

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19540367  
 研究課題名（和文） フラストレーション系の強磁場 ESR によるスピン Jahn-Teller 効果の  
 解明  
 研究課題名（英文） Investigation of the spin Jahn-Teller effect of the spin  
 frustration systems by the high field ESR measurements  
 研究代表者  
 大久保 晋 (OKUBO SUSUMU)  
 神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子フォトサイエンス研究センター・助教  
 研究者番号：80283901

研究成果の概要：スピンプラストレーション系では、相互作用が競合するためマイナーな作用が支配的である場合がある。スピン Jahn-Teller ではスピン-格子相互作用により格子を歪ませることになる。本研究ではフラストレーション効果の解明のため、カゴメ格子やパイロクロア格子をもつ反強磁性体におけるスピンプラストレーション効果を、強磁場 ESR を用いることで緩和の速いスピンドYNAMICSを調べ、格子を変えてもスピンの揺らぎが強く残ることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：磁性、フラストレーション、スピンゆらぎ

## 1. 研究開始当初の背景

フラストレートした系では様々な最適化条件がお互いに競合し、通常は現れないマイナーな作用が主役となりうる。そのためフラストレーション系では、大きな揺らぎの効果が出現したり、分子場では実現しない量子的な新しいタイプの相が実現される。この中でもスピン Jahn-Teller 効果では、結晶格子を歪めることでスピンプラストレーションを解消するもので、通常は現れない高次の双二次 (biquadratic) 相互作用項が主要な作用になる。これはすなわち、異方性が小さく、スピン-格子相互作用が大きく効く様な系に対

してスピンプラストレーションがある場合に出現する可能性がある。このような系として3次元のフラストレーション格子であるパイロクロア構造を持つCrスピネル化合物  $ACr_2O_4$  (A=Zn, Mg, Cd, Hg) に注目が集まっている。この化合物の中で  $CdCr_2O_4$  や  $HgCr_2O_4$  の磁化過程では、1/2 磁化プラトーが広い磁場範囲で安定化されることと、そこで磁歪が観測されており、磁気構造の変化に伴って格子定数が変化することが実験的に示されている。そのため磁化プラトーの安定化機構として格子の歪みが関係していると考えられていて、フラストレーション効果のためスピン

-格子相互作用を通して格子変形を伴ったスピン再配置（スピンJahn-Teller効果）が起こると理論的に予測されている。従って、Crスピネル化合物に対して強磁場で現れるスピン再配置が決定されることが望まれていた。本研究課題では、電子のスピンをマイクロな探針として用いて、他の方法よりより直接的に電子のスピン状態を観測できる電子スピン共鳴（Electron Spin Resonance = ESR）によってスピン配置を決定することを着想した。

## 2. 研究の目的

これまでに、強磁場ESR測定をとおして、Crスピネル化合物 $ZnCr_2O_4$ や $MgCr_2O_4$ において、磁気秩序と構造相転移が同時に起こりフラストレーションを解消することを明らかにしている。さらに、広範囲な周波数依存性測定によってESRモードのクロスオーバーがあることがわかりスピン-格子相互作用が強く働いていることが見いだされている。これまでに測定したCrスピネル化合物、 $ZnCr_2O_4$ や $MgCr_2O_4$ では、1/2 磁化プラトーの領域は50Tよりもかなり高い磁場に存在することが明らかになっている。以上をふまえて、より低磁場で 1/2 磁化プラトーが観測されている $CdCr_2O_4$ と $HgCr_2O_4$ でスピンJahn-Teller効果による相転移を観測することができれば、強磁場磁気相におけるスピン配置を決定することが出来る。本研究課題では、これらのCrスピネル化合物の強磁場ESRを行うことにより、スピンJahn-Teller効果の理論と比較検討を行うことによりスピンJahn-Teller効果の検証を行う。

## 3. 研究の方法

本研究課題で取り上げるスピンJahn-Teller効果は、図1に示すように外部磁場によって誘起されるスピン再配置に依存して、スピン-格子相互作用を通して格子変形が起こる効果である。 $ACr_2O_4$ 系では異方性が小さく、局所的な四面体上にあるスピン配置は高次の項であるbiquadratic項と外部磁場により様々な配置を取りうると提案されている。

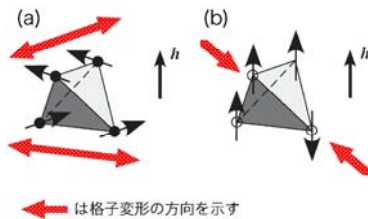


図1 Cr パイロクロア系におけるスピンJahn-Teller 効果による格子歪みとスピン配置

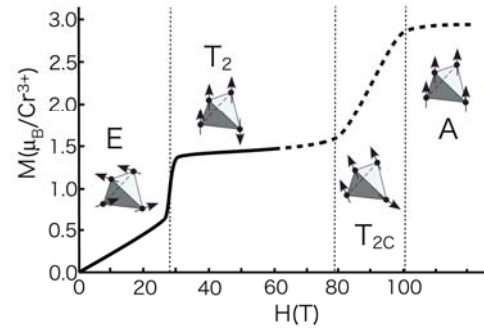


図2  $CdCr_2O_4$ の磁化過程と理論的に予想されている四面体上のスピン構造。実線の磁化過程は1.8Kにて測定された磁化過程。破線は理論的に予想されているスピン構造から見積もった磁化過程。

比較的小さな磁場で1/2 磁化プラトーを示す $CdCr_2O_4$ の磁化過程と理論的に予想されている四面体上のスピン構造は図2の様に考えられている。磁化プラトー相である $T_2$ 相は、30T以上と大変大きな磁場中で現れる相でミクロスコピックな測定法である中性子回折、NMR、 $\mu$ SRなどの方法では到達し得ない磁場であるため、本研究課題で用いる強磁場ESR測定によって、E相と $T_2$ 相をESRのモードの違いにより決定する。E相では、強磁性的にスピンの並んだ1次元鎖が直交する様に配置している。 $T_2$ 相では強磁性的に並んだスピンは2次元面を形成している。そのためE相と $T_2$ 相のESRモードは決定的に異なるモードになることが予想される。

本研究課題では、Crスピネル化合物 $CdCr_2O_4$ の純良単結晶試料を用いて、ESRモードの異方性から1/2 磁化プラトー相におけるスピン配置を決定する予定であった。しかしながら、 $CdCr_2O_4$ の純良単結晶試料の入手が困難でCrスピネル化合物において実験遂行が不可能になったため、申請書にあった「研究計画通りに進まないときの対応」を遂行した。

(1) 他のCrスピネル化合物で適した試料の探索とそれらの強磁場ESR測定からスピン-格子相互作用によるフラストレーションの影響の研究。

(2) パイロクロア格子を形成するフラストレーション系を用いて、スピン-格子相互作用によるフラストレーションの影響の研究。を遂行することにした。特に(2)では、より広範囲な意味での格子とフラストレーションの関係を調べることを意味している。その母体となる格子の違いによるスピンフラストレーションの影響がどのようなものかを調べることで、スピン-格子相互作用の影響を探ることが出来る。具体的には、

- ① フラストレーションのあるパイロクロア格子反強磁性体
- ② パイロクロア格子の部分格子であるカゴメ格子反強磁性体

のフラストレーションによる格子への影響、またそのスピンのダイナミクスを調べることでスピン-格子の相互作用の効果を検討する。

#### 4. 研究成果

(1) 他のCrスピネル化合物の探索は、行ったが現在知られているCrスピネル化合物でフラストレーションが確認されているのは、 $ACr_2O_4$  のうちA=Zn, Mg, Cd, Hg の4種類だけであった。この4種類については、 $ZnCr_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ は60Tまでの磁化測定では1/2磁化プラトーの一部にすら到達していない。 $HgCr_2O_4$ は $S=1/2$ 磁化プラトーが10T-30Tと測定可能な磁場範囲に入っているが、Hgの取り扱いが難しいため粉末試料しか得られていない。 $CdCr_2O_4$ は唯一単結晶を得られた試料であるが純良な単結晶の入手は困難で研究の遂行は困難であった。

(2) パイロクロア格子を形成するフラストレーション系としては、Cu, Co, Niなどの磁性イオンのものが知られている。本研究ではそれらから $Cu_4(OH)_6Cl_2$ を取り上げた。この系は、四面体の頂点を占めるCuのうち一つを非磁性のZnに置換することにより、連続的にカゴメ格子反強磁性体を作ることができる(図3参照)。これによって、格子の次元性を変えたときにフラストレーションが格子におよぼす効果がどのように変化するかを強磁場ESR測定で調べた。

##### ① パイロクロア格子反強磁性体の場合 ( $Cu_4(OH)_6Cl_2$ )

この系の場合、低温で長距離秩序化することが知られている。ESRの温度依存性からスピングラスに類似したスピン揺らぎによる共鳴が観測された。また常磁性の領域では、後述する異方性の小さいEPRが観測された。低温における反強磁性共鳴モードの計算から、スピンの揺らぎによるESRは反強磁性状態と共存しているように考えられる。

##### ② カゴメ格子反強磁性体の場合

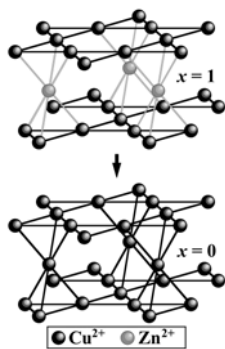


図3  $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$  ( $x=1 \rightarrow 0$ ) スピンネットワーク

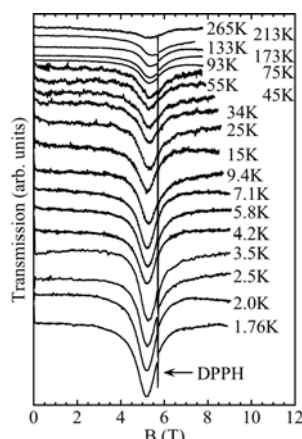


図4  $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$  の160GHzにおけるESRスペクトルの温度依存性

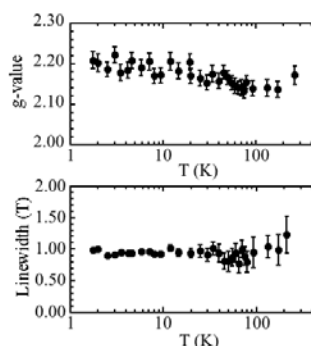


図5  $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$  の160GHzにおけるg値に温度依存性と線幅の温度依存性を示した。

##### ( $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ )

この系では、磁性イオンであるCuイオンの配置が歪みの無いカゴメ格子の格子点にある。ESRの吸収波形の温度依存性を図4に示す。その共鳴磁場の温度依存性ならびに吸収線幅の温度依存性を図5に示す。共鳴磁場の温度依存性を見ると共鳴磁場は全く温度依存性がない。線幅も同様であることから、このカゴメ格子反強磁性体では強いフラストレーションの効果によって内部磁場の発生もスピン相関の発達も抑えられていることが分かる。理論的には、 $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体でもあっても低温ではスピン相関が発達すると期待されているが、本研究で理想的な系ではカゴメ格子の特殊性から抑制されてしまうことを示している。このことはフラストレーションによって特殊なスピン液体状態ができていたものと期待される。理論ならびに検証のための新たな実験を迫る結果であり、内外で驚きを持って迎えられている。

##### ③ パイロクロア格子とカゴメ格子の間の格子におけるスピンダイナミクス

$Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0$ )の物質をつくり、中間の格子におけるフラストレーション

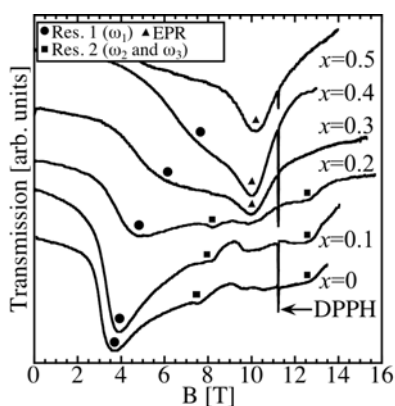


図6  $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$ の2.0Kにおける吸収波形

の影響をみた。図6に低温2.0K、315GHzにおける吸収波形の濃度依存性を示す。

$x=0.4$ 以下での濃度では、周波数依存性からスピングラスのESRに現れる共鳴に類似した $\cdot_1$ のモードが現れている。このモードは $x=0$ においては顕著に現れており $\mu$ SRで示唆されているスピンのゆらぎの成分に対応しているものと考えられる。 $x=0$ では周波数依存性から1軸異方的な反強磁性共鳴モード $\cdot_2$ 、 $\cdot_3$ が観測されている。これにより、 $\mu$ SRで示唆されていた反強磁性状態とスピンのゆらぎの共存がミクロスコピックな観測手法であるESRにおいても観測されており、この系の特異な基底状態が明らかになった。

本研究は、(1)ピュアなカゴメ格子反強磁性体のスピンドYNAMICSをESRによって調べ、強いフラストレーション効果のためスピン相関の発達が著しく抑制されることを示した。(2)カゴメ格子の性質を強く残す系から格子をパイロクロアに連続的に変化させて行きスピンのゆらぎの成分を明らかにしたことで、フラストレーション系の格子に対する効果を系統的に調べた。以上はフラストレーションの効果スピンのゆらぎとして存在して、理論の予想を超えて低温にまで存在することを明らかにし、それらが格子の変化に対して大変ロバストであることを示している。研究手法として強磁場ESRを行える施設は国外にはきわめて少なく、本研究は欧米の研究の先を行くものであり、強いインパクトを与えられた。これは系統だった試料と測定が一連となって出来たおかげで、試料作成から測定まで国内の共同研究者によって行えたことが大きな理由である。

今後は、周波数を変えてゆらぎのダイナミクスを調べることで、このスピンゆらぎの起源を明らかにしていき、フラストレーションを起源とするスピン-格子相互作用を通じた格子への影響を調べて行く。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① S. Okubo, H. Yamamoto, M. Fujisawa, 他3名, "High field ESR measurements of quantum triple chain system  $Cu_3(OH)_4SO_4$ ", Journal of Physics: Conference Series, 査読有り, **150** (2009) 042156
- ② W. Zhang, S. Okubo, M. Fujisawa, 他3名, "High frequency ESR measurements of Co-delta chain", Journal of Physics: Conference Series, 査読有り, **150** (2009) 042243
- ③ H. Ohta, M. Fujisawa, N. Souda, S. Okubo, 他7名, "Magnetic Susceptibility Measurement of S=1/2 Dioptase Lattice Antiferromagnet", Journal of Physics: Conference Series, 査読有り, **150** (2009) 042151
- ④ S. Okubo, M. Tomoo, H. Ohta, H. Kikuchi, "High field ESR measurements of S=1/2 kagome Heisenberg antiferromagnet  $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ ", Journal of Physics: Conference Series, 査読有り, **145** (2009) 012011
- ⑤ M. Tomoo, S. Okubo, T. Sakurai, 以下4名, "Multi-frequency ESR study of S=1/2 frustration systems  $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$ ", Journal of Physics: Conference Series, 査読有り, **145** (2009) 012035
- ⑥ H. Ohta, W. Zhang, S. Okubo, 以下5名, "S=1/2 Kagome Lattice Antiferromagnet  $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  Studied by High Field ESR", Journal of Physics: Conference Series, 査読有り, **145** (2009) 012010

[学会発表] (計 26 件)

- ① 友尾水樹, 大久保晋, 藤澤真士, 櫻井敬博, 太田仁, 菊池彦光, 「S=1/2パイロクロア型反強磁性体 $Cu_2(OH)_3Cl$ の強磁場ESR測定」、日本物理学会、2009年3月30日、立教大学、東京都
- ② 張衛民, 大久保晋, 太田仁, 藤澤真士, 櫻井敬博, 岡本佳比古, 吉田紘行, 廣井善二, 「カゴメ格子磁性体 $BaCu_3V_2O_8(OH)_2$ のサブミリ波ESR」、日本物理学会、2009年3月28日、立教大学、東京都
- ③ 近藤健太, 張衛民, 大久保晋, 太田仁, 藤澤真士, 櫻井敬博, 古川貢, 中村敏和, 吉田紘行, 廣井善二, 「カゴメ格子磁性体 $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ のサブミリ波ESR II」、日本物理学会、2009年3月28日、立教大学、東京都
- ④ 友尾水樹, 大久保晋, 櫻井敬博, 藤澤真

- 士, 太田仁, 菊池彦光, 「ESRからみる  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  の特異な基底状態とスピンドYNAMIXス」, 科研費特定フラストレーション, 2008年12月22日, 神戸大学, 神戸市
- ⑤ 張衛民, 大久保晋, 太田仁, 藤澤真士, 櫻井敬博, 岡本佳比古, 吉田紘行, 廣井善二, 「 $S=1/2$  カゴメ格子磁性体  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  のサブミリ波ESR」, 科研費特定フラストレーション, 2008年12月22日, 神戸大学, 神戸市
- ⑥ 大久保晋, 友尾水樹, 藤澤真士, 太田仁, 菊池彦光, 「カゴメ-パイロクロア反強磁性体  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  の強磁場ESR」, 科研費特定100Tスピン科学, 2008年12月12日, 岡山大学, 岡山市
- ⑦ 大久保晋, 「カゴメ反強磁性体  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  のESR」, 科研費特定フラストレーション, 2008年10月21日, 大阪大学, 大阪府
- ⑧ 友尾水樹, 大久保晋, 櫻井敬博, 藤澤真士, 太田仁, 菊池彦光, 「カゴメ格子磁性体  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) のサブミリ波ESR IV」, 日本物理学会, 2008年9月22日, 岩手大学, 盛岡市
- ⑨ 張衛民, 大久保晋, 太田仁, 藤澤真士, 櫻井敬博, 吉田紘行, 廣井善二, 「カゴメ格子磁性体  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のサブミリ波ESR」, 日本物理学会, 2008年9月22日, 岩手大学, 盛岡市
- ⑩ H. Ohta, W. Zhang, S. Okubo, M. Tomoo, M. Fujisawa, H. Yoshida, Y. Okamoto, Z. Hiroi, “ $S=1/2$  Kagome Lattice Antiferromagnet  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Studied by High Field ESR”, Highly Frustrated Magnetism 2008, 2008年9月8日, Braunschweig, Germany
- ⑪ M. Tomoo, S. Okubo, T. Sakurai, T. Tomita, M. Fujisawa, H. Ohta, H. Kikuchi, “Multi-frequency ESR study of  $S=1/2$  frustration systems  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ”, Highly Frustrated Magnetism 2008, 2008年9月8日, Braunschweig, Germany
- ⑫ S. Okubo, M. Tomoo, H. Ohta, H. Kikuchi, “High field ESR measurements of  $S=1/2$  kagome Heisenberg antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ”, Highly Frustrated Magnetism 2008, 2008年9月8日, Braunschweig, Germany
- ⑬ H. Ohta, M. Fujisawa, N. Souda, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Kikuchi, T. Ono, H. Tanaka, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, “Magnetic Susceptibility Measurement of  $S=1/2$  Diopside Lattice Antiferromagnet”, 25<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics, 2008年8月11日, RAI Amsterdam, Nederland
- ⑭ W. Zhang, S. Okubo, M. Fujisawa, T. Tomita, H. Ohta, H. Kikuchi, “High frequency ESR measurements of Co-delta chain”, 25<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics, 2008年8月12日, RAI Amsterdam, Nederland
- ⑮ S. Okubo, H. Yamamoto, M. Fujisawa, H. Ohta, T. Nakamura, H. Kikuchi, “High field ESR measurements of quantum triple chain system  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ”, 25<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics, 2008年8月11日, RAI Amsterdam, Nederland
- ⑯ 日野俊一, 大久保晋, 太田仁, 菊池彦光, 「ダイヤモンド鎖化合物  $(4,4'-\text{bpy})\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$  の強磁場ESR」, 日本物理学会, 2008年3月25日, 近畿大学, 大阪府
- ⑰ 友尾水樹, 大久保晋, 櫻井敬博, 富田崇弘, 藤澤真士, 太田仁, 菊池彦光, 「カゴメ格子磁性体  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) のサブミリ波ESR III」, 日本物理学会, 2008年3月25日, 近畿大学, 大阪府
- ⑱ 大久保晋, 山本祐司, 藤澤真士, 櫻井敬博, 太田仁, 菊池彦光, 中村敏和, 「三本鎖磁性体  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$  の強磁場ESR」, 日本物理学会, 2008年3月23日, 近畿大学, 大阪府
- ⑲ 大久保晋, 友尾水樹, 太田仁, 菊池彦光, 「 $S=1/2$  カゴメ格子反強磁性体  $\text{Zn}_x\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  のスピンドYNAMIXス」, 科研費特定フラストレーション, 2008年1月11日, 京都大学, 京都府
- ⑳ 大久保晋, 友尾水樹, 太田仁, 齊藤高志, 島川祐一, 菊池彦光, 「幾何学的フラストレーション系のESRによる研究」, 2007年12月17日, 分子科学研究所, 岡崎市
- 21 太田仁, 大久保晋, 友尾水樹, 櫻井敬博, 菊池彦光, 「強磁場ESRによる幾何学的フラストレーション系の研究」, 科研費特定フラストレーション, 2007年11月11日, 阪大中之島センター, 大阪府
- 22 S. Okubo, M. Tomoo, N. Souda, H. Ohta, H. Kikuchi, “High field ESR studies of frustrated spin systems”, 神戸大学分子フォトサイエンス研究センターフォーラム, 2007年11月9日, 神戸大学, 神戸市
- 23 大久保晋, 友尾水樹, 藤澤真士, 大道英二, 太田仁, 菊池彦光, 「 $S=1/2$  パイロクロア格子反強磁性体  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の強磁場SR」, 日本物理学会, 2007年9月24日, 北海道大学, 札幌市
- 24 友尾水樹, 大久保晋, 櫻井敬博, 富田崇弘, 藤澤真士, 太田仁, 菊池彦光, 「カゴメ格子磁性体  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) のサブミリ波ESR II」, 日本物理学会,

- 2007年9月22日, 北海道大学、札幌市
- 25 山本祐司, 藤澤真士, 櫻井敬博, 太田仁, 大久保晋, 富田崇弘, 菊池彦光, 中村敏和, 「三本鎖磁性体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の強磁場 ESRと磁化測定」, 日本物理学会, 2007年9月21日, 北海道大学、札幌市
- 26 S. Okubo, M. Tomoo, T. Sakurai, T. Tomita, M. Fujisawa, H. Ohta, H. Kikuchi, “Spin dynamics of structurally perfect  $S=1/2$  Kagome antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  by high frequency ESR”, 東京大学 21世紀COEプログラム「極限量子系とその対称性」の国際ワークショップ” New developments in ESR of strongly correlated systems”, 2007年5月21日, 東京大学物性研究所、柏市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大久保 晋 (OKUBO SUSUMU)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子フ

ォトサイエンス研究センター・助教

研究者番号：80283901

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし