

解 説

# 熱容量・熱膨張測定を用いたスピン-格子強結合を有するフラストレーション磁性体の研究

気谷 卓<sup>a</sup>, 橋 信<sup>b</sup>, 川路 均<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東京工業大学 フロンティア材料研究所

<sup>b</sup> 物質・材料研究機構

(受取日: 2017年7月25日, 受理日: 2017年9月13日)

## Thermodynamic Studies of Spin-Lattice Effects in Frustrated Magnets

Suguru Kitani<sup>a</sup>, Makoto Tachibana<sup>b</sup>, and Hitoshi Kawaji<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology

<sup>b</sup> National Institute for Materials Science

(Received Jul. 25, 2017; Accepted Sep. 13, 2017)

In spin frustrated systems, the interplay between spin and lattice degrees of freedom, known as spin-lattice coupling, often plays an important role. This article introduces the lattice behavior in pyrochlore-based frustrated magnets with strong spin-lattice coupling. Frustrated compounds are extensively investigated through neutron scattering experiments in terms of the spin behavior, although the lattice behavior has not been carefully investigated. Assuming the presence of strong spin-lattice coupling, a detailed study on the lattice behavior should provide not only insights into lattice properties but also profound understanding of spin properties. Here, we present the results of thermodynamic studies on chromium spinels  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , and pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . They exhibit characteristic lattice behaviors corresponding to their spin behaviors. Furthermore, the combination of heat capacity and thermal expansion studies provides valuable insights on the spin behavior and phase stability as well as the lattice property.

Keywords: frustrated magnet, pyrochlore lattice, low temperature, heat capacity, thermal expansion



気谷 卓  
Suguru Kitani  
E-mail: kitani.s.aa@m.titech.ac.jp



橋 信  
Makoto Tachibana  
E-mail: TACHIBANA.Makoto@nims.go.jp



川路 均  
Hitoshi Kawaji  
E-mail: kawaji@msl.titech.ac.jp

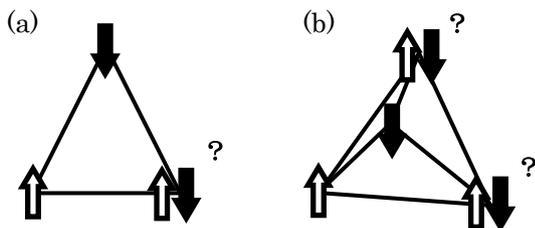
## 1. はじめに

近年、磁性体における“フラストレーション”の概念に基づいた新奇物性探索が熱心に行われている。フラストレーションをもった磁性体では、スピンの自由度と相互作用することでフラストレーションを解消し、その相転移の際にはしばしば特異な物性が現れることが知られている。本記事では、3次元格子でのフラストレーション発現の舞台となるパイロクロア格子を内包するスピネル酸化物およびパイロクロア酸化物に着目した。その中でも、スピンと格子が強く相互作用することでフラストレーションを解消する物質を取り上げ、それらのスピン挙動がどのように格子挙動に現れ、さらにそこからスピンについてどのような情報が得られるのかについて紹介させて頂く。

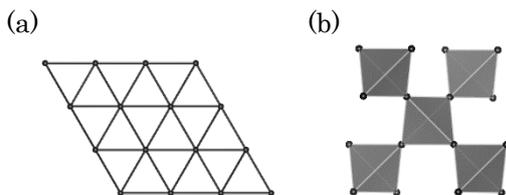
## 2. 幾何学的フラストレーション

フラストレーションとは、“あちらを立てればこちらが立たぬ”というように、欲求がなんらかの障害によって妨げられている状態を指す言葉である。そのような状態は磁性体の場合にも現れることがあり、隣り合うスピンの間に互いを逆向きに向けようとする反強磁性的な相互作用が働いている反強磁性体において見られる。その典型例は、**Fig.1(a)**に示した三角形の各頂点に反強磁性相互作用を持つ Ising スピンを配置した場合である。ある1つの頂点に上向きのスピンを、もう1つの頂点に下向きのスピンを配置すると、残る1つの頂点のスピンは上向き下向きどちらの向きに配置してもどちらか一方のスピンと反平行になることができない。このような状況は、反強磁性相互作用をもつスピンの三角形構造を基本単位とする構造を取るときしばしば現れる。例えば、**Fig.1(b)**に示した四面体の場合でも、2つの頂点に上向き、下向きのスピンを配置すると、残る2つの頂点のスピンの安定配置を決められないことが分かる。このような三角形や四面体といった幾何学的構造に由来してスピンの安定配置が定まらない状況を、幾何学的フラストレーションと呼ぶ。

このとき、系の基底状態は一つに定まらず、高度に縮退している。**Fig.2(a)**のような、三角形を敷き詰めた2次元三角格子の場合には、スピンの個数は膨大な数となり、基底状態の数もそれに従い増加する。また同様に、**Fig.2(b)**の四



**Fig.1** Schematic illustrations of geometrical frustration in (a) triangular structure and (b) tetrahedron structure.



**Fig.2** (a) Triangular lattice, the edge-sharing triangular network, and (b) pyrochlore lattice, the corner-sharing tetrahedral network.

面体が頂点共有で連なったパイロクロア格子においても同じ状況が現れる。このような幾何学的フラストレーション系の基底状態についての初期の理論研究として、1950年の Wannier<sup>1)</sup>による2次元三角格子、1956年の Anderson<sup>2)</sup>による3次元パイロクロア格子の解析がある。これらの研究からは、そのスピン系は絶対零度まで相転移が生じず、基底状態は巨視的に縮退した状態であることが示された。その後、1973年に Anderson<sup>3)</sup>はこの基底状態はスピンが強く揺らいだ、いわゆるスピン液体状態となっている可能性を示唆した。しかし、その状態は非常に不安定であるため、実際のほとんどの場合には通常無視できるような弱い相互作用によって縮退が解かれ、その際にフラストレーション系に特有な興味深い挙動が示される。

## 3. スピナー格子結合

フラストレーションを解消する相互作用のひとつとして、スピンの自由度が格子の自由度と結合する、いわゆるスピナー格子結合が知られている。スピナー格子結合の最も単純なモデルとしては、パイロクロア格子に Heisenberg スピンを配置した bond-phonon モデルがある。<sup>4)</sup>これは、系のエネルギーを記述するハミルトニアンに、スピン間の交換相互作用から生じる項に加え、摂動項としてスピン間の距離に依存する項、つまりスピナー格子結合の項を組み込んだものである。**Fig.3(a)**のように、四面体の頂点にスピンを配置した状態では前述の通り基底状態が縮退した状態である。しかし、スピナー格子結合が存在すると、**Fig.3(b)**のようにフラストレーションが生じている同じ向きのスピン間の距離を遠ざけ、一方で逆向きのスピン間の距離を近づけるように格子歪みを起こすことで、系全体のエネルギーを最小化しようとする。この際、格子は初め **Fig.3(a)**のように立方晶となっているのに対し、格子歪みの結果として **Fig.3(b)**のように正方晶へと変化していることに注目されたい。

この種のスピナー格子結合は、現実の系でも観測されている。そのうち最も精力的に研究されてきたのが、クロムスピネル酸化物  $ACr_2O_4$  ( $A = Zn, Cd, \text{ and } Hg$ ) である。<sup>5)</sup>これらの化合物では、強い反強磁性相互作用を持った  $Cr^{3+}$  イオンがパイロクロア格子を組んでいるため、強い幾何学的フラストレーションが生じている。このとき、Cr イオンは八面体位置を占めているため  $3d$  軌道の電子配置は  $(t_{2g}^3 e_g^0)$  となり、軌道の自由度をもたない。また、絶縁体であるため電荷の自由度ももたない。したがって、スピンは格子の自由度と結合することによりフラストレーションを解消する。それにより、系は最終的に立方晶常磁性相から複雑な磁気秩序を持った正方晶反強磁性相へと転移する。これらの化合物で観測された相転移や、他の様々な物性がスピナー格子結合を考慮することで説明されてきた。

このように、スピンと格子が強く相互作用する系ならば、スピンの影響が格子にも強く現れることが期待される。したがって、熱膨張挙動を詳細に調べることで、格子の特性だけでなくスピンの特性についても深い理解が得られると考えられる。しかし、これまでのフラストレーション磁性体に対する研究のほとんどはスピン挙動について中性子散乱実験などのミクロな観点から行われており、格子の振る舞いは詳細には研究されてこなかった。そこで、本研究ではスピナー格子結合を有するフラストレーション磁性体について、熱容量および熱膨張測定から研究を進めてきた。<sup>6,7)</sup>以下の章からは、実際に格子挙動からどのようなスピン挙動についての知見が得られるのかを紹介する。

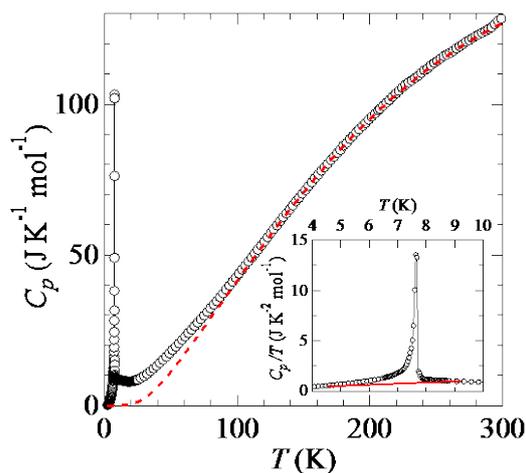
#### 4. 強い幾何学的フラストレーションを持つ CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

この節では、先に例示した CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の測定結果を説明する。この化合物では磁性を担う Cr<sup>3+</sup>イオンがパイロクロア格子を組んでいるため、幾何学的フラストレーションが生じる。そのため系は低温まで安定な状態を取れず、常磁性相がキュリー・ワイス温度|θ<sub>CW</sub>| = 70 K よりかなり低い温度まで続く。そして、最終的には T<sub>N</sub> = 7.8 K において、立方晶常磁性相から c 軸が伸びた正方晶反強磁性相への磁気構造転移が起きる。<sup>8)</sup> また、この化合物での興味深い物性として、T<sub>N</sub> 直上の温度で反強磁性六角形 Cr クラスタが形成されることが知られている。<sup>8)</sup> これは、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のために、6 個のスピンの成るグループが作る弱く相互作用した六角形の動的な反強磁性ループである。CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は強いスピン-格子結合を持つため、この六角形 Cr クラスタの形成過程と関係した格子の振る舞いが観測されることも期待できる。

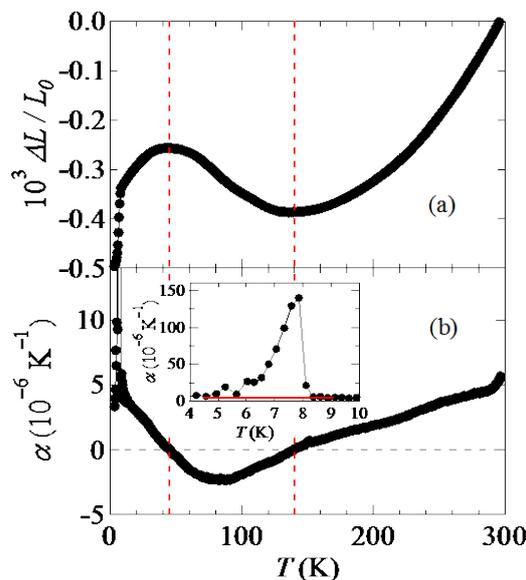
**Fig.4** は CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の熱容量 C<sub>p</sub> を示しており、T<sub>N</sub> において磁気構造転移に由来する非常に鋭いピークが観測された。図中の破線は格子熱容量を示しており、同じ結晶構造を持ち非磁性の ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の C<sub>p</sub> をスケールリングすることにより求めた。この格子熱容量が約 150 K 以上で CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の C<sub>p</sub> と重なっていることから、T<sub>N</sub> よりかなり高い温度まで磁気熱容量の寄与が、つまりスピン揺らぎの影響が存在することを示唆している。CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の C<sub>p</sub> からこの格子熱容量を差引くことによって磁気熱容量を求め、そこから磁気エントロピーを求めると S<sub>exp</sub> = 24.2 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> となり、理論値 S<sub>exp</sub> = 23.1 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> と近い値をとる。ここで、格子エントロピーの寄与は、低温であるためほとんど無視できる。

**Fig.5(a), (b)** はそれぞれ CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の線膨張 ΔL/L<sub>0</sub> (ΔL = L(T) - L<sub>0</sub>, ここで L<sub>0</sub> は 293 K での試料長) および熱膨張率 α = L<sub>0</sub><sup>-1</sup>(dΔL/dT) を示している。室温から温度を下げていくと、ΔL/L<sub>0</sub> は初め減少していくが 140 K 以下では増加に転じ、温度の低下とともに格子が膨張する負の熱膨張を示す。この負の熱膨張が現れる温度は、C<sub>p</sub> において磁性の寄与が現れ始める温度と近い値となっている。また、赤外分光測定においても、この温度付近で Cr-Cr 間距離のモジュレーションに関連するフォノンモードが、スピン-格子結合のためにソフト化し始めることが報告されている。<sup>9)</sup> それゆえ、CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における負の熱膨張も、スピン-格子結合と関連しているものと考えられる。そして、さらに温度を下げていくと、45 K 以下で再び正の熱膨張へと戻る。この振る舞いとは対照的に、他のスピネル化合物でもフラストレーションを緩和するために負の熱膨張が見られることがあるが、その負の熱膨張はフラストレーションの解消が生じる相転移温度まで続いている。したがって、CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> で観測された負の熱膨張が正の熱膨張に戻る振る舞いは、CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に特有な性質と関係していることが予想される。

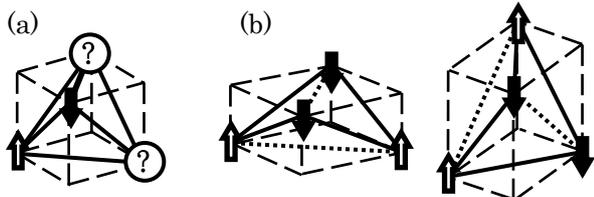
その性質として考えられるのが、T<sub>N</sub> 直上の温度で観測されている反強磁性六角形 Cr クラスタである。<sup>8)</sup> 温度低下に伴う六角形 Cr クラスタの成長は、六角形 Cr クラスタ



**Fig.4** Heat capacity C<sub>p</sub> of CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The dashed line shows the lattice heat capacity calculated by scaling of the heat capacity of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The inset shows the vicinity of the magnetostructural transition at T<sub>N</sub> = 7.8 K, which is used to obtain the excess contribution.



**Fig.5** (a) The temperature dependence of the thermal expansivity ΔL/L<sub>0</sub> of CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Negative thermal expansion is seen in the temperature range from 140 K to 45 K, as marked by the dashed lines. (b) The thermal expansion coefficient α of CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The inset in the lower frame shows α of the vicinity of the magnetostructural transition at T<sub>N</sub> = 7.8 K where the line is used to calculate the excess contribution.



**Fig.3** Schematic illustrations of the spin-lattice coupling in the pyrochlore lattice. (a) The frustrated state with the cubic structure and (b) the stabilized state with the tetragonal distortion.

一内の Cr イオン間の反強磁性相互作用を強める。そして、この強まった反強磁性相互作用は六角形 Cr クラスタ内の結合距離を縮める傾向を示し、正の熱膨張を引き起こすことが予想される。したがって、CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の熱膨張の振る舞いは、温度低下とともに六角形 Cr クラスタの正の熱膨張の影響が強くなり、45 K 以下で負の熱膨張の効果を上回ったものと考えられる。そして、より低温では正の熱膨張の影響がさらに強まり、10 K における α ~ 4.5 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> は 293 K での α ~ 5.0 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> に近いほど大きくなる。Conlon<sup>10)</sup> は、六角形 Cr クラスタの形成に次近接相互作用が劇的に作用することを理論的に示し、スピン-格子結合以外の隠れた相互作用が重要であると述べている。したがって、こ

の熱膨張測定の結果は、スピクラスタの形成において、今まで考えられてきたスピン格子結合とは別のものが重要であるということを実験的にも支持した結果である。そして、正の熱膨張を示したまま磁気構造転移が起こるということは、反強磁性正方晶相におけるらせん磁性の起源にも、この隠れた相互作用が関係しているのかもしれない。

$T_N$ での磁気構造転移は、Fig.5に示すように $\Delta L/L_0$ の大きなジャンプと、 $\alpha$ の非常に鋭いピークをもたらす。このとき、相転移温度の圧力依存性 $dT_N/dp$ をクラペイロンの式、 $dT_C/dp = \Delta V/\Delta S$  (1) から求めることができる。ここで $\Delta S$ は転移でのエントロピー変化、 $\Delta V$ は転移での体積変化である。 $\Delta S$ と $\Delta V$ をFig.4の挿入図およびFig.5(b)の挿入図のようにベースラインを引いて求めると、 $\Delta S = 3.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ および $\Delta V = 2.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ が得られ、それぞれの値を(1)式に代入すると、 $dT_N/dp = 6.9 \text{ K GPa}^{-1}$ と求まる。しかし、この値は圧力下での磁化率測定<sup>11)</sup>から得られた値( $\sim 0.6 \text{ K GPa}^{-1}$ )と比べて10倍近く大きい。ここで、 $\Delta V$ はKimら<sup>12)</sup>の放射光X線回折測定の結果から $\Delta V \sim 3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ と見積もることができ、熱膨張測定から求めた $\Delta V$ に近い値が得られる。一方、相転移におけるエントロピー変化には限界があるため、 $\Delta S$ が測定値の10倍になることはあり得ない。そのため、この $dT_N/dp$ の違いは本質的な性質なはずである。

その原因として、磁場の影響が考えられる。本研究における熱膨張測定が非磁場下で行われているのに対して、圧力下における磁化率測定は1 Tの磁場下で行われている。磁場と圧力による $dT_N/dp$ の複雑な振る舞いは、強いスピン格子結合を持ち、 $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ と似た磁気構造転移を起こす $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ でも見られている。<sup>13)</sup>  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ の $T_N$ に対する磁場の影響は低い圧力において特に顕著であり、大気圧での $T_N$ と0.35 GPaでの $T_N$ の差は、磁場を0 Tから1 Tへ増やすと数倍大きくなる。しかし、 $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ では磁場の印加により $dT_N/dp$ は減少する結果となっており、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ とは磁場の影響が正反対となっている。このことは、 $T_N$ において $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ は $c$ 軸が伸びるのに対して、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ は $c$ 軸が短くなるという対照的な正方晶歪みに関係しているのかもしれない。磁場と圧力の詳しい影響を明らかにすることで、クロムスピネル系の理解が進むことが期待される。

## 5. マルチフェロイック物質 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ は前述の化合物とは異なり、Aサイトの四面体位置にも磁性イオン $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ )が入っている。しかし、その電子配置は $(e_g^4 t_{2g}^3)$ となっており、 $\text{Co}^{2+}$ の軌道の自由度も $\text{Cr}^{3+}$ と同じく無い。 $\text{Co}^{2+}$ の存在のため、系にはキュリー・ワイス温度 $|\theta_{\text{CW}}| = 575 \text{ K}$ の非常に強い反強磁性相互作用が働き、複雑な磁性が生まれる。<sup>14)</sup> 室温から温度を下げていくと、まず $T_C = 93 \text{ K}$ でフェリ磁性転移が生じる。そして、 $T_S = 26 \text{ K}$ で不整合波数ベクトル $\mathbf{Q} \sim (0.63, 0.63, 0)$ を持つコニカルスピン状態となり、 $T_L \sim 13 \text{ K}$ では $\mathbf{Q}$ のわずかな変化を伴うロックイン転移が起こる。このコニカルスピン構造は、スピンの円錐状に回転する構造で、 $xy$ 平面にスピンを射影すれば $[110]$ 方向に並ばせん構造と考えられる。AサイトのCoイオンは一つの磁気副格子、BサイトのCrイオンは二つの磁気副格子を作り、それぞれが共通の変調波数ベクトルと異なる頂角を持っている。このコニカルスピン状態において、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ は自発磁化とスピン起源の分極を持つマルチフェロイック物質となることが知られている。<sup>14,15)</sup> マルチフェロイックのメカニズムは、らせん磁気構造への秩序化によってスピン系の対称性が低下した結果、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果を介して格子系の対称性も低下するために自発分極が発生すると考えられて

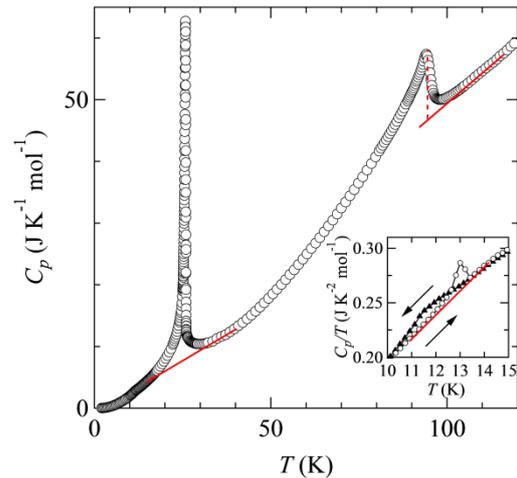


Fig.6 Heat capacity  $C_p$  of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . The inset shows the heat capacity in the vicinity of the lock-in transition at  $T_L = 13 \text{ K}$ . The lines are used to obtain the jumps and the excess contributions.

いる。<sup>16,17)</sup> このことから、コニカルスピン状態が発現する $T_S$ 近傍において、スピン格子結合による格子の異常な振る舞いが現れることが予想される。

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ の熱容量 $C_p$ はFig.6に示される。高温側から見ていくと、 $T_C = 93 \text{ K}$ のフェリ磁性転移が $\lambda$ 型のピークとして現れ、 $T_S = 26 \text{ K}$ ではコニカルスピン状態への転移が最も鋭いピークとして観測された。 $T_L \sim 13 \text{ K}$ でのロックイン転移は非常に小さいながらも、挿入図のように熱ヒステリシスが見られ、一次転移であることを示している。

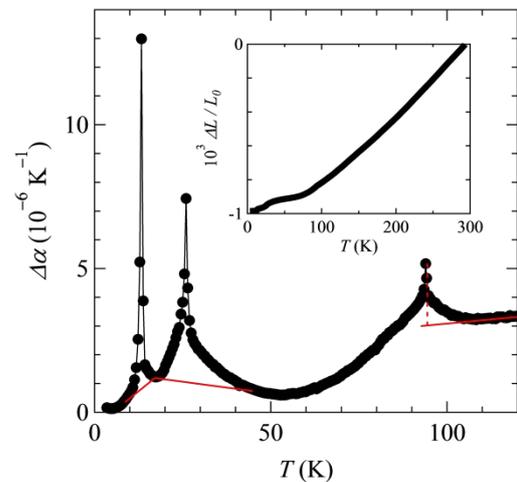


Fig.7 Thermal expansion coefficient  $\alpha$  of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  below 120 K. The lines are the baselines used to obtain the jump and the excess contributions. The inset shows the linear thermal expansivity  $\Delta L/L_0$  in the entire region.

Fig.7は $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ の熱膨張率 $\alpha$ を示しており、これは挿入図の線膨張 $\Delta L/L_0$ から計算した。 $C_p$ と同様に、 $T_C$ では $\lambda$ 型のピークを示す。温度を下げていくと50 K以下から $\alpha$ が増加しており、これはコニカルスピン転移の前駆現象である短距離秩序の発達と関連していると考えられる。 $T_S$ と $T_L$ では $\alpha$ に鋭いピークが観測され、大きな格子歪みが起きていることを表している。そして興味深いことに、 $C_p$ の結果とは対照的に $T_S$ よりむしろ $T_L$ のロックイン転移で大きいピークを示した。

二次転移である  $T_C$  でのフェリ磁性転移に対する転移温度の圧力依存性  $dT_C/dp$  は、エーレンフェストの関係式、

$$dT_C/dp = \Delta\beta V_m T_C / \Delta C_p \quad (2)$$

を使って求められる。ここで、 $V_m = 4.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  はモル体積で、<sup>18)</sup>  $\Delta\beta = 3\Delta\alpha$  は  $T_C$  での熱膨張率の飛び、 $\Delta C_p$  は  $T_C$  での  $C_p$  の飛びである。Fig.6 および Fig.7 に示されているベースラインを用いると、 $\Delta C_p = 10.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta\alpha = 2.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  が求まり、それぞれの値を(2)式に代入すると、 $dT_C/dp = 2.6 \text{ K GPa}^{-1}$  となった。これは磁気誘導法による  $0 \sim 1.15 \text{ GPa}$  までのデータから得られた  $dT_C/dp = 2.5 \text{ K GPa}^{-1}$  と良く一致している。<sup>19)</sup> 一方で、 $T_S$  でのコニカルスピン状態へ転移と  $T_L$  でのロックイン転移はともに一次転移であるため、転移温度の圧力依存性は、クラペイロンの式[(1)式]より計算される。それぞれの転移の  $\Delta V$  と  $\Delta S$  は、Fig.6 および Fig.7 に示すベースラインから求めた。すると、コニカルスピン転移に対しては  $\Delta V = 3.1 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 5.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となり、 $dT_S/dp = 0.62 \text{ K GPa}^{-1}$  が得られる。同様に、ロックイン転移に対しては  $\Delta V = 1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 1.7 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となり、 $dT_L/dp = 80 \text{ K GPa}^{-1}$  が得られる。試料に直接圧力を掛けたときの  $T_S$  および  $T_L$  の圧力依存性は調べられていないため、直接的な比較はできていない。これらの解析に用いたベースラインは、フェリ磁性転移では  $130 \text{ K} - 110 \text{ K}$  の値を  $T_C$  まで直線で外挿したもの、コニカルスピン転移では転移の影響が明確に現れていると考えた  $18 \text{ K} - 40 \text{ K}$  の範囲を直線的に引いたもの、ロックイン転移では  $C_p$  の温度ヒステリシスが重なる  $10 \text{ K} - 14 \text{ K}$  の温度範囲を直線的に引いたものを用いた。この内、コニカルスピン転移のベースラインに関しては任意性が高く、他のもっともらしいベースラインを用いると  $dT_S/dp$  の誤差はおよそ  $\pm 0.1 \text{ K GPa}^{-1}$  となるが、後述の議論には影響しない。

以上のように、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  の相転移温度の圧力依存性  $dT/dp$  は全ての転移で正であり、低温相はより小さい体積を好むことを意味している。 $dT_C/dp$  と  $dT_S/dp$  の小さな値は、相安定性に対する体積変化の影響が小さいことを表している。このような小さな値の  $dT/dp$  は、相互作用同士の強い競合が生じている際にしばしば見られる。一方、大きな値を持つ  $dT_L/dp$  は、 $T_L < T < T_S$  の間のインコメンシュレート (IC) 相で小さな体積変化に対しても著しく相が不安定になることを示している。この物質では、これまで  $T_S$  以下での磁気構造に対する様々な提案や、<sup>15,20-23)</sup> ロックイン転移後のマルチフェロイック特性の違い<sup>14,15)</sup> が報告されていたが、この不一致は試料の質やドメインの存在などによる原子間距離のわずかな違いにより引き起こされていることを示唆している。

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$  のように相互作用の強い競合によって磁気異方性が生じている物質では、しばしば IC 相が現れる。同じくマルチフェロイック物質で強いスピナー格子結合を持つ  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $R = \text{Ho, Dy, and Tb}$ )<sup>24)</sup> や  $\text{MnWO}_4$ <sup>25)</sup> でも、相互作用の競合による IC 相が現れている。IC 相からさらに温度を下げると、ロックイン転移が一般的に起きる。 $\text{RMn}_2\text{O}_5$  や  $\text{MnWO}_4$  では、ロックイン転移での線膨張異常は非常に異方的であり、この異方性はらせん磁気構造の磁気変調の変化と対応している。この観点から考えると、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  では  $dT_L/dp$  が非常に大きい値でありスピナーが非常に強く格子と結合していることを示すため、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  のロックイン転移における熱膨張も波数ベクトル  $Q \sim (q, q, 0)$  で特徴付けられる磁気変調<sup>14)</sup> に関係して異方的な熱膨張が現れても不思議ではない。これまでの X 線散乱実験などの研究では、基底状態でも  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  は立方晶を保つと考えられている。<sup>14,23)</sup> しかし、赤外分光研究において対称性の低下と関係するモードスプリッティングのわずかな痕跡が観測され

ており、<sup>26)</sup> 本研究の結果もそれを示唆するものである。今後、詳細な結晶構造の研究により、対称性の低下が観測されることが期待される。

## 6. スピン液体物質 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  は  $\text{Tb}^{3+}$  イオンがパイロクロア格子を組んでおり、スピナー間にキュリー・ワイス温度  $|Q_{\text{CW}}| = 19 \text{ K}$  の反強磁性相互作用を持つ。しかし、極低温まで何の長距離秩序も示さないことから、量子スピナー液体状態を実現している物質だと考えられてきた。<sup>27,28)</sup> この物質の基底状態の研究は理論・実験の両面から進められてきたが、中性子散乱実験とその他の磁気特性の結果を同時に説明することは出来ていない。その一方で、これまでの  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の研究において、 $20 \text{ K}$  以下でスピナー格子結合が重要な役割を果たしていることがヤング率や、<sup>29)</sup> 弾性定数、<sup>30)</sup> 巨大磁気歪み<sup>31)</sup> などの異常な温度依存性から示唆されている。この温度域ではスピナーが短距離秩序を持っていることが知られており、<sup>27)</sup> このスピナー格子結合はスピナー液体状態の形成とも深く関わっていると考えられるため、格子特性についても調べられてきた。単結晶試料に対する X 線散乱実験では、<sup>32)</sup> 構造転移は無いものの、 $20 \text{ K}$  以下で負の熱膨張が現れるという報告がなされている。<sup>33)</sup> しかし、粉末試料に対する報告では、負の熱膨張は見られず、正の熱膨張のみが存在するという相反する報告がある。<sup>34)</sup> そこで本研究では、

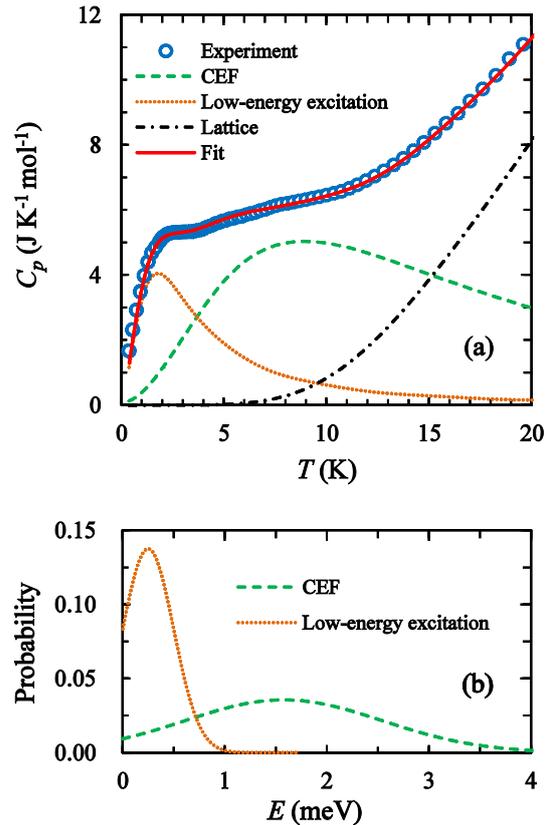


Fig.8 (a) Heat capacity  $C_p$  of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (circle). The fit to the experimental data was performed by using the CEF, low-energy excitation, and lattice contributions (see text), shown as the dashed line, dotted line, and dash-dot line, respectively. The sum of these contributions is described by the solid line. (b) Probability distribution of the CEF and low-energy excitation used in the fitting procedure, where probability densities with the negative temperature were omitted.

まず低温での単結晶試料の詳細な熱膨張挙動を調べ、その熱膨張挙動からスピン液体状態についての知見を得ることを目的とした。

**Fig.8(a)**は  $Tb_2Ti_2O_7$  の熱容量  $C_p$  を示しており、8 K および 2 K 付近に 2 つの熱異常の存在を確認できる。これらは過去の報告にも見られているが、その形は様々であり、その原因として試料の不定比性が影響していると考えられている。特に重要なのは、組成比を  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+\delta}$  と表したとき、およそ  $-0.005 \leq x \leq 0.04$  の範囲では 0.5 K で熱容量に鋭いピークが現れ四重極秩序が生じ、その一方でそれ以外の組成では秩序化が起きずスピン液体状態となることである。<sup>35)</sup> 本研究で用いた単結晶試料の組成は、格子定数の組成依存性に当てはめ求めると  $Tb_{2.003}Ti_{1.997}O_{6.999}$  ( $x = 0.003$ ) となるが、0.37 K まで熱容量にピークは見られなかったことから、基底状態はスピン液体状態を取っていると考えられる。この文献 35 との基底状態の違いは、合成時のわずかな不純物の混入や酸素欠損、また合成手法の違いが影響していることが予想される。 $Tb_2Ti_2O_7$  の真の基底状態についてはまだ議論が続いているが、もしそれが四重極秩序状態であるなら、なぜごく僅かなディスオーダーによって秩序状態が壊されスピン液体状態が安定になるのかという点は興味深い。ただ、中性子散乱実験により試料が 0.5 K での熱容量ピークを示すかどうかに関わらずスピナー格子結合が存在することが確認されており、<sup>36)</sup> 本解説での後述の議論には影響しない。

この  $C_p$  に見られる 2 つの熱異常のうち、8 K のものは第一結晶場励起と関連しており、その基底二重項と励起二重項の間のエネルギーギャップは約 18 K である。一方、2 K の低温異常の起源ははっきりとは明らかになっておらず、ここでは何らかの 2 準位系の低エネルギー励起と仮定して話を進めていく。2 つのエネルギー準位が、あるエネルギー  $E$  だけ離れているとき、熱励起により、

$$C_{Sch}(T) = k_B N_A \left( \frac{E}{T} \right)^2 \frac{e^{-E/T}}{(1+e^{-E/T})^2} \quad (3)$$

の形で表されるシュottキー熱容量が現れる。ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $N_A$  はアボガドロ定数である。さらに、不定比性の影響を考慮するため、エネルギーギャップが一定では無くガウシアン分布していることを仮定すると、エネルギーギャップの分布は、

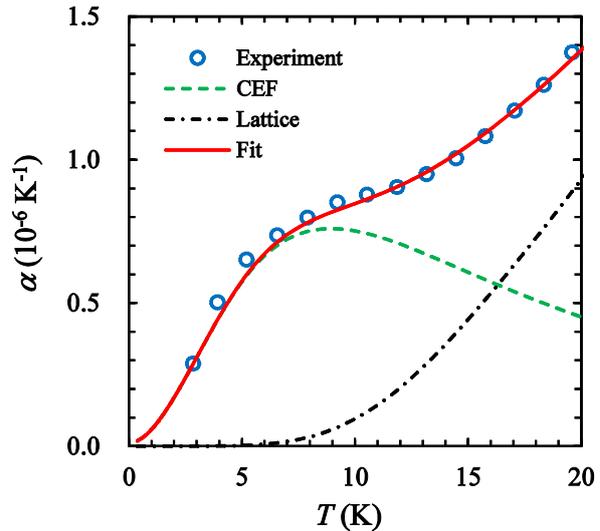
$$P(E') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E'-E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

となり、ここで  $E_0$  はエネルギーギャップの平均、 $\sigma$  は分散である。すると、2 準位系からの熱容量への寄与は、

$$C(T) = \int P(E') C_{Sch}(T, E') dE' \quad (5)$$

で与えられる。**Fig.8(a)**中の各線は実験値に対するフィッティングの結果を表しており、破線と点線は結晶場励起と低エネルギー励起についての(5)式の数値積分、一点鎖線は非磁性で同じ結晶構造を有する  $Lu_2Ti_2O_7$  の熱容量から見積もった格子寄与である。これら 3 つの寄与を足し合わせた実線は、2 つの熱異常を含め、全体をよく再現できていることが分かる。ここで、結晶場励起の寄与に関しては、 $E_0 = \Delta_0 = 18.3$  K および  $\sigma = 11.2$  K を、低エネルギー励起の寄与に関しては、 $E_0 = \delta_0 = 2.9$  K および  $\sigma = 2.9$  K を用い、このときのエネルギー分布は **Fig.8(b)**に示される。この図から明らかなように、結晶場励起のフィットに対する分散は低エネルギー励起と比べて非常に大きくなっている。例えば、 $Pr_2Ru_2O_7$  の結晶場励起による熱異常も、<sup>37)</sup> 局所歪みに起因する結晶場分裂エネルギーの分布を考慮することでよくフィッティングできる。しかし、その分布幅は今回の  $Tb_2Ti_2O_7$  の場合と比べて半分以下である。このことから、 $Tb_2Ti_2O_7$  では不均一性や局所歪みだけでなく、磁気揺らぎが結晶場に強く影響していることが示唆される。

**Fig.9** は  $Tb_2Ti_2O_7$  の熱膨張率  $\alpha$  を示しており、2 K まで正



**Fig.9** Thermal expansion coefficient  $\alpha$  of  $Tb_2Ti_2O_7$  (circle). The fit to the experimental data was performed by using the CEF and lattice contributions (see text), shown as the dashed line and dash-dot line, respectively. The total contribution from the CEF and lattice was described by the solid line.

の熱膨張のみが観測された。しかし、 $C_p$  の結果とは異なり、熱異常は 8 K 付近の肩のような異常のみであり、これは結晶場励起によるものと考えられる。 $C_p$  と  $\alpha$  の間の関係は、マクスウェル関係式から導くことができ、

$$\frac{\alpha(T)}{C(T)} = \frac{1}{3V_m} \frac{\partial \ln E}{\partial p} \quad (6)$$

となる。ここで  $V_m$  はモル体積、 $E$  は系のエネルギーである。

そのため、結晶場励起に関する熱膨張率  $\alpha_{CEF}$  は、

$$\alpha_{CEF}(T) = \frac{1}{3V_m} \frac{\partial \ln \Delta}{\partial p} C_{CEF}(T) \quad (7)$$

と書き表せる。ここで  $C_{CEF}$  は  $C_p$  の解析によって得られた値を使い、 $\partial \ln \Delta / \partial p$  はフィッティングパラメーターとして扱った。 $C_p$  と同じく、 $Lu_2Ti_2O_7$  の  $\alpha$  から見積もった格子寄与を用い、 $\partial \ln \Delta / \partial p = 0.036$  GPa<sup>-1</sup> としてフィットすると、**Fig.9** の実線の通り 20 K 以下の測定結果をよく再現できる。このように結晶場励起のみを考慮して実験値をうまくフィット出来たことから、 $C_p$  に現れた低エネルギー励起は熱膨張にほとんど影響を持たないことが示唆される。

結晶場分裂エネルギーの体積依存性、いわゆるグリュナイゼン定数は  $\gamma_{CEF} = -\partial \ln \Delta / \partial \ln V$  とかけ、先ほどの  $\partial \ln \Delta / \partial p$  と体積弾性率  $B_T = 46$  GPa の報告値<sup>30)</sup> から、 $\gamma_{CEF} \sim 1.7$  が得られる。この  $\gamma_{CEF}$  は、格子定数の変化に伴う  $\Delta$  の変化からも大まかに見積もることができる。 $Tb_2Ti_2O_7$  の Ti を Sn で置換した  $Tb_2Sn_2O_7$  では、格子定数  $a$  は約 2.7 % 増加し、<sup>28,38)</sup>  $\Delta$  はおよそ 9.2 % 減少するため、<sup>39)</sup>  $\Delta \alpha \sim a^{-3.6}$  となる。したがって、 $V = a^3$  を考慮し、 $\gamma_{CEF} = -(1/3)(\partial \ln \Delta / \partial \ln a) = 1.2$  となる。また、 $\gamma_{CEF}$  は立方晶結晶場に対する点電荷モデルから導かれた  $\gamma_{CEF} \sim 5/3$  と近い値をとる。<sup>40)</sup> したがって、熱力学的な観点から言えば、 $Tb_2Ti_2O_7$  の結晶場は格子と特に強く結合している訳では無いこととなる。ヤング率や弾性率、巨大磁気歪みなどの弾性特性では強いスピナー格子結合が存在することを示唆していたのに対し、熱膨張挙動に異常な振る舞いが欠如していることは予想外の結果であった。今のところ、なぜ熱膨張には異常な振る舞いが現れないのか説明は出来ておらず、今後の課題である。

それとは別に、熱力学的関係式を用いることで、低エネルギー励起に対する興味深い知見を得ることができる。2 K 付近において、 $\alpha$  はほとんどゼロとなっている一方で、 $C_p$

は大きい値を保っている。すると、式(6)は $\partial \ln E / \partial p \rightarrow 0$ となり、それゆえ $\partial \ln E / \partial V \rightarrow 0$ となる。これはつまり、 $C_p$ の2 K付近の異常を引き起こしている特性エネルギーは、圧力と体積に依存しなくなることを示している。したがって、低エネルギー励起は、イオン間などの距離にはほとんど依存せず、また、基底二重項の分裂に伴う結晶場の影響により引き起こされているのでは無いのだろう。これは、結晶場と低エネルギー励起のエネルギー分布 $\sigma$ が、Fig.8(b)で見られたように大きく異なることから支持される。 $Tb^{3+}$ イオンの結晶場は周囲の酸素イオンから受ける電場により作られ、それゆえ周囲の酸素原子のディスオーダーには敏感である。もし低エネルギー励起が基底二重項の分裂により生じているなら、低エネルギー励起と結晶場の $\sigma$ は近い値となるはずである。しかし、低エネルギー励起の $\sigma$ は結晶場の $\sigma$ よりだいぶ小さい。そのため、低エネルギー励起は周囲の酸素原子の影響により生じるものではなく、距離には依存しないような相互作用、もしくはメゾスケールに働く相互作用により生じていることを示唆している。

## 7. おわりに

今回、フラストレーション磁性体におけるスピナー格子結合がどのように熱膨張挙動に現れるのかを紹介した。以上のように、スピナー格子結合が期待される系の熱膨張挙動について詳しく調べることで、スピンの振る舞いに対応した特徴的な格子の振る舞いを観測し、それを解析することでX線・中性子散乱実験からは判明していなかった様々な新しい知見を得られる。その他のフラストレーション磁性体においても同様の研究から興味深い結果が得られることが期待され、熱容量と熱膨張率を組み合わせた研究は非常に有用であることが明らかとなっている。

## 文 献

- 1) G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **79**, 357-364 (1950).
- 2) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008-1013 (1956).
- 3) P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153-160 (1973).
- 4) O. Tchernyshyov and G.-W. Chern, in *Introduction to Frustrated Magnetism* (Chapter 6), edited by C. Lacroix, F. Mila, and P. Mendels, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011).
- 5) D. L. Bergman, R. Shindou, G. A. Fiete, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **74**, 134409-1-13 (2006).
- 6) S. Kitani, M. Tachibana, N. Taira, and H. Kawaji, *Phys. Rev. B* **87**, 064402-1-6 (2013).
- 7) S. Kitani, M. Tachibana, and H. Kawaji, *Solid State Commun.* **247**, 94-97 (2016).
- 8) J.-H. Chung, M. Matsuda, S.-H. Lee, K. Kakurai, H. Ueda, T. J. Sato, H. Takagi, K.-P. Hong, and S. Park, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247204-1-4 (2005).
- 9) Ch. Kant, J. Deisenhofer, T. Rudolf, F. Mayr, F. Schrettle, A. Loidl, V. Gnezdilov, D. Wulferding, P. Lemmens, and V. Tsurkan, *Phys. Rev. B* **80**, 214417-1-10 (2009).
- 10) P. H. Conlon and J. T. Chalker, *Phys. Rev. B* **81**, 224413-1-11 (2010).
- 11) H. Ueda and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **77**, 224411-1-6 (2008).
- 12) J.-H. Kim, M. Matsuda, H. Ueda, Y. Ueda, J.-H. Chung, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, and S.-H. Lee, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 073603-1-4 (2011).
- 13) Y. Jo, J.-G. Park, H. C. Kim, W. Ratcliff, II, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **72**, 184421-1-5 (2005).
- 14) Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204-1-4 (2006).
- 15) Y. J. Choi, J. Okamoto, D. J. Huang, K. S. Chao, H. J. Lin, C. T. Chen, M. van Veenendaal, T. A. Kaplan, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 067601-1-4 (2009).
- 16) H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205-1-4 (2005).
- 17) I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **73**, 094434-1-5 (2006).
- 18) K. Ohgushi, Y. Okimoto, T. Ogasawara, S. Miyasaka, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034713-1-16 (2008).
- 19) T. Kanomata, T. Tsuda, H. Yasui, and T. Kaneko, *Phys. Lett. A* **134**, 196-198 (1988).
- 20) N. Menyuk, K. Dwight, and A. Wold, *J. Phys. (Paris)* **25**, 528-536 (1964).
- 21) S. Funahashi, Y. Morii, and H. R. Child, *J. Appl. Phys.* **61**, 4114-4116 (1987).
- 22) K. Tomiyasu, J. Fukunaga, and H. Suzuki, *Phys. Rev. B* **70**, 214434 (2004).
- 23) L. J. Chang, D. J. Huang, W.-H. Li, S.-W. Cheong, W. Ratcliff, II, and J. W. Lynn, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 456008-1-5 (2009).
- 24) C. R. dela Cruz, F. Yen, B. Lorenz, M. M. Gospodinov, C. W. Chu, W. Ratcliff, J. W. Lynn, S. Park, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **73**, 100406(R)-1-4 (2006).
- 25) R. P. Chaudhury, F. Yen, C. R. dela Cruz, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Physica B* **403**, 1428-1430 (2008).
- 26) S. Bordács, D. Varjas, I. Kézsmárki, G. Mihály, L. Baldassarre, A. Abouelsayed, C. A. Kuntscher, K. Ohgushi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077205-1-4 (2009).
- 27) J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1012-1015 (1999).
- 28) J. S. Gardner, B. D. Gaulin, A. J. Berlinsky, P. Waldron, S. R. Dunsiger, N. P. Raju, and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **64**, 224416-1-10 (2001).
- 29) L. G. Mamsurova, K. S. Pigal'skiĭ, K. K. Pukhov, N. G. Trusevich, and L. G. Shcherbakova, *JETP* **67**, 550-556 (1988).
- 30) Y. Nakanishi, T. Kumagai, M. Yoshizawa, K. Matsuhira, S. Takagi, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **83**, 184434-1-7 (2011).
- 31) I. V. Aleksandrov, B. V. Lidskiĭ, L. G. Mamsurova, M. G. Neygauz, K. S. Pigal'skiĭ, K. K. Pukhov, N. G. Trusevich, and L. G. Shcherbakova, *JETP* **62**, 1287 (1985).
- 32) S.-W. Han, J. S. Gardner, and C. H. Booth, *Phys. Rev. B* **69**, 024416-1-7 (2004).
- 33) J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, J. P. Castellán, K. C. Rule, J. P. Clancy, J. Rodriguez, and H. A. Dabkowska, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 237202-1-4 (2007).
- 34) K. Goto, H. Takatsu, T. Taniguchi, and H. Kadowaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 015001-1-2 (2012).
- 35) M. Wakita, T. Taniguchi, H. Edamoto, H. Takatsu, and H. Kadowaki, *J. Phys.: Conf. Ser.* **683**, 012023 (2016).
- 36) M. Ruminy, L. Bovo, E. Pomjakushina, M. K. Haas, U. Stuhr, A. Cervellino, R. J. Cava, M. Kenzelmann, and T. Fennell, *Phys. Rev. B* **93**, 144407 (2016).
- 37) M. Tachibana, Y. Kohama, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, *J. Appl. Phys.* **101**, 09D502 (2007).
- 38) I. Mirebeau, A. Apetrei, J. Rodriguez-Carvajal, P. Bonville, A. Forget, D. Colson, V. Glazkov, J. P. Sanchez, O. Isnard, and E. Suard, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246402-1-4 (2005).
- 39) I. Mirebeau, P. Bonville, and M. Hennion, *Phys. Rev. B* **76**, 184436-1-13 (2007).
- 40) F. W. Sheard, *AIP Conf. Proc.* **3**, 155-168 (1972).