

論文要旨

フェルミ面近傍の電子状態と物性の輸送現象による解明
An investigation on the electronic states around Fermi level
and physical properties by means of transport measurements

カルコゲナイド銅スピネル化合物 CuIr_2S_4 は約 230K で電気抵抗が 4 桁も変化する金属-絶縁体転移 (M-I 転移) を起こすことが知られ、近年、そのメカニズムについて多くの研究がなされてきた。本研究ではこの化合物の M-I 転移と伝導のメカニズムについて興味を持ち、 CuIr_2S_4 の電気抵抗率 ρ と熱電能 S を 1.5~900K の温度範囲で、また、電流-電圧特性 (I-V 特性) を 30~300K の温度範囲で測定した。試料は固相反応法によって合成された多結晶試料で、均一な組成となるよう焼成と粉碎を何度か繰り返したが、粉碎作業を不活性ガス中で行ったもの (sample 1)、大気中で行ったもの (sample 2) の 2 つの試料について実験を行った。これらは不純物である酸素濃度が 5 倍ほど異っている。M-I 転移に際して結晶の対称性は立方晶から三斜晶になり、磁性はパウリ常磁性から反磁性へ変化する。

低温絶縁体相 (LIP) においては電気抵抗率は $\rho \propto \exp\{(T^*/T)^{1/2}\}$ に従う。この振る舞いについては Mott による 1 次元 Variable Range Hopping モデルや、Efros-Shklovskii による Variable Range Hopping モデルが知られているが、これら以外の伝導機構である可能性もある。さらに LIP において熱電能 S の温度依存が一般的な半導体とは異なることや、温度に依存しない反磁性磁化率を持つことから、少なくとも熱励起されたキャリアが電界に押し流されるだけの単純な伝導ではない。かつ、 S は全温度範囲で正の値を取っており、正の電荷を持つキャリアが支配的であることがわかる。

X 線光電子分光や放射光による精密な結晶構造解析により、LIP におけるそれぞれの原子の価数は Cu^+ 、 Ir^{3+} 、 Ir^{4+} 、 S^{2-} であることがわかった。また、バンド計算の結果等から Cu の 4s、Ir の 5d γ 、S の 3p 軌道が混成し、共有結合により結晶を維持していることがわかった。sample 1 と sample 2 とでは硫黄原子を置換する酸素原子の濃度が異っているにもかかわらず、M-I 転移温度 T_{MI} はともに 230K であり、さらに ρ や S の温度依存も 2 つの試料で一致するので、この混成軌道は伝導と M-I 転移には関わっていないと考えられる。これらのことから伝導と M-I 転移を担っているのは硫黄原子と直接の関わりがなく、かつフェルミレベル付近に存在している Ir の 5de 電子であると結論される。

以上のことから M-I 転移および伝導のメカニズムを考察した。Ir の d γ は S の s 軌道、Cu の p 軌道と混成して結合軌道を作りフェルミレベルよりはるか低エネルギーで安定化している。このとき de 軌道はフェルミレベル付近にあり、平均 5.5 個、つまり 5 個か 6 個の電子で占められ、これが時間的に揺動している。5 個の電子を持つ Ir^{4+} はもう一つの Ir^{4+} と共有結合し、お互いの de 軌道を閉殻構造とすることで安定化する。さらにこの 2 量体は (おそらく静電エネルギー的な要請で) 4 つで一組の 8 量体をつくり、結局結晶は $\langle 111 \rangle$ 方向に歪むことになる。伝導はキャリアが熱励起されるのではなく、 Ir^{4+} の 2 量体が次々と相手を変え、移動することによって起こる。この 2 量体は他の Ir^{3+} に比較して電子不足であるから、電界中でホールのように振る舞う。

氏名 野津史耕

(様式第 5-2 号)

2009 年 2 月 19 日

琉球大学大学院

理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査 氏名 矢ヶ崎 克馬

副査 氏名 二木 治雄

副査 氏名 仲間 隆男

副査 氏名 辺土 正人

学位（博士）論文審査及び最終試験終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学 氏名 野津史耕 学籍番号
指導教員名	矢ヶ崎 克馬
成績評価	学位論文 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格 最終試験 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格
論文題目	フェルミ面近傍の電子状態と物性の輸送現象による解明
審査要旨（2000字以内）	
最終試験として、40分の論文発表の後15分の質疑応答を行い、その後審査委員会を開催した。	
審査委員会ではまず主査から当該論文について、研究の目的、研究手段、実験結果および議論について内容的な説明があった。	
当該研究は輸送現象の電気抵抗と熱電能を物性研究の主力手段のひとつに位置づけることを志し、希土類化合物 $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ とスピネル化合物 CuIr_2S_4 の物性解明に試みたものである。	

(次頁へ続く)

審査要旨

電気抵抗は殆どの研究室で補助的な解析手段として利用されるに留まり、物性解明の基本手段とは位置づけられていない。本研究では電気抵抗解析の開発を行っている。熱電能は、従来測定が困難であり、温度依存、磁場中、高圧力中の測定が汎用手段には至っていない。当研究室では、シーソーヒーティングシステムと命名した温度勾配を反転できる装置を開発し、安定した測定手段を開発した。磁場中や高圧力中の測定が可能となり、これらの磁場中および高圧力中での輸送特性測定を物性研究の常套手段に高めた。電気抵抗はフェルミ面上の伝導度だけに依存し、散乱原因の温度依存に関する情報が得られ、熱電能では、フェルミレベル近傍の状態密度のエネルギー依存に関する情報がえられる。

希土類化合物 $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ では、Ce には磁気モーメントはなく、磁性を持つ Co が長距離（13 オングストローム）隔てた強磁性層を形成しそれらが反強磁性的に整列する。本研究では、この化合物の磁場中での測定を行い特性を明らかにしている。測定結果は、磁場を加えると反強磁性が強磁性に一次転移し、反強磁性相で存在した超格子境界の異常が強磁性相で消失し、測定的に確認したのは極めて貴重と言える。スピネル化合物 CuIr_2S_4 化合物の金属-非金属転移の原因やメカニズムは未確認であった。本研究では、高温までの測定により、伝導の本質がホッピング伝導であることを確認した：伝導のメカニズムはダイマー（2量子体）の移動であり、電子励起を伴わない半導体である。この物性発見は極めて重要である。特に電気抵抗の解析手段や、帯磁率の解析理論では独特な開発を行っており、方法論として重要なオリジナリティーを持つ。

審査員の質疑応答と議論がなされ、結果として、最終試験は合格であり、当該研究がオリジナリティーの伴う学術的に充分価値のある論文であることが確認された。

本論文は博士（理学）の学位にかなうものである。