

# 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

東京工業大学元素戦略研究センター 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 S2-16

有馬 孝尚

東京大学新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

## 要旨

5d 遷移金属パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は、227 K で室温側での金属的な電気伝導から低温で絶縁体へと変化すると同時に磁気秩序を起こす。電気伝導と磁性を同時に担う Os 原子同士を結んだ四面体は、3 次元的に頂点共有したいわゆるパイロクロア格子を形成する。この格子には、局在スピンの配列に競合状態（スピンフラストレーション）が存在し長距離秩序を阻害するといった特徴があるため、どのような磁気構造が実現されているかに興味を持たれる。我々は、高品質単結晶を用いて共鳴 X 線磁気散乱を行い、結晶格子に対して  $q = (0, 0, 0)$  のコメンシュレートな磁気反射の存在を初めて見出した。群論に基づく議論から、Os 原子上のスピンは、Os 四面体上で全てのスピンの内側を向いた all-in 配列と全て外側を向いた all-out 配列が交互に現れる all-in/all-out のノンコリニア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、非線形磁化等の特異な磁場応答等の新奇現象も予測される。

## 1. はじめに

パイロクロア酸化物は、組成式  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$  で表される多様な鉱物を含む一連の物質群である。A-O' と B-O ネットワークそれぞれを基本とする非常に対称性の高いパイロクロア格子 (Fig. 1(a)) が入れ子状となった結晶構造であり、通常、立方晶  $Fd-3m$  の空間群を有する。このパイロクロア格子は、四面体上のスピンフラストレーション、高対称性によるバンドの高縮重度といった特徴が存在する大変興味深い系である。例えば、この四面体の格子点上の磁性イオン間に反強磁性相互作用が働いたとき、3 つ目以降のスピンはどちらを向いてよいかわからないという幾何学的な競合（幾何学的フラストレーション）が働く (Fig. 1(a))。それにより、低温まで長距離磁気秩序が発生せず、量子スピン液体状態などのエキゾチックな状態が出現するといった興味深い提案されている。このため、国内外の研究者によって、多くの物質で多様な実験がなされてきており、量子スピン液体現象は見出されていないが、氷のアイスルールのスピン版であるスピンアイスや磁気単極子などの特異な現象が近年相次いで発見されている。また、高縮重バンドの破れに起因するバンドジャンプ転移によって実現する対称中心を持たない超伝導なども報告されている。

今回取り上げる 5d 遷移金属パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は、227 K で反強磁性磁気秩序を示すと同時に、高温側の金属的挙動から絶縁化する現象（金属—絶縁体転移）

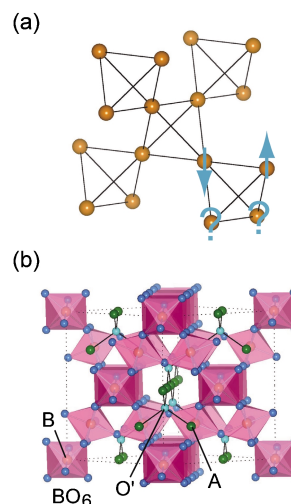


Fig. 1 (Color online) (a) Pyrochlore lattice made of the A or B atoms. When four spins arranged in a tetrahedron with an antiferromagnetic interaction between spins, it is not possible to arrange all the spins with antiparallel. (b) Crystal structure of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ ).

を起こす<sup>1,2)</sup>。結晶構造は、 $\text{OsO}_6$  八面体と Cd-O' ネットワークの入れ子状構造になっている (Fig. 1(b))。この結晶構造から Cd もしくは Os 原子のみを取り出して仮想的に結合するとパイロクロア格子になる (Fig. 1(a))。Os の形式価数は +5 価であり 5d 電子を平均 3 個有することから、磁性や電気伝導は主に  $\text{OsO}_6$  ネットワークが担ってい

る。この物質は、パイロクロア酸化物における金属—絶縁体転移の代表例として知られながら、その起源は長年謎であった。特に興味深いのが、i) 低温反強磁性相の磁気構造、ii) 高い転移温度の理由、iii) スピン軌道相互作用の役割、である。i) 及び ii) に関して、一般的にパイロクロア反強磁性体では、磁性サイト間にフラストレーションが働いたために (Fig. 1(a)), 低温で短距離相関のみが発達し (量子スピン液体は実現せずに) スピングラス状態を示すことが多い。従って、この物質の高い温度での反強磁性は、そのこと自体が謎であり、パイロクロアにおいては稀有な例である。また、iii) のスピン軌道相互作用については、最近、5d 遷移金属酸化物における絶縁体化の起源として注目されている<sup>3)</sup>。

本稿では、Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の低温絶縁体相における磁気構造決定のプロセスと、結果として得られた特異な磁気構造を中心にとりあげる。粉末試料を用いた中性子回折実験では反強磁性転移に伴って現れるはずの磁気ピークが確認されていないため<sup>4)</sup>、良質の単結晶を育成し、放射光 X 線を用いた磁気散乱実験を行った。さらに、磁気構造決定に用いた共鳴 X 線磁気散乱の進展についても解説する。

## 2. 共鳴 X 線磁気散乱

### 2.1 X 線による磁気構造解析の利点と欠点

結晶の磁気構造、すなわち、磁気モーメントの空間配列パターンを知りたい場合、中性子弾性散乱実験が一般的に行われる。中性子は、スピン量子数 1/2 を有する粒子で磁気モーメントをもつため、物質中の内部磁場によるゼーマンエネルギーを受けて散乱される。物質が長距離磁気秩序を有する場合、原子上の磁気モーメントは数 Å から数十 Å のオーダーの周期で変動する内部磁場を形成するため、1 Å オーダーの波長を有する中性子のブラッグ回折を引き起こす。中性子の磁気ブラッグ回折の強度を多くの面指数について測定すれば、磁気モーメントの配列を知ることが可能となる。中性子が電子のスピン磁気モーメントによって散乱される確率と核子によって散乱される確率は同程度であるため、磁気ブラッグ回折の強度を精度よく測定することは難しくない。ただし、実際の測定にはある程度の試料量が必要であること、物質の構成元素によっては強い中性子吸収のため実験が困難となる場合もあることを念頭に置いておく必要がある。例えば、Cd は大きな中性子吸収能を有する元素である。

一方、中性子以外でも、磁気モーメントと相互作用する波を用いれば、そのブラッグ回折から磁気モーメントの空間配列を知ることは原理的に可能である。例えば、光子は電磁波であり、磁気モーメントとの相互作用項を持つ。従って、波長 1 Å オーダーの X 線は、磁気ブラッグ回折を示し、磁気構造の解析に用いることができる<sup>5)</sup>。問題は、磁気モーメントによる X 線散乱が電子の電荷 (-e) によ

る X 線散乱と比べて非常に弱いことにある。自由電子 1 つでは、X 線の磁気散乱と電荷散乱の振幅の比は、X 線の光子エネルギー  $\hbar\omega$  と電子の静止エネルギー  $mc^2$  の比の値のオーダーとなることが知られている<sup>5)</sup>。さらに、物質中の複数の電子を考えると、電荷はすべて同符号であるが、磁気モーメントは大部分が打ち消される。これらの結果、X 線回折における磁気回折成分の割合は電荷成分に対して 10 万分の 1 あるいはそれ以下となることが多く、X 線を用いて磁気構造を調べるのは容易なことではない。

この問題を克服する方法の一つに、共鳴効果の利用が考えられる<sup>6)</sup>。多くの磁性体は、3d 遷移元素かランタニド元素を含んでおり、それぞれ、3d 軌道あるいは 4f 軌道を部分的に占有する電子が磁気モーメントを担っている。X 線を物質に照射して内殻軌道  $|g\rangle$  の電子を空の 3d 軌道あるいは 4f 軌道に一度励起すると、多くの電子が元の内殻軌道に戻る。この際に、入射した X 線と同じ光子エネルギーを有する X 線が放射される。この過程を式で表すと、光子と電子の相互作用の中で最も重要な運動量とベクトルポテンシャルの積の項  $(e/m)\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$  を用いて、

$$\sum_n \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{\langle g|\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}_s|n\rangle\langle n|\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}_i|g\rangle}{E_g + \hbar\omega - E_n} \quad (1)$$

と表すことができる。これが X 線の共鳴散乱であり、X 線の光子エネルギー  $\hbar\omega$  が軌道間のエネルギー差  $E_n - E_g$  とほぼ等しい場合、大きな共鳴増大を起こし、磁気散乱を現実的に観測可能なものにする。さらに、この二次の過程は、非占有軌道  $|n\rangle$  を中間状態としているため、散乱から非占有軌道の波動関数の情報を得ることもできる。これは、中性子で観測する物質内の磁場分布とは異なる情報である。その結果、共鳴 X 線磁気散乱によって、磁気モーメントの空間配列がわかるだけでなく、磁気モーメントに対するスピンと軌道の寄与も分離可能である。ただし、共鳴磁気散乱法は、X 線の波長が自由に選べないという欠点を持つ。3d 遷移元素で中間状態  $|n\rangle$  として 3d 軌道をとるためには、(双極子近似の範囲では) 内殻軌道  $|g\rangle$  は 2p 軌道でなくてはならない。2p 軌道から 3d 軌道への励起に対応する L 吸収端の波長は、10 Å よりも長い。ランタニド元素の場合、3d 内殻軌道から 4f 軌道への励起、すなわち、M 吸収端の波長は 8 Å よりも長い。いずれも、ブラッグ条件を満たす磁気回折点は 0 個から数個にとどまるため、X 線磁気散乱のみによる磁気構造の特定はほぼ不可能である。より波長を短くするには、3d 遷移元素の 1s 電子の 4p 軌道への励起、あるいはランタニド元素の 2p 電子の 5d 軌道への励起と共鳴させることも考えられる。しかし、これらの場合、中間状態  $|n\rangle$  となる軌道はフェルミエネルギーよりかなり高いエネルギー状態にあるため、磁気モーメントの影響によるわずかなエネルギー分裂等が磁気回折を生むにすぎない。そのため、磁気散乱の共鳴増

大効果は小さく、得られる情報も間接的なものととまる。

## 2.2 5d 遷移金属化合物における X 線磁気研究

近年、5d 遷移元素化合物の磁性と伝導性の関連が注目されている。5d 軌道では、スピン軌道相互作用の大きさが 0.1 eV をはるかに上回るため、軌道角運動量が完全には凍結しない可能性がある<sup>3,7)</sup>。その結果、3d 遷移金属とは異なる物質機能の発現が期待されているのである。このような背景を考えると、5d 遷移金属化合物の磁気秩序の研究では、スピン角運動量と軌道角運動量を分離できることが望ましい。共鳴 X 線磁気回折は、その点において中性子回折より優れている。また、5d 遷移金属では、2p 内殻軌道と 5d 軌道のエネルギー差がおおよそ 10 keV となる。対応する L 吸収端の X 線の波長はおおよそ 1 Å となり、回折実験に適している。特に Ir 酸化物では、Ir による強い中性子吸収により中性子回折実験が困難なため、L 端共鳴 X 線磁気散乱による磁気構造解析が盛んに行われている<sup>7-10)</sup>。その際、共鳴 X 線磁気散乱が波動関数の情報をもたらすという利点も活用されている。また、散漫散乱によって短距離秩序を調べたり<sup>11)</sup>、非弾性散乱によってスピン波の分散を調べたりする試みも報告され、大きな成果を上げている<sup>12)</sup>。

L 端共鳴 X 線磁気散乱によって磁気構造を解析するには、各回折点における磁気散乱の強度情報のほかに、偏光依存性と方位角依存性を測定することが望ましい。非共鳴の磁気散乱の場合の偏光依存性とは異なり<sup>13)</sup>、電気双極子遷移に基づく共鳴磁気散乱の偏光依存性は、次のように表すことができる<sup>14)</sup>。

$$f \propto i(\hat{E}_i \times \hat{E}_s) \cdot \mu \quad (2)$$

すなわち、散乱 X 線は、入射 X 線の偏光方向  $\hat{E}_i$  と磁気モーメント  $\mu$  の方向とも平行でない方向の偏光  $\hat{E}_s$  成分として現れる。X 線回折の分野での一般的な直交座標系 (Fig. 2) を用いて散乱因子を整理すると、X 線の二つの偏光成分  $\hat{e}_\sigma(\hat{e}'_\sigma)$  と  $\hat{e}_\pi(\hat{e}'_\pi)$  を基底とする 2 行 2 列の行列形式で、

$$f \propto \begin{bmatrix} 0 & -i(\mu_1 \cos \theta + \mu_3 \sin \theta) \\ i(\mu_1 \cos \theta - \mu_3 \sin \theta) & -i\mu_2 \sin 2\theta \end{bmatrix} \quad (3)$$

と表すことができる。このように、 $\mu_2$  成分は他の成分と異なる偏光依存性を示す。また、結晶を散乱ベクトルの周りで回転させ、方位角を変化させると、 $\mu_1$  成分と  $\mu_2$  成分が方位角に応じて入れ替わるため、偏光依存性が変化する。これらの性質から、磁気秩序の周期性だけでなく、磁気モーメントの方向を決めることができるので、磁気構造解析が可能となる。なお、(3)式は、偏光依存性に注目したものであり、スピンと軌道の角運動量の散乱への寄与の

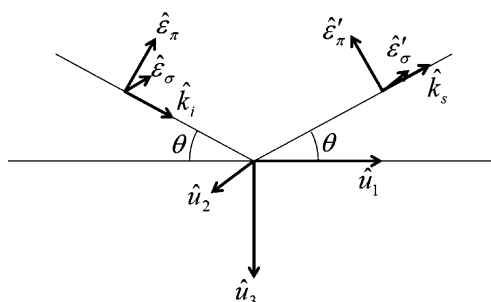


Fig. 2 Definitions of the axes used in the field of x-ray diffraction.  $\hat{k}_i$  and  $\hat{k}_s$  are the unit vectors in the directions of the propagations of incident and scattered waves, respectively, and  $2\theta$  is the scattering angle.  $\hat{e}_\sigma(\hat{e}'_\sigma)$  and  $\hat{e}_\pi(\hat{e}'_\pi)$  are unit vectors representing the components of the polarization perpendicular and parallel to the diffraction plane for the incident (scattered) beam, respectively. The  $\hat{u}_i$ 's define a basis for the magnetic moments.

比を表すものではない。スピンと軌道の成分に関する情報を得るには、内殻軌道の全角運動量を変えた測定、すなわち、L3 端と L2 端での共鳴散乱の強度を調べる方法が提唱されている<sup>7)</sup>。

## 3. Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> における磁気ピークの観測と磁気構造

### 3.1 磁気ピークの観測

X 線磁気散乱による Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の磁気ピーク観測は、化学輸送法によって合成した 1 mm 角の高品質単結晶に対し、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→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  $Fd\bar{3}m$  の消滅則を破る 00*l* ( $l = 4n + 2$ ) や 0*kl* ( $k + l = 4n + 2$ ) 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。Fig. 3 に、Os の L3 吸収端付近での X 線吸収曲線と 10 K 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<sup>-4</sup> 程度の値に及ぶ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<sup>15)</sup>。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、ラマン散乱実験により低温相の空間群も高温相と同じ  $Fd\bar{3}m$  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<sup>15)</sup>。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<sup>16)</sup>。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<sup>17)</sup>。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。10 K における006反射の偏光依存性を Fig. 4(a) 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ー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

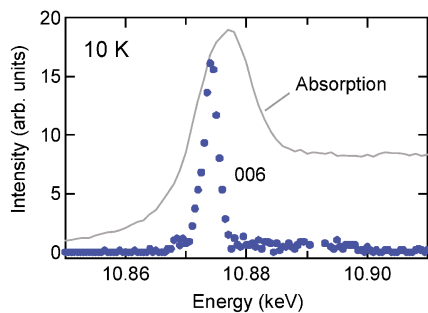


Fig. 3 (Color online) Spectra of the intensity of the 006 reflection in the  $\pi$ - $\sigma'$  channel at 10 K and X-ray absorption near the Os L3-edge at room temperature. Excerpt from Ref. 15.

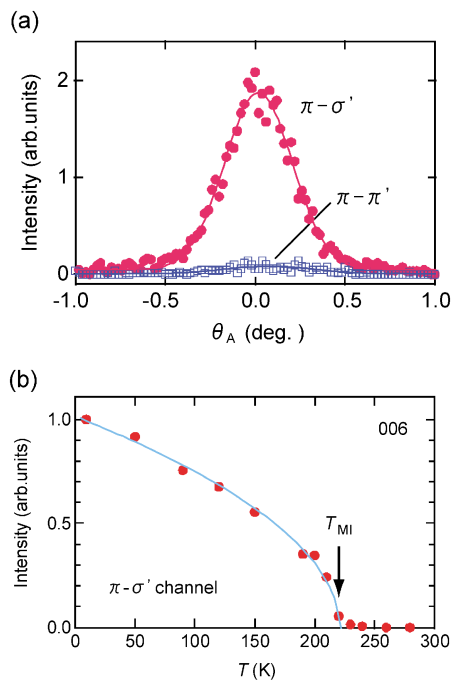


Fig. 4 (Color online) (a) The polarization dependence of the 006 reflection detected by scanning the analyzer angle  $\theta_A$  at Os L3-edge. (b) The temperature dependence of the 006 magnetic reflection in the  $\pi$ - $\sigma'$  channel. Excerpt from Ref. 15.

っている。Fig. 4(b)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227 K 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。

### 3.2 磁気構造の決定

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<sup>18)</sup>。これらの基底関数  $\Psi_i$  は Fig. 5 に示すような配列をとっている。このうち、 $\Psi_7, \Psi_9, \Psi_{11}$  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のスピン配列である。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。実験時における偏光、方位角の条件と(2)及び(3)式から、それぞれの基底に対する006禁制反射の出現条件を計算することができる (Table I)<sup>15)</sup>。実験結果から  $\pi$  入射  $\sigma'$  回折のときのみ磁気反射が観測されているため、磁気構造をある基底単独で表現できるならば、求めるべきものは、Table I で示した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。

計算上は方位角依存性等からさらに2から3つの基底に絞り込めるはずであるが、試料形状や実験時間の制約で5つの候補までしか絞り込めていない。従って、この段階まででは、磁気構造をユニークに決定することは出来な

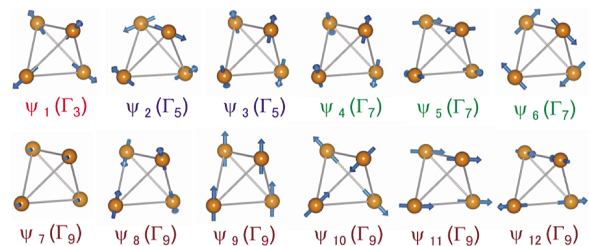


Fig. 5 (Color online) (a) Spin arrangements on a regular Os tetrahedron for basis functions ( $\Psi_i$ ) and irreducible representations ( $\Gamma_j$ ).

**Table 1** Observed or unobserved conditions for the irreducible representations (IR) and the basis functions in the  $\pi\text{-}\sigma'$  channel (experimentally observed) and in the  $\pi\text{-}\pi'$  channel (unobserved). Ferromagnetic basis functions  $\Psi_7$ ,  $\Psi_9$ , and  $\Psi_{11}$  are omitted

IR Function	$\Gamma_3$		$\Gamma_5$			$\Gamma_7$			$\Gamma_9$		Experimental Result
	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$	$\Psi_8$	$\Psi_{10}$	$\Psi_{12}$		
$\pi\text{-}\sigma'$	obs	obs	obs	obs	unobs	obs	obs	obs	unobs	obs	
$\pi\text{-}\pi'$	unobs	unobs	unobs	unobs	unobs	obs	unobs	obs	unobs	unobs	

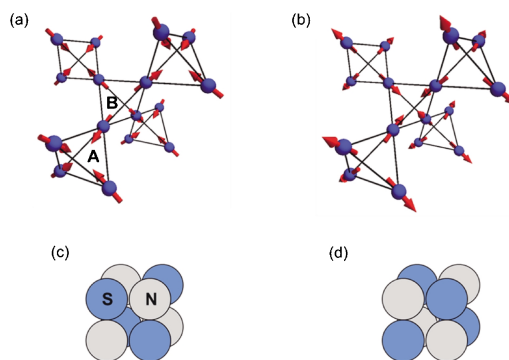
い。しかし、格子と磁気対称性の議論からさらに絞り込むことは可能である。遷移金属酸化物全般において、スピンの格子は、スピン軌道相互作用を通して強く結合しているため、スピン配列に応じた格子の対称性の低下が現れる。ところが、先に述べた格子歪みに敏感なラマン散乱では、立方晶からの対称性低下の兆候は全く観測されていない。従って、立方晶の磁気対称性を有するものを選びだせば良い。実は、反強磁性的スピン配列を有する基底の内、 $\Psi_1$ のみ立方晶の磁気対称性であり、それ以外は正方晶の磁気対称性となっている。これにより、この物質の磁気構造として $\Psi_1$ スピン配列が強く示唆される。この $\Psi_1$ は、結晶全体でall-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、観測した内部磁場すべてがこのスピン配列起源で説明できることを示している<sup>19)</sup>。なお、他の5d遷移金属パイロクロア $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Nd, Eu}$ )においても、金属-絶縁体転移に伴うスピン配列として、Ir上のall-in/all-outスピン配列の可能性が示唆されている<sup>10,20)</sup>。

## 4. 特異な磁気構造がもたらすもの

### 4.1 時間反転対称性の破れ

X線散乱、ラマン散乱、NMR等の実験結果から、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ が金属-絶縁体転移と同時にall-in/all-out型の磁気秩序をとることが分かった。次に、この磁気秩序の特徴について議論する<sup>21)</sup>。対称性の観点からは、all-in/all-out型の磁気秩序はかなり特殊である。第一に、この磁気秩序は立方晶の対称性を全く破らないため、線形の帯磁率、誘電率、熱伝導率、光の屈折率などは完全に等方性を保つことが予想される。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。

次に、all-in/all-out型の磁気秩序が時間反転対称性を破っていることを説明しよう。パイロクロア格子を形成する正四面体には、二通りの向きがある。これらを便宜的に四面体A、Bと名づける。Fig. 6(a)のall-in/all-out磁気秩序状態では、Os上のすべての磁気モーメントは四面体Aに関して内側の四面体中心( $\langle 111 \rangle$ 方向)へ向かっている。すなわち四面体Aだけ見ると磁気モーメントの向きはall-



**Fig. 6** (Color online) Time-reversal breaking and resultant bistability in the all-in/all-out magnetic structure. The pyrochlore lattice is a corner-linked network of regular tetrahedra. The tetrahedron A cannot be superimposed on the tetrahedron B. In (a), all the moments on tetrahedra A point inwards, while in (b) outwards. The arrangements of magnetic moments in (a) and (b) can be regarded as a macroscopic magnetic octupole, as shown in (c) and (d), respectively.

inである。反対に、四面体Bに関しては磁気モーメントの向きはall-outの構造となっている。ここで、時間反転操作を施すと、すべての角運動量の向きが反転する。したがって、all-inであった四面体Aはall-outに、all-outであった四面体Bはall-inに入れ替わる(Fig. 6(b))。四面体Aと四面体Bは並進操作では重ならないから、時間反転操作の前後の状態、すなわち、(a)と(b)は、並進操作で重ならず、巨視的に時間反転対称性が破れた状態として認識される。いいかえると、この磁気秩序状態では、時間反転対称性の破れの結果、二種類の磁気ドメインが存在する。

別の観点に立てば、all-in/all-out磁気構造は、巨視的な磁気八極子と見なすこともできる。磁気双極子はN極とS極の対であり、これを巨視的にすると磁石となる。同様に、磁気八極子とは、N極とS極を4つずつ並べたものである。8つの極の並べ方にはいくつかあるが、最も対称性の良い並べ方はFigs. 6(c), 6(d)のようなものである。all-in/all-out型の磁気秩序は四副格子の磁気秩序であるが、それぞれの磁気モーメントの向きをN極とS極で表すと、Figs. 6(c), 6(d)の状態に対応する。all-in/all-out磁気秩序状態が有する時間反転対称性の破れと空間的な等方性の保存という2つの特徴も、巨視的磁気八極子という描像と矛盾しない。なお、8つの象限にある極の符号(N

極かS極か) が関数  $xyz$  の符号と一致しているため、この八極子は  $xyz$  型と呼ばれる。

#### 4.2 予測される特異なバルク物性

詳細には立ち入らないが、巨視的な  $xyz$  型の磁気八極子があると、自由エネルギー関数が  $H_x H_y H_z$ ,  $H_x E_y E_z + E_x H_y E_z + E_x E_y H_z$ ,  $H_x \sigma_{yz} + H_y \sigma_{zx} + H_z \sigma_{xy}$  など、立方対称でかつ時間反転について奇な項を持つことが許される。ここで、 $H$ ,  $E$ ,  $\sigma$  は、それぞれ、磁界、電界、応力である。そのため、外場に対する応答として、以下のような現象が予想される (Fig. 7)。

- 1) 非対称な非線形磁化曲線：〈111〉軸方向の磁化  $M$  と外部磁場  $H$  の関係が

$$M = \chi H + \chi^{(2)} H^2 + \dots$$

となることが予想される。 $\chi^{(2)}$  の符号は、二種類の磁気ドメインで逆である。

- 2) 磁場に一次の磁気誘電効果、磁気抵抗効果、磁気光学効果：電場と磁場の方位によっては、誘電率や電気抵抗率、あるいは光の反射率等が、外部磁場に対して一次の変化を示すことがある。これらの係数は、二

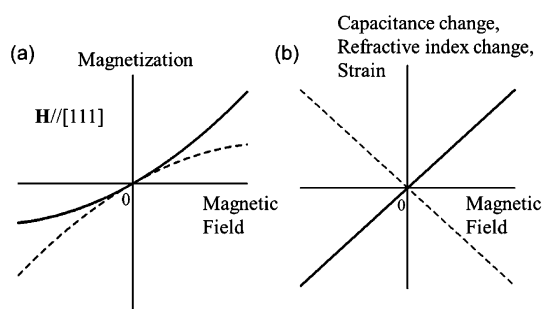


Fig. 7 (a) Nonlinear magnetization and (b) linear magnetocapacitance, linear magnetostriction, linear magnetobirefringence predicted for the all-in/all-out magnetic ordered phase. Solid and dotted lines denote the responses for the two kinds of magnetic variants.

種類の磁気ドメインで逆である。

- 3) 一次の磁歪と歪み誘起の磁化：磁場の方位によっては、磁場に比例した歪みが生じる。また、その逆効果として、応力によって磁化を出現させることもできる。出現する歪みや磁化の符号は、二種類の磁気ドメインで逆である。
- 4) 二次の非線形光学効果：第二高調波発生を例にとると、 $M_z^{2\omega} = \chi_1^{(2)} E_x^\omega E_y^\omega$ , あるいは、 $P_z^{2\omega} = \chi_2^{(2)} E_x^\omega H_y^\omega$  のような項によって高調波が発生する。

これらの現象は対称性に基づいて予想されるものであるが、微視的な観点に立てば、外部磁場による磁気モーメントの方向の変化を考えることで説明できる。磁気モーメントの方向が変化することで、各四面体内の電子の飛び移りのバランスが崩れる。その結果、元来等価であった結合に強弱が生じ、電子の揺らぎの異方性や、四面体の形の変化につながると考えるのである。磁場を  $c$  軸に平行に印加した場合は、Fig. 8(a) に示すように、上辺にある [110] 方向の結合と下辺にある [1-10] 方向の結合が等価でなくなる。従って、誘電率や屈折率に異方性が生じるとともに、 $ab$  面に歪みが生じる。また、Fig. 8(b) と (c) に示すように、[111] 方向に磁場を印加した場合は、磁場の正負によって磁気モーメントの角度変化が異なり、これが非線形磁化過程を生み出す。また、底面を囲む 3 本の結合と他の 3 本の結合が等価でなくなっており、[111] 方向の伸縮や、誘電率等の異方性を生じさせる。

#### 4.3 表面状態

All-in/all-out 磁気秩序相では、正四面体の角の 4 つの磁気モーメントを足し合わせるとゼロとなるので、バルク全体としての磁化はゼロである。しかし、(111) 表面を考えると、Fig. 9(a) のように、最表面のサイトのすべての磁気モーメントが内側 (あるいは外側) を向くことになり、表面磁化が残る。(111) 表面で囲まれた単ドメイン状態の結晶について各表面の磁化を考えると、Fig. 9(b) のようになる。これは、巨視的な磁気八極子からも直観的に理解できる。さらに、この磁化と強いスピン軌道相互作用から、

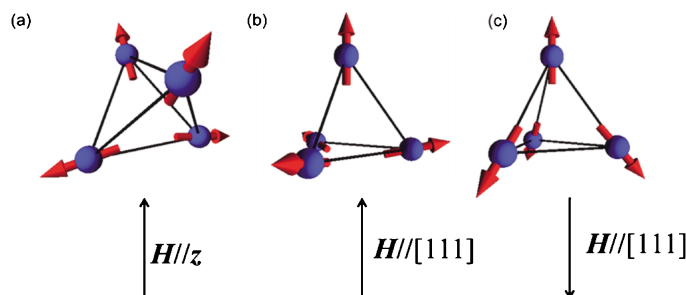
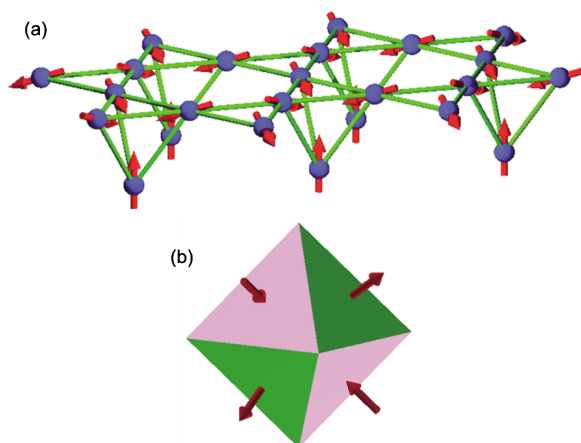


Fig. 8 (Color online) Changes in the directions of the 'all-out' magnetic moments on a tetrahedron. A magnetic field is applied in the (a) [001], (b) [111], and (c) [-1 -1 -1] direction. The six bonds are not equivalent any more, inducing several unique physical responses. Excerpt from Ref. 21.



**Fig. 9** (Color online) (a) A {111} surface of the pyrochlore lattice with the all-in/all-out magnetic order. (b) Directions of surface magnetization in a crystal of a regular octahedral shape with a single-domain state of the all-in/all-out magnetic phase. Surface magnetization normal to each {111} surface is indicated by arrows. Excerpt from Ref. 21.

永久ループ電流の存在も期待される。また、バンド構造によっては、表面でだけバンドギャップがつぶれて二次元金属状態が残る可能性もある。また、二種類のドメインを隔てる磁壁の性質については研究がほとんど進んでいない。いずれにせよ、実験的には、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は磁気秩序の形成によってバンドギャップが開いたように見えるので、磁気秩序の形成が不完全であるとみなせる表面や磁壁の近傍では、バンドギャップの状態がバルクと異なる可能性は十分にある。今後の研究の進展が大変楽しみである。

## 5. おわりに

5d 遷移金属酸化物パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  について、放射光 X 線回折を用いて磁気ピークを見出し、対称性の考察から磁気構造を決定した。これは、最近の 5d 系における実験技術の進展によってもたらされたものである。今回詳細を述べなかったが、金属-絶縁体転移の起源については、スピン軌道相互作用に起因する  $\langle 111 \rangle$  方向への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シナリオが理論計算から提案されている<sup>22)</sup>。これは、転移の機構が、バンドが折りたたまれた結果として電荷ギャップを開いて絶縁体化するスレーター型ではなく、バンドのトポロジーが変化したために絶縁体化するリフシット型であることを意味している。また、強いスピン軌道相互作用の存在は非常に重要で、これにより一軸異方性を誘起しフラストレーションを解消することによって、磁気転移を起こしにくいはずのフラストレート格子上で高い転移温度を実現している。今回紹介したもの以外にも、多数の興味ある実験が進行中であり、大きな広がり期待している。

## 謝辞

この研究は、多くの方々との共同研究を通して結実したものです。関係者の方々にこの場を借りて深く感謝致します。共鳴 X 線磁気散乱実験では、理化学研究所量子秩序研究グループ（高田昌樹グループディレクター）スピン秩序研究チームの大隅寛幸氏、竹下聡史氏、徳田哲久氏、及び、高輝度光科学研究センターの杉本邦久氏に強力なサポートをいただきました。また、大串研也氏、廣井善二氏、長谷川巧氏、宇田川眞行氏、山内一宏氏、瀧川仁氏、播磨尚朝氏、幸田章宏氏、門野良典氏、品岡寛氏らに実験遂行、結果の解釈においてお世話になりました。本研究の成果は、科学研究費補助金、および、文部科学省「元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉」の助成を受けて得られたものです。

## 参考文献

- 1) A. W. Sleight, J. L. Gilson, J. F. Weiher and W. Bindloss: *Solid State Commun.* **14**, 357 (1974).
- 2) D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman and V. Keppens: *Phys. Rev.* **B63**, 195104 (2001).
- 3) B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi and T. Arima: *Science* **323**, 1329 (2009).
- 4) J. Reading and M. T. Weller: *J. Mat. Chem.* **11**, 2373 (2001).
- 5) P. M. Platzman and N. Tzoar: *Phys. Rev.* **B2**, 3556 (1970).
- 6) D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills and C. Vettier: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1241 (1988).
- 7) B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao and E. Rotenberg: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
- 8) J. W. Kim, Y. Choi, Jungho Kim, J. F. Mitchell, G. Jackeli, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin and B. J. Kim: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037204 (2012).
- 9) K. Ohgushi, J. Yamaura, H. Ohsumi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, H. Takagi, M. Takata and T. Arima: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 217212 (2013).
- 10) H. Sagayama, D. Uematsu, T. Arima, K. Sugimoto, J. J. Ishikawa, E. O'Farrell and S. Nakatsuji: *Phys. Rev.* **B87**, 100403 (2013).
- 11) S. Fujiyama, H. Ohsumi, T. Komesu, J. Matsuno, B. J. Kim, M. Takata, T. Arima and H. Takagi: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247212 (2012).
- 12) J. W. Kim, Y. Choi, Jungho Kim, J. F. Mitchell, G. Jackeli, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin and B. J. Kim: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037204 (2012).
- 13) M. Blume and D. Gibbs: *Phys. Rev.* **B37**, 1779 (1988).
- 14) J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988).
- 15) 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 and Z. Hiroi: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247205 (2012).
- 16) D. H. Templeton and L. K. Templeton: *Acta Crystallogr.* **A36**, 237 (1980).
- 17) V. E. Dmitrienko: *Acta Crystallogr.* **A39**, 29 (1983).
- 18) A. S. Wills, M. E. Zhitomirsky, B. Canals, J. P. Sanchez, P. Bonville, P. Dalmás de Réotier and A. Yaouanc: *J. Phys. Condens Matter* **18**, L37 (2006).

- 19) I. Yamauchi, M. Takigawa, J. Yamaura and Z Hiroi: in preparation.
- 20) K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Watahiki, S. Takagi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, M. Yokoyama, K. Ohoyama and K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 034709 (2012).
- 21) T. Arima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 013705 (2013).
- 22) Shinaoka, T. Miyake and Shoji Ishibashi: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247204 (2012).

## 著者紹介



### 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

E-mail: jyamaura@lucid.msl.titech.ac.jp

専門：構造物性，固体化学

#### 【略歴】

1997年東京工業大学理工学研究科博士課程修了，博士（理学）。1997年東京大学物性研究所助教，2012年より現職。



### 有馬孝尚

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

E-mail: arima@k.u-tokyo.ac.jp

専門：物質科学

#### 【略歴】

1988年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了，1994年博士（理学）。東レ株式会社高分子研究所，東京大学理学部助手，東京大学工学系研究科助手，筑波大学物質工学系助教授，東北大学多元物質科学研究所教授を経て，2011年4月より現職。2007年4月より理化学研究所兼務。

# Peculiar magnetic structure in the 5d-transition metal pyrochlore oxide

**Jun-ichi YAMAURA** Materials Research Center of Element Strategy, Tokyo Institute of Technology Nagatsuta, Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

**Takahisa ARIMA** Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

**Abstract** 5d-transition metal pyrochlore oxide  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  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 magnetooptic effect, and magnetic susceptibility are expected to have a term linear to the external magnetic field.