

整理番号	H28-J-135	報告者氏名	山内 一宏
------	-----------	-------	-------

研究課題名

ハニカム格子磁性体におけるフラストレーションに起因する新奇磁気現象の探索

<代表研究者> 機関名： 佐賀大学 職名：准教授 氏名：山内 一宏

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

フラストレート磁性体と呼ばれる一連の物質では、磁気モーメント間の相互作用の競合により磁気秩序が抑制され（フラストレーション効果）、磁気モーメントが強く相互作用しながらも磁気秩序が現れないスピン液体状態が出現すると考えられている。スピン液体を示す物質の探索は、主に磁性元素が作る二次元三角格子、二次元カゴメ構造、パイロクロア構造を持つ物質を中心に行われてきたが、最近ハニカム構造を示す物質に注目が集まっている。最隣接する磁気モーメントの間に通常の交換相互作用が働く場合、ハニカム磁性体ではフラストレーション効果は表れない。しかし、次近接の磁気モーメントとの交換相互作用が働く場合、Kitaev 型相互作用と呼ばれる新しい相互作用が働く場合にはフラストレーション効果が生じ、スピン液体状態が基底状態となる。

ハニカム磁性体 α - RuCl_3 は、Kitaev 型相互作用が働いていると期待されている物質である。その他の相互作用の影響で、基底状態はスピン液体ではなく磁気秩序状態だが、そのスピン構造を知ることによって、この系で働く Kitaev 相互作用が強磁性的か反強磁性的かを知ることができる。スピン構造を決定するため、中性子回折実験がいくつかの研究グループによって行われたが、磁気モーメントの方向は不明であった。

我々は α - RuCl_3 のスピン構造を明らかにするため、単結晶を用いてミュオンスピン回転/緩和実験を行った。その結果、磁気秩序状態において磁気モーメントがハニカム面から 35° 傾いていることを明らかにした。この結果は、強磁性的な Kitaev 型相互作用が働いていることを示唆している。これらの成果を4件の学会等において発表した。また、この成果を論文としてまとめ、査読付き学術論文として Physical Review B に掲載された。

また、ハニカム磁性体 $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は、フラストレート磁性やBerezinsky-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移的振る舞いが期待される興味深い磁性体である。我々は、 $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) の多結晶試料の合成を行い、X線回折、磁化率、ミュオンスピン回転/緩和実験を行った。その結果、磁気秩序状態において残留磁気揺らぎが観測された。この結果は、 $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ が新たなハニカム格子を持つフラストレート磁性体もしくは BKT 転移を示す磁性体である可能性があることを示唆している。この結果を1件の学会発表として報告した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

査読付き学術論文

“Local spin structure of the α -RuCl₃ honeycomb-lattice magnet observed via muon spin rotation/relaxation”

I. Yamauchi, M. Hiraishi, H. Okabe, S. Takeshita, A. Koda, K. M. Kojima, R. Kadono, and H. Tanaka

Physical Review B **97**, 134410 (2018).

国際学会発表

口頭発表

” Local spin structure of the honeycomb lattice magnet α -RuCl₃ ”

I. Yamauchi, M. Hiraishi, H. Okabe, S. Takeshita, A. Koda, K. M. Kojima, R. Kadono, and H. Tanaka

The 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance, June, 2017, Hokkaido, Japan

ポスター発表

” Magnetic ordering in the honeycomb lattice magnet α -RuCl₃ observed via muon spin rotation/relaxation”

I. Yamauchi, M. Hiraishi, H. Okabe, S. Takeshita, A. Koda, K. M. Kojima, R. Kadono, and H. Tanaka

The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2017, July, 2017, Prague, Czech Republic

国内学会発表

口頭発表

” ハニカム格子磁性体 α -RuCl₃の磁気秩序 ”

山内一宏, 平石雅俊, 岡部博孝, 竹下聡史, 幸田章宏, 小嶋健児, 門野良典, 田中秀数
第 122 回日本物理学会九州支部例会 2016 年 12 月 福岡大学

口頭発表

” ミュオンスピン回転 / 緩和法で見たハニカム格子磁性体 α -RuCl₃の磁気秩序 ”

山内一宏, 平石雅俊, 岡部博孝, 竹下聡史, 幸田章宏, 小嶋健児, 門野良典, 田中秀数
日本物理学会第 72 回年次大会 2017 年 3 月 大阪大学

口頭発表

“ミュオンスピン回転/緩和法で見たハニカム格子磁性体 BaNi₂V₂O₈の磁気秩序 ”

石橋大樹, **山内一宏**,
第 123 回日本物理学会九州支部例会 2017 年 12 月 鹿児島大学

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究課題 1 : ハニカム磁性体 α - RuCl_3

研究の目的 : ハニカム磁性体 α - RuCl_3 における Kitaev 型相互作用の決定

物質が示す磁性の起源は、物質を構成する原子、分子が不対電子を持ち、不対電子が持つ磁気モーメントが顕在化することに起因する。磁気モーメントの間に相互作用が働く場合には、物質の磁性は多くの粒子が絡んだ協力現象となり、低温では物質中の磁気モーメントが規則性を持って配列する磁気秩序状態が出現する（この配列をスピン構造という）。フラストレート磁性体と呼ばれる一連の物質は、磁気モーメント間の相互作用の競合により磁気秩序が抑制され（フラストレーション効果）、磁気モーメントが強く相互作用しながらも磁気秩序が現れないスピン液体状態が出現する。

スピン液体を示す物質の探索は、主に磁性元素が作る二次元三角格子、二次元カゴメ構造、パイロクロア構造を持つ物質を中心に行われてきたが、最近ハニカム構造を示す物質に注目が集まっている。最隣接する磁気モーメントの間に通常の交換相互作用が働く場合、ハニカム磁性体ではフラストレーション効果は表れない。しかし、Kitaev 型相互作用と呼ばれる新しい相互作用が働く場合にはスピン液体が出現する [1]。

α - RuCl_3 は、Kitaev 型相互作用が働いていると期待されているハニカム磁性体である。図 1-1 に、この物質の結晶構造を示す。磁気モーメントを持つ Ru^{3+} イオンが、 Cl^- イオンに八面体配位されている。また、その RuCl_6 八面体が辺共有して連なり、 Ru のハニカム面が ab 面に広がっている [2,3]。その他の相互作用のため、基底状態はスピン液体ではなく磁気秩序状態だが、そのスピン構造を知ることによって、この系で働く Kitaev 相互作用が強磁性的か反強磁性的かを知ることができる [4]。スピン構造を決定するために中性子回折実験がいくつかの研究グループによって行われたが、磁気モーメントの方向は不明であった。本研究では、 α - RuCl_3 単結晶を用いてミュオンスピン回転/緩和(μ SR)実験を行い、磁気モーメントの方向を決定し、Kitaev 型相互作用が強磁性的か反強磁性的かを明らかにする。

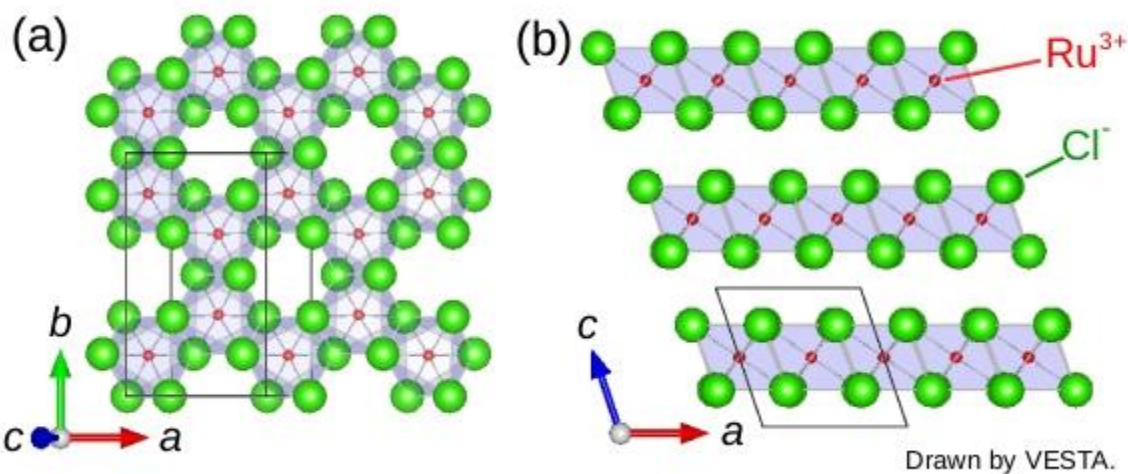


図 1-1. (a) ab 面に垂直、および、(b) b 軸方向から見た α - RuCl_3 の結晶構造。

結果と考察

1-1. ミュオンサイトの決定

μ SR は、物質にミュオンと呼ばれる素粒子を打ち込み、磁気モーメントが作る磁場の下でのミュオンの振る舞いを見ることで、磁気モーメントの様子を知る実験手段である。したがって、ミュオンが物質中のどの位置に止まったかを知ることが実験結果の解析において重要である。ミュオンは正電荷を持つ粒子なので、静電ポテンシャルの計算を行うことでミュオンサイトを予測することができる。我々は、第一原理計算を行い、結晶学的に異なる4つのミュオンサイトの候補を導いた。この4つのミュオンサイトを図1-2に示した。また、磁場を単結晶の様々な方向に加えて μ SR実験を行い、積層するハニカム面の面間にミュオンサイトが位置することを明らかにした。

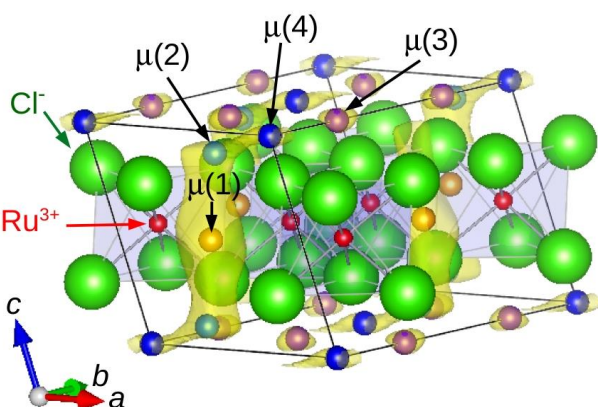


図1-2. 第一原理計算から得られた4つのミュオンサイト候補。

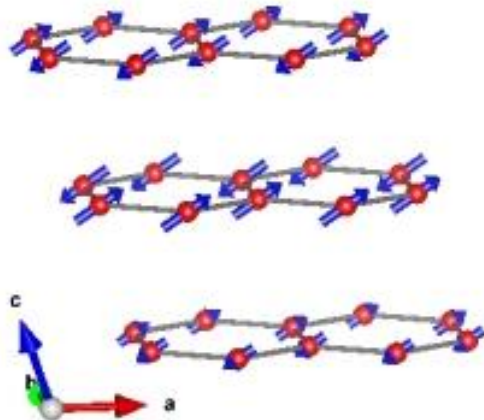


図1-3. 変調型ジグザグ型スピン構造。

1-2. 磁気モーメントの方向

磁気秩序状態において μ SR実験を行い、ミュオンサイト位置の磁場の大きさを測定した。中性子回折から提案された2種類のスピン構造を仮定してミュオンサイト位置の磁場を計算し、実験と比較したところ、スピン構造が図1-3に示したような変調ジグザグ型スピン構造と呼ばれるものであることが明らかになった。また、磁気モーメントの大きさは約 $0.6 \mu_B$ であった。これは、 Ru^{3+} の有効スピン $J_{\text{eff}} = 1/2$ から予想される $1 \mu_B$ から大きく縮んでおり、磁気秩序状態においても磁気揺らぎが残っていることを示している。また、磁気モーメントがハニカム面から約 35° 傾いていることがわかった。これは、強磁性的なKitaev相互作用の存在を示唆している。

1-3. 磁気揺らぎ

スピン液体に近い磁気秩序状態では、磁気秩序状態においても磁気モーメントがゆっくりと揺らいている場合がある。 μ SRは、そのような比較的遅い(約 $10^{-4} \sim 10^{-11}$ 秒)磁気揺らぎを観測することができる。磁気モーメントが縮んでいることから遅い磁気揺らぎの存在も期待されたが、上の時間範囲の磁気揺らぎは観測されなかった。これは早い磁気揺らぎの存在を示している。

参考文献1

- [1] A. Kitaev, Ann. Phys. (NY) **321**, 2 (2006)
- [2] R. D. Johnson *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 235119 (2015).
- [3] H. B. Cao *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 134423 (2016).
- [4] J. Chaloupka and G. Khaliullin Phys. Rev. B **94**, 064435 (2016).

研究課題 2 : ハニカム磁性体 $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

研究の目的 : $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の磁気秩序相における低エネルギー磁気励起の解明

約 40 年前、Berezinsky[1]および Kosterlitz と Thouless[2]は、二次元 XY スピン模型においてトポロジカル相転移 (BKT 転移) が生じることを独立に明らかにした。この BKT 転移は、転移温度 T_{BKT} 以上では、渦状の磁気励起が単独で動き回る状態にあるが、 T_{BKT} 以下では互いに逆向きの渦が結合した準長距離秩序への相転移である。BKT 転移は二次元 XY 模型における相転移として見出されたが、弱い面内異方性を持つ二次元ハイゼンベルグ型スピン模型において、反強磁性秩序と BKT 転移が生じるという理論的示唆もある [3]。

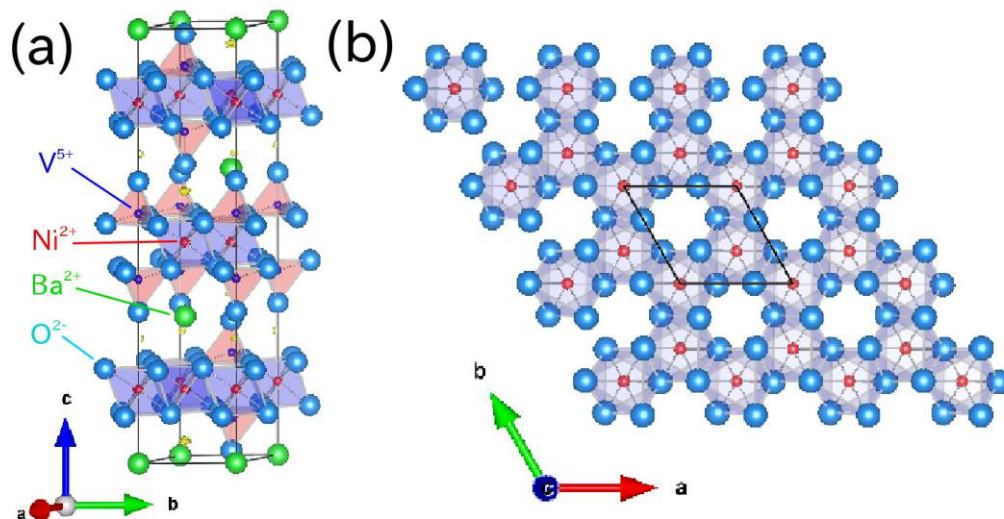


図 2-1. (a) $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の結晶構造。 (b) c 軸方向から見た NiO_6 面。

ハニカム磁性体 $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は、BKT 転移と磁気秩序転移が生じる可能性が指摘されている物質である。 $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は、図 2-1 に示したような六方晶 (空間群: $R\bar{3}$) の結晶構造を持ち、8 K まで構造相転移が無いことが確認されている [4]。 Ni^{2+} (スピン $S = 1$) が酸素に八面体配位された NiO_6 八面体が稜共有することで、 $S = 1$ のハニカム構造を形成している。ハニカム層は非磁性の Ba^{2+} と VO_4 四面体の層で分離されているため、面間のスピン間相互作用は弱いと考えられている。磁化率の温度依存性は 150 K 付近で幅の広いピークを持ち低次元磁性体によく見られる振る舞いを示す。また、100 K 以下で磁化率に異方性が生じることから、100 K 付近で二次元ハイゼンベルグ磁性体から二次元 XY 磁性体へとクロスオーバーすると考えられている。磁気秩序温度 $T_N \sim 50$ K において反強磁性秩序を示すことが中性子回折から明らかにされているが、 T_N における比熱の異常は弱く、エントロピーが広い温度範囲にかけて失われている。また、磁気秩序状態における磁気モーメントの大きさが約 $1.6\mu_B$ と $S = 1$ で予想される $2\mu_B$ から縮んでいる。また、BKT 転移では、スピンの相関長 ξ が高温から T_{BKT} に向かって、

$$\xi(T) = \xi_0 \varepsilon \xi \pi [\beta / (T/T_{\text{BKT}} - 1)]^{1/2},$$

と表せる指数関数的な振る舞いを示すことが知られている [5]。核磁気共鳴や電子スピン共鳴の実験から決定した ξ が、 T_N 以上で指数関数的な温度依存性を示すことが示されており、BKT 転移の可能性が示唆されている [6,7]。

このように興味深い磁気秩序相の存在が提案されている $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ だが、磁気秩序相における低エネルギー磁気励起に関する実験データは無い。本研究では、 $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の多結晶試料を合成し、 μSR 法を用いて $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の低エネルギー磁気励起を明らかにすることが目的である。

結果と考察

本研究では、固相反応法を用いて $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ および $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ ($x = 0.05, 0.10$) の多結晶試料を合成した。合成した試料は、X線回折により単相であることを確認した。また、磁化率測定を行ったところ、先行研究と同様な温度依存性を示すことを確認した。 μSR 実験は、J-PARC の物質生命科学実験施設にある S1 ビームラインにて行った。

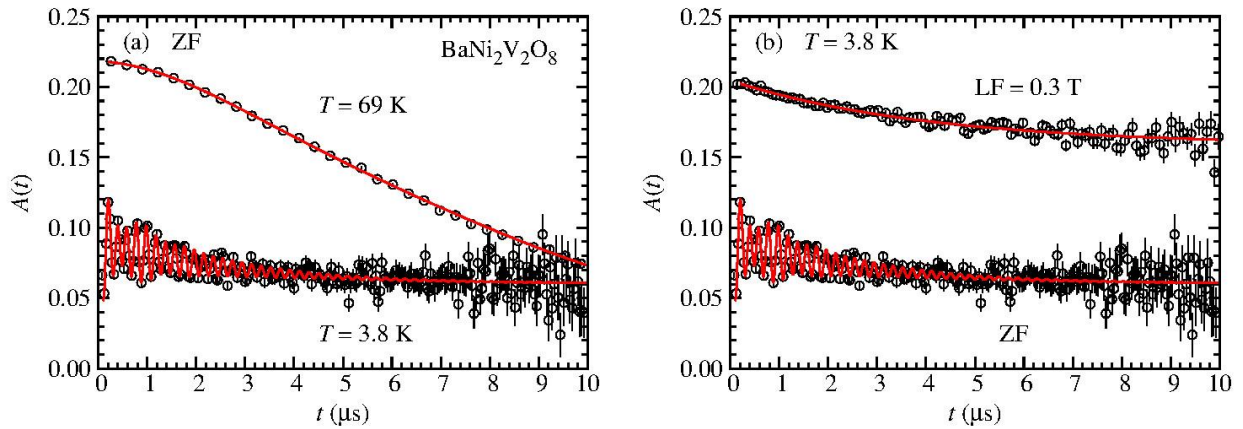


図 2-2. $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の (a) 69 K (常磁性状態) および 3.8 K (反強磁性秩序状態) における ZF- μSR スペクトル。 (b) 3.8 K で測定した ZF および LF = 0.3 T における μSR スペクトル。

図 2-2(a) は、常磁性状態の 69 K および反強磁性秩序状態の 3.8 K における $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ のゼロ磁場 (ZF)- μSR スペクトルである。常磁性状態では、Kubo-Toyabe 型の緩やかに緩和するスペクトルが見られているが、反強磁性秩序状態ではスペクトルに振動が見えた。これは、 $T_N \sim 50$ K 以下において磁気秩序が生じていることを示している。また、振動成分と共に指数関数型の緩和が観測された。

ZF- μSR スペクトルで見られた指数関数型の緩和の原因としては、(1) 物質中の磁気モーメントがランダムな方向を向いて凍結したランダム磁性が生じていること、もしくは、(2) 磁気モーメントが MHz~GHz 程度の遅い揺らぎを示していることの 2 つが考えられる。どちらの原因による緩和かを明らかにするには、ミュオンビームのスピンの偏極方向に平行に磁場を加えて行う縦磁場 (LF)- μSR 実験が有効である。(1) の静的なランダム磁性による緩和は LF により抑制されるが、(2) の磁気揺らぎによる緩和は抑制されないからである。図 2-2(b) は、3.8 K で測定した、ZF および LF = 0.3 T における μSR スペクトルである。指数関数型の緩和が LF = 0.3 T においても残っており、この緩和が磁気揺らぎによるものであることを示している。

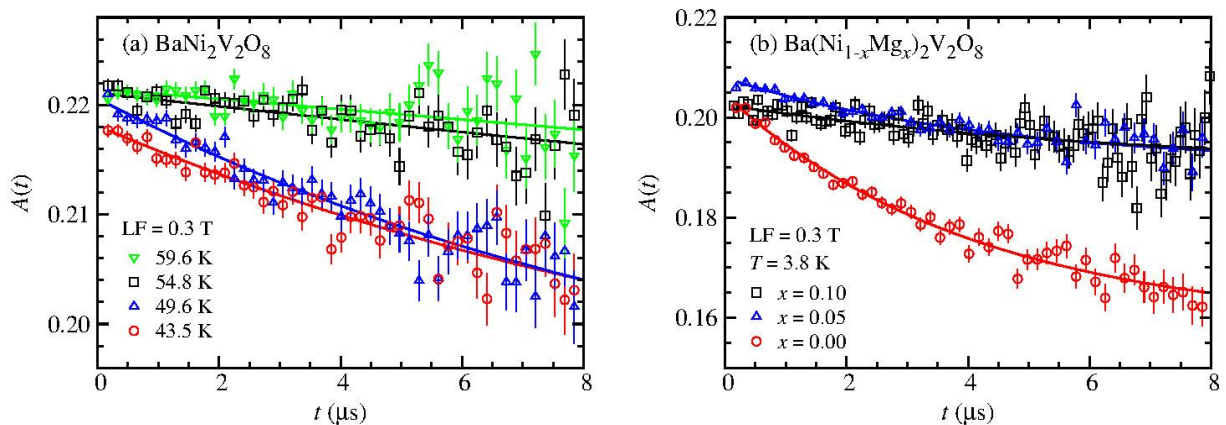


図 2-3. (a) $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の $T_N \sim 50$ K 付近で測定した LF = 0.3 T における LF- μSR スペクトル。 (b) 3.8 K, LF = 0.3 T において測定した $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) の LF- μSR スペクトル。

物質中の不純物や欠陥は、低温まで磁気揺らぎを示す自由な磁気モーメントを作る。観測された磁気揺らぎも、このような不純物や欠陥に由来するものである可能性がある。もし、観測された指数関数的な緩和がこのような磁気モーメントに由来するものであれば、緩和率の温度依存性に T_N において異常は見られないはずである。図 2-3(a) は、 $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の磁気秩序温度付近における LF- μ SR スペクトルである。59.6 K, 54.8 K におけるスペクトルには指数関数的な緩和は見えないが、49.6 K, 43.5 K におけるスペクトルでは緩和が見えていることがわかる。これは、指数関数的な緩和が $T_N \sim 50$ K 以下から見え始めることを示す。

また、指数関数的な緩和が不純物や欠陥によるものであれば、磁気モーメントを担う Ni^{2+} の一部を非磁性イオンに置き換え、不純物を導入すれば指数関数的な緩和は増強されるはずである。図 2-3(b) は、 Ni^{2+} の一部を非磁性の Mg^{2+} に置換した $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{V}_2\text{O}_8$ ($x=0, 0.05, 0.10$, $x=0$ が $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ に対応する) の 3.8 K における LF- μ SR スペクトルである。 $x=0$ のスペクトルは大きな指数関数的な緩和を示すのに対し、 $x=0.05, 0.10$ のスペクトルは、緩やかな緩和を示すにとどまっている。これは、不純物を導入することで磁気揺らぎが抑制されていることを示す。磁気秩序相における遅い磁気揺らぎは、不純物や欠陥に由来するものではなく、この物質の磁気秩序状態に本質的に備わったものである。

このような遅い磁気揺らぎの起源としては、BKT 転移的な振る舞いとの関連が考えられる。加えて、ハニカム磁性体は次近接相互作用まで考えるとフラストレーション効果の出現が期待される。どちらに起因するかは現時点では明らかではない。現在この遅い磁気揺らぎの起源を考察中である。

参考文献 2

- [1] V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP **34**, 610 (1972).
- [2] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. **C6**, 1181 (1973).
- [3] A. Cuccoli *et al.*, Phys. Rev. B, **67**, 104414 (2003); J. Magn. Magn. Mater., **272-276**, e651 (2004).
- [4] N. Rogado, *et al.*, Phys. Rev. B, **65**, 144443 (2002).
- [5] J. M. Kosterlitz, J. Phys. **C7**, 1046 (1974).
- [6] M. Heinrich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 137601 (2003).
- [7] D. Waibel *et al.*, Phys. Rev. B, **91**, 214412 (2015).