

## 論文内容の要旨

論文題目 スピネル型酸化物のフラストレーションと電荷・スピン物性

氏名 松野 謙一郎

本論文は、「スピネル型酸化物のフラストレーションと電荷・スピン物性」という題目で、スピネル構造を持つ新物質の合成とそうして得られたスピネル酸化物が持つ新物性の開拓とその解明に関する研究をまとめたものであり、全 5 章から構成されている。

第 1 章では、研究の背景と目的が述べられている。本研究の対象となるスピネル型酸化物  $\text{AlV}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  は、共に遷移金属イオンの強い電子相関が起因となって絶縁体化する Mott 絶縁体である。まず、Mott 絶縁体の基本概念と、Mott 絶縁体において発生する電荷やスピンの自由度に関して概説する。スピネル格子は強い幾何学的フラストレーションを生み出す格子であるが、幾何学的フラストレーションが電荷やスピンの秩序化に与える効果に関して、これまでになされている数々の研究例を列挙する事によって説明されている。 $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  は磁氣的相互作用間に競合が存在する事が本研究によって示唆されているが、磁氣的相互作用間の競合によってフラストレーションが発生する磁性体と磁性現象に関して説明されている。

第 2 章では本研究に用いられた実験の実験方法に関して述べられている。

第 3 章では、 $\text{AlV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  の電荷整列とスピンプラストレーションに関する実験結果と考察に関する記述である。スピネル型酸化物  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  はスピネル格子サイト上に平均価数 2.5 価の V イオンが配置されており、700K 以下で 2 価の V1 イオンと 4 価の V2 イオンが個数比 3:1 で価数分離して、V1 イオンで構成されたカゴメ格子層、V2 イオンの三角格子層が[111]方向に交互に整列する電荷整列構造を形成する事で電荷の幾何学的フラストレーションを解消する事、このような電荷整列相転移は 700K 以下での立方晶から菱面体晶への結晶構造相転移を伴うものである事が以前の著者による研究によって明らかにされている。 $\text{AlV}_2\text{O}_4$  に対して V サイトを Cr イオンで置換していく事によって、 $\text{AlV}_2\text{O}_4$  の電荷整列相がどのように乱され変化していくか、電荷整列相の変化とスピンのフラストレーションがどう対応しているか等を調べた。各 Cr ドープ域の  $\text{AlV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  の電気抵抗率を測定し、電荷整列転移に相当する、温度依存性の異常を示す温度から電荷整列転移温度の Cr ドープ量に対する変化を観測した。その結果、Cr イオンドーピングの量と共に  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  の電荷整列相は抑えられていき、電荷無秩序相が成長していく事が分かった。さらに室温での放射光粉末 X 線回折データを用いた結晶構造解析を行い、菱面体晶の電荷整列相と立方晶の電荷無秩序相の境界領域では、二相共存状態にあり、V イオンの電荷分離の大きさに相当する V-酸素間距離はその相境界付近で一次転移的に急激に失われていき電荷無秩序相に至る事を明らかにした。電荷整列相から電荷無秩序相への変化に関する実空間からの情報を得るために電子線回折実験を行った。その結果、 $\text{AlV}_2\text{O}_4$  では数千Åスケールの電荷整列ドメインが、二相共存領域に相当する  $\text{AlV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  では数百Åスケールの電荷整列ドメインと電荷無秩序ドメインが混在する状態に変化していく事が分かった。

$\text{AlV}_2\text{O}_4$  への Cr イオンドーピングによる磁氣的振舞いの変化を調べ、帯磁率からはどの Cr ドーピング域からも、転移温度が約 5K のスピングラス的振る舞いが見られた。この事はどの組成域でも磁性が幾何学的フラストレーションの支配下にある事を示している。帯磁率測定からは Cr ドーピング依存性がほとんど得られなかったが、比熱測定からはスピングラス転移温度付近での  $C/T$  の山のピークが Cr ドーピング量が増えるに伴って急激に低くなっていく事が分かった。この事から Cr ドーピング量が増加するにつれてスピントロピーがより高温から吐き出される、すなわち、フラストレーションがより解消される方向に向かうという事が言える。この原因としては、電荷整列相での V1 イオンのカゴメ格子層と V2 イオンの三角格子層の[111]方向への積層構造と、Cr ドーピングによって生じた電荷無秩序相での立方晶のスピネル格子との残存スピントロピーへの影響の違い起因しており、電荷整列相では積層構造によって格子構造がより低次元化した結果、よりフラストレーションが強まり低温までスピントロピーが解消されずに残存したものと考えている。

第 4 章では、 $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  の多段逐次磁気転移に関する実験結果と考察に関する記述である。スピネル型酸化物  $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  は、スピネル格子を形成する B サイトに二価の Ni イオンが  $S=1$  のスピンを持つ磁性体である。60 年代の粉末中性子回折の磁気構造解析の結果から、最低温度でも立方晶で、低温で反強磁性秩序し、スピネル格子上の[111]方向に二倍の長周期構造を持つ磁気構造が報告されている。しかしながら、その磁氣的性質に注目した研究は非常に少なく、フラストレーションに着目した研究、正確な磁気転移温度の報告や単結晶を用いた物性報告はこれまでにない。本研究では  $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  の単結晶を作成する事に初めて成功した。正確な相転移温度を調べるために帯磁率、比熱を細かい温度間隔で測定した所、11.4K と 12.1K という狭い温度範囲に二つの相転移が存在する事を新たに見出した。わずかに約 0.7K という温度間隔で相転移が逐次的に起きているという点には注目すべきである。転移温度近傍での結晶構造の変化の有無を調べるため、単結晶放射光 X 線回折を行った。相転移温度付近で結晶構造相転移は伴わずに立方晶のままである事が判明した。このため、二段の相転移は純粋な磁気相転移であり、立方晶のスピネル格子の下で二段の磁気相転移が発生している事が分かった。 $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  は全スピンモーメントを強制的に直立させるのに 45T もの磁場を要するのに対し、平均化されたマクロな磁気相互作用の強さの目安である Weiss 温度が約 8K 程度と他の 3d スピン系と比べて非常に小さい。また過去に報告されている  $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  の磁気構造は隣接した三角格子層と三角格子層に強磁性的に同じ向きのスピンが配置されるという特殊な反強磁性構造であり、反強磁性的な相互作用だけでなく強磁性的な成分が強く含まれている事が予測され、磁氣的相互作用間に競合が存在する可能性がある。相互作用間に競合がある系では狭い温度領域で多段磁気転移が見られるものが幾つかあるが、そうした幾つかの磁気相が競合状態にある系では様々な相が近いエネルギースケールで縮退しているため、わずかな外場で隣接した他の相への相転移が生じたり磁場によって縮退が解けて磁場誘起相転移が生じるような可能性が考えられる。そのような外場として 12T までの外部磁場を選択し、磁場中比熱測定から二段の磁気相転移の外部磁場印加による変化を調べた。その結果、磁気構造の方向である[111]方向に磁場を印加した時のみ、二段転移の内低温側の転移がさらに二つに分裂する事によって新たに磁場誘起磁気相転移が生じ、二段の磁気相転移が三段の磁気相転移になる事を発見した。このような磁場誘起相転移は 12T まで

の帯磁率測定からも同様に観測された。一方、[111]方向に垂直な[110]方向では磁場誘起相転移は起きずに二段転移のままであった。得られた外部磁場-温度相図から、[111]方向の外部磁場下では、零磁場下から存在した磁気中間 (MI) 相の他に、新たに磁場誘起磁気中間 (MI) 相が低温部に生じている事が確認出来る。わずか 2,3K の間に、常磁性相、反強磁性秩序相、MI 相、磁場誘起 MI 相といった様々な磁気相が立方晶のスピネル格子の下で非常に近いエネルギーレベルで拮抗しながら存在している事が分かった。

第 5 章では総括として本研究の成果と意義が記述されている。本研究ではこれまでに強相関電子系や幾何学的フラストレーションといった観点からの研究が行われていなかったスピネル酸化物群に新たに着目し、 $\text{AlV}_2\text{O}_4$  では単相多結晶、 $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  では単結晶試料の合成に初めて成功した。この点からまず、固体化学的な観点からの意義が挙げられる。そしてそれぞれの物質において電荷やスピンといった電子の自由度がスピネル格子上で低温に向けてどのような秩序状態を形成するのかというこれまでに未知だった問題に挑んだ。特に近年、幾何学的フラストレーションが電子の自由度との関係への注目が高まっているが、スピネル格子上での電子の秩序現象に関してこれまでに知られていなかった新たな例を実験的に観測する事に成功したという点、そうした秩序現象の発現機構に迫るために必要な数多くの実験結果を得る事が出来たという点、さらにはそうした研究成果が他の様々な実験家や理論家に新たな研究テーマを提起したという点で、強相関電子系や磁性分野に対する本研究の意義は極めて大きいと言えよう。