

スピネル化合物 $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$ の高圧下伝導メカニズム

長谷川 啓

指導教員 辺土正人，仲間隆男，矢ヶ崎克馬

The transport mechanism of spinel compounds $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$ under high pressure.

$\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$ は図 1 に示すようなスピネル結晶構造をとり，S が正四面体をとる体心に Cu が，正八面体をとる体心に Ir，Cr が位置する． CuIr_2S_4 は $T_{\text{M-I}} = 230$ K 付近で高温側の金属相 (HMP) から低温側の絶縁相 (LIP) に金属-絶縁体 (M-I) 転移を示す．M-I 転移と共に結晶構造が HMP の立方晶から LIP の三斜晶へ変化する．また原子価は $\text{Cu}^{1+}\text{Ir}^{3+}\text{Ir}^{4+}\text{S}_2^{-4}$ をとっており LIP では Ir^{4+} ダイマーを形成していることがわかっている．磁性は HMP でパウリ常磁性，LIP で反磁性を示す．一方， Cr_2S_4 は金属的伝導を示し $T_{\text{C}} = 377$ K の強磁性体であることが知られている．4.2 K において一分子あたり約 $5 \mu_B$ をもち原子価は $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_2^{-4}$ であるという報告がなされている．今回我々は，Ir を Cr で置換した系 $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$ を作成し，Cr 置換の物性に与える影響を知るために，電気抵抗，磁化，熱電能を測定した．また強磁場，高圧の輸送特性に与える効果も調べた．サンプルは固相反応法で作成した多結晶の焼結体である．

図 2 に $\text{CuIr}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$ の電気抵抗率 ρ の温度依存を示す． $x = 0 \sim 0.1$ の濃度では M-I 転移をおこし低温における ρ の温度依存は半導体的である，それ以上の濃度 ($x = 0.2 \sim 0.7$) になると M-I 転移は消え全ての温度領域で半導体的伝導である．さらに x をふやしていくと金属的電気伝導を示すようになる．磁化の温度依存の測定結果から， $x = 0.4$ 以上の化合物では強磁性転移が確認され，転移温度 T_{C} は x が増えるに従い上昇することがわかった．以上の結果から得られた相図を図 3 に示す．

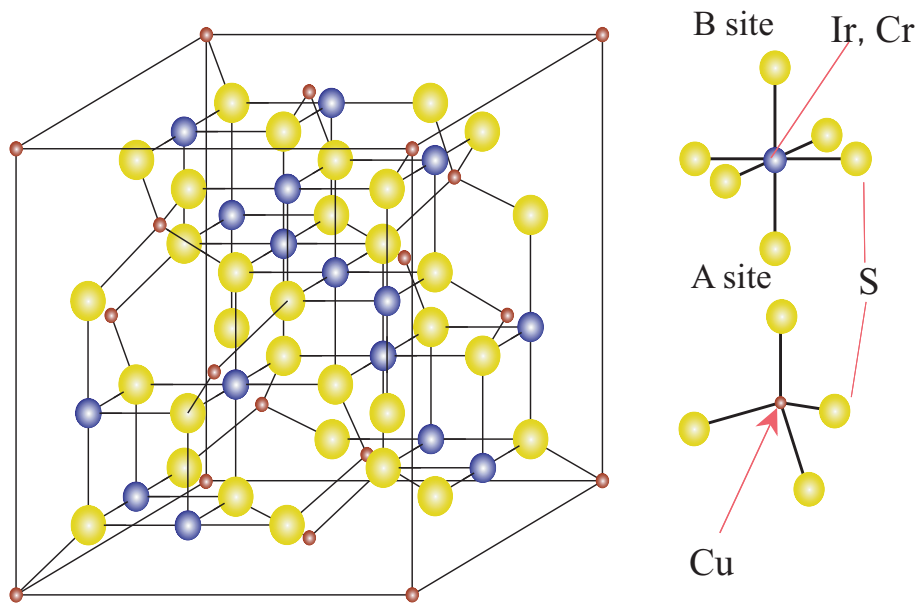


図 1 : スピネル結晶構造

半導体相の伝導のメカニズム知るために電気抵抗率 ρ を

$$\rho = \rho_{\infty} \exp\left\{\left(\frac{T^*}{T}\right)^n\right\} \quad (1)$$

と仮定，以下の式を得る ($\rho=1/\sigma$)

$$\log \frac{d(\ln \sigma)}{dT} = A + (-n - 1) \log T \quad (2)$$

式 2 より縦軸に $\log \frac{d(\ln \sigma)}{dT}$ を横軸に $\log T$ をとると，その傾きから n を求めることができる．Mott によると，ランダムに局在している状態の間を電子がホッピングして電気伝導を担う variable range hopping (VRH) では ρ の温度依存は

$$\rho = \rho_{\infty} \exp\left[\left(\frac{T^*}{T}\right)^n\right] \quad (3)$$

となる．電子の間に相互作用が働かないような場合には上式の n は

$$n = \frac{1}{1+d} \quad (4)$$

である， d は伝導の次元で 1 次元的に伝導が起こるのなら $n = \frac{1}{2}$ となり 2 次元, 3 次元ではそれぞれ $n = \frac{1}{3}$, $n = \frac{1}{4}$ となる．また電子間にクーロン相互作用が働く場合には，フェルミ面近傍の DOS にソフトクーロンギャップが出来て，3 次元においても $n = \frac{1}{2}$ となる．

以上の解析から求めた各濃度における n を図 4 に示す． $x = 0.0$ では $n \approx \frac{1}{2}$ となっているが，これまでの研究で我々はこの物質の伝導は Ir^{4+} のダイマーが組み変わって伝導を担っていると推測している (traveling dimer conduction)．[1]，[2]Cr を 3 % 程度置換しすると $n \approx 1$ となって伝導のメカニズムが一般的なギャップ型の伝導を示すようになった，これは Ir^{4+} のダイマーの組み換えを Cr 原子が阻害するため前述の伝導が出来なくなったためと考えられる．さらに MI 転移が消失する濃度 $x = 0.2$ 以上では， $n = \frac{1}{2}$ となることから伝導が VRH により起こっていると考えられる．また $x = 0.6$ 以上の濃度では n が負の値をとることから別の伝導機構を持っていると考えられる．この $x = 0.6$ の化合物に圧力を加えたときの ρ の温度依存を図 5 に示す．加圧とともに ρ の温度依存は半導体的になり，低温での ρ は約 6 GPa まで 5 桁程度大きくなっている．さらに先ほど求めた n は，圧力増加とともに大きくなり 4 GPa 以上で $n \approx \frac{1}{2}$ となることから，高圧下の伝導は Variable Range Hopping (VRH) によるものと考えられる．その他の濃度 $x = 0.0, 0.5, 0.6, 0.8$ では，圧力によって ρ の大きさは変化するが，図 4 に示すように n の値が変化しないため伝導のメカニズムは変わらない．

熱電能 S の温度依存では $x = 0.0 \sim 0.1$ の化合物は MI 転移とともに S の傾きが HMP では正の傾きだったものが LIP で負に変わる，この変化は，図 6 に示すように MI 転移がみられない濃度 $x = 0.2 \sim 0.5$ 以上でも見られることまた図 6 および図 7 に示すように磁化の温度依存や前述の $\log \frac{d(\ln \sigma)}{dT}$ 対 $\log T$ のプロットにもこの変化に対応していると思われる異常が見られることから，MI 転移を伴わない構造変化があり磁性や伝導に影響を与えているのではないかと考えている．

[1] 下地由子 琉球大学大学院理工学研究科物質地球科学専攻 修士論文 2003．

[2] Yagasaki K, Nakama T, Hedo M, Uwatoko Y, Shimoji Y, Notsu S, Uchima K, Matsumoto N, Nagata S, Kada H, Fujii H, Yoshida H, Kimura HM, Yamaguchi Y, Burkov A.T. Journal of The Physical Society of Japan 75 (7) 074706 2006.

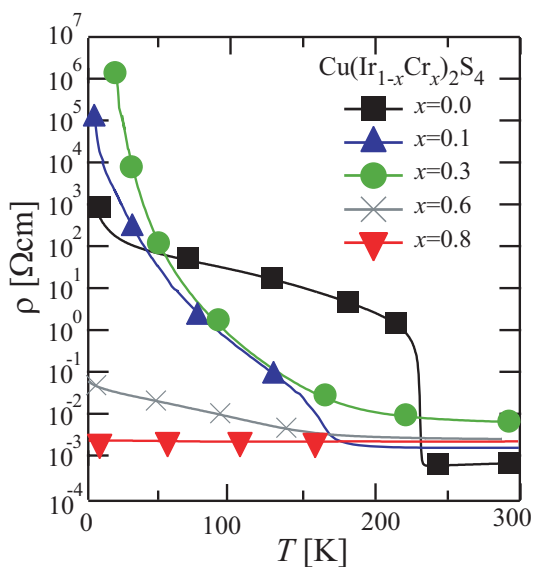


図 2 : 電気抵抗率の温度依存

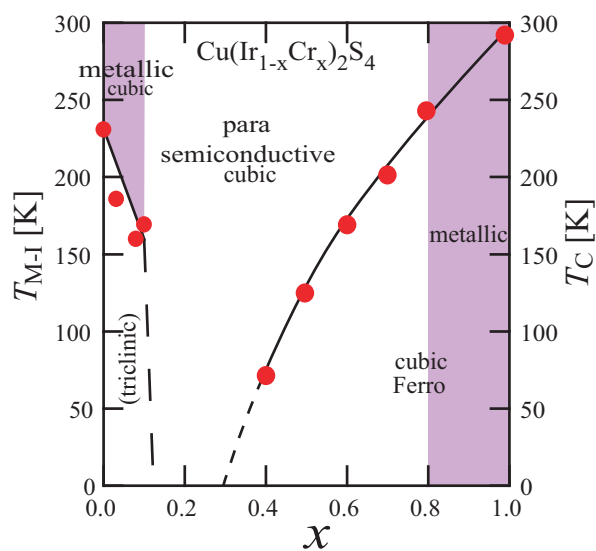


図 3 : 相図

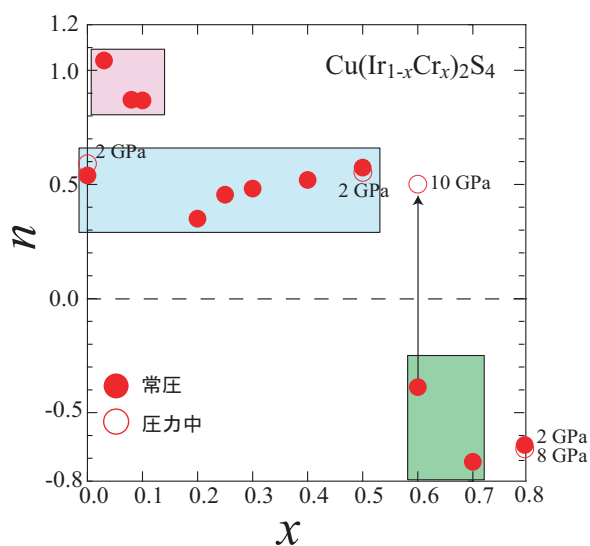


図 4 : 各濃度における n と圧力効果

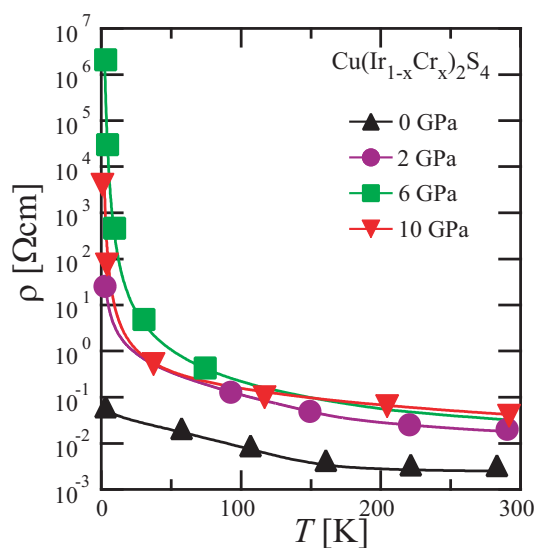


図 5 : 圧力中の ρ の温度依存

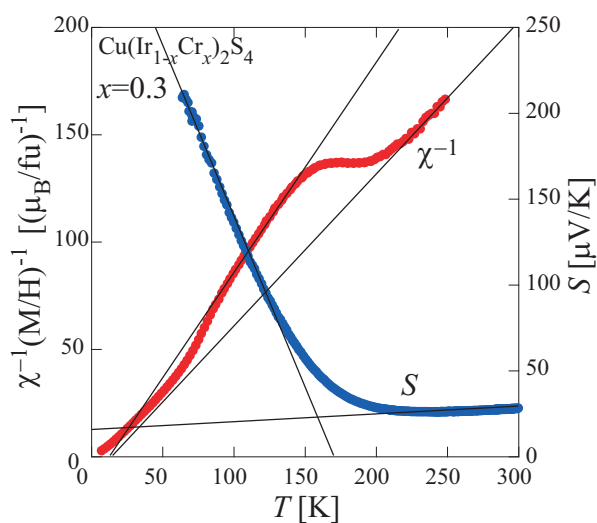


図 6 : χ^{-1} と S の温度依存 $x=0.3$

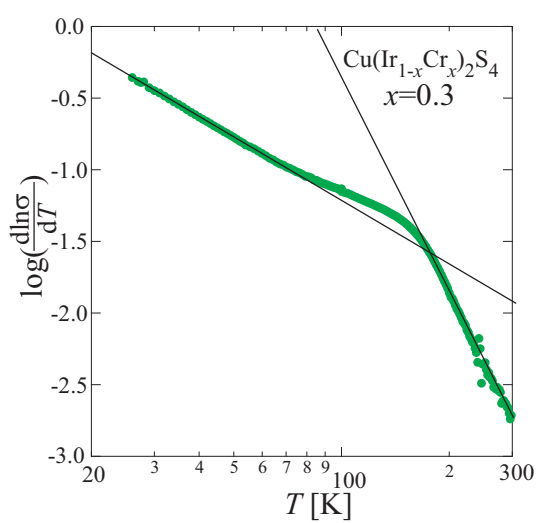


図 7 : $\log(\frac{d \ln \sigma}{dT})$ 対 $\log T$ $x=0.3$