

# 論文内容の要旨

論文題目    A Study of Electronic Properties in Pyrochlore-type Molybdates  
(パイロクロア型モリブデン酸化物における電子物性の研究)

氏名        田口 康二郎

本論文ではパイロクロア型モリブデン酸化物  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  に関して、輸送現象測定および光学測定によってその電子物性を明らかにした。パイロクロア構造(図1)においては、Mo-副格子は、頂点共有した四面体で構成されている。このような格子構造のため、磁気イオン間に反強磁性的な相互作用がはたらくとき、スピン間に幾何学的フラストレーションと呼ばれるフラストレーションが生じる。このような幾何学的フラストレーションが、パイロクロア構造の最大の特徴と考えられる。本研究の目的は、溶融結晶を用いて、この系の本質的な輸送特性、電子構造を現代的視点から再び見つめなおして金属絶縁体転移に伴う電子構造変化を明確にし、また、スピンの作る非自明な構造が電荷ダイナミクスに与える影響を明らかにすることである。

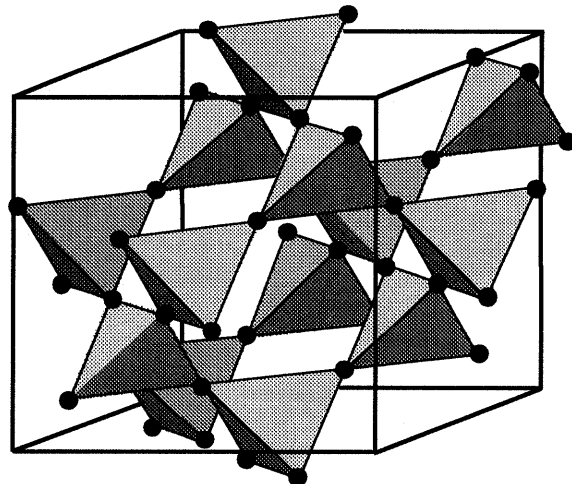


図1 : パイロクロア構造の模式図

希土類イオンが Gd より大きい時は、抵抗率は金属的な温度依存性を示し、それより小さいときは絶縁体的な温度依存性を示す。金属相では、30K 以下の温度領域で、抵抗率は  $T^2$  に比例する振る舞いを見せるが、その係数は R=Sm の場合で、 $5.0 \times 10^8 \text{ } \Omega \text{ cm/K}^2$  と非常に大きな値を示し、モット転移近傍の金属であることを示唆する。また、抵抗率は室温付近で飽和し、非金属的な温度依存性へと変化する。このような振る舞いは、動的平均場理論で予想されているような、コヒーレント-インコヒーレントクロスオーバーとして理解することができる。輸送現象測定および磁化の測定から得られた電子相図は、過去に焼結体試料に対して得られている相図とほぼ一致するものである。さらに、金属の  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  と絶縁体の  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  に対して反射率の温度変化を測定し、光学伝導度スペクトルを導き、その電子構造変化を議論した。両者のスペクトルを比較すると、強い電子相関効果を反映して、1 eV 以上の大きなエネルギースケールで電子構造の変化が起こっている。さらに、 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  のスペクトルは金属的なスペクトルであるが、通常の金属に見られるようないわゆるドゥルーデピークは極めてウェイトが小さく、インコヒーレントな中赤外吸収が支配的である。一方、絶縁体の  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  においては、10 K におけるギャップが 0.1 eV あるいはそれ以下であり、抵抗率から求めたギャップの大きさが小さいことと符号している。 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  においては、10K における  $1/\omega$  に比例するような形状から、温度の上昇とともに 0.55 eV 付近を等吸収点として低エネルギー側のウェイトが高エネルギー側に移動し、よりインコヒーレントな形状へと変化していく。高々 300 K の温度変化に対して、スペクトルの変化は 2eV 以上にまでおよび、強相関電子系の特徴を明確に示している。また、10 K において 0.1 eV 以下にかろうじて存在したドゥルーデピークが 290 K においてはほとんど消失して、フラットなスペクトルの形状へと変化している。このような光学伝導度スペクトルの温度変化は、動的平均場理論で予言されているような、フェルミレベル付近のコヒーレンスピークの消失として理解することができる。

次に  $T_C$  がおよそ 90 K の遍歴電子強磁性体である  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  に対してホール効果の測定を行った。図 2 に抵抗率、磁化、中性子の磁気散乱強度の温度依存性を示す。 $T_C$  で (200) 反射の強

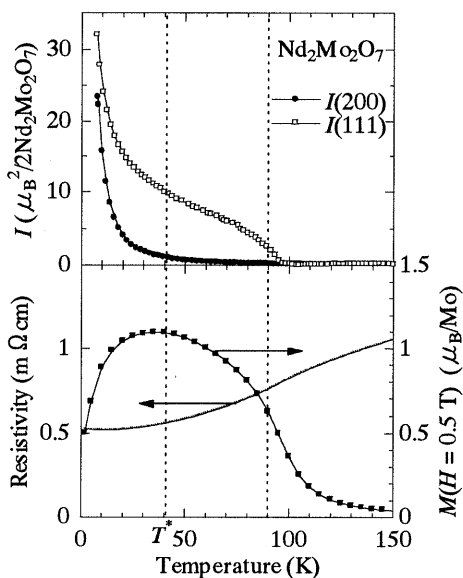


図 2 : 抵抗率、磁化、中性子磁気散乱強度の温度依存性

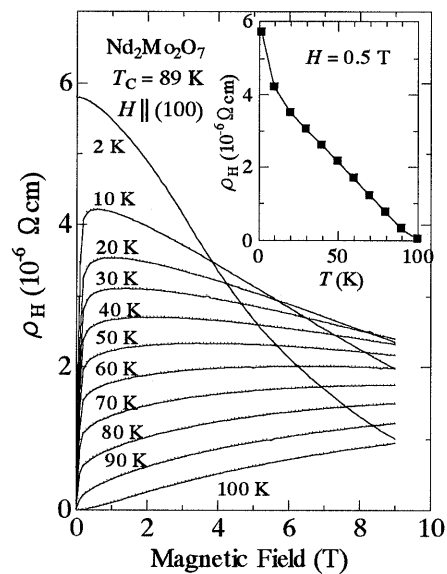


図 3 : ホール抵抗率の磁場依存性 (挿入図は 0.5T での値の温度依存性)

度が立ち上がり、それにもなって一様磁化が現れる。40K 付近にもう一つ別のクロスオーバー温度があり（以後、 $T^*$ と呼ぶことにする）、この温度以下で(111)反射の強度が急速に強くなり、一様磁化が減少に転じる。 $T_c$ では主にMoのモーメントが強磁性的に整列する。Ndの4fモーメントはこれと反強磁性的に結合しているが整列した大きさはわずかであり、 $T^*$ 以下で顕著になる。重要な点は、両者は正味の磁化の方向から傾いており、アンブレラ構造を作っていることである。8KにおけるMo(Nd)のモーメントの大きさ、傾き角は $1.4\mu_B$ ( $2.2\mu_B$ )、 $10^\circ$ 以下( $70-80^\circ$ )と見積もられる。図3に磁場を(100)方向にかけたときのホール抵抗率の磁場依存性を示す。磁場が小さいとき、正常項は無視できるから、0.5Tにおけるホール抵抗の値は異常項の良い目安になると考えられる。挿入図にこの値を温度の関数としてプロットした。異常項は2Kに至るまで、増大し続けている。より基本的な量であるホール伝導度に変換して、図4に示す。縦伝導度および、中性子回折の結果から求められたMoスピンのみによる磁化の温度依存性も示してある。この図で興味深い点は、縦伝導度とMoの磁化は20K以下で飽和するにもかかわらず、ホール伝導度のみが2Kに至るまで増大していることである。また、もう一つの重要な点は、 $T^*$ 以下で、ホール伝導度に異方性が生じることである。上述のような異常ホール効果の振る舞いは、通常の理論的見地からすると極めて異常なものである。従来の理論によれば、異常ホール抵抗は、低温に向かってゼロになる、あるいは減少することが予想されている。従って、図3に示したホール抵抗率の温度依存性は定性的に全く異なったものである。しかしながら、最近提唱されているベリー位相理論によればこのような振る舞いは自然に理解できる。電子がスピンのバックグラウンドの中をフント結合によって強く相互作用しながらホップするとき、電子のトランスファー積分は $t = t_0 \cos(\theta_{ij}/2) \exp(ia_{ij})$  と変更を受ける。

ここで $t_0$ がもとのトランスファー積分、 $\theta_{ij}$ は*i*サイトと*j*サイトのスピンのなす角、 $a_{ij}$ は一種のゲージ場である。ベリー位相理論では、3サイトのスピンの立体角を張るとき、すなわち、スピнкаイラリティー（図5）が存在するとき、電子はこの立体角に比例する仮想磁場を感じ、これが異常ホール

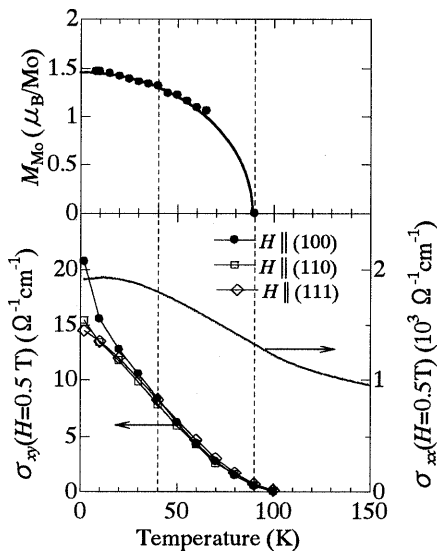


図4：ホール伝導度、縦伝導度、Moのスピンのみによる磁化の温度依存性

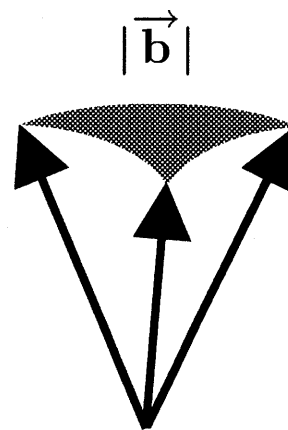


図5：スピнкаイラリティー

効果をもたらす、とされている。この理論によれば、低温に向けて増大する異常ホール効果は、低温に向けてスピンの傾き角が大きくなることによって生じると解釈される。実際、中性子回折の結果から、そのようなスピンの傾き角の増大が確認されている。また、ホール伝導度の絶対値についても、実験値とベリ一位相理論に基づいた計算とでよい一致をみている。

次に3つの物質に対する異常ホール効果の測定の結果について議論した。対象とした物質は  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Sm}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  である。Ca をドーブした試料のみ Mo サイトにホールをドーブしたことに相当し、Y ドーブの試料はバンドフィリングに変化はない。このとき、Ca ドーブされた試料および Y ドーブされた試料の縦伝導度と磁化の大きさは、ノンドーブの試料のそれに比べて高々30%程度の変化である。ところがホール伝導度においてのみ、Ca ドーブの試料において800%という劇的な増大を見せている。Ca ドーピングの役割は主に3つ考えられる。一つ目は不純物散乱をもたらすこと、二つ目は A サイトと Mo の 4 d 電子との磁氣的相互作用を部分的に断ち切ること、そして最後は 4 d 電子のバンドフィリングを変えることである。Y ドーブの試料との比較から、このうち本質的に重要なのはバンドフィリングの変化であることがわかる。ベリ一位相機構の立場からは、自然に説明が可能である。まず、ホール伝導度は、k 空間におけるゲージフラックス密度の積分値として表されるが、ゲージフラックス密度はバンド交差点において鋭いピークをとる。従って、バンドフィリングが変化してフェルミレベルがそのようなバンド交差点を横切るときに、ホール伝導度の大きな変化が期待される。 $t_{2g}$  バンドは全部で 12 本あるから、そのようなバンド交差が起こることは極めて自然なことである。このような機構によって磁化や縦伝導度が大きく変化しないにもかかわらず、ホール伝導度のみが劇的な増大を見せているものと考えられる。

最後に、ホール効果の有限周波数版である光磁気カー効果について議論した。カー回転は本質的に伝導度テンソルの非対角成分によって生じる現象であり、その意味で周波数ゼロの極限でホール効果につながっている。ホール効果の測定を詳細に行った  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  について、光磁気カー効果の測定を行った。1.3 eV 付近および 4.5 eV 付近に見られる構造はそれぞれ、プラズマ端による増強を受けたバンド内遷移、および O 2p から Mo 4d への電荷移動型遷移とアサインされる。1.3 eV でのカー回転角は約  $0.2^\circ$  で、この値は代表的な強磁性体ニッケルの  $0.2^\circ$  やマグネタイトの  $0.3^\circ$ 、あるいは光磁気デバイスとして現在実用化されている材料の  $0.2^\circ$  と同程度の値である。通常の反射率測定より求めた光学伝導度の対角成分  $\sigma_{xx}$  を用いて  $\sigma_{xy}$  に変換すると、カースペクトルの 1.3 eV 付近に見られた明確な構造は消えており、プラズマ端による増強効果によるものであったことを示している。赤外域の  $\sigma_{xy}$  はキュリー温度以下、温度依存性は小さいが、低温に向けて減少するような振る舞いを見せておらず、その意味でペロブスカイト型マンガン酸化物とは対照的な振る舞いである。従って、赤外域の  $\sigma_{xy}$  もスピнкаイラリティーに起因している可能性が強い。