

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540333

研究課題名(和文)

ハニカム格子化合物の特異な磁性－中性子散乱－

研究課題名(英文)

Anomalous Magnetic Properties of Honeycomb Lattice Compounds -Neutron Scattering-

研究代表者：

安井 幸夫 (YASUI YUKIO)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：80345850

研究成果の概要(和文)：ハニカム格子を持つ $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ 及び $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) が示す特異な磁性を、磁化率と比熱の測定及び中性子散乱実験により調べた。 $\text{M}=\text{Cu}$ の系では磁化率と比熱の振舞いから、スピングャップが存在することが分かった。 $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ 単結晶の中性子非弾性散乱により磁気励起を測定した結果、磁気励起の分散関係と強度分布からスピングャップの大きさや交換相互作用の大きさを決定し、スピングャップのメカニズムを解明した。一方、 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ は、磁化率と比熱の振舞いより $T_N=18\text{K}, 6\text{K}, 34\text{K}, 25\text{K}$ でそれぞれ反強磁性転移を起こすことが分かった。粉末中性子回折実験により $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の磁気構造を決めることができ、磁気的振舞いの理解が深まった。

研究成果の概要(英文)：Anomalous magnetic behaviors of honeycomb lattice compound $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ and $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$ and Co) have been investigated by means of neutron scattering and measurements of magnetic susceptibility χ and specific heat C . For $\text{M}=\text{Cu}$, spin-gap behaviors have been observed in the temperature dependences of χ and C . In order to extract information of an origin of the spin-gap, magnetic excitation spectra have been measured by neutron inelastic scattering on a single crystal of $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$. From the intensity distribution and the dispersion curves of the excitations, we have evaluated the values of spin-gap and exchange interactions. The results of χ and C data of $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, and $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ indicate that the spin systems exhibit an antiferromagnetic transition at $T_N=18\text{K}, 6\text{K}, 34\text{K}$, and 25K , respectively. To investigate the magnetic structure of these systems, neutron diffraction studies have been carried out for the polycrystalline samples. We can determine the magnetic structure of $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, and $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：強相関電子系、磁性、中性子散乱

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：ハニカム格子、スピングャップ、中性子散乱、磁気構造

1. 研究開始当初の背景

低次元スピン系の特徴は強い磁気揺らぎを示すことである。三角格子やカゴメ格子のように幾何学的フラストレーションがある系ではその磁気揺らぎがさらに顕著となり異常な磁氣的振舞いが期待され大変興味を持たれる。このような系でスピン間に反強磁性的な相互作用が働いているときには、交換相互作用のエネルギーから期待される値より充分低温までスピンはオーダーせず磁氣的に強く揺らいだ状態にとどまる。オーダーしたとしても非自明な磁気構造を持つ場合が多い。本研究で取り上げるハニカム格子（いわゆる蜂の巣形の構造）は、幾何学的フラストレーションは無いものの、配位数が3と小さいことから強い磁気揺らぎをもつと期待される。さらに、磁性イオンが Cu^{2+} （スピン $S=1/2$ ）の系は量子効果が加わると予想され、また、第二近接や第三近接の相互作用が無視できない場合には相互作用の競合が生じることも予想され、思わぬ磁性現象の発生が期待される。このように興味深い系であるにもかかわらず、2次元ハニカム格子系の研究は幾何学的フラストレーション系と比べて物質例も少なく進んでいない。

2. 研究の目的

本研究ではハニカム格子をもつ $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) 及び $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) を取り上げる。両物質系は稜共有の MO_6 八面体が SbO_6 （もしくは TeO_6 ）八面体を囲んだ形のハニカム格子を形成し、 Na^+ 層と交互に積層している (Fig. 1 に $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ の結晶構造を示す)。なお、 $\text{M}=\text{Cu}$ の系では Cu^{2+} の Jahn-Teller 効果による格子ひずみのために a 軸が b 軸と比べて少し伸びており、ハニカム格子も理想的なものから少し歪んでいる。一方、 $\text{M}=\text{Ni}$ 及び Co の系ではほぼ理想的なハニカム格子の構造である。申請者のグループでは、これらの系の多結晶試料を作成し、磁化率と比熱測定により磁氣的振舞いを調べた。その結果、 $\text{M}=\text{Cu}$ の系にはスピンギャップの形成が、 $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ の系では反強磁性転移を起こすことが分かった。以下にそれぞれの系についての研究目的を記述する。

(1) $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

$\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ のスピン磁化率は降温の際、約 90K でピークをもった後、指数関数的に減少し $T \rightarrow 0$ でゼロに近づく。このことは $T \rightarrow 0$ で全てのスピンが非磁性状態をとり、スピン励起にエネルギーギャップ（スピンギャップ）が存在していることを示す。この系のスピン比熱にもスピンギャップの存在が明瞭に見られた。このスピンギャップ形成の微視的メカニズムを理解するためにハニカム面の構造上

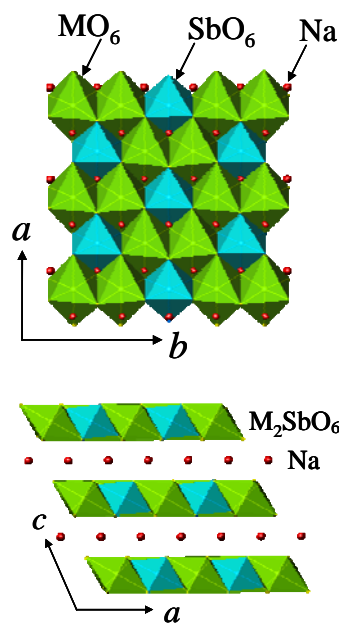


Fig. 1, $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) の結晶構造の模式図

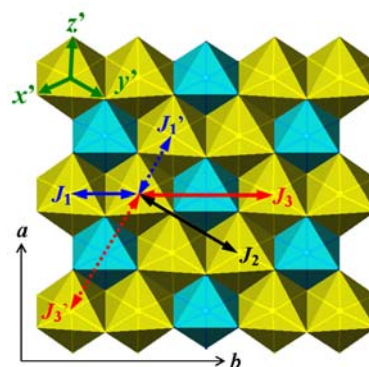


Fig. 2, ハニカム格子面での交換相互作用と局所座標の設定

の特徴に注目した。その面では CuO_6 八面体が稜を共有して六角形を作っているが、Jahn-Teller 効果のために局所座標 (Fig.2 の左上の矢印) の z' 方向へ伸びるように歪む。これによって Cu の $3d$ 軌道は縮退が解けスピンは局所座標の $x'^2-y'^2$ 軌道に入るので、スピン間の超交換相互作用を考える上で、軌道の広がる方向と各イオンの位置関係が重要な意味を持つ。このことを考慮すると、相互作用は最近接 J_1 と J_1' および第三近接 J_3 と J_3' がそれぞれ非等価になり、大きさには $J_1, J_3 \gg J_1', J_2, J_3'$ の関係が期待される (相互作用の設定は Fig.2)。この関係は1次元交替鎖モデルが適当であることを示している。申請者らは大型単結晶 (サイズ $7 \times 5 \times 3 \text{mm}^3$) の作成に成功したので、中性子非弾性散乱により磁気励起の分散曲線を測定して交換相互作用の

大きさを決定し、この系が1次元交替鎖であることの直接的な証拠を得たい。

(2) $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ 及び $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (M=Ni, Co)

磁化率と比熱の測定から $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ はそれぞれ $T_N=18\text{K}$, 6K , 34K , 25K で反強磁性に転移することがわかった。M=Ni, Co の系は M=Cu の系とは異なり理想的なハニカム構造をしているので、交換相互作用として $J_1=J_1'$ と $J_3=J_3'$ の関係があると期待され、最近接相互作用 J_1 , 第二近接 J_2 , 第三近接 J_3 を全て取り扱う必要がある。磁化率のデータを4次までの高温展開により解析し、 J_1 , J_2 , J_3 を決定した。その結果、いずれの系も J_1 が強磁性的、 J_3 が反強磁性的、 J_2 は J_1 と J_3 に比べて小さい値であった。 J_1 と J_3 の相互作用が競合するので、磁気転移温度以下でどのような磁気構造を持つのかは簡単に予想することはできず、興味を持たれる。Fouet らは厳密対角化とスピン波理論を用いて、 J_2/J_1 - J_3/J_1 平面内で安定な磁気構造がどのようなものであるかの磁気相図を報告しているので、高温展開で決定した J_1 , J_2 , J_3 をあてはめてみると、次のような磁気構造になると期待される。① $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ はハニカム格子内に強磁性的な鎖が存在し、隣り合う強磁性鎖が反強磁性的に整列する磁気構造 (Fig. 3) をとると期待される。② $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ では磁気相図上で①の磁気構造と non-collinear な長周期磁気構造の相境界に位置しており、両者のどちらかの磁気構造になると期待される。粉末中性子回折を行って磁気構造を決定し予想通りの磁気構造かどうかを調べたい。必要によって単結晶を作成し、単結晶を用いた詳しい中性子磁気構造解析を行う。

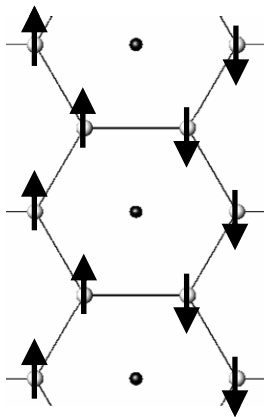


Fig. 3. $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ のハニカム面内の磁気構造 (スピンはこの面に垂直方向を向く)

3. 研究の方法

(1) $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

$\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ の大型単結晶を育成し、中性子非弾性散乱により磁気励起の分散曲線を測定するとともに交換相互作用の大きさを決定する。特に、結晶構造の特徴から予想したような1次元交替鎖モデルで理解できるかどうか注目している。

(2) $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ 及び $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (M=Ni, Co)

粉末中性子回折を行い、これらの系の磁気構造を決定する。磁化率の高温展開により解析して得られたパラメーターを Fouet らの J_2/J_1 - J_3/J_1 磁気相図にあてはめて期待される磁気構造と、粉末中性子回折により得られた磁気構造を比較し、2次元ハニカム格子系における磁気構造の理解を深める。

4. 研究成果

(1) $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

単結晶 3 つ (60mm^3 程度の大きさのものを 3 つ) 方位を揃えて軸立てし、日本原子力研究開発機構 JRR-3 内に設置された3軸分光器 5G (PONTA) で中性子磁気非弾性散乱を行い、singlet-triplet 励起を詳しく調べた。励起エネルギー $\Delta E=9\text{meV}$ では a^*-b^* 面内の Q -scan で、 $(h, 0.5, 0)$, $(h, 2.5, 0)$, $(h, 3.5, 0)$ の場所にピークを観測した。ただし、 h 方向に scan してもピークは観測されなかった。これらの結果は、スピン系の磁气的相互作用の繋がりが一次元的であることを示し、さらに、その1次元鎖上の Cu-O-Cu の path では Ferro 的 (J_F)、Cu-O-O-Cu の path では AF 的 (J_{AF}) な相互作用が働いていることも示している。磁気励起の分散関係を解析した結果、 $\Delta_0=8.9\text{meV}$, $J_F=-12.5\text{meV}$, $J_{AF}=13.9\text{meV}$ を得た。結晶構造の特徴と $3d\ x^2-y^2$ 軌道の形から予想した1次元交替鎖のモデルが、当を得たものであることがわかり、スピギャップのメカニズムが完全に理解できた。

(2) $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ 及び $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (M=Ni, Co)

$\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の3種類の物質系に対して、反強磁性相の磁気構造を知るために粉末中性子磁気構造解析を行った。なお、 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ は日本原子力研究開発機構 JRR-3 に設置された HRPD 分光器を、 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ は T1-1 (HQR) 分光器を用いて、中性子回折実験を行った。磁気構造を調べた結果、 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ では期待通りハニカム格子内に強磁性的な鎖が存在し、その隣り合う強磁性鎖が面内で反強磁性的に整列する①の磁気構造 (Fig. 3 参照) をもつことがわかった。スピンはハニカム面に垂直な方向を向いている。ただし、 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ と $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ の違いとしては、 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ の方が面間方向の磁気相関長が短く、面間方向のス

ピン同士の磁気秩序はあまり成長していないことがわかった。一方、 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ では面間方向の隣り合うスピンは逆向きに揃っており、3次元的な長距離磁気秩序であることがわかった。両者の違いが現れた原因としては、面間方向のハニカム面の積層の違いが関係していると思われる。 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ は monoclinic の結晶構造 (Fig. 1) で、 c 軸がハニカム面に垂直な方向から傾いているのに対し、 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ では hexagonal の結晶構造を持ち、 c 軸とハニカム面に垂直な方向は一致しているため、この積層の仕方の違いが面間相互作用の大きさの違いに反映し、面間方向の磁気相関長に差が出たと理解できる。

$\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ では上述の2つの物質系とは全く異なる中性子 scan profile が観測され、簡単には磁気反射に指数が付けられず長周期構造等の非自明な磁気構造であることもわかった。得られた磁気構造は、磁化率の高温展開により解析して得られたパラメータを Fouet らの J_2/J_1 - J_3/J_1 磁気相図にあてはめて期待される磁気構造と、おおよそ一致しており、見積もった J_1 , J_2 , J_3 が定量的に正しいことを意味している。

以上の実験結果とその解析により、ハニカム格子を持つ一連の系が示す特異な磁気的振舞いをより深く理解することができた。

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 9 件)

- ① Y. Kawamura, T. Kai, E. Satomi, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, and K. Kakurai; High Temperature Multiferroic State in RBaCuFeO_5 ($R=\text{Y, Lu and Tm}$); J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 073705-(1-4), 査読有.
 - ② T. Moyoshi, S. C. Lee, S. Tatematsu, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato and K. Kakurai; Magnetic Excitations of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$; Physica C 470 (2010) S470-S471, 査読有.
 - ③ T. Moyoshi, Y. Kobayashi, Y. Yasui, M. Sato, and K. Kakurai; Superconducting transition temperature and the thickness of CoO_2 planes of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; Solid State Science 12 (2010) 656-659, 査読有.
 - ④ Y. Miura, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, and K. Kakurai; Magnetic Excitations of Spin-Gap System $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ with Distorted Honeycomb Structure; J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 104709-(1-4), 査読有.
 - ⑤ T. Kashi, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, K. Kakurai, S. Iikubo, and N. Igawa; Crystal Structure and Magnetic
- Properties of $\text{CoZn}(\text{TeO}_3)\text{Br}_2$; J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 084707-(1-5), 査読有.
 - ⑥ T. Moyoshi, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato and K. Kakurai; Magnetic Excitations of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{D}_2\text{O}$ -Neutron Scattering-; J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 073709-(1-4), 査読有.
- [学会発表] (計 38 件)
- ① Y. Yasui; Magnetic Excitation Spectra of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ ($T_c \sim 23\text{K}$), International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials 2011 (NS²2011), March 7 2011, National Museum of Emerging Science Innovations, Tokyo
 - ② M. Sato; On the Magnetic Excitation Spectra of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ in the Superconducting State, The International Workshop on Neutron Applications on Strongly Correlated Electron System 2011 (NASCE11), February 23, 2011, Ibaraki Quantum Beam Research Center (IQBRC), Tokai, Ibaraki
 - ③ 立松峻一; $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ 単結晶の中性子非弾性散乱; 日本中性子科学会第 10 回年会、2010/12/11、東北大学片平キャンパス
 - ④ 安井幸夫; マルチフェロイック物質 YBaCuFeO_5 の磁気構造; 日本中性子科学会第 9 回年会、2009/12/10、いばらき量子ビーム研究センター
 - ⑤ 茂吉武人; $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ の中性子磁気非弾性散乱; 日本中性子科学会第 9 回年会、2009/12/10、いばらき量子ビーム研究センター
 - ⑥ 安井幸夫; YBaCuFeO_5 の磁気構造; 日本物理学会 2009 年秋季大会、2009/9/25、熊本大学黒髪キャンパス
 - ⑦ 川村雄司; $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{GeO}_3)_4$ の単結晶作成と磁性研究; 日本物理学会第 64 回年次大会、2009/3/27、立教学院池袋キャンパス
 - ⑧ 三浦陽子; スピンギャップを持つ歪んだハニカム格子系 $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ の磁気励起; 日本中性子科学会第 8 回年会、2008/12/1、名古屋大学東山キャンパス
 - ⑨ Y. Miura; Neutron scattering study on spin-gap system $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ with distorted honeycomb structure; The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008) and the 7th Asia-Pacific Workshop, November 8, 2008, Univ. of Tokyo
 - ⑩ Y. Yasui; Relationship between magnetic structure and ferroelectricity of LiVCuO_4 with the CuO_2 ribbon chains; The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008)

and the 7th Asia-Pacific Workshop,
November 8, 2008, Univ. of Tokyo

- ⑪ 茂吉 武人; 水和物 Na_xCoO_2 の磁気励起スペクトル—中性子散乱—; 日本物理学会 2008 年秋季大会、2008/8/21、岩手大学上田キャンパス
- ⑫ 三浦 陽子; スピンギャップを持つ歪んだハニカム格子系 $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ の磁気励起; 日本物理学会 2008 年秋季大会、2008/8/20、岩手大学上田キャンパス

[その他]

ホームページ等

<http://www.condmat.net/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 幸夫 (YASUI YUKIO)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号: 80345850

(2) 研究分担者

佐藤 正俊 (SATO MASATOSHI)

名古屋大学・理学研究科・名誉教授

研究者番号: 40092225