

金属絶縁体転移を示すパイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における元素置換効果

物質系専攻 47116032 長島一成

指導教員：廣井善二（教授）

キーワード：金属絶縁体転移、反強磁性転移、パイロクロア酸化物、置換効果、キャリアドープ

【背景】

近年、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ や $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ など、5d 遷移金属元素を含むパイロクロア酸化物における金属絶縁体(MI)転移が注目されている。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の結晶構造は立方晶系で $\text{Fd-}3\text{m}$ の空間群に属し、図 1 に示すように、頂点を共有する OsO_6 八面体のネットワークと CdO 正四面体のネットワークからなる。

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は、図 2 に示すように 227 K において常磁性金属から反強磁性絶縁体への相転移を示す[1, 3]。結晶構造の変化を伴わないため、純粋な電子相転移として注目されている。金属相のバンド構造が、電子バンドと正孔バンドの両方がフェルミ準位を横切る半金属的なものであること[2]や、絶縁体相が珍しい all-in/all-out の磁気構造をもつこと[3]が報告されている。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の MI 転移は、磁気秩序に伴い電子バンドが上に、正孔バンドが下に移動してエネルギーギャップを形成するために起こると考えられているが、その発現機構は実験的にも理論的にも未解明である。

Os よりも価電子数が 1 個少ない Re を含む $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、図 2 に示すように低温まで金属的な振る舞いを示す。また、200 K において二次の構造相転移、120 K において一次の構造相転移、そして 1 K において超伝導転移を示す。

本研究の目的は、Os サイトの電子状態を制御することにより、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の MI 転移の発現機構を調べることである。具体的には、Os サイトの一部を Re で置換した固溶体 $\text{Cd}_2(\text{Os}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{O}_7$ を合成し、物性測定を行った。

【実験方法】

試料の作製

これまで固溶体 $\text{Cd}_2(\text{Os}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{O}_7$ を合成したという報告はない。本研究では仕込み組成、温度、圧力、出発物質などを変えて様々な条件で固溶体の合成を試み、合成条件の最適化を行った。その結果、以下の固相反応により固溶体 $\text{Cd}_2(\text{Os}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{O}_7$ ($0.001 \leq x \leq 0.1$) の多結晶試料を得た。

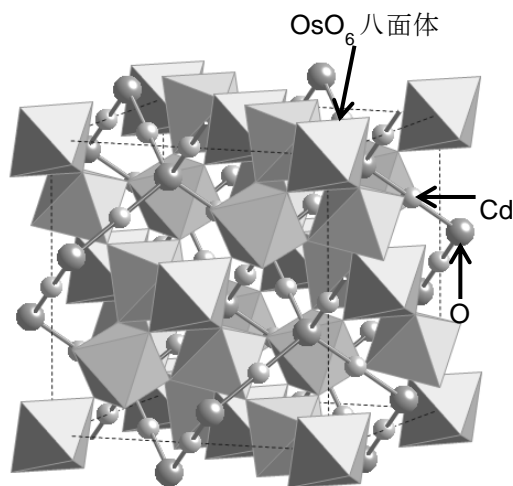
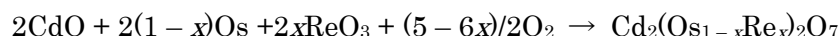


図 1 パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の結晶構造。

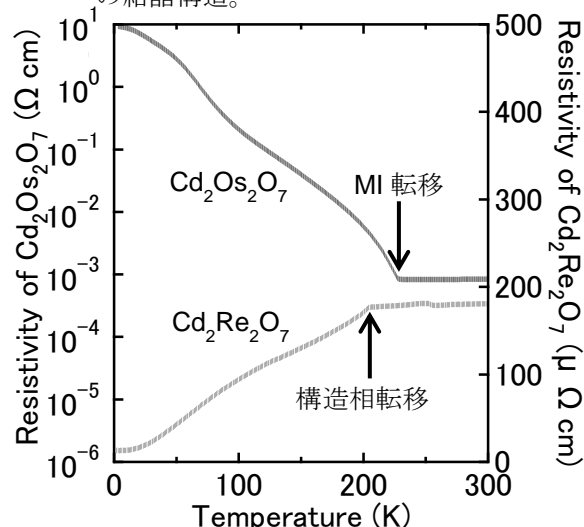


図 2 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ および $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の単結晶の電気抵抗率の温度依存性。

試薬の CdO, Os および ReO₃ の混合物 (約 130 mg) をペレット(5 mmφ)にし、酸素供給材の Ag₂O₂(約 130 mg)とともに、内部を真空にした石英管(10 mmφ×約 15 cm)に封じ、750°Cで 48 時間加熱することにより合成した。ペレットと Ag₂O₂は石英ウールで隔離した。

Cd₂Os₂O₇多結晶は、CdO および Os の試薬を用いて固溶体と同様の手順で作製した。加熱温度は 800°Cとした。Cd₂Re₂O₇は、CdO, Re および ReO₃の試薬の混合物(重量約 150 mg)をペレット状にし、内部を真空にした石英管に封じ、650°Cで 48 時間加熱して作製した。

試料の評価および物性測定

構造決定に粉末 X 線回折(粉末 XRD)法を用いた。電気抵抗率および Hall 係数の測定には、Quantum Design 社の Physical Properties Measurement System を用いた。電気抵抗率は 4 端子法、Hall 係数は 6 端子法によって測定した。磁化を Quantum Design 社の Magnetic Properties Measurement System の SQUID 磁束計を用いて測定した。

【結果および考察】

図 3(a)に Cd₂(Os_{1-x}Re_x)₂O₇ の 622 反射付近の粉末 XRD パターンを示す。x は仕込み組成である。x = 0.001–0.1 のピークは、純粋な Cd₂Os₂O₇(x = 0)と Cd₂Re₂O₇(x = 1)の間に位置しており、Os サイトの一部が Re で置換されたことが分かる。図 3(b)には Cd₂(Os_{1-x}Re_x)₂O₇ の格子定数の仕込み組成依存性を示す。格子定数の仕込み組成依存性は Vegard 則によく従っており、均一な試料が合成できたと考えられる。

図 4 に Cd₂(Os_{1-x}Re_x)₂O₇ の電気抵抗率の温度依存性を示す。いずれの試料も T_{MI} = 227 K を境に、温度によらず一定値をとる振る舞いから温度低下とともに増加する振る舞いへと転じる折れ曲がりを示した。磁化測定で 227 K における反強磁性転移が観測されたことから、固溶体の MI 転移は、Cd₂Os₂O₇ と同一の機構によると考えられる。低温における固溶体の電気抵抗率は、Re 濃度の増加とともに減少する。これはキャリアドーピングによるものと考えられる。

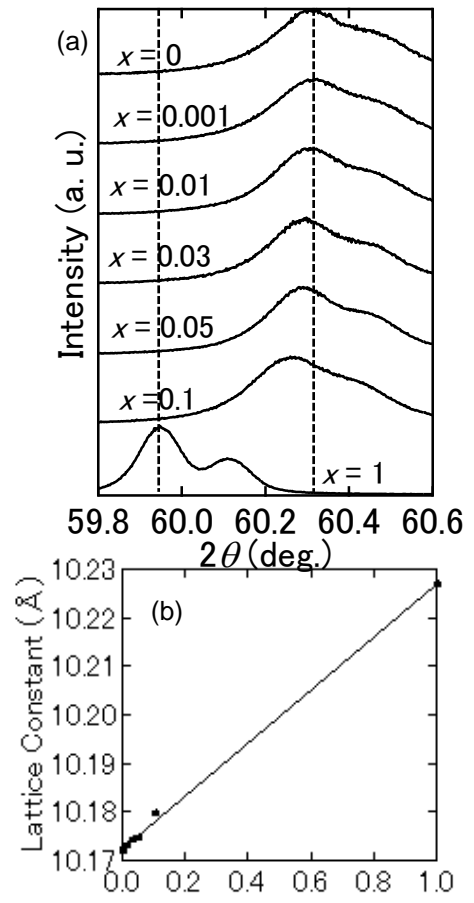


図 3 (a) Cd₂(Os_{1-x}Re_x)₂O₇ の 622 反射付近の粉末 XRD スペクトル。点線は Cd₂Os₂O₇ および Cd₂Re₂O₇ のピーク位置を示す。(b) Cd₂(Os_{1-x}Re_x)₂O₇ の格子定数の仕込み組成依存性。直線は Cd₂Os₂O₇ と Cd₂Re₂O₇ の点を結ぶ。

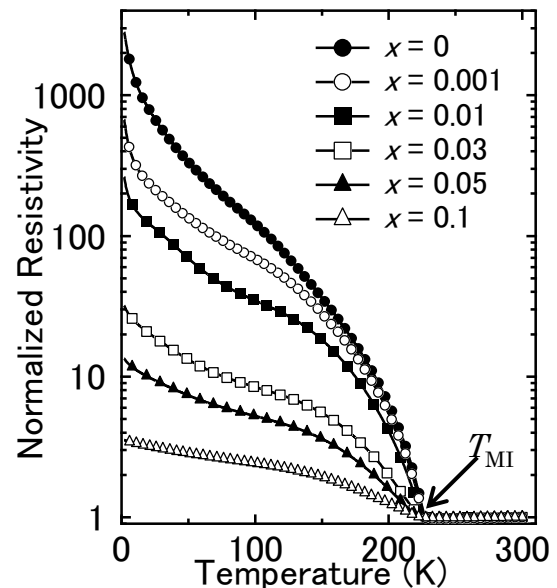


図 4 Cd₂(Os_{1-x}Re_x)₂O₇ の電気抵抗率の温度依存性 (矢印は MI 転移点)。すべての試料の 300 K における電気抵抗率が 1 となるように規格化した。

図 5 に $\text{Cd}_2(\text{Os}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{O}_7$ の Hall 係数の温度依存性を示す。Hall 係数は T_{MI} 以上で温度に依存しない小さな負の値をとり、180-170 K から減少し始め、およそ 60 K で極小となった後、温度低下とともにゼロに向かって増大した。 T_{MI} 以下での Hall 係数の絶対値は Re 濃度の増大とともに小さくなった。Hall 係数 R_{H} は正孔の濃度 n_{h} 、易動度 μ_{h} 、電子の濃度 n_{e} 、易動度 μ_{e} 、素電荷 q を用いて、 $R_{\text{H}} = (n_{\text{h}}\mu_{\text{h}}^2 - n_{\text{e}}\mu_{\text{e}}^2)/q(n_{\text{h}}\mu_{\text{h}} + n_{\text{e}}\mu_{\text{e}})^2$ と表される。キャリア濃度が高いほど R_{H} は小さくなるので、Re 置換によってキャリアがドーピングされたことが分かった。

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の金属相は図 6(a) のようなバンド構造をとることが分かっており [2]、絶縁体相は図 6(b) のようなバンド構造をとると考えられている。Re 置換によって MI 転移と反強磁性秩序は失われず、転移点も変化しないので、固溶体の絶縁体相は $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ と同様のバンド構造をとると予想される。電気抵抗率 ρ が $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/T)$ で表されると仮定して、ギャップ幅 Δ を求めると、Re 濃度の増大とともに Δ は小さくなることが分かった。ギャップ幅が狭まるとより多くのキャリアが熱励起されるので、Re 置換によるキャリア数の増大を説明できる。つまり、本研究で得られた結果は、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の MI 転移に対するバンドモデルが正しいことを示している。

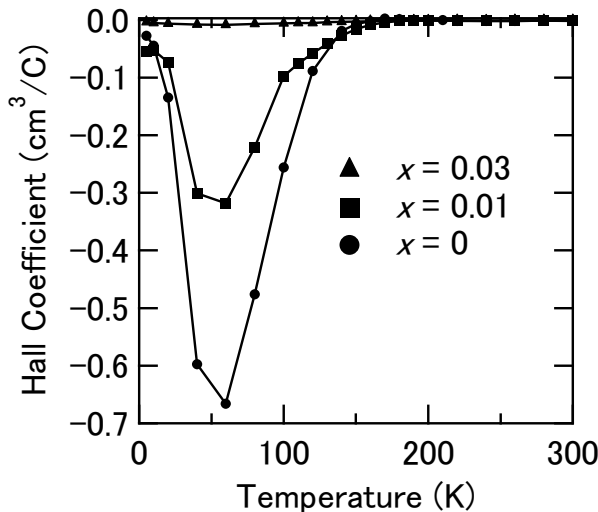


図 5 $\text{Cd}_2(\text{Os}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{O}_7$ の Hall 係数の温度依存性。

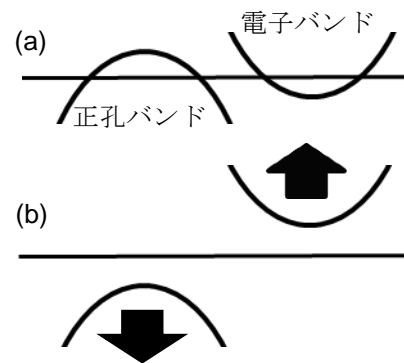


図 6 (a) T_{MI} 以上における $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のバンド構造 [2]。バンドがフェルミ準位と交わるため、金属的な振る舞いを示す。(b) T_{MI} 以下における $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のバンド構造の想像図。正孔バンドが下に、電子バンドが上に移動して絶縁化すると考えられる。

【結論】

固溶体 $\text{Cd}_2(\text{Os}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{O}_7$ ($0.001 \leq x \leq 0.1$) の多結晶試料の作製に成功した。固溶体は金属絶縁体転移と反強磁性秩序を示し、転移点は Re 濃度によらず 227 K で一定であった。低温における電気抵抗率および Hall 係数は Re 濃度の増大とともに抑制されたので、Re 置換によってキャリアがドーピングされていることが分かった。本研究で得られた結果は、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移が電子バンドと正孔バンドの両方の移動によるギャップ形成を伴うことを支持した。

【参考文献】

- [1] A.W. Sleight *et al.*, Solid State Commun. 14, 357 (1974).
- [2] H. Harima, J. Phys. Chem. Solids 63, 1035 (2002).
- [3] J. Yamaura *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 247205 (2012).

【学会発表】

第 68 回 日本物理学会(2013.9 徳島大学)

「5d パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ および $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ に対する元素置換効果」