

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009~2010

課題番号：21740246

研究課題名 (和文) スピン1/2カゴメ銅鉱物における量子スピン液体状態の解明

研究課題名 (英文) Quantum Spin Liquid State in Spin-1/2 Kagome Copper Minerals

研究代表者

岡本 佳比古 (OKAMOTO YOSHIHIKO)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：90435636

研究成果の概要 (和文) : スピン1/2カゴメ格子反強磁性体において発現するといわれている量子スピン液体状態の物性解明を目指し、銅鉱物であるボルボーサイトやベシニエイトの純良試料合成と物性測定を行った。その結果、ベシニエイトがスピン液体の基底状態をとる候補物質であること、両物質の磁化過程に特異な磁化プラトー状態が現れることを見出した。

研究成果の概要 (英文) : High quality samples of volborthite and vesignieite were synthesized and physical properties of them were measured to clarify the nature of the quantum spin liquid state, which is expected to appear in a spin-1/2 kagome antiferromagnet. We find that vesignieite is a strong candidate to have the spin liquid ground state, and both compounds show anomalous magnetization plateau in their magnetization curves.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：固体物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：スピン液体、幾何学的フラストレーション、カゴメ格子、銅鉱物、量子スピン

1. 研究開始当初の背景

(1) 一般に、スピン間に相互作用のある磁性体では、低温で強磁性や反強磁性といったスピンの長距離秩序が現れる。このようなスピン秩序を阻害したときにどのような状態が現れるかは、固体物理学における非常に重要な問題である。最もスピン秩序が起りにくい系として挙げられるのが、スピン1/2をカゴメ格子に配列し、最近接スピン間に反強磁性相互作用をもたせた量子スピンカゴメ

格子反強磁性体である。この系では、幾何学的フラストレーションと強い量子揺らぎの効果によって、RVB状態などの量子スピン液体と呼ばれる特異なスピン状態が現れると理論的に予測されている。

(2) 量子スピン液体状態の実験的解明のため、過去数十年にわたり物質探索が行われてきたが、現段階では量子スピン液体が確立している物質は存在しない。例えば、ハーバートスミスサイトとボルボーサイトという2種の

銅鉍物が量子スピンカゴメ格子反強磁性体の候補物質として注目されているが、前者は格子欠陥による乱れのために低温の本質的な磁性を明らかにすることができない。後者は乱れないカゴメ格子をもつ試料が得られるという特長をもち、数10 mKまで長距離秩序を示さないことが実験的に明らかにされているためスピン液体的な基底状態が実現している可能性がある。しかし、カゴメ格子に歪みがあるためこれがカゴメ格子反強磁性体にとって本質的な物性かどうか不明である。このようにスピン1/2カゴメ格子反強磁性体の物性は実験的には未解明な点がほとんどであり、より完全な候補物質の探索や単結晶の合成が望まれている。

2. 研究の目的

量子スピン液体状態の実験的解明のため、銅鉍物においてスピン1/2カゴメ格子反強磁性体の新しい候補物質を探索する。また、得られた候補物質の純良な多結晶試料や単結晶試料を合成し、精密物性測定を行う。

3. 研究の方法

(1) スピン1/2をもつ Cu^{2+} がカゴメ格子に配列した天然鉍物 $\text{ACu}_3\text{X}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Pb}$, $\text{X} = \text{V}, \text{As}$)の純良試料を合成し、物性測定を行う。同じ構造の $\text{KCu}_3\text{As}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$ が水熱合成された報告があるため、これを参考にして水熱合成法により試料を得る。磁化・比熱を測定し、これらの物質がスピン1/2カゴメ格子反強磁性体の候補物質となるかどうか評価する。

(2) スピン1/2カゴメ格子反強磁性体の有力な候補物質であるボルボーサイトの物性解明のため、高品質な多結晶試料及び単結晶試料を合成し、各種の物性測定を行う。単結晶合成は、結晶水を含む物質であるため閉鎖空間での水熱合成法により行う。合成された試料を用いて磁化・比熱測定を行い、スピンギャップの有無や低エネルギー励起の構造を明らかにする。また、共同研究により極低温や強磁場下での磁化測定、NMR・ESRの磁気共鳴測定や中性子散乱などを行い、基底状態を解明する。

(3) スピン1/2カゴメ格子反強磁性体の新物質探索を行う。固相反応法、沈殿法や水熱合成法など様々な方法を駆使して量子スピンがカゴメ格子に配列した新物質を得る。

4. 研究成果

(1) ベシニエイトは $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ の化学組成をもつ銅の天然鉍物であり、理想的なスピン1/2カゴメ格子反強磁性体の候補物質として期待できる。研究代表者はベシニエイトの単相試料の人工合成に初めて成功し、磁化率及び比熱測定を行った。その結果、本物質がカゴメ格子にスピンが配列したスピン1/2反強磁性体であり、幾何学的フラストレーションの効果によって2 Kまで長距離秩序やスピングラス転移を示さないことを明らかにした。低温では短距離秩序の発達が見られるが、スピンギャップは現れず、基底状態は何らかのギャップレススピン液体状態にあると期待される。

(2) ボルボーサイト $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、二等辺三角形に歪んだカゴメ格子をもつスピン1/2カゴメ格子反強磁性体である。研究代表者らは水熱合成法により合成した純良多結晶試料の物性測定を行い、低温で複数の奇妙な磁気転移を発見した。零磁場では1 K付近で磁気転移を示す。この1 K転移は、 ^{51}V -NMRの縦緩和率の温度依存性にはシャープだが発散的でないピークとして、温度で割った比熱にはピークをもたないキंकとして現れる。これらの実験事実は、この転移が単純な長距離磁気秩序によるものではないことを示唆する。一方、磁場下では4.3 T, 25.5 T, 46 Tにおいて磁化過程に階段状の異常が現れることを発見し、磁化ステップと呼んだ。このうち4.3 Tと25.5 Tのステップについては、 ^{51}V -NMRにおいても対応する異常が観測されており、何らかの磁気相転移であると考えられる。

(3) 新しいスピン1/2カゴメ格子反強磁性体の理想的なモデル物質の候補として、 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に注目した。本物質はこれまで単相で得られていなかったが、水熱合成法を用いることにより純良な単相試料を得ることができた。磁化率と比熱を測定したところ、この物質がスピン1/2反強磁性体であり、4 Kで弱強磁性相に相転移することが明らかになった。この弱強磁性相は、何らかの原因でスピンが傾いた傾角反強磁性相である。歪みのない理想的なカゴメ格子反強磁性体であるにもかかわらず磁気秩序する起源は現時点で明らかでない。

く、今後の課題である。

(4) ボルボーサイトとベシニエイトの多結晶試料の、パルス強磁場下における磁化測定を行い、磁化プラトーに対応すると考えられる磁化の飽和傾向を発見した。ボルボーサイトは60 T以上、ベシニエイトは55 T以上の磁場において磁化プラトーを形成する。興味深い点は、これらのプラトーの磁化が共に飽和磁化の40%に生じる点である。これはカゴメ格子反強磁性体においてプラトーの形成が理論的に指摘されている飽和磁化の1/3よりも20%程度大きい。この磁化の差は、ボルボーサイトにおいて観測された磁化ステップ現象と共通の起源をもち、何らかのカゴメ格子反強磁性体に特有の機構に基づいている可能性がある。

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10件)

- ① Y. Okamoto, M. Tokunaga, H. Yoshida, A. Matsuo, K. Kindo, and Z. Hiroi, Magnetization Plateaus of Spin-1/2 Kagome Antiferromagnets Volborthite and Vesignieite, *Physical Review B*, **83**, 180407(1-4) (2011), 査読有
- ② S. Yamashita, T. Moriura, Y. Nakazawa, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, Thermodynamic Properties of the Kagome Lattice in Volborthite, *Journal of Physical Society of Japan*, **79**, 083710(1-4) (2010). 査読有
- ③ W. Zhang, H. Ohta, S. Okubo, M. Fujisawa, T. Sakurai, Y. Okamoto, H. Yoshida, and Z. Hiroi, High-Field ESR Measurements of $S = 1/2$ Kagome Lattice Antiferromagnet $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$, *Journal of Physical Society of Japan*, **79**, 023708(1-4) (2010). 査読有
- ④ H. Ohta, W. Zhang, S. Okubo, M. Fujisawa, T. Sakurai, Y. Okamoto, H. Yoshida, and Z. Hiroi, Spin dynamics of $S = 1/2$ kagome lattice antiferromagnets observed by high-field ESR, *Physica Status Solidi B*, **247**, 679-681 (2010). 査読有
- ⑤ M. Yoshida, M. Takigawa, H. Yoshida, Y. Okamoto and Z. Hiroi, Phase Diagram and Spin Dynamics in Volborthite with a Distorted Kagome Lattice, *Physical Review Letters*, **103**, 077207(1-4) (2009). 査読有
- ⑥ H. Yoshida, Y. Okamoto, T. Tayama, T. Sakakibara, M. Tokunaga, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, M. Yoshida, M. Takigawa and Z. Hiroi, Magnetization "Steps" on a Kagome Lattice in Volborthite, *Journal of Physical Society of Japan*, **78**, 043704(1-4) (2009). 査読有
- ⑦ Y. Okamoto, H. Yoshida and Z. Hiroi, Vesignieite $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ as a Candidate Spin-1/2 Kagome Antiferromagnet, *Journal of Physical Society of Japan*, **78**, 033701(1-4) (2009). 査読有
- ⑧ H. Ohta, W. Zhang, S. Okubo, M. Tomoo, M. Fujisawa, H. Yoshida, Y. Okamoto and 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, *Journal of Physics: Conference Series*, **145**, 012010(1-4) (2009). 査読有
- ⑨ Z. Hiroi, H. Yoshida, Y. Okamoto and M. Takigawa, Spin-1/2 kagome compounds: volborthite vs herbertsmithite, *Journal of Physics: Conference Series*, **145**, 012002(1-8) (2009). 査読有
- ⑩ 岡本佳比古, 広井善二, カゴメ格子上に配列したスピン: 銅鉬物ベシニエ石, *固体物理* **44**, 473-480 (2009). 査読無

[学会発表] (計8件)

- ① 岡本佳比古, 広井善二, スピン1/2カゴメ格子反強磁性体 $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ (vesignieite)の比熱, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月25日, 新潟大学
- ② Y. Okamoto, H. Yoshida, M. Tokunaga and Z. Hiroi, Magnetization Plateaus in Spin-1/2 Kagome Antiferromagnets: Volborthite and Vesignieite, *International Conference on*

Frustration in Condensed Matter, 2011
年1月11日, 仙台国際センター

- ③ 岡本佳比古, 徳永将史, 吉田紘行, 広井善二, スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体の銅鉱物の強磁場磁化過程, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学

- ④ 岡本佳比古, スピン 1/2 カゴメ格子磁性体の物質探索, 第 36 回化合物新磁性研究会, 2010 年 1 月 28 日, 早稲田大学

- ⑤ 岡本佳比古, 徳永将史, 吉田紘行, 広井善二, スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体 volborthite と vesignieite の強磁場磁化過程, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」成果報告会, 2010 年 1 月 8 日, 京都大学

- ⑥ 岡本佳比古, 徳永将史, 吉田紘行, 広井善二, スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体 $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ の磁性 II, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学

- ⑦ 岡本佳比古, 広井善二, スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁性, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

- ⑧ Y. Okamoto, H. Yoshida and Z. Hiroi, Vesignieite $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ as a candidate spin-1/2 kagome antiferromagnet, 2009 年 7 月 30 日, Karlsruhe 市 (ドイツ)

[その他]

ホームページ等

<http://yoshihikookamoto.web.fc2.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 佳比古 (OKAMOTO YOSHIHIKO)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 9 0 4 3 5 6 3 6