$CuIr_2S_4$単結晶における光照射による伝導度変化

和歌山大学大学院システム工学研究科 [A] 、大阪府立大学理学部 [B]
岡田洋一 [A] 、辻本篤 [A] 、伊東千尋 [A] 、石橋広記 [B]

A conduction degree change by the light irradiation of $CuIr_2S_4$ Single Crystal

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama Univ[A].
Department of Physical Science, Osaka Prefecture Univ.[B]
Y.Okada[A] , A. Tsujimoto[A], C.Itoh[A] , H.Ishibashi[B]

Abstract

We have measured the conductivity and the current-voltage characteristics of $CuIr_2S_4$ single crystal under the light illumination of green laser. We found that laser illumination induced nonlinear increase of conductivity as increasing light intensity. We also found that light illumination affected the current-voltage characteristics. This experimental result suggests that cooperative interaction of the electric field and the light excitation gives rise to the insulator-to-metal transition.

1. はじめに

$CuIr_2S_4$ 結晶は常温で立方晶の正スピネル構造をとり、金属的な伝導性を示すが、T = 230 K で晶系が三斜晶へと変化し、絶縁体となる。230K 以上の温度では、Ir イオンは平均的に 3.5 価を取るが、低温相には Ir^{3+} と Ir^{4+}が存在する。Ir イオンが低スピン状態をとるならば、Ir^{3+}イオンは充填状態の $5d\text{-}t_{2g}$ バンドと空状態の $5d\text{-}e_g$ を持つ為 S = 0 となり絶縁的である。一方、Ir^{4+}イオンは $5d\text{-}t_{2g}^5\ e_g^0$ で $5d\text{-}t_{2g}$ は充満しておらず S = 1/2 となり、本来は金属的でなくてはならない。しかしながら、Ir^{4+}が二量体化することにより、Ir^{4+}のバンドは 2 つのサブバンドに分裂する。このサブバンドの内一方は完全に満たされ、一方は空となる為 S = 0 とな

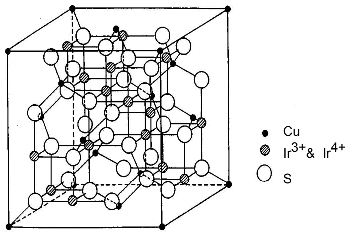

Fig.1 $CuIr_2S_4$ の結晶構造[3]

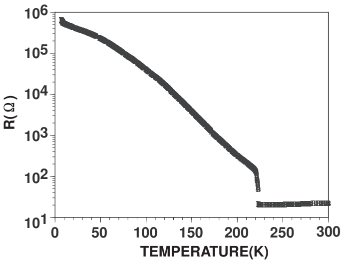

Fig.2　電気抵抗値の温度依存

る。この様にして低温での絶縁相が形成されると考えられている。[2] 石橋らは、この結晶に極低温(<50K)で X 線を照射すると電気抵抗率の減少を伴う晶系変化(三斜晶→正方晶)を起こす事を見出した。[1]この相転移は X 線照射によって誘起される数少ない相転移の一つであり、その機構の解明が求められている。現在のところ、X 線照射によって Ir^{4+}ダイマーが解離し、電荷秩序状態が乱されることが相転移の発現機構である可能性が高い。 [1] しかしながら、この機構の詳しい検証は成されておらず、上述の相転移が X 線照射時に固有の現象であるのか否かは明らかにされていない。光誘起相転移の有無についても同様である。本研究では低温相での電気伝導を特徴付ける物を解明する為に、光照射下での光伝導測定及び、電流-電圧特性測定を行った。

2. 実験方法

光伝導測定は絶縁処理を施した銅版上に試料を設置し、カーボンペーストで導線を取り付けた。この試料をクライオスタット（ DAIKIN, INDUSTRIES, LTD, V24SC6LSCP ）のコールドフィンガーに取り付け、CW（532 nm YVO_4 laser ）レーザ光を照射することにより励起し、デジタルマルチメータ(KEITHLEY 2000)を用いて、その時の試料の電気抵抗値変化を読み取った。

また、電流-電圧特性測定は上記の実験系のデジタルマルチメータをソースメータ(KEITHLEY 2611)に付け替えて測定を行った。

3. 結果と考察

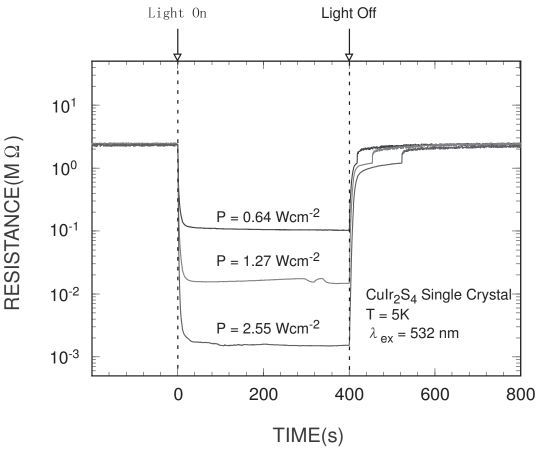

Fig.3　CW レーザ光照射を行った際の電気抵抗値変化

Fig. 3 に低温相（ T = 5 K ）にある試料へ CW レーザ光(532 nm YVO_4 laser)照射を行った際の電気抵抗値変化を示す。`Light On' で光照射を開始し、'Light Off'で遮光を行った。光照射を開始すると、直ちに試料の電気抵抗値が著しく減少した。遮光後は直ちに電気抵抗値が回復するが、一旦一定値に漸近し、その後急激な回復を見せ、照射前の電気抵抗値まで回復する。レーザ照射後の電気抵抗値の回復過程に現れる値の飛びは、測定器のレンジの切り替えに由来するものである。

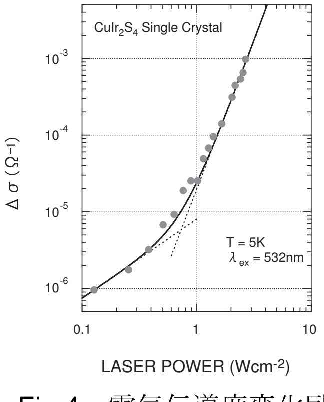

Fig.4　電気伝導度変化励起強度依存

Fig.4 試料温度 5 K での 532 nm YVO_4 レーザ照射による電気伝導度変化（$\Delta\sigma$）を励起強度に対してプロットしたものを示す。レーザ光照射によって生じる電気抵抗値の変化から、$\Delta\sigma = \frac{1}{R_{light}} - \frac{1}{R_{dark}}$ (1) に従って電気伝導度の変化量を求めた。ここで R_{light}, R_{dark} (Ω)はそれぞれ、光照射中の試料の抵抗値、光照射前の試料の抵抗値を表す。$\Delta\sigma$は励起強度 P = 0.38 Wcm^{-2} までの領域ではほぼ線形に増加するが、より強い励起強度では非線形に増加した。この非線形応答は一般的な光伝導機構では説明できず、光誘起相転移が生じていることを示唆する。

Fig.4 の結果から $CuIr_2S_4$ は、一定の強度以上の光照射に対して非線形な応答を示すことがわかった。以上の結果をふまえて、低温相（T = 5 K）にある試料へ CW レーザ光(532 nm YVO_4 laser)照射を行った際の電流-電圧特性の変化を測定した。その結果を Fig.5 に示す。

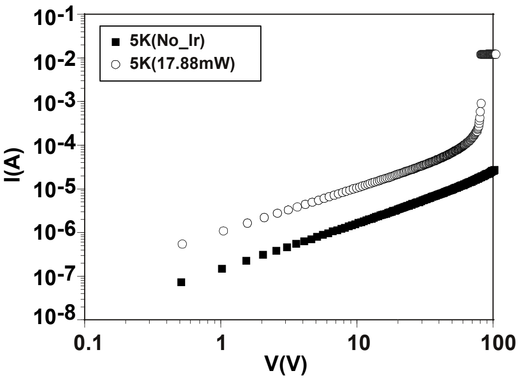

Fig.5　CW レーザ光照射を行った際の電流-電圧特性変化

■は光照射なし、○は光照射ありの電流-電圧特性を表す。印加電圧 V=70V 以下の領域では、光照射中に流れる電流値が大きくなっているが、光照射なしの場合の傾きとほとんど等しかった。よって、この領域の変化は光照射による光キャリアの生成によると考えられる。しかし、印加電圧 V=70V 以上の領域では大きな違いが見られた。光照射中に V=70V 以上の電圧を印加すると、2 桁の飛びを見せ、急激に電流が流れるようになった。また、光照射中、約 80~100V で電流値が一定の値になっているのはサンプル破壊を防ぐためにリミッターをかけたためである。そのため、実際はこの間さらに大きな電流が流れると考えられる。この急激な変化は光照射による光キャリアの生成だけでは説明できない。

Fig.5 の結果から、光照射中に V=70V の電圧を印加した際の電気抵抗値は 7kΩ と計算できる。これを Fig.2 と照らし合わせると、約 140K で絶縁相に相当する。

しかし、以下の 2 点から電圧と光照射の効果により絶縁相から金属相への相転移が強く示唆される。

・Fig.5 で光照射中に V=70V 以上の電圧を印加した際に起こる 2 桁にわたる急激な変化は光照射による光キャリアの生成だけでは説明できないという点

・Fig.5 の結果は、リミッターによって電流が制限されており、実際はさらに大きな電流が流れると考えられる点

得られた電流-電圧特性から計算すると、印加電圧 V=10V のときの電気抵抗は、光照射なしの場合 5MΩ、光照射した場合は 1MΩ であった。(1)と同様に$\Delta\sigma$を求めると、V=10V において$\Delta\sigma$=8・$10^{-7}\Omega^{-1}$ となり、

Fig.4 の結果と見比べると励起強度に対して線形な変化が起こる領域(<P = 0.38 Wcm^{-2})であることがわかる。この結果は、弱い励起強度であっても強い電場を印加した下では絶縁体-金属転移が生じることを示す。Ir^{4+}二量体の光励起によって生じる励起状態は励起子様の状態であると考えられる。仮にこの状態の凝集が相転移を誘起すると考えると電場により相転移閾値が変化するとは考えにくい。一方、光励起によって生じた光キャリアが印加電圧に加速されて広がることで電荷秩序を破壊し、相転移を誘起すると考えると相転移閾値は電場により変化すると考えられる。本研究で得られた結果は光誘起相転移に光キャリアが関与することを強く示唆する。

4. まとめ

伝導度の変化が照射光強度に対して非線形性を示すこと、電流-電圧特性測定により $CuIr_2S_4$ はオームの法則に従わず、非線形抵抗成分を持つこと、光照射によって電流-電圧特性が大きく変化することを明らかにした。3 節で述べたように電圧と光照射の効果により金絶-縁体属転移を示唆する結果が得られた。

今後は電流-電圧特性測定において、電圧とレーザ強度の相転移条件の追及、温度依存の測定を行う予定である。

Reference

[1]H. Ishibashi,et al:Phys.Rev.B66 (2002) 144424

[2] N. L. Wang,et al:Phys.Rev.B69 (2004) 153104

[3] S.Nagata,et al.:Phys.Rev.B58 (1998) 6844