

平成 29 年 5 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26287073

研究課題名(和文)ポストペロブスカイトの物性科学

研究課題名(英文)Material science on post-perovskite phases

研究代表者

大串 研也 (Ohgushi, Kenya)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30455331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：物質合成と物性測定を相乗させることで、ポストペロブスカイト構造における新奇量子物性を開拓した。ポストペロブスカイト型イリジウム酸化物 $\text{CaIrO}_3$ に対する非弾性共鳴X線散乱により、スピン波と軌道励起の波数依存性を解明し、量子コンパス型相互作用に関する基礎的な知見を得た。さらに、アンチポストペロブスカイト型クロム化合物の構造物性に関する研究を通して、ポストペロブスカイト構造相転移はイオン半径のミスマッチにより駆動されていること、ポストペロブスカイト相転移の境界近傍に空間反転対称性の破れた正方晶ペロブスカイト相が存在することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have performed exploratory synthesis and characterization of materials with the post-perovskite structure. We carried out resonant x-ray scattering experiments for  $\text{CaIrO}_3$ , and clarified a dispersion relationship of spin wave and orbital excitation. We also developed a new solid solution, which exhibits the post-perovskite transition as a function of chemical composition. Our detailed analysis of structural data indicates that the post-perovskite transition is triggered by the ionic radius mismatch and that there is a novel noncentrosymmetric metallic phase with the tetragonal perovskite structure near the post-perovskite transition.

研究分野：物性物理

キーワード：ポストペロブスカイト 磁性 量子コンパス型相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

地球のマントルには層構造が存在することが知られているが、これは珪酸塩化合物の構造変化に対応している。1970年代までに下部マントルがペロブスカイト構造よりなることが明らかにされていたが、最深部に位置するD層の正体が謎として残されてきた。2004年、D層がポストペロブスカイトと呼ばれる新構造からなることが解明され、マントルの全貌が明らかになった[Murakami, Science (2004)]。外核と接するD層は熱サイクルに重要な役割を果たしており、地球科学分野で爆発的に研究が進められてきた。一方で、ポストペロブスカイト型化合物を、固体物理・固体化学の観点から調べることは、全く手掛けられていない状況にあった。ポストペロブスカイト構造は、電子の「遍歴を促す稠密さ」と「局在を促す低次元性」を併せ持っており、遍歴と局在の狭間に位置する新奇量子伝導相を開拓する格好の舞台である。従って、強誘電性・高温超伝導・巨大磁気抵抗など数々の劇的な機能を示してきたペロブスカイト型化合物を凌駕する超機能の宝庫だと期待される。

このような背景のもと、申請者はポストペロブスカイト型化合物における電子物性研究を推進してきた。2006年に見出した $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{IrO}_3$ の金属絶縁体転移は、銅酸化物を除いて稀な擬2次元系のフィリング制御型モット転移としてのみならず、スピン軌道相互作用の顕著な系における金属絶縁体転移としても興味深い現象である[Ohgushi, PRB (2006)]。その後、共鳴X線散乱法を適用することで、 $\text{CaIrO}_3$ の反強磁性磁気秩序相がストライプ型であること、軌道状態が $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態であることを見出し、量子コンパス模型と呼ばれる新奇な超交換相互作用を実証することに成功した[Ohgushi, PRL (2013)]。量子コンパス型相互作用が蜂の巣格子で作用すると、基底状態がスピン液体、励起状態がエニオンであることが厳密に解かれており、イリジウム酸化物における新磁性相探索を加速させることに繋がった。さらに、カチオンとアニオンが入れ替わったアンチポストペロブスカイト型化合物 $\text{V}_3\text{PnN}$ ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ )で、新超伝導相を発見することにも成功した[Wang, Ohgushi, Sci. Rep. (2013)]。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、これまでの申請者の研究成果を踏まえた上で、既存物質の物性測定と未知物質の探索という二つのアプローチを通して、ポストペロブスカイト構造における電荷・スピン・軌道物性の特徴を明らかにし、超伝導・遍歴磁性・トポロジカル絶縁体などの新奇量子伝導相を開拓することを目的とした。また、ポストペロブスカイト相転移の微視的起源が未解明であることを踏まえ、ア

ンチ構造におけるポストペロブスカイト相転移が生じる系を新たに開発し、その構造物性を解明することも目的とした。

## 3. 研究の方法

ポストペロブスカイト型イリジウム酸化物 $\text{CaIrO}_3$ の純良単結晶を育成し、非弾性共鳴X線散乱を実施した。実験はエネルギー分解能25 meVを誇るESRFのID20で実施した。これにより、スピン波と軌道励起の波数依存性を解明し、量子コンパス型相互作用に関する知見を得た。

アンチポストペロブスカイト型クロム化合物を対象に、物質合成と物性測定を相乗的に実施した。得られた物質の結晶構造をX線回折法により評価し、また熱的安定性をDTA測定・DSC測定を通して評価した。さらに、電気的・磁気的特性を評価し、新奇物性の開拓を推進した。

## 4. 研究成果

ポストペロブスカイト型イリジウム酸化物 $\text{CaIrO}_3$ に対して、共鳴X線散乱実験を実施した。エネルギー領域は、2p軌道から5d軌道への遷移に対応するL吸収端であり、この吸収は双極子遷移であることに起因して大きな共鳴効果が存在する。その恩恵を受ける形で、軌道励起・磁気励起を観測することに成功した。軌道励起を配位子場理論により解析することで、イリジウムの5d軌道状態は、局所的な正方晶結晶場の影響により、スピン軌道相互作用が強い極限の $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態から修正を受けていることが判明した。磁気励起は、層状構造を反映して擬2次元であるが、特にイリジウム八面体が稜共有で繋がるa軸方向に分散が小さく、頂点共有で繋がるc軸方向に大きな分散を示すことが分かった。こうした特徴は、稜共有方向に異方的な量子コンパス型相互作用が働き、頂点共有方向に等方的なハイゼンベルグ型相互作用が働くという、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態の超交換相互作用に関する理論の予言と合致する。一方で、稜共有方向への僅かな分散の存在は、稜共有方向にもハイゼンベルグ型相互作用の成分が有限であることを物語っている。これは、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態からの軌道状態の逸脱により発生したものであると考えられる。さらに、軌道励起・磁気励起に加えて、鋭いエキシトンの励起を観測した。

アンチポストペロブスカイト型クロム化合物の構造物性に関する研究を推進した。固相反応法により合成した $\text{Cr}_3\text{GaN}$ - $\text{Cr}_3\text{GeN}$ 固溶体および $\text{Cr}_3\text{GeN}$ - $\text{Cr}_3\text{GeC}$ 固溶体に対して、粉末X線回折・DTA測定・DSC測定を通して、温度-組成平面における詳細な相図を作成した。その結果、アンチ構造において、組成の関数としてポストペロブスカイト

相転移が起こることを実証した。トランス因子に基づいた議論により、ポストペロブスカイト相転移は、イオン半径のミスマッチにより駆動されていることを明らかにした。こうした機構は  $\text{MgSiO}_3$  で議論されてきたものであり、正構造とアンチ構造のいずれにおいても同一の機構が働いていることが判明した。

また、ポストペロブスカイト相転移の境界近傍に、空間反転対称性の破れた正方晶ペロブスカイト相が存在することを見出した。これは、 $\text{MgSiO}_3$  におけるポストペロブスカイト相転移の境界近傍では、空間反転対称性の保たれた斜方晶ペロブスカイト相が存在するのと対照的である。空間反転対称性の破れた正方晶ペロブスカイト構造は、立方晶ペロブスカイト構造から八面体ユニットを回転させることでは得られないため、イオン半径のミスマッチにより駆動されているとは考えにくい。むしろ、化学結合の共有結合性により駆動されている可能性が高いことが推論される。こうした構造相転移の機構は強誘電体で議論されてきたものである。アンチポストペロブスカイト型クロム化合物は導電体であるため、本物質群は空間反転対称性の破れた金属という観点からも興味深いことが分かった。

#### 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 10 件)

1. Bosen Wang, and Kenya Ohgushi, Sci. Rep. 6, 37896/1-7 (2016), 査読有.  
DOI:10.1038/srep37896  
"Post-perovskite Transition in Anti-structure"
2. Peter J. E. M. van der Linden, Marco Moretti Sala, Christian Henriquet, Matteo Rossi, Kenya Ohgushi, François Fauth, Laura Simonelli, Carlo Marini, Edmundo Fraga, Claire Murray, Jonathan Potter, and Michael Krisch, Rev. Sci. Instrum. 87, 115103/1-11 (2016), 査読有.  
DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.4966270  
"A compact and versatile dynamic flow cryostat for photon science"
3. Bosen Wang, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Kenya Ohgushi, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 104706/1-4 (2015), 査読有.  
DOI:http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.104706  
"High pressure effect on the superconductivity in VN"
4. Bosen Wang, and Kenya Ohgushi, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 044707/1-5 (2015), 査読有.  
DOI:http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.044707  
"Optimum-doped superconductivity associated with the phonon softening in vanadium-based compounds with the anti-post-perovskite structure"
5. 大串 研也, FC レポート 33, 47 (2015), 査読無.  
HP:http://www.jfca-net.or.jp/contents/index/26  
"新しいバナジウム系超伝導体の発見"
6. 大串 研也, 物性研究電子版, Vol. 4 No. 4, 044208, 査読無.  
HP:http://www.bussei-kenkyu.jp/archives/section/02000  
"遷移金属化合物における強相関電子物性"
7. M. Moretti Sala, K. Ohgushi, A. Al-Zein, Y. Hirata, G. Monaco, M. Krisch, Phys. Rev. Lett. 112, 176402/1-5 (2014), 査読有.  
DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.176402  
"CaIrO<sub>3</sub>: a Spin-Orbit Mott Insulator Beyond the  $j_{\text{eff}} = 1/2$  Ground State"
8. B. S. Wang, J.-G. Cheng, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and K. Ohgushi, Phys. Rev. B, 89, 144510/1-4 (2014), 査読有.  
DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.144510  
"High-pressure effects in anti-post-perovskite superconductors  $\text{V}_3\text{PnN}_x$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ )"
9. 大串 研也, 月刊機能材料 34, 60-66 (2014), 査読無.  
HP:http://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product\_id=4733  
"アンチポストペロブスカイト構造を有する超伝導体の発見"
10. 大串 研也, 大隅 寛幸, 山浦 淳一, 有馬 孝尚, 日本結晶学会, 56, 36 (2014), 査読有.  
DOI:http://doi.org/10.5940/jcersj.56.36  
"ポストペロブスカイト型化合物  $\text{CaIrO}_3$  の磁気構造"

[学会発表](計 1 件)

1. 大串 研也, 日本物理学会年次大会, 2015年3月21日, 早稲田大学(東京都新宿区). "CaIrO<sub>3</sub> における Kitaev 型異方的相互作用の実証"

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等：

<http://web.tohoku.ac.jp/mqp/index.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

大串 研也 （OHGUSHI, Kenya）

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30455331