

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17686

研究課題名(和文)  $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体の特異な量子スピン液体状態の解明研究課題名(英文) Study of the quantum spin liquid state of  $S = 1/2$  kagome lattice antiferromagnet

研究代表者

吉田 紘行 (Yoshida, Hiroyuki)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：30566758

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)：Ca-Kapellasite,  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ は格子歪みやイオンサイト乱れのない  $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体のモデル物質であり、理論的な先行研究により量子スピン液体状態が実現する舞台になると予想されている。本研究では、Ca-Kapellasiteにおいて量子スピン液体状態の実現とその性質解明を目指して、単結晶育成、物性測定を行った。その結果、通常の長距離秩序とは異なる磁気基底状態が実現し、比熱の温度比例項に示唆されるギャップレスの特異な磁気励起が存在する事を見出した。

研究成果の概要(英文)：We developed the spin-1/2 Kagome lattice antiferromagnet  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  (Ca-Kapellasite) which had the perfect Kagome lattice without an anti-site disorder. Theoretical studies have predicted the realization of the quantum spin liquid state in which the spin fluctuation survives even at  $T = 0$ . By measuring various physical properties of the single crystal of the compound, we found that the unconventional magnetic state was realized and the anomalous magnetic excitation underlay on the ground state of  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ .

研究分野：物性物理学

キーワード：幾何学的フラストレーション スピン液体 カゴメ格子反強磁性体 Ca-Kapellasite

## 1. 研究開始当初の背景

量子スピン液体は絶対零度でもスピンの揺らぎ続けるスピン系の特異な量子多体状態であり、その実験的な確立と性質の解明は超伝導や量子ホール効果と並び物理学の重要なテーマの一つとなっている。

これまで多くの理論研究により、最近接反強磁性磁気相互作用を考慮した  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体では、強い幾何学的フラストレーションと量子揺らぎの効果により、量子スピン液体状態が実現すると予想されてきた。また、近年磁場中においても特異な量子状態が実現すると予想されており、グランドカノニカル DMRG やテンソルネットワーク法により  $(2n+1)M_s/9$  において非自明の磁化プラトーが実現する事が示唆され、大きな注目を集めている。

一方で、現実のモデル物質は数少ないことや、格子歪みや磁性イオンサイトの乱れが磁性に大きく影響することにより、実験的な研究はあまり進んでいなかった。例えば、Herbertsmithite、 $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$  は  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体のモデル物質であり、スピン液体状態の実現が示唆されているが、磁性を担う  $Cu^{2+}$  イオンと非磁性の  $Zn^{2+}$  イオンのイオンサイト乱れにより、本質的な性質は未だ解明されていない。そこで、 $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体における量子スピン液体の実現と性質解明に向けて、新しいモデル物質の開拓が求められていた。

H27 年度に本研究課題が開始するまでの申請者による先行研究により図 1 に示す  $CaCu_3(OH)_6Cl_2 \cdot 0.6H_2O$  (Ca-Kapellasite) を発見し、粉末試料の合成に成功していた。微結晶を用いた X 線構造解析により、本物質は Kapellasite 型構造を有する事が明らかになった。空間群は  $P3m1$  であり、 $S = 1/2$  を担う  $Cu^{2+}$  イオンが歪みのないカゴメ格子を形成し、また磁性イオンサイトに乱れない、 $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体の良いモデル物質である事が明らかになった。

Kapellasite 型構造では、ヘキサゴンの中心に非磁性イオンが存在する構造的特徴から、最近接相互作用に加え、次近接相互作用  $J_2$ 、ヘキサゴンをまたぐ相互作用  $J_d$  が存在し、それらの競合により多彩な磁性を示す事が期待される。

粉末試料を用いた物性測定により、磁化率では 7 K に磁気転移と考えられる僅かなカスプ異常が観測されたが、比熱測定では明確な長距離磁気秩序は確認されなかった。より本質的な磁性を明らかにするため、単結晶を用いた磁性研究を行う必要があった。

## 2. 研究の目的

本研究では Ca-Kapellasite の純良単結晶を育成し、精密な磁化、比熱測定を行う事で、 $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体で期待される量子スピン液体状態を実験的に実現し、その性質の解明を目指す。

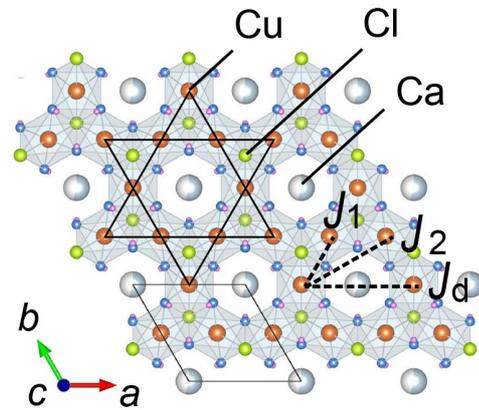


図 1  $CaCu_3(OH)_6Cl_2 \cdot 0.6H_2O$  の結晶構造とカゴメ格子における磁気相互作用、 $J_1$ 、 $J_2$ 、 $J_d$

## 3. 研究の方法

本研究では  $CaCu_3(OH)_6Cl_2 \cdot 0.6H_2O$  の単結晶育成、磁化、比熱測定、強磁場磁化測定を以下(1)-(4)に基づき行った。

### (1) 単結晶育成

$CaCu_3(OH)_6Cl_2 \cdot 0.6H_2O$  は構造中に結晶水を含んでいるため、一般の固相法では試料を得る事は難しい。また、圧力容器を用いた通常の水熱法では、これまでのところ微粉末試料しか得られていない。本研究では単結晶を得るために  $CaCu_3(OH)_6Cl_2 \cdot 0.6H_2O$  の単結晶育成を 2-ゾーン管状炉を用いた水熱合成法により行った。

### (2) 磁化測定

得られた単結晶の磁化率は SQUID 磁束計により 2-300 K の温度範囲で測定を行った。測定には 2 mm 程度の一粒子の単結晶を用い、磁場を  $ab$  面に平行、 $c$  軸に平行に印加し、磁気異方性を測定した。磁場は、7 T まで印加した。

### (3) 比熱測定

比熱測定は 1 mm 角の単結晶一粒を用い、緩和法により測定を行った。温度は 0.7 K-300 K の範囲で、磁場を  $c$  軸に平行に 8 T まで印加した。測定は、大阪大学との共同研究により行った。

### (4) 強磁場磁化測定

強磁場磁化測定には 1 mm 程度の単結晶一粒を用いた。1.4 K において、71 T までのパルス磁場を  $H // ab$  面、 $H // c$  軸方向に印加して磁化測定を行った。測定は大阪大学先端強磁場科学研究センターとの共同研究として行った。

## 4. 研究成果

本研究では温度勾配の程度、用いる溶液の濃度、時間といった水熱合成に関わる条件を最適化する事により、六角平板状 (平板方向に最大で 5 mm 程度、厚さ 2 mm 程度) の単結晶を得る事に成功した。

単結晶試料における帯磁率測定から、 $H // ab$  面、 $H // c$  軸方向ともに高温では Curie-Weiss 則に従い、Weiss 温度は  $-57$  K と見積もられた。 $S = 1/2$ ,  $J_1$ - $J_2$ - $J_d$  カゴメ格子反強磁性体モデルの高温展開により磁気相互作用は  $J_1 = 52.2$  K (反強磁性)、 $J_2 = -6.9$  K (強磁性)、 $J_d = 11.9$  K (反強磁性) と見積もられた。図 2 に低温部を拡大した帯磁率の温度依存性を示す。 $T = 7.2$  K に磁気転移があり、 $ab$  面内に磁場を印加した帯磁率は  $T$  でカスプを示すが、 $c$  軸に平行に印加した場合には大きな変化はなかった。

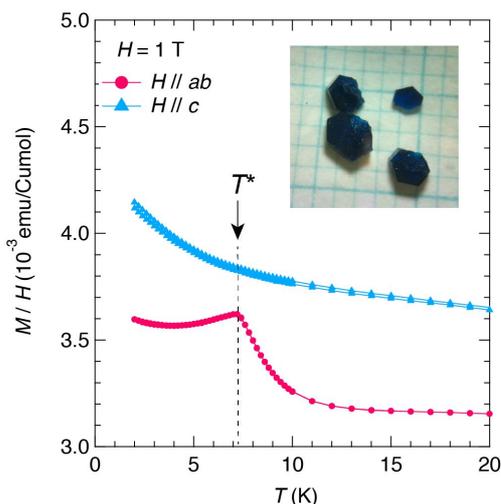


図 2  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  の帯磁率の温度依存性。挿入図は本研究で得られた  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  の単結晶試料。

比熱測定では、 $T$  で小さいピークが観測された。この事は  $T$  においてなんらかの磁気状態が形成された事を示唆するが、ピークが非常に小さく、転移に際し解放される磁気エントロピーが  $S = 1/2$  で期待される  $R \ln 2$  の数%程度に留まっている。また、図 3 に示したように、Ca-Kapellasite は絶縁体であるにも関わらずゼロ磁場において  $5.9 \text{ mJ/CumolK}^2$  もの温度比例項が観測された。これは通常の金属で観測される Sommerfeld 係数と同程度であり、基底状態に特異なギャップレス磁気励起が存在することを明確に示している。以上の実験結果は、Ca-Kapellasite において  $T$  以下で通常の高距離磁気秩序とは異なる何らかの特異な磁気基底状態の実現と、それに付随したギャップレスの磁気励起が存在することを示している。これまでに、スピン液体を示すいくつかの有機三角格子反強磁性体でも、このような比熱の温度比例項が観測されており、特異な磁気励起の詳細が議論されてきた。一方で、Ca-Kapellasite においては  $T$  で磁気転移が存在しており、何らかの磁気状態において温度比例項が観測された点で過去の研究とは異なる新しい磁気現象が見出されたと考えている。

古典モデルで計算された  $J_1$ - $J_2$ - $J_d$  カゴメ格子反強磁性体の基底状態相図では  $q = 0$  の

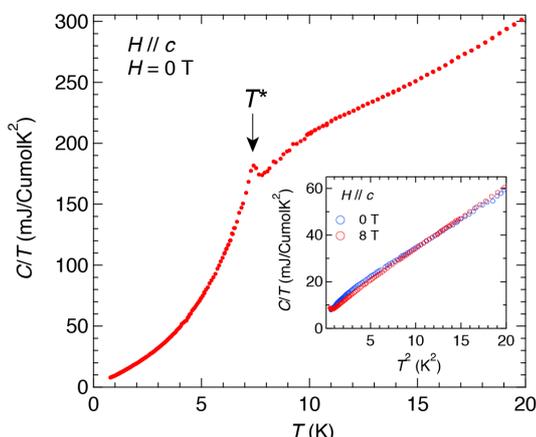


図 3  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  の比熱の温度依存性。挿入図は  $C/T$  vs  $T^2$  plot。

$120^\circ$  構造、 $3 \times 3$  の  $120^\circ$  構造、Cuboc2 構造が競合している。Ca-Kapellasite で見積もられた磁気相互作用を考慮すると、本物質は磁気相図において上記 3 相の臨界点近傍に位置している。Ca-Kapellasite における特異な磁気状態の形成は、本物質が多様な磁気相の臨界点に位置し、また量子揺らぎが大きいことに起因すると考えられる。

強磁場下における磁化過程を調べるため、単結晶を用い  $1.4$  K において  $71$  T までのパルス強磁場磁化測定を行い、Ca-Kapellasite の磁化過程を明らかにした。 $H // c$  軸に磁場を印加した場合、 $71$  T まで大きな変化はなく磁化は単調な増大を示した。一方で、帯磁率がカスプを示す  $H // ab$  面では磁化は  $5$  T で傾きを小さくし、さらに磁場を印加するとに凸に増大する振る舞いが観測された。一方で、Ca-Kapellasite においては  $H // ab$  面、 $H // c$  軸方向ともに理論で指摘された  $(2n+1)M_s/9$  における磁化プラトーや秩序磁性体におけるスピフロップ等のメタ磁性は観測されなかった。プラトーが観測されない一つの要因として、Ca-Kapellasite の磁気相互作用が  $J_1$  のみでは記述できないことに由来すると考えられる。

Ca-Kapellasite は数少ない理想的な  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体である。本物質では  $T$  以下の磁気相において、特異な磁気励起の存在を示す比熱の温度比例項が観測されており、このことは Ca-Kapellasite の磁気基底状態が新しい状態であることを示唆している。また、カゴメ格子上の幾何学的フラストレーションと量子揺らぎに加え、本系に内在する  $J_1$ - $J_2$ - $J_d$  の競合も本物質の磁性をユニークで豊かなものにしていく。本研究での成果を基に、今後 Ca-Kapellasite の単結晶において、より強磁場下での磁化測定による磁化過程の全容解明、NMR、中性子、 $\mu\text{SR}$  等の微視的測定を進めることで、 $T$  以下の磁気状態を解明し、カゴメ格子反強磁性体における量子スピン液体との相関が明らかになると期待される。

## 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 11 件)

H. Yoshida, H. Okabe, Y. Matsushita, M. Isobe, and E. Takayama- Muromachi, Superconductivity in Noncentrosymmetric  $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ , Physical Review B 掲載決定済み, 査読有り

H. Yoshida, N. Noguchi, Y. Matsushita, Y. Ishii, Y. Ihara, M. Oda, H. Okabe, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Takata, T. Kida, Y. Narumi, and M. Hagiwara, Unusual Magnetic State with Dual Magnetic Excitations in the Single Crystal of  $S = 1/2$  Kagome Lattice Antiferromagnet  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ , Journal of the Physical Society of Japan 86, 033704(1-5) (2017), 査読有り.

DOI: 10.7566/JPSJ.86.033704

Y. Ishii, Y. Matsushita, M. Oda, and H. Yoshia, Structural Study of Quasi-One-Dimensional Vanadium Pyroxene  $\text{LiVSi}_2\text{O}_6$  Single Crystals, Journal of the Solid State Chemistry 246, 125-129 (2017), 査読有り.

DOI: 10.1016/j.jssc.2016.11.012

T. Kida, A. Okutani, H. Yoshida, and M. Hagiwara, Transport properties of the metallic two-dimensional triangular antiferromagnet  $\text{Ag}_2\text{CrO}_2$ , Physics Procedia, 75, 647-652 (2015), 査読有り.

DOI: 10.1016/j.phpro.2015.12.083

M. Nagao, Y. So, H. Yoshida, K. Yamaura, T. Nagai, T. Hara, A. Yamazaki, and K. Kimoto, Experimental observation of multiple- $Q$  State for the Magnetic Skyrmion Lattice and Skyrmion Excitation under a Zero Magnetic Field, Physical Review B 92, 140415(R)(1-5) (2015), 査読有り.

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.140415

M. Nagao, Y. So, H. Yoshida, T. Nagai, K. Edogawa, K. Saito, T. Hara, A. Yamazaki, and K. Kimoto, Real Space Observation of Skyrmion Polycrystallization and its Domain Boundary Behavior in  $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ , Applied Physics Express 8, 033001(1-4) (2015), 査読有り.

DOI: 10.7567/APEX.8.033001

[学会発表](計 22 件)

吉田紘行, 井原慶彦, 野口直彌, 石井裕人, 高田篤, 木田孝則, 鳴海康雄, 萩原政幸, 河本充司, 佐々木孝彦, 小田研,  $S = 1/2$

カゴメ格子反強磁性体  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  の  $^{35}\text{Cl}$ -NMR による研究、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学、大阪府、豊中市、2017、3月19日

飯田一樹, 吉田紘行, David J. Voneshen, 野口直彌, 石井裕人, 小田研, 中島健次、量子スピン液体  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{D}_2\text{O}$  における磁気励起、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学、大阪府、豊中市、2017、3月19日

吉田紘行, 野口直彌, 石井裕人, 片岡萌子, 小田研, 岡部博孝, 飯田一樹, 山下智史, 中澤康浩, 高田篤, 木田孝則, 鳴海康雄, 萩原政幸,  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  単結晶の磁性、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、石川県、金沢市、2016、9月16日

石井裕人, 吉田紘行, 小田研, 岡部博孝, 飯田一樹, 高田篤, 木田孝則, 鳴海康雄, 萩原政幸,  $S = 3/2$  カゴメ格子反強磁性体  $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$  の  $1/9$  磁化プラトー、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、石川県、金沢市、2016、9月16日

岡部博孝, 竹下聡史, 平石雅俊, 幸田章宏, 小嶋健児, 門野良典, 石井裕人, 小田研, 吉田紘行,  $S = 3/2$  カゴメ格子反強磁性体  $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$  の  $\mu\text{SR}$ 、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、石川県、金沢市、2016、9月16日

H. Yoshida, N. Noguchi, Y. Ishii, M. Oda, H. Okabe, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Takata, T. Kida, Y. Narumi, M. Hagiwara, Magnetic properties of  $S = 1/2$  kagome lattice antiferromagnet  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ , International conference on Highly Frustrated Magnetism 2016, Sep. 7-11, 2016, Taipei, Taiwan.

Y. Ishii, Y. Matsushita, H. Yoshida, M. Oda, A. Takata, T. Kida, Y. Narumi, and M. Hagiwara, Magnetic properties of  $S = 5/2$  triangular lattice dimer antiferromagnet  $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$ , International conference on Highly Frustrated Magnetism 2016, Sep. 7-11, 2016, Taipei, Taiwan.

H. Yoshida, Frustrated magnetism of kagome lattice antiferromagnet, International symposium-Challenges and progress in strongly correlated functional materials- MRS-Japan, Dec. 9, 2015, Yokohama, Kanagawa, Japan.

野口直彌, 石井裕人, 片岡萌子, 吉田紘行, 小田研, 新奇スピン  $1/2$  カゴメ格子反強磁性体  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  の磁性、日本物理学会

2015年秋季大会、関西大学、大阪府、吹田市、  
2015年、9月18日

T. Kida, A. Okutani, H. Yoshida, M. Hagiwara, Transport properties of a metallic two-dimensional triangular antiferromagnet  $\text{Ag}_2\text{CrO}_2$ , International Conference on Magnetism 2015, July 5-10, 2015, Barcelona, Spain.

〔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〕

ホームページ URL:

<https://phys.sci.hokudai.ac.jp/~yoshida/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

吉田 紘行 (YOSHIDA, Hiroyuki)  
北海道大学大学院・理学研究院・助教  
研究者番号: 30566758

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

なし