

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22740216

研究課題名（和文）

遷移金属パイロクロア弗化物におけるスピンプラストレーションの系統的研究

研究課題名（英文）

Systematic studies of spin frustration in transition metal pyrochlore fluorides

研究代表者

植田 浩明 (UEDA HIROAKI)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10373276

研究成果の概要（和文）：

遷移金属および非磁性イオンとしてカドミウムまたは水銀を含むパイロクロアのフッ化物に関して、磁気的な特性の研究を行った。いずれの物質も、100K 程度の反強磁性相互作用をもつが、10K 程度まで磁気秩序を示さず、スピンプラストレーションが大きく働いている。また、その多くにおいて磁場誘起相転移を観測し、反強磁性的に結合しているパイロクロア格子において磁場誘起転移が普遍的に存在することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Magnetic properties of pyrochlore fluorides with a transition metal and a nonmagnetic ion of cadmium or mercury, are examined. All compounds have antiferromagnetic interactions of about 100K, however, they remain paramagnetic down to about 10K. This indicates spin frustration has strong effects on these systems. In addition, most of these systems exhibit field-induced magnetic transitions, which suggests that antiferromagnetically coupled pyrochlore systems generally have field-induced magnetic transitions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1900000	570000	2470000
2011 年度	1300000	390000	1690000
年度			
年度			
年度			
総計	3200000	960000	4160000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：フラストレーション、磁気転移、フッ化物

## 1. 研究開始当初の背景

スピンのフラストレーションに関する研究は、通常の反強磁性秩序が抑制されるために新規な基底状態が期待され、実験と理論ともに古くから盛んに行われている。その研究

の多くは、これまで三角格子などの二次元系を中心になされてきたが、パイロクロアに代表される三次元格子のフラストレーションは、物質系が少ない、モデル計算が難しい、などの理由により、まだ明らかになっていない部分も多い。特に、反強磁性的な相互作用

をもつパイロクロア格子上的ハイゼンベルグスピン系に関しては、実験的にはほとんど手つかずであった。

その中で、研究が行われていた唯一の系とも言えるのがクロムスピネルである。クロムスピネルでは、磁場誘起磁気転移が観測されており、その磁気転移の起源としてスピン格子相互作用の重要性が理論的に指摘されていた。しかし、クロム以外のパイロクロア格子上的ハイゼンベルグスピン系に関しては、ほとんど研究されておらず、他の磁性イオンのパイロクロア格子について興味を持たれていた。

## 2. 研究の目的

パイロクロア格子上的ハイゼンベルグスピン系におけるスピンプラストラーションの効果を明らかにするために、パイロクロア構造をもつフッ化物  $A_2M_2F_6Q$  ( $A=Cd, Hg, M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Q=O, S$ )に着目し、それらの基礎物性の測定を通して、スピンプラストラーションの効果を系統的に理解することが、本課題の目的である。パイロクロア格子上的プラストレート磁性体を理解するためには、同じ結晶構造において、磁性イオンを系統的に変化させることのできる物質群が必要である。本系は多くの遷移金属で合成可能であり、また非磁性サイトの置き換えも可能であり、プラストレート磁性体を系統的に研究できる系として興味深い。

酸化物を中心に行われてきたパイロクロアの研究において、フッ化物に着目しているという点で、本課題は特徴的である。酸化物においては、電気伝導性をもち、伝導性と磁性が結合する場合もある。一方、フッ化物は完全な絶縁体だと考えられ、スピン系としてはより純粋であると言える。また、遷移金属イオンとしては、マンガンから銅までの広いものが合成可能であり、遷移金属の多様性という観点から、プラストラーションを系統的に研究する格好の舞台だといえることができる。プラストレート磁性体では、低温でスピンの自由度や軌道の自由度と結合して、プラストラーションを解消することが多い。磁性イオンの種類を変えることによって、スピンの自由度や軌道の自由度が変化し、これらの自由度とプラストラーションとの相互作用を、観測できると予想される。本系の磁性の研究により、これまで個々に解釈されていたパイロクロア格子上的磁性体を、系統的に理解するための基礎となると期待できる。

## 3. 研究の方法

(1) 本課題では、フッ化物のパイロクロアに着目し、様々な磁性イオンのプラストラーション効果を探る。ここでもっとも重要になるのが、純粋なフッ化物の試料の合成である。フッ化物においては合成原料が湿気や酸素に敏感であり、反応容器とも反応しやすいため、純良な試料の合成が困難である。そこで、純良なフッ化物試料を合成するための基礎技術を確立する必要がある。純粋なフッ化物の試料を合成するためにまず大切なのが純粋な原料の入手とその取扱いである。購入した原料では純度が不十分な場合には、原料自身の精製を行い、必要な純度の原料を得る。また、これらをすべて不活性なアルゴン雰囲気に取り扱えるようにすることによって、不純物の生成を防ぐ。次に、試料の合成については、反応容器自身との反応しないように不活性の雰囲気中で反応できるように工夫することによって、純良な試料の合成を行う。

(2) カドミウム系のパイロクロアにおいては、単結晶試料の作成が可能であり、純良な多結晶体に加えてこれらの純良な単結晶試料の合成条件を確立する。そして、これらの試料を用いて基礎物性の測定を行い、スピンプラストラーションの効果を検証する。また、本系のいくつかの化合物は、磁気的な相互作用のエネルギーが比較的小さいので、強磁場までの磁化過程の測定を行い、強磁場下での相転移の可能性を検討する。

(3) 水銀系のパイロクロアに関しても、純良な試料を合成し、物性測定を行う。そして、これらの結果を総合して、パイロクロア格子上的スピンプラストラーションの普遍的な性質と、磁性イオンに固有の性質を分離して理解することを試みる。

## 4. 研究成果

(1) 遷移金属のフッ化物においては、市販の原料のほとんどは多くの不純物を含んでおり、そのままでは原料としては使うことができない。その場合には、別の原料から原料のフッ化物を合成するか、市販の原料を精製することによって、種々の遷移金属について純粋な原料が得られた。また、試料の合成に関しては、反応容器として不活性な金属容器を用い、アルゴン雰囲気のグローブボックス中で反応させるなどの工夫をすることによって、純良なフッ化物を合成できるような合成方法の改良を行った。その結果、不純物として生成しやすい酸化物を全く含まない試料を合成できる手法を見出した。

(2) カドミウム系のパイロクロアに関して

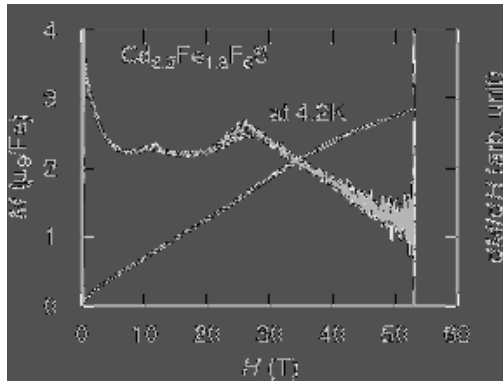


図1. カドミウム鉄のパイロクロアにおける強磁場磁化過程

は、その合成条件を確立し、その基本的な物性の測定を行った。それにより、スピントラストレーションの効果の検証を行い、また一部の物質については磁気転移を発見した。

まず、単結晶の作成条件の検討を行ったが、生成した結晶の格子定数にばらつきがあることが判明し、化学分析を行った結果、カドミウムイオンが過剰で、遷移金属イオンが不足しており、その量によって格子定数が変化していると分かった。おそらく、カドミウムイオンが遷移金属イオンサイトの一部を置換しているのであろう。単結晶では組成の制御は困難であるので、多結晶試料でその後の研究を行った。

カドミウムの置換を考慮して、鉄、コバルトおよびニッケルのパイロクロアに関して、様々な組成の試料の合成を行った。遷移元素の種類によって多少異なるものの、最低でも10%程度置換が起こることが明らかになった。そのすべての試料において、キュリーワイス温度が負で大きさは100Kである。さまざまな置換量の物質の基本的な物性の測定によって、置換量が少ない試料では、10K程度以下で磁気秩序が形成されるが、置換量の増加に伴って磁気秩序の形成が抑制されることが分かった。そして、低温での磁気エントロピーの放出の仕方が、置換量に伴って変化することを明らかにした。また、最も置換量の少ない試料に関して、強磁場下での磁化測定を行い、鉄の化合物において、磁気転移を発見した。磁化の振る舞いを図1に示す。この磁気転移は、クロムスピネルで見られる磁化プラトー相への転移の振る舞いと酷似しており、同様の現象が起きていると予想される。

(3) 水銀系のパイロクロアに関しては、その合成条件を確立し、二つのコバルトの化合物について強磁場下で磁気転移を発見した。

水銀系パイロクロア弗化物には、フッ素以外の陰イオンとしては酸素と硫黄の化合物があり、遷移金属としてはコバルトとニッケルの化合物に関して主に研究を行った。これ

らの化合物は、いずれもキュリーワイス温度が負で大きさは100K以上であるが、10K程度の低温において磁気秩序を示し、スピントラストレーションの影響が強いことが明らかになった。さらに、コバルトについては酸素と硫黄の化合物はともに、強磁場下で磁気転移を示すことを発見した。これらの磁気転移は、磁化の値が全磁化の半分のところで起こっており、クロムスピネルで見られた磁化プラトー相への転移と関連すると考えられる。しかし、ニッケル系に関しては、反強磁性相互作用が強いため、磁化が半分未満のところまでしか測定できず、同様の磁気転移の有無に関しては検証できなかった。

カドミウム系の鉄のパイロクロア弗化物が同様の磁気転移を示すことを考え合わせると、クロム、鉄、コバルトのパイロクロア格子において磁気転移が観測されたことになる。本研究によって、半磁化プラトーは、磁性イオンの種類によらず、パイロクロア反強磁性体に一般的に現れる現象であることが示された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① H. Ueda, S. Numa, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Ueda, "Magnetic properties of frustrated pyrochlore fluorides  $Cd_2M_2F_6S$  ( $M = Fe, Co, \text{ and } Ni$ )", *Physical Review B* 84, 214411-1-7 (2011), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.214411

[学会発表] (計 6 件)

- ① 植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 上田寛, 道岡千城, 吉村一良, 「変型パイロクロア構造を持つフッ化物  $ACr_2F_6$  の物性」、日本物理学会、2012年3月25日、関西学院大。
- ② 植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 上田寛, 吉村一良, 「パイロクロア弗化物  $A_2M_2F_6X$  の物性」、日本物理学会、2011年9月22日、富山大。
- ③ 植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 上田寛, 吉村一良, 「パイロクロア弗化物  $Hg_2M_2F_6O$  の磁性」、日本物理学会、2011年3月25日、新潟大。
- ④ H. Ueda, "Novel field-induced magnetic transitions of 3d transition metal spinels and pyrochlores", International and interdisciplinary workshop on novel phenomena in integrated complex sciences: from non-living to living systems, 2010年10月14日, Coop-inn Kyoto.

- ⑤植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 上田寛、「パイロクロア弗化物  $Cd_2M_2F_6S$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) の組成依存性」、日本物理学会、2010年9月25日、大阪府大。
- ⑥山内啓隆, 植田浩明, 上田寛、「パイロクロア構造を持つフッ化物  $AV_2F_6$  ( $A=Rb, Cs$ ) の電荷秩序」、日本物理学会、2010年9月25日、大阪府大。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

植田 浩明 (UEDA HIROAKI)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10373276

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし