

博士学位論文

超強磁場における遷移金属酸化物の
磁場誘起絶縁体金属転移

(Magnetic field-induced insulator-metal transition in
transition metal oxides at ultrahigh magnetic fields)

李 受妍

博士学位論文

超強磁場における遷移金属酸化物の

磁場誘起絶縁体金属転移

(Magnetic field-induced insulator-metal transition in
transition metal oxides at ultrahigh magnetic fields)

指導教員 松田 康弘 准教授

平成 27 年 2 月

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

物質系専攻

李 受妍

目次

目次

i

第 1 章	序論	2
1.1	はじめに.....	2
1.2	研究目的.....	4
1.3	論文構成.....	4
第 2 章	磁場中の電気抵抗に関する物性	6
2.1	基礎的な理論.....	6
2.1.1	ドルーデモデルでの金属の電気伝導.....	6
2.1.2	久保の線形応答理論.....	9
2.2	代表的な強磁場効果.....	11
2.2.1	ランダウ量子化.....	11
2.2.2	シュブニコフドハース効果.....	12
2.2.3	量子ホール効果.....	15
2.2.4	巨大磁気抵抗効果.....	17
2.3	磁場誘起相転移の電気抵抗測定による検出.....	21
2.3.1	電荷整列と軌道整列.....	21
2.3.2	価数転移.....	25
2.3.3	超伝導-常伝導転移.....	27
第 3 章	強磁場発生と物性研究への応用例	30
3.1	強磁場発生技術.....	30
3.1.1	定常強磁場発生技術の限界.....	30
3.1.2	非破壊型パルスマグネット.....	32
3.1.3	一卷きコイル法.....	33
3.2	破壊型パルスマグネットを用いた研究事例.....	35

3.2.1	光学実験.....	36
3.2.1.1	半導体の光学特性.....	36
3.2.1.2	ファラデー回転.....	39
3.2.2	磁化測定実験.....	42
3.2.2.1	パルス磁場下の磁化測定の原理.....	43
3.2.2.2	磁化測定例.....	44
3.2.3	電気抵抗測定実験.....	47
3.2.3.1	一巻きコイル法による高温超伝導体の超伝導-常伝導転移の研究例.....	47
3.2.3.2	超強磁場研究における本研究の位置づけ.....	50
第4章	超強磁場における電気抵抗測定手法の開発	52
4.1	期待されること.....	52
4.1.1	モット絶縁体を中心にした強相関電子系の絶縁体-金属転移.....	52
4.1.2	コバルト酸化物のスピン転移.....	54
4.1.3	高温超伝導体の磁場誘起相転移.....	54
4.1.4	量子振動（シュブニコフドハース振動）.....	55
4.2	破壊型パルス磁場下の電気抵抗測定.....	55
4.2.1	高速パルス磁場下の電気伝導測定技術上の問題点.....	56
4.2.2	非接触方法と RF 手法の導入.....	58
4.2.3	高周波を用いた磁場中電気抵抗測定の先行研究.....	60
4.2.3.1	トンネルダイオード発振器.....	60
4.2.3.2	RF 透過測定.....	62
4.3	磁場下の高周波電気抵抗測定の開発の実際.....	64
4.3.1	本研究で用いた RF 透過法の原理.....	64
4.3.2	プローブ作成と基本特性.....	68
4.3.2.1	RF コイル.....	68
4.3.2.2	プローブの構成.....	71
4.3.2.3	磁場発生によるノイズ対策.....	74
4.3.3	実験のブロックダイアグラム.....	78
4.3.3.1	実験装置.....	79
4.3.4	プローブの評価.....	81
4.4	メガガウス磁場下の予備実験.....	83
第5章	遷移金属酸化物の金属絶縁体転移	86
5.1	金属絶縁体転移が起こる実験事例.....	86
5.2	ペロブスカイト型の結晶構造.....	87
5.3	ペロブスカイト型マンガン酸化物.....	89

5.3.1	マンガンイオンの電子構造.....	89
5.3.2	温度誘起電荷-軌道整列転移.....	90
5.3.3	磁場誘起絶縁体金属転移.....	93
5.4	ペロブスカイト型コバルト酸化物.....	96
5.4.1	スピン状態.....	96
5.4.2	コバルトイオンの電子構造.....	98
5.4.3	スピン転移と絶縁体金属転移.....	99
第6章	一卷きコイル法による $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁場誘起絶縁体金属転移の観測	106
6.1	$\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の物性.....	106
6.2	実験方法.....	108
6.2.1	磁場下の電気抵抗率測定.....	109
6.2.2	磁場下の磁化測定.....	110
6.3	実験結果.....	110
6.3.1	ゼロ磁場での電気抵抗測定.....	110
6.3.2	磁場における電気伝導測定.....	112
6.3.3	磁化測定.....	116
6.3.4	磁場-温度相図.....	117
6.4	まとめ.....	118
第7章	一卷きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075$ and 0.10) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測	120
7.1	$(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の物性.....	120
7.2	実験方法.....	121
7.2.1	磁場下の電気抵抗率測定.....	123
7.2.2	磁場下の磁化測定.....	123
7.3	実験結果.....	123
7.3.1	ゼロ磁場での電気抵抗率の温度依存性.....	123
7.3.2	電気抵抗の磁場依存性.....	125
7.3.3	磁化曲線.....	129
7.3.4	磁場-温度相図の決定と実験結果の解析.....	133
7.4	考察.....	137
第8章	結論	140
8.1	超強磁場における電気抵抗測定手法の開発.....	140
8.2	磁場誘起絶縁体金属転移の研究.....	141

参考文献

144

謝辭

第1章

序論

1.1 はじめに

遷移金属酸化物の中には、スピンや電荷、軌道、格子などの多自由度の相関に起因して、金属-絶縁体転移や、超伝導、巨大磁気抵抗などの興味深い現象が見られる物質群が存在し、多くの注目を集めている。遷移金属イオンの d 軌道は s 軌道や p 軌道に比べれば波動関数の空間的広がり小さく、局在電子としての性質を持ち、電子間相互作用が強くなる傾向がある。しかし、結晶中では隣の酸素の p 軌道と重なる程度には空間的広がりを持つため、 d 軌道と酸素の p 軌道の軌道混成は一般に強い。導電性を示す遷移金属酸化物のキャリアはホール（正孔）である場合が多いが、このとき、ホールは元来 d 電子が有する局在性と p 電子の広がりを反映した遍歴性の両方の特徴を有して、温度や圧力、磁場などの外的因子によってどちらの性質がより顕著に現れるかが決まる。その際、電子間のクーロン相互作用が重要な役割を果たし、スピンや格子の自由度と結合する。このホールの局在-遍歴の移り変わりが協力的に生じると絶縁体-金属相転移として観測される。

物質の相転移は、通常は室温かそれ以上の比較的大きなエネルギースケールで生じるが、遷移金属酸化物では幾つかの相の間のエネルギー差が小さく、微妙なエネルギーバランスの結果、基底状態が選ばれている。そのため、外的因子のわずかな変化によっても、相転移が起こり、物理的性質に大きな変化が現れる。電子相関が強い電子系を強相関電子系と一般に呼ぶが、導電性を示す遷移金属酸化物は強相関電子系に分類される物質が多く存在する。これらの物質では、スピン-電荷-軌道-格子間の強い相関によって、通常の金属や半導体で扱われるように電子、フォノンなどを独立して1体問題として扱うことはできない。

一方、磁場は電子スピンを直接制御できる重要な外場である。強い磁場の下では、ゼーマン効果を通じて強相関電子系の物性を変化させることが出来ると期待される。低温で熱的励起がない状態での磁場誘起相転移は、量子相転移研究の格好の舞台であると考えられ、広く研究が行われている。

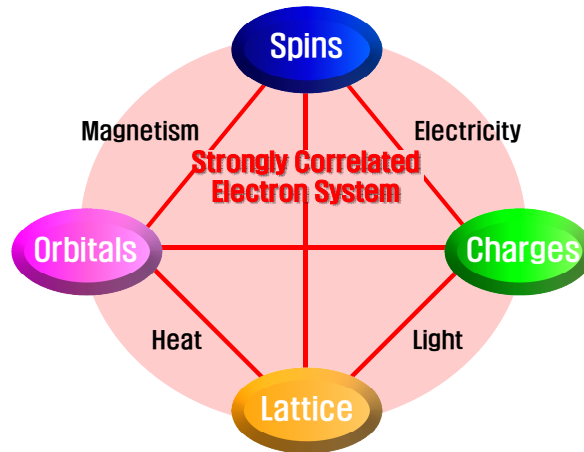


図 1.1 強相関電子系の概要図

物質の内部での相互作用が強いほど強い磁場での研究が必要である。しかし、磁場 1 T (テスラ) でのゼーマン分裂エネルギーは、自由電子を考えた場合、約 0.116 meV (電子ボルト) に相当し、温度換算ではおよそ 1.35 K (ケルビン) である。1 T は現存する最強の永久磁石が発生している磁場と同程度であり、電磁石で定常的に発生させようとするとなるとジュール熱のためそれほど簡単ではないことが実際に作製を試みるとわかる。このことから、強相関電子系の研究で報告のある数十 K から室温程度の温度領域での相転移を磁場によって誘起しようとした場合、数十 T から数百 T の磁場必要であり、その実現は容易でないと想像出来る。実際に、強磁場発生技術的困難のために研究が発展途上段階にある物質が多数存在する。

現在、市販の超電導マグネットでは最大 20 T 程度の磁場が利用できる。また、パルス磁場技術を用いれば、比較的小規模の装置でも 40 T 程度は発生が可能である。しかし、それ以上の磁場は磁場研究を目的とした専用の施設でしか実験を行うことはできない。世界的に、定常磁場では 45 T、マグネットを破壊しない一般的なパルスマグネットでは、80 – 100 T が磁場の上限値である。100 T を超える磁場下での研究例は極めて限られており、固体物理研究全体からみると、ほとんど未開拓と言っても過言ではない。

100 T 以上の超強磁場発生のためには破壊型と呼ばれる特別な磁場発生技術が必要であり、東京大学物性研究所の一巻きコイル法や電磁濃縮法が世界の最先端技術である。ただし、従来、破壊型磁場を用いた研究は技術的難易度が比較的低いという理由で光学測定、磁化測定などにほぼ限定されていた。電気抵抗率測定は、金属-絶縁体転移、超伝導-常伝導転移、磁気抵抗効果などの研究への応用の観点から非常に重要であるが、測定が困難であるため、100 T 以上の超強磁場での研究事例が極めて少ない。破壊型超強磁場下での電気抵抗率測定技術の開発は、これからの強磁場物性研究の新しい展開に欠かすことができず、希求の研究課題と言える。

1.2 研究目的

本研究の目的は破壊型による 100 T を超える超強磁場下で使用可能な電気抵抗率測定技術を開発し、それを遷移金属酸化物の一つであるペロブスカイト型の遷移金属酸化物に適用して、その磁場誘起絶縁体金属転移の探索と転移機構の解明を行うことである。

超強磁場下での電気抵抗率測定手法としては、「非接触 RF 透過法」を採用し、破壊型パルスマグネットの一つである「横型一巻きコイル法」と組み合わせることで最大 150 T 程度の実験を可能とする技術を開発する。開発した手法を応用する具体的な物質としては、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 及び $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ を選んだ。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は典型的なマンガン酸化物の一つであり、主に測定技術の評価に主眼を置いた実験を行う。一方、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ は温度変化によって鋭い一次の絶縁体金属転移を示すことで最近注目がされており磁場誘起相転移にも関心が集まっているが、パルス強磁場領域での研究報告はまだなされていない。

1.3 論文構成

本論文は 8 章から構成されており、本章より後の各章は以下のようなものである。

第 2 章では、電気抵抗の基本理論及び磁場効果について説明する。また、電気抵抗測定を用いて研究された磁場誘起相転移の事例について紹介し、相転移のプロブとしての電気抵抗の有用性を示す。

第 3 章では、強磁場発生手法を紹介し、本研究で用いた破壊型一巻きコイル法と非破壊型パルスマグネットの説明を行う。さらに、従来、破壊型パルスマグネットを用いた研究ではどのような物性研究が可能であったのかを示すために、これまでに報告されている研究事例を紹介する。その上で、本研究の位置付けと、その研究意義について述べる。

第 4 章では、研究目的である超強磁場下での電気抵抗測定手法の開発について詳しく述べる。まず、超強磁場下での電気伝導研究から期待される点について整理して示し、過去に報告された超強磁場下での銅酸化物高温超伝導体の超伝導-常伝導転移の研究について紹介する。その後で、開発した測定技術の詳細について具体的に説明する。本章の最後の部分では、測定手法の評価として行った予備実験の結果についても示す。

第 5 章では、遷移金属酸化物の金属絶縁体転移についての基本的事項について説明する。特に、ペロブスカイト型マンガン酸化物とペロブスカイト型コバルト酸化物について、これまでの研究で分かっている事柄を整理する。

第 6 章では、本研究で開発した RF 透過法を用いた $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の磁場誘起絶縁体金属転移の研究について説明する。

第 7 章では、同じく本研究で開発した RF 透過法を用いた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ の磁場誘起絶縁体金属転移の研究について説明する。さらにコバルトのスピン状態転移に起因する磁気転

移の観測のために一巻きコイル法、および非破壊マグネットを用いて行った磁化測定の結果についても述べる。

最後に、第 8 章で本研究の結論を述べる。

第2章

磁場中の電気抵抗に関する物性

2.1 基礎的な理論

2.1.1 ドルーデモデルでの金属の電気伝導

常温、大気圧において古典的粒子からなる気体に比べ、金属中の電子密度は非常に高い。また、電子の量子力学的な自由度によって、金属内部の電子の動きを理解するためには、陽イオン芯-電子間の相互作用だけでなく電子-電子間相互作用も考慮しなければならない。ドルーデは気体の運動方程式から電子の移動を以下の様に説明した。

- ① 衝突において電子-電子と電子-イオン間の相互作用は無視する。従って、外部に加わる電磁場が存在しない場合はそれぞれの電子は直線的に一様に運動する。外部に加わる場がある場合は電子の動きはニュートンの運動方程式から決定され、他の電子とイオンによる複雑な過程は無視する。衝突による電子-電子間の相互作用を無視することは1電子近似に相当し、電子-イオン間の相互作用を無視することは自由電子近似の考え方である。
- ② ドルーデモデルでは衝突は電子の速度が急に変化する瞬間的な事象である。ドルーデはこのことを固いイオン芯との衝突で電子が非弾性的に散乱されると考えた。電子-電子の散乱は、通常状態で金属が散乱するいくつかのメカニズムの中では、特別な場合を除いてあまり重要ではない。
- ③ 電子の衝突は単位時間 ($1/\tau$) 当たりの確率で起こる。つまり、非常に短い時間の間隔 dt で電子が衝突する確率はわずかで dt/τ ある。時間 τ は緩和時間、または衝突時間、あるいは平均自由時間として知られており、これらは金属の伝導理論において基本的な役割を果たしている。ドルーデモデルで τ は電子の位置と速度に依存しないと考えられる。
- ④ 電子はイオン芯との衝突を介して周辺と熱的平衡を達成しようとする。特に、それぞれの衝突直後の電子は衝突直前の速度に関係しない速度が現れると考える。さらに、方向

はランダムで、衝突が起こる位置における温度に相当する速度を持つことになる。従って、より熱い領域で衝突が起きれば、衝突によって一般的にはより速い速度が得られる。

均一で一定の電場 E 下での電子の動きを考えてみる。電子の電荷を $-e$ とすると、電子は $F = -eE$ の力を受けて、加速度 a を考えれば、 $F = ma$ となる。衝突における速度の変化を加速度として近似的に考えれば、 $a = (v - v_0)/\tau$ なので、速度 v_0 の衝突から現れる電子は時間 t の後の速度は、次のようになる。

$$v = v_0 - \frac{eE\tau}{m} \quad (2.1)$$

もちろん、電子がそれぞれの衝突で不規則的に散乱すれば初期速度 v_0 はゼロになる。このときドリフト速度 (drift velocity) は

$$v = \frac{-eE\tau}{m} \quad (2.2)$$

になる。単位体積当たり n 個の自由電子がある場合、電流密度は

$$J = -nev = \frac{ne^2E\tau}{m} \quad (2.3)$$

である。

導電率 を使うと $J = \sigma E$ とかけるので、 $\sigma = ne^2\tau/m$ 、 μ を易動度とすれば、

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu, \quad \mu = \frac{|v|}{E} = \frac{e\tau}{m} \quad (2.4)$$

である。

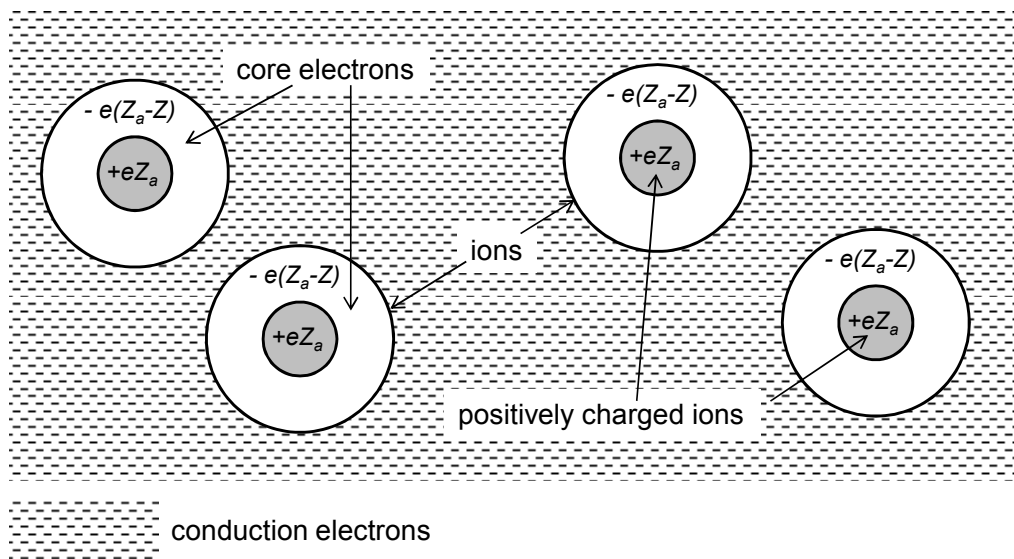


図 2.1 金属内部の原子核とイオン芯と伝道電子の概念図

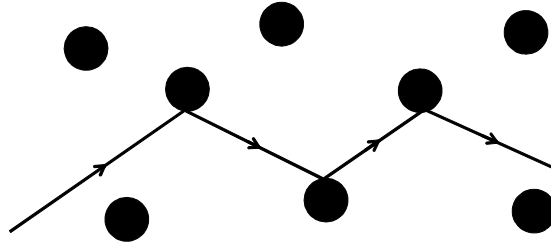


図 2.2 ドルーデモデルでの単純なイオンから散乱する伝道電子の散乱軌跡の概念図

- 弱磁場での電気伝導

磁場 $B = (0, 0, B_z)$ でのドルーデモデルによる運動方程式は

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.5)$$

で与えられる。ここで、 m^* は電子の有効質量、 τ は散乱時間である。抵抗率テンソルは

$$\rho_{xx} = \frac{1}{n_e e \mu} \quad (2.6)$$

$$\rho_{xy} = \frac{B}{n_e e} \quad (2.7)$$

で与えられる。ここで、 n_e は電子密度、 μ は移動度で $\mu = e\tau/m^*$ となっている。電子密度及び移動度から他の重要な物理量を導く方法を以下に挙げる。

- ① フェルミエネルギー

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}; \quad k_F = \sqrt{2\pi n_e} \quad (2.8)$$

- ② 緩和時間

$$\tau = \frac{m^*}{e} \mu \quad (2.9)$$

- ③ 平均自由行程

$$l = v_F \tau = \frac{\hbar \sqrt{2\pi n_e}}{e} \mu \quad (2.10)$$

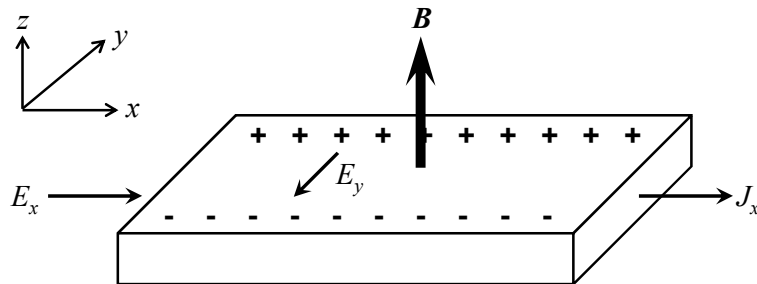


図 2.3 ホール実験の概念図

2.1.2 久保の線形応答理論

線形応答理論は熱平衡状態にある系に磁場や電場などの外場を加えたとき、その外場による系の状態の変化（応答）を扱う理論である。これから磁場や電場において電気伝導率及び磁化率などの応答を理解することができる。ここでは広範囲で用いられている基本的な久保の公式について説明する。

磁場がなければ電子は直進し、時間的に一定な電流の流れがある場合、磁場中での電子は磁場に垂直な面内ではサイクロトロン運動しながら磁場に平行な方向に進む。磁場を z 方向とすると、 x - y 面内のサイクロトロン運動とその中心軌道の運動で表される。そこで、 x と y をサイクロトロン運動の中心座標 X と Y 及びサイクロトロン運動の座標 ξ と η を用いて表してある。

$$x = X + \xi, \quad y = Y + \eta \quad (2.11)$$

ここで、相対座標 ξ と η は正準運動量 $\pi = p + eA$ (A はベクトルポテンシャル) を用いて次式のように定義される。

$$\xi = \frac{\pi_y}{eB}, \quad \eta = -\frac{\pi_x}{eB} \quad (2.12)$$

中心座標は力と磁場とに垂直な方向にドリフトする。

$$\dot{X} = \frac{1}{eB} \frac{\partial U(r)}{\partial y}, \quad \dot{Y} = -\frac{1}{eB} \frac{\partial U(r)}{\partial x} \quad (2.13)$$

$U(r)$ はポテンシャルである。

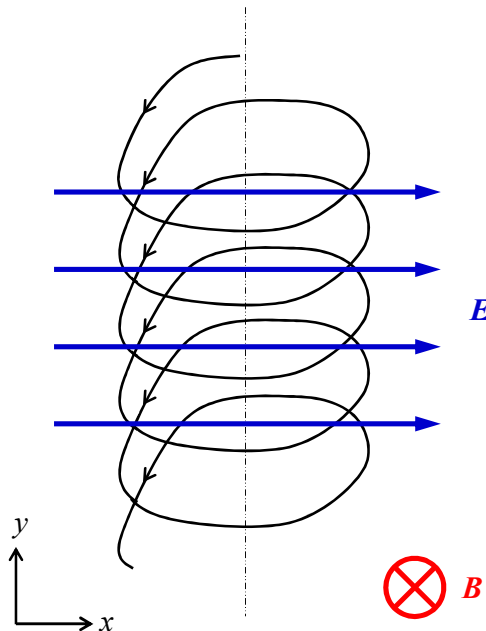


図 2.4 垂直である均一な磁場と電場がある場合の電子の運動の概念図

- 強磁場中の電気伝導率

久保は電気伝導率の量子力学的表式に相対座標と中心座標を用い、静的電気伝導率を中心座標の移動の形で表す式を以下の様に導いた[1]。

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{V} \int_0^\infty dt e^{-\alpha t} \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{X}(-i\hbar\lambda) \dot{X}(t) \rangle \quad (2.14)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{e^2}{V} \int_0^\infty dt e^{-\alpha t} \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{Y}(-i\hbar\lambda) \dot{Y}(t) \rangle \quad (2.15)$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{ne}{B} + \frac{e^2}{V} \int_0^\infty dt e^{-\alpha t} \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{Y}(-i\hbar\lambda) \dot{X}(t) \rangle \quad (2.16)$$

$$\sigma_{yx} = -\frac{ne}{B} + \frac{e^2}{V} \int_0^\infty dt e^{-\alpha t} \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{X}(-i\hbar\lambda) \dot{Y}(t) \rangle \quad (2.17)$$

これらの式を導出するためには、相対座標 ξ と η が有界であることになる。この条件は電子の波数対エネルギーの関係が放物線型の分散を持つ場合や、波数空間で電子の半古典的軌道が閉じている場合には満たされている。この中心座標を用いた表式は、任意の磁場に対して正確な式であるが、特に強磁場における場合の計算に適した形である。

強磁場 ($\omega_c \tau \gg 1$) で、散乱ポテンシャル U は電子の基本的な運動であるサイクロトロン運動に対して摂動として働き、その軌道中心を移動させる。この場合、近似計算の立場が二つが考えられる。

- ① U を弱い摂動として取扱い摂動計算を直接的にあるいは改良した形で実行する。
- ② U が局所的であると考えられる場合、個々の散乱体のポテンシャルは強くてもその範囲が限定されていて衝突の継続時間は短く、そのとき以外は電子は自由に運動する。この場合には個々の散乱を独立したものとして扱う。

いずれの立場でも求められる電気伝導率は中心座標の跳びによる拡散係数とアインシュタインの関係で結ばれる表式となる。

しかし、この計算は散乱が弾性的であるときには電子の分布について和を実行すると電子の磁場方向の波数についての積分が対数的に発散する。この発散は磁場の方向の速度が遅い電子の散乱体との衝突の継続時間が非常に長いことによると考えられる。力の到達範囲が電子のサイクロトロン軌道より小さい場合を考えると、散乱体に衝突した電子はサイクロトロン運動をして、また散乱体の位置に戻ってきて衝突を繰り返す。電子が1個の散乱体から抜け出すまでを一つの衝突と見なすなら、その継続時間は磁場方向の速度成分が小さいほど長くなる。

2.2 代表的な強磁場効果

2.2.1 ランダウ量子化

量子力学的に磁場中の電子の運動を考える。磁場中の電子のハミルトニアン (H) と固有エネルギー (E) は

$$H = \frac{1}{2m^*} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 \quad (2.18)$$

$$E = \hbar\omega_c \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (N = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.19)$$

である。この離散的エネルギー準位をランダウ準位という。ここで、 $\omega_c = eB/m^*$ はサイクロトロン角振動数、 N はランダウ指数という。磁場中では、ゼロ磁場のときの連続状態密度が離散的なランダウ準位に縮退して、図 2.5 の左図のようになる。さらに、電子スピンによるゼーマンエネルギーも考慮すると、式 2.19 は

$$E = \hbar\omega_c \left(N + \frac{1}{2} \right) + g^* \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (2.20)$$

となり、図 2.5 の右図のようにさらに分裂する。ここで、 g^* は g 因子、 μ_B はボーア磁子である。

ランダウ量子化は次のような特徴がある。

- ① 各ランダウ準位には単位面積当たり $n_\phi = eB/h$ の縮重度がある。また、磁束量子 $\phi_0 = h/e$ を用いて、 $n_\phi = B/\phi_0$ と表せることから、「各ランダウ準位において 1 電子状態は磁束量子 1 本毎に 1 つある」と解釈できる。
- ② ランダウ指数 N の運動は、古典てきに半径 $\sqrt{2N+1}l_B$ のサイクロトロン円運動に対応する。ここで、 $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$ の磁気長と呼ばれる長さである。
- ③ ランダウ準位の占有率は n_e/n_ϕ と表される。このことから、占有率の逆数は電子一つ当たりの磁束量子の本数と考えることができる。

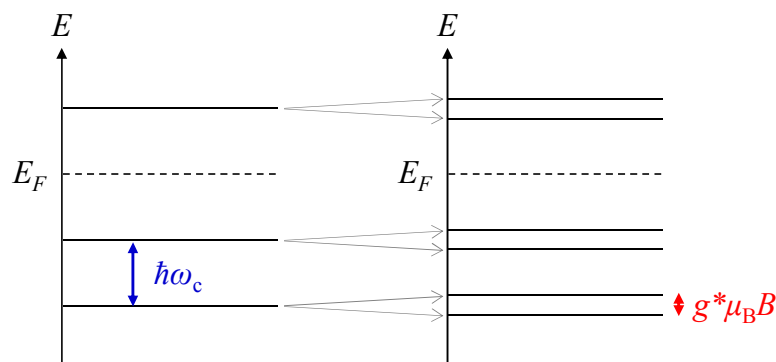


図 2.5 磁場でのランダウ準位 (左) とゼーマンエネルギーを考慮したランダウ準位 (右)

2.2.2 シュブニコフドハース効果

(1) 量子振動現象

磁場によって物理量が周期 Δ で振動する現象がしばしば観測される。このとき、 Δ は磁場の逆数 ($1/B$) の関数となり、隣り合う振動の山に対応する磁場を B_n 、 B_{n+1} とすると、 $\Delta = (1/B_n - 1/B_{n+1})$ である。また、

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_{\text{ext}}} \quad (2.21)$$

である。ここで、 A_{ext} は磁場に垂直な面でフェルミ面の極値断面積である。このような振動は一般に磁気量子振動として知られる。基本磁場 B_F で知られる振動数 F を用いて量子振動をさらに簡単に表現することができる。

$$F \equiv B_F = \frac{1}{\Delta(1/B)} = \frac{\hbar}{2\pi e} A_{\text{ext}} \quad (2.22)$$

- ① 量子振動周期 B_F はフェルミ面の面積と基本的な定数によって決定される。
- ② 量子振動のいくつかの別の振動数 (B_F) は、別の極値軌道に対応する磁場方向により観測出来る。
- ③ 磁場方向の関数で観測される振動数の測定はフェルミ面の形状の決定を可能にする。
- ④ 開軌道は量子振動に寄与しない。

(2) 量子振動の種類

フェルミエネルギー E_F 近傍の電子状態密度によって、金属の特性がほとんど決定される。量子振動は電子状態の研究に極めて有用であり、様々な物理量観測に現れる。実際には、次のような例がある[2]。

- ・ 磁気振動 (ドハースファンアルフエン効果)
- ・ 磁気抵抗振動 (シュブニコフドハース効果)
- ・ 試料の長さの振動
- ・ 試料の温度の振動
- ・ 超音波減衰での振動
- ・ ペルチェの効果と熱起電力での振動
- ・ 熱伝導率での振動

この中で電気伝導に関するシュブニコフドハースの効果について説明する。

(3) シュブニコフドハース効果

シュブニコフとドハース (1930 年) は Bi で初めて磁場下で電気伝導の振動を発見した。十分に低い温度と高い磁場で、金属、半金属あるいは狭いバンドギャップの半導体の伝導帯で自由電子は単純な調和振動子のように行動する。磁場の強さが変化すると、この単振動の

振動周期は定期的に変わる。この結果としてもたらされたエネルギースペクトルは、サイクロンエネルギーによって分離されたランダウ準位で構成されている。これらのランダウ準位は、さらに、ゼーマンエネルギーによって分離される。それぞれのランダウ準位からサイクロトロンエネルギーとゼーマンエネルギー、そして電子状態縮退数 (eB/h) は、すべて磁場の増加に従って線形に増加する。したがって、磁場の増加によってスピナー分離ランダウ準位は、より高いエネルギーに移動する。フェルミエネルギーを通過するそれぞれのエネルギー準位に応じて伝導に寄与する電子の状態密度が変化するため、電気伝導率が周期的に変化する。図 2.7 は有機分子固体 α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄ のシュブニコフドハース振動の例である。これから、二つが明確に現れている。

① 温度が減少することによって振動の振幅は増加する。

これは図 2.6 の有限温度のフェルミ・ディラックの分布関数の占有状態 ($f = 1$) と空状態 ($f = 0$) を分離する端の鋭さに関係する。ここで、フェルミ・ディラックの分布関数は

$$f_D(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.23)$$

である。有限温度では熱のために関数の立ち上がりは、ステップ関数からなだらかな変化に変わる。振動が現れるためには必ずランダウ準位の間隔 (サイクロトロンエネルギー) $\hbar\omega_c$ が $\sim k_B T$ のより大きいことが必要である。つまり、低温が必要である。振動の振幅が小さいとき、フェルミ・ディラックの分布関数によって決まる振動振幅の温度依存は次のようにかけることが知られている[4]。

$$\text{Amplitude} \propto \frac{\chi}{\sinh \chi} \quad (2.24)$$

ここで、変数 χ は $14.7 m_{CR}^* T / B$ (T は温度で単位はケルビン、 B は磁場で単位はテスラ)、 m_{CR}^* はサイクロトロン質量である。 χ は $k_B T / \hbar\omega_c$ に比例することが分かる。

② 磁場が増加することによって振動の振幅は増加する。

これは、散乱によってランダウ準位が有限のエネルギー幅を持つから起こることである。磁場が増加すると $\hbar\omega_c$ が増加し、ランダウ準位の幅がせまくなることで各準位がはっきりと分離する。このとき、次の様にかけるが、注意すべきは、この式は非常に小さな振動でのみ有効であるということである。

$$\text{Amplitude} \propto B^{-r} e^{-\frac{\pi}{\omega_c \tau}} \quad (2.25)$$

ここで、 r は数字の ~ 1 である。これより振動振幅の磁場依存性から散乱確率 $1/\tau$ を得ることができる。

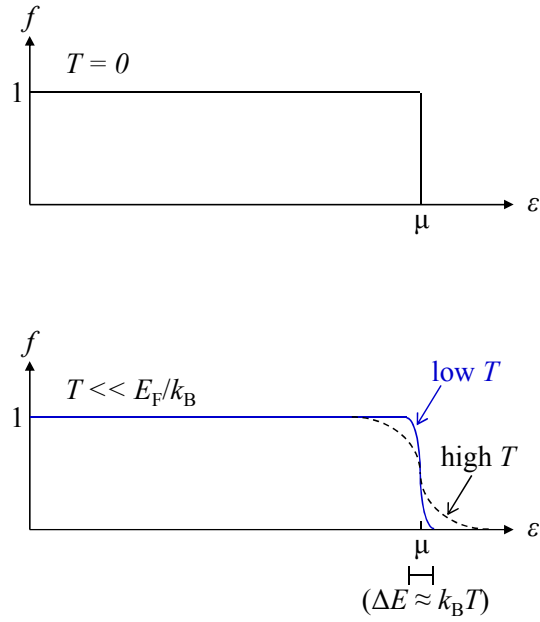


図 2.6 $T=0$ と有限温度 $T \ll E_F/k_B$ でのフェルミ・ディラックの分布関数

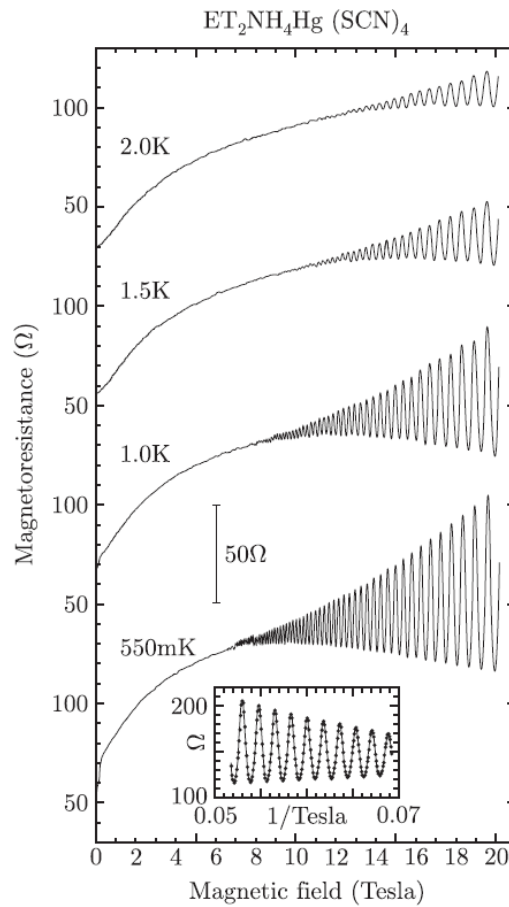


図 2.7 α -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ のシュブニコフドハースの振動[3]

2.2.3 量子ホール効果

量子ホール効果の最初の測定結果が図 2.8 である。半導体 Si の電界効果トランジスタ (MOSFET; metal-oxide-semiconductor field effect transistor) で MOS 層 (x - y 面) に垂直な z 方向に磁場をかければ、ゲート電圧が特定の値を持つとき、電流が流れる方向の電圧降下が、本質的にゼロになる。まるで、有効な伝導度が無限のようである。このような強磁場中の 2 次元電子系の振る舞いを整数量子ホール効果とよぶ。この現象は次のような性質をもつ[5]。

- ① 磁場を変化しても、ホール抵抗の値は変わらない領域 (プラトー) が存在し、その領域では対角抵抗はほぼゼロとなる。
- ② プラトーのホール抵抗 V_H/I_x の置は正確に $(25,813 \Omega)/s$ になる。ここで、25,813 は h/e^2 のオーム単位の置、 s は整数である。

図 2.9 はこの整数量子ホール効果を GaAs/AlGaAs ヘテロ接合における 2 次元電子で観測した実験事例である[6]。

フェルミ面が図 2.10 の局在領域にある場合、バルクの電子は局在状態なので伝導には寄与せずに、エッジ状態の電子が伝導に寄与する。エッジ状態が流す電流はエッジ電流という。このエッジ電流は無散逸に流れる電流で、理想的な 1 次元導体とみなすことができる。理想的な 1 次元導体の抵抗率は

$$\rho_{xx} = 0 \quad (2.26)$$

$$\rho_{xy} = \frac{1}{N} \frac{h}{e^2} \quad (2.27)$$

となる[7]。 N は伝導に寄与できるエッジ状態の数で、占有率と同値である。よって、フェルミ面が局在領域にある限り、対角抵抗はゼロを示し、ホール抵抗は

$$\rho_H = \frac{1}{N} \frac{h}{e^2} \quad (2.28)$$

のプラトーを形成する。以上が簡単な整数ホール効果の説明である。占有率 (n_e/n_ϕ ; $n_\phi = eB/h$) は磁場に比例して小さくなるため占有率の小さな量子極限状態を得るには強い磁場が必須である。

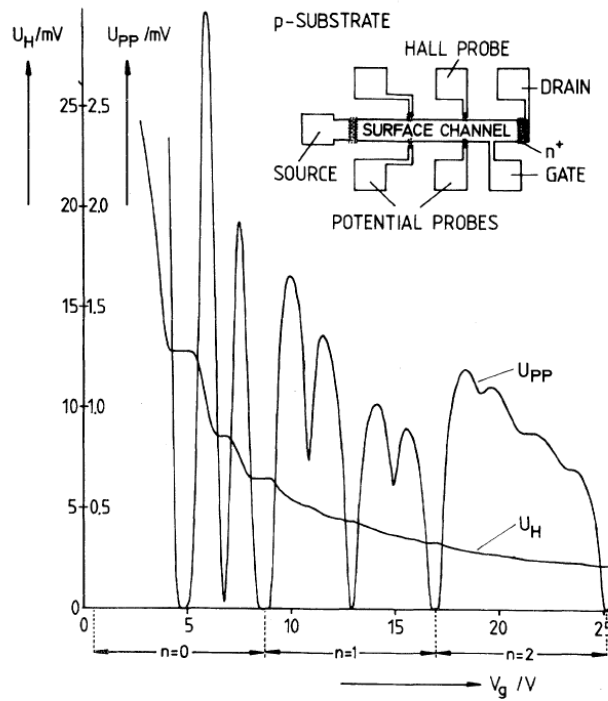


図 2.8 最初の整数量子ホール効果実験 ($B = 18 \text{ T}$, $T = 1.5 \text{ K}$) [5]

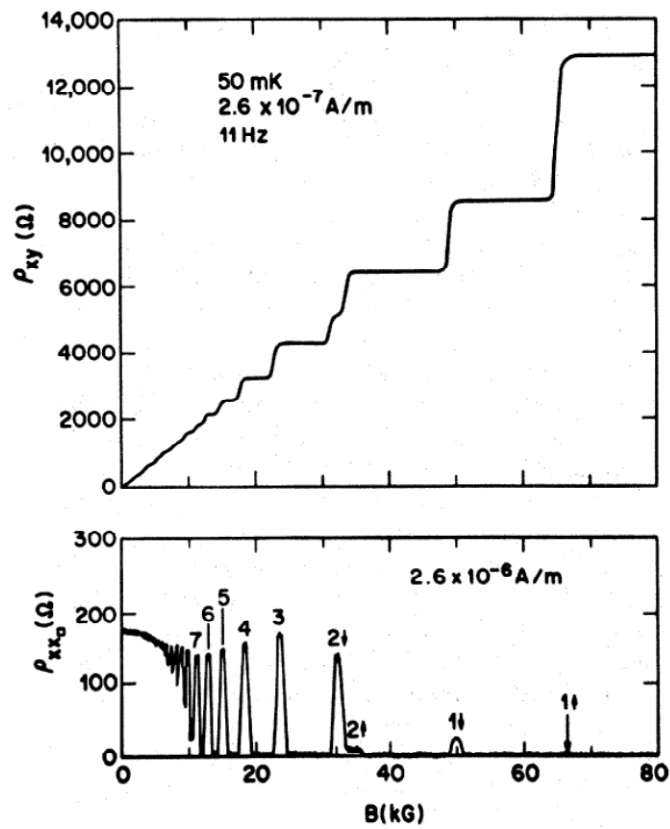


図 2.9 50 mK でヘテロ構造の GaAs-Al_xGa_{1-x}As の量子ホール効果[6]

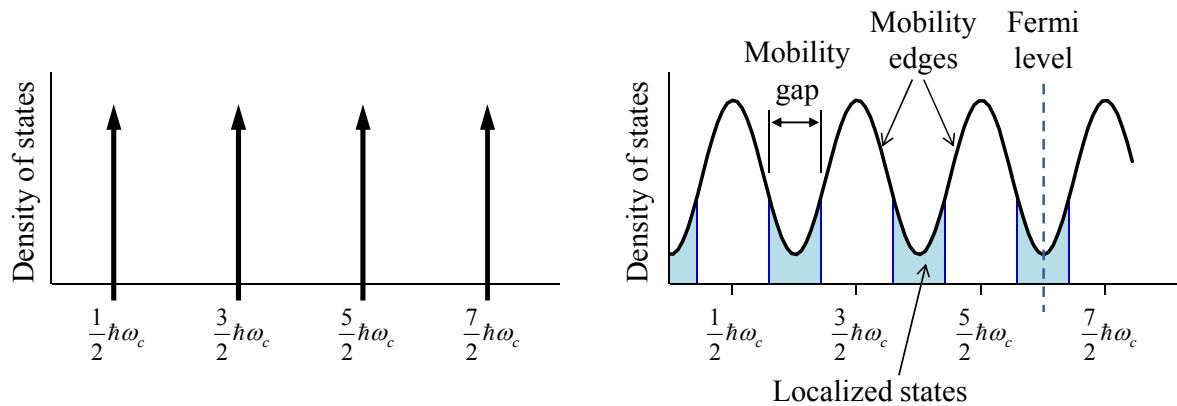


図 2.10 強磁場中の 2 次元電子系の状態密度。理想的な 2 次元結晶（左）と部順物や欠陥がある実勢 2 次元結晶（右）

2.2.4 巨大磁気抵抗効果

磁場をかけると電気抵抗率 ρ が増加する現象を磁気抵抗効果と言う。磁気抵抗は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (2.29)$$

である。

強磁性体の場合、図 2.11 のように二つのスピン状態を占有する電子の数が同じではなく、そのスピン数の違いと強磁性体の飽和磁化は比例関係が成立する。したがって、磁性金属は、スピン↑と↓の電気伝導率を ρ_{\uparrow} と ρ_{\downarrow} とするならば強磁性体の内部の抵抗は二重電流モデル (two-current model) で説明できる。したがって、強磁性体の全体の電気抵抗率は

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (2.30)$$

である[96]。

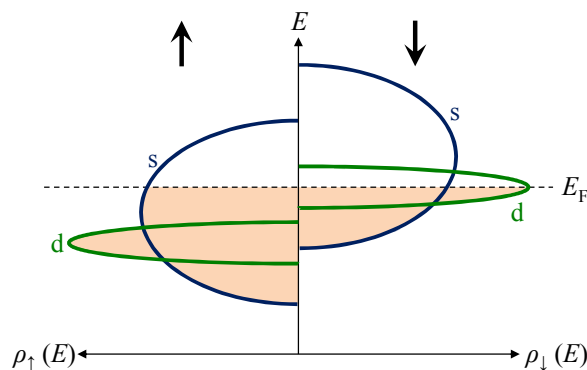


図 2.11 強磁性のスピンスplitしたバンドの概念図

- 巨大磁気抵抗[96]

互に反対方向（または、磁化方向が反対）を持つ磁性層が外部磁場によって同じ方向に整列することで大きな磁気抵抗効果が現れる。巨大磁気抵抗（GMR, giant magnetic resistance）効果（図 2.12）は 1988 年 Fe/Cr/Fe 多層膜で発見された[8]。一般の物質では変化率 $\Delta\rho/\rho$ は数%であるが、Fe/Cr/Fe 多層膜の $\Delta\rho/\rho$ は 4.2 K で 50 %にも達した。他に、強磁性金属と非磁性（または、反強磁性）金属の薄膜を交互に積層した多くの多層膜が GMR 効果を示す。

ここでゼロ磁場で逆平行に整列された二つの Fe 層の磁化の Fe/Cr/Fe 多層膜を考えよう。ただし $\rho_{\downarrow} \ll \rho_{\uparrow}$ であるとする。ここで、 \uparrow は多数スピンバンドのスピンと平行である。次のような二つの場合を考えることができる。図 2.13 で示している。

① $H > H_S$ 。

ここで、 H_S は飽和磁場である。Fe 層の磁気モーメントは整列し、電気抵抗率は

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}} \quad \Rightarrow \quad \rho \sim \rho_{\downarrow} \quad (2.31)$$

である。

② $H = 0$ 。

二つの Fe 層で磁気モーメントは逆平行である。この場合、電子はそれぞれの Fe 層で局所磁化が互い違い \uparrow と \downarrow であり、

$$\rho_{\uparrow} \rightarrow \rho_{av} \quad (2.32)$$

$$\rho_{\downarrow} \rightarrow \rho_{av} \quad (2.33)$$

となる。ここで $\rho_{av} = (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/2$ である。全体電気抵抗率は

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{4} \gg \rho_{\downarrow} \quad (2.34)$$

になる。

もし、Cr 層の厚みが厚い場合、境界（interface）でスピン依存散乱は、層内部で境界近傍で電子分布関数に影響を与える。もし、臨界膜厚 $t_{Cr} \gg \lambda$ であれば、磁気抵抗は概ね $\exp(-t_{Cr}/\lambda)$ に従って減少すると予想される。ここで、 λ は平均自由行程である。

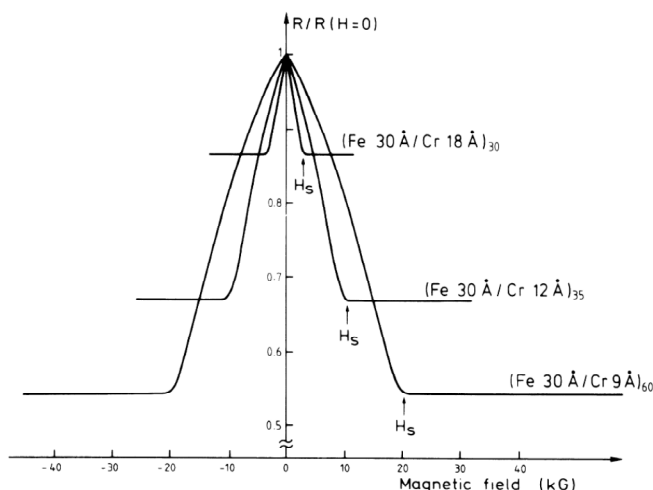


図 2.12 Fe/Cr/Fe 多層膜の GMR 効果[8]

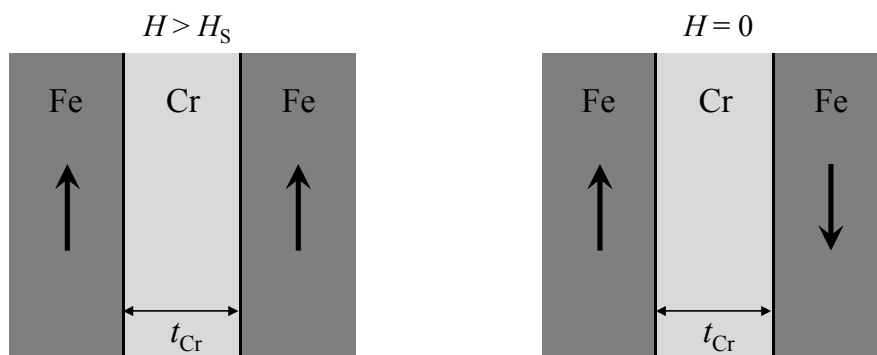


図 2.13 Fe/Cr/Fe 多層膜の Fe 層で磁気モーメントの様子

- 超巨大磁気抵抗

マンガン酸化物の伝導特性の研究は最近非常に多くの興味を集めている。ヤーン・テラーイオンの Mn^{3+} 状態にあるマンガンを含む LaMnO_3 は A 型の反強磁性秩序を示すことで知られている[96]。3 価の La^{3+} イオンの一部を 2 価の Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、または、 Ba^{2+} で置換すると正孔（ホール）が生成される。この結果、 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Sr}^{2+}$ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+}) は $3d$ 軌道の e_g 軌道にホールがドーピングされ、 Mn^{3+} ($3d^4, t_{2g}^3 e_g^1$) と Mn^{4+} ($3d^3, t_{2g}^3 e_g^0$) の共存状態となる。このとき e_g 軌道電子のホッピングにより Mn^{3+} と Mn^{4+} の間に二重交換相互作用[10]という、強磁性的な交換相互作用が働き、強磁性金属状態が出現する。 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$) の場合 (図 2.14)、ヤーン・テラー歪が消え、この物質は、室温付近にキュリー温度 T_C を持つ強磁性体になる。 T_C 以上の温度では非磁性の絶縁体、 T_C 以下では強磁性の金属である。特に T_C の付近では非常に大きな磁気抵抗効果が現れる[9]。この効果は金属人工格子における GMR と区別して超巨大磁気抵抗 (CMR, colossal magnetoresistance) 効果と呼ばれることが多い。CMR 効果を簡単に説明する。これは電子がスピン (磁石の性質) と電荷 (電気を流す性質) の二つの性質を併せ持つことから以下のように説明できる[96]。

① ゼロ磁場でイオンの各位置の磁気モーメントが熱エネルギーで揺らいでいる時、流れる電子はその揺らぎで散乱されている。磁場をかけると揺らぎが抑えられ、その結果散乱も抑えられる。すなわち、電気が流れやすくなる。この現象の概念図を図 2.15 で説明している。

② CMR の原理は金属-絶縁体転移と関連性がある。図 2.16 で白い部分は絶縁体、赤い部分は強磁性金属である。磁場を掛けると強磁性状態が安定になり、金属性をもつ赤い部分が増える。ある程度以上赤い部分が増えて、試料の端から端までつながって電気が流れるようになると電気抵抗が減少する。

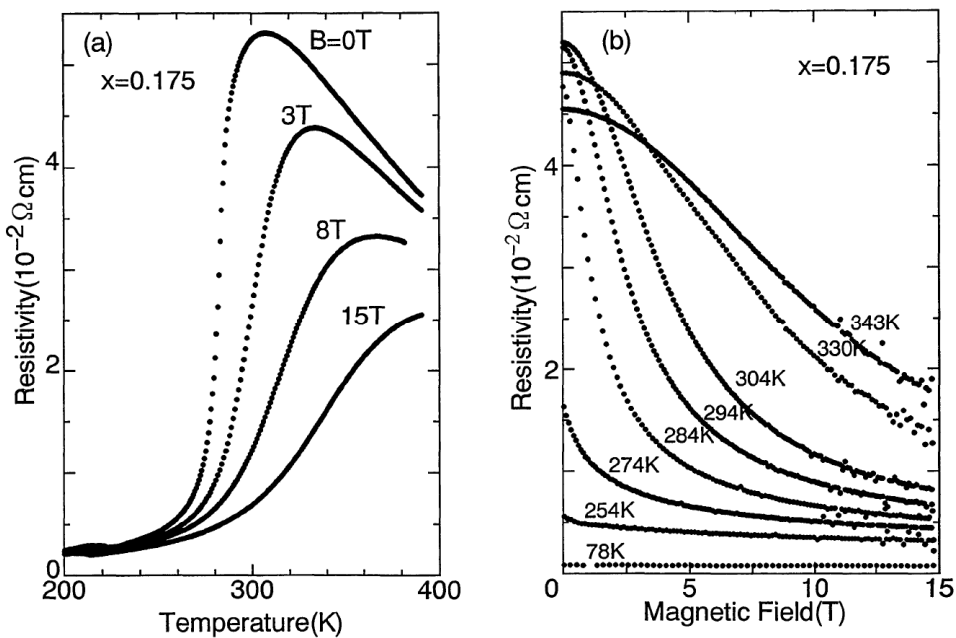


図 2.14 $\text{Ln}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ の超巨大磁気抵抗[9]

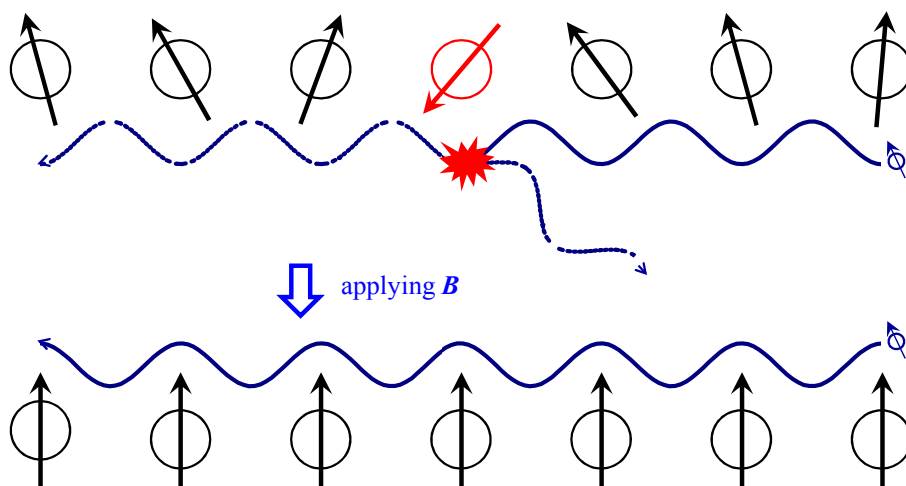


図 2.15 イオンの磁気モーメントと電流の流れ

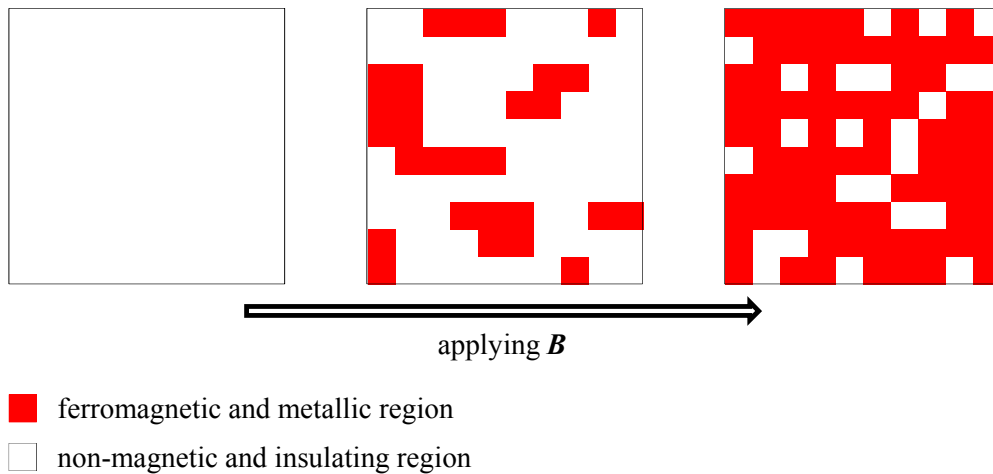


図 2.4 磁場による強磁性金属相ドメインの成長の概念図

2.3 磁場誘起相転移の電気抵抗測定による検出

前節までで電気抵抗の一般論とその磁場依存性に見られる現象を簡単に紹介した。ここでは、本研究における電気抵抗測定応用の目的である、磁場誘起相転移の検出手段としての電気抵抗測定という観点からいくつかの研究事例をあげてその有効性や意義について述べたい。

2.3.1 電荷整列と軌道整列

$3d$ 遷移金属酸化物や $4f$ 電子系の化合物では、 $3d$ や $4f$ 軌道が秩序化して、軌道整列状態または、四重極秩序状態が現れる場合がある。 $3d$ 遷移金属酸化物での軌道整列は LaVO_3 [11]、 YVO_3 [11]、 RNiO_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$) [12]、 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ などの物質で起こる。 R は 3 価の希土類イオン、 A は 2 価のアルカリ土類イオンである。 RNiO_3 では、ある温度 T_{MI} で金属絶縁体転移が起こり、 T_{MI} 以下の低温で存在する絶縁体相において Ni^{3+} ($3d^7, t_{2g}^6 e_g^1$) の e_g 軌道の秩序化が起きる。さらに $3d$ 遷移金属酸化物の特徴的な現象としては、上記のような金属絶縁体転移を中心とした現象以外に、 Fe_3O_4 におけるフェルベー転移[13]を始めとして、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.5$)[14]、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.7$)[15]、 $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.125$)[16]などで現れる電荷整列転移がある。

この中で、ペロアスカイト型のマンガン酸化物では、二重交換相互作用や巨大磁気抵抗効果が知られるように、スピンの依存する伝導現象が特に注目されてきたが、この物質系では、もともとスピン、電荷、格子（軌道）の間の結合が強い。従って、磁場の効果はスピン、電荷のみならず格子（軌道）までにも大きな影響を与える。

$R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ においては Mn の $3d$ 軌道の中で局在した t_{2g} 軌道のスピン $S = 3/2$ と伝導を担う e_g 電子との間の強いフント結合に加えて e_g 電子間のクーロン相互作用、さらには電子格子相互作用が働き、それらの競合によって多彩な物性が現れる。さらに $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ の中で特に e_g バンドのバンド幅が小さい系では、隣接サイト間のクーロン相互作用によって電荷整列現象が起こる[17,18]。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ は $T_{\text{CO}} (= 158 \text{ K})$ 以下の温度で絶縁体であり、電荷整列が起こる。ここで、キャリア間のクーロン相互作用だけ（すなわち、電荷秩序）を考えた場合は、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が単純立方格子に秩序化したフェリ磁性の状態がエネルギー的に有利であると考えられるが、実際には多くの場合、図 2.17 のような CE 型の反強磁性配列をとる。これは軌道の秩序化が重要な役割を果たしていることの帰結である。これらの電荷整列は磁場によって e_g バンドのバンド幅を変化させ、さらにクーロン相互作用による局在化よりもその度合いが大きくなれば、電荷整列を崩壊させることが出来る[18-21]。

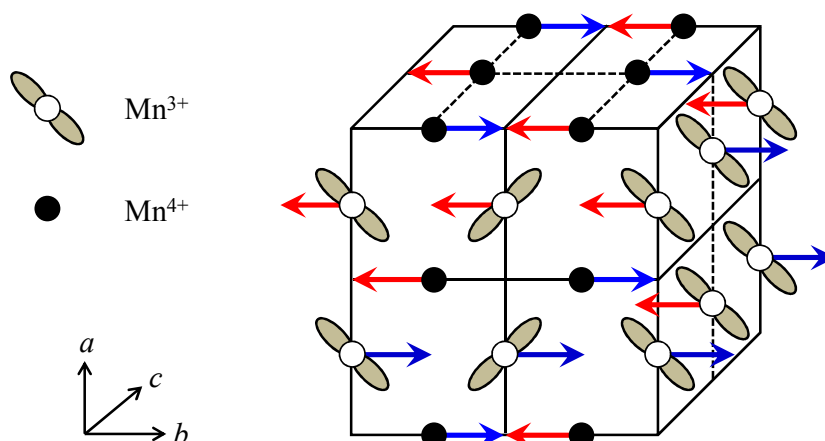


図 2.5 多くの $R_{0.5}A_{0.5}\text{MnO}_3$ の CE 型の反強磁性配列

$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [19] の様にバンド幅が小さい反強磁性状態では、キャリア間のクーロン反発に起因するエネルギー損失が重要となり、非金属状態が安定だが、磁場をかけるとスピン揺らぎが抑えられて移動積分が大きくなることでバンド幅が大きくなる。これから運動エネルギーのエネルギー利得がクーロン反発によるエネルギー損失を上回り、この結果、磁場誘起絶縁体金属転移が起きる。図 2.18 は $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁化（上段）、格子定数（中段）及び、電気抵抗率（下段）の温度依存性を示した。電気抵抗の温度依存性から約 160 K で電荷整列が壊れ、電気抵抗率が 3 桁以上減少することが明瞭に観測されている。

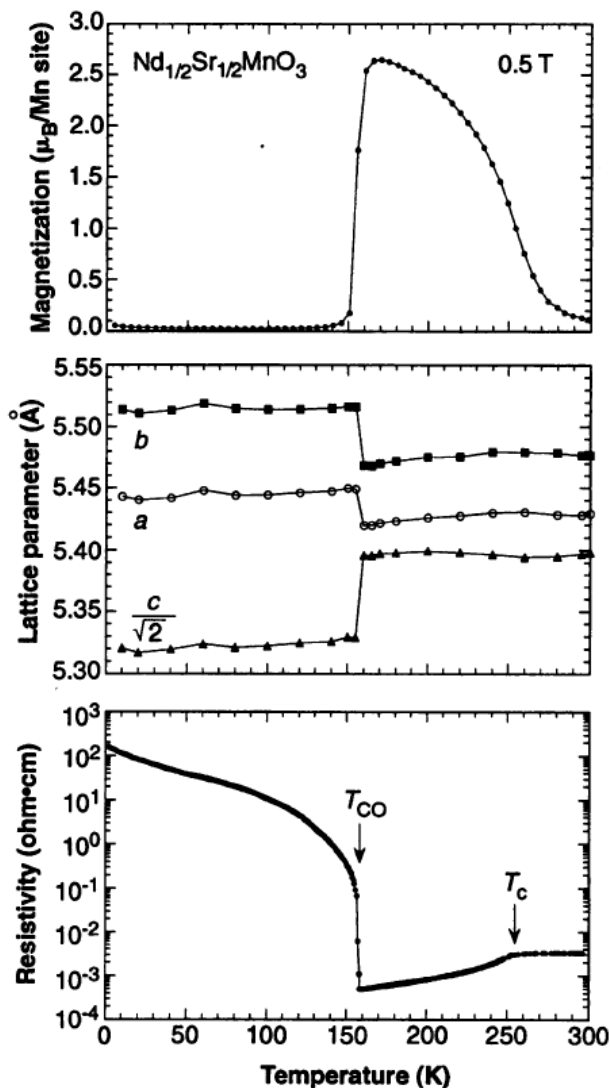


図 2.6 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁化 (上段)、格子定数 (中段) 及び、電気抵抗率 (下段) の温度依存性[19]

一次相転移では、準安定状態から安定状態までの転移は、あるポテンシャル障壁を乗り越えることによって起こる。液滴モデルでこの障壁はある臨界大きさの安定状態からなる核を生成させるエネルギーに対応する。比較的高温の場合は、熱エネルギーも大きく、この熱エネルギーによる核生成が起こるため、準安定状態から安定状態への転移が比較的小さな磁場で起こることができる。しかし、低温になると熱エネルギーが小さくなって、障壁を乗り越えるためにはより強い磁場が必要である。図 2.19 には $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁場誘起絶縁体転移の観測結果である。低温であるほど抵抗値の磁場による変化が大きいことがわかる。また、磁場の行き帰りによる履歴 (ヒステリシス) 幅も大きくなるが、これは、低温では 2 つの相のポテンシャル障壁を乗り越える際に温度励起が抑えられる効果であると理解できる。

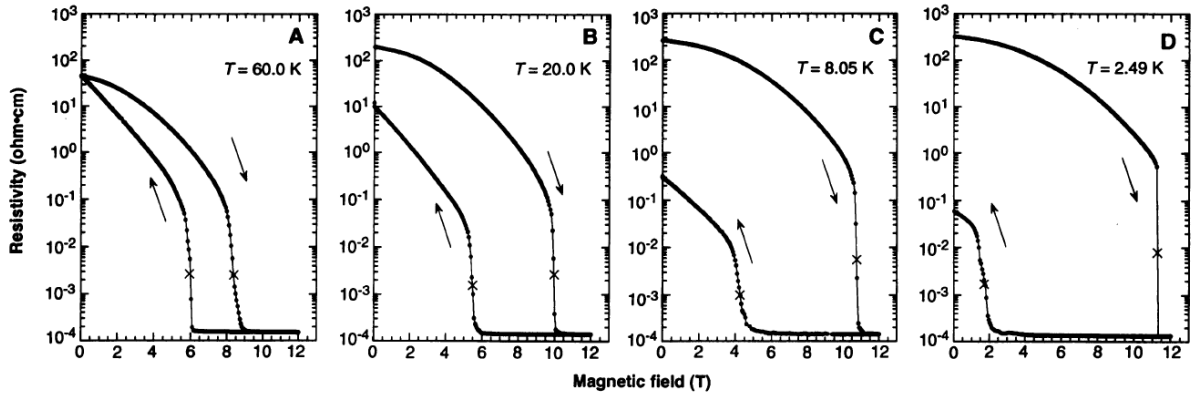


図 2.7 T_{CO} 以下の温度で $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ の電気抵抗率の磁場依存性[19]

以上の例のように、電荷や軌道が整列した秩序相と、それらが壊れた無秩序相の間の相転移を電気抵抗の変化から知ることが可能であることがわかる。

$R_{1-x}A_xMnO_3$ のマンガン酸化物では、先に説明した $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ の他にも、図 2.20 で表すように、電荷整列や軌道整列と共に磁場誘起絶縁体金属転移がおこる物質がある。この図から、物質内部の強い相互作用のために高い温度で電荷整列転移 (T_{CO} が高い) が起こる場合、磁場における絶縁体金属相転移を発生させるためには、より強い磁場が必要であるとわかる。本研究で扱う別のマンガン酸化物の試料については第 5 章で詳しく説明する。

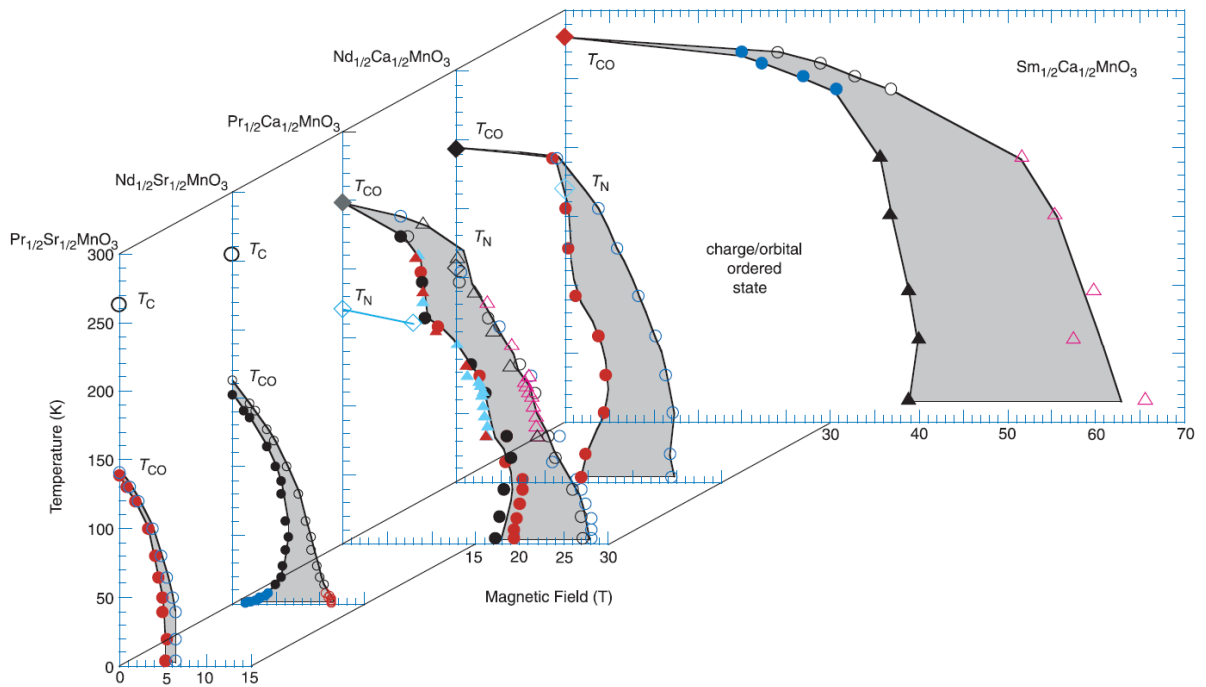


図 2.8 ホールをドーピングされたマンガン酸化物の磁場-温度の相図[21]

2.3.2 価数転移

希土類化合物中の希土類元素 R は $5d^16s^2$ が伝導電子となるため通常 R^{3+} イオンとなる。しかし、いくつかの希土類元素は温度や圧力や磁場などの外部環境によって価数が増えることがある。この変化を価数揺動と呼ぶ。価数揺動は、もともと局在している f 電子が伝導電子と混成することによって、遍歴性を獲得することで起こる現象である。また、図 2.21 から価数揺動現象は f^0 と f^1 の電子配置が混じった中間価数状態と捉えることができる。ここで、 ε_F はフェルミエネルギー、 E_f は f 準位のフェルミエネルギーである。

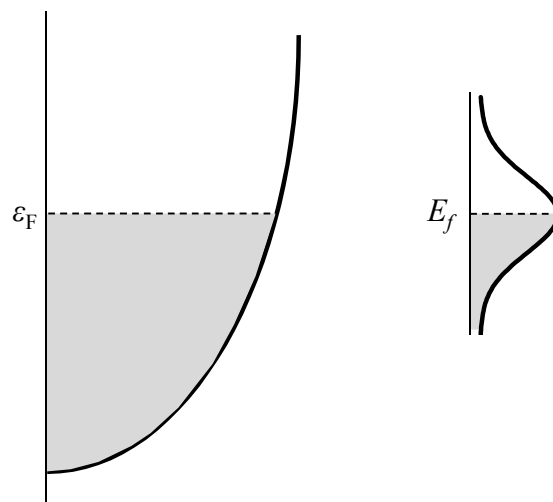
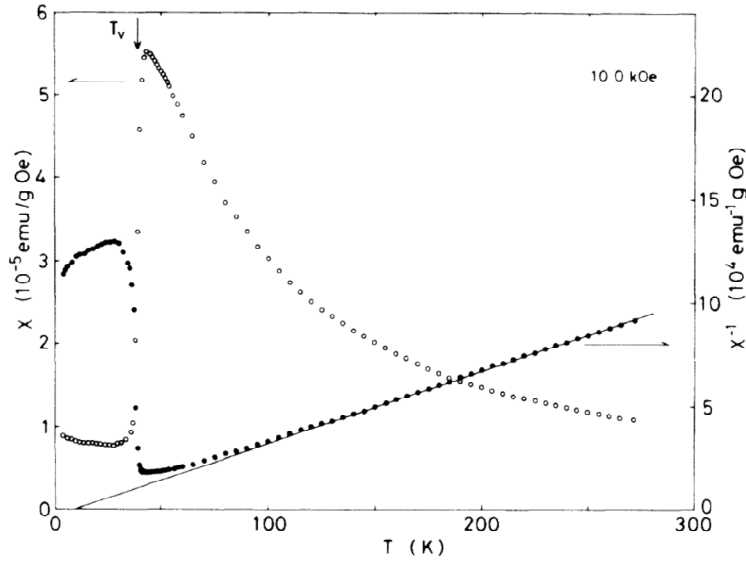
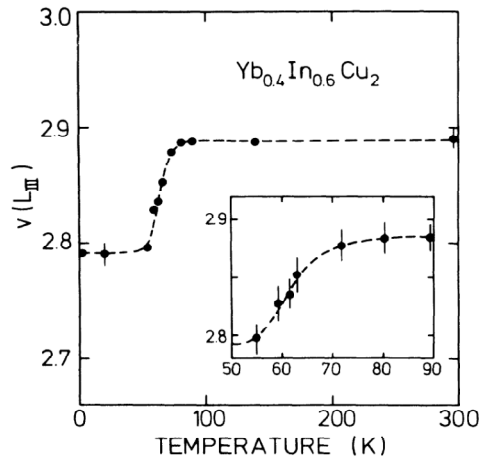


図 2.9 価数揺動系のフェルミ面と f 準位の関係を示す概念図

価数揺動の特性がある物質の例として $\text{Yb}_{1-x}\text{In}_x\text{Cu}_2$ [22]がある。この物質の磁化率は図 2.22 のように高温ではキュリーワイス的な常磁性を示すが、転移温度 T_V (約 42 K) で局在磁気モーメントが消失し、パウリ常磁性的な振る舞いになる。これは高温状態で、Yb はほぼ 3 価の磁気モーメントを示すが、 T_V 以下の温度で価数揺動状態になり、非磁性状態になるためである。低温での価数はおよそ 2.85 価である。温度変化での価数転移の様子を図 2.23 で示してある。また、温度だけでなく磁場でも価数転移が起こることが知られている。

図 2.10 $\text{Yb}_{0.38}\text{In}_{0.62}\text{Cu}_2$ の磁化率の温度依存性[22]図 2.11 $\text{Yb}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Cu}_2$ の温度に依存する価数転移[23]

YbInCu_4 [24]は上で紹介した物質で化学組成が $x = 0.5$ に相当する。ゼロ磁場で T_V (42 K) で一次の価数転移がおこる。圧力を掛けると T_V は約 2 K/bar の比率で減少する。磁場と温度による価数転移は

$$\left(\frac{H_V}{H_V(T=0)}\right)^2 + \left(\frac{T_V}{T_V(H=0)}\right)^2 = 1 \quad (2.35)$$

の関係式で与えられる。ここで、 $H_V = H_V(T)$ と $T_V = T_V(H)$ は価数転移の臨界磁場と臨界温度である。

これらの価数転移は磁化などで捉えられることが多いが、電気抵抗の変化としても検出できる。一般的に抵抗測定に用いる交流 DC 4-電極輸送測定で $R(H, T)$ 測定をした結果が図 2.24 で示してある。磁場誘起の低抵抗状態-高抵抗状態間の転移が起こっているがこの起源は価数転移である。これは、低温かつ低磁場では約 2.85 価の価数揺動状態にあり局在磁気モーメン

トが消失しているために、磁気散乱による電気抵抗は小さいが、高磁場で価数がほぼ 3 価になると局在スピンによる散乱が強く効くためである[25]。30 T で温度の減少によって抵抗が着実に減少する現象から、高抵抗の高磁場相では価数はほぼ 3 価であるが、僅かに価数揺動状態にあり、そのため温度に依存すると考えられている [24]。この例のように価数転移はイオン描像では局所的な物理現象の様に捉えられるが、実際は伝導電子が強く関与したグローバルな現象であり、電気抵抗測定から捉えることが可能であることが理解される。

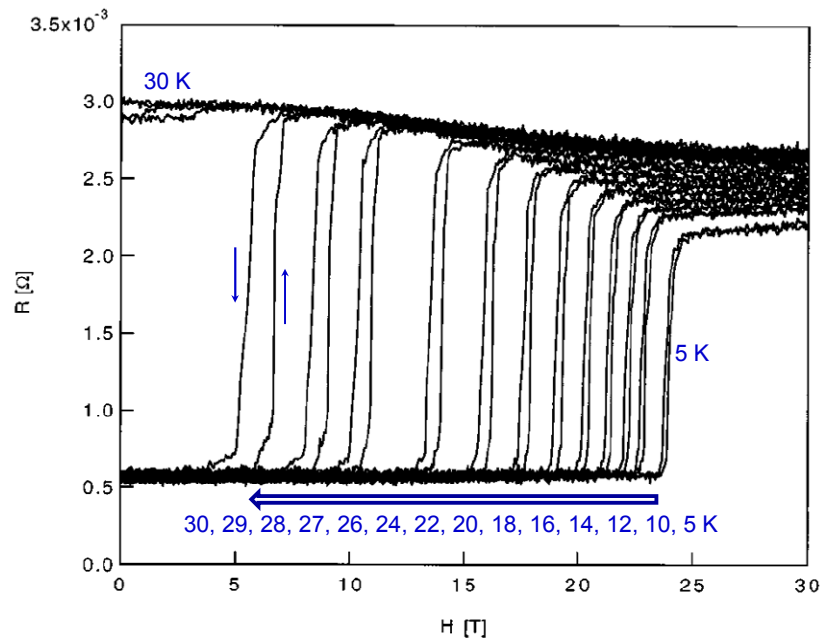


図 2.12 6 kbar で YbInCu₄ の磁場における抵抗[24]

2.3.3 超伝導—常伝導転移

超伝導現象は電気抵抗がゼロになる現象であることから、超伝導転移の検出には電気抵抗測定が最も直接的な手法である。ただし、抵抗が非常に小さくなった際にはゼロとの区別が難しい為、超伝導であるかどうかは他の測定手段と合わせて確かめる事が重要である。超伝導体には次の二つのような際だった特性がある。

- ① 臨界温度 T_c 以下の温度で臨界電流密度 J_c より小さな電流においては電気抵抗がゼロになる。定常状態では、不純物のような部分的な障害が原因で伝導電子を散乱させて、抵抗の原因となる。しかし、 T_c 以下の温度では、金属内で互いに反対の運動量とスピンを持つ二つの電子がフォノン等を媒介にしてクーパー対を形成する。超伝導状態では、このクーパー対は一様な状態に凝集され、不純などの散乱が無くなる。クーパー対になることで電子はボーズ粒子として振る舞い、ボーズアインシュタイン凝縮を起こすことが超伝導現象と深く関係している。フォノンを媒介とした対形成は BCS 理論により説明された [26]。

② 超伝導体の内部での磁束密度 B は一般にゼロである。つまり完全な反磁性である。超伝導体が T_c 以下の温度で弱い外部磁場を掛けると、超伝導体の内部の磁気インダクタンスはゼロになる。この磁束が超伝導体の内部から外に押し出される様子を図 2.25 に示してある。この効果をマイスナー効果と言う。ここで、臨界磁場 H_c 以上で超伝導性は消える。

超伝導状態から定常状態に転移するまで完全に内部磁束を押し出す第一種超伝導体とは別に、第二種超伝導体は二つの限界磁場（低い限界磁場 H_{c1} と高い限界磁場 H_{c2} ）がある。 H_{c1} より低い磁場では第二種超伝導体は第一種超伝導体のように振る舞う。 H_{c1} と H_{c2} の間の状態は混合状態（または、過状態）と呼び、マイスナー効果は部分的である。外部磁場が二つの臨界磁場の間の値を持つ場合、磁束は量子渦と呼ばれるマイクロ規模の小さい管形で超伝導体に浸透する。それぞれの量子渦が通過させる磁束は

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (2.36)$$

である。このような部分的に超伝導を破って浸透する磁束がによって試料全体が常伝導となるまでは超伝導状態を保持するため、第 2 種超伝導体では完全に超伝導が壊れる磁場の値 H_{c2} は第 1 種超伝導に比べて大幅に大きい。有名な銅酸化物高温超伝導体も第 2 種超伝導物質である。図 2.26 でこれらの系でそれぞれの状態を示している。

一般に、超伝導性が磁場によって破壊される理由は二つある。一つはゼーマン効果によるスピン-重項の対破壊効果であり、他方はローレンツ力による軌道対破壊効果である。ゼーマン効果はスピン三重項超伝導には働かないので、強磁性超伝導体では高い H_{c2} が得られると期待される。実際に Sr_2RuO_4 [27]やウラン化合物[28]において BCS 理論で説明される s 波超伝導の限界（パウリリミット）を越える高い H_{c2} が観測されている。特に、高磁場下で超伝導現象が再び発現するリエントラント超伝導（磁場再突入超伝導）が発見されている[27]。

超伝導の実用化には、高い超伝導転移温度とともに高い上部臨界磁場を持つことが重要である。高い臨界磁場をもつ超伝導体について超伝導-常伝導転移を観測するには高い磁場が必要となる。一般的なパルス強磁場を用いた研究例を図 2.27 に示した[30]。銅酸化物高温超伝導体の一種である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.08$) について磁場中で電気抵抗を測定し、超伝導-常伝導転移を観測している。この物質の T_c は 20 K である。注目すべきは、高磁場の常伝導相の電気抵抗が低温になるほど上昇していることで、これが対数発散てきであることが明らかになっている。このことから、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のアンダードープ領域では、仮に超伝導が発現しなければ、この系は金属ではなく 3 次元の絶縁体であることが明らかになり、大きな注目を集めた。

電子相間が強い物質で発現する超伝導は BCS 理論で説明できない特性も多く見出され、その超伝導発生メカニズムが完全には理解されていない。磁場を用いることで超伝導を抑制すれば、超伝導に隠れて見出されていないその物質の隠された性質をみるのが可能になる。また、一方、強相関であるが故に、超伝導転移温度も高く、その抑制には強い磁場が必要である。その様な観点から超伝導研究において、強磁場実験は重要な意味をもつ。メガガウスの超強磁場における抵抗測定の研究事例については第 3 章の 3.3.3 節で言及する。

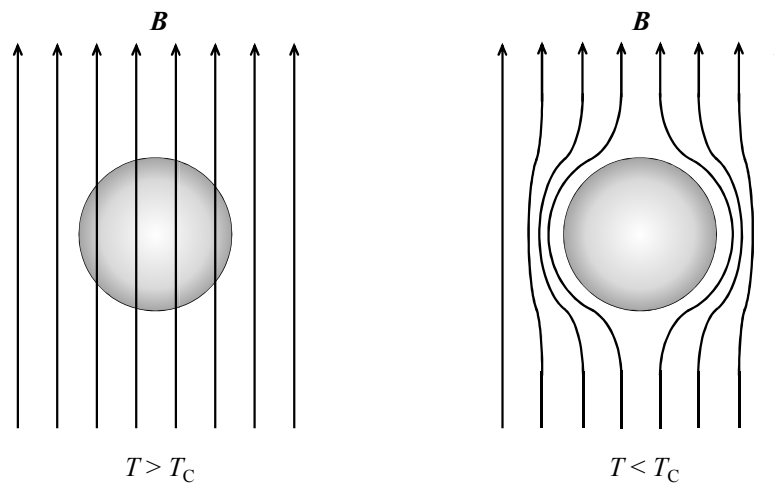


図 2.25 超伝導体の内部から押し出される会部の磁場

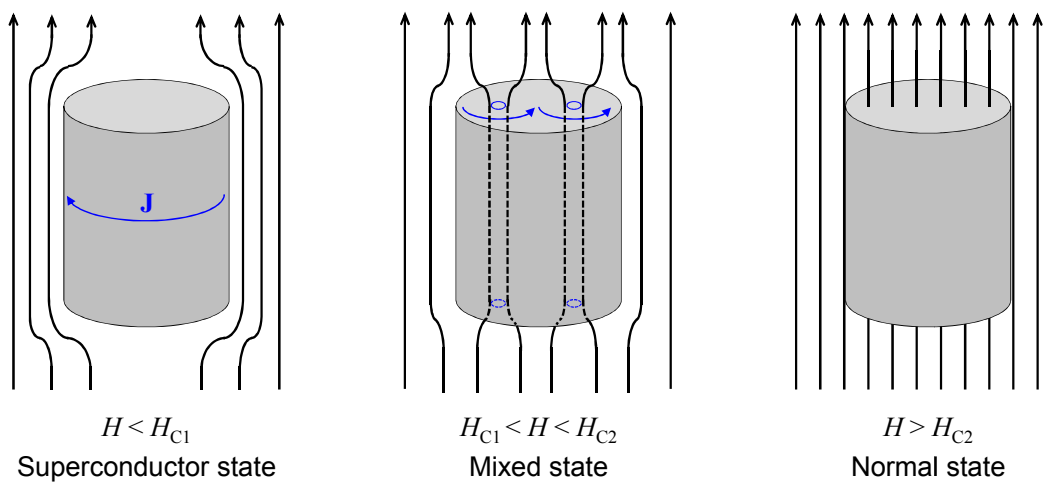


図 2.13 第二種超伝導体の磁場の強さによる物質の状態

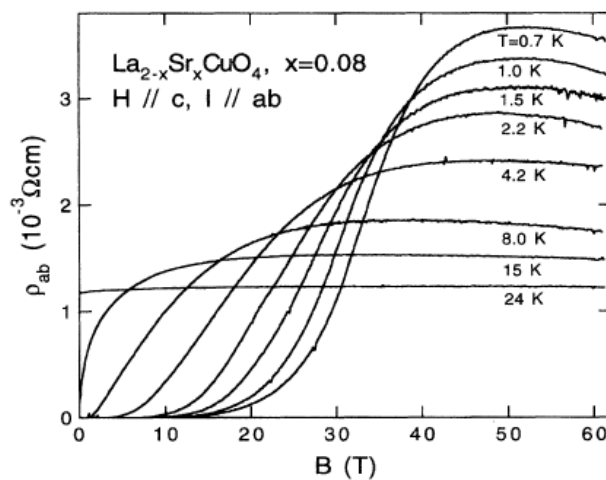


図 2.14 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の磁場による超伝導-常伝導転移[30]

第3章

強磁場発生と物性研究への応用例

3.1 強磁場発生技術

3.1.1 定常強磁場発生技術の限界 [31,32]

磁場の発生方法としては、ソレノイドなどのコイルに電流を流す簡単な方法がある。より強い磁場発生のためには、強い電流が必要である。しかし実際の磁場発生には、次に説明するような、発熱とマクスウェル応力（電磁力）の問題があり、10 テスラ (T) を超える強磁場の発生は一般に容易では無い。

① コイルは銅などの金属線で作製するが、電流を大きくするにつれてジュール発熱が大きくなり、電気抵抗が高くなる。ある限界値を超えると、熱によってコイルは融解してしまう。発熱の問題を解決するためには冷却効率を上げることがまず考えられるが、装置全体のサイズが大きくなるというデメリットがある。さらに、磁場発生時間を 0.1 秒以下に短くする方法も有効な手法である。しかしこの場合は、ゆっくりとした現象の観測には使えない。超伝導線を使えば、熱の問題を根本から解決するかに思えるが、超伝導状態は臨界磁場以上では超伝導状態が壊れて常伝導体となるため、臨界磁場以上の磁場発生には使えない。現在のところ、超伝導マグネットの磁場の上限は 20 T 付近にある。

定常的に強磁場を発生させる装置としては、超伝導マグネットと水冷式電磁石を組み合わせたハイブリッド磁石で 45 T までの磁場発生がアメリカで実現されているが、非常に大型の装置であり建設には多額の費用も必要である。瞬間的に磁場を発生させるパルス磁場発生方法は、平均電力が小さくてすむため、比較的小規模で 50 T 以上の強磁場発生が可能である。図 3.1 では磁場の強さと磁場持続時間関係を模式的に簡単に示している。縦軸の時間は対数プロットの示してあり、一般的なパルス磁場の典型的磁場持続時間は 0.1 – 0.001 秒、破壊型はマイクロ秒程度である。パルス磁場の最も一般的な発生方法は、電気エネルギーを大型コンデンサーに充電し、負荷コイルに大電流を短時間に放電する。

② マクスウェル応力 T はローレンツ力に起因し、発生磁場を H として以下の式で与えられる。

$$T = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \quad (3.1)$$

コイルを想定すると電流が流れる場合経路に垂直方向に力が働き、コイルの線材は磁場によって外側に膨張しようとする力を受ける。この時の応力は 100 T で大略 4 GPa にも及ぶ。1 GPa の力は鋼鉄の引っ張り強度限界であるため、現存する線材では耐えきれずコイルは破断してしまう。

このような問題を解決する方法として、マグネットの力学的強度を高める方法と、マグネットは破壊してしまうが、破壊までに磁場発生を完了させ、短い磁場を利用する方法がある。上で述べたように単純な形状のコイルでは 100 T の磁場発生は不可能であるが、多層式のコイルにして各層の電流密度や層間の距離を変化させることで応力を分散させれば、材料限界を超えない応力で 100 T 発生は可能である。米国ロスアラモスの研究所でそのような非破壊 100 T マグネットが数年前に実現しているが、実際の物性測定への応用に際しては改善すべき課題も残されている様である。本研究では 100 T を超える磁場領域での電気抵抗率測定を行うため、主に破壊型パルス磁場を用いたが、低磁場領域での実験結果の信頼性の確認のために非破壊型マグネットも使用した。次節で本研究で用いた非破壊型パルスマグネットと破壊型磁場発生手法について説明する。

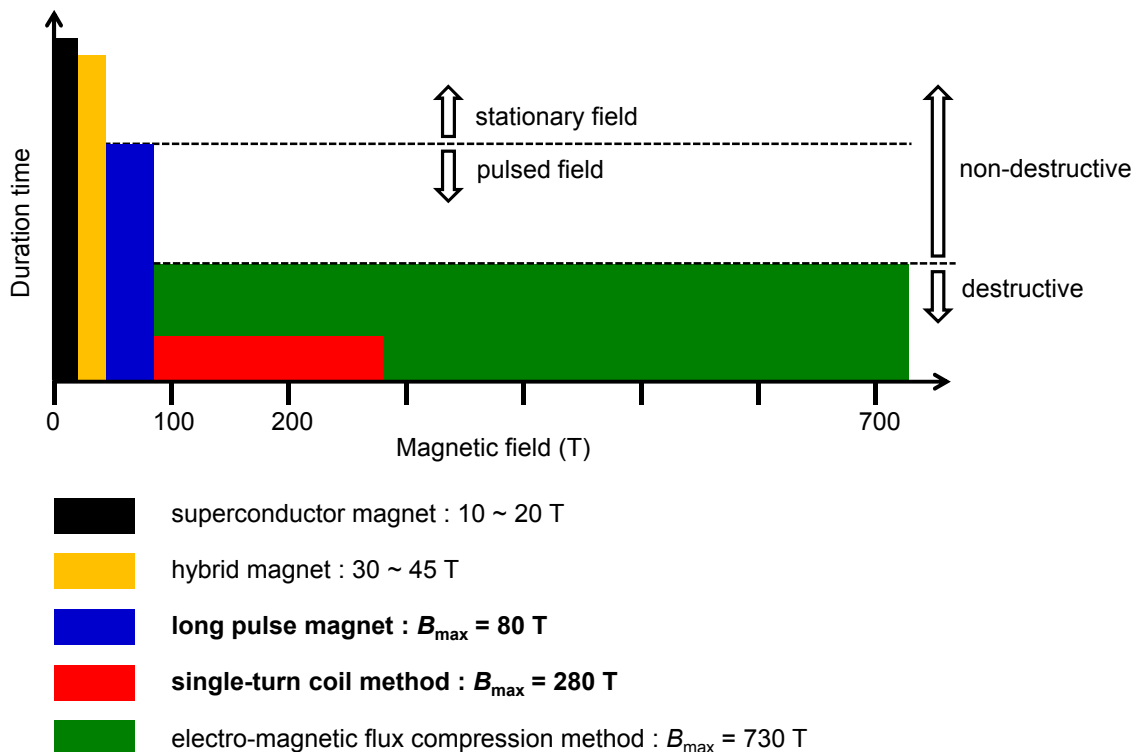


図 3.1 代表的な強磁場発生手法

3.1.2 非破壊型パルスマグネット

本研究で用いた非破壊型パルスマグネットは、巻き線型コイルとその補強材から構成されており、パルスの時間幅は大略 40 ms 程度、発生される磁場は最高約 80 T である。国内では通称金道式マグネットと呼ばれている [33]。強度の高い銅銀合金 (Cu-Ag) を線材に採用し、外側にはマルエージング鋼の補強リングを取り付けることでマクスウェル応力を抑え込んでいる。一般に材料の強度と伝導性は相反関係にあるが、銅銀線は引張強度が 840 MPa というステンレス並みの強度を持ちながら高い電気伝導性を持っていて、マグネットにおいて最適な材料の一つである。本研究で用いたマグネットは、パルス幅は約 38 ms で、18 mF の静電容量を持つコンデンサー電源を用いて、9.2 kV の充電において最大 56 T 程度の磁場発生が可能である。本測定では最大磁場はおよそ 45.2 T (7 kV の充電) で使用した。磁場波形を図 3.2 に示す。磁場を発生させる際にはコイルは液体窒素浴内で冷却を行う。これは銅銀線の電気伝導度が液体窒素温度では室温での値に比べて低くなるのと機械的な引っ張り強度をも高くなるためである。初期温度が低いと、磁場発生時の発熱によってマグネット固定に用いたエポキシの熱劣化を防ぐといった目的もある。さらには、液体窒素は電氣的絶縁材としても良い特性を有していることも、液体窒素がパルスマグネットに良く用いられる理由の一つである。マグネットの抵抗 R_{DC} は室温で 493.3 m Ω であるが、液体窒素温度 (77 K) では 141.5 m Ω になる。しかし、磁場発生時にはジュール発熱し、磁場発生毎にマグネットの冷却にはある程度の時間が必要となる。今回使用したマグネットは、比較的早く冷却可能な構造に設計されているタイプのものであったが、それでも 45 T 発生した際におよそ 18 分、20 T の磁場発生の際はおよそ 7 分の待ち時間が必要になる。ちなみに 7 T (1 kV 充電) 程度の磁場発生ではコイルの温度上昇は周りの液体窒素によって抑えられ、待ち時間はほぼ必要が無い。

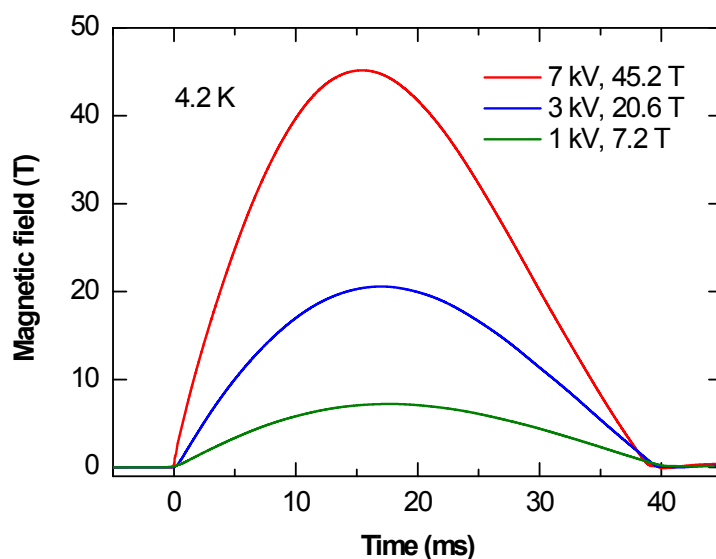


図 3.2 非破壊型パルスマグネットによる磁場の時間依存性の例

3.1.3 一巻きコイル法

すでに述べたように 100 T を大きく超える磁場発生は破壊型手法によつてのみ可能である。破壊型磁場発生手法にはいくつかの種類があるが、比較的小規模なものに「一巻きコイル法」がある。破壊型磁場の発生と物性研究への応用は高度な技術が必要であり、一巻きコイル法による強磁場研究は世界でも三つの研究施設でしか行われていない。また、一巻きコイル法よりも高い磁場発生が可能な手法に磁束濃縮法がある。磁束濃縮を電磁力を用いて行うものを特に「電磁濃縮法」と呼び、火薬などを用いる「爆縮法」と区別される。東大物性研の国際超強磁場科学研究施設での破壊型パルス磁場発生には一巻きコイル法[34]と電磁濃縮法[35]があり、それぞれ 300 T、730 T 程度までの磁場発生が可能である。本研究では横型一巻きコイル法を用いて最高 153 T までの磁場で実験を行った。

一巻きコイル法装置の概略は図 3.3 で示すような回路構成である。厚さ 3 mm の銅板を折り曲げて作製された一巻きのコイルを使用する。コンデンサーバンクに充電した電気エネルギーを 8 μ s 程度の非常に早い時間で瞬間的に放電させることで、コイルがマクスウェル応力により壊れる前に磁場発生を行なう。慣性のために機械的破壊には有限の時間を有し、一巻きコイル法では 10 μ s 程度がその時間の目安である。従つて、破壊型磁場発生は磁場持続時間はマイクロ秒の時間スケールになる。一巻きコイル法においても、速く電流を流すためにコイルのインダクタンスは小さくすることが必須であり、それゆえの“一巻き”である。コンデンサーバンクには最大 200 kJ ($V = 50$ kV, $C = 160$ μ F) まで充電可能で、ギャップスイッチを介して放電することで瞬間的に 4 MA 程度のパルス電流の発生する。ギャップスイッチは最も技術的に難しい部分の一つであり、数百万アンペアの大電流を時間精度 10 ナノ秒以下で制御することが要求される。一巻きコイルの内径 (ϕ) のサイズが小さくなるほど、高い磁場発生が可能である。実験では目的に合わせて、直径 10 mm から 18 mm の一巻きコイルを用いた。

図 3.4 では発生された磁場波形を示している。コイルの内径が 10 mm の場合、50 kV の充電では磁場のピークでおおよそ 190 T の磁場が可能である。図 3.5 で示すように時間とともにコイルは変形し、最後には破壊されてしまうが、このときコイルは外向きの力を受けるので、コイル内部の測定プローブや試料は安全である。これは、一巻きコイルの法の大きな利点であり、壊れたコイルを交換するだけで、同一の試料、測定系で複数回測定を行うことが可能である。

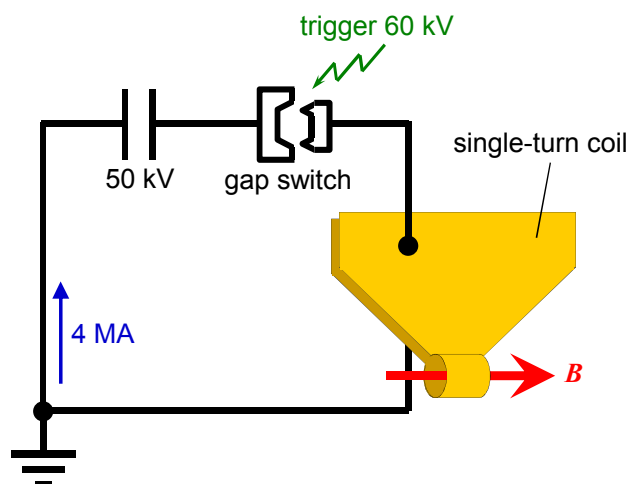


図 3.3 横型一巻きコイル法の電気回路

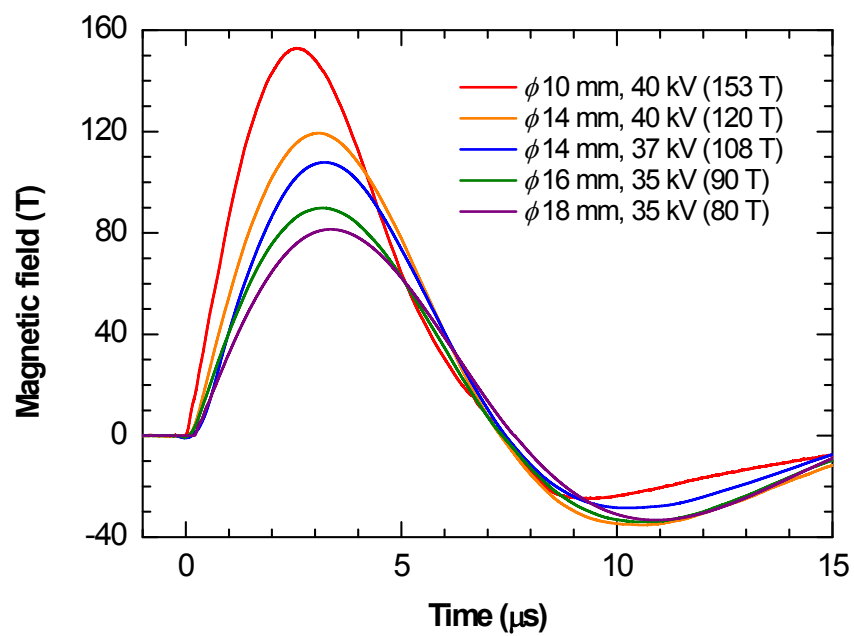


図 3.4 一巻きコイル法による発生磁場波形

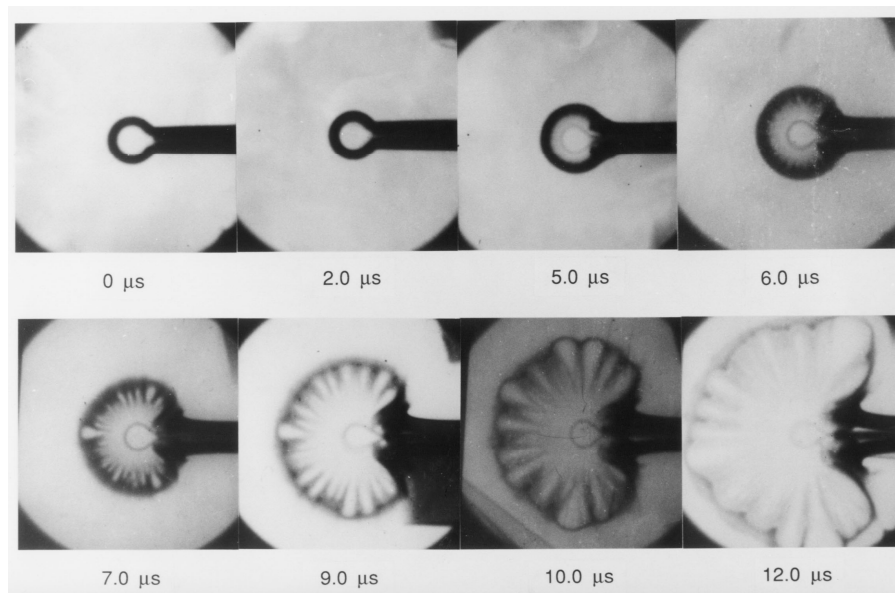


図 3.5 一巻きコイルの破壊の高速 X 線写真[36]

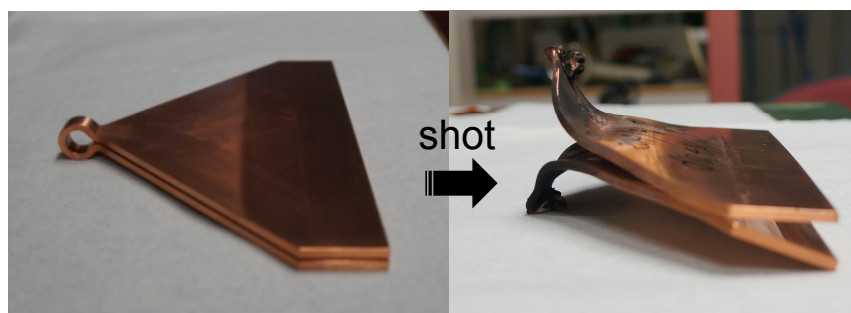


図 3.6 一巻きコイルの磁場発生前後の写真

3.2 破壊型パルスマグネットを用いた研究事例

破壊型パルスマグネットを用いた物性測定には、通常の定常磁場や非破壊型パルス磁場とは異なる技術的困難があり、世界でも可能な施設は数カ所に限られる。100 T以上の磁場発生を数マイクロ秒で行えば、誘導起電力は 1 mm^2 の断面積でも 100 V にもなり、電氣的測定には大きなバックグラウンドノイズが誘導される。また、磁場発生装置の回路は、20 m 四方形程度の規模であり、それに伴って計測系の回路も同程度の大きさとなる。これは、コイル近くに計測器を置くと発生磁場や駆動電流、スイッチングに起因する各種の電磁ノイズの影響を受けてしまうため、コイル（試料）との距離をとる必要があるためである。破壊型パルスマグネットを用いた、超強磁場実験において、電氣的測定を成功させるには高い技術力が必要である。

電磁ノイズの他に、コイルが破壊する際の振動ノイズ、コイル破壊に伴う試料損傷などの問題もある。一卷きコイル法では試料や測定プローブは無事と上で記述したが、あくまでも“適切な対策を施せば”という条件付きのことであることをここでことわっておく。さらに、コイル近傍には金属部品を使う事はできない。非常に大きな誘導起電力のため、渦電流が流れて熱による破壊と、渦電流と磁場との電磁力で機械的破壊が同時に起こり、試料周りに大きなダメージを及ぼすためである。このことは低温実験を非常に難しくする。全ての冷却装置はプラスチックなどの非金属で作らねばならず、しかも外径は 6 ~ 14 mm 程度までに納めなければならない。

この節では、東京大学物性研究所で様々な技術開発と平行してこれまでに行われてきた破壊型パルスマグネットを用いた物性実験についていくつか紹介し、本研究がその中でどのような意味を持つのかを最後に述べる。

3.2.1 光学実験

3.2.1.1 半導体の光学特性

強磁場での物質の特性研究の中で光学的測定は磁場発生装置からの電氣的影響を少なく受けるため、多くの研究が行われている。光は磁場の影響を直接受けないため、パルスマグネットとの相性が最も良い測定プローブであるといえる。図 3.7 は一卷きコイル法において発生した 150 T までの超強磁場における GaSe の磁気吸収スペクトルである[37]。ここで、磁場方向は c 軸に平行である。GaSe は励起子吸収の波長領域で吸収係数がそれほど大きくないので、吸収スペクトルによって励起子の構造を調べるのに適した物質である。ゼロ磁場では $1s$ 励起子の吸収ピークが見られている。強磁場ではランダウ準位間の遷移によるピークの他に $3d_0$ 吸収線もみられる。図 3.7 中、四角と三角のマークはそれぞれ $2s$ と $3d_0$ 励起子吸収遷移のピークを表す。 $1s$ 吸収線は約 50 T までは B^2 に比例した反磁性シフトを示すが、50 T 以上の磁場では B に比例してエネルギーが増加する。 $N \geq 2$ については、ピーク準位はランダウ準位間の遷移として、実験データは計算値とよく合うが、 $N = 1, 2$ については、励起子準位の磁場依存性を考える必要がある。 $2s$ と $3d_0$ 準位の強磁場中での振る舞いについては従来の理論では説明できない点もあることが分かった[37]。また、二つの σ_+ と σ_- 円偏光のデータの差からは、励起子の g 因子を決めることができる。

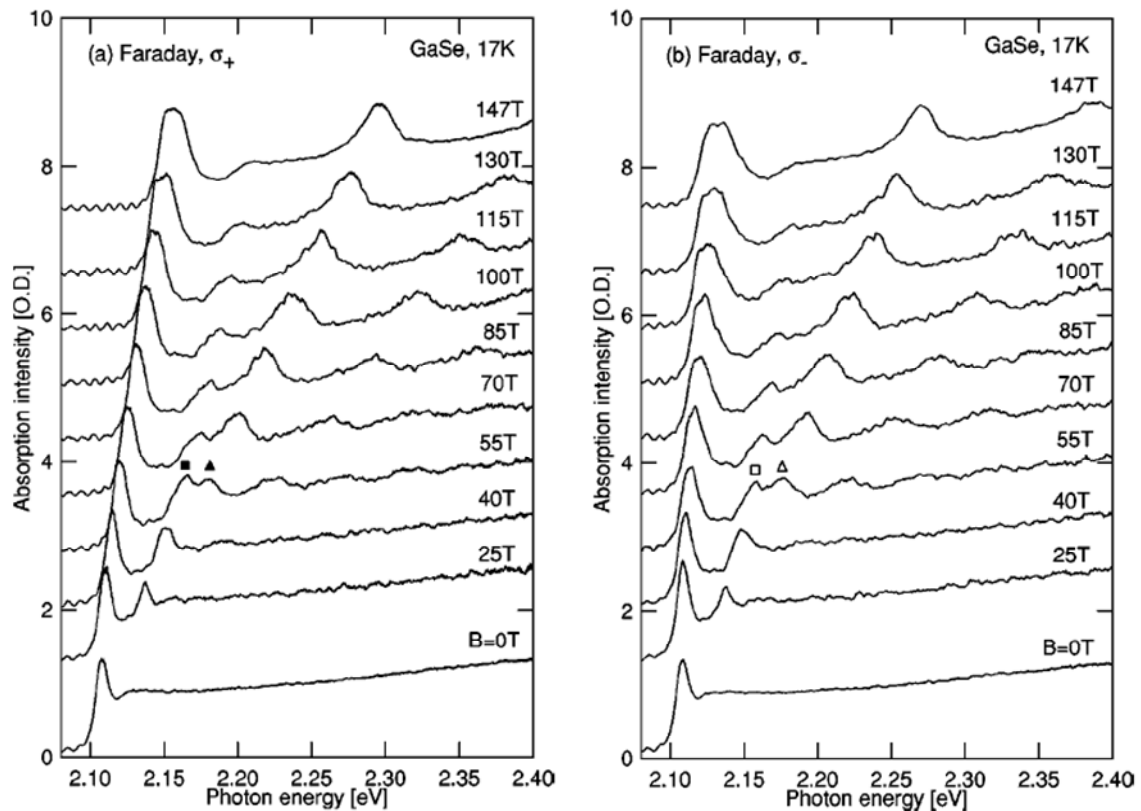


図 3.7 一巻きコイル法において測定した GaSe の吸収スペクトル[37]

一巻きコイル法において測定した GaAs/AlAs 短周期超格子におけるフォトルミネッセンススペクトルを図 3.8 で示している[38]。ここで、142 T でのデータ以外は上の曲線から下の曲線まで 5 T 間隔の磁場で測定している。励起はアルゴンレーザーからの波長 514.5 nm の光である。低磁場で見えているピークは Γ 点における励起子の発光ピークであるが、74 T で Γ - X クロスオーバーがおり、励起子が X 点における間接励起子に変わるので発光が激減し、みえなくなる。また、磁場の上昇時と下降時の間に大きなヒステリシスが現れることもこの実験から分かった。このヒステリシスは Γ 点と X 点の間の電子の緩和時間が磁場の掃引時間の程度であるために、電子が X 点に遷移する過程が磁場の変化に追いつかないためである。この時間変化を解析することにより、 Γ - X 準位間の緩和時間を決めることができる[38]。

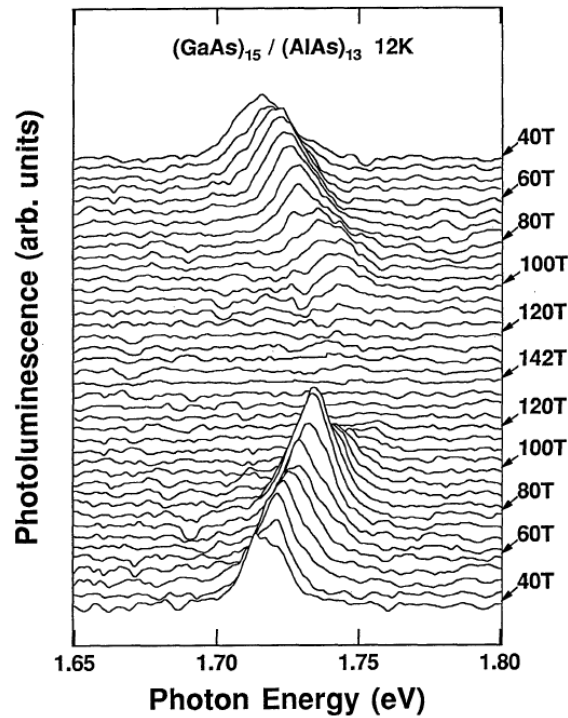


図 3.8 GaAs/AlAs のフォトルミネッセンススペクトルの磁場依存性[38]

一巻きコイル法よりもさらに強い磁場発生が可能な電磁濃縮法を用いた GaAs/AlAs 量子井戸の磁気吸収スペクトルを図 3.9 で示している[39]。最高 430 T 程度までの測定結果が得られている。低エネルギー値の励起子吸収ピークのほか、ランダウ準位間の遷移による吸収ピークが多数見られている。各ピークは複雑な非線形性や強度の増減、線幅の増加（ブロードニング）などを示している。ランダウ準位間の遷移については、概ね 2 次元電子正孔のランダウ準位の計算によって説明することができる。 σ^+ 円偏光のスペクトルにおいて励起子吸収ピークが 250 T の付近で示す新しい線に移る様に見えるが、これは超強磁場によって励起子の波動関数が磁場に垂直な面内だけでなく、磁場に平行な方向にも収縮し、量子井戸中で 2 次元励起子から 3 次元励起子への転移が生じたためであると考えられている。

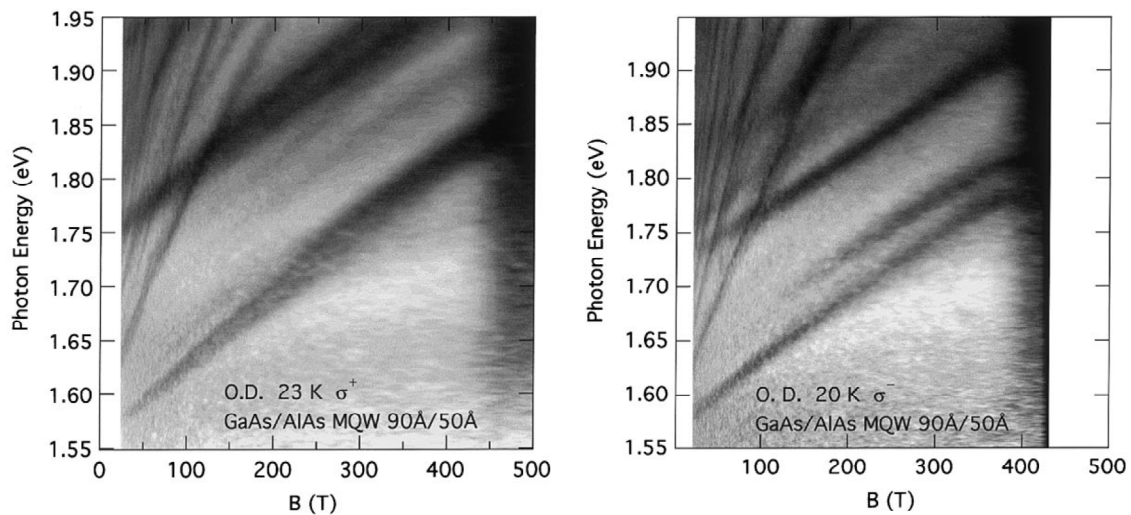


図 3.9 電磁濃縮法において測定した GaAs/AlAs 量子井戸のスペクトル[39]

3.2.1.2 ファラデー回転

ファラデー回転は、直線偏光した光が物質中を伝搬する過程で、光の進行方向と磁場が平行の場合、直線偏光の方向が変化する現象である。これは古典的には、直線偏光は右回り円偏光 (σ^+) と左回り円偏光 (σ^-) のベクトル和でかけることと、試料が磁化すると誘電率の非対角項が有限になり、 σ^+ と σ^- の光の伝搬速度が異なることから理解される。ここで、磁場と光の k ベクトルを z 方向にとったとき、偏光方向は x - y 面内であり、例えば、入射光の偏光方向を y 軸に平行にとれば、ファラデー回転によって物質中を進行する光の偏光方向は y 軸から θ だけ傾く（回転する）。このとき、 θ をファラデー回転角と呼び、光の吸収遷移がそれほど強くない場合、試料の磁化に比例することが知られている。ガラスなどの透明物質ではファラデー回転角は反磁性磁化に比例するが、その反磁性磁化は磁場にほぼ比例するため、磁場そのものを計測する手段としてもファラデー回転は用いられる。100 T 以上の超強磁場領域ではピックアップコイルを用いた電気的手法による磁化測定が非常に困難になるので、試料が透明である限りは、ファラデー回転による測定が多く用いられる。

反強磁性の $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{F}_2$ における磁化とファラデー回転を比較した結果を図 3.10 で示している[40]。磁場発生には一巻きコイル法を用いた。Mn と Fe は同じサイトに乱雑に分布し、磁化に寄与する。磁化はそれぞれの寄与の単純な和であるが、ファラデー回転にはそれぞれが異なる係数で寄与するので、両者には形状に違いがみられる。これは、用いた光の光子エネルギーと Mn、Fe の固体中での電子状態に起因する。このような違いを逆に使用すると、Mn と Fe の磁場を分離して求めることができる。ただし、どちらのグラフでも、10 T 付近にスピントロップ転移による変化とまた、100 T 付近にスピントロップ相から強磁性相への転移による飽和がみられる。

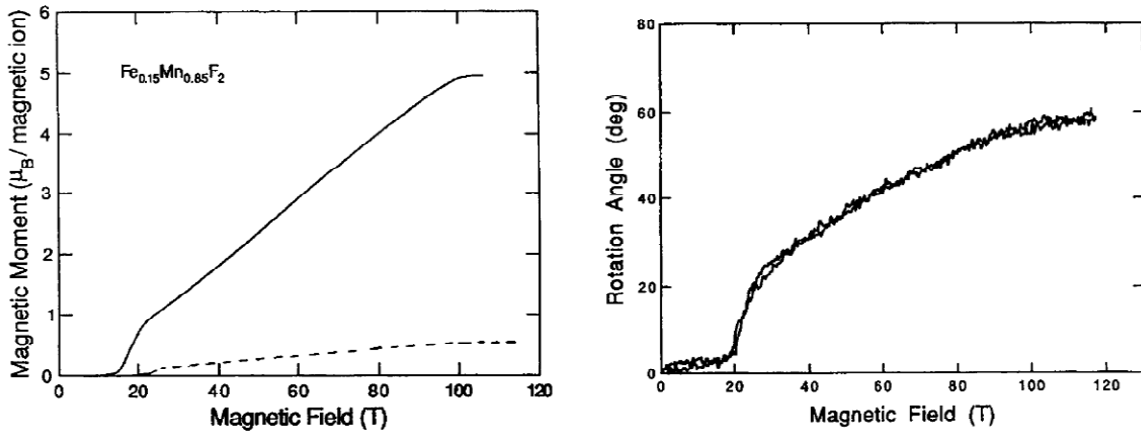


図 3.10 $\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_2$ における磁化とファラデー回転測定[40]

無機物としてスピンパイエルズ転移を示す最初の物質として注目された CuGeO_3 について、電磁濃縮法を用いて 500 T までの超強磁場におけるファラデー回転によって磁化の飽和が観測された結果を図 3.11 で示している[41]。生データから得られたファラデー回転角の磁場依存性である。1064 nm の波長では回転角の磁場依存性は 1 次元反強磁性体の磁化の理論曲線[42]とほぼ一致しており、ファラデー回転は磁化と比例していると思われる。これに対して 514.5 nm では、それらの間に差異がみられた。これは波長が短いと、Cu の吸収遷移に近づくため、ファラデー回転角の式で高次の項（3 次項）が効くようになるためと思われる。磁性体におけるファラデー回転角 θ は一般に

$$\theta = A_H H + A_1 M + A_3 M^3 + \dots \quad (3.2)$$

の様にかける。ここで、 H は磁場、 M は磁化である。しかしながら回転角のグラフは、253 T で磁化の飽和現象を明確に示している。この磁場から交換相互作用係数が精密に決定されることができた。

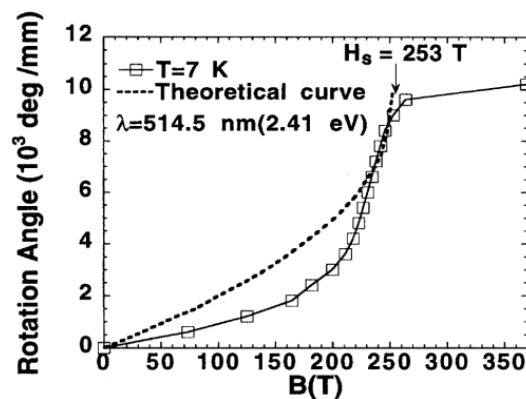


図 3.11 超強磁場における CuGeO_3 のファラデー回転のデータ [41]

図 3.12 は一巻きコイル法によって測定した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.2$) のファラデー回転の結果と磁場の時間依存性を示している[43]。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ では Mn 濃度がおおきくなるにつれて隣り合う Mn イオン間の反強磁性的交換相互作用によって磁化率が減少し、磁化の飽和がなかなか起こらない。この物質ではファラデー回転は磁化にほぼ比例することがわかっているが、超強磁場におけるファラデー回転の測定によって磁化の飽和が観測され、Mn イオンクラスタの反強磁性的交換相互作用についての情報が得られた。

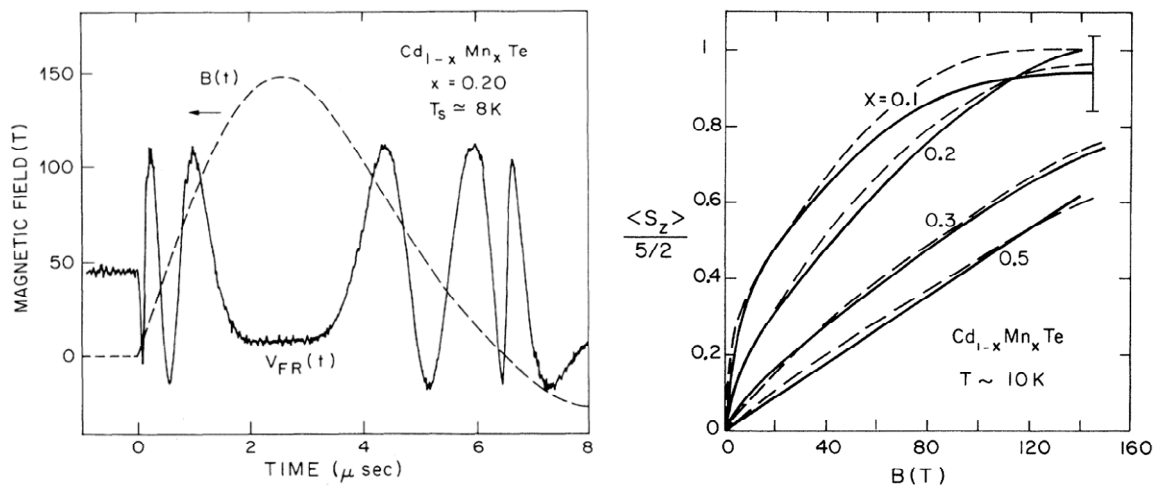


図 3.12 一巻きコイル法を用いた超強磁場における $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ のファラデー効果の時間依存性とスピンの熱平均値 $\langle S_z \rangle$ の磁場依存性[43]

最近、超強磁場発生及び測定技術の発展に伴い、電磁濃縮法を用いて 600 T にも及ぶ精度の高いファラデー回転の実験が可能となっている。Cr 系スピネル酸化物 ZnCr_2O_4 は、磁性を担う Cr^{3+} イオンがパイロクロア格子を形成し、幾何学的にフラストレートしたハイゼンベルグスピン系と考えられている。この系は、低温で磁気フラストレーションを解消するため、ネール温度で結晶構造が変化する。また、磁場中において磁気相転移と共に結晶構造も変化する。このため、スピンと格子が強く相互作用した系であるとみなせる。 ZnCr_2O_4 は強い反強磁性的相互作用のために共線的な磁気構造は 100 T 以上で現れる。全領域での磁化過程を研究するため、電磁濃縮法を用いたファラデー回転の実験を行っている[44]。図 3.13(a) に結果を示した。ここで、励起子-マグノン-フォノン光遷移 (EMP, exciton-magnon-phonon replica) のピーク付近に相当する 635 nm での光の波長を用いている。約 120 T でスピンの $2:1:1$ 相に入り、 $1/2$ プラトール相をへて、160 T 付近でキャントした $3:1$ 相に入る。ファラデー回転からは一見そのまま飽和に至るように見えるが、詳細に調べると 350 T と 410 T には別の磁気相があることが明らかにされている。これは、図 3.13(b) に示した EMP 遷移吸収強度の磁場依存性から明らかであり、350 ~ 410 T で急激な減少が観測されている。Miyata ら[44] はこの磁気相をアンブレラ相と予測したが、ネマティック相などの可能性もあり、詳細はまだ十分明らかにされていない。

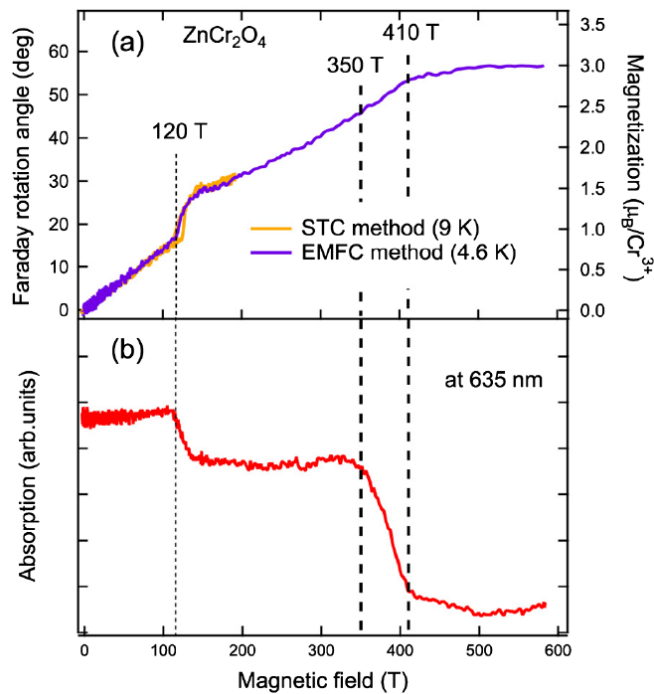


図 3.13 超強磁場におけるファラデー回転から求めた磁化曲線と吸収硬度の磁場依存性[44]

以上示した様に、光学的手法を用いれば、破壊型パルスマグネットを用いた 100 T 以上の磁場においても高精度の実験が可能であることがわかる。しかし、一方で、試料が光学的に透明であることが必要であり、適用可能範囲は制限される。そのため、光測定に加え、電気的な測定についても実験技術の開発が行われてきた。破壊型パルス磁場発生時の各種発生源による厳しいノイズ環境のため、電気的測定は光学測定に比べて格段に難易度の高い実験である。

3.2.2 磁化測定実験

磁化測定は、電気的測定の中では最もパルス磁場実験と相性が良い実験といえる。磁場中で磁化を検出するには、磁場変化 dH に対して試料に発生する磁化変化 dM を計測すれば良い。このとき、磁場掃引速度が十分速ければ dt を時間変化として、 dH/dt は大きな値をとる。ピックアップコイルで試料の磁化過程を誘導起電力 dM/dt で検出する際に、磁化率 dM/dH が有限の場合、

$dM/dt = (dM/dH)(dH/dt)$ とかけることから、検出信号は dH/dt が大きいほど大きくなり、測定に有利である。破壊型パルスマグネットにおいて磁場持続時間が短いことは、計測においては不利であることが多いが、磁化測定には測定感度の観点から有利にも働くのである。

3.2.2.1 パルス磁場下の磁化測定の実理

ここで、パルス磁場下での磁化測定法について簡単に述べる。一般的な磁化検出コイルには、試料のない状態で外部磁場の変化に対して起電圧が発生しないように、図 3.14 に示すようなタイプが使用される。コイル A と B のいずれも、磁化を検出するためのコイルであり、これらのコイルは、起電圧を打ち消すように、互いに逆向きに直列に連結されている。ここで、様々なタイプの磁化検出コイルの中から並列型の場合について、測定原理を説明する。

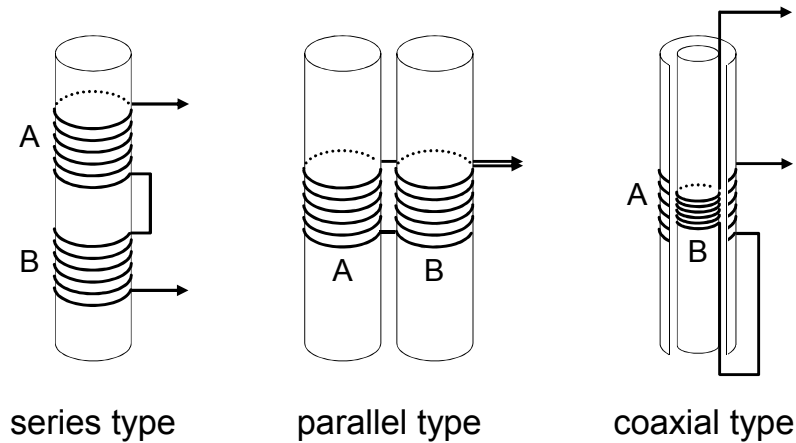


図 3.14 磁化検出コイルの様々なタイプ

図 3.14 の並列型を用いた磁化測定時には、まず左右どちらかのコイルに試料を挿入する。ここで、A コイルの内部に試料があると仮定する。試料はコイルの軸方向に一様な断面積 S_S を有し、その長さはコイルの長さに比べて十分に長いとする。また、A と B コイルの断面積は S_C 、巻き数は N 、パルス磁場の強度は H 、単位体積あたりの試料の磁化を M とすると、試料内部および試料外部の磁束密度 B はそれぞれ、

$$B_i = \mu_0 H + M \quad (3.3)$$

$$B_o = \mu_0 H \quad (3.4)$$

となる。したがって、コイル A と B における内部の全磁束 Φ_A 、 Φ_B は、

$$\Phi_A = S_C \mu_0 H + S_S M \quad (3.5)$$

$$\Phi_B = S_C \mu_0 H \quad (3.6)$$

となる。パルス磁場を印加したときのコイル A と B は極性が逆向きになるように接続されているので、コイルの両端に発生する誘導起電力 V は、

$$V = -N \frac{d(\Phi_A - \Phi_B)}{dt} = NS_S \frac{dM}{dt} \quad (3.7)$$

である。ここで、磁化測定装置（すなわち、オシロスコープなど）で V を検出、積分計算する磁化 M を求めることができる。ここで、外部磁場 H の項が引き算によって打ち消されていることに注意する。これは A、B コイルが完全に同型である際の実現するが、実際には僅か

な差異のため磁場成分の項が残り、測定誤差となる。精度の高い実験のためには A, B コイルを精度良く作製することが極めて重要である。 dM/dt 信号のデータは、磁化曲線の異常な振る舞いを検出したり、各種の磁場誘起相転移の転移磁場を決定したりする際に非常に有効である。磁場誘起相転移が存在する場合には、実験で得た dM/dt と dH/dt の値から dM/dH を計算し、 M のデータとともに、磁場 H の関数として磁化率にあたる dM/dH のグラフを作成することができる。

3.2.2.2 磁化測定例

破壊型パルス超強磁場における磁化測定のいくつかの研究事例について簡単に紹介する。

図 3.15 には YCo_3 の磁化曲線を示している[45]。ここで、左図は非破壊のパルスマグネットを用いた 40 T までの磁化曲線であり、一見、飽和しているように見える。しかし、図 3.16 で示している YCo_3 の $3d$ 電子バンドの状態密度曲線[46]からはさらに磁化は上昇することが期待された。ここで、縦軸はエネルギー、横軸は電子の状態数、中心からやや上方にある横線はフェルミレベルである。フェルミレベルより下には電子がつまっており、左右のサブバンドに含まれる電子数の差が磁化として現われる。多数スピンサブバンドの左（右は少数スピンバンド）にはフェルミレベルより上にまだバンドの空があり、40 T 付近で飽和したようにみえるのは状態密度のかたちを反映しただけで、実際には飽和していないと考えられる。一巻コイル法を用いれば、実際にこの系を飽和させることが可能である。図 3.15 右図にその結果を示す。90 T 以上の磁場で完全な飽和状態（つまり、多数スピンサブバンドが埋った状態）が現れる。ここで、完全な飽和状態になる前に中間的な飽和があり、2 段階の転移があるのがわかる。これより、電子状態密度の磁場中での分裂の様子がわかる。このような金属磁性体の磁場中の転移はバンド磁性での転移、遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる[45,47,48]。

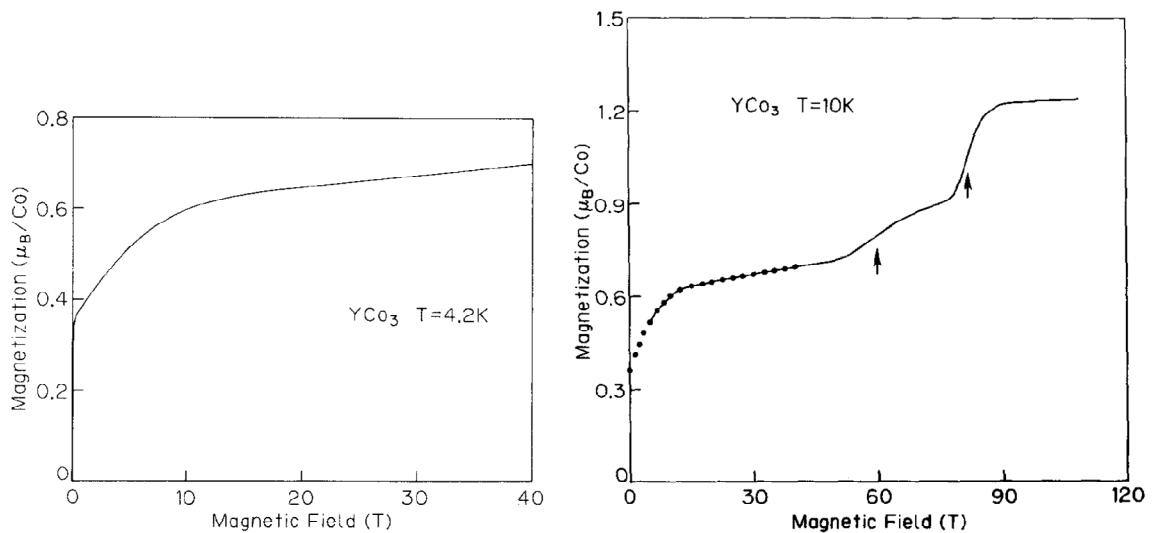


図 3.15 YCo₃の磁化曲線の磁場依存性[45]

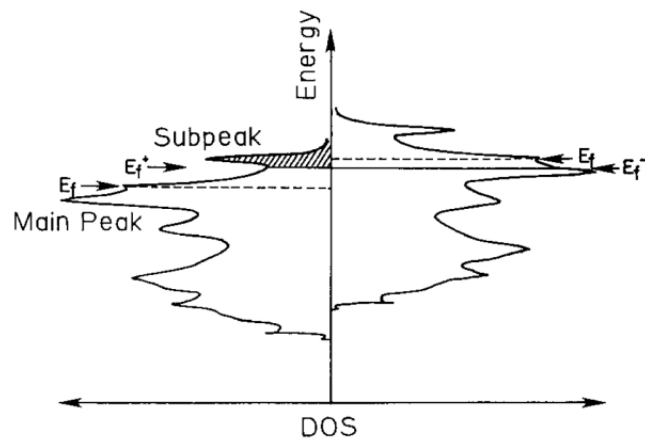


図 3.16 YCo₃の3d電子バンドの状態密度[45]

低次元磁性体も強磁場中での磁化過程の研究として興味深い。二次元磁性体の SrCu₂(BO₃)₂ は Cu の電子スピンの隣接する Cu の電子スピンのダイマー (図 3.17) をつくり、このダイマーは反平行にスピンの結合して、スピンシングレット状態となる。この状態に強い磁場をかけると、普通なら、いずれスピンの方向がすべて磁場の方向に揃ってしまい、シングレットダイマーが一度に全部壊れてしまうと考えられる。しかし、SrCu₂(BO₃)₂ ではダイマーは多段の非自明な壊れ方をすることがわかっている。このことは磁場で壊れたダイマーが物質の中で規則正しく配列した新しい結晶のように振る舞うことによるものと理解されている。これは、ダイマーが幾何学的に互いに直交した配置をとるため、隣接するダイマーへのスピンの移動積分が極めて小さくなるため、励起されたスピントリプレットが局在化するためである。強磁場中では、局在化したトリプレットが様々な結晶化パターンを取り得るため、多段の磁化プラトーが観測され大きな注目を集めている。しかし、研究には非常に強い磁場が必要であ

るため、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁気的な性質は、その磁化飽和状態の $1/3$ に相当する $1/3$ 磁化プラトー（磁化の値が平坦になること）の解明までにとどまっていた[49]。しかし最近、一巻きコイル法を用いて 118 T までの超強磁場領域における $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化測定が行われ、 $1/2$ のプラトーと呼ばれる新たな量子状態が観測されて、その完全な解明がなされた [50]。図 3.18 には 2.1 K での $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の 118 T までの磁化曲線を示している。ここで、磁場の方向は物質の c 軸に平行である。



図 3.17 スピンシングレットダイマー状態（左）と強磁場でのトリプレット状態（右）の概念図

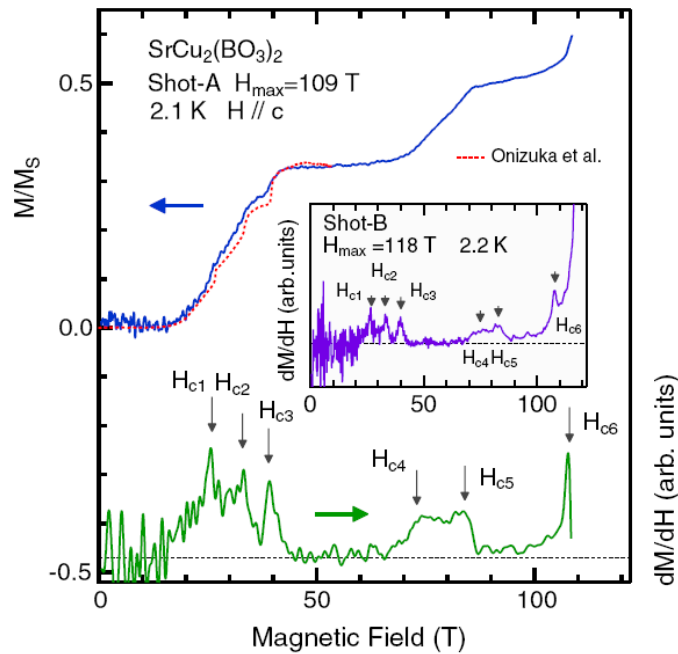


図 3.18 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化曲線[50]

超強磁場磁化過程の研究例の最後に、最近発見された固体酸素の強磁場相の観測例について紹介する。固体酸素の磁性は、酸素分子が $S=1$ のスピンを有していることに起因する。図 3.19 は 4.2 K において一巻きコイル法で発生された 129 T までの磁場における固体酸素の α 相の磁化測定の結果である[51]。120 T を超える磁場で磁化が急激に増大する様子が観測されている。また磁場下降時には約 70 T で磁化が減少し、大きなヒステリシスを伴うことからこの転移は 1 次の相転移である。この研究では磁化測定と合わせて光学測定も行われており、その結果から磁気相転移と同時に構造相転移も起こっていることが突きとめられている。これ

は、酸素分子間に働く交換相互作用を反強磁性から強磁性的に変化させるように、分子立体配置が変化するために生じたと説明されている[51]。

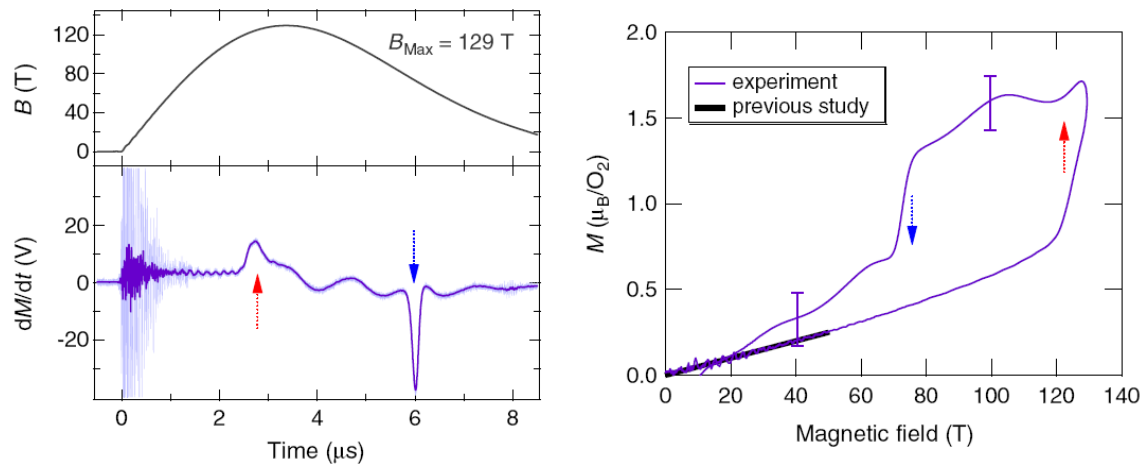


図 3.19 固体酸素の dM/dt と磁場の時間依存性 (左) と磁化曲線の磁場依存性 (右) [51]

3.2.3 電気抵抗測定実験

電気抵抗測定は物性研究において最も基本的な測定の一つであるが、破壊型パルスマグネットを用いる実験としては、光学測定や、磁化測定に比べて難しい測定である。過酷な電磁ノイズ環境においては大きな信号強度を必要とするが、電気抵抗測定における信号強度は電圧にしてせいぜい 100 mV 程度であり、混入する可能性のある電気ノイズはその 2 桁から 3 桁大きい。ここで、速い磁場掃引速度は、磁化測定では信号強度を大きくする長所としての役割もあったが、電気抵抗測定ではノイズが大きくなる効果にしかない。

そのため、以下で紹介するように、これまで、 100 T を超える破壊型パルス磁場による電気抵抗測定は、主に超伝導物質による超伝導-常伝導転移を研究対象としてきた。超伝導-常伝導転移における電気抵抗の変化は大きく、相転移点を観測するだけであれば、抵抗値の決定を必要としないためである。

以下ではこれまでに報告された一巻きコイル法を用いた 100 T 領域での銅酸化物高温超伝導体の電気抵抗測定の研究事例について簡単に紹介する。パルス磁場下の電氣的測定技術の詳細な説明は第 4 章で行う。

3.2.3.1 一巻きコイル法による高温超伝導体の超伝導-常伝導転移の研究例

まず、1998 年に行われた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の電気抵抗測定を紹介する[52,55]。DC 4-電極輸送測定手法は、磁場下で試料に誘導される渦電流を予防するため、図 3.20 で示すような微小な薄膜試料を使用する。内径が 3 mm のプラスチック製のチューブの内部の四本の極細銅線

は、エポキシ樹脂を用いて磁場に平行な方向に固定されており、この銅線は銀ペーストで試料と接合されている。三つの補償コイルを使用して残留誘導電圧を低下させる。この補償コイルは、有効ループ面積を減少させる役割をする[53]。AC 測定では高周波デジタルロックイン技術を用いて信号対雑音比の向上をはかっている。DC 手法では試料に流れる電流の方向を逆にして二回測定をし、磁場によるバックグラウンドノイズを除去している。これらの技術を用いて 4.2 K から 100 K までの温度で、最高 130 T の磁場において測定された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の AC (左) および DC (右) 磁気抵抗の結果を図 3.21 で示している。磁場発生には一巻きコイル法が使用された。ここで、飽和磁場 H_{c2} は、同じ磁場発生法における磁化測定[54]の結果の一致はあまり良くないが、DC 法においても電気抵抗測定が 100 T 以上で行われたことは驚くべき事である。この実験では試料を非常に小さくし、さらには、微細加工によって試料形状も工夫することで、常伝導状態での電気抵抗値を大きくしたことが測定成功につながったといえる。

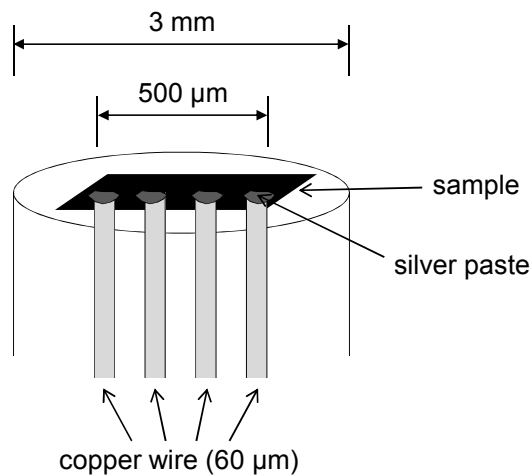


図 3.20 サンプルホルダー[53]

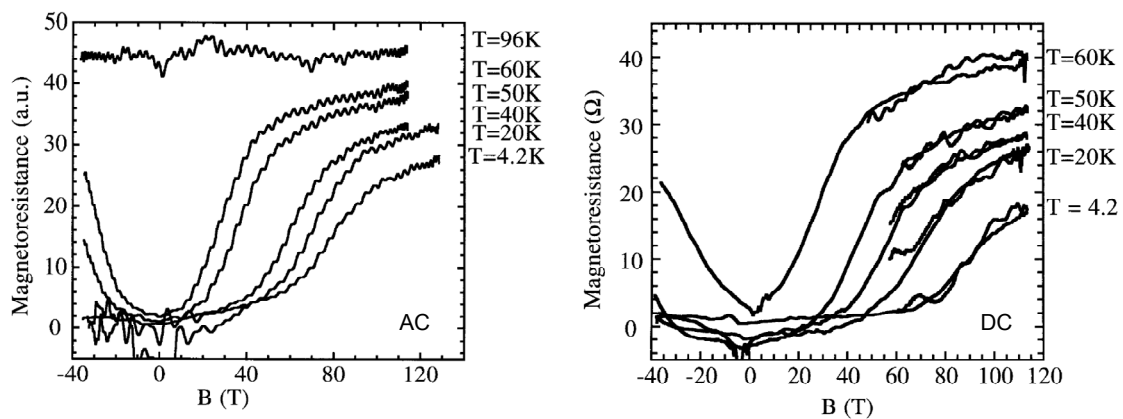


図 3.21 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の AC (左) と DC (右) 測定法を用いた磁気抵抗の磁場依存性[52]

破壊型パルスマグネットにおける磁場掃引速度はマイクロ秒程度であるため、100 MHz 以上の高い周波数による AC 測定は、電気抵抗測定において有効な手法である。上で示した Nakagawa らによる方法[52,55]での AC 測定は 10 MHz 程度とやや低い周波数であったがこれは測定回路の問題から高い周波数が利用できなかったためである。

オーストラリアの研究者を中心として、マイクロ波領域の高周波での電気抵抗測定が過去に行われている。同一平面上に薄い導体線の上に試料を置き、透過する信号強度を測定する[58]。測定試料は Nakagawa らと同様に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ である[56]。同一平面上の透過線 (CTL, coplanar transmission line) には μm 単位の薄い膜を用いている。図 3.22 で同一平面上の透過線と磁場の方向の配置を簡単に示している。a), b) の様な配置は外部磁場が線に完全に平行な場合以外は誘導電圧が発生する。c) では外側の線間の電圧は、磁場が平行でない場合もゼロになる。試料の透過度は試料の電気抵抗率に応じて変化する[58]。ここでは図 3.23 で示すように、約 $70 \mu\text{m}$ の幅でプリントされた回路基板 (PCB, printed circuit board) 用いている。この場合、試料の大きさは 1 mm 以下に制限される。図 3.24 (左) に示すように透過信号 $S(B)$ から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導-常伝導相転移が知ることができる。これらの結果から上部臨界磁場 B_{c2} を決定し、図 3.24 (右) のような温度-磁場相図を決めることができる。

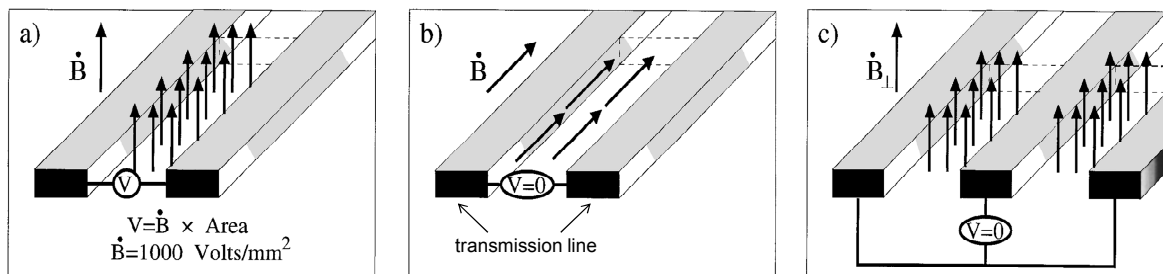


図 3.22 簡素化したモデルの同一平面上で平行な導体で構成された透過線と磁場の方向の配置とその際に誘導される電圧の概念図[58]

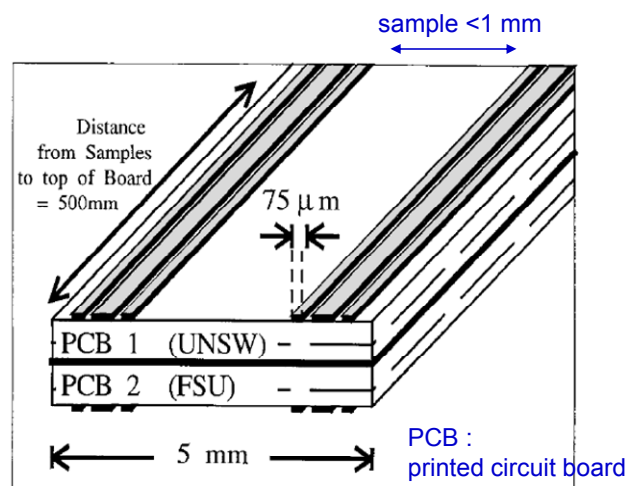


図 3.23 透過測定に使用された CTL 測定の試料近傍の様子[58]

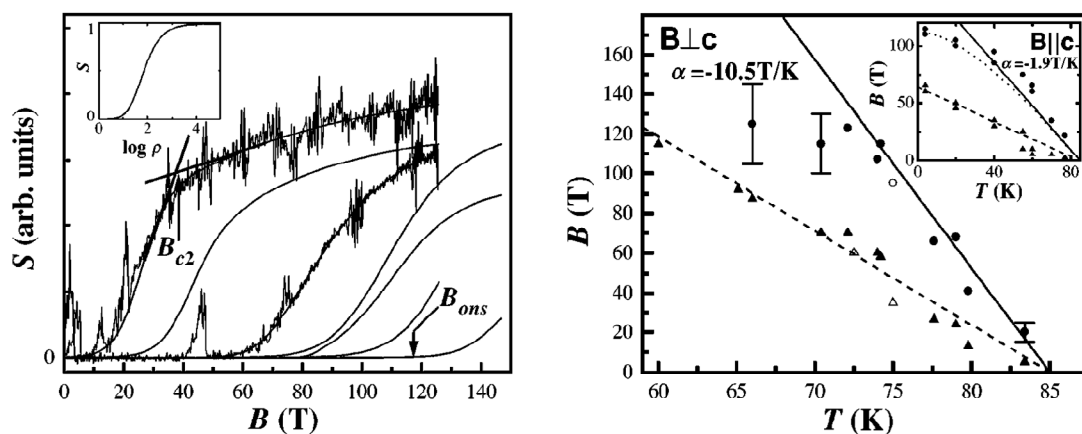


図 3.24 GHz 電気信号の透過強度 S の磁場依存性 (左) と超伝導-常伝導相転移から決めた上部臨界磁場 B_{c2} の温度-磁場マッピング (右) [56]

このような GHz 帯での高周波透過測定では抵抗値の絶対値の決定は難しいが、超伝導-常伝導転移のような大きな変化を捉えるのに向いている。マイクロ波領域では様々な寄生インダクタンスやキャパシタンスの寄与が大きくなり、また信号の波動としての性質が顕著になるため、インピーダンスマッチングなどの回路設計が容易では無い。マイクロ秒のパルス磁場に起因する誘導ノイズの周波数は 100 kHz 程度であるため、100 MHz 程度の高周波ならその目的をより容易に実現できると考えられる。

3.2.3.2 超強磁場研究における本研究の位置づけ

本研究では、電気抵抗の絶対値も決定できるような手法を開発し、超伝導体以外の金属物質についての超強磁場下での電気抵抗測定を目指す。100 T 以上の磁場中での物性研究の例は限られているが、ここで述べたように、その中でも、電気抵抗についての研究例は少ない。近年、光学測定や磁化測定では、様々な研究対象について研究が発展しているのに対して、電気抵抗測定においては超伝導物質の研究が大半を占めており、その他の物質についての報告例は僅かである。また、超伝導体の研究以外では高い信頼性を得ている結果はほとんど無い状況にある。近年、強相関物質の研究が大きく進展し、スピンと電荷が強く結合した系が多く発見されているため、金属-絶縁体転移などの興味深い現象が、新しく 100 T 以上の強磁場中発見される可能性は高い。破壊型パルスマグネットを用いた信頼性の高い電気抵抗測定手法の開発は希求のテーマであり、その実現は本研究の目的の一つである。

第4章

超強磁場における 電気抵抗測定手法の開発

4.1 期待されること

物性実験の中で電気伝導の測定は最も基本的な手法の一つである。磁場の下で電気伝導の実験も、ホール効果のような試料の評価から、シュブニコフド・ハース効果を用いたフェルミ面形状の研究、さらには量子ホール効果など強磁場に特有な伝導機構や電子状態に関する研究まで多岐にわたっている。特に磁場における電気抵抗測定は超伝導-常伝導転移現象や巨大磁気抵抗及び金属-絶縁体相転移などの興味深い研究が可能であり、低温で熱的励起がない状態での磁場における物性変化は、基底状態の量子力学的変化の研究に有用であり、実際に磁場誘起の量子相転移などは広く興味を持たれている。

物質の内部での相互作用が強ければ強いほど強い磁場での研究が必要であるが、磁場における物質の電気伝導率測定は測定技術的な困難（4.2節）のため、多くの実験の場合、超伝導マグネットのよる定常磁場を用いた 20 T 以下での研究となる。一方で、各種磁気光学分光やサイクロトロン共鳴、電子スピン共鳴、磁化測定などの実験は、これまでに述べてきたように 100 T を超える磁場においても研究が盛んに行われている。本節では、これまでに研究例がほとんど無い破壊型パルスマグネットによる 100 T 以上の超強磁場における電気伝導測定が可能になった場合に期待される事柄について、いくつかの例を挙げて説明する。

4.1.1 モット絶縁体を中心にした強相関電子系の絶縁体-金属転移

いくつかのペロブスカイト型マンガン酸化物は磁場下で電荷-軌道整列が起こり、磁場誘起絶縁体-金属転移が起こる[59]。これらは、物質内部の強い相互作用のため、電荷整列が高温

まで安定であり (T_{CO} が高い)、より強い磁場で磁場誘起絶縁体-金属相転移が起こると期待される。

$R_{1-x}A_xMnO_3$ (R は 3 価の希土類イオン、 A は 2 価のアルカリ土類イオン) の例[21,112]では、 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ($T_{CO} = 160$ K) の場合、絶縁体-金属転移が起こる磁場 $B_{MI}(T = 4.2$ K) は 11 T であるが、 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($T_{CO} = 250$ K) の $B_{MI}(T = 4.2$ K) は 27 T、さらに、 $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($T_{CO} = 280$ K) の $B_{MI}(T < 50$ K) は 60 T 以上になることが分かる。

他の物質では、パイロクロア酸化物 $Cd_2Os_2O_7$ は室温で金属であるが、226 K で結晶対称性と構造の変化をほとんど伴わずに絶縁体に転移が起こり、同時に磁気秩序もおこる。金属絶縁体転移の鍵はパイロクロア格子上的電子相関にあると思われが、秩序した磁気構造やその転移のメカニズムは不明である[60,61]。さらに転移温度以下において弱強磁性も伴う。もし、これが単純な反強磁性秩序なら、パイロクロア格子の幾何学的フラストレーション効果を考慮すると非常に高温である。転移温度で比熱の二次転移の観測や赤外線分光による光学伝導度から見積もった活性化エネルギーの温度依存性は BCS ギャップのような振る舞いからスレーター転移とスピン密度波 (SDW, spin-density wave) の形成が提案されたが[62,63]、バンド構造の計算によって求められたフェルミ面の形状を見ると、ネスティング (nesting) が悪く、まだ疑問が残っている[64,65]。従って、 $Cd_2Os_2O_7$ の金属絶縁体転移のメカニズムは単純なモット転移やスレート転移と考えることが難しい。Os イオンの $L_{2,3}$ 吸収端での強磁場 X 線磁気円二色性 (XMCD, X-ray magnetic circular dichroism) スペクトルの 37 T までの測定[66]および、X 線共鳴散乱 (RXS, resonant X-ray scattering) とメスバウアースペクトルの研究[61]によって、スピンと軌道モーメントはそれぞれ平行に配置し、結晶場とスピン-軌道相互作用が非常に強いと思われる。 $Cd_2Os_2O_7$ は低温の反強磁性を磁場で抑制した際に、磁場誘起絶縁体金属転移も期待されるが、スピン整列を起こすためには非常に強い磁場 (数百テスラ) が必要であると考えられる。

上の例だけでなく、電荷移動型絶縁体も含めた広い意味でのモット絶縁体は、基底状態で反強磁性状態をとる場合が多い。このとき、スピンと電荷の強い相関があると期待され、その相関がその物質をモット絶縁体ならしめているとも考えられる。この考えが正しいならば、低温で磁場によって反強磁性を抑制すれば、金属状態が復活することが期待される。このような観点からの研究は恐らく従来ほとんど無いが、それは、モット絶縁体の転移温度が 200 K 程度かそれ以上のものがほとんどで、反強磁性を壊す磁場が数百テスラに及ぶためである。100 T 以上の超強磁場における電気伝導測定が可能になれば、モット絶縁体として考えられているさまざまな物質に適用し、磁性と電気伝導の相関を明らかにできる。このことから、いくつかの物質においてはモット絶縁体として考えることの妥当性を問うような結果が得られるかもしれない、大変興味深い研究が展開できると思われる。

4.1.2 コバルト酸化物のスピンの転移

ペロブスカイト型酸化物 LaCoO_3 は Co^{3+} イオンがスピン状態クロスオーバーを示す物質として 50 年以上に研究されている。この物質は温度上昇を伴い 100 K 付近でスピン状態クロスオーバー（または、スピン転移）を通して非磁性低スピン (LS, $S = 0$) から磁性をもつ励起状態（中間スピンや高スピン）へ変化するが、転移後の励起状態の詳しい電子状態については強い熱揺らぎのため、実験的に調べるのは難しく、未だに統一解が得られていない。特に、スピン転移と共に電気抵抗も急激に変わり、低温で絶縁体状態が 100 K 付近で半導体状態に、500 K 付近で金属状態への相転移がおこる[120,121]。放射光 X 線回折と赤外分光を用いた結果から、コバルト $3d$ 電子の軌道が整列し、この系は単純な強磁性体ではなくフェリ磁性体であることを示唆する[67]。磁場誘起スピン転移については 70 T までのパルス磁場での研究事例[68,69]があり、極低温で磁場誘起転移 ($H_C \approx 60$ T) がおこることが知られているが、そのメカニズムの明確な理解のために 200 T 以上のより強い磁場での研究が必要である。この時、スピン転移と共に金属状態になるのかも興味深い問題である。

コバルト酸化物はスピン状態の特異性から多彩な性質を示し多くの興味を持たれており、 LaCoO_3 以外のペロブスカイト型コバルト酸化物においても、温度や磁場でスピン転移とそれに伴う絶縁体金属転移がおこる物質がある。十分強い磁場下での電気伝導測定が可能なることで、コバルト酸化物を舞台として、スピン-電荷結合系の研究が大きく進展することが期待される。

4.1.3 高温超伝導体の磁場誘起相転移

電気抵抗がゼロになる超伝導状態は、巨視的な量子現象の代表例でありまた応用上も極めて有用であることから物性研究の中で最重要課題の一つで有り続けている。特に、30 K 以上の高い臨界温度の銅酸化物高温超伝導体については発現機構の解明や応用への展開に向けた研究が世界中で活発に行われている。強い磁場下によって超伝導状態が抑制される場合の超伝導体の振る舞いを詳細に理解することは、高温超伝導のメカニズムを探る研究や応用に向けた大切な課題になっている。

ランタン-ストロンチウム-銅の酸化物からなる高温超伝導体を、6 K 以下の温度で 18 T の高磁場までの領域で電気抵抗の測定から磁場における超伝導体-絶縁体相転移を観測し、その研究を行った例で、絶対零度において二段階の状態変化が存在することは、二次元性の強い高温超伝導状態において、量子的なゆらぎの効果が大きな役割をもっていることを示し、量子ゆらぎを抑制することができれば、超伝導状態を利用できる磁場領域を約 4 倍まで拡張できる可能性を示している[70]。さらに転移温度が高い別の高温超伝導体についての超強磁場で電気抵抗の測定は、量子ゆらぎと臨界点の観点から超伝導状態のメカニズムを実験的に研究する点で興味がある。

または、準一次元 (Q1D、quasi-one-dimensional) フェルミ面を持つ三重項超伝導体の層に平行な方向に強い磁場を加えると出現するユニークな特性に関する理論的研究が行われている。1986年、Lebed と Ymaji が初めに、磁場中における常伝導からの再超伝導 (リエントラント) 転移の理論を提案した[71]以来、多くの理論的研究が行われているが[27]、非常に強い磁場での電気伝導実験の必要性があり、実験的な難しさでまだ実験的測定は行われていない。最近 (2014年)、三重項 Q1D 超伝導体 $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ について $B \approx 100$ T 程度の超強磁場でリエントラント転移が起こる可能性が示唆され、理論的解析が行われた[72]。磁場によるリエントラント相転移の実験的発見は非常に重要であるが未だなされていない。本研究で開発する破壊型パルスマグネットによる電気抵抗測定手法によって、このような超伝導現象に関する基本的かつ未解明の問題についても実験的アプローチが可能になる。

4.1.4 量子振動 (シュブニコフドハース振動)

量子振動はフェルミ面の研究に欠くことができず、金属の電子状態の理解に大きな役割を果たす。振動はランダウ量子化された準位とフェルミエネルギーの関係で決定されるため、試料の純度や低温の他に、強い磁場が観測に必要である。特に、 f 電子系の金属間化合物でしばしば見られる重い電子状態では電子相関によって伝導電子はときに自由電子の 100 倍程度の極めて大きい有効質量を持つが、ランダウ量子化エネルギー間隔はこのような場合おおよそ $1/100$ になり、通常の磁場では量子振動の観測は不可能である。また、重い電子系では、伝導電子は f 電子と近藤効果を介して結合しており、磁場中で磁化が急激に増加するメタ磁性転移などが期待される。この際、その相転移の理解においてフェルミ面の変化が期待できる。従って、量子振動の観測は重い電子系の電子状態を理解する上で決定的な実験になり、希求の課題と言える。100 T 磁場の実験によってこれまで不可能であった実験についても可能になる。これは最近 (2014年) Scheerer らによって発表された、非破壊型パルスマグネットを用いた 81 T までの磁場における重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 の実験がその重要性を証明している。彼らは、電気抵抗率 ρ_{xx} を測定し、フェルミ面間の相互作用と磁気特性、さらにこの物質の特徴である隠れた秩序状態 (hidden order) の関係を明らかにした[73]。破壊型パルスマグネットでの 100 T 超の量子振動測定は、要求される実験データの質の観点から最も技術的難易度が高いと予想されるためすぐに実現は難しいが、将来的に実現を目指すべき価値ある課題である。

4.2 破壊型パルス磁場下の電気抵抗測定

前節で述べたように、100 T 磁場での電気伝導測定が実現されればその意義は非常に高い。本研究では、一卷きコイル法や電磁濃縮法と組み合わせが可能な超強磁場中での電気抵抗率

測定手法の開発を研究の第1の目的とする。以下に開発の問題点を示した後、実際の開発について具体的に説明する。

4.2.1 高速パルス磁場下の電気伝導測定技術上の問題点 [32,74]

破壊型マグネットを用いた 100 T 以上の超強磁場における高速のパルス磁場下の電氣的測定には、原理的には定常磁場における測定と同じであるが、次のような技術的困難がある。

① 誘導起電力

電氣的測定は通常、試料に多数のリード線をつけて行う。試料の形状は有限であるので、試料とリード線で小さなループを形成してしまう。このループに磁場の微分に比例した起電力が誘導され信号に重畳する。誘導起電力の大きさ V は、

$$V = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{dB(t)}{dt}S \quad (4.1)$$

である。ここで、 S はループの面積である。パルス磁場の半周期のみを近似すると、

$$B = A \sin(2\pi \frac{t}{T}) \quad \left(0 \leq \frac{t}{T} \leq \frac{1}{2}\right) \quad (4.2)$$

$$B = 0 \quad \left(\frac{t}{T} \leq 0, \frac{1}{2} \leq \frac{t}{T}\right) \quad (4.3)$$

になる。ここで、 A は発生される磁場の最高磁場値、 T は磁場の周期である。本研究で用いた一巻きコイル法については、直径 ϕ 16 mm のコイルを使用した場合、 $C = 160 \mu\text{F}$ の電源に 38 kV まで充電した（最高約 100 T の磁場を発生する）場合、 $A = 100 \text{ T}$ 、 $T = 8 \mu\text{s}$ とする。この磁場が半径 1 mm のループに印加された場合、式 4.1 は、

$$V = -\frac{\pi^2}{4} \times 100 \times \cos\left(\frac{\pi}{4} \times 10^6 t\right) \quad \left(0 \leq t \leq 6 \times 10^{-6}\right) \quad (4.4)$$

$$V = 0 \quad \left(t \leq 0, t \geq 6 \times 10^{-6}\right) \quad (4.5)$$

になる。したがって、 V は磁場発生の際（ $t = 0$ ）に最大値をとり、大略 250 V となり、通常の測定信号よりも 2-3 桁も大きいレベルになってしまう。

② 誘導電流（渦電流）と発熱

電磁誘導により試料内部に電場が誘導されると、試料内部の閉じた経路に沿って誘導電流が流れる（渦電流）。特に試料の伝導率が高い場合は、渦電流により磁場の遮蔽が起こり、試料の発熱が深刻な問題となる。半径 R の円盤状試料（図 4.1）で半径 r の円 O に沿って誘導される電場 E は、

$$\int_O E d\vec{l} = -\int \frac{dB}{dt} dS \quad (4.6)$$

$$\therefore E = -\frac{r}{2} \frac{dB}{dt} \quad (4.7)$$

である。 O に沿って生じる電流密度 $i(r)$ は、

$$i(r) = \frac{E}{\rho(B)} = -\frac{r}{2\rho(B)} \frac{dB}{dt} \quad (4.8)$$

になる。ここで、磁場 B における試料の抵抗率 $\rho(B)$ とする。したがって、単位時間あたりの試料の発熱量 W は、

$$W(B,t) = \int \rho(B) i^2 dS dz = \frac{c\pi R^4}{8} \left(\frac{dB}{dt} \right)^2 \frac{1}{\rho(B)} \quad (4.9)$$

になる。ここで、 c は試料の暑さである。試料の熱容量 $C(T)V$ から微小時間 δt での試料の温度上昇 ΔT は、

$$\Delta T(t') = \frac{1}{C(T(t'))V} \int_{t'}^{t'+\delta t} W(B,t) dt \propto R^2 \quad (4.10)$$

となる。発熱量は磁場に垂直な試料の断面の直径の四乗であるが、試料の熱容量は体積に比例するので、温度上昇も試料の直径の二乗になる。この効果を極限するには、試料の磁場に垂直な断面積を極力小さくして発熱を抑えると共に試料を液体ヘリウムなどで直接冷却して試料表面から効率的に熱を奪うようにするしかない。

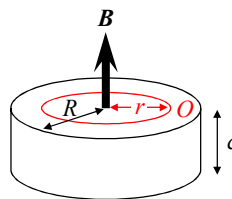


図 4.1 渦電流による温度上昇を見積もる試料

③ ローレンツ力

試料にリード線をつけて伝導率が高い試料を測定する場合、十分な信号を得るため、比較的大きな電流を試料に流す。これに強いパルス磁場を掛けると大きなローレンツ力がはたらく。試料のホルダーに試料を固定することができず、リード線自体で固定しているようなばあいには、試料がローレンツ力を受けて磁場下で振動運動し、誘導起電力を拾う場合もある。また、弱い強度の試料（しかも、その形状が極めて細い）では、ローレンツ力で試料が破壊されることすらある。

④ スイッチングノイズ（放電ノイズ）

パルス磁場は大容量のコンデンサーから磁場発生用のコイルに方電して発生する。破壊型の磁場発生技術では、エアギャップスイッチ（air-gap switch）を用いて回路に放電をするため、磁場発生直後及び磁場の極性が反転する付近で大きなノイズが発生する。図 4.2 で一巻きコイル法で発生した強磁場における電気伝導率の測定を行うため、本研究で開発した非接触ラジオ波（RF, radio-frequency）透過法を用いたノイズ測定の結果を示している。

測定した信号はオシロスコープにサイン波型で記録される。磁場発生直後及び磁場の反転付近で非常に大きなノイズが現れる。非接触 RF 透過法については 4.2 節で詳しく説明する。

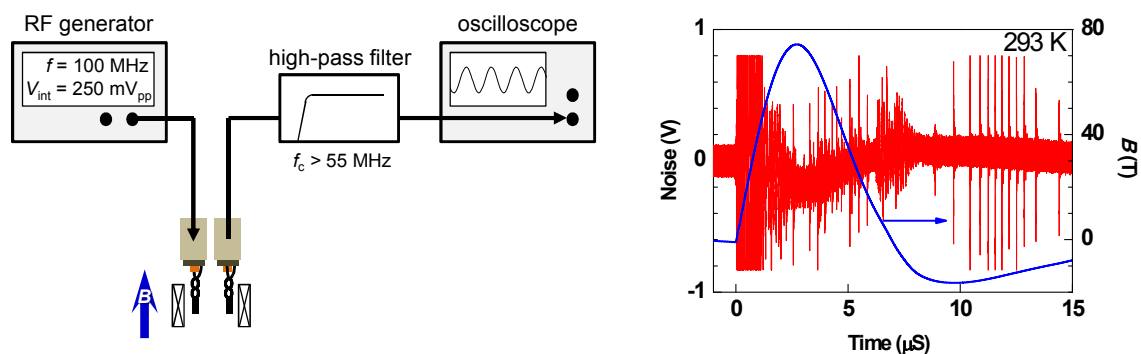


図 4.2 横型一巻きコイル法で電気伝導測定を行う際に発生するノイズ

⑤ 信号線の引き回し

パルス強磁場を用いる場合、放電ノイズ対策のため、あるいは安全のために、オシロスコープなどの実験装置をコンデンサーバンクからかなり離れた位置に置く。この場合、測定信号を伝送する同軸ケーブルを長く引き回すことになり、予期せぬ巨大ループができて誘導ノイズを拾う可能性がある。また、試料の端子を直接ケーブルに接続すれば、ケーブルの容量のため信号伝送時に信号波形が歪むこともあるため、できるだけ信号ケーブルを短くする必要がある。このためには、ノイズ源との距離との兼ね合いがあり、電磁シールドなどの活用が必要となる。

4.2.2 非接触方法と RF 手法の導入

前節で説明したパルス磁場下の電気伝導測定における技術的な問題点について、本研究では非接触 RF 透過法を用いる。これは、試料に 100 MHz 程度の高周波をリード線をつけずに与え、その応答から電気抵抗率を得る手法である。詳しい原理は後に述べるが、ここではその導入から期待される点について説明する。

① 誘導起電力

一巻きコイル法の場合、誘導起電力を式 4.4 で近似し、フーリエ変換を行うと、

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} V = 100 \left(-\frac{i\omega T^2}{(-2\pi + \omega T)(2\pi + \omega T)} - \frac{e^{-i\omega T/2} i\omega T^2}{(-2\pi + \omega T)(2\pi + \omega T)} \right) \quad (4.11)$$

となる。ここで、 ω は角周波数である。具体的な数値を入れると、誘導起電力は周波数に換算してほぼ 1 MHz 程度までしか分布しないことがわかる。RF 手法を用いて 100 MHz 以

上の高周波で実験すれば、誘導起電力成分は、測定時に高域通過フィルター（HPF, high-pass filter）やバンドパスフィルター（BPF, band-pass filter）を用いて除去することができる。

② 誘導電流（渦電流）と発熱

試料の発熱量は式 4.9 によって、磁場に垂直な試料の断面の直径の四乗になることが分かっている。本実験では図 4.3 で示すように非接触 RF 透過法を用いて二つの RF コイルの間にある試料の厚みを 0.5 mm 以下に薄くし、磁場に垂直な試料の断面を小さくすることができる。

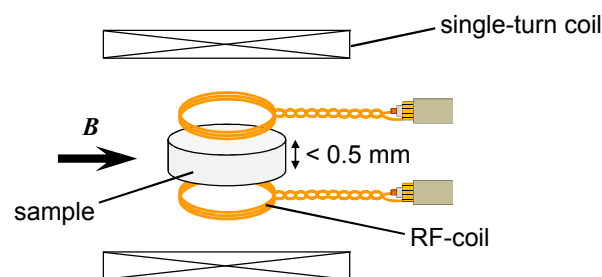


図 4.3 一巻きコイルの内部で試料と実験に使用する RF コイル

③ ローレンツ力

非接触手法では、試料にリード線をつけないため、リード線が受けるローレンツ力の影響は存在しない。

④ スイッチングノイズ（放電ノイズ）

磁場発生の時使用されるスイッチングノイズは非常に強いので、電気伝導測定については完全に除去するのは不可能であるが、測定に用いる RF バイアスの周波数をノイズの周波数分布領域からずらし、ノイズ電圧に対して十分大きなバイアス電圧を用いることなどにより信号に重畳するノイズの影響を最小化することができる。また、同軸ケーブルやケーブルの連結部分をアルミホイルで包み込むだけでも有効な場合がある（図 4.4）。これは 4.1.2 節の「信号線の引き回し」にも有効である。非接触 RF 透過法の場合、技術的に RF コイルと磁場の方向が完全に平行になれば（図 4.3）、磁場発生からのノイズをほぼ無視することができる。また、RF 周波数でロックイン検波すれば、フィルターなどで除去しきれなかったノイズについてもかなりの部分を除去することができる。詳細については、4.3 節で説明する。

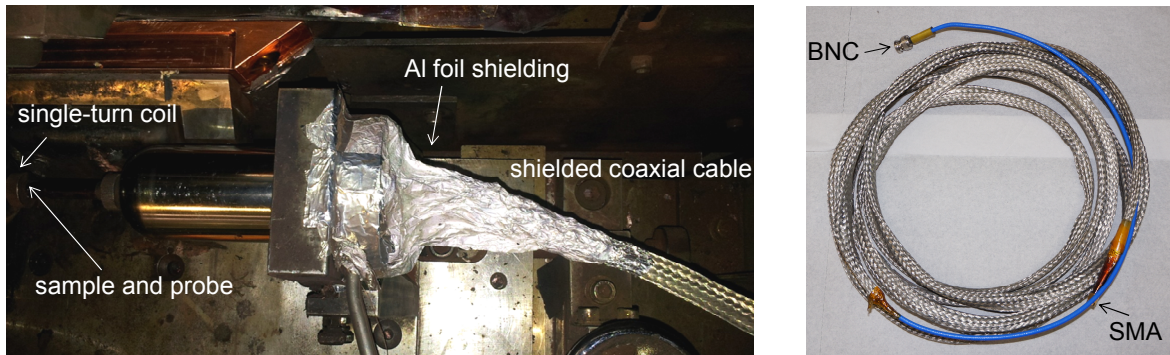


図 4.4 アルミで包み込むケーブル

4.2.3 高周波を用いた磁場中電気抵抗測定の先行研究

本研究と同じ目的でこれまでに報告のある、高周波を用いた電気抵抗測定手法の開発例について紹介する。

4.2.3.1 トンネルダイオード発振器

トンネルダイオード発振器 (TDO, tunnel diode oscillator) 測定手法は低温や磁場で物質の熱膨張や表面インピーダンス、電気感受率、磁気感受率などの特性測定に有用である[75]。ここでは磁場下で TDO を応用した電気抵抗測定の研究事例について紹介する。

TDO 測定は、試料と LC 結合した回路において共鳴周波数において自励発振を起こし、試料の電気抵抗率が変化した際の実効的なインダクタンス L の変化を発信周波数の変化分から検出する手法である。RF 領域の TDO 手法にはリード線が必要ない利点があり本研究での透過法とこの点は同じである。しかし、TDO 手法では、RF 回路が複雑で、インダクタンス変化と電気抵抗率の変化の関係は一般に単純でないという問題がある[76]。パルス磁場実験に TDO を導入した場合の考えられる問題点は以下の通りである[75]。

- ① TDO の中心部からタンク回路で使用されるコイルは、パルスマグネットの磁場発生から dB/dt に起因する電圧が誘導され、ダイオードのバイアス電圧に影響を与え、場合によっては発振が止まってしまうなどのトラブルになる。
- ② パルス磁場の間に振動する信号を記録するための記録装置も高性能のものが必要である。非破壊パルスマグネットでは必要な時間は 10 – 2000 ms に対応するが記録するデータは少なくとも 1 ns よりも速い信号を記録するため、 10^7 以上のメモリ長が必要とある。

Coffey らがこれらを克服する、パルス磁場に似つかわしい RF の TDO 手法を開発をし、有機導体の超伝導転移とシュブニコフドハース効果を測定した[77]。簡単な TDO 回路を図 4.5 (左) で示している。測定原理は、トンネルダイオードと LC タンク回路を組み合わせることで自己共振周波数で電流が流れる回路のトンネルダイオード発振器 (TDO, tunnel diode

oscillator) を構成し、試料をコイルの中に設置する。TDO は $f \sim 10$ MHz 程度の RF 周波数で発振しているため、試料に侵入する RF 磁場は表皮厚さ δ 程度で遮蔽される。

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu_0 f \sigma_1}} \quad (4.12)$$

ここで、試料の複素伝導率 σ は $\sigma_1 + i\sigma_2$ 、 σ_1 は伝導率の実数部、 f は周波数、 μ_0 は空領域の誘電率である。速い周波数では、試料のサイズに比較したとき δ が小さい、または試料が超伝導性の場合、測定された信号は表面インピーダンス $Z_S = R_S + iX_S$ (R_S は表面抵抗、 X_S は表面誘導抵抗) に強く依存すると考えられる。したがって、抵抗 R_S が変化すれば δ が変化し、その結果コイルの有効体積が変化するため TDO の周波数 f が変化する。一般に TDO の周波数安定度は ~ 1 Hz 程度と非常に高いため、高感度の測定が実現できる。

Coffey らは一番目の問題であるパルス磁場の dB/dt によって発生される誘導電圧を抑制するため、図 4.5 (右) で示す二つタイプのダブルコイル (ダブルピックアップコイルと渦巻のフラットコイル) を考案した。ダブルピックアップコイルの構成で、コイルは相互インダクタンスを小さくするように遠く離れて構成し、パルス磁場からは、それぞれのコイルに逆極性の電圧が誘導され、トータルの誘導起電力 dB/dt はゼロになる (補償効果)。また、リソグラフィーで作製したフラットコイルは、ほぼ完璧な誘導起電力の補償を実現するという利点がある。実際に Gevorgyan らの実験[78]で、感度が大幅に向上したことが報告されている。

二つ目の問題について、Ohmichi らはパルス磁場中の信号変化が周波数変調 (FM, frequency modulation) された形で得られることと TDO 周波数が FM 放送の中間周波数である 10.7 MHz に近いことに着目し、FM ラジオ用 IC を用いた。こういった IC では FM 復調に必要な機能をすべて備えており、ミキサーで中心周波数を 10.7 MHz に変換するだけで簡便に測定を行った[79]。

破壊型パルス磁場 (数 μ s) の場合、 dB/dt に起因するノイズの周波数は 1 MHz 程度まで分布され 10 MHz ではその周波数は低すぎると考えられる。さらに、TDO でのやや複雑な回路構成は破壊型パルスマグネットの実験では不利であり、少なくとも、初期の開発段階で取り組む手法としては適当でないと判断できる。

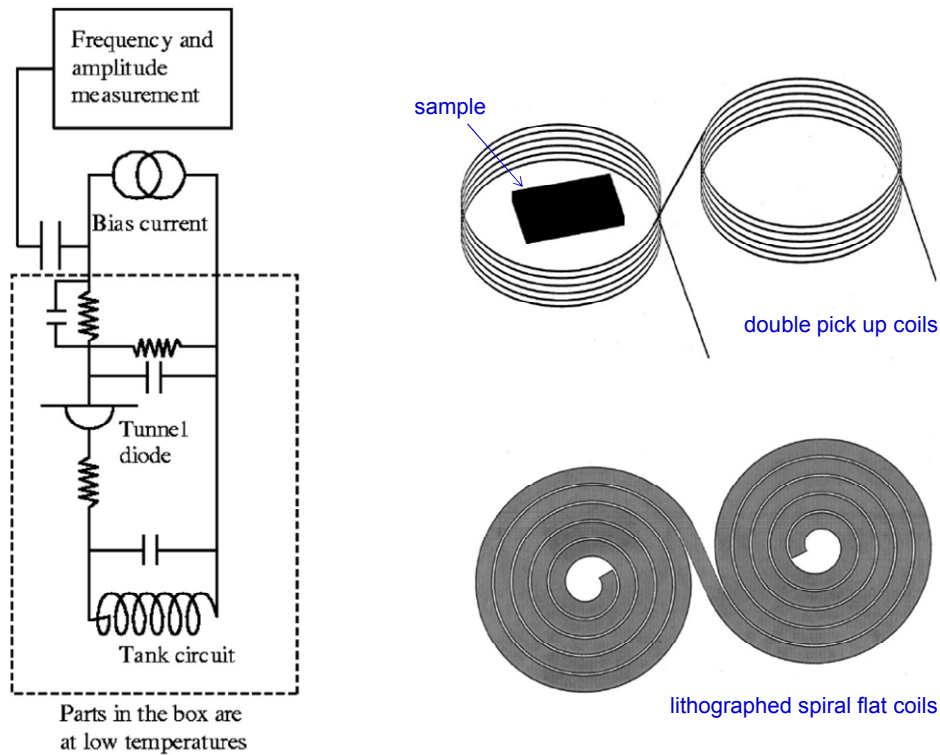


図 4.5 TDO 回路 (左) と磁場の誘導電圧を無効化するためのダブルピックアップコイルと渦巻のフラットコイルの構成 (右) [75]

4.2.3.2 RF 透過測定

破壊型パルスマグネットによる 100 T 以上のメガガウス領域で電気伝導実験については、RF 透過測定手法を用いた高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_C \sim 90$ K) の磁場誘起超伝導一常伝道相転移を観測した事例がある[57,80,81]。これらの論文で、磁場誘起相転移測定に使用された非接触 RF 透過手法の測定装置のセットアップダイアグラム及び寸法を図 4.6 で示している。磁場発生には一卷きコイル法と電磁濃縮法を用いている ($B \parallel \text{CuO}_2$)。非接触 RF 透過測定手法は Sakakibara らによってパルス磁場下の高感度磁気抵抗測定のため開発された[80,81]。メガガウス磁場で制限されたスペースのため、試料まわりの大きさはスケールダウンされた[80]。二つの平らな RF コイル (60 MHz) の中に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜試料がある。RF 発振器から 60 MHz の RF 信号が一つのコイルに入力され、この RF 場は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜に渦電流を誘導する。試料を透過された RF 場はもう一方のコイルで検出し、このコイルはバンドパスフィルタ、検波器、デジタル記録計と接続されている。試料は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を用いており、RF コイルとからの熱伝導を低減するために GE ワニスを使用して、熱と電氣的に完全に分離している。試料のインピーダンス $Z_S = R_S + iX_S$ で、実数部は抵抗の変化、虚数部は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜のスクリーニング電流によるコイル間の相互インダクタンスである。図 4.7 (左) でゼロ磁場で抵抗変化の温度依存性を示している。同じ試料で測定された DC 抵抗と比較し、RF 透

過手法で測定した透過の変化はほぼ一致することが分かる。図 4.7 (右) は、300 T までの磁場における RF 透過の変化を示している。ここで、低温で超伝導から磁場による常伝導まで相転移が表示され、 H_{C2} を求めることができる[57]。

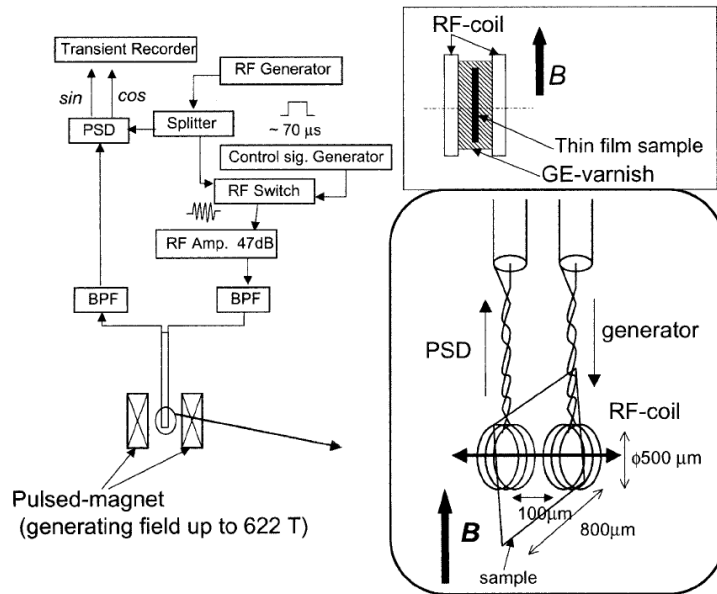


図 4.6 非接触 RF 透過測定装置[80]

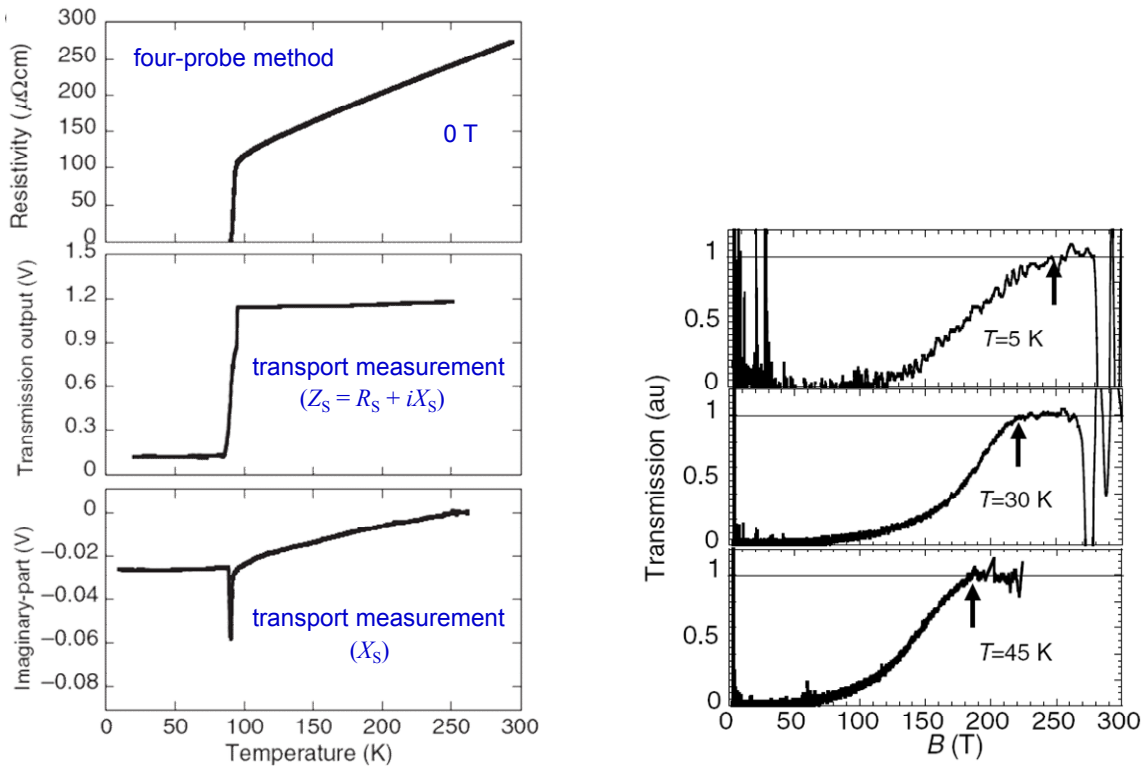


図 4.7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜抵抗のゼロ磁場で温度依存性 (左) と磁場誘起超伝導—常伝導相転移 (右) [57]

以上から RF 透過法は、電気抵抗率の絶対値まで決定可能である点で、TDO 測定よりも優れている。一方で、小さな抵抗変化を検出する場合には、感度の高い TDO が有利であると思われる。上にあげた先行研究では、磁場中においては電気抵抗率の変化までは解析されていないが、これは、超伝導-常伝導転移における上部臨界磁場の決定においては、そこまでの精度は必ずしも要求されないためである。本研究では、超伝導-常伝導転移の観測だけでなく、磁場中の電気抵抗変化を絶対値で議論できるような手法の開発を目的とした。手法としては、ここで紹介した RF 透過法を採用するが、観測可能な電気抵抗率の範囲（ダイナミックレンジ）や測定分解能についても評価し、より高精度の磁場中電気抵抗測定手法を開発する。その詳しい原理、技術的方法などについては次の節以降で詳しく説明する。

4.3 磁場下の高周波電気抵抗測定の実際

4.3.1 本研究で用いた RF 透過法の原理

破壊型パルス磁場（数 μs ）下での電気抵抗率測定のため、本研究で用いた非接触 RF 透過法の基本的な原理について説明する。ここで、RF は Radio Frequency の意味であり、FM 放送電波の周波数程度の数十から数百 MHz の周波数を想定している。図 4.8 で示すように、二つのコイルを互い対向させ、コイルの間に試料が位置する。これらのコイルを RF コイルと呼ぶことにする。一つの RF コイル (I) に RF 信号を入力すると、RF コイル (I) には電磁場が誘導されるが、試料の厚みは表皮厚さより薄く、渦電流が試料を透過することが可能である。試料を透過した電磁場信号をもう一つの RF コイル (D) で測定する。ここで、 a は二つの RF コイルの半径、 t は試料の厚み、 l は二つの RF コイル間の距離である。試料が金属の場合、試料を透過する信号は弱くなる。薄い試料の面は外部磁場の方向に平行になる様にし、磁場によって誘導される渦電流の発熱効果を最小化する。

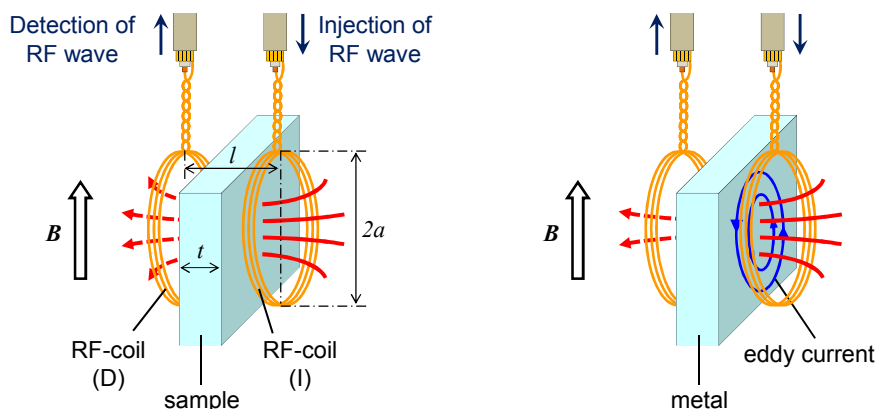


図 4.8 非接触 RF 透過手法の概略図

試料を透過する RF 電磁場を以下に数式を用いて説明する。RF コイル (I) による電磁場によって試料内部には渦電流が誘導される (図 4.9)。渦電流分布はコイル軸に対称性を有し、コイル軸に沿う方向を z 軸とした円筒形座標を使うのが便利である。磁気ベクトルポテンシャル $A(r, z)$ は

$$\frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A}{\partial r} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \frac{A}{r^2} = i\omega\mu_0\sigma A \quad (4.13)$$

である。ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 $z < 0$ と $z > t$ の領域で $\sigma = 0$ である。一次ベッセル方程式 (分離パラメータは k) から

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = (k^2 + i\omega\mu_0\sigma)A \quad (4.14)$$

であり、式 4.13 は

$$A(r, z) = \int_0^\infty [a(k)e^{k'z} + b(k)e^{-k'z}] J_1(kr) dk \quad (4.15)$$

になる。ここで、 k' は $k^2 + i\omega\mu_0\sigma$ 、係数 $a(k)$ と $b(k)$ は境界条件によって決定される。実験で用いた試料の面積は RF コイルの面積 (a^2) のより二倍以上大きく、ここでは簡単に推定して、試料のエッジ効果は無視する。 $z > t$ の場合、 $a(k) = 0$ 、 $z < -u$ の場合、 $b(k) = 0$ になる。全区間の接点 ($z = -u, 0, t$) で $A(r, z)$ は連続である。また、 $z = 0, t$ の場合、表面電流密度は存在しない。この接点で $\partial A / \partial z$ も連続であるが、 $z = -u$ の場合、 $\partial A / \partial z$ で電流ループは $\mu_0 I \delta(r - a)$ となり不連続となる。これらの境界条件に基づいて、 $z > t$ 領域の $A(r, z)$ は

$$A(r, z) = 2\mu_0 I a \int_0^\infty \frac{kk' J_1(ka) J_1(kr) e^{-k(z+u-t)}}{(k+k')^2 e^{-k't} - (k-k')^2 e^{-k't}} dk \quad (4.16)$$

になる。試料がある場合、試料を透過し、RF コイル (D) に誘導される電圧 V_S は

$$V_S = 2\pi i \omega a A(a, l-u) \quad (4.17)$$

になる。試料が存在しない場合 (完全な絶縁体)、 $\sigma = 0$ ($k' = k$) になり、 A_0 と V_0 は

$$A_0(a, l-u) = 2\mu_0 I a \int_0^\infty \frac{J_1^2(ka) e^{-kl}}{4} dk \quad (4.18)$$

$$V_0 = 2\pi i \omega a A_0(a, l-u) \quad (4.19)$$

になる。実験では V_S と V_0 を測定し、透過率 (V_S / V_0) を決めることができる。式 4.17 と 4.19 から透過率は

$$V_S / V_0 = \int_0^\infty \frac{4kk' J_1^2(ka) e^{-k(l-t)}}{(k+k')^2 e^{-k't} - (k-k')^2 e^{-k't}} dk \bigg/ \int_0^\infty J_1^2(ka) e^{-kl} dk \quad (4.20)$$

になる。ここで、 k' は $k^2 + i\omega\mu_0\sigma$ である。ここまで、磁気ベクトルポテンシャルに境界条件を代入し、透過率を導出した。その誘導過程ではエッジ効果は無視した。図 4.10 で、いくつかの抵抗率の試料の場合、試料の半径 r に対応する渦電流分布 $j(r)$ を示している。渦電流分布 $j(r)$ は、

$$j(r) = i\omega\sigma A(r, t) \quad (4.21)$$

である。ここで、試料の厚さ t は 0.15 mm 、 $a = 1.5 \text{ mm}$ 、 $l = 1.0 \text{ mm}$ 、 $f = 20 \text{ MHz}$ である。 $r = a$ であるとき、 $j(r)$ は最高値を持ち、 r の増加に応じて急激に減少し、 $r = 2a$ で最高値 ($r = a$) の 10% に過ぎない。本研究では $r > 2a$ であり、 $j(r)$ の虚数部は極めて小さく、実数部のみを考慮することとする。したがって、式 4.20 で透過率 (V_s/V_0) を $f\rho$ の関数で示すことができる[82,83]。図 4.11 で示しているフォートラン計算から式 4.20 の透過率を ρf の関数として求めることができる。ここで、 ρ は電気抵抗率、 f は RF の周波数である。

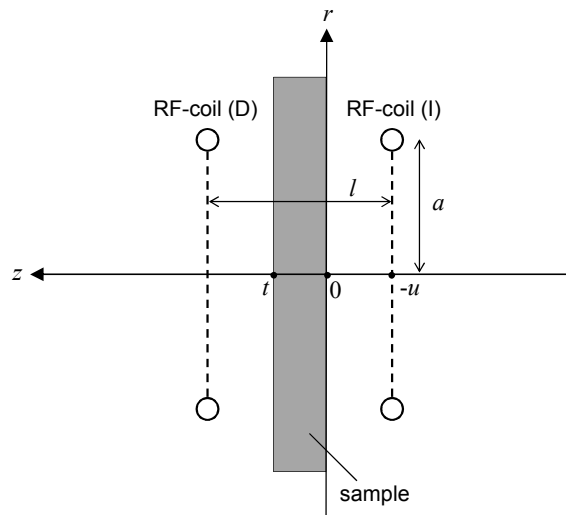


図 4.9 コイルと試料の概略図

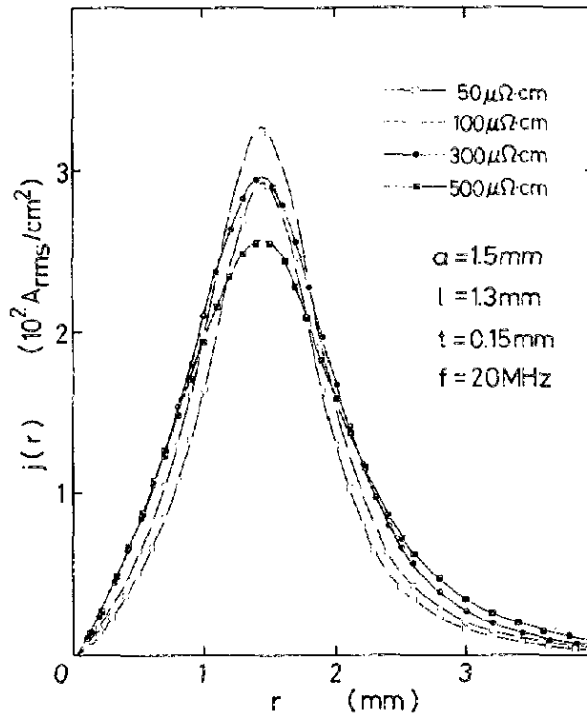


図 4.10 電気抵抗率による渦電流分布の試料の半径依存性[82]


```

program transmission

implicit none
real a, l, t
real k1, k2, j1, j2, n1, n2, dk1, dk2, sum2, f2
real pi, u, x, s1, s2, s3, y2, tr2, tr3
complex i
complex f1, f1_u, f1_d, sq, y1, sum1, tr
external f1, f2

open(1,file='transmission.txt')
write(1,*) 'x transmission(%) phase(deg.)'

n2=1111111
dk2=1111111/n2
sum2=0
k2=-dk2/2
do s2=0, n2
  k2=k2+dk2
  y2=f2(k2)
  sum2=sum2+y2*dk2
end do

x=0
do s3=0, 125
  x=x+1.0E-14
  n1=1111111
  dk1=1111111/n1
  sum1=0
  k1=-dk1/2
  do s1=0, n1
    k1=k1+dk1
    y1=f1(k1,x)
    sum1=sum1+y1*dk1
  end do

tr=sum1/sum2*100
tr2=CABS(tr)
tr3=-ATAN2(AIMAG(sum1),REAL(sum1))*180/3.14

write(*,*) x, tr2, tr3
write(1,*) x, tr2, tr3

end do

end program transmission

function f2(k2)
implicit none
real a, l
real f2, k2, j2
a=1.5E-3
l=1.0E-3
j2=BESSEL_J1(k2*a)
f2=j2**2*EXP(-k2*l)
return
end

function f1(k1,x)
implicit none
real a, l, t
real k1, j1, pi, u, x
complex i
complex f1, f1_u, f1_d, sq
a=1.5E-3
l=1.0E-3
t=0.1E-3
pi=3.145926535897923836
u=4.0E-7*pi
i=(0,1)
j1=BESSEL_J1(k1*a)
sq=CSQRT(k1**2+i**2*pi*u/x)
f1_u=4*k1*sq*j1**2*EXP(-k1*(l-t))
f1_d=(k1+sq)**2*CEXP(sq*t)-(k1-sq)**2*CEXP(-sq*t)
f1=f1_u/f1_d
return
end

```

図 4.11 ρ/f を関数にする V_S/V_0 のフォートラン計算

図 4.12 (左) でフォートラン計算から得られた透過率 (V_S/V_0) を ρ/f の関係のグラフを示している。ここで、位相の情報まで知ることができる。RF コイルの半径、試料の厚み、二つの RF コイル間の距離が固定された場合、電気抵抗と周波数比に応じて透過率が変化することが分かる。決まった周波数で透過率の電気抵抗率依存性は図 4.12 (右) で示すグラフになる。このグラフから実験で V_S と V_0 を測定し、試料の電気抵抗率を決めることができる。

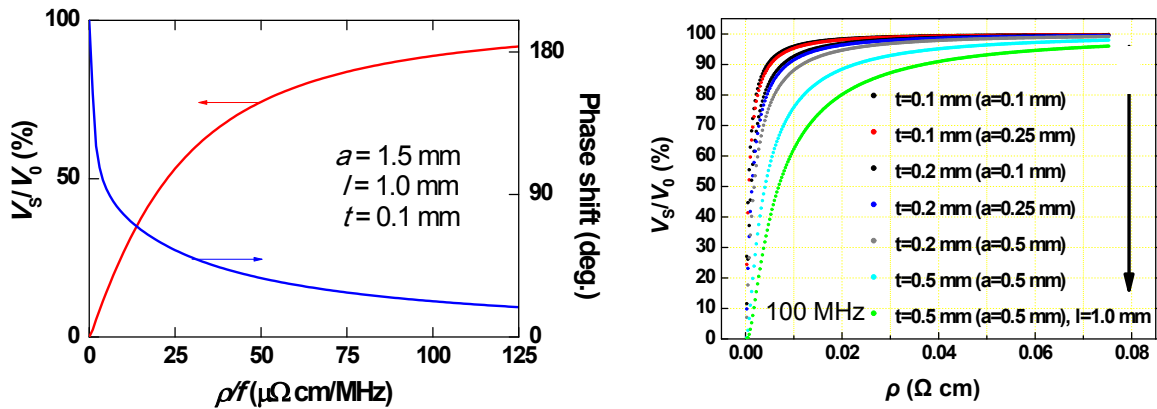


図 4.12 V_S/V_0 と ρ/f の関係グラフ (左) と決まった周波数における様々な試料厚みやコイルの大きさでの V_S/V_0 の電気抵抗率依存性 (右)

4.3.2 プローブ作成と基本特性

数百 MHz 領域の高周波を用いる実験については、バイアス周波数として印加磁場による誘導やノイズの周波数より十分高い高周波を用いるため、信号対雑音比 (S/N, signal to noise ratio) の高い測定ができる。一方で、高周波 f 信号は波動として扱う必要があり、ケーブルで伝搬する信号の反射などの高周波特有の問題が現れるので注意が必要である。ちなみに、100 MHz での電磁波の真空中の波長は 3 m である。比誘電率が 2.3 のポリエチレン絶縁同軸ケーブルでは、電磁波の位相速度は光速の 66% になり、波長も 66% となるため、100 MHz では約 2 m である。これは、測定系を構成するケーブル長と同程度であるため、ケーブルの長さを変更しただけで測定信号に影響がでることが予想される。この影響を抑えるためには、インピーダンス整合をとる必要がある。本実験で、実験装置の入出力インピーダンスは 50 Ω である。

4.3.2.1 RF コイル

本研究で 100 T 以上の磁場発生に用いた一巻きコイル法では一巻きコイルの直径が 10 – 18 mm であり、コイル内部に位置されるプローブのサイズは極めて制限される。この狭い空間に RF プローブを含む冷却装置 (クライオスタット) を設置する必要があり、本研究で使用可能な RF コイルについて、形状は丸型や四角型などバリエーションが可能であるが、その大きさは、最大 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ であることが要求される。プローブ作成には『薄膜チップインダクタ』と『ソレノイド型 RF コイル』の二種類の RF コイルを使用した。開発初期段階での試行錯誤の結果、実際の実験ではソレノイド型コイルを使用した。本節では二種類の RF コイルの特性を説明する。

- 薄膜チップインダクタ

薄膜チップインダクタ（株式会社 MKT タイセイ製）は大略 1 MHz – 1 GHz の周波数で一定のインダクタンスを持つ、薄膜積層技術で作られた高周波用平面渦巻型コイル（図 4.13）であり、次の長所がある。

- ・ 広いインダクタンスレンジ
- ・ 狭いインダクタンス偏差
- ・ 高い自己共鳴周波数
- ・ 優れた高密度実装性

コイルのインピーダンス X_L は

$$X_L = \omega L = \frac{f}{2\pi} L \quad (4.22)$$

である。ここで、 L はインダクタンスである。表 4.1 で薄膜チップインダクタの特性を示している。

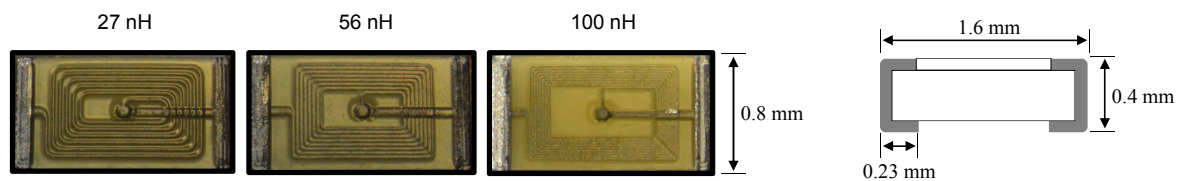


図 4.13 薄膜チップインダクタの写真と寸法

表 4.1 薄膜チップインダクタの特性

L	27 nH	56 nH	100 nH
R	~ 2 Ω	~ 3 Ω	~ 5 Ω
$X_L (f=100 \text{ MHz})$	17 Ω	35 Ω	63 Ω

しかし、高周波実験において、優れた特性にもかかわらず、強い信号を長い時間に入力すると測定感度が悪くなる。これは図 4.14 で示すセットでの実験テストから導出した表 4.2 の結果で説明できる。ここで、テストは同じプローブで行い、チップインダクタのインダクタンスは 56 nH、チップインダクタの間の距離は 1 mm である。チップインダクタに誘導されるジュール熱 Q は

$$Q = RI^2 \Delta t = \frac{V^2}{R} \Delta t \quad (4.23)$$

である。表 4.2 をみると、1 V、5 V の入力電圧では信号に継時変化が見られないが、10 V の入力では時間とともに信号の減衰が観測されており、チップインダクタの劣化が起きていることがわかる。磁場における本実験では、信号強度を稼ぐために約 100 倍の強さの入力信号を短い時間 ($\Delta t = 30 \mu\text{s}$) の間測定を行うことが、このチップインダクタを用いた実験プロ

ープでは繰り返される実験において、測定感度が悪くなることが、判明しており、再現性のある実験を行うことが困難であった。

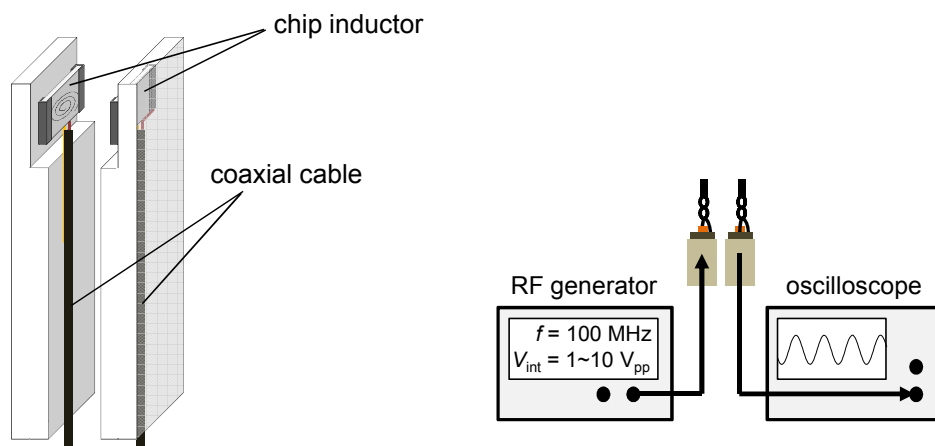


図 4.14 薄膜チップインダクタ ($L = 56 \text{ nH}$) のテストのためのセット

表 4.2 図 4.14 のセットでオシロスコープによって測定した振幅の時間依存性

Input ($f = 100 \text{ MHz}$)	0 min.	5 min.	60 min.	120 min.	180 min.	480 min.
1 V	21.5 mV	-	21.5 mV	-	-	-
5 V	102 mV	-	100 mV			-
10 V	183 mV	-	179 mV	177 mV	173 mV	173 mV
	179 mV	175 mV	-	-	-	-

- ソレノイド型 RF コイル

瞬間的に 30 W 程度の大きな電力を導入しても劣化が起こらない丈夫なコイルが必要であることが分かったため、伝導線を覆っている絶縁層が非常に強い直径 0.06 mm の細い銅線 (7 Ω/m) を用いて、ソレノイド形の RF コイルを作製した (図 4.15)。細いソレノイド型コイルのインダクタンス L は

$$L = \mu_0 N^2 \frac{S}{h} K_L \quad (4.24)$$

である。ここで、 μ_0 は真空透磁率、 N は巻き数、 S はコイル内部の断面積 $S = \pi a^2$ 、 K_L はインダクタンス補正率である。本研究で用いたソレノイド型 RF コイルの場合、 $2a$ は 1.0 mm、 N は 12、 K_L は 0.6 であり、 L は 118 nH になる。このコイルを用いたところ、チップインダクタで観測された様な、感度の経時劣化の現象が現れない。従って、同一の実験プローブで複数回、安定に測定を行うことが可能である。磁場における本実験では、細い銅線を用いた手作りソレノイド型 RF コイルを用いて、測定プローブを作成した。その特性を表 4.3 で示している。

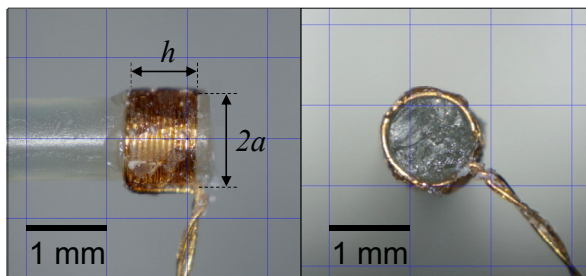


図 4.15 ソレノイド型 RF コイルの写真

表 4.3 手作りソレノイド型 RF コイルの特性

$\phi (2a)$	N	L	$X_L (f=100 \text{ MHz})$	R
1.0 mm	12	118 nH	74 Ω	$\sim 1 \Omega$

4.3.2.2 プロブの構成

図 4.15 にクライオスタット（低温装置）の内部と RF コイル、配線の様子などを示した。クライオスタットはエポキシ系接着剤スタイキャスト 1266 を硬化させた材料を使い、幾つかのパーツを同じスタイキャスト 1266 を用いて組み立てていくが、その際に、RF 測定コイルや試料も内部に組み入れたタイプを一体型のクライオスタットと呼ぶことにする。一体型は試料をセットした後の扱いが容易で、磁場発生装置への取り付けがやりやすいというメリットがある。そのため、研究の初期段階では一体型クライオスタットを用いた。しかしながら、このタイプではヘリウムガスが試料とともにクライオスタット内部の線や RF コイルも冷却する。その結果、インピーダンスが変化し、図 4.16 で示すように温度によってオシロスコープで記録された測定信号の振幅 V_0 が変化するという現象が見られることが分かった。配線の冷却効果を予防するため、クライオスタットと測定回路の配線を分離する必要があるが、この問題は、ヘリウムガスの流路とは逆の方向から RF 測定プローブを導入することで解決した。以下に、その詳細を述べる。

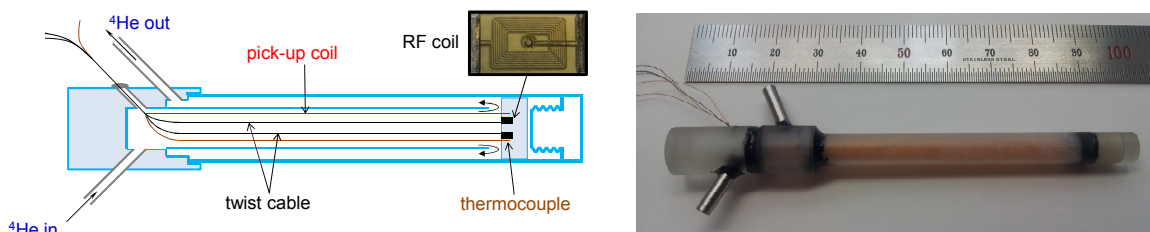


図 4.16 一体型のクライオスタット

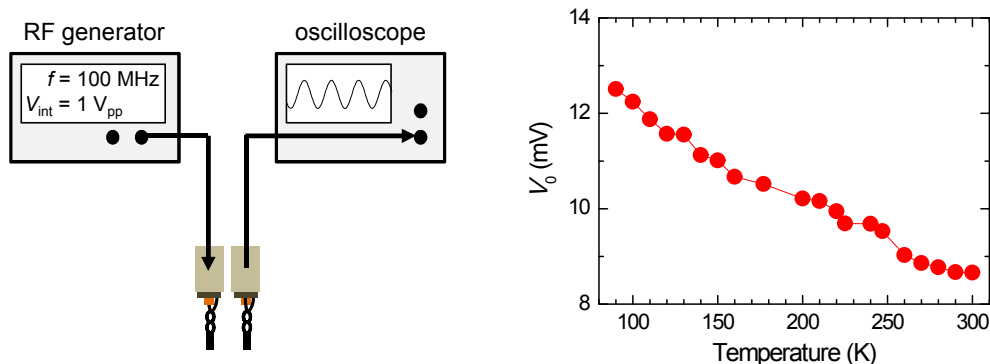


図 4.17 測定プローブ一体型のクライオスタットのテスト

図 4.18 に配線の導入仕方を一体型とは逆にしたクライオスタットの外観を示す。これは茶ベークライトを構造材料として用いた、ヘリウムフロー型のクライオスタットで、物性研究所の国際超強磁場科学研究施設で開発されたタイプである[84]。液体ヘリウムは内層を通り、内管に配置されたサンプルを冷却した後、外層を通り回収される。茶ベークライトを用いるのは低温環境に強い複合材料であることに加え、質量が小さく磁場発生から衝撃波による破壊が起きにくいという利点があるためである。茶ベークライトの熱収縮率に近い低温用接着剤は限られるが、LORD3170 エポキシ接着剤は比較的相性が良いことが過去の先行実験から経験的に分かっている。磁場測定のため、マンガン線を用いてピックアップコイルを作り、サンプル近くの内管に巻いた。マンガン線ははんだとの相性が良くないため、丁寧に表面研磨した後、接触表面積を稼ぐため、銅線に螺旋状に巻きつけた後、SUS 用フラックスを用いてはんだで接合する。

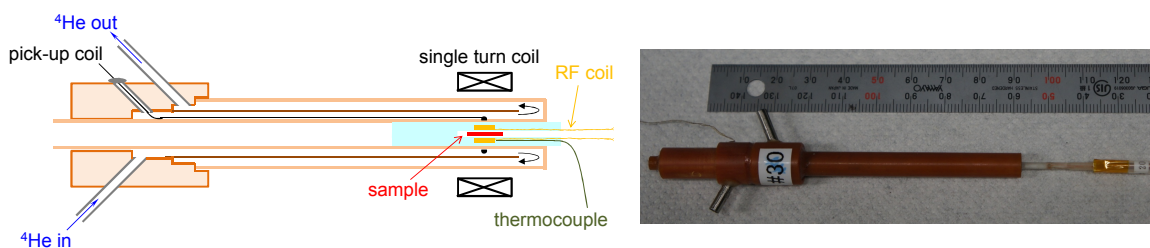


図 4.18 茶ベークライト型クライオスタット

RF 測定プローブはクライオスタットの内管の中に入れるため、内管内部の直径 $\phi 4$ mm 以内に限定される。測定プローブは幾度もの改善を経て図 4.19 で示すような設計に落ち着いた。RF コイルは 4.3.2.1 節で説明した手作りソレノイド型を用いて、STYCAST 1266A/B エポキシ接着剤で固定し、RF コイルプローブを作った。ここで、RF コイルの間の距離は $l = 0.5 - 0.6$ mm である。STYCAST 1266A/B は電気特性に優れた耐性があり、硬化後は極低温実験でも変形が起こらない。また、光学的に透明で RF コイルの位置確認が可能であり、プローブの製作が容易である。硬化には、25 °C で 8 - 16 時間、65 °C で 1 - 2 時間が必要であり、RF コイル

プローブの製作は 40℃で 8 時間の十分な硬化時間を置いた。温度測定には K 型（クロメル-アルメル）熱電対を用いて RF コイル (I) と共にコイルに最も近い STYCAST 1266A/B エポキシ接着剤で固定した。熱電対の位置はコイル (I) または (D) のどちらでも構わないが、念のため、磁場発生時の誘導されるノイズの影響から避けるため、測定 RF コイルではなく信号の入力用 RF コイル (I) の近所で選択した。RF コイルプローブは図 4.18 で示すようにクライオスタットの中に挿入し、試料は RF コイルの間に位置する。これらの設計の優れている点を説明する。

① 磁場測定のピックアップコイルと実験測定のプローブ線が図 4.18 で左右に分かれて導出されており、お互いの線が近くに無い。磁場検出のピックアップコイルには 100 V 以上の電圧が誘導されるため、その導線と、RF 信号をとるための導線が離れていることは重要である。さらに、磁場と RF 信号のそれぞれの測定データも二つのシールド箱の中の別々のオシロスコープで記録される。これらのことから、ピックアップコイルで混入する磁場発生の強いノイズが実験測定の結果には直接影響を及ぼさない。

② 試料冷却時、RF コイルのツイスト線はクライオスタット外部に位置し、ヘリウムによる冷却に影響を受けない。

③ 高周波数の実験では、実験装置の接続線で同軸ケーブルを使用する。ここで、RF コイルから同軸ケーブルの接続に使用される線（ツイスト線）は、RF コイル製作で用いる同じ銅線ツイスト線をそのまま用いることができるので、半田付け箇所を少なくできる。

④ 超強磁場発生時、衝撃波によってクライオスタットが破壊される場合がある（図 4.20）。この時、図 4.16 で示す一体型クライオスタットの場合、RF プローブも破壊されて全体を新たに製作しなければならないが、この分離型の設計では、ベークライトの部分のみを新たに製作すればよい。

⑤ 測定後、再度実験準備する際に、RF プローブだけ差し引いて試料の交換が可能であり、作業効率が高い。

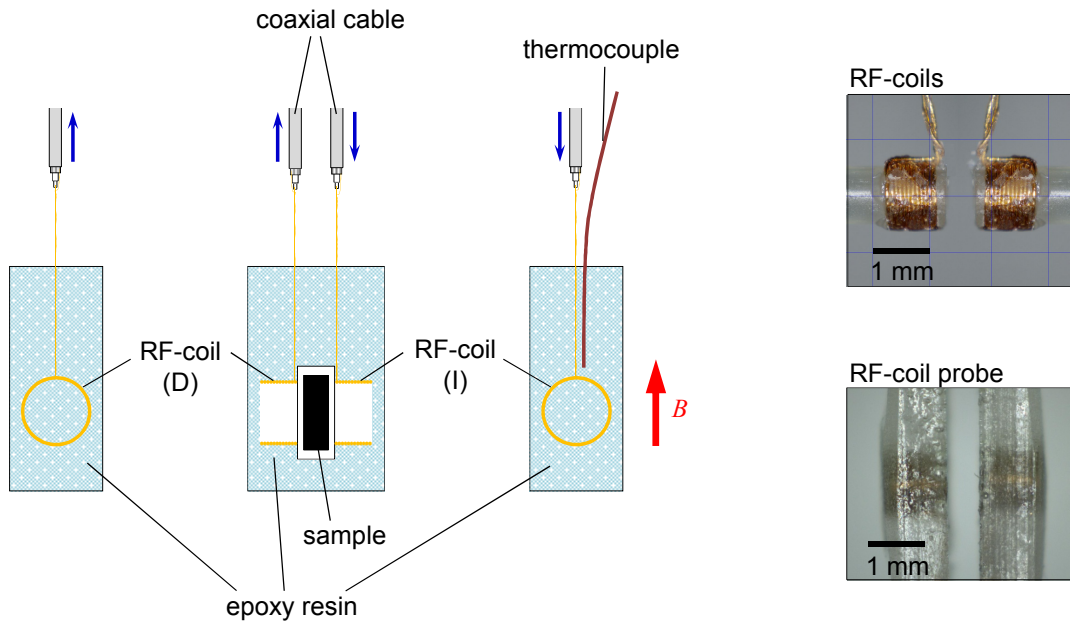


図 4.19 測定プローブの構成



図 4.20 衝撃波による破壊の例（ベークライト部分に亀裂が入っている。）

4.3.2.3 磁場発生によるノイズ対策

強磁場下の実験では、磁場や電流によるノイズやギャップスイッチから発生される強いノイズがある。ノイズに対する対策としては、様々な試みがあったが、その中で最も効果があり、本研究で応用した対策について説明する。

- ① ギャップスイッチから発せられる、強烈な電磁波ノイズや、同様に電源から入るノイズを防ぐため、実験に使用する RF 発信機やオシロスコープなどの実験装置はすべてダブルシールド箱の内に配置する。ここで、ダブルシールドとは、鉄とアルミニウムの 2 重箱

を意味している。鉄の高い透磁率によって遅い周波数の磁場ノイズを遮蔽し、アルミニウムの高い電導率で高周波の電磁波ノイズを遮蔽する。また、シールド箱に引きこむ信号伝送様の同軸線はシールド被覆を施して導入する。このとき、シールド被覆の電位はシールド箱に落とす。図 4.21 は配線の様子を示し、一巻きコイル法における、ギャップスイッチから発せられるノイズの測定例を図 4.22 で示している。

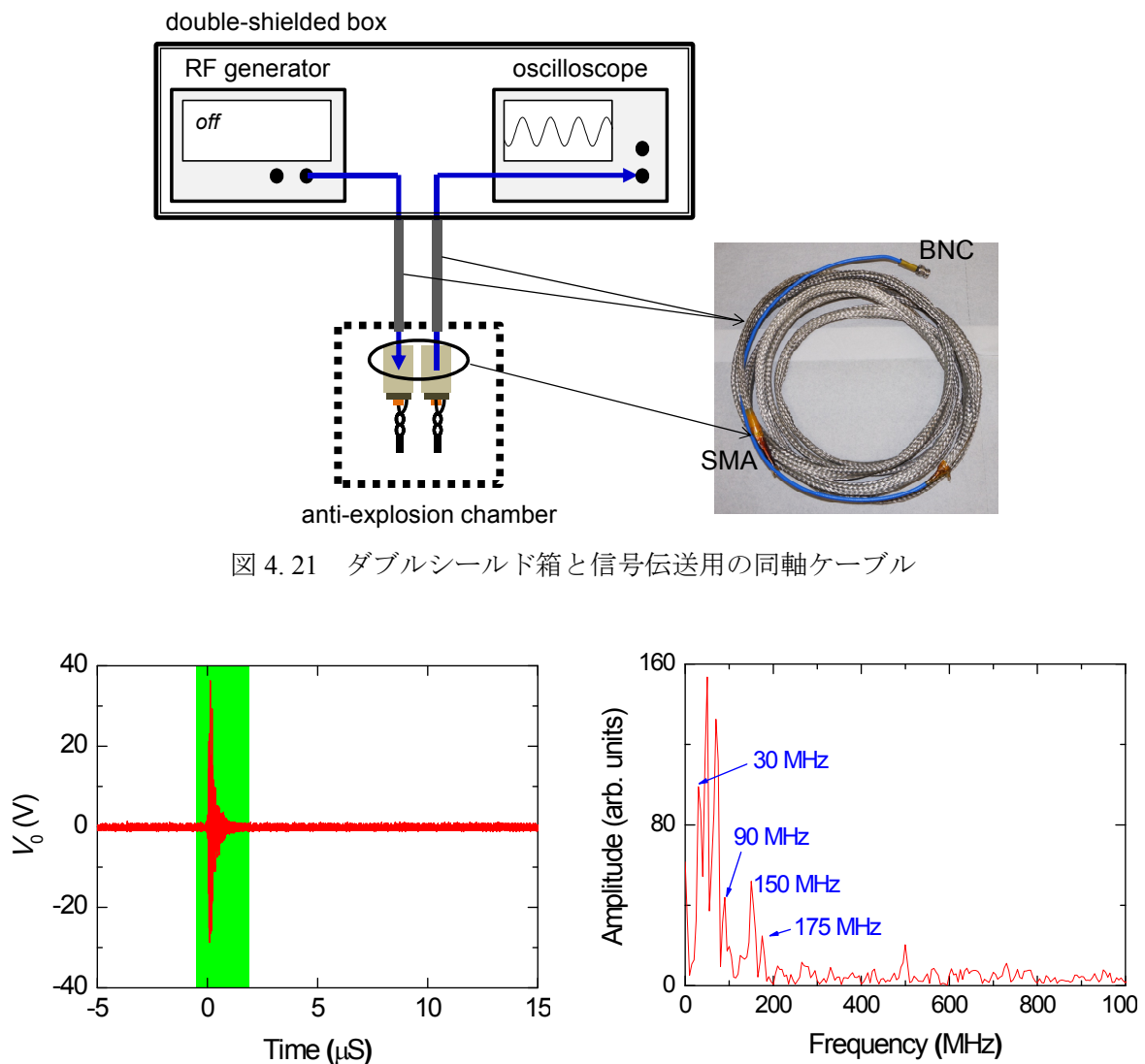


図 4.21 ダブルシールド箱と信号伝送用の同軸ケーブル

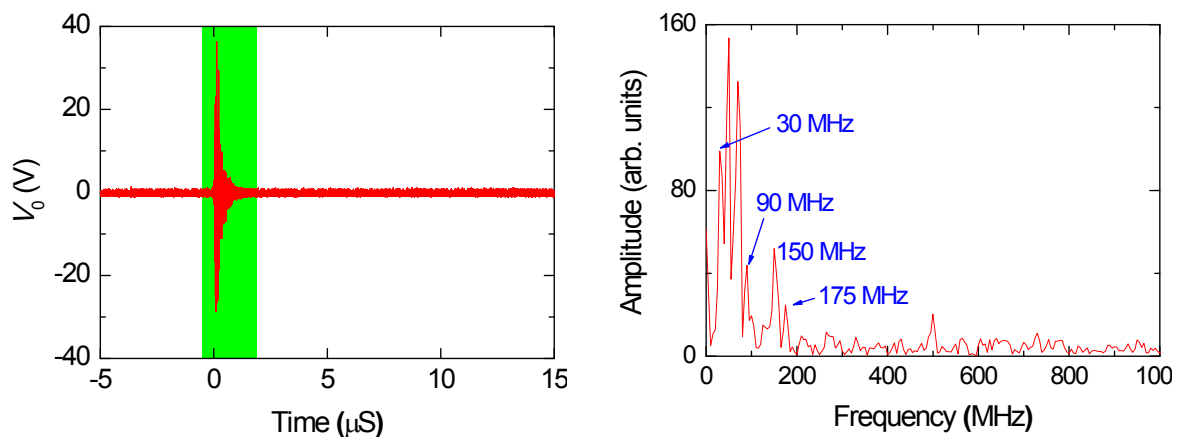


図 4.22 ギャップスイッチから発せられるノイズ

② 作成した RF プロブの透過スペクトルを図 4.23 で示している。Blank は試料が無い場合、Al sheet はアルミニウムの薄片を試料とした場合のスペクトルである。二つの RF コイルの相対的な配置が、平行からずれた場合が左図のスペクトルである。RF コイルの配置における平行性が大変良いと考えられる RF コイルプロブのスペクトルが右図であり、より測定感度が良くなったことが分かる。また、RF コイルの面が磁場方向と平行ではない場

合、パルス磁場発生時には誘導ノイズも大きくなる。したがって、RF コイルプローブの製作時、二つの RF コイルは磁場と平行になるように入念な調整を行うことが重要である。

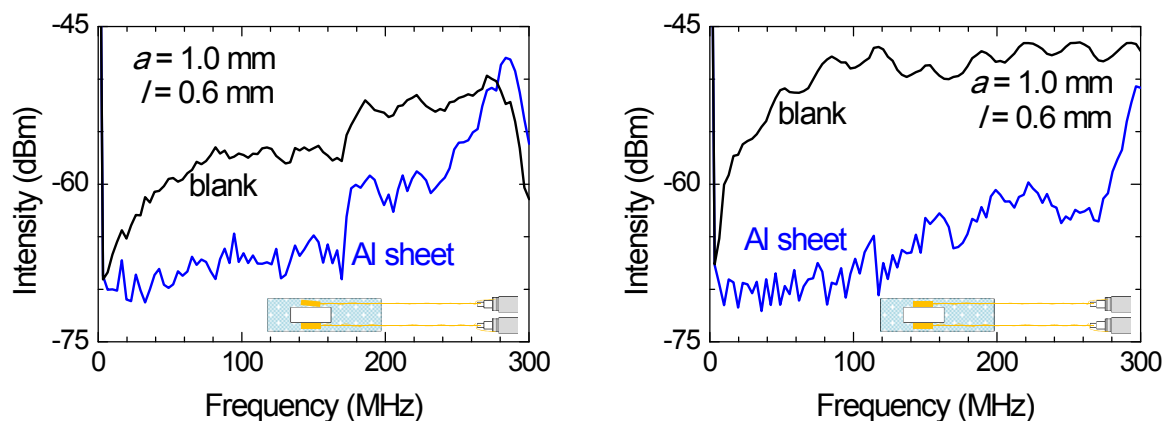


図 4.23 作成したプローブの RF 透過スペクトル

③ 一巻きコイル法は最大 50 kV という非常に高い充電電圧を扱うため、絶縁の処理には最大限の注意を払う必要がある。一巻きコイルの絶縁として使用するカプトンシートは極低温から高温領域まで、すぐれた機械的、電氣的、化学的特性を有し、非常に高い絶縁性を有するが、高電圧下では沿面方向に電気を通しやすい。そのため、図 4.24 のようにポリエチレンシートを用いてコイル側部の絶縁を強化する。このような技術は物性研究所において長年の研究から得られたものであり既存のものであるが、本研究においても技術的に重要な点であるためここに記した。

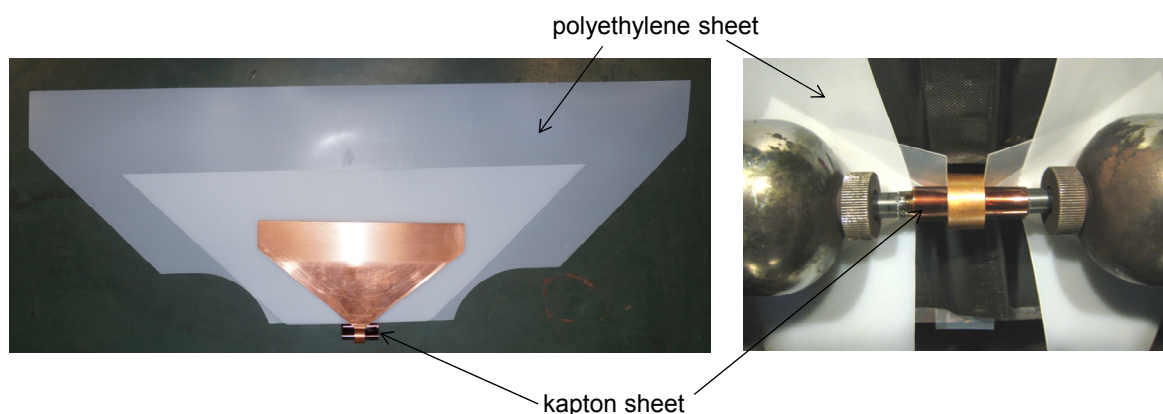


図 4.24 一巻きコイル周辺の絶縁シートの取り付け

④ アルミニウムは、電気伝導度が優れた非磁性物質であり、薄いアルミニウム箔は、大部分の入射波（電場や磁界、平面波など）を反射してシールド効果が非常に優れている。アルミニウムの表皮厚さが浅い（10 kHz では約 7 μm ）ので高周波数領域で有効である。図

4.25 で市販のアルミフォイルを用いて RF コイルの線と同軸ケーブルなどの接合部分をシールドを示している。

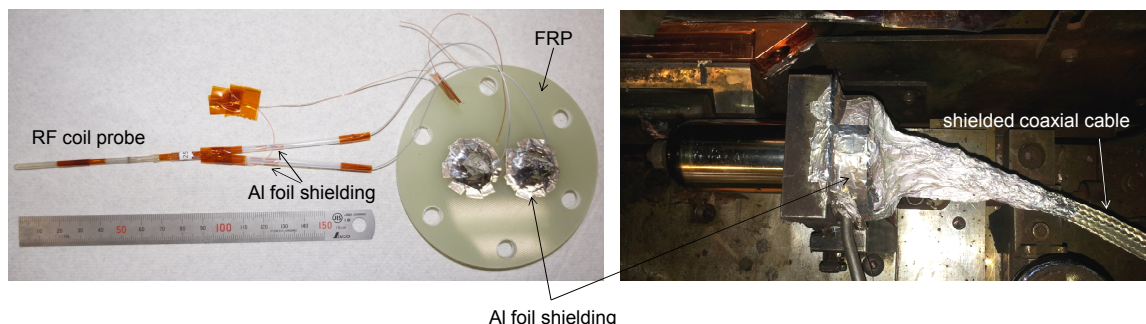


図 4.25 アルミフォイルを用いたプローブやケーブルなどのシールド

⑤ 超強磁場中で高周波数測定を行うにあたって、各種の周波数フィルターは最も重要なコンポーネントである。フィルターには高電圧が印加されるので、耐電圧が高いこと、能動素子を用いないものを用いる必要がある。また、通過帯域内で平坦なゲイン特定、位相特性を持つものを使用しなければならない。本研究では $f_c \pm 5$ MHz 領域 ($200 \text{ MHz} < f_c < 700 \text{ MHz}$) の周波数を調節可能な優れた特性を持つバンドパスフィルター (BPF) を用いた。

⑥ RF コイル (D) で観測された試料を透過した信号は図 4.34 のデジタル記録計 (オシロスコープ) にサイン波の波型で記録される。図 4.26 は理解のためのポンチ絵である。ここで、磁場における試料の電気抵抗変化があると想定してある。記録された波型の振幅は、ラジオの振幅変調 (AM, amplitude modulation) の考え方と同様にして解析する。パソコンを用いて特定周波数 (バイアス周波数 = RF 測定周波数) の振幅を求めた。バイアス周波数が f_b の場合、オシロスコープに記録された波を $\text{wave}(t)$ とすると以下の様に表せる。

$$\text{wave}(t) = \{V_m + v_b\} \cos(2\pi f_m t + \phi_m) \quad (4.25)$$

ここで、実際の実験で試料の磁場に依存する電気抵抗率に相当する RF 信号波は、

$$v_b = V_b \cos(2\pi f_b t + \phi_b) \quad (4.26)$$

である。ここで、 f_b はバイアス周波数、 V_b は振幅であり、周波数は $f_b \ll f_m$ を満たす。以下で、 $\text{wave}(t)$ から振幅 V_b を求めるやり方について説明する。まず、式 4.25 の $\text{wave}(t)$ に周波数 f_b のサイン成分とコサイン成分を掛け合わせる。

$$\text{wave}(t) \times \sin(2\pi f_b t) \quad (4.27)$$

$$\text{wave}(t) \times \cos(2\pi f_b t) \quad (4.28)$$

これらは f_b と f_m の成分に分けられ、低域通過フィルター (LPF) 原理を適用し、 f_b 領域の成分だけを取ることができる。本研究では、グラフ作成プログラミングの IGOR Pro を用いて、デジタル FIR (Finite Impulse Response) フィルターとして低域通過を行った。式 4.27 と式 4.28 に適用し、 f_b を超える周波数領域を取り出し、それぞれの結果を FIR[sin] と FIR[cos] と表すと、バイアス周波数 f_b の成分 v_b の振幅 V_b は、

$$V_b = \sqrt{(2\text{FIR}[\sin])^2 + (2\text{FIR}[\cos])^2} \quad (4.29)$$

位相 ϕ_c は、

$$\tan \phi_c = \left(\frac{\text{FFT}[\sin]}{\text{FFT}[\cos]} \right) \quad (4.30)$$

になる。このような計算を『数値ロックイン検波』と言って、図 4.26 で示す赤い線の振幅を決めることができる。数値ロックイン検波の長所の一つはバイアス周波数から離れた周波数のノイズを除去することが可能であることである。

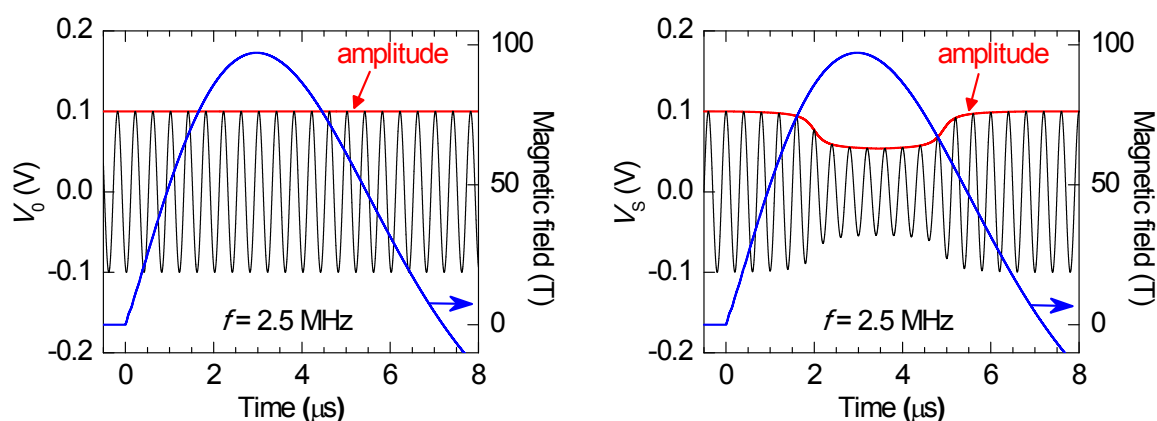


図 4.26 磁場により RF 信号のロックイン振幅のポンチ絵

⑦ RF コイルに入力する信号の強さを強化し、相対的に S/N 比を上げる必要がある。しかし、大きな信号を RF コイルに入力するとジュール熱 $Q = IV\Delta t$ の問題が生じる。そのため、発熱の影響を抑えるために、RF 入力パルスはパルス状とし、その時間 (Δt) を短くする必要がある。従って、高周波ポストアンプとゲート (ディレイパルス発信機) を用いた。アンプは測定に用いる周波数の全域にわたって、平坦な利得特性及び位相特性を持つ必要がある。

本研究ではサムウエイ社の T142-432AA モデルを用いた。使用可能な周波数範囲は 300 kHz – 500 MHz であり、この周波数領域での利得は 43 ± 2 dBm である (図 4.30)。ゲートの時間 Δt は磁場のパルス時間 ($\sim 8 \mu\text{s}$) のより長い $30 \mu\text{s}$ である (図 4.29)。

4.3.3 実験のブロックダイアグラム

ここまで、説明した一巻きコイル法と組み合わせが可能な RF 透過法による磁場中電気抵抗率測定システムの概要図を図 4.27 に示す。図 4.28 では図 4.27 のチャンバ内部でセットした磁場発生用一巻きコイル中の RF コイルと試料、またはケーブルなどを示している。実験は 240 – 400 MHz の周波数で行った。入力パルスの振幅は 100 mV であり、入力の電力 P は

$$P = VI = \frac{V^2}{R} \quad (4.31)$$

であり、約 1.7 mW、アンプを介して約 34 W である。

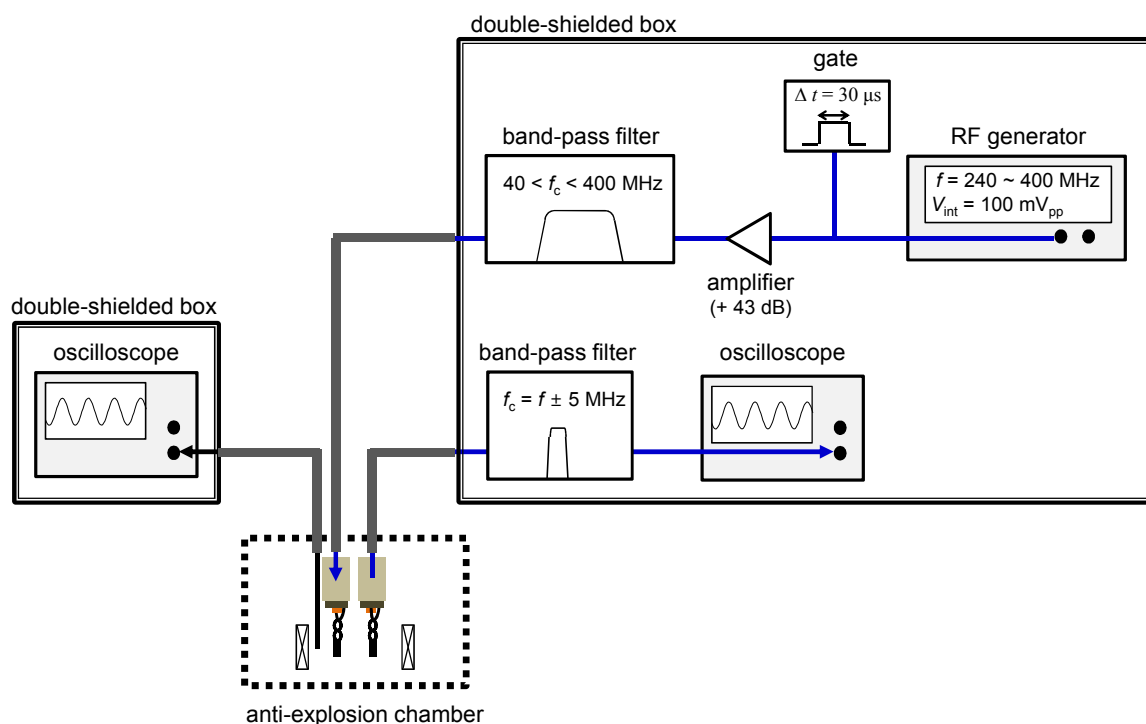


図 4.27 ブロックダイアグラム

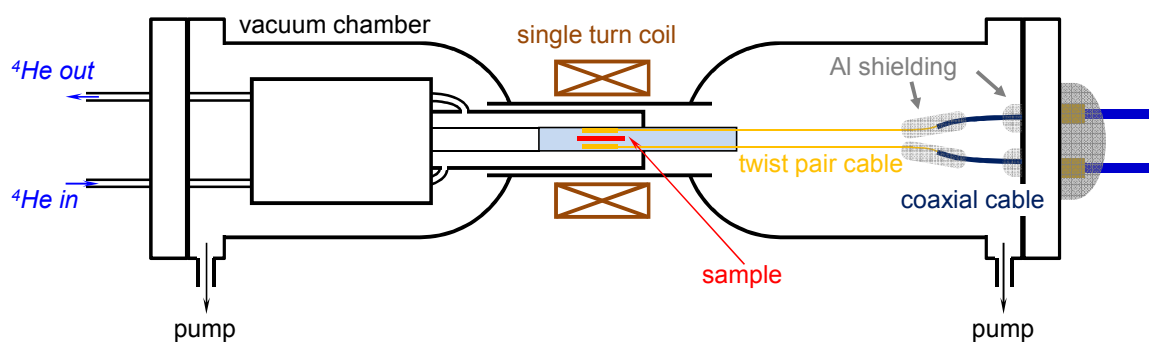


図 4.28 磁場発生コイルとチャンバ内部測定系の概略図

4.3.3.1 実験装置

本研究で使用された実験装置を簡単に紹介する。RF パルス信号発生には KEYSIGHT 社（旧 Agilent Technologies）の N5181A MXG モデルの RF アナログ信号発生器を用いた。発生可能である周波数は 100 kHz ~ 1 GHz である（図 4.29）。短時間で強い信号を RF コイルに入

力するため、図 4.30 のゲート用の遅延信号発生器と図 4.31 のアンプを用いた。ゲートのスイッチとしては、R&K 社のスイッチを用い、その電源は図 4.32 で示す用に 12 V バッテリーを供給元とした 5 V 定電圧電源を作成した。バンドパスフィルタは図 4.33 で示している二種類のチューナブルバンドパスフィルタ (TRILITHIC 社) を用いた。通過可能な周波数は 10 MHz で、そのバンド幅が狭いため、磁場ノイズを除去に適している。



図 4.29 RF アナログ信号発生器

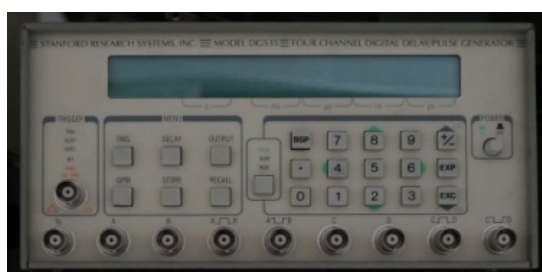


図 4.30 ゲート用に用いた遅延信号発生器



図 4.31 アンプ

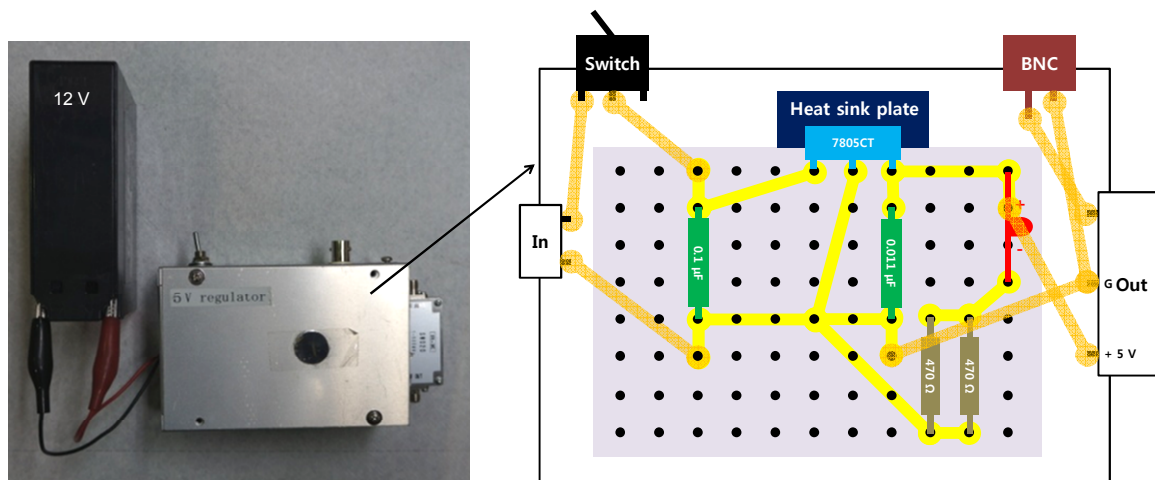


図 4.32 ゲート用の RF スイッチに用いた 5 V 電源の回路 (12 V バッテリー使用)

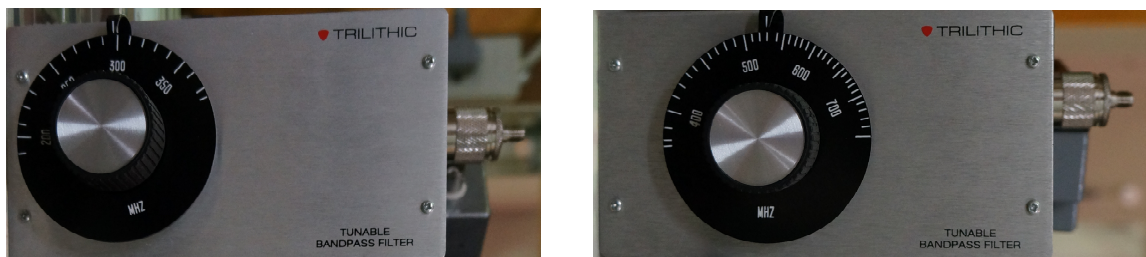


図 4.33 バンドパスフィルタ ($\Delta f_c = 10 \text{ MHz}$)



図 4.34 磁場測定用及び RF 実験測定用のオシロスコープ

4.3.4 プローブの評価

製作した RF プロブについて電気抵抗測定の観点から評価する。まず、ゼロ磁場でのテスト結果を説明する。

本実験では 4.3.1 節で説明した式 4.20 の試料の透過率と電気抵抗率（または、周波数）関係式を使用する。図 4.35 で式 4.20 を用いた理論的計算結果と実験から出した結果を示している。ここで、プローブで RF コイル間の距離 l は 0.6 mm、コイルの半径 a は 0.5 mm である。実験で用いたテスト試料は以下に紹介する $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ であり、室温で ρ は $750 \mu\Omega\text{cm}$ 、試料の厚み t は 0.49 mm である。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 試料[86]は東京大学物性研究所の広井善二研究室から提供された。青四角は周波数 ($10 \text{ MHz} < f < 100 \text{ MHz}$) による測定された透過率 (V_s/V_0)、赤実線は t 、 l 、 a が決まった条件で V_s/V_0 の電気抵抗率と周波数の依存性を示す。30 – 250 MHz 付近の周波数 ($\rho/f = 25 - 3 \mu\Omega \text{ cm/MHz}$) で、それらの結果がほぼ一致し、本研究で作成したプローブによってその RF 透過強度から電気抵抗の絶対値が決定できることが示された。

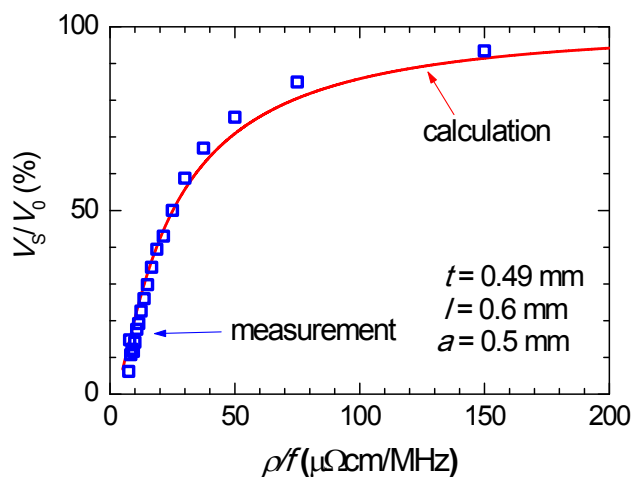


図 4.35 室温で ρ が $750 \mu\Omega\text{cm}$ の試料の透過率測定と理論式計算

さらに、電気抵抗率が実際に外的要因によって変化した場合の測定を評価するため、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 試料の電気抵抗率の温度依存性の実験を行った。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は、DC の電気抵抗率測定からその温度依存性が調べられている[85]。RF 透過法を用いた測定で周波数は 100 MHz である。その結果を図 4.36 で示している。本論文において、第 2 章でも紹介した様に、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は約 226 K で金属絶縁体転移を示すため、非常に大きな電気抵抗率には温度依存性がある[85]。RF 測定から求めた電気抵抗率の値は、 170 K 以上の温度で文献値と極めて良い一致を示していることがわかる。

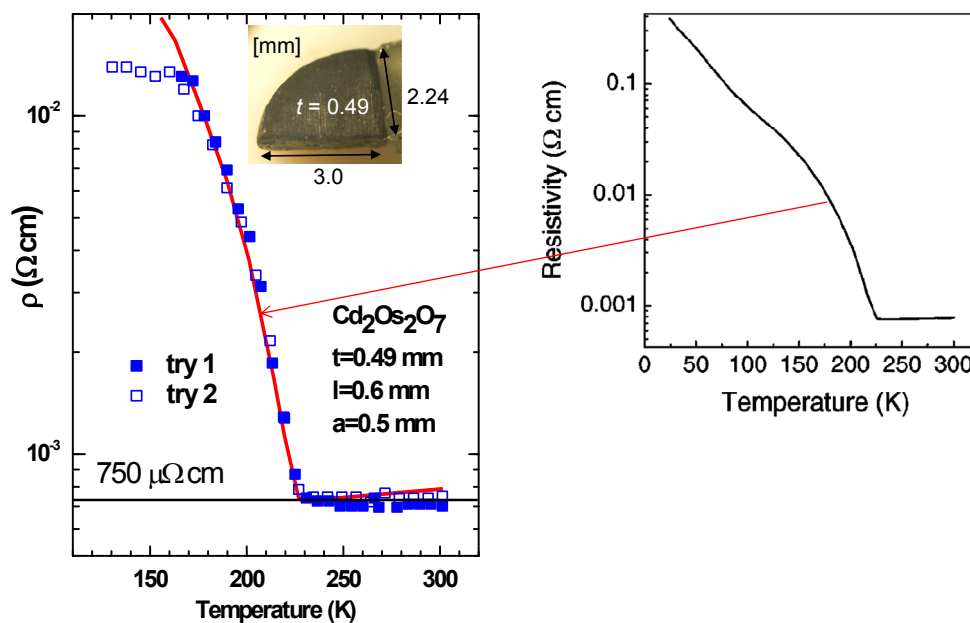


図 4.36 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度依存性、非接触 RF 透過手法（左）と DC 測定[85]

ただし、170 K 以下で RF 透過法での値が小さく見積もられているのは、抵抗値が高くなると RF 透過率が 100% 近くになり、感度が減少してそれ以上の高い抵抗値を測定できなくなるためである。従って、測定時には、用いた周波数、試料厚みなどで決まる、測定可能な範囲（ダイナミックレンジ）を十分把握する必要があることがわかる。しかし、これは計算から精度よく評価可能であり、測定ごとに十分把握が可能である。

ここで、プローブのノイズ耐性についても評価したのでその結果について述べる。

一巻きコイル法におけるギャップスイッチから誘導される非常に大きいノイズは図 4.22 で示したが、完成したプローブについて 4.3.2.3 節で説明した様々なノイズ対策を施し、その効果を確認した。測定されたギャップスイッチノイズを図 4.37 で示している。測定配置は図 4.27 のブロックダイアグラムの通りである。研究初期のノイズレベルは図 4.22 の様に約 40 V の振幅強度であったが、開発後ではそのノイズが 2 V 以内に減少したことがわかり、信頼性の高い物性研究へ応用可能な水準の測定システムの構築ができたと判断された。

本実験に先立って、グラファイトを用いたメガガウス領域の磁場下の予備実験について、次の節で説明する。

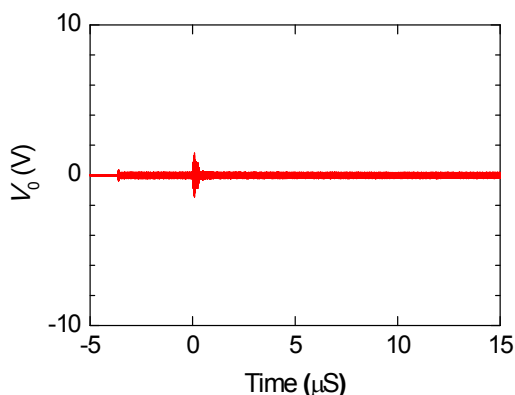


図 4.37 一巻きコイル法でスイッチングによるノイズ

4.4 メガガウス磁場下の予備実験

以上の開発を通じた非接触 RF 透過手法のメガガウス領域の磁場下の予備実験としては、磁場における磁気抵抗の変化が大きいグラファイトを用いた。用いた試料は東京大学物性研究所の徳永将史研究室から提供された。磁場方向はグラファイトの *ab* 面に平行である（図 4.38）。その結果を図 4.39（左）で示している。ここで、灰色の線はオシロスコープで記録されたデータであり、磁場発生から誘導されるスイッチングノイズは存在するが、数値ロックイン検波から算出した測定強度 V_S （赤い）は十分大きく、磁場による磁気抵抗効果を比較的良好な S/N で観察することができた。 V_S から図 4.39（中）で示している電気抵抗率 ρ を求めて、 ρ の磁場依存性を図 4.39（右）で示している。この測定結果から、開発した RF 透過法が

少なくともグラファイトの電気抵抗値周辺で、試料の信号強度変化（磁場依存性）がある程度大きい場合、十分に磁気抵抗測定手法として開発した RF 透過法が応用可能であることが、実際に一巻きコイルを用いた測定から確かめることができた。

磁場がグラファイトの ab 面に平行の場合、磁気抵抗効果によって磁場の増加に伴う抵抗の増加が観測された。また、磁場の下降領域で抵抗率が増加され約 80 T 付近で小さなピークが現れる。本論文ではその結果を示していないが、最大磁場の異なる数回の測定でも磁場の下降領域で、同様の磁場で小さなピークを確認した。したがって、このピークは、実験誤差ではなく、明確なグラファイトの特性を反映したものであると考えられる。ただし、グラファイトの ab 面に強い磁場を加えた先行研究事例がなく、この測定だけでは物理的な説明は困難である。本研究では、予備実験として、グラファイトの磁気抵抗測定を行って、メガガウス領域における RF 透過法の適用可能性を評価したが、今回観測された振る舞いは、今後解明すべき興味ある現象と思われる。

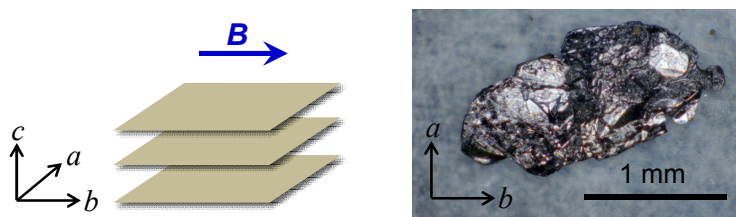


図 4.38 メガガウス磁場下の予備実験で測定されたグラファイト

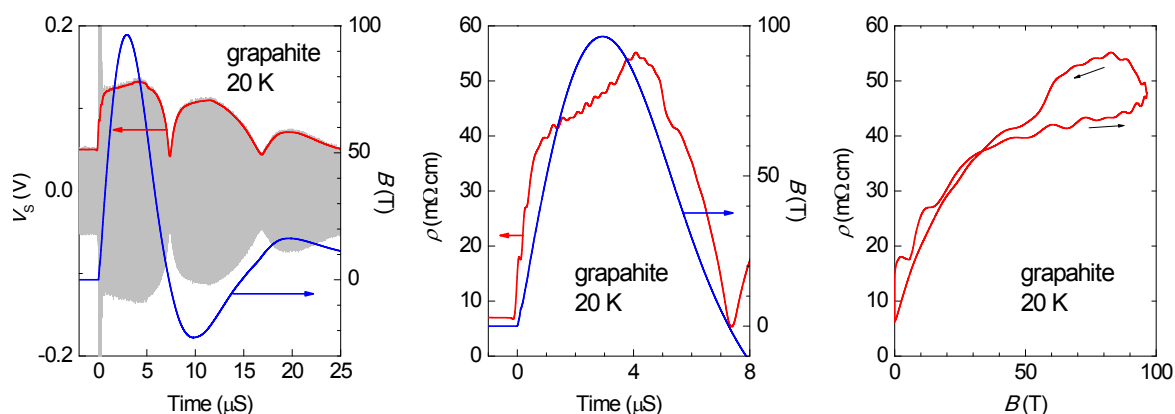


図 4.39 グラファイトの V_s と磁場の時間依存性（左）と
電気抵抗率と磁場の時間依存性（中）と電気抵抗率の磁場依存性（右）

第5章

遷移金属酸化物の金属絶縁体転移

5.1 金属絶縁体転移が起こる実験事例

遷移金属化合物は高温超伝導、巨大磁気抵抗、金属絶縁体転移などの幅広い物性を示す。これらは遷移金属の d 電子間の強い相関、及び d 電子と配位子 p 電子との混成が主要な役割を担っていることが近年の研究により明らかになってきた。加えて、電荷の自由度の変調ゆらぎが遷移金属化合物の新たな物性を引き起こす要因として注目されており、銅酸化物高温超伝導体における電荷ストライプや巨大磁気抵抗を起こすマンガン酸化物における電荷-軌道整列、温度や圧力等による金属絶縁体転移などが代表例として挙げられる。また、電子-格子相互作用に起因する電荷密度の変調として電荷密度波が重要である場合もある。本節では金属絶縁体転移が起こるいくつかの物質についての実験事例について簡単に説明する。

1994年初めて合成されたスピネル型 CuIr_2S_4 は 226 K で立方晶から正方晶への構造相転移を伴う金属絶縁体転移および常磁性-反磁性転移を示す。金属絶縁体転移は局所磁気モーメントの消失に起因して電気伝導が減少する[87]。転移温度以下の温度で Ir イオンが電荷整列し、スピン二量体化が起こる。電荷整列類型は $\text{Ir}_8^{3+}\text{S}_4^{2-}$ と $\text{Ir}_8^{4+}\text{S}_4^{2-}$ の同形八量体で構成されている。図 5.1 で低温での CuIr_2S_4 の結晶構造を示している。赤と青の八面体はそれぞれ Ir^{3+} と Ir^{4+} を表しており、 Ir^{4+} ($S = 1/2$) が二量体をつくるボンドは水色で示されている[88]。転移と密接に関係するフェルミ準位 E_F 近傍は、エネルギーバンド計算[89]によればイリジウム $5d$ -硫黄 $3p$ 混成バンドであり、硫黄の K -XAS 測定[90]では、金属絶縁体転移に伴って E_F 近傍の状態密度が変化し、エネルギーギャップが形成される様子が観測されている。また、 μ 粒子スピン回転実験によって CuIr_2S_4 の電子基底状態は、過去で推定されたスピン一重項状態ではなく、100 K 以下で準静的なスピングラス様の磁性を帯びる新しい常磁性状態であることを指摘した[91]。金属絶縁体転移において格子の二量体化が必ずしもスピン一重項状態をつくるとはかぎらず、 $5d$ 電子の強いスピン-軌道相互作用が基底状態を決定する重要な要因であると予想されている。また、クロミウムをドーブした $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$ 系ではより多彩な金属絶縁体転移の研究が行われている[92]。Cr のドーブによって低温で Ir^{4+} の局在二量体相は抑制されると案

が得られてきたが、この研究によってナノスケールの局所的な領域では二量体が形成されており、電気抵抗率の変化と良い相関があることが明らかになった。図 5.2 には相図を示した。ここで、LRO は長距離規則度、SRO は短距離規則度、D は反磁性、P は常磁性、F は強磁性、M は金属性、I は絶縁性、S は超伝導を意味している。

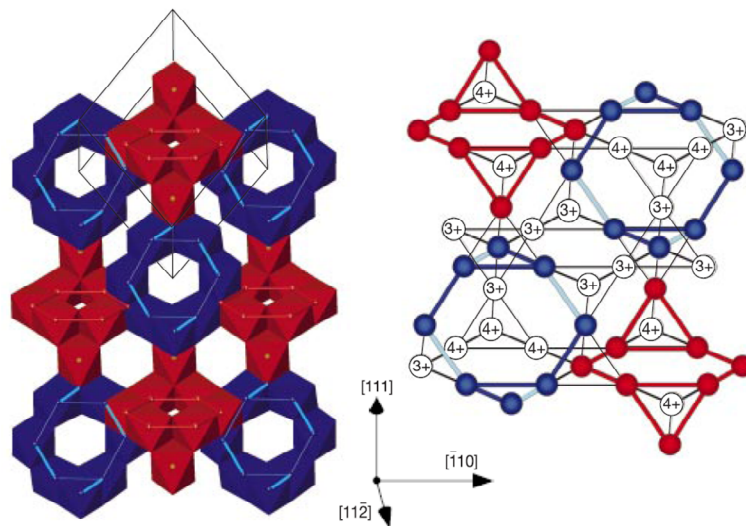


図 5.1 転移温度以下の低温で CuIr_2S_4 の結晶構造[88]

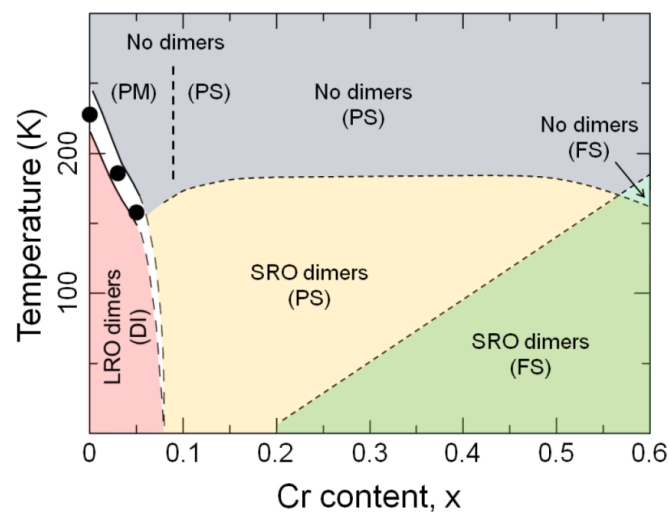


図 5.2 $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$ の相図[92]

5.2 ペロブスカイト型の結晶構造

本節では ABO_3 の結晶構造のマンガン酸化物とコバルト酸化物のペロブスカイト型結晶構造について説明する。

ペロブスカイト型遷移金属酸化物 ABO_3 の結晶構造を図 5.3 で示す。A サイトには 3 価の希土類イオン、B サイトにはマンガンイオンやコバルトイオンが位置する。図 5.3 (左) は理想的なペロブスカイト型構造で、立方体の頂点に A サイトイオン、中心に B サイトイオン、面の中心に酸素イオンが配置された構造である。B サイトイオンを中心として 6 個の O^{2-} イオンが正八面体 BO_6 を形成し、それらが頂点を共有してつながり、三次元的なネットワークを作り出している。実際的には BO_6 八面体の間の空間を埋めるほど A サイトイオンのイオン半径が大きくないために、理想的な立方晶 ($Pm3m$) からずれ BO_6 の八面体の結合角がずれ、歪んだ斜方晶系 ($Pbnm$) をとる場合が多くなる。また、A サイトの 3 価の希土類イオンを部分的に 2 価のアルカリ土類イオンで置換しても同様の現象が起こる。図 5.3 (右) は $(RE,AE)BO_3$ の結晶構造を示す。ここで、RE は希土類イオン、AE はアルカリ土類イオンである。

ペロブスカイト型構造は化学的な固溶に対して堅牢で、A サイトイオンの置換によって基本的な結晶構造は変化しない。イオン半径の異なる元素で置換することによって B-O-B の結合角を制御し、 e_g 伝導電子の隣のサイトへの移動を変化させたり (バンド幅制御)、また 3 価 RE イオンを 2 価 AE イオンで置換することで B サイトイオンの価数を B^{3+} や B^{4+x} と変化させ、マンガンやコバルトイオンの e_g 軌道にホールをドーピングすることが出来る (バンドフィリング制御)。

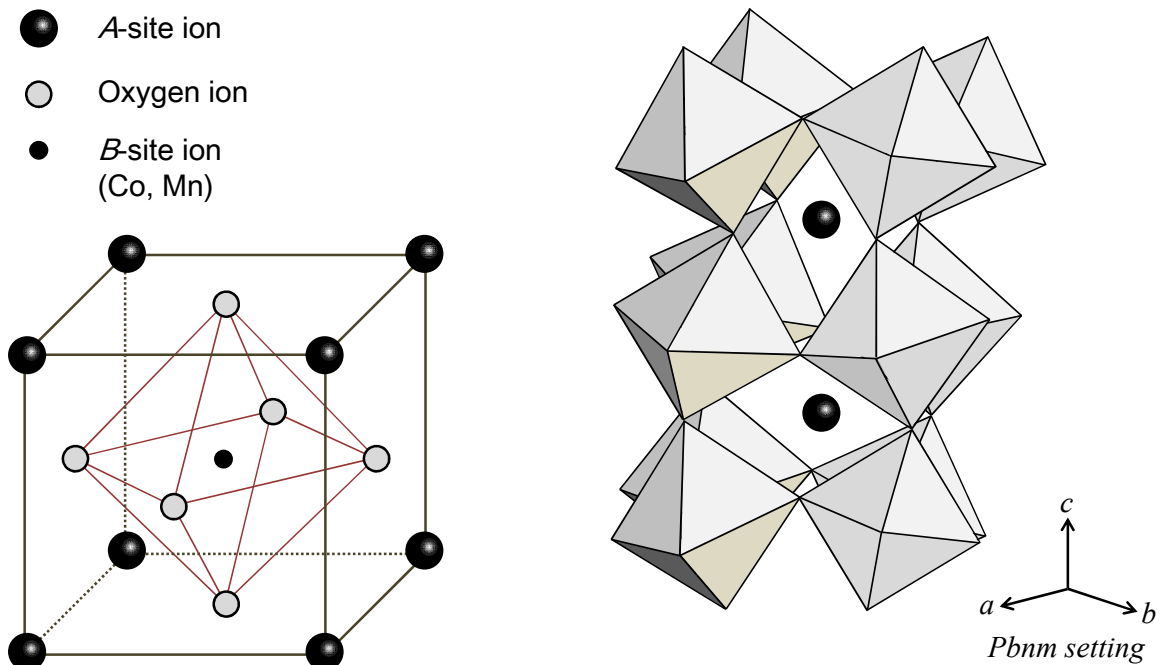


図 5.3 ペロブスカイト型 ABO_3 の結晶構造

5.3 ペロブスカイト型マンガン酸化物

本節ではペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性について簡単に説明する。

5.3.1 マンガンイオンの電子構造

ペロブスカイト型マンガン酸化物の電子構造は配位子場理論からある程度理解できる。希土類の 3 価イオン及びアルカリ土類の 2 価イオンにより占められる *A* サイトによって、酸素八面体の中心に位置する *B* サイトのマンガンイオンの価数は 3 価または 4 価である。図 5.4 では $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ の電子状態を示す。スピンを除いて、五重縮退した *3d* 電子は酸素八面体の結晶場により二重縮退した e_g 軌道 ($3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) と三重縮退した t_{2g} 軌道 (xy, yz, zx) に結晶場分裂する。典型的なマンガン酸化物の 1 例として、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では約 1 eV の幅で e_g 軌道と t_{2g} 軌道が結晶場分裂している[95]。 e_g 軌道は酸素イオンの方向に伸びているため、 e_g 軌道に入る電子は負の電荷をもつ酸素イオンからクーロン反発力を受ける。一方、 t_{2g} 軌道は酸素イオンを避ける方向でいるため、クーロン力の影響は小さい。そのため、 e_g 軌道のエネルギーは t_{2g} 軌道のそれより高くなっている[96]。

Mn^{3+} の四つの *3d* 電子は、フント結合エネルギー ($J_H \sim 2 \text{ eV}$) が結晶場分裂 ($\Delta_{cf} \sim 1 \text{ eV}$) より大きい[95]、フントの則によって全スピン数が最大になるようし、それぞれの軌道に分配される。エネルギーが高い e_g 軌道にも電子が 1 個入った状態、すなわち高スピン状態 ($S = 2$) となっている。また、 e_g 軌道の電子は酸素の $2p_\sigma$ 軌道を介したマンガンサイト間のホッピングが起こり、結晶中の伝導を担う。 t_{2g} 軌道の電子は酸素の $2p_\sigma$ 軌道と混成が小さいため、マンガンイオンに局在する。ここで、局在スピン S は t_{2g} 軌道の *d* 電子による $3/2$ である。この時、二重縮退した e_g 軌道に奇数個 (今の場合 1 個) の電子がある場合、ヤーン・テラー効果によって、エネルギーが低い軌道に入る。この効果は、対称性の高い結晶格子が自発的に歪むことによってその対称性を低下させ、電子状態の縮退が除かれ電子の占有エネルギーをより低くすることができる効果である。図 5.4 ではヤーン・テラー効果によって、 MnO_6 の正八面体が *z* 軸方向に歪みが起こって、 $3z^2 - r^2$ 軌道のクーロン反発力が弱くなり、 $3z^2 - r^2$ 軌道の電子がエネルギーを下げる様子を示した。

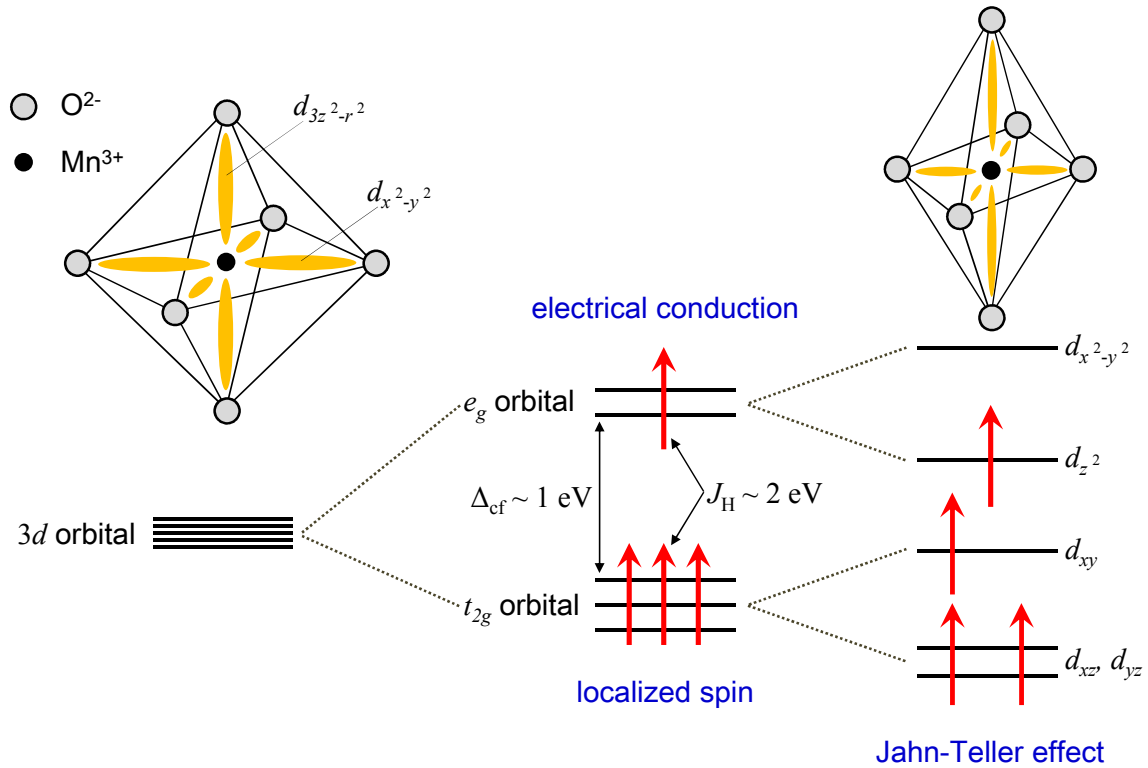


図 5.4 ペロブスカイト型マンガン酸化物で Mn^{3+} イオンの d 軌道の電子状態

5.3.2 温度誘起電荷-軌道整列転移

5.2.2 節で説明したように、二重縮退した e_g 軌道に電子が 1 個入っている場合、ヤーン・テラー効果によって軌道の縮退が解けることがある。その時、1 個の e_g 電子 $x^2 - y^2$ 軌道と $3z^2 - r^2$ 軌道の中に入る選択ができる自由度からどちらかが選ばれる。電子相関が強い場合には e_g 電子の軌道がサイトごとに規則正しく配列することがあり、その状態を特に軌道整列（または、軌道秩序）と呼ぶ。 e_g 軌道の整列から系は異方的となり、また、隣り合う e_g 軌道の種類によって e_g 電子の移動や e_g スピン間の超交換相互作用の符号と大きさにも異方性が生じる。

軌道およびスピン秩序状態の例としては、ホールがドーピングされた $RE_{1-x}AE_x\text{MnO}_3$ のいくつかの物質で多く現れる[97-101]。簡単に 0.5 に固定したハーフドーピングの系は Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンの比が 1 : 1 と単純化された格好のモデルケースとなる。遷移金属の種類によって酸素 $2p$ バンドと $3d$ バンド（ハバードバンド）の相対的なエネルギー位置関係が変化するが、マンガン酸化物の場合には電荷移動型（charge transfer）と呼ばれるように、酸素 $2p$ バンドが上下のハバードバンドの間に位置しており、 Mn-O 間の軌道混成が重要であることが知られている[100]。これは図 5.5 で示す。これに対してモット絶縁体は $2p$ 軌道が $3d$ バンドより低い位置にあり、エネルギーギャップがハバードギャップに等しい場合である。図 5.6 はハバードモデルから出したモット絶縁体-金属相図を示す[106]。ここで、電子バンド幅が比較的狭

い系では、電子が正確にマンガン二つのサイトに電子が 1 個が存在するような整合的なキャリア濃度の場合、伝導電子間にはオンサイトだけでなくインターサイトのクーロン反発力がある。伝導電子は低温で互いを避けあうように局在し、 e_g 電子を 1 個持つ Mn^{3+} と e_g 電子がない Mn^{4+} が周期的に配列することがある。これを電荷整列（秩序）と呼ぶ。電荷が秩序化する場合にたびたび軌道も同時に秩序化する。二重交換相互作用[102]と電荷軌道秩序化による絶縁体化の競合から、スピン系の強磁性秩序または反強磁性秩序の形成を理解することができる。ここで、軌道が強的であることによる超交換相互作用[103]も重要である。

図 5.7 でホールドーピング量 x と 1 電子バンド幅を変化させた際の、マンガン酸化物に現れる電荷-軌道整列現象に起因する様々な相を示す。ここでのスピンと軌道整列のそれぞれの構造[98,99]を図 5.8 で示す。マンガン酸化物における最も面白い現象の一つとしては、このように電荷-軌道-スピンを結合した系にキャリアドーピングすることで様々な秩序を誘起できることである。図 5.9 で $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.55$) の磁気秩序の様子を示している。ここで、 ab 面内では e_g 電子が動き回ることが出来、運動エネルギーを稼ぐことになる。一方 c 軸方向には軌道が伸びていないので、 e_g 電子の移動はおこらない。そのため、 ab 面内では強磁性、面間では反強磁性的にスピンの配列し、 A 型反強磁性体となる。電気伝導も軌道及び磁気秩序を反映した異方的な金属性を持つ、強磁性的 ab 面内で金属的、反強磁性的 ab 面間で絶縁体的となっている[105]。軌道秩序を通して電荷の自由度は格子系と結合するが、この場合、電荷と格子の結合の起源は単純なヤーン・テラー効果とは異なり、強い電子相関が重要な役割を担っていると考えられる。

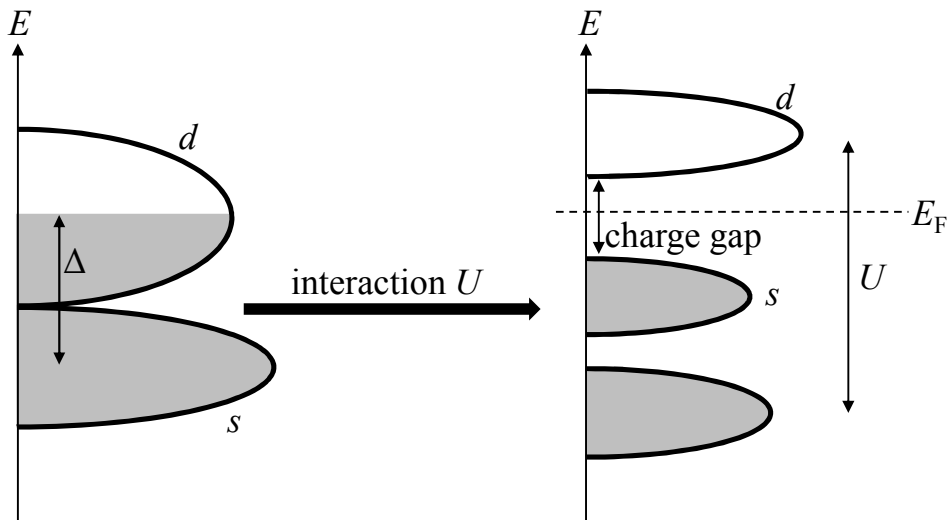


図 5.5 電荷移動絶縁体のエネルギーバンド形成の概念図

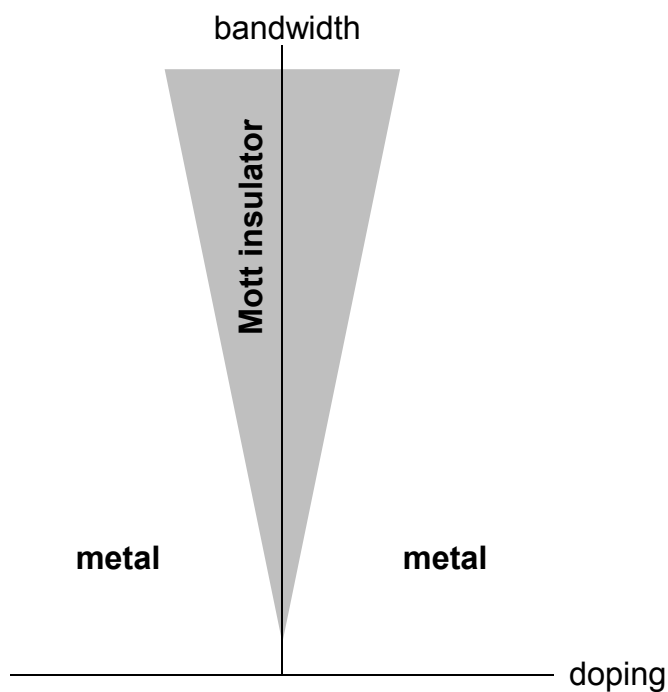


図 5.6 ホールドーピング量と一電子バンド幅によって制御されるモット絶縁体-金属の概念的な相図

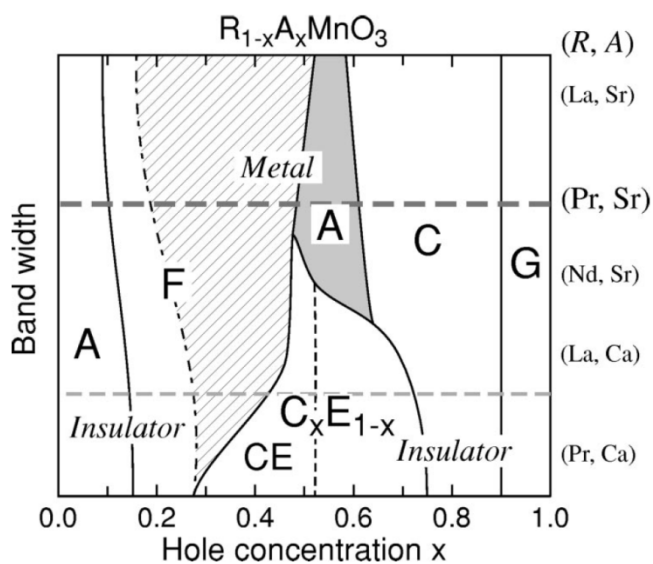


図 5.7 3 価の希土類イオン及び 2 価のアルカリ土類イオンにおいてホールドーピング量と一電子バンド幅の電荷-軌道整列の相図[101]

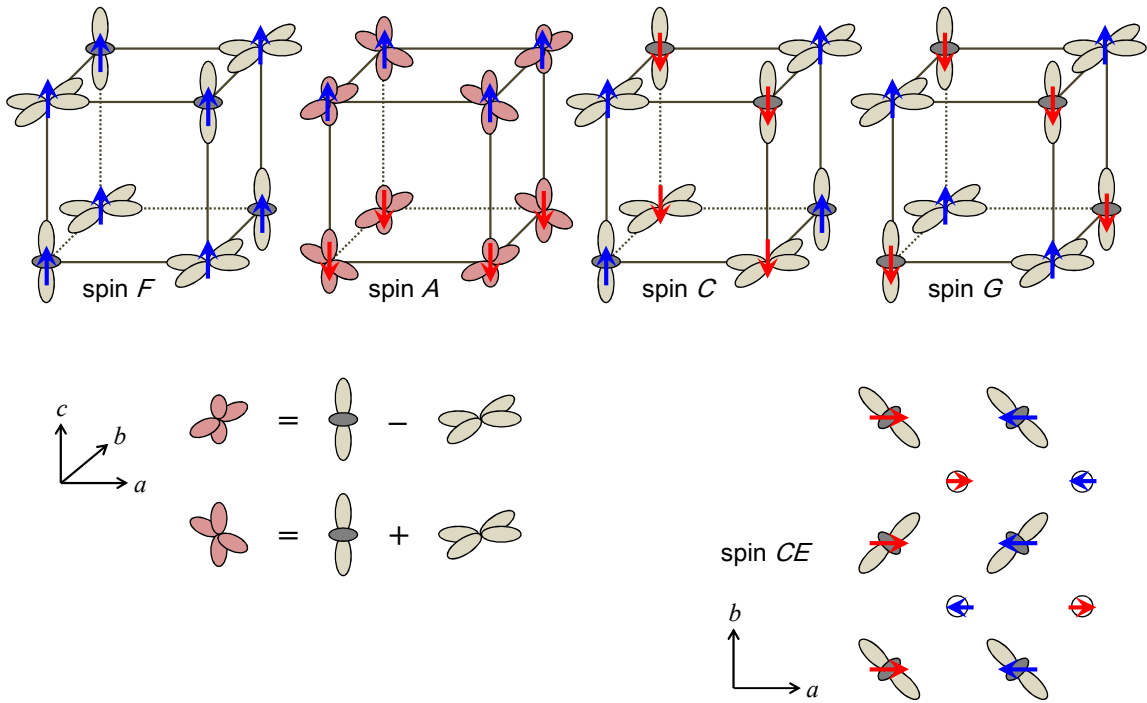


図 5.8 スピンと電荷整列構造

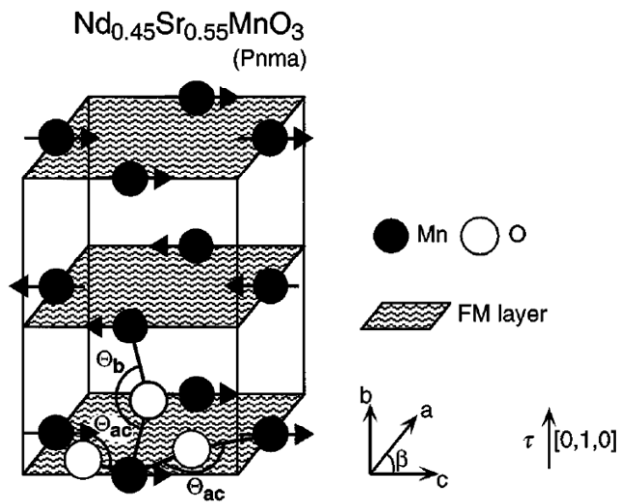


図 5.9 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) の A 型層で構成された反強磁性構造[105]

5.3.3 磁場誘起絶縁体金属転移

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) のようなマンガン酸化物では Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンの 1 : 1 の電荷秩序が最も安定であると考えられるが、ハーフドープから外れた例としては擬似 CE 型の $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) のような例がある。

$x\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 3/8$)においては余剰キャリアが c 軸方向に 4 倍周期で秩序化していると示唆されている[107]。また、ドーピング x によって Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンの数が整数比以外に制御した領域では、相境界近傍において電荷軌道秩序相が摂動に対して敏感になることが期待される。実際に $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3$)の試料において、磁場[108]、電場[109]、光[110,111]などによる外場誘起絶縁体金属転移が起こる実験事例が報告されている。

特に磁場では、低温での反強磁性秩序相においてスピン反転が起こり、二重項間相互作用機構による運動エネルギーの利得が大きくなるために、電荷-軌道整列が崩壊して磁場誘起絶縁体金属転移が起こる。代表低な電荷-軌道整列系では広いバンド幅を有する $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と狭いバンド幅を示す $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ がある。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ はハープドープ近傍 ($0.45 < x < 0.55$) の試料において低温で電荷整列があり、磁場誘起絶縁体金属転移が起こる[93,94,104]。この様子を図 5.10、図 5.11 で示す。より平均イオン半径の小さい $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ では、 Mn-O-Mn の結合角度の 180° からのずれが大きいため 1 電子バンド幅は小さく、電荷-軌道整列は摂動に対してより安定である。 $0.3 \leq x \leq 0.8$ の領域で電荷-軌道整列が生じ、図 5.12 には磁場誘起絶縁体金属転移の観測から得た磁場-温度相図を示す[19,93,94]。

多くのマンガン酸化物において、低温の電荷整列した絶縁体状態が磁場の下で電荷整列の崩壊が起きて金属状態に一次相転移が起こり、その際、同時にスピンの磁場方向に揃うためメタ磁性転移が観測される。図 5.11 と図 5.12 の磁場-温度相図で上昇磁場と下降磁場の間のヒステリシス領域は、一次相転移の特徴であり、電荷整列と金属状態が共存可能な双安定領域に対応する。

磁場温度相図から分かるように、臨界磁場値には顕著な温度依存性がみられる。これは次のように理解される。自由エネルギーを磁化の関数として見た場合、電荷秩序相と秩序が崩壊した相では、小さい M 値と大きい M 値を持つ二つの極小値 (local minima) に該当する。これらの状態はポテンシャル障壁 U に分離されている。磁場によるエネルギー項 $-MH$ により外部磁界 H は高い M 状態に安定化し、ポテンシャルは磁場に応じて変化する。古典的な熱力学に由ると、準安定状態で、安定状態の臨界核の形成エネルギー (formation energy) が温度 T に匹敵する場合、準安定状態から安定状態への一次相転移が起こる。自由エネルギー関数の形状は電荷整列温度 T_{CO} 以下の十分な低温ではさほど変わらないと推定されるため、ポテンシャル U を乗り越えるために必要な磁場の値は、熱励起効果が少ない低温ほど大きくなる [19]。これは、なぜヒステリシス領域が温度に応じて増加するかをよく説明する。

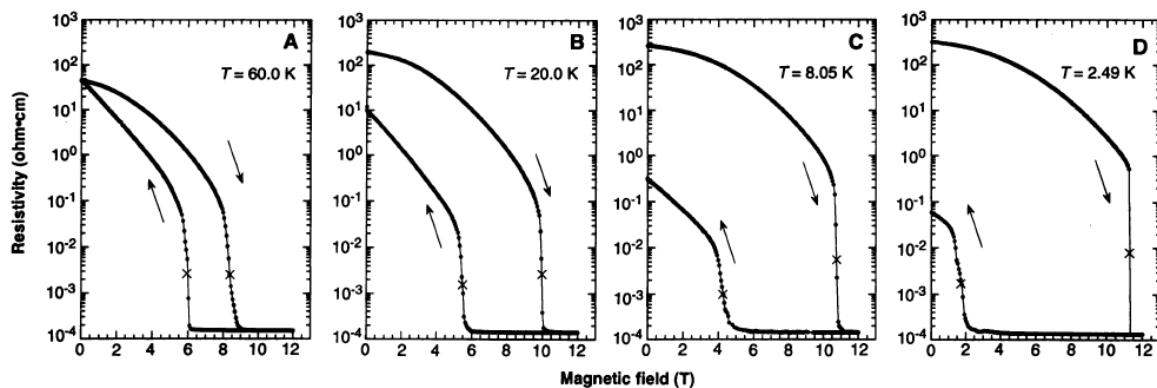


図 5.10 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の磁場依存性[19]

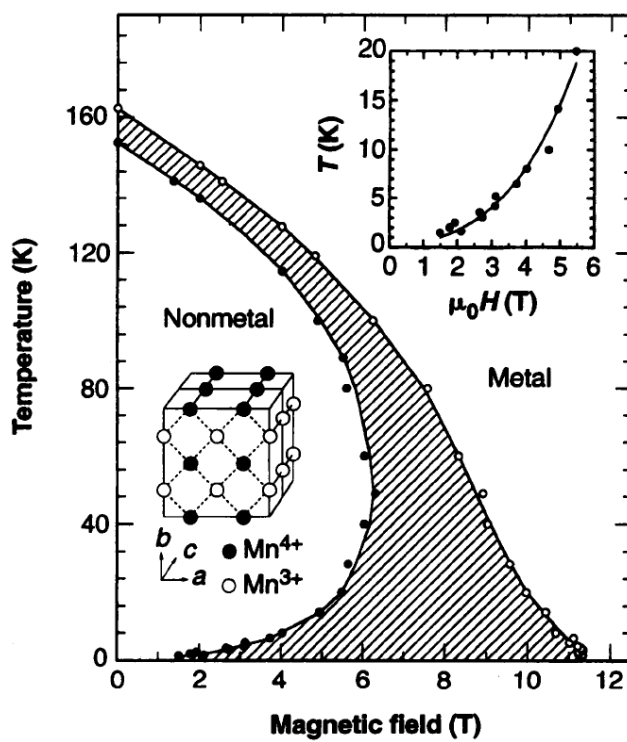
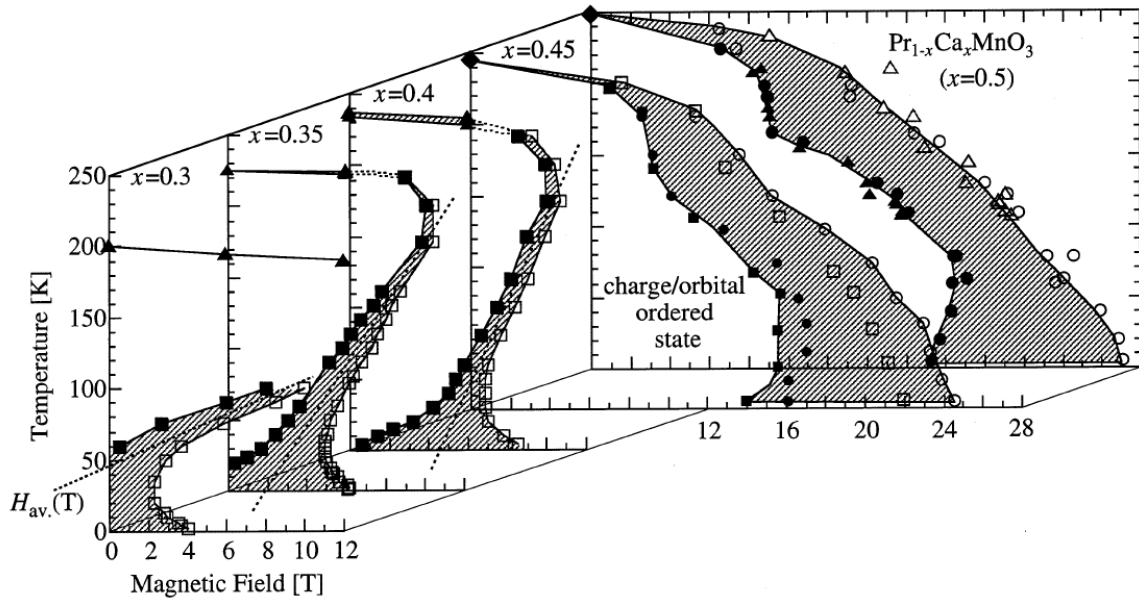


図 5.11 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁場-温度相図[19]

図 5.12 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の磁場-温度相図[112]

5.4 ペロブスカイト型コバルト酸化物

本節ではペロブスカイト型コバルト酸化物の基礎物性について簡単に説明する。

5.4.1 スピン状態

コバルト酸化物が別の $3d$ 遷移金属酸化物と区別される特徴は、コバルトイオンの様々なスピン状態 (LS、IS、HS) にある。ここで LS は低スピン状態、IS は中間スピン状態、HS は高スピン状態を表す。コバルト酸化物において様々な温度-磁場領域でどのスピン状態が実現しているかは、まだ完全に理解されていない。コバルトイオンにおいていくつかのスピン状態が実現可能になるのは、コバルトイオンの $3d$ 準位の結晶場分裂がフント規則の原子内交換エネルギーと同程度の大きさであることに起因する。表 5.1 で d 電子の遷移金属酸化物の基底スピン状態を示している。コバルト酸化物の場合、 $\text{Co}^{2+}(d^7)$ の基底状態は常に高スピン状態 $t_{2g}^5 e_g^2$ ($S = 3/2$) であるのに対し、 $\text{Co}^{4+}(d^5)$ は、結晶場分裂に起因して、低スピン状態 $t_{2g}^5 e_g^0$ ($S = 1/2$) となることが多い。しかし、 $\text{Co}^{3+}(d^6)$ の場合、Co-O 結合の長さとの Co-O-Co 結合角に依存して、低スピン $t_{2g}^6 e_g^0$ ($S = 0$)、中間スピン $t_{2g}^5 e_g^1$ ($S = 1$)、高スピン $t_{2g}^4 e_g^2$ ($S = 2$) 三つの他のスピン状態が可能である。 d 電子の数が 5、6 である 4 価と 3 価のコバルトイオンを含むペロブスカイト型酸化物 (SrCoO_3 や LaCoO_3) では中間スピン状態が基底状態になる可能性は 1995 年に Potze らが指摘した[117]。Potze らの主張は、田辺・菅野ダイアグラム[118]の仮定「 $3d$ 電子の波動関数は原子の $3d$ 軌道に近い」が SrCoO_3 や LaCoO_3 では成り立たない

ことにある。実際に SrCoO_3 は全温度領域で、 LaCoO_3 は 600 K 以上の温度で金属性を示すことから、その可能性は十分ある。原子の $3d$ 軌道から大きくずれている原因は、コバルトの 3 価や 4 価が高い酸化状態であることに起因すると考えられている。すなわち、コバルトの $3d$ 軌道のエネルギー準位が深く、酸素の $2p$ 軌道のエネルギー準位に近くなるため、コバルト $3d$ -酸素 $2p$ 混成が強くなり、原子の $3d$ 軌道からのずれが大きくなる[117]。中間スピン状態は 3 価、4 価のコバルトイオンを含む酸化物の電子-スピン状態、電磁気物性、およびスピン転移現象の解釈に大きな影響を与えている。さらに、 $\text{Co}^{3+}(d^6)$ の IS 状態では e_g 電子が一つ占有するために、軌道の自由度があり、軌道整列が起こる可能性がある。図 5.13 には e_g 軌道の中間スピン状態で可能なスピン-軌道整列を模式的に示している[94]。

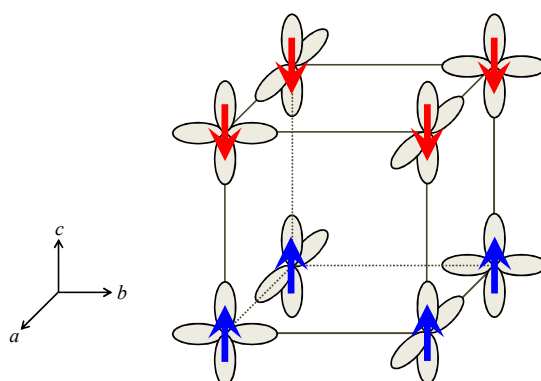


図 5.13 コバルトイオンの e_g 軌道の中間スピン (IS) 状態でスピン-軌道整列

表 5.1 遷移金属酸化物の基底スピン状態

		Low spin	Intermediate spin	High spin
d^7	e_g	↑		↑↑
	t_{2g}	↑↑↑↓↓↓		↑↑↑↓↓
	S	1/2		3/2
d^6	e_g		↑	↑↑
	t_{2g}	↑↑↑↓↓↓	↑↑↑↓↓	↑↑↑↓
	S	0	1	2
d^5	e_g		↑	↑↑
	t_{2g}	↑↑↑↓↓	↑↑↑↓	↑↑↑
	S	1/2	3/2	5/2
d^4	e_g			↑
	t_{2g}	↑↑↑↓		↑↑↑
	S	1		2

5.4.2 コバルトイオンの電子構造

ペロブスカイト型 LnCoO_3 における各イオンの価数は、 $\text{Ln}^{3+} \text{Co}^{3+} \text{O}_3^{2-}$ 、と考えられる。 LaCoO_3 のメスバウアースペクトル[135]では、200 K 以上で Co^{3+} の Co^{2+} と Co^{4+} への電荷不均化 (disproportionation) が指摘されたが、Co-L 吸収端での X 線吸収スペクトル[136]の結果からは原子価転移が起こる証拠はない。高温での LnCoO_3 での電子状態にはまだ不明な点も多いが、現在のところ、コバルトの価数については3価と考えられている。

$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ 化合物は、3 価のランタノイド金属に 2 価のアルカリイオン (Ca, Sr, Ba) を置換すると、ホールドープとなりコバルトイオンにおいては混合原子価 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 状態となる。ここで、 $x = 1$ に対応するペロブスカイト型 SrCoO_3 は純粋な Co^{4+} 状態を示すコバルト酸化物 [134]である。

ペロブスカイト型 LnCoO_3 における最も重要な特性の一つは、 Co^{3+} イオンのスピン状態間の遷移である。コバルトの $3d$ 状態は、マンガン酸化物と同様に、酸素八面体結晶場によって二重縮退した e_g 軌道と三重縮退した t_{2g} 軌道への結晶場分裂が起こる。 t_{2g} 軌道は狭いバンドを形成し、比較的容易に局在状態となるが、 e_g 軌道は酸素 $2p$ 状態と強く混成し、広い σ^* バンドを形成する[138]。

$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ は約 90 K で高温の金属相から低温の絶縁体相への一次相転移を示すことで注目された[115]。10 K と 297 K での中性子回折のリートフェルト (Rietveld) 解析の結果では、Co-O-Co の角度は低温になるほど小さくなるが、Co-O の距離は高温相と低温相であり差がない [115]。Co-O 間の距離はスピン転移が生じていれば大きい変化が観測されると期待されるが、ここでは以下のように考えることで、この金属-絶縁体転移が、Co の低スピン状態 ($S = 1$) と中間スピン状態 ($S = 1$) の間のスピン転移と同時に起こっていると説明できる。 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の高温相では、強い共有結合性によって Co-O 距離がイオン結合から期待される値よりも短くなっている。このとき中間スピン状態は強い軌道混成により実現していると考えられる。低温では Co-O-Co のボンド角が減少するために e_g 電子の局在化が起こり軌道混成が弱くなるために、中間スピン状態から低スピン状態へと転移すると期待される。またこのとき、結晶の体積収縮も低スピン状態を安定化させるのに寄与する。図 5.14 に高温相と低温相の電子構造を模式的に示す。低温では Co-O-Co の角が小さいため、バンド幅が小さく、 t_{2g} 軌道と e_g 電子と酸素 $2p$ 電子がつくる σ^* バンドとの間にギャップが存在し、絶縁体になる。高温ではその角度が大きくなるため、コバルト e_g 軌道と酸素 $2p$ 軌道の重なりが増大し、 σ^* バンド幅が広がり、 t_{2g} 軌道との重なりが顕著になるために遍歴性が生れる[119]。

ペロブスカイト型コバルト酸化物におけるスピン状態とスピン状態遷移及び絶縁体金属転移については、次の節で詳しく説明する。

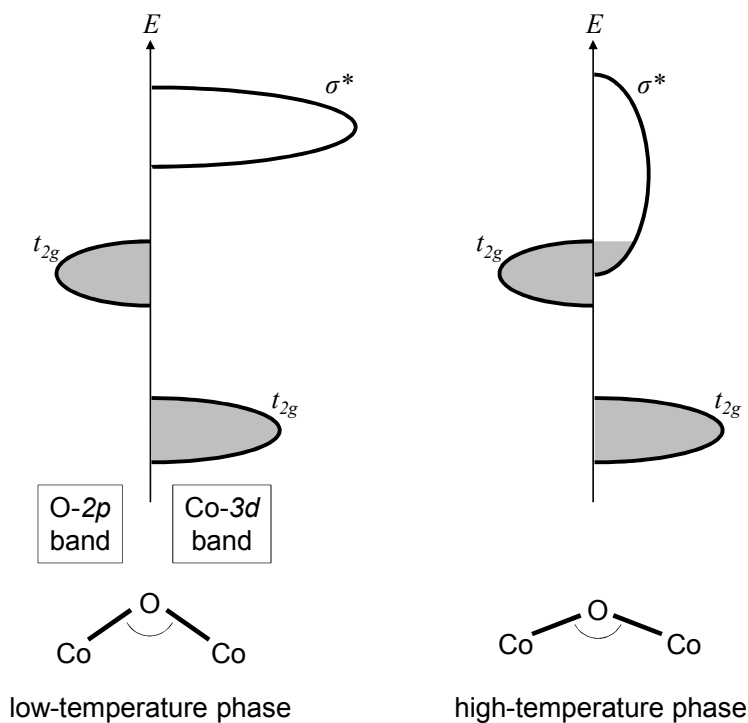


図 5.14 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の電子構造

5.4.3 スピン転移と絶縁体金属転移

5.2 節で説明したが、ペロブスカイト型は酸素八面体が頂点共有し、その中心にある遷移金属イオンがただ一つの酸素原子を介して隣り合っており、Co-O-Co の結合角度は 180° に近い。この構造から次のことが期待される。

- ① 遷移金属イオン間の交換相互作用がペロブスカイト型酸化物では大きい。
- ② 遷移金属イオン間での電荷移動、すなわち電荷の自由度が重要になる。

以上の点から、ペロブスカイト型コバルト酸化物のスピン転移現象は交換相互作用と電荷の自由度がそれぞれのスピン状態の安定性に関係することが予想される[119]。

外部の温度や圧力の変化、磁場の印加、または光の照射、さらには物質の構造パラメータの調節などによって、スピン転移を比較的簡単に起こすことができる。ペロブスカイト型 LnCoO_3 におけるスピン転移は古くから知られている[120]。 LaCoO_3 では、100 K 付近で絶縁体-半導体転移と 500 K 付近で半導体-金属転移と同時に、二段階のスピン転移が起こる。100 K 付近で磁化率は極大を示し、100 K 以下で温度の低下とともに減少し、それに伴い、電気抵抗率は急激に増大する(図 5.15) [137]。格子体積は 100 K 付近から緩やかではあるが大きく減少する[121]。スピン転移によって、格子体積の大きな変化は低スピン状態と高スピン状態にあるイオン半径の違いに起因するものと理解されている。また、50 K 付近ではショットキー的な熱容量異常があるが[122]、そのエントロピーはせいぜい $R\ln 2$ 程度であり、格子振動

のエントロピーへの寄与は小さいものと考えられる。このことから、0 Kでの基底状態が $S = 0$ の低スピン状態であり、100 K付近のスピン転移現象は単なる熱励起であり相転移ではないと考えられる。しかしながら、励起状態が高スピン状態であると仮定して計算した磁化率、有効磁気モーメント、エントロピーは実測値よりも大きく、100 K 付近のスピン転移が単に低スピン状態から高スピン状態への熱励起とみなすことには無理があり、100 K 付近でのスピン転移の詳細に関しては議論の余地がある。

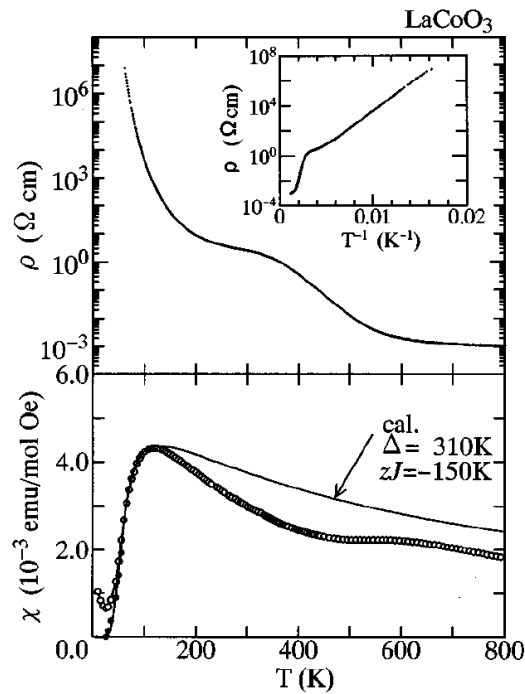


図 5.15 LaCoO_3 の電気抵抗率と磁化率の温度依存性[137]

100 K 付近の転移に関する初期の研究に大きな影響を及ぼしたのは Goodenough のモデルである[134]。このモデルでは、一つのコバルトイオンが高スピン状態に熱励起すると、そのコバルトイオンに配位している六つの酸素イオンはその隣のコバルトイオンの方へ押しやられ、そのコバルトイオンについては結晶場分裂が大きくなり低スピン状態が安定化する。その結果、高スピン状態が高濃度に励起されると、高スピン状態と低スピン状態のコバルトイオンが塩化ナトリウム型に配列すると予想された。この場合、磁性に関与するコバルトイオンは半分であるため、有効磁気モーメントの計算値は実測値をよく再現する。通常、合金等における原子配列は高温で無秩序化、低温では秩序化するが、Goodenough のモデルは高温側で秩序化するという、非常に特異なメカニズムであり、その後多くの研究が行われた。しかしながら、Thornton らによる中性子回折実験により 1300 K 付近まで少なくともそのような長距離秩序は存在しないことが示された[123]。この結果を踏まえて、現在は静的な長距離秩序ではなく、動的な短距離秩序のみが存在すると考えられている[124]。

一方、前節で述べたように中間スピン状態の可能性は LaCoO_3 のスピン転移の理解に大きな影響を及ぼしている。中間スピン状態は $S = 1$ であり、磁化率の計算値は $S = 2$ の高スピン状態の値よりも減少するため、確かに実験結果をよく再現する。また、Stolen らは 50 K 付近のショットキー異常に対応するエントロピーが $R \ln 2$ 程度であることから、 $S = 1$ の三乗項状態がスピン軌道相互作用により一重項と二重項に分裂し、低スピン状態と分裂した一重項間の熱励起であると推察した[122]。野口らによる ESR 実験では、励起状態は確かに三乗項状態であり、一重項と二重項に分裂しているが、その分裂幅は 7 K 程度と低スピン状態とのエネルギー差 (~ 100 K) と比べると非常に小さいことを報告している[125]。また、その g 因子は 3.35 で非常に大きく MgO 中の高スピン状態の Fe^{2+} の値に近いことから、中間スピン状態ではなく高スピン状態がスピン軌道相互作用によって分裂した多重項状態に対応する可能性を示唆している。しかしながら、野口らはこの励起状態を仮定すると磁化率の計算値は実測値の 3 倍程度になることを指摘している。磁化率の値は励起したスピン間に反強磁性相互作用を仮定することで小さくなるが[125,137]、中性子回折実験の結果からは、コバルトイオン間には弱い強磁性相関しか観測されていない[126]。また、励起エネルギーが温度と共に増大することを仮定すれば磁化率や熱容量の値が小さいことは説明できるが、現象論であり、微視的な機構は不明である。

LaCoO_3 [133]における 500 K 付近のスピン転移は、非常にブロードな磁化率の異常と大きな熱容量異常が観測されているが、結晶構造の対称性の変化は観測されていないため[123]、相転移であるかどうかの判断は難しい。またスピン転移と同時に電気抵抗率が $10^3 \Omega \text{ cm}$ 程度まで低下する絶縁体金属転移と考えられている。500 K 付近のスピン転移は電荷の自由度や格子振動の自由度と大きく関連していることが示唆されている。そのメカニズムは明確には理解されていないが、Goodenough らは低スピンコバルトと高スピンコバルトの短距離秩序が消失し、均一な中間スピン状態への転移であると考えている[124]。また、浅井らは 100 K 付近で中間スピン状態と 500 K 付近で高スピン状態への二段階励起が起こるメカニズムを提案している[121]。図 5.16 で温度上昇に伴う Co^{3+} イオンの変化 (LS \rightarrow LS/HS \rightarrow IS/HS) [124]を示している。図 5.17 ではペロブスカイト型 LnCoO_3 の電子構造を示している。ここで、 U はモットハバード分裂、 Δ は電荷移動エネルギー、 W はバンド幅である。

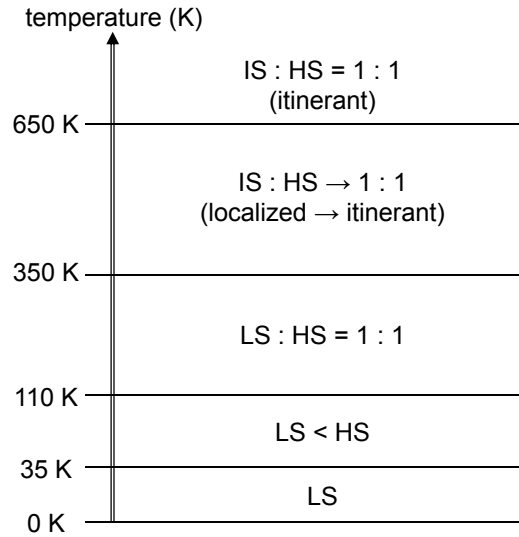
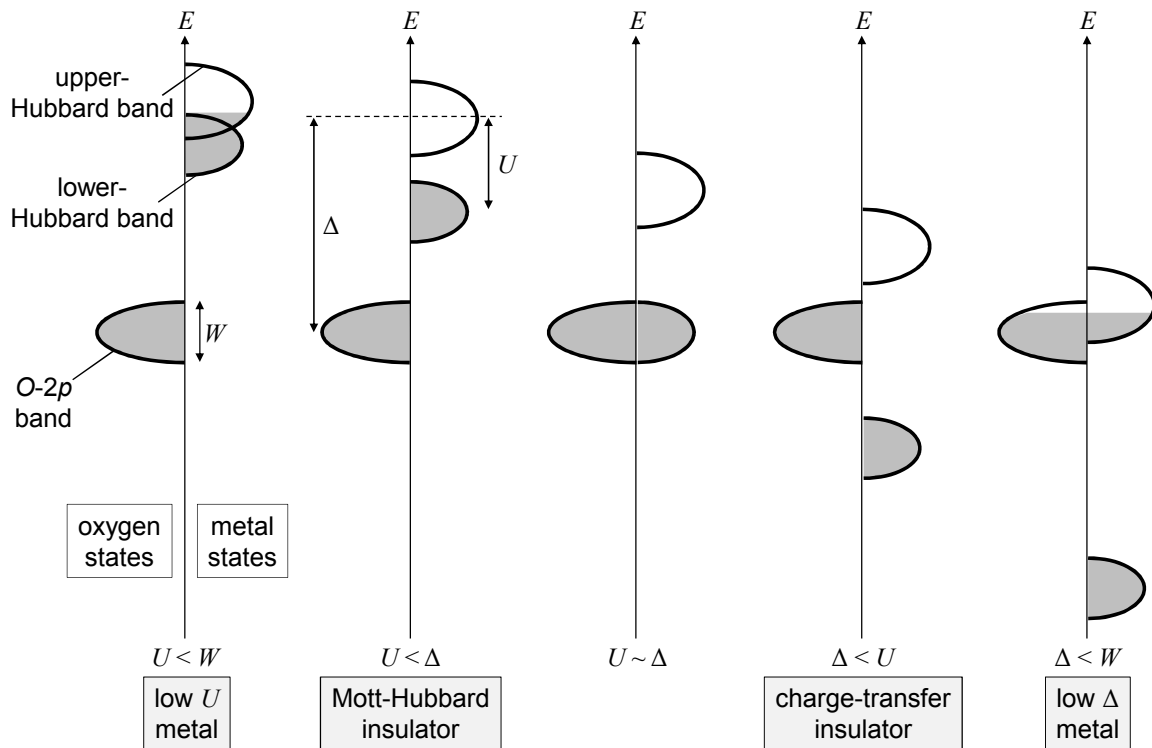
図 5.16 温度による LaCoO_3 の Co^{3+} のスピン状態

図 5.17 遷移金属酸化物の電子構造の模式図

3 価の希土類イオンを 2 価のアルカリ土類金属イオン (Ca、Sr、Ba) に置換した $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ は混合原子価 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ を持つ物質であり、ホール ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 比率) ドープ効果及び結晶構造の変化が起きる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.18 < x \leq 0.5$) は、全温度領域で金属であり[127]、200 – 280 K 領域では強磁性相転移による熱容量異常を示す[128]。しかしながら、その有効磁

気モーメントと飽和磁気モーメントは整合しないことや、NMR でコバルトイオンの内部磁場に大きな分布が存在することなどから、クラスターガラスという報告もある[127]。

ペロブスカイト型 $Ln_{1-x}A_xCoO_3$ (ここで、 Ln は Pr や Nd や Sm などであり、 A は Sr と Ca である) では基本的に $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ と同じ挙動を示すが、 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ ではスピン転移を伴った金属絶縁体相転移が起こる[115]。図 5.18 で $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の抵抗率、磁化、熱容量、格子定数の温度依存性の結果[115]を示す。 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ は $T_{MI} = 90$ K で金属から絶縁体への相転移をし、磁化、格子定数、そして熱容量にも異常を伴う。 $LnCoO_3$ におけるスピン転移はブロードであり、明確な相転移ではないことでその理解が困難である原因の一つであるが、 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ では鋭い一次の相転移として絶縁体金属転移がスピン転移を伴って生じるため大きな注目を集めた。

相転移温度での磁化の減少は $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ などのペロブスカイト型マンガン酸化物で知られる電荷整列に伴う反強磁性磁気秩序化を想像させるが[93]、 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の中性子回折実験ではこの相転移の低温相は磁気秩序を伴わないことが明らかとなった[115]。Tsubouchi らの考えでは (図 5.18)、相転移以上の高温領域と以下の低温領域での磁化率はキュリー・ワイス則に従うが、キュリー一定数が低温相で減少し、その際中性子回折の結果から磁気秩序を伴わないことから、この相転移ではコバルトのスピン状態が変化すると考えるのが妥当であるとした。これらは、相転移の格子体積変化が電荷整列相転移がおこるマンガン系 ($\leq 0.5\%$) に比べ、非常に大きい ($\sim 2\%$) こととも矛盾しない。 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の低温でコバルトイオンのスピン状態は 3 価、4 価とも局所低スピン状態であると思われる。高温相では Co^{3+} は中間スピン状態、 Co^{4+} は低スピン状態にあると考えられており、中間スピン状態から低スピン状態へのスピン転移と同時に絶縁体金属転移が起こると考えられる[115]。図 5.18 (c) でゼロ磁場と 9 T 磁場下における熱容量を示している。ゼロ磁場では、5 K 以下で別の熱容量異常が見える。その熱容量異常は磁場印加によってつぶれている。 $LaCoO_3$ の熱容量はほぼ格子の寄与だけであるが、 $PrCoO_3$ には Pr^{3+} の $4f^2$ 準位が結晶場分裂し、その準位間の励起が存在するので、6 K 付近以上で熱容量が大きくなっている。 $PrCoO_3$ 、 $LaCoO_3$ とも $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の値よりかなり小さく、 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ における格子および Pr^{3+} の寄与は小さいことがわかる[115]。また、Tsubouchi らは、相転移の原因を調べるため、 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の ($0 \leq x \leq 0.55$) の電氣的、磁氣的、熱量特性を研究して図 5.19 で示す相図を決めた。 $0.2 \leq x \leq 0.45$ では、 $x = 0.5$ 試料で見られた相転移は起こらず、金属強磁性となる。これらの金属強磁性試料は室温付近から 30 K 付近までの格子体積の収縮が他のペロブスカイト型酸化物より 2 倍程度と大きく、また 30 K 付近でも $LaCoO_3$ のように収縮し続ける。これは、 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.45$) ではコバルトのスピン状態が温度に対して変化していることを示唆しているが、それにもかかわらずスピン状態転移が協力的には起こらないということは、 $x = 0.5$ が何らかの特別な意味を持っていることを示唆している。この結果は、 $x = 0.5$ 試料で見られる金属絶縁体-スピン状態相転移は Co^{3+} と Co^{4+} が 1 : 1 秩序配列し、電荷整列現象によって誘起されることというメカニズムを提案した[129]。

また最近になって、Knížek らは転移温度における Pr-O 結合長さの減少から Pr^{3+} から Pr^{4+} への原子価転移が起こると指摘した[130]。この場合、低温でペロブスカイト型 ABO_3 の A 位置から B 位置まで電荷移動を誘導することがプラセオディミウムイオンの重要な役割だと考えられる。すなわち、低温で Pr から Co へ電荷移動が起こり、一部の Co^{4+} は Co^{3+} へと変化する。4 価のプラセオディミウムのイオン半径は 3 価に比べて小さく、そのため結晶は縮んで結晶場分裂が大きくなり、 Co^{3+} は低スピン状態を好むようになる。このときスピン転移と同時に金属絶縁体転移が起こるが、酸素の $2p$ との軌道混成効果も重要であり、その微視的な機構は複雑になると考えられ、それほど明らかではない。 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ における Pr から Co への電荷移動機構の発見は比較的最近であり、スピン転移と絶縁体金属転移の理解を再考する努力が現在なされている。

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ はドーピング量が $0.45 < x \leq 0.55$ の狭い範囲で金属絶縁体相転移が起こることが知られている (図 5.19)。ドーピング量が小さい $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x < 0.5$) の場合、物理的な圧力を加えたり、プラセオディミウムイオンのより小さい希土類イオンの部分置換 (化学的圧力) を通じて、 $x = 0.5$ と同様の鋭い一次の絶縁体金属転移が発見されている[131,132]。これらの物質では、転移温度を化学組成に依存して変化させることができ、また、 $x = 0.5$ の試料に比べて相転移を示す試料の化学組成に幅があるために作製も容易である。本研究では、その様な試料の一つである $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ に注目して研究対象とした。詳しい物性については、第7章で説明する。

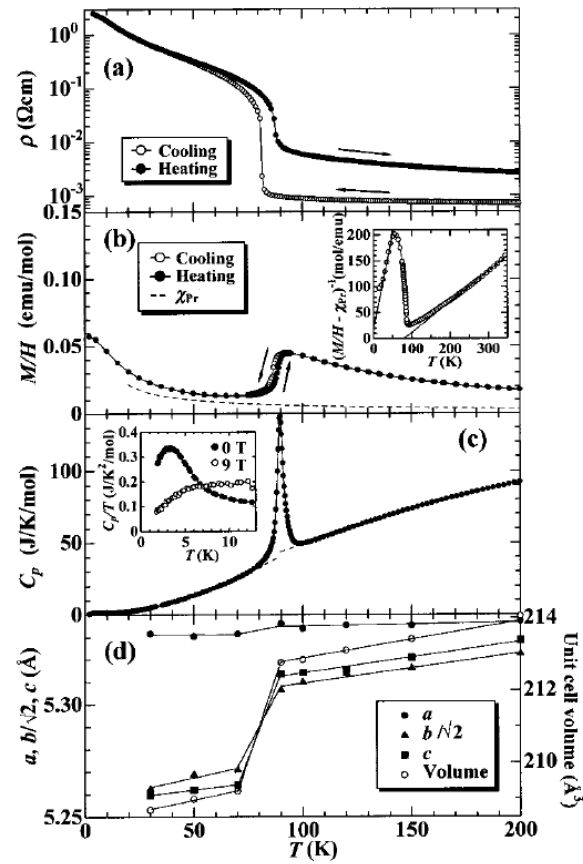


図 5.18 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の (a) 電気抵抗率、(b) 磁化、(c) 熱量、(d) 格子定数と単位格子体積の温度依存性[115]

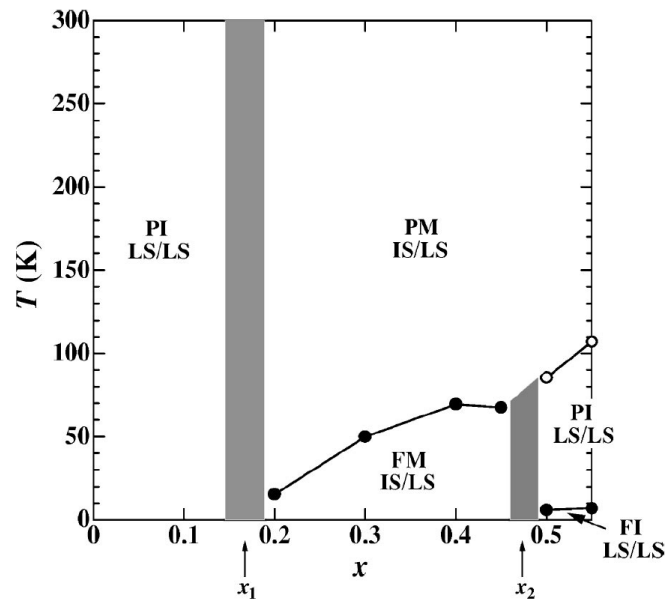


図 5.19 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の状態図[129]

第6章

一卷きコイル法による $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

本研究では開発した RF 透過法による磁場中電気抵抗測定技術の実際への応用例として、最初にペロブスカイト型マンガン酸化物の一つである $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の磁場誘起絶縁体-金属転移に焦点を当てた。この物質はすでに過去の研究から絶縁体-金属転移の様子は良く調べられており、RF 透過法による破壊型パルスマグネットでの実験結果の評価が主な目的である。超強磁場実験への予備的な測定と位置付けられるが、過去の実験と比べて 3 桁ほど短い持続時間のパルス磁場の影響など、確認すべき点はいくつかある。電気抵抗率の変化から磁場-温度相図を決定し、また、非破壊型パルス磁場による磁化測定も比較のためにあわせて行った。

6.1 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の物性

ペロブスカイト型 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は Pr^{3+} イオンを Ca^{2+} イオンで置換により、ホールがドーブされたマンガン酸化物の一つである。しかし、バンド幅が狭いため全 x 、全温度で絶縁体である。ドーブが $0.3 \leq x \leq 0.5$ の場合、 T_{CO} 以下の低温で、電荷整列が起こり、 $3d$ 軌道の整列も伴うために結晶構造の変化が起こる。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のドーブ量 x と温度に依存する相図を図 6.1 で示している。ここで、PI は常磁性絶縁体状態、CI はキャントした絶縁体状態、FI は強磁性絶縁体状態、COI は電荷整列絶縁状態、AFI は反強磁性絶縁状態、CAFI はキャントした反強磁性絶縁体状態である。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は全領域で絶縁体状態であるが、 x や温度による磁性相転移が起こる。 T_{N} はネール温度、 T_{C} はキュリー温度、 T_{CO} は電荷整列温度、 T_{CA} は傾角反強磁性転移温度である[93]。本節ではこれらの物質中で $x = 0.4$ の $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の基本特性について簡単に説明する。

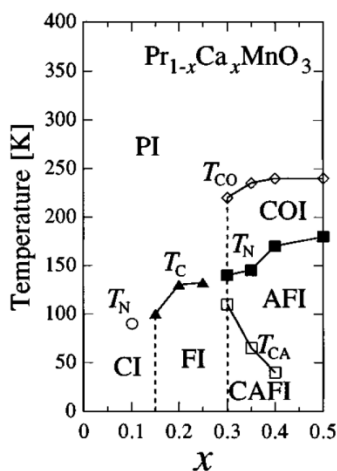


図 6.1 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の x と温度に依存する相図[93]

図 6.2 (左) には $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ のゼロ磁場、6 T と 12 T の磁場における電気抵抗率の温度依存性を示している[93]。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は全温度領域で絶縁状態であるが、磁場下で絶縁体-金属相転移が現れる。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系で相転移は低温の電荷整列に起因し、磁場以外に X 線照射[140]、光励起[110]、電流注入[109]などによって起こすことも可能である。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ はゼロ磁場で、 $T_{\text{CO}} \approx 235$ K で電荷-軌道整列転移が起こり、公稱的に $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ は図 6.3 で示すように整列する。ここで、 Mn^{3+} サイトの $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道は ab 面で交互に整列する。

温度が減少する時、 $T_{\text{N}} \approx 170$ K で反強磁性スピン整列が起こる。この場合、スピン整列は、 c 軸から $20 - 30^\circ$ 傾いており、このパターンを CE 型と呼ぶ。また、 $T_{\text{CA}} \approx 40$ K まで温度が減少すれば、キャントした反強磁性秩序が起こる。 T_{CO} 以下の低温で、外部磁場を印加すると、電荷整列の崩壊が起きて強磁性金属状態に変化する。図 6.2 (右) で示す磁場-温度相図で上昇磁場と下降磁場の間のヒステリシス領域(斜線領域)は、一次相転移の特徴であり、電荷整列と金属状態が共存可能な双安定領域に対応する。

磁場温度相図から分かるように、臨界磁場値には顕著な温度依存性がみられる。これは次のように理解される。自由エネルギーを磁化の関数として見た場合、電荷秩序相と秩序が崩壊した相では、小さい M 値と大きい M 値を持つ二つの極小値に相当する。これらの状態はポテンシャル障壁 U に分離されている。磁場によるエネルギー項 $-MH$ により外部磁界 H は高い M 状態に安定化し、ポテンシャルは磁場に応じて変化する。古典的な熱力学に由ると、準安定状態で、安定状態の臨界核の形成エネルギー (formation energy) が温度 T に匹敵する場合、準安定状態から安定状態への一次相転移が起こる。自由エネルギー関数の形状は電荷整列温度 T_{CO} 以下の十分な低温ではさほど変わらないと推定されるため、ポテンシャル U を乗り越えるために必要な磁場の値は、熱励起効果が少ない低温ほど大きくなる。これは、なぜヒステリシス領域が温度に応じて増加するかをよく説明する[19]。特に、 T_{CA} 以下の温度で相

境界のテーリング (tailing) 挙動が $T = 0$ を向かうのは一次相転移で熱的揺動の減少で説明されている[93]。

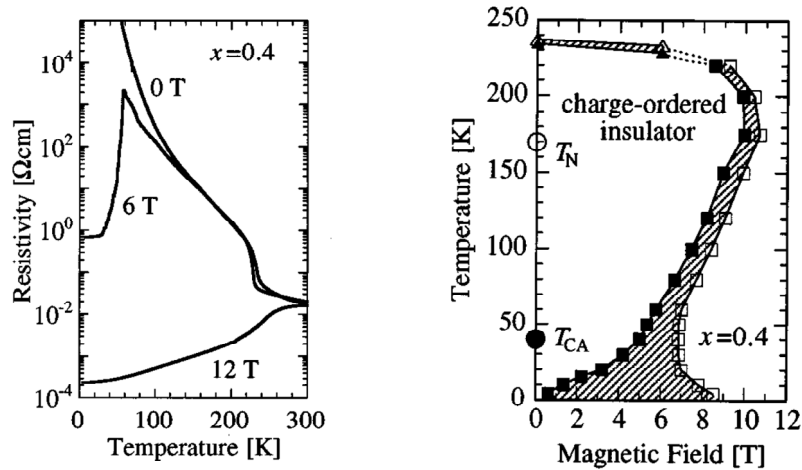


図 6.2 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性 (左) と磁場-温度相図 (右) [93]

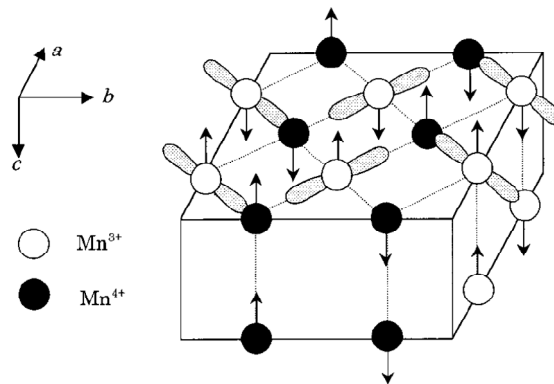


図 6.3 $T < T_{CO}$ で $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の電荷・軌道整列[141]

6.2 実験方法

本研究で用いた $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の試料は東京大学新領域創成科学研究科の有馬孝尚研究室から提供された。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は単結晶であり、DC4-電極輸送測定方法で測定した電気抵抗率 ρ は室温で約 $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ である。実験に用いた試料はワイヤソーを用いて約 $1.5 \times 2.0 \text{ mm}^2$ (厚さは約 0.38 mm) の寸法に切断した。図 6.4 (左) に大きさを示している。破壊型パルス磁場の一巻きコイル法を用いた 80 T までの磁場下で、何回か繰り返して実験した後の試料写真を図 6.4 (右) で示したが、結晶の変形を伴う相転移を繰り返したことによって、試料が一部欠

けて小さくなったことがわかる。以下で言及する実験結果では、一つの同一の試料を用いて同じ条件で測定した一連の結果について説明する。

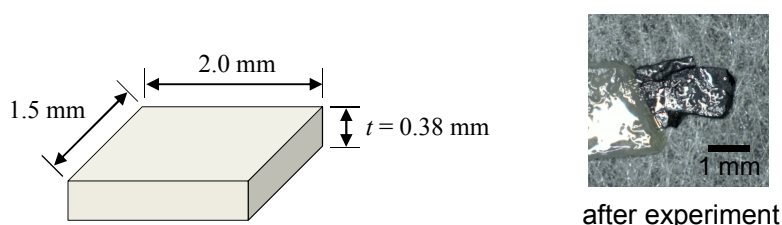


図 6.4 実験で用いた $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の寸法（左）と実験後の写真（右）

6.2.1 磁場下の電気抵抗率測定

電気抵抗率には開発した非接触 RF 透過手法を用いた。使用した RF バイアス周波数は 200 MHz である。

磁場発生には東京大学物性研究所の横型一巻きコイル法を用いた。図 6.2 からわかるように $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は過去の先行研究から 10 T 程度の磁場下で磁場誘起絶縁体–金属転移が起こることが知られている。そこで、本研究では最大磁場を 20 T 程度に抑えた条件での電気伝導測定と最大 80 T の磁場下での電気伝導測定を行った。20 T までの磁場発生には、一巻きコイルに鉄保護カバーを用いた。この鉄カバーを使用することで、20 T 程度の磁場は数回コイルを完全に破壊しなくても発生が可能になる。図 6.5 の右図でその様子を示している。コイルの内径が $\phi 10$ mm の場合、7.9 kV の充電では磁場のピークでおよそ 19 T の磁場が発生できた。何度か実験を行った後のコイルは、マクスウェル応力によって変形して、直径が増加するため、同じ充電電圧では二回目以降は得られる最大磁場は減少する。鉄保護カバーを用いた一巻きコイル法は、約 8 kV 以下の充電に制限して実験を行った。80 T の磁場発生には、図 6.5 の左図で示す内径が $\phi 18$ mm の一巻きコイルを用いて、35 kV の充電により磁場発生を行った。

低温の実験には茶ベークライト型クライオスタットを用いた。クライオスタットについては 4.3.2.2 節で詳しく説明した。本研究の測定温度は 24 – 300 K である。

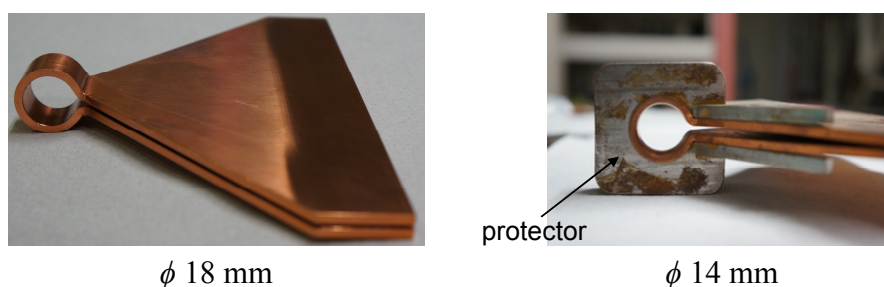


図 6.5 横型一巻きコイル法で用いた一巻きコイル

6.2.2 磁場下の磁化測定

高速のパルス磁場の影響などを詳しく議論するため、同一結晶の $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ について磁化測定[142,143]を非破壊型パルスマグネットを用いて行った。用いたパルスマグネットの磁場持続時間は約 40 ms である。用いた冷却システムとして、図 6.6 で示すクライオスタットを使用した。これは液体ヘリウム層、液体窒素及び二つの真空層がある。磁化測定用のプローブは液体ヘリウム層に位置し、液体ヘリウムが試料を直接冷却する。測定温度は 4.2 – 200 K である。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁化測定で用いたプローブについては既存のものを用いた。参考文献に詳しく説明が記載されている[144]。

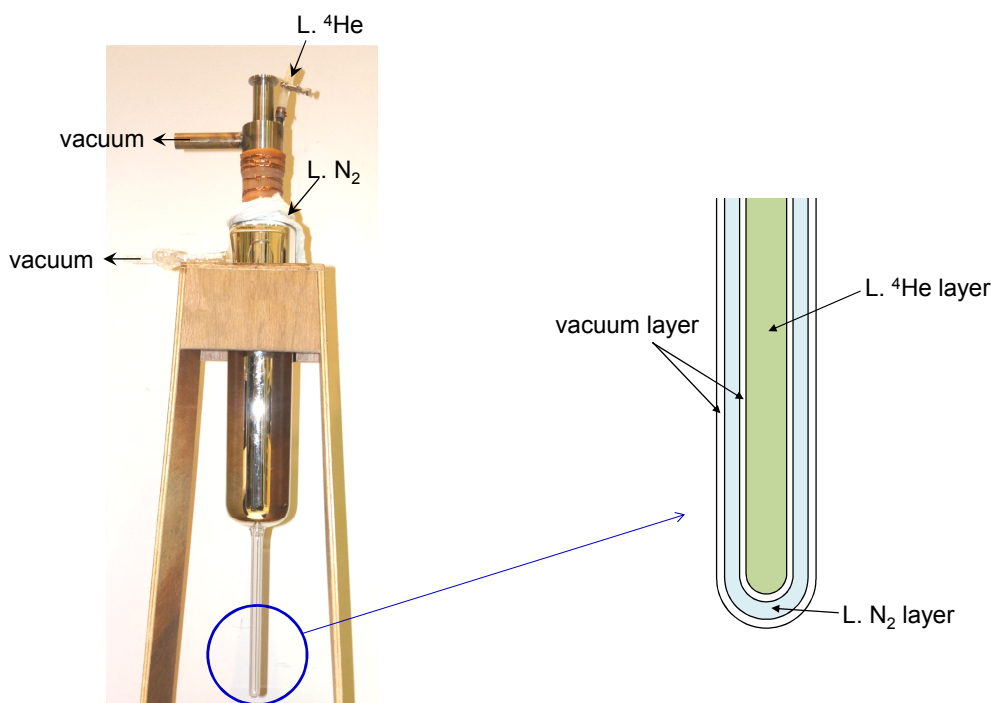


図 6.6 非破壊パルスマグネット用のクライオスタット

6.3 実験結果

6.3.1 ゼロ磁場での電気伝導測定

磁場実験に先立って、電気抵抗率の測定を行った。図 6.7 は室温 (290 K) での RF 透過強度の時間軸での測定結果を示している。ここで、試料がない条件での測定値は V_0 、試料がある場合の測定値は V_S とした。これらの測定から透過率 V_S/V_0 が分かる。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の電気

抵抗率 ρ は図 6.8 (右) で示す電気抵抗率と透過率 (V_S/V_0) の関係のグラフから決めることができる。このグラフは式 4.20 から求める。ここで、周波数は 200 MHz、試料の厚みは 0.38 mm、RF コイルの内部直径は 0.5 mm、二つの RF コイル間の距離は 0.6 mm である。測定したデータは図 6.7 においてサイン形波 (灰色) で示されており、コンピュータで数値ロックイン検波によって得られた振幅を赤色で示している。この振幅から V_0 と V_S の値を求めることができる。ゼロ磁場下の実験として、時間に依存する振幅の変化はないので、それぞれの平均値は $V_0 = 0.1358$ V と $V_S = 0.11857$ V である。290 K の場合、RF 透過手法を用いた電気抵抗率は $\rho_{RF} = 0.025$ Ωcm ($V_S/V_0 = 87.3\%$) と得られた。図 6.8 で 290 K での抵抗率は薄緑色の \downarrow に示している。同じ方法で、温度変化による電気抵抗率の測定を行った。その結果を図 6.8 (左) で示している。ここで、赤い円は ρ_{RF} 、青の実線 ρ_{DC} は過去の DC 測定の結果 (図 6.2) を示している [93]。図 6.8 (右) のグラフで V_S/V_0 が 10% と 90% 付近から感度が悪くなることが計算から分かる。240 K での電気抵抗率は $\rho_{RF} = 0.036$ Ωcm ($V_S/V_0 = 92.28\%$) であるが、その以下の低温では測定感度が不足して RF 透過法による $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率測定は無理であった。また、RF 手法で測定した結果が DC 測定結果と少しの違いが見えることも感度の減少で説明できる。このことから、周波数 (f) や試料 (a)、プローブの特性に応じて実験可能な範囲が異なり、それぞれの実験条件で ρ と V_S/V_0 の関係グラフ (図 6.8 (右)) から実際の測定可能な範囲を知ることができる。

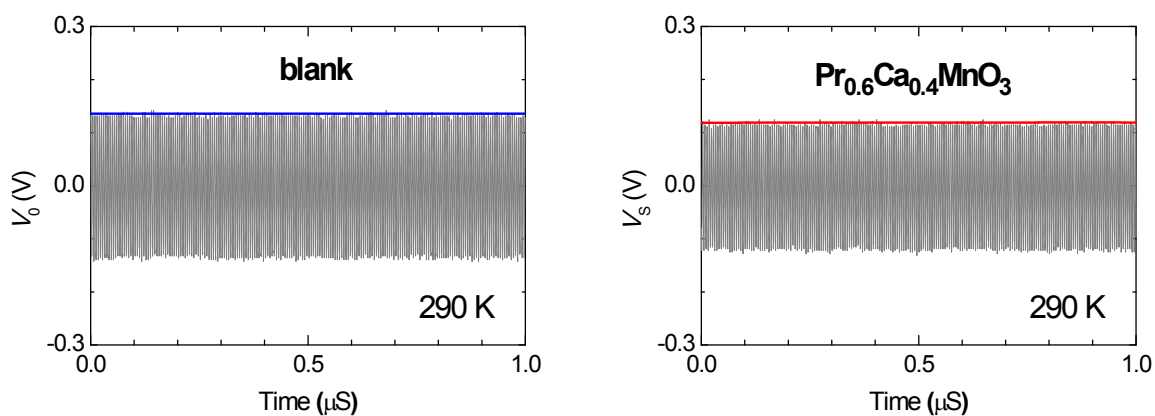


図 6.7 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ のゼロ磁場での V_0 (左) と V_S (右)

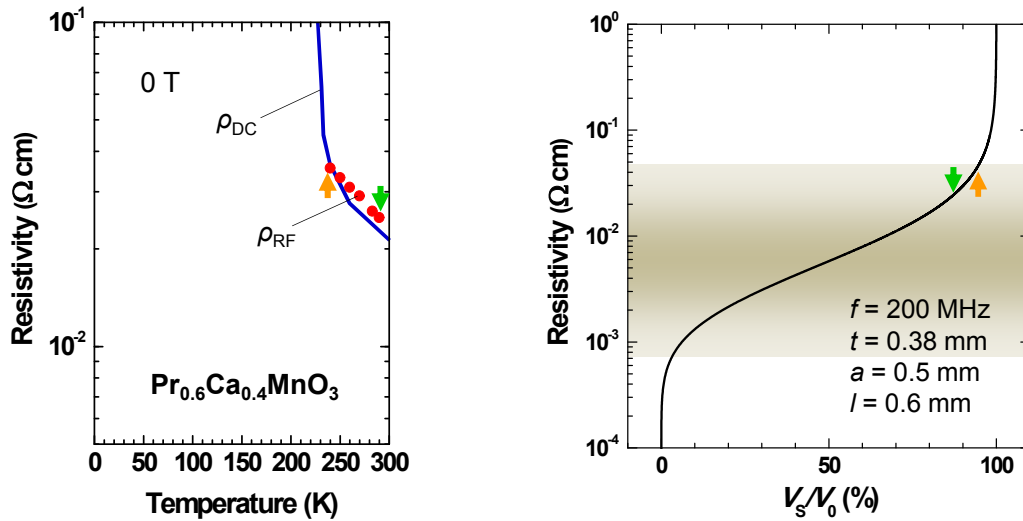


図 6.8 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性（左）及び電気抵抗率と透過率 (V_s/V_0) の関係グラフ（右）

6.3.2 磁場における電気伝導測定

前節で既に述べた通り、RF 透過手法は測定感度によって測定可能な電気抵抗率の範囲がある。6.3.1 節で説明した通り、 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は室温で絶縁状態であり、 T_{CO} で電気低効率が急激に増加するので、RF 透過手法では電気抵抗率の広範囲での温度依存性測定に困難があった。しかし、低温で磁場を加えると、絶縁体-金属相転移がおり、金属状態では RF 手法を用いる電気抵抗率測定の測定可能範囲に入り、測定が可能と予想される。本節では RF 透過手法を用いたパルス磁場における結果を説明する。しかし、磁場を印加する前の低温では、RF 透過率が 100%に近く、電気抵抗率を求めることができなかつた。そのため、本節では実験結果を電気抵抗率ではなく RF 手法で測定された V_s で議論を行うことにする。

まず、鉄保護カバーを用いた $\phi 14$ mm 一巻きコイルを用いた実験結果を示す。図 6.9 は磁場における RF 透過強度 V_s の時間依存性（左図）、磁場依存性（右図）を示している。ここで、時間を s と表現したい。磁場発生時 ($s = 0 \mu\text{s}$)、ギャップスイッチからノイズが誘導される。20 T までの実験ではノイズの領域は約 $s < 0.5 \mu\text{s}$ になる。ギャップスイッチのノイズは図 6.9 から図 6.11 までのグラフで点線で描く。 $s > 0.5 \mu\text{s}$ の場合、磁場が強くなれば特定の磁場で絶縁体-金属相転移が起こり、 V_s が減少し（約 $1.5 < s < 2 \mu\text{s}$ ）、磁場が減少する過程（約 $6 < s < 6.5 \mu\text{s}$ ）で V_s はゼロ磁場の値まで戻る。図 6.9（右）は 290、180、238 K での V_s の磁場依存性を示している。290 K では磁場による変化は見られなかつた。 T_{CO} 以下の温度でゼロ磁場の V_s は増加しており、ある磁場で相転移が現れることが見てとれる。

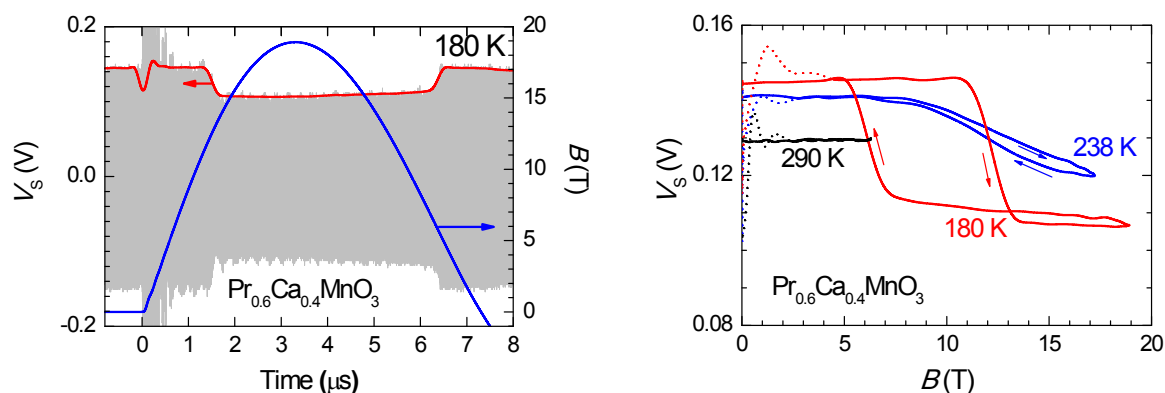


図 6.9 180 K で $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の V_s と磁場の時間依存性 (左)
と 290 K、238 K、180 K で V_s の時間依存性 (右)

図 6.10 で様々な温度での測定結果を示している。測定温度は 150、120、100、70、50、24 K である。各温度で磁場誘起絶縁体金属相転移が見える。 T_{CO} 以下の温度で磁場下の $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は金属状態であると期待される。金属の特性としては温度の増加によって電気抵抗率が減少する。決まった磁場で金属状態の $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の場合、温度の減少に応じて抵抗が増加する[93]。しかし、図 6.10 で示す磁場下の結果では、温度の減少によって金属状態であるはず試料の V_s の強度は逆に増加を見せる。これは、繰り返される磁場下での実験中、衝撃波によって試料が若干壊れたため、RF コイルで発生した電磁波を試料が遮蔽する効果が減少したためと考えられる。実際に実験が終了した後、試料が割れていることを確かめた。実験後、端の部分が壊れた試料を図 6.4 の写真で示している。磁場下の実験では、室温から低温へ降温順で行った。

試料の透過率を測定して電気抵抗率を求める RF 透過手法において、試料が損傷して透過強度が変化してしまうと、図 6.8 右図で示した校正曲線が変更されて、抵抗値の見積もりが難しくなる。しかし、試料の損傷は試料を経由せずに検出コイルに入る RF 信号が増えることに相当し、透過 RF 信号強度にオフセットがのる効果となるだけなので、オフセット値を正しく評価できれば、校正カーブを修正して電気抵抗率の算出は可能である。これについては、第 7 章のコバルト酸化物の実験において実際に解析に用いており、7 章で詳しく説明する。しかし、 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の測定では、ゼロ磁場での RF 透過強度が 100%に近いことから、各温度で、それぞれ信頼に足る校正カーブの補正を行うことは難しいと判断し、電気抵抗率に変換することは断念した。

各温度での実験結果から決めた磁場-温度相図については次の節で説明する。

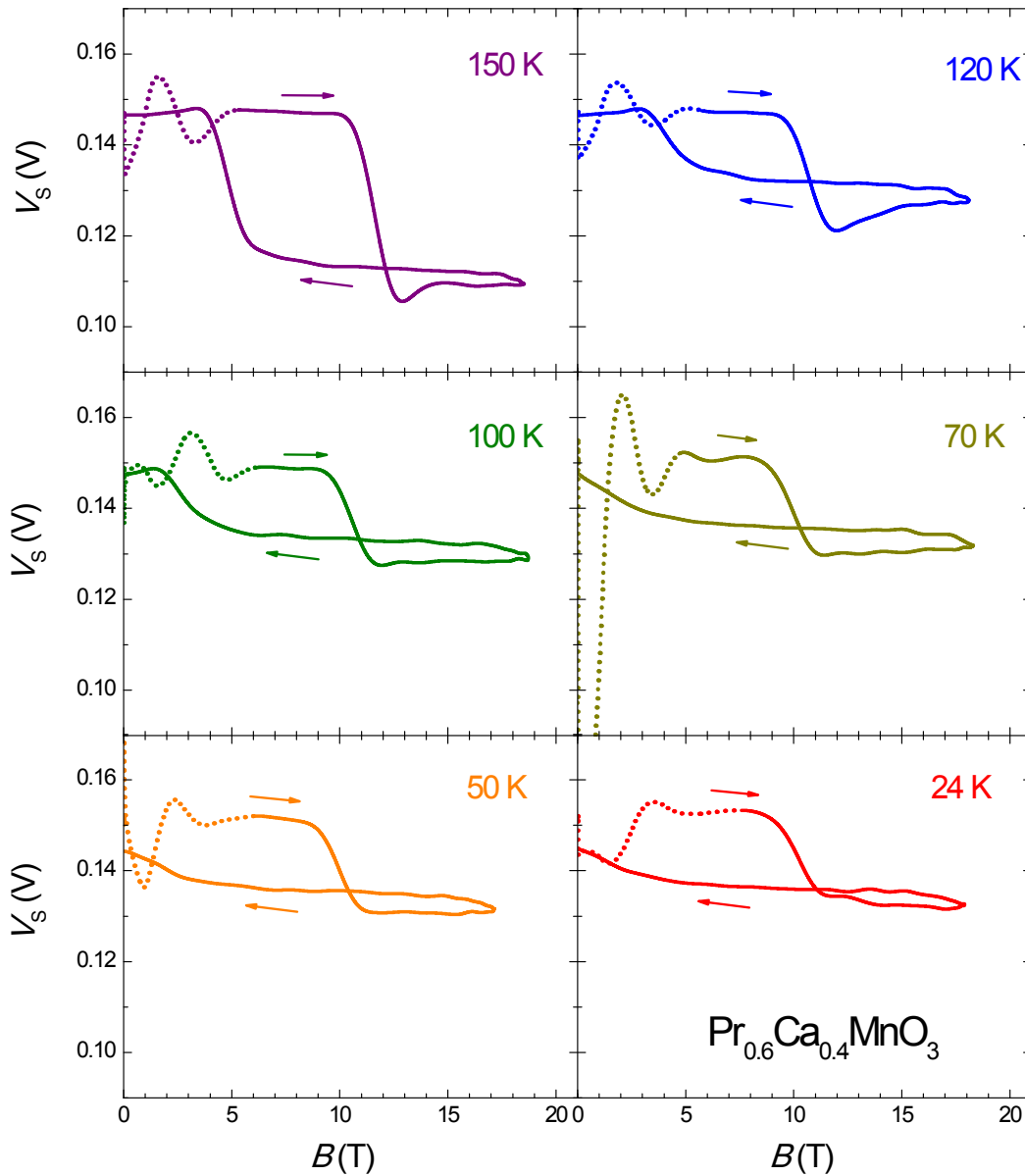


図 6.10 測定温度変化によるそれぞれの温度で $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の V_S の磁場依存性

図 6.11 (左) は 24 K で測定した V_S の磁場依存性を示している。ここで、磁場下降時においてゼロ磁場においても残留する信号強度がある様に見える。これは、図 6.2 で示す過去の研究結果[93]では見えない現象である。本研究では磁場掃引速度が非常に速いため、準安定状態から安定状態への緩和が追いつかなかったためだと思われる。一種の過冷却状態に相当し、一次相転移の特性である。類似の現象はカルシウムのドーピング量は異なるが、図 6.11 (右) で示す $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($x = 0.35$) の定常磁場の実験でも現れ、一次相転移の特性と説明されている[93]。

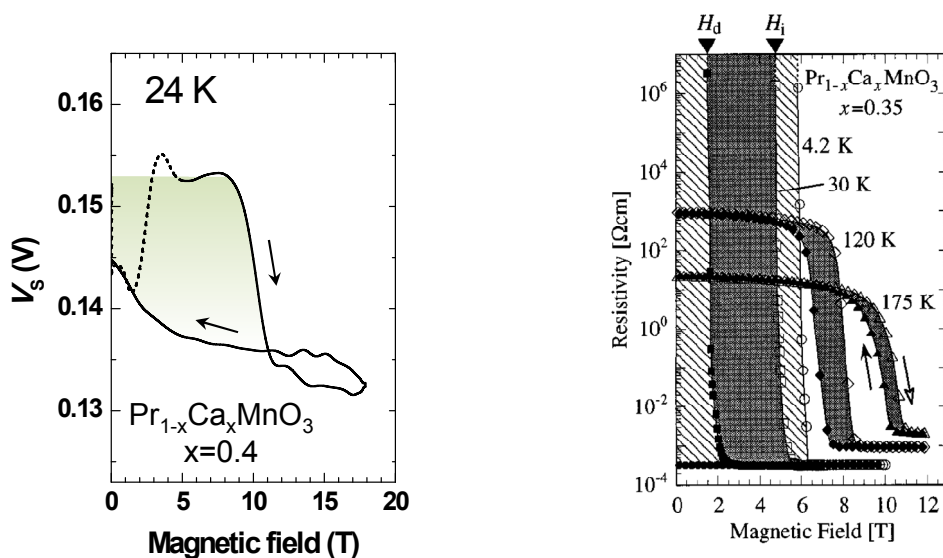


図 6.11 磁場下の $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の V_s (左) と $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率 (右) [93]

破壊型パルス磁場発生法（一巻きコイル法）を利用する目的としては 100 T 以上の超強磁場の発生である。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ではそのような強い磁場は必ずしも必要でないが、測定系の動作確認のために、 ϕ 18 mm の一巻きコイルを用いて、最大 80 T の実験を行った。図 6.12 にその結果を示している。図 6.12 の左図は V_s と磁場の時間依存性であり、測定温度は 200 K である。 $s = 0 \mu\text{s}$ の磁場発生時、ギャップスイッチからノイズが誘導され、そのノイズは約 $0 < s < 1 \mu\text{s}$ の領域に存在する。上で示した 20 T 程度までの実験よりもノイズの影響は大きいことがわかる。このノイズは図 6.12 (右) のグラフで点線で表す。200 K で $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の転移磁場は 10 T 程度なのでノイズの領域であり、本測定では上昇磁場での相転移が起こる現象を確かめることはできなかった。しかし、相転移後の磁場下の金属状態は磁場の増加にあってもその状態が 80 T まで維持され、磁場の減少時に 10 T 以下で再度絶縁体に相転移がおこる変化を確認することができた。

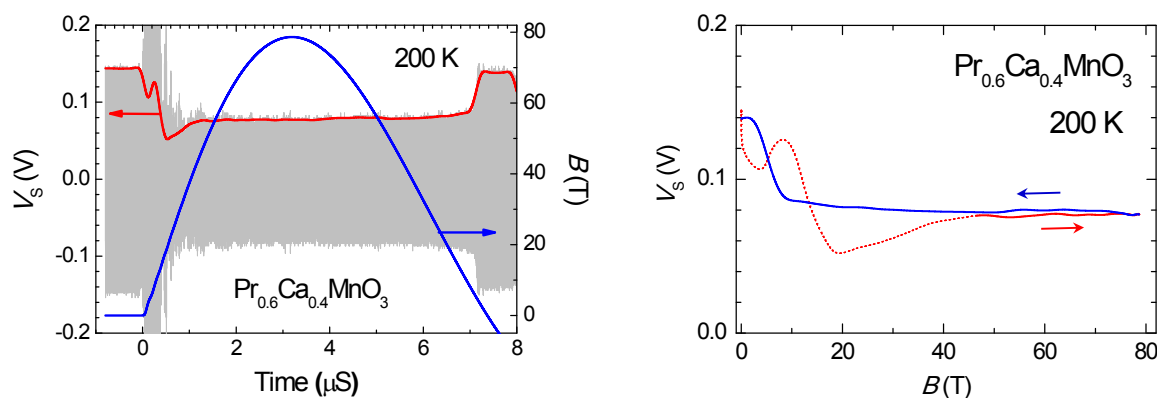


図 6.12 200 K で $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の測定データの時間依存性 (左) と磁場依存性 (右)

同様の実験を 25 K で行った結果を図 6.13 に示した。左図では RF 透過強度と磁場の時間依存性、右図で V_S の磁場依存性を示している。80 T までの実験でも、図 6.11 の 24 K での結果のように磁場が減少して 0 T に戻っても、磁場中の金属状態から絶縁体状態に戻りきらないことが分かる。これは、同じ原因でパルス磁場の高速性によって現れる現象だと考えられる。この測定ではパルス磁場のマイナス領域も示している。 V_S の磁場依存グラフを見ると、マイナス磁場領域で V_S が再び増加するが、途中で再びマイナス磁場の絶対値が増加し、完全に戻る前、 V_S の減少が起きることが分かる。このような複雑な挙動は、 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁場応答に履歴があり、かつ、その応答速度がマイクロ秒程度であることを示唆している。

磁場上昇時、誘導されるノイズの影響が大きいためこれらの 80 T の実験結果は磁場-温度相図を決める際は使用していないが、磁場下降時の転移磁場については 6.3.4 節で磁場-温度相図と共に説明する。

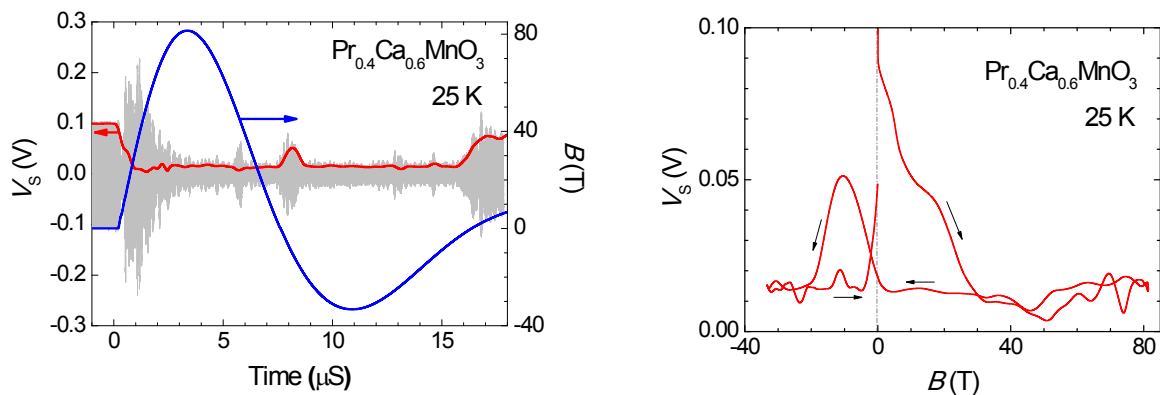


図 6.13 25 K で $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の測定データの時間依存性 (左) と磁場依存性 (右)

以上の実験結果から実際に破壊を伴う磁場発生を行った際にも、ノイズ領域を外れた磁場領域では測定は十分可能であることが明らかとなった。実際の研究で興味がある磁場領域は非破壊マグネットでは難しい 50 T を超える領域にあり、スタートのノイズから離れたところに着目するため、開発した RF 透過法は十分実用に耐えると判断される。

6.3.3 磁化測定

次に述べる温度磁場相図の詳細な議論のために行った非破壊のパルスマグネットによる $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁化測定の結果を示す。測定温度は 4.2、20、50、120、150、200 K である。磁場誘起絶縁体金属転移に伴う磁化の急激なジャンプを観測し、転移磁場を求める。

図 6.14 に結果を示す。磁場上昇時、下降時の転移磁場 H_1 、 H_2 が温度に依存することがわかり、RF 透過実験と定性的に一致する結果が得られている。ただし、ヒステリシスの幅は一

巻きコイル法での結果と比べて狭く、パルス磁場の時間幅が 40 ms と長いことに起因すると考えられる。また、高温ではヒステリシスの幅は狭いが、低温ではヒステリシスの幅が広くなるのが分かる。

磁化測定決めた磁場-温度相図については次の節で説明する。

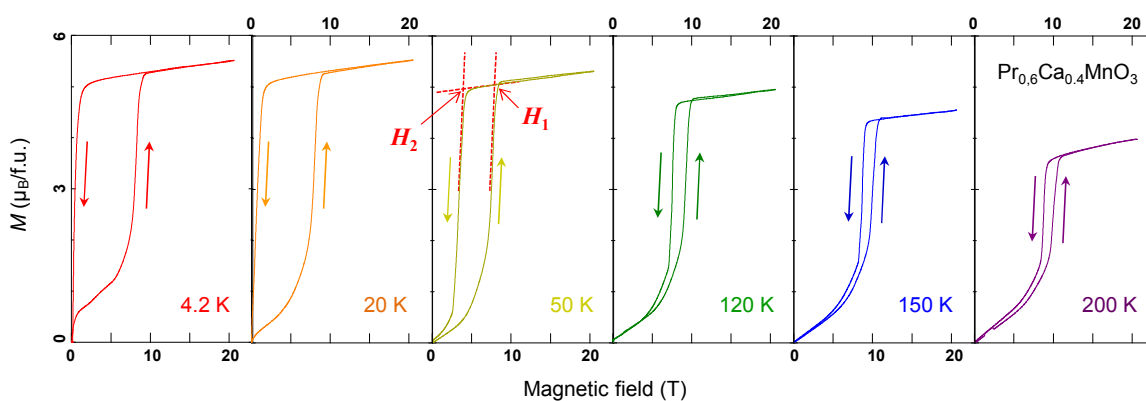


図 6.14 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁化曲線 (測定温度は 4.2、20、50、120、150、200 K)

6.3.4 磁場-温度相図

RF 透過法による電気抵抗率測定と磁化測定から磁場誘起絶縁体-金属相転移を観察し、 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁場-温度相図を決めることができた。本節では、パルス磁場における磁場-温度相図と過去の定常磁場における (DC 測定) 磁場-温度相図[93]を比較する。

図 6.15 に一巻きコイル法を用いたパルス磁場における RF 透過法実験から決定した転移磁場を示している。ゼロ磁場での V_S の値から磁場下での V_S の最小値までの変化値 ΔV_S を 100% とし、上昇磁場で V_S が 20%に減少するときの磁場を H_1 、下降磁場の場合、 V_S が増加し、 $V_S = \Delta V_S \times 20\%$ での磁場を H_2 に決めた。結果を図 6.16 で示している。

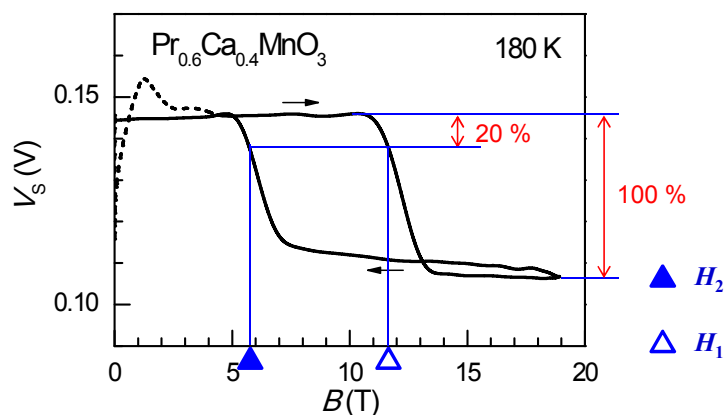


図 6.15 一巻きコイル法を用いたパルス磁場下の実験で H_1 と H_2

非破壊型パルスマグネットを用いた磁場における磁化曲線から磁場–温度相図を図 6.17 に示す。 H_1 と H_2 は dM/dH グラフで相転移に現れる鋭いピークで決定した。

$\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は室温で絶縁体状態であり、 ρ_{DC} は $0.1 \Omega \text{ cm}$ 以下であるが、温度の低下に応じて ρ_{DC} が少しずつ増加し、 T_{CO} で急激な増加がおり、金属状態に転移が起こる。過去の DC 磁場の研究報告[93]では、磁場印加時に ρ_{DC} が減少して $\rho_{\text{DC}} = 0.1 \Omega \text{ cm}$ になる磁場を転移磁場と決めている。定常磁場下での磁場–温度相図は図 6.16 と 6.17 で黒色の点線で示している。

図 6.16 と 6.17 を比べると、ヒステリシスの幅は非破壊型パルスマグネットより一巻きコイル法の実験で得られた結果が広いが、これは、すでに述べたように早い掃引速度による過冷却効果と類似の現象が生じたと考えられれば理解できる。一巻きコイル法の実験において、測定温度が 200 K の場合、20 T の実験では H_2 は約 7.2 T であるが、80 T の実験では H_2 は約 3.6 T であり、最高磁場が違う場合にも磁場の掃引速度の影響が現れることがわかる。

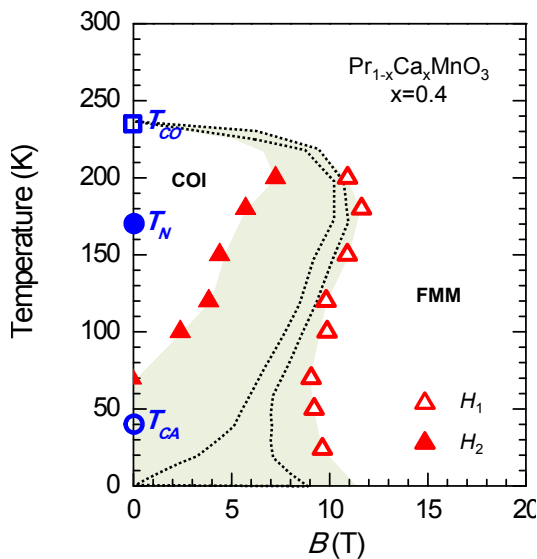


図 6.16 ショットパルス磁場における電気伝導測定から決めた磁場–温度相図

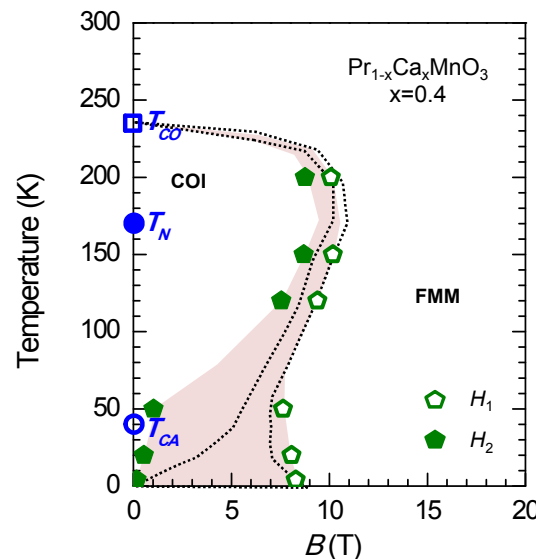


図 6.17 ロングパルス磁場における磁場測定から決めた磁場–温度相図

6.4 まとめ

第 6 章で扱った内容に関してまとめる。

RF 透過法による電気抵抗率測定から $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁場誘起絶縁体–金属転移の観測を最高 80 T までの強磁場中で行うことに成功した。磁場発生には横型一巻きコイル法を用い、測定温度は 24 K から 290 K までである。磁場の時間幅はおよそ $8 \mu\text{s}$ である。

磁場掃引速度依存性を議論するために、補助的な実験として非破壊型マグネット（パルス幅：約 40 ms）を用いた $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁化測定を行った。測定温度は 4.2 K から 200 K までである。

図 6.18 には、一巻きコイル法における RF 手法を用いた電気抵抗率 (ρ_{RF}) 非破壊パルス磁場における磁化曲線 (M) 実験結果を合わせて示し、さらに、定常磁場における DC 磁場を用いた直流電気抵抗率 (ρ_{DC}) 実験結果から決めた相図[93]と重ねた。相転移の境界形状は似ているが、上昇磁場と下降磁場のヒステリシスの幅はパルス磁場の速度によって変化することが確認された。特に興味深いことは、磁場印加後、ゼロ磁場にした際の残留金属状態が $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ において観測されたことである。この現象はこれまでに Ca 濃度 x が 0.35 以下でしか観測されていない。一巻きコイル法では、磁場がゼロに戻った後に磁場が振動的に変化するため、この磁場誘起の残留金属状態がどの程度の長い寿命を有しているかは不明である。しかし、破壊型パルス磁場特有のマイクロ秒程度の速い磁場掃引が、物質の新しい状態を作り出すことが可能であることを示唆しており興味深い。

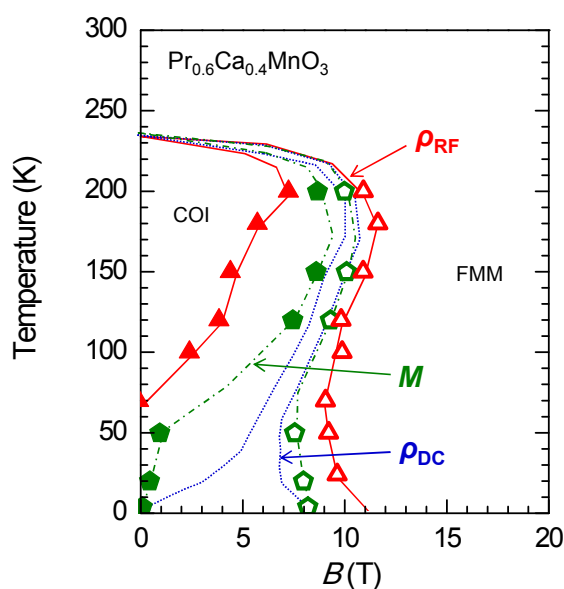


図 6.18 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁場-温度相図

本章で述べた $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁場誘起絶縁体-金属転移の観測結果から、本研究で開発した RF 透過法による電気抵抗率測定は、100 T 以上の破壊型パルス磁場中で十分実用に耐えることが確かめられた。一方で、構造相転移を伴う一次相転移では、磁場印加で試料が損傷し、電気抵抗率の絶対値の決定が困難になる場合があることも分かった。これは、測定する RF 周波数の調整などによって、測定可能な電気抵抗率の範囲を広く確保できれば、校正カーブを適切に補正することが可能となり、克服できる問題であると考えられる。実際、次章で述べるコバルト酸化物においては、その考えを生かし、磁場中の電気抵抗率の絶対値の決定に成功した。

第7章

一巻きコイル法による

$(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$

の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

本章ではペロブスカイト型 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体-金属転移について、100 T を超える領域まで研究を行った結果について述べる。本研究で開発した RF 透過法によって電気抵抗率の磁場依存性を相転移の前後で観測することができ、磁場-温度相図を比較的広い温度範囲で決定した。得られた相図について熱統計力学の観点から解析を行い、相転移のメカニズムについて、コバルトのスピン状態転移及び、プラセオディミウムの電子状態も考えに入れて考察する。

7.1 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ の物性

ペロブスカイト型コバルト酸化物については 5.4 節で説明した。コバルト酸化物で起こるスピン状態転移や金属絶縁体転移は興味深い現象であり、長い間研究されてきているが、まだその現象について明確な微視的理解はできていない。本研究ではスピン状態転移と共に金属絶縁体転移が起こる物質として注目される $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ に着目し、実験を行った。本節でその物性について説明する。

ペロブスカイト型 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の母体である $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ は Pr^{3+} イオンを Ca^{2+} イオンで置換により、ホールがドーピングされ、 $x \geq 0.2$ の場合、室温で金属状態になるコバルト酸化物の一つである。ドーピング量が $x = 0.5$ の場合、 $T_{\text{MI}} = 90 \text{ K}$ でスピン状態転移がおこり、同時にシャープな金属-絶縁体転移現象が現れる[129]。さらに低温の絶縁体状態において約 5 K で磁気秩序があり、常磁性から強磁性に変化する。しかし、ドーピング量が少ない $x = 0.3$ の $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ では低温でも金属状態であり、磁気的には約 50 K 以下で強磁性状態となる。こ

これらの金属強磁性試料は室温付近から 30 K 付近までの格子体積の収縮が他のペロブスカイト型酸化物より 2 倍程度と大きく、また 30 K 付近でも LaCoO_3 のように収縮し続ける[129]。このことは $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ではコバルトのスピンの状態が温度に対して変化していることを示唆しているが、それにもかかわらずスピン状態転移が $x = 0.5$ で見られたように急峻な相転移が協力的には起こらないということは、 $x = 0.5$ においては、スピン状態転移が協力的に起こり、鋭い 1 次の金属-絶縁体転移を生じさせる特別なメカニズムがあると考えられる。

最近、 $x = 0.5$ よりも少ないドーパ量の $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ に Pr^{3+} イオンを Sm や Y などの RE^{2+} イオンで置換することにより、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ のように、温度変化による急激な電気抵抗率の変化が現れ、一次の金属絶縁体転移が生じることが見出された[132]。この $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系は、転移温度 T_{MI} で磁気感受率は急激な減少を見せ、これは高スピン状態（または、中間スピン状態）から低スピン状態へのスピン状態遷移を意味すると考えられている。金属絶縁体転移の研究にあたって $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系の利点は、イオンの置換を介して (x と y を調節し) T_{MI} を広い範囲で制御可能であることである。 RE に Y を用いた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ では、 $0.0625 < y < 0.15$ の場合、図 7.1 に示したように比較的広い温度範囲で金属-絶縁体相転移が現れる。図 7.1 では $x = 0.3$ の $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ についての電気抵抗率の温度依存性、及び磁気感受率（挿入図）を示している。本研究においては、この $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系の $y = 0.075$ と $y = 0.10$ の二種類の試料を用いて実験を行った。

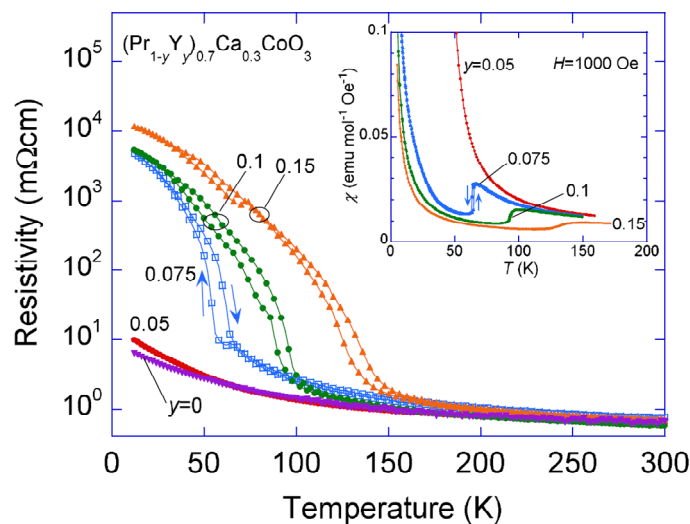


図 7.1 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の電気抵抗率と磁気感受率の温度依存性[132]

7.2 実験方法

本研究で用いた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の試料は岩手大学工学部マテリアル工学科の藤代・内藤研究室から提供された。用いた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ は多結晶であり、DC4-電極

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

輸送測定方法で測定された電気抵抗率 ρ_{DC} は 300 K で、 y が 0.075 の場合、約 $0.58 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 、 y が 0.10 の場合、約 $0.73 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ である。提供された試料について超伝導量子干渉装置 (SQUID, superconducting quantum interference device) を用いて、磁気感受率から試料の特性の確認を行った。測定結果を図 7.2 で示している。転移温度で急激な減少を確認し、これは文献で報告された転移温度と一致する[132]。転移温度 T_{MI} は、 $y = 0.075$ では 93 K、 $y = 0.10$ では 64 K である。

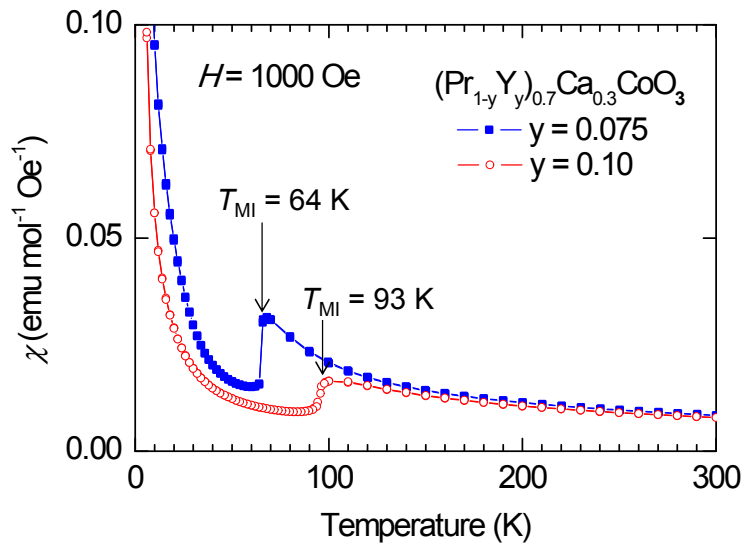


図 7.2 SQUID 測定を用いた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の磁気感受率の温度依存性

実験に用いた試料はワイヤソーを用いて約 $2.0 \times 2.0 \text{ mm}^2$ の以上の寸法に整形した。厚さは約 $0.35 - 0.4 \text{ mm}$ である (図 7.3)。100 T 以上の磁場で実験した後の試料は温度と磁場による結晶の変形を伴う相転移がおり、多くの場合に試料が割れてしまった。そのため、毎回、可能な限り同じ寸法に整形し、新しい試料で実験を行った。このことは、図 7.1 に示す過去の実験において、温度上昇と下降の電気抵抗率の不整合が、相転移後、試料内部に形成されたマイクロクラックに起因すると理解されていることから[132]、結晶変形の大きい相転移を研究する上でしばしば起こる問題である。本研究では、以下に述べるように、試料の破損効果も考慮した解析を行うことで、この問題を解決した。

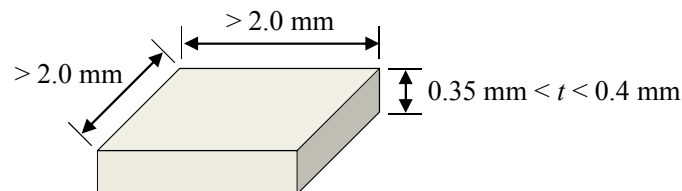


図 7.3 実験で用いた整形後の $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 試料の寸法

7.2.1 磁場下の電気抵抗率測定

電気抵抗率には開発した非接触 RF 透過手法を用いた。使用した RF バイアス周波数は 240 – 400 MHz である。

磁場発生には東京大学物性研究所の横型一巻きコイル法を用いた。実験には ϕ 10 – 16 mm の内径のコイルを用いて最大 153 T の磁場下での電気伝導測定を行った。

低温の実験には茶ベークライト型クライオスタットを用いた。クライオスタットについては 4.3.2.2 節で詳しく説明した。本研究の測定温度は 25 – 300 K である。

7.2.2 磁場下の磁化測定

$(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ は金属–絶縁体転移と同時にスピン状態転移が起こると考えられている。従って、磁気的な変化を観測するために同一結晶の $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ について磁化測定も起こった。磁化測定については、電気抵抗率測定で使用した一巻きコイル法、及び非破壊型パルスマグネットの二つの方法を用いた。一巻きコイル法を用いては最大 117 T、非破壊型パルスマグネットを用いては最大 45 T までの磁場範囲の実験を行った。一巻きコイル法に応用した磁化測定は東京大学物性研究所の国際超強磁場科学研究施設で使用される測定である [142,143]。非破壊型マグネットでの磁化測定の方法については 6.2.2 節で述べた。

7.3 実験結果

7.3.1 ゼロ磁場での電気抵抗率の温度依存性

磁場実験に先立って、ゼロ磁場での電気抵抗率の測定を行った。図 7.4 は室温 (290 K) での RF 透過強度の時間軸での測定結果を示している。ここで、試料がない条件での測定値は V_0 、試料がある場合の測定値は V_S とした。これらの測定から透過率 V_S/V_0 が分かる。 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の電気抵抗率 ρ は図 7.5 で示す電気抵抗率と透過率 (V_S/V_0) の関係を示す校正曲線 (calibration curve) から決めることができる。このグラフは式 4.20 から求める。ここで、周波数は 300 MHz、試料の厚みは 0.4 mm、RF コイルの内部直径は 0.5 mm、二つの RF コイル間の距離は 0.6 mm である。測定したデータは図 7.4 においてサイン形波 (灰色) で示されており、コンピュータで数値的なロックイン検波によって得られた振幅を赤色で示している。この振幅から V_0 と V_S の値を求めることができる。ゼロ磁場下の実験として、時間に依存する振幅の変化はないので、それぞれの平均値は $V_0 = 38.54$ mV、 $y = 0.075$ の場合 $V_S = 2.80$ V、 $y = 0.10$ の場合 $V_S = 2.70$ V である。 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) の場合、290 K で RF 透過手法を用いた電気抵抗率は $\rho_{\text{RF}} = 1.50$ m Ω cm ($V_S/V_0 = 7.34\%$) と得られた。

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

$(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) の場合、290 K で $\rho_{\text{RF}} = 1.47 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ($V_s/V_0 = 7.06\%$) と得られた。DC 測定で知られている $\rho_{\text{DC}} = 0.58 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ($y = 0.075$) と $\rho_{\text{DC}} = 0.73 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ($y = 0.10$) とは違いを示す。これは、図 7.6 (右) の校正曲線から V_s/V_0 が 10 – 90% の範囲を外れると感度が悪くなり、抵抗値の誤差が大きくなることが分かる。この場合、誤差は $(\rho_{\text{RF}} - \rho_{\text{DC}})/\rho_{\text{DC}}$ であり、それぞれ 1.59 ($y = 0.075$) と 1.01 ($y = 0.10$) になり、100% 以上の誤差である。この範囲では抵抗値は桁の程度で評価するのが妥当である。図 7.6 で 290 K での抵抗率は柑子色の \downarrow で示している。

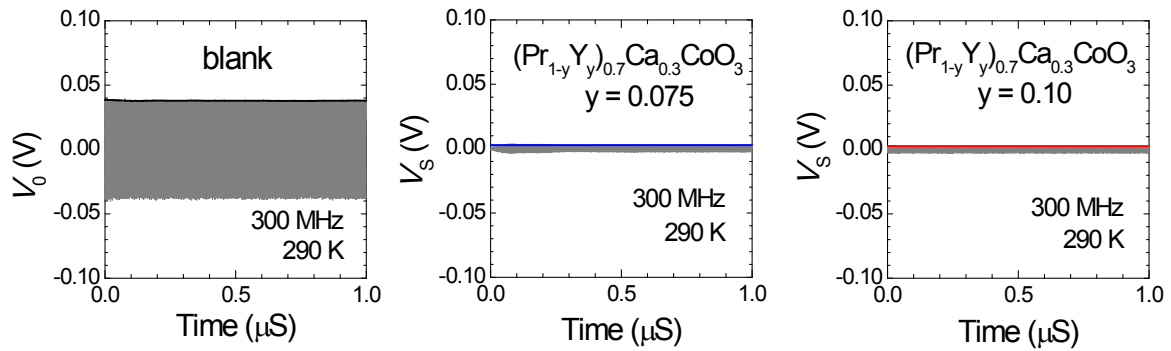


図 7.4 RF 透過手法を用いてゼロ磁場で測定した V_0 と V_s

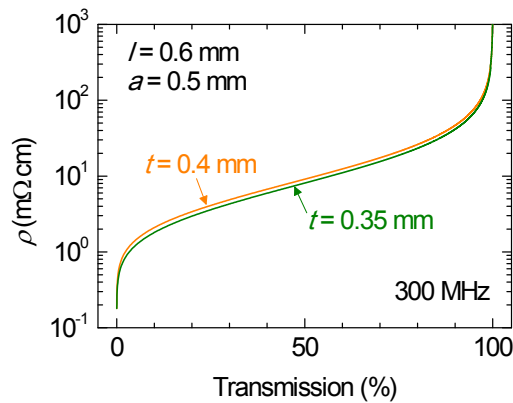


図 7.5 試料の厚さに応じた (0.35 ~ 0.4 mm) 電気抵抗率と透過率 (V_s/V_0) の関係を示す校正曲線

同じ方法で、電気抵抗率の温度位依存性の測定を行った。その結果を図 7.6 (左) で示している。ここで、青い四角は $y = 0.075$ の試料の ρ_{RF} 、赤い円は $y = 0.10$ の試料の ρ_{RF} 、青の実線と赤の実線は過去の DC 測定の結果 (図 7.1) である [132]。 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) の場合、金属–絶縁体転移後、78 K での電気抵抗率は $\rho_{\text{RF}} = 98.48 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ($V_s/V_0 = 98.48\%$) であるが、その以下の低温では測定感度が不足して RF 透過法による電気抵抗率の導出は不可能であった。薄緑色の \uparrow で示している。

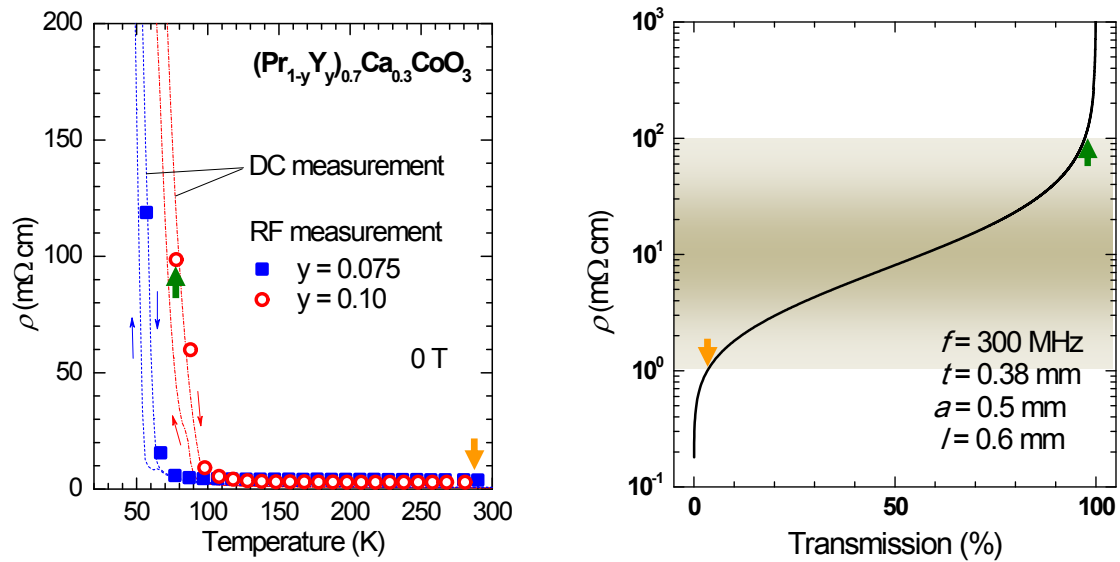


図 7.6 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$)の電気抵抗率の温度依存性 (左) と電気抵抗率と透過率 (V_S/V_0) の関係を示す校正曲線 (右)

7.3.2 電気抵抗の磁場依存性

RF 透過手法を用いた、75 K における V_0 と V_S の磁場依存性の測定結果を図 7.7 に示している。ここで、測定された試料は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) である。図 7.7 (左) の試料がない場合のデータでは、点線で示している磁場発生ノイズ ($0 < s < 1 \mu\text{s}$) は存在するが、磁場変化は無くその値はほぼ一定であることがわかる。図 7.7 (右) でも、同様に磁場発生から誘導されるノイズの影響が強い範囲のデータを点線で表示する。約 $s = 1.2 \mu\text{s}$ で、磁場の増加によって V_S の大きな減少が見られた。 V_S は室温の金属状態での大きさまで減少していることから、磁場誘起絶縁体-金属転移が生じたことがわかる。ところが、約 $s = 1.6 \mu\text{s}$ において、再び V_S が増加する変化が現れた。この時間において磁場は上昇を続けており、磁場により金属に転移した状態から、再度、絶縁体に戻ることは予想されない現象である。これが本質的な原因で生じていれば、磁場の下降時にも対応する変化が期待されるが、それは観測されていない。また、本研究における、測定温度や磁場の強さが他の実験条件でも、同じ現象が現れた。これらのことから、約 $s = 1.6 \mu\text{s}$ における V_S の増加は、磁場誘起相転移によって試料内部に微細な亀裂が誘導され、磁場による衝撃波によって試料に目視できる程度のクラック (亀裂) が生成され、RF 電磁場の遮蔽効果が弱くなったと本研究では結論した。

実際、過去の研究においても $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ について電気低効率の温度依存性の降温過程と昇温過程の違いが相転移によるクラック生成が影響していることが指摘されている [132]。本研究においても、実験が終わった後の試料を観察すると、図 7.8 (右) の写真の様にクラックが観測された。ここで、上の写真は実験前に撮影した試料の写真であり、下の写

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

真は磁場実験後の試料である。実験を行う時、磁場下の実験で試料が破損される際に試料の破片がプローブ内で散らばらないようにするためにカプトンテープを用いて試料を包んだ後、実験を行った。撮影された写真では、カプトンテープで試料が壊れたことが見づらいが、本試料を用いた実験では試料が四等分（たまには二等分）にきれいに割れたことが確認できた。

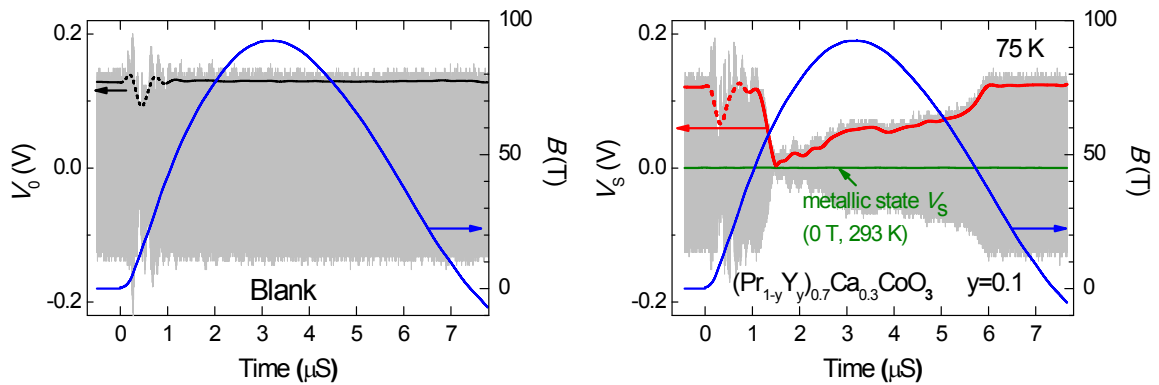


図 7.7 75 K での V_0 と磁場の時間依存性 (左) 及び $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) の V_S と磁場の時間依存性 (右)

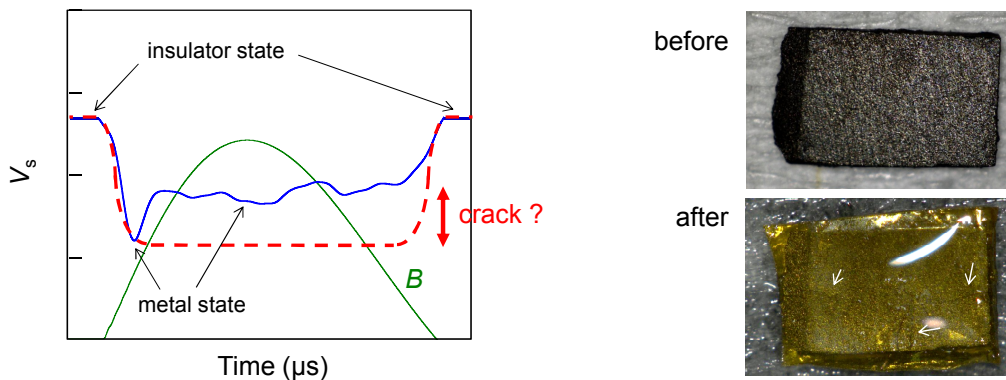


図 7.8 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) の実験前後の試料

DC 4-電極輸送測定方法を用いる実験では、この様に試料が完全割れた場合、電気抵抗の測定は困難であるが、RF 透過法を用いた本実験では測定途中に V_S の値に変化はあるが、電気抵抗率を導出することは可能である。以下、測定された結果の解析方法について詳しく説明する。

図 7.7 (右) の測定結果を区間を分けて説明する。図 7.9 (左) に同じ結果を拡大し、その区間を (i) から (iv) まで表示した。まず、区間 (i) は磁場発生 ($s < 0 \mu\text{s}$) であり、ゼロ磁場で絶縁体状態である。 $0 < s < 1 \mu\text{s}$ (点線) はスイッチングノイズの影響を強く受ける範囲であり無視する。 $1 < s < 1.5 \mu\text{s}$ の区間 (ii) では磁場誘起絶縁体-金属転移が起こったと考える。 $1.5 < s < 3.4 \mu\text{s}$ の区間 (iii) で試料の破損がおこり、試料が RF 信号を遮蔽する影響が弱くなり、 V_S が増加する。このとき金属状態であり、その電気抵抗値は (ii) の V_S が最小値の

際の値を保持していると仮定する。 $3.4 < s < 6 \mu\text{s}$ の区間 (iv) で試料は磁場下の金属状態を保たもっているが、磁場が転移磁場よりも減少したため、試料も絶縁状態に戻り、 $s > 6 \mu\text{s}$ の区間 (v) の弱い磁場では絶縁状態になる。

以前に説明したように RF 透過手法を用いて測定した透過率 (V_s/V_0) から電気抵抗率を求めるには図 7.9 (右) で示したような校正曲線を計算から得る必要がある。ここで、区間 (i) と (ii) の領域は、試料が損傷を受ける前に対応する校正曲線 (カーブ A : 赤線) を用いる。ここで、透過率は V_s/V_0 である。クラックが入ると、ある割合の RF 信号は試料による遮蔽を受けずにダイレクトに検出コイルに入ると考えることができるため、校正曲線はそのオフセット成分を見積もることで補正できる。そこで、補正透過率は、

$$\frac{(1-\alpha)V_s + \alpha V_0}{V_0} \quad (7.1)$$

と表現できる。ここで、補正定数 α は試料の RF 信号の遮蔽効果の減衰程度を意味し、 $0 < \alpha < 1$ である。ここでは、図 7.9 における (ii) の右端と (iv) の左端の間には磁気抵抗効果はほとんど無いと仮定することで、 α を決めて校正曲線の補正が可能になる。そのようにして求めた校正曲線がカーブ B (青線) である。区間 (iv) と (v) の領域にはカーブ B (青線) を校正曲線として用いて電気抵抗率を算出する。区間 (iii) は本研究では余儀なく無視する。この考えから図 7.10 で示すそれぞれの区間に対抗する $\rho_{(ii)}$ と $\rho_{(iv, v)}$ を求めることができた。

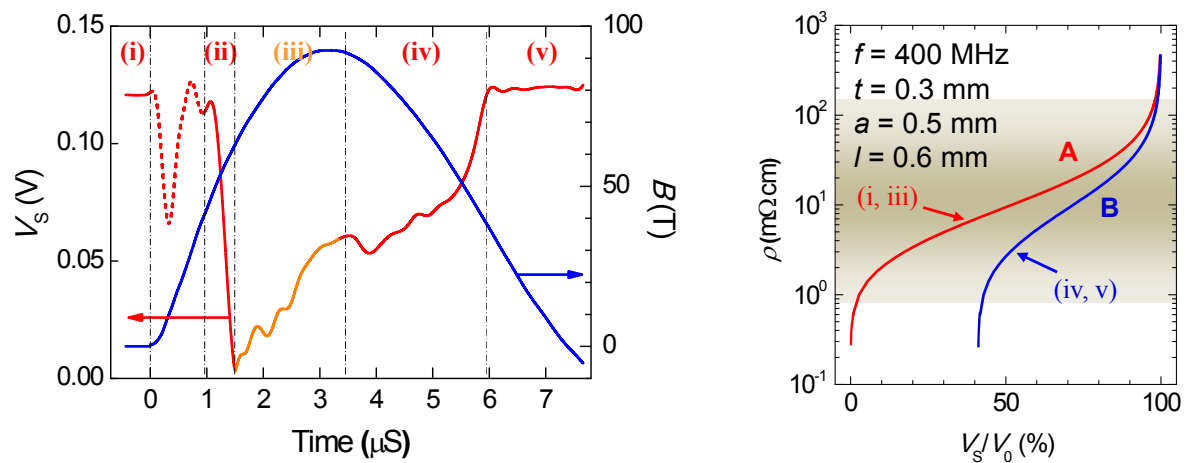


図 7.9 測定データの区間 (左) と校正曲線 (右)

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

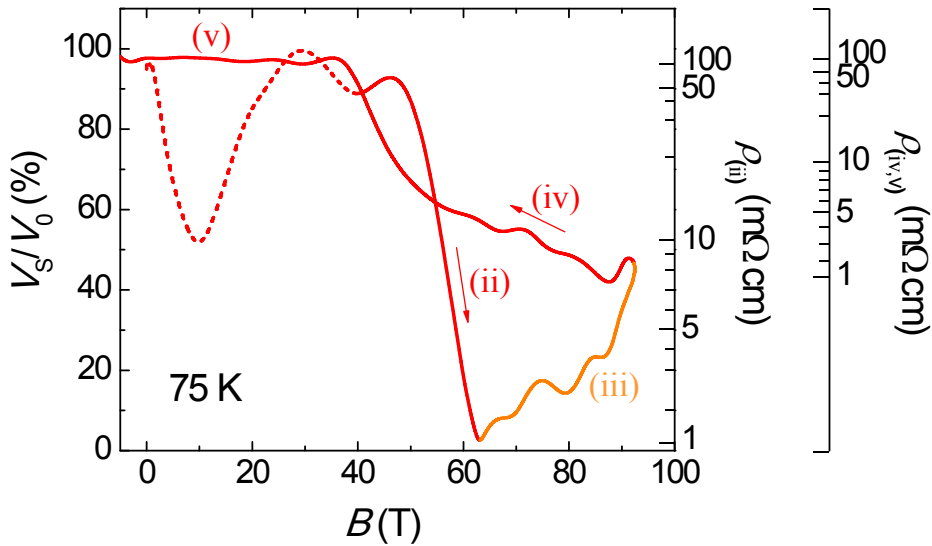


図 7.10 V_S/V_0 の磁場依存性とその値に対抗する $\rho^{(ii)}$ と $\rho^{(iv,v)}$

前節で既に述べた通り、RF 透過手法は測定感度によって測定可能な電気抵抗率の範囲がある。7.3.1 節で説明した通り、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ は室温で金属状態であり、誤差範囲が存在するが電気抵抗率を測定するのは可能である。 T_{MI} で絶縁状態となり電気低効率が急激に増加するので、大略 100 m Ω cm までの測定は可能であるが、その以上では RF 透過率が 100% に近く、電気抵抗率を求めることができなかつた。本節では実験から測定可能である範囲の結果について議論を行うことにする。

図 7.11 と図 7.12 で RF 透過手法を用いて、様々な温度での磁場における電気抵抗率測定結果を示している。図 7.11 は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) の様々な温度での測定結果を示している。測定温度は 90、55、40、25 K である。各温度で磁場誘起絶縁体金属相転移が観測できた。 T_{MI} 以下の温度で磁場下の $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) は金属状態であると期待される。金属の特性としては温度の増加によって電気抵抗率が增加する。決まった磁場で金属状態の場合、温度の減少に応じて抵抗値の増加が予想されるが、磁場誘起相転移後の電気抵抗率は 1 m Ω cm 以下であり、RF 透過率が 0% に近く誤差範囲が大きいので、残念ながら磁場誘起金属状態での電気抵抗率の温度依存性の議論は難しいことがわかつた。図 7.12 は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) の様々な温度での測定結果を示している。測定温度は 100、85、75、40 K である。各温度で磁場誘起絶縁体金属相転移を確かめることができた。各温度での実験結果から決めた磁場-温度相図については次の節で説明する。

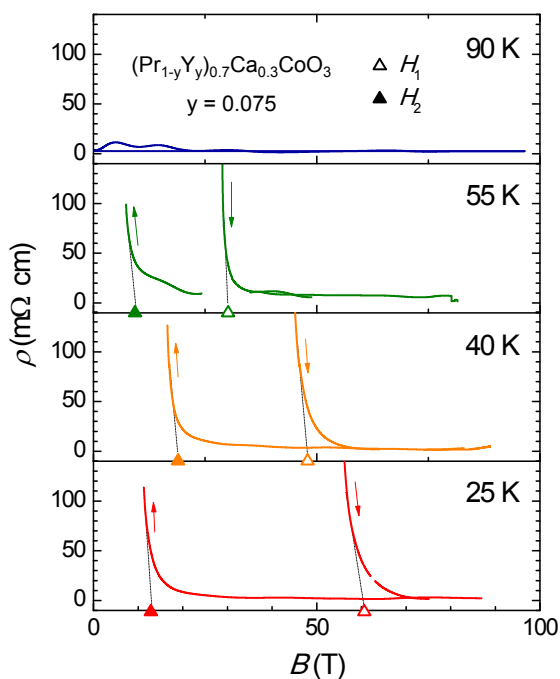


図 7.11 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$)
の電気抵抗率の磁場依存性

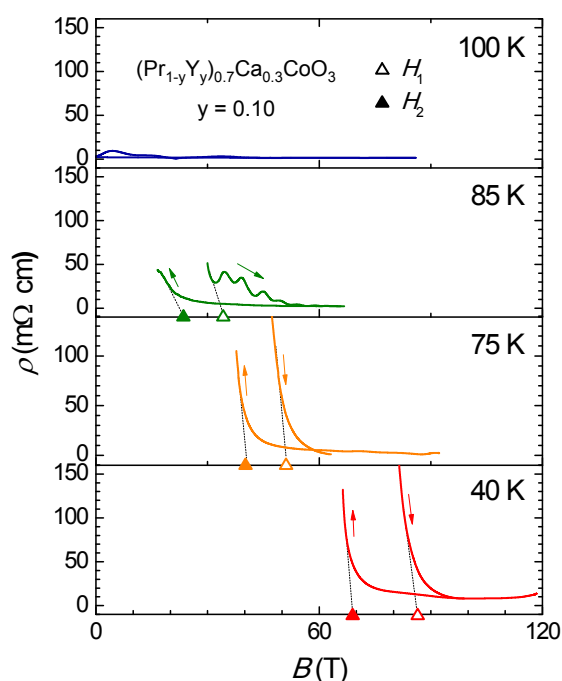


図 7.12 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$)
の電気抵抗率の磁場依存性

7.3.3 磁化曲線

次に述べる温度磁場相図の詳細な議論のために、主に低磁場領域での相転移の高精度での観測を目的として行った非破壊のパルスマグネットによる $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の磁化測定の結果を示す。図 7.13 と図 7.14 に得られた磁化曲線を示す。本研究での磁場曲線は SQUID 測定から得た 7 T までの磁化曲線を用いてそれぞれの磁化の絶対値を算出した。図 7.13 と図 7.14 で、黒い円は SQUID の磁化曲線、色の実線は非破壊マグネットを用いた磁化曲線である。

図 7.13 には $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) の測定温度 60、50、40、25、10、4.3 K での結果を示した。磁場上昇時、下降時の転移磁場 H_1 、 H_2 が温度に依存することがわかり、RF 透過実験と定性的に一致する結果が得られている。ただし、ヒステリシスの幅は一巻きコイル法での結果と比べて狭く、非破壊パルス磁場の時間幅が 40 ms と長いことに起因すると考えられる。また、高温ではヒステリシスの幅は狭いが、低温ではヒステリシスの幅が広がる事が分かる。25 K 以下の低温では $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$)の実験について、より強い磁場が必要であることが分かった。

図 7.14 には、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$)の測定温度 90、85、80、75、40、4.3 K の結果を示した。磁場上昇時、下降時のヒステリシスの幅は非常に狭い。これは一巻きコイル法での結果でヒステリシス幅が広く観測される (図 7.12) が、磁場のパルス時間幅の違いで説明できる。ただし、 $y = 0.075$ に比べて $y = 0.10$ でヒステリシス幅が狭いことは、一巻きコイル

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

でも非破壊パルスマグネットでも同じ傾向であり、本質的な現象と思われる。これは、図 7.2 で示す SQUID 測定から磁気感受率の結果で考えると、 $y = 0.075$ の場合では χ の急激な変化が現れるが、 $y = 0.10$ の場合では χ が緩やかな小さい減少が見えることとも関連すると考えられる。 $y = 0.10$ では相転移が観測される場合の臨界ドーピング量 ($y_c = 0.15$) に近づく不安定性に大きくなり、一次相転移の特徴が弱くなったと考えれば、磁場誘起相転移のヒステリシスが狭いことも理解できる。

磁化測定で決めた磁場-温度相図については次の節で説明する。

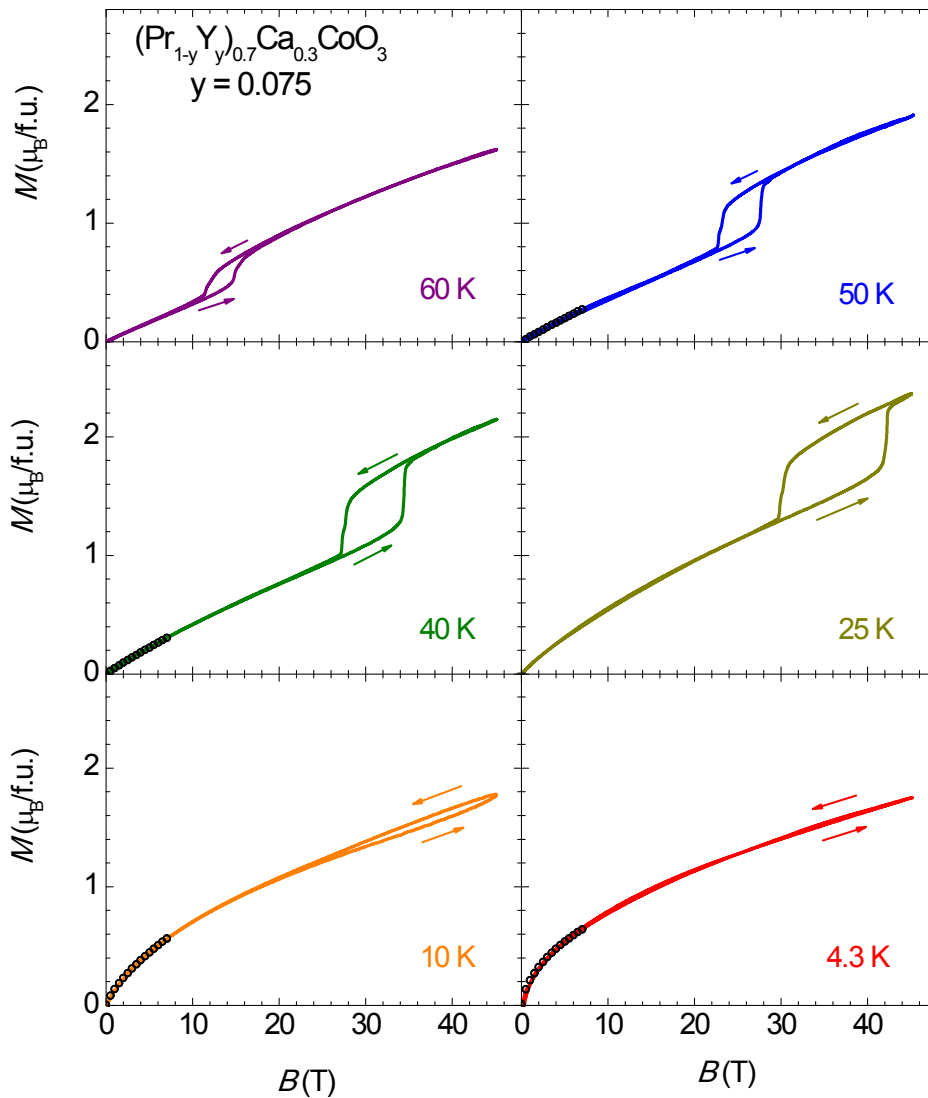


図 7.13 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) の磁化曲線

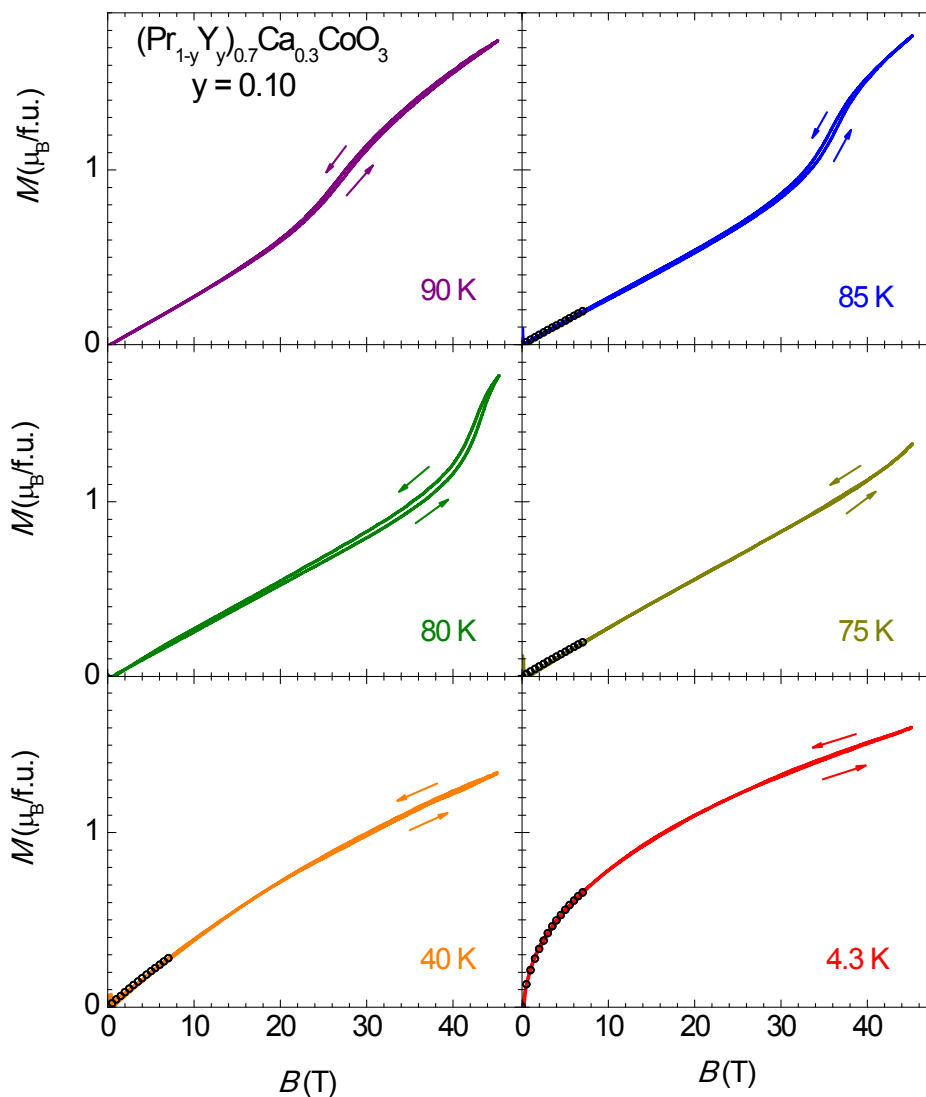


図 7.14 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$)の磁化曲線

100 T 以上での磁場領域において RF 透過法で観測した絶縁体金属相転移が磁気転移も伴うこと、さらに転移磁場の値について比較をするために、一巻きコイルによる $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の磁化測定も行ったので、その結果を示す。

図 7.15 と図 7.16 に結果を示す。本研究での磁場曲線は SQUID 測定から得る 7 T までの磁化曲線を用いてそれぞれの実験値を校正した。図 7.15 の右図で示したのは $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) の磁化曲線で、測定温度は 60、47、41、32、19 K である。一巻きコイル法での磁化測定は非破壊マグネットの実験に比べて難しいため精度は劣るが、相転移に際しての磁化過程の異常は観測されている。さらに、左図に示したように磁化の時間微分 dM/dt 信号には磁場上昇時、下降時の転移磁場 H_1 、 H_2 でそれぞれ上向きと下向きのピークが観測されるため、転移磁場の決定が可能である。左図の dM/dt のグラフで、矢印で表示した。ここで、 H_1 は↓、 H_2 は↑で表している。転移磁場は温度に依存することがわかり、RF 透過実

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

験と定性的に一致する結果が得られている。定量的な比較は相図における相境界の議論の際に行う。ただし、同じ一巻きコイル法を用いた結果であるが、ヒステリシスの幅は電気抵抗率測定結果と比べて狭い様に見える。

図 7.16 には、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) の測定温度 100、85、77、61、45 K における磁化曲線を示した。磁場上昇時、下降時のヒステリシスの幅は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) の結果よりも狭く、また、電気抵抗率測定結果 (図 7.12) におけるヒステリシスの幅のより狭いことが見える。

磁化測定から決定した磁場-温度相図については次の節で説明する。

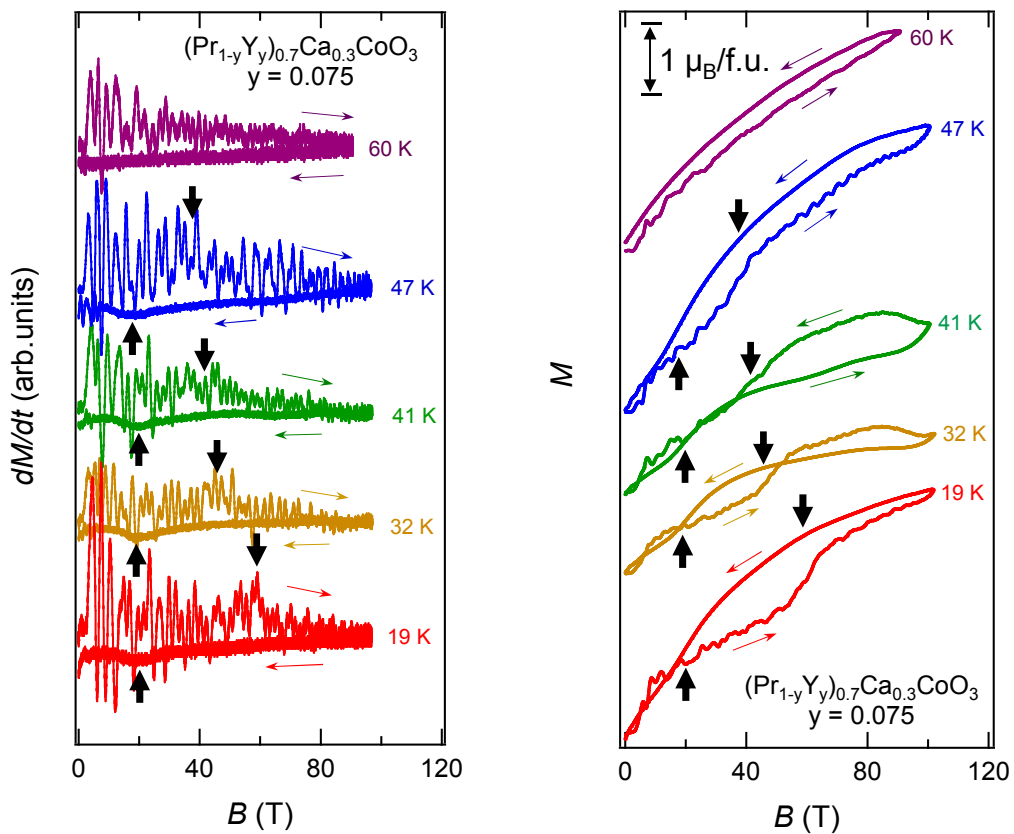


図 7.15 一巻きコイル法を用いた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$) の磁化測定結果、磁化の時間微分 dM/dt の磁場依存性 (左) と磁化曲線 (右)

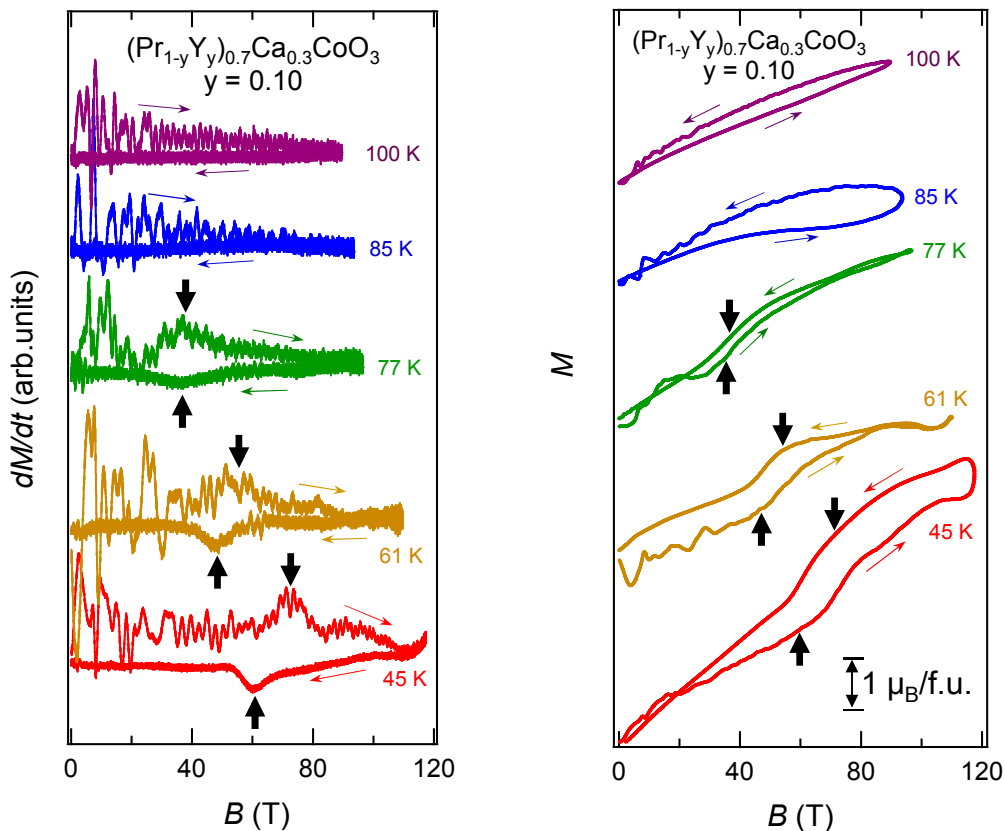


図 7.16 一巻きコイル法を用いた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) の磁化測定の結果、磁化の時間微分 dM/dt の磁場依存性 (左) と磁化曲線 (右)

7.3.4 磁場–温度相図の決定と実験結果の解析

電気伝導率測定の結果 (図 7.11、7.12) から決めた磁場–温度相図を図 7.17 で示した。ここで、左の相図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$)、右の相図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) である。夫々の試料で、上昇磁場 (H_1) での転移磁場は白抜き円、下降磁場 (H_2) での転移磁場は塗りつぶし円である。7.3.2 節で説明した補正校正曲線 B (式 7.1) を使った結果から決めた転移磁場 H_2 (図 7.17) と校正曲線 A を使った結果の転移磁場 H_2 の誤差率は、 $y = 0.075$ の試料では最大 46.64% (7.76 T)、 $y = 0.10$ の試料では最大 9.90% (7.49 T) になった。

非破壊型パルスマグネットにおける磁化測定の結果 (図 7.14) から決めた磁場–温度相図は図 7.18 で示している。ここで、左の相図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$)、右の相図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) である。夫々の試料で、上昇磁場 (H_1) での転移磁場は白抜き四角、下降磁場 (H_2) での転移磁場は塗りつぶし四角である。

一巻きコイル法による磁化測定の結果 (図 7.15、7.16) から決めた磁場–温度相図は図 7.19 で示している。ここで、左の相図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$)、右の相図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) である。

一卷きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

$(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) である。夫々の試料で、上昇磁場 (H_1) での転移磁場は白抜き三角、下降磁場 (H_2) での転移磁場は塗りつぶし三角である。

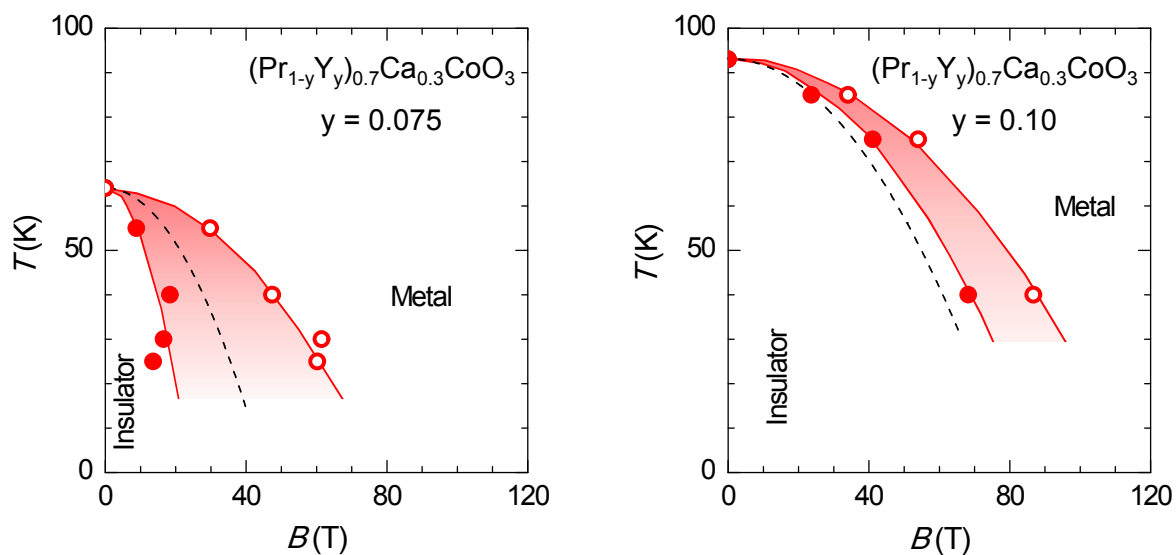


図 7.17 一卷きコイル法を用いて電気伝導率測定から決めた磁場-温度相図

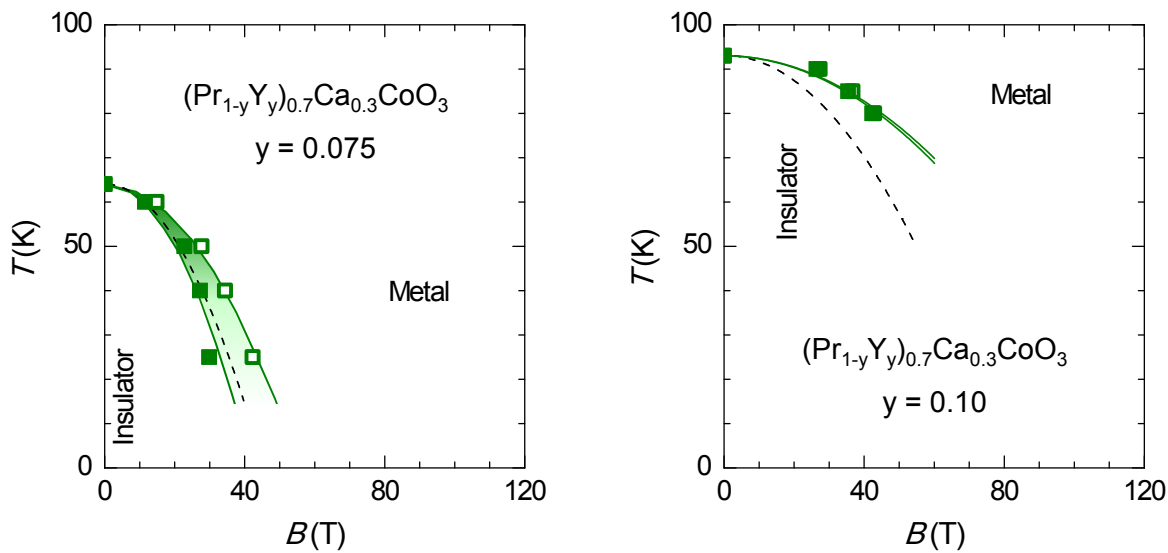


図 7.18 非破壊型パルスマグネットを用いて磁化測定から決めた磁場-温度相図

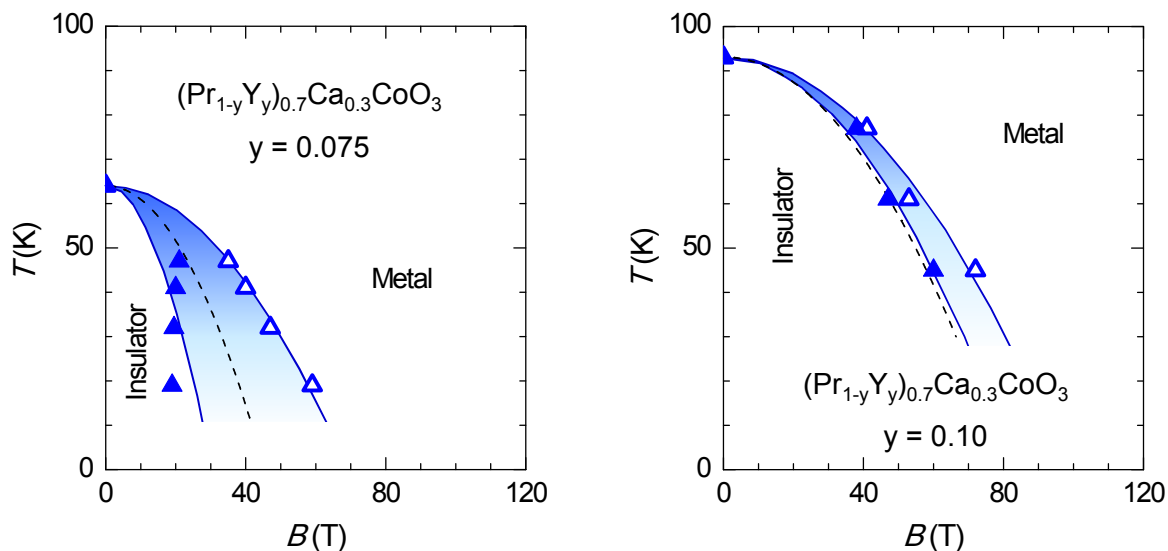


図 7.19 一巻きコイル法を用いて磁化測定から決めた磁場-温度相図

これらの相図から $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$)の磁場誘起絶縁体金属転移の相境界が明らかになったが、測定手法（電気抵抗率、磁化）の違いによって若干の違いがある。また、同じ磁化測定でも、磁場の掃引速度が異なる一巻きコイル法と非破壊パルスマグネットでの実験においては得られる相図に違いが現れた。まずは、これらのそれぞれの相図についてその相境界をクラウジウス-クラペイロンの式を用いて転移温度-磁場の方程式、

$$T_{MI} = T_{MI}(0) - A(\mu_0 H)^2 \quad (7.2)$$

を用いて[145,146]解析し、評価した。ここで、 $T_{MI}(0)$ はゼロ磁場での転移温度、 $A = \Delta\chi/(2\Delta S)$ はエントロピーの変化 ΔS と一次相転移での磁化率に依存する変数である。図 7.17、図 7.18、図 7.19 で実線は転移磁場 H_1 と H_2 を式 7.2 を用いてフィッティングした結果であり、これから出した A の値を表 7.1 で示している。これらの図における黒の点線は過去に Maryško らが 70 kOe までの磁化測定から出した値（表 7.2）[145]を式 7.2 で評価して求めた結果である。

表 7.1 クラウジウス-クラペイロンの式から求めた変数 A の値

$\times 10^{-2}$ [K/T ²]	Single-turn coil method				Non-destructive magnet	
	ρ_{RF}		M		M	
	$y = 0.075$	$y = 0.10$	$y = 0.075$	$y = 0.10$	$y = 0.075$	$y = 0.10$
$A_1 (H_1)$	1.03	0.69	1.35	0.97	2.10	0.64
$A_2 (H_2)$	11.02	1.13	7.17	1.34	3.70	0.67

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

表 7.2 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の変数 (T_{MI} , A , $\Delta\chi$, ΔS) [145]

y	$T_{\text{MI}} (H = 0 \text{ T}) [\text{K}]$	$A \times 10^{-2} [\text{K T}^{-2}]$	$\Delta\chi [\text{emu mol}^{-1} \text{T}^{-1}]$	$\Delta S [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
0.075	64.04	3.10	200	3.23
0.0	93.13	1.43	93	3.25

クラウジウスクラペイロンの式、

$$\frac{\Delta T}{\Delta H} = -\frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (7.3)$$

を用いて、磁場–温度相図と磁化測定結果から $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の転移でのエントロピー変化 ΔS を求めた。その結果を図 7.20 と図 7.21 で示す。低温で転移エントロピーは減少する。仮にスピン自由度だけを考えるとエントロピーは

$$S = R \ln(2s + 1) \quad (7.4)$$

である。ここで、 R は気体定数 s はスピンである。絶縁状態のスピン状態は、 Co^{3+} は LS ($s = 0$)、 Co^{4+} は LS ($s = 1/2$) であるが、絶縁状態の場合には IS ($s = 1$)/LS ($s = 1/2$) である。簡単に転移エントロピー ΔS を計算するため、絶縁体–金属相転移し Co^{3+} と Co^{4+} 間の価数転移は起こらないと仮定し、 $\text{Co}^{3+}_{0.7}/\text{Co}^{4+}_{0.3}$ に固定した。計算から出した転移エントロピーは $\Delta S = 6.08 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ になる。これは実験の ΔS より大きく、観測されたエントロピー変化が単純なスピン自由度だけでは説明できないことを示している。さらに、Naito らが磁場–温度相図と磁化率実験から求めた $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.0625$) のエントロピー変化は $\Delta S = 1.1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ であり [149]、本研究の結果と矛盾しない。

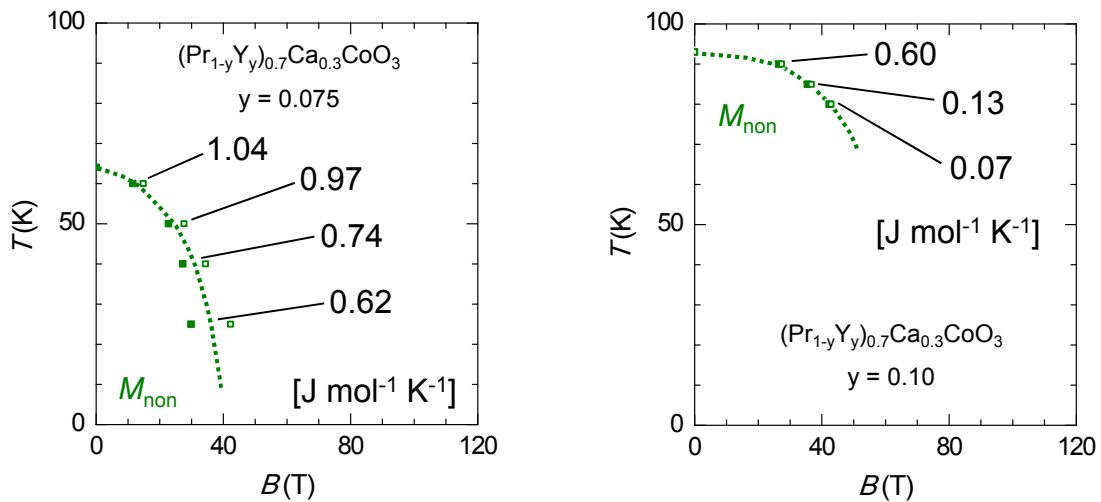


図 7.20 非破壊型パルスマグネットを用いた実験の転移でのエントロピー変化 ΔS の温度依存性

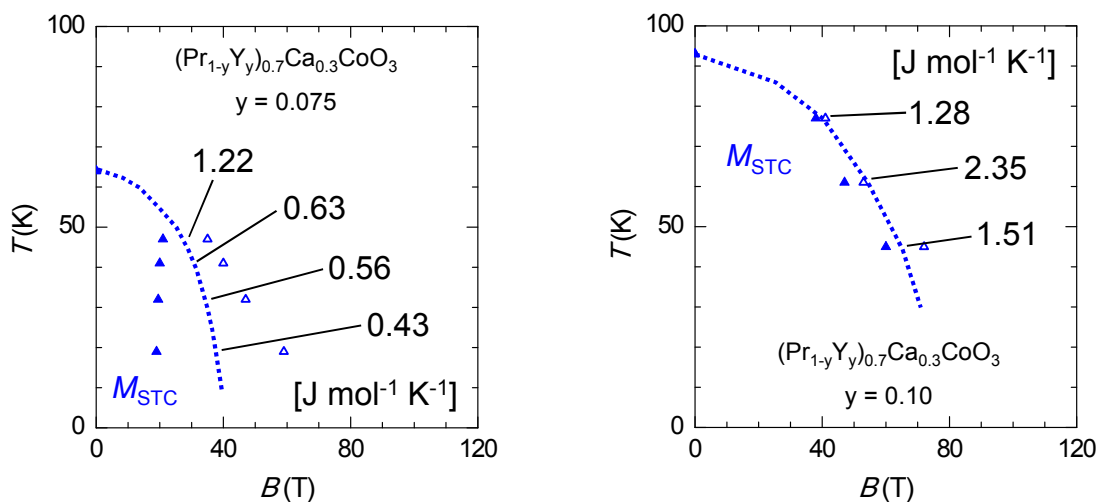


図 7.21 一巻きコイルを用いた実験での転移エントロピー変化 ΔS の温度依存性

7.4 考察

RF 透過法による電気抵抗率測定から $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体–金属転移の観測を最高 120 T までの強磁場中で行うことに成功した。磁場発生には横型一巻きコイル法を用い、測定温度は 25 K から 290 K までである。

ペロブスカイト型コバルト酸化物では金属絶縁体転移と共にスピン状態転移も起こると考えられているが、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) についても同様に考えられる。磁場誘起絶縁体金属転移において、磁気転移も同時に起こっていることを議論するために、一巻きコイル法を用いて磁化測定を起こった。測定温度は 19 K から 100 K までである。また、低磁場での転移を精度よく観測するために非破壊型マグネットを用いた磁化測定も行った。測定温度は 4.2 K から 60 K までである。

図 7.22 には、一巻きコイル法における RF 手法を用いた電気抵抗率 (ρ_{RF}) と磁化曲線 (M_{STC}) 実験結果と非破壊パルス磁場における磁化曲線 (M_{non}) 実験結果を合わせて示す。左図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$)、右図は $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.10$) である。 $y = 0.075$ の場合、ヒステリシス幅は、パルス磁場のパルス幅時間が長い方が狭くなるが、ヒステリシスの中心は一致していることが分かる。非破壊型マグネットのパルス幅は約 40 ms、一巻きコイル法を用いた磁場のパルスは、約 8 μs である。ただし、同じ一巻きコイル法を用いた磁場下の電気抵抗率測定と磁化測定から決めた転移磁場のヒステリシスの幅にも差がられ、これは、転移磁場の見積もり方法に起因する問題であると考えている。

一巻きコイル法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移の観測

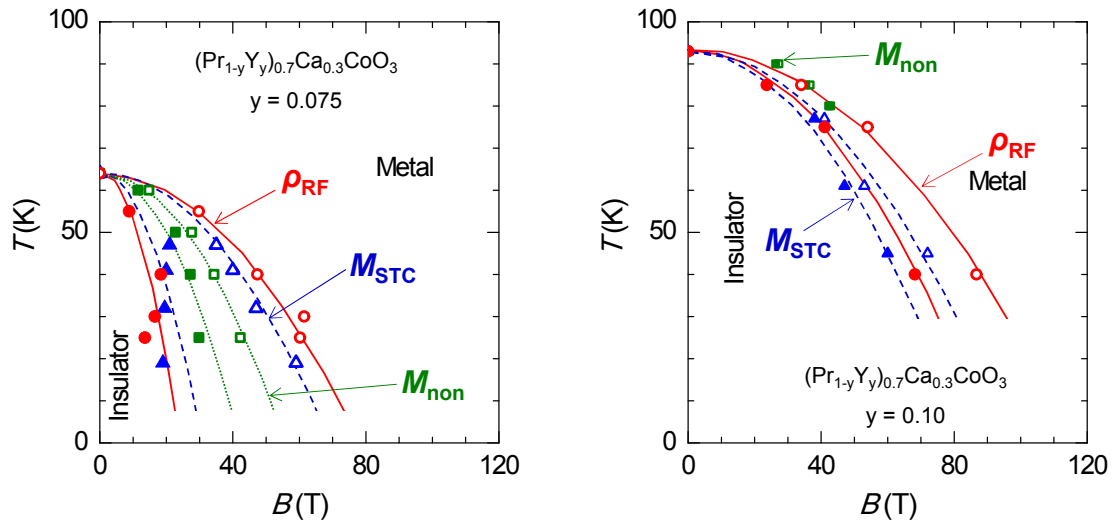


図 7.22 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の磁場-温度相図

$y = 0.10$ の場合、ヒステリシスの幅が狭く、また、測定方法の違いによってヒステリシスの中心位置も変化することが分かった。この原因は現在のところはっきりしない。これらのコバルト酸化物では相転移が起こるドーピング条件は、 $0.65 < y < 0.15$ であり、 $y = 0.10$ では相転移の特徴が一次相転移から連続転移へと変化していく濃度に対応するために、ヒステリシスが狭くなっているのではないかと考えているが、そのことが関係している可能性はある。

現在のところ、 $y = 0.10$ についての相境界が測定条件に依存して、磁場の变化速度の違いによる単純な過冷却効果では説明できない食い違いがあることの原因はよく分からない。しかし、 $y = 0.075$ ではそのような現象は見られていないことから、これは、実験技術の問題というよりも、相転移のメカニズムやその特性にその原因があると考えている。

このような不明な点はあるが、今回の測定から初めて、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の磁場温度相図から、転移磁場が大きな温度依存性を示すことを明らかにできた。これは、仮に絶縁体金属転移が、コバルトイオンのスピン状態転移だけで決定されていると考えると、そのスピン状態転移は局所的なフント結合と結晶場分裂エネルギーの競合から決定されるため、大きな温度依存性を示すとは考えられないことと矛盾する。つまり、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$) の磁場誘起絶縁体金属転移は、ローカルなコバルトのスピン状態転移だけをその起源と考えることは妥当ではない。最近の報告[147,148]から、温度による金属絶縁体転移においては、コバルトイオンのスピン状態変化に加えて、プラセオディミウムイオンの原子価数転移(図 7.23)が協力的に起こることが確かめられており、磁場誘起転移においてもプラセオディミウムイオンの価数変化が重要である可能性が高い。

絶縁状態のコバルトイオンのスピン状態は 3 価、4 価ともに低スピン状態であり、金属状態のスピン状態は 3 価の中間スピン状態 Co^{3+} ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$)、4 価の低スピン状態 Co^{4+} (t_{2g}^5 , $S = 1/2$) である。金属状態のモデルから金属的な伝導挙動を説明することもできる。それは、3 価と 4 価のコバルトイオンがすべて t_{2g}^5 で均一し、余分な散乱因子が無くなり、 e_g

電子がエネルギー的に安定化することに思われるためである。また、エントロピー変化 ΔS には格子などの寄与も存在するはずである。さらに明確なメカニズムをはっきりするためには、 ΔS の解釈についてさらなる研究の必要性を示唆する。

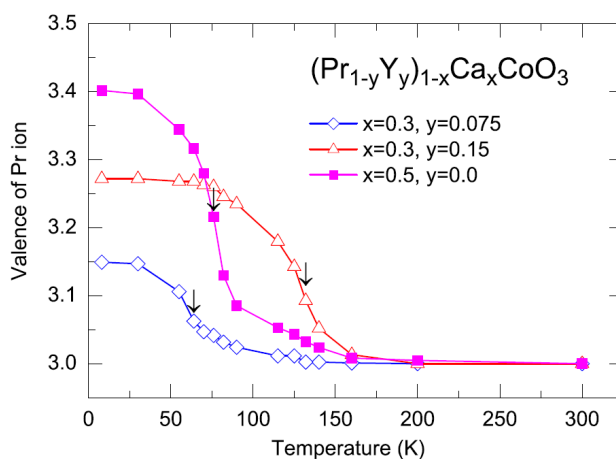


図 7.23 Pr イオンの原子価数転移の温度依存性[148]

上で述べたように、Pr イオンの価数が温度による絶縁体金属転移で変化することがすでに分かっているが、このことから転移磁場の大きな温度依存性を定性的に説明することも可能である。価数が低温で、3 価から 4 価に変化すると、Pr のイオン半径が小さくなるため格子が収縮する。コバルトのスピンの状態は、低温で低スピン (LS) 状態であるが、格子が収縮して結晶場の影響が強くなると、さらに LS 状態が安定して、高スピン (HS) または中間スピン (IS) とのエネルギー差 ΔE が大きくなると期待される。磁場をかけると、高スピン (HS) または中間スピン (IS) を安定にして、 ΔE とゼーマンエネルギーが等しくなったところでスピン転移が起こる。この時に同時に絶縁体金属転移が起きると期待できる。転移磁場は ΔE とスケールするはずであり、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ では、Pr イオンの価数の温度依存性から格子変形を介して ΔE にも大きな温度依存性があると考えられる。観測された転移磁場の大きな温度依存性からは、エントロピー変化が重要であると示唆される一方で、Pr 価数変化により内部エネルギーに相当する ΔE も温度により大きく変化することがその一因であると期待される。

第 8 章

結論

8.1 超強磁場における電気抵抗測定手法の開発

本研究では、100 T 以上の超強磁場において、遷移金属酸化物をはじめとする強相関電子系の様々な磁場誘起相転移を研究するための実験手法として使用することが可能な、電気抵抗率測定手法の開発を第 1 の目的として研究を行った。

ラジオ波領域の高周波によって信号を変調し、ロックイン検波によって、破壊型磁場発生に伴う様々な電磁ノイズを抑制できる非接触 RF 透過法を用い、目的とした、100 T 以上での電気抵抗率測定が可能な技術を開発できた。非接触 RF 透過法の原理は過去に報告があるもので、本研究により考案されたものではないが、その技術を洗練し、100 T 以上の磁場中で電気抵抗率の絶対値を決定したのは世界でも本研究が最初であると思われる。

本研究では、磁場発生手法に一巻きコイル法を用いたため、最高磁場は 150 T 程度までに制限されたが、開発した手法は、さらに高い 700 T の磁場発生が可能な電磁濃縮法にもそのまま応用可能である。絶縁体金属転移の現象に限ってもモット絶縁体と考えられている物質群について、磁場誘起絶縁体金属転移の探索を、700 T という極限的な強磁場を使って行うことは非常に夢があり、エキサイティングな研究であると思われる。本研究で開発した技術でこのような研究がすぐにでも開始できる状態となったことは、重要な意義がある。

一方で、問題点もまだ残されている。その最大のもの、測定できる抵抗率の範囲が狭く、せいぜい 2 桁のダイナミックレンジしかないことである。これは、原理的には、RF 周波数を本研究の 200 – 300 MHz よりも高くすることで、高抵抗側へ、周波数を低くすることで低抵抗側へと、測定可能な抵抗のレンジを調整できるため、幾つかのタイプの RF コイルを用意してプローブを複数使えば克服できる筈である。しかし実際には、ノイズの周波数を避けることができる測定周波数がある程度限定されるため、それほど容易ではない。測定レンジの

拡大は、適用可能な物質群を広く範囲にとることにつながるため、今後改良していくべき課題である。

8.2 磁場誘起絶縁体金属転移の研究

ペロブスカイト型遷移金属酸化物である $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$ 、 0.10) について、100 T 以上の超強磁場発生手法である一巻きコイル法を使用した電気抵抗率測定を非接触 RF 透過法によって行った。以下に示す様に、それぞれの物質について、磁場誘起絶縁体金属転移を観測し、磁場-温度相図を決定した。それによって、以下のことを明らかにした。

- $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$

一巻きコイル法では、100 T 以上の超強磁場発生が可能であるがそのパルス幅は 8 μs 程度で、極めて時間が短く、磁場掃引速度が速いことにも特徴がある。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の相転移磁場は、定常磁場の実験で高々 10 T 程度であることがすでに知られていたが、本研究によって、高速のパルス磁場下では、磁場上昇時の磁場における転移磁場 H_1 は高くなり、磁場下降時の転移磁場 H_2 は低くなることを明瞭に示すことができた。これは、一次相転移の特徴であるヒステリシスの幅が広がることに対応し、一種の過冷却現象と理解できる。

特に低温、ゼロ磁場において、この物質は絶縁体であるが、一旦強磁場をかけて金属状態を誘起して磁場がゼロに戻った後も金属状態を保つ「残留金属相」を観測することに成功した。この相は準安定状態であると期待され、その寿命は少なくともマイクロ秒程度はあると確認できた。基底状態ではない状態を、磁場印加によって準安定的に作り出せたと言い換えることができ、掃引速度の速い磁場の効用の一つとして応用技術としても興味深い。

- $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075$ 、 0.10)

これらの物質は、温度変化によって、金属絶縁体転移を起こす物質であり、低温では絶縁体である。さらに、コバルトのスピンの状態が、高温金属状態では高スピン (HS) または中間スピン (IS)、低温の絶縁体状態では低スピン (LS) にあると考えられ、金属絶縁体転移はコバルトのスピンの状態転移と同時に起こると理解されている。本研究で決定した磁場-温度相図から、転移磁場 (磁場上昇時 H_1 、磁場下降時 H_2) が、温度に大きく依存することが分かった。このことは、コバルトのスピンの転移は基本的に局所的な現象であり、スピンの転移磁場は、HS (または、IS) -LS のエネルギー差 ΔE で決まるため、原理的にあまり温度に依存しないとの予測とは異なり、興味深い現象である。

転移磁場の大きな温度依存性は、プラセオディウムイオンの価数変化から定性的に説明できる。HS (または、IS) -LS のエネルギー差 ΔE は、格子変形に大きく依存すると期待されるが、低温にした際の Pr の価数変化 (Pr^{3+} から Pr^{4+}) によって低温では格子が収縮し、そのせいで ΔE は低温で大きくなると予想できる。したがって、温度が低いほどスピン転移に必要な磁場の値は大きくなり、転移磁場が温度の低下とともに高くなる実験結果をよく説明する。エントロピー変化量とその起源についてはさらなる研究が必要であるが、結論として、本研究で $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の金属絶縁体転移のメカニズムには、Co のスピン転移だけでなく、Pr の価数転移が大きな役割を担っていることを示唆する実験的証拠を提示することができたと言える。

$y = 0.075$ と $y = 0.10$ では、定性的には同様な磁場-温度相図が得られたが、 $y = 0.10$ ではヒステリシス領域が $y = 0.075$ に比べて半分以下程度に狭いことが分かった。ゼロ磁場での転移温度 T_{MI} は、それぞれ、 $T_{\text{MI}} = 64 \text{ K}$ 、 93 K であり、転移磁場の値は、 T_{MI} の高い $y = 0.10$ の方が高い値を示す。 $y = 0.10$ では $y = 0.075$ に比べて、一次相転移としての性質が弱いと想像される。 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の金属絶縁体転移について一定温度での転移磁場の y 依存性を考えた際に、一次相転移からクロスオーバーに変化する臨界終点 y_0 があり、 $y = 0.075$ よりも $y = 0.10$ が y_0 近くに位置するのかもしれない。このことは、さらに様々な y について実験を行い、磁場誘起相転移の y 依存性を詳細に調べることから、今後明らかにすべき問題である。

参考文献

- [1] R. Kubo, H. Hasegawa, and N. Hashitsume; *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 56 (1959)
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin; *Solid state physics*, pp. 266-281 (1976)
- [3] J. Singleton; *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1111 (2000)
- [4] D. Shoenberg; *Magnetic Oscillations in Metals*, chap 2 (1984)
- [5] K. V. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper; *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980)
- [6] M. A. Paalanen, D. C. Tsui, and A. C. Gossard; *Phys. Rev. B* **25**, 5566 (1982)
- [7] C. Kittel; *Solid State Physics*, pp. 498-503 (2004)
- [8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau,, F. petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas; *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [9] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa; *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994)
- [10] C. Zener; *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951)
- [11] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura, and T. Asada; *Phys. Rev. B* **53**, 12742 (1996)
- [12] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, and C. Niedermayer; *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992)
- [13] E. J. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn; *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947)
- [14] C. H. Chen, S. W. Cheong, and A. S. Cooper; *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2461 (1993)
- [15] J. A. Li, Y. Matsui, S. K. Park, and Y. Tokura; *Phys. Rev. Lett.* **79**, 297 (1997)
- [16] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida; *Nature* **375**, 561 (1995)
- [17] R. Maezono, S. Ishihara, and N. Nagaosa; *Phys. Rev. B* **58**, 11583 (1998)
- [18] E. O. Wollan, and W. C. Koehler; *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955)
- [19] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura; *Science* **270**, 961 (1995)
- [20] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995)
- [21] Y. Tokura, and N. Nagaosa; *Science* **288**, 462 (2000)
- [22] K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, and G. Kido; *Phys. Rev. Lett.* **60**, 851 (1988)
- [23] I. Felner, I. Nowik, D. Vaknin, U. Potzel, J. Moser, G. M. Kalvius, G. Wortmann, G. Schmiester, G. Hilscher, E. Gratz, C. Schmitzer, N. Pillmayr, K. G. Prasad, H. Waard, and H. Pinto; *Phys. Rev. B* **35**, 6956 (1987)

- [24] C. D. Immer, J. L. Sarrao, Z. Fisk, A. Lacerda, C. Mielke, and J. D. Thompson; *Phys. Rev. B* **56**, 71 (1997)
- [25] J. L. Sarrao, C. D. Immer, C. L. Benton, Z. Fisk, J. M. Lawrence, D. Mandrus, and J. D. Thompson; *Phys. Rev. B* **54**, 12207 (1996)
- [26] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer; *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [27] A. G. Lebed, and K. Yamaji; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2697 (1998)
- [28] D. Aoki, T. D. Matsuda, V. Taufour, E. Hassinger, G. Knebel, and J. Flouquet; *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 113709 (2009)
- [29] H. Sato, H. Taniguchi, Y. Nakazawa, A. Kawamoto, K. Kato, and K. Kanoda; *Synth. Met.* **70**, 915 (1995)
- [30] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura, and K. Kishio; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4662 (1995)
- [31] 本河光博, 藤井保彦; 実験物理学講座 12, pp. 1-94, 丸善株式会社
- [32] 三浦登; 実験物理科学シリーズ 5, 強磁場の発生と応用, 共立出版株式会社
- [33] K. Kindo and Y. Sakai; *昭和電線レビュー* **59**, 7 (2012)
- [34] K. Nakao, F. Herlach, T. Goto, S. Takeyama, T. Sakakibara, and N. Miura; *J. Phys. E* **18**, 1018 (1985)
- [35] S. Takeyama and E. Kojima; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 425003 (2011)
- [36] N. Miura; *Physica B* **201**, 40 (1994)
- [37] K. Watanabe, K. Uchida, and N. Miura; *Phys. Rev. B* **68**, 155312 (2003)
- [38] S. Sasaki, N. Miura, T. Yagi, and Y. Horikoshi; *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2490 (1993)
- [39] N. Miura, H. Kunimatsu, N. Uchida, Y. Matsuda, T. Yasuhira, H. Nakashima, Y. Sakuma, Y. Awano, T. Futatsugi, and N. Yokoyama; *Physica B* **256-258**, 308 (1998)
- [40] M. Motokawa, K. Yoshida, A.R. King, S. Takeyama, K. Uchida, H. A. Katori, T. Goto, and N. Miura; *Physica B* **177**, 307 (1992)
- [41] H. Nojiri, Y. Shimamoto, N. Miura, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka, and Y. Shibuya; **52**, 12749 (1995)
- [42] J. C. Bonner and M. E. Fisher; *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964)
- [43] E. D. Isaacs, D. Heiman, X. Wang, P. Becla, K. Nakao, S. Takeyama, and N. Miura; *Phys. Rev. B* **43**, 3351 (1991)
- [44] A. Miyata, H. Ueda, Y. Ueda, H. Sawabe, and S. Takeyama; *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207203 (2011)
- [45] T. Goto, H. A. Katori, T. Sakakibara, and M. Yamaguchi; *Physica B* **177**, 255 (1992)
- [46] J. Inoue and M. Shimizu; *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1511 (1985)
- [47] T. Goto, T. Sakakibara, K. Murata, H. Komatsu, and K. Fukamichi; *J. Magn. Mag. Mat.* **90**, 700 (1990)
- [48] T. Goto, H. A. Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, and K. Murata; *J. Appl. Phys.* **76**, 6682 (1994)
- [49] M. Jaime, R. Daou, S. A. Crooker, F. Weickert, A. Uchida, A. E. Feiguin, C. D. Batista, H. A. Dabkowska, and B. D. Gaulin; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 12504 (2012)

- [50] Y. H. Matsuda, N. Abe, S. Takeyama, H. Kageyama, P. Corboz, A. Honecker, S. R. Manmana, G. R. Foltin, K. P. Schmidt, and F. Mila; *Phys. Rev. Lett.* **111**, 137204 (2013)
- [51] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her, and T. C. Kobayashi; *Phys. Rev. Lett.* **112**, 247201 (2014)
- [52] H. Nakagawa, T. Takamasu, N. Miura, and Y. Enomoto; *Physica B* **246-247**, 429 (1998)
- [53] T. Takamasu, H. Nakagawa, and N. Miura; *Physica B* **216**, 362 (1996)
- [54] K. Nakao, N. Miura, K. Tatsuhara, H. Takeya, and H. Takei; *Phys. Rev. Lett.* **63**, 97 (1989)
- [55] H. Nakagawa, N. Miura, and Y. Enomoto; *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 11571 (1998)
- [56] J. L. O'Brien, H. Nakagawa, A. S. Dzurak, R. G. Clark, B. E. Kane, N. E. Lumpkin, R. P. Starrett, N. Miura, E. E. Mitchell, J. D. Goettee, D. G. Rickel, and J. S. Brooks; *Phys. Rev. B* **61**, 1584 (2000)
- [57] T. Sekitani, Y. H. Matsuda, and N. Miura; *New J. Phys.* **9**, 47 (2007)
- [58] B. E. Kane, A. S. Dzurak, G. R. Facer, R. G. Clark, R. P. Starrett, A. Skougarevsky, N. E. Lumpkin, J. S. Brooks, L. W. Engel, N. Miura, H. Yokoi, T. Takamasu, H. Nakagawa, J. D. Goettee, and D. G. Rickel; *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3843 (1997)
- [59] M. F. Torpe; *Physics of Manganites, Fundamental Materials Research* (2002)
- [60] D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman, and V. Keppens; *Phys. Rev. B* **63**, 195104 (2001)
- [61] J. Yamaura, H. Ohsumi, K. Sugimoto, S. Tsutsui, Y. Yoda, S. Takeshita, A. Tokuda, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Seto, I. Yamauchi, K. Ohgushi, M. Takigawa, T. Arima, and Z. Hiroi; *J. Phys. Conf. Series* **391**, 012112 (2012)
- [62] D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman, and V. Keppens; *Phys. Rev. B* **63**, 195104 (2001)
- [63] A. Koda, R. Kadono, K. Ohishi, S. T. Saha, W. Higemoto, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi; *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 063703 (2007)
- [64] D. J. Singh, P. Blaha, K. Schwarz, and J. O. Sofo; *Phys. Rev. B* **65**, 155109 (2002)
- [65] H. Harima; *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1035 (2002)
- [66] Y. H. Matsuda, J. L. Her, S. Michimura, T. Inami, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Kindo, J. Yamauara, and Z. Hiroi; *Phys. Rev. B* **84**, 174431 (2011)
- [67] J. Fujioka, Y. Yamasaki, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura; *Phys. Rev. Lett.* **111**, 027206 (2013)
- [68] M. Rotter, Z. S. Wng, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, A. Tanaka, and M. Doerr; *Nature Sci. Rep.* **4**, 07003 (2014)
- [69] K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, and K. Asai; *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 093702 (2009)
- [70] X. Shi, P. V. Lin, T. Sasagawa, V. Dobrosavljevic, and D. Popovic; *Nature Phys.* **10**, 437 (2014)
- [71] A. G. Lebed; *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **44**, 114 (1986)
- [72] O. Sepper and A. G. Lebed; *Phys. Rev. B* **90**, 094509 (2014)
- [73] G. W. Scheerer, W. Knafo, D. Aoki, M. Nardone, A. Zitouni, J. Béréd, J. Barata, C. Jaudet, M. Suleiman, P. Frings, L. Drigo, A. Audouard, T. D. Matsuda, A. Pourret, G. Knebel, and J. Fouquet; *Phys. Rev. B* **89**, 165107 (2014)

- [74] H. M. Kim, I. G. Gang, and J. I. Lee; *Physics of magnetic materials*
- [75] C. T. V. Degrift; *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 599 (1975)
- [76] G. J. Athas, J. S. Brooks, S. J. Klepper, S. Uji, and M. Tokumoto; *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 3248 (1993)
- [77] T. Coffey, Z. Bayindir, J. F. DeCarolis, M. Bennett, G. Esper, and C. C. Agosta; *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4600 (2000)
- [78] S. G. Gevorgyan, T. Kiss, A. A. Movsisyan, H. G. Shirinyan, Y. Hanayama, H. Katsube, T. Ohyama, M. Takeo, T. Matsushita, and K. Funaki; *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1488 (2000)
- [79] E. Ohmichi, E. Komatsu, and T. Osada; *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2094 (2004)
- [80] T. Sekitani, Y. H. Matsuda, S. Ikeda, K. Uchida, F. Herlach, N. Miura, K. Nakao, T. Izumi, S. Tajima, M. Murakami, S. Hoshi, T. Koyama, and Y. Shiohara; *Physica C* **392-396**, 116 (2003)
- [81] T. Sekitani, N. Miura, S. Ikeda, Y. H. Matsuda, and Y. Shiohara; *Physica B* **346-347**, 319 (2004)
- [82] T. Sakakibara, T. Goto, and N. Miura, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 444 (1989)
- [83] R. J. Rajotte; *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 743 (1975)
- [84] S. Takeyama, M. Kobayashi, A. Matsui, K. Mizuno, and N. Miura; *High Magnetic Fields in Semiconductor Physics*, pp. 555-556 (1987)
- [85] D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman, and V. Keppens; *Phys. Rev. B* **63**, 195104 (2001)
- [86] A. Koda, R. Kadono, K. Ohishi, S. R. Saha, W. Higemoto, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi; *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 063703 (2007)
- [87] T. Furubayashi, T. Matsumoto, T. Hagino, and S. Nagata; *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3333 (1994)
- [88] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H. Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y. Koyama, Y. S. Hor, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong; *Nature* **416**, 155 (2002)
- [89] T. Sasaki, M. Arai, T. Furubayashi, and T. Matsumoto; *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1875 (2004)
- [90] M. Croft, W. Caliebe, H. Woo, T. A. Tyson, D. Sills, Y. S. Hor, S. W. Cheong, V. Kiryukhin, and S. J. Oh; *Phys. Rev. B* **67**, 201102 (2003)
- [91] K. M. Kojima, R. Kadono, M. Miyazaki, M. Hiraishi, I. Yamauchi, A. Koda, Y. Tsuchiya, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa; *Phys. Rev. Lett.* **112**, 087203 (2014)
- [92] E. S. Božin, K. R. Knox, P. Juhás, Y. S. Hor, J. F. Mitchell, and S. J. L. Billinge; *Nature Sci. Rep.* **4**, 4081 (2014)
- [93] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Moritomo; *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996)
- [94] R. Maezono, S. Ishihara, and N. Nagaosa; *Phys. Rev. B* **58**, 11583 (1998)
- [95] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995)
- [96] S. Blundell; *Magnetism in Condensed Matter*, pp. 45-52 (2001)
- [97] J. B. Goodenough; *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955)
- [98] J. Geck, P. Wochner, S. Kiele, R. Klingeler, A. Revcolevschi, M. V. Zimmermann, B. Büchner, and P. Reutler; *New J. Phys.* **6**, 152 (2004)
- [99] Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura; *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999)
- [100] E. Pollert, S. Krupička, and E. Kuzumičová; *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1137 (1982)

- [101] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, and Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **66**, R180402 (2002)
- [102] P. G. Gennes; *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960)
- [103] P. W. Anderson; *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950)
- [104] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi; *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999)
- [105] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997)
- [106] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura; *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998)
- [107] T. Asaka, S. Yamada, S. Tsutsumi, C. Tsuruta, K. Kimoto, T. Arima, and Y. Matsui; *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097201 (2002)
- [108] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura; *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3626 (1995)
- [109] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura; *Nature* **388**, 50 (1997)
- [110] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997)
- [111] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura; *Science* **280**, 1925 (1998)
- [112] T. Okuda, T. Kimura, H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Okimoto, E. Saitoh, and Y. Tokura; *Mat. Sci. Eng.* **B63**, 163 (1999)
- [113] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **54**, R11022 (1996)
- [114] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen; *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985)
- [115] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh, P. Ganguly, M. Oguni, Y. Shimojo, Y. Morii, and Y. Ishii; *Phys. Rev. B* **66**, 052418 (2002)
- [116] M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, and E. T. Muromachi; *Phys. Rev. B* **77**, 094402 (2008)
- [117] R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate; *Phys. Rev. B* **51**, 11501 (1995)
- [118] Y. Tanabe, and S. Sugano; *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954)
- [119] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh; *Netsu Soketei* **30**, 180 (2003)
- [120] R. P. Heikes, R. C. Miller, and R. Mazelsky; *Physica* **30**, 1600 (1964)
- [121] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn; *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 290 (1998)
- [122] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995)
- [123] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat; *J. Solid State Chem.* **16**, 301 (1986)
- [124] M. A. S. Rodríguez, Z. B. Goodenough; *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995)
- [125] M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori, and K. Motoya; *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3967 (1995)
- [126] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn; *Phys. Rev. B* **50**, 3025 (1994)
- [127] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya; *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994)
- [128] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh; *Phys. Rev. B* **67**, 094437 (2003)
- [129] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh, and M. Oguni; *Phys. Rev. B* **69**, 144406 (2004)
- [130] K. Knížek, J. Hejtmanek, P. Novák, and Z. Jiráček; *Phys. Rev. B* **81**, 155113 (2010)

- [131] T. Fujita, F. Miyashita, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Shimoto, N. Igawa, Y. Ishi, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Ohishi, and M. Takata; *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1987 (2004)
- [132] T. Naito, H. Sasaki, and H. Fujishiro; *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 034710 (2010)
- [133] B. Raveau and M. M. Seikh; *Cobalt Oxides from Crystal Chemistry to Physics* (2012)
- [134] J. B. Goodenough; *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press* **6**, 287 (1958)
- [135] V. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. N. R. Rao, G. R. Rao, and V. G. Jadhao; *Phys. Rev. B* **12**, 2832 (1975)
- [136] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, and S. Uchida; *Phys. Rev. B* **47**, 16124 (1993)
- [137] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **53**, R2916 (1996)
- [138] M. A. Korotin, S. Y. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky; *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996)
- [139] A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi, and M. Kawase; *J. Solid. State. Chem.* **121**, 423 (1996)
- [140] V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura; *Nature* **386**, 813 (1997)
- [141] Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Onose, Y. Otsuka, and Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **57**, R9377 (1998)
- [142] S. Takeyama, K. Amaya, T. Nakagawa, M. Ishizuka, K. Nakao, T. Sakakibara, T. Goto, N. Miura, Y. Ajiro, and H. Kikuchi; *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **21**, 1025 (1988)
- [143] S. Takeyama, R. Sakakra, Y. H. Matsuda, A. Miyata, and M. Tokunaga; *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 014702 (2012)
- [144] 寺島拓, 東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻, 修士論文, "重い電子系イッテルビウム酸化物の強磁場における価数揺動現象" (2014)
- [145] M. Maryško, Z. Jiráček, K. Knížek, P. Novák, J. Hejtmánek, T. Naito, and H. Sasaki; *J. Appl. Phys.* **109**, 07E127 (2011)
- [146] Y. Garcia, O. Kahn, J. P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif, M. Guillot; *Phys. Lett. A* **271**, 145 (2000)
- [147] J. Hejtmánek, e. Šantavá, K. Knížek, M. Maryško, Z. Jiráček, T. Naito, H. Sasaki, and H. Fujishiro; *Phys. Rev. B* **82**, 165107 (2010)
- [148] J. Hejtmánek, Z. Jiráček, O. Kaman, K. Knížek, E. Šantavá, K. nitta, T. Naito, and H. Fujishiro; *Eur. Phys. J. B* **86**, 305 (2013)
- [149] T. Naito, H. Fujishiro, T. Nishizaki, N. Kobayashi, J. Hejtmánek, K. Knížek, and Z. Jiráček; *J. Appl. Phys.* **115**, 233914 (2014)

謝辞

2012年4月に博士課程に入学しました。英語のみで意思疎通し、日本語の単語を辞書で引きながら話していた時が昨日のようですが、いつの間にか三年も経ち、日本語で博士論文を書きまして無事に卒業します。博士課程の3年間、本当に多くの方々のお世話になりました。言語と文化の違い、そして物理的知識も足りなかった私が、日本という国で、さらに研究室の生活になれ、楽しめたのは皆様のお陰です。私が今ここに来られるまで、ご支援いただいた全ての方々にこの場を借り感謝の気持ちを心より申しあげます。

先ず、研究の方向性から、知識の不足な私にも理解できるよう親切に説明して頂き、日本での生活を精神的、体力的にも健康的に送れるようにお心遣いを頂いた松田康弘准教授に深く感謝しております。修士課程までの専攻とは全く別のテーマを研究することになり困っていましたが、松田先生のご指導のおかげで、3年という短い時間で学問的により多く学ぶことができました。また、やさしい日本語で分かりやすく説明していただき、休日にも多くご指導頂けたので、卒業が可能になったと思います。何とお礼を申し上げてよいのか、感謝の言葉もございません。

嶽山正二郎教授はいつも鋭い視線で実験と研究についてご指導いただきました。すべての現象を自分の方法で合理化し誤って理解しがちの私に嶽山先生の一言は、現実的でありより有効な研究を行うことができました。ありがとうございました。

嶽山研究室の中村大輔助教は様々な分野で優れた知識を持っており、実験と研究において大変お世話になりました。実験以外にも、発表の準備など、特に数ヶ月頭抱えながら困っていたフォートランプログラミングについて糸口をつかむことができるようにご協力頂いたことは忘れられません。3年間大変お世話になりました。ありがとうございます。

松田研究室の野村肇宏君は1年後輩ではありますが、博士課程の1年間、チューターとして日本での生活が無事に過ごせるように助けてくれました。また、野村君の幅広い物理知識から私も色々学べることができました。学校生活や日本生活においてわからないことがあればいつでも一番最初に助けを求めました。ありがとうございます。

松田研究室の池田暁彦助教には予備審査から論文審査まで特に大変お世話になりました。池田さんから頂いたアドバイスは、発表の準備や論文の作成だけではなく、今後の研究につ

いても役に立つと思っております。また、磁化測定実験においても大変お世話になりました。池田さんのおかげで、より幅広い研究が可能になりました。本当にありがとうございました。

松田研究室の寺島拓君と一緒に過ごした 3 年間は楽しかったです。また、寺島君の磁化測定プローブを用いて、より楽に実験を行うことができました。ありがとうございます。

金道浩一教授と徳永将史准教授にも多くご指導頂きました。3 年間大変お世話になりました。ありがとうございました。

嶽山松田研究室 OB の阿部望氏、斎藤宏晃氏、宮田敦彦氏にもお世話になりました。実験と研究、また楽しい研究室生活においても、その時間は思い出として残っています。ありがとうございました。

技術専門職員の澤部博信氏、添田邦裕氏、松田研究室の西晃弘君、野村和哉君、嶽山研究室の沼田拓也君、山下知大君、河野智恵美さん、周偉航氏、チェンボロンさん、金道研究室の近藤晃弘助教、小濱芳允特任助教、望月健生君、徳永研究室の三宅厚志助教、河智史朗君、渋谷純平君にもお世話になりました。皆様のおかげで楽しく博士課程の時間が過ごせました。感謝を申し上げます。

研究室の外でも様々な場面で助けてくれた方々にも心底から感謝いたします。

韓国から必要な資料や書籍を調べてくれて、送ってくれて、ときには疲れた私のために食べ物などの贈り物を EMS で送ってくれ、いつも力になってくれた中学と高校の同級生、大学の先輩、後輩と同期、ありがとうございます。

知っている時間はたった 3 年でしたが、長い縁で繋がっているように仲良い友達になってくれて、体調が悪くなかった時、心配してくれて、色々な情報を教えてくれたり、特に論文準備で忙しかった時は食事まで準備してくれた柏の葉キャンパスの韓国人のお姉さん、お兄さんたち、ありがとうございます。

最後に、愛する家族に感謝の意を申し上げます。いつも信じてくれる父と母、世の中にかげがえのない友人のような弟、いつも電話で支えてくれた親戚の方々のおかげで、勇気を出しここまで来られました。心より感謝しております。

この論文が完成するまで助けて頂いた多くの方々にもう一度心よりお礼申し上げます。

平成 27 年 2 月 李受妍