

CsTa_xW_{2-x}O₆ 固溶系の金属-絶縁体転移と Cs⁺ラットリング運動 Metal-Insulator Transition and Cs⁺ Rattling Motion in CsTa_xW_{2-x}O₆ Solid-Solution System

相馬拓人^{1*}, 吉松公平¹, 大友明¹¹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

Takuto SOMA^{1,*}, Kohei YOSHIMATSU¹, and Akira OHTOMO²¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

β パイロクロア型 CsW₂O₆は210 KにおいてW^{5.5+}の電荷不均化と三量体形成を伴うエキゾチックな金属-絶縁体転移 (MIT) を示す。そのMITに伴い大きなW-Oケージに取り囲まれたCs⁺イオンのラットリング運動が変化することが知られている。本研究では、W⁵⁺ (5d¹)をTa⁵⁺ (5d⁰)で置換したバンド絶縁体CsTaWO₆との全率固溶系をエピタキシャル薄膜で実現することで、本系に対するホールドープ効果を調査した。その結果、Taの置換量が増えるに従ってMITが消失し、全温度領域で絶縁体となった。光電子分光法により電子状態変化を室温で測定すると、Fermi準位近傍の状態密度が消失することがわかった。一方でTa置換で生じた絶縁体相ではW原子の電荷不均化は観測されず、温度誘起のMITと異なり構造相転移を伴わないキャリア誘起のMITが起こったと考えられる。一方で、Cs⁺イオンのラットリング運動は絶縁体化とともに抑制され、CsW₂O₆におけるMITと同様な描像で解釈することが可能であった。したがって、これらの結果はCs⁺イオンのラットリング運動は電子の遍歴性と関係していることを示唆している。

1 はじめに

Si原子のネットワークが作る大きな籠 (ケージ) の中にNaが内包された物質群が1965年に発見され、それらを総じてSiクラスレート化合物と呼ぶようになった[1]。そのような構造を有する物質群が存在することは、物質科学的に興味深く、近年の研究では顕著な電子物性がさらに注目を集めている。クラスレート化合物は、Si/Ge/Snクラスレート化合物、充填スクッテルダイト、 β -パイロクロアなどの少数の物質群に限られている。一方で、クラスレート化合物の特徴である大きなケージに内包されたカチオンは非調和な熱振動 (ラットリング) を示す。ラットリングは熱伝導の著しい低下や電子-格子相互作用の増大を誘起する。それらの効果は、熱電材料[2,3]や超伝導材料[4]として有用であることがわかってきた。内包されたカチオンが生むラットリングフォノン熱伝導を強く散乱するが、ケージ側を動く電子には殆ど影響を及ぼさない。そのため、熱電材料における最も大きな問題である電子伝導と熱伝導のトレードオフ関係の一つの解決法として注目され、Phonon-glass electron-crystalの概念が生まれた[2,3]。

クラスレート化合物の一つである β -パイロクロア型酸化物は、一般にA₂B₂O₆O'で表されるパイロクロア型構造の欠陥を含んだ構造であり□B₂O₆A'と表される。パイロクロア型構造でAカチオンとO'アニオンが占有する大きな空間をA'カチオンが単独で占めると β -パイロクロア型構造になる (図1)。その空間はB-O結合が作る大きなケージに取り囲まれてお

り、A'カチオンのラットリング運動の舞台となる。しかも、パイロクロア型構造は酸化物などのイオン性結晶で一般的な構造であり、合金系が主である他のクラスレート化合物と異なりその電子遍歴性は多彩に変化する。

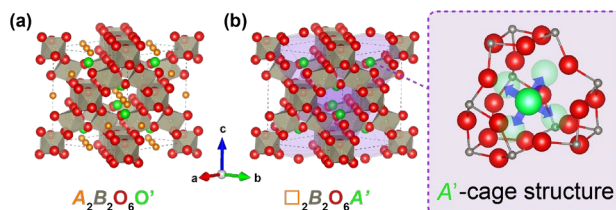


図1 : (a) パイロクロア型および(b) β -パイロクロア型の結晶構造。(b)では大きなケージ内に位置するA'カチオンのラットリング運動が示唆される。

β -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CsW₂O₆は、1993年に存在が発見された後[5]、2013年に210 Kで金属-絶縁体転移 (MIT) を示すことが発見された[6]。CsW₂O₆におけるWの形式酸化数はW^{5.5+}であり0.5個の5d電子がパイロクロア格子にあるため、電荷の自由度がある。2020年には単結晶の合成が報告され、詳細な構造解析が行われた[7]。そのMITは、立方晶系から対称性が低下するような構造相転移を伴いつつ、W^{5.5+}の電荷不均化により三量体が形成される珍しい相転移であることが明らかになった。我々のグループがこのMITに伴う電子構造の温度変化を放射光光電子分光により観

測したところ、MITやWの電荷不均化が観測されるとともに、Cs内殻スペクトルも大きな変化を起こすことがわかった[8]。これはMITに伴ってCs⁺のラットリング運動も抑制されていることを示唆しており、W-O ケージ上の電子の遍歴性との関連性を示唆するものであった[8,9]。しかしながら、これらのMITは温度誘起である上に構造相転移を伴うため、ラットリング運動の変化が電子の遍歴性を変化させたことによるものか、三量体形成に伴うケージの歪みによるものか、温度に依存する因子以外によるものかは不明であった。

そこで本研究では、CsW₂O₆のWを一部Taに置換したCsTa_xW_{2-x}O₆という化合物に着目した。これは安定に存在することが知られているβ-パイロクロア型酸化物の一つであり、5d電子を持たないバンド絶縁体であるため、光触媒などの研究の対象になっている[10]。結晶構造は立方晶系であることから[11]、CsW₂O₆との全率固溶体であるCsTa_xW_{2-x}O₆ (0 ≤ x ≤ 1)の合成が期待できる。これはd電子数を0.5から0まで連続的に変調できることを意味している。構造相転移を伴わないキャリア誘起のMITを観測し、転移近傍においてラットリング運動の変化を詳しく調べれば、上記の間に答えられると考えた。さらに近年の理論研究では、少量のドーピングによりCsW₂O₆のMITを抑制しかつ高温金属相を極低温まで安定化できれば、非従来型の超伝導体となる可能性が指摘されており[12]、CsTa_xW_{2-x}O₆全率固溶系の電子相図の全貌を明らかにすることは興味深い。

しかしながら、CsTa_xW_{2-x}O₆系は特にCsW₂O₆の側の安定性の低さから、これまでに合成に成功した例は全くない。そこで、我々はエピタキシャル薄膜合成技術を用いて、まず合成の課題を解決することを試みた。パイロクロア型構造の(111)面とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の(111)面が互いに似かよった原子配列をとることに着目し、YSZ (111)を基板とした薄膜成長を行うことにより高結晶性の試料合成に取り組んだ。得られた試料の伝導特性や電子状態を系統的に調べた。放射光光電子分光測定を行うことで、WとCsの電子状態やFermi準位(E_F)上の状態密度を詳しく調べた。

2 実験

パルスレーザー堆積法 (PLD) を用い、CsTa_xW_{2-x}O₆

(x = 0, 0.2, 0.5) 薄膜をYSZ (111)基板上に成長した。Cs₂CO₃, Ta₂O₅, WO₃粉末を粉碎混合し、焼結を繰り返すことによりカチオン組成を制御した原料ターゲットを作製した。KEK-PF BL-2Aで室温において光電子分光測定を行った。hν = 630 eVの軟X線を用い、エネルギー分解能はおおよそ150 meVに設定した。

3 結果および考察

まず、作製した薄膜試料の写真と電気輸送特性の結果を示す(図2)。母体であるCsW₂O₆ (x = 0)の薄膜は濃青色を呈し、室温で10⁻³ Ω cm 台の比較的低い抵抗率を示したことから、高温金属相の状態をとることが推察される。また200 K付近で抵抗率のジャンプが観測され、W三量体形成に伴うMITが起こっていると考えられる。実際に温度依存放射光光電子分光測定を行った結果では、転移温度以下ではE_F近傍の状態密度が消失し、Wの電荷不均化とラットリング運動に対するCs内殻スペクトルの変化が観測された[8]。一方で、x = 0.2, 0.5とTaの置換量を増加させると濃青色から透明に近づき、室温の抵抗率が系統的に上昇した。これはW^{5.5+}がTa⁵⁺に置換されたことで5d電子が減少し、金属からバンド絶縁体に近づいていく描像と対応する。またそれらの温度依存性も理想的な変化を示し、x = 0.2ではMITの抵抗変化が緩やかになるとともに、その転移温度の減少がみられた。x = 0.5では転移は観測されず、全温度領域で絶縁体的な挙動が見られた。これらの挙動は抵抗率のArrhenius型のプロット(図2挿入図)でも明瞭に確認できる。x = 0.2では180 K付近に傾きの変化が観測される一方で、x = 0.5では全温度領域で線形になり単なる熱励起型のバンド絶縁体に変化していることがわかる。またX線回折測定や光学測定から得られる格子定数や自由電子Drude吸収も系統的な減少を示した。これらの結果は、キャリア数の減少による異なった機構のMITが発現したことを強く示唆している。

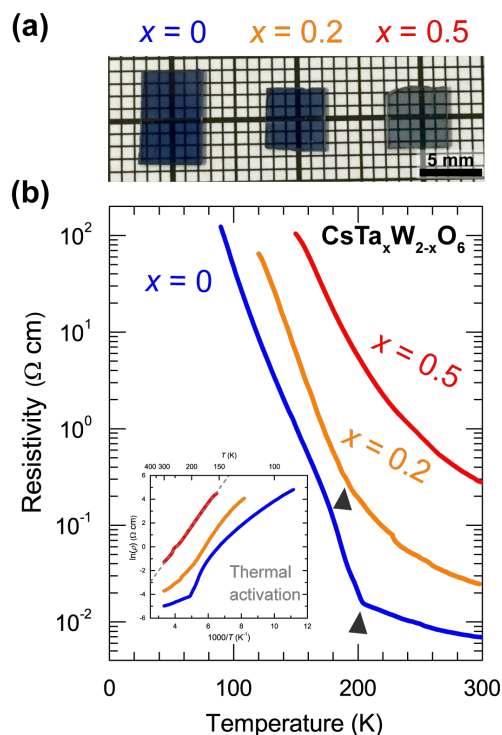


図2 : (a) CsTa_xW_{2-x}O₆ (x = 0, 0.2, 0.5) 薄膜の試料の写真。(b) 抵抗率の温度依存性。(挿入図) 電気輸送特性のArrheniusプロット。

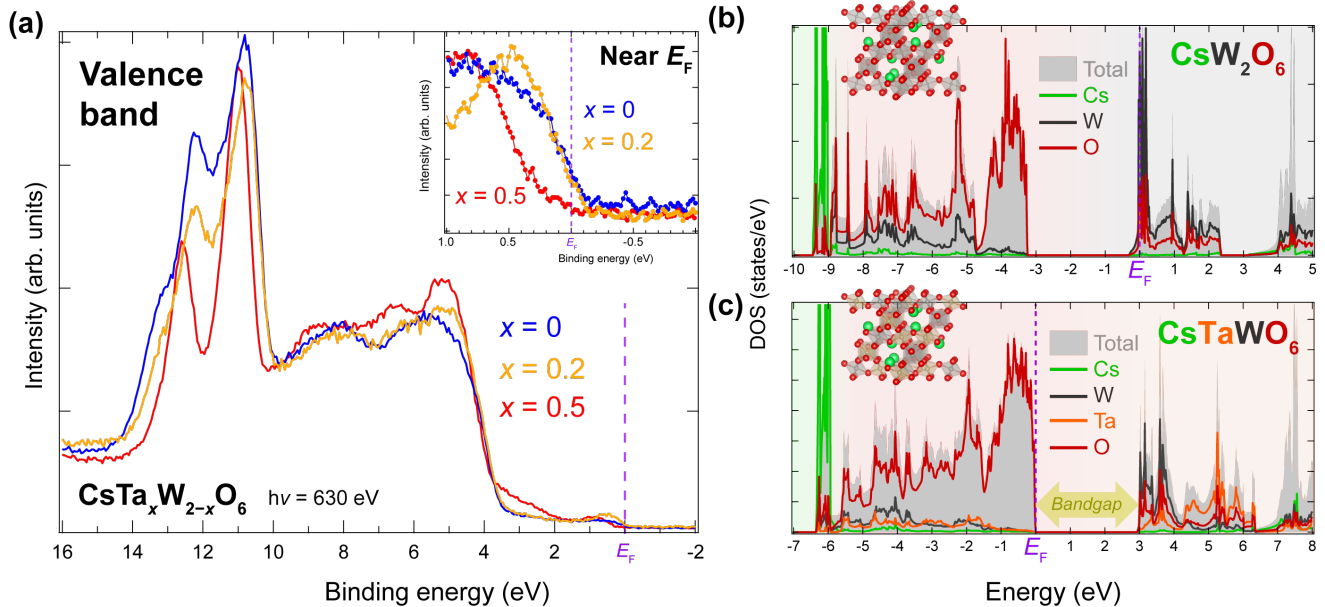


図3 : (a) $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.5$) 薄膜の室温における価電子帯スペクトル。(挿入図) Fermi 準位近傍における詳細なスペクトル。(b) 密度汎関数法から得られた CsW_2O_6 の部分状態密度。(c) CsTaWO_6 の部分状態密度。

そこで、放射光光電子分光測定によりその電子状態の変化を観測した。室温における価電子帯スペクトル[図3 (a)]からは全ての試料で類似した構造が得られ、組成に依存し詳細な構造のみが変化した。 E_F 付近(図3 挿入図)では、 $x=0, 0.2$ においては E_F 上に状態密度が観測されるのに対し、 $x = 0.5$ においては観測されていない。このことは、輸送特性との対応も含めて $x = 0.2$ と 0.5 の間で MIT が起こっていることを示している。

CsW_2O_6 と CsTaWO_6 において密度汎関数法 (GGA) で第一原理シミュレーションを行った結果 (部分状態密度) を図3 (b), (c)に示す。実験結果と対応するように、全体の電子構造は著しい変化を示さず、 E_F がシフトして金属 ($x=0$) からバンド絶縁体 ($x=1$) に変わる描像を指示している。また $x = 0$ においては E_F 上の状態密度が大きく不安定な状態にあることもみて取れる。このことは、 CsW_2O_6 の構造的・電子的不安定性と対応する。また、両者に共通する点として価電子帯は主に $\text{O } 2p$ 軌道から構成され、その下部には $\text{Cs } 5p$ 軌道の大きな寄与が見て取れる。 $\text{Cs } 5p$ 軌道の寄与は実験で得られた価電子帯スペクトルにおいても明瞭に観測されており、その形状の変化については後述する。

内殻スペクトルの変化を図4に示す。 $\text{W } 4f$ 内殻スペクトル[図4 (a)]には、 CsW_2O_6 における温度誘起 MIT のような電荷不均化の挙動がみられず、僅かな化学ポテンシャルシフトのみが観測された。これは Ta ドープにより W の形式酸化数が $\text{W}^{5.50+}$ ($x=0$)、 $\text{W}^{5.56+}$ ($x=0.2$)、 $\text{W}^{5.67+}$ ($x=0.5$) と変化していくことと対応する。一方で、 $\text{Cs } 4d$ 内殻スペクトル[図4 (b)]は価電子帯で見られた $\text{Cs } 5p$ と同様に顕著な変化

を示した。 Cs^+ カチオンは1価以外の安定な価数をとらず、単一サイトを占めるにもかかわらず2成分のピークが観測されているが、これはケージ内におけるラットリング運動に起因して Cs^+ カチオンが実効的に複数のサイトを占めることに対応すると解釈されている [8,9]。そのピークの多成分化が、Ta ドープによって抑制されていき、 $x = 0.5$ においては殆ど単一のピークへと変化していることがわかった。つまり、Ta ドープによる MIT の発現と同時に、 Cs^+ カチオンのラットリング運動も抑制されることを表している。これは $x = 0$ における温度誘起依存 MIT と同様な結果であり、純粋なキャリア誘起 MIT においてもラットリング運動の抑制が起こることを示唆している。

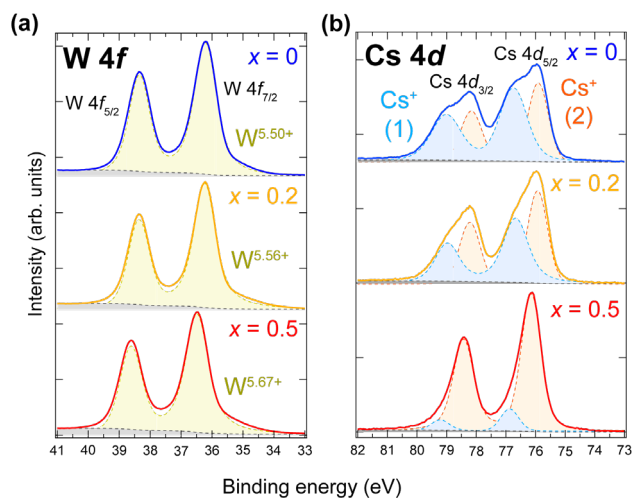


図4 : $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.5$) 薄膜の室温における (a) $\text{W } 4f$, (b) $\text{Cs } 4d$ 内殻スペクトル。

本研究から得られた $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ 固溶系の電子相図と Cs^+ のラットリング運動の概念図を図5に示す。 CsW_2O_6 は温度誘起 MIT を示す珍しい物質であるが、Ta ドープを行うことでキャリア数が減少し、その転移温度が減少するとともに最終的にバンド絶縁体に変化するキャリア誘起 MIT が起こる。つまり、 $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ 固溶系は温度、キャリア誘起 MIT の両方が β -パイロクロア型構造で実現する初めての物質系であることがわかる。一方で Cs^+ カチオンのラットリング運動も両方の MIT に対応して変化する。これらの事実から、W-O ケージ内に含まれる Cs^+ ゲスト原子のラットリング運動は、単なる熱運動や構造的な問題だけではなく、それらを取り囲む W-O ケージ上の電子の遍歴性とも強く結びついていることが結論付けられる。

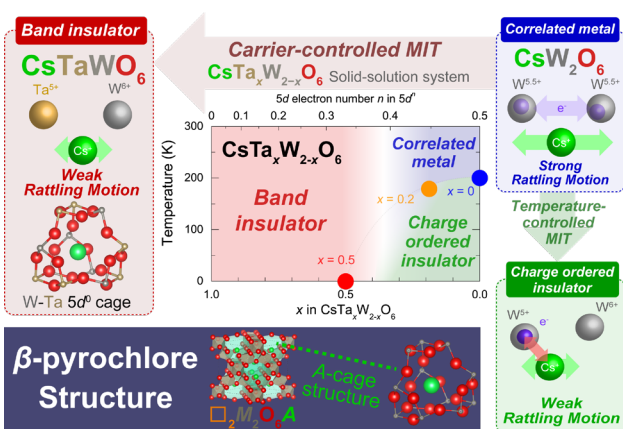


図5： β -パイロクロア型 $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ 固溶系の電子相図とラットリング運動の関係。温度、キャリア誘起 MIT に関わらず W-O ケージの電子遍歴性に依存して Cs^+ ゲスト原子のラットリング運動が変化する。

高い電子伝導性を示す他のクラスレート化合物の結果[2,9]と合わせて考えると、電子の移動自体は比較的遅いイオンの運動にあまり影響を及ぼされないことは自明である。しかしながら、電子とカチオン電荷が完全に独立しているわけではなく、イオン側のラットリング運動は周りを高速で動く多数の電子に引きずられることで引き起こされている可能性がある。実際に、最近ではラットリングフォノンと伝導電子との相互作用による新しい物性の発現が精力的に研究されている[4]。通常の結晶構造内に含まれるカチオンは伝導電子の海の中でその電荷はスクリーニングされ、正電荷中心としてのカチオンの特性は大きく失われる。しかしながら、カチオンが空間的に大きく分離されているクラスレート化合物ではカチオンがもつ正電荷とケージ上を伝導する電子の相互作用が大きくなり得る。このことは、電子-格子相互作用を増強させ、BCS 理論に基づくクーパー対の形成が比較的高い温度で発現する可能性がある[4]。また逆説的に考えると、 CsW_2O_6 において電荷秩序と三量体形成を伴う特異な MIT が発現すること

自体がパイロクロア格子における遍歴電子とラットリングカチオンの静電的な相互作用の結果である可能性もある。 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ における Cu ラットリング運動と結合した MIT の観測[13]や充填スクッテルダイトにおける重い電子系超伝導の発現[14]など、クラスレート化合物で相次いで発見されてきた新奇物性は、電子がゲスト原子と協奏的に引き起こした創発物性の一部なのかもしれない。

4 まとめ

PLD 法を用いて YSZ (111)面上に β -パイロクロア型 $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.5$) をエピタキシャル成長した。 β -パイロクロア型構造との良い格子マッチングに起因して、 $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ 固溶系が初めて合成された。放射光を用いた光電子分光測定により、 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、 $\text{CsTa}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ は、温度とキャリア両方により MIT を示す物質系であると共に、どちらの MIT においても電子の遍歴性に依存して Cs^+ カチオンのラットリング運動が変化するようになった。これらは、内包されるカチオンのラットリング運動がそれらを取り囲むケージを流れる電子の遍歴性と結びついているという実験的事実を与えた。

参考文献

- [1] J. S. Kasper *et al.*, *Science* **150**, 1713 (1965).
- [2] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- [3] V. Keppens *et al.*, *Nature* **395**, 876 (1998).
- [4] Z. Hiroi, J. Yamaura, and K. Hattori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011012 (2012).
- [5] R. J. Cava *et al.*, *J. Solid State Chem.* **103**, 359 (1993).
- [6] D. Hirai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 166402 (2013).
- [7] Y. Okamoto *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 3144 (2020).
- [8] T. Soma *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 115003 (2018).
- [9] J. Tang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 176402 (2010).
- [10] A. Mukherji *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 126 (2011).
- [11] A.V. Knyazev *et al.*, *Thermochimi. Acta* **470**, 47 (2008).
- [12] S. V. Streltsov *et al.*, *Phys. Rev. B* **94**, 241101(R) (2016).
- [13] F. May *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 064104 (2016).
- [14] E. D. Bauer *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 100506(R) (2002).

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