

# パイロクロア格子スピン系の新規磁場誘起相

## Novel Field-Induced Transitions Found in Spin Systems on Pyrochlore Lattices

植田浩明

京都大学大学院理学研究科

H. Ueda

Graduate School of Science, Kyoto University

We have investigated magnetic properties of two series of spin systems on pyrochlore lattices, chromium spinels and pyrochlore fluorides with 3d transition metal ions. For chromium spinels, we found novel field-induced magnetic phases with three-up and one-down spin arrangement. This type of magnetic structures are stabilized with a help of lattice distortions. Similar field-induced phase is found in a pyrochlore fluoride.

### 1. はじめに

本稿では、私が近年取り組んでいる、2種類のフラストレート磁性体について紹介したい。一般の磁性体は、低温において磁気秩序を形成するが、通常この磁気構造は他の磁気配列よりも際立って安定である。一方、フラストレート磁性体では多くの考えられる磁気構造がエネルギー的に近い位置にあるので、磁場などの外場によって、影響を受けやすい。これから紹介する磁性体は、幾何学的フラストレーションの効果によって、強い磁場を印加することによって新規な磁気転移を示すものである。

反強磁性体には、隣り合うスピンの反対向きに並ぼうとする力が働いており、低温で反対向きのスピンの交互に配列して磁気秩序を形成する。しかし、スピンの正三角形の構造に配置していると、スピンの交互に並ぶことができないため、磁気秩序が抑制される。このような作用は、幾何学的フラストレーションと呼ばれ、古くから盛んに研究されてきた。近年、新規な基底状態や顕著な外場応答の観点から、再び着目されて盛んに研究が行われている。私は、中でもこの後者の特性に着目している。

幾何学的フラストレーションの舞台になる格子で、完全にボンドが等価なものとしては、二次元では三角格子やカゴメ格子が、三次元ではハイパーカゴメ格子やパイロクロア格子が有名である(図1)。三角格子は正三角形が辺を共有して、カゴメ格子やハイパーカゴメ格子は正三角形が頂点を共有してネットワークを作っているのに対して、パイロクロア格子は正四面体が頂点を共有している。個人的には、対称性が高い物質が好きなので、三次元格子の中でパイロクロア格子を中心に研究を行っている。ところが、幾何学的フラストレーションの効果が現れるような、パイロクロア格子上の反強磁性体は意外に少ないのである。

スピンアイスなどで良く知られているパイロクロア酸化物  $A_2B_2O_7$  では、A 副格子および B 副格子がそれぞれパイロクロア格子を形成しているが、磁気相互作用が強磁性的な場合がほとんどである。A サイトには、希土類や水銀などの大きなイオンが入り、スピンアイスでは A サイトの希土類イオンがインまたはアウトの方向を向きやすいことに起因する現象であり、反強磁性による幾何学的フラスト

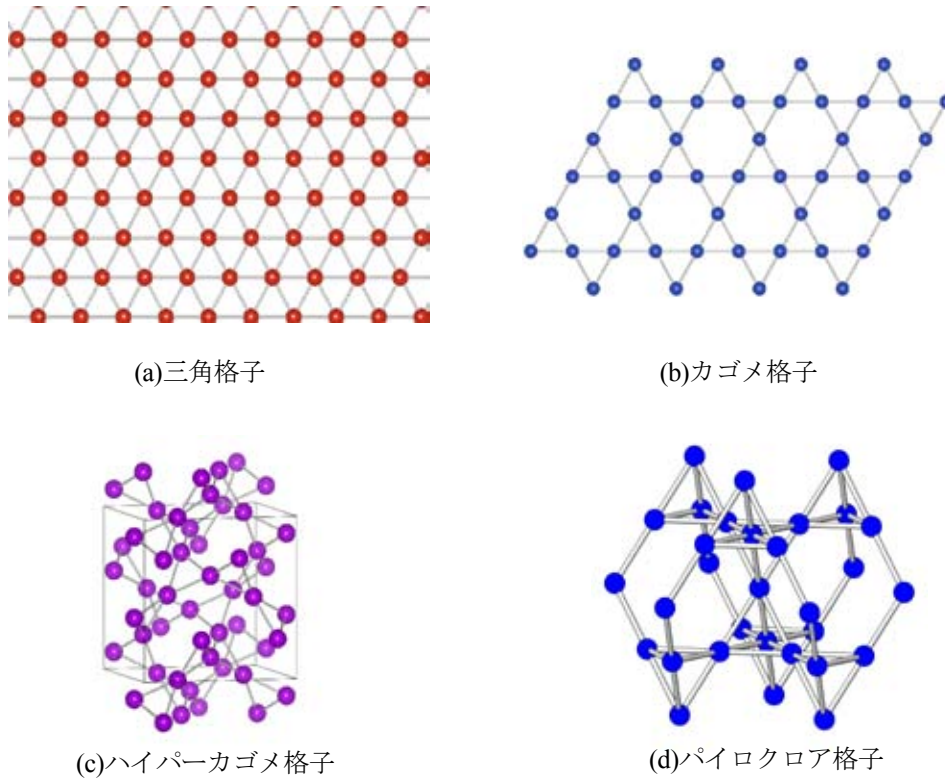


図 1. フラストレーション格子

レーションとは異なる。B サイトには+4 や+5 の高い原子価を取ることのできる Ti や 4d または 5d 遷移金属原子が入るが、これらは非磁性であったり、伝導性を引き起こすことが多い。また、B サイトに 3d 遷移金属が入るものとしては、V, Cr, Mn のものが知られているが、そのほとんどが強磁性である。

別のパイロクロア格子を持つ物質としては、スピネルがよく知られている。スピネル  $AB_2X_4$  では、B 副格子がパイロクロア格子となっており、3d 遷移金属を含むものが多く知られているが、相互作用が強磁性的であったり、軌道の寄与などのために磁気相互作用の効果が覆い隠されてしまっているものが多い。

このように、理想的な系に乏しいパイロクロア格子であるが、比較的理想的に近いパイロクロア反強磁性体として、私は二つの物質群に着目している。一つは、クロムスピネル酸化物であり、もう一つは、パイロクロア弗化物である。以下にそのそれぞれについて紹介したい。

## 2. クロムスピネル酸化物

スピネル構造をもつ化合物の中で、もっとも有名なものは、磁鉄鉱であろう。おそらく人類が最初に手にした磁石は、磁鉄鉱でできていたと考えられており、磁性の研究のきっかけになった物質である。この非常に古くから知られているスピネルは、近年フラストレーションの観点からも再び注目されるようになったのである。

スピネル構造は、B サイトを取り出すとパイロクロア格子となるため、フラストレーションの舞台となり得る。しかし、その中でフラストレーションの効果が低温まで残っているものは少ない。

まず、ほとんどのスピネル化合物は軌道の自由度等のために、比較的高温で何らかの秩序状態を形

成してしまう。また、Bサイトのイオンに軌道の自由度の無いものには鉄とクロムがあるが、鉄スピネルの相互作用はむしろ強磁性的で、反強磁性的なものはクロムしかない。

亜鉛とマグネシウムのクロムスピネルについては、古くから様々な研究が行われていた。その他にも、カドミウムおよび水銀の系が報告されていたが、あまり研究されていなかった。イオン半径の大きいカドミウムや水銀では、磁性イオン間の距離が大きくなるために、反強磁性相互作用が弱くなり、外場に対して応答しやすくなる。私は、カドミウムおよび水銀の系に着目し、これらに強磁場を印加することによって、新たな種類の磁気転移を発見した(図2上)。さらに、亜鉛の系でも非常に高い磁場で磁気転移の存在を確認した(図2下)。この磁気転移の特徴は、クロムの半分の磁化のところ、非常に広い磁化プラトーを持つことである。これまでに、 $\text{HgCr}_2\text{O}_4$ では10T[1]、 $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ では28T[2]、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ では120T[3]において磁化プラトーへの磁気転移を示すことを報告している(図2)。

この半分の磁化は、正四面体の四つのスピンのうち、三つが磁場と平行に、一つが磁場と反平行になることによって説明できる(図3)。実際、このような磁気構造が実現していることが、中性子回折[4,5]によって確かめられている。しかし、物事はそう単純ではない。フラストレーションがある反強磁性体は、その基底状態に無数の縮退を持つ。磁場を印加しても、この無数の縮退は残り、特定の磁気構造が安定化されることはない。縮退を解くためには、何らかの別の相互作用が必要である。

理論的な研究から[6]、本系ではスピン格子相互作用が重要な働きをしており、これによって磁場と平行または反平行のスピンが安定化することが提案された。実験的には、磁気転移に伴って、格子が歪んでいることが示され[4,7,8]、磁気構造がスピン格子相互作用を通して安定化されていることが明らかになった。

さらに、その配置にはさらにその正四面体間の配置の仕方に自由度があり、まだ無数の縮退が残っている。水銀とカドミウムのスピネルにおいては、半磁化相で図3のような配置が実現していることが判明している。これは、次近接相互作用または量子揺らぎによって、この磁気配置がもっとも安定になるためであると考えられている[9]。

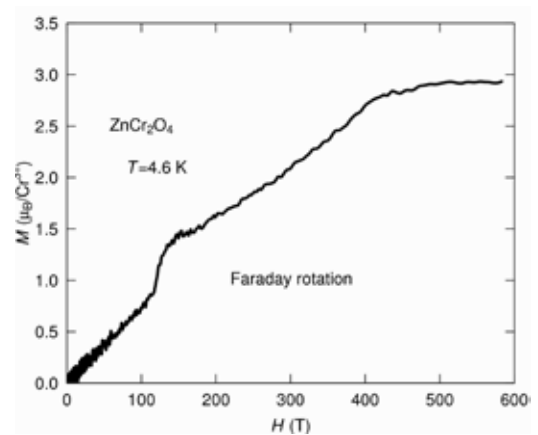
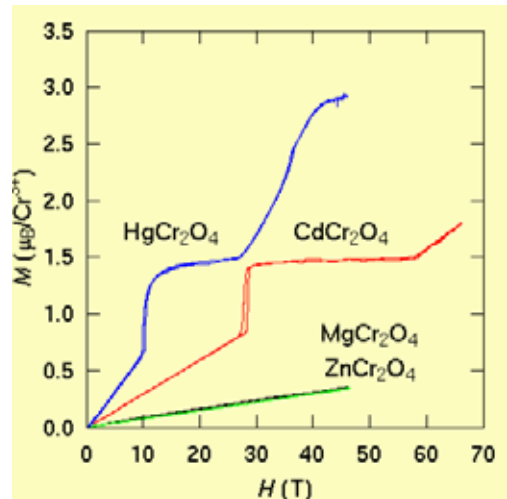


図2. クロムスピネルの磁化過程と半磁化プラトー

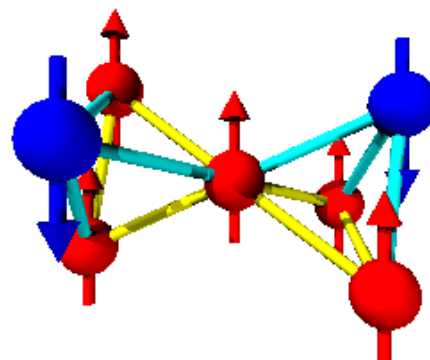


図3. 四面体 3up-1down 構造と隣り合う四面体の配置

### 3. パイロクロア弗化物

上記のような磁気転移を系統的に研究するために、クロム以外の 3d 遷移金属からなるパイロクロア格子で、反強磁性的なものを探している過程で、パイロクロア弗化物に注目した。先に述べたように、パイロクロア酸化物  $A_2B_2O_7$  には、3d 遷移金属を含むものがほとんど無い。この一つの理由は、B サイトが+4 価や+5 価と高原子価であるためと言える。一方、フッ化物では、3d 遷移金属のパイロクロア格子を実現することができる。フッ素の原子価は-1 と酸素の-2 に比べて小さいため、陽イオンの価数が小さくなる。以下に説明するパイロクロア弗化物  $A_2B_2F_6X$  ( $A=Cd,Hg, X=O,S$ ) では、A も B も+2 となり、B サイトに磁性イオンとして Fe,Co,Ni 等の二価の 3d 遷移金属イオンが入り、パイロクロア格子を形成する。この系は、パイロクロア格子としては珍しく、3d 遷移金属原子からなるものであり、新たな幾何学的フラストレーションの理想的な舞台となり得るのでは無いかと期待している。ちなみに、「パイロクロアフッ化物」だと、区切りが分かりにくいので、ここでは「パイロクロア弗化物」と表記することにする。

この系は、1970 年代にフランスのグループが初めて合成の報告をし[10]、その中の  $Hg_2Cu_2F_6S$  については 2007 年に名古屋大のグループが着目して研究を行っていたが[11]、私の知る限りその後これらに関する報告は無い。研究を始めた当初は市販のフッ化物の原料の純度が低いなど、いろいろな苦勞をしたが、一連の化合物の多結晶体の合成、さらにカドミウム系では図 4 のような単結晶の作成に成功した。

現在、これらの物質の研究が進行中であるが、いずれの化合物も反強磁性相互作用が支配的であり、フラストレーションの舞台として適していることが分かった。しかし、カドミウムの化合物では、二価のカドミウムイオンが二価の遷移金属サイトを置換していることが判明した。つまり、カドミウム系は、多少欠損の入ったパイロクロア格子であり、完全には理想的とは言えない。一方、水銀は八面体六配位の遷移金属サイトには化学的に入り難いので、水銀系では化学的に純良な試料が期待できる。

詳細は省略するが、 $Cd_2Fe_2F_6S$  においては、クロムスピネルの磁気転移と類似した転移が観測されており、この磁気転移は、クロム以外の磁性イオンでも起こることが示された。他のカドミウム化合物では磁気転移は見つかっていないが、カドミウムの置換の影響や、磁性イオンの特性の違いなど、その原因はこれからの研究で明らかにして行きたいと考えている。



図 4. フラックス法で作成したパイロクロア弗化物の結晶 (左から  $Cd_2Fe_2F_6S$ ,  $Cd_2Co_2F_6S$ ,  $Cd_2Ni_2F_6S$ )

### 4. おわりに

ここでは、磁気転移を示す系について、大筋をごく簡単に紹介しましたが、より詳細には参考文献等を見ていただきたい。なお、これらの研究は、理化学研究所に在籍したときから始まり、主に物性研究所の上田寛研に在籍中に行ったものです。その間には、多くの共同研究者の方々にお世話になりました。これらの方々に感謝致します。

### 参考文献

- [1] H. Ueda, H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. 94, 047202 (2005).
- [2] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto, and Y. Ueda, Phys. Rev. B 73, 094415 (2006).

- [3] E. Kojima, A. Miyata, Y. Motome, H. Ueda, Y. Ueda, and S. Takeyama, *J. Low Temp. Phys.* 159, 3 (2010).
- [4] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, *Nature Physics* 3, 397 (2007).
- [5] M. Matsuda, K. Ohoyama, S. Yoshii, H. Nojiri, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. J. A. Rikken, L.-P. Regnault, S.-H. Lee, H. Ueda, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 104, 047201 (2010).
- [6] K. Penc, N. Shannon, and H. Shiba, *Phys. Rev. Lett.* 93, 197203 (2004).
- [7] Y. Tanaka, Y. Narumi, N. Terada, K. Katsumata, H. Ueda, U. Staub, K. Kindo, T. Fukui, T. Yamamoto, R. Kammuri, M. Hagiwara, A. Kikkawa, Y. Ueda, H. Toyokawa, T. Ishikawa, and H. Kitamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 043708 (2007).
- [8] T. Inami, K. Ohwada, M. Tsubota, Y. Murata, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, H. Ueda and Y. Murakami, *J. Phys.: Conf. Ser.* 51, 502 (2006).
- [9] D. L. Bergman, R. Shindou, G. A. Fiete, and L. Balents, *Phys. Rev. Lett.* 96, 097207 (2006).
- [10] J. Pannetier, Y. Calage, and J. Lucas, *Mat. Res. Bull.* 7, 57 (1972).
- [11] S. Kawabata, Y. Yasui, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 084705 (2007).

#### 著者略歴



植田 浩明 (Hiroaki UEDA)

京都大学理学研究科化学教室 准教授

2002年 東京大学大学院 博士(工学)

2002年 理化学研究所 協力研究員

2004年 東京大学物性研究所 助手

2010年 京都大学大学院理学研究科 准教授(現職)