

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550129

研究課題名（和文）金属-絶縁体転移を示すパイロクロア型酸化物における電子相関の研究

研究課題名（英文）Strongly-correlated electron system on pyrochlore-type oxides with metal-insulator transition

研究代表者

加藤 将樹 (KATO MASAKI)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：90271006

研究成果の概要（和文）：

固相反応法によって新しい置換型化合物 $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\square}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) の合成を行った結果、Y, Nd 置換系どちらも $0.0 \leq x \leq 2.0$ の範囲で単一相を得た。磁化率測定の結果、 $x = 0.0$ では金属で一般に見られるパウリ常磁性が確認され、置換量 x の増加に伴って、絶対値が増加し、スピングラスに起因した FC 磁化率と ZFC 磁化率の分岐が確認された。また、電気抵抗率を測定した結果金属絶縁体転移近傍では、強い電子の相互作用である強相関電子系として振る舞っていると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

The pyrochlore ruthenates $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\square}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) have been successfully synthesized by the solid-state reaction. The solid-solution compounds of $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\square}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) undergo a crossover from metallic ($x = 0$) to insulating ($x = 2$) with increasing x . Owing to a localized magnetic moment on Ru site, these compounds with $x > 0.2$ also indicate the spin-glass like behaviors at low temperature ($T < T_{\text{SG}}$). As a result of electric resistivity measurements, the samples with $0.4 \leq x \leq 0.8$ show the metal-insulator transition. In the metallic region, values of electric resistivity obey T^2 dependencies which indicate the strongly correlated electron behaviors in this system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：機能物質化学

科研費の分科・細目：電気・磁氣的機能

キーワード：金属絶縁体転移，電子相関，遷移金属酸化物，スピングラス

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化物高温超伝導体の発見以来、遷移金属化合物における強い電子相関（強相関）に由来する現象が理論・実験両面から興味もたれ、物性研究の一大トピックスとして多くの研究がなされている。この銅酸化物超伝導

体では、2次元正方格子における強い電子相関に基づく反強磁性絶縁体状態にキャリアをドーピングすることによって超伝導状態が現れることから、多くの理論的アプローチはその立場から行われる。その一方、キャリアが過剰に存在し、電子相関が弱い常伝導

状態 (Fermi 液体状態) に、反強磁性的な電子相関の効果を加えることで超伝導が発現するという立場も存在する。いずれにしても、両極限の電子状態、すなわち、反強磁性局在電子状態、Fermi 液体的遍歴電子状態はよく知られているが、その中間状態に位置すると考えられている超伝導状態を含めて統一的に扱うまでに至っていない。この銅酸化物超伝導体に見られるような、局在状態と遍歴状態の狭間にあり、電子間の相互作用が強くなった状態は、一般に量子臨界状態と呼ばれ、超伝導、金属-絶縁体転移、巨大磁気抵抗効果、等々の顕著な物性発現の舞台となると考えられている。

(2) 固体化学的な立場からは、より多くの物質群を提供することにより、この量子臨界状態に対する実験的知見の蓄積を行うことが極めて重要であると考えられる。その意味で、特に最近の顕著な研究は、Takada らによるコバルト酸化物 ($\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$) における超伝導の発見である。この化合物は世界初の Co 酸化物超伝導体であり、母体となる Co 酸化物 ($\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$) の CoO_2 層間に位置する Na を部分的に脱離して、水分子を層間にインターカレートすることにより得られる。この層状遷移金属化合物における超伝導は、 CoO_2 層のキャリアー濃度および層間相互作用がナノスケールで制御され、遍歴的な母体物質の2次元性を高めることにより量子臨界状態となり、超伝導が発現したと考えられる。さらに最近 Kamihara らによって見出された鉄系超伝導体においても、量子臨界状態との関連性が指摘されている。

2. 研究の目的

量子臨界状態を実現させ得る系として、申請者はパイロクロア型酸化物に着目した。パイロクロア酸化物は一般式 $A_2B_2O_7$ で表され、A サイトおよび B サイトからなる副格子は、 A_4 、 B_4 正四面体がそれぞれ独立にその頂点を共有して連なった3次元ネットワークを形成しており、その物性は A、B 元素の種類により多様に変化する。この正四面体の各頂点に磁性を担う原子が存在し、その最近接スピン間相互作用が反強磁性的な場合、いわゆるスピンプラストラーションが生じる。すなわち、次近接相互作用の影響や、磁気モーメントの異方性がない限り、スピンは低温まで秩序状態をとることができない。このような化合物、特に金属的な性質を示す化合物の物性と磁気揺らぎとの関連において非常に興味深く、実際に様々な物性が現れることが知られている。例えば、約 1 K で超伝導転移を示す $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 、巨大磁気抵抗効果を示す $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ などが発見され、このようなスピンプラストラーションによる様々な電氣的、磁氣的物性の宝庫として注目されている。その中で、B

サイトが Ru や Ir であるパイロクロア化合物では、A サイトが Y や希土類元素である場合には Mott 絶縁体になり、低温でスピングラスの性質を示す。また、A サイトが Bi や Pb の場合ではパウリ常磁性を示す金属となる。A 元素のイオン半径が大きくなっていくにつれて電気伝導度が大きくなり、金属-絶縁体転移が起こるために、その転移近傍で物性などのような異常が出るか、また Mott 転移などを伴った場合に超伝導の出現があり得るのかといった点が非常に興味深い。また、このような金属-絶縁体転移近傍の物性を議論する上で、これまでの報告はそのほとんどが $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ 系の物質であり、同様にパウリ常磁性を示す金属である $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ や $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における金属-絶縁体転移近傍の物性はあまり報告されていない。

そこで本研究では、ルテニウムパイロクロア酸化物 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ において、その Pb サイトを Sm や Eu 等の希土類元素で置換した新しい固溶型物質 $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Eu, Sm, Lu}$) を合成し、磁氣的、電氣的性質を調べ、新奇量子物性の探索とその系統的理解を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料合成

$\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Eu, Sm, Lu}$) の試料合成の出発物質には、PbO (レアメタリック製/純度 99.99%)、 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Lu_2O_3 (いずれもレアメタリック製/純度 99.9%)、および RuO_2 (レアメタリック製/純度 99.9%) を用いた。これらを所定比に秤量後、乾式混合し、ペレット状に一軸加圧成形 (98 MPa) したのち、 850°C で 12 h 仮焼し、それらを粉砕後、再度成形した。Y、Nd、Lu 系については、 RuO_2 の昇華を防ぐため、Pt 箔に封入して CIP (Cold Isostatic Press) により 196 MPa で等方加圧を行い、 1250°C で 48 h ~ 72 h 熱処理し、粉砕混合後、熱処理を数回繰り返した。熱処理の後、不純物を取り除くために 13 M の硝酸に浸し、 $x=2$ の組成である $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Lu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 化合物を得た。 $x=0$ の組成である $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ 化合物については 850°C で 60 h の熱処理により合成した。さらに、置換型固溶体 $\text{Pb}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ 、 $\text{Pb}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ および $\text{Pb}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ の合成は、以下のように、 $x=0$ および 2 の試料を出発原料とした固相反応により行った。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ および $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ または $\text{Lu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ をそれぞれ所定比に秤量し、乾式混合、一軸加圧成型した後、同様に Pt 箔に封入して CIP により 196 MPa で等方加圧を行った。得られた成形体を $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ で熱処理し、目的物質を得た。また Eu、Sm 系パイロクロア型酸化物については、 $950 \sim 1150^\circ\text{C}$ で焼成を繰り返し、目的物質である

$\text{Pb}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ および $\text{Pb}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ 化合物を得た。焼結体の焼成温度の決定は、示差熱重量分析 (DTA-TG / 島津製作所 / DTG-50) 測定を用いた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準物質として用い、大気中にて室温から 1200°C まで昇温速度 10°C/min で測定した。

(2) 相同定

得られた試料について、粉末 X 線回折 (XRD: Rigaku / RINT-2200) による相同定を行った。X 線源としてモノクロメータにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線 (管電圧: 40 kV, 管電流: 30 mA) を用い、 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ の走査範囲で測定した。また Si (高純度化学研究所製 / 純度 99% 以上 / 粒子径 2 μm 以下) を用いた内部標準法により格子定数の決定を行った。

(3) 磁化率測定

得られた試料について、超伝導量子干渉 (SQUID) 磁束計 (QUANTUM DESIGN / MPMS-5T) を用い、0.1 T の一定磁場のもと ZFC, FC で 2 K から 300 K までの温度範囲で磁化率測定を行った。ここで、ZFC

(zero-field-cooling) とは、ゼロ磁場中で降温し、磁場を印加した後昇温時に磁化測定する方法、また FC (field-cooling) は、磁場を印加した後降温し、そのまま昇温しながら測定する方法である。

(4) 電気抵抗率測定

電気抵抗率測定は四端子法を用いて行った。直径 0.05 mm の銅線をペレット状に焼結した試料に銀ペーストで接着し、温度範囲 4 K から 300 K で測定した。

4. 研究成果

(1) 合成と相同定

$\text{Pb}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の XRD 測定から、 $0.0 \leq x \leq 2.0$ の全組成領域において単一相が得られ、Y 置換量 x の増加に伴って、回折ピークが高角度側へシフトしていることが確認された。内部標準法によって各試料の格子定数を求めると、置換量 x が増加するに従って連続的に格子定数が減少した。これは、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ および $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の格子定数が、それぞれ 1.0252 nm (PDF#28-0614), 1.0139 nm (PDF#28-1456) であり、Vegard 則に従って連続的に変化したものと考えられ、置換型固溶体が得られていることが確認できた。

$\text{Pb}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の XRD 測定から $0.0 \leq x \leq 2.0$ の全組成領域において単一相が得られ、Nd 置換量 x の増加に伴って、回折ピークが低角度側へシフトしていることが確認された。また、それぞれの組成の格子定数から、 x の小さい (Pb-rich) 組成では $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ の格子定数、 x の大きい (Nd-rich) 組成では $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の格子定数である 1.0342 nm (PDF#28-0673) に近いパターンとなり、Vegard 則に従った連続的な変化はみられなかった。

一方、 $\text{Pb}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の XRD 測定から、 $0.0 \leq$

$x \leq 2.0$ の全組成領域において単一相が得られたことが確認され、置換量 x が増加しても格子定数はあまり変化が見られなかった。これは、 $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の格子定数が 1.0251 nm (PDF#28-0422) であり、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ の格子定数と非常に近い値を示すためだと考えられる。

また、 $\text{Pb}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の XRD 測定結果から、 $0.0 \leq x \leq 1.2$ の組成領域において単一相が得られた。各試料の格子定数から、 $x=1.0$ までは単調に増加したが、 $x=1.2$ ではそれ以上の増加は確認されなかった。このことから、 $x=1.0$ 付近がこの物質の固溶限界であると考えられる。

$\text{Pb}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の XRD 測定から、 $0.0 \leq x \leq 2.0$ の全組成領域において単一相が得られたことが確認され、置換量 x が増加するに従って連続的に格子定数が減少した。これは、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ および $\text{Lu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の格子定数が、それぞれ 1.0252 nm, 1.0059 nm (PDF#34-0471) であり、Vegard 則に従って連続的に変化したものと考えられ、固溶体が得られていることが確認できた。

(2) 磁化率測定

$\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Lu}$) における磁化率の測定結果について、代表的なものとして Y 置換系のもを図 1 に示す。

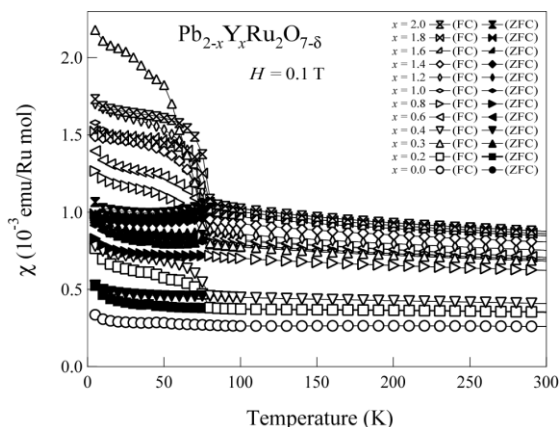


図 1 Y 置換系ルテニウム酸化物の磁化率の温度依存性

$x=0.0$ の $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ は、磁化率の温度依存性がみられないことから、一般の金属と同じくパウリ常磁性を示していると考えられる。

$\text{Pb}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁化率について、Y 置換量 x の増加に伴い、磁化率の絶対値が増加した。このことは、電子の局在性が強まったことによって、1 電子当たりのスピン磁気モーメントが増加したためだと考えられる。また、 $0.2 \leq x \leq 2.0$ の組成で 80 K 付近において FC 磁化率と ZFC 磁化率の分岐がみられた。これは磁性イオン Ru^{4+} の磁気秩序によって低温においてスピンが凍結するスピングラス状態に

なったものだと考えられる。置換量 x の増加に従って、ZFCとFCの分岐の割合が増加し、磁化率の増加が見られた。このことは電子の局在性が強まったことによって、Ru 当たりの平均の磁気モーメントが増加したことに起因すると考えられる。

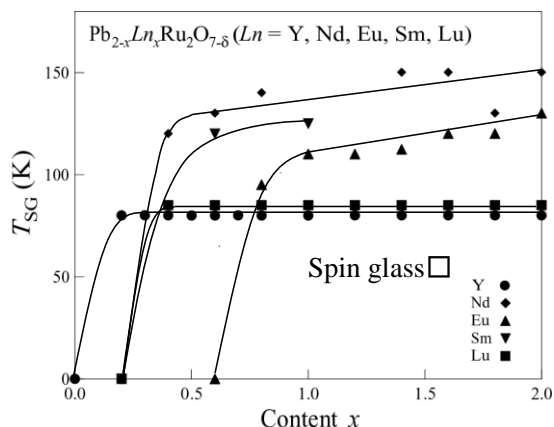


図2 スピングラス温度の組成依存性

ここで、図2に、スピングラスへの転移温度 (T_{SG}) を置換量 x に対してプロットしたものを示し、 $Pb_{2-x}Y_xRu_2O_{7-\delta}$ については●で表記する。 $x=0.2$ の組成からスピングラスによる磁化率の分岐が見られた。つまり、この付近の組成が遍歴と局在の中間状態であるということを示唆している。また、置換量 x を増加させても T_{SG} に変化はみられなかった。これらの結果より Y 置換量を増加させてもスピングラス転移への温度変化に影響しないが、ZFCとFCの分岐の割合には寄与することが明らかになった。このことより格子定数が大きく異なる化合物同士を置換させることで、Ru 間の結晶構造の歪が大きくなり、より置換量 x が小さい組成で遍歴と局在の変化が起こったと考えられる。

$Pb_{2-x}Nd_xRu_2O_{7-\delta}$ において、 $0.4 \leq x \leq 2.0$ の組成で 20 K および 150 K 付近から FC 磁化率と ZFC 磁化率の分岐が見られた。また、 $Pb_{2-x}Y_xRu_2O_{7-\delta}$ の磁化率に比べ、絶対値の値が約 2 桁増大している、という結果が得られた。これらの特徴は A サイトの希土類イオン Nd によるものだと考えられる。高温側 (150 K) での磁気転移は、 Ru^{4+} の磁気秩序、つまりスピングラス状態によるものだと考えられる。低温側 (20 K) での磁気転移は、磁性イオンが Ru のみである $Pb_{2-x}Y_xRu_2O_{7-\delta}$ では確認されないことから、 Nd^{3+} の磁性イオン ($J=9/2$) が原因であると考えられる。図2より、 $x=0.4$ の組成からスピングラスによる磁化率の分岐が見られ、この付近の組成が遍歴と局在の中間状態であるということを示唆している。さらに、Nd 系においては置換量 x の増加に伴って、 T_{SG} が高温側へとシフトした。

この T_{SG} の温度変化は、Y 系ではみられないことから、磁性イオン Nd^{3+} が全体の磁気モーメントに寄与し、置換量が増加するに伴って、スピングラス的な振る舞いが強まっていることを示している。

$Pb_{2-x}Eu_xRu_2O_{7-\delta}$ において、 $Pb_{2-x}Nd_xRu_2O_{7-\delta}$ と同様に $0.8 \leq x \leq 2.0$ の組成で 25 K および 125 K 付近から FC 磁化率と ZFC 磁化率の分岐が見られた。また、 $Pb_{2-x}Y_xRu_2O_{7-\delta}$ の磁化率に比べ、絶対値の値が約 1 桁増大している、という結果が得られた。これらの特徴は A サイトの希土類イオン Eu によるものだと考えられる。高温側 (125 K) での磁気転移は、 Ru^{4+} の磁気秩序、つまりスピングラス状態によるものだと考えられる。低温側 (25 K) での磁気転移は、磁性イオンが Ru のみである $Pb_{2-x}Y_xRu_2O_{7-\delta}$ では確認されないことから、非磁性 ($J=0$) である Eu^{3+} が、高温において $J=1$ の三重項状態へ励起された、もしくは一部 Eu^{2+} の磁性イオン ($J=7/2$) になったと考えられる。実際に、 Eu_2O_3 をアルゴン雰囲気中で金属ランタンを還元剤に用いて 1300~1500°C で熱処理を行うことで、2 価酸化物である EuO が得られるという報告がある。また、磁化率の絶対値の増加には、Eu のもつ 4f 軌道の電子が作用していると考えられる。一般に希土類元素のもつ 4f 軌道上の電子は、 $5s^25p^6$ 電子軌道の内側にあり、結晶場の影響をほとんど受けないので、軌道磁気モーメントは消失しない。図2より、 $x=0.8$ の組成からスピングラスによる磁化率の分岐が見られ、この付近の組成が遍歴と局在の中間状態であるということを示唆している。さらに、Eu 系においては置換量 x の増加に伴って、 T_{SG} が高温側へとシフトした。これは、Y 系ではみられないことから、 Eu^{3+} が三重項状態に励起した影響、もしくは磁性イオン Eu^{2+} が全体の磁気モーメントに寄与し、置換量が増加するに伴って、スピングラス的な振る舞いが強まっていることを示している。

また、 $Pb_{2-x}Sm_xRu_2O_{7-\delta}$ の磁化率についても Nd 系と同様に、磁気転移が 25 K と 125 K 付近において確認され、磁化率の絶対値も $Pb_{2-x}Lu_xRu_2O_{7-\delta}$ 、 $Pb_{2-x}Y_xRu_2O_{7-\delta}$ と比較して増加した。Sm に関しても金属サマリウムをアルゴン雰囲気中において 1100~1200°C で熱処理を行うことで 3 価の酸化物から 2 価の酸化物が得られ、3 価と 2 価のイオンが存在する。3 価である Sm^{3+} ($J=5/2$) は磁性イオンであり、 Sm^{2+} ($J=0$) は非磁性となる。Eu と同様に高温において一部が Sm^{2+} になった可能性も考えられるが、 Sm^{3+} の影響により、低温側 (25K) における磁気転移がみられ、また、 Sm^{3+} のもつ軌道磁気モーメントが作用し、磁化率の絶対値が増加したのと考えられる。図2より $x=0.6$ の組成が遍歴と局在の中間状態であるということを示唆している。Eu

系と同様に、組成変化にともなって T_{SG} が高温側へとシフトした。磁性イオン Sm^{3+} の磁気モーメントが起因していると考えられ、スピングラス状態への転移が顕著になったことを示している。

$Pb_{2-x}Lu_xRu_2O_{7-\delta}$ における磁化率についても、Y系にみられるような結果を示した。 $0.4 \leq x \leq 2.0$ の組成で T_{SG} が 85 K 付近にみられた。図 2 より、Y系と同様に置換量 x が増加しても T_{SG} の変化はみられなかった。また、 $x = 0.4$ の組成からスピングラスによる磁化率の分岐が見られた。 $Y_2Ru_2O_7$, $Lu_2Ru_2O_7$ とともに $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ との格子定数が大きく異なることから、僅かな置換量 x で遍歴と局在の変化が起こったと考えられる。

(3) 電気抵抗率測定

図 3 に $Pb_{2-x}Y_xRu_2O_{7-\delta}$ の電気抵抗率の測定結果を示す。置換量 x が増加するにつれて電気抵抗率が増加する傾向がみられた。置換量が $0.0 \leq x \leq 0.2$ の組成領域では、温度が下がるにつれて抵抗率が減少する金属的な挙動がみられた。また、 $x = 0.4, 1.0$ の組成で温度が下がるにつれて電気抵抗率が増加する絶縁体的な挙動を示す結果が得られた。このことより $0.2 \leq x \leq 0.4$ の組成領域に金属絶縁体転移があると考えられる。

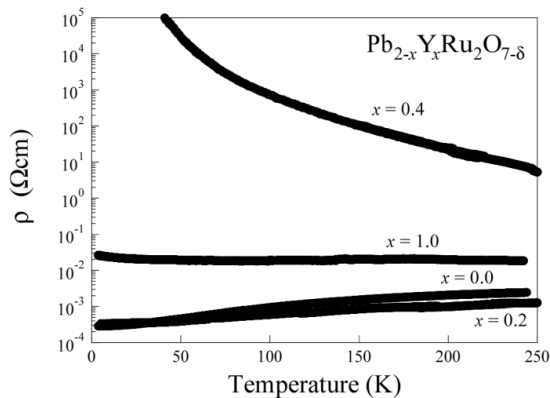


図 3 Y 置換系における電気抵抗率の温度依存性

$Pb_{2-x}Lu_xRu_2O_{7-\delta}$ の電気抵抗率の測定結果から、Y 置換系と同様に置換量 x が増加するにつれて電気抵抗率が増加する傾向がみられた。置換量が $0.0 \leq x \leq 0.4$ の組成領域では、温度が下がるにつれて抵抗率が減少する金属的な挙動がみられた。

図 4 に $Pb_{2-x}Eu_xRu_2O_{7-\delta}$ の電気抵抗率の測定結果を示す。置換量が $0.0 \leq x \leq 0.8$ の組成領域では、温度が下がるにつれて抵抗率が減少する金属的な電気伝導性を示した。 $0.4 \leq x \leq 0.8$ の組成においては、金属絶縁体転移が確認でき、 $x = 0.8$ の試料では、27 K 付近で転移が確

認された。置換量が $0.9 \leq x \leq 2.0$ の組成領域では、温度が下がるにつれて抵抗値が増加するという半導体、絶縁体的な挙動を示した。

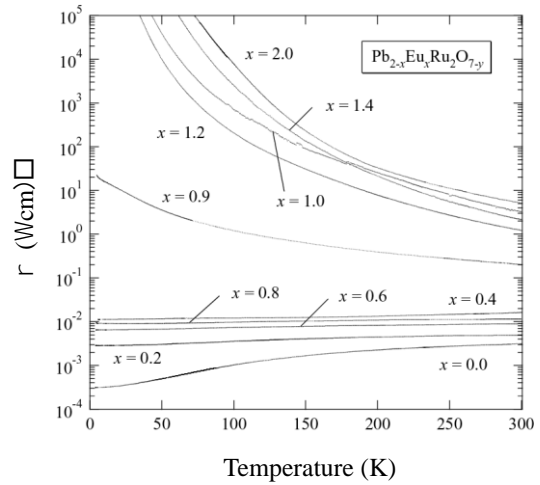


図 4 Eu 置換系における電気抵抗率の温度依存性

$Pb_{2-x}Sm_xRu_2O_{7-\delta}$ の電気抵抗率測定から、 $0.0 \leq x \leq 0.2$ の組成領域では、温度が下がるにつれて抵抗率が減少する金属的な電気伝導性を示したが、 $0.4 \leq x \leq 1.0$ の組成領域では $d\rho/dT < 0$ となり、半導体、絶縁体的な挙動を示した。

(4) 考察

図 2 に示した Y, Nd, Eu, Sm および Lu 置換系におけるスピングラスへの転移温度 (T_{SG}) から、磁気転移が起こる組成、 T_{SG} の値および T_{SG} の組成依存性に違いが見られる。この原因は、まず A サイトの元素の磁性 (Nd, Eu, Sm)、非磁性 (Y, Lu) にあると考えられる。即ち、Y, Lu 置換系では T_{SG} が約 80 K であるのに対し、Nd, Eu, Sm 系では、約 125 K となっており、Ru サイト以外の磁気モーメントの影響により、高い温度から磁気秩序を示すと考えられる。

次に、結晶構造との関連を考察すると、 $Pb_{2-x}Eu_xRu_2O_{7-\delta}$, $Pb_{2-x}Sm_xRu_2O_{7-\delta}$ について Rietveld 法を用いて結晶構造解析を行った結果、置換量 x の増加にしたがって Ru-O-Ru の結合角が小さくなり、Ru-O の原子間距離が増加し、A-O の原子間距離が減少するという報告がされている。つまり、置換量 x が増加するにつれて RuO_6 八面体に歪みが生じ、その結果、Ru の t_{2g} 軌道と、O の $2p$ 軌道の重なりが大きくなり、 Ru^{4+} の相互作用が強くなったために、スピングラス状態への転移が顕著になった可能性が考えられる。さらに、 $Eu_2Ru_2O_7$ の格子定数 (1.0251nm) に比べ、 $Y_2Ru_2O_7$ および $Lu_2Ru_2O_7$ の格子定数 (1.0139nm および 1.0059nm) が $Pb_2Ru_2O_{6.5}$

の格子定数 (1.0252nm) と大きく異なるため、 RuO_6 八面体により大きな歪みが生じ、 Ru^{4+} の相互作用が強くなり、 x の小さい組成から転移が起こったと考えられる。

また、Eu 系においては置換量 x の増加に伴って、転移温度が高温側へシフトした。一方、Y, Lu 系では、転移温度に変化がみられなかった。その原因として、 Eu^{3+} の一部が三重項に励起したため、もしくは熱処理によって一部が 2 価の Eu^{2+} である磁性イオンになり、転移温度に作用して組成変化が起こったためと考えられる。

さらに抵抗率測定の結果と、比熱測定で得られた電子比熱係数を比較すると、Y 系, Eu 系および Sm 系でそれぞれ規格化抵抗率が $\square\square\square$ に比例していた。これはフェルミ液体に特徴的な振る舞いであり、電子-電子散乱が電気抵抗の主原因となっていると考えられる。通常の金属では不純物による散乱や、電子-格子相互作用の影響が大きいので、このような振る舞いは見られない。

したがって、これらの Ru パイロクロア系の電子相関が強いことを示唆しており、 $\text{Pb}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\square}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$)、 $\text{Pb}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\square}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) および $\text{Pb}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\square}$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$) は低温でフェルミ液体状態をとる系であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① Magnetic susceptibility of η -carbide-type molybdenum and tungsten carbides and nitrides
T. Waki, S. Terazawa, Y. Umemoto, Y. Tabata, Y. Murase, M. Kato, K. Hirota H Nakamura
J. Phys., **344**, 012017/1-6 (2012), 査読有
DOI: 10.1088/1742-6596/344/1/012017

② Synthesis and magnetic properties of Cu oxides with low-dimensional structure
M. Kato, Y. Nogi, S. Hongo, K. Hirota
J. Phys., **344**, 012010/1-6 (2012), 査読有
DOI: 10.1088/1742-6596/344/1/012010

③ HIP synthesis of η -carbide-type nitrides $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ and $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ and their magnetic properties
T. Waki, S. Terazawa, Y. Tabata, Y. Murase, M. Kato, K. Hirota, S. Ikeda, H. Kobayashi, K. Sato, K. Kindo, H. Nakamura
J. Alloy. Compd. **506**, 9451-9455 (2011), 査読有
DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.025

④ Effect of elemental substitutions on ruthenates with pyrochlore-type structure
M. Kato, S. Harada, M. Fukatsu, K. Hirota
J. Phys., **313**, 012010/1-6 (2011), 査読有
DOI: 10.1088/1742-6596/273/1/012152

⑤ Crossover from metallic to semiconducting in $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) compounds with pyrochlore structure

M. Kato, T. Imamura, M. Fukatsu, K. Hirota
Mater. Sci. Forum., **631-632**, 483-488 (2010), 査読有

DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.631-632.483

[学会発表] (計 28 件)

①伊藤誠扇, 加藤将樹, 廣田健

「Bi-Ru 系パイロクロア型酸化物 $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ における合成と物性評価」
粉体粉末冶金協会平成 24 年度秋季大会, 2012 年 11 月 21 日, 立命館大学 (滋賀県草津市)

②相羽貴司, 加藤将樹, 廣田健

「パイロクロア型ルテニウム酸化物 $\text{Pb}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ における合成と元素置換効果」
粉体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会, 2012 年 5 月 24 日, 京都工芸繊維大学 (京都市)

③松尾有希子, 加藤将樹, 廣田健

「低次元構造を有する Ba-In-Cu 系酸化物の合成と物性評価」
粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会, 2011 年 10 月 28 日, 大阪大学 (吹田市)

④東佳子, 加藤将樹, 廣田健

「アナターゼ型およびルチル型構造をもつ $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) 化合物の合成と物性評価」

粉体粉末冶金協会平成 22 年度秋季大会, 2010 年 11 月 9 日, 京都大学 (京都市)

⑤ Masaki Kato, “Synthesis and physical properties of Cu oxides with low-dimensional tri-rutile and α - PbO_2 type structure”

International and Interdisciplinary Workshop on Novel Phenomena in Integrated Complex Sciences: from Non-living to Living Systems
2010 年 10 月 14 日, Coop-Inn Kyoto, 京都市

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 将樹 (KATO MASAKI)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 90271006

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし