

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目：スピネル型Co酸化物における幾何学的
フラストレーションと反強磁性秩序の融解

Geometrical Frustration and Melting of Antiferromagnetic Ordering
in Spinel-type Co Oxides

指導教員： 高木 英典 教授



学籍番号： 46126

氏名： 鈴木 智之

平成 18 年 1 月

目次

はじめに	4
第 1 章 背景	5
1.1 幾何学的フラストレーション	5
1.1.1 幾何学的フラストレーションの概念	5
1.1.2 現実の系における幾何学的フラストレーション	7
1.1.3 幾何学的フラストレーション系におけるエキゾチックな物性	8
1.2 スピネル化合物 AB_2X_4	9
1.2.1 スピネル化合物の結晶構造	9
1.2.2 スピネル化合物における金属サイト間の disorder	9
1.2.3 スピネル化合物における 2 つの金属イオンサイト	10
1.3 スピネル化合物の A サイトにおけるフラストレーション	11
1.3.1 フラストレーションの分類	11
1.3.2 J_1 - J_2 のフラストレーション	11
1.3.3 A サイトフラストレーション	12
第 2 章 目的	16
2.1 A サイトフラストレーションの候補物質	16
2.2 新奇スピン物性探索の戦略	17
第 3 章 実験方法	18
3.1 スピネル酸化物 AB_2O_4 の合成	18
3.2 粉末 X 線回折による評価	19
3.3 帯磁率の測定および解析	20
3.4 比熱の測定および解析	20
第 4 章 結果と考察	22
4.1 正スピネル $CoRh_2O_4$ の磁気物性	22
4.1.1 粉末 X 線回折による多結晶の評価	22
4.1.2 帯磁率	23
4.1.3 比熱	24
4.2 正スピネル Co_3O_4 の磁気物性	25
4.2.1 粉末 X 線回折による多結晶の評価	25
4.2.2 帯磁率	25
4.2.3 比熱	26
4.3 $CoAl_2O_4$ におけるサイト間 disorder の制御	28
4.4 $CoAl_2O_4$ のサイト間 disorder に依存する磁気物性	30
4.4.1 帯磁率	30
4.4.2 比熱	32
4.5 CoB_2O_4 ($B = Rh, Co, Al$) におけるフラストレーションと反強磁性秩序の融解	36

4.5.1	磁気物性のフラストレーション因子に対する依存性	36
4.5.2	フラストレーションの制御による磁気的量子臨界点へのアプローチ	37
4.6	正方晶 CuRh_2O_4 のフラストレーション	38
4.6.1	粉末 X 線回折による多結晶の評価	38
4.6.2	帯磁率	39
4.6.3	幾何学的な変化とフラストレーションの関係	39
第 5 章	総括	41
5.1	スピネル化合物における A サイトの幾何学の特異性	41
5.2	フラストレーションを利用した量子物性へのアプローチ	41
5.3	本論文の意義と今後の物性開発における展望	42
	謝辞	43
	参考文献	43

はじめに

あらゆる気体が低温では液体となり、液体はゆっくり冷やせば原子が周期的に並んだ固体になる。唯一の例外は量子液体と呼ばれるヘリウムであり、低温まで無秩序な液体状態を保ち、絶対零度近傍において超流動という神秘的な現象を示す。一方で、固体中のスピンも、高温では気体のように乱雑になっていたものが、温度を下げると固体のようにスピンの周期的に並んだ秩序状態になる。スピンの秩序化を絶対零度まで抑えることによって生じるとされる新たな量子物性は、多くの研究者の興味を引き付けている。例えば、1973年にAndersonによって予言された三角格子における Resonating Valence Bonds 状態は、ヘリウムのような例外に対応するスピンの量子液体状態とも呼べる状態である。このような状態が現実の系で本当に存在するのかが検証するための物質探索は最近に至るまで継続して行われている。スピンの秩序化を抑制するための方法の一つが、三角格子やパイロクロア格子上で実現される幾何学的フラストレーションである。これらの格子では正三角形の格子点上にスピンの配列するので、すべての最近接スピン対を反強磁性的に並べることは不可能である。幾何学的フラストレーション系ではスピン液体やスピニアイスなど非常に興味深いスピン物性が発見されている。

本研究では、スピネル構造の A サイトが三角格子やパイロクロア格子とは異なる新たな幾何学的フラストレーション格子を組むことに着目し、新奇なスピン物性の探索を試みた。その結果、フラストレーションの制御により磁気的量子臨界点にアプローチするという新たな物性制御の手法を開発し、量子臨界点直前の反強磁性体を見出した。

本論文の構成を以下に述べる。第1章「背景」では、まず本研究の背景として重要な概念である幾何学的フラストレーションと、それを実現する舞台であるスピネル化合物の結晶構造上の特徴について述べる。そして最後に、本研究の主題となるスピネル化合物の A サイトにおけるフラストレーションについて述べる。第2章「目的」では本研究の目的と具体的な戦略について述べる。第3章「実験方法」では、物質合成から測定に至るまでの具体的な実験方法と、測定結果の解析手法について述べる。第4章「結果と考察」では、本研究で扱ったそれぞれの物質についての実験結果を述べ、特にフラストレーションの最も強い CoAl_2O_4 が磁気的量子臨界点直前の反強磁性体であることを述べる。最後に、第5章「総括」において本研究のまとめと今後の展望を述べる。

第1章 背景

本研究では、スピネル構造の A サイトにおける幾何学的フラストレーションを利用してスピン秩序を抑制することにより、新奇なスピン物性の探索を行う。幾何学的フラストレーション系は、秩序化の抑制による新奇な基底状態の出現や、フラストレーション (相互作用の競合) を無理やり解消しようとして起こる電子や格子の新奇な相転移の舞台として知られている。本章では、幾何学的フラストレーションとは何か、そしてスピネル化合物の A サイトにおけるフラストレーションにはどのような特徴があるのかについて述べる。まず、1.1 節では幾何学的フラストレーションの概念について述べる。次に 1.2 節では本研究における幾何学的フラストレーションの舞台であるスピネル化合物について述べる。最後に 1.3 節では、本研究の主題であるスピネル化合物の A サイトにおけるフラストレーションについて述べる。

1.1 幾何学的フラストレーション

1.1.1 幾何学的フラストレーションの概念

正三角系の格子点上に反強磁性的な相互作用を持つ Ising スピンを配列することを考える。正三角系の3つの格子点をそれぞれ a サイト、 b サイト、 c サイトと呼び、Ising スピンの上向きの状態を1、下向きの状態を0と書くことにする。そして、 a サイト、 b サイト、 c サイトがそれぞれ1、0、1であるスピン配列を $(1, 0, 1)$ のように書く。

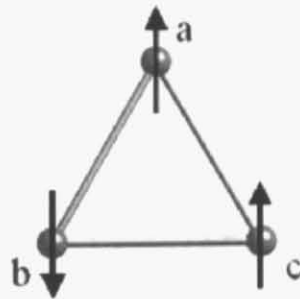


図 1: $(1, 0, 1)$ 配列.

正三角系の格子点上の全ての最近接スピン対を反強磁性的に並べることは不可能であることはすぐわかる。例えば、図1のスピン配列では a - b サイト間、 b - c サイト間は上向きと下向きのスピンの反強磁性的な対を作っているが、 c - a サイト間は両方上向きの強磁性的な対を作っている。

フラストレーションとは、相互作用の競合のことをいい、この単純化した系においては a - b サイト間、 b - c サイト間、 c - a サイト間の反強磁性的な相互作用が競合している。この系においては、格子点が正三角系上にあるという幾何学的な条件がフラストレーションの働く原因となっており、このような場合を幾何学的フラストレーションと呼ぶ [1]。幾何学的フラストレーション系では、最もエネルギー的に安定なスピン配列が1通りに決まらず、基底状態が縮退する。

交換相互作用 J によるエネルギー U は次のように書ける。

$$U = -2J \sum_{i,j} S_i \cdot S_j$$

この系において最もエネルギーの低いスピン配列は、図 2 に示す $(1, 1, 0)$ 、 $(1, 0, 1)$ 、 $(1, 0, 0)$ 、 $(0, 1, 1)$ 、 $(0, 1, 0)$ 、 $(0, 0, 1)$ の 6 通りである。基底状態は 1 つのスピン配列に定まらず、6 重縮退する。

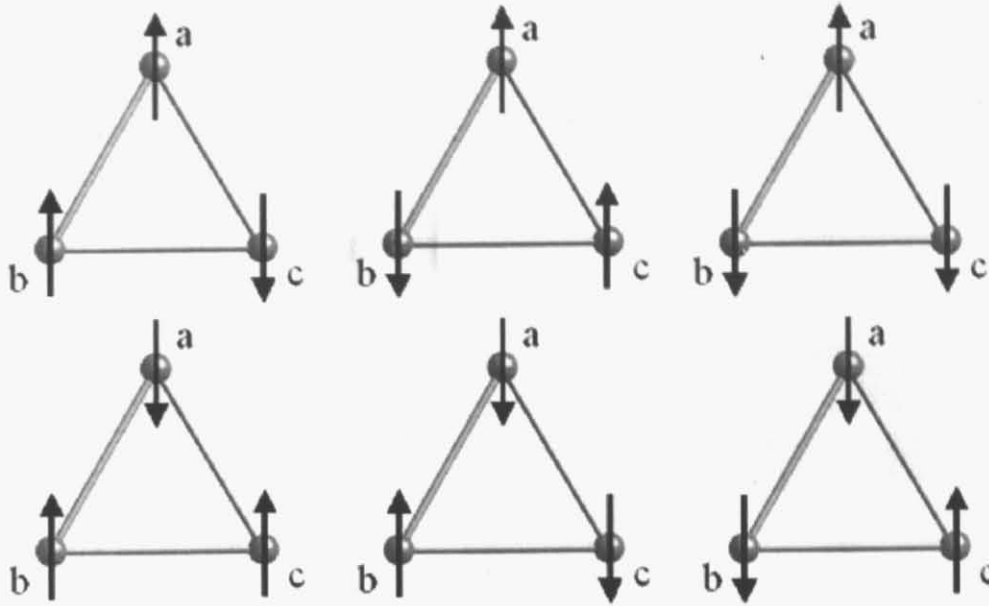


図 2: 6 重縮退した最安定スピン配列.

幾何学的な条件が変われば、系の基底状態は変わりうる。例えば、正三角系ではなく b - c サイト間が a - b サイト間と c - a サイト間よりも短い二等辺三角形を考える。この場合、 i - j サイト間の相互作用を J_{ij} と書くことにすると $|J_{bc}| > |J_{ab}|, |J_{ca}|$ となるので、図 3 に示すように、最もエネルギーの低いスピン配列は $(1, 1, 0)$ 、 $(0, 1, 0)$ 、 $(1, 0, 1)$ 、 $(0, 0, 1)$ の 4 通りとなる。

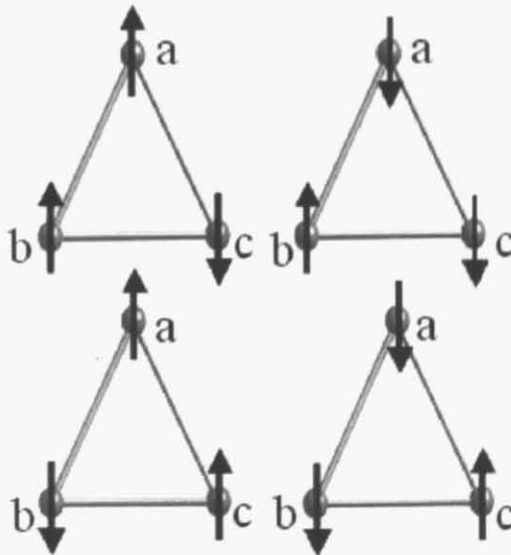


図 3: 二等辺三角形上で 4 重縮退した最安定スピン配列.

これらのスピン配列では、必ず b - c サイト間は反強磁性的なスピン対を作っており、フラストレーションが部分的に解消されているといえる。現実の幾何学的フラストレーション系においても、構造変態を伴う相転移によってスピンフラストレーションを解消する例は多い。

1.1.2 現実の系における幾何学的フラストレーション

図4に示す三角格子、カゴメ格子、パイロクロア格子は代表的な幾何学的フラストレーション格子である。どの格子も正三角形のみで構成されており、格子点上のスピンは反強磁性的な長距離秩序を形成することはできない。三角格子は、層状岩塩型 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造などの多くの結晶構造で実現されており、 LiCrO_2 などがスピンフラストレーション物質として知られている [2]。カゴメ格子に関しては、マグネトブランバイト構造において磁性イオンがカゴメ格子に配列する $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ などが知られている [3]。パイロクロア格子は、パイロクロア型構造 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の他にスピネル型構造 AB_2O_4 の B サイトでも実現することが知られている 3次元幾何学的フラストレーション格子である。

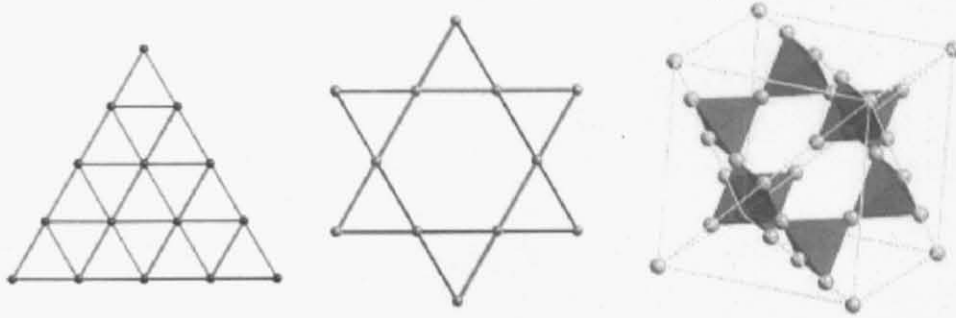


図 4: (左) 三角格子、(中) カゴメ格子、(右) パイロクロア格子。

スピンフラストレーション系では長距離的な磁気秩序が抑制されるために、磁気的な相互作用の強さを表す Curie-Weiss 温度 θ_{CW} の絶対値に比べて、実際に磁気秩序が起こる温度 T_m がかなり低くなるのが特徴である。ここで、 T_m は Néel 温度 T_N かスピングラス転移温度 T_g である。 θ_{CW} と T_m の比はフラストレーション因子 f と呼ばれ、フラストレーションの強さを評価するための指標となる。

$$f = \frac{|\theta_{\text{CW}}|}{T_m}$$

電荷のフラストレーション: Fe_3O_4

マグネタイト Fe_3O_4 における電荷のフラストレーションは幾何学的フラストレーション物性の代表例といえる。幾何学的フラストレーション研究の歴史は、1956年の前出の Anderson による Fe_3O_4 の電荷整列問題に関する研究に遡る [4]。

Fe_3O_4 は、120 K 付近で電気伝導度の急激な変化を伴う相転移 (Verwey 転移) を起こすことが知られているが、この相転移と電荷秩序との関係を最初に指摘したのが Verwey である [5]。 Fe_3O_4 では、スピネル構造の B サイトのパイロクロア格子上に Fe^{2+} と Fe^{3+} が 1:1 の割合で存在している。 Fe^{2+} は Fe^{3+} に電子を加えたものと考えることができ、 Fe^{2+} から Fe^{3+} に電子が移動するだけで Fe^{2+} と Fe^{3+} の配置が交換される。相転移温度より高温では、電子はホッピングにより自由に Fe^{3+} 上を移動するために高い電気伝導性を示すが、低温では電子が Fe サイトに局在するために電気伝導が悪くなると考えられる。電子の局在に伴い幾何学的フラストレーションの問題が生じる。

B サイトに 1:1 の割合で存在する Fe^{2+} と Fe^{3+} を最近接間クーロンエネルギーを最小にするように配列した場合に、電荷の配列が一通りに定まらずに縮退することを Anderson は指摘した。パイロクロア格子は正四面体が頂点共有して 3次元ネットワークをつくっている。各正四面体間のクーロンエネルギーは、それぞれの正四面体の平均価数が等しい場合に最低になると考えられる。このためには一つの正四面体に Fe^{2+} と Fe^{3+} が 2つずつ占有する必要がある、Anderson の条件と呼ばれる。

全 B サイト数を N 個とした場合、パイロクロア格子上に Anderson の条件を満たすように Fe^{2+} と

Fe^{3+} を配列する場合の数 W は次のようになる。

$$W = \left(\frac{9}{4}\right)^{N/4}. \quad (1.1)$$

このことは、基底状態において W 通りの状態が縮退していることを示している。パイロクロア格子上に反強磁性相互作用を持つ Ising スピンを配列する場合も、 Fe_3O_4 の電荷の場合と同じ問題が生じる。この場合は、上向きのスピンと下向きのスピンがそれぞれ Fe^{2+} と Fe^{3+} に対応する。

1.1.3 幾何学的フラストレーション系におけるエキゾチックな物性

幾何学的フラストレーション系における物性の面白さは2つの観点から見ることができる。一つ目は、絶対零度において生じるとされる量子物性である。例えば、正三角格子が無数につながっているマクロな物質を考えると、その縮退度は極めて大きく事実上無限であるといえる。このような状態は高いエントロピーを内包しているが、熱力学第3法則の教えるところでは絶対零度において完全結晶のエントロピーは0になる。もし構造相転移などによってフラストレーションを解消できなかったら、絶対零度でどのような現象が起こるのかは大きな謎である。可能性の一つとして、量子力学的な効果によって古典的には説明できないような秩序状態を形成することが考えられる。この点に関しては、1973年に Anderson による先駆的な研究があり、量子揺らぎの強いスピン $S = 1/2$ の正三角格子系において、図5のように singlet が組を変えながら時間的・空間的に揺らいでいるような基底状態である Resonating Valence Bonds (RVB) 状態が予言されている [6]。この量子スピン液体と呼ぶべき RVB 状態のモデル物質を発見しようという試みは継続して行われているが、未だに発見されていない。最近、スピン $S = 1$ の系では 0.35 K までスピンの長距離秩序が抑制される正三角格子系の NiGa_2S_4 が発見されて注目を集めている [7]。

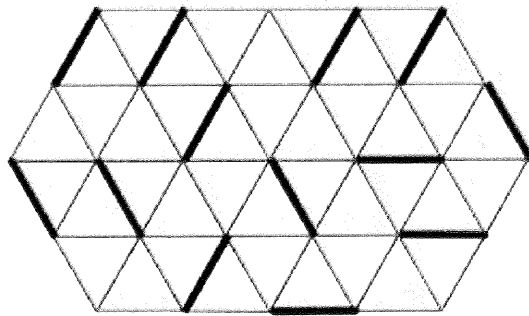


図 5: Resonating Valence Bonds 状態。

二つ目は、フラストレーションを解消するために起こる電子や格子のアクションが非常に多彩であることである。たとえ同じ格子で起こる幾何学的フラストレーションであっても、電子の持つ電荷・スピン・軌道自由度の違いによって全く異なる秩序状態を与えることが知られている。例えば、スピネル化合物の B サイトにおけるパイロクロア格子上に磁性イオンが配列したときに、 B^{3+} イオンが Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} の場合で全く異なる秩序状態をとる。量子性の強いスピン $S = 1/2$ および軌道自由度を持つ Ti^{3+} が B サイトを占有する MgTi_2O_4 では、スピンがらせん状に singlet の組を作り Valence-Bond Crystal 状態となる [8, 9]。 $S = 1$ で軌道自由度を持つ V^{3+} を B サイトに持つ ZnV_2O_4 では、スピン Jahn-Teller 歪みや軌道秩序状態などの物性が報告されている [10, 11]。軌道自由度を持たず $S = 3/2$ であるために古典的な振る舞いをすると考えられる Cr^{3+} の系では、 ZnCr_2O_4 のスピクラスタ状態 [12] や、 CdCr_2O_4 の高磁場下での磁化の Plateau 状態 [13] が観測されている。

1.2 スピネル化合物 AB_2X_4

1.2.1 スピネル化合物の結晶構造

スピネル型構造はフェライトの構造としてよく知られており、ペロブスカイト型構造と並んで代表的な結晶構造である [14, 15]。その多彩な物性は、特徴的な結晶構造に様々な電荷・スピン・軌道自由度の組み合わせを持つ遷移金属イオンを配列した場合に発現する。

スピネル化合物の一般式は AB_2X_4 である。結晶系は立方晶であり、図 6 に結晶構造を示す。A サイトと B サイトは金属イオンサイトであり、A が 2 価イオンで B が 3 価イオンであることが多い。一方で、X は酸素、硫黄、セレンなどが占有する。基本的には X イオンが fcc 格子を組み、その空隙に金属イオンが占有する。一般的に、fcc 格子の四面体空隙である A サイトは金属イオンを含むには小さすぎるので、実際の結晶では X イオンは理想的な fcc 格子から若干変位することが知られている。AX₄ の正四面体を形成する X イオンが、正四面体の対称性を保ったまま体対角線方向に同じ距離だけ変位する。

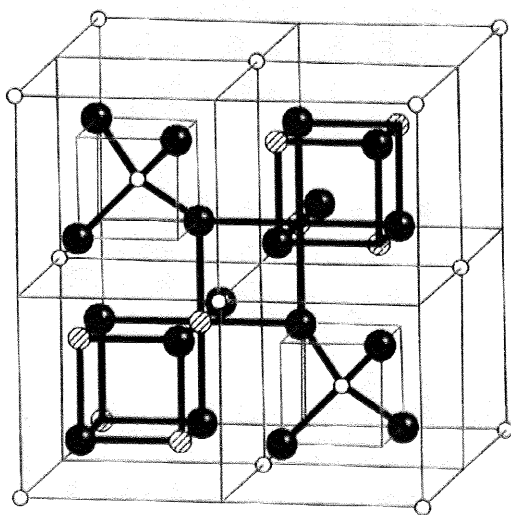


図 6: スピネル構造. A サイトを白丸、B サイトを斜線の入った丸、X イオンを黒丸で表す。

1.2.2 スピネル化合物における金属サイト間の disorder

スピネル型構造では A サイトと B サイトの大きさが同じくらいであり、両方のサイトに遷移金属イオンを導入できる。一方で、A サイトと B サイトのイオンがサイト間で固溶しやすいことが知られている。スピネル化合物は、しばしばサイト間の固溶の度合いを示す inverse factor x を用いて、 $(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]X_4$ のように書かれる。この表記では A サイトを占めるイオンが () 内に書かれ、B サイトを占めるイオンが [] 内に書かれる。A サイトと B サイトをそれぞれ A^{2+} イオンと B^{3+} イオンが 100 % の割合で占有して $x = 0$ となるものが完全な正スピネルであり、A サイトは B^{3+} イオンが 100 % 占有し、B サイトは A^{2+} イオンと B^{3+} イオンが 50 % ずつ占有して $x = 1$ となるものが完全な逆スピネルである。

同じように広範な物質群を持つペロブスカイト ABO_3 において A サイトと B サイトの大きさの違いが顕著であることは対照的である。ペロブスカイトでは、大きな A サイトはしばしばアルカリ土類金属や希土類金属を用いて、キャリア量やバンド幅などのパラメータを系統的に変化させるための制御サイトとして利用される [16]。

1.2.3 スピネル化合物における2つの金属イオンサイト

AサイトはXイオンが4配位して、 AX_4 正四面体を形成する。このために、Aサイトに遷移金属イオンが占有する場合、Aイオンのd軌道は、3重縮退した高エネルギーの t_2 軌道と2重縮退した低エネルギーの e 軌道に分裂する。 AX_4 四面体どうしは空間的には離れていて、ダイヤモンド副格子を組む(図7)。一方で、BサイトはXイオンが6配位して、 BX_6 八面体を形成する。Bサイトに遷移金属イオンが占有する場合は、d軌道が2重縮退した高エネルギーの e_g 軌道と3重縮退した t_{2g} 軌道に分裂する。Xの変位に伴い BX_6 八面体はわずかにtrigonalに歪み、3重縮退の t_{2g} 軌道はさらに a_{1g} 軌道と2重縮退の e_g に分裂する。 BX_6 八面体どうしは稜共有で繋がっていて、パイロクロア副格子のネットワークを組んでいる(図7)。1.1節で述べたように、パイロクロア格子は幾何学的フラストレーション格子の代表的なものの一つである。正四面体が頂点共有して3次元的に繋がることによって、3次元幾何学的フラストレーション格子を形成している。

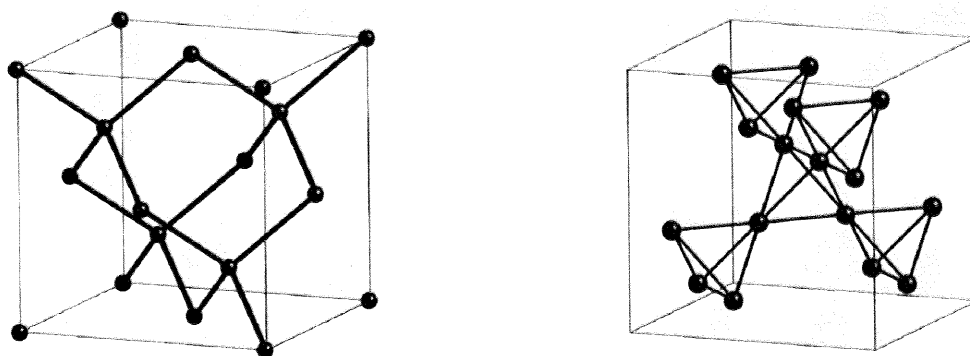


図7: (左) Aサイトのダイヤモンド副格子. (右) Bサイトのパイロクロア副格子.

スピネル化合物では、AサイトとBサイトの相互作用を積極的に利用することができる。局在電子系においては、AサイトとBサイトの間の反強磁性的なスピン間相互作用がフェリ磁性を与えることが古くからよく知られている。スピン・軌道の複合物性という観点からAサイトとBサイトの遷移金属を組み合わせて物性を開発することもでき、実際に MnV_2O_4 では磁場による結晶構造の制御を実現している[17]。

それに対してBサイトのみの物性としては、パイロクロア格子における幾何学的フラストレーションを利用した物性が、近年における集中的な研究の結果によって明らかになりつつある。この格子上に、様々な電荷・スピン・軌道自由度を持つ遷移金属イオンを配列させることによって、非常に興味深かつ多彩な物性が発現する。

本研究で着目したのは、Aサイトのみに磁性元素を持つ系における新しい磁気物性の可能性である。後の節で詳しく説明するが、Aサイト間はA-X-B-X-Aの化学結合のパスを通して磁氣的相互作用をされると考えられる。非磁性のBサイトは格子定数や歪みなどを変化させる制御サイトとしての働きのみならず、Bサイトの軌道自体が磁氣的相互作用にとって本質的に重要であると考えられる。

1.3 スピネル化合物の A サイトにおけるフラストレーション

1.3.1 フラストレーションの分類

フラストレーションを磁気秩序の抑制という観点から見た場合、磁性サイトが正三角形の格子を組むことによって起こる幾何学的フラストレーションだけではなく、別の要因によっても磁気秩序の抑制が起こることが知られている。1.1 節では、幾何学的フラストレーションという舞台で最近接の反強磁性相互作用 J_1 の競合による長距離的磁気秩序の抑制について説明した。現実の物質では、最近接相互作用 J_1 のみでなく第二近接相互作用 J_2 などの高次の相互作用も存在する。一般的に、幾何学的フラストレーション系における高次の相互作用は低温での磁気秩序の原因となるが、その大きさは最近接相互作用 J_1 よりも十分弱く、それが幾何学的フラストレーションが強く働く前提となっている。ところが、場合によっては J_1 と J_2 の競合により磁気秩序が抑制されうる。実際に、正方格子に近い格子を組むいくつかの物質において J_1 と J_2 のフラストレーションにより磁気秩序が抑制される。他に、スピングラスを起こすフラストレーション系として古くから知られている希薄磁性合金では、磁性原子の disorder がフラストレーションの原因となる。

これらをメカニズムに従って分類すると、(1) 幾何学的フラストレーション、(2) J_1 - J_2 のフラストレーション、(3) disorder によるフラストレーション、となる。スピネル化合物の A サイトにおけるフラストレーションは、場合によっては以上の 3 つの要因のすべてが重要となる極めて複雑な系である。以下で、まず J_1 - J_2 のフラストレーションのメカニズムについて述べ、その後でスピネル化合物の A サイトにおけるフラストレーションについて述べる。

1.3.2 J_1 - J_2 のフラストレーション

正方形上に、最近接相互作用 J_1 および第二近接相互作用 J_2 を持つ 4 つの Ising スピンを配列することを考える。1.1 節の正三角形の場合と同様の表記を用いると、すべてのスピン配列パターンは次の 4 通りに分類できる。それぞれの配列を図 8 に示す。

配列 1 (0,0,0,0) (1,1,1,1)

配列 2 (1,0,0,0) (0,1,0,0) (0,0,1,0) (0,0,0,1) (0,1,1,1) (1,0,1,1) (1,1,0,1) (1,1,1,0)

配列 3 (1,0,1,0) (0,1,0,1)

配列 4 (1,1,0,0) (0,1,1,0) (0,0,1,1) (1,0,0,1)

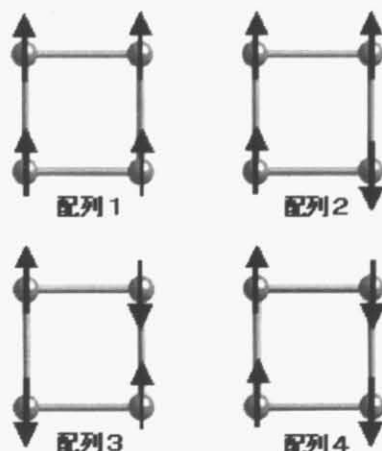


図 8: 正方形上のスピン配列パターン.

すべてのスピンの向きをそろえている [配列 1] は強磁性秩序が最も発達した状態であるといえる。一方、上向きスピンと下向きスピンが交互に並んだ [配列 3] では、すべての最近接サイト間が上向きと下向きの対をつくり、反強磁性秩序が最も発達した状態であるといえる。これらの秩序状態は 2 重縮退している。正方格子が 2 次元的に連なっている格子を考えた場合でも、これらの強磁性秩序状態と反強磁性秩序状態は 2 重縮退であり、縮退度は 1 つの正方形の場合と変わらない。それに対して、[配列 2] はただ 1 つのスピンの向きのみが異なって、そのスピンの 4 つのサイト間を自由に動けるような状態であり、最も乱雑な状態であるといえる。実際に 8 重縮退しており、スピン系のエントロピーは最も高い。このような配列がマクロに連なった場合の縮退度は非常に大きなものとなることが考えられる。[配列 4] では上向きのスピンと下向きのスピンの 2 つずつの組を作っている。このようなスピン配列がマクロに連なった場合は、片方の向きには強磁性的であり、もう片方の向きは反強磁性的であるので、異方的なスピン配列パターンといえる。

次に、これらのスピン配列をエネルギーの観点から考える。[配列 1] では、最近接の強磁性的なスピン対が 4 つ、第二近接の強磁性的なスピン対が 2 つある。このために、交換相互作用のエネルギー U_1 は次のようになる。

$$U_1 = -4J_1 - 2J_2$$

[配列 2] では、最近接では強磁性的なスピン対と反強磁性的なスピン対が 2 つずつ、第二近接では強磁性的なスピン対と反強磁性的なスピン対が 1 つずつとなる。同様に、[配列 3] と [配置 4] についても交換相互作用のエネルギー U を計算すると以下のようにになる。

$$\begin{aligned} U_2 &= 0 \\ U_3 &= 4J_1 - 2J_2 \\ U_4 &= 2J_2 \end{aligned}$$

$J_2 = 0$ の場合は系がどのような状態を選ぶかは単純である。最近接に強磁性相互作用が働く場合 ($J_1 > 0$) は [配列 1] が最も安定であり、反強磁性相互作用が働く場合 ($J_1 < 0$) は [配列 3] が最も安定である。しかし、 $J_2 \neq 0$ の場合は、 J_1 と J_2 の符号や相対的な強さの違いによって、様々な状況が考えられる。

例えば、最近接相互作用も第二近接相互作用も反強磁性的に働く場合でかつ $J_2 \sim 2J_1 (< 0)$ のときは $U_3 \sim 0$ であるので [配列 3] の反強磁性的なスピン秩序が抑制されて、[配列 4] が最安定スピン配列となる。また、 $J_1 \sim J_2 (< 0)$ のときは [配列 3] と [配列 4] が競合し、 $J_1 \sim -J_2 (> 0)$ のときは [配列 1] と [配列 4] が競合する。このような縮退は J_1 と J_2 の競合によって起こる。第二近接相互作用 J_2 のない場合に比べて、エネルギーが不安定になるのでスピン秩序は低温まで抑制される。このように J_1 - J_2 のフラストレーションのメカニズムによってスピンの秩序化の阻害や相競合が起こりうる。

J_1 と J_2 が競合することによって生じるスピンフラストレーションのモデル物質と挙げられるのが、2 次元正方格子スピン系である Ba_2CuWO_6 と $\text{Sr}_2\text{CuTeO}_6$ である [18, 19]。これらの物質では、磁性を持つ Cu^{2+} イオンが Cu-O-W(Te)-O-Cu のパスを通して超交換相互作用する。最近接の反強磁性相互作用 J_1 と第二近接の反強磁性相互作用 J_2 が同程度の大きさとなることがメカニズムの観点からは重要である。

1.3.3 A サイトフラストレーション

スピネル構造の A サイト間は 3 次元的な $A-X-B-X-A$ のパスを介して非常に複雑な相互作用を行う。空間的な最近接と第二近接は、両方とも結合様式としては同じ $A-X-B-X-A$ であるために、相互作用が同程度の大きさになりうる。A サイト間の磁氣的相互作用を考えると、最近接相互作用 J_1 と第二近接相互作用 J_2 を両方考慮に入れなくてはならない。

図 9 に最近接および第二近接の結合様式を示す。共通して、A サイト間は 90° に近い $B-X-B$ を経由して相互作用を行う。最近接イオン間は、1 つのイオン対に対して、6 個の異なる $A-X-B-X-A$ のパスがある。一方で、第二近接イオン間は、1 つのイオン対に対して、2 個の異なる $A-X-B-X-A$ のパスがある。

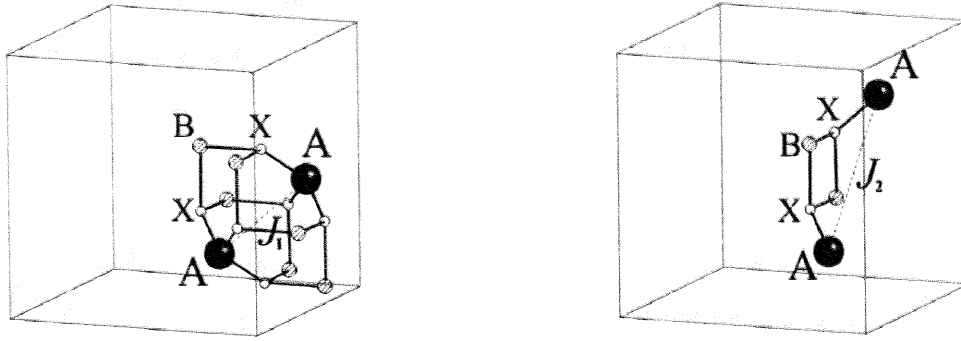


図 9: (左) 最近接イオン間の結合様式. (右) 第二近接イオン間の結合様式.

図 10 に最近接のみ、あるいは第二近接のみの結合を描いた結晶構造を示す。最近接イオンは 4 つあり、ダイヤモンド結晶において結合手が 4 つあることに対応する。それぞれの最近接イオンについて $A-X-B-X-A$ のパスが 6 つあるので、最近接間相互作用 J_1 の和は次のようになる。

$$J_{1,\text{total}} = \sum_{\text{path,ion}} J_1 = 6 \times 4 J_1.$$

一方で、第二近接イオンは 12 個あり、fcc 格子における最近接イオンの数に対応する。それぞれの第二近接イオンについて $A-X-B-X-A$ のパスが 2 つあるので、第二近接間相互作用 J_2 の和は次のようになる。

$$J_{2,\text{total}} = \sum_{\text{path,ion}} J_2 = 2 \times 12 J_2.$$

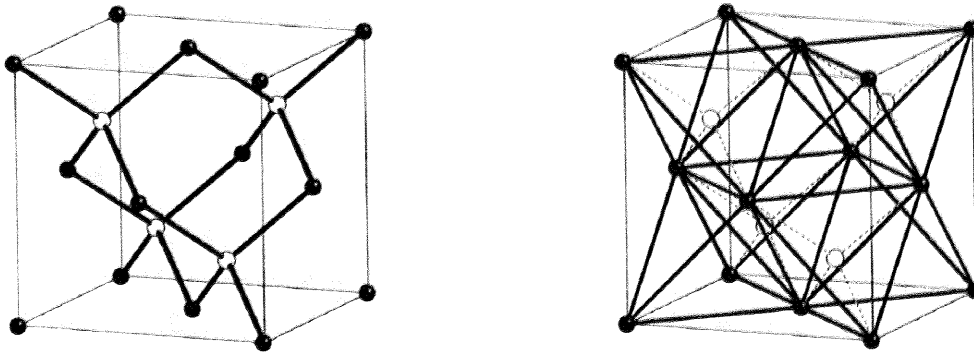


図 10: (左) 最近接で構成されるフラストレーションのないダイヤモンド格子. (右) 第二近接で構成されるフラストレートする fcc 格子. 黒丸と白丸はダイヤモンド格子を構成する 2 つの fcc 格子を区別している.

A サイトフラストレーション系では、最近接相互作用 J_1 と第二近接相互作用 J_2 の相対的な強さによって、次の 3 通りの状況が考えられる。図 11 に、 $J_1 \gg J_2$ 、 $J_1 \sim J_2$ 、 $J_1 \ll J_2$ の 3 つの場合をまとめた。最近接相互作用が支配的な場合 ($J_1 \gg J_2$) は、通常反強磁性秩序が起こると考えられる。すなわち、ダイヤモンド格子を構成する 2 つの fcc 格子のうちの片方に上向きスピンの、もう片方に下向きスピンの配列させた秩序パターンである。それに対して、第二近接相互作用が支配的な場合 ($J_1 \ll J_2$) の場合は、2 つの fcc 格子はお互いに無関係であり、fcc 格子内での幾何学的フラストレーションが働くことが期待される。一方で、最近接と第二近接の相互作用が同程度である場合 ($J_1 \sim J_2$) は、

$$J_{1,\text{total}} = 24J_1 \sim 24J_2 = J_{2,\text{total}}.$$

であるので、 J_1 - J_2 のフラストレーションのメカニズムが働くと考えられる。

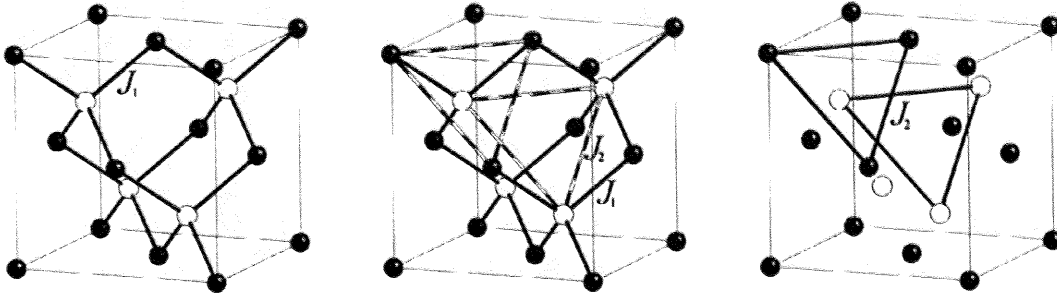


図 11: (左) $J_1 \gg J_2$ の場合. (中) $J_1 \sim J_2$ の場合. (右) $J_1 \ll J_2$ の場合.

J_1 と J_2 の大きさは、格子定数や結合角などの幾何学的要因や、各サイトを構成するイオンによって異なると考えらる。後で述べるように、 CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) では B サイトを占めるイオンによってフラストレーション因子が異なり、結果として異なる物性を示す。 A サイトフラストレーション系の物質例はごく限られており、 J_1 と J_2 の相対的な強さを決める条件については、今後の新物質の開発や理論的な考察が望まれる。

A サイトフラストレーションの物質例

最近、 A サイトのみに磁性イオンを持つスピネル硫化物 FeSc_2S_4 において、フラストレーション因子 f が 1000 以上にも上る極めて強いフラストレーションが観測されたという驚くべき報告がされている [20]。このフラストレーション因子の値は、今まで発見されたフラストレーション磁性体の中で最大である。 FeSc_2S_4 では、キュリーワイス温度 $\theta_{\text{CW}} = -45\text{K}$ であり磁性を持つ A サイトの Fe^{2+} イオン間には反強磁性的な相互作用が働いているにもかかわらず、図 12 に示すように、 $|\theta_{\text{CW}}|$ より低温においても Curie-Weiss 則に従う振る舞いを見せ、50 mK まで冷やしても秩序状態に転移しない。 Fe^{2+} は e 軌道に軌道自由度を持ち、スピン軌道液体の候補物質として挙げられているが、詳細な実験はこれからであるといえる。

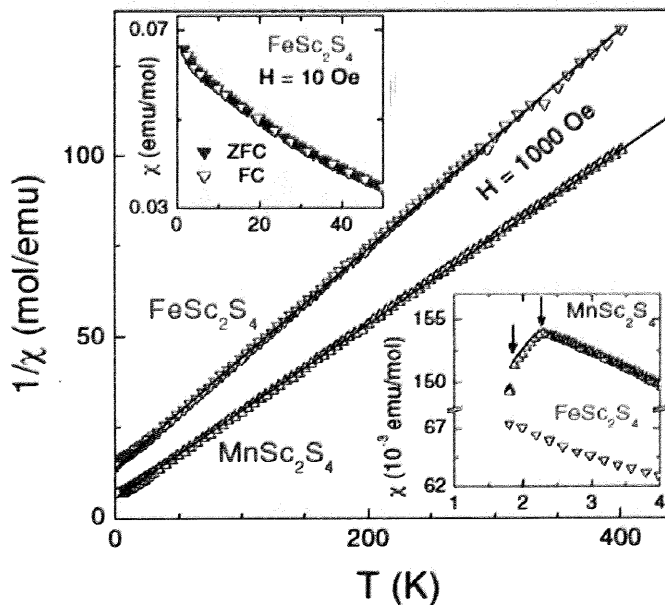


図 12: FeSc_2S_4 および MnSc_2S_4 の逆帯磁率 χ^{-1} .

他の A サイトフラストレーション物質として、硫化物では MnSc_2S_4 が挙げられる。 Mn^{2+} のスピン $S = 5/2$ を持つこの物質は、低温でスピン液体であると考えられている。酸化物では、 $M\text{Al}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) が提案されている [21]。この系ではサイト間 disorder が存在し、 $M = \text{Fe}, \text{Co}$ では乱れによると思われるスピングラスを示す。サイト間 disorder の影響を取り除いた場合における物性は明らかではない。

第2章 目的

本研究では、スピネル酸化物の A サイトが新たな幾何学的フラストレーション格子であることに着目し、新奇なスピン物性の探索を試みた。第1章で述べたように、 A サイト間の磁氣的相互作用は非常に複雑であり、スピン物性にとって何が支配的な要因になるかは個々のケースによって異なると考えられる。そこで、まず個々の物質を網羅的に調べるのが物性探索の観点からは重要となる。一方で、それらの物性の理解し、新たな物質探索の指針を得るために、様々なパラメータを系統的に変化させた実験も重要である。以下で、本研究においてターゲットとなる A サイトフラストレーションの候補物質と、実際に取り扱った物質について述べる。

2.1 A サイトフラストレーションの候補物質

スピネル酸化物 ($A^{2+}B_2^{3+}O_4$) において、 A サイトフラストレーション物質の候補となりうる第一の条件は、 A サイトを占めるイオンが2価で磁性を持ち、 B サイトを占めるイオンが3価で非磁性となることである。この条件を満たす A^{2+} イオン、 B^{3+} イオンは次のようにまとめられる。

$$A^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$$

$$B^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Rh}^{3+}$$

2価イオンで磁性を持ち、かつ A サイトを占めることのできる元素は $3d$ 遷移金属元素の後半の Mn^{2+} から Cu^{2+} に限られている。3価の非磁性イオンは、 f 電子を持たない希土類、 Al 族、 Co 族の3通りに分類できる。このうち希土類は、イオン半径が大きいために通常の条件では合成できない。 Al 族では、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} の3通りに絞られる。 Co 族は d 電子を持つ遷移金属元素であるが、3価で安定な Co^{3+} と Rh^{3+} は八面体配位の結晶場中において d^6 低スピン配置をとるので非磁性となる。

第二の条件は、正スピネル (inverse factor $x = 0$) に近いことである。上記のイオンを組み合わせたスピネル酸化物において、金属サイト間の固溶の度合いを示す inverse factor x がどの程度であるかを表1にまとめた。 Rh^{3+} は B サイトを非常に好み、正スピネルを形成するので A サイトフラストレーション系として適当である。 Al^{3+} はわずかにサイト間 disorder が存在するので、その制御が必要である。利点としては、サイト間 disorder の影響を調べられることが挙げられる。 $B = \text{Ga}^{3+}$ はサイト間の固溶が大きいので除外される。 $B = \text{In}^{3+}$ はスピネル構造をとらない物質が多い。 $B = \text{Co}^{3+}$ は、正スピネルの Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$) のみが、 A サイトフラストレーション系として適している。

A サイトイオンが軌道自由度を持つ正スピネルの NiRh_2O_4 と CuRh_2O_4 は、協力的 Jahn-Teller 歪みのために対称性の低い正方晶であることが知られている。

表 1: A サイトフラストレーション候補物質の inverse factor x .

	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Al^{3+}	$x > 0.06$	$0.08 < x < 0.22$	$0.08 < x < 0.23$	$0.75 < x < 0.93$	$x = 0.35$
Ga^{3+}	$x = 0.32$	$x = 0.53$	$x = 0.6$	$x = 0.92$	$x = 0.84$
In^{3+}	$x = 0.1$	—	—	—	—
Co^{3+}	—	—	$x = 0$	$x = 1$	$x = 0.6$
Rh^{3+}	$x = 0$	—	$x = 0$	$x = 0$ (JT)	$x = 0$ (JT)

2.2 新奇スピン物性探索の戦略

本研究では、次の2つのパラメータを系統的に変化できる A サイトフラストレーション系に注目し、新奇なスピン物性を探索した。

(1) フラストレーションの強さ

(2) サイト間 disorder

(1) のフラストレーションの強さを系統的に変化させたのが、A サイトにスピン $S = 3/2$ を持つ Co^{2+} が占有したスピネル型 Co 酸化物の系 CoB_2O_4 ($B = \text{Al}, \text{Co}, \text{Rh}$) である。これまでの研究において、 CoB_2O_4 ($B = \text{Al}, \text{Co}, \text{Rh}$) では、B サイトの非磁性イオンを変えることでフラストレーションの強さを制御できることが分かっている [22]。本研究では、これらの物質を熱力学的な観点から定量的に調べ、フラストレーションの強さに対してスピン物性の振る舞いがどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。

(2) のサイト間 disorder を系統的に変化させる系としては、上記のスピネル型 Co 酸化物の系において最もフラストレーションの強い CoAl_2O_4 を選択した。 CoAl_2O_4 は、サイト間の固溶の度合いを示す inverse factor x を用いて $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ と表され、 Co^{2+} イオンと Al^{3+} イオンのサイト間の固溶により disorder を制御できる [23]。これに対して、 $B = \text{Co}, \text{Rh}$ は正スピネルであり、必ず $x = 0$ となる乱れない系である。本研究では、フラストレーションの強い場合での disorder の影響を調べることを第2の目的とした。最後に、協力的 Jahn-Teller 歪みによって、立方晶から正方晶へ構造相転移する CuRh_2O_4 を用いて、A サイトフラストレーションにおける幾何学的要因について考察した。

本研究では、これらの系のスピン物性を明らかにすることによって個々の物質を理解し、同時に A サイトフラストレーション系全般に対する統一的理解を得ることを狙いとしている。

第3章 実験方法

3.1 スピネル酸化物 AB_2O_4 の合成

スピネル酸化物の多結晶は全て、酸化物の粉末を原料とした固相反応法により合成した。多くの物質について、合成条件は文献 [22] を参考にしている。まず、原料の酸化物を化学量論比となるように秤量し、エタノールを用いた湿式法でめんの乳鉢により十分混合・粉砕する。一度目の熱処理（仮焼き）では混合時に使用したエタノールを十分除去するために粉末の状態で行い、二度目からの熱処理（本焼き）はエタノールを用いずに乾式で混合してペレット状に成型した後に行った。本焼きした試料は粉末 X 線回折で評価を行い、反応が十分でない場合や試料が不均一だと考えられる場合は、再び粉砕して焼結させた。また、高温で存在する不純物相が現れた場合は、低温で長時間アニールすることにより不純物の除去を試みた。それぞれの物質についての詳細を以下に述べる。

$CoRh_2O_4$

原料

Co_3O_4 （高純度化学製 3N）、 Rh_2O_3 （田中貴金属製 3N）

反応条件

仮焼き：900°C、24 時間

本焼き：1000°C、48 時間（クエンチ）

アニール：900°C、12 時間 → 800°C、24 時間 → 700°C、48 時間

1000°C で本焼きした後、試料のペレットを電気炉から空気中に取り出して急冷（クエンチ）したが、クエンチした試料は約 6 % の Rh_2O_3 の不純物を含んでいた。不純物を取り除くために 900°C で 12 時間、800°C で 24 時間、700°C で 48 時間と段階的に温度を下げてアニールを行い、結果として Rh_2O_3 の不純物を約 3 % まで減少させることができた。

$CoAl_2O_4$

原料

Co_3O_4 （高純度化学製 3N）、 Al_2O_3 （高純度化学製 4N）

反応条件

仮焼き：900°C、24 時間

本焼き：900°C、48 時間 → 1100°C、48 時間

900°C で本焼きした試料は、 Al_2O_3 の不純物相を含んでいた。900°C では反応温度が不十分であり、1100°C で反応させることにより Al_2O_3 を除去することができた。

CuRh₂O₄

原料

CuO（高純度化学製 3N）、Rh₂O₃（田中貴金属製 3N）

反応条件

仮焼き：900°C、24 時間

本焼き：900°C、48 時間

アニール：700°C、48 時間

文献 [24] を参考にして合成を行った。Cu-Rh-O 系は、高温でデラフォサイト構造の CuRhO₂ 相が存在するので、700°C でアニールすることにより取り除いている。

CuAl₂O₄

原料

CuO（高純度化学製 3N）、Al₂O₃（高純度化学製 4N）

反応条件

仮焼き：1000°C、24 時間

本焼き：1100°C、48 時間

アニール：900°C、48 時間

1100°C で本焼きした試料には、高温で存在するデラフォサイト構造の CuAlO₂ 相を不純物として含んでいた。粉碎・混合した後、900°C で焼成することにより、不純物を除去することができた。

Co₃O₄

原料

Co₃O₄（高純度化学製 3N）

合成法

本焼き：750°C、96 時間

比熱測定のためのペレットを得るために、市販の Co₃O₄ の粉末をそのままペレット成型して焼成した。コバルト酸化物は、高温・低酸素分圧の条件では CoO が安定となるので、比較的低温・長時間の条件とした。

3.2 粉末 X 線回折による評価

粉末 X 線回折

合成した多結晶試料の同定には、リガク社製の粉末 X 線回折装置 RINT2000 を利用した。X 線には波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ の Cu-K α 線を用いた。X 線管球は 40 kV、40 mA で動作させた。X 線管球から発生した X 線を、ある放物線に沿って湾曲した多層膜ミラーに反射させて平行ビームとして利用している。こ

の平行ビーム光学系では、ブラッグ-ブレンターノ型集中法光学系と比較して、光学収差・試料偏心・試料表面の凹凸などによる回折プロファイルの変形が無視できるほど小さく、Rietveld 解析用に適した X 線回折パターンを得ることができる。Co 酸化物の測定では、Co からの発光によるバックグラウンドを除去するために、グラファイト製のモノクロメーターを用いた。試料はめのう乳鉢中でエタノールを用いた湿式法によって十分に粉砕した。測定はすべて室温で行い、 $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ の X 線回折パターンを得た。

Rietveld 解析

本研究では、格子定数や A サイトと B サイトのサイト間の固溶を表す inverse factor x を見積もるために、Rietveld 解析を行った。Rietveld 解析用プログラムは、RIETAN-2000 を利用した [25]。

Rietveld 解析は、粉末 X 線回折パターン全体から構造パラメータ (分率座標、占有率、原子変位パラメータ) と格子定数を精密化する手法である [26]。原理としては、実測パターンとできるだけよく一致するような近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを用い、実測パターンと計算パターンの残差 2 乗和を最小とするような可変パラメータを非線形最小 2 乗法により精密化する。

3.3 帯磁率の測定および解析

帯磁率測定には、Quantum Design 社製の SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) 磁束計である MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いた。測定原理としては、超伝導磁石により発生させた外部磁場中で試料を上下に動かし、SQUID 磁束計とカップルした検出コイルに生じる誘導電流を測定することにより、試料の磁化を求める。

本研究では、3 T までの磁場下において 2 K-300 K の温度範囲で帯磁率を測定した。測定試料はストローに固定し、そのストローを試料ホルダーにはめ込むことによって MPMS のサンプルスペースへ導入した。測定に用いた試料の重量は数 10 mg から 100 mg 程度である。

帯磁率の解析

本研究では、フラストレーション因子 $f (= |\theta_{CW}|/T_m)$ を見積もるために、帯磁率測定から θ_{CW} を求めた。高温での帯磁率 χ は温度に依存しない成分 χ_0 と Curie-Weiss 則に従う常磁性成分 $C/(T - \theta_{CW})$ の和であると仮定し、次の式における χ_0 、 θ_{CW} 、 C をパラメータとしてフィッティングを行った。

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_{CW}}.$$

ここで C は Curie 定数であり、この値から局在したスピンの大きさを表す有効磁気モーメント μ_{eff} を次式により評価した。

$$C = \frac{NS(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B} = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}.$$

3.4 比熱の測定および解析

比熱の測定は、Quantum Design 社の PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて熱緩和法により行った。測定原理としては、熱伝導率のわかっているワイヤーのみによって熱浴に接触して熱平衡となっている試料に熱パルスを与え、ワイヤーを通じた熱緩和の時定数から試料の熱容量を求める。

本研究では、8 T までの磁場下において 2 K-300 K の温度範囲で比熱を測定した。3 × 3 × 1 mm 以内に整形した数 mg から 10 mg 程度の試料を試料台にグリスで固定した。最初に試料台とグリスのみの熱容量を測定し、バックグラウンドとして差し引いた。

比熱の解析

測定した試料の全比熱 C は、格子比熱 C_{lat} と磁気比熱 C_{m} の和であると考えられる。格子比熱の寄与を差し引くための一般的な方法は、同じ結晶構造でなるべく原子量の近い非磁性の物質の比熱を測定し、その比熱の値を補正してバックグラウンドとする方法である。本研究では、 ZnAl_2O_4 をバックグラウンド用の物質として測定し、Debye-Einstein モデルに基づいた補正を行った。Debye-Einstein モデルでは、格子比熱 C_{lat} は次のように表される。

$$C_{\text{lat}}(T) = 3Ra_0x_{\text{D}}^{-3} \int_0^{x_{\text{D}}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx + R \sum_{i=1}^{s-1} a_i \frac{x_{\text{E}_i}^2 e^{x_{\text{E}_i}}}{(e^{x_{\text{E}_i}} - 1)^2}.$$

上式において、第 1 項は音響モードのフォノンに由来する Debye 比熱であり、第 2 項は光学モードの Einstein フォノンに由来する比熱である。 $x_{\text{D}} = \theta_{\text{D}}/T$ および $x_{\text{E}} = \theta_{\text{E}}/T$ は、それぞれ Debye 温度 θ_{D} および Einstein 温度 θ_{E} で規格化された温度の逆数である。

本実験では光学モードの Einstein フォノンのエネルギーを 2 つ用いたモデルを使った。この 2 つに対応する Einstein 温度を θ_{E_1} 、 θ_{E_2} とした。手順としては、まず ZnAl_2O_4 の比熱測定データを θ_{D} 、 θ_{E_1} 、 θ_{E_2} をパラメータとしてフィッティングすることにより、 ZnAl_2O_4 の θ_{D} 、 θ_{E_1} 、 θ_{E_2} を見積もった。次に、測定したい物質の原子量から θ_{D} を補正し、補正した θ_{D} を固定して θ_{E_1} 、 θ_{E_2} のみを可変パラメータとしてフィッティングした。そのフィッティングした結果をバックグラウンドとして測定値から差し引いた。

得られた磁気比熱 C_{m} から次の式を用いて、磁気エントロピー ΔS_{m} を計算した。

$$\Delta S_{\text{m}}(T) = \int_0^T \frac{C_{\text{m}}(T)}{T} dT.$$

第4章 結果と考察

本章では、Aサイトのみにスピン自由度を持つスピネル酸化物の、それぞれの系における実験結果について述べる。まず、4.1、4.2節では、正スピネルでサイト間 disorder のない CoRh_2O_4 および Co_3O_4 における結晶構造解析および磁気物性の測定結果について述べる。次に、4.3、4.4節では、正スピネルに近い CoAl_2O_4 におけるサイト間 disorder (inverse factor x) の制御と Rietveld 解析による x の評価の結果を述べ、磁気物性を乱れの観点から系統的に調べた結果について述べる。次に、4.5節では、4.1から4.4節までの結果をまとめ、 CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Al}, \text{Co}$) で B サイトを変えてフラストレーションの強さを制御したときの結果について述べ、特に CoAl_2O_4 が磁気的量子臨界点近傍の反強磁性体であることを述べる。最後に、4.6節では協力的 Jahn-Teller 歪みによって正方晶に構造相転移をする CuRh_2O_4 との比較から、A サイトフラストレーション系におけるフラストレーションのメカニズムについて考察する。

4.1 正スピネル CoRh_2O_4 の磁気物性

過去の文献 [27] から CoRh_2O_4 は、inverse factor $x = 0$ の正スピネルであることが分かっている。A サイトはスピン $S = 3/2$ を持つ Co^{2+} が占有し、B サイトの Rh^{3+} は d^6 の低スピン状態のために $S = 0$ の非磁性であるので、A サイトのみにスピン自由度を持つ。

本節では、比熱測定によって CoRh_2O_4 の磁気物性を熱力学的な観点から定量的に調べ、 CoRh_2O_4 はフラストレーションのない通常の反強磁性体であることを明らかにしたことを述べる。まず比熱測定に用いた多結晶 CoRh_2O_4 の Rietveld 解析および帯磁率測定の結果を示し、最後に比熱測定の結果から CoRh_2O_4 における反強磁性秩序の性質を考察する。

4.1.1 粉末 X 線回折による多結晶の評価

CoRh_2O_4 の粉末 X 線 Rietveld 解析パターンを図 13 に、結果として得られた結晶構造パラメータを表 2 に示す。 CoRh_2O_4 は不純物相として若干の Rh_2O_3 が確認され、不純物の量は約 2% と見積もられた。 Rh_2O_3 の不純物相ができてしまった理由として、原料として用いた Rh_2O_3 の酸素不定比性のために、化学量論比が若干ずれていた可能性がある。実際に、Co 酸化物の不純物相は見られない。 Rh_2O_3 は非磁性であるので 2% 程度の不純物は測定に問題がないと考えられる。 CoRh_2O_4 は乱れのない正スピネルであり、inverse factor $x = 0$ となることを再現した。

表 2: Rietveld 解析により精密化された CoRh_2O_4 の結晶構造パラメーター。格子定数および酸素原子の分率座標が精密化されている。

Atom	Site	x	y	z	g	B
Co/ Co^{2+}	8a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.60
Rh/ Rh^{3+}	16d	0.625	0.625	0.625	1.0	0.42
O/ O^{2-}	32e	0.3851(3)	0.3851(3)	0.3851(3)	1.0	0.67

Space group: $\text{Fd}\bar{3}m$ (No. 227), Lattice constant: $a = 8.500(1)$ Å

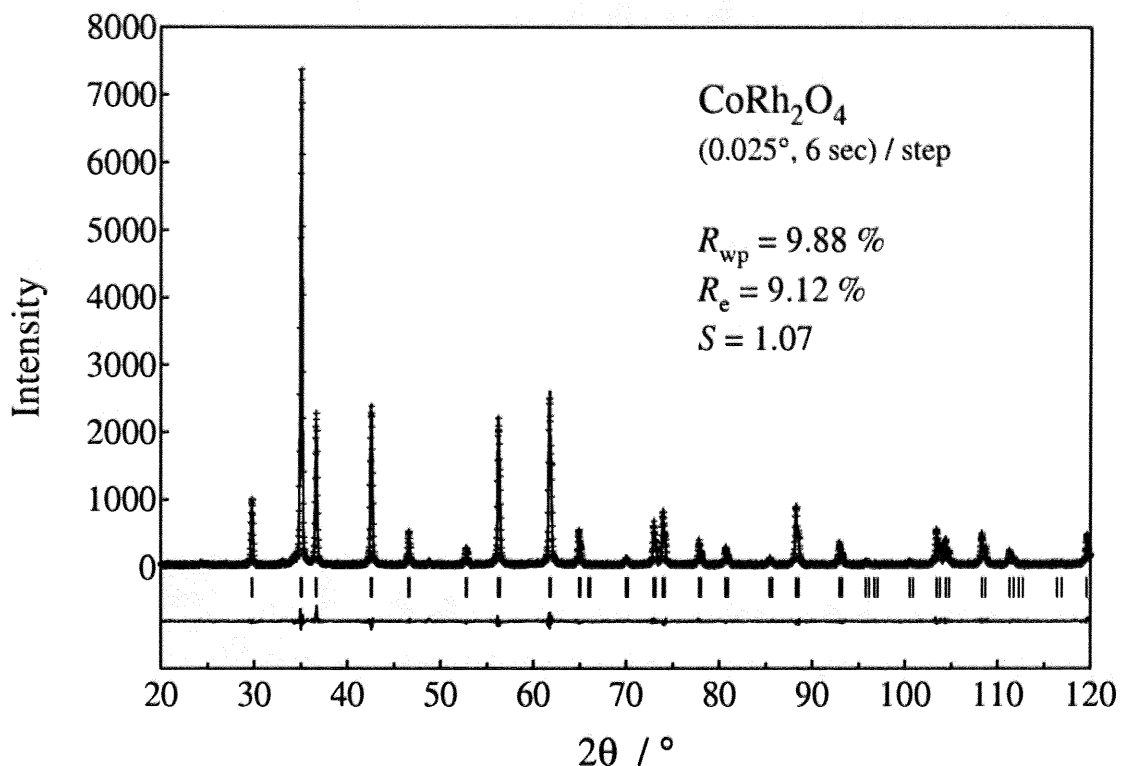


図 13: CoRh_2O_4 多結晶の Rietveld 解析パターン.

4.1.2 帯磁率

CoRh_2O_4 多結晶の 1000 Oe の外部磁場下における帯磁率 χ と逆帯磁率 χ^{-1} を図 14 に示す。高温では Curie-Weiss 則に従い、低温では約 27 K で磁気秩序が起こる。高温域での磁化率を Curie-Weiss 則 $\chi = C/(T - \theta_{\text{CW}})$ に従ってフィッティング解析することにより、Curie 定数 C と Curie-Weiss 温度 θ_{CW} はそれぞれ $C = 2.34(2)$ emu K/mol、 $\theta_{\text{CW}} = -30.5(6)$ K と見積もられた。キュリー定数 C から見積もられた有効磁気モーメント μ_{eff} は、 $\mu_{\text{eff}} = 4.33(2) \mu_{\text{B}}$ であった。これらの値は、過去の文献 [28] を再現するものである。

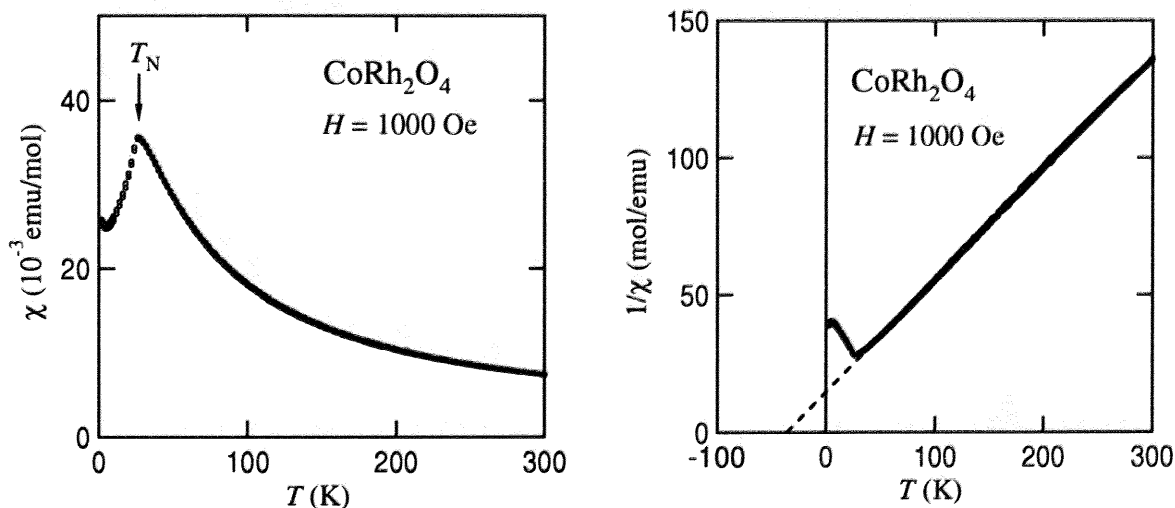


図 14: CoRh_2O_4 の帯磁率 χ と逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存性。点線は逆帯磁率 χ^{-1} の高温での直線領域を Curie-Weiss 則に従って直線でフィッティングしたもの。

4.1.3 比熱

CoRh₂O₄ のゼロ磁場下における比熱 C を C/T の温度依存性として図 15 に示す。比熱 C は 25 K に鋭いピークを持つ。この温度は磁化率 χ が極大値をとる温度とほぼ一致し、磁気転移に伴うものである。

測定した比熱 C の値から Debye-Einstein モデルにより見積もった格子比熱 C_{lat} を差し引いて、磁気比熱 C_m の寄与を見積もった。図 16 に磁気比熱 C_m の温度依存性と、磁気比熱 C_m の値から計算した磁気エントロピー変化 ΔS_m の値を示す。磁気比熱 C_m には 2 つのピークがあるように見えるが、高温側の小さなピークは格子比熱 C_{lat} の見積もりが完全ではないために生じたアーティファクトである。

エントロピーの開放は $|\theta_{\text{CW}}| \sim T_m$ 付近から始まる。磁気秩序に伴う磁気比熱 C_m のピーク形状は磁気的な 2 次相転移に特徴的な λ 型であり、非常に鋭い。磁気転移に伴う磁気エントロピー変化 ΔS_m はスピン $S = 3/2$ に対応する $R \ln(2S + 1) = R \ln 4$ に近い。これらの振る舞いから CoRh₂O₄ の磁気秩序は通常の反強磁性秩序であるといえる。

磁気比熱 C_m がピークを示す温度から決定された Néel 温度 $T_N = 25$ K と、磁化率 χ の結果より見積もられたキュリーワイス温度 $\theta_{\text{CW}} = -31$ K から、フラストレーション因子 $f (= |\theta_{\text{CW}}|/T_N)$ は $f = 1.2$ と見積もられた。以上の結果をまとめると、正スピネル CoRh₂O₄ はフラストレーションのない通常の反強磁性体であるといえる。

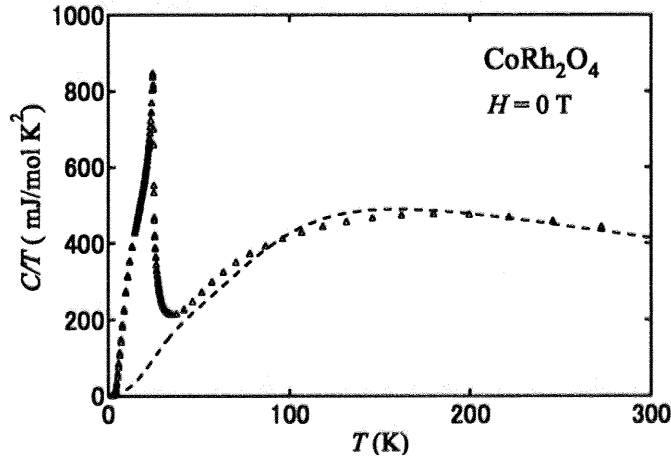


図 15: CoRh₂O₄ の比熱 C/T の温度依存性。点線は格子比熱 C_{lat} の寄与を Debye-Einstein モデルにより見積もったもの。

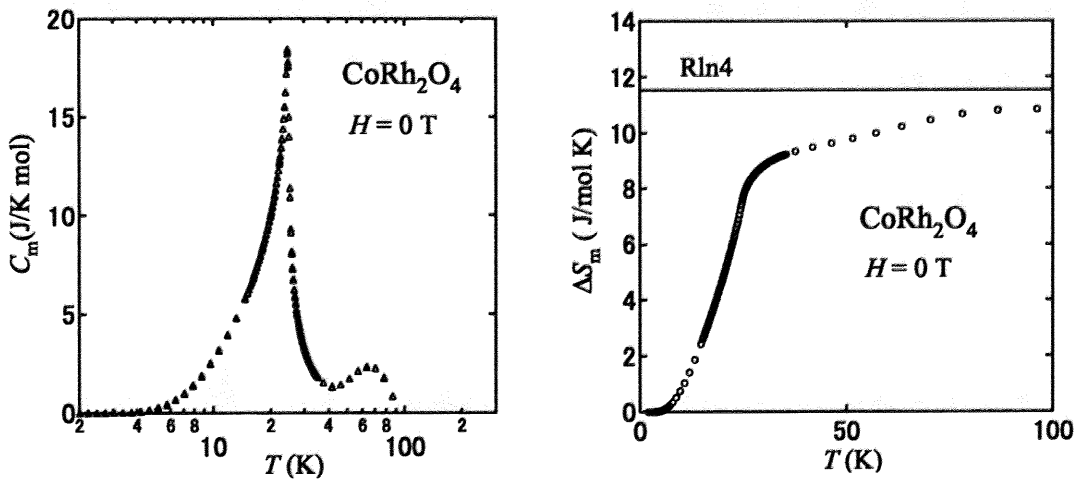


図 16: (左) CoRh₂O₄ の磁気比熱 C_m の温度依存性の片対数プロット。(右) 磁気比熱より求めた磁気エントロピー変化 ΔS_m 。

4.2 正スピネル Co_3O_4 の磁気物性

過去の研究から Co_3O_4 は A サイトと B サイトを占める Co イオンがそれぞれ Co^{2+} と Co^{3+} である正スピネルであることが分かっている。 CoRh_2O_4 における B サイトの Rh^{3+} と同様に、 Co^{3+} イオンは $3d^6$ の低スピン配置であるために t_{2g} 軌道が満たされてスピン $S = 0$ の非磁性となる [29]。このために A サイトの Co^{2+} のみ $S = 3/2$ を持つ。過去の中性子回折の実験 [30] からは、4.2 K における磁気構造は最近接スピン間を反強磁性的に配列したものであることが分かっている。

本研究では、 Co_3O_4 におけるフラストレーションを熱力学的な観点から定量的に調べた。その結果、 Co_3O_4 ではフラストレーションによって秩序化が抑制されるものの、磁気秩序は通常の反強磁性秩序であることが明らかになった。

4.2.1 粉末 X 線回折による多結晶の評価

粉末 X 線回折パターンから、立方晶のスピネル構造を持つ Co_3O_4 が単相で得られたことを確認した。Rietveld 解析では、格子定数、酸素イオンの分率座標、熱変位パラメータを精密化した。 R 値および S 値は十分小さな値であり、構造パラメータとして様々な初期条件を与えた場合でも、この値によく収束した。 Co_3O_4 の Rietveld 解析パターンを図 17 に、結果として得られた結晶構造パラメータを表 3 に示す。

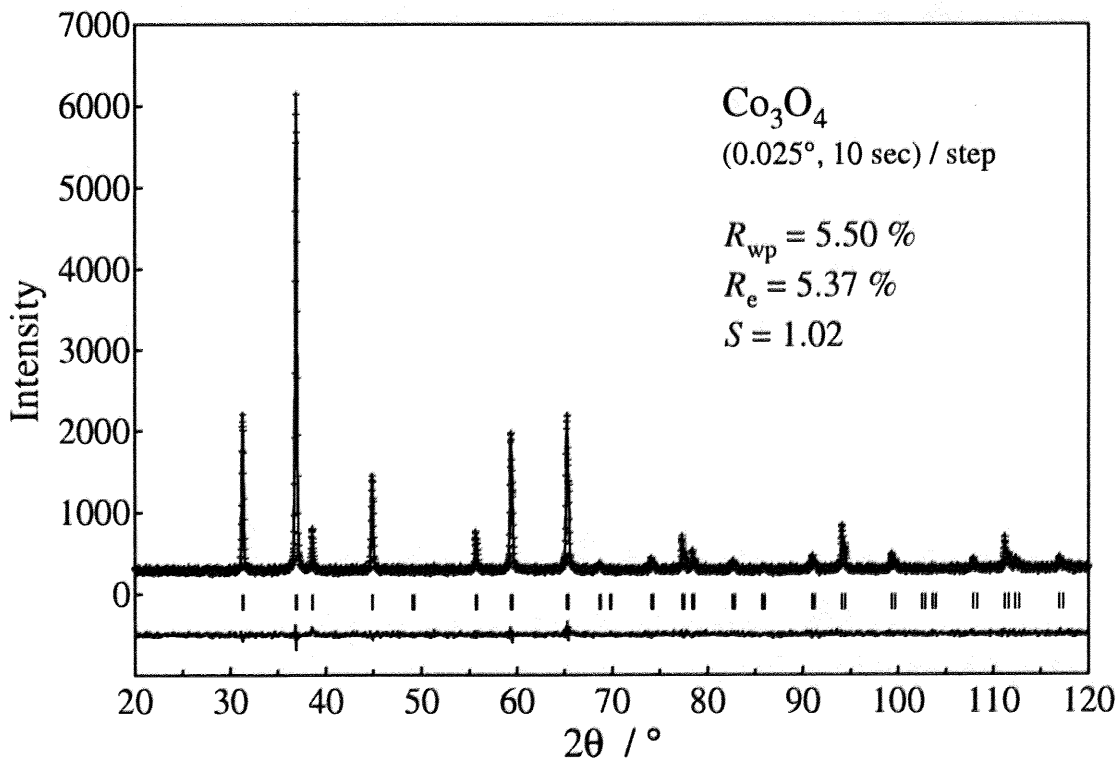


図 17: Co_3O_4 多結晶の Rietveld 解析パターン。

4.2.2 帯磁率

Co_3O_4 の 1000 Oe の外部磁場下における帯磁率 χ と逆帯磁率 χ^{-1} を、図 18 に示す。高温での磁化率 χ は Curie-Weiss 則に従い、低温では約 40 K で磁化率 χ の極大値をとって磁気秩序が起こる。高温域での磁化率 χ を Curie-Weiss 則 $\chi = C/(T - \theta_{\text{CW}})$ に従ってフィッティング解析することにより、Curie 定数 C と Curie-Weiss 温度 θ_{CW} はそれぞれ $C = 3.03(4)$ emu K/mol、 $\theta_{\text{CW}} = -112(2)$ K と見積もられ

表 3: Rietveld 解析により精密化された Co_3O_4 の結晶構造パラメーター.

Atom	Site	x	y	z	g	B
Co1/Co ²⁺	8a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.88
Co2/Co ³⁺	16d	0.625	0.625	0.625	1.0	0.64
O/O ²⁻	32e	0.3875(4)	0.3875(4)	0.3875(4)	1.0	1.23

Space group: $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (No. 227), Lattice constant: $a = 8.080(4)$ Å

た。Curie 定数 C から見積もられた有効磁気モーメント μ_{eff} は、 $\mu_{\text{eff}} = 4.92(3) \mu_{\text{B}}$ であった。この値はスピン ($S = 3/2$) のみの値から計算される $3.87 \mu_{\text{B}}$ より大きい。これは軌道角運動量の凍結が完全ではないためであると考えられる。逆帯磁率 χ^{-1} は、低温では温度が下がるにつれて、徐々に Curie-Weiss 則に従う直線から外れる。直線から外れ始める温度は約 100 K であり、Curie-Weiss 温度 θ_{CW} の絶対値に近い。また、帯磁率 χ の極大値である 40 K 付近での変化はなだらかであり、それより低温ではゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場冷却 (FC) の値はわずかに異なっていた。

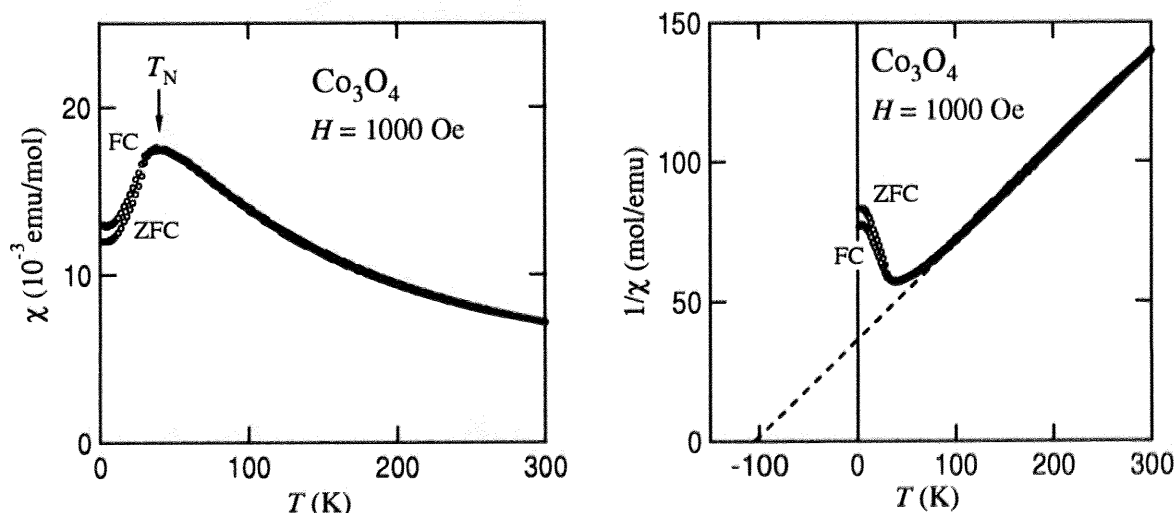


図 18: Co_3O_4 の帯磁率 χ および逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存性。点線は逆帯磁率 χ^{-1} の高温での直線領域を Curie-Weiss 則に従って直線でフィッティングしたもの。

4.2.3 比熱

Co_3O_4 のゼロ磁場下における比熱 C を C/T の温度依存性として図 19 に示す。比熱 C は 30 K に鋭いピークを持つ。この温度は磁化率 χ が極大値をとる温度とほぼ一致し、磁気的な相転移によるものと考えられ、以下で考察する。

測定した比熱 C の値から Debye-Einstein モデルにより見積もった格子比熱 C_{lat} を差し引いて、磁気比熱 C_{m} の寄与を見積もった。図 20 に磁気比熱 C_{m} の温度依存性と、磁気比熱 C_{m} の値から計算した磁気エントロピー変化 ΔS_{m} の値を示す。磁気比熱 C_{m} には 2 つのピークがあるように見えるが、高温側の小さなピークは格子比熱 C_{lat} の見積もりが完全ではないために生じたアーティファクトである。

図 20 から、 $|\theta_{\text{CW}}|$ ($= 100$ K) 付近から徐々に磁気エントロピーが放出されていることがわかる。磁気秩序に伴う磁気比熱 C_{m} のピーク形状は磁気的な 2 次相転移に特徴的な λ 型であり、 ΔS_{m} はスピン $S = 3/2$ に対応する $R \ln(2S + 1) = R \ln 4$ に近い。これらの振る舞いから、 Co_3O_4 は $|\theta_{\text{CW}}|$ 付近から徐々に短距離秩序が発達し、転移温度 T_{m} 以下では通常の反強磁性相を形成するといえる。

磁気比熱 C_{m} がピークを示す温度から決定された Néel 温度 $T_{\text{N}} = 30$ K と、磁化率 χ の結果より見積もられたキュリー-ワイス温度 $\theta_{\text{CW}} = -100$ K から、フラストレーション因子 f ($= |\theta_{\text{CW}}|/T_{\text{N}}$) は $f = 3.7$

と見積もられた。これらの結果をまとめると、正スピネル Co_3O_4 はフラストレーションによって磁気秩序が低温まで抑制されるものの、磁気秩序相は通常の反強磁性相であるといえる。

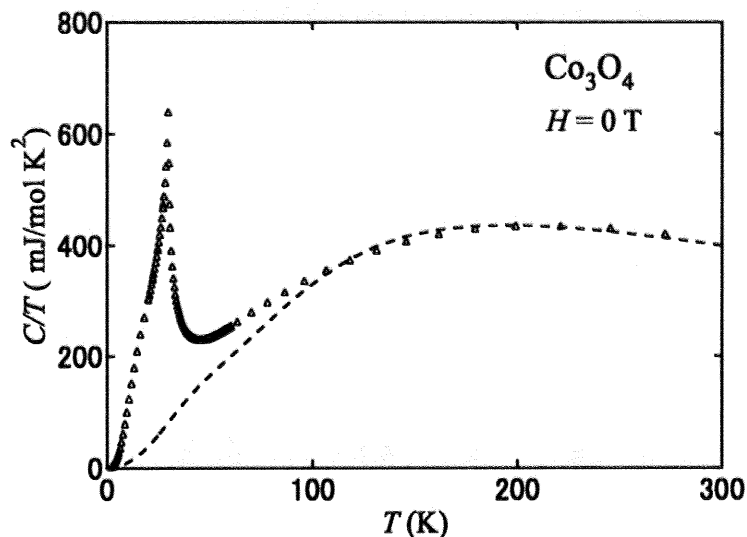


図 19: Co_3O_4 の比熱 C/T の温度依存性. 点線は格子比熱 C_{lat} の寄与を Debye-Einstein モデルにより見積もったもの.

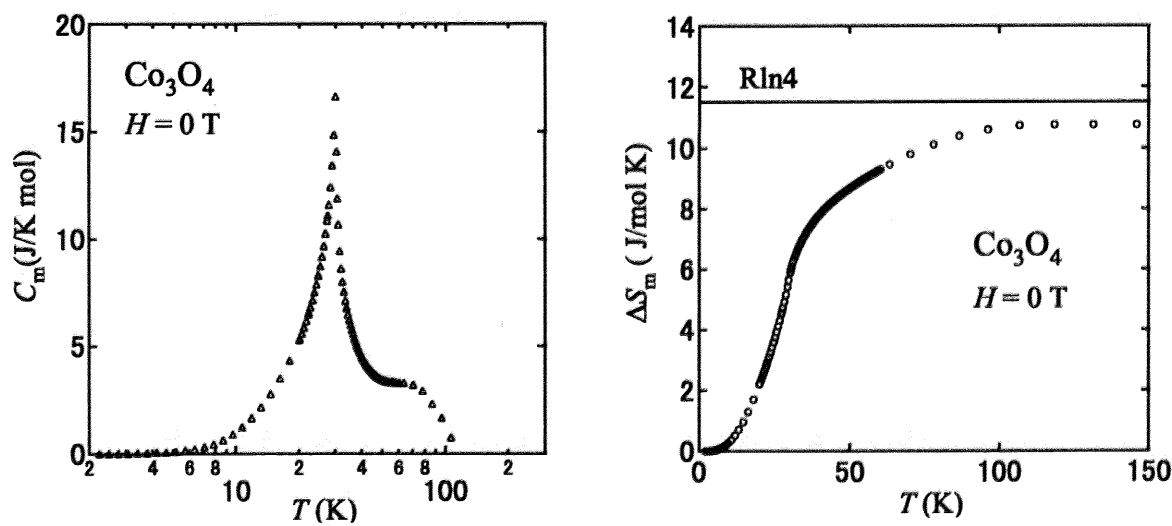


図 20: (左) Co_3O_4 の磁気比熱 C_m の温度依存性の片対数プロット. (右) 磁気比熱 C_m より求めた磁気エントロピー変化 ΔS_m .

4.3 CoAl₂O₄ におけるサイト間 disorder の制御

スピネル酸化物 CoAl₂O₄ では、Co²⁺、Al³⁺ がそれぞれ A サイト、B サイトを好む傾向があるが、完全な正スピネルではなくサイト間の固溶による disorder がある。アニール温度を変えることにより、サイト間 disorder を制御することができ、過去の研究では、inverse factor x が $0.08 < x < 0.23$ の値をとれることが知られている [23]。本研究では、サイト間 disorder の制御のために、表 4 で示すような様々な条件でアニールを行った。

表 4: CoAl₂O₄ のアニール条件.

No. 1	700°C から 400°C まで 1 時間あたり 2°C の割合でゆっくり降温させた後、400°C で 150 時間アニール.
No. 2	1100°C でアニールした後で電気炉中で徐冷.
No. 3	1100°C でアニールした後で試料に室温の空気を吹き付けて急冷.
No. 4	1100°C でアニールした後で液体窒素の中に試料を放り込んで急冷.

図 22 に Rietveld 解析パターンを、表 5 に得られた結晶構造パラメータの値を示す。アニールした各試料は XRD により単相であることが確認された。Rietveld 解析用の X 線回折パターンは、1 ステップあたり 0.025°、計測時間 6 sec で測定した。Rietveld 解析の結果、十分低い R 値と S 値が得られ、結晶構造パラメータの値はよく収束した。各サンプル間で同程度の R 値および S 値が得られ、各パラメータの系統的な変化が見られた。図 21 に、 a と x の関係を示す。本研究では、表 4 の No. 1 に示す低温・長時間の条件でアニールすることにより、従来の CoAl₂O₄ よりもよりサイト間の固溶が小さく完全な正スピネルに近い $x = 0.04$ の試料を得ることに成功した。

表 5: 様々なアニール条件における CoAl₂O₄ の格子定数 a 、酸素原子の位置パラメータ u 、および inverse factor x 。これらの値は Rietveld 解析により精密化されている。

	Anneal Conditions	a	u	x
No. 1	Annealed at 400°C	8.103(5)	0.3888(3)	0.044(6)
No. 2	Slowly Cooled from 1100°C	8.101(5)	0.3885(3)	0.106(6)
No. 3	Quenched by Air from 1100°C	8.099(5)	0.3875(3)	0.141(6)
No. 4	Quenched by Liq. N ₂ from 1100°C	8.093(6)	0.3872(3)	0.180(6)

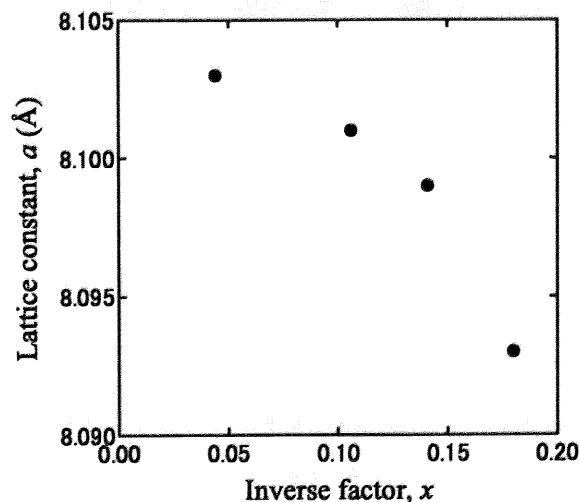


図 21: CoAl₂O₄ 多結晶の inverse factor x と格子定数 a の関係.

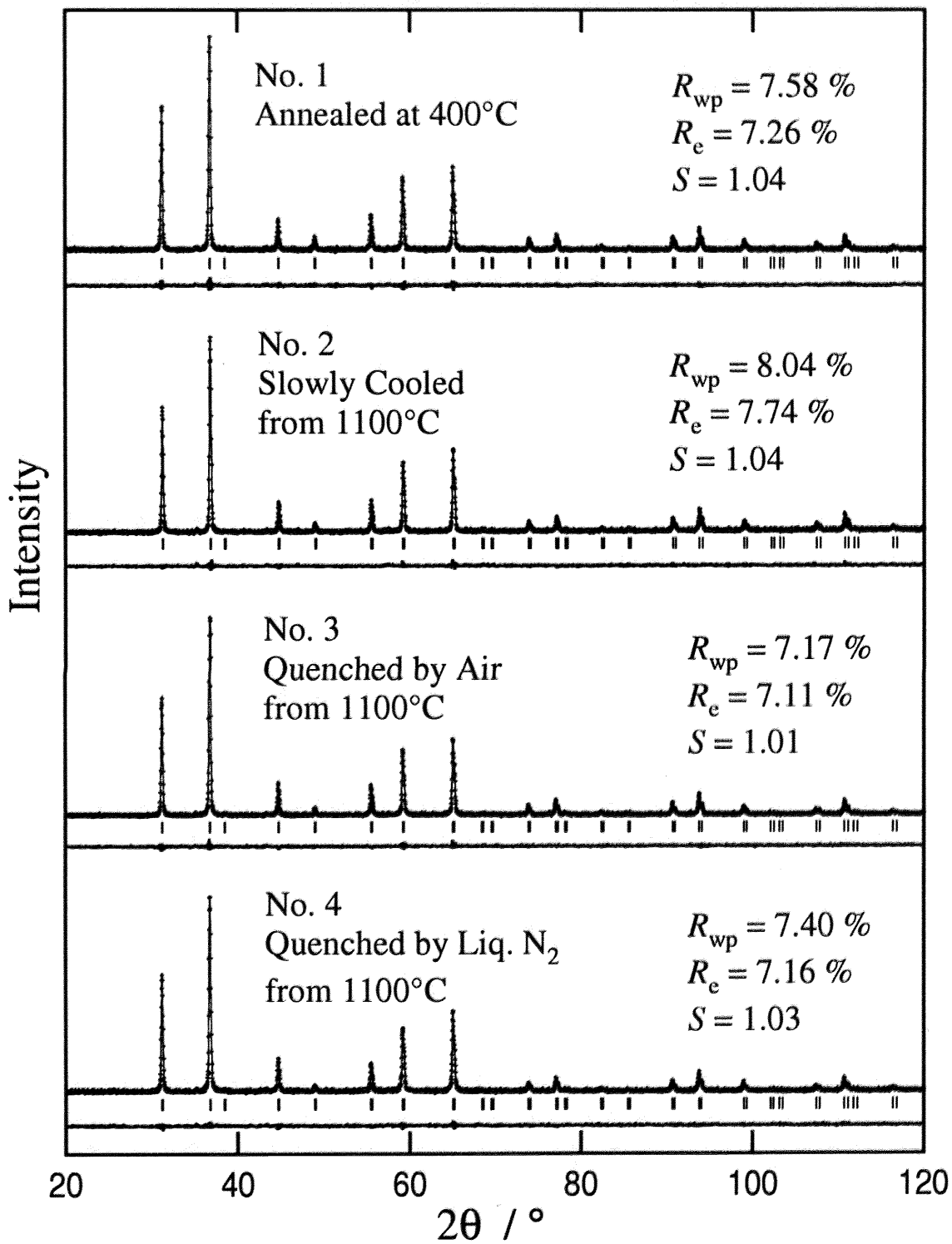


図 22: 様々なアニール条件における CoAl_2O_4 多結晶の Rietveld 解析パターン.

4.4 CoAl_2O_4 のサイト間 disorder に依存する磁気物性

本節では、前節で得られた、サイト間 disorder を制御した $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($x = 0.04, 0.11, 0.14, 0.18$) の帯磁率 χ と磁気比熱 C_m の測定結果を示し、磁気物性のサイト間 disorder に対する依存性を考察する。

4.4.1 帯磁率

図 23 に各試料の 1000 Oe の外部磁場下における逆帯磁率 χ^{-1} を示す。サイト間 disorder を変化させたすべての試料に共通して、高温では Curie-Weiss 則に従う振る舞いを示し、低温では磁気秩序相が現れた。図 23 では、逆帯磁率 χ^{-1} が直線から外れる温度を矢印で示している。高温域での磁化率 χ の解析から見積もられたキュリーワイス温度 θ_{CW} と有効磁気モーメント μ_{eff} は表 6 にまとめた。

局在モーメントの大きさを表す有効磁気モーメント μ_{eff} の値はすべての x ではほぼ同じ値をとった。 θ_{CW} は、 $x > 0.1$ の試料では同じ値を示したのに対して、 $x = 0.04$ では $|\theta_{\text{CW}}|$ の値が $x > 0.1$ に比較してやや小さい。これは、 B サイトに磁性を持つ Co^{2+} が混ざったために、平均値としての磁気的な相互作用が強くなったことを示している。スピネル酸化物において、 A サイト間では $A-O-B-O-A$ のパスで 3 つのイオンを介して超交換相互作用が働くのに対して、 $A-B$ サイト間では $A-O-B$ のパスで酸素イオンのみを介して超交換相互作用が働くために、 $A-B$ サイト間の相互作用の方が相対的に強くなる。 $|\theta_{\text{CW}}|$ の増大は、 $A-B$ サイト間の相互作用が増えることによる効果であると考えられる。

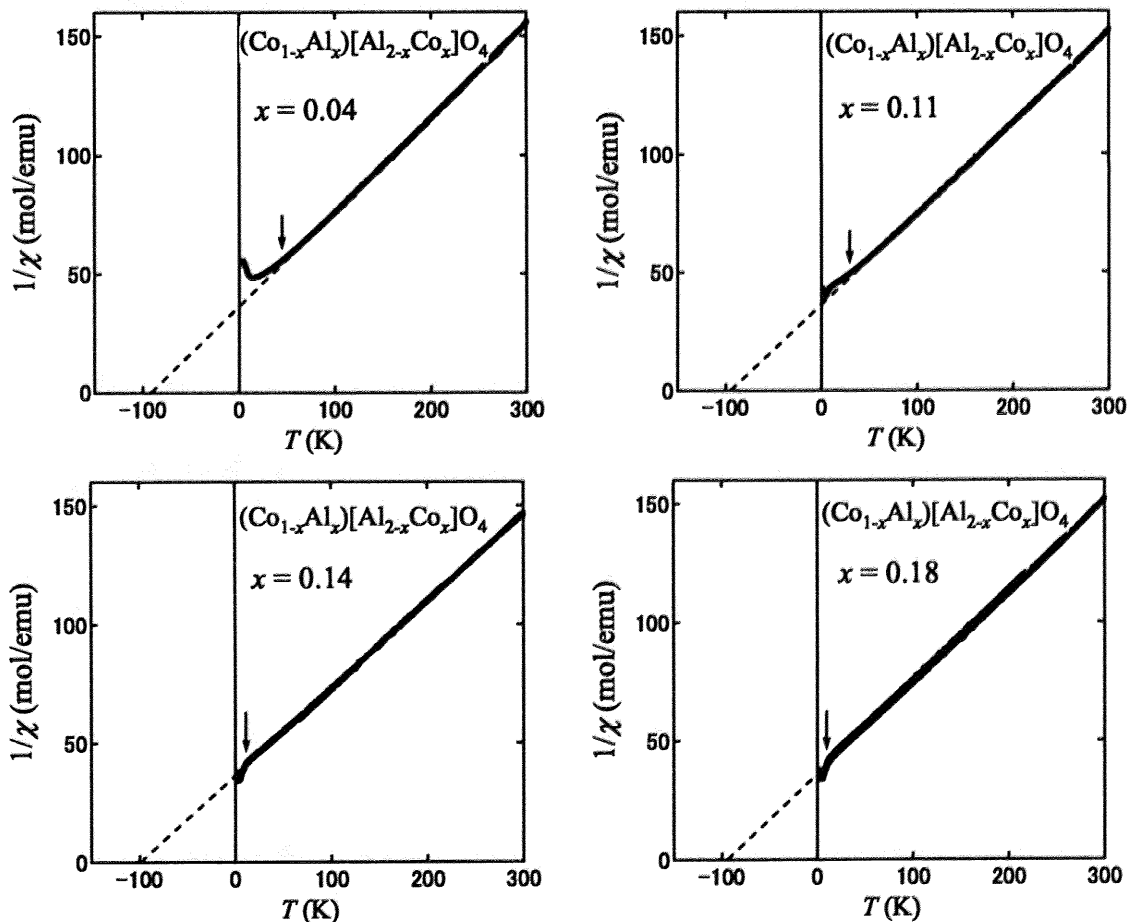


図 23: Inverse factor x の異なる $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存性。点線は逆帯磁率 χ^{-1} の高温での直線領域を Curie-Weiss 則に従って直線でフィットしたもの。矢印は Curie-Weiss 則から外れる温度を表す。

表 6: $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($x = 0.04, 0.11, 0.14, 0.18$) の磁気パラメータ.

Inverse factor, x	0.04	0.11	0.14	0.18
Effective moment, μ_{eff} (μ_{B})	4.5	4.6	4.6	4.6
Curie-Weiss temperature, θ_{CW} (K)	-89	-96	-96	-97
Ordering temperature, T_{m} (K)	9	7	6	6
Frustration factor, f ($= \theta_{\text{CW}} /T_{\text{m}}$)	10	14	16	16

図 24 に $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の低温での帯磁率 χ の温度依存性を示す。サイト間 disorder が最小の $x = 0.04$ とサイト間 disorder の多い $x > 0.1$ では、明らかに異なる振る舞いが見られた。

$x > 0.1$ では、帯磁率 χ の極大値が鋭いカスプを持ち、カスプより低温では ZFC と FC でヒステリシスが見られ、FC での帯磁率 χ はほぼ一定であった。これらの振る舞いは、スピンの無秩序に凍結するスピングラスで見られる。スピングラスでは、高磁場になるにつれて帯磁率 χ の極大値のカスプが潰れていくという特徴があるが、図 25 に示すように、実際に $x > 0.1$ では帯磁率 χ の磁場依存性が観測された。しかし、通常は数 100 Oe 程度の磁場でカスプが丸くなるカノニカルスピングラスとは異なり、磁場に対して非常に”固い”振る舞いを示している。すなわち、1000 Oe の磁場下でも鋭いカスプが見られ、1 T の強磁場下でも ZFC と FC の差が明らかに残っている。3 T まで磁場をかけるとようやく ZFC と ZC の差がほとんど見られなくなる。

一方で、サイト間 disorder の少ない $x = 0.04$ では、低温における帯磁率 χ の極大値はなだらかであり、ZFC と FC でのヒステリシスはほとんど見られない。このことから $x = 0.04$ での磁気秩序はスピングラスではなく、反強磁性秩序であることが示唆される。帯磁率 χ は磁場に対してほとんど一定であり、このことも $x = 0.04$ がスピングラスでないことを支持している。サイト間 disorder の最小の $x = 0.04$ において反強磁性秩序が形成されることから、 $x > 0.1$ で観測されたスピングラスはサイト間 disorder の影響であるといえる。サイト間 disorder をしっかりと見積もった上で、系統的に $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の磁性を調べた例は過去になく、過去の文献 [31] で見られる CoAl_2O_4 の低温での反強磁性転移は実はスピングラス転移であったと考えられる。

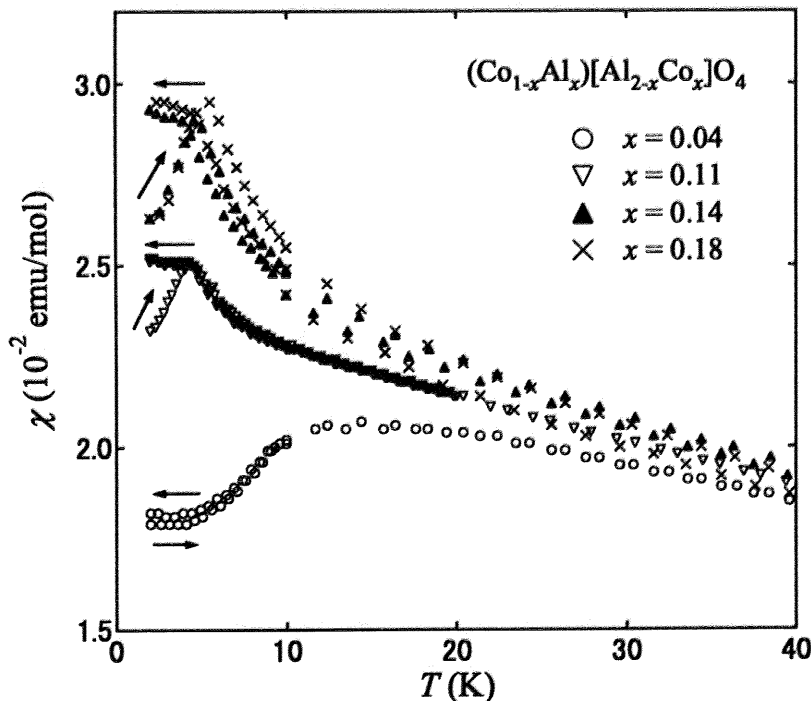


図 24: Inverse factor x の異なる $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の低温での帯磁率 χ の温度依存性.

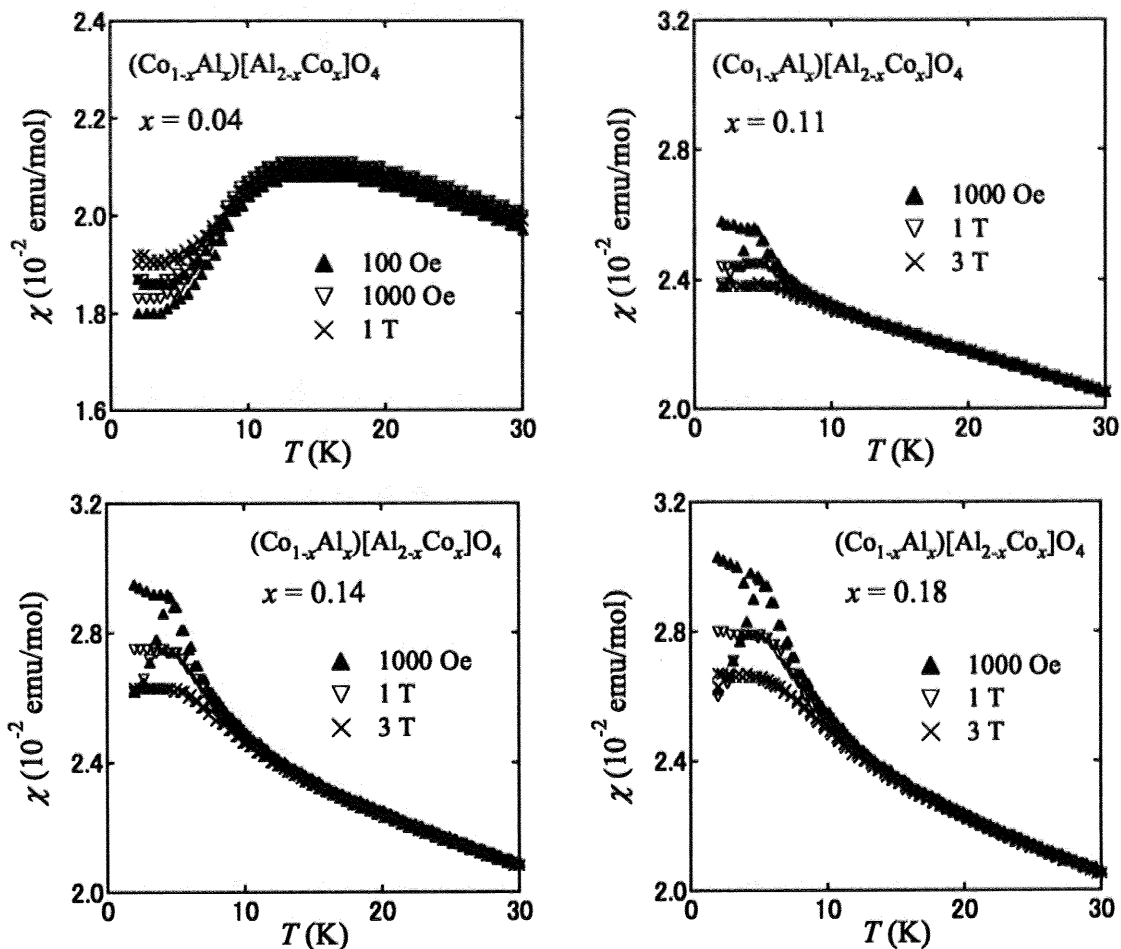


図 25: Inverse factor x の異なる $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の低温での帯磁率 χ の磁場依存性。

このサイト間 disorder の変化による、反強磁性秩序相からスピングラス相への磁気秩序相の変化は、連続的なものであると考えられる。低温での帯磁率 χ は、inverse factor x が大きくなるに従って ZFC と FC の差が大きくなっている。これは、スピングラス的に振舞うスピン成分が x が大きくなるに従って増えていることを示唆している。他の大部分のスピン成分は強い反強磁性相関の下でスピン液体を形成していると考えられる。実際に、 $x > 0.1$ におけるスピングラスは磁場に対して”固い”振る舞いを示している。 $x = 0.04$ における磁化率 χ が低温極限においてそれほど減少しないことも、 $x = 0.04$ における磁気秩序が通常の反強磁性秩序状態ではなく、スピン液体に近い状態であることを支持している。

4.4.2 比熱

これまでの帯磁率 χ の結果から明らかになった、 $x = 0.04$ の反強磁性相および $x > 0.1$ のスピングラス相におけるスピン液体的な振る舞いは、磁気比熱 C_m によっても異常な振る舞いとして観測された。 $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($x = 0.04, 0.11, 0.14, 0.18$) のゼロ磁場下における比熱 C を C/T の温度依存性として図 26 に示す。図 26 では、格子比熱 C_{lat} のバックグラウンドとして測定した ZnAl_2O_4 の値と、この測定値を Debye-Einstein モデルによってフィッティングした曲線も示している。

ZnAl_2O_4 の比熱 C は、Debye-Einstein モデルによってよく近似できることが分かった。 ZnAl_2O_4 は CoAl_2O_4 と同じスピネル構造であり、原子量 M は $M_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = 183$ で $M_{\text{CoAl}_2\text{O}_4} (= 177)$ に非常に近い。 ZnAl_2O_4 は非磁性であることから、格子比熱 C_{lat} を差し引くためのバックグラウンドとしては最適であると考えられる。実際に、磁気比熱 C_m の寄与がない高温での比熱 C の値の一致は非常によい。

図 27 に低温における磁気比熱 C_m の温度依存性を示す。すべての x で、 C_m は磁気的な相転移によって

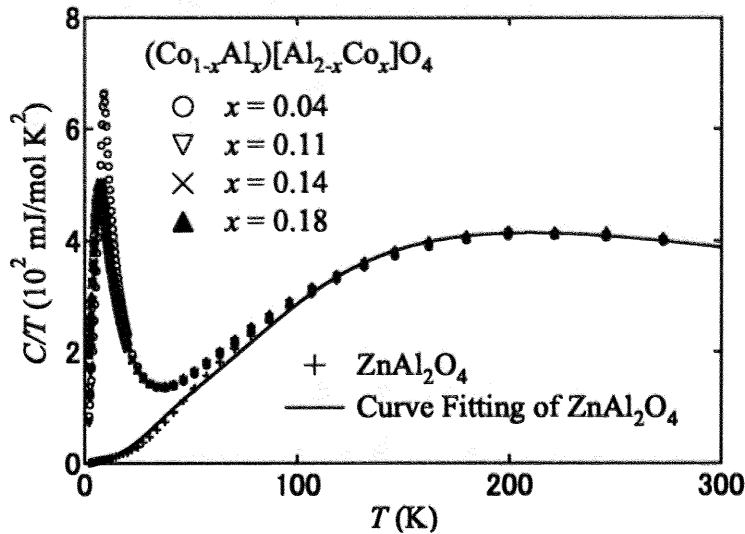


図 26: $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ および ZnAl_2O_4 の比熱 C/T の温度依存性.

低温でピークを持つ。前出の表 6 に C_m/T のピーク最大値における温度から決定した磁気秩序温度 T_m をまとめた。 T_m は inverse factor x に対して系統的な変化を示し、 x が小さいほど T_m は大きくなった。サイト間 disorder が磁気秩序を阻害しているといえるが、 T_m の変化は小さいものであり、サイト間 disorder の少ない $x = 0.04$ でも幾何学的フラストレーションによって磁気秩序が抑制される効果は強いことを示唆している。帯磁率 χ から見積もった θ_{CW} と、磁気比熱 C_m から決定した T_m からフラストレーション因子 $f (= |\theta_{\text{CW}}|/T_m)$ を求めると、 $x = 0.04, 0.11, 0.14, 0.18$ についてそれぞれ $f = 10, 14, 16, 16$ となった。

磁気秩序に伴う C_m のピーク形状に注目すると、 CoRh_2O_4 と Co_3O_4 で見られた磁気的な 2 次相転移に特徴的な入型とは明らかに異なる。 $x = 0.04$ と $x > 0.1$ で比較した場合、 $x = 0.04$ はより鋭いピークを持ち、 $x > 0.1$ とは異なる性質を持つ磁気転移であるように見える。以下で、磁気物性が x に対してどのように変化するかを考察する。

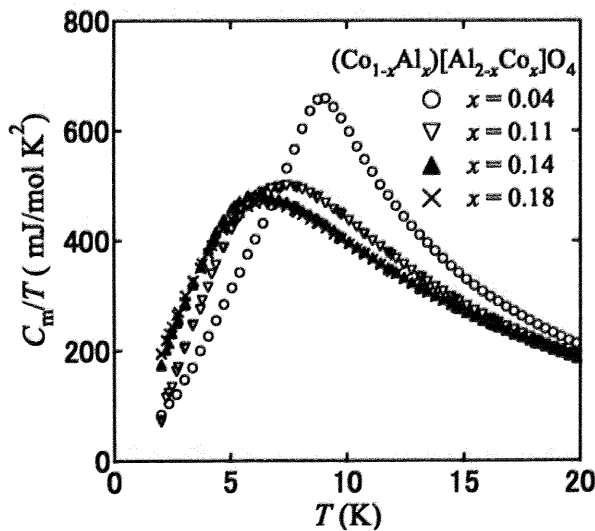


図 27: $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の低温での磁気比熱 C_m/T の温度依存性.

図 28 に、磁気比熱 C_m の温度依存性の片対数プロットと、磁気エントロピー変化 ΔS_m の温度依存性を示す。磁気比熱 C_m には 2 つのピークがあるように見えるが、高温側の小さなピークは格子比熱 C_{lat}

の見積もりが完全ではないために生じたアーティファクトであると考えられる。

$$\Delta S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m(T)}{T} dT = \int_0^{\ln T} C_m(T) d \ln T = \ln 10 \int_0^{\log T} C_m(T) d \log T.$$

であるので、図 28 の左図において、 $C_m(T)$ 曲線と $\log T$ 軸の囲む面積は磁気エントロピー変化 ΔS_m に比例する。

磁気エントロピーの観点から異なる x の試料を比較すると、まず共通点は、 $|\theta_{CW}|$ 付近から徐々にエントロピーが放出されることである。 $|\theta_{CW}|$ から T_m までの温度領域では、スピンの短距離秩序が徐々に発達していると考えられる。磁気転移点 T_m までに、スピン $S = 3/2$ に対応する磁気エントロピーである $R \ln(2S + 1) = R \ln 4$ の半分近くを放出してしまっている。このことは T_m より高温においてもスピン間の反強磁性相関が非常に発達していることを示しており、スピクラスターを形成していると考えられる。

しかし、このスピクラスターの性質は x によって異なることを帯磁率 χ の測定結果は示唆している。図 23 の逆帯磁率 χ^{-1} のグラフでは、逆帯磁率 χ^{-1} が Curie-Weiss 則に従う直線からずれはじめる温度を矢印で示している。サイト間 disorder の x が小さくなるにつれて、逆帯磁率 χ^{-1} が Curie-Weiss 則からずれはじめる温度が高くなる。この結果は、磁気秩序を抑制する要因として幾何学的フラストレーションが支配的な $x = 0.04$ に対して、 x の大きい試料では disorder の影響も強く働くためであると考えられる。

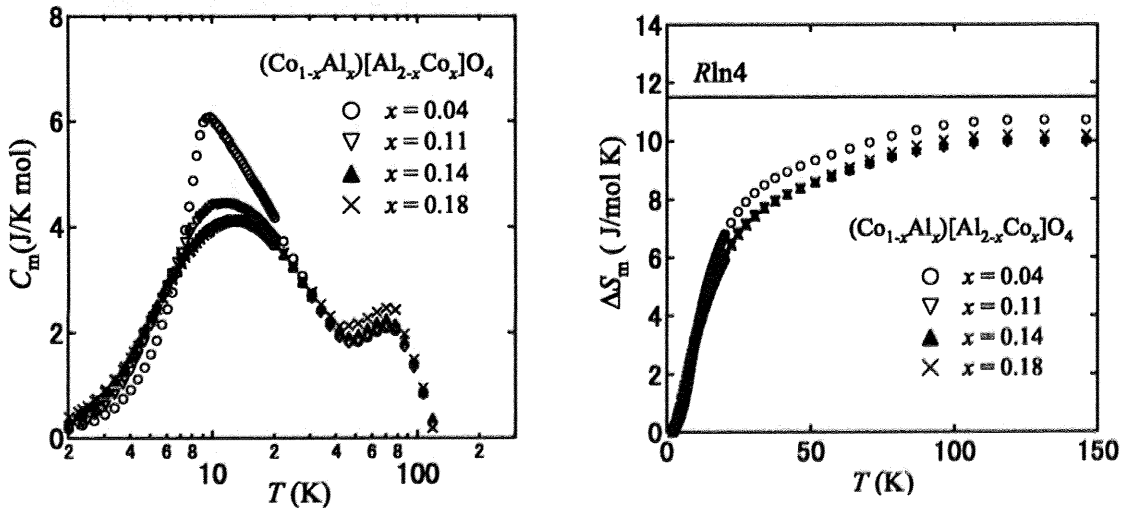


図 28: (左) $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の磁気比熱 C_m の温度依存性の片対数プロット。(右) 磁気比熱 C_m より求めた磁気エントロピー変化 ΔS_m 。

x に対する磁気物性の変化は、図 29 に示すように、温度が 0 に近づくときの磁気比熱 C_m の温度のべき乗に対する依存性にも現れた。図 29 では、磁気比熱 C_m の温度依存性を両対数プロットとして表している。

まず、 $x = 0.14, 0.18$ では、温度が 0 に近づくときに磁気比熱 C_m は T^2 に比例する振る舞いを示した。これは、 T に比例する温度依存性を示すカノニカルスピングラスの場合とは異なる。 T^2 に比例する磁気比熱 C_m の振る舞いは通常 2 次元反強磁性体で観測される。それに対して、 $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($x = 0.14, 0.18$) は立方晶のスピングラスであるので、異常な振る舞いといえる。スピングラスで T^2 に比例する磁気比熱 C_m の振る舞いを示す物質は数例のみ知られており、 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ [32] と $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ [3] において観測されている。これらの物質は磁性イオンがそれぞれパイロクロア格子、カゴメ格子に配列している幾何学的フラストレーション磁性体であり、低温では一部のスピンのみがスピングラス的な振る舞いをすると考えられている。 $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($x = 0.14, 0.18$) でも、磁気エントロピー変化 ΔS_m から磁気秩序が非常に発達しているといえるので、一部のスピンのみがスピングラス的な振る舞いをすると考えられる。帯磁率 χ の結果もこのことを支持している。図 30 に、磁気比熱 C_m の磁場依存性を示す。磁気比熱 C_m はピーク付近において、わずかな磁場依存性を示している。このわずかな磁場依存成分は、スピングラス的に振舞うスピンによるものであると考えられる。

一方、 $x = 0.04$ では、温度が 0 に近づくときに磁気比熱 C_m は $T^{2.5}$ に比例する振る舞いを示した。スピン自由度のみを持つ系において、このような温度依存性を示す物質は知られていない。軌道自由度を持つ系では、同じく A サイトフラストレーション系である FeSc_2S_4 と三角格子系の LiNiO_2 [33] で $T^{2.5}$ に比例する振る舞いが観測されている。これらの物質は、軌道液体なのではないかと提案された物質である。 LiNiO_2 においては中性子線回折により軌道は液体状態ではないことが明らかになった [34]。 FeSc_2S_4 は最近発見された物質であり、詳細な実験はこれからであるといえる。軌道自由度を持つこれらの系においては $T^{2.5}$ の振る舞いは理論的に説明されていない。 $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($x = 0.04$) における $T^{2.5}$ の振る舞いも不明であるが、同じ A サイトフラストレーション系である FeSc_2S_4 との類似性が指摘される。 $x = 0.11$ の磁気比熱 C_m は T^3 に比例する振る舞いを見せた。 T^3 に比例する振る舞いは 3 次元反強磁性で一般的に見られるが、 x に対する依存性が系統的ではない点は不明である。

以上の結果は次のようにまとめられる。 $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ は ($0.04 < x < 0.18$) では強いフラストレーションが働く。サイト間 disorder の多い場合は、一部のスピン成分がスピングラス的な振る舞いを見せ、残りの大部分のスピン成分が反強磁性相関を強く持ったスピン液体のような性質を見せる。サイト間 disorder の最も少ない $x = 0.04$ では、反強磁性秩序を形成しているものの、その振る舞いには以上が見られ、スピン液体に非常に近い状態であると考えられる。

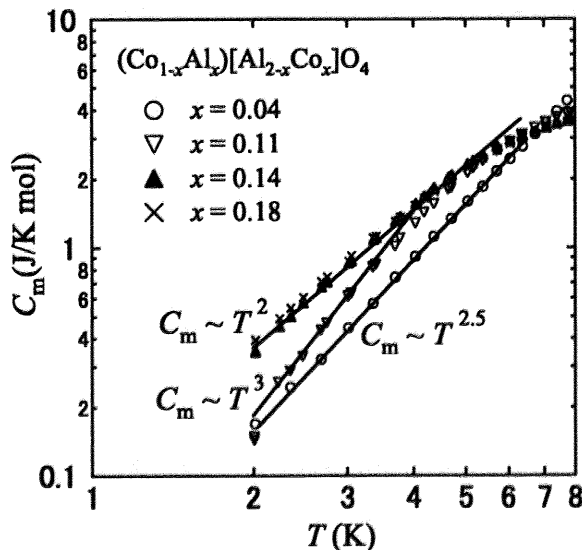


図 29: $(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の低温における磁気比熱 C_m の温度依存性の両対数プロット。

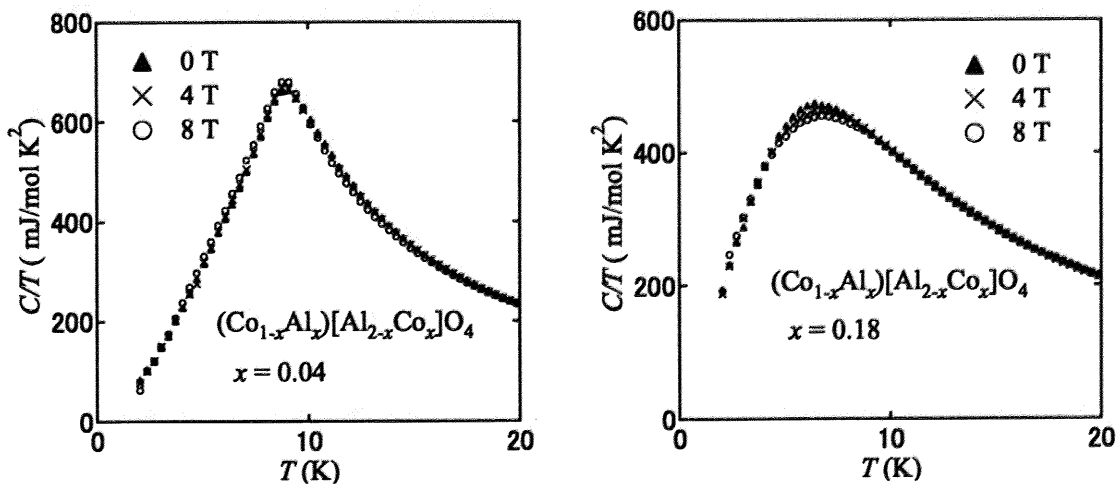


図 30: 磁気比熱 C_m の磁場依存性. (左) $x = 0.04$. (右) $x = 0.18$.

4.5 CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) におけるフラストレーションと反強磁性秩序の融解

立方晶のスピネル構造の A サイトにおけるフラストレーションに関して、 B サイトが異なる 3 つの物質における磁気物性を述べた。これまでの結果から、サイト間 disorder のない正スピネルの CoRh_2O_4 と Co_3O_4 、およびサイト間 disorder が少ない CoAl_2O_4 ($x = 0.04$) において反強磁性秩序が形成されることが分かり、フラストレーション因子 f は異なる値を示した。帯磁率 χ と磁気比熱 C_m の振る舞いからは、 CoRh_2O_4 と Co_3O_4 の反強磁性秩序が通常のものであるといえるのに対し、 CoAl_2O_4 ($x = 0.04$) は磁気転移に伴うピーク形状や低温極限での振る舞いから通常の反強磁性秩序ではないといえる。本節では、 A サイトフラストレーション系における、フラストレーション因子 f に対する磁気物性の依存性の観点から、 CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) の結果をまとめて考察する。

4.5.1 磁気物性のフラストレーション因子に対する依存性

図 31 と図 32 に、本節までに示した CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) の磁気比熱 C_m と帯磁率 χ をまとめた。図 31 では横軸の温度を $|\theta_{\text{CW}}|$ で規格化して片対数プロットした。表 7 に磁気パラメータをまとめた。すべての物質で共通していることは、 $T/|\theta_{\text{CW}}| = 1$ 、すなわち反強磁性相互作用の強さと温度のエネルギースケールが等しくなることから、磁気的なエントロピーが放出されることである。フラストレーションのない CoRh_2O_4 ($f = 1.2$) では、 A サイト間の相互作用が協力的に働き、容易に長距離秩序を形成することができる。このことは、磁化率 χ と磁気比熱 C_m における Néel 温度 T_N でのシャープなピーク形状として現れる。 B サイトのイオンを変えることで、 A サイト間の反強磁性相互作用に徐々にフラストレーションを導入すると、ややフラストレートした Co_3O_4 ($f = 3.7$) では T_N より高温の $|\theta_{\text{CW}}|$ から徐々にエントロピーが放出される振る舞いが見える。スピン間には短距離秩序が形成されるものの、フラストレーションによって長距離秩序は阻害される。このことは、磁化率 χ が徐々に Curie-Weiss 則から外れる振る舞いにも現れている。一方で、磁気転移に伴う磁気比熱のピーク形状は λ 型である CoRh_2O_4 と類似しており、反強磁性秩序状態の性質は通常のものである。フラストレーションをさらに強くした CoAl_2O_4 ($f = 10$) では、低温でかろうじて反強磁性相を形成する。この反強磁性相は、磁化率 χ や磁気比熱 C_m の振る舞いから、スピン液体に近いスピン固体状態であると考えられる。

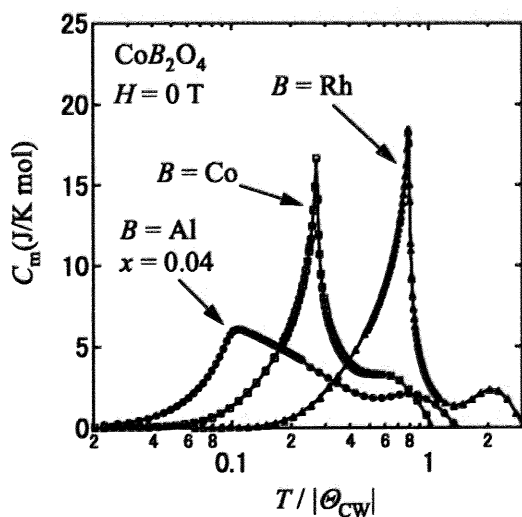


図 31: CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) の磁気比熱 C_m の温度依存性の片対数プロット。温度は $|\theta_{\text{CW}}|$ で規格化した。

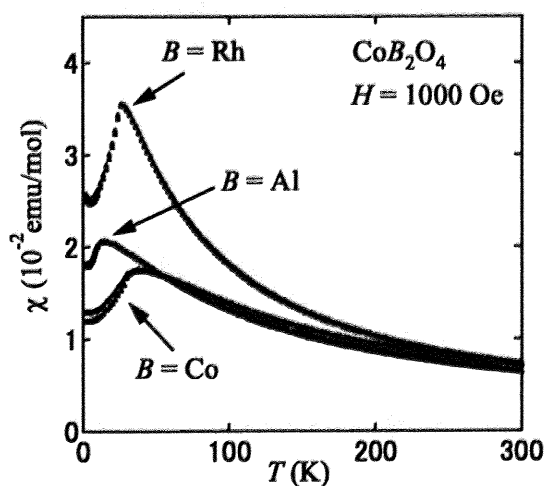


図 32: CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) の帯磁率 χ の温度依存性。

表 7: CoB_2O_4 ($B = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) の磁気パラメータ.

	CoRh_2O_4	Co_3O_4	CoAl_2O_4
Curie-Weiss temperature, θ_{CW} (K)	-31	-110	-89
Ordering Temperature, T_m (K)	25	30	9
Frustration factor, f ($= \theta_{\text{CW}}/T_m$)	1.2	3.7	10
Effective moment, μ_{eff} (μ_B)	4.3	4.9	4.5

4.5.2 フラストレーションの制御による磁氣的量子臨界点へのアプローチ

CoAl_2O_4 の磁気秩序相におけるスピン液体的な振る舞いは、磁気転移が絶対零度で起こる磁氣的量子臨界点 (QCP) に近いことを示している。この実験結果は、フラストレーションを制御して磁氣的量子臨界点にアプローチするという新たな物性制御の手法を提示している。図 33 はその概念図であり、横軸をフラストレーションの強さを制御するパラメータとし、縦軸を磁気秩序がどの程度抑制されたかを表す指標である $T_m/|\theta_{\text{CW}}|$ としている。

本研究のスピネル型 Co 酸化物の系においては、フラストレーションの強さを制御するパラメータは、 CoB_2O_4 における B サイトである。 B サイトによって $A-X-B-X-A$ のパスにおける結合角などが変化することで、フラストレーションの強さが変化していると考えられる。相互作用に使われる軌道が Rh, Co, Al によって異なるという効果もあり、 J_1 と J_2 に対する B イオンの影響は単純ではない。

CoB_2O_4 では、 B サイトを変えることによって磁氣的量子臨界点に近づく効果は、反強磁性秩序がスピン液体的な性質に近づくことであり、反強磁性秩序の融解ともいえるものであった。フラストレーションを制御できるパラメータを用いて、磁氣的量子臨界点にアプローチするという手法は、他の系においても適用できるものであると考えられる。フラストレーションを制御するためのパラメータとしては、本研究で用いた化学置換だけでなく、物理的な圧力や電場などの外場を利用することも考えられる。このような視点からの今後の物性探索が望まれる。

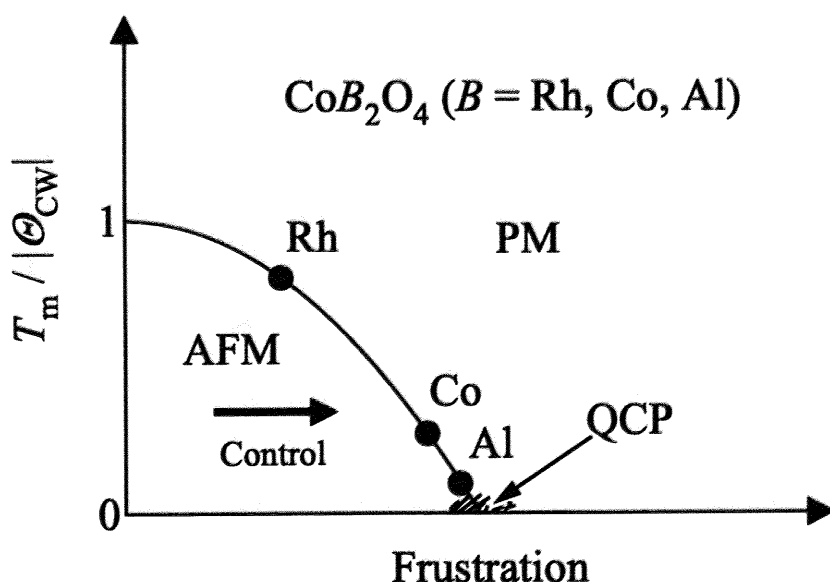


図 33: フラストレーションの制御による量子臨界点へのアプローチの概念図.

4.6 正方晶 CuRh_2O_4 のフラストレーション

前節では、フラストレーションをパラメータとして磁気的量子臨界点にアプローチするという新たな物性制御の手法を提案した。その方法として、物理圧力や化学圧力によって幾何学的なパラメータを変化させることが考えられる。 CuRh_2O_4 では Cu^{2+} イオンの軌道自由度を利用して自発的に幾何学的な条件を変化させる。その結果から、フラストレーションの強さを制御するパラメータの一つとして圧力を提案する。

CuRh_2O_4 は、サイト間 disorder のない $x = 0$ の正スピネルであることが知られている。 Cu^{2+} イオンがスピン $S = 1/2$ を持ち、850 K で t_2 軌道の軌道自由度に由来する Jahn-Teller 歪みを起こし、立方晶から正方晶へ構造相転移を起こす [35]。 CuRh_2O_4 における A サイトの軌道自由度の効果は協力的 Jahn-Teller 歪みを引き起こすことであるといえる。これは、 FeSc_2S_4 が A サイトに Fe^{2+} の e_g 軌道に軌道自由度を持つにも関わらず、Jahn-Teller 歪みを起こさないこととは対照的である。

本節では、まず結晶構造の決定と帯磁率測定における過去の実験を再現した。そして、それらの値を用いて、構造相転移の引き起こす幾何学的な要因の変化と、フラストレーションへの影響を考察する。

4.6.1 粉末 X 線回折による多結晶の評価

CuRh_2O_4 の粉末 X 線 Rietveld 解析パターンを図 34 に、結果として得られた結晶構造パラメータを表 8 に示す。不純物相として若干の Rh_2O_3 が確認されたが、 CuRh_2O_4 と Rh_2O_3 の 2 相を仮定した Rietveld 解析により不純物の量は 1% 以下と見積もられた。Rietveld 解析では正方晶である空間群 $I4_2d$ を仮定した。 R 値と S 値は非常に小さいとはいえないが、十分に小さな値であり、前出の文献 [35] の結果を再現したといえる。

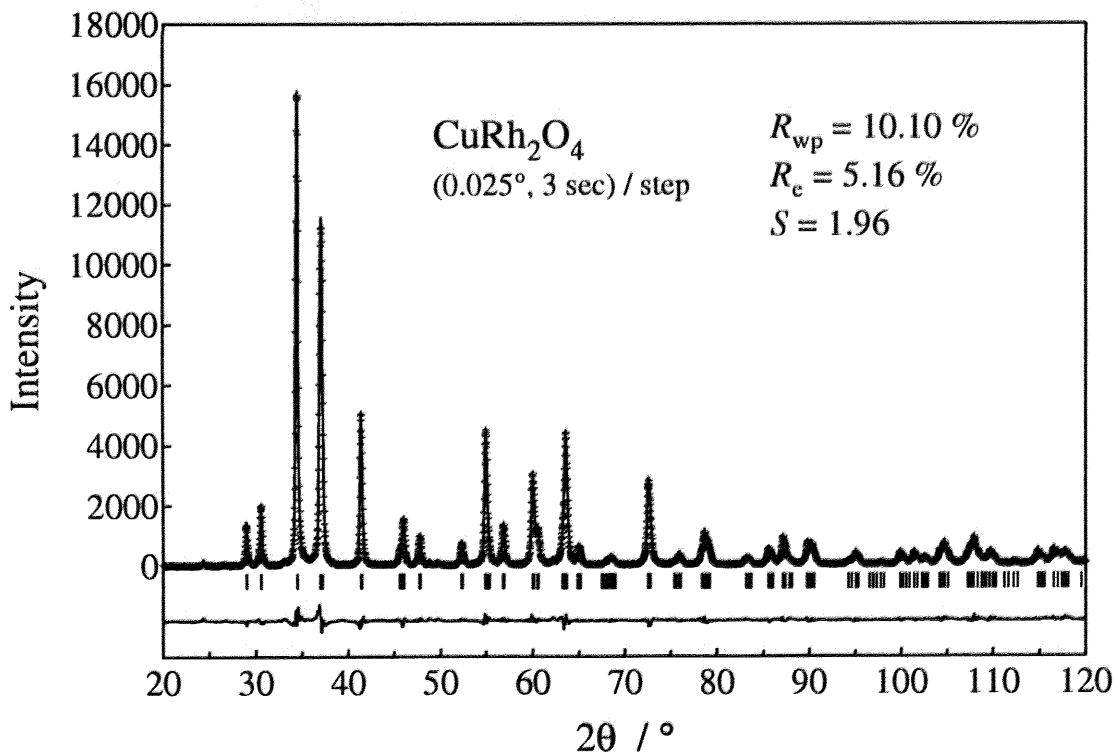


図 34: CuRh_2O_4 多結晶の Rietveld 解析パターン。

表 8: Rietveld 解析により精密化された CuRh_2O_4 の結晶構造パラメーター、格子定数、酸素原子の分率座標、各原子の熱変位パラメーターが精密化されている。

Atom	Site	x	y	z	g	B
Cu/ Cu^{2+}	4a	0.0	0.75	0.125	1.0	0.76
Rh/ Rh^{3+}	8d	0.0	0.0	0.5	1.0	0.28
O/ O^{2-}	16e	0.0	0.0327(6)	0.2452(4)	1.0	0.96

Space group: I42d (No. 141), Lattice constant: $a = 6.185(4) \text{ \AA}$, $c = 7.918(5) \text{ \AA}$

4.6.2 帯磁率

CuRh_2O_4 多結晶の 1000 Oe の外部磁場下における帯磁率 χ と逆帯磁率 χ^{-1} を図 35 に示す。高温域での帯磁率 χ は Curie-Weiss 常磁性的な振る舞いであり、低温では約 24 K を極大として磁気秩序が起こる。高温域での磁化率を Curie-Weiss 則 $\chi = C/(T - \theta_{\text{CW}})$ に従ってフィッティング解析することにより、Curie 定数 C と Curie-Weiss 温度 θ_{CW} はそれぞれ $C = 0.532(2) \text{ emu K/mol}$ 、 $\theta_{\text{CW}} = -136(6) \text{ K}$ と見積もられた。キュリー定数から見積もられた有効磁気モーメント μ_{eff} は、 $\mu_{\text{eff}} = 2.06(3)\mu_{\text{B}}$ であった。この値は、スピン $S = 1/2$ から期待される値 $1.73\mu_{\text{B}}$ に近いので、たしかにスピン $S = 1/2$ が局在しているといえる。磁化率の極大値から決定した T_{m} と、高温での磁化率から見積もった θ_{CW} から、フラストレーション因子 ($f = |\theta_{\text{CW}}/T_{\text{m}}|$) は $f = 5.7$ と見積もられた。これらの結果は、過去の文献 [36] をおおむね再現し、 CuRh_2O_4 はフラストレーションのある反強磁性体であるといえる。

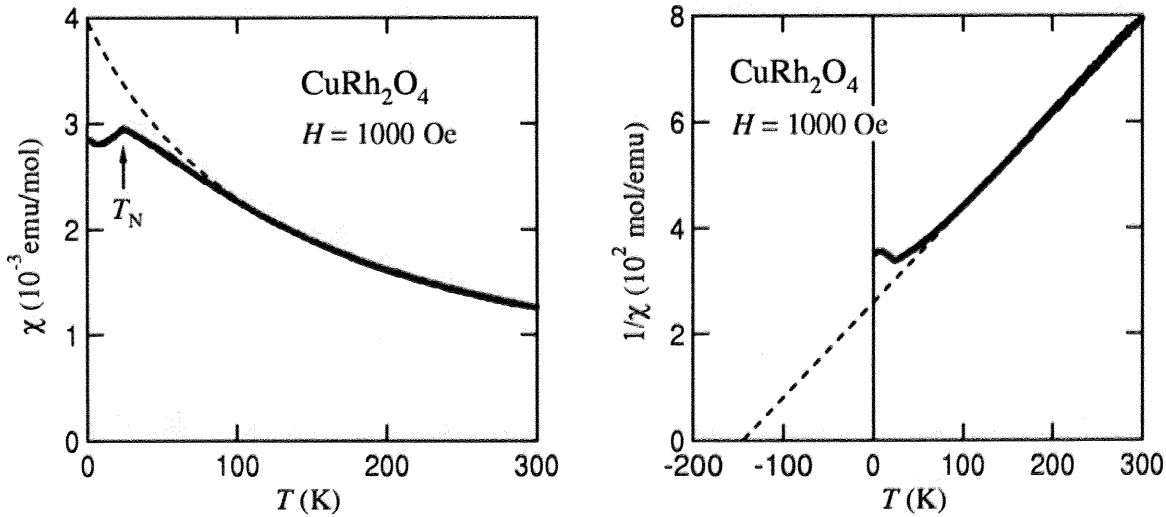


図 35: CuRh_2O_4 の帯磁率 χ と逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存性。点線は Curie-Weiss 則によるフィッティング。

4.6.3 幾何学的な変化とフラストレーションの関係

正方晶に構造相転移をした CuRh_2O_4 は、フラストレーション因子 f が 5.7 であり、立方晶の CoRh_2O_4 ($f = 1.2$) よりもフラストレーションが強く働いている。対称性がよい CoRh_2O_4 の方がフラストレーションが弱いという結果は、A サイトフラストレーション系が通常の幾何学的フラストレーション系とは異なることを示唆している。通常の幾何学的フラストレーション系では、フラストレーションを解消するために結晶の歪みや構造相転移が起こり結晶の対称性を下げるのが一般的である。これは、A サイトフラストレーション系においては、正三角形の要素が必要不可欠である幾何学的フラストレーション系とは異なり、 J_1 - J_2 のメカニズムがより重要であることを示唆している。

しかしながら、A サイトフラストレーション系において必ずしも J_1 と J_2 の競合のみが重要であるの

かは明らかではない。磁気秩序が低温まで抑制された CoAl_2O_4 は立方晶であり、第二近接サイト間の fcc ネットワークは存在していることから、三角系のエレメントによる幾何学的フラストレーションと J_1 と J_2 のフラストレーションが両方とも重要である可能性が残されている。 CuRh_2O_4 においても第二近接イオン間は歪んだ三角形を構成している。

CuRh_2O_4 における立方晶から正方晶への構造相転移は、幾何学的には結晶に一軸圧をかけた状況に類似している。立方晶の CoRh_2O_4 と正方晶の CuRh_2O_4 でフラストレーション因子が全く異なるということは、圧力をパラメータとしてフラストレーションを制御するという物性制御の可能性を示すものだと考えられる。

第5章 総括

本論文では、スピネル酸化物の A サイトにおける幾何学的フラストレーションに着目して新奇なスピン物性の探索を行った。フラストレーション物性に大きな影響を与えると考えられる (1) フラストレーションの強さ、(2) サイト間 disorder、の 2 つの観点で系統的にスピン物性を制御した。最もフラストレーションが強く、かつ最もサイト間 disorder の少ない CoAl_2O_4 において、磁氣的量子臨界点に近づくことを示唆する実験的な証拠を得た。スピネル型 Co 酸化物の系での磁氣的量子臨界点に近づく効果は、反強磁性相が融解してスピン液体に近づいていくというものであった。

本章では総括として、まずスピネル化合物においてフラストレーションを引き起こす A サイトの幾何学的特異性について検討する。次に、フラストレーションを利用した量子物性へのアプローチについて検討する。最後に、本論文の意義と今後の物性開発における展望を述べる。

5.1 スピネル化合物における A サイトの幾何学的特異性

本論文において、スピネル酸化物の A サイトにおけるフラストレーションでは、正三角形をエレメントとする幾何学的な要因のみならず、 J_1 と J_2 の競合が重要であることを示唆する結果を得た。 J_1 と J_2 の競合によるフラストレーションのモデルは、フラストレーション因子 f を連続的に変化させることができる可能性を、幾何学的フラストレーション格子を持たない多くの結晶構造に与えているといえる。それに対して、正三角系のエレメントが本質的に重要な場合では、対称性を悪くさせるような物性制御の方法は好ましくないため、実験的な選択肢は限られてくる。スピネル構造の A サイトにおいて J_1 と J_2 が競合しうるのは、A-X-B-X-A のパスで反強磁性相互作用が働くことと密接に関わりがあった。このことは、A サイトフラストレーションは B サイトによる制御の可能性をそれ自体に内蔵していることを示している。スピネル構造だけではなく、A-X-B-X-A の化学結合形式を持つ他の結晶構造についても同じことがいえると思われる。

別の見方では、A サイトフラストレーションは J_1 と J_2 の競合のメカニズムを持ちながらも、正三角形のエレメントを持つ系であるということもできる。正三角形のエレメントを持つ幾何学的フラストレーション系は、その対称性をエキゾチックな電子や格子のアクションという特異な形で発現させる。スピネル化合物の A サイトは、フラストレーションを制御でき、かつ fcc 格子の幾何学的フラストレーションを持つ特異な例といえる。

5.2 フラストレーションを利用した量子物性へのアプローチ

本論文では、A サイトフラストレーション系において、フラストレーションの強さとサイト間 disorder という 2 つのパラメータを連続的に変化させる実験を行い、結果として Co 酸化物におけるスピン物性には次のような傾向があることを明らかにした。

フラストレーションのない場合は通常反強磁性秩序相が現れ、ややフラストレーションが働く場合は低温まで磁気秩序は抑制されるものの、やはり通常反強磁性秩序相が現れる。フラストレーションの強く働く場合において初めてスピン液体状態に近い反強磁性相が現れる。このスピン液体状態に近い反強磁性相は、わずかなサイト間 disorder によってスピングラス相を生じさせる。

このような Co 酸化物におけるスピン物性は、磁氣的量子臨界点に近い反強磁性体が、相競合の効果を受けていることを示唆する振る舞いである。この相競合においては J_1 と J_2 のフラストレーションのメカ

ニズムが重要である可能性が指摘され、フラストレーション物性開発の領域を新たに広げるものである。一方で、フラストレーションを制御して量子臨界点へアプローチする手法はより広範に適用できるものである。すなわち、フラストレーションの制御する手段として、本研究における化学置換に限らず、物理的圧力や電圧などの様々な方法が考えられる。本研究においては、残念ながら量子臨界点の直前までしか磁気秩序を抑制できなかったが、今後は上記のような方法を用いることによる量子物性へのさらなるアプローチが期待される。

5.3 本論文の意義と今後の物性開発における展望

スピネル化合物は膨大な物質を持つ化合物群であり、AサイトとBサイトに様々な金属イオンを導入することができることは古くから知られていた。スピネル化合物では、マグネタイト Fe_3O_4 の磁性現象にはじまり、今日においても幾何学的フラストレーションなどの新しい物性が次々と発見されている。Aサイトのみに磁性を持つ系におけるフラストレーションという観点からの興味はつい最近始まったことであるが、本研究ではAサイトの持つ複雑な幾何学に注目した新しい物性制御を行い、結果として、Aサイトフラストレーションに特有の物性を見出すことができた。その手法は磁気的量子臨界点にアプローチするという現代的なものであるといえる。

スピネル化合物のAサイトに限らず、複雑であるが故に今まで見過ごされている物質は数多いと思われる。逆に、最も単純と考えられるような反強磁性秩序状態が、簡単には理解できない奇妙な振る舞いを見せる。今後の物質・物性開発において、過去に知られている物質に現代的な新しい光を当てるといふ本研究の方法は、他の物質群に対しても有用なものである。その中には、未知の量子物性や、現在使われている材料をすべて置き換える高性能材料が存在すると確信している。

謝辞

本論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の高木・野原研究室での修士課程2年間の研究結果をまとめたものです。その間、様々な方に助力をいただきましたことを、ここで深く御礼申し上げます。

指導教員である高木英典先生には、素晴らしい研究の機会を与えて下さいましたことを深く感謝いたします。先生の広い視点からのアドバイスは、今後の研究生活を続けていく上での糧にしたいと思います。同じく指導教員である野原実先生には、大変暖かい御指導をいただきましたことを感謝いたします。先生の研究方法や発表の仕方などに対する的確な指摘を、これからも生かしていきたいと思えます。中村吉伸助手、笹川崇男助手には、装置に問題が発生した場合の対処や実験上のアドバイスなど大変お世話になりましたことを感謝いたします。高木研秘書の長島礼子さん、布野美保さんには、研究を裏から支えていただいたこと、お茶部屋という憩いの場を作って下さったことを感謝いたします。Andrea Gauzzi さんには、実験計画の立て方や論文読みなどでお世話になりましたことを感謝いたします。岡本さん、高島さん、富山さん、片山さん、藤原さんをはじめとする諸先輩方には研究の指導から研究生活にいたるまで、様々な面で助けられましたことを感謝いたします。研究テーマの非常に近かった長居さんには、テーマに関する様々な助言をいただきましたことを感謝いたします。栗山君、矢島君をはじめとする後輩の皆様には、実験や生活の面でお世話になったことや、よい刺激になってくれたことを感謝いたします。

最後になりましたが、同期の皆さん。赤井さん、荒井君、石井君、宇野沢君、岡野君、三澤君、三好君、保田君。楽しい研究生活をありがとう。

2006年1月 鈴木智之

参考文献

- [1] A. P. Ramirez, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 2001), Vol.13, p. 423.
- [2] N. Kojima, K. Ito, I. Mogi, M. Takeda, G. Kido, Y. Nakagawa, M. Sakai, N. Kuroda, and Y. Nishina, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4137 (1993).
- [3] A. P. Ramirez, B. Hessen, and M. Winklemann, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2957 (2000).
- [4] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
- [5] E. J. Verwey, *Nature*, **144**, 327 (1939).
- [6] P. W. Anderson, *Mat. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [7] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, and Y. Maeno, *Nature* **309**, 1697 (2005).
- [8] M. Schmidt, W. Ratcliff II, P. G. Radaelli, K. Refson, N. M. Harrison, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056402, (2004).
- [9] S. Di Matteo, G. Jackeli, C. Lacroix, and N. B. Perkins, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 077208 (2004).
- [10] Y. Yamashita and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4960 (2000).
- [11] Y. Motome and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B* **70**, 184427 (2004).
- [12] S. -H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. H. Kim, and S. -W. Cheong, *Nature* **418**, 856 (2002).
- [13] H. Ueda, H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047202 (2005).
- [14] 日本化学会：無機化合物，第4版，実験化学講座16 (丸善, 1993).
- [15] 日本化学会：無機化合物，第5版，実験化学講座23 (丸善, 2004).
- [16] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [17] K. Adachi, T. Suzuki, K. Kato, K. Osawa, M. Tanaka, and T. Katsufuji, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 197202 (2005).
- [18] D. Inagawa, Y. Inaguma, and M. Itoh, *J. Solid State Chem.* **147**, 291 (1999).
- [19] Y. Todate, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 337 (2001).
- [20] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Büttgen, E. -W. Scheidt, H. -A. Krug von Nidda, A. Loidl, and V. Tsurkan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116401 (2004).
- [21] N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel, H-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **72**, 17404 (2005).

- [22] 長居秀幸：東京大学 新領域創成科学研究科 修士論文, (2005).
- [23] A. Nakatsuka, Y. Ikeda, Y. Yamasaki, N. Nakayama, and T. Mizota, *Solid State Communication* **128**, 85-90 (2003).
- [24] K. S. R. C. Murthy and J. Ghose, *J. Solid State Chem.* **71**, 441 (1987).
- [25] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **198**, 321 (2000).
- [26] 中井泉, 泉富士夫：粉末 X 線解析の実際, (朝倉書店, 2003).
- [27] C. Cascales and I. Rasines, *Mat. Chem. Phys.* **10**, 199, (1984).
- [28] G. Blasse and D. J. Schipper, **5**, 300 (1963).
- [29] K. Miyatani, K. Kohn, H. Kamimura, and S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 464, (1966).
- [30] W. L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1 (1964).
- [31] W. L. Roth, *J. Phys.* **25**, 507 (1964).
- [32] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
- [33] Y. Kitaoka, T. Kobayashi, A. Kōda, H. Wakabayashi, Y. Niino, H. Yamakage, S. Taguchi, K. Amaya, K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3707 (1998).
- [34] J. -H. Chung, Th. Proffen, S. Shamoto, A. M. Ghorayeb, L. Croguennec, W. Tian, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, and T. Egami, *Phys. Rev. B* **71**, 064410 (2005).
- [35] Ismunandar, B. J. Kennedy, and B. A. Hunter, *Mater. Res. Bull.* **34**, 135 (1999).
- [36] R. Endoh, O. Fujishima, T. Atake, N. Matsumoto, M. Hayashi, S. Nagata, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 457 (1999).