

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21740239

研究課題名(和文) 実空間局所磁気構造解析法によるスピネル化合物の異常磁気相関の  
解明

研究課題名(英文) PDF study of the anomalous magnetic correlation in spinel compound

研究代表者

飯久保 智(IKUBO SATOSHI)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・助教

研究者番号：40414594

研究成果の概要(和文)：LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やY<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等の幾何学的フラストレーション系、新規鉄系超伝導体Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>y</sub>系において中性子散乱実験を行い、特徴的な磁気相関についての研究を行った。また、物質の相安定性について電子論的に調べる手法、フォノン成分を含む比熱計算、クラスター展開・変分法による固体の自由エネルギー計算を行い、その有効性を報告した。

研究成果の概要(英文)：Neutron scattering studies on the geometric frustration system LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Y<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and novel iron superconducting system Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>y</sub> are reported. First principles calculation studies about specific heat, cluster expansion and cluster variation method are also carried out to discuss phase stability of materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,300,000	690,000	2,990,000

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：磁性

## 1. 研究開始当初の背景

ガラスなどの非晶質では回折パターンがブロードな散漫散乱となるため、ピーク分離が困難でデータ解析が大変複雑になる。それに対して規格化された回折パターンをフーリエ変換することで得られるPDF(対相関関数)には、良く定義された局所構造を反映して鋭いピークが現れることから、大変有効な構造解析の手法として用いられてきた。しかしながら磁気散乱成分は、デルタ関数で表される核散乱より比較的幅が広い為、解析上は無視されてきた。この磁気散乱成分は磁性研究には重要な測定値であることから、それを正確に評価する手法を確立すれば、新たな

プローブとして、利用できるのではないかと  
の着想に至った。

このmagnetic PDFは磁気的な長距離秩序を示さない系に対して威力を発揮する。例えばd電子系で初めて重い電子的な挙動が観測されたスピネル型酸化物LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に着目した。その発見以来、特異な物性の発現メカニズム解明に注目が集まっているが、未だに明確な理解は得られていない。単純な重い電子とはかなり違った基底状態の存在が示唆されており、パイロクロア格子の幾何学的フラストレーションに由来する、新規な物性が発現していると考えられている。PDF解析をこのような磁性研究に展開することにより、短距離

磁気相関の解明、それが引き起こす特異な物性、新規性の評価が可能になると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、magnetic PDF を活用し、パイロクロア格子系などにみられる新規な物性を、短距離磁気相関から詳しく調べることを第一の目的とした。また電子状態の安定性を理解するための手段として第一原理に基づく電子論計算に着目し、短距離相関の研究への程度適用可能であるかを調べるために各種物性値の計算を行うことも目的とした。

## 3. 研究の方法

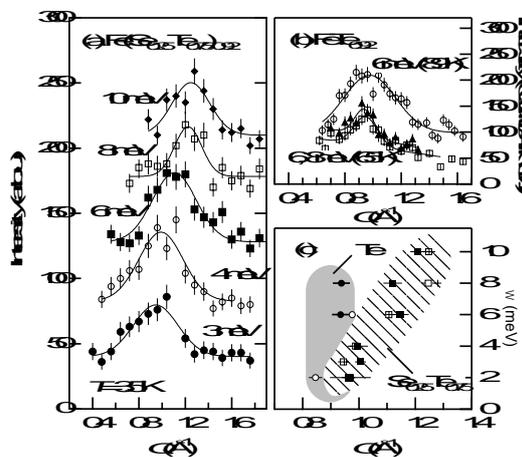
通常 PDF 解析に用いるデータの取得にはパルス中性子を利用するが、磁気散乱が観測される小さな波数領域の測定は定常炉中性子を用いても十分に可能である。そこで東北大金研所有の粉末中性子回折装置 HERMES の低波長モード ( $\lambda=1.1 \text{ \AA}$ ) を利用して、従来の 1.5 倍にわたる波数領域での測定を行った。それを用いた PDF 解析に必要なデータの規格化、補正に必要な予備データの測定を行い、得られた PDF を解析するのに必要な、モデルフィッティングの機能を有する解析プログラムの開発を行った。

## 4. 研究成果

2009 年 1 月からの異動に伴い、まず研究に必要なデータ解析環境、試料作成環境の再構築から行った。比較的合成の簡単な他のフラストレーション系である  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  を用いた予備データの取得を行った。続いて  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  を 10g 程度合成した。実験データの取得は東北大金研の HERMES を用い、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  や  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  等の幾何学的フラストレーションが期待される系を中心に、低温は 1K から高温は 500 K までの広い温度範囲で高精度の弾性散乱データを取得することができた。この結果、磁気散漫散乱が期待したものより非常に小さいことが分かり、目的のデータを得るには高輝度の中性子源が必要となることが確認された。またこのような場合の対処法として当初に予定した通り、更なる非弾性散乱実験に着手し、当研究期間の終了後も継続して追加実験を遂行する予定である。また関連する以下のテーマについても成果を得た。

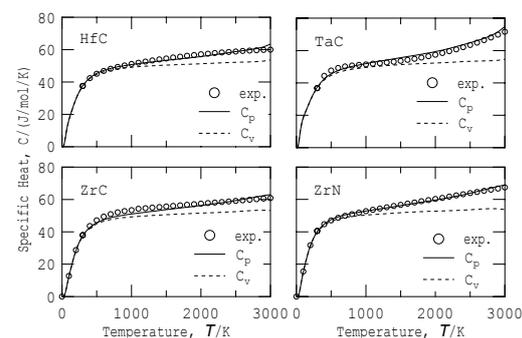
(1) 新規鉄系超伝導体のひとつである  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_y$  系の磁気揺らぎに着目し、超伝導発現メカニズムに対する磁気揺らぎの役割について調べた。図の (a) と (b) はそれぞれ超伝導相と反強磁性相の磁気励起スペクトルのエネルギー依存性、(c) はそのピーク位置を示す。反強磁性相では  $Q \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  にピークがあるのに対し、超伝導相では  $Q \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$

から  $Q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  へと移り変わる様子が明らかになった。この  $Q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  は他の FeAs 系超伝導体で共通に磁気励起が観測される波数ベクトルであり、 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_y$  でも同様に超伝導領域で共通の磁気揺らぎが観測されることが分かった。この結果は、磁気揺らぎが超伝導に対して積極的な役割を担っている



可能性を強く示唆している。

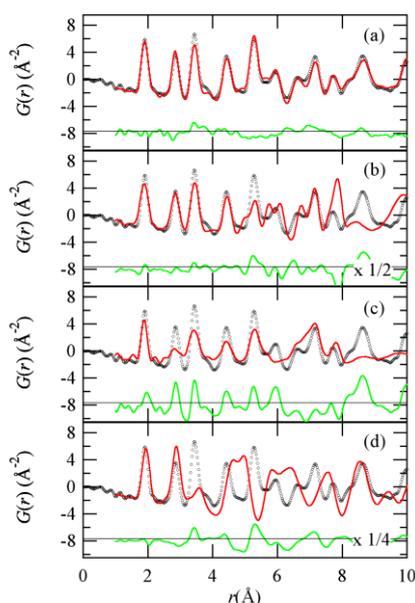
(2) 状態図計算法の有限温度への展開を推進すべく、第一原理にもとづいた比熱計算を行い、その有効性について報告した。図は炭・窒化物についての定圧比熱の計算値と実験値の比較を示している。本研究では、経験的なパラメータを一切使用しないで計算を行っている。それにも関わらず 3000 K という非常に高温までの実験値を再現することが明らかとなった。本手法は準安定相を計算する際に最も重要な利点を有しており、第一原理計算に基づいた比熱計算による、有限温度の相安定性を議論することが十分可能だということを示している。



(3) 電子物性を研究する手段として第一原理電子状態計算に着目し、それを用いて Mg の長周期積層構造 (LPSO) の生成要因について調べた。この系では 10% 程度の体積膨張により、積層欠陥エネルギーが非常に小さくなることを明らかにし、格子欠陥導入による LPSO の形成の可能性について、計算結果に

基づいた提案を行った。

(4) 金吸着能に優れた Mn 酸化物ナノ粒子の結晶構造を明らかにした。この物質は粒子サイズがナノオーダーであるために、通常の回折実験では回折パターンが広がった散漫散乱となり解析が非常に困難であった。そこで中性子線、X 線を用いた回折実験データより原子対相関関数を求め、それを解析した。図は実験で得られた原子対相関関数と、(a) R-MnO<sub>2</sub>, (b) α-MnO<sub>2</sub>, (c) β-MnO<sub>2</sub>, (d) λ-MnO<sub>2</sub> のモデル計算との比較である。この結果より Mn 酸化物ナノ粒子は R 型の MnO<sub>2</sub> であることが明らかとなった。



(5) 準安定相を対象とした状態図計算の展開について次のような結果を得た。まずフォノン成分を含む比熱計算を準調和近似とデバイグリユナイゼンモデルに基づいて行い、B1 構造の炭・窒化物で実験結果と非常によい一致を示すことを明らかにした。また固溶体の自由エネルギーを求める手法としてクラスター展開・変分法を試み、その有用性を確認することができた。

## 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 5 件)

① S. Iikubo, H. Koyanaka, S. Shamoto, K. Takeuchi, S. Kohara, K. Kodama, C. K. Loong, Local crystal structure of nano-manganese-oxide gold adsorbent, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 171 (2011) 1603. (査読有)

② S. Iikubo, H. Ohtani, M. Hasebe First-Principles Calculations of the Specific Heats of Cubic Carbides and Nitrides, *Materials Transactions* 51 (2010) 574-576 (査読有)

③ S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, S. Shamoto, Magnetic structure and local lattice distortion in giant negative thermal expansion material Mn<sub>3</sub>Cu<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>N, *Journal of Physics: Conference Series* 251 (2010) 012014. (査読有)

④ S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, H. Takagi, H. Ohtani, M. Hasebe, Neutron scattering study of Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>0.92</sub> (x=0.75, 1), *Physica C* 470 (2010) 401. (査読有)

⑤ S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, and H. Takagi, Antiferromagnetic Fluctuations in Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>0.92</sub> (x=0.75, 1) Observed by Inelastic Neutron Scattering, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 103704. (査読有)

[学会発表] (計 12 件)

① 石橋 主税, 山田 薫, 飯久保 智, 徳永辰也, 大谷 博司, Fe-Mo-Si 3 元系状態図の熱力学的解析, 2011 年日本金属学会春期大会, 東京都市大学, 2011. 3. 26

② 藤本 博和, 飯久保 智, 徳永辰也, 大谷博司, 第一原理に基づいた鋼中析出物の定圧比熱計算, 2011 年日本金属学会春期大会, 東京都市大学, 2011. 3. 25

③ 高原 聡也, 飯久保 智, 徳永辰也, 大谷博司, 第一原理計算を用いた SiGe 固溶体の弾性定数の評価, 2011 年日本金属学会春期大会, 東京都市大学, 2011. 3. 25

④ 日野 真志, 宍戸 久郎, 有賀 康博, 難波茂信, 飯久保 智, 大谷 博司, Cu-Ni-P 3 元系状態図の熱力学的解析, 2010 年日本金属学会秋季大会, 北海道大学, 2010. 9. 27

⑤ 金井 利一, 飯久保 智, 徳永辰也, 大谷博司, Z 相の生成要因に関する熱力学的考察, 2010 年日本金属学会秋季大会, 北海道大学, 2010. 9. 27

⑥ 山田薫, 飯久保 智, 徳永辰也, 大谷博司, Fe-W-Si 3 元系状態図の熱力学的解析, 2010 年日本金属学会秋季大会, 北海道大学, 2010. 9. 26

⑦ 飯久保 智, 大谷博司, 長谷部光弘, HCP-Mg の積層欠陥形成に対する格子歪みの効果, 2010 年日本金属学会秋季大会, 北海道大学, 2010. 9. 25

⑧ 飯久保 智, 藤田 全基, G. D. Gu, J. M. Tranquada, 単結晶 Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>y</sub> の中性子非弾性散乱, 2010 年日本物理学会秋季大会, 大阪府立大学, 2010. 9. 23

⑨ S. Iikubo, K. Tomiyasu, K. Horigane,

K. Yamada, H. Ohtani, M. Hasebe、Neutron diffraction study of  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel、CALPHAD XXIX, 濟州島, 2010. 3. 24

⑩ 飯久保 智, 中性子散乱でみた  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.92}$  ( $x=0.75, 1$ ) の反強磁性磁気揺らぎ 2009 年度第 3 回材料研究会・九州西日本支部合同研究会、九州工業大学, 2009. 12. 22

⑪ 飯久保 智、西尾 一政、大谷 博司、長谷部 光弘、第一原理計算を利用した合金系の比熱導出の試み 2009 年日本金属学会秋季大会、京都大学, 2009. 9. 17

⑫ S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, H. Takagi, H. Ohtani, M. Hasebe, Neutron scattering study of  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.92}$  ( $x = 0.75, 1$ ), M2S-IX、東京, 2009. 9. 9

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯久保 智 (IIKUBO SATOSHI)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・

助教

研究者番号：40414594

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：