

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540396

研究課題名(和文)スピクラスター系の磁気秩序の発現機構の解明に関する研究

研究課題名(英文)Study of the origin of magnetic order in spin cluster systems

研究代表者

長谷 正司 (Hase, Masashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主席研究員

研究者番号：40281654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：量子スピン系は多様な磁性を示すが、その最大要因は次元性である。現在までに3から1次元スピン系の磁気秩序の研究は進んでいる。一方、有限個のスピンからなるスピクラスターが結合した0次元スピン系(スピクラスター系)の磁気秩序の発現機構は自明ではない。本研究では、Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を研究対象として、スピン数が偶数の場合のスピクラスター系の磁気秩序の発現機構を解明した。また、SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>を研究対象として、スピン数が奇数の場合スピクラスター系に現れる特異な磁気構造の起源を解明した。

研究成果の概要(英文)：Various magnetic properties in quantum spin systems depend on strongly their dimensions. Magnetic order in three, two, and one dimensional spin systems have been studied extensively. Magnetic order in zero dimensional spin systems consisting of a few spins (spin cluster systems) have not been understood well. We studied magnetism of Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and elucidated the origin of magnetic order in the spin cluster system consisting of even number spins. We also studied magnetism of SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub> and elucidated the origin of the unique magnetic order in the spin cluster system consisting of odd number spins.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：スピクラスター 磁気秩序 中性子回折測定 中性子非弾性散乱測定

1. 研究開始当初の背景

量子スピン系の最大の特徴は、次元によって磁性が大きく変わることである。3次元スピン系では、スピンの磁気モーメントが規則的に並んだ磁気秩序が現れる。この磁気秩序は、ベクトルを並べた古典的描像ではほぼ理解できる。純粋な2次元スピン系では、絶対零度でのみ磁気秩序が可能である。2次元面間に弱い磁気相互作用を導入すると、有限温度でも磁気秩序が可能となるが、磁気モーメントが小さいなどの量子性の影響が見られる。純粋な1次元スピン系(スピン鎖)では磁気秩序は現れない。代わりに、スピン・ギャップを持つ状態やスピン液体状態が現れる。スピン鎖間に弱い磁気相互作用を導入した場合や、更には、元素置換によって乱れを導入した場合、磁気秩序が現れることがある。量子性をきちんと考慮することで、これらの磁気秩序は理解できる。

有限個のスピンが磁気相互作用で結合しているスピクラスタは0次元スピン系と見なせる。スピクラスタ間にも磁気相互作用を導入すると磁気秩序が起こることがあるが、その発現機構や特異性は十分に理解されているとは言えない。

2. 研究の目的

スピン数が偶数個のスピクラスタ系で、孤立クラスタだけを考えると、基底状態は非磁性となるが、実際は、磁気秩序が現れることがある。その発現機構を明瞭にする。対象物質は、反強磁性テトラマー(スピン数4、スピン1/2)を持つCu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>と反強磁性ダイマー(スピン数2、スピン3/2)を持つCrVMoO<sub>7</sub>である。

スピン数が奇数個のスピクラスタ系では、基底状態は非磁性に成り得ないので、磁気秩序が現れる可能性はある。幾つかのモデル物質(La<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>MoO<sub>12</sub>、Ca<sub>3</sub>CuNi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>、SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>)が知られているが、特異な磁気構造を示す。反強磁性トライマー(スピン数3、スピン5/2)を持つSrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>を対象物質として、磁気構造の特異性の起源を解明する。

3. 研究の方法

Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とCrVMoO<sub>7</sub>の粉末試料は固相反応法を用いて作製した。SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>の粉末試料は水熱合成法を用いて作製した。磁化測定、中性子回折測定、中性子非弾性散乱測定を行い、磁性を研究した。

4. 研究成果

(1) スピン数が偶数の場合: Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

孤立クラスタ(テトラマー)だけを考えると、基底状態は非磁性なスピン1重項状態(全スピン $S^T = 0$ 、そのz成分 $S_z^T = 0$ )となり、磁気秩序は不可能である。しかしながら、以下の機構によって、磁気秩序が可能となる。  
①テトラマー間相互作用のため、スピン1重

項状態に、 $S^T > 0$ 状態の $S_z^T = 0$ 状態が混じり、磁性的になる。また、テトラマー間相互作用は磁気秩序を安定化させることにも寄与する。  
②基底状態と第1励起状態のエネルギー差が、テトラマー間相互作用のエネルギーと同程度なため、混じり合いの影響が無視できなくなる。

上記の機構が正しいことを確認するためには、基底状態と第1励起状態のエネルギー差を調べる必要がある。よって、大強度陽子加速器施設 J-PARC のアマテラス分光器を用いて、中性子非弾性散乱測定を行い、磁気励起を研究した(学会発表①)。

図1に5.3 Kでの散乱強度(I)マップ(縦軸は散乱エネルギー $\omega$ 、横軸は散乱ベクトルの大きさQ)を示す。2.3 meV付近に中心を持つ磁気励起が観測された。図2に $\text{Im}\chi(Q, \omega) = I * (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})$ の $\omega$ 依存性を示す。温度上昇につれて、①ピーク位置は低エネルギー側にずれる、②幅が広がる、③非対称になる(低エネルギー側の強度が強い)、という特徴が見られた。

図3に示すスピン系に対して、ホルシュタイン・プリマコフ変換を用いて、磁気励起の計算を行っている。 $J_1 = 25.5$  meVと $J_2 = -13.8$  meVという値を持つテトラマー内相互作用に加えて、 $J_3 = -0.55$  meVと $J_4 = 0.75$  meVという値を持つテトラマー間相互作用を考えると、実験結果を説明できそ

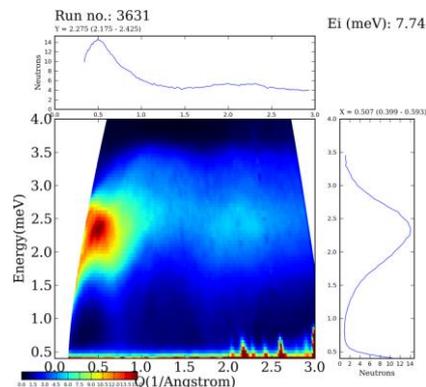


図1 Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の5.3 Kでの散乱強度マップ。

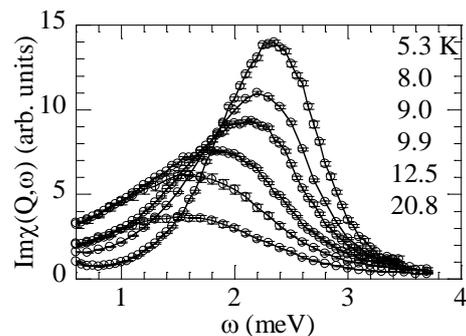


図2 Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の $\text{Im}\chi(Q, \omega)$ の $\omega$ 依存性。

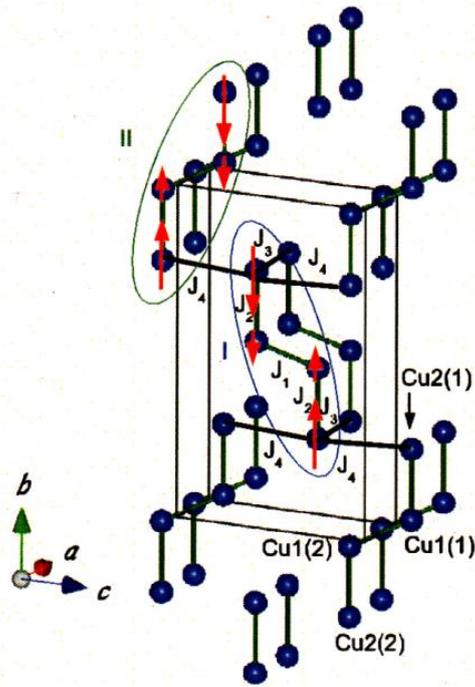


図3 Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のスピンの系。

うである。

上述の特徴は以下のように説明できる。① 温度上昇につれて、磁気秩序が不安定化し、 $J_3$ と $J_4$ が効かなくなり、ピーク位置は低エネルギー側にずれる。 $J_3 = J_4 = 0$  meV の場合の励起エネルギーの計算値は 1.6 meV で、磁気転移温度  $T_N = 9.8$  K 以上での実験値と一致する。② 各テトラマーは周りのテトラマーが作る内部磁場の影響を受ける。常磁性状態では、ランダム磁場となるので励起幅が広がる。③  $T_N$  以下では、 $\omega = 0$  meV から立ち上がる励起（ゴールドストーンモード）が存在する。 $T_N$  以上では、それが常磁性散乱となるので、低エネルギー側の強度が強くなる。

2.3 meV 励起 (5.3 K) に加えて、18 と 24 meV 付近にも磁気秩序を観測した。これらはテトラマーモデルから予想される励起と一致する。

本研究の結果から、スピンの数が偶数の場合の 0 次元スピンの系での磁気秩序の発現機構が明瞭になった。

(2) スピンの数が奇数の場合：SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

磁気転移温度  $T_N = 2.2$  K 以上での中性子非弾性散乱測定で得られた磁気励起は反強磁性トライマーモデルで説明できた (雑誌論文②など)。スピン波励起を研究するために、 $T_N$  以下での中性子非弾性散乱測定を行う予定であった。しかしながら、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 が復旧せず、また、J-PARC の分光器のビームタイムが確保できなかったので、実験が行えなかった。

中性子粉末回折測定を行い、ゼロ磁場での磁気構造を決めた (雑誌論文⑤など)。磁気構造の模式図を図 4 に示す。磁気モーメントは ac 面内に存在する。伝搬ベクトルは  $[0, k_y, 0]$  と表され、1.5 K では  $k_y \sim 0.32$  である。

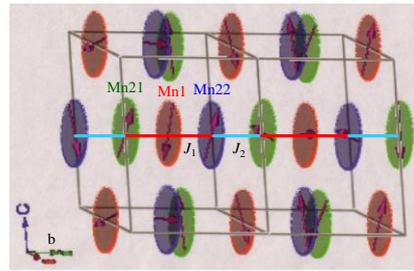


図4 SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>の磁気構造

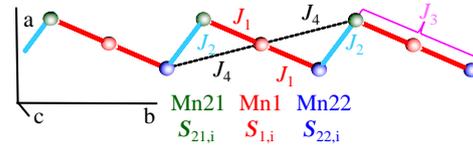


図5 SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>のスピンの系

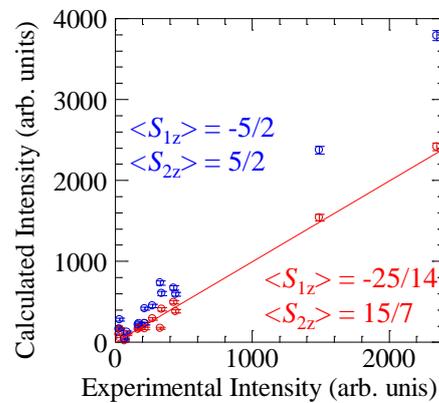


図6 SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>の磁化プラトー磁場での磁気反射の積分強度。

縦軸は計算値、横軸は実験値。

つまり、長周期のスパイラル磁気構造であることがわかった。

図 5 にスピンの系を示す。トライマー内の交換相互作用  $J_1$  に加えて、 $J_2$  から  $J_4$  の計 4 種類の交換相互作用を考えると、長周期 (3 倍周期) 競合鎖となり、スパイラル磁気構造を定量的に説明できる。長周期ではない競合鎖ではスパイラル磁気構造が発現することは知られていた。本研究の結果、長周期競合鎖でもスパイラル磁気構造が発現することが分かった。

SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub> は 1/3 量子磁化プラトーを示す。磁化プラトー磁場での中性子回折測定を行い、磁気反射の積分強度をもとめた。磁化プラトー状態では、図 5 の Mn1 上のスピンの z 成分は  $S_{1z} = -25/14$ 、Mn2 上のスピンの z 成分は  $S_{2z} = 15/7$  と計算される。これらのスピンの磁場に平行になった場合の磁気反射の積分強度は実験結果と一致した (図 6 の赤丸)。一方、古典的描像 ( $S_{1z} = -5/2, S_{2z} = 5/2$ ) に基づく磁気反射の積分強度は実験結果と一致しない (図 6 の青丸)。本研究結果は、量子力学の固有状態の直接観測に成功したことを意味する。

### (3) CrVMoO<sub>7</sub>

58Tまでの高磁場磁化測定を行った。予想に反して、1/3と2/3量子磁化プラトーが見られなかった。スピン3/2のダイマーが弱く結合したスピン系という推測が不適切であったようである。

### 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 5件)

- ① M. Hase, V. Yu. Pomjakushin, L. Keller, A. Dönni, O. Sakai, T. Yang, R. Cong, J. Lin, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Magnetism of SrM<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (M<sup>2+</sup> = 3d ions) investigated using neutron-scattering measurements, J. Korean Phys. Soc., 査読有、62, 1896-1899 (2013).
- ② M. Hase, A. Dönni, K. Ozawa, H. Kitazawa, O. Sakai, V. Yu Pomjakushin, L. Keller, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, M. Matsuda, T. Yang, R. Cong, and J. Lin, Neutron Scattering Studies of the Spin-5/2 Antiferromagnetic Linear Trimer Substance SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>, J. Phys.: Conference Series, 査読有、340, 012066 1-7 (2012).
- ③ M. Hase, V. Yu. Pomjakushin, Andreas Dönni, and Hideaki Kitazawa, Magnetic structure of SrCo<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub> determined from neutron powder diffraction results, J. Phys. Soc. Jpn, 81, 査読有、064702 1-4 (2012).
- ④ M. Hase, M. Matsuda, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, T. Yang, R. Cong, J. Lin, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Magnetic excitations in the spin-5/2 antiferromagnetic trimer substance SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>, Phys. Rev B, 査読有、84, 214402 1-5 (2011).
- ⑤ M. Hase, V. Yu. Pomjakushin, L. Keller, A. Dönni, O. Sakai, T. Yang, R. Cong, J. Lin, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Spiral magnetic structure in spin-5/2 frustrated trimerized chains in SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>, Phys. Rev B, 査読有、84, 184435 1-5 (2011).

[学会発表] (計 4件)

- ① 長谷正司、中島健次、河村聖子、川北至信、菊地龍弥、反強磁性秩序を示すスピントラマー物質 Cu<sub>2</sub>CdB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の磁気励起、第69回年次大会(2014年)
- ② M. Hase, V. Yu. Pomjakushin, L. Keller, A. Dönni, O. Sakai, T. Yang, R.

Cong, J. Lin, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Magnetism of SrM<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (M<sup>2+</sup> = 3d ions) investigated using neutron-scattering measurements, The 19<sup>th</sup> International Conference on Magnetism 2012 (ICM2012), Busan, Korea, July 8 – 13, 2012.

- ③ M. Hase, A. Dönni, M. Kohno, O. Sakai, K. Ozawa, H. Kitazawa, V. Yu Pomjakushin, L. Keller, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, M. Matsuda, T. Yang, R. Cong, and J. Lin, Neutron Scattering Studies of Interacting Spin-Cluster Substances Showing Magnetic Order, 1<sup>st</sup> Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (AOCNS), Tsukuba, Japan, November 20-24, 2011.
- ④ M. Hase, A. Dönni, K. Ozawa, H. Kitazawa, O. Sakai, V. Yu. Pomjakushin, L. Keller, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, M. Matsuda, T. Yang, R. Cong, and J. Lin, Neutron Scattering Studies of the Spin-5/2 Antiferromagnetic Linear Trimer Substance SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>, 5<sup>th</sup> European Conference on Neutron Scattering (ECNS2011), Prague, Czech Republic, July 17 – 22, 2011.

[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]

[http://samurai.nims.go.jp/HASE\\_Masashi-j.html](http://samurai.nims.go.jp/HASE_Masashi-j.html)

トムソンの Researcher ID は B-8900-2008

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

長谷 正司 (HASE, Masashi)

(独) 物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主席研究員

研究者番号：40281654