

学位論文の要約

題目 遷移金属酸化物熱量効果材料の合成と評価

氏名 小杉 佳久

ペロブスカイト構造酸化物をはじめとする遷移金属酸化物は、絶縁体から半導体、金属と幅広い電気伝導性を示すだけでなく、磁性や誘電性、光学特性など多彩な物性を示すことから電子デバイス材料として広く材料開発と実用化が行われている。一方、この物質群は、近年の高温超伝導やマルチフェロイクスなどの新しい物性の発見に見られるように、固体化学や物性物理学における基礎研究の対象としても非常に注目を集めてきた。このような遷移金属酸化物において、新規物質や新規物性の開拓は新しい電子デバイス等への応用へと繋がる可能性もあり、科学的にも社会的にも大きな意義を持つものである。

このように遷移金属酸化物は、さまざまな基礎物性やそれを活用したデバイス開発研究が行われてきたが、熱物性に関する研究はあまり進んでこなかった。特に外場による熱変化現象である熱量効果は、次世代の冷却技術として近年急速にその重要性が高くなってきているが、熱量効果材料として遷移金属酸化物はそれほど注目されてこなかった。本研究では、電荷-スピン-格子が関連した電荷相転移を示すペロブスカイト構造遷移金属酸化物に着目し、巨大熱量効果が生じることを明らかにし、新規の熱量効果材料として見出した。

第 1 章は、本研究の背景と注目したペロブスカイト構造と異常高原子価イオンによる電荷相転移について述べている。また熱量効果の研究背景や課題について述べている。

第 2 章では、本研究で行った実験での試料合成法や試料評価法の原理および手法について説明している。高压合成に用いたキュービックアンビル型高压発生装置と物性測定に用いた粉末 X 線回折測定、磁化測定、電気抵抗測定、中性子回折測定、示差走査熱量測定、比熱測定について詳しい解説を行っている。

第 3 章では、A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の合成を行い、合成した試料の試料評価と熱特性評価を行った結果について報告している。粉末試料は高压下の酸化雰囲気中で合成を行った。得られた試料は粉末 X 線回折、磁化測定、電気抵抗測定から、室温直上で $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$ で表わされるサイト間電荷移動相転移を生じていることを確認した。示差走査熱量測定では、この電荷相転移で

25.5 kJ kg⁻¹ (157 J cc⁻¹)の巨大潜熱が観測された。これは氷の融解熱の約半分に相当する大きさであり、無機固体材料が室温付近で示す潜熱としてはこれまでの報告されているものの最高値に匹敵する。この起源を探るため中性子回折を行い、Fe³⁺の磁気モーメントが電荷移動相転移で急激に G 型反強磁性秩序を形成していることを明らかにした。電荷相転移によってもたらされる一次的な磁気エントロピー変化が巨大潜熱に寄与したと考えられる。さらに圧力熱量効果の測定を行ったところ、5.1 kbar の圧力印加で等温エントロピー変化 65.1 J K⁻¹ kg⁻¹、断熱温度変化 13.7 K に達する巨大熱量効果を実証した。この結果から、異常高原子価イオンによる電荷移動相転移を生じる物質が、新規の熱量効果材料の候補物質となることを見出した。

第4章は、混合原子価 Cr^{3.75+}を含む A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物 BiCu₃Cr₄O₁₂ の電荷不均化転移での熱量効果測定について述べている。多結晶試料は高温高压合成で焼成し、放射光 X 線回折による Rietveld 解析から、190 K で 2Cr^{3.75+} → Cr^{3.5+} + Cr⁴⁺ で表わされる電荷不均化転移を確認した。この物質で示差走査熱量測定を行ったところ、電荷不均化転移に伴う 5.23 kJ kg⁻¹ (37.9 J cc⁻¹) の大きな潜熱を観測した。さらに磁化測定から、電荷不均化と同時に一次のフェリ磁性転移を観測し、電荷不均化転移が磁場誘起されることを発見した。磁化測定から磁気熱量効果を測定したところ、50 kOe の磁場印加で磁気エントロピー変化が 22.6 J K⁻¹ kg⁻¹、断熱温度変化は 3.9 K であることが得られた。また電荷不均化転移では体積変化を伴うことから、NdCu₃Fe₄O₁₂ と同様の圧力熱量効果も期待される。実際に圧力下示差熱測定を行ったところ、4.9 kbar の圧力印加で等温エントロピー変化 27.2 J K⁻¹ kg⁻¹、断熱温度変化 4.8 K の熱量効果が生じることを実証した。これらの結果と両外場下での転移温度挙動から、圧力と磁場の複数の外場によるマルチ熱量効果が生じることを見出した。これは電荷相転移において電荷-スピン-格子の自由度が強く相関していることで、転移に伴う大きなエントロピー変化を複数の外場により誘起できるためである。以上の結果から、電荷-スピン-格子が強く相関した電荷相転移においてマルチ熱量効果が実現することを示した。

本研究では得られた一連の成果は、遷移金属酸化物の電荷相転移で巨大熱量効果を生じることを実証したものである。特に、異常高原子価イオンによる電子状態の不安定性に起因した電荷相転移は、電荷-スピン-格子の強い相関により巨大潜熱と巨大熱量効果を生じることを見出した。さらに、このような物質群は、複数の外場に応答するため、マルチ熱量効果材料としても期待できる。本研究で得られた知見は今後の新規熱量効果材料の設計指針となる研究結果である。