

論文内容の要旨

論文題目 Metal-Insulator Transition and Superconductivity in Pyrochlore-Type Transition Metal Oxides

(パイロクロア型遷移金属酸化物における
金属絶縁体転移および超伝導)

氏名 花輪 雅史

【緒言】近年、物性物理において遷移金属酸化物中の遍歴性・局在性電子の性質が注目され研究がなされてきた。その結果、高温超伝導・金属絶縁体転移・巨大磁気抵抗・電荷／軌道／スピン整列などのさまざまな興味深い物性が発見されている。これらの研究のほとんどは銅・マンガンを含むペロブスカイト型化合物によってなされており、また酸化物の超伝導体は基本構造がスピネル・ペロブスカイト・岩塩型の化合物においてのみ報告されていた。

遷移金属酸化物においてパイロクロア型酸化物はスピネル・ペロブスカイトと並ぶ大きな化合物群を形成する。一般的な組成式は $A_2B_2O_7$ で結晶構造は Fig. 1 のようになっており、 A サイトおよび B サイトは Fig. 2 のような頂点を共有した正四面体型ネットワークを形作る。このような正三角形を基本とするネットワークを形成した磁性金属が反強磁性的相互作用を持つ場合 Fig. 3 のように単純な基底状態が考えられない幾何学的なスピンプラストラクションを生じる、そのため電子相関や量子揺らぎの効果が本

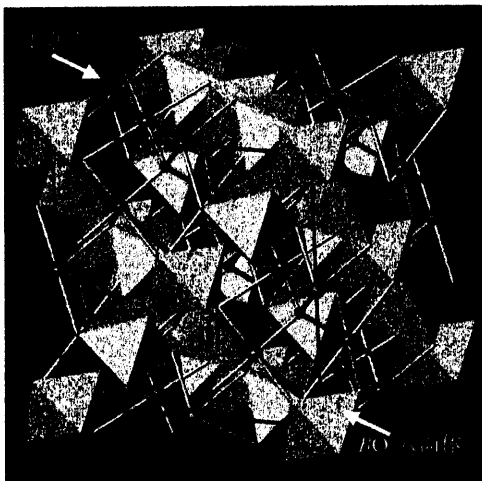


Fig. 1 パイロクロア型酸化物の構造

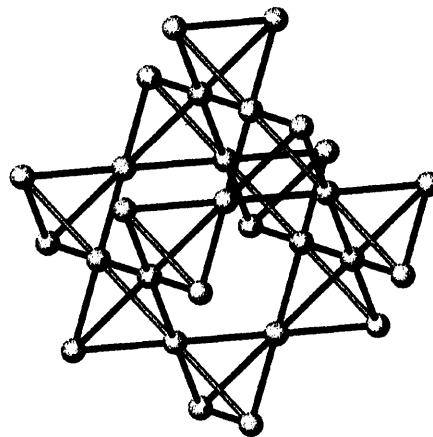


Fig. 2 パイロクロア型酸化物における金属原子ネットワーク

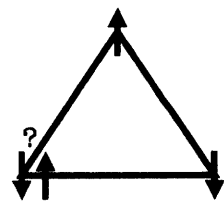


Fig. 3 三つの原子にスピンを反強磁性的に矛盾なく配置できない（幾何学的なスピンプラストラクション）

質的役割を担うと考えられる固体物性の新しい舞台として期待されている。

パイロクロア型酸化物におけるこれまでの物性物理の研究は、前述したような理由からスピンの相互作用に着目したスピングラス・スピンアイスといったものが主であった。本研究ではいままでにあまり研究例のないパイロクロア型酸化物の伝導性に着目し、物質探索をおこなった。

【Cd₂Os₂O₇ における金属絶縁体転移】

Cd₂Os₂O₇はBサイトがOs⁵⁺(5d³)の状態、5dのt_{2g}軌道がちょうど半分占有された電子構造を持ったパイロクロア型酸化物である。同化合物はこれまでの研究で理想的なパイロクロア型の結晶構造を持っていること、T_{MI} = 226 Kで構造変化を伴わない金属絶縁体(Metal-Insulator)転移をおこなうことが知られていた。これまでに無機固体化合物で報告のあるMI転移はすべて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。したがってCd₂Os₂O₇におけるMI転移は純粋な電子相関のみによるものとして注目され、その機構についてはこれまでバンド幅の変化によるMott-Hubbard型・伝導バンドのnestingによるSlater型の転移などが提案されている。本研究ではCd₂Os₂O₇におけるMI転移機構の詳細を明らかにするためにCd₂Os₂O₇およびその置換体の合成・物性測定を行った。

Cd₂Os₂O₇はCdO/OsO₂を等mol比で混合し、真空封入した石英管中800°Cで72時間焼成することによって粉末試料として得られる。得られた試料を用いて、電気抵抗率・磁化率・比熱の測定を行った。Fig. 4に測定結果を示す。

Cd₂Os₂O₇はT > T_{MI}で非常に良い金属的伝導を示す。またその磁化率はCurie-Weiss則に良く一致しWeiss constant θが約-500となり、非常に強い反強磁性的相互作用が示唆される。これらの性質はパイロクロア型酸化物としては珍しい。T < T_{MI}では抵抗率が急激に増大しているが、150K程度で飽和し、完全な絶縁体にはなっていないと考えられる。磁化率はT_{MI}より低温側で反強磁性的秩序を示唆する振る舞いを見せるが、その際磁場中冷却(FC)とゼロ磁場冷却(ZFC)に差が見られ、秩序化がおきているとしてもスピンは完全に反平行になっていないと思われる。比熱の測定結果はT_{MI}において二次的な相転移に関連するλ型のピークが測定された。また低温粉末X線回折によってもとめたCd₂Os₂O₇の格子定数の温度変化をFig. 5(白丸)に示す。やはりT_{MI}付近に異常は見られず構造変化は無いと考えられる。

次に転移の詳細を明らかにするためにOsの電子数を変化させた置換固溶体による実験を行った。対象とする系はCdサイトへのY置換によりOsの電子数を5d³→5d²と変化させる。なおY₂Os₂O₇の伝導性については、室温で金属的であるという報告がなされている。合成は

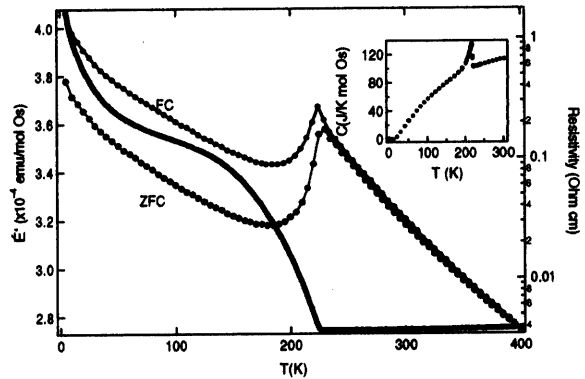


Fig. 4 Cd₂Os₂O₇の帯磁率(左軸)・抵抗率(右軸)・比熱(inset)

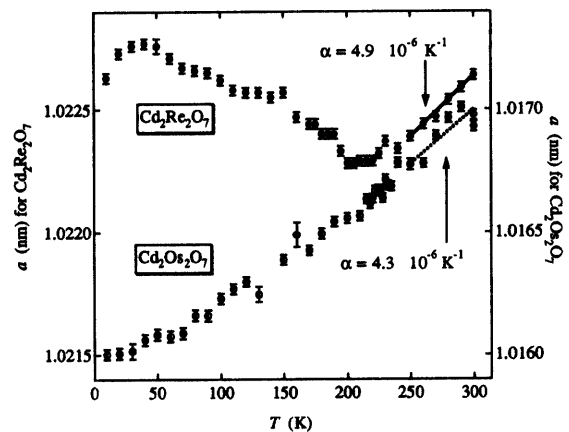


Fig. 5 Cd₂Os₂O₇およびCd₂Re₂O₇の格子定数(立方晶)の温度変化

原料の CdO を必要量だけ Y₂O₃ にすることでおこない、格子定数 (Fig. 6 inset) から完全固溶していることを確認した。帯磁率の測定結果 (Fig. 6) から Y 量が増えると T_{MI} 以下の温度領域での反強磁性的振る舞いは Y 量 x = 0.5 程度で消え、全体的に常時性的になる。電気抵抗率 (Fig. 7) はやはり x = 0.5 まで転移にかかわる抵抗率の折れ曲がりが見られるが、変化率は x = 0.0 と比べ非常に小さい。以上から転移の痕跡は x = 0.5 まで残存しているが、x = 0.1 程度から MI 転移は急激に抑制されているといえる。比熱の測定結果 (Fig. 8) も x = 0.1 で T_{MI} に見られた λ 型のピークが消失し、同様の結論を与える。また、低温比熱から求めた電子比熱係数 (Sommerfeld coefficient) γ は Y 量に関して単調増加して金属的傾向が増しており、銅酸化物高温超伝導体関連物質での Mott-Hubbard 型 MI 転移とはまったく逆の傾向を示している。

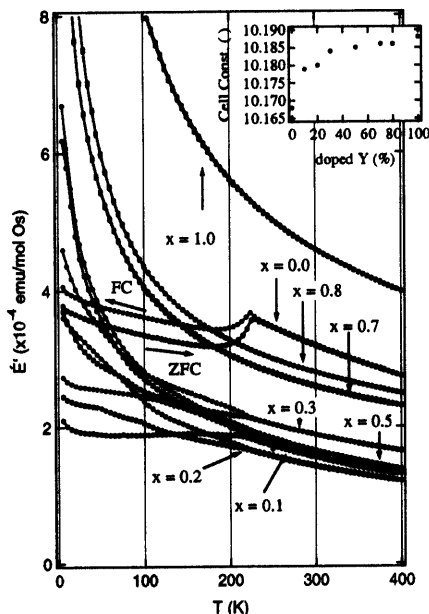


Fig. 6 (Cd_{1-x}Y_x)₂Os₂O₇ の帯磁率および格子定数 (inset)

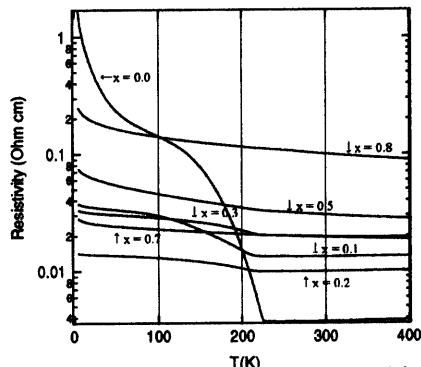


Fig. 7 (Cd_{1-x}Y_x)₂Os₂O₇ の電気抵抗率

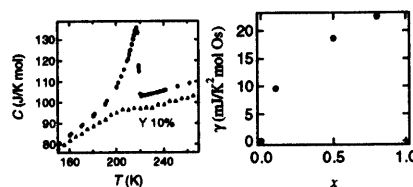


Fig. 8 (Cd_{1-x}Y_x)₂Os₂O₇ の比熱および低温比熱から求めた γ

【Cd₂Re₂O₇ における超伝導および構造相転移】 Cd₂Re₂O₇ は B サイトが Re³⁺(5d⁴) の状態で Cd₂Os₂O₇ と比べると B サイトの電子が一つ多い化合物である。同化合物に関するこれまでの報告は室温での構造が理想的なパイロクロア型であること、4 K 以上の電気伝導度がパイロクロア型化合物には珍しい非常に良い金属であることなどがある。そこで単結晶を合成しさらに詳細な物性を測定した。

Cd₂Re₂O₇ 単結晶は真空封入石英管中 800°C・72 時間の条件、反応式 2CdO + 5/3ReO₃ + 1/3Re → Cd₂Re₂O₇ で生成する。Fig. 9 に単結晶を用いて測定した帯磁率・抵抗率・比熱の結果を示す。低温の約 1 K で電気抵抗においてゼロ抵抗転移 (Fig. 10) がみられ、パイロクロア型酸化物で初めての超伝導体であることがわかった。この超伝導についてさらに磁場中比熱 (Fig. 11) を測定し、超伝導パラメーター (Table 1) を決定した。T_c が低いので比熱が低温側に向かってどのように減少していくか考えるにはデータが不足しているが、超伝導転移におけるエントロピーバランスを考

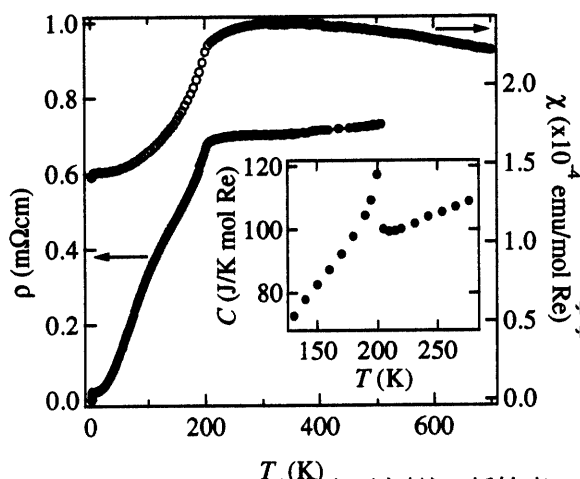


Fig. 9 Cd₂Re₂O₇ の帯磁率 (右軸)・抵抗率 (左軸)・200 K 近傍の比熱 (inset)

ず。低温の約 1 K で電気抵抗においてゼロ抵抗転移 (Fig. 10) がみられ、パイロクロア型酸化物で初めての超伝導体であることがわかった。この超伝導についてさらに磁場中比熱 (Fig. 11) を測定し、超伝導パラメーター (Table 1) を決定した。T_c が低いので比熱が低温側に向かってどのように減少して

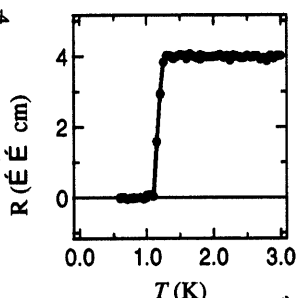


Fig. 10 Cd₂Re₂O₇ のゼロ抵抗転移

どのように減少していくか考えるにはデータが不足しているが、超伝導転移におけるエントロピーバランスを考

慮すると BCS 理論で説明される s 波の超伝導であると考えられる。高温側の物性の挙動については $T_s = 200$ K にすべて何らかの異常が認められる。帯磁率は T_s 以上で 320 K を頂点とした緩い弧を描き、 T_s 以下では急激に減少し最低温で 65% 程度まで値が減少する。電気抵抗も T_s 以上ではほとんど温度依存性が無く金属性はあまり良くないが T_s 以下で急激に減少し良い金属になる。これらのデータから $T_s = 200$ K において何らかの転移があると思われるが、比熱からは二次転移を示唆する λ 型ピークが観測される。また Fig. 5 に示されているとおり格子定数の温度依存性においても T_s で異常が見られている。この結果から T_s において何らかの構造変化がおきていると考えられるので、さらに単結晶を用いて測定をおこなったところ室温での構造の空間群 $Fd\bar{3}m$ の消滅則に反する反射が観測された。この結果から考える低温側の空間群は $F\bar{4}3m$ であり、その場合 Re がつくる B サイトのネットワークは Fig. 13 のように正四面体の一つおきに伸び縮みしたようになる。

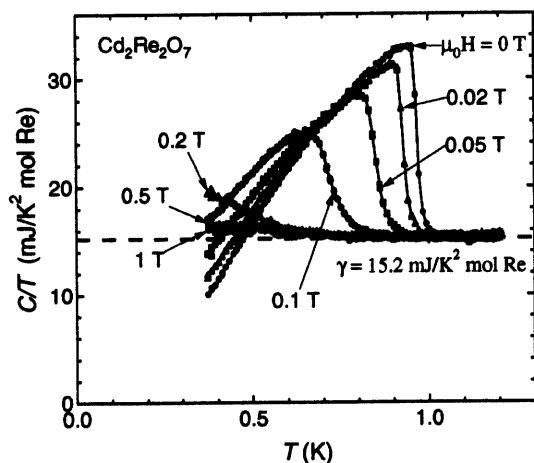


Fig. 11 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の T_c 付近での比熱の磁場依存性

Table 1 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導パラメーター

Critical temperature	T_c (K)	0.97
Upper critical field	$\mu_0 H_{c2}(0)$ (T)	0.29
Thermodynamic critical field	$\mu_0 H_c(0)$ (T)	0.015
Lower critical field	$\mu_0 H_{c1}(0)$ (T)	0.002
Coherence length	$\xi_{\text{GL}}(0)$ (nm)	34
Penetration depth	$\lambda(0)$ (nm)	460
Ginzburg-Landau parameter	$\kappa(0)$	14
Superconducting gap	$2\Delta_0/k_B T_c$	3.6
Sommerfeld coefficient	γ (mJ/K ² mol Re)	15.2
Jump in specific heat	$\Delta C_p/\gamma T_c$	1.14

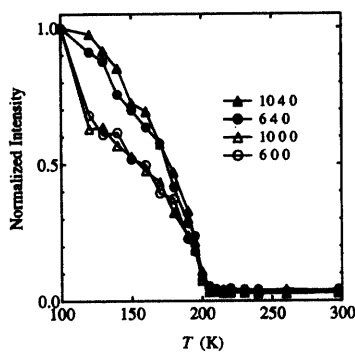


Fig. 12 空間群 $Fd\bar{3}m$ の消滅則に反する反射の強度 ($\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$)

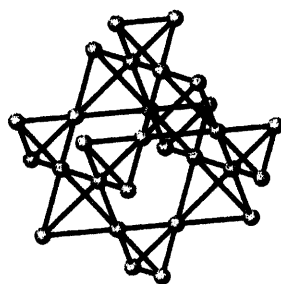


Fig. 13 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 低温構造の B サイトネットワークのモデル