

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：特定領域研究（計画）

研究期間：2007～2011

課題番号：19052008

研究課題名（和文）スピン・電荷・格子複合系における幾何学的フラストレーションと機能

研究課題名（英文）Geometrical frustration and functions in spin-charge-lattice coupled system

研究代表者

香取 浩子 (KATORI HIROKO)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10211707

研究成果の概要（和文）：幾何学的フラストレーションが内在し、かつ自由度の複雑な絡み合いが生じている新奇物質の開拓、および、それらの物質が持つ新機能を発掘することを目指した。その結果、ハイパーカゴメ構造を形成する $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ 、層状ハニカム化合物 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ 、層状ペロブスカイト化合物 Sr_2IrO_4 などの新物質を見出し、それらの物性の詳細を実験的・理論的に明らかにした。また、既存材料の 3 倍近い大きさの負の熱膨張を示す新奇ペロブスカイト化合物 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ を見出した。

研究成果の概要（英文）：We had aimed at the development of the novel material which has a geometrical frustration and a complex entanglement of degrees of freedom, and the discovery of the new function those novel materials have. As a result, we found out new materials, such as $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ which forms hyper-Kagome structure, honeycomb compound $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$, and perovskite compound Sr_2IrO_4 , and clarified the details of those physical properties both experimentally and theoretically. Moreover, we found out novel perovskite compound $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ which shows about 3 times as large negative thermal expansion as the existing materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	30,400,000	0	30,400,000
2008 年度	30,400,000	0	30,400,000
2009 年度	30,400,000	0	30,400,000
2010 年度	30,400,000	0	30,400,000
2011 年度	19,000,000	0	19,000,000
総計	140,600,000	0	140,600,000

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、磁気秩序、スピン液体状態、磁場誘起相転移

1. 研究開始当初の背景

1970 年代から始まった物性物理学におけ

るフラストレーションの研究は、スピン・電荷・格子・軌道の自由度の絡み合いの結果生

じる新奇物性の探索へと展開していった。この研究の潮流を積極的に推進するため、本研究は複数の自由度の絡み合いの結果生じる新機能を発掘することを目指した。

フラストレーションの研究グループは、日本、米国、ヨーロッパなどに存在するが、この新しいパラダイムの探索のためには、世界のフラストレーション研究をリードする、物質合成・物性測定・理論のそれぞれ専門家が、緊密に連携する強力なチームを作る必要があった。

2. 研究の目的

本研究は幾何学的フラストレーションを内在する物質において自由度の複雑な絡み合いの結果生じる新しい物性、特にスピン-軌道複合状態やスピン-電荷複合状態、およびそれらに付随する機能を発掘することを目指した。

フラストレーションが内在する物質では巨視的な縮重度が低温まで残るが、2つ以上の自由度が結合することで系は縮重を解き、秩序化に至る。しかし、自由度の結合によるフラストレーション抑制は微妙なバランスの上に成り立っているため、通常秩序系に比べて電場・磁場などの外場に対する応答が非常に顕著である。このような自由度の絡み合いと「やわらかさ」の協奏現象を本研究のターゲットとし、多自由度フラストレーション系から巨大磁気応答を発信することを目指した。

3. 研究の方法

代表者の統括の下、物質合成・物性測定・構造解析・理論的解析の4チームが相補的に協力し、以下の方針で研究を推進した。

(1) 3角格子・カゴメ格子・パイロクロア格子などの幾何学的フラストレーションを有する物質を中心に、多自由度複合系が期待される物質を横断的に合成する。

(2) 合成試料の物性を多角的な実験手段や理論的手法を用いて明らかにする。

(3) 得られた物性を基に新機能を備えた物質を設計する。又は得られた物性から新機能を引出す。

4. 研究成果

新奇物質の開拓に精力的に取り組んだ結果、数多くの新物質およびそれらが示す新しい物性を見出すことに成功した。以下に、その中でも特筆すべき物質とその成果を示す。

(1) ①ハイパーカゴメ構造を形成する $S=1/2$ 3次元磁性体 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ においてスピン液体状態が実現することを発見した。低温比熱の(温度)²依存性は、この系の液体状態のスピン励起が極めて異常なものであることを示唆している。②ハイパーカゴメ格子上のハバード模型に対してクラスター動的平均場法を用いた計算を行い、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ に見られる磁気緩和率や比熱の奇妙な振舞いが、金属-絶縁体転移近傍における電子構造の繰り込み効果から理解出来る可能性を指摘した。

(2) ①新しい $S=3/2$ 層状ハニカム化合物 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ において、0.4 K まで長距離秩序が形成されないことを明らかにした。これは次近接スピン間にスピンプラストレーションが生じているためと考えられる。良質単結晶を用いて精密測定を行った結果、7 K 以下でスピングラス状態が実現していると結論した。また、低温で中性子散乱実験を行った結果、ゼロ磁場下では短距離反強磁性相関が発達し、磁場下ではこの短距離磁気相関が長距離秩序化するという興味深い結果を得た。

(3) スピネル化合物 GeM_2O_4 ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) の単結晶試料を合成し、その物性について詳細に調べた。① GeNi_2O_4 では逐次相転移が起こるが、これには第4近接相互作用が最も強いことに由来し、 e_g 軌道のスピンの特異性が起源であると考えられる。② GeCo_2O_4 では反強磁性磁気相転移と構造相転移とが同時に起こるが、その際に生じる結晶ドメインを一軸圧力で制御することにより、基底状態での磁気構造を推測した。③ GeFe_2O_4 において、ゼロ磁場下では、長距離秩序を形成せずにスピングラス的な振舞いを示すことを明らかにした。しかし、磁場中比熱が磁気秩序形成を示唆する異常を示すことから、この系では磁場の印加により磁気フラストレーションが解消することが期待される。

(4) スピネル化合物 ACr_2O_4 ($A=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) において、磁場の印加によって出現する磁化プラトー相の磁気構造を中性子散乱実験によって決定し、その構造が物質に依らず共通であることを明らかにした。これは、ゼロ磁場でのスピン-格子相互作用は物質依存性が強いにも関わらず、磁場誘起相では普遍的なスピン-格子相互作用が働くことを意味している。

(5) ビスマスの価数が3+と5+に不均化しているペロブスカイト化合物 BiNiO_3 ($\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$) のBiを一部 La^{3+} で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ では、 Bi^{5+} が不安定になるため、昇温によってビスマスとニッケルの間で電荷異動が起こり、高温相では

(Bi, La)³⁺Ni³⁺O₃となる。このNi²⁺からNi³⁺への転移に伴って体積の収縮が起こるため、Bi_{1-x}La_xNiO₃では既存材料の3倍近い大きさの負の熱膨張が起こることを見いだした。

(6) 強いスピン軌道相互作用を持つイリジウム酸化物において新規フラストレーション物質の開発を推進した。①層状ペロブスカイト酸化物 Sr₂IrO₄の磁化を詳細に解析し、この物質が強いスピン-軌道相互作用を持ちながらも、等方的な二次元ハイゼンベルグ反強磁性体であることを明らかにした。②ハニカム格子を持つ層状イリジウム酸化物 Li₂IrO₃が複素位相の効果によるコンパス型相互作用を持つ、Kitaev-Heisenberg 磁性体であることを明らかにした。③層状構造をもち、二次元面内が三角格子を、面直方向にジグザグ鎖を有する、新しいイリジウム酸化物 NaYIrO₄粉末試料の合成に成功した。磁化および比熱の測定から、面内反強磁性と面直強磁性結合の拮抗に起源を持つスピングラス的な物質であると考えられる。

(7) 上記に示したように、新奇物質の物性に対し理論的な考察を加えた。それ以外の理論的研究の主な成果は以下の通り。①カゴメ格子ハバード模型をクラスター動的平均場法を用いて調べ、フェルミ面から離れた電子状態の特異性が特徴的な磁気揺らぎをもたらすこと(隠れた磁気相関の発現)を明らかにした。この結果は、フラストレーション解放の新しい機構が普遍的に存在する可能性を示唆している。また、この模型において、カイラリティ自由度による重い電子状態形成の機構を発見した。②周期的アンダーソンモデルにおける種々の部分無秩序の発現とその安定化機構を解明した。③強磁性近藤格子モデルにおけるスカラーカイラル秩序の発現機構を解明した。また、フラストレートした近藤格子系における部分近藤スクリーニング状態についても研究を行った。④フラストレート伝導系における新奇秩序相として、三角格子強磁性近藤格子模型において新しいスカラーカイラル相を見出した。⑤スピンアイス近藤格子モデルにおける磁気相図の解明およびスピンアイス液体状態における非近藤型抵抗極小現象を発見した。⑥三角格子系におけるスピン・軌道・電荷自由度の協調現象を理論的に調べ、ニッケル酸化物およびバナジウム酸化物に見られる金属絶縁体転移やクラスター形成を含む複雑で興味深い現象のメカニズムを明らかにした。

以上の成果は、国内外の研究者から注目されており、特に、(1)のハイパーカゴメ磁性体 Na₄Ir₃O₈の成果を発表した論文(Y. Okamoto et al., Phys. Rev. Lett. 99, 137207 (2007))

の被引用回数は90を超えており、(2)の層状ハニカム化合物 Bi₃Mn₄O₁₂(NO₃)の成果の第1報論文(O. Smirnova et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 8313 (2009))の被引用回数も20となっている。

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98件)

- ① Hidden Multiple-spin Interactions as an Origin of Spin Scalar Chiral Order in Frustrated Kondo Lattice Models, Y. Akagi, M. Udagawa, and Y. Motome, Phys. Rev. Lett. 108, 096401 (2012), 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.096401
- ② Non-Kondo mechanism for resistivity minimum in spin ice conduction systems, M. Udagawa, H. Ishizuka, and Y. Motome, Phys. Rev. Lett. 108, 066406 (2012), 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.066406
- ③ Ionothermal synthesis: A new spin on frustration, K.R. Poeppelmeier and M. Azuma, Nature Chem. 3, 758 (2011), 査読有 DOI: 10.1038/nchem.1160
- ④ Spin-glass transition in bond-disordered Heisenberg antiferromagnets coupled with local lattice distortions on a pyrochlore lattice, H. Shinaoka, Y. Tomita and Y. Motome, Phys. Rev. Lett. 107, 047204 (2011), 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.047204
- ⑤ Magnetic-Field-Induced Transitions in Spinel GeCo₂O₄, M. Matsuda, T. Hoshi, H. Aruga Katori, M. Kosaka and H. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 034708 (2011), 査読有 DOI: 10.1143/JPSJ.80.034708
- ⑥ Ten Layered Hexagonal Perovskite Sr₅Ru_{5-x}O₁₅ (x=0.90), a Weak Ferromagnet with a Giant Coercive Field H_c~12 T, A. Yamamoto, D. Hashizume, H. Aruga Katori, T. Sasaki, E. Ohmichi, T. Nishizaki, N. Kobayashi and H. Takagi, Chem. Mater. 22, 5712 (2010), 査読有 DOI: 10.1021/cm1017954
- ⑦ Partial Kondo Screening in Frustrated Kondo Lattice Systems, Y. Motome, K. Nakamikawa, Y. Yamaji, and M. Udagawa, Phys. Rev. Lett. 105, 036403 (2010), 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.036403

- ⑧ Disordered Ground State and Magnetic Field-Induced Long-Range Order in an $S=3/2$ Antiferromagnetic Honeycomb Lattice Compound $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$, M. Matsuda, M. Azuma, M. Tokunaga, Y. Shimakawa and N. Kumada, *Phys. Rev. Lett.* 105, 187201 (2010), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.187201
- ⑨ Chirality-Driven Mass Enhancement in the Kagome Hubbard Model, M. Udagawa and Y. Motome, *Phys. Rev. Lett.* 104, 106409 (2010), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.106409
- ⑩ Phase Competition in the Double-Exchange Model on the Frustrated Pyrochlore Lattice, Y. Motome and N. Furukawa, *Phys. Rev. Lett.* 104, 106407 (2010), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.106407
- ⑪ Pressure-Induced Spin-State Transition in BiCoO_3 , K. Oka, M. Azuma, W. Chen, H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, N. Hiraoka, M. Tsujimoto, M. G. Tucker, J. P. Attfield and Y. Shimakawa, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 9438 (2010), 査読有
DOI: 10.1021/ja102987d
- ⑫ Quantum Melting of Charge Ice and Non-Fermi-Liquid Behavior: An Exact Solution for the Extended Falicov-Kimball Model in the Ice-Rule Limit, M. Udagawa, H. Ishizuka, and Y. Motome, *Phys. Rev. Lett.* 104, 226405 (2010), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.226405
- ⑬ Frustrated Magnetism and Cooperative Phase Transitions in Spinel, S.-H. Lee, H. Takagi, D. Louca, M. Matsuda, S. Ji, H. Ueda, Y. Ueda, T. Katsufuji, J.-H. Chung, S. Park, S.-W. Cheong and C.L. Broholm, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 011004 (2010), 査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.79.011004
- ⑭ Universal magnetic structure of the half-magnetization phase in Cr-based spinels, M. Matsuda, K. Ohoyama, S. Yoshii, H. Nojiri, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G.L.J.A. Rikken, L.-P. Regnault, S.-H. Lee, H. Ueda and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 104, 047201 (2010), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.047201
- ⑮ Imperfect Crystal and Unusual Semiconductor: Boron, a Frustrated Element, T. Ogitsu, F. Gygi, J. Reed, Y. Motome, E. Schwegler and G. Galli, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1903 (2009), 査読有
DOI: 10.1021/ja807622w
- ⑯ Phase-sensitive observation of a spin-orbital Mott state in Sr_2IrO_4 , B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, *Science* 323, 1329 (2009), 査読有
DOI: 10.1126/science.1167106
- ⑰ Spiral charge frustration in molecular conductor $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$, H. Seo and Y. Motome, *Phys. Rev. Lett.* 102, 196403 (2009), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.196403
- ⑱ Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ Oxynitrate Comprising $S=3/2$ Honeycomb Lattice, O. Smirnova, M. Azuma, N. Kumada, Y. Kusano, M. Matsuda, Y. Shimakawa, T. Takei, Y. Yonesaki and N. Kinomura, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 8313 (2009), 査読有
DOI: 10.1021/ja901922p
- ⑲ Longitudinal spin density wave order in a quasi-1D Ising-like quantum antiferromagnet, S. Kimura, M. Matsuda, T. Masuda, S. Hondo, K. Kaneko, N. Metoki, M. Hagiwara, T. Takeuchi, K. Okunishi, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, and M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* 101, 207201 (2008), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.207201
- ⑳ Frustrated minority spins in GeNi_2O_4 , M. Matsuda, J.-H. Chung, S. Park, T.J. Sato, K. Matsuno, H. Aruga Katori, H. Takagi, K. Kakurai, K. Kamazawa, Y. Tsunoda, I. Kagomiya, C.L. Henley, and S.-H. Lee, *EPL* 82, 37006 (2008), 査読有
DOI: 10.1209/0295-5075/82/37006
- [学会発表] (計 217 件)
- ① H. Takagi, Spin orbit coupling, electron correlations and exotic magnetism in 5d complex Ir oxides, 2012 APS March meeting, 2012 年 2 月 27 日, Boston, USA
- ② Y. Motome, Spin-glass transition in pyrochlore Heisenberg Antiferromagnets: Effect of magnetoelastic coupling, Frustrated Magnets: FROM SPIN ICE TO KAGOME PLANES, 2011 年 12 月 13 日, Natal, Brazil
- ③ H. Takagi, Engineering spin-orbital Mott insulator - $\text{SrIrO}_3/\text{SrTiO}_3$ multilayers, International Workshop on Functionality from Heterostructures, 2011 年 10 月 10 日, Obergurgl, Austria
- ④ Y. Motome, Theoretical study of spin-charge coupled systems on

- geometrically frustrated lattices, Tokyo-Cologne Workshop on Strongly Correlated Transition-Metal Compounds, 2011年9月9日, Cologne, Germany
- ⑤ H. Takagi, Spin orbit coupling, electron correlations and exotic magnetic couplings in 5d Ir oxides, Tokyo-Cologne Workshop on Strongly Correlated Transition-Metal Compounds, 2011年9月7日, Cologne, Germany
- ⑥ S. Fujiyama, Spin excitation of three dimensional spin liquid $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$, New Frontiers of Low Temperature Physics, 2011年8月20日, Daejeong, Korea
- ⑦ Y. Motome, Emergent order in spin-charge coupled systems on frustrated lattices, MEXT/CIFAR Program on Frustrated Magnetic and Other Systems, 2011年5月30日, Vancouver, Canada
- ⑧ H. Takagi, Quantum magnetism in Ir^{4+} based oxide magnets, MEXT/CIFAR Program on Frustrated Magnetic and Other Systems, 2011年5月27日, Vancouver, Canada
- ⑨ Y. Motome, Emergent Order in Spin-Charge Coupled Systems on Frustrated Lattices, Novel Phenomena in Frustrated Systems, 2011年5月23日, Santa Fe, USA
- ⑩ M. Azuma, Frustrated $S=3/2$ honeycomb antiferromagnet $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$, International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), 2011年1月14日, 仙台国際センター、仙台市
- ⑪ M. Azuma, Giant negative thermal expansion driven by intermetallic charge transfer in BiNiO_3 , The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月16日, Hawaii, USA
- ⑫ H. Takagi, Novel electronic states in Oxides produced by strong spin-orbit coupling, Workshop on Principles and Design of Strongly Correlated Electronic Systems, 2010年9月7日, Cologne, Germany
- ⑬ M. Azuma, Pressure induced electronic state changes in Bi perovskites: Spin state change in BiCoO_3 and Intermetallic charge transfer in BiNiO_3 , ICMR Kick-off conference on Pressure effects on Materials, 2010年8月22日, Santa Barbara, USA
- ⑭ H. Aruga Katori, Field-Induced Phase Transitions in Frustrated Systems, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 2010年8月2日, つくば国際会議場、つくば市
- ⑮ H. Takagi, Novel electronic states produced by spin orbit coupling in 5d Ir oxides, Materials by Design: Understanding and Controlling the Electronic Properties of Novel Correlated Electron Systems, 2010年2月12日, Santa Barbara, USA
- ⑯ M. Azuma, Frustrated $S=3/2$ Honeycomb Antiferromagnet $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$, 6th International Conference on Magnetism, Superconductivity and Phase Transitions in Novel and Complex Materials, 2009年11月12日, Kolkata, India
- ⑰ Y. Motome, Phase competition and large residual entropy in the pyrochlore double-exchange system, International Conference on Magnetism 2009, 2009年7月30日, Karlsruhe, Germany
- ⑱ M. Matsuda, Spin correlations in a frustrated spinel antiferromagnet LiCrMnO_4 , 9th International Conference on Research in High Magnetic Fields, 2009年7月23日, Dresden, Germany
- ⑲ H. Aruga Katori, Magnetic-field induced transition in geometrically frustrated magnet GeFe_2O_4 , Joint European Japanese Conference: Frustration in Condensed Matter, 2009年5月13日, Lyon, France
- ⑳ H. Takagi, Spin liquid ground state in $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$, 2008 Correlated Electron Systems Gordon Research Conference, 2008年6月10日, Biddeford, USA

〔図書〕 (計1件)

H. Takagi and S. Niitaka, Springer-Verlag, Highly Frustrated Magnetism in Spinels *in Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory (Springer Series in Solid-State Sciences 164)*, 2011, 679 pages (pp.155-175)

〔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

香取 浩子 (KATORI HIROKO)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10211707

(2) 研究分担者

高木 英典 (TAKAGI HIDENORI)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：40187935
求 幸年 (MOTOME YUKITOSHI)
東京大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40187935
藤山 茂樹 (FUJIYAMA SHIGEKI)
理研・高木磁性研究室・専任研究員
研究者番号：00342634
(H22.4→H22.12 連携研究者)

(3) 連携研究者

東 正樹 (AZUMA MASAKI)
東京工業大学・応セラ研・教授
研究者番号：40273510
(H19→H22 研究分担者)

(4) 研究協力者

松田 雅昌 (MATSUDA MASA AKI)
米国オークリッジ国立研究所
研究者番号：90260190
(H19→H21 研究分担者、H22 連携研究者)