

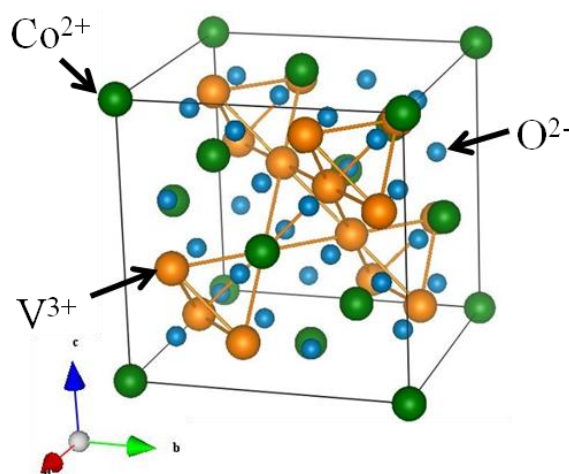
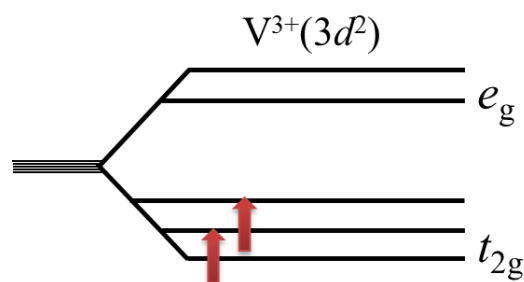
軌道縮退系フラストレートスピネル CoV_2O_4 における超音波音速測定Ultrasound velocity measurements in orbital-degenerate frustrated spinel CoV_2O_4 ○山田章悟¹, 石川卓², 滝田将太², 前田穂³, 高瀬浩一³, 高野良紀³, 渡辺忠孝³, 小堀内類⁴, 勝藤拓郎⁴*S. Yamada¹, T. Ishikawa², S. Takita², M. Maeda³, K. Takase³, Y. Takano³, T. Watanabe³, R. Koboriuchi⁴, T. Katsufuji⁴

Abstract: Cobalt vanadate spinel CoV_2O_4 is considered to be the geometrically frustrated magnet with t_{2g} -orbital degeneracy of V^{3+} ($3d^2$), which doesn't undergo structural transition. We performed ultrasound velocity measurements in high-purity single crystal of CoV_2O_4 to study the frustration effects via the elastic properties.

1. はじめに

近年の磁性物理学の分野では幾何学的フラストレーションが誘起する新奇かつ多彩な基底状態と量子現象の研究が盛んに行なわれている。幾何学的フラストレーションとは、磁性体において磁性イオン間に強い磁気相互作用が働くにも関わらず、結晶構造の幾何学的制約により磁気相転移が出来ない状況を指す。スピネル酸化物 AB_2O_4 は、幾何学的フラストレート磁性体の中でも最も盛んに研究が進められている物質群である。スピネル構造は空間群 $Fd3m$ の立方晶構造であるが、その B サイトは頂点共有の四面体から構成されるパイロクロア格子を形成する (Figure 1)。このパイロクロア格子は、非常に強い幾何学的フラストレーションを生じる構造として知られている。

我々は幾何学的フラストレート磁性体であるコバルトバナジウムスピネル CoV_2O_4 について、単結晶を用いた超音波音速測定を行い、格子との結合に着目してフラストレーション効果の研究を行っている。 CoV_2O_4 は、 $T_C = 142 \text{ K}$ で常磁性からフェリ磁性への磁気相転移を示す一方で、構造相転移は示さないとの報告がなされている^[1,2]。 CoV_2O_4 の結晶構造を Figure 1 に示す。 CoV_2O_4 においては、 A サイトが軌道自由度をもたない磁性 Co^{2+} イオンで占められる一方で、 B サイトは t_{2g} 軌道自由度をもつ磁性 V^{3+} イオンで占められる。Figure 2 に CoV_2O_4 の V^{3+} イオンのスピン状態を示す。スピネル B サイトを占める V^{3+} の $3d$ 軌道は、高エネルギー側の 2 重縮退した e_g 軌道と低エネルギー側の 3 重縮退した t_{2g} 軌道に分裂していて、 V^{3+} イオンの 2 つの $3d$ 電子をフントの規則に従って配置していくと t_{2g} 軌道の選択に自由度が生じる。すなわち CoV_2O_4 は、軌道とスピンの複合自由度を有した幾何学的フラストレート磁性体であり、スピン自由度のみを有する場合に比べて、より複雑かつ新奇な物性が発現することが期待される。

Figure 1. Crystal structure of CoV_2O_4 .Figure 2. Spin state of V^{3+} in CoV_2O_4 .

2. 実験方法

今回の実験に用いた CoV_2O_4 単結晶は、フローティングゾーン法により作製されたものである。超音波測定は試料表面のラフネスに非常に敏感であるため、測定に用いる試料の表面には鏡面研磨を施した。音速測定は位相比較法とよばれる手法を用いて行った。この手法は、音速の相対変化を超音波の周波数の相対変化として計測するために、ppm オーダーの非常に高分解能の音速測定が可能である。測定は超伝導マグネット

付きの冷凍機を用いて、2 K~300 K の温度範囲および 0~7 T の磁場範囲で行った。固体物質の音速 v と弾性率 C の間には $C = \rho v^2$ (ρ は質量密度) の関係が成り立つため、超音波を用いた音速測定を行うことで物質の弾性率を測定することができる。スピネル化合物のような立方晶の物質の場合、独立な弾性率モードは圧縮弾性率 C_{11} 、正方対称のせん断弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ 、三方対称のせん断弾性率 C_{44} の 3 つである。本研究では、異なる超音波モードを用いてこれらすべての弾性率の測定を行った。

尚、今回の実験では、 CoV_2O_4 単結晶における磁化率の測定も 2 K~300 K の温度範囲および 0~7 T の磁場範囲で行い、弾性特性との対応を調べた。

3. 実験結果

Figure 3(a) に三方対称のせん断弾性率 C_{44} の温度依存性を示す。ゼロ磁場 ($H = 0$)、1 T、7 T のいずれのデータにおいても 166 K において不連続な変化がみられる。Figure 3(b) に示す磁化率の温度依存性からわかるように、この不連続な変化は $T_C = 166$ K でのフェリ磁性転移に伴って生じていることがわかる。また、 C_{44} は $T \sim 25$ K でも不連続な変化を示している。この弾性異常は、Figure 3(b) に示す磁化率の温度依存性に磁場冷却 (FC: Field Cooling) とゼロ磁場冷却 (ZFC: Zero-Field Cooling) で履歴が生じる温度で生じており、なんらかの磁気相転移に伴い生じている可能性が考えられる。

Figure 3(a) に示すように、フェリ磁性相 ($T < T_C$) において、 C_{44} は T_C 直下から降温とともにソフト化を示すが低温でハード化に転じていることがわかる。また、この極小を示すソフト化の弾性異常はゼロ磁場のデータにおいて最も顕著であり、磁場印加とともに抑制されていることがわかる。

常磁性相 ($T > T_C$) において、 C_{44} は降温とともにわずかなではあるがソフト化を示している。また Figure 4 に示すように、 C_{44} の温度依存性は FC と ZFC で履歴を示さないことがわかる。

4. まとめ

CoV_2O_4 単結晶について超音波音速測定を行い、三方対称のせん断弾性率 C_{44} において複数種の弾性異常を観測することに成功した。講演会当日は、圧縮弾性率 C_{11} および正方対称のせん断弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ の実験結果についても発表する。

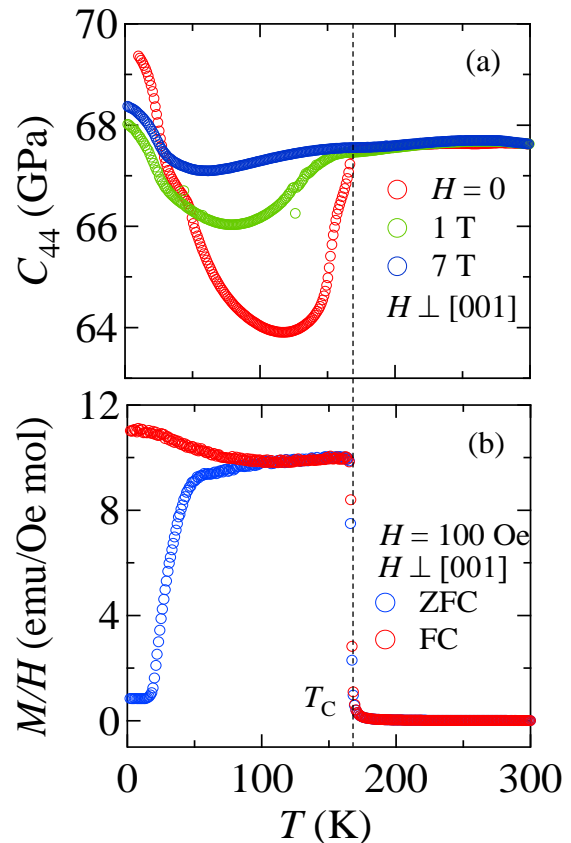


Figure 3. (a) Temperature dependence of trigonal shear modulus C_{44} in single-crystalline CoV_2O_4 under magnetic field with $H \perp [001]$.

(b) Temperature dependence of magnetic susceptibility in single-crystalline CoV_2O_4 with $H \perp [001]$.

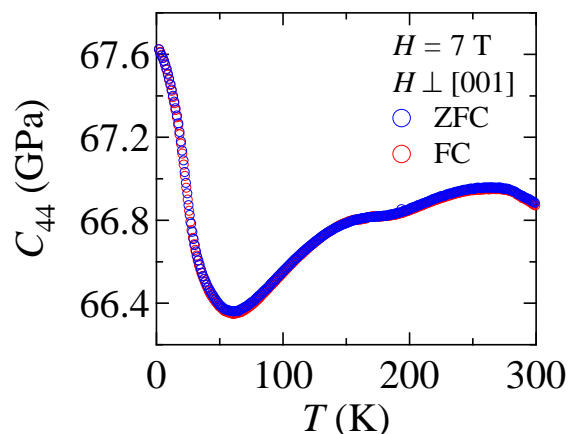


Figure 4. Temperature dependence of FC and ZFC trigonal shear modulus C_{44} in single-crystalline CoV_2O_4 with $H \perp [001]$.

5. 参考文献

- [1] Ramandeep Kaur *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **26** 045505 (2014).
- [2] Yuanjie Huang *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **24** 056003 (2012).