

面共有酸素八面体を含む遷移金属酸化物の構造機能相関 Structure-property relationship in the transition metal oxides in the face-shared oxygen octahedra

寺崎一郎^{1*}, 五十嵐太一¹, 伊藤駿¹, 岡崎竜二¹, 谷口博基¹,
安井幸夫², 小林賢介³, 熊井玲児³, 中尾裕則³, 村上洋一³

¹名古屋大学理学研究科物理学教室, 〒464-8602 名古屋市千種区不老町

²明治大学理工学部, 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

³高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

これまでの遷移金属酸化物の構造物性の研究は、ペロブスカイト、スピネル、パイロクロア型酸化物に集中しており、酸素ネットワークは頂点共有あるいは辺共有である。酸素多面体のネットワークとしては、ほかに面共有型が知られているが、面共有ネットワークを示す物質群は限られている上、研究もほとんどないのが現状である。しかし、面共有ネットワークでは、遷移金属同士の距離が近くなり、他のネットワークにくらべて d 軌道の強い混成が期待できる。特に、八面体の面共有ネットワークを考えると、酸素を避ける軌道である t_{2g} 軌道が最外殻となる物質では、面共有特有の物性が発現してよいはずである。しかし、そのような視点で物質の電子相を見直す研究は無い。

本研究で注目した系は、 $BaIrO_3$ および $Ba_4Ru_3O_{10}$ である。結晶構造を図 1 に示す。どちらの酸化物も IrO_6/RuO_6 八面体が面を共有し三量体ユニットを形成している。三量体内部の Ir/Ru 間の距離は金属 Ir/Ru よりも短く、金属状態よりも強い混成が生じている。どちらの酸化物も低温で磁気秩序を伴って電荷励起にギャップが開く電子相転移を示す[1, 2]。しかしその微視的起源についてはほとんどわかっていない。我々は三量体が生み出す電子状態、いわば「d 軌道分子」という概念を出発点にして、この系の電子状態と構造の相関を理解することを試みている。

2 実験

$BaIrO_3$ 、 $Ba_4Ru_3O_{10}$ 焼結体試料および Ir 、 Ru サイトの部分置換試料を用いて BL8 の軌道放射 X 線回折により、格子定数の温度変化を調べた。

3 結果および考察

図 2 に格子定数の相対変化の温度依存性を示す。 $Ba_4Ru_3O_{10}$ の格子定数が温度とともに単調に減少するのに対し、 $BaIrO_3$ の c 軸は温度低下とともに増加するという負の熱膨張を示す。これは前者においては、

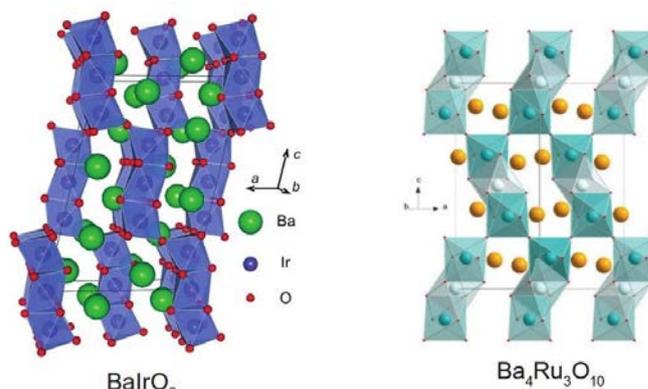


図 1 $BaIrO_3$ と $Ba_4Ru_3O_{10}$ の結晶構造

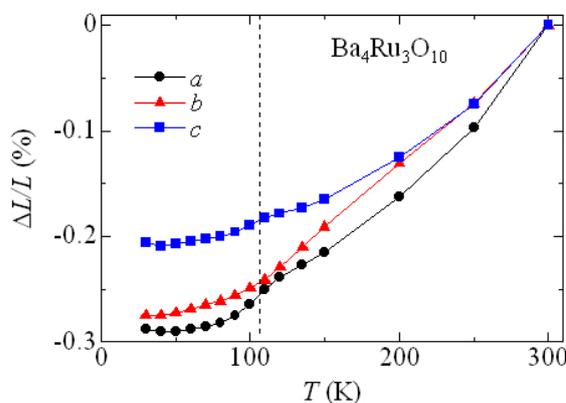
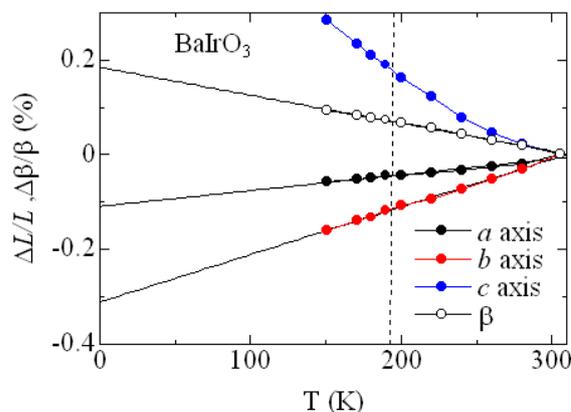


図 2 格子定数の相対変化。点線は転移温度

電子格子相互作用が二次的で、三量体内および三量体間の電子電子相互作用が相転移の起源であることを示唆する。それに対して後者では、三量体間の電子格子相互作用が系の物性を支配していることを示唆する。実際、結晶学的にも BaIrO_3 の c 軸方向に隣り合う Ir_3O_{12} 三量体は非等価である。前回のレポートで示したように、 BaIrO_3 の Ir サイトを Ru で部分置換すると負の熱膨張は急激に抑えられる。

我々は、図 2 の結果と電子輸送特性と磁性の測定結果を基にして、これら 2 つの酸化物の電子状態の現象論を構築した[3, 4]。その際、Ru や Ir の電子状態を局在電子から出発し、三量体内での混成 t_{2g} 軌道と考えた。

それによれば、Ru イオンと Ir イオンの最大の違いはその電子数にある。 BaIrO_3 では三量体をひとまとまりと見ると、三量体に 1 個のホールが局在した「三量体モット絶縁体」という描像が成立する[3]。この状況を簡単に説明しておこう。 Ir^{4+} イオンには 5 個の d 電子が t_{2g} 軌道を占有している (図 3 (a))。八面体の変形によって t_{2g} 軌道の縮退は解けており、 a_{1g} 軌道を 1 個の電子が占有する。あとは、三量体の中の a_{1g} 軌道の混成を考えると 3 個の電子のうち 2 つは結合(B)軌道を埋め、最後の一つが非結合(NB)軌道に存在することになる (図 3 (b))。Ir 化合物では強いスピン軌道相互作用のために、軌道角運動量とスピン角運動量を先に合成した全角運動量 J を用いて電子状態を考えるべきであるということが多くの実験・理論から明らかになってきた[5]。その場合であっても、図 3(b)で現れた a_{1g} 軌道を $J_{\text{eff}}=1/2$ 軌道に置き換えれば、議論の本質は損なわれない。具体的な理論計算はないが、三量体内の a_{1g} 軌道同士の重なり積分はスピン軌道相互作用より十分大きいはずだから、無視してよいと予想している。

Ir^{4+} の電子状態をホールで考えると Ir 三量体の a_{1g} 非結合バンドに 1 個のホールが存在する。 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ では、 Ru^{4+} が $(4d)^4$ の電子配置を取るため、 Ir^{4+} より 1 個電子が少ない。それゆえ三量体あたり余分に 3 個のホールが存在する。この 4 個のホールを三量体に

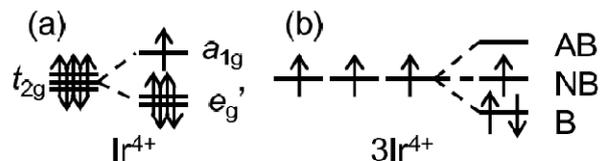


図 3 Ir^{4+} 三量体の電子軌道。(a)孤立した IrO_6 八面体, (b) Ir_3O_{12} 三量体

割り振ろうとすると、電荷が三量体内部で不均化せざるを得ない。こちらはやや混みいっているので文献[4]を参照されたい。

4 まとめ

酸化物の中の三量体 d 軌道分子というアイデアで 2 つの酸化物の電子状態と構造との相関を調べた。研究はまだ途上であり、微視的測定や励起状態の特徴 (三量体結晶の素励起) などを調べることで理解を深める必要がある。機能性物質の開発という視点からは、三量体構造特有の電子状態を利用した超伝導体の開発や、新規な電子誘電性の開発などを目標したい。

謝辞

本研究は科研費挑戦的萌芽研究 (No.25610091) の支援を受けて行われました。

参考文献

- [1] G. Cao et al., *Solid State Commun.* **113**, 657 (2000).
- [2] Y. Klein et al., *Phys. Rev. B* **89**, 054439 (2011)
- [3] 中野智仁, 高圧力の科学と技術 **18**, 62 (2008)
- [4] T. Igarashi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 104603 (2013).
- [5] B. J. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).

* terra@cc.nagoya-u.ac.jp