

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15019

研究課題名（和文）新規ハイパーカゴメ反強磁性体の開拓と新奇物性探索

研究課題名（英文）Exploration of novel hyperkagome antiferromagnets and novel physical properties

研究代表者

気谷 卓 (Kitani, Suguru)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：30771828

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）：本研究は三角形が頂点共有した3次元ネットワーク構造であるハイパーカゴメ格子を有する反強磁性体の創出をトポケミカル反応を利用して目指し、得られた化合物において磁気フラストレーションや反転対称性の破れに基づく新しい物理現象の発現を探った。これまでの研究から反強磁性相転移を示すいくつかの新しいハイパーカゴメ反強磁性体の合成に成功した。期待していた新奇電気磁気効果は見つけれなかったものの、反強磁性相での熱容量の温度依存性が3次元格子であるにも関わらず温度の2乗に比例する特異な現象がいずれの化合物においても見つかリ、ハイパーカゴメ反強磁性体では2次元的なマグノン分散が生じている可能性を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハイパーカゴメ格子をもつ反強磁性体という自然には存在しない化合物をトポケミカル反応によって創出することができたことから、同じようにして準安定なフラストレート磁性体をトポケミカル反応を用いて物質開拓を進めることができる道筋を示せた意義は大きい。今回合成した物質では反強磁性相において時間反転対称性の破れは見られなかったことから新奇電気磁気効果は見つけれなかったが、今後さらなる物質開拓により応用的に有用な物性の発見も継続的に目指していく。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to create antiferromagnetic compounds with a hyperkagome lattice, which is a three-dimensional network structure of triangles sharing a vertex, by using topochemical reactions. We have succeeded in synthesizing several new hyperkagome antiferromagnets that exhibit antiferromagnetic phase transitions. Although we did not find the expected novel magnetoelectric effect, we found a peculiar phenomenon that the temperature dependence of the heat capacity in the antiferromagnetic phase is proportional to the square of the temperature in spite of the three-dimensional lattice in all compounds, suggesting the possibility of two-dimensional magnon dispersion in the hyperkagome antiferromagnets.

研究分野：物性物理、熱物性

キーワード：磁気フラストレーション ハイパーカゴメ格子 トポケミカル反応 イオン交換 磁性 熱容量

## 1. 研究開始当初の背景

磁氣的にフラストレートした系はスピン液体状態や特異なスピン秩序など多様な物性を示すことから、近年の物性物理学における重要な分野のひとつとなっている。そのような舞台となるのは三角形をベースとした格子をもつ反強磁性体で、三角格子、カゴメ格子、パイロクロア格子などがある。中でも三角形が頂点共有した2次元ネットワークを形成するカゴメ格子は、スピン液体状態を最も実現しやすい系と考えられ盛んに研究されてきた。そして、図1のようなカゴメ格子の3次元版、つまり三角形が頂点共有した3次元ネットワークであるハイパーカゴメ格子も興味を持たれている系の1つである。実際の物質としては

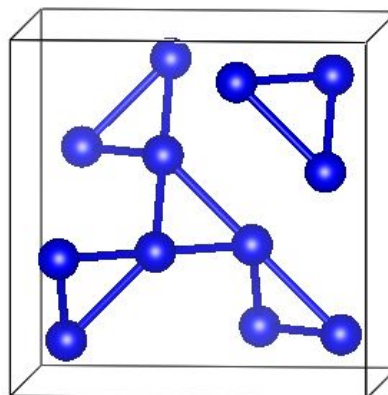


図1. ハイパーカゴメ格子

2007年に発見された $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ が有名で、極低温まで相転移を示さないスピン液体物質の候補として知られていた[1]。それ以降、ハイパーカゴメ反強磁性体の理論研究は毎年のように発表されてきて、次近接相互作用[2]やジャロシンスキー・守谷相互作用などの異方的な相互作用の影響[3]で磁気秩序が形成されるという予想が発表されてきた。それに対し、磁気秩序を形成するハイパーカゴメ反強磁性体は見つかっておらず、理論研究に対しての実験的な実証が立ち遅れていたため、新たなハイパーカゴメ反強磁性体の発見が待ち望まれていた。

## 2. 研究の目的

以上の研究背景のもとで、本研究ではトポケミカル反応を用いて新たなハイパーカゴメ反強磁性体の創出を目指した。研究代表者の予備研究から、スピネル構造を有する $\text{Li}_2\text{ZnMn}_3\text{O}_8$ に対して、LiイオンをZnイオンで置換させるトポケミカル反応を用いて合成した $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ が、ハイパーカゴメ反強磁性体を実現していることを発見した。そこで、これまで着目されていなかったスピネル類似化合物に対するトポケミカル反応を利用することで、様々なハイパーカゴメ反強磁性体の創出を目指し、それらの物性研究を進めていくことを目指した。そして、ハイパーカゴメ格子は空間反転対称性を持たないことから、磁気秩序により時間反転対称性も破れることで、マルチフェロイクスや自然旋光性、ラシュバ効果といった多彩な電磁気応答が現れることが期待される。実際に、 $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ と同じ空間群をもつ強磁性体 $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ は非対称なマグノン分散に由来して、波数 $+k$ と $-k$ でマグノン伝搬が異なるという興味深い物性が報告されている[4]。そのため、ハイパーカゴメ反強磁性体の反強磁性相においても新奇電気磁気効果の発現が期待され、実際に得られた物質を用いて探索していくことを目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では、組成式 $\text{Li}(\text{A}_{0.5}\text{B}_{1.5})\text{O}_4$ および $\text{LiABO}_4$ を有するスピネル類似化合物に着目し、硫酸塩とトポケミカル反応させることで新たな化合物の合成を試みた。得られた試料の同定にはリガク社製粉末XRD装置およびサーモサイエンティフィック社製ICP-AESを用いた。また、それらの物性は、カンタム・デザイン社製MPMSにより磁化率を、PPMSにより熱容量および電気特性を調べた。

#### 4. 研究成果

まず、 $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ の結果を報告する。この化合物は強磁性体  $\text{Li}_2\text{ZnMn}_3\text{O}_8$  に対して  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を混ぜ、230 で焼成することによって得られた。 $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  では  $S=3/2$  の  $\text{Mn}^{4+}$  イオンがハイパーカゴメ格子を形成しており、図 2 は熱容量および磁化率測定の結果である。熱容量および磁化率の両方で  $T_N = 5.7$  K に相転移が確認でき、逆磁化率から求めたキュリー・ワイス温度は  $\theta_{\text{CW}} = -54$  K と負の値となったことから、 $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  がハイパーカゴメ反強磁性体として初めて磁気秩序を形成する物質であることを明らかにした。興味深い点は、この物質の低温熱容量である。一般的に、反強磁性体の低温熱容量は磁性イオンのネットワーク構造の次元に依存して、3 次元構造であれば温度  $T$  の 3 乗に、2 次元構造であれば  $T^2$  に比例する。しかしながら、図 2(a)の挿入図のように、 $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  の低温熱容量の温度依存性はおよそ  $T^{2.2}$  に比例しており、磁性を担う  $\text{Mn}^{4+}$  イオンが 3

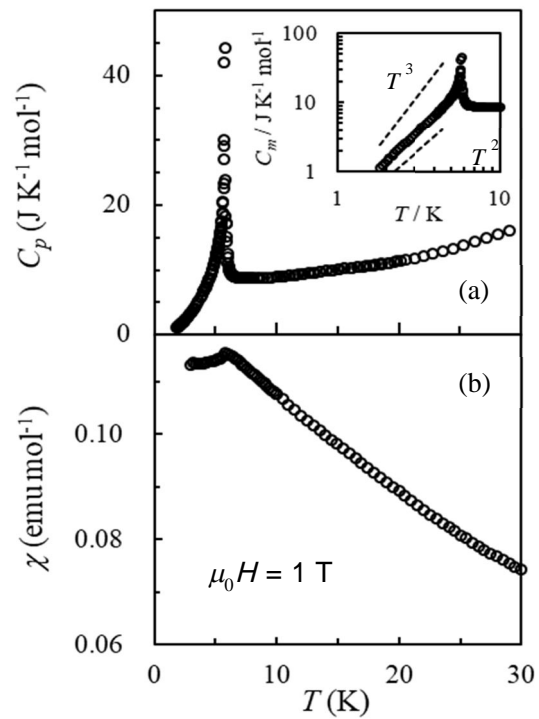


図 2.  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  の (a) 熱容量・挿入図は低温磁気熱容量の温度依存性、(b) 磁場 1 T のときの磁化率。

次元ネットワーク構造をとるにも関わらず反強磁性相では 2 次元的なマグノン分散をもつことを示唆した。この成果は Phys. Rev. Materials に掲載された。また、JRR-3 において中性子回折実験を行ったところ、反強磁性転移温度以下で磁気波数ベクトル  $k=(1/4, 1/4, 1/4)$  に由来する磁気ブラッグピークが観測された。このことから磁気空間群は  $R\bar{3}2$  をもつことが予想されるが、非常に大きいスピン構造をとっていることもあり、正確な磁気構造の解析には現在のところ成功していないため、引き続き解析を進めている。ただ、この磁気構造では時間反転対称性を破らないため、電気特性において相転移に伴う異常は観測されなかった。

この他にもトポケミカル反応を用いて合成に成功したハイパーカゴメ反強磁性体として  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  および  $\text{ZnMgMn}_3\text{O}_8$  がある。 $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  は  $S=1/2$  の  $\text{Co}^{2+}$  がハイパーカゴメ格子を組んでおり、磁化率および熱容量測定から、6 K 付近に小さなコブのような変化、そして 2.5 K にシャープなピークが存在することが分かった。前駆体の  $\text{LiCoVO}_4$  ではこれらのピークは見られないため、ハイパーカゴメ格子が形成されたことに起因する相転移が生じていると考えられる。磁化率測定から見積もったキュリー・ワイス温度は  $\theta_{\text{CW}} = -2$  K と、非常に小さいながらも反強磁性的であった。この物質の中性子回折の結果でも、反強磁性転移温度以下で磁気波数ベクトル  $k=(1/4, 1/4, 1/4)$  に由来する磁気ブラッグピークが観測され、 $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  と似た磁気構造を持つことが示唆された。一方で、 $\text{ZnMgMn}_3\text{O}_8$  は  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  と同様に  $S=3/2$  の  $\text{Mn}^{4+}$  イオンがハイパーカゴメ格子を形成しており、Mg が B サイトに居るため A サイトの半分を Zn が占める構造となっている。この化合物では熱容量において 5.6 K にシャープなピークが観測されたものの、対応する温度で磁化率には何の異常も見られなかったことから、隠れた秩序が生じている可能性が示唆されている。ただし、Zn と Mg の比が 1 対 1 の理想的なものからズレていることが分かり、より良い反応条件を探し出し、この化合物をさらに調べたいと考えている。

また、 $S=1/2$  の  $\text{Co}^{2+}$  がハイパーカゴメ格子を組んでいる  $\text{Zn}_2\text{Co}_3\text{TeO}_8$  という物質の基底状態についての研究も取り組んだ。この化合物は Zn と Co が混合してしまうことが知られており、

今回、様々な条件での合成を試みたが、やはりサイト混合は避けられないことが分かった。そこで、A サイトの Zn イオンを Co イオンで置換した  $Zn_{2-x}Co_{3+x}TeO_8$  という系に着目した。Co リッチな場合にはサイト混合が生じないため、置換量を系統的に変化させることで、 $Zn_2Co_3TeO_8$  の真の基底状態を明らかにすることを目的とした。磁化率測定の結果から、コバルトリッチな  $x = 2$  では 50 K および 35 K 付近に二段階の転移を示すフェリ磁性状態をとることが確認され、Zn をドーピングすると相転移は消失し、また徐々に磁化率の値が減少していく傾向が確認された。そして、高温の磁化率から求めたキュリー・ワイス温度  $\theta_{CW}$  は Zn をドーピングするにつれて正の値に線形に近づくことが確認され、それに従い Zn と Co のサイト混合が増えた結果として再び負の値へと変化していった。これらの結果から、 $x = 0$  の試料の基底状態はこれまで考えられてきたような反強磁性的なものではなく、強磁性的になっていることが予想された。

これらの化合物ではいずれも電気的な異常は発見できなかったものの、いずれの物質も共通して反強磁性相で熱容量の温度依存性が温度の 2 乗になっていることが明らかになってきた。一般的に 3 次元構造をもつ反強磁性体では温度依存性が温度の 3 乗に比例するため、この 2 乗の依存性はハイパーカゴメ格子に特徴的な物性ということが考えられる。今後、単結晶合成にも取り組み、これらの化合物で実際にマグノン分散がどうなっているのか明らかにしていきたいと考えている。

#### 引用文献

- [1] Y. Okamoto et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 137202 (2007).
- [2] F. L. Buessen and S. Trebst, Phys. Rev. B **94**, 235138 (2016).
- [3] T. Mizoguchi et al., Phys. Rev. B **94**, 064416 (2016).
- [4] Y. Iguchi et al., Phys. Rev. B **92**, 184419 (2015).

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 Kitani Suguru, Yajima Takeshi, Kawaji Hitoshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Emergent antiferromagnetic transition in hyperkagome manganese Zn <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 094411(1-6)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.094411	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7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 気谷卓、川路均
2. 発表標題 新規ハイパーカゴメ反強磁性体ZnMgMn <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の合成と磁性
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相合一毅、気谷卓、川路均
2. 発表標題 ハイパーカゴメ反強磁性体Zn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Te <sub>8</sub> の合成と物性
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Suguru Kitani
2. 発表標題 Low-Temperature Physical Properties of S = 3/2 Hyperkagome Antiferromagnet ZnMgMn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
3. 学会等名 International Symposium on Thermal and Entropic Science for Young Thermodynamicists (ISTES-YT-2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Suguru Kitani, Hitoshi Kawaji
2. 発表標題 Low temperature magnetic properties of hyperkagome antiferromagnet Zn <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
3. 学会等名 The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-12) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 気谷卓, 川路均
2. 発表標題 ハイパーカゴメ格子マンガン酸化物AMgMn <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (A=Mg, Zn)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 2021年

1. 発表者名 Suguru Kitani, Hitoshi Kawaji
2. 発表標題 Antiferromagnetic phase transition in the S=3/2 hyperkagome manganate Zn <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
3. 学会等名 American Physical Society APS March Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 気谷卓、相合一毅、川路均
2. 発表標題 ハイパーカゴメ格子を持つZn <sub>2-x</sub> Co <sub>3+x</sub> TeO <sub>8</sub> の合成と磁性
3. 学会等名 第58回熱測定討論会
4. 発表年 2022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
--	---------------------------	-----------------------	----

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