

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01169

研究課題名(和文)パイロクロア酸化物を舞台とする5d多極子の遍歴 - 局在現象の解明

研究課題名(英文)Itinerant and localized 5d multipoles in the pyrochlore oxides

研究代表者

廣井 善二 (Hiroi, Zenji)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：30192719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：Cd₂Re₂O₇はスピン軌道結合金属の候補であり、スピン軌道相互作用に由来するフェルミ液体不安定性から空間反転対称性を破る相転移が現れ、2つの低温相はスピン分裂したフェルミ面を有する遍歴奇パリティ多極子秩序状態にあると考えられている。本研究では(001)表面をもつ良質な単結晶を育成し、異方的応力印加による正方晶ドメイン制御に成功した。シングルドメイン結晶を用いた電気抵抗測定から、25%もの大きな異方性がTs₂ = 120 Kにおいて反転することが分かった。その原因はスピン分裂フェルミ面におけるスピン依存散乱にあり、2種類の奇パリティ多極子相と相転移の起源を理解する上で重要な情報を与える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属状態を特徴付けるフェルミ面はさまざまなフェルミ液体不安定性を有し、電子系の相転移を誘起する。例えば、電子格子相互作用があれば、フェルミ面に超伝導ギャップが開いて超伝導状態となり、磁気的不安定性は磁気秩序をもたらす。スピン軌道結合金属ではスピン軌道相互作用に基づく新規なフェルミ液体不安定性が奇パリティ多極子秩序を誘起すると予想されているが、その実験的検証は不十分である。本研究はCd₂Re₂O₇がモデル物質であることを示し、スピン軌道結合金属が物性物理学の教科書に追記されるべき新たな概念であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Cd₂Re₂O₇ is a candidate for the spin-orbit-coupled metal (SOCM). SOCM is a metallic system characterized by a centrosymmetric crystal structure and conduction electrons with strong spin-orbit interactions. It has a specific Fermi liquid instability that causes spontaneous inversion symmetry breaking leading to unusual odd-parity multipolar orders. We prepared single crystals with the (001) surface and applied anisotropic stress to control the tetragonal domains. Resistivity measurements using single-domain crystals revealed anisotropy in resistivity as large as 25%, which turned over at Ts₂ = 120 K. The origin of the large anisotropy must be spin-dependent scattering in the spin-split Fermi surfaces of the odd parity multipolar orders, which carry important information on the characteristics of the SOCM.

研究分野：固体物性化学

キーワード：スピン軌道結合金属

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体物性を理解することは固体中に存在する無数の電子の振る舞いを知ることであり、結晶を構成する原子間に軌道の重なりが生じると電子の波動関数は結晶全体に広がってバンドをなし金属となる。一方、電子間にはクーロン反発 U があり、これが電子の運動エネルギーであるバンド幅 W に比べて無視できなくなると電子は原子上に局在する。局在した電子はスピンと軌道の自由度を有し、多彩な現象を引き起こす。この U と W の競合による強相関電子系の遍歴-局在現象はモット転移として知られている。大きな U をもつ 3d 電子系はモット物理の典型的な舞台である (図 1)。最も興味深いのは電子が局在する直前に辛うじて遍歴する場合であり、そこでは部分的に生き残ったスピンと電荷の自由度が、銅酸化物の高温超伝導やマンガンペロブスカイト酸化物の巨大磁気抵抗に代表される予期せぬ物性を引き起こす。ここ 30 年に渡る集中的な物質探索の結果、多くの 3d 金属化合物が見出され、様々な基底状態、相転移現象が調べられた結果、モット物理の理解は飛躍的に進んだ。

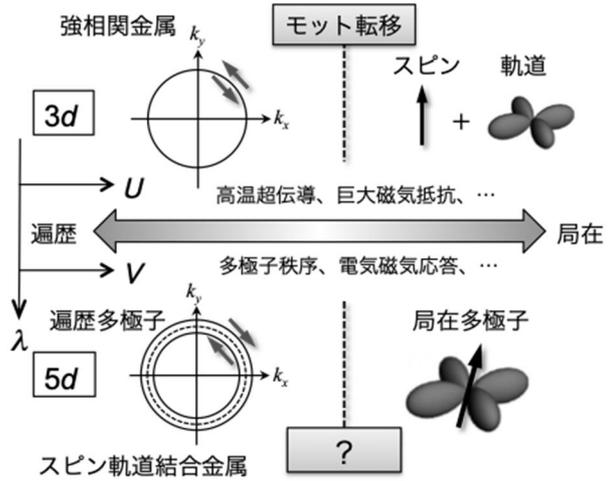


図1 3d、5d電子系における遍歴・局在描像

(2) 結晶中の 3d 電子が示す多彩な物性は電子相関に基づく電子の遍歴-局在現象として理解されてきた。一方、スピン軌道相互作用が重要となる 5d 電子系における電子の遍歴-局在の理解は進んでいない。これをスピンと軌道の複合体である「多極子」という概念で統一的に捉えることができるかを検証し、多極子の遍歴と局在の狭間に潜む未知の現象を探索することが本研究課題の目的である。そのために、3d 電子系研究に役立ったペロブスカイト酸化物に匹敵するモデル物質系として、電子フィリングを系統的に変化させた一連のピロクロア酸化物を合成し、それらの基底状態と相転移の全容を明らかにする必要がある。そこでは局在多極子秩序形成による金属-絶縁体転移やピロクロア格子上の多極子液体状態、遍歴多極子秩序の形成や多極子密度波などのエキゾチックな量子状態が期待される。さらに多極子パリティの揺らぎによる非従来型の超伝導や新奇的な電気磁気応答も予想される。

2. 研究の目的

(1) 本研究で取り上げるのは 5d 電子系における電子の遍歴-局在現象である。5d 軌道は 3d 軌道と比べて空間的広がりが大きいので U は小さくなる。代わりに、重い元素に特有のスピン軌道相互作用 (SOI, λ) が重要となる。結果として、スピンと軌道の自由度が絡み合った多極子の自由度が生まれる。いくつかの 5d 遷移金属化合物において、モット物理では理解できない絶縁体状態や温度変化に伴う金属-絶縁体転移、フェルミ液体不安定性とそれに伴う超伝導が見出されている。その背景には U ではなく強い SOI に起因する 5d 電子系特有の多極子の物理があるに違いないが、その理解は進んでいない。

(2) 研究代表者はこれまで新規物性の開拓を目指して主に遷移金属酸化物の物質開発に携わってきた。本研究に関係する 5d ピロクロア酸化物については、2001 年に d^2 の $Cd_2Re_2O_7$ がピロクロア酸化物で初めての超伝導体 ($T_c = 1$ K) であることを発見した (図 2)。さらに高温の 200K に空間反転対称性を破る特異な相転移と電子状態の劇的な変化を観測した。その起源は不明であったが、2015 年に Liang Fu が提案したスピン軌道結合金属の理論[1]を受け、低温相が遍歴多極子秩序ではないかと考えるに至った。また、この超伝導が空間反転対称性をもた

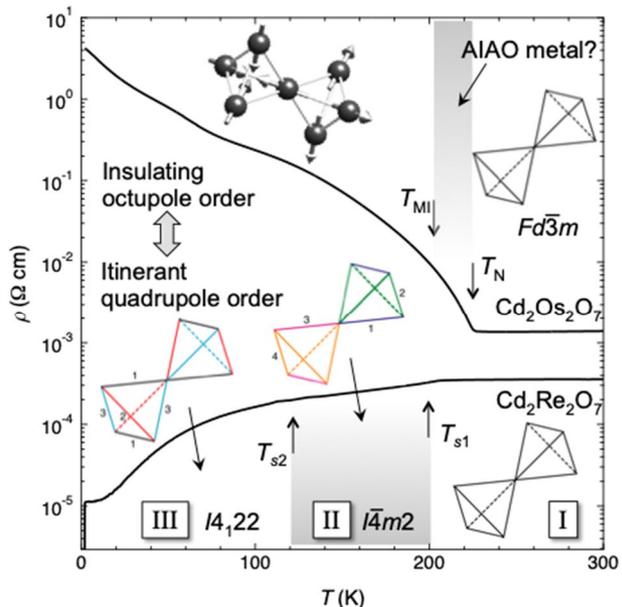


図2 $Cd_2Re_2O_7(5d^2)$ と $Cd_2Os_2O_7(5d^3)$ の電気抵抗

ない遍歴多極子秩序において起こることから、CePt₃Si などにおいて示唆されているのと同様のパリティ混合超伝導が実現している可能性が高い。ただし、CePt₃Si などの物質と異なり、Cd₂Re₂O₇ では空間反転対称性が相転移により自発的に破れるため、その揺らぎにより誘起される独自のパリティ揺らぎ超伝導が期待される。実際にこれまでの代表者グループによる高圧下電気抵抗測定において、量子臨界点近傍で上部臨界磁場の異常な増強が観測されており、その超伝導機構が大いに注目されている。

(3) 一方、われわれは、d³ の Cd₂Os₂O₇ の MIT が AIO 磁気秩序によることを共鳴 X 線散乱実験により示した (図 2)。当初、この磁気秩序は 3d 電子系にみられるように電子相関により完全に局在した電子の磁気モーメントによるものと考えたが、転移温度直下の 20K 程度の温度範囲に磁性金属状態が存在することが分かり、むしろ遍歴磁性に近い状態にある可能性が高くなった。一方、Cd₂Os₂O₇ と同じ電子配置をもつ Hg₂Os₂O₇ は、われわれの最近の研究により、最低温まで AIO 金属に留まる可能性が高いことが分かった。AIO 秩序はパイロクロア格子をなす四面体上の 4 つのスピンの交互にすべて内または外向きに配列したスピン構造であり、複合スピンの強制的八極子秩序とみなすことができる。代表者はこの金属状態が八極子モーメントの密度波状態ではないかと予想している。

これらの 2 つの物質系の研究を通して、5d 電子系の遍歴-局在に絡む現象の本質が多極子秩序という共通の概念で理解できると期待される。また、遍歴と局在の中間領域を探索することは 5d 電子系特有の SOI に基づく新奇な物理現象の発見に繋がるもの発想に至った。

3. 研究の方法

(1) 各酸化物の単結晶は化学輸送法を用いて作製した。X 線回折を用いた構造評価、組成分析等を用いて化学的評価を行い、電気抵抗測定、磁化率測定、比熱測定等により物理評価を行った。

(2) Cd₂Re₂O₇ のドメイン制御には piezo 素子を用いた。(001) 表面をもつ結晶を板状に整形し、面内 [100] 方向の一軸応力による同程度の歪みにおいて、応力方向に c 軸が揃ったシングルドメイン結晶を得た。

4. 研究成果

(1) 本研究成果報告では特に重要な研究成果として SOCM 候補物質である Cd₂Re₂O₇ (CRO) の奇パリティ多極子秩序に関する実験を紹介する。前述のように、CRO は T_{s1} (200 K) と T_{s2} (120 K) で構造相転移を起こす。それぞれの相は高温から順に 相 ($Fd-3m$ の立方晶)、相 ($F-4m2$ の正方晶)、相 ($F4_122$ の正方晶) と呼ばれている [2]。2 つの低温相はそれぞれタイプの異なる電気トロイダル四極子 (ETQ) 秩序をもつことが理論的に示唆されている。われわれは、(111) 成長面を有する単結晶を用いて、piezo 素子を用いた二軸応力印加による正方晶ドメイン制御を行い、偏光顕微鏡観察から 0.05% 程度の歪みで、面直方向に c 軸が揃った単一のドメインになることを見出した。さらに、(001) 表面をもつ結晶を板状に整形し (図 3)、面内 [100] 方向の一軸応力による同程度の歪みにおいて、応力方向に c 軸が揃ったシングルドメイン結晶を得た [3]。どちらの場合でも、低温での応力による変化は可逆的であり、 T_{s2} を境にシングルドメイン化する歪みの符号が反転した。これらの応答から正方晶の c 軸長が相では a 軸長より大きく相では小さいことが明らかとなった。これは低温構造の ETQ 秩序による原子変位パターンから説明される。さらにシングルドメイン化した結晶を用いて電気抵抗の異方性を測定することに成功した。一軸応力により c 軸が面内に揃ったシングルドメイン結晶においては、正方晶の a、c 軸方向の抵抗率が 25% もの大きな異方性を持つことが分かった (図 4)。さらにその大小関係は T_{s2} において反転する。この電気抵抗の異方性の原因がスピン分裂フェルミ面に

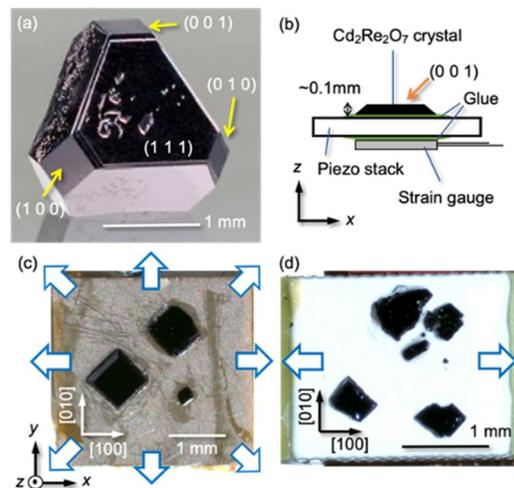


図3 CRO結晶と異方的応力印加実験

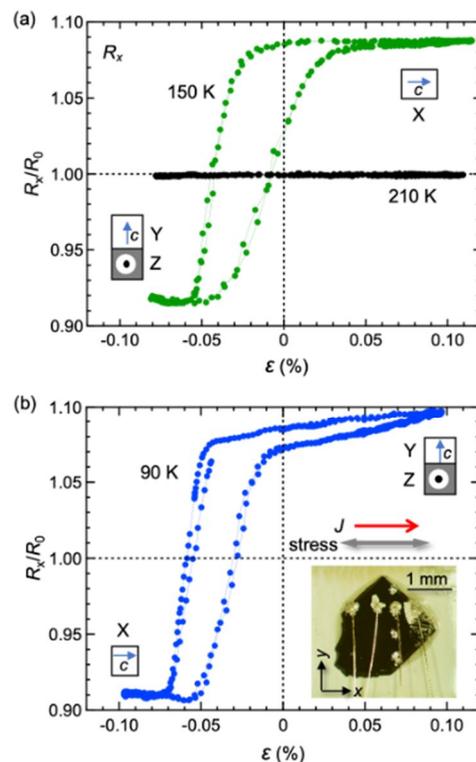


図4 電気抵抗の歪み依存性

おけるスピン依存散乱を考慮することにより説明できる(図5)。2つの低温相においてスピン分裂の仕方が異なることが異方性の反転に関係する。以上の結果は、C R Oの2種類の奇パリティ多極子相と相転移の起源を理解する上で重要な情報を与える。

(2) もう一つの研究成果として、パイロクロア酸化物 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の物性解明が挙げられる。前述のように、同じ5d電子数と結晶構造を有する $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は $T_N = 227\text{ K}$ において磁気八極子金属相に転移し、さらに20 K下で絶縁体相に変化する(図6)。これに対して、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は88 Kで同じような磁気転移を示すが、そこで電気抵抗はより金属的になり、最低温でも金属状態に留まることが分かった。よって、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は5d多極子の遍歴-局在に狭間に位置する希少な物質と言える。これらの物質の相転移は磁気リフシット転移と考えられるが、一方が局在、他方が遍歴状態を取ることは興味深い。今後の更なる研究を通してその理由を明らかにする必要がある。

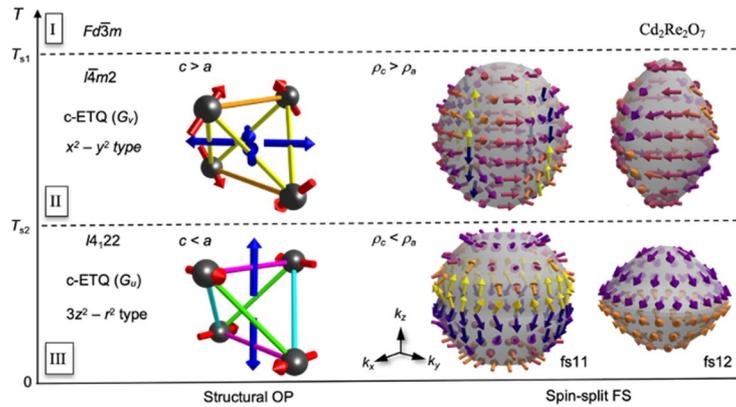


図5 ETQ秩序における原子変位とスピン分裂フェルミ面

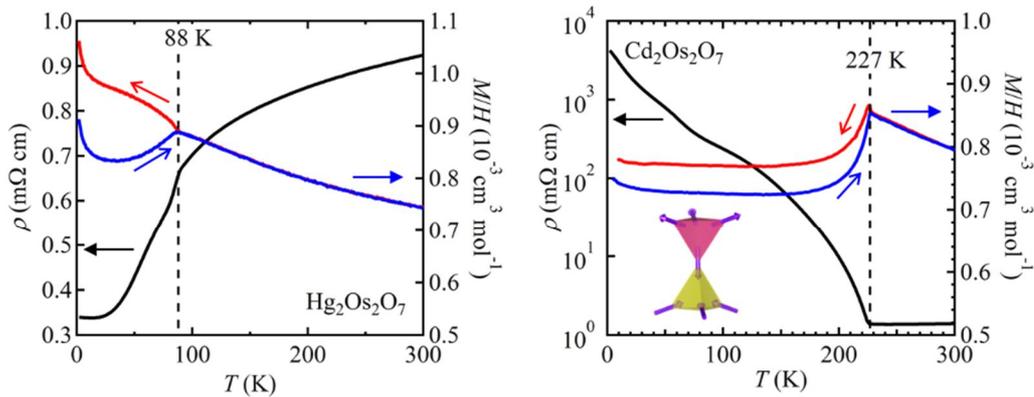


図6 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ と $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における多極子相転移

< 引用文献 >

- L. Fu, Phys. Rev. Lett. **115**, 026401 (2015).
- Z. Hiroi, J. Yamaura, T. C. Kobayashi, Y. Matsubayashi and D. Hirai, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 024702 (2018).
- S. Tajima, D. Hirai, Y. Kinoshita, M. Tokunaga, K. Akiba, T. C. Kobayashi, H. T. Hirose and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 114711 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名 Tajima Satoshi, Hirai Daigorou, Yajima Takeshi, Nishio-Hamane Daisuke, Matsubayashi Yasuhito, Hiroi Zenji | 4. 巻 288 |
| 2. 論文標題 Spin-orbit-coupled metal candidate PbRe206 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry | 6. 最初と最後の頁 121359 ~ 121359 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2020.121359 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Matsubayashi Yasuhito, Sugii Kaori, Hirose Hishiro T., Hirai Daigorou, Sugiura Shiori, Terashima Taichi, Uji Shinya, Hiroi Zenji | 4. 巻 87 |
| 2. 論文標題 Split Fermi Surfaces of the Spin-Orbit-Coupled Metal Cd ₂ Re ₂ O ₇ Probed by de Haas-van Alphen Effect | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 053702 ~ 053702 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.053702 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Matsubayashi Yasuhito, Hirai Daigorou, Tokunaga Masashi, Hiroi Zenji | 4. 巻 87 |
| 2. 論文標題 Formation and Control of Twin Domains in the Pyrochlore Oxide Cd ₂ Re ₂ O ₇ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 104604 ~ 104604 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.104604 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Matsubayashi Yasuhito, Hasegawa Takumi, Ogita Norio, Yamaura Jun-ichi, Hiroi Zenji | 4. 巻 536 |
| 2. 論文標題 High-pressure Raman study on the superconducting pyrochlore oxide Cd ₂ Re ₂ O ₇ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter | 6. 最初と最後の頁 600 ~ 603 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2017.10.030 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名 Hiroi Zenji, Yamaura Jun-ichi, Kobayashi Tatsuo C., Matsubayashi Yasuhito, Hirai Daigorou | 4. 巻 87 |
| 2. 論文標題 Pyrochlore Oxide Superconductor Cd ₂ Re ₂ O ₇ Revisited | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 024702 - 024702 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.024702 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1. 著者名 Kim Taehun, Kim Choong H., Jeong Jaehong, Park Pyeongjae, Park Kisoo, Lee Ki Hoon, Leiner Jonathan C., Ishikawa Daisuke, Baron Alfred Q. R., Hiroi Zenji, Park Je-Geun | 4. 巻 102 |
| 2. 論文標題 Spin-orbit coupling effects on spin-phonon coupling in Cd ₂ O _s 207 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 201101 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.201101 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

| |
|---------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 田島聖士, 平井大悟郎, 矢島健, 廣井善二 |
| 2. 発表標題 PbRe ₂ O ₆ におけるスピン軌道結合金属の可能性 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|----------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 平井大悟郎, 田島聖士, 広井善二 |
| 2. 発表標題 Cd ₂ Re ₂ O ₇ における電気トロイダル四極子秩序 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 宇治進也, 杉浦菜理, 廣瀬陽代, 寺嶋太一, 長谷川巧, 松林康仁, 平井大悟郎, 広井善二 |
| 2. 発表標題 スピン軌道結合金属パイロクロアCd ₂ Re ₂ O ₇ における磁気トルク対称性 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 橘高俊一郎, 平井大悟郎, 廣井善二, 町田一成, 榊原俊郎 |
| 2. 発表標題 比熱の磁場角度依存性から見たCd ₂ Re ₂ O ₇ の超伝導ギャップ構造とネマティック状態 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-----------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 木俣基, 須藤健太, 平井大悟郎, 松林康仁, 広井善二 |
| 2. 発表標題 Cd ₂ Re ₂ O ₇ における非相反磁気抵抗 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 小林達生, 池山由十, 三井理功, 秋葉和人, 荒木新吾, 山浦淳一, 松林康仁, 廣井善二 |
| 2. 発表標題 Cd ₂ Re ₂ O ₇ における高圧下ホール効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 北川俊作, 石田憲二, 松林康仁, 廣井善二 |
| 2. 発表標題 Cd ₂ Re ₂₀₇ における高圧相のRe-NQR |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 米良伸義, 武田晃, 瀧川仁, 松林康仁, 平井大悟郎, 広井善二, 長谷川巧 |
| 2. 発表標題 パイロクロア酸化物Cd ₂ Re ₂₀₇ のNMR |
| 3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 田島聖士, 平井大悟郎, 木下雄斗, 徳永将史, 広井善二 |
| 2. 発表標題 パイロクロア酸化物Cd ₂ Re ₂₀₇ の一軸圧によるドメイン制御 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 宇治進也, 杉浦菜理, 廣瀬陽代, 寺嶋太一, 長谷川巧, 松林康仁, 平井大悟郎, 広井善二 |
| 2. 発表標題 パイロクロアCd ₂ Re ₂₀₇ における低温磁気トルク測定 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 長谷川巧, 松林康仁, 荻田典男, 山浦淳一, 広井善二 |
| 2. 発表標題 Cd ₂ Re ₂₀₇ の高圧ラマン散乱 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋期大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Z. Hiroi |
| 2. 発表標題 Itinerant multipole orders in the spin-orbit coupled metal Cd ₂ Re ₂₀₇ |
| 3. 学会等名 Frustration, Orbital Fluctuations, and Topology in Kondo Lattices and their relatives (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|----------------------------------------------|------------------------------|----|
| 連携研究者 | 平井 大悟郎 (Hirai Daigorou) (80734780) | 東京大学・物性研究所・助教 (12601) | |
| 連携研究者 | 矢島 健 (Yajima Takeshi) (10597800) | 東京大学・物性研究所・助教 (12601) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|