

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400348

研究課題名(和文) 格子との結合に着目したフラストレート系スピネルにおけるスピン分子状態の研究

研究課題名(英文) Study of molecular-spin state in frustrated spinels focusing on spin-molecule-lattice coupling

研究代表者

渡辺 忠孝 (WATANABE, Tadataka)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：70409051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、幾何学的フラストレート系スピネル化合物を研究対象として、主として超音波音速測定により新奇な磁気揺らぎおよび磁気励起の研究を行った。その結果、スピントラストレート系スピネルZnFe₂O₄および軌道縮退系フラストレートスピネルMgV₂O₄の研究において、特に顕著な研究成果を得た。ZnFe₂O₄の超音波音速測定による研究では、フラストレーションの低温での増強を示唆する弾性異常の観測に成功した。

MgV₂O₄の超音波音速測定による研究では、軌道揺らぎと局所スピン励起の共存を示唆する弾性異常と、格子乱れによるフラストレーションの増強を示唆する弾性異常の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：This project performed study of novel magnetic fluctuations and excitations in frustrated spinel compounds by using ultrasound velocity measurements. And remarkable research results were obtained especially in the study of spin-frustrated spinel ZnFe₂O₄, and the study of orbital-degenerate frustrated spinel MgV₂O₄.

The ferrite spinel ZnFe₂O₄ is a spin-frustrated magnet, which exhibits the absence of magnetic and structural transitions down to low temperature. The ultrasound velocity measurements observed elastic anomalies suggesting the evolution of frustration at low temperatures.

The vanadate spinel MgV₂O₄ is an orbital-degenerate frustrated magnet, which exhibits successive structural and antiferromagnetic transitions at 65 K and 42 K, respectively. The ultrasound velocity measurements observed elastic anomalies suggesting the coexistence of orbital fluctuations and local spin excitations, and elastic anomalies suggesting the enhancement of frustration by lattice disorder.

研究分野：数物系科学

キーワード：フラストレーション スピネル 超音波 弾性異常 スピン分子 軌道整列 軌道揺らぎ

1. 研究開始当初の背景

幾何学的フラストレート磁性体では、スピン揺らぎを反映した多彩な新奇物性が発現するが、その一つにスピン分子とよばれる特徴的な幾何学形状をもつ短距離スピン相関の発達がある。スピン分子励起は、クロムスピネルをはじめとする複数のスピネル酸化物の非弾性中性子散乱実験で観測されており、スピン分子の形成がフラストレート系に普遍的な現象であることが示唆されている。

研究開始の前年、スピン分子の形成を示唆する新たな実験結果として、クロムスピネルの超音波音速測定においてスピン分子由来の弾性異常の観測が報告された。この実験結果は、スピン分子と格子との結合を初めて明らかにしただけでなく、超音波測定がスピン分子状態の強力な研究ツールとなることを初めて実証したものであった。

2. 研究の目的

本研究は、クロムスピネル以外の様々な幾何学的フラストレート系スピネルについて、主として超音波音速測定により、フラストレーション由来の新奇な磁気揺らぎおよび磁気励起を研究することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、スピネル酸化物の純良単結晶について、全ての独立な弾性モードでの超音波音速測定を行い、フラストレーション由来の弾性異常の観測を試みた。実験には自作の超音波測定装置を用いた。この装置は、パルスエコー法と位相比較法を組み合わせた手法で音速(弾性率)を測定するものであるが、ppm以上の極めて高い精度で音速測定を行うことが可能である。

4. 研究成果

本研究では、幾何学的フラストレート系スピネル化合物を研究対象として、主として超音波音速測定により新奇な磁気揺らぎおよび磁気励起の研究を行った。その結果、スピンフラストレート系スピネル ZnFe_2O_4 および軌道縮退系フラストレートスピネル MgV_2O_4 の研究において、特に顕著な研究成果を得た。

フェライトスピネル ZnFe_2O_4 は、磁性を担う Fe イオンが電荷・軌道の自由度をもたず、スピン自由度のみが磁性を支配するフラストレート磁性体であると考えられている。 ZnFe_2O_4 については、過去の中性子散乱実験から、低温まで長距離磁気秩序と構造相転移を示さず、スピン分子励起が発現しているとの報告がなされている。本研究では、 ZnFe_2O_4 について全ての独立な弾性モードの音速(弾性率)の温度依存性を測定し、この物質における相転移の有無の検証、および磁気励起に由来する弾性異常の観測を試みた。その結果、 ZnFe_2O_4 においては、最も高精度に観測できる熱力学量の一つである弾性率(音速)におい

て、相転移に伴う異常がみられないことが明らかにになった。この結果は、 ZnFe_2O_4 において低温まで強いフラストレーションが残っていることを明らかにするものである。さらに ZnFe_2O_4 における超音波音速測定では、スピン分子励起に由来する弾性異常が全ての弾性モードにおいて観測された。以上の結果は、 ZnFe_2O_4 のフラストレート磁性が動的なスピン分子状態により支配されていることを強く示唆するものである。

バナジウムスピネル AV_2O_4 (A = Mg, Zn, Cd) は、構造相転移と反強磁性転移の逐次相転移を示す物質であり、スピン・軌道・格子の複合自由度とフラストレーションの協奏により、軌道整列などの新奇物性が発現すると考えられている。本研究では、 MgV_2O_4 の無秩序相(常磁性立方晶相)のスピン・軌道・格子状態を研究することを目的とした。 MgV_2O_4 の構造相転移は乱れに極めて脆弱であり、乱れが僅かに導入された試料ではスピングラス挙動が発現することが知られている。本研究では、逐次相転移を示す純良単結晶(オーダー試料)と、V サイトの Mg 置換(乱れの導入)によりスピングラス挙動を示す単結晶(乱れ試料)の2種類の MgV_2O_4 単結晶試料について、無秩序相での全ての独立な弾性モードの音速の温度依存性を測定した。その結果、オーダー試料では、軌道揺らぎに由来するキュリー型のソフト化と、磁気励起に由来する低温で極小を示すソフト化(極小ソフト化)の2種類のソフト化が弾性モードに依存して観測された。一方、乱れ試料では、全ての弾性モードで極小ソフト化のみが観測された。以上の実験結果は、 MgV_2O_4 の無秩序相において、構造相転移の前駆現象である軌道揺らぎと、短距離磁気相関の発達を反映した磁気励起が共存していることを示唆するものである。また本実験結果は、 MgV_2O_4 の構造相転移とその前駆現象である無秩序相での軌道揺らぎが乱れに脆弱であることを示唆するものである。

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には下線)

[雑誌論文](計9件)

1) T. Watanabe, S. Yamada, R. Koborinai, T. Katsufuji: Elastic Anomalies in Orbital-Degenerate Frustrated Spinel CoV_2O_4 , Physics Procedia **75**, 898~901 (2015), 査読有。

2) T. Watanabe, S. Takita, K. Tomiyasu, and K. Kamazawa: Acoustic study of dynamical molecular-spin state without magnetic phase transition in spin-frustrated ZnFe_2O_4 , Phys. Rev. B **92**, 174420-1~7 (2015), 査読有。

3) S. Takita, H. Suzuki, K. Tomiyasu, K. Kamazawa, and T. Watanabe: Ultrasound

velocity measurements in the geometrically-frustrated spinel ZnFe_2O_4 , J. Phys.: Conf. Ser. **592**, 012108-1~4 (2015), 査読有.

4) T. Ishikawa, T. Watanabe, S. Hara, A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, and B. Lake: Ultrasound velocity measurements in orbital-degenerate frustrated spinel MgV_2O_4 , J. Phys.: Conf. Ser. **592**, 012107-1~4 (2015), 査読有.

5) R. Agata, S. Takita, T. Ishikawa, and T. Watanabe: Spin-orbit dilution effects on the magnetism of frustrated spinel $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{O}_4$, J. Phys.: Conf. Ser. **592**, 012106-1~4 (2015), 査読有.

6) T. Watanabe, T. Ishikawa, S. Hara, A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, and B. Lake: Multiple lattice instabilities resolved by magnetic-field and disorder sensitivities in MgV_2O_4 , Phys. Rev. B **90**, 100407(R)-1~6 (2014), 査読有.

7) Y. Tanimoto, S. Otsuka, T. Shimizu, S. Shingubara, T. Watanabe, Y. Takano, and K. Takase: Effect of confining filaments on the current-voltage characteristics of resistive change memory by using anodic porous alumina, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 06JF07-1~4 (2014), 査読有.

8) R. Agata, S. Takita, T. Ishikawa and T. Watanabe: Spin-orbit Dilution Effects on the Magnetism of Spin-orbit Frustrated Spinel GeCo_2O_4 , Journal of Research Institute of Science and Technology College of Science and Technology Nihon University **131**, 11-14 (2014), 査読有.

9) K. Tomiyasu, T. Yokobori, Y. Kousaka, R. I. Bewley, T. Guidi, T. Watanabe, J. Akimitsu, and K. Yamada: Emergence of Highly Degenerate Excited States in Frustrated Magnet MgCr_2O_4 , Phys. Rev. Lett. **110**, 077205-1-5 (2013), 査読有.

[学会発表](計 43 件)

1) 小川幹、小野拓海、風間拓人、村井亮太、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：ラーベス化合物 HfV_2 の超伝導への元素置換効果、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 21 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

2) 榎本蒼、風間拓人、村井亮太、小野拓海、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：C15 型ラーベス化合物 TiCo_2 の反強磁性への元素置換効果、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 21 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

3) 齋藤理貴、小野拓海、風間拓人、村井亮

太、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：C15 型ラーベス化合物 ACo_2 ($A = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{Ta}$) の磁性、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 21 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

4) 風間拓人、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：擬一次元鎖炭化物 Sc_3TC_4 ($T = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Os}$) の元素置換効果、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 21 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

5) 小野拓海、大春大地、小林奨汰、山田隼人、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：スピニフラストレート系スピネル ZnB_2O_4 ($B = \text{Cr}, \text{Fe}$) の元素置換効果、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

6) 山田隼人、小野拓海、風間拓人、村井亮太、前田穂、高野良紀、高瀬浩一、渡辺忠孝：クロムスピネル CdCr_2O_4 の磁性への元素置換効果、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

7) 村井亮太、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：コバルトスピネル ACo_2O_4 ($A = \text{Li}, \text{Zn}, \text{Cd}$) の磁性への元素置換効果、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

8) 小林奨汰、原嘉昭、J. Xu、B. Lake、渡辺忠孝：擬一次元鎖バナジウム酸化物 CaV_2O_4 の超音波音速測定、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

9) 加藤勲也、原嘉昭、J. W. Krizan、R. J. Cava、渡辺忠孝：パイロクロア弗化物 $\text{NaCaCo}_2\text{F}_4$ の超音波音速測定、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)

10) T. Watanabe, S. Yamada, R. Koborinai, and T. Katsufuji: Elastic anomalies in orbital-degenerate frustrated spinel CoV_2O_4 (招待講演), Pacificchem2015, December 17 2015, Honolulu (USA)

11) 風間拓人、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：擬一次元鎖炭化物 Sc_3TC_4 ($T = \text{Ru}, \text{Os}$) の元素置換効果、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 19 日、関西大学 (大阪府・吹田市)

12) 村井亮太、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：コバルトスピネル ACo_2O_4 ($A = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Zn}$) の磁性、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16 日、関西大学 (大阪府・

吹田市)

13) 小野拓海、大春大地、小林奨汰、山田隼人、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：フェライトスピネル AFe_2O_4 ($A = Zn, Cd$) の元素置換効果、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16 日、関西大学 (大阪府・吹田市)

14) T. Watanabe, S. Yamada, R. Koborinai, and T. Katsufuji : Elastic Anomalies in Orbital-Degenerate Frustrated Spinel CoV_2O_4 , ICM2015, July 10 2015, Barcelona (Spain)

15) 村井亮太、兒玉貴大、石川卓、滝田将太、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：リチウムコバルトスピネル $LiCo_2O_4$ の磁性と元素置換・欠損効果、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 24 日、早稲田大学 (東京都・新宿区)

16) 山田章悟、小野拓海、石川卓、滝田将太、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝、小堀内類、勝藤拓郎：軌道縮退系バナジウムスピネル CoV_2O_4 における超音波音速測定、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 24 日、早稲田大学 (東京都・新宿区)

17) 風間拓人、石川卓、滝田将太、前田穂、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝：バナジウム化合物 ($Zr_{1-x}Hf_x$)VGe の超伝導特性、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 24 日、早稲田大学 (東京都・新宿区)

18) S. Takita, H. Suzuki, T. Watanabe, K. Tomiyasu, and K. Kamazawa : Elastic Anomalies in the Geometrically-Frustrated Spinel $ZnFe_2O_4$, MMM2014, November 5 2014, Honolulu (USA)

19) T. Ishikawa, S. Takita, R. Agata, and T. Watanabe : Magnetic properties of the spin-orbit-coupled frustrated spinel $Ge(Co_{1-x}Mg_x)_2O_4$, MMM2014, November 5 2014, Honolulu (USA)

20) 大久保晋、伊島竜哉、山崎竜哉、張衛民、太田仁、原茂生、櫻井敬博、池田伸一、大島弘行、高橋美和子、富安啓輔、渡辺忠孝：スピネル化合物 $GeCo_2O_4$ の単結晶試料による ESR 測定 4、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 9 日、中部大学 (愛知県・春日井市)

21) 内藤彰人、渡辺忠孝、高野良紀、高瀬浩一：室温反強磁性絶縁体 (LaO_{1-x})MnPn の電気抵抗と磁化、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 9 日、中部大学 (愛知県・春日井市)

22) 内海百葉、渡辺忠孝、高瀬浩一、高野良紀： $Ca_{1-x}R_xFeAsF$ ($R = \text{rare earth}$) の超伝導特性、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 9 日、中部大学 (愛知県・春日井市)

23) 滝田将太、富安啓輔、蒲沢和也、渡辺忠孝：スピニフラストレート系スピネル $ZnFe_2O_4$ の弾性異常、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 7 日、中部大学 (愛知県・春日井市)

24) 石川卓、鈴木春樹、A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, B. Lake、原茂生、渡辺忠孝：軌道縮退系フラストレートスピネル MgV_2O_4 における磁場および乱れに敏感な弾性異常、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 7 日、中部大学 (愛知県・春日井市)

25) R. Agata, S. Takita, T. Ishikawa, and T. Watanabe : Spin-orbit dilution effects on the magnetism of frustrated spinel $Ge(Co_{1-x}Mg_x)_2O_4$, SCES2014, July 8 2014, Grenoble (France)

26) T. Ishikawa, T. Watanabe, S. Hara, A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, and B. Lake : Ultrasound velocity measurements in orbital-degenerate frustrated spinel MgV_2O_4 , SCES2014, July 8 2014, Grenoble (France)

27) S. Takita, H. Suzuki, K. Tomiyasu, K. Kamazawa, and T. Watanabe : Ultrasound velocity measurements in the geometrically-frustrated spinel $ZnFe_2O_4$, SCES2014, July 8 2014, Grenoble (France)

28) 櫻井渉、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝、原茂生：擬一次元鎖炭化物 Sc_3CoC_2 の単結晶作製と元素置換効果による新奇物性探索、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 28 日、東海大学 (神奈川県・平塚市)

29) 内海百葉、渡辺忠孝、高瀬浩一、高野良紀： $Ca_{1-x}Nd_xFeAsF$ の超伝導特性、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学 (神奈川県・平塚市)

30) 滝田将太、鈴木春樹、富安啓輔、蒲沢和也、渡辺忠孝：幾何学的フラストレートスピネル $ZnFe_2O_4$ の超音波音速測定、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学 (神奈川県・平塚市)

31) 石川卓、鈴木春樹、A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, B. Lake、原茂生、渡辺忠孝：軌道縮退系フラストレートスピネル MgV_2O_4 の弾性異常、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学 (神奈川県・平塚市)

32) T. Watanabe, T. Ishikawa, S. Hara, A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, and B. Lake : Ultrasound Velocity Measurements in the Orbital-Degenerate Frustrated Spinel MgV_2O_4 , APS March Meeting 2014, March 4 2014, Denver (USA)

33) K. Takase, Y. Morosawa, T. Watanabe, and Y. Takano : Insulating origin of the layered antiferromagnetic semiconductor $(LaO)MnPn$ ($Pn = P, As, Sb$), APS March Meeting 2014, March 4 2014, Denver (USA)

34) 渡辺忠孝、石川卓、滝田将太、鈴木春樹、富安啓輔、高阪勇輔、原茂生、B. Lake、A. T. M. N. Islam、E. M. Wheeler : 超音波を用いたフラストレート系スピネルの研究 (招待講演)、CROSSroads of Users and J-PARC 第9回「超伝導、磁性とフラストレーション」、2013年12月3日、KEK 東海(茨城県・東海村)

35) T. Ishikawa, T. Watanabe, S. Hara, A. T. M. N. Islam, E. M. Wheeler, and B. Lake : Magnetic-field-induced elastic anomalies driven by spin-orbit-lattice coupling in orbital-degenerate frustrated spinel MgV_2O_4 , ICMS2013, October 16 2013, Bordeaux (France)

36) 伊島竜哉、山崎達也、張衛民、大久保晋、太田仁、櫻井敬博、池田伸一、大島弘行、高橋美和子、原茂生、富安啓輔、渡辺忠孝 : スピネル化合物 $GeCo_2O_4$ の単結晶試料による ESR 測定 3、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

37) 櫻井涉、渡辺忠孝、高瀬浩一、高野良紀 : 擬一次元鎖炭化物 Sc_3CoC_4 の単結晶作製と元素置換効果による新奇物性探索、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 26 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

38) 内藤彰人、諸澤泰裕、渡辺忠孝、高野良紀、高瀬浩一 : 反強磁性絶縁体 $(LaO_{1-x})MnPn$ のキャリア制御、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 26 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

39) 原茂生、佐藤博彦、渡辺忠孝 : $S = 2$ kagome 格子反強磁性体 $KMn_3Ge_2O_9$ の合成と物性測定、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 26 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

40) 石川卓、鈴木春樹、渡辺忠孝、A. T. M. N. Islam、E. M. Wheeler、B. Lake、原茂生 : 軌道縮退系フラストレートスピネル MgV_2O_4 の超音波音速測定、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学(徳島県・

徳島市)

41) 鈴木春樹、渡辺忠孝、高阪勇輔、富安啓輔 : 幾何学的フラストレート系スピネル $MgCr_2O_4$ の超音波音速および吸収測定、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

42) 安方遼太郎、高瀬浩一、高野良紀、渡辺忠孝 : スピン・軌道フラストレート系スピネル $GeCo_2O_4$ における Co サイトの Mg 置換効果、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

43) 滝田将太、鈴木春樹、渡辺忠孝 : 幾何学的フラストレート系スピネル $(Zn_{1-x}Cd_x)Fe_2O_4$ の磁性、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 忠孝 (WATANABE, Tadataka)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 70409051