

令和元年6月13日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03692

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特異な磁気秩序および輸送特性の研究

研究課題名(英文) Study on novel magnetic order and transport properties in pyrochlore iridium oxides

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・教授

研究者番号：40312342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000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について、多面的な測定手法を用いた実験と第一原理計算をベースにした理論が連携をして研究を行った。電子のスピン状態を微視的に測定する偏極中性子回折やミュオンスピン緩和から、その磁気構造を明らかにした。また第一原理電子状態計算から、オンサイトクーロン相互作用 U を大きくすると常磁性半金属 反強磁性半金属 反強磁性絶縁体へと変化することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、スピン軌道相互作用が大きい5d遷移金属酸化物であるイリジウム酸化物において、幾何学的なフラストレーションを示すパイロクロア型構造を有する物質の基底状態の磁気構造を実験的に解明することができたことである。また、第一原理電子状態計算からも、実験結果と対応するようにオンサイトクーロン相互作用 U により基底状態が変化することを理論的に解明したことは、学術的に大きな成果と考えられる。

研究成果の概要(英文)：The metal-insulator transition of pyrochlore iridates was researched in conjunction with various measurement methods and a theoretical method based on first principles calculation.

The magnetic structure of pyrochlore iridates was clarified from polarized neutron diffraction and muon spin relaxation, which can microscopically measure the spin state of electrons. The first-principles calculations on the electronic state revealed that increasing the on-site Coulomb interaction U changes from paramagnetic semimetal to antiferromagnetic semimetal, from antiferromagnetic semimetal to antiferromagnetic insulator.

研究分野：固体物理学

キーワード：パイロクロア イリジウム酸化物 中性子散乱 ミュオンスピン緩和 第一原理電子状態計算

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

最近の研究から強い幾何学的フラストレーション効果を示すパイロクロア格子を有するパイロクロア型酸化物は、そのフラストレーション効果に起因した多彩な物性を示す事が明らかになってきた。

研究代表者(松平)は2007年にパイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (Ln:希土類, $\text{Ir}^{4+}:5d^5$)が温度誘起の金属絶縁体(MI)転移を示す事を発見した[文献1]。イリジウム酸化物における温度誘起 MI 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 MI 転移に伴う構造変化が非常に小さく、電気伝導性と MI 転移温度が Ln^{3+} のイオン半径に強く依存する事を明らかにしてきた(図1)[文献2]。また、中性子散乱測定から、絶縁相においてイリジウムの磁気モーメントが"all-in all-out"の反強磁性磁気秩序をしている事を明らかにした(図2)。この磁気構造は正四面体を1ユニットとみると磁気八極子と言えるユニークな磁気構造である[文献3]。この磁気秩序により、結晶構造の対称性を低下することなく磁気フラストレーションを解消している。しかし、この磁気秩序によって絶縁体化するかは自明ではなく、MI 転移のメカニズムは未解明のままである。

文献[1] K. Matsuhira et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 043706 (2007).

文献[2] K. Matsuhira et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 094701 (2011).

文献[3] K. Tomiyasu et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 034709 (2012).

2. 研究の目的

研究代表者が発見した金属絶縁体転移を示すパイロクロア型イリジウム酸化物において、金属絶縁体転移機構の解明、絶縁相の all-in all-out 型磁気秩序状態の特性究明、およびキャリアドーピングによる新奇物性の創出を目的とする。また、本研究により幾何学的にフラストレートした強相関 $5d$ 電子系における電子輸送特性において、新たな物性を創出するとともに新概念を確立することも目的とした。

3. 研究の方法

多面的な測定手法(輸送特性、磁化測定、中性子散乱、ミュオンスピン緩和など)と第一原理計算をベースにした理論的手法を連携して研究を行なった。

4. 研究成果

重要な成果となった発表論文3本についてその概要を述べる。

◎ 発表論文(7):

パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の Ln = Pr および Y に対する第一原理電子状態計算を相対論的な LSDA+U 法に基づいて行った。

図3に $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のオンサイトクーロン相互作用 U の関数で表した相図を示す。この計算は実験で得られている格子定数を用いている($\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の格子定数 $[a = 10.400 \text{ \AA}, x = 0.330]$ で $\text{La}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の計算を行っている。)。 $\text{La}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では $U = 1.3 \text{ eV}$ 付近で PSM から AFM へと変わる。 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では $U = 1.1 \text{ eV}$ 付近で PSM から AFM へと変わる。 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では $U = 1.15-$

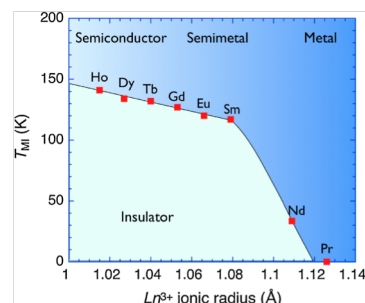


図1. パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の相図 [文献1]

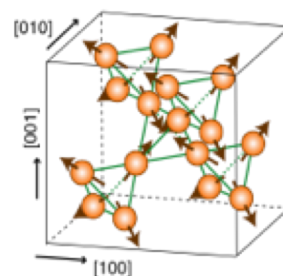


図2. 申請者らが世界で初めて発見した all-in all-out 型磁気秩序 [文献3]

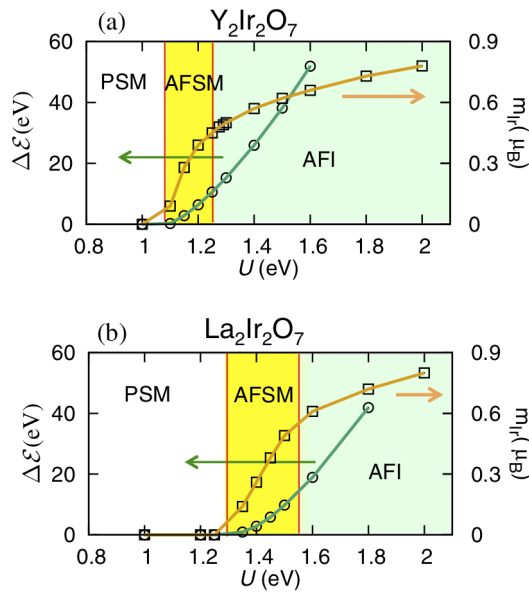


図3 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の相図。ここで PSM は常磁性半金属, AFSM は反強磁性半金属, AFI は反強磁性絶縁体。

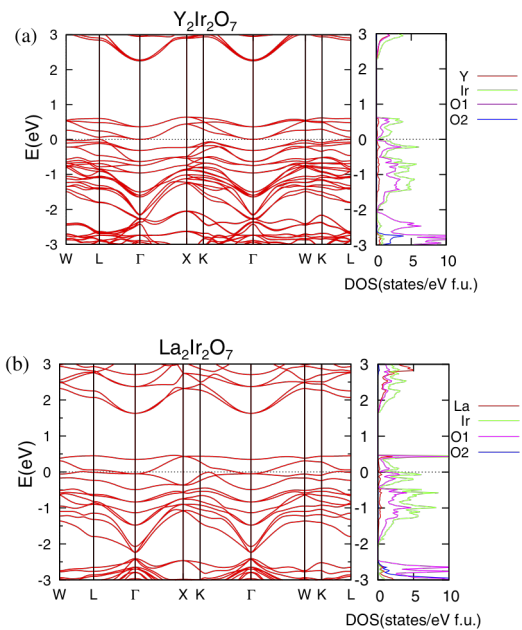


図4 (a) $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の $U = 1.3 \text{ eV}$ 及び (b) $\text{La}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の $U = 0 \text{ eV}$ の場合におけるバンド構造と状態密度

1.2 eV, $\text{La}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では $U = 1.35\text{-}1.5 \text{ eV}$ 付近でワイル点が現れる。さらに U が大きくなると all-in all-out の反強磁性状態が出現し安定化される。

$\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ で $U = 1.1 \text{ eV}$ の場合のバンド構造を図4(a)に示す。基底状態はAFIである。非常に幅の狭いバンドギャップが生じている。この時のIrの磁気モーメントの大きさは $0.5 \mu_B$ である。 $\text{La}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ で $U = 0 \text{ eV}$ の場合のバンド構造を図4(b)に示す。基底状態はPSMで、 Γ 点に立方体状の電子面とL点付近にホール面がある。電子とホールのキャリア数は $0.016/\text{Ir}$ であり、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の実験値と良く一致した値が得られた。

◎ 発表論文(6):

$\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のミュオンスピン緩和の測定を行い、金属絶縁体転移によって生じる磁気状態を調べた。図5と図6は得られたスペクトルから得られたパラメータである。ここで、これらのパラメータの中で内部磁場 H_{int} に着目する。金属絶縁体転移により電気抵抗率が急増するとともに内部磁場が増大することが確認される。これはIrの磁気モーメントの反強磁性秩序 (all-in all-out) に起因する。また、温度が下がると $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の内部磁場は 10 K 付近から再び増大する。これはNdの磁気モーメントが、d-f相互作用を通じて秩序し始めることを意味する。一方、 $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の内部磁場は 10 K 付近から減少する振る舞いを示す。これはSmの磁気モーメントが、d-f相互作用を通じて秩序し始めていると考えられるが、その温度変化は対照的である。

DFT 計算からミュオンの停止位置を求め、双極子磁

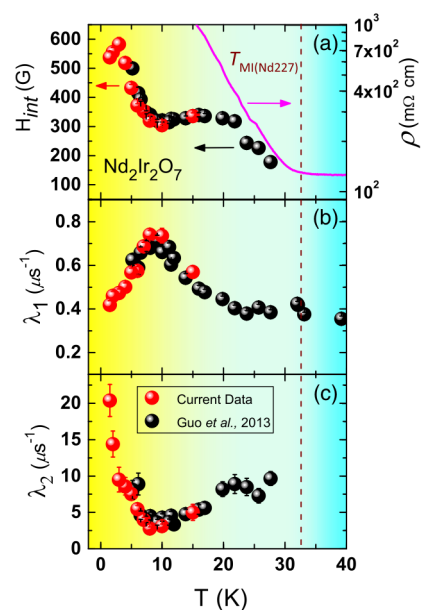


図5 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の内部磁場 H_{int} , λ_1 , λ_2 の温度依存性

場の計算から内部磁場からと磁気モーメントの大きさと構造について解析を行なった。その結果, 図7に示すように $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では Nd と Ir が強磁性的に結合し, $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では Sm と Ir が反強磁性的に結合していることにより, 内部磁場の温度変化の相違が説明できることがわかった。のような希土類が変わると磁気構造が変化することは, 本研究により初めて明らかになった。

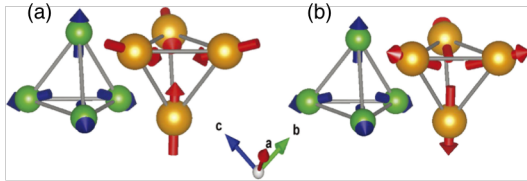


図7 希土類とイリジウムの磁気モーメントの (a) 反強磁性結合 と (b) 強磁性結合の場合の磁

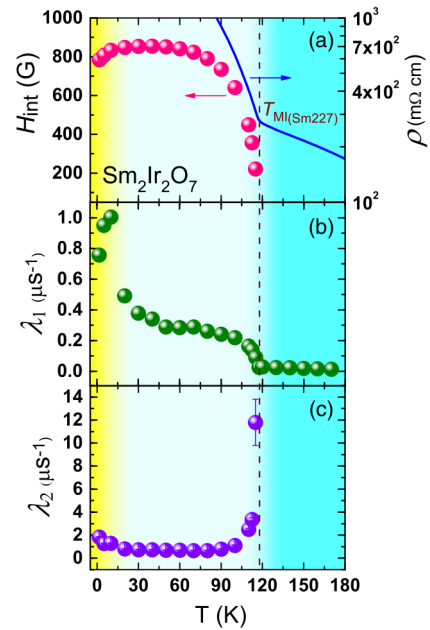


図6 $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の内部磁場 H_{int} , λ_1 , λ_2 の温度依存性

◎ 発表論文(4):

磁気モーメントの大きさや磁気構造を決定には中性子回折実験が不可欠である。しかしながらイリジウムは中性子の吸収体としてよく知られており, 磁気散乱の測定には大きな問題である。背景で述べたように富安, 松平らは, $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の粉末中性子回折実験を行い, 全ての実験結果が磁気構造が all-in all-out でよく説明できるということを報告してきた。しかし, 磁気モーメントの大きさの見積もりなど実験精度にはやや問題があった。そこで磁気モーメントの大きさの正確な評価と中性子散乱実験だけから磁気構造の決定を行うことを目的として, 磁気散乱とブラッグ散乱を区別して測定が可能な粉末偏極中性子回折の実験を行った(図8)。

その実験データの解析の際に, パイロクロア格子における反強磁性のどの磁気構造が最も実験結果と一致しているかを, 新たな数学的な手法「半正定値計画緩和法」(Semidefinite Relaxation method)を用いて解析を行い, 数学的に最も確かであることが証明された磁気構造を導出した (図9)。

パイロクロア格子における反強磁性の磁気構造は図10に示す既約表現 ($\Gamma_3, \Gamma_5, \Gamma_7, \Gamma_9$) で記述できる。それぞれの既約表現での磁気構造で計算される回折強度と実験で観測された回折強度を比較した (図11)。その結果, Γ_3 が最も正しい磁気構造であることがわかった。この Γ_3 の磁気構造は all-in all-out であっ

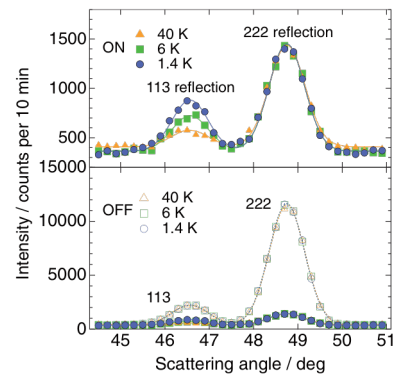


図8 粉末偏極中性子散乱による典型的な回折ピークの例

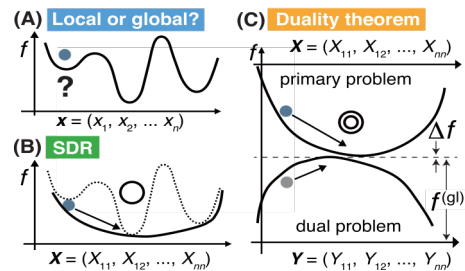


図9 磁気構造の解析に用いられた新しい実験データ解析手法の概念図

た。この Γ_3 の磁気構造の下で磁気モーメントの大きさ、磁氣的結合をパラメータとして最適解を求めた。その結果 Nd の磁気モーメントの大きさ $1.22 \mu_B$, Ir の磁気モーメントの大きさ $0.14 \mu_B$, Nd と Ir のモーメントは強磁性的結合が得られた。

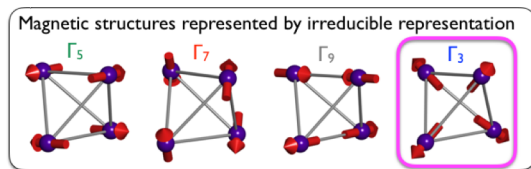


図 10 パイロクロア格子における磁気構造の既約表現

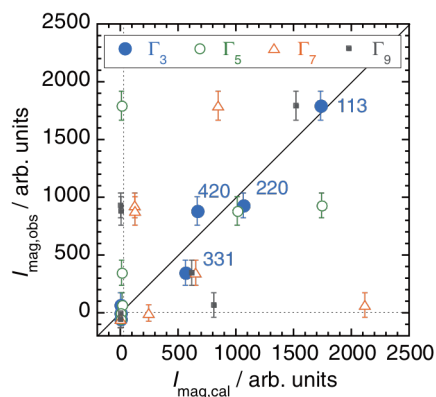


図 11 観測された回折強度と既約表現の磁気構造による回折強度の計算の比較

5. 主な発表論文等〔雑誌論文〕(計 16 件)

主な発表論文

- ① J. Angel, R. Asih, H. Nomura, T. Taniguchi, K. Matsuhira, M. R. Ramadhan, I. Ramli, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, M. I. M.-Ibrahim, S. Sulaiman and I. Watanabe
"Magnetic Properties of Hole-Doped Pyrochlore Iridate ($Y_{1-x-y}Cu_xCa_y$) $_2Ir_2O_7$ "
Key Engineering Materials, (2019) (印刷中) 査読有
- ② Onoda S. and Ishii F.
"First-Principles Design of the Spinel Iridate Ir_2O_4 for High-Temperature Quantum Spin Ice"
Phys. Rev. Lett., **122**, 16228 (2019) 査読有
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.067201>
- ③ Haneta S., Yasukuni Y., Oka C., Wakeshima M., Hinatsu Y. Matsuhira K.
"Carrier doping effect of magnetic and transport properties on the geometrically frustrated iridate $Ca_5Ir_3O_{12}$ "
J. Magn. Mater., **476**, 274-277 (2019) 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.023>
- ④ K. Tomiyasu, R. Oishi-Tomiyasu, M. Matsuda, K. Matsuhira
"A new mathematical approach to finding global solutions of the magnetic structure determination problem"
Scientific Reports, **8**, 1800057 (2018) 査読有
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-34443-2>
- ⑤ K. Matsuhira, K. Nakamura, Y. Yasukuni, Y. Yoshimoto, D. Hirai, Z. Hiroi
"Nonlinear Conductivity of Geometrically Frustrated Iridate $Ca_5Ir_3O_{12}$ "
J. Phys. Soc. Jpn., **87**, 013703 (2018) 査読有
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.013703>
- ⑥ R. Asih., A. Noraina, M.-T. S. Sakinah, Sari D. Puspita, K. Matsuhira, H. Guo, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Nakano, Y. Nozue, S. Sulaiman, M.-I. M. Ismail, B. P. Kumar, I. Watanabe
"Magnetic Moments and Ordered States in Pyrochlore Iridates $Nd_2Ir_2O_7$ and $Sm_2Ir_2O_7$ Studied by Muon-Spin Relaxation"
J. Phys. Soc. Jpn., **86**, 024705 (2017) 査読有
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.024705>
- ⑦ F. Ishii, Y. Pierre Mizuta, T. Kato, T. Ozaki, H. Weng, and S. Onoda
"First-Principles Study on Cubic Pyrochlore Iridates $Y_2Ir_2O_7$ and $Pr_2Ir_2O_7$ "
J. Phys. Soc. Jpn., **84**, 073703 (2015) 査読有
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.073703>

〔学会発表〕(計 59 件)

主な招待講演

- ① 松平和之, Retno Asih, 渡邊功雄, 花手洋樹, 平井大悟郎, 廣井善二
"幾何学的フラストレート系イリジウム酸化物の磁性と輸送特性"

第 28 回日本 MRS 年次大会 シンポジウム「特異なスピン構造から創発する物質の新しい性質と機能性」, 2018 年 12 月 18 日, 北九州

② Shigeki Onoda

"Quest to U(1) quantum spin liquids, valence bond solids, novel ordered phases in pyrochlores and spinels: unconventional quasiparticles and interference effects "

Topological States and Phase Transitions in Strongly Correlated Systems (国際学会)

2017 年 7 月 11 日 Kavli Institute for Theoretical Sciences, Univ. of Chinese Academy of Sciences

③ Shigeki Onoda

"Quest to U(1) quantum spin liquids, valence bond solids, and novel ordered phases in pyrochlores and spinels: unconventional quasiparticles and interference effects "

Junjiro Kanamori Memorial International Symposium (国際学会) 2017 年 9 月 28 日 Univ. of Tokyo, Tokyo

④ K. Matsuhira

"Metal-insulator Transition and magnetic Properties of the Pyrochlore Iridates $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ "

School Seminar in International Workshop on Organic Molecule Systems (国際学会)

2017 年 7 月 31 日 Universiti Sains Malaysia (USM), Penang, Malaysia

⑤ 松平和之

"パイロクロア酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における金属絶縁体転移"

日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 14 日 金沢大学, 金沢

⑥ Shigeki Onoda

"Theory for electronic properties of oxide pyrochlores: quantum spin ice and iridates"

TMU International Symposium "NewQuantumPhases Emerging from Novel Crystal Structure"(国際学会), 2015 年 09 月 25 日 首都大学東京(八王子市)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：富安 啓輔

ローマ字氏名：TOMIYASU, Keisuke

所属研究機関名：株式会社日産アーク

部局名：マテリアル解析部, デバイス機能解析部

職名：主任研究員

研究者番号 (8桁)：20350481

研究分担者氏名：渡邊 功雄

ローマ字氏名：WATANABE, Isao

所属研究機関名：国立研究開発法人理化学研究所

部局名：仁科加速器科学研究センター

職名：専任研究員

研究者番号 (8桁)：40260195

研究分担者氏名：小野田 繁樹

ローマ字氏名：ONODA, Shigeki

所属研究機関名：国立研究開発法人理化学研究所

部局名：古崎物性理論研究室

職名：専任研究員

研究者番号 (8桁)：70455335

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。