

硫化スピネル CuIr_2S_4 における電荷整列現象とスピン二量体化の同時発現

Rutgers 大学, Bell 研究所, 大阪府立大学 堀部陽一

大阪府立大学

森茂生

Bell 研究所

C. H. Chen

Rutgers 大学

S-W. Cheong

大阪府立大学

石橋広記

Rutherford Appleton 研究所

P. G. Radaelli

1. 緒言

スピネル型結晶構造をもつ無機化合物 AB_2X_4 は、古くからその結晶構造が知られた物質である。最近これらスピネル化合物において電荷整列現象等存在が報告されており⁽¹⁾、パイロクロア格子等により構成される結晶構造との相関が注目されている。

CuIr_2S_4 は、室温において空間群 $Fd\bar{3}m$ を有するスピネル硫化物である。この物質は非常に明瞭な金属-絶縁体転移を示すことでよく知られている。本試料を冷却していくと、約 230 K において電気伝導率が急激に低下し、金属的な性質から絶縁体的な性質に変化する。それと同時に局所的な磁気モーメントが消失する⁽²⁾。ここで、局所磁気モーメント消失の原因として、 $S=1/2$ を有する Ir^{4+} イオン間のスピン二量体化現象の可能性が指摘されている⁽³⁾。また Cu イオンの価数が +1 であることから、Ir イオンは +3.5 価の混合価状態であることが報告されており⁽³⁾、本系での電荷整列現象の存在が示唆される。そこで本稿では、 CuIr_2S_4 における金属-絶縁体相転移の物理的起源を明らかにするために、回折学的手法を用いて金属-絶縁体転移温度以下の温度域における結晶構造の詳細を調べた。

2. 実験方法

実験に用いたセラミック試料は、高純度の Cu, Ir, S の粉末を 1:2:4 の比で混合し、石英管中に真空封入した後、850 °C で 10 日間熱処理を行うことにより作製した。透過型電子顕微鏡用試料には、得られたセラミック試料をイオン・シンニング法および粉碎法により薄片化したものを用いた。金属-絶縁体転移に伴う構造相転移のその場観察は、2 軸傾斜冷却ステージおよび Slow-Scan CCD 記録装置を備えた JEOL-2000FX 型透過型電子顕微鏡を用いて、電子回折図形および明・暗視野像を撮影することにより行った。

3. 実験結果および考察

室温における電子回折図形の観察から、室温での CuIr_2S_4 の結晶構造は空間群 $Fd\bar{3}m$ の立方晶であることが確認された。この状態から試料を転移点以下に冷却すると、回折図形中にはスピネル構造による基本格子反射に加えて、超格子反射および禁制反射が出現した。Fig 1(a)は、 CuIr_2S_4 試料から得られた 93K における電子回折図形である。電子線の入射方向は

$[1\bar{1}0]$ 方向にほぼ平行であり、回折斑点の指数付けは立方晶を基準に行っている。ここで図中では、矢印 S で示す $1/2\ 1/2\ 1/2$ タイプ位置に超格子反射が、矢印 F で示す 001 タイプ位置に禁制反射が観察される。これらの回折図形から作製された 95K における逆格子を Fig. 1(b) に示す。この結果から CuIr_2S_4 における金属絶縁体転移は、 100 タイプ禁制反射の存在および $\mathbf{q} = (1/2)[111]$ の波数を有する単一変調ベクトルにより特徴付けられることが明らかとなった。

これら電子回折実験の結果と高分解能粉末 X 線回折実験を組み合わせ得られた構造モデルの模式図を Fig. 2 に示す。図中の黒丸が Ir^{3+} イオン、薄灰丸が Ir^{4+} イオンを表している。また、破線部分は Ir^{4+} イオン間でスピン二量体化が生じていると考えられる部分である。本系における電荷整列現象の特徴は、 CuIr_2S_4 の Ir サイトにおいて各々の Ir^{3+} と Ir^{4+} が同形八量体 (Octamar) を形成し、その同形八量体が 3 次元的に配列することである。この電荷整列現象に伴い形成される Ir^{4+} 八量体中では、スピン $S=1/2$ を有する Ir^{4+} イオン間でスピン二量体化現象が生じている。すなわち、本系における電荷整列現象は 3 次元的なものであり、同時にスピン二量体化現象を伴う非常に特徴的なものであるとすることができる。

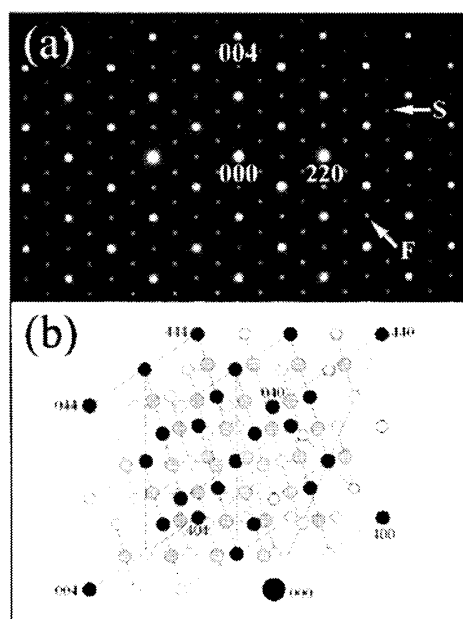


Fig. 1 CuIr_2S_4 の 93K における (a) $[1\bar{1}0]$ 入射電子回折図形ならびに (b) 逆格子。黒・白・灰色の丸は、それぞれ基本格子反射・禁制反射・超格子反射を示す。

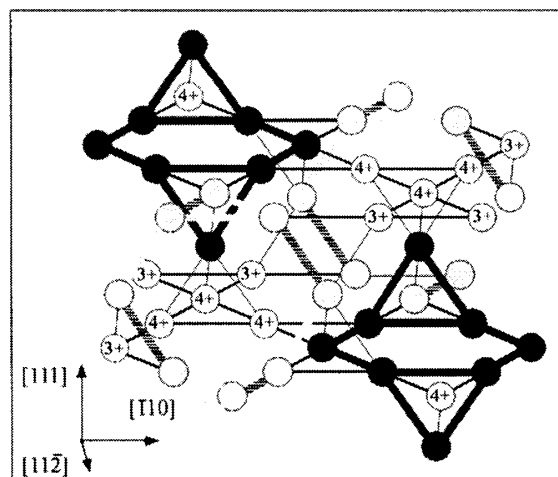


Fig.2 CuIr_2S_4 における電荷整列現象ならびにスピン二量体化現象の模式図

参考文献

- (1) J. Rodriguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier and M. Hervieu: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4660 (1998).
- (2) T. Furubayashi, T. Matsumoto, T. Hagino and S. Nagata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3333 (1994)
- (3) J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, Y. Kato and S. Nagata: *Phys. Rev. B* **55**, R15979.