

## 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 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21340100

研究課題名（和文）導電性三角格子磁性体のフラストレーション効果

研究課題名（英文）Frustration Effects in Conductive Triangular Lattice Magnets

研究代表者

前野 悦輝 (MAENO YOSHITERU)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：80181600

研究成果の概要（和文）：平面三角格子の磁性体では、原子の磁気モーメントの方向が一義的に決まりにくいフラストレーション効果が現れる。そのような磁性体を特徴づける量として、従来の「磁化」以外に「カイラリティ」が重要と考えられる。本研究では金属伝導を示すPdCrO<sub>2</sub>の単結晶を用いて特異なホール効果を発見し、カイラリティの役割を明らかにした。さらに層間磁気抵抗の巨大な面内磁場方向依存性も見出し、これは磁性に依らない導電性三角格子物質に共通の性質であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Atomic magnetic moments have difficulty finding the stable configuration in many of the triangular-lattice magnets, and give rise to frustration effects. To characterize such behavior, “chirality” plays an important role in addition to the “magnetization” as in ordinary magnets. We have succeeded in growing single crystals of the conductive triangular-lattice magnet PdCrO<sub>2</sub>, and discovered an anomalous Hall effect ascribable to the chirality mechanism. In addition, we reveal giant magneto-resistance oscillations in both magnetic PdCrO<sub>2</sub> and nonmagnetic PdCoO<sub>2</sub>, which are attributable to the Fermi surface effects.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
22年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
23年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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：フラストレート磁性、三角格子、カイラリティ、ホール効果、PdCrO<sub>2</sub>、PdCoO<sub>2</sub>

## 1. 研究開始当初の背景

結晶構造の幾何学的特徴のために、スピ対単位での安定配位が系全体では同時に実現できない、いわゆるフラストレート磁性体では、様々な特異なフラストレーション効果が現れる。そのような磁性体を特徴付ける秩

序変数として、従来の「磁化」に代わって「カイラリティ」が重要な役割を果たすと考えられるが、その実体はまだ十分に明らかになっていない。フラストレート磁性の典型舞台となる2次元三角格子の系では導電性物質が数少なく、また純良な単結晶を育成できる物

質がこれまでなかったことが研究の深化の妨げとなっていた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、2次元フラストレート系の基本構造である、反強磁性相互作用する三角格子磁性体 $ABO_2$ を取り上げ、その中で金属伝導を示す $PdCrO_2$ を中心に、伝導電子系をプローブとしてその特異な物性に果たすスピンのカイラリティ等の役割を明らかにすることにある。そして導電性を持つ三角格子磁性体のフラストレート効果の典型例となる実験事実の確立を目指す。これには良質の単結晶が育成できるかどうか重要な鍵となる。また、さらに関連物質との系統的比較により、伝導電子系とフラストレート・スピン系との相互作用も吟味した上で、フラストレーション効果の理解を深める。

## 3. 研究の方法

本研究の遂行には以下のような方法・アプローチで臨んだ。

### (1) 単結晶の育成

非磁性の参照物質 $PdCoO_2$ の単結晶育成に成功した経験を活かし、磁性体 $PdCrO_2$ についてもフラックス法での育成を試みたが、様々な試行錯誤を重ねる必要があった。その甲斐あってフラックス法での単結晶育成に成功した。

### (2) 熱的、磁氣的測定によるフラストレート磁性の研究

単結晶を用いて $PdCrO_2$ のフラストレート磁性の特性を決定するために、電気抵抗率、磁化率、磁化曲線、比熱を測定した。さらに東京大学物性研の吉澤教授との共同研究および米国の Johns Hopkins 大学の Collin Broholm 教授らとの国際共同研究を行い、中性子回折によって磁気構造を特定した。

### (3) ホール効果や磁気抵抗測定による導電現象をプローブとしたフラストレート効果の研究

磁気転移に関する情報をふまえて、本研究課題の中心となるホール効果の測定を行った。

### (4) 角度依存性磁気振動 (AMRO) の研究

フェルミ面の性質を調べるために米国 Stanford 大学の Z. X. Shen 教授と角度分解型光電子分光の共同研究を行った。また磁気抵抗効果の測定を行ったところ特異な面内磁場依存性を観測したので、当該磁性体および非磁性参照系の両方について、英国 Bristol 大学の Nigel Hussey 教授のグループおよび St. Andrews 大学の Andy Mackenzie 教授のグループと共同研究を展開した。

## 4. 研究成果

導電性三角格子磁性体である本研究の中心対象物質の $PdCrO_2$ について、良質単結晶の育成方法を確立するとともに、非従来型の異常ホール効果が生じることを発見した。さらに当初予想していなかった成果として、磁性をもつ $PdCrO_2$ と非磁性の参照物質 $PdCoO_2$ 共通に層間磁気抵抗が面内磁場の方向にきわめて大きな異方性をもつという、これまで見逃されてきたフェルミ面効果を見出した。

### (1) 2次元三角格子磁性体 $PdCrO_2$ の単結晶育成方法の確立

$PdCrO_2$ は2次元三角格子磁性体金属で、フラストレート磁性研究には標準的な物質と考えられるが、これまで単結晶の育成報告は一例もなかった。我々は準備期間から1年間以上の試行錯誤を経て、遂にNaClをフラックスとして用いたフラックス法で単結晶が育成できることを見出した。更に育成条件を最適化して、単結晶育成方法の確立に成功した。具体的には育成時の石英管内圧を系統的に変化させ、低圧環境であるほど結晶が大型化する傾向にあることを見出した。この最適化により  $2 \times 4 \times 0.3 \text{ mm}^3$  クラスの結晶を最大として、 $1.0 \times 1.0 \times 0.2 \text{ mm}^3$  クラスの単結晶の安定供給が可能となり、低温物性測定のほか中性子散乱実験等への試料供給も可能にした。これらの単結晶は低温での残留抵抗率が  $45 \mu \Omega \text{ cm}$ 、残留抵抗比が 100 以上の質の高いものである。単結晶育成の成果は Journal of Crystal Growth 誌でその詳細を公表した (発表論文①)。この結果は磁化率や電気抵抗率などの本質的物性の解明に繋がっただけでなく、2次元三角格子磁性体で初めての非従来型異常ホール効果を発見する礎となった。

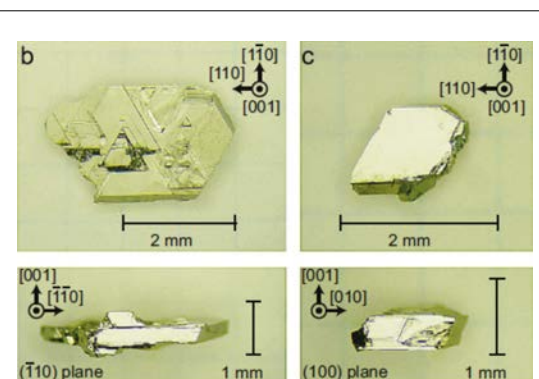


図 1. 三角格子磁性体  $PdCrO_2$  の単結晶の光学顕微鏡写真。発表論文①より。

導電性三角格子磁性体の単結晶が得られるようになったこと、また参照物質として磁性をもたない物質でも純良な単結晶が我々

によって得られているので、この物質はフラストレート磁性の研究にとって今後、典型物質としての重要な役割を担うことが期待される。なおこれまでのところ、関連物質の中では 20 mK までの低温まで新超伝導は見つからなかった。

(2) PdCrO<sub>2</sub>における非従来型異常ホール効果の発見

育成したPdCrO<sub>2</sub>の単結晶を用いて、磁場を[001]方向に印加し、電流を[110]方向に流したときのホール係数R<sub>S</sub>の磁場・温度依存性を調べた。その結果、局在Crスピン (Cr<sup>3+</sup>, S = 3/2) が 120 度構造に反強磁性秩序化する T<sub>N</sub> = 37.5 Kより顕著に低温の T\* = 20 Kから、ホール係数の磁場依存性に従来のホール効果では説明できない非線形性を見出した(図2)。更に、T\*では磁化率や比熱にも異常があることや、同構造で同価数・非磁性のPdCoO<sub>2</sub>のホール効果には 40 K以下の低温で非線形性が現れないことも明らかにした。

これらの結果より、PdCrO<sub>2</sub>のT\*以下のホール効果がスピン構造の変化と密接に関係する可能性を浮き彫りにした(図3, 4)。またこれが近年フラストレート磁性金属のホール効果で注目されている「スピン配置の幾何学性」を起源とする新奇な異常ホール効果で説明できることも明らかにした。すなわち、ホール効果に磁場に比例する「正常項」や磁化に比例する従来型の「異常項」とは別に、非従来型の異常項が含まれている。異常ホール係数は以下の式で表せる。

$$R_S(H, T) = \{\rho_{xy}(H, T) - R_0 B\} / 4\pi M(H, T).$$

ここでρ<sub>xy</sub>はホール抵抗観測値、R<sub>0</sub>は正常項で参照物質から得られ、Mは磁化である。実験結果は以下のスカラー・スピン・カイラリティに比例した仮想磁場による寄与が現れ

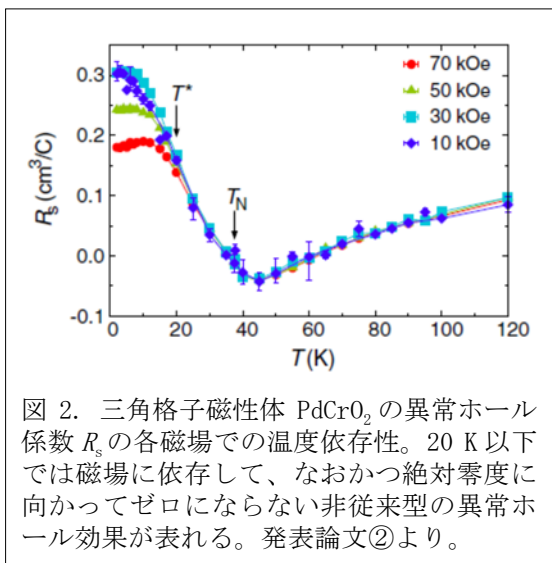


図 2. 三角格子磁性体 PdCrO<sub>2</sub> の異常ホール係数 R<sub>S</sub> の各磁場での温度依存性。20 K 以下では磁場に依存して、なおかつ絶対零度に向かってゼロにならない非従来型の異常ホール効果が表れる。発表論文②より。

ることで解釈できる。

$$\chi_{ijk}^{\text{Pd}} = s_i \cdot (s_j \times s_k).$$

ここでs<sub>i</sub>は三角格子を形成するサイトのスピンを表す。

2次元三角格子系では、単純な磁気構造の場合はそのようなマクロなホール効果は出現しないことが理論的に指摘されてきた。しかしスピンの傾斜によって系全体ではカイラリティの打消しが起こらない状況も可能であることが示せる。このように本研究により初めて実験的に非従来型の異常ホール効果 (Unconventional Anomalous Hall Effect, UAHE) を検証した点は重要な成果と位置付けられる。2次元三角格子は幾何学的フラストレート格子の中でも最も基本的な構造を持つため、本成果は今後フラストレート磁性金属の磁性と導電性の相関を研究する上でも重要な情報を提供すると期待される。

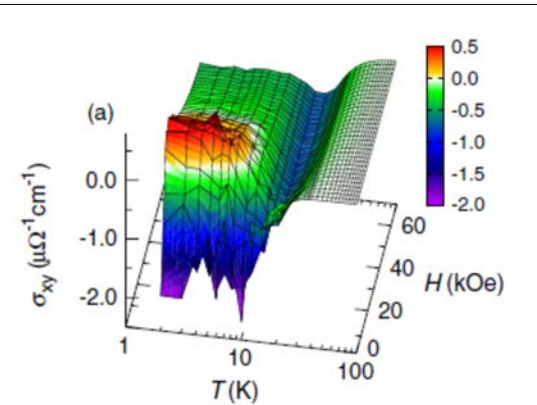


図 3. 三角格子磁性体 PdCrO<sub>2</sub> のホール伝導度の温度・磁場依存性の三次元プロット。赤で示したホール伝導度が正で大きな領域は、カイラリティによる仮想磁場が外部磁場と逆向き領域に対応する。発表論文②より。

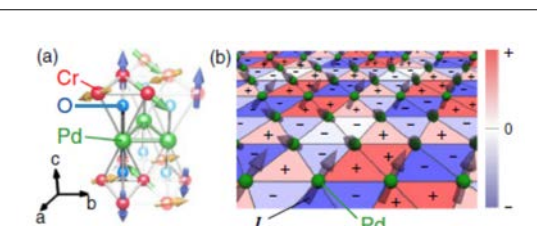


図 4. (a) 三角格子磁性体 PdCrO<sub>2</sub> の原子配列。色の異なる矢印は Cr スピンの 120 度磁気構造を示す。(b) 計算されたカイラリティの分布。スピンの傾斜が系全体としてのカイラリティをもたらす。発表論文②より。

また面間方向(c軸)に磁場を印加し、面内方向(ab面, [110]方向)に電流を流したときのホール効果に加え、面内方向の磁場、面間

方向の電流でも調べた。その結果、上で述べたように従来の配置では、磁気秩序化温度  $T_N=37.5$  Kよりも低温の 20 K近傍から非従来型の非線形性出現する（発表論文②で公表）が、新たな配置ではそれが 40 K近傍から出現すると分かった。これらの結果から、単純なホール抵抗率の異方性だけでなく、磁場方向と磁気構造も重要と分かり、論文②の解釈を支持する。実際、共同研究の中性子散乱の結果から 120 度スピン構造の面はゼロ磁場中では c 軸方向を含む面上にあるため、面内方向の磁場ではスピンの傾斜によるキャント成分が誘起され易い。中性子散乱から磁気構造の温度・磁場に対する微妙な変化を精密に引き出す努力は続けたが、この点に関してはまだ結論には至っていない。今後の中性子散乱や他の実験から、キャントした成分からのスカラー・スピン・カイラリティの寄与を明らかにできればさらに精密な物理描像が得られるだろう。

### (3) 角度依存性磁気振動 (AMRO) の研究

層間抵抗 ( $R_{zz}$ ) の印加磁場の角度依存性を調べた結果、角度分解光電子分光や理論計算で示唆される六角形の筒状フェルミ面と符合する結果を得た。特に  $R_{zz}$  は面内磁場では 10 倍以上に増強され、さらに非磁性参照系の  $\text{PdCoO}_2$  で一層大きな効果が得られた。したがって、層間磁気抵抗の巨大面内異方性は従来の研究で見過ごされてきた 2 次元三角格子系のフェルミ面に本質的で重要な性質である。この新たな成果について論文投稿の準備中である。また英国のグループとの共同研究にて、 $\text{PdCoO}_2$  の低温電気抵抗率が極めて小さいことに関連する論文は投稿して審査段階にある。

## 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とは下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① H. Takatsu, Y. Maeno “Single crystal growth of the metallic triangular-lattice antiferromagnet  $\text{PdCrO}_2$ ”, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, 312, 2010, 3461-3465. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.08.043
- ② H. Takatsu, S. Yonezawa, S. Fujimoto, and Y. Maeno, “Unconventional Anomalous Hall Effect in the Metallic Triangular-Lattice Magnet  $\text{PdCrO}_2$ ”, *Physical Review Letters*, 査読有, 105, 2010, 137201-1-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.137201
- ③ H. Takatsu, S. Yonezawa, C. Michioka,

K. Yoshimura, and Y. Maeno, “Anisotropy in the magnetization and resistivity of the metallic triangular-lattice magnet  $\text{PdCrO}_2$ ”, *Journal of Physical Conference Series*, 査読有, 200, 2010, 012198-1-4. doi:10.1088/1742-6596/200/1/012198

[学会発表] (計 11 件)

- ① 高津浩、前野悦輝 他、Giant Magnetoresistance in the Non-Magnetic Metal  $\text{PdCoO}_2$ , UK-Japan Meeting 2012 in Tokyo, 2012 年 1 月 10 日、東京大学。
- ② 高津浩、導電性フラストレート反強磁性体  $\text{PdCrO}_2$  の磁気構造、特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」最終成果報告会、2012 年 1 月 6 日 - 1 月 8 日、大阪大学。
- ③ 高津浩、前野悦輝 他、三角格子反強磁性体  $\text{PdCrO}_2$  の導電性と磁気秩序、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山大学。
- ④ 高津浩、前野悦輝、三角格子反強磁性体  $\text{PdCrO}_2$  の低温磁気構造、日本物理学会、2011 年 3 月 25 日、新潟大学。
- ⑤ 高津浩、三角格子反強磁性体  $\text{PdCrO}_2$  の異常ホール効果、第 39 回化合物新磁性材料研究会、2010 年 12 月 15 日、東京大学物性研究所。
- ⑥ 高津浩、前野悦輝、導電性三角格子磁性体  $\text{PdCrO}_2$  の異常なホール効果と磁気抵抗、特定領域研究会「フラストレーションが創る新しい物性」第 6 回トピカルミーティング、2010 年 10 月 15 日 - 10 月 16 日、宮島グランドホテル有もと (広島県)。
- ⑦ 高津浩、前野悦輝、導電性 2 次元三角格子酸化物  $\text{PdMO}_2$  ( $M=\text{Co}, \text{Cr}$ ) の巨大な磁気抵抗、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学。
- ⑧ 高津浩、米澤進吾、前野悦輝、導電性三角格子磁性体  $\text{PdCrO}_2$  の異常ホール効果、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学。
- ⑨ 高津浩、米澤進吾、前野悦輝、Unconventional Anomalous Hall Effect

in the Triangular-Lattice Antiferromagnet PdCrO<sub>2</sub>, 第1回日英ワークショップ (UK-Japan meeting)、2009年9月17日、京都大学.

- ⑩ H. Takatsu, S. Yonezawa, C. Michioka, K. Yoshiura, and Y. Maeno, “Magnetization and its Relation to the Anomalous Hall Effect in the Metallic Triangular-Lattice Magnet PdCrO<sub>2</sub>”, International Conference on Magnetism 2009, 2009年7月30日、カールスルーエ (ドイツ).
- ⑪ 高津浩, 前野悦輝、導電性三角格子反強磁性体PdCrO<sub>2</sub>の異常Hall効果と磁性、フラストレーションが創る新しい物性、第4回トピカルミーティング 2009年7月4日、メープル有馬(兵庫県).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前野 悦輝 (MAENO YOSHITERU)  
京都大学理学研究科・教授  
研究者番号：80181600

### (2) 研究分担者

米澤 進吾 (YONEZAWA SHINGO)  
京都大学理学研究科・助教  
研究者番号：30523584  
(H21)

高津 浩 (TAKATSU HIROSHI)  
首都大学東京理工学研究科・助教  
研究者番号：60585602  
(H22→H23)

### (3) 連携研究者

なし