

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540345

研究課題名(和文) スピンプラストラーションおよび競合する自由度をもつ遷移金属フッ化物の新奇物性探索

研究課題名(英文) Novel physical properties of transition metal fluorides with spin frustration and competing degrees of freedom

研究代表者

植田 浩明 (Ueda, Hiroaki)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10373276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：フラストレート格子をもつ遷移金属フッ化物として、変型パイロクロアおよびダブルペロブスカイトの合成および物性測定を行った。その結果、競合する自由度に起因するいくつかの新規な現象を発見した。変型パイロクロアは、電荷の自由度を持ち、電荷秩序や異なる大きさのスピンによる磁気秩序を示す。ダブルペロブスカイトでは、磁性イオンのヤーンテラー不安定性と、構成イオンの隙間に由来するペロブスカイトの格子の不安定性が競合し、様々な構造相転移が現れる。

研究成果の概要(英文)：As transition metal fluorides that have frustrated lattices, we have synthesized modified pyrochlores and double-perovskites and measured their physical properties. And then, we have discovered new phenomena originating on competing degrees of freedom. The modified pyrochlores have a charge degree of freedom, and they exhibit charge orderings and/or magnetic orderings of different spins. In the double-perovskites, we have observed various structural transitions, which are driven by the competition between Jahn-Teller instability of magnetic ions and lattice instability of perovskites owing to the space among constituent ions.

研究分野：磁性

キーワード：スピンプラストラーション 電荷秩序 フッ化物 パイロクロア

1. 研究開始当初の背景

通常の反強磁性体は低温で磁気秩序を形成するが、スピンのフラストレーションが存在すると、磁気秩序が抑制されるため新規な基底状態が期待されている。このようなフラストレーションの舞台としては、二次元の三角格子やカゴメ格子が盛んに研究されているのに対して、パイロクロア格子に代表される三次元格子のフラストレーションは、まだ明らかになっていない部分も多い。フラストレーションをもつ三次元格子においては、反強磁性相互作用をもつ物質が意外に少ないことがその一つの原因である。本研究で注目している遷移金属フッ化物には、反強磁性相互作用をもつ三次元のフラストレート磁性体が多く存在し、スピンプラストレーションの研究の良い舞台になると考えられる。しかし、遷移金属フッ化物においては、三次元格子ではあまり研究が行われていない。

理論的には、フラストレーションの効果が強いときには、低温まで磁気秩序を形成せずスピン液体と呼ばれる状態が実現されると予想されている。しかしほとんどの物質においては、スピンの自由度、電荷の自由度、軌道の自由度、格子の自由度などの他の自由度と結合してなんらかの秩序状態が実現する。これらの秩序状態は、スピンのフラストレーションと他の自由度の結合により、新奇な現象を示すことが多い。そこで、スピンのフラストレーションの舞台として、遷移金属フッ化物に着目し、それと競合する別の自由度をもつ系の探索を行った。

2. 研究の目的

研究代表者は、これまでスピンプラストレーションの引き起こす新規な現象の解明を目指して研究を行ってきた。本課題ではそれらを発展させて、スピンのフラストレーションに加えて、それと競合する他の自由度をもつ系において、新奇な物性の探索を行う。着目している物質系は、三次元的なフラストレート格子上的反強磁性相互作用を持つ遷移金属フッ化物であり、電荷の自由度をもつ変型パイロクロアおよび軌道または格子の自由度をもつダブルペロブスカイトが、系統的な研究が可能な系として適している。本課題では、スピンのフラストレーションに加えて、その他の自由度をもつ系において、新奇な物性の探索を行うことを目的として、上にあげた二つの系を中心に研究を行う。

3. 研究の方法

本課題では、変型パイロクロア構造およびダブルペロブスカイト構造をとる様々な遷移金属フッ化物の研究を通して、スピンプラストレーションおよび、電荷、軌道または格子の自由度の協同現象や競合効果を明らか

にする。そのために、まずはこれらの物質の純良な試料の合成条件を確立する。そして、基礎物性の測定、強磁場測定などによって、相転移の有無を確認する。さらに、必要な試料に関してはX線回折などのマクロな測定と、NMR測定などのマイクロなプローブを組み合わせ、相転移の詳細を明らかにすることによって、その起源などについて探求する。また、スピンプラストレーションおよび他の自由度をもつその他の系の探索も行う。

4. 研究成果

フッ化物原料の合成および精製の手法を開発し、その得られた純良なフッ化物原料を用いて、目的の化合物を合成することにより、変型パイロクロアおよびダブルペロブスカイトに関して、良質の化合物の焼結体を合成することに成功した。また、いくつかの化合物に関しては、フラックス法を用いることによって、単結晶(図1)を育成することにも成功した。それらの焼結体および単結晶を用いて、基礎物性を測定した。また、その研究過程で、新たに着目した秩序型酸化レニウム構造のフッ化物と、新たに発見した秩序型変型パイロクロアに関して、研究を行った。特に、クロムの変型パイロクロアおよびチタンのダブルペロブスカイトに関しては、結果をまとめて論文の形で出版したので、それらの結果を中心に記述する。



図1. 変型パイロクロアの単結晶

クロムの変型パイロクロアは、クロムの平均価数が2.5であるが、三価のクロムイオンと二価のクロムイオンがそれぞれ一次元鎖を形成し(図2)、反強磁性的に相互作用している磁性体であることが明らかになった。この価数の異なる二種類のスピンプラストレーションが低温で秩序化すると、弱強磁性的な振舞いを示す。また、比較的弱い磁場で、スピンプラストレーション的な転移を起こす。さらに、強磁場下で磁化プラト的な領域が現れる。

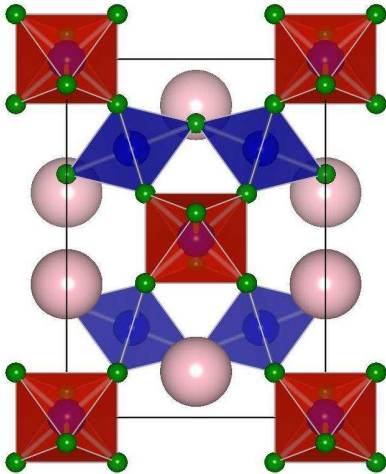


図2. 変型パイロクロアの一次元鎖

チタンのダブルペロブスカイト(図3)は、三価のチタニイオンのヤーンテラー不安定性と、アルカリ金属イオンの大きさによって決まる格子の不安定性を持ち、これらの競合によって物性が変化することが明らかになった。アルカリ金属の種類により、五つの物質がダブルペロブスカイトとして得られる。これらの物質の格子の不安定性は、拡張されたトレランス因子によって評価することができる。この因子が大きい場合には、格子は安定で、ヤーンテラー効果が支配的になる。逆に、この因子が小さい場合には、ヤーンテラー効果由来の構造相転移が起こる、これらの中間では、複雑な相転移を示す。

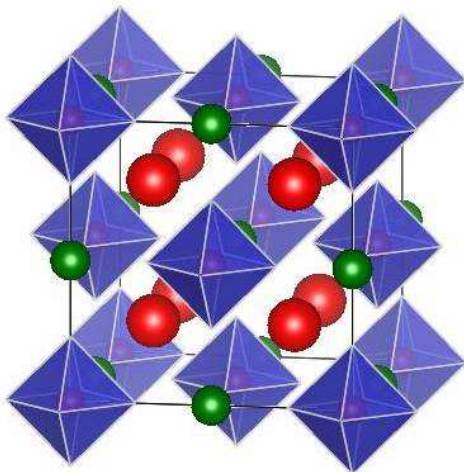


図3. ダブルペロブスカイトの結晶構造

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 3件)

H. Ueda, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Yoshimura, "Spin Frustration and Field-Induced Transitions of Modified Pyrochlore Fluorides ACr_2F_6 ($A=Rb$ and Cs)", *Journal of the Physical Society of Japan* 83, 014701-1--6 (2014).

M. Goto, H. Ueda, C. Michioka, and K. Yoshimura, "Competition between Spin Frustration, Lattice Instability, and the Jahn-Teller Effect in $S=1/2$ Geometrically Frustrated Double Perovskite Fluorides A_2BTiF_6 ($A=K, Rb, Cs; B=Na, K, Rb$)", *Journal of the Physical Society of Japan* 82 104709-1--9 (2013).

後藤真人, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良, "ダブルペロブスカイト型チタンフッ化物における多様な相転移", *固体物理* 49, 79--89 (2014).

〔学会発表〕(計 15件)

後藤真人, 道岡千城, 植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 吉村一良, "S=1 ダブルペロブスカイト A_2BVF_6 の物性", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学

植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 上田寛, 道岡千城, 吉村一良, " $Hg_2M_2F_6S$ ($M=Co, Ni, Cu$) の強磁場物性", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学

後藤真人, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, "軌道の自由度を有するダブルペロブスカイト A_2BMF_6 ($M=Ti, V$) の構造相転移", 日本物理学会 2013 年年次大会, 広島大学

植田浩明, 山田貴大, 山内啓隆, 上田寛, 道岡千城, 吉村一良, "変型パイロクロア AV_2F_6 単結晶の電荷秩序転移", 日本物理学会 2013 年年次大会, 広島大学

植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 道岡千城, 吉村一良, "マンガンを含むパイロクロア弗化物の磁性", 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学

後藤真人, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, "ダブルペロブスカイト型バナジウム弗化物 A_2BVF_6 の新奇秩序状態", 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学

道岡千城, 後藤真人, 植田浩明, 吉村一良, "ダブルペロブスカイト Rb_2NaTiF_6 の微視的性質", 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学

田口篤史, 植田浩明, 松尾晶, 金道浩一, 道

岡千城, 吉村一良, "秩序型 ReO_3 構造を有する $3d$ 遷移金属フッ化物 MZrF_6 の合成と物性", 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学

後藤真人, 道岡千城, 植田浩明, 松下能孝, 吉村一良, "カゴメ格子を有する新物質 $\text{A}_2\text{BM}_3\text{F}_{12}$ (A, B : アルカリ金属、 M : $\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) の物性", 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学

田口篤史, 植田浩明, 道岡千城, 松尾晶, 金道浩一, 吉村一良, "秩序型 ReO_3 構造を有する MZrF_6 ($\text{M}^{2+} = \text{Ti}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) の示すフラストレーション効果", 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学

植田浩明, 後藤真人, 松尾晶, 金道浩一, 道岡千城, 吉村一良, "変型パイロクロア ACr_2F_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) 単結晶の磁性", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学

田口篤史, 植田浩明, 道岡千城, 松尾晶, 金道浩一, 吉村一良, "秩序型 ReO_3 構造を有するフラストレート磁性体 MZrF_6 ($\text{M} = 3d$ 遷移金属) の物性", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学

後藤真人, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, " $S = 1/2$ カゴメ格子チタンフッ化物 $\text{A}_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$ (A, B : アルカリ金属) のスピントラストレーション効果", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学

山川智大, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良, "パイロクロア弗化物 $\text{Cd}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{F}_6\text{S}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) における磁性と遷移金属イオンの秩序形成", 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学

後藤真人, 植田浩明, 道岡千城, 松尾晶, 金道浩一, 吉村一良, " $S = 1$ カゴメ格子反強磁性体 $\text{A}_2\text{BV}_3\text{F}_{12}$ (A, B : アルカリ金属) の磁気相図", 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

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

無し

(3) 連携研究者

無し