

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540417

研究課題名(和文)パイロクロア型イリジウム酸化物における金属絶縁体転移の機構解明

研究課題名(英文)Study on the mechanism of metal-insulator transition in the pyrochlore iridates

研究代表者

松平 和之(Kazuyuki, Matsuhira)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40312342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：パイロクロア型イリジウム酸化物の金属絶縁体転移の機構を解明する事を目的とし、相転移に伴う磁気秩序状態、結晶構造の変化について中性子散乱、ラマン散乱、X線回折、熱膨張の手法を用いて調べた。中性子散乱からIrの磁気モーメントがall-in-all-outという磁気構造を示している事を世界で初めて明らかにした。この磁気構造は立方対称の低下を伴わなくても良い特徴があり、ラマン散乱、X線回折の結果もこれを支持する結果が得られた。また、相転移に伴う格子定数の変化は小さい事が判った。一方でラマン散乱の結果は構造変化を示唆しており、低温構造は今後の課題である。また、研究過程にて巨大磁気抵抗効果を発見した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the mechanism of metal-insulator transition in the pyrochlore iridates by using neutron scattering, Raman scattering, X-ray diffraction, and thermal expansion measurements. We revealed the magnetic structure of low temperature phase is "all-in all-out" for Nd₂Ir₂O₇; this is first discovery. This magnetic structure has a unique character. There is no change of structural symmetry phase below transition temperature. Raman scattering and XRD measurements support this magnetic structure. Furthermore, we found the change of lattice parameter caused by the metal-insulator transition is small. On the other hand, the results of Raman scattering for Sm₂Ir₂O₇ and Eu₂Ir₂O₇ suggest structural change although cubic symmetry keeps. The structure in the low temperature phase is future subjects. In addition, in this research process, we discovered giant magnetoresistance effect for Nd₂Ir₂O₇.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学物性II

キーワード：パイロクロア酸化物 イリジウム酸化物 金属絶縁体転移 中性子散乱 ラマン散乱 X線回折

1. 研究開始当初の背景

イリジウム酸化物はイリジウムの 5d 電子波動関数の空間的な広がりが大きく波動関数の重なり積分が大きくなるため、多くの物質が金属となる事が知られている。しかし、近年いくつかのイリジウム酸化物が金属とはならず、反強磁性絶縁体となる事がわかってきた。Ir は主に 4 価が安定であり、d 電子数が 5 の低スピンの配置 ($S=1/2$) をとり、電子相関効果が現れやすい。一方、Ir は 77 番と原子番号が大きく、強いスピン軌道相互作用が働いている。このため強い電子相関効果によりモット絶縁体となる 3d および 4d 電子の遷移金属酸化物とは異なり、イリジウム酸化物では電子相関効果とスピン軌道相互作用が同程度の大きさとなるため絶縁体となり得る事が明らかになってきた。これはイリジウム酸化物が、これまで多くの研究がなされてきた 3d および 4d 遷移金属酸化物の同類ではなく、新たな物性パラメータを備えた新しい物質群である事を明確に示している。

研究代表者の松平は 2007 年にパイロクロア型イリジウム酸化物 $Ln_2Ir_2O_7$ (Ln^{3+} : 希土類イオン、 Ir^{4+} : $5d^5$) が温度誘起の金属絶縁体転移を示す事を発見した。イリジウム酸化物における温度誘起の金属絶縁体転移は前例がなく世界初の発見である。その後の研究から、この相転移が 2 次相転移であり、Ir の 5d 電子に起因した磁気異常を伴うことが判ってきた。しかし、Ir は通常の中性子散乱や NMR (NQR) 等のミクロに磁気状態を探る手法が適用できず、未だ磁気状態は不明である。播磨教授 (神戸大) によるバンド計算からは半金属的な電子状態が得られており、絶縁体化には結晶構造の低対称化が不可欠なことが指摘されている。

2. 研究の目的

パイロクロア型イリジウム酸化物の金属絶縁体転移の機構は未解明である。本研究では金属絶縁体転移に伴う、磁気状態および結晶構造の変化を明らかにし、その機構解明を目的として研究を行なった。

また、金属絶縁体転移の機構解明の過程にて、5d 電子系における電子相関とスピン軌道相互作用の競合についての理解を深め、5d 電子系に特有の新たな機能的物性の創出を試みる事を目的とする。これは将来の強相関 5d 電子系デバイスへの応用の第一歩となると期待される。

3. 研究の方法

金属絶縁体転移に伴う磁気状態および結晶構造の変化について、複数の測定手法 (中性子散乱, ミューオンスピン緩和, ラマン散乱, X 線回折, 熱膨張) から多面的な観測を行なう。

先ず Ir の磁気状態が重要であり、磁気構造を明らかにする。また、結晶構造の対称性の低下の有無、低温相の構造および格子定数

の温度変化について明らかにする。

4. 研究成果

(1) 中性子散乱測定による $Nd_2Ir_2O_7$ の磁気構造の解明

Ir は中性子の良い吸収体であり、また、 Ir^{4+} のスピンは $S=1/2$ であり磁気モーメントも大きくないため、磁気散乱の観測は非常に難しい。また、一般的に金属の場合には磁気モーメントが縮小している場合が多い。実際に本研究対象物質では Ir からの直接的な磁気散乱は観測できなかった。そこで我々は比熱測定等から金属絶縁体転移に伴う Ir 磁気モーメントが d-f 相互作用を通じて、Nd 磁気モーメントが秩序化していると推測した。磁化測定から Nd 磁気モーメントは $2.5 \mu_B$ 程度予測されたと観測が容易である。

我々は 33K で金属絶縁体転移を示す $Nd_2Ir_2O_7$ の粉末中性子散乱実験を行なった。先ず、非弾性散乱測定から Nd の結晶場状態を明らかにし、強い局所 $\langle 111 \rangle$ 磁気異方性を持っている事を明らかにした。次に弾性散乱の温度依存性の測定から、15K 以下で $Q=0$ の磁気散乱が増大することを明らかにした。磁化測定からは大きな強磁性モーメントは観測されていないことから、反強磁性秩序であることが明らかになった。このような磁気構造は "all-in all-out" と呼ばれている。一方 Ir の磁気構造であるが、結晶構造には対称性の低下は観測されておらず、同様の "all-in all-out" が実現していることで全ての実験結果が説明できる。つまり、金属絶縁体転移にて Ir の磁気モーメントが "all-in all-out" に秩序化し、d-f 相互作用を通じて 15K 以下で Nd 磁気モーメントが "all-in all-out" に秩序化していることが明らかになった (図 1)。“all-in all-out”構造は本物質にて初めて実現している事を世界で初めて明らかにした。Ir 磁気モーメントが金属絶縁体転移で磁気秩序している事はミューオンスピン緩和の測定により 33K 以下で内部磁場が発生している事が観測され、確認されている。

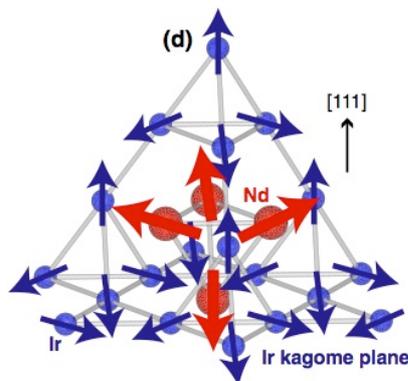


図 1 $Nd_2Ir_2O_7$ の絶縁相の磁気構造

(2) 結晶構造および格子の変化についての研究

ラマン散乱の結果は、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は金属絶縁体転移にて結晶構造には変化が無く、一方、 $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は結晶構造の対称性の低下を示唆している。単結晶の X 線回折実験から、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ および $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ともに結晶構造の対称性の低下は示す実験結果は得られなかった。また、熱膨張および X 線回折から相転移に伴う格子定数の変化 ($\Delta a/a \sim 10^{-5}$) も非常に小さいことが判った (図 2)。結晶構造の対称性の低下が観測されないことは、前述の磁気構造の出現を支持している。

一方で、ラマン散乱と X 線回折の結果には、矛盾があり今後解決すべき問題点である。また、金属絶縁体転移の機構としては、対称性の低下が必要であり、機構解明には更なる研究が必要である。

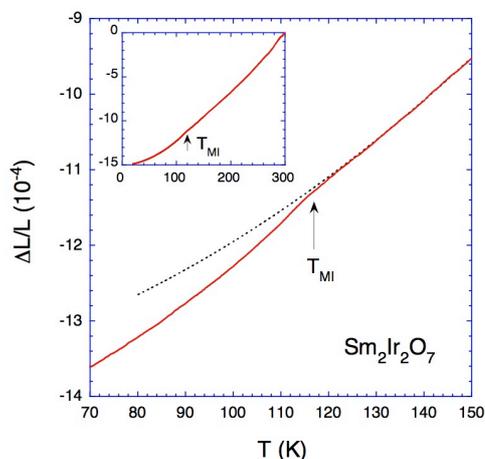


図 2 $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の熱膨張

(3) $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の巨大磁気抵抗効果

磁気秩序相の性質を探るために、強磁場効果の実験を行なった。つまり、反強磁性の磁気秩序相は磁場によって壊される事が推測される。その研究の過程で、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気抵抗の測定から、絶縁相にて巨大磁気抵抗効果を示す事が発見された (図 3)。

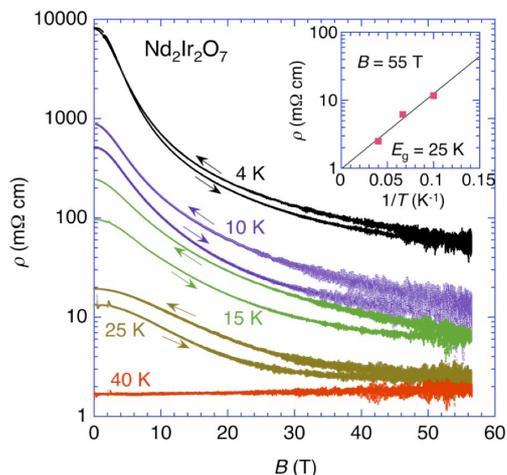


図 3 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気抵抗効果

金属相 (40K) では小さな正の磁気抵抗が観測されるが、金属絶縁体転移点以下では負の磁気抵抗が観測される。この負の磁気抵抗は希土類イオンの磁性と関係する事が判った。このことから d-f 相互作用が負の磁気抵抗効果に重要である事が判った。

一方で、この反強磁性秩序相は磁場に対して強固であり、55T での電気抵抗は高温とともに依然として増大しており、バンドギャップの存在が示唆される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

① H. Guo, K. Matsuhira, I. Kawasaki, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, I. Watanabe, Z. Xu, Magnetic order in the pyrochlore iridate $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ probed by muon spin relaxation, Phys. Rev. B Rapid Commun., 査読有, Vol. 88, 2013, 060411-1-6.

② K. Matsuhira, M. Tokunaga, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi, Giant Magnetoresistance Effect in the Metal-Insulator Transition of Pyrochlore Oxide $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 82, 2013, 23706-1-4.

③ K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Watahiki, S. Takagi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, M. Yokoyama, K. Ohoyama, and K. Yamada, Emergence of Magnetic Long-range Order in Frustrated Pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ with Metal-Insulator Transition, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 81, 2012, 034709-1-6.

④ K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi, Metal-Insulator Transition in Pyrochlore Oxides $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 80, 2011, 094701-1-7.

⑤ M. Watahiki, K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Yokoyama, S. Takagi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, Crystalline electric field study in the pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ with metal-insulator transition, J. Phys.: Conference Series, 査読有, Vol. 320, 2011, 012080-1-5.

[学会発表] (計 15 件)

① 松平和之, Magnetic Properties of Pyrochlore Iridates $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [招待講演], International Workshop of frustration and topology in condensed matter physics, 2014 年 2 月 16 日, 国立成功大学 (台南市, 台湾)

② K. Matsuhira, K. Kuroda, T. Sakakibara, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, Pr-Substitution Effect in the Metal-Insulator Transition of Pyrochlore Oxide $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013),

2013年8月8日，東京大学（東京都）

③ 松平和之，水鳥雄斗，後藤岳，分島亮，日夏幸雄，徳永将史，パイロクロア型 Ir 酸化物におけるキャリアドープ効果，日本物理学会第68回年次大会，2013年3月29日，広島大学（東広島市）

④ 松平和之，Metal-Insulator Transition in Pyrochlore Oxide $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [招待講演]，International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2012 (HFM2012)，2012年6月4日，McMaster Univ. (Hamilton, Canada)

⑤ 松平和之，パイロクロア型 Ir 酸化物における金属絶縁体転移 [招待講演]，KEK 物構研・構造物性研究センター研究会「遍歴系における幾何学電子相関」，2012年1月11日，つくば国際会議場（つくば市）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1件）

名称：電気伝導性材料及びそれを用いた抵抗温度計

発明者：松平和之，分島亮，徳永将史

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-093414

出願年月日：25年4月26日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松平 和之 (MATSUHIRA, Kazuyuki)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40312342

(2) 研究分担者

岩佐 和晃 (IWASA, Kazuaki)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00275009

桑原 慶太郎 (KUWAHARA, Keitaro)

茨城大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90315747

長谷川 巧 (HASEGAWA, Takumi)

広島大学・大学院総合科学研究科・助教

研究者番号：20508171