

一致する結論を与える。

しかしながら，これについてはさらに定量的な検討を加える必要があると考えられる。

# 参 考 文 献

- 1) Y. Endoh, Y. Ishikawa, and H. Ohno; J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 263.
- 2) L. R. Edwards, and I. J. Fritz; Proc. 19th An. Conf. on M.M.M. (1973) 401.
- 3) M. D. Daybell; Magnetism V (1973) 121.

## マグネタイトの Verwey 転移に伴う異常な電気抵抗と 熱膨張の圧力効果及び 10 K 付近での熱膨張異常

角 舘 洋 三

マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は逆スピネル型の結晶構造をもった Curie 温度約 860 K の典型的なフェリ磁性体である。この物質は室温付近で電気伝導度の極大をもち ( $T=T_m$ )，それ以上の温度では金属的な伝導を示す。一方， $T_m$  以下の温度では半導体的な振舞が観測されるが，約 120 K ( $=T_v$ ) で，電気伝導度の約 2 桁の急激な減少を伴う一次相転移 (Verwey 転移) を起し， $T_v$  以下の温度で活性化型の半導体の様相を示す<sup>(1)</sup> マグネタイトでは室温付近で， $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が，B-site と呼ばれる，酸素イオンによって正八面体的に囲まれた隙間に，同数ずつ無秩序に分布している。この  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間の電子の移動が約  $250 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  という，他の酸化物に比べ大きな電気伝導度をもつ原因となっており，Verwey 転移は，この電子が秩序的な配列に変ったためであると考えられている。原子 site の数に比べ移動し得る電子の数が少ない系では，単純なバンド理論によると金属になることが期待される。しかしながら，電子間の Coulomb 相互作用が重要な効果をもつ場合には，マグネタイトの様な異常な伝導を示すことが Mott<sup>(2)</sup> によ

で示唆されており、その異常な振舞について現在までに実験的にも、また理論的にも多くの研究がなされている。それにも拘らず、Verwey 転移及び伝導の機構に関して、まだ統一的な理論が得られていない現状である。

また近年、Verwey 転移に関連した研究の過程で、約 10 K 付近に強誘電相への転移と思われる種々の物理量の異常が発見、報告されている。これらの現象は低温相 ( $T < T_v$ ) の構造とも関連して興味深い問題であり、現在その確認が急がれている。

マグネタイトの B-site 中の電子間 Coulomb エネルギー、またバンド幅を変え、物性の異常に対する本質的な起因を探る一つの有力な方法として高圧下での実験がある。高圧を与えることは試料に一樣な摂動を与えるという意味でもすぐれた実験手段であると思われる。しかし、Verwey 転移が、試料中の残留応力<sup>(3)</sup>、不純物等により著しく影響されることが報告されているので、本実験では特にこの点に注意を払い、高純度 (4N) のヘマタイトを原料として Bridgman 法により作成されたマグネタイトの単結晶試料を用い、また静水圧性のすぐれたピストン・シリンダー・テクロン・セル法 (圧力媒体はケロシスとトランス・オイルの混合油) による高圧発生装置を用い、電気伝導度と線膨張率の測定を行なった。電気伝導度は直流四端子法で、線膨張率は感度の高い ( $10^{-6}$  以上) ストレイン・ゲージ法によって測定した。そして Verwey 転移温度  $T_v$ 、高温相 ( $T > T_v$ ) での異常な電気伝導等に対する圧力効果を調べることににより、この物質でのバンド幅、Coulomb エネルギーの果たす効果について知見を得ることを主目的とした。さらに今までのところ X 線回折法では見出されていない 10 K 付近の格子歪の異常を見出すことにも努力した。

本実験で得られた結果をまとめると以下の通りである。

- i) 電気伝導度の測定結果、 $V_v$ 、 $T_m$  共に圧力の増加で低温側へ移動し、転移に伴う電気伝導度のとびの大きさも増大することがわかった。この結果は、定性的には、バンド幅の増加により相対的に電子間 Coulomb 相互作用の効果が小さくなったとして理解できる。
- ii) しかし、 $T_v$  と  $T_m$  の圧力係数は大きく異なっているので ( $d T_v / d p = - 0.27$  K / k bar,  $d T_m / d p = - 4.1$  K / k bar), 約 50 k bar で  $T_v < T < T_m$  の間で伝導に見られる半導体的振舞が消失することが予想される。この振舞は現段階では i) で述べた解釈のみでは理解することが難しいと思われ、さらに研究の必要がある。

- iii)  $T_v < T < T_m$  に対応する温度領域では比熱に裾をひくのが見られ、残存エントロピーが認められる<sup>(3)</sup>。今回求めた転移に伴う格子歪の圧力効果の測定結果を用い、適当な仮定のもとでこの残存エントロピーへの圧力効果を見積ってみた。その結果約 49 k bar の圧力下で残存エントロピーが消失することが期待される。これは ii) で述べた様に高温相で伝導に見られる半導体的振舞とよく対応している。したがって、この両者は同じ起源によるものと思われ、 $T_m$  以下では電子系に何らかの局在性が残っていることを示すものと考えられる。
- iv) 10 K 付近で線膨張率に大きな異常が発見された。 $\Delta\ell/\ell$  に  $10^{-3}$  程度のとびが見られ、一次転移であると思われるが、10 K 付近の転移を理解する上で重要な手がかりを与えることになった。

#### 参 考 文 献

- 1) E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, Physica 8, (1941) 979.
- 2) N. F. Mott, Adv. Phys. 16, (1967) 49.
- 3) M. Matsui, S. Todo and S. Chikazumi, J. Phys. Soc. Japan 42, (1977) 1517.