

機関番号：12608

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740249

研究課題名 (和文) 新たなカゴメ格子反強磁性体が創るエキゾチックな量子液体状態の解明

研究課題名 (英文) Exotic quantum liquid state on new kagome antiferromagnets

研究代表者

小野 俊雄 (ONO TOSHIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40332639

研究成果の概要 (和文)：

スピン量子数 $S=1/2$ の籠目格子反強磁性体である、 $Rb_2Cu_3SnF_{12}$ および $Cs_2Cu_3SnF_{12}$ について、磁気測定や中性子散乱等の手法を用いて、基底状態と磁気励起スペクトルを明らかにした。 $Rb_2Cu_3SnF_{12}$ については、基底状態が非磁性の風車型Valence Bond Solid 状態となっていることが分かった。一方 $Cs_2Cu_3SnF_{12}$ についてはまだ研究が進行中だが、基底状態は磁気的で、磁気相転移点の $T_N=20K$ 以下で $q=0$ 構造と呼ばれる磁気構造をとっていることが分かった。現在詳しい磁気構造と、スピン波の分散関係を解析中である。

研究成果の概要 (英文)：

The ground states and the magnetic excitation spectra were investigated by means of the magnetic measurements and the neutron scattering experiments for new $S=1/2$ kagome antiferromagnets $Rb_2Cu_3SnF_{12}$ and $Cs_2Cu_3SnF_{12}$. For $Rb_2Cu_3SnF_{12}$, the ground state is non-magnetic, and the spin state is described by “pinwheel” valence-bond-solid state. On the other hand, for $Cs_2Cu_3SnF_{12}$, $q=0$ spin structure is realized below Néel temperature $T_N = 20K$. Detailed spin structure and the dispersion of the spin waves are under way.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：物性実験, 磁性フラストレーション系

1. 研究開始当初の背景

一般の低次元反強磁性体において、磁性イオンのスピン量子数が $S=1/2$ のとき、量子揺らぎが大きく、顕著な量子力学的効果を起こすことが期待される。特に籠目格子反強磁性体の場合は、フラストレーションの効果は量子効果に協奏的に効いて、基底状態が古典スピ

ンも系において現れるような 120° 構造を持たず、非磁性の量子スピン液体状態になると理論的に予測されている。最近、高精度の数値家三がなされ、非磁性状態から磁気的な3重項状態への励起に最近接の相互作用 J に対して $J/10$ 程度の小さなギャップ(スピニングャップと呼ばれる)が存在すること、さらに

スピギャップの内側を埋め尽くすように非磁性の1重項状態の準位が連続的に存在することが分かった。すなわちこのスピン系では「磁気励起にはギャップがある一方で、非磁気励起にはギャップが存在しない」。これは他のスピン系には存在しないエキゾチックなエネルギースペクトルである。

上述したような特異なエネルギー構造を検証するために $S=1/2$ のカゴメ格子反強磁性体のモデル物質の探索は盛んに行なわれているが、よく研究されている物質は volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) および herbertsmithite ($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) と呼ばれる2種の物質であり、その数は多くない。volborthite においては実験で得られる磁化の結果を再現するために、強磁性相互作用や最近接以外の相互作用を考慮する必要があり、herbertsmithite は歪みのないカゴメ格子反強磁性体として大きな注目を集めたものの、非磁性な Zn イオンと磁性イオンの Cu イオンが5%程度入れ替わっているために、低温で強い常磁性的な振舞いを示すなど、どちらの物質においても基底状態で非磁性状態は実現されていない。

私たちのグループが最近発見した $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は、これまでの研究から、基底状態で磁化がゼロになり非磁性状態が実現されることが分かっている。この振舞いは $S=1/2$ のカゴメ格子反強磁性体においては初めてのことであり、この物質は室温で既に構造相転移を起こしており、結晶構造と磁化測定を厳密対角化によりシミュレーションした結果から、この物質の磁性は4種の異なる反強磁性的な最近接相互作用により実験結果をほぼ再現出来ることが分かった。

2. 研究の目的

(1) 単結晶育成と磁気励起の測定

上記の $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ においては相互作用が歪みを持っているため、基底状態はスピン液体状態ではなく、最も強い相互作用を介して隣り合う $S=1/2$ のスピンの対を形成して非磁性状態となるダイマー状態が実現されている。しかしながら、異なる相互作用間で強度にさほど差はないため、低エネルギー領域でスピン液体状態が実現されることが予測される。そこで、大型の単結晶育成を本申請期間の前半で実現し、磁気励起の観測により、上記の理論的背景で予測されているような特異な励起スペクトルの検証を行なうことが本研究の1番目の目的である。

(2) 同型物質の探索と物性測定

また、これまでの研究からこの系は Rb イオンの部分と Sn イオンの部分を他の原子で置換した物質群を形成していることが分かっている。今のところ非磁性な基底状態が実現

されているものは $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ のみだが、まだ合成条件を探っている物質や計画中の未合成の物質が多くある。上記の研究と平行して、より幾何学的に理想的なカゴメ格子反強磁性体を探索していく。開拓した物質群から磁気相転移を起こさない、あるいは相転移が低温で起こるものについては基底状態あるいは低エネルギー状態においてスピン液体状態が実現されていると考えられるため、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ とともに磁気励起の研究を行う。非磁性な基底状態が実現されず、磁気秩序を示す物質についてもフラストレーションの部分的な解消機構を明らかにして、この物質系の構成原子の変化に伴う磁性の変化を系統的に調べることは、モデル物質の少なかつた $S=1/2$ のカゴメ格子反強磁性体において、とても重要な学術的意義を持つ。カゴメ格子反強磁性体の本質的な性質を明らかにするためにも、個々の開拓物質について結晶構造と磁性の関係を詳しく調べる。

3. 研究の方法

本研究の目的の遂行のために、結晶育成・磁化-熱量測定・磁気共鳴および中性子散乱による励起スペクトルの観測を行なった。この中で、最も技術的に困難な課題は大型単結晶の育成であった。そのため、試料育成には研究期間の全体を通して継続して行った。磁化測定は作成試料の品質評価とカゴメ格子を形成する磁気ネットワークのそれぞれの相互作用の大きさを厳密対角化による計算と比較しながら詳細に評価するために、研究期間全体を通して行なった。研究期間中に $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ およびその同型物質である $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ と大型単結晶の育成に成功した。そのため、両者について中性子非弾性散乱の実験を行い、両者のエネルギースペクトルを観測した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

① $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の磁気モデルと予想される基底状態

研究背景の項で述べたように、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の結晶構造は、室温で図1のように歪んでいるため、最近接の相互作用が4種類の強度を持つことが予想された。そこで、磁気測定の実験結果を4種の相互作用を持つカゴメ格子の厳密対角化によるモデル計算と比較することで、相互作用を決定した。見積もった相互作用をまとめたものが下の表である。

Bonds	ボンド角 [deg.]	相互作用 [K]
J_1	138.39	234.5 ± 5
J_2	136.43	211 ± 5
J_3	133.43	187 ± 5
J_4	123.94	108 ± 5

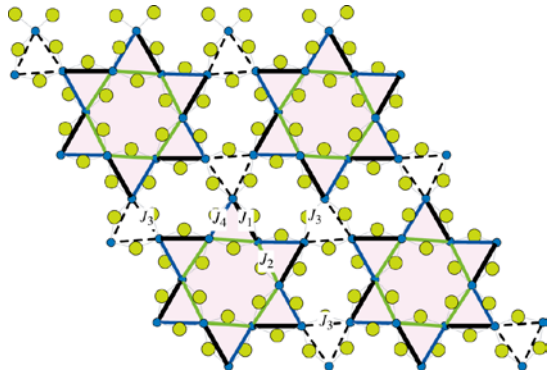


図1 カゴメ格子面内の4種類の交換相互作用

基底状態が非磁性状態であることから、本物質の基底状態では、図2のように最も大きな相互作用を持つ J_1 ボンド上に1重項ダイマーを配置した“Pinwheel (風車)”がた VBS であると予想される。そこで本物質の基底状態と磁気励起を具体的に調べるために、単結晶を用いた磁気励起の測定を行った。

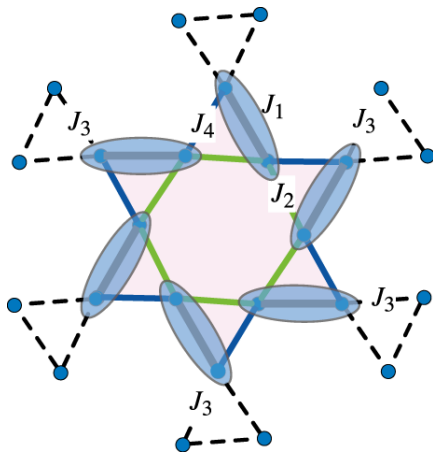


図2 基底状態として予想される Pinwheel (風車) 型 VBS 状態. J_1 ボンド上の楕円は1重項対を表す。

②磁気励起の実験結果

実験には図3に示した約1gの単結晶試料を用いた。結晶の光沢のある面が、結晶学的な ab 面で、カゴメ格子の面に対応する。



図3 実験に使用した単結晶。

実験は日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3M に設置されている GPTAS および HER の2つの3軸分光器を使用して行った。図4はブリルアンゾーンの中心の Γ 点である $Q=(0, 2, 0)$ に分光器を固定して、エネルギースキャンを行った結果である。

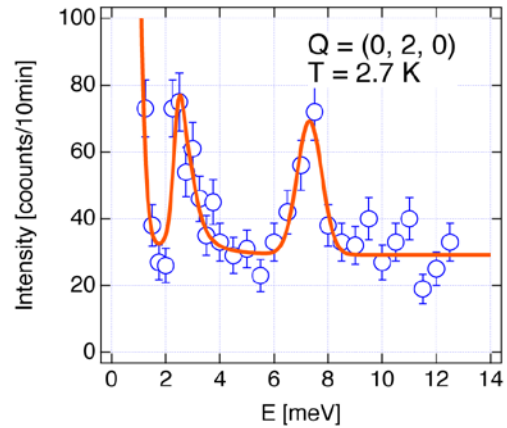


図4 Γ 点に対応する $Q=(0, 2, 0)$ におけるエネルギースキャンの結果。

この結果からは、 $\Delta_1=2.35$ meV, $\Delta_2=7.3$ meV のところに明瞭なピークが観測された。これらのピークは温度を上げると消失することから、磁気励起に由来するものであることが確認できた。この磁気励起のは数依存性を調べた結果を図5に示した。

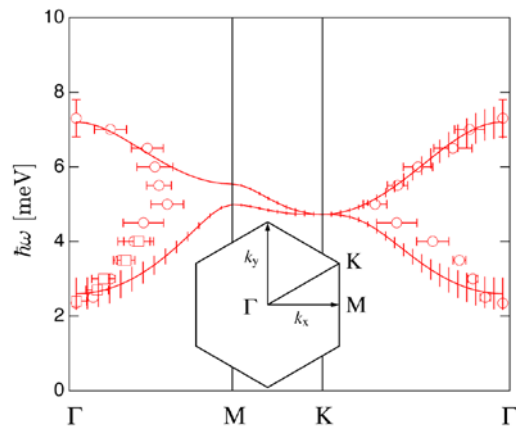


図5 $Rb_2Cu_3SnF_{12}$ のカゴメ格子面内における、3重項状態の分散関係。図中に示した円形や四角形のシンボルが実験で観測された点である。実線はダイマー展開法に夜計算値。

図中に示した六角形は、ブリルアンゾーンを示していて、M点とK点はゾーン端の対称性の高い点を意味する。この結果から、エネルギースキャンで観測された2つの励起は、どちらも大きな分散を持ち、低いエネルギー Δ_1 を持つモードは、 Γ 点で最低エネルギーをとることが分かった。一方で、高エネルギー Δ

s_z を持つモードは、 Γ 点から離れるに従って励起エネルギーが低下することが分かる。これら2つのモードの性質を調べるために磁場をかけてみたところ、高エネルギー側のモードがほとんど磁場依存性を示さない一方、低エネルギー側のモードは磁場の印加により分裂し、磁場の増加に比例して分裂幅が大きくなる。このことから、低エネルギー側のモードは $S=1$ の3重項状態のうちの $S^z=\pm 1$ の2つの状態が縮退したものに对应して、高エネルギー側のモードは $S^z=0$ の状態に对应するものであることが分かった。3重項状態がこのように分裂するのは、Dzaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用のためだと考えられる。実験ではカゴメ格子の面間の相関を調べるために、 I 方向についても測定を行ったが、実験のエネルギー分解能の範囲では分散は観測されなかった。このことから、本物質では高い2次元性が観測されていることが確認できた。

③Pinwheel 型 VBS 状態

Yang と Kim は、Phys. Rev. B **79**, (2009) 224417 において正規のカゴメ格子反強磁性体の相互作用のうち、本物質で最も弱いと思われる交換相互作用 J_4 に对应する相互作用の大きさを可変なパラメータ αJ とおき、その他の相互作用をすべて J とおくモデルにより、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の基底状態と励起スペクトルを調べた。彼らの導いた結論の中で最も興味深い点は、図2に示したPinwheel型VBS状態が $0 \leq \alpha < 0.97$ と歪みのほとんどない領域まで基底状態となる、という点である。また、Pinwheel型VBS状態を基底状態としたときの3重項状態への磁気励起については、

- $\alpha=1$ の正規のカゴメ格子の場合には、分散関係は完全にフラットになり、 J_1 ボンド上のダイマーは完全に局在する。
- α の減少に伴って各モードのバンド幅が増大していく

ことが予測されている。この予測は、本物質で観測された大きな分散が、格子歪みによるものであることを裏付けるものである。

上記の予測は、3重項状態への励起エネルギーが実験に比べて3倍程度大きくなってしまふ点と最低エネルギーをとる点がK点であることが実験結果と異なる。そこで観測結果をより定量的に再現するために、最近接相互作用に加えてDM相互作用も考慮に入れて、ダイマー級数展開により分散関係を計算した。計算はダイマー間相互作用を λJ_1 のオーダーとしたときに、 λ の7次まで計算を行った。まず、DM相互作用を導入することにより、3重項状態のモードの縮退は解けて、 $S^z=0$ と $S^z=\pm 1$ のモードに分裂することが分かった。このとき、DM相互作用のうち、分散関係の形状に支配的な役割を持っているのは、カゴメ

格子面に垂直な D_z 成分である。そして、 $S^z=0$ のモードは D_z にあまり依存しないのに対して、 $S^z=\pm 1$ のモードは D_z が増加すると、 Γ 点でのエネルギーが低下する。計算の次数を上げていくに従って励起エネルギーの値は収束するとともに、全体的に低下して行くことが分かった。観測された分散関係を再現する交換相互作用の大きさは、 $J_1=18.8$, meV ($J_1/k_B = 218$ K), $J_2 = 0.95 J_1$, $J_3 = 0.85 J_1$, $J_4 = 0.55 J_1$ と磁気測定により見積もった値と矛盾しない値が得られた。また、DM相互作用の大きさは、 $D_z=0.17J_{av}$ ($J_{av}: J_1 \sim J_4$ の平均値) で、これらのパラメータを用いた計算結果が図5の実線である。この大きなDM相互作用が最低エネルギーを持つ点をK点から Γ 点にシフトさせ、励起エネルギーを大きく下げる役割を果たしていることが分かった。

磁気励起の実験とモデル計算の結果が定量的に一致したことから、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の基底状態は pinwheel 型 VBS であることが確認できた。この状態は格子歪みの効果で、 J ボンドが相対的に強くなることによって生み出されているものである。しかしながらこの状態は、上述したように全ての相互作用が均一な状態の近傍まで基底状態として存続するものである。すなわち理想的なカゴメ格子と非常に近いパラメータ領域の基底状態を見ていることと等価であることを強調しておきたい。

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5件)

① K. Matan, T. Ono, Y. Fukumoto, T. J. Sato, J. Yamaura, M. Yano, K. Morita and H. Tanaka, Pinwheel VBS state and triplet excitations in the two-dimensional deformed kagome lattice, Nature Physics, **6** 巻, 865-869, 2010年, 査読あり.

② T. Amemiya, M. Yano, K. Morita, I. Umegaki, T. Ono, H. Tanaka, K. Fujii and H. Uekusa, Partial ferromagnetic ordering and indirect exchange interaction in spatially anisotropic kagome antiferromagnet $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{CeF}_{12}$, Phys. Rev. B, **80** 巻, 100406R(1-4), 2009年, 査読あり.

③ N. A. Fortune, S. T. Hannahs, Y. Yoshida, T. E. Sherline, T. Ono, H. Tanaka and Y. Takano, Cascade of magnetic-field-induced quantum phase transitions in spin 1/2 triangular-lattice antiferromagnet, Phys. Rev. Lett., **102** 巻, 257201-1~4, 2009年, 査

読あり.

④ T. Ono, K. Morita, M. Yano, H. Tanaka, K. Fujii, H. Uekusa, Y. Narumi, and K. Kindo, Magnetic susceptibilities in a family of $S=1/2$ kagome antiferromagnets, Phys. Rev. B, **79** 巻, 174497-1~4, 2009 年, 査読あり.

⑤ I. Umegaki, H. Tanaka, T. Ono, H. Uekusa and H. Nojiri, Elementary excitations of one-dimensional antiferromagnet KCuGaF_6 in magnetic field and quantum sine-Gordon model, Phys. Rev. B, **79** 巻, 184401 (1~8), 2009 年, 査読あり.

[学会発表] (計 15 件)

① T. Ono, H. Tanaka, K. Matan, Y. Nambu, and T. J. Sato, Ground State and Magnetic Excitations of $S=1/2$ Kagome Antiferromagnets, nanoPHYS11, 2011 年 1 月 26 日, 国際文化会館

② 小野俊雄, 田中秀数, Kittiwit Matan, 南部雄亮, 佐藤卓, 量子スピнкаゴメ格子の基底状態と磁気励起, 日本中性子科学会, 2010 年 12 月 10 日, 東北大学

③ 小野俊雄, 高野安正, S. T. Hannahs, N. A. Fortune, J. -H. Park, 吉田靖雄, 田中秀数, 三角格子反強磁性体 Cs_2CuBr_4 の強磁場相図の等方性, 日本物理学会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学

④ 小野俊雄, 宮田教彦, 嶽山正次郎, Sonia Sharmin, 田中秀数, ファラデー回転による $S=1/2$ 籠目格子反強磁性体の一巻きコイル超強磁場磁化過程, 日本物理学会, 2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学

⑤ 白田雄高, 小野俊雄, 田中秀数, 三角格子反強磁性体 $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$ における逐次磁気相転移, 日本物理学会 2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学

⑥ 白居泰志, Aaron Chen, 梅垣いづみ, 小野俊雄, 田中秀数, 日本物理学会 2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学

⑦ T. Ono, K. Matan, Y. Fukumoto, T. J. Sato, J. Yamaura, M. Yano, K. Morita, and H. Tanaka, Magnetic excitations in $S=1/2$ distorted kagome antiferromagnet $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$, International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2010, 2010 年 8 月 3 日, Johns Hopkins University, ボルチモア (米国)

⑧ 小野俊雄, Sonia Sharmin, 田中秀数, $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体の圧力下磁気測定, 日本物理学会, 2010 年 3 月 22 日, 岡山大学

⑨ Sonia Sharmin, 小野俊雄, 田中秀数, Ion substitution effect in $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ kagome antiferromagnet, 日本物理学会, 2010 年 3 月 22 日, 岡山大学

⑩ 梅垣いづみ, 小野俊雄, 田中秀数, 近藤晃弘, 金道浩一, パイロクロア構造を持つフッ化物反強磁性体 AMCrF_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$) の磁性, 日本物理学会, 2010 年 3 月 22 日, 岡山大学

⑪ Aaron Chen, 田中秀数, 梅垣いづみ, 小野俊雄, 白居泰志, 近藤晃弘, 金道浩一, $S=2$ 籠目格子反強磁性体 $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{LiF}_{12}$ の磁気特性, 日本物理学会 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学

⑫ 小野俊雄, 森田克洋, 矢野みどり, 田中秀数, Kittiwit Matan, 佐藤卓, 山浦淳一, 福元好志, $S=1/2$ の歪んだ籠目格子反強磁性体 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の磁気励起, 日本中性子科学会, 2010 年 12 月 10 日, いばらき量子ビーム研究センター

⑬ 小野俊雄, Kittiwit Matan, 佐藤卓, 森田克洋, 矢野みどり, 田中秀数, $S=1/2$ 籠目格子反強磁性体 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ のスピン状態, 日本物理学会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

⑭ 雨宮泰樹, 梅垣いづみ, 矢野みどり, 森田克洋, 小野俊雄, 田中秀数, 異方的な交換相互作用ネットワークを有する籠目格子反強磁性体 $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{CeF}_{12}$ における部分的強磁性秩序, 日本物理学会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

⑮ 梅垣いづみ, 小野俊雄, 田中秀数, 一次元 sine-Gordon スピン鎖系 KCuGaF_6 の磁気比熱と量子効果, 日本物理学会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 俊雄 (ONO TOSHIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 40332639

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

田中 秀数 (TANAKA HIDEKAZU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80188325