

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03453

研究課題名(和文) 正方カゴメ格子磁性体における新奇量子スピン状態の創出と発現機構の解明

研究課題名(英文) Exotic quantum spin states in square-kagome lattice antiferromagnets

研究代表者

藤原 理賀 (Fujihara, Masayoshi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：60722840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：量子スピン正方カゴメ格子反強磁性体の新たな候補物質 $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ を見出し、人工合成に成功した。相補的な性質を有する量子ビームを利用した実験研究の結果は、既報物質とは異なるエキゾチックなスピン状態が実現している可能性を示唆している。また、正方カゴメ格子物質の探索の過程で、 $\text{J}_1$ - $\text{J}_2$ 量子スピン反強磁性鎖物質で初めてスピンギャップの観測が期待できる物質 $\text{Cd}_2\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、次元クロスオーバー現象の観測に適した擬一次元量子磁性体 $\text{KCuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「量子スピン正方カゴメ格子反強磁性体」は、実験・理論共に開拓が始まったばかりの研究領域である。本研究では、2例目の候補物質 $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ を見出し、既報物質とは異なるスピン状態を観測した。本発見は、正方カゴメ格子のスピン状態の理解の深化に資するものである。また、物質探索過程で見出された2種類の量子磁性体は、それぞれの系においてブレークスルーをもたらす可能性がある。低次元量子スピン系の理論研究では、次世代技術の革新に資する量子状態の実現が予想されているが、実際の物質で観測されることは稀である。本研究はそのようなスピン状態の探索領域を拡張するものであり、社会的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：A new candidate material  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ , a spin-1/2 square kagome lattice (SKL) antiferromagnet, has been successfully synthesized. Experiments using quantum beams with complementary properties suggest that an exotic spin state different from the previously reported SKL antiferromagnet  $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  is realized in  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ . In the process of searching for new SKL materials, we found two interesting one-dimensional quantum magnets:  $\text{Cd}_2\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  is possibly the first  $\text{J}_1$ - $\text{J}_2$  quantum spin antiferromagnetic chain material with a spin gap.  $\text{KCuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is a weakly interacting quantum spin chain antiferromagnet suitable for observing dimensional crossover behavior.

研究分野：固体物理学

キーワード：正方カゴメ格子 量子スピン液体 低次元磁性体 フラストレーション ミュオンスピン回転 中性子 散乱 人工鉱物 低温合成

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、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

スピン液体やトポロジカル秩序などの新奇な量子スピン状態で観測される分数励起、強い量子ゆらぎ、量子もつれなどの特性は、低消費電力での情報伝達・処理やエネルギー変換に利用できるため、スピントロニクス発展に資する可能性を秘めている。量子スピン状態は、幾何学的フラストレーション(局所的な磁気的相互作用が競合するためスピンの秩序形成を妨げる効果)を内包する低次元磁性体で実現する。一例として、量子スピнкаゴメ格子反強磁性体では、共鳴原子価状態と呼ばれる銅酸化物超伝導の発現機構と関係が深いスピン液体状態が実現するとされているが、精力的な物質探索にも関わらず、モデル物質の発見には至っていない。フラストレーションが解消される原因としては、強い層間相互作用の存在、カゴメ格子を形成する三角形の歪みなどが挙げられる。

我々が見出した  $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  は、量子スピン正方カゴメ格子反強磁性体の初のモデル物質である [M. Fujihala *et al.*, Nat. Commun. **11**, 3429 (2020).]. 正方カゴメ格子は、スピンの配位数がカゴメ格子と同じであり、三角形を含む格子であるため、強いフラストレーションを内包する系である。 $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  では、量子スピンを担う  $\text{Cu}^{2+}$  が正方形および不等辺三角形から成る正方カゴメ格子を形成している。放射光・ミュオン・中性子を利用した相補的な量子ビーム実験から、最近接相互作用の平均値(= 137 K)より 3 桁以上低い温度領域において、長距離磁気秩序の不在、ギャップレスな連続磁気励起の存在を確認している。

$\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  ではギャップレススピン液体の振る舞いが観測されたが、結晶構造の考察から構築された有効スピン模型を用いた理論計算の結果とは一致しない部分があり、模型が不適切である可能性を示している。また本物質の報告[M. Fujihala *et al.*, JPS meeting at Iwate (2017)] を契機に行われた理論研究 [K. Morita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 043704 (2018) , T. Lukan *et al.*, Phys. Rev. Research **1**, 033147 (2019)] では、4 つのスピンで一重項を形成するプラケット一重項状態、スピン空間の回転対称性の一部が破れたスピン液体であるスピン液晶相、特定されていない量子スピン相の存在が予言されている。実験・理論の不一致の原因は、理論研究が不十分である事に起因する可能性もある。

上記の研究から、正三角形を基調としない格子であっても、スピン液体状態が実現する事が示されたが、未解明部分を多く残す。「量子スピン正方カゴメ格子反強磁性体では、これまで知られていない新奇量子スピン状態が実現するのではないか?」という期待が膨らむ。

### 2. 研究の目的

本研究では、新規モデル物質および既報物質  $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  の Al もしくは Bi を同族元素で置換したファミリー物質群を創製し、そのスピン状態を系統的に研究する。本研究は、三角格子やカゴメ格子を形成する化合物が主な探索領域である当該研究分野において、正方カゴメ格子という新たな領域を開拓する研究である。新奇量子スピン状態の創出および発現条件解明を、理論研究者と協力する事で達成し、「正方カゴメ格子の科学」という新領域を発展させる事が本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

本研究計画では【1. 新規モデル物質およびファミリー物質群の創製とマクロな磁性の調査】に取り組み、結晶構造とスピン状態の詳細を明らかにするために、【2. 放射光・ミュオン・中性子を利用した相補的な量子ビーム実験】を実施する。初年度中にファミリー物質群を創製する。次

年度中に【1】を完遂し、放射光 X 線回折実験およびミュオンスピン回転( $\mu$ SR)実験も実施する。最終年度前期を目標に【2】を完遂し、理論研究者との共同研究も実施することで、目標達成に至る。

#### 4. 研究成果

本研究により得られた主な成果を下記に記す。

##### (1) 量子スピン正方カゴメ格子反強磁性体 Elasmochloite ( $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ )

量子スピン正方カゴメ格子反強磁性体の新たな候補物質である  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$  の人工合成に成功した。 $\mu$ SR 実験により、既報物質同様、極低温( $T = 0.3$  K)まで長距離磁気秩序が形成されない事を明らかにした。中性子非弾性散乱実験の結果からは、 $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$  の磁気励起スペクトルにはエネルギーギャップが存在する事が判明した。本課題終了後も、スピン状態の解明を目指し、研究を継続する。

##### (2) $J_1$ - $J_2$ 量子スピン反強磁性鎖 Birchite $\text{Cd}_2\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

量子スピン正方カゴメ格子反強磁性体の物質探索の過程で発見された一次元量子磁性体である。最近接相互作用  $J_1$  と次近接相互作用  $J_2$  をもつ量子スピン鎖 ( $J_1$ - $J_2$  量子スピン鎖) は、最も単純で基本的なフラストレーション系の一例である。理論研究によると、 $J_1$ 、 $J_2$  共に反強磁性相互作用であり、 $J_2/J_1 > 0.2411$  の場合、第一励起にエネルギーギャップが存在する。これまでに数種類の  $J_1$ - $J_2$  量子スピン反強磁性鎖物質においてギャップの観測を目指した実験的研究が実施されたが、観測には至っていない。 $\text{Cd}_2\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  はオーストラリアで発見された鉱物であり、我々によって初めて人工合成された。磁化および比熱測定の結果、一次元磁性体の磁気的特徴が観測され、少なくとも  $0.4$  K まで長距離磁気秩序が存在しないことを明らかにした。理論研究により、鎖内相互作用  $J_1$  と  $J_2$  は反強磁性的であり、その大きさは鎖間相互作用の約  $100$  倍であることが判明し、理想的な  $J_1$ - $J_2$  量子スピン反強磁性鎖物質であることがわかった。相互作用比  $J_2/J_1 \sim 3$  であるため、エネルギーギャップの大きさは  $J_1$  の数%程度になると予想される。比熱の温度依存性は約  $1$  K ( $\approx 0.036J_1$ ) にブロードなピークを示し、スピンギャップの存在を示唆している。本研究成果は Physical Review Materials 誌に掲載されている。また、本研究成果を含む発表(招待講演)を国際会議 HYPERFINE2023 で行い、その内容は Interactions 誌に掲載されている。

##### (3) 弱く結合する量子スピン鎖系 $\text{KCuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

量子スピンが直線上に並んだ一次元量子磁性体は、最も単純なスピンモデルであるが、様々な量子多体現象のプラットフォームとして認識されている。我々は、 $\text{KCuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が準一次元反強磁性体であることを見出し、そのスピン状態を調査した。見積もられた鎖内相互作用  $J$  は  $172$  K であり、 $T_N = 11.7$  K でネール型の反強磁性秩序が実現している。中性子非弾性散乱実験の結果、 $T_N$  より高温では、一次元量子磁性体の特徴であるギャップレス連続対励起が観測され、 $T_N$  以下では、分散励起にエネルギーギャップが観測された。これら実験結果は、弱く結合する一次元量子スピン鎖に関する理論研究の結果と定性的に一致しており、 $\text{KCuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が次元クロスオーバー現象の観測に適した物質であることが判明した。本研究成果は Physical Review B 誌に掲載されている。

##### (4) 一軸応力が誘起する原子再構成現象の発見

リン化マンガン  $\text{MnP}$  において、一軸応力により結晶ドメインを誘起することに成功した。本現象は、 $\text{MnP}$  が持つ結晶構造的な特徴(擬似 ortho-hexagonal 対称性)に起因する新しい現象であり、結晶構造転移および構造変態とは異なる。本研究の成果は Scientific Reports 誌に掲載されている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Goto Takayuki, Fujihala Masayoshi, Mitsuda Setsuo	4. 巻 245
2. 論文標題 27Al-NMR study on a square-kagome lattice antiferromagnet	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Interactions	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-024-01895-0	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 Fujihala Masayoshi, Okabe Hiroataka, Koda Akihiro	4. 巻 245
2. 論文標題 $\mu$ SR studies on copper minerals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Interactions	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-024-01856-7	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 Kozawa Tatsuya, Fujihala Masayoshi, Uchihara Takeru, Mitsuda Setsuo, Yano Shin-ichiro, Tamatsukuri Hiromu, Munakata Koji, Nakao Akiko	4. 巻 13
2. 論文標題 Atomic reconstruction induced by uniaxial stress in MnP	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-023-40806-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Fujihala Masayoshi, Jeschke Harald O., Morita Katsuhiko, Kuwai Tomohiko, Koda Akihiro, Okabe Hiroataka, Matsuo Akira, Kindo Koichi, Mitsuda Setsuo	4. 巻 6
2. 論文標題 Birchite Cd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O as a model antiferromagnetic spin-1/2 Heisenberg J <sub>1</sub> -J <sub>2</sub> chain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 114408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.114408	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 Fujihala M., Hagihala M., Morita K., Murai N., Koda A., Okabe H., Mitsuda S.	4. 巻 107
2. 論文標題 Spin gap in the weakly interacting quantum spin chain antiferromagnet KCuP04 · H2O	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 54435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.054435	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 Fujihala M., Sakuma Y., Mitsuda S., Nakao A., Munakata K., Mole R. A., Yano S., Yu D. H., Takehana K., Imanaka Y., Akaki M., Okubo S., Ohta H.	4. 巻 105
2. 論文標題 Relief of spin frustration through magnetic anisotropy in the quasi-one-dimensional S=1/2 antiferromagnet Na2CuS04C12	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.144410	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 該当する

[学会発表] 計7件(うち招待講演 2件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 M. Fujihala
2. 発表標題 μSR studies of quantum magnets
3. 学会等名 International Conference on Hyperfine Interactions and Their Applications (HYPERFINE 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤原 理賀、萩原 雅人、岡部 博孝、中村 惇平、幸田 章宏、松尾 晶、金道 浩一、宗像 孝司、石角 元志
2. 発表標題 菱形格子反強磁性体KCoP04 · H2Oの磁性
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会(2023年)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丸山薫、伊藤颯人、林哉汰、藤原理賀、石川裕也、藤井裕
2. 発表標題 zigzag鎖反強磁性体Cd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>04</sub> ・5H <sub>2</sub> Oの核磁気緩和
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会(2023年)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丸山薫、藤井裕、伊藤颯人、大橋央宜、倉知豊、林哉汰、藤原理賀、石川裕也
2. 発表標題 超低温・低磁場NMRからみた反強磁性zigzag鎖Cd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>04</sub> ・5H <sub>2</sub> Oの基底状態
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 M. Fujihala
2. 発表標題 Quantum Magnetism in Kamchatkan Copper Minerals
3. 学会等名 第46回 日本磁気学会学術講演会 Symposium "Novel design and synthesis approach for electro-magnetic materials" (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤原理賀, 森田克洋, 満田節生, 岡部博孝, 幸田章宏, 村井直樹, 萩原雅人
2. 発表標題 チェッカーボード格子反強磁性体KCuP <sub>04</sub> H <sub>2</sub> Oの磁性
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小澤竜也, 藤原理賀, 内原猛, 満田節生, 矢野真一郎, 中尾朗子, 宗像孝司
2. 発表標題 一軸応力が誘起するMnPの巨大磁気応答と結晶構造再構成
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022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

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		
オーストラリア	ANSTO		