

パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における金属非金属転移

物質系専攻 47-106001 石川 洵

指導教員：中辻 知 (准教授)

キーワード：5d 電子、パイロクロア格子、金属絶縁体転移、スピン軌道相互作用

【背景】

パイロクロア型酸化物はその結晶構造に起因して幾何学的フラストレーションを内在し、多様な物性を発現するため、精力的に研究されてきた。たとえば、4d/5d 遷移金属パイロクロア酸化物では、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ におけるカイラリティ起源の異常 Hall 効果や、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における金属絶縁体転移など、多くの新奇な伝導現象が見つかっている。[1,2,3]

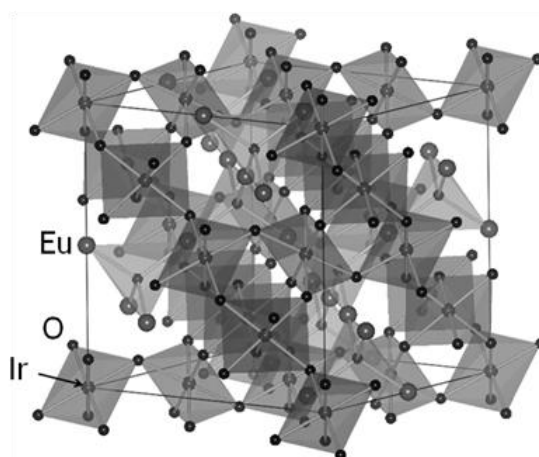
本研究で着目するパイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は Ir(5d) の強いスピン軌道相互作用を反映した新奇な電子相の出現が期待される系である。希土類 R サイトを系統的に置換する研究によりイオン半径の減少に伴い伝導特性が金属から絶縁体に変化することが知られている[4, 5]。中でも $\text{R}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$ についてはそれぞれ 120 K, 117 K, 33 K において金属絶縁体転移を示すことから注目を集めている[5]。しかしながら、4.2 K まで金属的伝導を保つとする報告[4]があることから分かるように試料依存性があり、このことが本系の金属絶縁体転移の機構解明を困難にしていた。そこで我々は希土類イオンが非磁性であり、最も直接的に金属絶縁体転移の研究が可能な $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ に着目し、その本質的物性と金属絶縁体転移の機構の解明を目指し単結晶を用いた物性測定と組成との相関の研究を行った。

【実験】

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の単結晶は KF によるフラックス法で育成した。得られた単結晶の結晶構造は 4 軸 X 線回折によってパイロクロア構造であることが確認された[6]。電気抵抗、比熱および dc 磁化は Quantum Design 社製の物理特性測定装置 (PPMS) および SQUID 磁束計 (MPMS) によりそれぞれ測定した。元素組成と物性との相関を調べるため、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により組成分析を行った。

【結果と考察】

試料 #1, #2, #3 の電気抵抗の温度依存性を図 2 に示す。いずれの試料も 120 K から 100 K で幅広い極小となり、低温に向かって増大する傾向を示す。ここで、電気抵抗の温度微分 (内挿図) が折れ曲がる 120 K を転移温度と定義した。転移温度より高温で電

図 1. $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の結晶構造

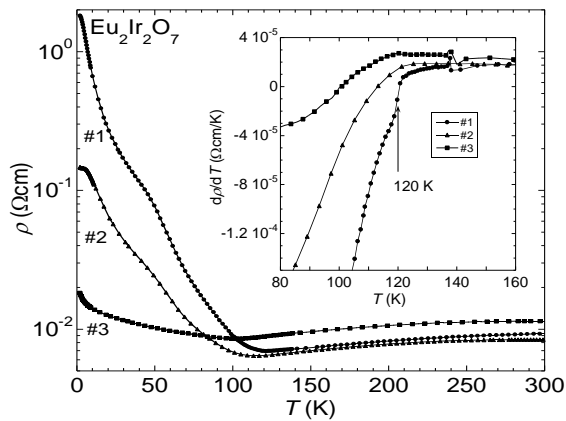


図 2. $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電気抵抗とその温度微分(内挿図)の温度依存性。

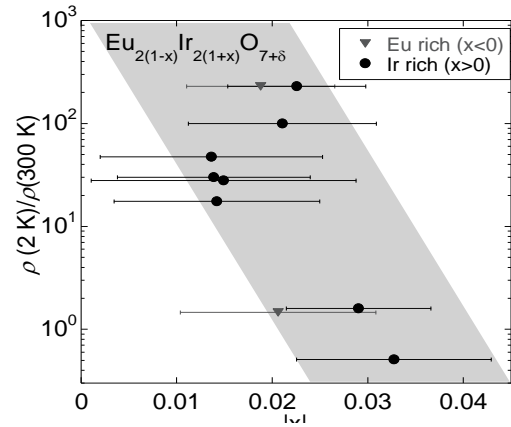


図 3. 電気抵抗比 $\rho(2\text{ K})/\rho(300\text{ K})$ と化学量論比からのずれ x の関係。

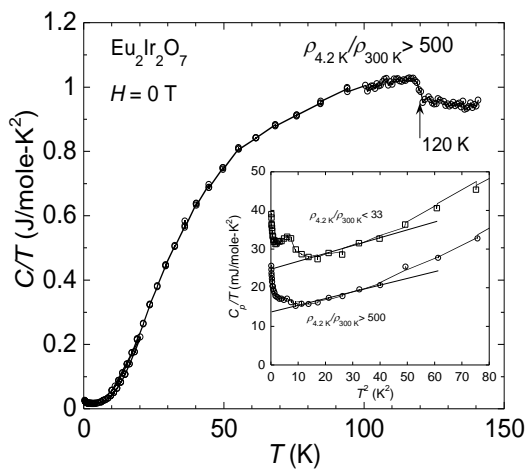


図 4. $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の C_p/T の温度依存性。内挿図: 絶縁体的/金属的試料の C_p/T vs T^2 プロット。

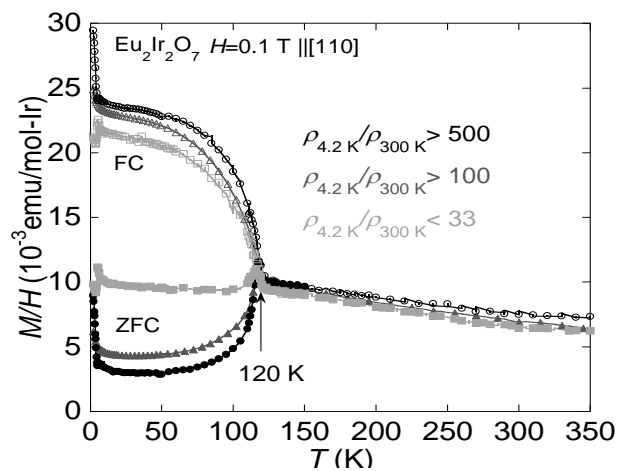


図 5. $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の絶縁体的/金属的試料の磁化率の温度依存性。

電気抵抗は正の傾きをもち金属的であるが、その絶対値は $\sim 10\text{ m}\Omega\text{cm}$ と比較的大きな値をとる。これは Ioffe-Regel 極限の $1.3\text{ m}\Omega\text{cm}$ を超えており、この温度領域での伝導がインコヒーレントであることが分かる。一方、転移温度より低温での電気抵抗の増大は試料に大きく依存する。最も絶縁的な試料でも電気抵抗率は数 Ωcm 程度にとどまり、絶縁体と呼ぶには電気抵抗が小さすぎる。そこで我々はこれを金属”非金属”転移と呼ぶことにする。

次に、電気抵抗の試料依存性が何に起因するのかを明らかにすべく、EDX による組成分析を行い、Eu/Ir の比を測定した。組成式 $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_{7+\delta}$ を仮定し、化学量論比からのずれ x と電気抵抗比 $\rho(2\text{ K})/\rho(300\text{ K})$ との関係求めた(図 3)。 x はどの試料についても 4% 以下であり、組成のわずかなずれに対して低温での電気抵抗は敏感に依存し、化学量論比に近いほど絶縁性が増すことを明らかにした。

また、比熱には電気抵抗の転移温度と一致する 120 K で明確な飛びが見られ、バルクの転移であることを示す結果を得た(図 4)。また、低温での比熱を測定し電子比熱係数 γ を見積もったところ、絶縁体的/金属的な試料においてそれぞれ $\gamma = 13\text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$, $24\text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$ という値を得た。金属的な試料での γ の増大は、化学量論

比からのずれによりキャリアドーピングが起きている可能性を示唆する。

磁化率も電気抵抗・比熱と同じく 120 K で磁気転移を示し、転移温度以下で磁場中冷却(FC)とゼロ磁場冷却(ZFC)との間にヒステリシスを示す(図 5)。この磁気転移は μ SR により長距離整合磁気秩序への転移であることが明らかにされた[7]。また、磁気異方性を調べるために結晶軸方向[100],[110],[111]それぞれに磁場を印加し磁化率を測定したところ、磁場方向依存性は見られず等方的なスピン構造を示唆する結果を得た。さらに興味深いことに磁気転移は試料の質にさほど依存しないことを明らかにした。

【結論】

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の単結晶を用いて、その物性と組成との相関を研究した。電気抵抗の振る舞いは組成に敏感に依存し化学量論比に近いほど絶縁性が増すことを明らかにした。一方で、磁化率の測定から磁気転移は試料の質にほとんど依存しないことが分かった。このことから、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における金属非金属転移は磁気転移が駆動している可能性が高いと考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara, and S. Onoda: Phys. Rev. Lett. **99** 037203 (2007).
- [2] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura: Science **291** 2573 (2001).
- [3] 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).
- [4] D. Yanagishima, and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2880 (2001).
- [5] K. Matsuhira, M. Wakeshima, R. Nakanishi, T. Yamada, A. Nakamura, W. Kawano, S. Takagi, and Y. Hinatsu, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 043706 (2007); K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 094701 (2011).
- [6] J. N. Millican, R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, Y. Machida, Y. Maeno, and J. Y. Chan, Mater. Res. Bull. **42**, 928 (2007).
- [7] S. Zhao, J. M. Mackie, D. E. MacLaughlin, O. O. Bernal, J. J. Ishikawa, Y. Ohta, and S. Nakatsuji, Phys. Rev. B **83**, 180402(R) (2011).

【論文・学会発表】

1. F. F. Tafti, J. J. Ishikawa, A. McCollam, S. Nakatsuji, S. R. Julian “Pressure Tuned Insulator to Metal Transition in $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ” preprint; arXiv:1107.2544v1 (2011).
 2. Ishikawa J. J., Ohta Y., Machida Y., Nakatsuji S., 「Low temperature properties of single crystalline $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 」, 『International Conference on Frustration in Condensed Matter』 2011/1 (ポスター)
 3. 石川 洵、大田健雄、町田 洋、中辻 知 「パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 単結晶における金属非金属転移」 『フラストレーションが創る新しい物性 第7回トピカルミーティング』 2011/7 (口頭)
 4. 石川 洵、大田健雄、町田 洋、中辻 知 「 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 単結晶の磁場中輸送特性」 『日本物理学会 2011 年秋季大会』 2011/9 (口頭)
 5. 石川 洵、Eoin O’Farrell、中辻 知、「パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 単結晶における磁気転移」 『フラストレーションが創る新しい物性 最終成果報告会』 2012/1 (ポスター)
- 他、国内ポスター発表 2 件、国内口頭発表 1 件