

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540360

研究課題名(和文) 5d遷移金属パイロクロア酸化物Cd<sub>2</sub>O<sub>s</sub>2O<sub>7</sub>における金属絶縁体転移の研究研究課題名(英文) Study of metal-insulator transition in the 5d transition metal pyrochlore oxide Cd<sub>2</sub>O<sub>s</sub>2O<sub>7</sub>

研究代表者

山浦 淳一 (Yamaura, Jun-ichi)

東京工業大学・元素戦略研究センター・特任准教授

研究者番号：80292762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：5d遷移金属パイロクロア酸化物Cd<sub>2</sub>O<sub>s</sub>2O<sub>7</sub>は、Os原子のパイロクロア格子を持ち、227 Kで金属-絶縁体転移と同時に磁気秩序を起こす。しかし、磁気フラストレーションを有するパイロクロア格子上でどのような磁気構造が実現されるのかが分かっていなかった。我々は、高品質単結晶を用いて共鳴X線磁気散乱を行い、 $q = 0$ の格子整合な磁気反射の存在を見出した。群論に基づく議論から、Os上のスピンはall-in/all-outの非共線型反強磁性スピン配列にあることが示唆される。all-in/all-out型の反強磁性を持つ物質では、特異な磁場応答等の新奇現象も予測される。

研究成果の概要(英文)：5d-transition metal pyrochlore oxide Cd<sub>2</sub>O<sub>s</sub>2O<sub>7</sub> shows a metal-insulator transition at 227 K with magnetic ordering. The pyrochlore lattice is composed of the corner-shared tetrahedral Os network, in which the Os atoms have functions as the electric conduction and/or the magnetic moment. Since a geometrical frustration between localized spins prevents a long-range magnetic ordering, a peculiar magnetic structure is expected in the ordered state. We observed a commensurate magnetic peak of  $q = (0, 0, 0)$  by resonant x-ray scattering in a high-quality single crystal. We propose a noncollinear all-in/all-out spin arrangement on the pyrochlore lattice of Os atoms, in which all the spins point to (all-in) or away (all-out) from the centers of the tetrahedron. The magnetostriction, magnetocapacitance, Voigt magneto-optic effect, and magnetic susceptibility are expected to have a term linear to the external magnetic field.

研究分野：構造物性

キーワード：金属絶縁体転移 反強磁性転移 磁気構造 共鳴X線散乱 リフシツ転移

## 1. 研究開始当初の背景

金属 - 絶縁体 (MI) 転移は、固体の中の電子系が示す最も劇的な現象の一つである。一般に電子相関が強い時やフェルミ面の不安定性があるとき、高温で伝導していた電子は低温で局在して絶縁体となる。前者はモット転移と呼ばれる1次の転移であり、単純なコリニア型反強磁性磁気秩序を伴うことが多い。後者の典型的な例には、低次元系におけるバイエルス転移やフェルミ面のネスティングによる電荷密度波・スピン密度波転移があり、この時現れる磁気構造は非磁性一重項状態、または、格子の周期と不整合な磁気秩序となる。一方、一部のモット転移を除くほとんどすべてのMI転移では、構造転移を伴って格子の対称性が下がる。これに対して、磁気転移に伴うバンドの折りたたみによってMI転移を起こすとの理論的予測があり、これはスレーター転移と呼ばれる。スレーター転移は、連続的で構造変化を伴わず、格子に整合もしくは非整合な反強磁性磁気秩序を伴い、電子相関が弱い系で現われるとされている。

このような中で、最近、格子の幾何学的条件から磁氣的相互作用が競合するフラストレート格子上でのMI転移が注目を集めている。一般にフラストレーションは磁気秩序を抑制するので、これまで知られているような磁気秩序を伴うMI転移も起こりにくいと予想される。例えば、フラストレート格子上のモット転移近傍で、非磁性絶縁体が存在すると理論的予測もある。よって、何らかの新しい機構に基づくMI転移やフラストレーションを解消する特異な基底状態の出現が期待される。その舞台として、極めて多くの物質群を有し、かつ、最もよく研究されている物質の一つが、パイロクロア酸化物である。パイロクロア酸化物 $A_2B_2O_7$ では、AもしくはBサイトの四面体が頂点共有して3次元ネットワークを形成するパイロクロア格子を構成しており、格子点上のスピン間に幾何学的フラストレーションが期待できる系である。

このパイロクロア酸化物には、MI転移に伴い大きな格子対称性の低下を伴う物質と、一見、伴わないように見える2種類の物質群があることが知られている。前者には $Tl_2Ru_2O_7$ 、 $Tl_2Rh_2O_7$ などがあり、後者には $Cd_2Os_2O_7$ と $R_2Ir_2O_7$  (R=Y, La-Nd)がある。前者では格子が大きく歪んで、フラストレーションを解消しシングレット、または長距離秩序を起こす。後者ではフラストレーションが解消されていないにもかかわらず、長距離磁気秩序を起こすと示唆されている。しかしながらどの物質においてもそれらの磁気構造が実験的に完

全に決定された例はなく、MI転移の機構はいまだ不明である。

後者の例で取り上げた $Cd_2Os_2O_7$ は、MI転移を起こすパイロクロア酸化物の代表例として古くからよく知られている。この物質は、1974年にSleightによって225 KでMI転移と同時に磁気転移が起こることが見いだされた [1]。その後、Mandrusらは、詳細な実験から転移が2次転移であることを示し、Slater転移による絶縁化機構を提案した [2]。しかし、バンド計算では、ネスティングベクトルの存在がないため、Slater転移機構は疑問視されている [3]。また、対称性低下の有無に関して、Wellerらは、転移において格子定数がstep的にわずかに低温側で膨らむことを示唆しているが [4]、これは2次転移を示す他のデータと矛盾する。そのため、空間対称性の低下の有無を決定するためには、さらに様々な手法による系統的な実験が必要とされる。加えて、転移の機構を知るためには絶縁体相の磁気構造を決定することが不可欠であるが、粉末試料を用いた中性子線回折実験では、低温相における磁気ピークは確認されていない [4]。

[1] A. Sleight *et al.*, Solid State Com. **14**, 357 (1974).

[2] D. Mandrus *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 195104 (2001).

[3] D. J. Singh *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 155109 (2002).

[4] J. Reading *et al.*, J. Mat. Chem. **11**, 2373 (2001).

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、MI転移を起こすパイロクロア酸化物の代表例として多数の論文に引用されながら、現在においてもその起源が未知である $Cd_2Os_2O_7$ におけるMI転移の起源を探ることにある。その第一段階で、磁気構造を決定し、次に、転移の起源を考察する。

## 3. 研究の方法

最初に、 $Cd_2Os_2O_7$ 物性測定のための大型単結晶作製を試みた。この物質は、Os金属の高い昇華性のために、質の良い単結晶が今まで報告されてこなかった。しかしながら、当研究費において購入した1000 以上での精密な温度制御が可能な化学輸送法合成装置による単結晶作製を試みた結果、初めて大型単結晶の育成に成功した。最終的には、一辺3mmを超える八面体状の単結晶を得ることができた。

この単結晶を用いて、MI転移に伴う構造変化がないかどうかを、電子線回折、ラマン散乱で調べた。ラマン散乱では、低温相の空間群に加えて、極めて微小な結晶格子の歪の有無

を見出すことができる。磁気構造の決定には、共鳴X線磁気散乱を行った。放射光共鳴X線磁気散乱は、中性子線回折のような大型の単結晶を必要とせず、さらに、波長、散乱能の点から5d遷移金属物質に対して非常に有効な最新の磁気構造分析手法である。また、核磁気共鳴も磁気構造の決定に極めて有用な実験である。さらに、電子状態と磁気構造に関する知見を得るため、放射光を用いたOs核共鳴散乱(メスバウアー)実験を行った。

#### 4. 研究成果

X線磁気散乱による $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁気ピーク観測は、大型放射光施設 SPring-8 での BL19LXU における多軸回折計、BL02B1 におけるイメージングプレートを用いて行った。前者は特定のQ空間を高精度で、後者は広いQ空間を迅速に、それぞれ測定することができる。その結果、 $2p \rightarrow 5d$  への遷移にあたるOsのL3、L2吸収端において、室温での立方晶空間群 Fd-3m の消滅則を破る001 ( $l = 4n+2$ ) や  $0kl$  ( $k+l = 4n+2$ ) などの禁制反射を転移温度以下で多数見出した。前者は4回らせん軸、後者はd-glideの消滅則にあたる。図1に、OsのL3吸収端付近でのX線吸収曲線と10Kにおける006禁制反射のエネルギー依存性を示す。X線吸収曲線が極大を示すOs-L3吸収端付近において、006禁制反射は、基本反射の $10^{-4}$ 程度の値に及び強いピークを示している。他の禁制反射も同様の結果となっている。また、面心立方格子の並進対称操作を破る反射や倍周期などの長周期反射は観測されなかった。さらに、電子線回折、及び、長谷川らによるラマン散乱実験から低温相の空間群も高温相と同じFd-3mであることが判明しており、観測された禁制反射が構造転移によるものでないことを確認している。構造転移でない場合の吸収端における禁制反射の出現には、主に磁気散乱起源と感受率テンソルの異方性による散乱(Anisotropy of Tensor of Susceptibility (ATS) 散乱)起源がありうる。後者のATS散乱は結晶構造の対称性から予め出現条件を計算することができるので、実際の実験では、方位角と偏光特性を調整しATS散乱が発生しない条件を設定している。従って、この禁制反射が磁気反射である可能性が高い。ATS散乱の可能性を排除し磁気散乱由来であることを確認するために、006禁制反射の偏光依存性と強度の温度変化を測定した。10Kにおける006反射の偏光依存性を図2に示す。本実験では、結晶の散乱面を水平方向にセットした $\pi$ 偏光で試料に入射し、結晶後方にいたアナライザ結晶によって回折線の偏光特性を $\pi'$ 、 $\sigma'$ の間で切り替えている。006反射は、回折線の偏光を $\sigma'$ にセットしたときに観測され、 $\pi'$ 偏光では観測されなかった。この測定でもATS成分が含まれな

いような条件で実験を行っている。図3は、006反射強度の温度変化である。この強度は、他の物性測定で得られている金属-絶縁体転移でかつ磁気転移温度である227K以下で2次転移的に連続的上昇を示していることがわかる。これらの結果は、006反射強度が磁気反射であり、磁気構造が、面心立方格子の並進対称操作を破らずにd-glideの消滅則のみを破る格子整合な構造、つまり $q = (0, 0, 0)$  (以下 $q = 0$ )の波数ベクトルを有することを意味する。また、磁気反射は、 $\pi$ 入射 $\sigma'$ 回折の偏光条件のときのみ出現する特徴を有していることも分かる。

磁気構造の波数 $q = 0$ という情報は、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のOsサイト上のスピン配列の候補を群論に基づいて絞り込むことを可能にする。この際、面心立方格子の並進操作は保持されているため、1つのOs四面体上のスピン配列を考えるだけで単位胞内16個のOs原子上の配列を記述できる。スピンの方向には3つの自由度があるため12の基底が存在し、 $\Gamma_3$ 、 $\Gamma_5$ 、 $\Gamma_7$ と2つの $\Gamma_9$ という4種類5つの既約表現に帰属される(図4)。このうちの3種類は、特定の軸に向けた強磁性スピン配列をとり、それ以外は、ノンコリニアで四面体内のネットモーメントがゼロになる反強磁性的スピン配列である。転移が2次転移であることから、磁気構造は、基底の1つ、もしくは、同一の既約表現内にある基底の線形結合で表現されるので、これらの中から実験結果に合うものを選びだせば良い。実験では、 $\pi$ 入射 $\sigma'$ 回折のときのみ磁気反射が観測されているため、磁気構造のある基底単独で表現できるならば、求めるべきものは、実験と計算の比較に整合する $\Psi_1$ 、 $\Psi_2$ 、 $\Psi_3$ 、 $\Psi_4$ 、 $\Psi_8$ のいずれか一つになる。

遷移金属酸化物全般において、スピンと格子は、スピン軌道相互作用を通して強く結合しているため、スピン配列に応じた格子の対称性の低下が現れる。ところが、先に述べた格子歪みに敏感なラマン散乱では、立方晶からの対称性低下の兆候は全く観測されていない。従って、立方晶の磁気対称性を有するものを選びだせば良い。実は、反強磁性的スピン配列を有する基底の内、1のみ立方晶の磁気対称性であり、それ以外は正方晶の磁気対称性となっている。これにより、この物質の磁気構造として $\Psi_1$ スピン配列と決定された(図4)。この $\Psi_1$ は、結晶全体でll-in/all-outの配列をとっている。最近、山内らは単結晶 $^{17}\text{O}$ -NMRの実験を行い、このスピン配列起源で実験結果を説明できることを示している。また、Osのメスバウアー分光の結果とも整合している。磁気秩序状態でこのような立方対称性が残るケースは大変珍しい。たとえば、鉄、ニッケル、コバルトのような立方晶の磁性体でさえ、磁化の向きに応じた磁歪や、コットンムートン効果と呼ばれる光学異方性が出現し、厳密には立方対称性が破れるためである。また、有馬らは、この秩序状態が磁気八極子とみなせ、特異な非線形磁化、

磁場応答などの興味深い現象が起こりうる事を示している。

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における金属 - 絶縁体転移の起源については最終的な解釈に到達していないが、現在判明していることを以下に述べる。今回の実験結果から得られた  $q = 0$  のスピン配列は、反強磁性の出現に伴って逆格子が折り畳まれ、バンド構造にギャップを形成することで絶縁化するスレーター転移や、電子間反発によって絶縁化するスピン密度波といった解釈とは相容れない。本物質でのギャップ形成は、all-in/all-out のスピン配列形成に伴いバンドが分裂したと考えるのが自然である。品岡らは、電子状態計算を行い、スピン軌道相互作用に起因する一軸異方性によって all-in/all-out スピン配列が安定化され、その結果バンドギャップが開き絶縁体化するという報告をしている。実際に、松田らは X 線磁気円二色性分光測定から、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  のスピン軌道相互作用が大きいことを指摘している。これらのことは、磁気転移を低温まで起こしにくいはずのフラストレート格子上のスピンの、なぜ高い温度で磁気秩序をするかという点にも解釈を与えている。つまり、スピン軌道相互作用が一軸異方性を誘起し、それによりフラストレーションが解消されているというシナリオである。また、それ故に、格子は歪まなくとも高対称性を保っていると言える。

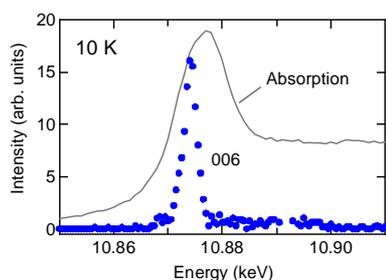


図1 X 線吸収曲線と 006 反射のエネルギー依存性

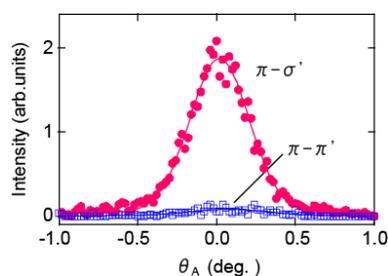


図2 10 K における 006 反射の偏光依存性

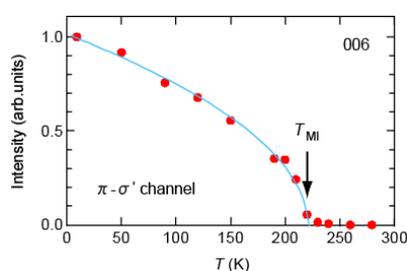


図3 006 反射強度の温度変化

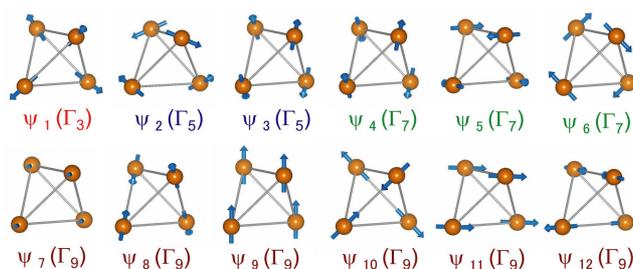


図4 可能な Os スピン配列。1 が all-in/all-out 配列。

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 5 件)

1. Lifshitz metal-insulator transition induced by the all-in/all-out magnetic order in the pyrochlore oxide  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$   
Z. Hiroi, J. Yamaura, T. Hirose, I. Nagashima, Y. Okamoto  
*APL Materials* **3**, 041501 (2015) (11 pages) (査読有).
2. パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  における全入全出型スピン配列と金属絶縁体転移  
広井善二、山浦淳一、播磨尚朝  
セラミックス, **48** (2013) 453 (査読有).
3. 5d遷移金属パイロクロア酸化物における特異な磁気構造  
山浦淳一、有馬孝尚  
放射光, **26** (2013) 283-290 (査読有).
4. 5d遷移金属パイロクロア酸化物における低温磁気構造の研究  
山浦淳一、大串研也、広井善二  
日本結晶学会誌, **55** (2013) 116-120 (査読有).
5. Tetrahedral Magnetic Order and the Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$   
J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, Z. Hiroi  
*Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 247205 (5 pages) (査読有).

[学会発表] (計 7 件)

Tetrahedral Magnetic Order and the Metal-Insulator  
Transition in the Pyrochlore Oxide  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$   
Light and Particle Beams in Materials Science  
(LPBMS) 2013, August 29-31, 2013, Tsukuba, Japan  
他 6 件

[その他]

「人工化合物のオスmium原子、2 通りの電子スピン持  
つ新たな記録材料に期待」,  
科学新聞, 2012 年 6 月 15 日掲載

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山浦 淳一 (東京工業大学・元素戦略研究セン  
ター・特任准教授) 研究者番号: 80292762

### (3) 連携研究者

廣井 善二 (東京大学・物性研究所・教授) 研  
究者番号: 30192719

筒井 智嗣 (高輝度光科学研究センター・利用  
研究促進部門・研究員) 研究者番号:  
30192719

長谷川 巧 (広島大学・総合科学研究科・助教)  
研究者番号: 20508171

堀場 律子 (岡山大学・自然科学研究科・助教)  
研究者番号: 50415098

大串 研也 (東北大学・理学部・教授) 研究者  
番号: 30455331