

令和元年6月13日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05149

研究課題名(和文) 2次元ハニカム格子上的スピン系に現れる特異な磁気ダイナミクス

研究課題名(英文) Anomalous magnetic dynamics of spin systems with 2-dimensional honeycomb crystal structures

研究代表者

安井 幸夫 (Yukio, Yasui)

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：80345850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ハニカム格子(いわゆる蜂の巣形の構造)を形成する磁性体に着目し、Ni²⁺スピン及びCo²⁺スピンを有するA₃Ni₂SbO₆及びA₃Co₂SbO₆ (A=Li, Na)を取り上げた。多結晶試料や磁場配向試料を合成し、磁化率・比熱の温度依存性や磁化曲線の測定を行うとともに、X線回折や中性子回折・核磁気共鳴(NMR)による微視的な測定を行った。その結果、様々な物質で特異な磁気転移や磁場誘起の相転移を見出すとともに、磁気構造や磁気異常のメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性イオンが特徴的な形の格子を構成し、かつスピン間相互作用に競合やフラストレーションが生じている磁性体は、特異な磁気特性・磁気構造を取ることが期待され、多くの物質が研究対象になってきた。その点でハニカム格子磁性体も興味もたれたが、パイロクロア格子・カゴメ格子・三角格子の磁性体と比べて物質例が少なく実験的な研究はあまり進んでいなかった。今回、数多くの種類のハニカム格子磁性体について試料を合成し、その磁気特性や磁性異常を実験的に明らかにすることができたので、ハニカム格子磁性体に特有の物理の解明が大きく進展したと考えている。

研究成果の概要(英文)：In the present work, magnetic characteristics of the Ni²⁺ and Co²⁺ spin systems with the general formula of A₃Ni₂SbO₆ and A₃Co₂SbO₆ (A=Li, Na) with honeycomb crystal structures have been studied. Polycrystalline samples of these honeycomb spin systems were prepared, and measurements of the magnetic susceptibilities and specific heat have been carried out for these systems. Moreover, X-ray diffraction, neutron diffraction and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) have been carried out to obtain microscopic information of the magnetic state of these systems. We have found various phase transitions and magnetic-field induced magnetic ones, and have clarified mechanism of magnetic anomalies and magnetic structures of these honeycomb spin systems.

研究分野：数物系科学

キーワード：ハニカム格子 磁気特性 元素置換効果 中性子回折 磁気構造 NMR

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁性体において、スピン間に反強磁性的な相互作用が働いている三角格子やカゴメ格子では、幾何学的磁気フラストレーションにより安定な磁気構造を取ることが出来ないため、磁気揺らぎが顕著な状態になったり、特異な磁気状態を取ることが期待され、多くの物質が研究対象になってきた。また、このようなスピン系が磁気秩序を起こした場合でも非自明な磁気構造を持つ場合が多く、その非自明な磁気構造に誘起されて他の物理量にも特異な物性異常が生じることも期待される。本研究で取り上げる八ニカム格子（いわゆる蜂の巣形の構造）のスピン系では、最近接交換相互作用 J_1 だけを考慮しただけでは、 J_1 が反強磁性的・強磁性的どちらの相互作用であっても幾何学的磁気フラストレーションは生じない。しかし、第二近接相互作用 J_2 や第三近接相互作用 J_3 が J_1 に対して無視できない大きさをもつ場合には、互いの相互作用に競合が生じるケースがあるので、非自明な磁気構造を有する磁気転移を起こしたり、思わぬ磁性現象の発生が期待される。さらに八ニカム格子では、スピンが隣接する配位数が3と小さいことから低次元性による強い磁気揺らぎが加わると考えられる。このように2次元八ニカム格子磁性体は興味深い系であるにもかかわらず、パイロクロア格子・カゴメ格子・三角格子の磁性体と比べて物質例が少なく実験的な研究はあまり進んでいない。理論研究としては、古典スピンの八ニカム格子に対して、Fouet らが厳密対角化とスピン波理論を用いて、 J_2/J_1 と J_3/J_1 をパラメータとした理論磁気相図 (Fig.1) を報告している[1]。 J_2/J_1 と J_3/J_1 の値によって、スピンの向きが collinear な磁気構造が4種類、non-collinear なものが2種類報告されており、八ニカム格子系は多様な磁気構造を示すと提案されている。最近、八ニカム格子磁性体に量子効果を取り入れた理論計算が複数の研究グループにより報告され、理論的研究は進展している。例えば、Li らが量子スピンの八ニカム格子に対して理論的研究を行い、さらに複雑な磁気相図と新たな量子磁気相の出現を指摘している[2]。

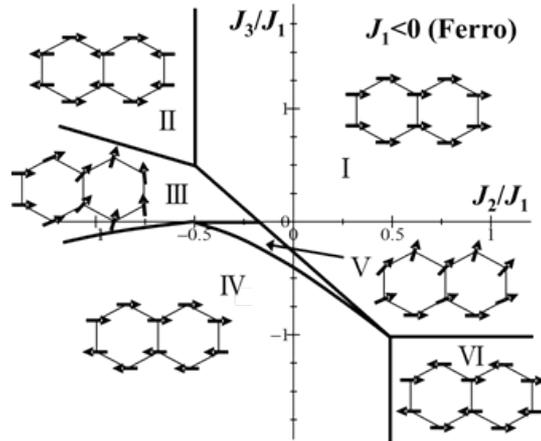


Fig.1. 八ニカム格子にある古典スピン系で最近接交換相互作用 J_1 が強磁性での Fouet らにより理論的に提案された J_2/J_1 - J_3/J_1 磁気相図 [1]。交換相互作用 J_1, J_2, J_3 により、不整合で非自明なものも含めて様々な磁気構造の出現が

2. 研究の目的

八ニカム格子を形成する磁性体の具体的物質例として、 Ni^{2+} スピンおよび Co^{2+} スピンを有する $A_3Ni_2SbO_6$ および $A_3Co_2SbO_6$ ($A=Li, Na$) を取り上げた。これらの磁性体の物性を明らかにするとともに異常物性のメカニズムを解明したい。この研究を通じて、八ニカム格子の構造上の特徴に起因する特異な磁性現象のメカニズムの解明を目指す。

3. 研究の方法

Ni^{2+} スピンおよび Co^{2+} スピンが八ニカム格子を形成する磁性体 $A_3Ni_2SbO_6$ および $A_3Co_2SbO_6$ ($A=Li, Na$) の多結晶試料およびその磁場配向試料を合成し、磁化率・比熱等の温度依存性や磁場依存性の測定を行う。さらに、X線回折実験・中性子回折実験・核磁気共鳴(NMR)実験による微視的な測定を行い、特異な磁気構造や磁気ダイナミクスを明らかにすることである。

4. 研究成果

本研究で取り上げた $A_3Ni_2SbO_6$ ($A_3Co_2SbO_6$)、 $A=Li, Na$ は、稜共有で2次元的に繋がった NiO_6 八面体 (CoO_6 八面体) が SbO_6 八面体を囲んだ形の八ニカム格子層を形成している。八ニカム格子層は、 Na^+ 層と交互に積層して隔てられている。 J_1 に相当する $Ni-O-Ni$ ($Co-O-Co$) の path では bond 角が約 90° であることから、 J_1 は強磁性的なものとして期待される。 J_2 と J_3 は複数の path があるので、どのような相互作用かは簡単には予想できない。得られた研究成果の中で、ここでは、(1) $Li_3Ni_2SbO_6$ 、(2) $Li_3Co_2SbO_6$ 、(3) $Na_3Co_2SbO_6$ および $Na_2Co_2TeO_6$ 、の3つの物質系の研究成果を下記に記述する。

(1) $Li_3Ni_2SbO_6$

$Li_3Ni_2SbO_6$ の多結晶試料およびその磁場配向試料を合成し、磁化率 χ の温度依存性や磁化曲線を測定した。なお、磁場配向試料は、X線回折実験によ

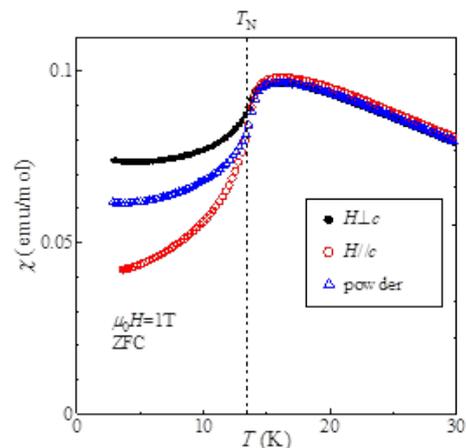


Fig.2. $Li_3Ni_2SbO_6$ の配向試料の磁化率の異方性

て c 軸方向に配向している (c 軸方向に磁化容易軸をもつ) ことが分かった。磁化率の温度依存性は、Fig.2 に示すように 15 K 付近でピークを持ち $T_N = 13.5$ K 付近で傾きが最も急になるような反強磁性的な振舞いを示した。磁場を c 軸方向に平行に印加した場合と垂直に印加した場合では、 T_N 以下での磁化率の温度依存性に大きな相違があることがわかった。また、比熱の温度依存性も 13.5K 付近にピーク構造を示したので、 $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ は $T_N = 13.5$ K で反強磁性相転移を起こしていることが分かった。 $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ の多結晶について、様々な温度で磁化曲線を測定した結果、 T_N 以下の温度域でのみ、 $H_c = 6$ T 付近に磁化曲線の異常な振舞いを観測した。この異常な振舞いのメカニズムを知るために、磁場配向試料を用いて $H//c$ と $H//ab$ での磁化曲線を測定した結果、Fig. 3 に示したとおり $H//c$ の場合のみ、6T 付近に大きな異常を観測した。よって、この異常はスピントップ転移によるものと考えられる。さらに ^7Li -NMR を行った結果も H_c でスピントップ転移が起きていると考えることで説明することが出来た。 $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ の中性子回折実験では、核反射とは異なる逆格子点に超格子の磁気反射を複数観測した。中性子回折データの解析を進めていたが、同時期に他グループより、磁気反射を $(h k l) + (1/2 1/2 0)$ で指数付けして、ジグザク構造と呼ばれるジグザクの強磁性鎖を含む磁気構造が A. I. Kurbakov らより提案された[3]。この磁気構造を比較・検証した結果、申請者らの実験結果と矛盾がないことがわかった。

(1) $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$

$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ について、これまでに研究報告が一切無かったので、多結晶試料の最適合成条件の決定から取り組んだ。試料合成時の焼結温度・加熱時間等を様々に設定し、粉末 X 線回折実験によって得られた試料の質・結晶性の評価を行い、結晶構造を調べた。それと平行して磁化率および比熱の温度依存性を測定した。 $H=0.1$ T および $H=1$ T での磁化率の温度依存性を Fig. 4 に示す。この実験結果には 2 つの特異な振舞いが見られた。FC(Field Cooling) のデータが $T_N=107$ K 以下で温度降下とともに急激に増加し強磁性的な振舞いを示す一方、ZFC(Zero Field Cooling) のデータは、マイナスの磁化率を T_N 以下で示し、大きな温度履歴を持つ。 $2 \text{ K} < T < T_N$ の温度域で $\chi - T$ 曲線が階段状に何度もジャンプした。これらの特徴は、スピン系がわずかな強磁性成分を含むものの本質的には反強磁性転移を $T_N=107$ K で起こしているが、強磁性磁区(磁気ドメイン)の運動が強い磁気異方性のために特異なものになったことが関係していると考えられる。実際、 $1/\chi - T$ 曲線の結果からキュリー-ワイスフィッティングをしたところ、 $\theta_w = -140$ K であり、本質的には反強磁性的な相互作用が支配的であることがわかった。さらに有効磁気モーメントを計算すると、 $\mu_{\text{eff}} = 4.81 \mu_B$ と求めた。電子配位が $3d^7$ の Co^{2+} スピンは $s = 3/2$ であり、結晶場の影響で軌道角運動量は凍結していると仮定すると $\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_B$ と期待され、両者は一致しない。不一致の原因は軌道角運動量が発現したからだと考える。低対称にわずかに歪んだ CoO_6 八面体中の Co^{2+} イオンでは、結晶場準位間でのエネルギー差とスピン軌道相互作用の大きさが同程度になると、軌道角運動量が凍結せずに現われることがある。その場合スピン状態は、スピン角運動量だけでなく軌道角運動量も含めた全角運動量で表現され、その基底状態はクラマース 2 重項と呼ばれる 2 つの縮退した状態になる。この状態で g 値の各成分が $g_x \sim 0$, $g_y \sim 0$, $g_z = 5.5$ となれば強い一軸異方性、すなわち Ising 的異方性を持つことが理解可能であり、有効磁気モーメントの計算値も $\mu_{\text{eff}} = 4.8 \mu_B$ となり実験値を説明することができる。Fig.5 は比熱を温度で除した CT の温度依存性を示す。低温から温度上昇に伴い比熱の値は増大し $T_N=107$ K で反強磁性転移にともなう明瞭なピークが現われた。非磁性物質 $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ の比熱を $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ の格子比熱として利用し、測定値から差し引いて磁気比熱を計算し、さらに磁気比熱から磁気エントロピーを計算したところ、 $11.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ と見積もられた。磁化測定での考察と同様に Co^{2+} のスピン状態がクラマース 2 重項にな

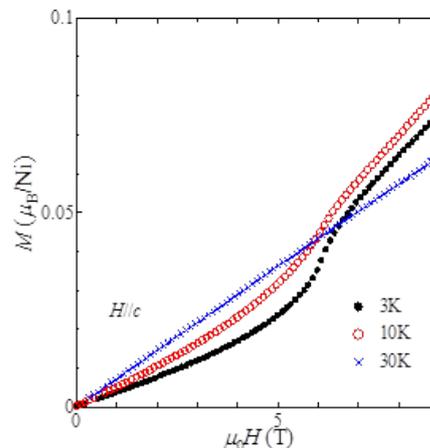


Fig.3. $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ の磁化曲線($H//c$)

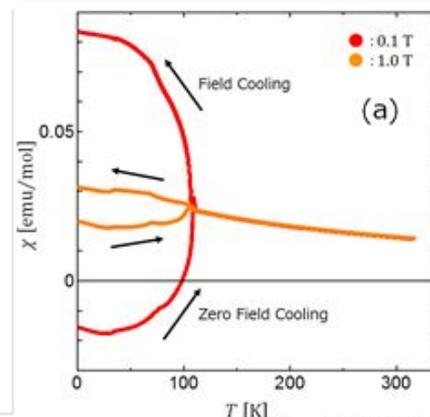


Fig.4. $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ の磁化率の温度依存性

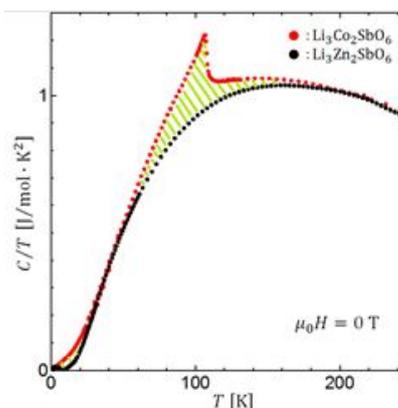
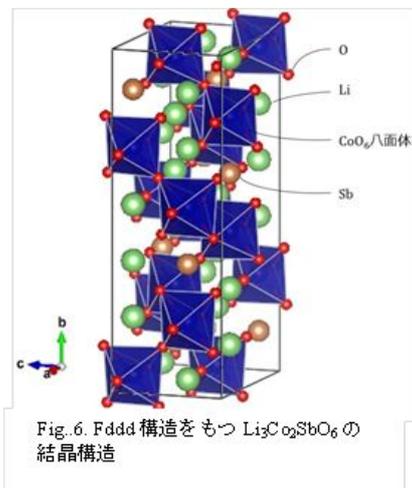


Fig.5. $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ と非磁性物質 $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ の C/T の温度依存性

っていると考えると、磁気エントロピーの理論値は $2R \ln 2 = 11.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ となり (R は気体定数) 実験値を説明することができた。

$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ の磁気転移温度 $T_N=107\text{K}$ は、本研究で取り上げた他の八ニカム格子磁性体の磁気転移温度と比べて 2 桁近くも高いので、その結晶構造を X 線回折および中性子回折実験により詳しく調べた。その結果、 $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ は 2 次元的な八ニカム構造ではなく、Fig.6 に示すような Fddd 構造と呼ばれる 3 次元的な結晶構造を持つことがわかった。Fddd 構造では Co^{2+} イオンは 4 配位であり、隣り合う CoO_6 八面体の繋がり方として 2 つの corner-share と 2 つの edge-share で結びついている。また、磁化容易軸の情報や結晶構造の特徴を考慮した上で中性子磁気構造解析により、磁気構造を決めることができた。



(3) $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ および $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$

八ニカム構造をもつ $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の磁化率 χ の温度依存性を Fig. 7 に示す。 χ - T 曲線の折れ曲がりが見られた温度には、比熱の温度依存性にもピーク構造が見られたことから、 $T_N = 7 \text{ K}$ ($\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$) および $T_N = 26.4 \text{ K}$ ($\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$) で反強磁性転移が起きていることがわかった。L. Viciu らは $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ および $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の T_N について、磁化率の温度依存性から、それぞれ $T_N = 4.4 \text{ K}$ および $T_N = 17.7 \text{ K}$ と報告している[4]。このように T_N の試料依存性が生じる原因としては、両物質に含まれる Na の蒸気圧が高いので試料合成時の加熱中に Na が蒸発してしまい Na 欠損した試料が得られてしまう可能性が考えられる。どちらの試料がより純良試料かを判断するのは難しいが、本研究で合成した多結晶試料は、L. Viciu らの試料より 1.5 倍程度、転移温度が高いものであった。

$\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ および $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ では、 T_N 以下での磁化曲線において、それぞれ $H_c = 1\text{T}$ および $H_c = 6\text{T}$ 付近に異常があると L. Viciu らにより報告されている[4]。この磁化異常のメカニズムを解明するために、磁場配向試料の作成及び、超強磁場下で $T = 1.4 \text{ K}$ の磁化曲線を測定した。多結晶試料の磁場配向試料の作成を試みたが、磁場によって試料の配向はほとんど起こらないことがわかった。結晶構造が異なるが $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ と同様に、 $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ および $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ でも Co^{2+} スピンは大きな磁気異方性をもつと予想していたので、磁気異方性が小さいことは意外な結果であった。 ^{23}Na -NMR のスペクトルからもこれらの物質では磁気異方性が小さいとの結果を得られた。 $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ および $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の $T = 1.4 \text{ K}$ での超強磁場下の磁化曲線を Fig. 8 に示すが、それぞれ $H_c = 1.3 \text{ T}$ および $H_c = 8.2 \text{ T}$ で磁化が急激に増加する振舞いを観測した。一方、52T でも磁化が飽和せず磁場とともに徐々に磁化が増加する振舞いを示した。磁気異方性が小さいことと高磁場領域での磁化曲線の振舞いを考慮すると、 H_c での磁化異常は、強い一軸異方性もつ磁性体に良く見られるメタ磁性転移では説明することができない。 H_c においてある種のスピントリフが生じたが、スピントリフ後もスピンは飽和状態になく、磁場とともにスピンの向きがさらに移り変わるといった特異な磁化変化が起きていると考えられる。

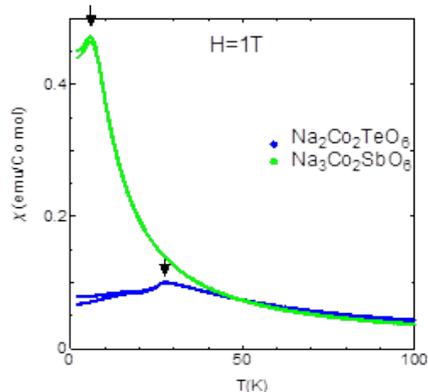


Fig.7. $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の磁化率の温度依存性

以上の結果は、八ニカム格子をもつ一連の磁性体 $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ および $\text{A}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ ($A=\text{Li}, \text{Na}$) について得られた研究成果の一部であるが、様々な物質で磁気転移や磁場誘起の相転移・磁化変化を見出し、その磁気構造や磁気異常のメカニズムを明らかにした。 $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ だけが他の八ニカム格子磁性体と比べて T_N が 2 桁近く高いことが分かったが、その結晶構造は Fddd 構造と呼ばれる 3 次元的な結晶構造を持つことがわかった。八ニカム格子磁性体では、低次元性と J_1, J_2, J_3 のスピン間相互作用の競合により、どの物質系も磁気転移温度が数 K から 20K 程度に抑えられていると考えられる。

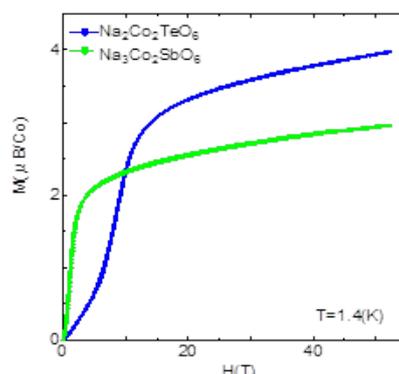


Fig.8. $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の磁化曲線

<引用文献>

- [1] J.B. Fouet *et al.*; Eur. Phys. J. B 20 (2001) 241.
- [2] P. H. Y. Li *et al.*; Phys. Rev. B 86 (2012) 144404.
- [3] A. I. Kurbakov *et al.*; Phys. Rev. B 96 (2017) 024417.
- [4] L. Viciu *et al.*; J. Solid State Chem. 180 (2007) 1060.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Ali Mostaed, Geetha Balakrishnan, Martin Richard Lees, Yukio Yasui, Lieh-Jeng Chang, and Richard Beanland: Atomic structure study of the pyrochlore $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its relationship with low-temperature magnetic order: Phys. Rev. B.95 (2017) 94431, 査読有.

DOI:10.1103/PhysRevB.95.094431.

Akio Fujimura, Yukio Yasui, Yudai Yanagisawa, Ichiro Terasaki, Yohei Kono, Shunichiro Kittaka, and Toshiro Sakakibara: Comparison with Ground States of Frustrated Quantum Spin Chain Systems $\text{A}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (A=Rb and Cs): IEEE Transactions on Magnetics 52 (2016) 1100503, 査読有.

DOI: 10.1109/TMAG.2016.2517091.

Yukio Yasui, Noriaki Hamachi, Yohei Kono, Shunichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara: First-order ferromagnetic transition of quantum spin ice system $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, SPIN 5, No.2 (2015) 1540002, 査読有.

DOI: 10.1142/S2010324715400020

〔学会発表〕(計 6 件)

Yukio Yasui, Shintaro Iguchi, Shota Nakamura, Yohei Kono, Shunichiro Kittaka, and Toshiro Sakakibara: Magnetic Behavior of Quasi-One-dimensional Frustrated Quantum spin systems $(\text{Rb,Cs})_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: International conference on Magnetism 2018 (ICM2018), 2018 年.

社本真一、松浦直人、赤津光洋、安井幸夫、伊藤孝、家田淳一、遠藤仁、小田達郎、L.-J.Chang、根本祐一、柴田薫: 超音波印加下での $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の中性子散乱実験: 日本物理学会第 74 回年次大会, 2018 年.

Yukio Yasui, Takuma Miyamoto, Shunsuke Kori, Ichiro Terasaki, Daichi Yoshizawa, Mitsuru Akaki, Masayuki Hagiwara, Takeshi Matsukawa, Yukihiko Yoshida, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, and Naoki Igawa: Magnetic Properties of RCrTiO_5 (R=Rare Earth Elements): SCES2017, 2017 年.

安井幸夫、藤村明央、大森喜由、井川直樹、松川健、吉田幸彦、星川晃範、石垣徹: $J_1 - J_2$ モデルの一次元量子スピン系 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の磁気構造: 日本中性子科学会第 17 回年会, 2017 年.

安井幸夫: フラストレートした一次元量子スピン系 $(\text{Rb,Cs})_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の多彩な磁気特性と誘電特性: 日本物理学会 2016 年秋期大会, 2016 年.

Akito Fukui, Yukio Yasui, Naoki Igawa, Takeshi Matsukawa, Yukihiko Yoshida, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki: Magnetic Properties and Crystal Structure of Honeycomb Lattice System $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$: 13th Joint MMM-Intermag Conference, 2016 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~yyasui/yasuilab.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 菊地 淳

ローマ字氏名: Jun Kikuchi

所属研究機関名: 明治大学

部局名: 理工学部

職名: 専任教授

研究者番号 (8 桁): 90297614

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。