

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800174

研究課題名(和文) フラストレート系スピネル酸化物におけるスピン・格子ダイナミクスと熱輸送現象の研究

研究課題名(英文) Study of spin-lattice dynamics and transports in frustrated spinel oxides

研究代表者

富安 啓輔 (Tomiyasu, Keisuke)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20350481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：スピネル酸化物の中性子散乱と超音波測定のコラボレーションを進めた。軌道自由度無し ZnFe₂O₄ で、約 10 meV にスピン分子励起準位を観測した。弾性定数はこの準位の熱占有が減少する 100 K 以下で軟化する。軌道自由度を持つ MgV₂O₄ で、僅かな Mg 過剰により磁気秩序を抑制した所、エネルギー構造が準位的ではなくゼロ近傍から 30 meV (温度換算で約 300 K) 以上にも広がるスピン分子的励起を発見した。弾性定数の軟化は少なくとも 150 K 以下で確認され、スピン励起から推察するに原理的には 300 K でも発現しうる。本結果は、スピン分子が格子と強く結合し、幅広い温度でフォノン物性異常を導くことを示している。

研究成果の概要(英文)：We carried on with the combination work of neutron scattering and ultrasound measurements on the frustrated spinel oxides with no magnetic order. In ZnFe₂O₄ without orbital degree of freedom, we observed a molecular spin excitation level at 10 meV (~ 100 K in energy). Elastic constant softens below 100 K, in which the thermal population of this level decreases. In MgV₂O₄ with orbital degree of freedom, the spin-orbital order vanishes by slightly excess Mg and molecular spin excitations were found. However, the energy structure is described as not a discrete level but a broad distribution from near zero to over 30 meV (~ 300 K in energy). The softening of elastic constant was confirmed below 150 K at least, which will be extended up to 300 K in principle in consideration of the spin excitation energy. Our studies experimentally show that the molecular spin excitations are accompanied with spin-lattice coupling and become source of anomalous phonon properties.

研究分野：中性子散乱を中心とする強相関電子系と磁性体研究

キーワード：スピン分子 フラストレーション スピン格子結合

1. 研究開始当初の背景

幾何学的フラストレーションの概念は、磁性や強相関電子系分野の普遍概念として浸透しつつあり、フラストレート系における新たな状態の実験的実現と新たな物理の探索は、国内・国外共に、ますます成長を続けている。これまで、量子スピン液体、スピニアイス (擬磁気モノポール)、スピン渦や多重 Q 構造 (Z_2 渦やスキルミオン)、スピン分子のような興味深い状態が示唆あるいは観測されて来た。スピン分子とは、図 1 の太線のように、分子のような幾何学的形状を持つスピクラスタ励起を指し、フラストレート系のダイナミクスを記述する準粒子 (素励起) の一つと見なせるものである [1]。

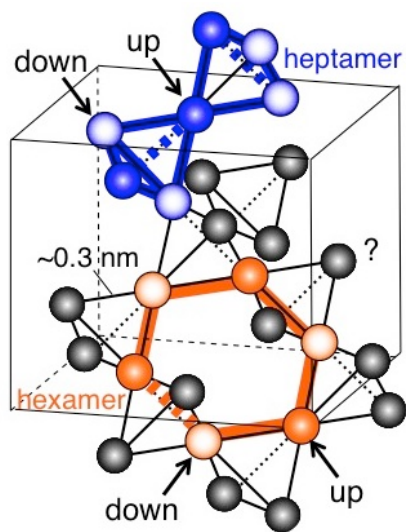


図 1. スピン分子の例。スピネル酸化物 $MgCr_2O_4$ において観測された 6 量体励起モード (橙) と 7 量体励起モード (青) を示す [1,2]。up スピンと down スピンは反並行を保ちながら方向を変えて運動する。"? スピンは、この瞬間には、これらの相関に参加しない。

我々は、これまで、中性子非弾性散乱により、スピン分子が、強いフラストレーションを内包するスピネル酸化物 AB_2O_4 (A : 非磁性イオン, B : 磁性イオンがパイロクロア格子を形成) において、かなり一般的に観測されることを明らかにして来た [1,2]。絶縁体では、軌道自由度を持たないスピン $S = 3/2$ 系の ACr_2O_4 ($A = Mg, Zn, Hg$)、 $S = 5/2$ 系の $ZnFe_2O_4$ 、 Ir 系と同様のスピン軌道系 (有効全角運動量 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 系) $GeCo_2O_4$ において、金属では、重い電子で名高い LiV_2O_4 において、その観測や発見に成功した。また、磁気秩序相でも磁気液体相でも共通に存在する。

さらに、最近、スピン格子結合を通じ、スピン分子励起の存在が異常なマクロ物性を引き起こす可能性が発表された。例えば、 $MgCr_2O_4$ において、スピン分子と同じ対称性

を持つ弾性定数テンソル成分が、スピン分子の励起エネルギーに対応する熱活性温度 (~ 50 K) で極小を示すことが報告された [3]。また、スペインのグループは、 $T_N = 13$ K から室温にわたり、熱伝導率が非磁性スピネル酸化物 $ZnAl_2O_4$ より一桁低く、且つ、ガラス系のように昇温と共に上昇し続けることを発見した。これは、スピン分子励起が熱キャリアと密接に関係するためと解釈されている [4]。弾性特性も熱伝導特性も低エネルギー音響フォノンの伝播特性であるので、どちらの異常も同一のスピン格子結合に起因すると考えられる。

このように、スピン分子を切り口とした研究が多面的に発展しつつある。しかしながら、マイクロ現象であるスピン分子とマクロ物性の関連づけの試みは始まったばかりであり、複数の事例を精査・確立して行く必要がある。また、肝心のスピン分子の形成機構も未解明の問題として取り残されている。理論計算も、ゼロエネルギーモード (揺らぎ) へのアプローチは少数あるものの、有限エネルギーの磁気励起は取り扱いが厄介である上に、キーとなる相互作用が実験的に確定していない。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、スピン分子と物性の関連付けを押し進めて行くこと、キーとなる可能性の高いスピン格子結合を意識してスピン分子形成の機構に迫ることを目指した。

フラストレーション効果のマクロ物性への発見は、量子スピン液体やマルチフェロイクに代表されるように、低温ないしは静的/基底状態に帰着されるケースが多い。しかし、本研究は、例の少ない「フラストレーションダイナミクスの室温物性への発見」という新機軸に繋がる可能性を秘めると考えられる。

3. 研究の方法

多くのスピネル酸化物フラストレート系において、磁気秩序と格子歪みは同時に発生する。また、転移点以上では、磁気秩序化の前駆現象として、いわゆる動的スピン Jahn-Teller 効果が現れる [4]。そのため、本研究では、可能な限り磁気秩序形成に伴う効果を取り除き、スピン分子形成に直結する効果だけを抽出するため、最低温まで磁気秩序が発生しない系を選定した。

スピネル酸化物の中性子散乱と超音波測定を中心に共同研究を進めた。中性子散乱は、国内の J-PARC と米国の SNS を用いた。中性子源の停止に伴うビームタイム不足のため、研究はやや遅れ気味だったが、幸い、最終年度終了までに実験データを取得するところまで到達できた。超音波測定は、格子の特性からスピン格子結合を検知するプローブであると同時に、弾性特性というマクロ物性として位置づけられる。

以下、現在までの知見を報告する。

4. 研究成果

ZnFe₂O₄ と MgV₂O₄ の二つを報告する。

1) ZnFe₂O₄

本系では、Fe³⁺イオン (d^5 : $S = 5/2$, 軌道自由度と L は無い) がフラストレーションの舞台となるパイロクロア格子を占める。これまで、2 meV 以下の低エネルギー領域について、詳細な中性子研究が報告されている [5]。第 1 近接相互作用は強磁性 (四面体内)、第 3 近接相互作用 (四面体間) は反強磁性であり、後者がフラストレートしている。また、 Q 相関 (波数ベクトル Q 空間における中性子散乱強度分布) は (111) 面の一つであるカゴメ面上に形成される 12 量体モデルで良く表される。さらに、少なくとも 1.8 K でも磁気秩序を示さない。本研究では Ref. [5] の単結晶と同一試料または同一のバッチから得られた試料を用いた。

まず、超音波測定では [6]、100 K 以下で弾性定数の急速なソフトニングが観測された。このソフトニングは、非磁性スピネルでは観測されず、したがってスピン系 (スピン秩序は存在しないのでスピン励起) が格子系に影響を及ぼすことを示す。また、ソフトニングの度合いは、(111) の対称性である弾性定数テンソル C_{44} において最も顕著であった。これは、スピン分子 12 量体モデルと一致する。さらに、ソフトニングは数 K 程度で極小を示し、これは、熱活性化された 2 meV 以下の何らかの励起準位と格子系が結合するというモデルで説明できる。本系においてその励起はスピン励起と考えるのは妥当であろう。

次に、中性子散乱では [7]、新たに 10 meV (温度に換算して約 100 K) に離散準位を発見した (図は示していない)。その代表的な Q 相関データを図 2(a) に示す。1 逆格子ユニットよりも広がる散漫散乱が観測され、これは相関長が極めて短いことを意味する。また、図 2(b) に示すように、この Q 相関の特徴は、反強磁性最近接 2 量体または反強磁性最近接 4 面体 (2-up 2-down の 4 量体) という単純なスピン分子モデルで良く捉えられる (両者の模様はほぼ同じ)。さらに、このモデルは、強磁性の第 1 近接相互作用に反する高エネルギー励起モードである。よって、逆に、100 K 以下ではエネルギー的に、熱揺らぎでスピン相関を引きちぎるこのモードを生成しにくくなり、即ち、(動的且つ短距離の) スピン相関が発達する。同時に、弾性定数のソフトニングが始まる。したがって、二つの現象は温度低下と共に一体として成長すると考えられる。

これまで、本系では、中性子散乱によるスピンの空間相関の温度変化から、スピン間相互作用が 100 K 以下で急速に変化することが示唆され、その起源は未解決の問題であった [5]。今回の中性子と超音波の結果は、この問題にスピン格子結合の活性化という解釈を与えることになる。

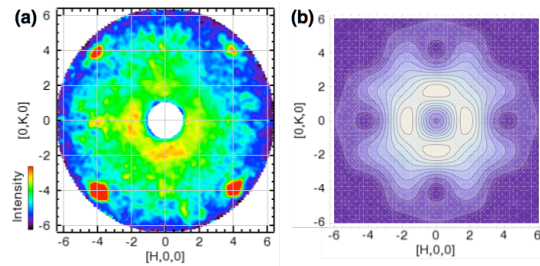


図 2. ZnFe₂O₄ において新たに発見した 10 meV 励起に対する (a) 実験結果と (b) モデル計算結果。 $hk1/2$ 面を例示した。(a)において、(200), (020), (-200), (0-20) に散乱強度の増加が観測され、(b)において、この特徴が再現される。

2) MgV₂O₄

本系では、V³⁺イオン (d^2 , $S = 1$, 軌道自由度あり) がパイロクロア格子を構成する。試料依存性があり、正確な組成のストイキオメトリックな試料は、軌道秩序と磁気秩序の二つの転移点を示す [8]。また、中性子散乱により、最低温で約 10 meV にスピン分子を思わせる離散準位が観測されるのだが、その空間相関は磁気秩序の鎖型の部分構造であり、スピン分子は発見されていない [9]。一方、Mg が数%過剰の試料では、二つの転移点は消失し、 $T_F = 13$ K 付近に比熱異常を伴わない磁化率異常を示す [8]。また、中性子非弾性散乱の報告はない。本研究では、磁気秩序を示さない後者の試料を選定した。

超音波測定において [10]、少なくとも 150 K 以下で、やはり弾性定数の急速なソフトニングが始まり、30 K から 80 K の間で極小を示した。磁気秩序化する試料では観測された大きな動的スピン Jahn-Teller 効果 (磁気秩序化の前駆現象) も観測されなかった。また、ソフトニングの度合いは、測定した弾性定数テンソルにおいても同程度であった。以上の結果は、MgCr₂O₄ [4] や ZnFe₂O₄ [6] と同様、スピン励起がスピン格子結合を伴って格子系に影響を与えたことを強く示唆する。ただし、そのスピン励起の対称性は明確ではない。

そこで、中性子散乱により [11]、スピン励起を測定したところ、図 3(a) と 3(b) に示すように、磁気秩序を示す試料に現れた 10 meV の離散準位は完全に消失し、エネルギー増加と共に Q 幅が少しずつ広がるスペクトル構造が観測された。この構造は少なくとも 30 meV でも続く (図は示していない)。また、 T_F 以上ではギャップレスの準弾性散乱であり、 T_F 以下で 2 meV 弱のギャップが開く。

方向分解した Q 相関を図 3(c) に示す (エネルギー依存性は見られない; 図は示していない)。この強度分布の様子は、図 3(d) に示すように、反強磁性最近接 2 量体または 4 面体という単純なスピン分子モデルと良く再現される。また、このモデルは比較的等方的であり、超音波実験において特定の対称性を得られなかったことと一致する。

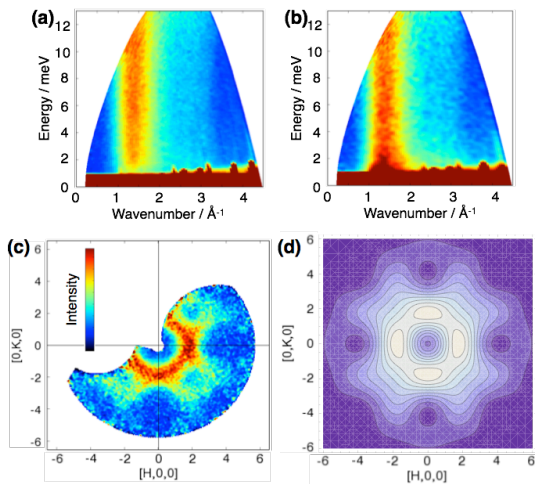


図 3. MgV_2O_4 の (a) 4 K と (b) 15 K における方向平均データ。 $h k 1/2$ 面における (c) 実験結果と (d) モデル計算結果。

以上、磁気秩序を抑えた MgV_2O_4 において、中性子と超音波の組み合わせにより、スピン格子結合を伴うスピン分子励起を観測することに成功した。また、分散準位ではないスピン励起 [図 2(b)] は、重い電子を伴う電気伝導性 V スピネル系 LiV_2O_4 と同様であり [12]、現在、関連性を調査中である。

3) まとめ

スピネル酸化物の中性子と超音波測定により、様々な角度から、スピン分子がスピン格子結合を伴う証拠を得た。スピン格子結合がスピン分子を形成するという理論研究もある [12]。今後、実験・理論共に、スピン格子系ないしはスピン格子分子として研究が発展すると期待される。また、スピン分子が、弾性特性というフォノン物性に反映されることを、複数の事例において示すことができた。特に、V 系では、30 meV 以上 (エネルギーを温度に換算して室温以上) にまでスピン分子が存在することから、スピン分子励起を室温以上の物性に反映させる道筋を得たことになろう。

参考文献

- [1] K. T. *et al.*, *PRL* **101**, 177401 (2008).
 [2] K. T. *et al.*, *PRL* **110**, 077205 (2013);
 K. T. *et al.*, *PRB* **84**, 054405 (2011) 等.
 [3] T. Watanabe *et al.*, *PRB* **86**, 144413 (2012).
 [4] H. D. Zhou *et al.*, *PRB* **87**, 174436 (2013).
 [5] K. Kamazawa *et al.*, *PRB* **68**, 024412 (2003);
 Y. Yamada *et al.*, *PRB* **66**, 064401 (2002);
 K. Tomiyasu *et al.*, *JPSJ* **80**, SB024 (2011).
 [6] T. Watanabe *et al.*, *PRB* **92**, 1774420 (2015).
 [7] K. Tomiyasu *et al.*, in preparation.
 [8] A. T. M. Nazmul Islam *et al.*, *PRB* **85**, 024203 (2012).
 [9] S.-H. Lee *et al.*, *PRL* **93**, 156407 (2004); E. M. Wheeler *et al.*, *PRB* **82**, 140406(R) (2010).

- [10] T. Watanabe *et al.*, *PRB* **90**, 100407(R) (2014).
 [11] K. Tomiyasu *et al.*, in preparation.
 [12] O. Tchernyshyov *et al.*, *PRL* **88**, 067203 (2002).

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 6 件)

- ① 富安 啓輔, “フラストレート磁性体のスピンドYNAMIX -スピネル酸化物にひそむスピンの分子たち-”, *Radioisotopes* **65**, 23-33 (2016). 査読有り. doi: 10.3769/radioisotopes.65.23
- ② S. Torigoe, Y. Ishimoto, Y. Aoishi, H. Murakawa, D. Matsumura, K. Yoshii, Y. Yoneda, Y. Nishihata, K. Kodama, K. Tomiyasu, K. Ikeda, H. Nakao, Y. Nogami, N. Ikeda, T. Otomo, and N. Hanasaki, “Observation of all-in type tetrahedral displacements in nonmagnetic pyrochlore niobates”, *Phys. Rev. B* **93**, 085109 (2016). 査読有り. doi: 10.1103/PhysRevB.93.085109
- ③ 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 (2015). 査読有り. doi: 10.1103/PhysRevB.92.174420
- ④ R. Kajimoto, K. Tomiyasu, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, Y. Inamura, and T. Okuda, “Development of Spin Correlations in the Geometrically Frustrated Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet CuCrO_2 ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 074708-1-6 (2015). 査読有り. doi: 10.7566/JPSJ.84.074708
- ⑤ K. Tomiyasu, T. Sato, and S. Orimo, “Estimation of Bonding Nature Using Diamagnetic Susceptibility”, *Chemical Communications* **56**, 8691-8694 (2015). 査読有り. doi: 10.1039/c5cc02351c
- ⑥ K. Tomiyasu, K. Iwasa, H. Ueda, S. Niitaka, H. Takagi, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, Y. Inamura, K. Nakajima, and K. Yamada, “Spin-Orbit Fluctuations in Frustrated Heavy-Fermion Metal LiV_2O_4 ”, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 236402-1-5 (2014). 査読有り. doi: 10.1103/PhysRevLett.113.236402

[学会発表] (計 11 件)

- ① Evelyn Sinaga, Keisuke Tomiyasu, Kazuaki Iwasa, Tsutomu Nojima, Hironori Nakao, Youichi Murakami, “Characterization of molecular spin-state magnets in LaCoO_3 with light Ni and Sr substitution”, 日本物理学会秋季大会 (2015 年 09 月) 大阪市大.
- ② 巢山和哉, 岩佐和晃, 富安啓輔, 佐賀山基, 佐賀山遼子, 中尾裕則, 熊井玲児, 村上洋一, “ $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{Ce, La}$) の構造相転移”, 日本物理学会秋季大会 (2015 年 09 月) 大阪市大.
- ③ 大友優香, 岩佐和晃, 富安啓輔, 佐賀山基, 佐賀山遼子, 中尾裕則, 熊井玲児, 村上洋一, “ $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{Ce, La}$) の放射光 X 線による単結晶構造解析”, 日本物理学会秋季大会 (2015 年 09 月) 大阪市大.
- ④ 石橋広記, 下野聖矢, 富安啓輔, Sanghyun Lee, 河口彰吾, 岩根啓樹, 鳥居周輝, 神山崇, 久保田佳基, “バナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 の超高分解能粉末中性子回折”, 日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年 03 月), 早稲田大 (東京) .
- ⑤ 鳥越秀平, 青石優平, 村川寛, 松村大樹 A, 吉井賢資, 米田安宏, 樹神克明, 池田一貴, 大友季哉, 富安啓輔, 中尾裕則, 野上由夫, 花咲徳亮, “パイロクロア型ニオブ酸化物における Nb 四面体の電荷クラスター状態の探索”, 日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年 03 月), 早稲田大 (東京) .
- ⑥ 富安啓輔, 小山俊一, 綿引正倫, 佐藤美嘉, 西原和貴, 小野寺貢, 岩佐和晃, 野島勉, 山崎裕一, 中尾裕則, 村上洋一, “ Te^{6+} 置換による電子ドーピング LaCoO_3 系におけるスピン状態ブロックード”, 日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年 03 月), 早稲田大 (東京) .
- ⑦ K. Tomiyasu, S. Koyama, M. Watahiki, M. Sato, K. Nishihara, M. Onodera, K. Iwasa, T. Nojima, Y. Yamasaki, H. Nakao, and Y. Murakami, “Spin-state blockade in Te^{6+} -substituted electron-doped LaCoO_3 ”, APS March Meeting (2015 年 03 月), Henry B. Gonzalez Convention Center (San Antonio, USA).
- ⑧ 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”, 日本物理学会秋季大会 (2014 年 09 月) 中部大 (春日井市) .
- ⑨ 大友優香, 岩佐和晃, 富安啓輔, 河村聖子, 中島健次, 佐賀山遼子, 中尾裕則, 熊井玲児, 村上洋一, “単結晶 $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{Ce, La}$) の X 線・中性子線による研究”, 日本物理学会秋季大会 (2014 年 09 月) 中部大 (春日井市) .
- ⑩ 富安啓輔, 岩佐和晃, 植田浩明, 新高誠司, 高木英典, 河村聖子, 菊池龍弥, 稲村泰弘, 中島健次, 山田和芳, “重い電子を示すフラストレーション系 LiV_2O_4 におけるスピン揺らぎ”, 日本物理学会秋季大会 (2014 年 09 月) 中部大 (春日井市) .
- ⑪ 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”, 日本物理学会秋季大会 (2014 年 09 月), 中部大 (春日井市).

[その他]

ホームページ等

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

http://www.phys.tohoku.ac.jp/research-fields/cme1/materials_structure/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富安 啓輔 (KEISUKE TOMIYASU)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20350481

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし