

# 論文の内容の要旨

論文題目 : Metal-insulator transitions in correlated-electron materials with strong spin-orbit coupling: pyrochlore iridates

(巨大なスピン軌道相互作用を有する強相関電子系物質パイロクロア型イリジウム酸化物における金属絶縁体転移)

氏 名 : 上田健太郎

## 背景と目的

金属絶縁体転移は古くから固体物理学の中心的課題であり続けている。特に、電子間の斥力相互作用によるモット転移近傍においては、電荷自由度の局在化だけでなくスピンや軌道自由度も絡んだ多彩な秩序相が現れ、 $3d$  電子系酸化物を中心に研究が活発に進められてきた。一方、近年のトポロジカル絶縁体発見以来、相対論的スピン軌道相互作用に注目が集まっている。原子番号の大きな元素を含む物質群においては、スピンと軌道自由度の相互作用が電子バンドの構築に重要な役割を果たし、しばしばトポロジカル絶縁体やディラック半金属などのトポロジカルに非自明な電子状態が実現する。 $5d$  電子系酸化物においては、この相対論的効果と電子間相互作用の競合による、非従来の電子・磁気基底状態の発現可能性が議論されている。

$5d$  電子系酸化物の一つであるパイロクロア型イリジウム酸化物は、化学置換や磁場方向でいくつかの物理パラメータを制御することができるため、新奇な電子・磁気相の開拓に適した系である。さらに最近、トポロジカル電子相を含めた様々な磁気・電子相が生じることが理論的に指摘され、関心が高まっている。これまで多くの実験結果が得られているが、電子バンド構造に直結する研究が少なく、相転移の起源や各相の性質について不明な点が数多く残されていた。本研究では、電荷輸送測定に加えて分光測定を用いることで、各電子相における電子バンド構造に関する知見を得ることを目的とした。さらに、新たな電子・磁気相を探索するため、外部圧力や化学元素置換、外部磁場により物理パラメータを精密に制御し、それに伴う物性変化を詳細に調べた。以上の研究から、本系における電子状態と磁性の関係性や、金属絶縁体転移の起源について追究した。

## 1. Rh 置換した $\text{Nd}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_7$ における金属絶縁体転移

パイロクロア型イリジウム酸化物  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は、低温で反強磁性転移し抵抗率が急激に増加する。本研究では、温度変化、化学置換による金属絶縁体転移近傍における電荷ダイナミクスを系統的に調べることで、金属絶縁体転移の機構に関する知見を得た。さらに、磁氣的界面に存在する金属状態を発見し、様々なプローブを用いることで金属的磁壁の性質を多角的に議論した。

Rh は周期表で Ir の一つ上に位置するため、Rh ドープは電子数を変化させない化学置換であ

ると考えられる。Rh ドープによって、系統的に磁気秩序と抵抗率の発散が抑制され、10%で最低温まで金属になることを見出した。これは、5d 遷移金属イオン Ir から 4d 遷移金属イオン Rh への置換による実効的なスピン軌道相互作用の変調に起因すると考えられる。

遠赤外領域から真空紫外領域での広いエネルギー範囲で反射率を測定し光学伝導度を算出することで、金属絶縁体転移近傍における電子構造変化について知見を得た。母物質  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  においては、数百 K の温度変化で 1 eV のエネルギースケールでスペクトルが変化すること、磁気秩序に伴い 45 meV 程度の光学ギャップが連続的に開くことを明らかにした。これは、電子相関が金属絶縁体転移に大きく寄与していることを示唆している。Rh 置換によりスピン軌道相互作用の大きさが実効的に変化し、ギャップの開いた絶縁体からギャップレスな半金属、強相関金属へ転移することを明らかにした。

母物質  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  において、反強磁性絶縁体のバルクとは対照的な金属状態が、磁氣的界面に存在していることを発見した。外部磁場により磁壁が消失し、それに伴う巨大な磁気抵抗効果が観測された。テラヘルツ時間分解分光法により、磁壁の金属状態が、散乱確率 2meV 以下のドルーデ応答に類似した振舞を示すことを見出した。さらに、マイクロ波インピーダンス顕微鏡により、厚さ 100nm 以下、シート抵抗 1 k $\Omega$  程度の磁壁を実空間で観測することに成功した。以上から、電気伝導性の高い異常な金属状態が磁氣的界面に実現していることを明らかにした。

## 2. $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるバンド幅制御による金属絶縁体転移

希土類イオン置換と外部圧力は、電子バンド幅を制御するのに有効な手段である。本研究では、二つを精密に制御し、新奇電子・磁気相の探索を行った。その結果、電子相関と強いスピン軌道相互作用が生み出すバルクの磁性と電子状態の関係性、磁壁の電子状態変化を明らかにした。さらに分光測定により各々の相における電子バンド構造に関する知見を得、金属絶縁体転移の起源について考察した。

電荷輸送測定で外部圧力効果と化学置換効果を調べ、電子相関の実効的な制御が本系の金属絶縁体転移に重要であることを明らかにした。組成  $y=0.8$  ( $R=\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y}$ ) 付近で常磁性絶縁体から常磁性金属へのクロスオーバーが観測され、モット臨界点が付近に存在する可能性を見出した。その組成付近において磁壁の金属性が喪失していることから、バルクの電子状態と強い相関がある可能性を議論した。電荷輸送特性を基に、希土類の平均イオン半径と温度を軸にとった相図を作成し、本系における電子間相互作用と電子・磁気相の分布の関係性を明らかにした。

最も高い磁気転移温度を持ち全温度領域で絶縁性の高い  $R=Y$  から、低温まで磁気転移を示さず金属である  $R=\text{Pr}$  までの広範な物質群の反射率測定を行い、バンド幅制御による金属絶縁体転移における電子状態変化について調べた。2 eV 以下の光学伝導度では、他の Ir 酸化物と異なる吸収構造が見られ、スピン軌道相互作用だけでなく三回対称軸方向への  $\text{IrO}_6$  八面体の歪みが電子構造に大きく寄与している可能性を議論した。希土類イオン半径の小さい物質 ( $R=Y\text{-Sm}$ ) においては転移温度以上でギャップが開いており、強い電子間相互作用によって電荷が局在していることが明らかとなった。一方、希土類イオン半径の大きな物質 ( $R=\text{Sm-Nd}$ ) においては、常磁性金属

から反強磁性への転移に伴い、大きなスペクトル重度が急速に移動し光学ギャップを形成した。これは、反強磁性秩序化が絶縁体への転移に本質であることを示唆している。さらに、 $R = \text{Pr}$  近傍の組成では、磁気転移によって特徴的なギャップ構造を形成することを見出した。これは、現存の理論計算結果では説明できず、新奇なトポロジカル電子相の発現可能性が起源の一つとして考えられる。

希土類の平均イオン半径が小さくなるにつれ、電荷輸送特性における磁壁の寄与が系統的に小さくなることを見出した。テラヘルツ時間分解分光法により各組成の磁壁の光学伝導度を得た。実効的な電子相関が大きくなるに従い、ドルーデ重度が小さくなるだけでなく散乱確率も急激に大きくなる様子が観測された。これは、従来のモット転移近傍における質量発散またはキャリア数減少では説明できない、特異な電子状態が磁壁に実現している可能性を示唆している。

### 3. $R = (\text{Nd}, \text{Pr})$ 混晶系における磁場誘起金属絶縁体転移

パイロクロア型酸化物においては、特異な磁気異方性により、磁場の方向によって様々な磁気構造をとりえる。Ir 酸化物の電子バンド構造は、磁気対称性を強く反映することが理論計算で提案されている。本研究では、磁場や希土類モーメントを調整することにより磁気構造を変調させ、それに伴う電子状態の変化を電荷輸送特性と理論計算を組み合わせて議論した。その結果、磁気構造によって反強磁性絶縁体から他の電子状態へ変化し、特徴的な磁気輸送現象を引き起こすことを明らかにした。

[111]結晶軸方向への外部磁場により金属的磁壁が制御され、電気抵抗率や磁化に磁区反転に伴う鋭いキック構造が現れることを見出した。この振る舞いは、中性子やX線回折実験で主張されている磁気構造で説明することができる。さらに、マイクロ波インピーダンス顕微法による実空間観測でも同様の振る舞いが確認され、外部磁場で金属的磁壁の制御が可能であることを実証した。

[001]結晶軸方向への外部磁場による巨大磁気抵抗効果を発見した。これは、強磁性的な磁気配置への変化に伴う電子相転移と考えられる。 $f-d$ 相互作用を考慮した理論計算により、磁気対称性が変化する過程で巨大な状態密度を有する金属相が現れることが示され、実験結果を矛盾なく説明することに成功した。また、磁気配置と電子相関をパラメータとして多くの磁気・電子相が生じうる可能性を提案した。

希土類サイトを置換することにより実効的に電子相関を制御し、その組成での磁気輸送特性を調べた。[001]方向への磁場により  $R = \text{Nd}$  と似た抵抗率の減少が見られたが、磁化やホール抵抗率の測定により、理論で予測された電子相が磁気構造変化で逐次現れることを明らかにした。さらに、[111]結晶軸方向の磁場印加でより多彩な磁気構造変化が起こり、磁気輸送特性が多段階変化する様子を明らかにした。以上から、それぞれの磁気構造により電子状態が急速に変化することを明らかにした。

## 結論と展望

外部圧力や化学置換、外部磁場により電子相関や磁気構造を精密に制御することで、常磁性金属や常磁性絶縁体、反強磁性絶縁体、強磁性半金属などの多岐にわたる相が分布していることを明らかにした。これは、パイロクロア型イリジウム酸化物において、磁性と電子状態が密接に関係していることを示唆している。また、光学測定の結果からそれぞれの相における電子バンド構造について議論した。今後、他プローブによる実験的検証や理論計算によるフィードバックが期待される。

反強磁性絶縁体相において、磁氣的界面に高い伝導性を持つ異常な金属状態が存在することを見出した。磁性体における金属的磁壁の存在が確認されたのは本研究が初めてであり、今後、金属的磁壁の起源や性質についてさらなる検証が必要である。基礎学理としてだけでなく、磁気メモリーへの適用など応用物理の観点からも重要な結果であると考えられる。