

パイロクロア型酸化物 $R_2Mo_2O_7$ ($R=Nd, Sm, Gd$) の作製に関する研究

電子材料学講座 池部研究室 中家 広顕

序論

ペロブスカイト型 Mn 酸化物でみられた低温における強磁性金属への転移はパイロクロア構造でも観測されている。しかし、その観測された磁気輸送特性は、構造的、電氣的にペロブスカイト構造とは異なっている。パイロクロア型酸化物とは一般式 $A_2B_2O_7$ ($A = \text{rare earth ion} ; B = Mo^{4+}, Ru^{4+}, Mn^{4+}$ 等) で表され、通常は $Fd\cdot 3m$ の空間群に属する立方晶の結晶格子を組む。この結晶構造は複雑であり、小さいイオン半径を持つ B は酸素と八面体を形成し、この頂点を共有して 3 次元的に繋がったネットワーク (Fig.1 参照) と、これとは別に A と酸素が結びついてできるネットワークが入り組んだ構造をしている。

パイロクロア構造をとる元素 A, B は、そのサイトに適したイオン半径をもつイオンの組み合わせによりかなりの数に上がるが、組み合わせによっては高圧下での合成が必要なものもある。パイロクロア型 Mo 酸化物 $R_2Mo_2O_7$ についての報告によると、焼結体試料は CO/CO_2 ガス雰囲気中 $1400^\circ C$ 焼結で作製でき、イオン半径が大きい $R=Nd, Sm, Gd$ では強磁性転移と金属・半導体転移がある。従って、本研究では高圧下での合成が必要ないとされているパイロクロア型 Mo 酸化物 $R_2Mo_2O_7$ の作製方法を検討し、その磁氣的、電氣的性質について調べた。

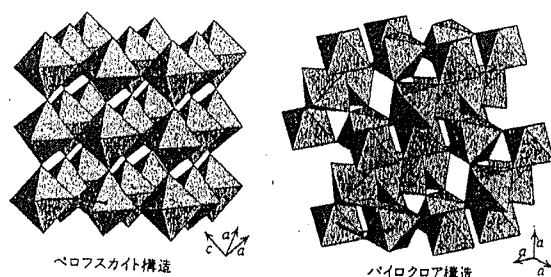


Fig.1 八面体ネットワーク

実験

試料は原料粉 R_2O_3 ($R=Nd, Sm, Gd$) と MoO_2 を秤量し混合させ、Ar 雰囲気において焼結温度を $1350^\circ C, 1400^\circ C, 1450^\circ C$ と変えて固相反応法により焼結体試料を作製した。また、 $Sm_2Mo_2O_7$ については、Ar 雰囲気での FZ 法による単結晶試料の作製も試みた。このようにして作製した試料を X 線回折、磁化測定及び電気抵抗率測定によりその評価を行った。

結果

Fig. 2 に $R=Sm$ の場合の焼結温度別の X 線回折パターンを示す。3 つの試料を比べると、 $1400^\circ C$ 焼結の試料で単相のパイロクロア構造のピークが得られた。この結果を参考に $R=Gd$ も $1400^\circ C$ 焼結で試料を作製した。X 線回折の結果、 $R=Gd$ も単相のパイロクロア構造であることがわかった。しかし、 $R=Nd$ の場合、焼結温度を $1350^\circ C, 1400^\circ C, 1450^\circ C$ の範囲ではパイロクロア構造は合成できなかった。また $R=Sm$ の $1400^\circ C$ 焼結棒から FZ 法による $Sm_2Mo_2O_7$ 試料を作製し、成長させた棒を輪切りにしてさらに内側と外側に分けて X 線

回折パターンを調べた。Fig.3 には中間の位置にあたる No.3 試料の内側と外側についての X線回折パターンの結果を示す。両者に若干違いはあるものの、共に上記に述べた焼結体よりも不純物ピークが多く、 $R=Nd$ と同様パイロクロア構造は得られなかった。Fig.4 に $R=Sm$ の $1400^{\circ}C$ 焼結における電気抵抗率と磁化の温度依存性を示す。Inset 図は電気抵抗率の微分 $d\rho/dT$ と温度の関係である。磁化測定の結果から $T_c=85K$ 付近で強磁性転移があり、 $d\rho/dT$ の異常がある温度と一致している。同様に $R=Gd$ の結果を Fig.5 に示す。ここでも $T_c=80K$ 付近で強磁性転移点と $d\rho/dT$ の異常が確認できた。この強磁性転移は $Mo(IV)$ が $R(III)$ の磁化を誘発して起こるのだが $R=Gd$ は $R=Sm$ の場合よりも $Mo(IV)$ の影響がでていることがわかる。

結論

本研究では焼結温度を変えて $R=Nd, Sm, Gd$ の焼結体の作製、評価を行った。その結果、 $R=Sm, Gd$ では、焼結温度の狭い範囲でパイロクロア構造になることがわかった。イオン半径が大きい $R=Nd$ の試料については、焼結温度を変えるだけでなく、焼結時のガスや圧力を変えて作製してみる必要がある。また FZ 法についてはパイロクロア構造ができる焼結温度が狭い範囲にあるため、FZ 法で用いる焼結体および成長条件を改善しなければならない。

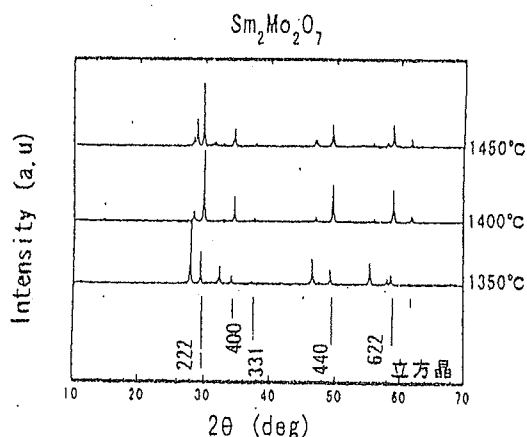


Fig.2 焼結体 $R=Sm$ の X線回折結果

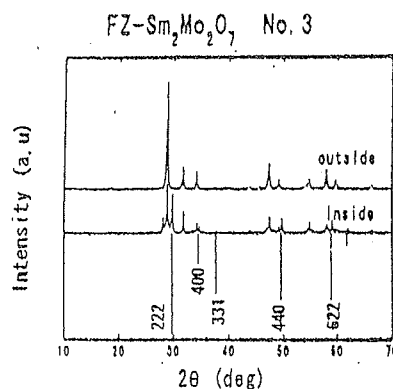


Fig.3 FZ 法による $R=Sm$ の X線回折結果

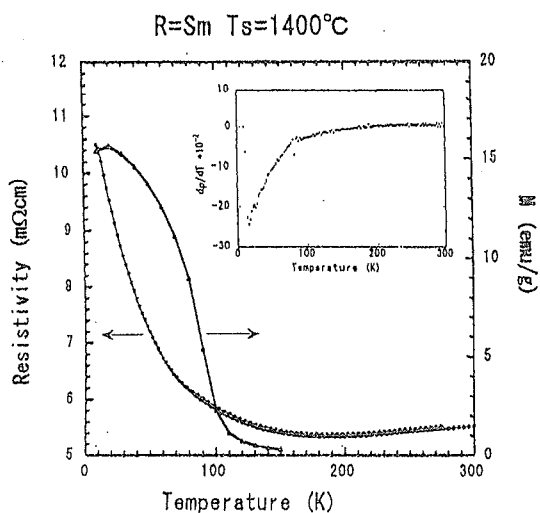


Fig.4 $R=Sm$ の $\rho(T)$ と $M(T)$

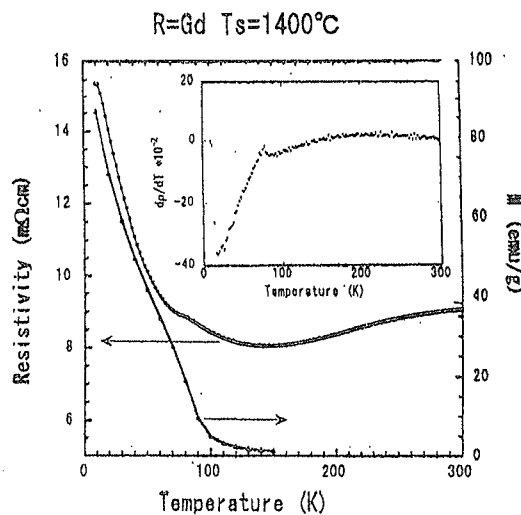


Fig.5 $R=Gd$ の $\rho(T)$ と $M(T)$