

論文の内容の要旨

論文題目 イリジウム酸化物の 5d 電子状態に関する研究

氏名 植松 大介

5d 電子は強相関電子系と呼ばれる 3d 電子と異なり、相対的に弱い on-site Coulomb U と重い元素に顕著に現れるスピン軌道相互作用がエネルギー的に拮抗していることにより 3d、4d 遷移金属酸化物では現れない新規物性が発現する可能性が指摘されている。多くのエキゾチックな基底状態が理論計算によって提案されているがこのように理論の分野が先行している背景には Ir^{4+} の電子状態が特殊であるという点が挙げられる。イリジウム酸化物におけるこの電子状態に関する研究が本論の主題である。

d 電子は主量子数 2 であり一般的に磁気方位量子数 m でラベルされた 5 つの基底で構成される。 t_{2g} 部分群での軌道角運動量演算子の個々の期待値（すなわち観測量）を見ると主量子数 1 の p 電子系基底で考えた時の反符号のものが現れる。この事実により軌道角運動量演算子の符号を反転させることで t_{2g} 部分群を $l_{\text{eff}}=1$ と定義しなおした基底を考えることができる。その結果、軌道角運動量と占有する電子スピンの角運動量同士が 5d 電子系の強いスピン軌道相互作用により自由度が結合している、というのがイリジウム酸化物において成立している特殊な電子状態である。これは内核電子や f 電子などでしか見られない全角運動量 $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$ がモーメントを担う状態であり、d 電子系ではフェルミ準位付近の電子は通常スピンモーメント \mathbf{s} のみが磁性に現れる。イリジウム酸化物ではこのようなエンタングル状態をもつことにより様々な物理現象が現れることが指摘されている。以後、本文ではこの様な表現で表されるこの状態を Jeff 描像と呼ぶことにする。軌道とスピンの並行である不安定準位 $\mathbf{J}=5/2$ から、八面体結晶場の影響により branching-off する結果生じる準位がイリジウム酸化物におけるフェルミ準位の 5d 電子 $\mathbf{J}_{\text{eff}}=1/2$ である。本論では Jeff 描像が成立しているかどうかを実験的に検証

する。客観的な判断基準としてここでは軌道成分とスピン成分の角運動量演算子の期待値が並行か反並行かを用いたいと思う。

本研究ではイリジウム酸化物の 5d 電子状態を X 線で決定する。電子状態の具体的な決定は共鳴現象を用いた X 線回折実験で行っている。回折実験において共鳴とは、ある原子種の占有内核電子準位と非占有フェルミ準位までのエネルギー差に対応する波長の光を照射し、占有準位から非占有準位までの励起、緩和過程を選択的に誘導し回折光を観察することである。フェルミ準位付近からの緩和過程での散乱光を弾性散乱 (RXS)、その下の valence-band からの緩和過程での散乱光を非弾性散乱 (RIXS) として測定する。スペクトル分解することでどの電子準位からの緩和過程による散乱かを明確にすることができる。散乱光は共鳴によって誘導される双極子放射が主要項である。入射光と散乱光の電場と電子の局所的な座標から導く双極子放射演算子を用いることで、例えば L_{III} 端共鳴条件では次のように表される散乱因子を計算することができる。共鳴 X 線散乱によって実験的に得られたスペクトルの散乱強度を定量的に再現するフェルミ準位の波動関数が物質中の 5d 電子状態として決定される。

パイロクロアイリデイトと呼ばれるイリジウム酸化物は希土類サイト R を変えるとその多くが反強磁性秩序を伴う金属絶縁体転移を示す。抵抗率と帯磁率に関しては off-stoichiometry に敏感な量だとわかっていて希土類イオン R^{3+} : イリジウムイオン Ir^{4+} の比が 1 : 1 に近ければ近いほど定量的に急峻な絶縁体転移を示す。Nd₂Ir₂O₇ に関しては絶縁体ギャップが光学伝導度によって見積もられており 100 meV を超えず、およそ 50 meV 程度のギャップだと結論されている。空間群 Fd3m の回折条件のひとつは (4n 0 0) である。電荷由来である ATS 散乱が転移点前後で見られる一方、磁気反射が (4n+2 0 0) の長距離秩序相にしか見られない点からこれは a 軸方向の反強磁性磁気秩序を示唆する立方晶であるパイロクロ格子の対称性、単結晶構造解析の結果から b、c 軸方向にも同様の磁気秩序周期を持たなければいけない。これを満足する磁気構造は先行研究で指摘されているものと同様の、パイロクロネットワークを組む四面体の頂点に位置するそれぞれのスピンモーメントが四面体重心位置に向かって量子化軸が並ぶような all-in-all-out 構造と呼ばれる基底状態のみである。この基底状態はスピントラステーションが解消されている磁気構造であり、パイロクロアイリデイトにおいては交換相互作用などの原子間相互作用よりも局所的な配位子場やスピン軌道相互作用といった原子内相互作用のような短距離的な相互作用が 5d 電子の物性には本質的であることを示唆している。より詳しい電子状態の測定を目的として 5d の t_{2g} 付近の共鳴 X 線を使って非弾性散乱を行った。電荷散乱成分のほぼ落ちる $Q = (10\ 6\ 6)$ を Gamma 点として選んだ。Eu₂Ir₂O₇ の $Q=(10\ 5\ 7)$ の散乱強度の温度依存性を常磁性相

200 K、150 K、転移点直上 120 K、反強磁性秩序相 20 K で測定したものではピークプロファイルに顕著な違いは見られなかった。 $J_{\text{eff}}=3/2$ バンドの分裂を示唆するピーク分裂も見られた。この分裂は酸素八面体結晶場における三方晶歪みに起因すると考えられる。このとき歪みの大きさは 300 meV 程度でありスピン軌道相互作用と同じスケールで導入されていることが分かった。理想的な $J_{\text{eff}}=1/2$ に比べ軌道成分の quench が顕著であるものの符号の変化はない。軌道成分とスピン成分が並行なのでパイロクロアイリデイトにおいて 5d 電子は J_{eff} 描像が成り立っていると考えられる。

軽元素サイトを間に挟んだ c 軸方向への擬一次元ネットワークをもつイリジウム酸化物 Ca_4IrO_6 は Ir^{4+} を囲む酸素八面体はそれぞれ酸素サイトを共有せず孤立している。 Ir^{4+} を囲む酸素八面体における局所的な歪みの対称性はパイロクロアイリデイトと同じ三方晶歪みであり ab 面と並行な面が正八面体のものと比べ他の面間よりも近い。但し O-Ir-O の結合角は 92 度程度でありパイロクロアイリデイトより局所的な歪みは小さく、後述するクラスタ計算では 150 meV 程度と見積もられる。常温常磁性で 33 M Ω 程度 (400 K で 40 k Ω 程度、サンプルサイズの記述はない) の抵抗率を示し低温に向かって抵抗率が增大する絶縁体で、比較的弱相関である 5d 電子系では珍しい典型的な Mott 絶縁体である。RIXS はパイロクロアイリデイトと同様に SPring8BLXU11 で行った。X 線波長は Ir^{4+} の L_{III} 吸収端の 11.23 keV である。空間群 R3c のブラッグ反射 (0 0 3n) の間、 $Q = (0 0 16.5)$ 、 $(0 0 15.75)$ での禁制反射のスペクトルを常温で測定した。A がフェルミ準位付近の電子による弾性散乱、B、C が Intra-atomic d-d 遷移であり 0.34 eV 付近のピークは吸収スペクトルで見積もられるギャップ 500 meV の手前であり、エキシトン励起だと考えられる。見積もられる binding energy は数十 meV であるが詳細を決定するには薄膜によるエキシトン励起測定などの実験が必要である。重要な点は $J_{\text{eff}}=3/2$ バンドからの励起がふたつあるところで 300 meV 程度の分裂は試料に導入された不純物や構造的欠損による結晶構造のパラメータによる変化とはスケールの整合しない。これは局所的な環境を主に考慮するクラスタ計算では予想されない結果であり、中、長距離相互作用を考えたモデルと比較する必要があることがわかった。

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ スピン軌道相互作用と配位子場を考えたクラスタ計算によって 5d 電子状態をよく説明できた。ハバード相互作用により局所的な歪みがなくても縮退は解ける。 Sr_4IrO_6 に見られる $J_{\text{eff}}=3/2$ バンドの分裂はこちらの効果によるものと思われる。本来、電子相関の小さいと見なされる 5d 電子系では珍しい事例である。この固有状態に関して、前述の J_{eff} 描像の成立する条件を検証する。軌道成分とスピン成分の z 成分の期待値を U 及び歪みのパラメータを変えて計算した。軌道成分に関して現実的な歪

みとスピン軌道相互作用を超えないハバード U に関しは符号変化は起こらないことがわかった。(実際、軌道角運動量の消失はハバード U を 1 eV 程度導入しなければ起こらない。)しかし、スピン成分はハバード U に非常に敏感であることが分かり

distortion-free の $\delta=0$ において 330 meV 、パイロクロアイリデイトにおける歪み $\delta=6$ においては 270 meV を境に導入されたハバード相互作用によってスピン成分は符号反転を起こす。すなわちこの辺りが軌道モーメントとスピンモーメントの並行、反並行が入れ替わる領域であり Jeff 描像が成立する限界であると結論される。