

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01179

研究課題名(和文)カゴメ反強磁性体の磁場誘起量子相の系統的研究

研究課題名(英文) Systematic studies of field-induced quantum phases in kagome lattice antiferromagnets

研究代表者

植田 浩明 (UEDA, Hiroaki)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：10373276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：カゴメ格子反強磁性体は、幾何学的フラストレーションのために、磁気秩序を形成し難い系として良く知られているが、量子スピン系の物質が限られていた。本研究では、溶液法とアルカリ金属秩序化により、三価のチタンを磁性イオンとして含む四つの新物質を開拓することに成功し、それらの磁気特性を明らかにした。そのほとんどの物質の磁化過程で磁化プラトーを示し、この現象が量子スピンカゴメ格子反強磁性体の特徴づけるものであることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子スピン系のカゴメ格子反強磁性体としては、スピン軌道相互作用の強い銅イオンを含むもののみしかこれまで知られていなかった。スピン軌道相互作用の弱い三価のチタンイオンからなるカゴメ格子を新たに開発し、その研究の舞台を広げたことは、今後のカゴメ格子系の研究の発展に大きく寄与するものである。また、ほとんどのチタン系カゴメ格子反強磁性体で磁化プラトーを観測したことは、これが相互作用の異方性によらず普遍的な現象であることを示している。

研究成果の概要(英文)：Kagome lattice antiferromagnets are well-known to hardly form magnetically ordered phase owing to geometrical frustration. In this study, we have successfully discovered four new compounds that have trivalent titanium ions as magnetic ions, and elucidated their magnetic properties. Most of them exhibit magnetization plateau, indicating that this phenomenon characterizes quantum spin Kagome lattice antiferromagnets.

研究分野：低温物性

キーワード：磁性 スピンフラストレーション カゴメ格子 磁化プラトー

## 1. 研究開始当初の背景

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り生じる量子スピン液体の性質は、未だ解決されていない物性物理における重要課題の1つである。特に、フラストレーションの効果と量子効果がともに高い  $S=1/2$  のスピンからなるカゴメ格子反強磁性体は、量子スピン液体研究の最前線で実験・理論の両面から精力的な研究が続けられているが、コンセンサスが得られている結果は未だ少ないのが現状である。

実験系としては、 $S=1/2$  カゴメ格子系のモデル物質として、その研究初期から二価の銅イオンがカゴメ格子を形成する銅鉱物が注目され、その基底状態や励起状態に関する研究が盛んに行われてきた。しかしながら、二価の銅イオンは Jahn-Teller 歪みを起こしやすく、また比較的強い Dzyaloshinskii-守谷相互作用(DM相互作用)を持つために、磁気秩序を形成しやすいと言われている。

一方で、二価の銅イオンと同様に  $S=1/2$  のスピンをもつ三価のチタンイオンは、二価の銅イオンに比べて Jahn-Teller 効果や DM 相互作用が小さいため、歪みの小さい理想的なフラストレート格子の実現に適している。しかし、三価のチタンイオンをもつカゴメ格子系は量子スピン系の研究舞台として最適であるにもかかわらず、ほとんど未開拓の状態となっていた。

## 2. 研究の目的

このように様々な研究が進む中、理想的なモデル物質が不足しているために量子スピン液体に関する実験研究が困難となってきた。そこで、研究代表者が最近合成に初めて成功した、ほぼ理想的なカゴメ格子をもつ秩序型変型パイロクロアッフ化物  $A_2BM_3F_{12}$  に着目し、 $S=1/2$  の系( $M=Ti$ )における基底状態の解明を目指す。また、同一の結晶構造型において量子性と磁気相互作用のエネルギースケールを系統的に変化させた化合物の純良結晶を用い、量子物性への影響を系統的に調べることで、新たな磁場誘起量子相の創成と解明を行う。

## 3. 研究の方法

本研究で研究の対象とするほぼ理想的なカゴメ格子をもつ秩序型変型パイロクロアッフ化物は、二種類の一価の非磁性イオンを含む。この一価の非磁性イオンの組み合わせによって、様々な化合物が存在する可能性がある。これまでに得られた本物質系のフッ化物は、通常の固相反応法や塩化物を用いたフラックス法を用いて合成してきた。これらの手法では目的の化合物が得られなかったイオンの組み合わせについて、溶液法や水熱合成法などの新しい合成法を適用して、目的の化合物の合成を試み、スピン量子数、磁気相互作用のエネルギースケールの異なる複数の物質を開発する。そして、それらについて、試料の純良化、単結晶育成、詳細な磁気特性の測定を通じて、基底状態およびこれらの新規な磁場誘起量子相の磁気状態を解明する。

## 4. 研究成果

三価の磁性イオンとしてチタンイオン、バナジウムイオン、クロムイオンを選び、これらと様々な一価の非磁性イオンの組み合わせにおいてフッ化水素を用いた溶液法やフラックス法を適用することによって新物質の開発に成功した。

チタンを含むものに関しては、新たに四つのカゴメ格子化合物の合成に成功した。この中で、 $Cs_2NH_4Ti_3F_{12}$  と  $Cs_2RbTi_3F_{12}$  の二種類類については単結晶が得られず、結晶構造の詳細は明らかになっていないが、粉末試料を用いて磁性の測定を行い、強磁場下での磁化プラトールを

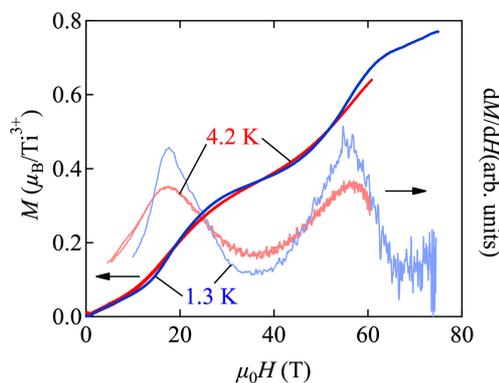


図 1.  $Cs_2LiTi_3F_{12}$  の磁化過程

観測した。 $\text{Cs}_2\text{LiTi}_3\text{F}_{12}$  については、単結晶の育成にも成功し、その結晶構造の解析および基礎物性の測定も行った結果、強磁場下で二段階の磁化プラトーを示すことが明らかになった(図 1)。さらに、結晶構造をもとにして最近接スピン間の交換相互作用を見積もったところ、反強磁性的な相互作用以外に強磁性的な相互作用も含まれていることが示され、そのために比較的低い磁場で強磁場下において、磁気転移が起こっていると考えられる。これらの結果は論文として報告を行った。最後の一つの物質は、 $\text{Cs}_8\text{RbK}_3\text{Ti}_{12}\text{F}_{48}$  という化学式で表され、一価の非磁性イオンがさらに 3:1 で秩序化した構造を取っている。この物質の構造解析を行ったところ、菱面体晶系であり、チタンイオンのカゴメ格子は、二種類の正三角形と二種類の二等辺三角形が頂点共有してできていることが判明した。これらの物質について低温強磁場下で磁化過程の測定を行い、いずれも飽和磁化の  $1/3$  で磁化プラトーを示すことが明らかになった。このことは、この  $1/3$  磁化プラトー現象が、カゴメ格子の多少の歪の大きさによらずに安定に存在することが示しており、量子スピнкаゴメ格子反強磁性体を特徴付ける性質であることが明らかになった。

一方、バナジウムやクロムでは、溶液法では水和物が得られる傾向が高いため、目的の結晶構造の物質は得られなかったが、バナジウム系に関しては、ヒドラジンを含む三つの新物質を発見しこれらの構造を解明した。また、パイロクロア格子にリチウムイオンと三価のバナジウムイオンを 1:3 で置換したときには、秩序化してカゴメ格子を組むのではなく、それらがランダムに配置することが明らかになった。この物質の磁化過程においても、 $1/3$  磁化プラトーのなごりが観測され、パイロクロア格子中の正四面体の四つの頂点のうちの一つを磁性をもつバナジウムが占めており、それらが反強磁性的に結合することにより、 $1/3$  磁化プラトーが実現していると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shirakami Ryu, Ueda Hiroaki, Jeschke Harald O., Nakano Hiroki, Kobayashi Shintaro, Matsuo Akira, Sakai T?ru, Katayama Naoyuki, Sawa Hiroshi, Kindo Koichi, Michioka Chishiro, Yoshimura Kazuyoshi	4. 巻 100
2. 論文標題 Two magnetization plateaus in the kagome fluoride Cs <sub>2</sub> LiTi <sub>3</sub> F <sub>12</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174401(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.174401	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白上龍、後藤真人、植田浩明、道岡千城、吉村一良
2. 発表標題 S=1/2カゴメ格子反強磁性体Cs <sub>2</sub> ATi <sub>3</sub> F <sub>12</sub> (A: 一価の陽イオン)の磁性のAイオン依存性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会平成30年度春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白上龍、後藤真人、植田浩明、松尾晶、金道浩一、道岡千城、吉村一良
2. 発表標題 S=1/2カゴメ格子反強磁性体A <sub>2</sub> BTi <sub>3</sub> F <sub>12</sub> (A, B: 一価の陽イオン)の構造と磁性の系統性
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今西茂、植田浩明、道岡千城、吉村一良
2. 発表標題 ヒドラジニウム遷移金属フッ化物における新物質群の構造と物性
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今西茂, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良
2. 発表標題 新規ヒドラジニウム遷移金属フッ化物の構造と磁性
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林真弘, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良
2. 発表標題 液相法による $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体 $A_2BTi_3F_{12}$ の合成と磁性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2020年度秋季大会(126回講演大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林真弘, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良, 松尾晶, 金道浩一
2. 発表標題 菱面体晶系 $S = 1/2$ チタンフッ化物カゴメ格子反強磁性体の合成と磁性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2020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
研究 分担者	道岡 千城  (MICHIOKA Chishiro)  (70378595)	京都大学・理学研究科・助教    (14301)	

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
---------	---------