

共鳴・非共鳴 X 線回折を用いた $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ における逐次相転移及び電流誘起格子変形に関する研究

Successive Transitions and Current-Induced Structural Distortion in $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ Elucidated by Resonant and Non-Resonant X-ray Diffraction

筒井 智嗣^{1,2,*}, 花手 洋樹³, 門廣 圭祐³, 矢島 健⁴, 中尾 裕則⁵, 佐賀山 基⁵, 松平 和之^{3,**}

¹ 高輝度光科学研究センター, 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

² 茨城大学, 〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1

³ 九州工業大学, 〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1

⁴ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

⁵ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Satoshi TSUTSUI^{1,2,*}, Hiroki HANATE³, Keisuke KADOHIRO³, Takeshi YAJIMA⁴,
Hironori NAKAO⁵, Hajime SAGAYAMA⁵, Kazuyuki MATSUHIRA³

¹ Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

² Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawacho, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

³ Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensuicho, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550, Japan

⁴ Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

⁵ Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

スピン軌道結合系イリジウム化合物である $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ (空間群: $P6_3m$, No. 189) は 105 K 及び 7.8 K の 2 つの相転移の存在が知られている[1]。7.8 K の相転移に関しては μ SR によって磁気転移であることが明らかとなっていたが[2]、105 K 以下の相転移については我々の研究グループが初めて長周期構造への構造相転移を示す超格子反射に成功した[3]。この超格子反射の観測は、電気トロイダル・モーメントの秩序に伴う構造相転移であることが示唆されるが、低温相としての結晶構造及びその電子状態に加え、7.8 K 以下での磁気構造に関しては未解明であった。また、スピン軌道結合系の化合物においては電流誘起の結晶歪みがいくつかの化合物で報告されており、本研究の対象物質である $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ でも電流誘起の構造変化がラマン散乱から示唆されている[4]。本研究では、 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の低温での秩序構造に関する知見と電流誘起格子歪みに関する知見を得るために、共鳴・非共鳴 X 線回折実験を実施した。

2 実験

実験には CaCl_2 のフラックス法で作成した針状の単結晶試料を用いて、BL-8A において振動写真法による単結晶構造解析を行い、BL-3A 及び BL-4C において 4 軸回折計を用いた共鳴・非共鳴 X 線回折実験による超格子反射の観測及びその温度変化調べた。また、電流誘起の構造変化について BL-4C 単結晶構

造解析及び非共鳴 X 線回折実験については、Ir L_3 吸収端直下の 11.1 keV の X 線を用いて実施した。

3 結果および考察[5, 6]

振動写真法による回折パターンを観測は、室温と 30 K において実施した。図 1 に示す 30 K での X 線回折パターンでは、参考文献 3 で報告した $q = (1/3, 1/3, 1/3)$ 超格子反射は広い逆格子空間で観測されることが明らかとなった。消滅則より、105 K の相転移によって実現される低温相は室温の構造に対して $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}b \times 3c$ の単位胞を有し、空間群が $R3$ であることが確定した。

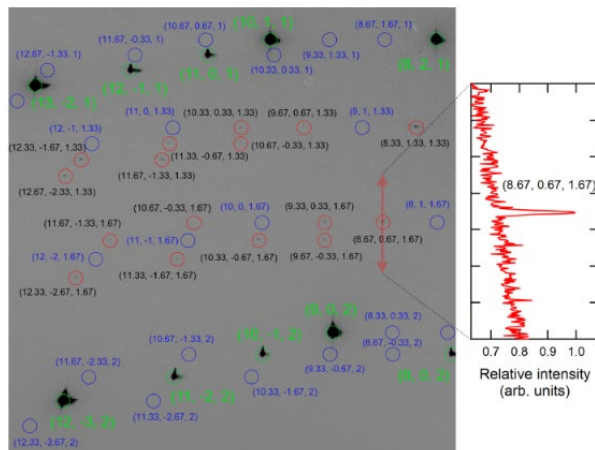


図 1 振動写真法による回折パターン[5]

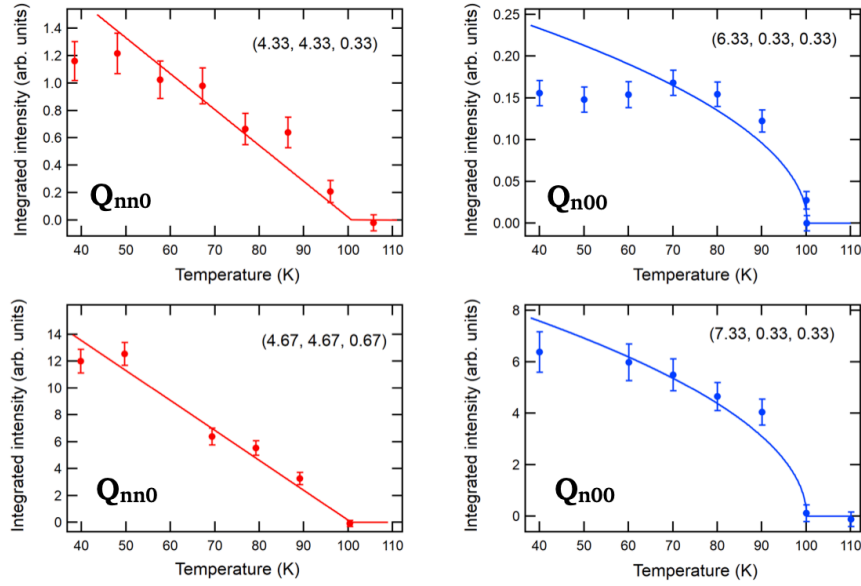


図 2. 超格子回折反射 Q_{nn0} と Q_{n00} の積分強度の温度依存性[5]

4 軸回折計を用いた超格子反射の温度変化測定では、超格子反射の観測される逆格子位置 Q を $Q = \tau + q$ および $q = (1/3, 1/3, 1/3)$ としたとき、 $\tau_{n00} = (n\ 0\ 0)$ と $\tau_{nn0} = (n\ n\ 0)$ で異なる温度変化を示すことが明らかとなった。観測された超格子反射は規約表現 A_2 で記述され、その散乱因子は原子変位 u として

$$|F(Q_{n00})|^2 \approx (Q \cdot u)^2 \quad (1)$$

$$|F(Q_{nn0})|^2 \approx (Q \cdot u)^4 \quad (2)$$

と記述できる。原子変位 u の 6 次までの自由エネルギーは

$$F = \frac{A(T-T_S)}{2} u^2 + \frac{b}{4} u^4 + \frac{c}{6} u^6 \quad (3)$$

と記述できるので、 Q_{n00} 及び Q_{nn0} での超格子反射での振舞いは相転移温度を T_S として

$$|F(Q_{n00})|^2 \approx (Q \cdot u)^2 \propto u^2 \propto \sqrt{T_S - T} \quad (4)$$

$$|F(Q_{nn0})|^2 \approx (Q \cdot u)^4 \propto u^4 \propto T_S - T \quad (5)$$

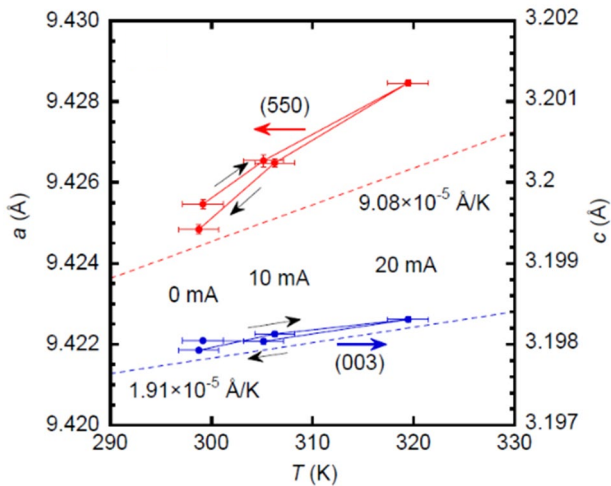


図 3. 格子定数の電流依存性。波線は熱膨張による温度変化を示している。[6]

と書ける。実際に観測した超格子反射は図 2 に示すように(4)式及び(5)式に従っているので、観測された超格子反射は A_2 の規約表現に帰属することが実証できた。一方で、超格子反射のエネルギー依存性を L_1 、 L_2 及び L_3 吸収端の近傍で測定したが、共鳴効果による強度の増大を観測することはできなかった。さらに、7.8 K 以下の磁気秩序相で新たな超格子の観測を BL-3A で試みたが、観測することはできなかった。この結果は、J-PARC MLF の BL20 において実施した粉末中性子回折の結果とも一致した[7]。

ラマン散乱で構造変化が示唆される電流誘起構造歪みについて、基本反射(5 5 0)及び(0 0 3)を用いて調べた。まず熱膨張の測定(温度変化)は室温から 350 K まで 10K 毎に実施した。電流変化は室温にて電流 20mA まで印加し測定を行った。熱放射温度計を用い 20mA で試料温度は最大 20 K 程度上昇することを確認した。その結果、図 3 のように電流誘起による顕著な格子定数 a の異方的な増大が観測された。この異方的な格子定数の変化は、電流印可による温度上昇から期待される熱膨張由来では説明できないことを明らかにすることができた。

4 まとめ

共鳴及び非共鳴 X 線回折を利用して $Ca_5Ir_3O_{12}$ における逐次相転移及び電流誘起格子変形について調べた。既に超格子反射の観測に成功していた 105 K の構造相転移に関しては、秩序相が $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}b \times 3c$ の単位胞を有し、空間群が $R3$ であることを確定させることができた。しかしながら、7.8 K の磁気転移に関する知見及び $Ca_5Ir_3O_{12}$ の拡張多極子秩序に伴う共鳴効果を観測することができなかった。電流誘起の構造変化については、電流印可による試料温度の上

昇に伴う熱膨張とは異なる異方的な格子定数の増大が明確に観測された。

謝辞

本研究の電流誘起の異方的格子歪みについては、熱膨張を岡本 佳比古（東大物性研）、電流印加時の試料温度の計測について宮崎 康次（九大）各氏との共同研究による成果である。また、研究全体を通じた有益な議論について長谷川 巧 氏（広大）に謝意を表す。本研究は文科省科研費(JP22H01183, JP22H04953, JP23K22454, JP23H04867, JP23H04871)の支援を受けて実施した。また、本研究は東大物性研共同利用による成果でもある。

参考文献

- [1] M. Wakeshima, N. Taira, Y. Hinatsu, and Y. Ishii, *Solid State Commun.* **125**, 311 (2003).
- [2] I. Franke, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, W. Hayes, F. L. Pratt, and G. Cao, *Phys. Rev. B* **83**, 094416 (2011).
- [3] H. Hanate, T. Hasegawa, S. Hayami, S. Tsutsui, S. Kawano, and K. Matsuhira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 063702 (2021).
- [4] M. Hayashida, T. Hasegawa, K. Kadohiro, H. Hanate, S. Kawano, and K. Matsuhira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **93**, 104704 (2024).
- [5] H. Hanate, S. Tsutsui, T. Yajima, H. Nakao, H. Sagayama, T. Hasegawa, and K. Matsuhira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 063601 (2023).
- [6] K. Kadohiro, H. Hanate, M. Hayashida, T. Hasegawa, H. Nakao, Y. Okamoto, K. Miyazaki, S. Tsutsui, and K. Matsuhira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **94**, 023601 (2025).
- [7] S. Tsutsui, H. Hanate, K. Kadohiro, T. Honda, R. Masuda, N. Nagasawa, Y. Yoda, S. Hayami, H. Harima, and K. Matsuhira, *Interactions* **247**, 5, (2026).

* satoshi@jasri.jp

**matuhira@elcs.kyutech.ac.jp