

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25年5月20日現在

機関番号：11301
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22740209
 研究課題名（和文） 導電性スピンプラストレート系におけるスピン電荷結合の単結晶中性子非弾性散乱
 研究課題名（英文） Inelastic neutron scattering study of spin-charge coupling in spin-frustrated conductors
 研究代表者
 富安 啓輔（KEISUKE TOMIYASU）
 東北大学・高等教育開発推進センター・助教
 研究者番号：20350481

研究成果の概要（和文）：中性子散乱により、導電性スピンプラストレート系におけるスピンの動的／静的構造を明らかにした。LiV₂O₄では、特異に重い電子的振る舞いが四面体スピン分子強磁性体の反強磁性対の生成に由来することを、Mn₃Ptでは静的ではなく動的な部分無秩序構造を、スピン軌道相互作用由来の金属絶縁体転移を示すNd₂Ir₂O₇では all-in all-out 型磁気構造を、初めて観測することに成功した。

研究成果の概要（英文）：We clarified dynamic/static spin structures in spin-frustrated conductors by neutron scattering. Our study, for the first time, succeeded in observing antiferromagnetic pairs of two tetrahedral molecular spin ferromagnets as the origin of the anomalously heavy fermion behavior in LiV₂O₄, dynamical partial disorder-type structure in Mn₃Pt, and all-in all-out magnetic structure in Nd₂Ir₂O₇ with novel metal-insulator transition originating from spin-orbit coupling.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：強相関係

1. 研究開始当初の背景

最近、磁性や強相関電子系の研究分野を牽引する新機軸として、電荷自由度とフラストレーションの組み合わせが注目を集めている。電子相関由来の特異な重い電子的振る舞い、電荷秩序とスピン一重項の協奏、高温超伝導の発現に関わる共鳴原子価 (RVB) 状態、 $e/2$ 分数電荷状態等の興味深い現象が出現しうるためだ。導電性スピネル酸化物 LiV₂O₄ はその代表例であり、1997年の重い電子現

象 ($T < \sim 20$ K の巨大な電子比熱係数) の発見以来、数多くの実験的・理論的研究がなされてきた。LiV₂O₄ は、磁性を持つ V 原子がパイクロア格子を組んでいるために幾何学的スピンプラストレーションの舞台となり、少なくとも $T = 0.3$ K でも磁気秩序を示さない。また、V の平均価数が非整数 (3.5 価、 $d^{1.5}$) であり、最低温まで金属的な高い電気伝導率を示す。そのため、フラストレートしたスピンと伝導電子の強い結合が有効

電子質量を異常に重くすると期待される。その有効質量の値は、自由電子質量の数 100 倍にも達し、d 電子系で最大である。

LiV_2O_4 の重い電子現象の発現機構として、これまでに様々な理論的モデルが提唱されてきた。例えば、伝導電子の電荷フラストレーションを解消するために、伝導電子が最近接 V 原子からなる強磁性の四面体スピクラスタ（ある種の磁気ポーラロン）やリング型クラスタを形成してトラップされるというモデル、V 由来の伝導電子スピンの同じく V 内の別の局在電子スピンと Kondo 一重項を形成して伝導が抑制されるというモデル、量子スピン液体が形成されて異常な電子比熱係数を示すというモデル等である。実験的には、中性子非弾性散乱や μSR 等により、 $T = 80 \text{ K}$ 以下において THz 以下のスピン揺らぎが観測されている。しかしながら、スピンの空間相関（動的または静的構造）が未解明である為、モデルの絞り込みや機構の解明において研究が停滞していた。

2. 研究の目的

本研究は、導電性スピンプラストレート系におけるスピンの動的／静的構造を中性子散乱によって測定し、導電性スピンプラストレート系の微視的描像に迫ることを目的とする。対象物質として、(1) 上記のスピネル型酸化物 LiV_2O_4 、(2) 金属間化合物 Mn_3Pt 、(3) 金属絶縁体転移を示し、且つ、トポロジカル絶縁体との密接な関係が期待されるパイロクロア型酸化物 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ を選定した。

3. 研究の方法

(1) LiV_2O_4 について、偶発的に育成される最大の単結晶がわずか 1 mm 角であり、通常、cc 級の大体積単結晶を要求する中性子非弾性散乱にとって大きな障害である。そこで、当初、100 個以上の単結晶を整列させ、大体積を稼ぎ出すことを計画していた。実際、東日本大震災前に 3 号炉に設置された冷中性子三軸分光器 HER を用い、約 400 個の擬整列単結晶群からの十分な強度の磁気散漫散乱を捉えることに成功した。ただし、結晶方位の誤差が大きく、さらなる整列手法の合理化が必須であった。その後、震災により計画は一時中断し、マシンタイムの著しい制限や単結晶の経年劣化を考慮した結果、J-PARC に設置された低バックグラウンドの高分解能チョッパー分光器 AMATERAS を用いた粉末試料による実験に切り替えた。

(2) Mn_3Pt には、電気伝導に大きな異常は報告されていないが、ブリッジマン法によって cc 級の大型単結晶の育成が可能である。測定には、そのような大型単結晶と 3 号炉に設置された熱中性子三軸分光器 TOPAN を用いた。

(3) $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は高い中性子吸収係数を持つ Ir を含むため、中性子散乱による Ir の磁気モーメントの直接観測は難しいが、Nd の 4f 電子系の結晶場状態をローカルプローブとして活用し、逆問題として Ir の磁性を推測するという新手法に取り組むものである。

4. 研究成果

(1) 7 K で測定した中性子非弾性散乱強度の散乱ベクトルの大きさ Q 依存性において、これまで報告されていた $Q \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ における反強磁性的準弾性散乱に加え、 $Q = 2\text{-}3 \text{ \AA}^{-1}$ に非常に弱いブロードな第二ピークを初めて発見することに成功した。また、この Q 依存性から、空間相関の基本構造モデルとして、二つの最近接四面体強磁性体の反強磁性対 (di-tetramer スピン分子モデル) が得られた。さらに、ionic 近似の磁気形状因子では第二ピークの強度の弱さを説明できず、これは、より実空間で広がった磁気形状因子モデル (covalency/itinerancy) が必要であることを示唆するものである。最終的に得られたベストフィットモデルは、二つの四面体の接合部のスピンの大きさを半分以下に減らしたものであり、これは逆向きスピンを持つ四面体間の電子雲のしみ出しによるキャンセレーション (共有結合) と解釈できる。

以上より、 LiV_2O_4 のスピン揺らぎの空間相関に、以下のような描像が世界で初めて与えられた。高温では、共有結合性の強い動的な四面体スピン分子強磁性体が形成される。温度を下げて行くと、重い電子的温度領域 ($\sim 20 \text{ K}$ 以下) で、二つの強磁性スピン分子間が反強磁性に結合したスピン分子反強磁性体型の揺らぎが形成される。本成果は、重い電子的振舞いを説明する理論の絞り込み、今後の発展を促進するものと期待される。

(2) 単結晶中性子非弾性散乱により、幅広い Q 空間における散乱強度分布の取得に成功した。解析の結果、そのスピンの空間相関は、主に 2 次元正方格子のスピン揺らぎから成り、面間には僅かに反強磁性相関が存在するという短距離相関モデルにより、実験データを再現した。この空間相関は、部分無秩序型磁気秩序相 (F 相) の磁気構造と同一であるため、このスピン揺らぎは F 相の磁気構造の形成へ向かう途中の臨界現象、すなわち「動的」部分無秩序状態の初観測と言える。

(3) 本物質は約 32 K で磁性の変化を伴うが構造の変化を伴わない金属絶縁体転移を示し、電子相関やフラストレーションとの密接な関係が期待されている。実験の結果、目的とした手法をある程度整備でき、最低温相伝播ベクトル $\mathbf{q} = (0,0,0)$ の all-in all-out 型の磁気長距離構造を、全パイロクロア酸化

物で初めて観測することに成功した。また、スピン軌道相互作用に由来する磁気異方性の獲得が、金属絶縁体転移のトリガーではないかと提案した。

(4) そのほか、大体積試料を要求する中性子散乱固有の問題に対するアプローチの一環として、入射・散乱中性子共に白色を用いることにより大強度を稼ぐ手法(相関法)の開発にも取り組んだ。その結果、測定対象と実験条件をひどく選ぶという条件付きではあるものの、本方法による効率の利得が得られる場合があることが明らかになった。また、申請時に別の研究候補として挙げたペロフスカイト酸化物 LaCoO_3 の不純物置換系の実験研究も行った。本系では、フラストレーション由来ではなく、スピנקロスオーバー由来の強磁性スピン分子が、磁気ポーラロンとして伝導を担うと期待されている。実験の結果、磁気的にも形状的にも異方性の強い新型スピン分子の作製に成功し、また、電子ドープ効果の一端を明らかにした。

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 14 件)

- ① K. Tomiyasu, T. Yokobori, Y. Kousaka, R. I. Bewley, T. Guidi, T. Watanabe, J. Akimitsu, and K. Yamada, "Emergence of Highly Degenerated Excited States in Frustrated Magnet MgCr_2O_4 ", *Phys. Rev. Lett.* 110, 077205-1-5 (2013), 査読有,
DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.077205
- ② K. Tomiyasu, H. Yasui, and Y. Yamaguchi, "Observation of partial disorder-type spin fluctuations in frustrated Mn_3Pt ", *J. Phys. Soc. Jpn.* 81, 114724-1-4 (2012), 査読有,
DOI: 10.1143/JPSJ.81.114724
- ③ K. Tomiyasu, T. Sato, K. Horigane, S. Orimo, and K. Yamada, "Hydrogen release from Li alanates originates in molecular lattice instability emerging at ~ 100 K", *Appl. Phys. Lett.* 100, 193901-1-3 (2012), 査読有,
DOI: 10.1063/1.4712053
- ④ K. Tomiyasu, M. Matsuura, H. Kimura, K. Iwasa, K. Ohoyama, T. Yokoo, S. Itoh, E. Kudoh, T. Sato, and M. Fujita, "Modified Cross-Correlation for Efficient White-Beam Inelastic Neutron Scattering Spectroscopy", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 677C, 89-93 (2012), 査読有,
DOI: 10.1016/j.nima.2012.03.001
- ⑤ K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Watahiki, S. Takagi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, M. Yokoyama, K. Ohoyama, and K. Yamada, Emergence of magnetic long-range order in frustrated pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ with metal-insulator transition, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81, 034709 (2012), 査読有,
DOI: 10.1143/JPSJ.81.034709
- ⑥ K. Tomiyasu, M. K. Crawford, D. T. Adroja, P. Manuel, A. Tominaga, S. Hara, H. Sato, T. Watanabe, S. I. Ikeda, J. W. Lynn, K. Iwasa, and K. Yamada, Molecular Spin-Orbit Excitations in the $J_{\text{eff}} = 1/2$ Frustrated Spinel GeCo_2O_4 , *Phys. Rev. B* 84, 054405 (2011), 査読有,
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.054405
- ⑦ K. Tomiyasu, H. Ueda, M. Matsuda, M. Yokoyama, K. Iwasa, and K. Yamada, Molecular spin-liquid state in spin-3/2 frustrated spinel HgCr_2O_4 , *Phys. Rev. B* 84, 035115 (2011), 査読有,
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.035115
- ⑧ K. Tomiyasu and K. Kamazawa, A spin molecule model for geometrically frustrated spinel ZnFe_2O_4 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, SB024 (2011), 査読有,
DOI: 10.1143/JPSJS.80SB.SB024
- ⑨ T. Yokobori, K. Tomiyasu, Y. Kousaka, H. Matsui, H. Hiraka, K. Iwasa, K. Yamada, and J. Akimitsu, Neutron scattering study of spiral-type spin correlations in the frustrated spinel $\text{Mn}_{0.07}\text{Mg}_{0.93}\text{Cr}_2\text{O}_4$, *J. Phys.: Conf. Ser.* 320, 012039 (2011), 査読有,
DOI: 10.1088/1742-6596/320/1/012039
- ⑩ Y. Kousaka, K. Tomiyasu, T. Yokobori, K. Horigane, H. Hiraka, K. Yamada, and J. Akimitsu, Stability of hexamer-type spin excitations in the frustrated spinel $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_{4-x}$, *J. Phys.: Conf. Ser.* 320, 012040 (2011), 査読有,
DOI: 10.1088/1742-6596/320/1/012040
- ⑪ M. Watahiki, K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Yokoyama, S. Takagi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, Crystalline electric field study in the pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ with metal-insulator transition, *J. Phys.: Conf. Ser.* 320, 012080 (2011), 査読有,
DOI: 10.1088/1742-6596/320/1/012080
- ⑫ K. Tomiyasu, A. Tominaga, S. Hara, H.

Sato, T. Watanabe, S. I. Ikeda, H. Hiraka, K. Iwasa, and K. Yamada, Spin-orbit coupling inactivity of Co^{2+} ion in geometrically frustrated magnet GeCo_2O_4 , *J. Phys.: Conf. Ser.* 320, 012038 (2011), 査読有
DOI: 10.1088/1742-6596/320/1/012038

- ⑬ 富安啓輔, 山田和芳, 幾何学的フラストレート磁性体にひそむ階層的なスピン分子励起, *日本物理学会誌* 66(5), 口絵 340 & 記事 361 (2011), 査読有
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110008661941>
- ⑭ 富安啓輔, 中性子散乱による磁性研究ならびに評価手法の開発, *日本中性子科学会誌波紋* 20(3), 237-240 (2010), 査読有,
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40017272519>

[学会発表] (計 32 件)

- ① 小山俊一, 綿引正倫, 小野寺貢, 富安啓輔, 電子ドーブ LaCoO_3 系の磁化・抵抗測定による研究, *日本物理学会第 68 回年次大会*, 広島大学 (2013 年 3 月 27 日)
- ② 富安啓輔, 植田浩明, 飯久保智, 新高誠司, 河村聖子, 中島健次, スピネル型 LiV_2O_4 の粉末中性子非弾性散乱, *日本物理学会第 68 回年次大会*, 広島大学 (2013 年 3 月 29 日)
- ③ 富安啓輔, 久保田祐貴, 下村紗耶, 中尾裕則, Sungdae Ji, 梶本亮一, 低スピン状態 LaCoO_3 系の極希薄不純物置換の本質, 第 4 回 J-PARC/MLF シンポジウム・茨城県ビームライン平成 23 年度成果報告会 日本科学未来館 (2012 年 10 月 10 日)
- ④ 富安啓輔, 久保田祐貴, 下村紗耶, 中尾裕則, Co サイト希薄不純物置換 LaCoO_3 系の単結晶磁化測定と蛍光 X 線測定によるスピン状態ポーラロンの研究, *日本物理学会秋期大会*, 横浜国立大学 (2012 年 9 月 19 日)
- ⑤ 小山俊一, 綿引正倫, 岩佐和晃, 中尾裕則, 富安啓輔, 電子ドーブ LaCoO_3 系の探索と磁化測定による評価, *日本物理学会秋期大会*, 横浜国立大学 (2012 年 9 月 21 日)
- ⑥ K. Tomiyasu, Molecular spin excitations in frustrated spinel-type oxides, *The International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2012*, McMaster University (Canada) (7 June, 2012) (invited)
- ⑦ 富安啓輔, スピン分子 -フラストレート格子における特異な磁気励起-, シン
- ポジウム講演、日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学 (2012 年 3 月 25 日)
- ⑧ *大山研司, 岩佐和晃, 伊藤晋一, 横尾哲也, 富安啓輔, 松浦直人, 平賀晴弘, 藤田全基, 木村宏之, 佐藤豊人, 佐藤卓, 有馬孝尚, 猪野隆, 吉良弘, 坂口佳史, 奥隆之, 有本靖, 鈴木淳市, 清水裕彦, 武田全康, 金子耕士, 野尻浩之, J-PARC 偏極度解析中性子分光器 POLANO 計画の進展, *日本物理学会第 67 回年次大会*, 関西学院大学 (2012 年 3 月 25 日)
- ⑨ 富安啓輔, 久保田祐貴, Uwe Stuhr, 岩佐和晃, 山田和芳, 希薄濃度領域における不純物置換 LaCoO_3 系の中性子非弾性散乱と磁化測定による研究, *日本物理学会秋季大会*, 富山大学 (2011 年 9 月 23 日)
- ⑩ K. Tomiyasu, Molecular spin and orbital excitations in frustrated spinel-type oxides, *The International Workshop on Neutron Applications on Strongly Correlated Electron Systems 2011*, Tokai (Japan) (23 February, 2011) (invited)
- ⑪ K. Tomiyasu, A. Tominaga, S. Hara, H. Sato, T. Watanabe, S. I. Ikeda, H. Hiraka, K. Iwasa and K. Yamada, Spin-orbit coupling inactivity of Co^{2+} ion in geometrically frustrated magnet GeCo_2O_4 , *International Conference on Frustration in Condensed Matter 11*, Sendai (Japan) (2011 年 1 月)
- ⑫ 富安啓輔, 金属スピンフラストレート系 Mn_3Pt の単結晶中性子非弾性散乱研究, 第 6 回トピカルミーティング「フラストレーションと量子輸送」, 宮島 (2010 年 10 月 16 日)

[その他]

ホームページ等

<http://calaf.phys.tohoku.ac.jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富安 啓輔 (KEISUKE TOMIYASU)
東北大学・高等教育開発推進センター・助教
研究者番号 : 20350481

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし