

金属絶縁体転移を示すパイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁気秩序とダイナミクス

物質系専攻 076135 永島 裕樹

指導教員：瀧川 仁 教授

キーワード：NMR、パイロクロア酸化物、フラストレーション、MI 転移、反強磁性秩序

[背景と目的]

パイロクロア酸化物は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ で表される組成をもち、A、B 両サイトとも強い幾何学的フラストレーションを有するパイロクロア格子を形成する。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の合成と物性は 1974 年に Sleight らによって初めて報告された。Os は 5 価 ($5d^3$) で、 $5d$ の t_{2g} 軌道が半分つまった電子構造を持つ。また、 $T_{MI}=226\text{K}$ で構造変化を伴わない金属絶縁体 (MI) 転移を起こすことが知られていた。これまでの無機化合物で報告のある MI 転移はほとんど構造変化を伴っており、

その起源が構造的なものか電子相関によるものかをはっきり論じることができなかった。従って、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における MI 転移は純粋な電子相関によるものとして注目され、その機構について Slater 転移が提案されている。Slater 転移は磁気秩序にともなう新たな周期性 (単純な反強磁性のときは格子の 2 倍周期) の発生によってバンドギャップが生じ絶縁体化する機構である。

これまでに $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ に対する様々な実験が行われている。磁化率 (図 1) は金属相において温度の低下とともに増大するが Curie-Weiss 則には従わない。また、 T_{MI} 以下において弱強磁性を伴う異常を示す。比熱 (図 1 内図) は T_{MI} で 2 次転移を示唆する λ 型のピークを示す。一方、最近 μSR 測定から、150K 以下で SDW に転移しているという報告がなされた。しかし、150K において他の実験では異常はなく、磁気秩序、磁気構造は未だに解明されていない。本研究では微視的な磁性探索の強力な手段である NMR を用いて、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁性を明らかにすることを目的とした。

[実験方法]

はじめに、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の ^{17}O 置換した粉末試料を東京大学廣井研究室の装置を利用して作製した。NMR 測定を行なった原子核は ^{17}O 核 ($I=5/2$, $\gamma_n=5.7718\text{ MHz/T}$)、 ^{113}Cd 核 ($I=1/2$, $\gamma_n=9.4490\text{ MHz/T}$) である。 ^{17}O -NMR に関しては金属相のスペクトル及びナイトシフト、核磁気緩和率 $1/T_1$ (7Tesla 超伝導マグネット) 絶縁体相の磁場中 NMR スペクトル (12Tesla 超伝導マグネット) 4.2K におけるゼロ磁場スペクトル (ゼロ磁場共鳴測定装置) を測定した。一方、 ^{113}Cd -NMR に関しては金属相のスペクトル及びナイトシフト、核磁気緩和率 $1/T_1$ (7Tesla 超伝導マグネット) を測定した。

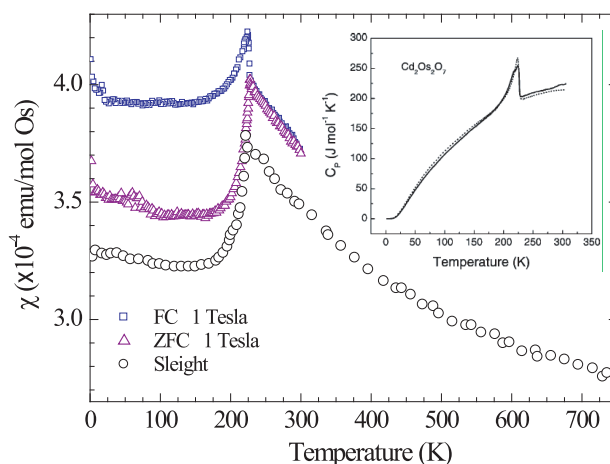


図 1: $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁化率。内図は比熱

[結果と考察]

1: 金属相のスペクトルとナイトシフト

図2に金属相でのスペクトルを示す。O サイトは電気四重極相互作用と異方的ナイトシフトによって広がった粉末パターンを示す(図2(a)には中心線のみを示す)。O' サイトはCd四面体の中心に位置しているので電場勾配やナイトシフトの異方性がなく、シャープな共鳴線を示す。Cd サイトは核スピン 1/2 なので、電気四重極相互作用がなく、軸対称の異方的ナイトシフトによる粉末パターンが観測された。 T_{MI} 以下ではO、Cd サイトの信号が消失した。後に示すようにこれは内部磁場が発生したことによる。一方、O' サイトのスペクトルは線幅がわずかに広がったが、信号強度は変わらなかった。これはO' サイトでは内部磁場がキャンセルしていることを示している。また、各サイトのナイトシフトを測定したところ、温度を下げていくと T_{MI} まで上昇し、O' サイトにおいては T_{MI} 以下で急激に減少した。

2: 磁気ダイナミクス

図3に(a) O' サイトの $1/T_1T$ (b) Cd サイトの $1/T_1T$ の温度依存性を示す。金属相ではO' サイト、Cd サイトともに $1/T_1T \sim$ 一定の振る舞いを示している。 T_{MI} より低温で、O' サイトの $1/T_1T$ は発散せず、急激に減少した。一方、Cd サイトの $1/T_1T$ は240K付近から上昇し始め、226Kでピークを示し、磁気転移に伴う臨界発散を示した。

金属相の $1/T_1T$ とナイトシフトから拡張コリン八則の $K(\alpha_q)$ を求めた。その結果 $K(\alpha_q)=0.095$ (O' サイト)、 $K(\alpha_q)=0.171$ (Cd サイト) となり、金属相において強磁性的な揺らぎを示唆する結果となった。しかし、後に示すように絶縁体相では反強磁性秩序しているため、少なくともCd サイトの $1/T_1T$ の臨界発散に寄与しているのは反強磁性的な揺らぎである。

O' サイトの $1/T_1T$ は T_{MI} 以下において $1/T_1 \propto T^{2.71}$ によく従った。これは磁気励起にギャップがある場合の熱活性型 $1/T_1 \propto \exp\left(\frac{-\Delta(T)}{k_B T}\right)$ とは異なる。3次元スピン波 $1/T_1 \propto T^3$ に近いが、これは内部磁場がキャンセルされていない場合である。また、 μ SR

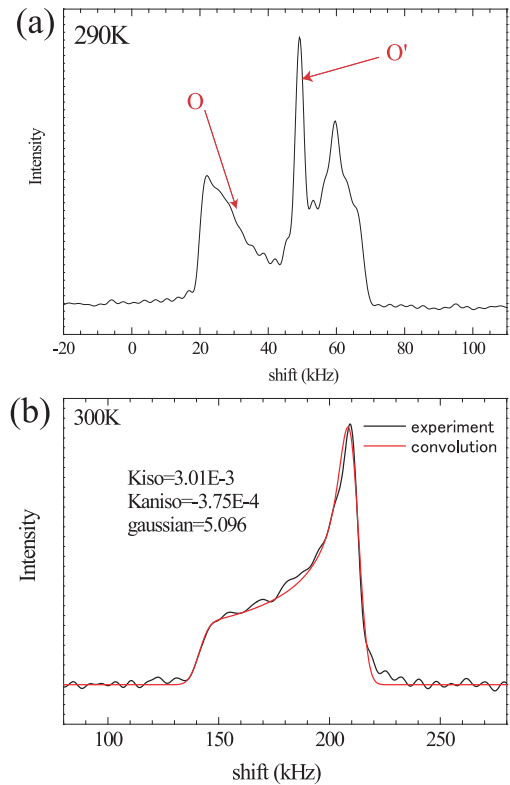


図2: 金属相 (a) ^{17}O -NMR 中心線スペクトル (b) ^{113}Cd -NMR スペクトル

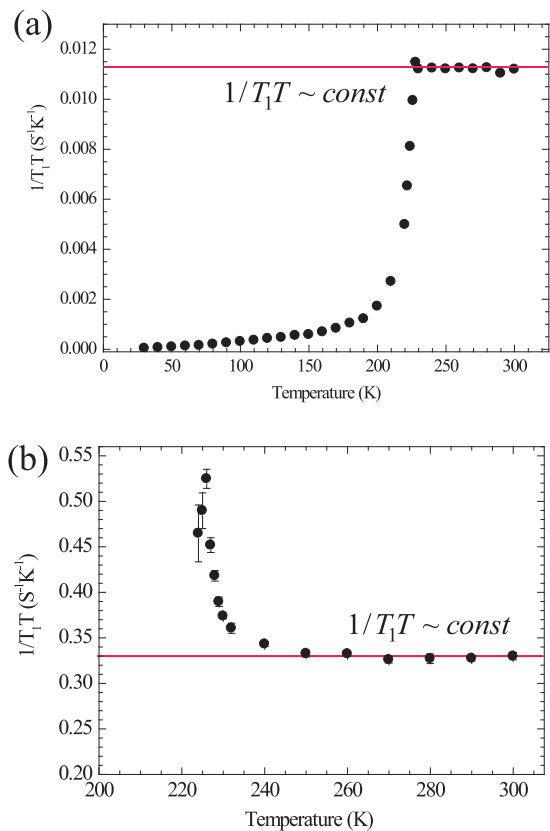


図3: $1/T_1T$ の温度依存性 (a) O' サイト (b) Cd サイト

において内部磁場が観測された 150K では異常は観測されなかった。

3: 絶縁体相のスペクトル

図 4 (a) に絶縁体相の 200K、4.2K での ^{17}O -NMR スペクトルを示す。O' サイトのスペクトルは内部磁場がキャンセルするので中心に位置し、O サイトのスペクトルは中心から左右に大きくシフトしている。200K と 4.2K で形状はほとんど変化しないがスペクトルの中心から求めた最大内部磁場は $H_{int}=1.15$ Tesla(200K) から $H_{int}=1.27$ Tesla(4.2K) に増加した。Cd サイトスペクトルは中心から 20 MHz 程度離れた周波数まで信号を確認できたため、最大内部磁場は少なくとも $H_{int} \sim 2$ Tesla(4.2K) 程度であると予測できる。これにより、 T_{MI} 以下での反強磁性秩序あるいは SDW の可能性が示された。次に、ゼロ磁場の NMR 測定を行った(図 4 (b))。その結果、O サイトの 5 本の鋭い NMR スペクトルを得ることに成功した。5 本の分裂は電気四重極相互作用によるもので、この結果は O サイトの内部磁場の大きさや結晶軸に対する方向がユニークに決まっていることを意味する。すなわち、反強磁性秩序はコリニア(共線的)でコメンシュレート(整合)である。四重極分裂の大きさから内部磁場の大きさは 1.26Tesla、方向は O サイトを含むミラー面に垂直(図 4(c) の x 軸)であることがわかった。

[まとめ]

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の粉末試料について ^{113}Cd , ^{17}O -NMR 測定を行った。その結果、 T_{MI} 以下で反強磁性秩序が生じ、内部磁場の方向は O サイトを含むミラー面に垂直(図 4(c) の x 軸)であることがわかった。一方、金属相において強磁性的な揺らぎを示唆しているが、絶縁体相において反強磁性秩序していることから、Cd サイトの $1/T_1T$ の臨界発散は反強磁性的な揺らぎである。今後の課題としてフラストレーションがあるにもかかわらず $T_N = 226\text{K}$ で磁気秩序している理由や磁気秩序後のスピン構造、金属相での揺らぎを解明することが挙げられる。

[参考文献、学会発表]

- (1) A.W.Sleight, Solid State Commun. 14, 357 (1974)
- (2) D.Mandrus, Phys.Rev.B 63 (2001) 195104
- (3) 第 63 回 日本物理学会春季年会「パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の ^{17}O -NMR 測定」

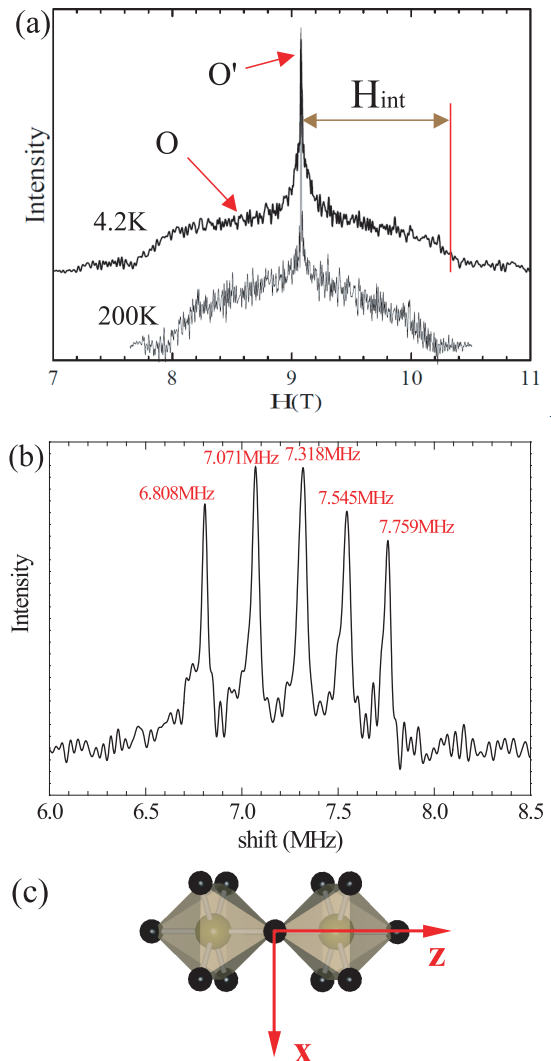


図 4: (a) 絶縁体相の ^{17}O -NMR スペクトル (b) ゼロ磁場 O サイトスペクトル (c) O サイトの電場勾配の主軸