

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22540350

研究課題名(和文) スピン・マルチプレットの磁気光散乱を用いた磁性研究

研究課題名(英文) Research of magnetism using the magnetic light scattering from spin multiplets

研究代表者

黒江 晴彦 (KUROE, Haruhiko)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：40296885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：スピン・ダイマー系と歪んだスピン四面体鎖の磁性を、スピン・マルチプレットの光散乱を用いて研究した。スピン・ダイマー系に関しては、磁場・圧力等の外場により誘起された反強磁性相で、二次の Raman process により一次の Anderson-Higgs mode が観測される事を、実験・理論の両面で示すことができた。スピン四面体鎖を持つ物質の単結晶試料に関しては、磁気 Raman 散乱は観測されなかった。

研究成果の概要(英文)：We studied the magnetism on the spin-dimer system and the distorted-tetrahedral spin system by using the magnetic Raman scattering. For the spin-dimer system, from the points of view of theory and experiment, we clarified the first-order Anderson-Higgs mode in the antiferromagnetic phase induced by magnetic fields and high pressures. We have not observed the magnetic Raman scattering in a single crystal with the distorted tetrahedral spin chain.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、物性

キーワード：磁気 Raman 散乱 磁気励起 Anderson-Higgs モード Nambu-Goldstone モード スピン・ギャップ 多重極限環境 マルチフェロイック物質

## 1. 研究開始当初の背景

スピン・マルチプレットの一番単純な形は二つの  $S=1/2$  スピンが反強磁性的スピン・ダイマーを組んだものです。相互作用が無い場合には、波動関数はスピン一重項の基底状態とスピン三重項の励起状態です。相互作用するスピン・ダイマー系では磁気励起が分散を持ち、臨界磁場  $H_c$  直上ではある波数のスピン三重項状態がスピン一重項状態に混ざり、更に磁場をかけた時に飽和磁場  $H_s$  に達します。 $H_c < H < H_s$  では磁気励起はギャップを持ちません。この時に、波動関数が混合状態になる事を反映して「磁気励起の Anderson-Higgs モード(振幅モード)と Nambu-Goldstone モード(位相モード)」が mBEC 相で観測されます。我々は、実際に  $\text{TiCuCl}_3$  の mBEC 相で、この現象を初めて発見しました。

Anderson-Higgs モードの本質は、スピンが方向を変えずに、その(平均の)大きさが揺らぐモードです。そのため、基底状態がスピン一重項状態とスピン三重項状態の混合状態にある時には、このモードが観測されますし、群論的な考察からこのモードは必ずラマン活性になります。

## 2. 研究の目的

スピン・ダイマー系に外場印加や不純物置換を行うことで、スピン一重項とスピン三重項の混合状態をコントロールし、スピン・マルチプレットを含む系で磁気励起の振幅モードを光散乱測定で観測します。 $\text{TiCuCl}_3$  と同じく mBEC 相、圧力誘起量子磁性相を持つ  $\text{KCuCl}_3$  と、歪んだ四面体磁性鎖を持つ  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  をターゲットと設定しました。

## 3. 研究の方法

スピン・ダイマー系  $\text{KCuCl}_3$  や  $\text{TiCuCl}_3$  の単結晶試料にダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いて 10 GPa までの圧力を印加して、圧力誘起量子磁性相での「磁気励起の Anderson-Higgs モード」を観測します。試料を DAC に封入する作業は全てグローブボックス内で行うため、図 1 にあるようなワイヤレス顕微鏡を用いたマニピレータを開発しました。封入された試料の写真が図 2 です。



図 1: (左)ワイヤレス顕微鏡付マニピレータ  
図 2: (右)DAC 内に封入された  $\text{KCuCl}_3$  単結晶試料。圧力媒体はヘリウム・ガス

圧力媒体として NIMS の高圧ガス充填システムを用いて、ヘリウム・ガスを充填しました。高い静水圧性がある事、 $\text{KCuCl}_3$  との化学反応が無い事等の利点があります。充填圧力は室温で 1 GPa 程度です。圧力は DAC 内に封入したルビー粉末の蛍光スペクトルから求めました。

図 3 に Raman 散乱測定系の測定系を示しました。フロー・タイプのクライオスタットを用いて試料を DAC ごと冷却する事で、最低測定温度 3 K を実現しました。

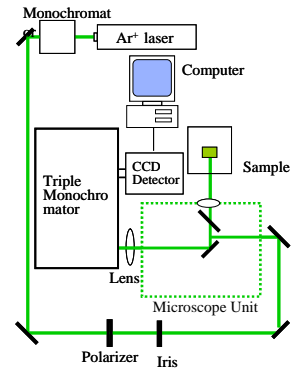


図 3: 測定系のブロック・ダイアグラム

## 4. 研究成果

圧力印加により磁気パラメータを変化させることが、磁性に与える影響を観測しました。図 4 は様々な温度・圧力領域での Raman スペクトルです。スペクトル強度はのピークで規格化しました。高圧・低温の多重極限環境下でのみ、低周波数側( $50 \text{ cm}^{-1}$  以下)に磁気励起の一次散乱によるピークが観測されました。このモードは、圧力誘起量子相転移で現れた Anderson-Higgs モードです。圧力の増加に伴って、このピークは高周波数側にシフトし、積分強度は増え、半値幅が広がります。この様子を定量評価するために、実験で得られたスペクトルの低周波数部を、以下の強制振動の式によりフィッティングしました。

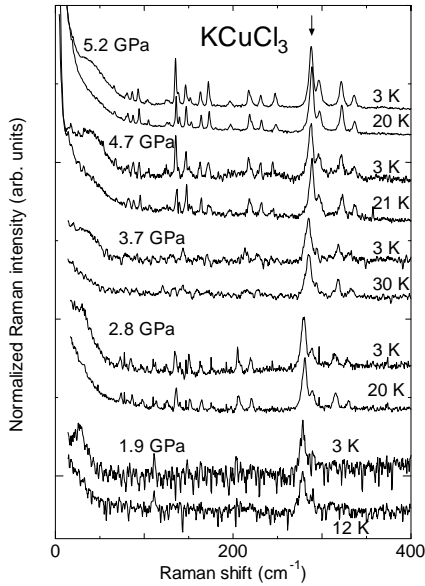


図 4: 様々な圧力・温度下での Raman スペクトル

$$I(\omega) = \frac{(2\omega\Gamma_1)k_{AH}^2}{(\omega^2 - \omega_{AH}^2)^2 + (2\omega\Gamma_{AH})^2} + \frac{k_L^2 2\Gamma_L}{\omega^2 + (2\Gamma_L)^2} + (a\omega + b) \quad (1)$$

ここで  $\omega_{AH}$ ,  $k_{AH}$ ,  $(2\Gamma_{AH})$  は Anderson-Higgs モードの周波数, 光磁気結合定数, 半値幅を意味しています。第二項は  $0 \text{ cm}^{-1}$  を中心とした, 準弾性散乱によるシグナルを, 第三項は線形なバックグラウンドを考慮しています。様々な圧力でのパラメータの温度変化は以下の通りです。

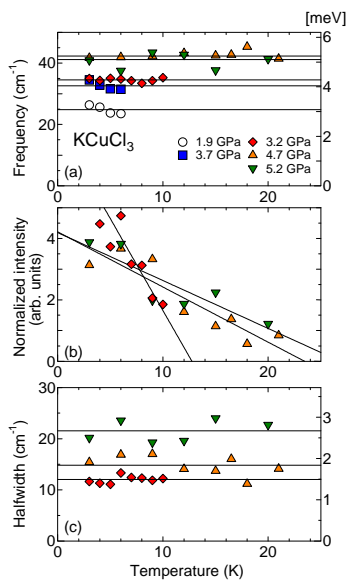


図 5: Raman パラメータの温度変化。

図 5 は Raman パラメータの温度変化を示しています。この図を見ると, 周波数と半値幅が温度に依存せず, スペクトル強度が温度上昇に応じて減少する事が分かりました。Raman 散乱の強度の温度依存性から, 平均場近似を想定した線形関数を用いたフィッティングを用いて,  $0 \text{ K}$  での強度, ピーク強度がゼロになる温度 (相転移温度  $T_N$ ) を求める事ができます。周波数と半値幅の平均値と合わせ, 四種類の Raman パラメータを求める事ができました。

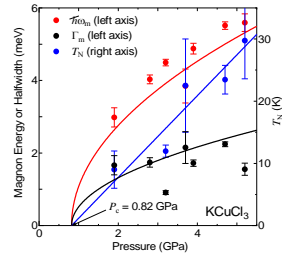


図 6: マグノン・エネルギー, 半値幅, 相転移温度の圧力依存性

図 6 にはピーク周波数より求めた Anderson-Higgs モードのエネルギー, 半値幅,  $T_N$  の圧力依存性を掲載しました。この図から, Anderson-Higgs モードの寿命 (半値幅の逆数に比例) は, そのエネルギーに反比例する事が分かりました。この事は, 三次の非線形より Anderson-Higgs が, Nambu-Goldstone モードに緩和する過程を考える事で理解できます。以下に磁気的な  $\Gamma$  点での磁気励起分散関係の拡大図を掲載します。

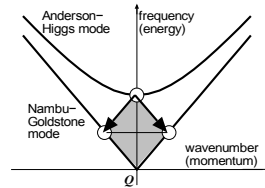


図 7: Anderson-Higgs モードが二つの Nambu-Goldstone モードに緩和する過程

図 7 は磁気励起分散関係の上で, エネルギー保存則と運動量保存則を満たすような緩和過程を書いたものです。まず, エネルギー保存則を満たす緩和過程において, Nambu-Goldstone モードのエネルギーは Anderson-Higgs モードのエネルギーの半分であることに注意してください。この緩和チャンネルの数は波数空間での表面積に比例します。すなわち, Nambu-Goldstone モードの波数の二乗に比例して増えます。すなわち, この量は Anderson-Higgs モードのエネルギーの二乗

に比例します。

一方、この緩和プロセスが起こる確率は、Anderson-Higgs モードのエネルギーと Nambu-Goldstone モードのエネルギーの差に逆比例します。すなわち、この量は Anderson-Higgs モードのエネルギーに比例して小さくなります。

これらの効果を同時に考慮すると、Anderson-Higgs モードから Nambu-Goldstone モードに緩和する確率はそのエネルギーに比例して大きくなります。これが、観測された磁気 Raman 散乱の半値幅がその周波数に比例する理由です。

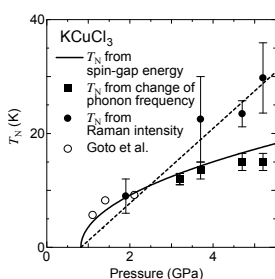


図 8: 温度 - 圧力相図

図 8 には温度 - 圧力相図を掲載しました。磁気 Raman 散乱から求めたピークの外に、Raman 散乱で観測されたフォノン周波数の変化から求めた相転移温度も掲載しました。この図からは、磁気ラマン散乱が消える温度は相転移温度を反映していない可能性があります。すなわち、大きな熱揺らぎが生じる事で、熱的な励起状態からの磁気 Raman 散乱が観測された可能性があるのです。この事をチェックするためには、圧力下での比熱の温度依存性を測定する必要があります。

Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の Raman 散乱については、不純物置換系を含む単結晶試料のキャラクタリゼーションを行い、様々な諸物性を検討いたしました。この結果 Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> が不純物に非常に敏感な multiferroic 物質であることがわかりました。現在のところ磁気 Raman 散乱スペクトルは観測されていません。

## 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 15 件)

T. Sato, K. Aoki, R. Kino, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki “Raman Scattering in (Cu,Zn)<sub>3</sub>(Mo,W)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>” in press in JPS Conf. Proc. as a part of Proceedings of SCES2013 (査読あり)

H. Kuroe, K. Aoki, R. Kino, T. Sato, H. Kuwahara, T. Sekine, T. Kihara, M. Akaki, Y. Kohama, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, M. Hase, K. Takehana, H. Kitazawa, K. Oka, T. Ito,

and H. Eisaki “Magnetic and Dielectric Properties in Multiferroic Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> under High Magnetic Fields” in press in JPS Conf. Proc. as a part of Proceedings of SCES2013. (査読あり)

H. Kuroe, K. Aoki, R. Itoh, T. Hosaka, T. Hasegawa, S. Hachiuma, M. Akaki, H. Kuwahara, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki “Thermal, Dielectric, and Magnetic Properties in Multiferroic Cu<sub>2.85</sub>Zn<sub>0.15</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>” J. Kor. Phys. Soc. 63 (2014) 542 – 545. (査読あり)

H. Kuroe, K. Aoki, T. Sato, R. Kino, H. Kuwahara, T. Sekine, M. Hase, I. Kawasaki, T. Kawamata, T. Suzuki, I. Watanabe, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki “Muon Spin Spectroscopy in Multiferroic (Cu,Zn)<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>” J. Conf. Proc. 2 (2014) 010206 [8 pages]. (査読あり)

H. Kuroe, N. Takami, N. Niwa, T. Sekine, M. Matsumoto, F. Yamada, H. Tanaka and K. Takemura, “Longitudinal magnetic excitation in KCuCl<sub>3</sub> studied by Raman scattering under hydrostatic pressures” J. Phys. Conf. Ser. 400 (2012) 032042. (査読あり)

K. Misoka, H. Kuroe, K. Doi, T. Hamasaki, T. Sekine, T. Goto, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki and T. Sasaki “NMR study on field-induced charge anomaly in Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>” J. Phys.: Conf. Ser. 400 (2012) 032056. (査読あり)

M. Matsumoto, H. Kuroe, T. Sekine, and M. Hase, “Magnetic Excitation and Electric Polarization in Strongly Coupled Spin Monomer and Dimer System Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>”, J. Phys. Soc. Jpn. 81, (2012) 024711. (査読あり)

H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, K. Kaneko, N. Metoki, M. Matsuda, and K. Kakurai, “Hybridization of magnetic excitations between quasi-one-dimensional spin chains and spin dimers in Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> observed using inelastic neutron scattering” Phys. Rev. B 83 (2011) 184423. (査読あり)

H. Kuroe, T. Hosaka, S. Hachiuma, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Fujisawa, S. Okubo, and H. Ohta, “Electric Polarization Induced by Néel Order without Magnetic Superlattice: Experimental Study of Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Numerical Study of a Small Spin Cluster” J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 083705. (査読あり)

K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Hase, T. Hamasaki, H. Kuroe and T. Sekine, “Crystall growth of Cu<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> by continuous solid-state crystallization method” J. Cryst. Growth 334[1] (2011) 108-112. (査読あり)

M. Matsumoto, H. Kuroe, T. Sekine, and T. Masuda, “Transverse and Longitudinal Excitation Modes in Interacting Multispin Systems”, J. Phys. Soc. Jpn. 79, (2010) 084703.

(査読あり)

M. Matsumoto, H. Kuroe, T. Sekine, and T. Masuda “Theory of magnetic excitation for coupled spin dimer and spin chain system  $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ”, J. Phys.: Conf. Ser. 200, (2010) 022034. (査読あり)

H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki and M. Matsuda, “Triplon-spinon hybridization in  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  observed using inelastic neutron scattering”, J. Phys.: Conf. Ser. 200, (2010) 022028. (査読あり)

T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine, M. Akaki, H. Kuwahara and M. Hase, “Effects of magnetic field and pressure on the antiferromagnetic and weak-ferromagnetic orders in tetrahedral spin chain system  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ”, J. Phys.: Conf. Ser. 200, (2010) 022013. (査読あり)

K. Doi, T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine and T. Goto, “Cu-NMR study of the quasi-one-dimensional magnet  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” J. Phys. Conf. Ser. 200, (2010) 022006. (査読あり)

[学会発表](計 50件)

H. Kuroe and T. Sekine, “First-Order Magnetic Raman Scattering from Magnetic-Field-Induced Higgs Mode through Second-Order Magnetic Raman Process” (“Higgs Modes in Condensed Matter Physics and Quantum Gases” 6/23-25/2014 Kyoto) (発表日 6/24/2014)

H. Kuroe and T. Sekine, “First-Order Magnetic Raman Scattering from Magnetic-Field-Induced Higgs Mode through Second-Order Magnetic Raman Process” (“Higgs Modes in Condensed Matter Physics and Quantum Gases” 6/23-25/2014 Kyoto) (発表日 6/23, 招待講演)

H. Kuroe, H. Kuwahara, T. Sekine, M. Hase, I. Kawasaki, T. Kawamata, T. Suzuki, I. Watanabe, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki, “Muon spin relaxation/rotation in  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  single crystals” ( $\mu\text{SR}2014$ , 6/1-6/2014 Grendelwald Switzerland) (ポスター掲示 6/1-6/2014, 発表 6/5/2014)

H. Kuroe, K. Aoki, T. Sato, R. Kino, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, I. Kawasaki, T. Kawamata, T. Suzuki, I. Watanabe, M. Matsuda, K. Kakurai, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki “Magnetic Properties in Multiferroic  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  Detected by Particle Beams” (LPBMS2013 8/29-31/2013) (発表日 8/29,30/2013 ポスター 掲示期間 8/29,30/2013 Tsukuba, Japan)

H. Kuroe, K. Aoki, T. Sato, R. Kino, H. Kuwahara, T. Sekine, M. Hase, I. Kawasaki, T.

Kawamata, T. Suzuki, I. Watanabe, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki “Muon spin spectroscopy in multiferroic  $(\text{Cu,Zn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (USM2013 8/9-12/2013 Matsue, Japan) (発表日 8/9-12/2013 ポスター 掲示期間 8/9.11/2013 Matsue, Japan) (ポスター 受賞)

Y. Kohama, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Tokunaga, K. Kindo “Effect of Magnetic Field on the Novel Ground State of  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (SCES2013 8/5-9/2013 Tokyo, Japan) (発表日 8/8/2013)

T. Sato, K. Aoki, R. Kino, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki “Raman Scattering in  $(\text{Cu,Zn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (SCES2013 8/5-9/2013 Tokyo, Japan) (発表日 8/8/2013)

K. Aoki, R. Kino, T. Sato, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki “Magnetic Properties in Multiferroic  $(\text{Cu,Zn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (SCES2013 8/5-9/2013 Tokyo, Japan) (発表日 8/8/2013)

H. Kuroe, K. Aoki, R. Kino, T. Sato, H. Kuwahara, T. Sekine, T. Kihara, M. Akaki, Y. Kohama, M. Tokunaga, M. Hase, K. Takehana, H. Kitazawa, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki “Magnetic and Dielectric Properties in Multiferroic  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  under High Magnetic Field” (SCES2013 8/5-9/2013 Tokyo, Japan) (発表日 8/8/2013)

R. Itoh, T. Hosaka, T. Hasegawa, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito and H. Eisaki “Cross-correlation effects in multiferroic  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (ICM2012 7/8-13/2012 Busan, Korea) (発表日 7/9/2012)

H. Kuroe\*, R. Kino, R. Itoh, T. Hosaka, T. Hasegawa, T. Sekine, T. Kihara, M. Tokunaga, M. Hase, K. Takehana, H. Kitazawa, K. Oka, T. Ito and H. Eisaki “High field phase diagram in multiferroic  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (ICM2012 7/8-13/2012 Busan, Korea) (発表日 7/9/2012)

H. Kuroe, K. Aoki, R. Itoh, T. Hosaka, T. Hasegawa, S. Hachiuma, M. Akaki, H. Kuwahara, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito and H. Eisaki “Zn-substitution effects in multiferroic  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (ICM2012 7/8-13/2012 Busan, Korea) (発表日 7/9/2012)

T. Hosaka, S. Hachiuma, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Fuzisawa, S. Okubo and H. Ohta “Magnetic and Electric Properties in the Distorted Tetrahedral Spin Chain System  $\text{Cu}_3\text{MoO}_9$ ” (LT26 8/10-17/2011 Beijing, China) (発表日 8/11/2011)

H. Kuroe, N. Takami, M. Niwa, T. Sekine, Matsumoto, F. Yamada, H. Tanaka and K. Takemura “Longitudinal Magnetic Excitation in  $\text{KCuCl}_3$  Studied by Raman Scattering under Hydrostatic Pressures” (LT26 8/10-17/2011

Beijing, China) (発表日 8/12/2011)

K. Misoka, K. Doi, T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Goto, T. Sekine, T. Sasaki, M. Hase, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki ”Cu-NMR study on dimer-chain complex quantum spin system  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” (LT26 8/10-17/2011 Beijing, China) (発表日 8/11/2011)

国内学会 ( 3 5 件 ) は省略。

〔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〕

日本語による解説記事

黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司, “マルチフェロイック物質  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ”, 固体物理 47, 33 (2012).

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

黒江 晴彦 (KUROE Haruhiko)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 40296885

### (2)研究分担者

#### (3)連携研究者

関根 智幸 (SEKINE Tomoyuki)

上智大学・理工学部・名誉教授

研究者番号 : 60110722

田中 秀数 (TANAKA Hidekazu)

東京工業大学・理学部・教授

研究者番号 : 80188325

松本 正茂 (MATSUMOTO Masashige)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号 : 20281058

益田 隆嗣 (MASUDA Takatsugu)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号 : 90313014

竹村 謙一 (TAKEMURA Kenichi)

物質材料研究機構・ナノ物質ラボ・主席研究員

研究者番号 : 20171671

長谷 正司 (HASE Masashi)

物質材料研究機構・量子ビームセンター・主席研究員