_{CW} よりも圧倒的に低い温度まで抑えられている。磁気的不安定性を評価するために Θ_{CW} と磁気転移温度 T_c の比で定義される frustration function f を見積ると、表 5.1 のようにまとめられる [82]。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ では全ての組成で f は 20 程度であり、幾何学的フラストレーションが強い物質や、量子揺らぎが強いことで知られる一次元量子磁性体に匹敵する値となっている。

磁気的フラストレーションの起源

磁気的応答 (帯磁率) では普通のフラストレート磁性体のように見えるのに熱的応答 (比熱) はそのように見えないのはなぜであろうか。スピネル構造における B-sublattice は 3次元版のカゴメ格子とも捉えられる点で 2次元カゴメ格子である $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ との関連があることは期待できる。 $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ の場合は 2次元磁性体であるので、 $C(T)/T \sim T$ という振る舞いは短距離秩序をもった領域が出来ていないか、つまり、 $C(T) \propto T^2$ 的振る舞いを示すような二次元的磁気的短距離秩序を持ったクラスターが形成されている可能性を検討する必要があった。というのも 2次元反強磁性体ではスピン波の分散は $\omega \sim k^2$ に従い、このため比熱は $C(T) \sim T^2$ にしたがうことが知られているからである。スピネルの B-sublattice の場合は 3次元格子なのでそのような検討をする必要はないと考えられる。なぜなら、3次元強磁性体の比熱は $C \sim T^{3/2}$ に従い、3次

	dim	lattice	T_c	f	基底状態	Spin
Sr_2CuO_3	1	chain	5	~200	AF	1/2
$\alpha\text{-Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$	1	chain	35	16	SP	1/2
La_2CuO_4	2	square	250	~10	AF	1/2
$\text{Ga}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_2$	2	triangular	0.7	16	SG	7/2
$\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$	2	kagome	3	150	SG	3/2
ZnCr_2O_4	3	B-spinel	15	25	AF	3/2
ZnV_2O_4	3	B-spinel	37	~20	AF	1
LiV_2O_4	3	B-spinel	—	—	Fermi liquid	1,1/2

表 5.1: さまざまな磁性体における frustration function f 。"f"は $f \equiv \Theta_{CW}/T_c$ で定義されている。一次元に関しては $\Theta_{CW} = J/k_B$ である。AF, SP, SG はそれぞれ反強磁性、スピンバイエルズ、スピングラスを表す。この表は [82] から引用したものに、筆者がいくつかの物質に関するデータを付け加えたものである。

元反強磁性体の場合は $C \sim T^3$ に従うからである。このことから $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ のスピングラス相で見られる $C(T)/T \sim T$ という振る舞いは短距離秩序を持ったクラスターによるものではなく、スピングラス相特有のものであると考えられる。さらに $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ の比熱の振る舞いはポンドランダムネスではなく幾何学的フラストレーションが原因であると考えられている [84]。したがって各バナジウムイオンの磁気モーメントの大きさが等しいと仮定すれば、 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ においてスピングラスを生み出している原因もポンドランダムネスの影響ではなくおそらく幾何学的フラストレーションによるものであると考えられる。このことは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のスピングラス相 [89] では J のランダムネスがスピングラスの原因と考えられていることと対照的である。通常の磁性体の場合、次元性の違いにより比熱の温度依存性は異なるのが普通であるが、カゴメ格子と $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ のスピングラス相で比熱が同じ温度依存性を示す原因は不明である。

$\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$

それでは磁気的フラストレーションが問題となりうる構造を持つ物質で LiV_2O_4 以外に重い電子挙動が見られる物質があるであろうか。そのことを見るために $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ について議論してみたい。この物質では Mn 副格子はスピネルの B-site と同じ構造を持つ。電子比熱係数は 150 mJ/molK^2 という通常の金属と比較して 2 桁程度大きな値を示す。1.8K まで磁気秩序を持たない。 $(\text{Y}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ では $x > 0.05$ でスピングラス的振る舞いが観測されている。このことは $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ が LiV_2O_4 と同様に幾何学的フラストレーションの効果が明らかに強いシステムの近傍にあることと類似している。

参照物質: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{VO}_3$

磁気的フラストレーションが問題となりうる物質で見られている現象 (たとえば巨大な電子比熱) が磁気的フラストレーションが問題とならないような物質で見られるか否かを議論しておくことは重要である。

ここでは幾何学的フラストレーションの効果を議論するために、幾何学的フラストレーション

5.1. 磁気的フラストレーション

が問題とならない構造を持つ $R_{1-x}A_x\text{VO}_3$ という化学式で表されるペロブスカイト型バナジウム酸化物を参照物質として眺めてみる。 LiV_2O_4 とは異なり、 $R_{1-x}A_x\text{VO}_3$ では VO_6 八面体の歪みは tetragonal であるが、ここでは VO_6 八面体の歪みの効果は無視することにする。この構造では幾何学的フラストレーションがなく、そのため隣り合うバナジウムイオンの磁気モーメントどうしが反強磁性的に結合していたとしても、全ての最近接対で反平行であるような反強磁性構造が可能である。どのバナジウムイオンの最近接バナジウムイオン数もスピネル構造と同じく 6 個となっている。実際母体絶縁体である $R\text{VO}_3$ では図 5.1(左) に示すような反強磁性構造が実現している。3 価の R を 2 価の A で置換していくと反強磁性転移は低温に抑えられていき、 $x \sim 0.2$ 付近で金属絶縁体転移する (図 5.1(右))。 $0.2 \leq x \leq 0.3$ では電気抵抗に $T^{3/2}$ という振る舞いが見られる。このような振る舞いは反強磁性量子臨界点近傍で観測されることが期待されており、 V_{2-y}O_3 、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ で観測されている。 $x = 0.5$ ではバナジウム当たりの電子数は 1.5 個となっている。 $x = 0.5$ では LiV_2O_4 と最近接バナジウム数と電子数が同じで、V-sublattice の構造だけ異なっているということになる。 $x = 1.0$ では常磁性金属的な振る舞いが見られる。電気抵抗には室温付近まで T^2 の振る舞いが見られる。磁化率はバウリ常磁性を示す。 $x = 1.0$ における電子比熱係数は $A = \text{Sr}$ では 8.18 mJ/molK^2 、 $A = \text{Ca}$ では 9.25 mJ/molK^2 となっている [91]。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ で x を 1 から金属絶縁体転移に向けて近づけていくと $x = 0.27$ で電子比熱係数 γ は最大の値となり、その値は 60 mJ/molK^2 に達する [92]。 $0.3 \leq x \leq 1$ では常磁性金属的な振る舞いが見られる。この x の範囲では物性は x の変化とともに連続的に変化し、電子比熱係数 γ も x の増加とともに単調に減少すると考えられる。 LiV_2O_4 と電子数が等しくなる $x = 0.5$ における電子比熱係数の値は大きく見積もっても 30 mJ/molK^2 程度であることが期待される。この値は LiV_2O_4 の電子比熱係数と比較すると 1/6 から 1/7 程度である。このことから、飛び移り積分の大きさの違いと VO_6 八面体の歪みの効果は無視するとすれば、幾何学的フラストレーションがなく金属絶縁体転移から十分離れたところにある場合は準粒子の有効質量の増大はそれほど大きくないように見える。

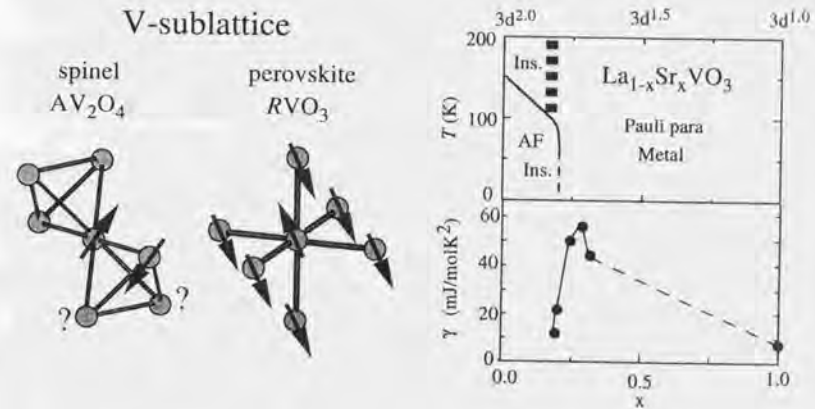


図 5.1: LiV_2O_4 と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の V-sublattice (右)、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の相図と電子比熱係数 [91, 92] (左)。

5.2 電荷秩序

Verwey 転移との比較

LiV_2O_4 が高圧下低温で金属から絶縁体に転移してしまう現象は LiV_2O_4 と同じスピネル構造を持った Fe_3O_4 における Verwey 転移を想起させる [17]。しかしながら、 LiV_2O_4 と同じ結晶構造を持つ Fe_3O_4 で見られる電荷秩序状態には幾つか明らかな違いがある。まず第一に Fe_3O_4 では常圧下で金属絶縁体転移が起きるのに対し、 LiV_2O_4 では高圧下でしか金属絶縁体転移が起きないことである。第二に Fe_3O_4 において Verwey 転移で見られるような電気抵抗の飛びが LiV_2O_4 では見られないことである。このことは Verwey 転移で生じる cubic から tetragonal への構造相転移が LiV_2O_4 では起こらないことを示している可能性がある。また、圧力の不均一による金属と絶縁体の 2 相が共存している可能性もある。第三の違いは、 Fe_3O_4 [19] でも、同様に電荷秩序状態を示す Ti_4O_7 [74] においても電荷秩序状態が形成される温度は圧力とともに低温に抑えられていることである。 Fe_3O_4 では spinless Hubbard model を用いた考察から、次近接サイト間のクーロン反発エネルギー U_2 を $U_2 = 0$ として最近接サイト間のクーロン反発エネルギー U_1 のみを考慮すると電荷は短距離秩序のみを持ち多数の電子配置が縮退を持った状況が実現し、次近接サイト間のクーロン反発エネルギー U_2 も考慮すると U_1 のみを考慮したとき残っていた縮退が解け、Verwey 転移が安定化されることが予想されている [75]。高圧下での連続的な転移が本当であるとする、 LiV_2O_4 では Fe_3O_4 における ferrimagnetic 転移温度 ($T_c = 858 \text{ K}$) と Verwey 転移温度 ($T_v = 120 \text{ K}$) の間で起こっているような、オーダーしたくてもできないような状況が最低温まで続いているのかもしれない。

圧力による金属から絶縁体への転移

LiV_2O_4 のように圧力下で金属から絶縁体に転移し、さらに転移が連続的に起こっているように見えるものとして、 LiV_2O_4 と同様にキャリア数が簡単な分数であらわされる CuIr_2Se_4 と $(\text{DMeDCNQI})_2\text{Cu}$ が挙げられる。

興味深いことに CuIr_2Se_4 の結晶構造は LiV_2O_4 と同じスピネル構造である。光電子分光から Cu は非磁性の Cu^{1+} であることが分かっている。Ir の価数は LiV_2O_4 と同じ 3.5+ であり、Ir あたりの電子数は 1/2 個である。この電子数は LiTi_2O_4 における Ti 一個あたりの電子数とおなじである。 CuIr_2Se_4 は圧力を増加していくと低温で電気抵抗が急激に上昇していき、5.5 GPa 下では 8.5 GPa 下の LiV_2O_4 と同様に最低温まで電気抵抗が発散していく (図 5.2)。 LiV_2O_4 の場合と同様に相転移に対応するような電気抵抗の飛びは見られていない。5.5 GPa 以下では構造相転移はみられず、構造は cubic のままである。このような現象が見られる原因として、高圧下で $\text{Ir}^{3.5+}$ から Ir^{3+} と Ir^{4+} に分離する可能性が指摘されている [76]。

一方、 $(\text{DMeDCNQI})_2\text{Cu}$ における Cu の平均価数は +4/3 である。この値は Cu^{1+} と Cu^{2+} が 2:1 で存在することに対応しており、ホール濃度が 1/3 ということになる。金属状態では局在スピンは検知されないで混合原子価状態にあると考えられている。絶縁体状態では結晶の c 軸方向に元の単位胞 3 つを新たな周期とする超格子が現れる。このとき同時に Cu イオンが $\text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{2+}$ と周期的に配列している。あらたな単位胞にあるホールどうしの強いクーロン相互作用のために電荷秩序が起こったと考えられている [77]。

5.2. 電荷秩序

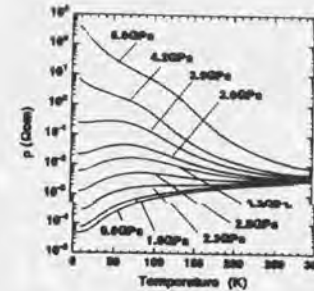


図 5.2: スピネル型セレン化物 CuIr_2Se_4 の圧力効果。 LiV_2O_4 と同様に圧力の増加とともに抵抗が増加していく [76]。

電荷フラストレーション

高圧下の LiV_2O_4 をはじめとして、 Fe_3O_4 、 LiMn_2O_4 、 CuIr_2Se_4 といった B サイトのイオン一個あたりの有効キャリア数が 1/2 となっている様々なスピネル型化合物において、低温で金属絶縁体転移が見られる理由について考察してみる。

スピネル構造で電子が波として見做せず、粒として見做す方が適当な非常にインコヒーレントな状態を考える。 LiV_2O_4 では圧力下で非金属的 ($d\rho(T)/T < 0$) な振る舞いが見られる領域では電子の平均自由行程は最近接バナジウム間距離と同程度かそれ以下となっており、上の条件はほぼ満たされていると考えられる。この状況で B-sublattice の半分に電子を 1 個ずつ置くことを考える。この条件下では B イオンからなるどの四面体をとっても必ず電子があるところとないところは 2 個ずつあることになる (Anderson の条件 [16])。i 番目の位置にある B イオンの電子数を n_i とすると平均電子数 1/2 からのずれは $(n_i - 1/2)$ となる。最近接サイト間のクーロン反発エネルギー U_1 は

$$U_1 = C \frac{e^2}{d} (n_i - 1/2)(n_j - 1/2) \quad (5.1)$$

という形にかけると、ここで d は最近接 B イオン間距離であり、 C は正の定数である。 $(n_i - 1/2) = 1/2$ を擬スピン上向き、 $(n_i - 1/2) = -1/2$ を擬スピン下向きに対応させると擬スピンの反強磁性イジングモデルに書き換えられる。結晶構造が cubic である場合は全ての結合が等価である。第 1.2.1 節で述べたように、スピネル構造の B-sublattice の磁気モーメントが隣のサイトの磁気モーメントと反強磁性的に結合している場合、幾何学的フラストレーションにより各サイトのスピンを安定に配置することができない。このような状況でスピンのフラストレーションを解消する一つの方法として結晶構造の対称性を落として結合の強さを非等価にするという方法が考えられる。 Fe_3O_4 で見られている cubic から orthorhombic への構造相転移はまさにそのような現象であると考えられる。 ZnV_2O_4 における cubic から tetragonal への構造相転移も実スピンにおいて同様な現象が起こっているのではないかと考えられる。 ZnV_2O_4 で構造相転移に対応して帯磁率に飛びが見られたのと同様に、 Fe_3O_4 でも構造相転移にともなう擬スピンの磁化率に飛びが見られるはずである。擬スピンは実際には電荷密度であったので、 Fe_3O_4 では実際には伝導度の飛びが観測されると考えられる。これが Fe_3O_4 における構造相転移に対応した電気抵抗の飛びに対応していると思わ

れる。構造相転移が起きずに cubic のままである場合には擬スピンは order したくてもできない、つまり電荷を安定に配置することができず、order したくてもできない状況にあるという可能性がある。LiV₂O₄ で本当にこのようなことが起こっているとすると、電荷秩序は長距離秩序ではなく短距離的な(部分的な)ものである可能性がある。このように考えると LiV₂O₄ では電荷フラストレーションという概念もキーワードになる可能性があるかもしれない。ただし、LiV₂O₄ の常圧下で見られるように低温で良い金属状態に突入することができれば、各 B イオンにおける電荷密度が等しくなり電荷フラストレーションは自然に解消されるものと考えられる。ここでの議論では電子の飛び移りによるエネルギーの利得の効果を考慮していない。しかしながら、CuIr₂(S,Se)₄ の電気的な相図を上で述べた方法で擬スピンの磁気相図として見直してみると Li₂Zn_{1-x}V₂O₄ の磁気相図と驚くほど類似した相図が得られる。このことは上で述べた議論によってある程度うまく現象を説明できていることを示しているように思われる。

5.3 軌道の自由度

f 電子系においては f 電子の軌道縮退の効果が本質的に重要であることが知られている特に近年、非フェルミ液体状態を示す重い電子系を理解する上で重要な概念であるということが認識されるようになってきた。一方、バナジウム酸化物では t_{2g} 軌道が部分的に占有されるため、軌道縮退が問題になることが多い。第 1.3 節で述べたように LiV₂O₄ でも軌道の自由度の問題になり得ることを述べた。そのことを示す決定的な証拠はないが、軌道の自由度が重要であることを示すと思われる状況証拠的な結果が幾つか見られている。

ZnV₂O₄ との比較

第 4.3 節で LiV₂O₄ をモット絶縁体である ZnV₂O₄ にホールをドープしたものであるという考え方を示した。LiV₂O₄ における母体である ZnV₂O₄ では軌道縮退の効果が期待される。通常、反強磁性体では Weiss 温度付近から近接スピン間の相互作用の効果が効きはじめ、スピンの自由度の凍結が始まる。ZnV₂O₄ の帯磁率から見積もられた Weiss 温度は 500K 程度である [36]。ZnV₂O₄ の反強磁性転移温度 T_N は 40K 程度であるため、おおざっぱに T_N におけるスピンの残留エントロピーを見積もると全体の T_N/Θ_{CW} ~ 10% 程度となっているはずである。Weiss 温度の 15 残留エントロピーが 50 そのように考えると、60K 付近における Rlog2 程度のエントロピーはスピン自由度によるものではなく、おそらく軌道自由度によるものと期待される。

構造相転移より上の温度 T > T_i における VO₆ 八面体の trigonal な歪みによる t_{2g} 軌道のわずかな分裂は無視でき、立方晶から斜方晶へ構造相転移した後 (T < T_i) で VO₆ 八面体が tetragonal に歪むことにより t_{2g} 軌道が d_{xy} と d_{y_z}, d_{z_x} に分裂すると仮定する。MgV₂O₄ の中性子回折の結果から T < T_i では d_{xy} の方が他の 2 つの軌道よりもエネルギー的に低いと考えられる [90]。構造相転移 T_i より上の温度で 3 重に縮退した t_{2g} 軌道に 2 つの電子を入れる場合の数は 3 である。ZnV₂O₄ 1 分子式あたり 2 つのバナジウムがあるため、T >> T_i では軌道のエントロピーは 2Rlog3 となる。T < T_i ではエネルギー的に下にある d_{xy} に 1 個の電子が入り、2 重縮退の d_{y_z}, d_{z_x} に 1 個の電子が入るため軌道の自由度は 2 となり、分子式あたり 2Rlog2 の軌道の自由度が残ることになる。そのように考えると、構造相転移にともない解放されるエントロピー ΔS は ΔS = 2Rlog3 - 2Rlog2 = 6.7J/molK² となる。この値は構造相転移と反強磁性転移の間で解放されるエントロピーの実験値 ΔS_{exp} と同程度であり (図 5.3)、上で述べた描像である程度うまく説明できているように思える。

最低温まで立方晶のままである LiV₂O₄ では上で述べた ZnV₂O₄ で見られる軌道の自由度の凍

5.3. 軌道の自由度

結が抑えられていると考えられる。LiV₂O₄ における 50K 付近でのエントロピーは ZnV₂O₄ と同程度であり、ZnV₂O₄ と異なり LiV₂O₄ ではこのエントロピーが最低温までゆっくりと解放されていく。凍結されない軌道の自由度が巨大な電子比熱係数に寄与している可能性がある。

ZnV₂O₄ における残留エントロピーはスピンと軌道の足しあわせであると考えられる。軌道の役割をさらに明確にするためにリファレンスとして軌道の自由度のない ZnCr₂O₄ (t_{2g}³) の比熱測定の結果と比較を行うことが重要であると考えられる。

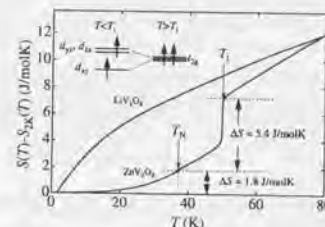


図 5.3: ZnV₂O₄ と LiV₂O₄ のエントロピーの温度変化。

LiV₂O₄ のエントロピーが 2Rlog2 で停留しないこと

高温部分からはバナジウムイオン 1 個あたりスピン 1/2 が 1 個いることに対応している。このことから、T_K より十分高温では局在スピンの自由度を取り戻し 2Rlog2 のエントロピーを出すことが期待される。Johnston らによって指摘されているように、70K 付近でエントロピーは 2Rlog2 を越えて大きくなっている。このことは、スピンの自由度だけでは説明できないことを示唆しているように思われる。

電子比熱の低温部分をスピンの寄与と考え、スピン 1/2 の近藤モデルでフィットし、C(T)/T からスピンの寄与を差し引くと、100K における「電子比熱係数」は 65mJ/molK² となっている。この値は V_{2-y}O₃ のモット転移近傍の組成の電子比熱係数と同程度である。100K における比熱のスピン以外の寄与を全て電子によるものと考え、ウィルソン比を 1 と仮定して χ_{Pauli} を見積もると χ_{Pauli} = 9.6 × 10⁻⁴ emu/mol となる。すると 500K 付近で χ_{Pauli} が帯磁率の絶対値を上回ってしまう。これは不合理である。逆に帯磁率の高温部分をスピン 1/2 による Curie 常磁性と Pauli 常磁性 χ_{Pauli} と VanVleck 常磁性 χ_{VV}、閉核の反磁性 χ_{core} の和であると仮定する。帯磁率の温度変化からフィッティングによって χ₀ = χ_{Pauli} + χ_{VV} + χ_{core} を求め、χ_{VV} と χ_{core} を差し引くことによって χ_{Pauli} を求めることができる。χ_{VV} と χ_{core} は Appendix 2 からそれぞれ 4.44 × 10⁻⁴ emu/f.u.mol、6.3 × 10⁻⁵ emu/f.u.mol となっている。これらの値から χ_{Pauli} は 3.3 × 10⁻⁴ emu/mol 程度となる。100K 付近でウィルソン比が 1 になっていると仮定して、χ_{Pauli} から電子の状態密度を見積もると 22mJ/molK² となる。したがって、100K における C(T)/T の値のうち、43mJ/molK² がスピンと電子からでは説明がつかないということになる。残りの部分はスピンと電子以外の、おそらく軌道の自由度からの寄与でないかと疑われる。

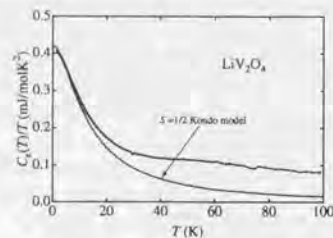


図 5.4: LiV_2O_4 のエントロピーの温度変化は局在スピンと電子比熱の寄与だけでは説明できない。

ホール係数

第 3.2.2 節で LiV_2O_4 のホール係数の温度変化において、50K より下で急激な温度変化が見られ、10K 付近に鋭いピークが見られることについて述べた。ホール係数の温度変化にピークが見られる現象は軌道縮退のない銅酸化物高温超伝導体にも見られる。しかしながら、高温超伝導体の場合はホール係数に帯磁率や抵抗率の温度変化との対応が見られていないことから、高温超伝導体の場合は異常ホール効果によるものではないと考えられている。それに対して LiV_2O_4 の場合はホール係数のピークは帯磁率のピークと対応しているように見えており、抵抗率の温度変化にも対応しているように見える。このことから、ホール係数の激しい温度変化は異常ホール効果によるものである可能性があるといえる。一般に異常ホール効果は軌道縮退がないと生じないと考えられている。したがって、 LiV_2O_4 のホール係数の結果は LiV_2O_4 においても f 電子系と同様に軌道縮退の効果が重要であることを示している可能性がある。

圧力誘起金属絶縁体転移

LiV_2O_4 の高圧下の金属絶縁体転移は現段階では電荷秩序によるものである可能性が高いと考えられる。Mn 系酸化物では電荷秩序は軌道秩序と関係があることが知られている。電荷秩序は必ずしも軌道秩序と関係あるわけではないが、軌道の自由度が残る LiV_2O_4 における金属絶縁体転移が電荷秩序によるものであるならば、軌道の自由度が絡んでいる可能性はあると思われる。

5.4 遷移金属酸化物における LiV_2O_4 の位置づけ

軽い遷移金属の一種であるバナジウムが酸化物中でとりうる価数は V^{2+} から V^{5+} であり、Cu や Ni などの重い遷移金属と比べて自由度が高い。フィリングが不完全なバナジウム酸化物ではスピンの自由度あるいは軌道の自由度が完全に埋め尽くされず、このことがバナジウム酸化物で興味深い現象が起こる原因になっていると考えられる。 LiV_2O_4 では V 副格子が 3 次元版のカゴメ格子を構成しているために、すべてのサイトのスピンを反強磁性的に配置することができない。このことは他のバナジウム酸化物である V_2O_3 と RVO_3 で隣接サイトのスピン間をすべて反強磁性的に配列することが可能であることと対照的である。一般に 3 次元物質は量子揺らぎの効果は小さいと考えられているが、スピネル構造をとる LiV_2O_4 では磁気的フラストレーションにより例外的に

5.4 遷移金属酸化物における LiV_2O_4 の位置づけ

揺らぎの効果が大きくなっていると考えられる。この観点からすると、 LiV_2O_4 は一次元スピン鎖を持つ NaV_2O_5 や Sr_2CuO_3 、V 副格子が二次元三角格子を形成する LiVO_2 や $\text{Ga}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_2$ 、あるいはカゴメ格子系である $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ などと同様に、量子揺らぎが大きい系としての側面を持っていると考えられる。高圧下の LiV_2O_4 をはじめとして、 Fe_3O_4 、 LiMn_2O_4 、あるいは CuIr_2Se_4 などのキャリア数が半整数であるスピネル型化合物で金属絶縁体転移が見られることから、スピネル化合物は電荷秩序に対して非常に不安定であると考えられる。電荷秩序を示すという意味では Ti_4O_7 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 、Mn 系酸化物 ($\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, etc.) と同じ仲間属すると考えられる。第 5.2 節で見たように、 LiV_2O_4 においては軌道縮退の効果が重要である可能性がある。この観点からすると、 LiV_2O_4 は軌道縮退の効果が重要であると言われている他の V 系酸化物 (V_2O_3 [12]、 LiVO_2 [14]、 RVO_3 [15], etc.) あるいは Mn 系酸化物 ($\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, etc.) と同じ仲間属すると考えられる。 LiV_2O_4 は常圧下では全温度領域で見かけ上は金属的な電気伝導を示すが、第 4.1 節で見たように高温では $k_{\text{F}}l \sim 1$ を破る異常な振る舞いが見られる。この観点では LiV_2O_4 は V_2O_3 [64]、Ti 系酸化物 [65]、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [67] と同じ種類に分類される。

第6章 まとめ

本研究の主題の一つは電気抵抗、ホール係数、比熱、帯磁率という最も基本的な輸送現象および熱力学的性質からのアプローチで LiV_2O_4 が本当に重い電子挙動を示すかどうかということを確認することにあった。もう一つの主題は、 LiV_2O_4 が本当に重い電子挙動を示すならば、そのメカニズムは f 電子系のもと同じであるか、もしそうでないならばどのようなメカニズムによって重い電子挙動を示しているのかについて理解を進めようという点にあった。この二点が本研究の最大の特徴である。

第一の主題に関しては以下のことが明らかになった。

- 水熱合成法により LiV_2O_4 単結晶を合成した。
- LiV_2O_4 単結晶試料の比熱、磁化率の測定結果は非金属的な多結晶試料の結果を本質的に再現した。
- 電気抵抗の測定結果から、これまで報告されている多結晶試料とは異なり、単結晶試料は確かに最低温まで金属的な電気伝導を示すということが分かった。このことと熱力学的性質の測定結果をあわせると LiV_2O_4 は確かに重い電子挙動を示すことができる。
- 電気抵抗の最低温付近の温度依存性は温度 T の2乗に最もよく合うように見える。この結果は低温でフェルミ液体が形成されていることを示唆している。このことは NMR で低温において Korringa 的 [28] 振る舞いが見られることとコンシステントである。
- 電気抵抗の T^2 の比例係数 A と電子比熱係数 γ は Kadowaki-Woods の関係をほぼ満たす。

以上のことから

- LiV_2O_4 では確かに低温で有効質量の増大したフェルミ液体が形成されている

ということが結論できる。

中性子弾性散乱からは 50K 以下で重い電子挙動を示す f 電子系化合物のように反強磁性スピン揺らぎが強いことが示されているが [39]、 $\rho(T)$ で低温で $T^{3/2}$ という振る舞いが見えていないことからすると、 LiV_2O_4 は反強磁性量子臨界点からは離れているものと思われる。

ホール係数と磁気抵抗からは以下のことが明らかになった。

- ホール係数は帯磁率の温度変化に対応するように 10K 付近で鋭い正值のピークを示す。このような振る舞いは多くの f 電子系化合物で観測されている。
- 磁気抵抗は高温ではほぼ等方的に負に出ている。低温 ($T < 25\text{K}$) では横磁気抵抗は大きな正の磁気抵抗が見られるが、縦磁気抵抗は高温側と同様に負の磁気抵抗が出ている。このことから、高温側ではスピン磁気抵抗が支配的で、低温では軌道磁気抵抗が支配的であると考えられる。

電気抵抗、比熱、磁化率、ホール係数、磁気抵抗の振る舞いはそれぞれ f 電子系のもので非常に良く似ているように見える。さらに、それぞれの物理量で低温において急激な変化が見られるが、そのような変化が見れる温度はどのプローブでも 20K~30K である。このことから

- LiV_2O_4 における重い電子状態形成の特徴的溫度スケール T_{coh} は 20K~30K である

ということが言える。 T_{coh} の前後で、この物質の物理的な描像は劇的に変化しているように見える。 T_{coh} 前後の溫度で見られる物性の劇的な変化は多結晶試料を用いた NMR、熱膨張、中性子弾性散乱においても観測されている。

第二の主題に関してはまず以下に述べる高濃度近藤系との違いが明らかになった。

- LiV_2O_4 電気抵抗の溫度変化を f 電子系のもので詳細に比較した。室温付近より上の溫度では $\rho(T)$ は見かけ上は金属的な伝導を示しているが、電子の波としての振る舞いは見られず、通常の意味の金属としては捉えられないということを示した。このような振る舞いは f 電子系で見られる結果と定性的にも定量的にも異なっており、むしろモット転移に近い金属で見られる振る舞いと似ているように見える。
- 圧力下の電気抵抗を測定した結果、高圧、低温で絶縁体的振る舞いが見られた。この結果は通常 f 電子系で観測される現象と少なくとも見かけ上は正反対であるといえる。

高圧下における LiV_2O_4 の金属絶縁体転移は Fe_3O_4 、 LiMn_2O_4 、あるいは CuIr_2Se_4 などのキャリア数が半整数であるスピネル型化合物で共通して見られる電荷秩序である可能性が高いと考えられる。電荷秩序に対して不安定であることもキャリアを動きにくくする原因の一つになっている可能性がある。

LiV_2O_4 の重い電子状態形成の起源としてスピネル構造の結晶構造の特異性に起因した磁気モーメントの幾何学的フラストレーションの重要性が指摘されている。この点に関して議論するために、 LiV_2O_4 が $\text{Li}_2\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の磁気相図中でスピングラス相に隣接していることに着目した。スピングラスは磁氣的フラストレーションがあるシステムで起こる現象であるため、スピングラス相に隣接した LiV_2O_4 では磁氣的フラストレーションの効果が強いことが期待できる。実際、第 5.1 節で議論したように実際に LiV_2O_4 では磁氣的フラストレーションの効果が強いと考えられる。 $\text{Li}_2\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 固体の比熱を測定した結果から以下のことが分かった。

- $\text{Li}_2\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ のスピングラス相において x が 1 に近づきスピントロピーの解放が低温に押込まれるにしたがって、 $C(T)/T$ のピークが発達していくように見える。最低温まで磁気転移を示さない金属的な LiV_2O_4 では最低温まで徐々にエントロピーを放出し続け、巨大な電子比熱係数を与えているように見える。
- ただし、 $C(T)/T$ と $\chi(T)$ の x 依存性から、 $x=0.9$ と $x=1.0$ の間で何らかの劇的な変化が起きており、 $x=1.0$ における巨大な $C(T)/T$ の切片は少なくともスピングラス相で見られるような単純な磁気比熱の寄与とは考えにくい。

このことと第 5.1 節で議論したように、磁氣的フラストレーションが問題にならない参照物質 ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{VO}_3$) では巨大な電子比熱係数が見られていないことから判断すると、磁氣的フラストレーションは確かに重い電子状態形成に重要な寄与をしていると考えられる。

$\text{Li}_2\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱のデータを詳細に検討してみると、第 5.3 節で述べたように軌道縮退の効果が全くないとは考えにくい。軌道の自由度が最低温まで生き残ることも重い電子状態の形成に寄与しているのではないかと考えられる。

LiV_2O_4 における電荷とスピン、そして軌道がどのように絡み合っているかについては本研究だけでは分からないが、 LiV_2O_4 の重い電子状態形成について議論する際に

- 磁氣的フラストレーション、電荷秩序への不安定性、軌道縮退の効果

という概念が鍵となっていると考えられる。

遷移金属酸化物である LiV_2O_4 と f 電子を持つ希土類化合物は一見まったく別物のように感じられる。両者において極めて類似した現象が見られる背景について考えてみる。 LiV_2O_4 ではバナジウム当たりの電子数が 1.5 個であるため、スピンと軌道の自由度が残りうる。一方 f 電子系でもスピン縮退も含めて 14 個の f 軌道が部分的にしか占有されないために、スピンと軌道の自由度が埋まりきらない。 LiV_2O_4 のオンサイトクーロン反発エネルギー U は 2eV 程度というバンド幅 W と同程度の大きさであり電子相関が強いことが期待される。一方希土類やアクチノイド化合物の f 電子は強い遠心力ポテンシャルによって内核に閉じ込められるため、 f 電子の U もやはり非常に大きい。したがって、 LiV_2O_4 でも f 電子系でも強い電子相関によって電荷の自由度が抑えられ、スピンや軌道の自由度が残っている、という共通の舞台設定が浮かび上がる。このような金属ではキャリアはスピンや軌道から激しく散乱を受けるため、高温ではインコヒーレントな金属となっている。反対にスピンや軌道の側から見るとキャリアによって秩序が乱される。このため、高温側は電荷、スピンあるいは軌道のエントロピーが大量に残った不安定な状態である。このような状況にある金属は低温では電荷、スピンあるいは軌道の自由度を無理矢理凍結させるために物質の個別の状況に依存した多様な現象を見せる。 LiV_2O_4 と f 電子系の場合にはコヒーレントな準粒子の形成という形でスピンとスピンとしておそらく軌道の自由度が凍結されるように見える。過剰の残留エントロピーの解放が非常に低温まで抑えられるため、準粒子の有効質量は巨大になる。上で述べた見方に立つと LiV_2O_4 で見られる重い電子挙動もモット転移近傍にあるさまざまな物質で見られる強磁性、反強磁性、電荷秩序、超伝導といったエントロピー解放の一つの形態にすぎず、電子相関の強い遷移金属酸化物で重い電子挙動が見られることは特別不思議なことではないようにも思える。 LiV_2O_4 において f 電子系と同様な現象が観測されたことは、電子相関の強い遷移金属酸化物と f 電子系に対する統一的な視点が必要であることを示しているのかもしれない。今後、強相関物質を統一的視点から眺める研究が進むことを望みたい。

Appendix 1: 帯磁率からの磁性不純物の差し引き

不純物によるキュリー項の算出の仕方を以下に示す。試料の帯磁率を測定する前にバックグラウンドの磁化曲線 $M_{BG}(H)$ と磁気モーメントの温度変化 $M_{BG}(T)$ を測定しておく (図 6.1(左))。 $M_{BG}(H)$ を以下に示す式でフィットする。

$$M_{BG}(H) = \chi_{BG}H + AB_{S_{imp}}(H) \quad (6.1)$$

ここで第一項は反磁性成分バックグラウンドの磁化率の本質部分 χ_{BG} に比例している。第二項はバックグラウンドの磁性不純物の寄与である。 A は定数である。次に試料をマウントした状態で磁化曲線 $M_{exp}(H)$ を様々な温度で測定する。各温度での $M_{exp}(H)$ から $M_{BG}(H)$ を差し引き、横軸を H/T 、縦軸を $M_{exp}(H) - M_{BG}(H)$ にとったものを図 6.1(右) に示す。この曲線を以下の曲線でグローバルフィットした。

$$M = C_{int} \frac{H}{T} + f_{imp} N_A g \mu_B S_{imp} B_{S_{imp}}(x) \quad (6.2)$$

ここで第一項は LiV_2O_4 の磁気モーメントの本質部分であり、 C_{int} はキュリー定数である。第二項は不純物からの寄与であり、 f_{imp} は不純物濃度、 N_A はアボガドロ数、 g は g -因子、 S_{imp} は不純物スピン、 $B_{S_{imp}}(x)$ はブリルアン関数である。 $x = g\mu_B S_{imp} H / k_B T$ である。不純物スピンの濃度は十分薄く、不純物どうしの相互作用は無視できると仮定した。 $M_{exp}(H) - M_{BG}(H)$ から LiV_2O_4 の本質部分 $C_{int} H/T$ を差し引くと不純物の磁化曲線が得られる (図 6.2(左))。全ての温度における磁化曲線がほぼ同じ曲線になっていることがわかる。この曲線をブリルアン関数でフィットすることにより、不純物スピンの大きさ S_{imp} と不純物濃度 f_{imp} を見積もることができる。 $S_{imp} \sim 5/2$ 、 $f_{imp} \sim 0.16$ と見積もられた。不純物は孤立した Fe^{3+} イオンのようなものと考えられる。5.5T 下で測定した磁気モーメントの温度変化の生データ $M_{exp}(T)$ から $M_{BG}(T)$ および不純物キュリー項を差し引くことによって LiV_2O_4 の磁気モーメントの本質部分を抽出することができる。不純物からの寄与は温度の低下にともなって増加していくが、磁場が強いため飽和していく。磁気モーメントの生データから不純物とバックグラウンドの寄与を差し引いた結果、生データで見えていた 15K 付近のピークがよりはっきり現われている。

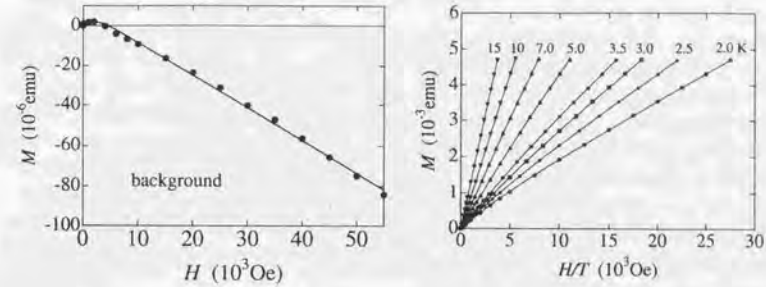


図 6.1: 帯磁率測定の際のバックグラウンドの磁化曲線 (左) およびバックグラウンドの磁化曲線を差し引くことによって得られた試料の磁化曲線 (右)。右の図で横軸は磁場 H を温度 T で割ったもので表している。

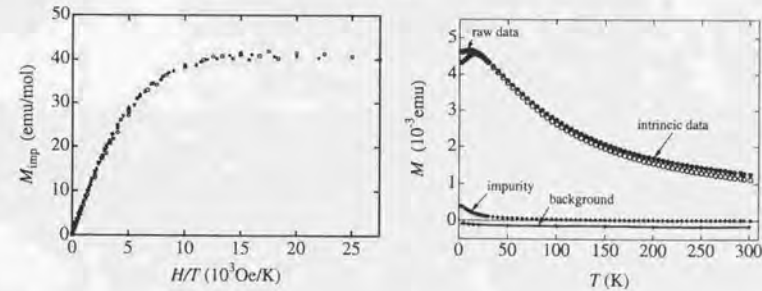


図 6.2: (左) 様々な温度における不純物の磁化曲線を横軸を H/T として表したものの。(右) 磁気モーメントの本質部分は生データから不純物とバックグラウンドを差し引くことによって得られる。

Appendix 2: VanVleck 常磁性、閉核の反磁性

Van Vleck 磁化率

さまざまな Van Vleck 常磁性 χ_{VV} の文献値を示す。LiV₂O₄ と V₂O₃ では 2 emu/V-mol 程度の値であるのに対して、LaVO₃ と VO₂ ではその半分程度になっている。

Material	χ_{VV} (emu/V-mol)	ref.
LiV ₂ O ₄	2.22×10^{-4}	Mahajan(1)
V ₂ O ₃	2.10×10^{-4}	Jones(2)
V ₂ O ₃	2.01×10^{-4}	Takigawa(3)
LaVO ₃	9.20×10^{-5}	Kikuchi(4)
VO ₂	6.50×10^{-5}	Pouget(5)

- (1) A.V.Mahajan, *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 8890 (1998)
- (2) E.D.Jones, Phys. Rev. **137**, A978 (1965)
- (3) M.Takigawa, Phys. Rev. Lett. **76**, 283 (1996)
- (4) J.Kikuchi, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2655 (1996)
- (5) J.P.Pouget, *et al.*, J. Phys. Chem. Solid **33**, 1961 (1972)

閉核の反磁性

各原子の閉核の反磁性 (χ_{core}) の大きさは以下のようにになっている。 χ_{core} の大きさは χ_{VV} よりも一桁小さくなっている。

ion	χ_{core} (emu/V-mol) ⁽⁶⁾	χ_{core} (emu/V-mol) ⁽⁷⁾
Li ⁺	-1×10^{-6}	-6×10^{-7}
V ³⁺		-1×10^{-6}
V ⁴⁺	-7×10^{-6}	-6.9×10^{-6}
O ²⁺	-1.2×10^{-5}	-1.2×10^{-5}

(6) Selwood, Magnetochemistry, 2nd Edition (Interscience, NY, 1956), p.78

(7) Landort-Börnstein, Neue Serie II/8

Appendix 3: 平均自由行程

電子の平均自由行程は電気抵抗から以下の式を用いて評価した。

$$l = \frac{3\pi \hbar}{2 e^2 k_F} \frac{1}{\rho(T)} \quad (6.3)$$

ここで、 \hbar/e^2 は量子ホール抵抗、 k_F はフェルミ波数、 $\rho(T)$ は電気抵抗である。フェルミ面は球であると仮定した。LiV₂O₄ においてバナジウム一個あたりの伝導電子数を 0.5 あるいは 1.5 とすると、 k_F はそれぞれ 0.75 \AA^{-1} 、 1.08 \AA^{-1} となる。通常の重い電子系のシナリオを LiV₂O₄ に当てはめると伝導電子数は高温では 0.5 個であり、低温では 1.5 個に移行する。平均自由行程が格子定数と等しくなるのは 11K(電子数 1.5 個/V) あるいは 38K(電子数 0.5 個/V) であり、最近接バナジウム間距離と等しくなるのは 82K(電子数 1.5 個/V) あるいは 258K(電子数 0.5 個/V) である。この計算では格子定数として室温の値を用いた。格子定数の温度変化は考慮していないが、温度を下げると格子定数は単調に減少していくので[29]、 k_F は上で求めた値よりは大きくなる。したがって、 l は室温より低温では実際は少し短くなり、室温より高温側ではやや長くなると考えられる。

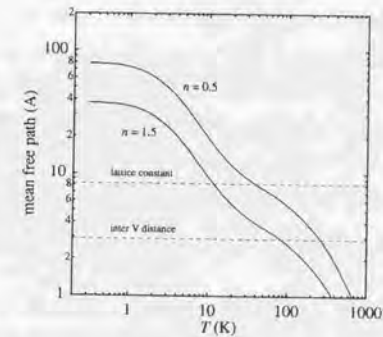


図 6.3: LiV₂O₄ の電気抵抗の温度変化から計算した電子の平均自由行程の温度依存性。

Appendix 4 : さまざまな金属の電気抵抗

Material	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	A ($\mu\Omega\text{cm K}^{-2}$)	$\rho(T=300\text{K})$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	γ ($\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^2$)
LiV_2O_4	21.2	2.0	800	350~420
CeAl_3	0.77	35	65	1620
CeCu_6	18.1/5.71/10.6	111	70/70/70	1300
CeCu_2Si_2	4.8	10.7	90	1000
URu_2Si_2	33	0.17/0.10	324/169	180
UPt_3	0.5	2.0	130	450
UAl_2	17	0.053	190	142
UBe_{13}	18	-	107	1100
Pd	4.28×10^{-4}	6.4×10^{-5}	10	10
Na	0.9×10^{-3}	1.0×10^{-6}	5	1.5

表 6.1: さまざまな金属の電気抵抗と電子比熱係数 γ [48]。 ρ_0 、 A 、 $\rho(T=300\text{K})$ はそれぞれ残留抵抗、 T^2 項の比例係数、および 300K における電気抵抗率の値である。

参考文献

- [1] N. F. Mott, *Metal - Insulator - Transitions* (Taylor and Francis, London) (1974); N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **A62**, 416 (1949).
- [2] W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. B **2**, 4302 (1970).
- [3] H. Yakoyama and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 1490 (1987a); J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 3582 (1987b).
- [4] E. H. Lieb and F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [5] M. J. Rozenberg, X. Y. Zhang and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **69**, 1236 (1992).
- [6] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauta and M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [7] G. Kotliar and G. Moeller, *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals*, eds. A. Fujimori and Y. Tokura, (Springer-Verlag) (1995) p15-27.
- [8] M. J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, J. M. Honig, and P. Metcalf, Phys. Rev. Lett. **75**, 105 (1995).
- [9] M. J. Rozenberg, G. Kotliar and X. Y. Zhang, Phys. Rev. B **49**, 10181 (1994).
- [10] S. A. Carter, T. F. Rosenbaum, P. Metcalf, J. M. Honig, and J. Spalek, Phys. Rev. B **48** 16841 (1993).
- [11] S. A. Carter, T. F. Rosenbaum, M. Lu, H. M. Jaeger, P. Metcalf, J. M. Honig, and J. Spalek, Phys. Rev. B **49** 7898 (1994).
- [12] C. C. Castellani, C. R. Natoli, J. Ranninger, Phys. Rev. B **18**, 4945, 4967, 5001 (1978).
- [13] C. Kim, A. Y. Matsuura, Z.-X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, and, S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **77** 4054 (1996).
- [14] H. F. Pen, J. van den Brink, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **78**, 1323 (1997).
- [15] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura, T. Asada, Phys. Rev. B **53**, 12742 (1996).
- [16] P. W. Anderson, Phys. Rev. **102**, 1008 (1956).
- [17] E. J. W. Verwey, Nature **144**, 327 (1939).
- [18] P. A. Miles, W. B. Westphal, and A. von Hippel, Rev. Mod. Phys. **29** 279 (1957).

- [19] G. A. Samara, Phys. Rev. Lett. **21** 795 (1968).
- [20] J. Rodriguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, and M. Herivieu, Phys. Rev. Lett. **81** 4660 (1998).
- [21] D. C. Johnston, J. Low Temp. Phys. **25**, 145 (1976).
- [22] S. Satpathy and R. Martin, Phys. Rev. B **36**, 7269 (1987).
- [23] S. Kondo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997).
- [24] G. R. Stewart *et al.*, Phys. Rev. Lett. **52**, 679 (1984).
- [25] D. B. Rogers, J. L. Gilson and T. E. Gier, Solid State Commun. **5**, 263 (1967).
- [26] S. Kondo, D. C. Johnston and L. L. Miller, Phys. Rev. B **59**, 2609, (1999).
- [27] D. C. Johnston, C. A. Swenson and S. Kondo, Phys. Rev. B **59**, 2627 (1999).
- [28] A. V. Mahajan *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 8890 (1998).
- [29] O. Chmaissem *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4866 (1997).
- [30] B. L. Chamberland, and T. A. Hewston, Solid State Commun. **58** 693 (1986).
- [31] J. Merrin *et al.*, J. Mag. Mag. Mat. **177**, 799 (1998).
- [32] Y. Ueda, N. Fujiwara and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 778 (1997).
- [33] V. Eyert *et al.*, Europhys. Lett. **46**, (6) 762 (1999).
- [34] J. Matsumo, A. Fujimori, and L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **60**, 1607 (1999).
- [35] M. Onoda, H. Imai, Y. Amako, H. Nagasawa, Phys. Rev. B **56**, 3760 (1997).
- [36] K. Kawakami, Y. Sakai and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 3174 (1986).
- [37] Y. Nakajima *et al.*, Physica C **185-189**, 719 (1991).
- [38] T. Hayakawa, D. Shimada and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2867 (1989).
- [39] A. Krimmel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 2919 (1999).
- [40] 一色真誠, 修士論文, 東京大学工学系研究科, (1998).
- [41] N. Mōri, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga, and T. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. Series **8**, 182 (1993).
- [42] 斯波弘行, 「固体の電子論」, 丸善, (1996).
- [43] K. Kadowaki and S. B. Woods, Solid State Commun. **58**, 507 (1986).
- [44] K. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **43** 1497 (1977).
- [45] F. Inaba, T. Arima, T. Ishikawa, T. Katsufuji, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **52**, R2221 (1995).
- [46] 宮坂茂樹, 博士論文, 東京大学工学系研究科, (1999).
- [47] 山田耕作, 「電子相関」, 岩波書店, (1993).
- [48] Z. Fisk, D. W. Hess, C. J. Pethick, D. Pines, J. L. Smith, J. D. Thompson, and J. O. Willis, Science, **239**, 33 (1988).
- [49] H. Hiraoka, T. Sada, T. Takabatake, and H. Fujii, Physica, **B186-188**, 703 (1993).
- [50] H. Kontani and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2627 (1994).
- [51] H. R. Krishna-murthy, K. G. Wilson and J. W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **35** 1101 (1975).
- [52] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41, (1961).
- [53] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [54] 近藤淳, 「金属電子論」, 裳華房, (1988).
- [55] K. G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
- [56] P. W. Anderson, J. Phys. C **3**, 2436 (1979).
- [57] K. Yoshida and K. Yamada, Prog. Theor. Phys. Suppl. No.46, 244 (1970).
- [58] M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [59] N. Fujiwara, H. Yasuoka and Y. Ueda, Phys. Rev. B **57**, 3539 (1998).
- [60] V. I. Anisimov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 365 (1999).
- [61] A. Fujimori, K. Kawakami, N. Tsuda, Phys. Rev. B **38**, 7889 (1988).
- [62] 平原榮治, 「重い電子系化合物の物性 [I]」 第2章, 東北大学理学部物理学教室, (1990).
- [63] R. J. Bouchard *et al.*, Mat. Res. Bull. **8**, 489 (1973).
- [64] H. Kuwamoto, J. M. Honig and J. Appel, Phys. Rev. B **25**, 527 (1970).
- [65] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye, Phys. Rev. Lett. **70**, 2126 (1993).
- [66] 総合的な文献としては固体物理 **30** No.3 (1995), 特集 「有機固体物理の新しい展開」.
- [67] H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Phys. Rev. Lett. **69**, 2975 (1992).
- [68] H. Weda, unpublished.
- [69] T. Kagayama and G. Oomi, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 42 (1996).
- [70] G. E. Brodale, R. A. Fisher, and N. E. Phillips, Phys. Rev. Lett. **56**, 390 (1986).
- [71] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moschalkov and S. M. Chudinov, Solid State Commun. **47**, 693 (1983).

- [72] J. D. Thompson, J. O. Willis, C. Godart, D. E. MacLaughlin, and L. C. Gupta, *Solid State Commun.* **56**, 169 (1985).
- [73] J. O. Willis *et al.*, *Phys. Rev.* **B31**, 1654 (1985).
- [74] 外海 透, 博士論文, 東京大学工学系研究科, (1998).
- [75] J. R. Cullen and E. R. Callen, *Phys. Rev. B* **7** 397 (1973).
- [76] T. Furubayashi, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, Y. Kato, and S. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1563 (1997).
- [77] D. Jerome, A. Aumullaer, P. Erk, S. Hunig, and J. U. von Schultz, *J. Phys. C* **21** L203 (1988).
- [78] T. Katsufuji, unpublished.
- [79] Muhtar, F. Takagi, K. Kawakami, N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 3119 (1998).
- [80] H. Mamiya and M. Onoda, *Solid State Commun.* **95** 217 (1995).
- [81] S. Kondo, unpublished.
- [82] A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1994. 24:453-80.
- [83] N. Fujiwara, H. Yasuoka, Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **59** (1999).
- [84] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa and A. S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2070 (1990).
- [85] D. Meschede, F. Steglich, W. Felsch, H. Maletta, and W. Zinn, *Phys. Rev. Lett.* **44** 102 (1980).
- [86] R. R. Galazka, S. Nagata, and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **22** 3344 (1980).
- [87] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35** 1792 (1975) :
- [88] S. Kirkpatrick and D. Sherrington, *Phys. Rev. B* **17** 4384 (1975).
- [89] F. C. Chou, N. R. Belk, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, *Phys. Rev. Lett.* **75** 2204 (1996).
- [90] R. Plumier, A. Tardieu, *C. R. Acad. Sci. Ser.* **257** 3858 (1963).
- [91] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, No. 4 (1998).
- [92] S. Miyasaka, to be published.

謝辞

本研究は東京大学工学系研究科の高木英典教授の御指導のもと行われました。ここに深く謝意を表します。さらに、研究を進めるに当たり多くの方々のご協力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

また、以下の方々には特に感謝します。(五十音順、敬称略) 上田寛(多結晶作製)、大久保達也(単結晶育成)、野原実(議論、実験全般(特に比熱測定))、竹下直(圧力下電気抵抗率測定)、勝藤拓郎(圧力下構造解析)、近藤真一郎(議論及び多結晶作製)、野沢清和(実験指導)、毛利信男(圧力下電気抵抗率測定)、白木剛(単結晶育成)、宮坂茂樹(Hall係数測定)、及び物性研究所高木研究室、物質設計評価施設、工作室のスタッフ、学生の皆様に深く感謝いたします。

最後に、審査をお願いしました朝光敦、内田慎一、辛埴、花栗哲郎、高木英典の各先生方には貴重な御意見を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

