

イリジウム酸化物 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ における“隠れた秩序”の謎解きの始まり

[1] 要旨

5d 遷移金属イリジウム酸化物 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の 105K 相転移の秩序変数は長らく未解明であったが、最近の非弾性 X 線散乱実験を通じて超格子反射が発見された。観測された超格子反射の特徴的な散乱ベクトル依存性は秩序変数が点群 $31m$ の既約表現 A_2 の場合にのみ説明される。理論的考察から 105 K での相転移の秩序変数は電気トロイダル多極子であることが示された。

[2] 本文

相転移の秩序変数を明らかにすることは固体物理学における主要なテーマの 1 つである。特に新しい秩序変数による相転移を明らかにすることは新しい物理や新機能へと研究が大きく展開する。しかし相転移に伴い比熱が大きな異常を示すが、相転移の秩序変数を特定するための種々の実験を行うにもかかわらず、秩序変数の特定が困難な相転移が知られており“隠れた秩序”と呼ばれている。“隠れた秩序”は重い電子系物質や 5d 遷移金属酸化物などスピン軌道結合した物質で主に報告されている。このような“隠れた秩序”は高次多極子自由度が秩序変数であると考えられている。これは高次多極子自由度に共役な外場による応答を活用できず直接的な観測ができないことに起因しており、高次多極子秩序の解明には種々の多面的な研究が必要とされている。

5d 遷移金属酸化物であるイリジウム酸化物 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ は空間反転対称性が破れた六方晶 ($P-62m$, #189) の構造を持ち、 c 軸方向に IrO_6 が辺共有した 1 次元鎖があり、その 1 次元鎖が三角格子をなしている (図 1)。Ir イオンは中間価数状態 (平均価数 +4.67) にあり、4 価 ($\text{Ir}^{4+} : (5d)^5$) と 5 価 ($\text{Ir}^{5+} : (5d)^4$) の存在比が 1:2 であることから Ir の価数 (電荷) のフラストレーションが内在していることが推察される。その電気伝導性は半導体的で室温以下の幅広い温度域で非線形伝導を示し、105 K で非磁性の 2 次相転移、7.8 K に磁気相転移を示す。105 K の相転移は非磁性の 2 次相転移であり、比熱は明確な異常を示すが、粉末 X 線および中性子回折からは構造変化が見つかっていなか

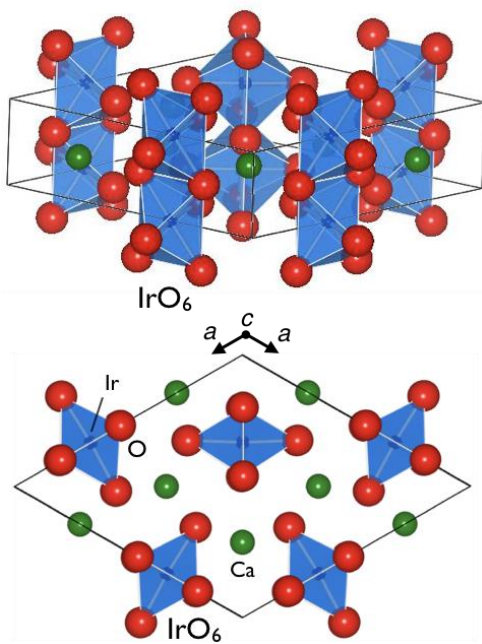


図 1. $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の (上) 結晶構造 (下) c 面

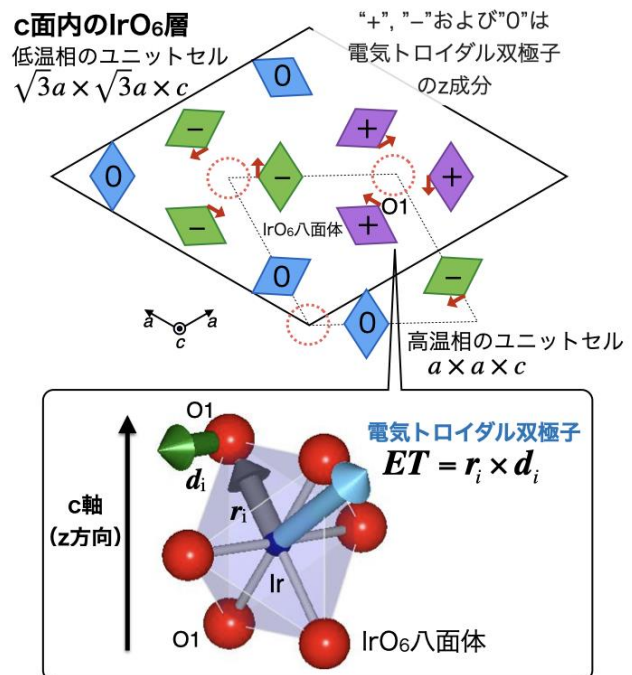


図 2. 電気トロイダル秩序の概略図

った。この 105 K の相転移 (“隠れた秩序”) は、近年、理論的に定式化された多極子自由度の秩序であることが期待されていた。

最近、九州工業大学大学院工学研究院のメンバーを中心とする研究グループは、 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ が示す 105 K の相転移の秩序変数を解明するために、純良単結晶を用いた非弾性 X 線散乱(IXS)の実験を行い低エネルギーの IXS スペクトルの詳細を調べた。2020 年に同グループによって単結晶ラマン散乱の実験から 105 K 以下で結晶構造の変化が明らかにされていたが、今回の実験で相転移に伴う IXS スペクトルの顕著な温度変化 (ソフトモード) はみられなかった。しかし、IXS スペクトルの弾性散乱において 105 K 以下で波数 $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 1/3)$ で特徴づけられる超格子反射が出現することが発見された。波数 $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 1/3)$ の秩序変数は点群 $31m$ の既約表現で分類可能である。この超格子反射強度には特徴的な散乱ベクトル依存性があり、この特徴は秩序変数が既約表現 A_2 の場合にのみ説明可能であることを明らかにし、それを踏まえた理論的考察から 105 K での相転移の秩序変数は電気トロイダル多極子であることが示された。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2021 年 6 月号に掲載された。

秩序変数が規約表現 A_2 (基底関数: z 軸周りの回転) である場合の概略図を図 2 に示す (低温相の候補構造 $R3$ における c 面内の IrO_6 層での電気トロイダル秩序状態)。 c 面内で 3 つの IrO_6 を束として、 IrO_6 の酸素の 1 つ (O1) が 3 回対称軸を保つように変位している。このような IrO_6 の酸素の変位が電気トロイダル双極子として理解される。なお観測された超格子反射のピーク幅は基本反射よりも広く、また超格子反射の積分強度の温度変化は相転移温度直下で緩やかであり、電子系起源の相転移であることが示唆される。つまり、電子相関により 5d 電子が規約表現 A_2 に属する非磁性の自由度 (回転自由度や配向自由度) により秩序していることが推測される。

今回の超格子反射の観測から低温相の結晶構造は 3 つの候補に絞りこまれているが、結晶構造が決定できていない。結晶構造が決定されれば秩序変数を特定することができる。一方、前述した電荷のフラストレーションはどのようになったのか? なぜこのような非磁性の電気トロイダル秩序が生じるのか? 等の多くの課題が残されている。この “隠れた秩序” の謎解きはようやく始まったところである。

これまでに電子系起源の電気トロイダル多極子秩序が実証された物質はほとんど知られていない。電気トロイダル多極子秩序相では特有の交差相関応答や非相反応答の発現が予測されており、今後の研究の進展が期待される。

原論文(4月28日公開済)

[First Observation of Superlattice Reflections in the Hidden Order at 105 K of Spin-Orbit Coupled Iridium Oxide \$\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}\$](#)

H. Hanate, T. Hasegawa, S. Hayami, S. Tsutsui, S. Kawano, and K. Matsuhira,
J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 063702 (2021).

< 情報提供 花手 洋樹 (九州工業大学大学院工学府)
松平 和之 (九州工業大学大学院工学研究院) >