

令和 4 年 5 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01173

研究課題名(和文) 相互作用の競合をもたらすスピン液体相

研究課題名(英文) Spin liquid phase emerging from competing interaction

研究代表者

寺崎 一郎 (Terasaki, Ichiro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：30227508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究代表者は2017年に新奇なスピン液体候補物質Ba₃ZnRu₂O₉を発見した。本研究では、このスピン液体を実験と理論の両面から調べた。実験的には、小さい比熱の異常と、中性子回折による磁気反射を100K以下で見出した。これは非常にかすかな磁気秩序があることを示す。さらに我々は、磁気秩序と液体的にゆらぐスピンの共存していることを μ SRで明らかにした。その意味でこの系は他のスピン系にはない基底状態を持つ。理論的に我々は、この状態が2次元反強磁性ダイマー三角格子の理論でもサポートされることを明らかにした。また非磁性不純物の置換による弱強磁性の発見など、新しい磁気相も発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性体の研究は物性物理学の王道である。我が国においては本多光太郎先生以来の長い伝統を持ち、世界的にも優れた成果を発信している分野である。本研究はその伝統に連なるものであり、磁性の源となるスピンのベアで3次元格子を作ったとき、どのような磁性が生じるかを実験的・理論的に明らかにした。本研究を通じて我々が見出した状態は、液体のように揺らぐスピンと、きちんと向きが固まって固体のように振る舞うスピンの共存した状態である。これはこれまでに知られていない新しい磁気基底状態であり、磁気物理、統計物理、固体量子論の進展に貢献できる成果である。さらに、乱れを導入することで、弱い強磁性相が生じることも発見した。

研究成果の概要(英文)：The principal investigator discovered that Ba₃ZnRu₂O₉ was a spin-liquid candidate. In the present project, we have investigated this spin-liquid-like state both experimentally and theoretically. Experimentally, we have found a tiny anomaly in the specific heat near 100 K accompanied by subtle magnetic reflections in the neutron diffraction. This indicates faint magnetic order below 100 K. We have further found through μ SR that this order coexists with liquid-like fluctuating spins. In this respect, this magnetic ground state is quite unique. From a theoretical aspect, we have clarified that this unique magnetic state is theoretically plausible by studying a two-dimensional antiferromagnetic dimer triangular lattice. Moreover, we have discovered a new state of weak ferromagnetism in the Nb substituted samples.

研究分野：物性物理学(実験)

キーワード：スピン液体 相互作用の競合 二量体格子

1. 研究開始当初の背景

磁性は物性物理学の王道であり、キュリーやワイスらの強磁性分子場理論の研究に端を発し、量子力学の進展とともにその微視的理解が進んだ。現在は、相互作用が強いにも関わらず磁気秩序が生じない物質の研究が盛んで、量子スピン系と言われる $S = 1/2$ の 1 次元反強磁性体は典型である。そこでは相転移が原理的には絶対零度まで抑えられる。また、スピン間相互作用が幾何学的にフラストレートして相転移が抑えられることが、Anderson によって 70 年代に指摘された。彼は 2 次元三角格子に配列した $S = 1/2$ スピンが反強磁性的に相互作用しているとき、スピン対が一重項を動的に形成する状態を提案した。これはスピン液体と呼ばれる量子状態の一つであり、その存在の当否をめぐって精力的な研究が行われている。

本研究代表者は、最近スピン液体候補物質 $Ba_3ZnRu_2O_9$ を発見した[1]。そして、この物質の磁性を担う Ru_2O_9 二量体の Ru スピンの、二量体間・二量体内の反強磁性相互作用が競合し、磁気秩序が抑制されているのではないかとすることを提案した。これは従来のスピン液体とは全く異なる状態である。

2. 研究の目的

本研究は、相互作用の競合が生み出す新しいタイプのスピン液体を探索し、上の提案を検証するものである。具体的には $Ba_3MRu_2O_9$ において、(1) $M = Zn$ で新規なスピン液体が実現していることを検証すること、(2) 様々な M に対する磁気相図を完成させること、(3) 中性子回折を用いて Ru 二量体あたりのスピンの大きさを算出すること、(4) Ru サイトの不純物効果や極限環境物性を調べることを目的にした。

3. 研究の方法

試料作成・評価、物性測定、モデル・理論構築を同一の研究組織で実現し、得られた知見を基に新しい試料作成へとフィードバックした。研究分担者である明治大学の安井は、2 K 以上での比熱測定と中性子回折や μ SR による磁気秩序の解明を担当した。研究分担者である東京大学の堀田は、系の本質的な特徴をとらえた簡潔なモデルを構築し、物性や電子状態を理論的に考察し、実験データと理論の比較を行なった。

4. 研究成果

本研究の対象である $Ba_3MRu_2O_9$ の結晶構造を図 1 に示す。基本構造は六方晶ペロブスカイト $h-ABO_3$ の B イオンが 2:1 で秩序化したものと見なせる。磁性を担うのは、5 価の 2 つの Ru イオンが面共有の酸素八面体に取り囲まれたユニットである Ru_2O_9 二量体である。Ru の電子配置は $(t_{2g})^3$ であり、単体イオンでは $S = 3/2$ の局在スピンを持つことが期待できる。この Ru_2O_9 二量体は MO_6 八面体と頂点を共有して層状構造を形成する。本研究代表者は $M = Zn$ で新奇なスピン液体を発見した。一方、先行研究で、 $M = Ca, Sr$ では二量体でスピナー重項が形成されるスピングャップ状態が、 $M = Co$ では $T_N \sim 100$ K で反強磁性秩序が実現することがわかっている。本研究の成果を以下に示す。

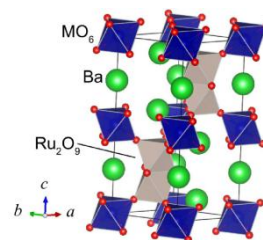


図 1 $Ba_3MRu_2O_9$ の結晶構造

(1) $Ba_3ZnRu_2O_9$ におけるスピン液体状態

本研究によって、 $Ba_3ZnRu_2O_9$ に極めて僅かな磁気秩序の痕跡が観測された。図 2(上)に比熱の測定結果を示す。 $Ba_3ZnRu_2O_9$ には 105 K 付近で非常に小さな比熱の異常を観測できた。これは Ru サイトを Nb で置換すると失われることから試料中の不純物ではなく本質的な異常と考えるのが自然である。先行研究では 100K 近辺の比熱の精密測定がなく、今回得られた結果も極めて小さな比熱の異常なので見逃されてきたかも知れない。

また図 2(下)に中性子回折の観測結果を示す。低温で (113), (202), (204) の反射強度が増大しており磁気的長距離秩序が低温で形成されることを示している。

これら 2 つの実験は反強磁性秩序の存在を示唆するが、その自発磁化の大きさは $S=3/2$ のスピンの従来の

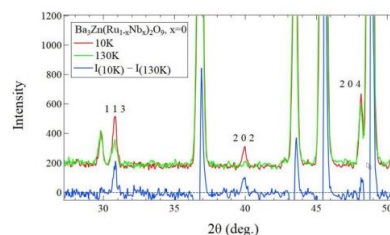
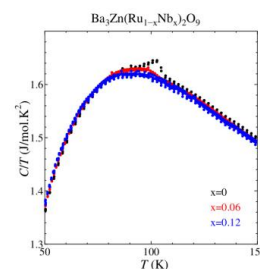


図 2 $Ba_3ZnRu_2O_9$ の比熱(上)と中性子回折(下)

異常と比べて1桁以上小さい。そこで磁気ゆらぎに敏感な μ SRを測定し、磁気分率を見積もったところ、40%程度のスピンの磁気秩序に参与する一方、60%のスピンは0.3 Kでも揺らいでいることがわかった(データは図示されていない)。このような磁気秩序と液体状態の共存は他のスピン系では見られないものである。

先行研究において、 $M=Zn$ では基底状態が中性子回折による磁気秩序なしという報告[2]と、メスbauer効果の測定による内部磁場の報告[3]が矛盾していた。本研究で明らかになったことは非常に弱い長距離秩序とスピンゆらぎが共存しているために、測定プローブによって結果が異なってもよいということである。この奇妙な二面性が本物質の磁性の本質であり、さらなる研究を必要とする。

理論的研究では $S=1/2$ および $S=1$ のダイマー三角格子において、ハイゼンベルグ相互作用に加えbiquadratic相互作用を加味してスピンネマティック秩序の可能性を探った[4,5]。本系と比べるべき $S=1$ において、二量体間相互作用 J を増加させてゆくと、図3(c)に示すとおり、スピンギャップ状態(singlet)からスピン多極子秩序(FQ-p-BEC)へと基底状態が変化することが明らかになった。このスピン多極子秩序FQ-p-BECは多極子の強秩序としての「固体的側面」とマグノンのボーズ凝縮としての「液体的側面」を併せ持った新奇な状態である。図3には理論のパラメータと一致する現実の物質をMイオンの記号で示した。M=SrからZnに向かって徐々に多極子秩序相に入り込んでいることがわかる。

このモデルと現実の物質に生じた磁性を結びつけて良いかどうかは今後の課題である。しかし本成果は、実験で得られた小さな振幅を持った長距離秩序と磁気ゆらぎの共存を半定量的に説明できる結果と思える。

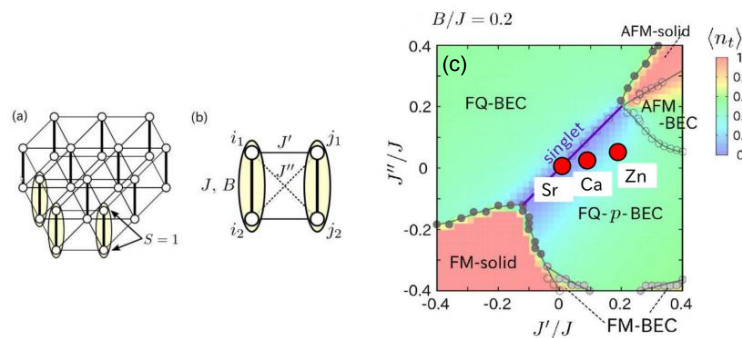


図3 (a)ダイマー三角格子のモデル、(b)相互作用パラメータ、(c)磁気相図と物質の対応(元素はMイオンを示す)

(2) Ru スピンの大きさと相互作用の定量

我々は $Ba_3Ca(Ru_{1-x}Nb_x)_2O_9$ の一連の多結晶試料を合成し、磁化率を測定した。図4(a)にその結果を示す。M=Caでは二量体はスピン一重項を作ってスピンギャップ状態を基底状態に持つ。Ru⁵⁺イオンを非磁性イオンのNb⁵⁺で置換すると、スピン一重項を作るRu₂O₉二量体の一方にNbイオンが置換され、他方のRuイオンの局在モーメントが現れる。そのため非磁性イオンを加えたのに低温の磁化率が增大するという一見矛盾する結果が得られた。

図4(b)で示すように、低温の磁化率の増大分を逆数でプロットしてキュリーワイスの法則に従うと考えると解析した。その結果、図4(c)に示すようにワイス温度 θ_{Nb} が数Kであることがわかった。この値はRu₂O₉二量体同士の相互作用を示唆しており、二量体間相互作用が無視されきた従来の描像を大きく修正する結果である。また図4(d)に示すとおりキュリー一定数から見積もられるRuスピンの大きさは $S=3/2$ より $S=1$ に近い。これは二量体の中でのd軌道の混成が大きいと考えることで理解できる。さらにCaをSrに全置換した試料において同様の解析をすすめたところ、相互作用はさらに弱いが有限であることがわかった。またここは詳しく述べないが、Nbを高濃度に置換した試料では系がスピン液体に近づいていることが推論された。このように本系のRuスピンの有効的な大きさと二量体間の相互作用を定量的に明らかにしたのは本研究の大きな成果である[6]。ここで得られた二量体間相互作用の見積もりは、Mサイトを

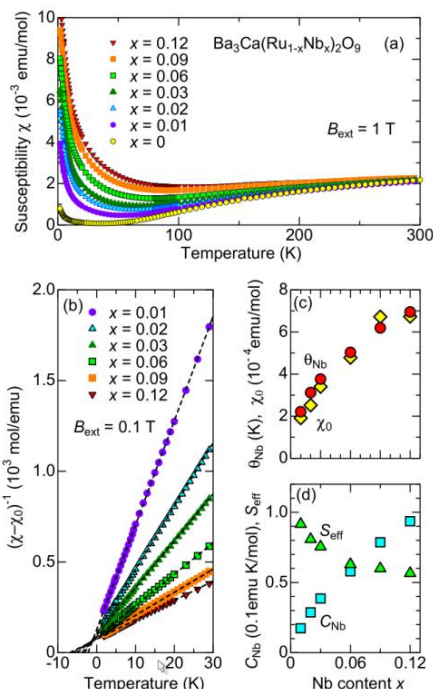


図4 $Ba_3Ca(Ru_{1-x}Nb_x)_2O_9$ の(a)磁化率、(b)キュリーワイス解析、(c)キュリー一温度と常磁性磁化、(d)キュリー一定数とスピンの大きさ

磁性イオンで部分置換した試料の解析において得られたキュリー温度とも一致している[7]。

(3)成果3 新奇な弱強磁性の発見

我々は、一連の $\text{Ba}_3\text{Zn}(\text{Ru}_{1-y}\text{Nb}_y)_2\text{O}_9$ 多結晶試料を作成し、XRD、磁化、比熱を測定した。そして非磁性イオン Nb^{5+} を置換しても量子スピン状態が維持される一方で、80 K 程度の転移温度をもつ弱強磁性が誘起されることを見出した。この弱強磁性は、(2)で調べた $\text{M}=\text{Ca}$ の系では決して見られないから、本成果は Nb 原料の不純物の磁性由来などではなく、Nb 置換試料の本質的な磁性である。

我々は、弱強磁性とスピン液体状態が共存した新奇な状態が実現しているという推察のもとで解析を行った。図5にその結果を示す。図5(a)に示された磁化の温度依存性は、 $x=0.06$, 0.12 では80K以下で温度ヒステリシスを示している。そこで試料を一定温度に保ち、磁化を磁場の関数として測定したところ、強磁性の自発磁化成分 M_s と、高磁場側で磁場に比例する常磁性成分 χ_{SL} に分離できることがわかった。そのようにして分離した M_s と χ_{SL} をそれぞれ図5(b)、図5(c)に示す。自発磁化は80 K以下で急速に増大しているのに対し、常磁性成分は低温で一定値に飽和しているように見える。

この強磁性的振る舞いは比熱には観測されない。 $x=0$ で100 K付近の比熱の異常は、 $x>0$ では乱れの効果でぼやけているが存在し、反対に80 K付近に異常は見られない。また $x=0$ で見られた中性子磁気回折はほとんど変化していないように見える。つまり、この系の転移温度は100 K付近で生じるスピン多極子秩序のようなものだけであって Nb 置換によって生じた弱強磁性的振る舞いは、多極子液体を背景にしたスピングラス的なものと思われる。実際、予備的な磁化緩和の実験でも、6時間で10%程度のゆっくりした緩和が観測された。

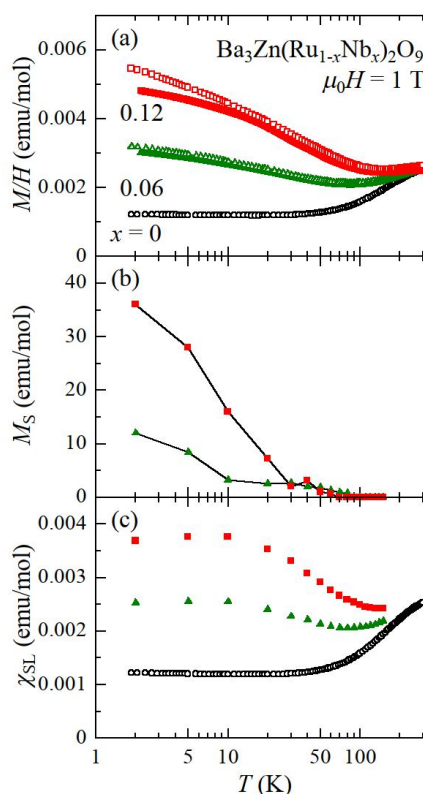


図5 $\text{Ba}_3\text{Zn}(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ の(a)磁化、(b)自発磁化、(c)常磁性磁化

参考文献

1. I. Terasaki et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 033702.
2. P. Lightfoot and P. D. Battle: J. Solid State Chem. **89** (1990) 174.
3. I. Fernandez et al.: J. Solid State Chem. **34** (1980) 121.
4. Y. Yokoyama and Hotta, Phys. Rev. **B97** (2018) 180404.
5. K. Tanaka and C. Hotta, Phys. Rev. **B102** (2020) 140401.
6. D. Nishihara et. al.: J. Phys. Soc. Jpn. **90** (2021) 114706.
7. T. D. Yamamoto et al.: J. Phys. Condens. Matter **30** (2018) 355801.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hotta Chisa, Nakamaniwa Takashi, Nakamura Tota	4. 巻 104
2. 論文標題 Sine-square deformation applied to classical Ising models	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 034133-034133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.104.034133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Makuta Ryo, Hotta Chisa	4. 巻 104
2. 論文標題 Dimensional reduction in quantum spin- 1/2 system on a 1/7 -depleted triangular lattice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 224415-224415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.224415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishihara Daiki, Kimura Akinori, Nakano Akitoshi, Taniguchi Hiroki, Terasaki Ichiro	4. 巻 90
2. 論文標題 Nontrivial Spin Dimer in the Hexagonal Ruthenate $Ba_{3-x}CaRu_{2-x}O_{9-x}$ Revealed by Nonmagnetic Ion Substitution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114706-114706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.114706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Katsuhiro, Hotta Chisa	4. 巻 102
2. 論文標題 Finite-temperature thermodynamic properties of spin-1 nematics in an applied magnetic field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 140401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.140401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawano Masataka, Hotta Chisa	4. 巻 102
2. 論文標題 Comparative study of the density matrix embedding theory for Hubbard models	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 235111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.235111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Plat Xavier, Hotta Chisa	4. 巻 102
2. 論文標題 Entanglement spectrum as a marker for phase transitions in the density embedding theory for interacting spinless fermionic models	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 140410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.140410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Katsuhiko, Hotta Chisa	4. 巻 101
2. 論文標題 Multiple quadrupolar or nematic phases driven by the Heisenberg interactions in a spin-1 dimer system forming a bilayer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094422 1-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.094422	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Takafumi D, Taniguchi Hiroki, Terasaki Ichiro	4. 巻 30
2. 論文標題 Dynamical coupling of dilute magnetic impurities with quantum spin liquid state in the S=3/2 dimer compound Ba3ZnRu2O9	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 355801 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/aad5ac	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yokoyama Yuto, Hotta Chisa	4. 巻 97
2. 論文標題 Spin nematics next to spin singlets	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 180404R1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.180404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Chisa Hotta
2. 発表標題 Perfect flat band and trimerized charge ordering out of strong spin-orbit interaction
3. 学会等名 IBS Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀田知佐
2. 発表標題 固体結晶中の電荷やスピンの量子ガラス
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 I. Terasaki
2. 発表標題 Non-equilibrium steady state in the electrical and thermal transport in the Mott insulator Ca ₂ RuO ₄
3. 学会等名 Oxide Superspin 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅井晋一郎, 木村晃典, 山本貴史, 中埜彰俊, 谷口博基, 寺崎一郎, 益田隆嗣
2. 発表標題 S=3/2ダイマー反強磁性体Ba ₃ Ca _{1-x} Zn _x Ru ₂ O ₉ の磁気励起
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅井晋一郎, 木村晃典, 山本貴史, 中埜彰俊, 谷口博基, 寺崎一郎, 益田隆嗣
2. 発表標題 ダイマー反強磁性体Ba ₃ Cu _{1-x} Zn _x Ru ₂ O ₉ のスピンダイナミクス
3. 学会等名 日本中性子科学会 第20回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西原大貴, 木村晃典, 中埜彰俊, 谷口博基, 寺崎一郎
2. 発表標題 スピンギャップ系Ru酸化物Ba ₃ CaRu ₂ O ₉ における非磁性元素置換効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村晃典, 安井幸夫, 中埜彰俊, 谷口博基, 寺崎一郎
2. 発表標題 スピン液体候補物質Ba ₃ ZnRu ₂ O ₉ における非磁性元素置換による強磁性の発現
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中克大, 堀田知佐
2. 発表標題 スピン 1 ネマティック相の熱力学量に対する外部磁場の効果
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中克大, 戸塚圭介, 堀田知佐
2. 発表標題 ダイマー基底によるスピンネマティック相の記述と 2 マグノン束縛状態
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中克大, 堀田知佐
2. 発表標題 スピン 1 ダイマー三角格子におけるスピンネマティック相
3. 学会等名 日本物理学会 2020年次大会、名古屋大学
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Nagaya, A. Horie, Y. Yasui, T. D. Yamamoto, I. Terasaki
2. 発表標題 Magnetic properties of Ba ₃ Co _{1-x} Ca _x Ru ₂ O ₉
3. 学会等名 Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Las Vegas, USA
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村晃典, 安井幸夫, 中埜彰俊, 谷口博基, 寺崎一郎
2. 発表標題 スピン液体候補物質Ba ₃ ZnRu ₂ O ₉ における置換効果
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会 岐阜大学
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅井晋一郎, 木村晃典, 山本貴史, 中埜昭俊, 谷口博基, 寺崎一郎, 増田隆嗣
2. 発表標題 S=3/2ダイマー反強磁性体Ba ₃ Ca _{1-x} Zn _x Ru ₂ O ₉ の中性子非弾性散乱
3. 学会等名 日本物理学会 2020年年次大会, 名古屋大学
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本貴史, 谷口博基, 寺崎一郎
2. 発表標題 量子スピン液体候補物質Ba ₃ ZnRu ₂ O ₉ における磁性不純物に対する量子ゆらぎの効果
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. D. Yamamoto, H. Taniguchi and I. Terasaki
2. 発表標題 Dilute Magnetic Impurity Effect on a Quantum Spin Liquid Candidate Ba ₃ ZnRu ₂ O ₉ with S = 3/2 Dimer Lattice
3. 学会等名 International Conference on Magnetism (ICM2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chisa Hotta
2. 発表標題 Thermodynamic properties of quantum spin systems
3. 学会等名 WE-Heraeus-Seminar on TRENDS IN QUANTUM MAGNETISM (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	堀田 知佐 (Hotta Chisa) (50372909)	東京大学・大学院総合文化研究科・准教授 (12601)	
研究分担者	安井 幸夫 (Yasui Yukio) (80345850)	明治大学・理工学部・専任教授 (32682)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------