

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800188

研究課題名(和文) 特異な量子基底状態をとるカゴメ格子反強磁性体の新物質開拓

研究課題名(英文) Development of New Kagome Antiferromagnets to Realize a Novel Quantum Magnetic Phase

研究代表者

岡本 佳比古 (Okamoto, Yoshihiko)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90435636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：量子スピン液体に代表される特異な量子磁気相の実現を目指し、カゴメ格子系を中心とする幾何学的フラストレート磁性体の新物質開拓を行った。その結果、新しいスピン1/2カゴメ格子反強磁性体エドワードサイトをはじめとして、スピン5/2カゴメ三角格子反強磁性体NaBa₂Mn₃F₁₁やスピン3/2ブリージングパイロクロア格子反強磁性体LiGaCr₄O₈とLiInCr₄O₈などのフラストレート磁性体を開拓した。これらの磁性体に対して各種物性測定を行い、四量体一重項状態の形成によるスピギャップ的な振る舞い、三重臨界点の近傍に位置する磁気転移、非整合な螺旋秩序に誘起される強誘電性といった特異な物性を見出した。

研究成果の概要(英文)：We developed novel geometrically frustrated magnets such as spin-1/2 kagome antiferromagnet Edwardsite, spin-5/2 kagome-triangular antiferromagnet NaBa₂Mn₃F₁₁, and spin-3/2 breathing pyrochlore antiferromagnets LiGaCr₄O₈ and LiInCr₄O₈ toward the discovery of anomalous magnetic phases as typified by the quantum spin liquid. By measuring various physical properties of the synthesized samples of these magnets, we found interesting phenomena such as a spin-gap behavior accompanied by the formation of the tetramer singlet, a magnetic transition located at the vicinity of the tricritical point, and ferroelectricity induced by the incommensurate spiral magnetic order.

研究分野：固体物理学

キーワード：幾何学的フラストレート磁性体 新物質開拓 カゴメ格子 反強磁性体 銅鉍物

1. 研究開始当初の背景

磁性体においてスピン間に相互作用が働くと、通常、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の形成を阻害したとき、代わりにどのような磁気基底状態が現れるのかは、固体物理学における重要な問題である。特にスピン秩序が起こりにくい代表例が、量子スピン 1/2 の局在スピンを、正三角形が頂点共有して連なったカゴメ格子(図 1(b))に配列し、さらに最近接スピン間に反強磁性相互作用をもたせたスピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体である。この磁性体は、図 1(a)に示した幾何学的フラストレーションと強い量子効果の協奏によって、特異な量子スピン液体の磁気基底状態をとると理論的に予測されている。例えば、P. W. Anderson によって提案された共鳴原子価結合状態はその一つである。

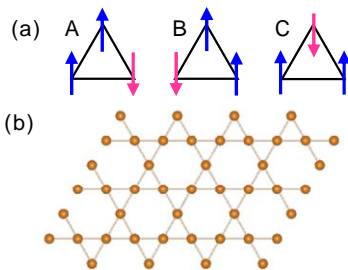


図1. 幾何学的フラストレーションの概念図とカゴメ格子。(a) 正三角形に配列した反強磁性イジングスピン。A-Cは同じエネルギーをもち、三重縮退する。この三重縮退は、実際のカゴメ格子(b)では巨視的な数となる。この縮退を解くために、様々な非自明な基底状態が現れる。

しかし、現実の物質において理想的な量子スピンカゴメ格子反強磁性体を実現することは容易でない。例えば、ハーバースミスサイト $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ は量子スピン液体の基底状態を実現する候補物質として最も重点的に研究されたスピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体である。しかし、その低温の磁気的性質には格子欠陥に起因する乱れが強く影響していることが明らかになっており、理論的に指摘されてきた量子スピン液体が本物質において実現しているのかどうか今なお議論されている。より理想的なスピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体のモデル物質の開拓が望まれている。

2. 研究の目的

スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体をはじめとする幾何学的フラストレート磁性体を新規開拓する。固相反応法や水熱合成法といった様々な合成手法により目的物質の純良試料を合成し、その純良試料を用いて磁化・比熱・中性子・NMR といった様々な物性測定を行う。それにより、量子スピン液体に代表される特異な量子磁気相を実験的に観測する

ことを目指す。

3. 研究の方法

本課題では、スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体を中心とする新しい幾何学的フラストレート磁性体の新物質開拓を、以下の(1)から(3)の計画に基づいて行った。合成された純良試料を用いて精密物性測定を行うことにより、量子スピン液体などの特異な量子磁気相の実現を目指した。

(1) ブロック層の概念に基づいた銅鉬物系スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体の新物質開拓 前述のハーバースミスサイトや、ボルボーサイト、ベシニエイトといった既存のカゴメ格子反強磁性体のモデル物質は全て天然の鉬物を由来とする。そのためこれらの物質においてスピン量子数 $S = 1/2$ の局在スピンをもつ Cu^{2+} イオンがカゴメ格子を組むことはいわば偶然であり、モデル物質として最適ではない可能性が高い。これら3つの物質は全て層状の結晶構造をとり、稜共有した Cu^{2+} イオンの配位八面体からなる共通のカゴメ層をもつ。そこで、結晶構造をカゴメ層とそれを隔てるブロック層に分割し、各カゴメ層とブロック層の組み合わせや新しいブロック層を探索することにより新しいモデル物質を開拓した。

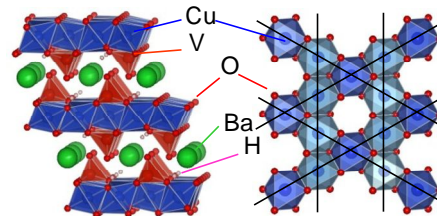


図2. ベシニエイト $BaCu_3V_2O_8(OH)_2$ の結晶構造。層と平行な方向からみた図を左に、カゴメ面を上から眺めた図を右に示した。

(2) カゴメ格子から派生した新しい幾何学的フラストレート格子をもつ反強磁性体の開拓 量子スピン液体を実現する可能性がある新しい舞台として、カゴメ格子から派生した新しい幾何学的フラストレート格子をもつ反強磁性体の新物質開拓を行った。具体的には、カゴメ格子と三角格子の中間的な幾何学的特徴を有するカゴメ三角格子や、パイロクロア格子をボンド交替させたブリージングパイロクロア格子といった、新しい幾何学的フラストレート格子に局在スピンが配列したフラストレート反強磁性体を開拓した。

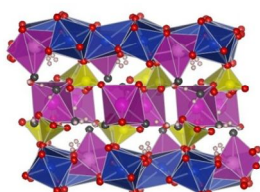
(3) モデル物質の単結晶合成 量子スピンカゴメ格子反強磁性体を実現するモデル物質の単結晶を、水熱合成法やフラックス法をはじめとする様々な合成法を駆使して合成し、磁化・比熱測定、磁気共鳴測定、中性子実験などを行うことにより、量子スピン液体などの特異な量子相におけるスピン相関

やダイナミクスの解明を目指した。

4. 研究成果

(1) 銅鉍物系スピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体の新物質開拓

エドワードサイト $\text{Cd}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (図3) がこれまでにない新しい構造のブロック層をもつスピン 1/2 カゴメ格子反強磁性体であることを明らかにした。本物質ではカゴメ格子の層が $\text{Cd}(\text{OH})_6$ 八面体と 2 層の SO_4 四面体からなる厚いブロック層により隔てられている。そのため非常に二次元性の高いカゴメ格子が実現している。水熱法により合成した粉末試料を用いた磁化・比熱測定により、幾何学的フラストレーションの影響が低温の磁気的性質に現れていること、おそらく Dzyaloshinskii・守谷相互作用の影響により 4.3 K で傾角反強磁性秩序することを明らかにした。

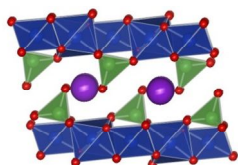


ブロック層
 $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
カゴメ層
 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_2$

図3. エドワードサイト $\text{Cd}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造. 青, 黄, 桃色の多面体はそれぞれ Cu, S, Cd 各原子の配位多面体を示す。

$\text{KCu}_3\text{As}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$ は、スピン 1/2 をもつ Cu^{2+} イオンが二等辺三角形からなる歪んだカゴメ格子を組んだ磁性体である。これまでに、Neel 温度 7.3 K で反強磁性秩序することが研究代表者らにより明らかにされていた[引用文献]。この磁気秩序は、Neel 温度より低温で大きなスピンエントロピーが解放される点で通常の磁気秩序と異なり興味深い、磁気秩序相におけるスピン構造が明らかでなかった。

本課題では、重水素置換した $\text{KCu}_3\text{As}_2\text{O}_7(\text{OD})_3$ 粉末試料に対して中性子回折測定を行った。その結果、本物質のスピン構造が、並進ベクトル $\mathbf{k} = (0.77, 0, 0.11)$ で表される非整合な螺旋秩序であることが明らかになった。また、この螺旋秩序の形成に起因して強誘電性が現れることを見出した。



カゴメ層
 $\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{O}_2$

図4. $\text{KCu}_3\text{As}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$ の結晶構造. 青, 緑の多面体はそれぞれ Cu, As 各原子の配位多面体を示す. 紫色の大きな球は K^+ イオンを示す。

(2) 新しい幾何学的フラストレート格子をもつ反強磁性体の開拓

四元フッ化物 $\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$ が、カゴメ三角格子と名付けられたカゴメ格子と三角格子の両方の特徴を有する新しいフラストレート格子反強磁性体であることを明らかにした。 $S = 5/2$ 局在スピンをもつ Mn^{2+} イオンが図5右に示したような幾何学的フラストレート格子を組む。

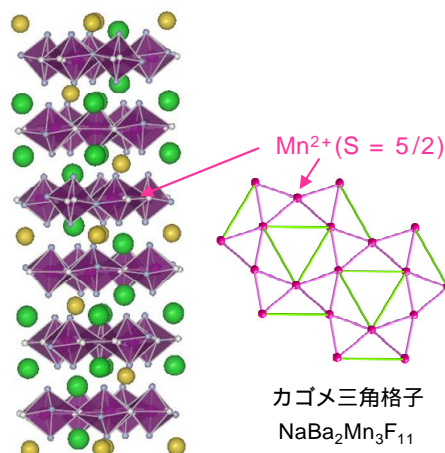


図5. カゴメ三角格子反強磁性体 $\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$ の結晶構造. 左図において紫色の多面体は Mn 原子の配位多面体を, 黄色, 緑色の球はそれぞれ Na, Ba 原子を表す. 右図は Mn^{2+} イオンの組むカゴメ三角格子を上から眺めた図。

固相反応法により合成した単相の粉末試料を用いた磁化・比熱測定によると、Weiss 温度 -32 K と、 Mn^{2+} スピン間には比較的強い磁気相互作用が働いているにもかかわらず、2 K という低温で反強磁性秩序する。幾何学的フラストレーションの効果が顕著に効いていることが伺われる。この磁気秩序相では、cuboc 型と呼ばれる立体的なスピン配置をもつ磁気構造が実現している可能性が指摘されており興味深い。

Cr スピネル酸化物 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ において、 $S = 3/2$ 局在スピンをもつ Cr^{3+} イオンが、図6に示した大きい正四面体と小さい正四面体の交互配置からなるパイロクロア格子を形成していることを、中性子回折データを用いた結晶構造解析により見出した。この格子に局在スピンを並べた磁性体はこれまでに知られていなかったため、パイロクロア格子のブリージングモードとの類推から本格子をブリージングパイロクロア格子と名付けた。

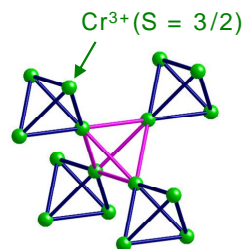


図6. $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ において $S = 3/2$ 局在スピンをもつ Cr^{3+} イオンが組むブリージングパイロクロア格子。

固相反応法により合成した $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の多結晶試料を用いた磁化・比熱測定により、両物質ともに Cr^{3+} スピン間には強い反強磁性相互作用が働くが、幾何学的フラストレーションの影響により長距離磁気秩序の形成が著しく抑制されたフラストレート反強磁性体であることが明らかにされた。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ は一次転移と二次転移を隔てる三重臨界点の極めて近傍に位置する磁気転移を示す点で、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ は四量体一重項状態の形成によるスピギャップ的な振る舞いを示す点で興味深い。

<引用文献>

Y. Okamoto, H. Ishikawa, G. J. Nilsen, and Z. Hiroi, Distorted Kagome Lattice Generated by a Unique Orbital Arrangement in the Copper Mineral $\text{KCu}_3\text{As}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$, *Journal of the Physical Society of Japan*, **81**, 033707(1-4) (2012).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 1 件)

Y. Okamoto, T. Inohara, Y. Yamakawa, A. Yamakage, and K. Takenaka, Superconductivity in the Hexagonal Ternary Phosphide ScIrP , *Journal of the Physical Society of Japan* **85**, 013704(1-5) (2016), 査読有. DOI:10.7566/JPSJ.85.013704

A. C. Shockley, F. Bert, J-C. Orain, Y. Okamoto, and P. Mendels, Frozen State and Spin Liquid Physics in $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$: an NMR Study, *Physical Review Letters* **115**, 047201(1-5) (2015), 査読有. DOI:10.1103/PhysRevLett.115.047201

H. Ishikawa, M. Yoshida, K. Nawa, M. Jeong, S. Krämer, M. Horvatic, C. Berthier, M. Takigawa, M. Akaki, A. Miyake, M. Tokunaga, K. Kindo, J. Yamaura, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, One-Third Magnetization Plateau with a Preceding Novel Phase in Voborhtite , *Physical Review Letters* **114**, 227202(1-5) (2015), 査読有. DOI:10.1103/PhysRevLett.114.227202

G. J. Nilsen, Y. Okamoto, T. Masuda, J. Rodriguez-Carvajal, H. Mutka, T. Hansen, and Z. Hiroi, Complex Magnetostuctural Order in the Frustrated Spinel $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, *Physical Review B* **91**, 174435(1-8) (2015), 査読有. DOI:10.1103/PhysRevB.91.174435

Y. Okamoto, G. J. Nilsen, T. Nakazono, and Z. Hiroi, Magnetic Phase Diagram of the Breathing Pyrochlore Antiferromagnet $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$, *Journal of the Physical*

Society of Japan **84**, 043707(1-5) (2015), 査読有. DOI:10.7566/JPSJ.84.043707

Z. Hiroi, J. Yamaura, T. Hirose, I. Nagashima, and Y. Okamoto, Lifshitz Metal-Insulator Transition Induced by the All-in/All-out Magnetic Order in the Pyrochlore Oxide $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, *APL Materials* **3**, 041501(1-11) (2015), 査読有. DOI:10.1063/1.4907734

Y. Tanaka, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, Novel Phase Transitions in the Breathing Pyrochlore Lattice: ^7Li -NMR on $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$, *Physical Review Letters* **113**, 227204(1-5) (2014), 査読有. DOI:10.1103/PhysRevLett.113.227204

G. J. Nilsen, Y. Okamoto, H. Ishikawa, V. Shimonet, C. V. Colin, A. Cano, L. C. Chapon, T. Hansen, H. Mutka, and Z. Hiroi, Helical Order and Multiferroicity in the $S = 1/2$ Quasi-Kagome System $\text{KCu}_3\text{As}_2\text{O}_7(\text{OD})_3$, *Physical Review B* **89**, 140412(1-5) (2014), 査読有. DOI:10.1103/PhysRevB.89.140412

H. Ishikawa, T. Okubo, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, Kagome-Triangular Lattice Antiferromagnet $\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$, *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 043703(1-5) (2014), 査読有. DOI:10.7566/JPSJ.83.043703

H. Ishikawa, Y. Okamoto, and Zenji Hiroi, Magnetic Properties of the Spin-1/2 Deformed Kagome Antiferromagnet Edward-site , *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 063710(1-5) (2013), 査読有. DOI:10.7566/JPSJ.82.063710

Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, Breathing Pyrochlore Lattice Realized in A-site Ordered Spinel Oxides $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, *Physical Review Letters* **110**, 097203(1-5) (2013), 査読有. DOI:10.1103/PhysRevLett.110.097203

[学会発表](計 9 件)

岡本 佳比古、銅鉍物におけるスピ 1/2 カゴメ格子反強磁性体の物質開拓、科研費基盤(S)研究会「フラストレーション系物質の科学:協奏と競合の世界」2016年2月19日、トヨタ産業技術館(名古屋市)

岡本 佳比古、三宅 厚志、徳永 将史、松尾 晶、金道 浩一、G. J. Nilsen、竹中 康司、広井 善二、ブリージングパイロクロア

格子反強磁性体の強磁場磁化過程、物性研短期研究会「スピン系科学の深化と最前線」、2015年11月17日、東京大学物性研究所(柏市)。

岡本 佳比古、三宅 厚志、徳永 将史、G. J. Nilsen、中園 敦巳、竹中 康司、広井 善二、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の強磁場磁化過程、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 19 日、関西大学(大阪府吹田市)。

Y. Okamoto, Geometrical Frustration and Bond Alternation on the Breathing Pyrochlore Lattice, OIST International Workshop on Novel Quantum Materials and Physics, May 15th, 2014, OIST (Onna, Okinawa)。

岡本 佳比古、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体におけるフラストレーションとボンド交替、2015年2月4日、第14回 CROSSroads「スピン系とフラストレーション」、いばらき量子ビーム研究センター(茨城県那珂郡東海村)。

岡本 佳比古、ブリージングパイロクロアをもつ Cr スピネル酸化物におけるフラストレーションとボンド交替、研究環「特異な結晶構造に創出する新奇量子相の解明」第2回研究会、2014年9月26日、首都大学東京(東京都八王子市)。

岡本 佳比古、G. J. Nilsen、中園 敦巳、広井 善二、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体 $\text{LiGa}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Cr}_4\text{O}_8$ の基底状態、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27日、東海大学(神奈川県平塚市)。

Y. Okamoto, Breathing Pyrochlore Lattice Realized in the A-Site Ordered Spinel Oxides $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, 2014 APS March Meeting, March 3rd, 2014, Denver (United States)。

岡本 佳比古、中園 敦巳、G. J. Nilsen、H. Mutka、T. Hansen、益田 隆嗣、広井 善二、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁気構造と磁気励起、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学(徳島市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 佳比古 (OKAMOTO, Yoshihiko)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90435636