

# 光電子分光による $\beta$ -パイロクロア $\text{CsW}_2\text{O}_6$ の金属-絶縁体転移挙動の解明 Metal-insulator transitions in $\beta$ -pyrochlore $\text{CsW}_2\text{O}_6$ revealed by photoemission

相馬 拓人<sup>1\*</sup>, 吉松 公平<sup>2,3</sup>, 大友 明<sup>1,3\*\*</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学 物質理工学院, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

<sup>2</sup>東北大学 多元物質科学研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

<sup>3</sup>東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Takuto SOMA<sup>1\*</sup>, Kohei YOSHIMATSU<sup>2,3</sup>, and Akira OHTOMO<sup>1,3\*\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Tech., 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

<sup>2</sup>IMRAM, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

<sup>3</sup>MCES, Tokyo Tech., 4259 Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

## 1 はじめに

パイロクロア型の酸化物の化学式は一般的に  $A_2B_2O_7$  と表されるが、異なる酸素サイトを区別すると  $A_2B_2O_6O'$  となる[図 1 (a)]。O' サイトは、O サイトのように  $BO_6$  八面体の骨格を形成せず、それらの間隙に位置する。そのため O' サイトの酸素は欠損しやすく、別のカチオンで置換することができる。化合物の種類は多くないが、O' サイトに大きな A' カチオンを導入し元の A カチオンを完全に欠損させた  $B_2O_6A'$  は、 $\beta$ -パイロクロア型構造と呼ばれている[図 1 (b)]。この構造の特徴は、O' と A の両サイトからなる大きなケージを A' カチオンが占有している点である。そのため、“ラットリング”と呼ばれる通常と異なるモードの格子振動が起こり、高い熱電能や超伝導転移を引き起こす要因として注目されている [1,2]。しかしながら、ラットリングに起因する物性は未だ理解が不十分であり、それを“見る”手法も確立されているとは言い難い現状である。

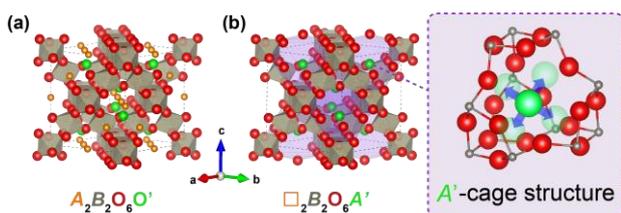


図 1. (a) パイロクロア型および(b)  $\beta$ -パイロクロア型の結晶構造。(b)では大きなケージ内に位置する A' カチオンのラットリング運動が示唆される。

$\text{CsW}_2\text{O}_6$  は  $\beta$ -パイロクロア型構造を持つ数少ない化合物の一つである。単結晶を合成することが困難であり、焼結体の物性が 2011 年に報告されて以来、研究の進展がほとんどない [3]。その報告によれば、200 K 付近で構造相転移を伴う金属-絶縁体転移 (MIT) が起きる。パイロクロア型特有の三角格子上で  $W^{5+}/W^{6+}$  がとる混合原子価状態や  $5d$  遷移金属化合物にみられる大きなスピン軌道結合に起因して、電荷・軌道・スピンが複雑に絡み合った MIT である

と解釈されている [3]。またキャリアドーピングによって MIT を抑制すれば、非従来型の超伝導体となる可能性も指摘されている [4]。

そこで我々は、直接電子状態を観測することで、 $\text{CsW}_2\text{O}_6$  における MIT の発現機構解明に取り組んだ。これまで培ってきたエピタキシャル薄膜合成技術を駆使して単結晶薄膜合成を実現し、放射光光電子分光を用いて金属-絶縁体転移前後の電子状態を調べることを目的とした。

## 2 実験

$\text{CsW}_2\text{O}_6$  薄膜はパルスレーザ堆積法 (PLD) を用いてイットリア安定化ジルコニア (YSZ) (111) 面上に成長した。BL-2A で光電子分光測定を行った。 $h\nu = 630$  eV の軟 X 線を用い、エネルギー分解能はおよそ 150 meV に設定した。

## 3 結果および考察

$\text{CsW}_2\text{O}_6$  との格子不整合度が 0.4% と小さい YSZ を基板に用いたことや、アルカリ金属含有化合物の中では比較的化学量論組成が得られやすい利点 [5] が決め手となり、高品質な  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  単結晶を薄膜で合成することに成功した。対称面の X 線回折プロファイルでは  $\beta$ -パイロクロア型  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  の  $hhh$  反射のみが観測され、その結晶性の指標であるロックンガープの狭い半値幅 (111 反射に対して  $0.14^\circ$ ) から高い結晶性が明らかとなった。このことは、YSZ と  $\beta$ -パイロクロア型  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  が (111) 面で極めて良く格子整合したことを反映している。またその高い結晶性を反映して、焼結体よりも高い電気伝導性や急峻な MIT が観測された。さらに Hall 効果測定により、MIT はホールキャリアの失活と局在化の両方を伴うことを明らかにした。

理想的な単結晶試料が得られたので、MIT 前後の電子状態変化を解明するためにフェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍と内殻スペクトルの温度依存性を測定した。測定温度は転移温度 (200 K) を挟んで室温、120 K、40 K とした。

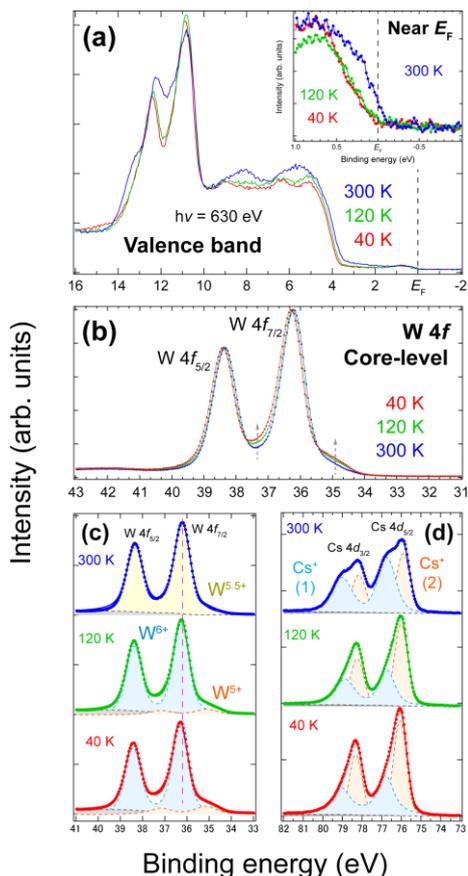


図2.  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  薄膜の (a) 価電子帯 (inset:  $E_F$  近傍の拡大), (b, c) W 4f, (d) Cs 4d 内殻スペクトル。

$E_F$  上に着目すると、高温金属相で明瞭に現れていた状態密度が、転移温度を境に低温では消失したことがわかる[図 2 (a)]。この状態密度の変化は MIT を示唆している。

ホールキャリアを担う W 4f 内殻スペクトルに着目すると、降温に伴ってピークの低エネルギー側の裾が盛り上がったことがわかる[図 2 (b)]。フィッティング解析により、室温では一つであったピーク成分が低温では二つに増えたことがわかった[図 2 (c)]。このことは構造相転移を伴う電荷不均化 ( $\text{W}^{3.5+} \rightarrow \text{W}^{6+} + \text{W}^{5+}$ ) を示唆している。我々は、この電荷不均化が MIT 発現の起源の一つであると結論付けた。

一方で、Cs 4d 内殻スペクトルからは冒頭で述べたラットリング運動を示唆する温度変化が観測された。意外なことに、1 価が安定なアルカリ金属イオンにもかかわらず 2 成分のピークが観測された。また、転移温度を境に低温では高エネルギー側の成分が減少したことがわかる[図 2 (d)]。このことから次の推論が導かれる。大きなケージ空間に実効的に二つの安定サイトが存在し、低温でラットリング運動が失活すると選択的に片方の安定サイトにケージイオンが捕獲される [6]。この場合の化学シフトは、Cs 4d 内殻におけるコアホールの遮蔽度合を反映しており、安定サイトが  $\text{WO}_6$  八面体骨格に近いと遮蔽効果が顕著になり結合エネルギーが小さくなる。

すなわち、低温では  $\text{WO}_6$  八面体骨格に近いサイトに  $\text{Cs}^+$  イオンが捕獲されたことが裏付けられる。さらに、このことと電荷不均化を考え合わせると、 $\text{Cs}^+$  イオンの正電荷と  $\text{W}^{5+}$  の負電荷 ( $5d^1$ ) が静電的に結びついた珍しいパイエルス型の相転移であることが強く示唆される (図 3)。

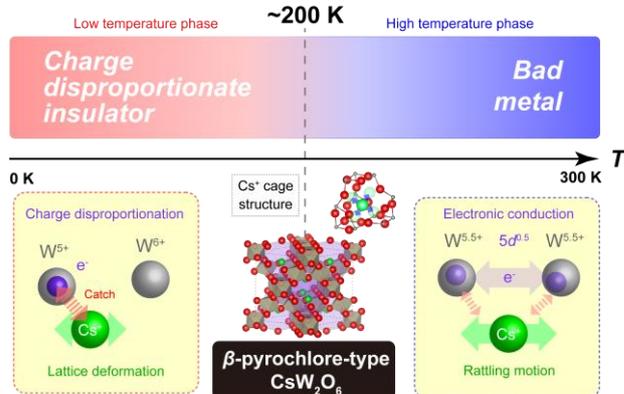


図3.  $\beta$ -パイロクロア型  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  の金属-絶縁体転移。構造相転移を伴うパイエルス型の MIT に電荷不均化と  $\text{Cs}^+$  イオンのラットリング運動が関わっている。

#### 4 まとめ

PLD 法を用いて YSZ (111) 面上に  $\beta$ -パイロクロア型  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  をエピタキシャル成長した。高い結晶性に起因して、得られた薄膜は過去のバルク焼結体に比べて高い電気伝導性や急峻な MIT 挙動を示した。

放射光を用いた光電子分光測定により、転移温度を境に  $E_F$  上の状態密度変化、W ならびに Cs の内殻スペクトル変化を観測した。スペクトル変化を総合的に解釈することにより、 $\text{CsW}_2\text{O}_6$  の MIT は、W サイトの電荷不均化と  $\text{Cs}^+$  イオンのラットリング運動変化が結びついた珍しいパイエルス型の相転移であることを明らかにした。

#### 参考文献

- [1] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- [2] Z. Hiroi, J. Yamaura, and K. Hattori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011012 (2012).
- [3] D. Hirai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 166402 (2013).
- [4] S. V. Streltsov *et al.*, *Phys. Rev. B* **94**, 241101(R) (2016).
- [5] T. Soma, K. Yoshimatsu, and A. Ohtomo, *Appl. Phys. Express* **9**, 075801 (2020).
- [6] J. Tang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 176402 (2010).

#### 成果

- [1] T. Soma, K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 115003 (2018).

\* soma.t.ab@m.titech.ac.jp

\*\* aohtomo@apc.titech.ac.jp