

局所構造から観る  $\text{CuIr}_2(\text{S},\text{Se})_4$  における X 線誘起構造相転移と金属—絶縁体転移

X-ray induced structural phase transition and metal-insulator transition studied by local structures in  $\text{CuIr}_2(\text{S},\text{Se})_4$

平賀 晴弘<sup>1)</sup>, 松村 大樹<sup>2)</sup>

Haruhiro HIRAKA and Daiju MATSUMURA

<sup>1)</sup> 東北大学 <sup>2)</sup> 原子力機構

(概要)

$\text{CuIr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  の電気伝導と磁性を担う Ir について、その  $L_3$  吸収端を使った EXAFS から原子間距離の温度変化を測定した。金属—絶縁体転移温度 ( $\sim 200$  K) にて、Ir-Ir 間距離の短縮とコヒーレンシーの増加を直接観測することに成功した。更に、最近低温で報告されたバルク構造相転移 or クロスオーバーに相当する  $\sim 100$  K 以下での温度変化の兆候も捉えた。

キーワード: XAFS、X 線誘起構造相転移、金属—絶縁体転移、局所構造

1. 目的

電気輸送特性に劇的な変化をもたらす金属—絶縁体転移 (M-I 転移) は、固体物理学だけでなく実用材料への可能性という観点からも、たいへん興味深い現象である。本研究では、 $T_{\text{MI}} \sim 200$  K にて M-I 転移を示し[1]、 $T_{\text{MI}}$  以下の絶縁体相で  $\text{Ir}^{3+}$  と  $\text{Ir}^{4+}$  の電荷秩序が形成される[2] 5d 遷移金属硫化物  $\text{CuIr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  を取り上げ、局所結晶構造の観点から M-I 転移の特徴を明らかにする。

2. 方法

$\text{CuIr}_2(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_4$  粉末試料 10mg と BN 粉末 30mg を良く混ぜ合わせ、プレス成形してサンプルホルダーにセット。冷凍機に取付け、M-I 転移温度の前後で XAFS 測定を行う。吸収端として、Ir- $L_3$  と Cu-K を用いる。

3. 研究成果

Ir- $L_3$  吸収端で測定した  $k^3\chi(k)$  のフーリエ変換を図 1(a)に、第 2 配位ピーク ( $R \sim 2.8$  Å, Ir-Ir 結合を反映) の強度温度変化を図 1(b)に示す。

4. 考察

M-I 転移に伴い、低温の絶縁体相では  $\text{Ir}^{4+}$  と  $\text{Ir}^{3+}$  の長距離電荷秩序が報告され、その原因は  $\text{Ir}^{4+}$  間でのスピンドイマー形成と考えられている [2]。Ir-Ir ボンドに対応する第 2 ピークの強度が  $T_{\text{MI}}$  以下で増大し (コヒーレンシーが増加し)、ボンド間距離が短くなる観測結果は、これと合致する。一方、100 K 以下でピーク強度が弱まる結果は、そのスピンドイマーが低温で逆に抑制されることを示している。今回 XAFS で決定した局所構造の温度変化は、磁化率が 100 K 以下で緩やかに増大する傾向 [1] と一致している。なお、母物質の  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  では約 50 K 以下の低温で三斜晶から正方晶へのバルク構造相転移と X 線誘起構造相転移が報告されており [3]、これと符号する結果である。電気伝導とスピンドイマー形成との関連を、X 線照射あるいは磁場といった外部変数を使って、今後更に調査する。

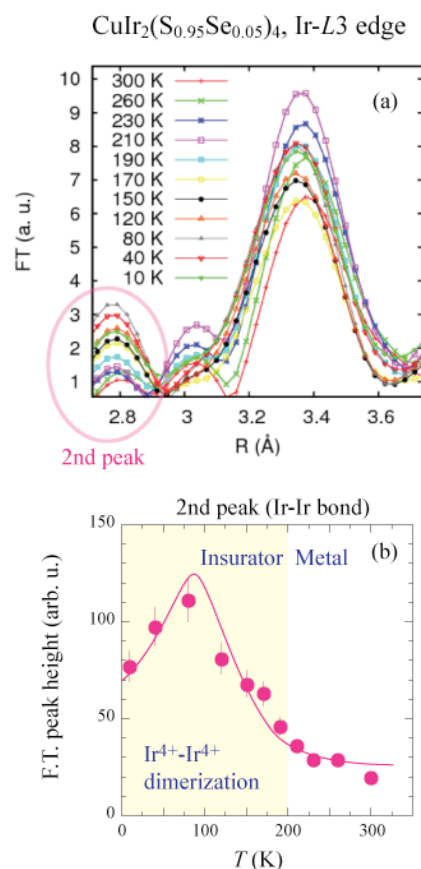


図 1. (a) Ir- $L_3$  吸収端で測定した EXAFS 信号のフーリエ変換。(b) 第 2 配位ピーク強度の温度変化。

5. 引用(参照)文献等

[1] S. Nagata *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 6844 (1998).

[2] P. Radaelli *et al.*, Nature **416**, 155 (2002).

[3] H. Ishibashi *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 144424 (2002).