スピン 1/2 三角格子反強磁性体 $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ の非弾性中性子散乱

飯田 一樹

(総合科学研究機構 中性子科学センター)

Triangular Lattice Antiferromagnet $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ by Inelastic Neutron Scattering

Kazuki Iida

Neutron Science and Technology Center, CROSS

ABSTRACT

$\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ ($A = \text{In}$ or Sc) is a molecular based spin-1/2 triangular lattice system where spin-1/2 Mo_3O_{13} clusters in place of Mo ions form the uniform triangular lattice. Their ground states are different according to the A site. $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ undergoes conventional 120° long-range magnetic order below $T_N = 12$ K whereas isomorphous $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ exhibits no long-range magnetic order down to 0.5 K. Here, we report exotic magnetisms in $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ investigated by inelastic neutron scattering (INS) using polycrystalline samples. $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ show completely different INS spectra, representing their different ground states. $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ exhibits spin wave excitation which is quantitatively described by the nearest neighbor anisotropic Heisenberg model based on the 120° spin structure. In contrast, $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ undergoes short-range magnetic order below 4 K with quantum-spin-liquid-like magnetic fluctuations down to the base temperature. Origin of the different ground states is discussed in terms of anisotropies of crystal structures and magnetic interactions.

Keywords: *Molecular magnet, Spin-1/2 triangular lattice, Inelastic neutron scattering*

1. スピン 1/2 三角格子反強磁性体 $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$

幾何学的フラストレーションの研究分野における最大の目標は量子スピン液体の理解であると言える。量子スピン液体状態は超伝導状態と同様にマクロスコピックな量子状態が実現していると考えられており、理論的・実験的に盛んに研究されている[1]。

そのような幾何学的フラストレーションの分野において、スピン 1/2 三角格子反強磁性体は最もよく研究されてきたモデルである。しかしながら歪みのないスピン 1/2 三角格子反強磁性体の合成に成功したのは 2010 年頃からであり、古くからのテーマであるにも関わらず、現在でも盛んに研究されている。スピン 1/2 三角格子反強磁性体の磁気基底状態は 120° 構造の反強磁性長距離秩序である[2]。一方、次近接相互作用等が加わると量子スピン液体が発現しうることが理論的に予想されている[3]。したがって、スピン 1/2 三角格子反強磁性体モデル物質の磁気基底状態を実験的に決定することは、幾何学的フラストレーションの観点から非常に重要である。

近年、幾何学的フラストレーションの分野においてクラスター磁性体が注目を集めている。クラスター磁性体ではクラスターが分子軌道を形成す

るため、磁性イオン毎ではなくクラスター毎にスピンの持つ。一部のクラスター磁性体では、その磁気クラスターが三角格子等の幾何学的フラストレート格子を形成している。そしてクラスター磁性体では格子歪み等が起こりにくいことから、幾何学的フラストレーションの格好のモデル物質であると期待されている。そのようなクラスター磁性体の中で最も有名な物質は $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ である[4]。 $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ではスピン 1/2 を持つ Mo_3O_{13} クラスターが三角格子を形成している。 $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ では 100 K 以下で 2/3 のスピンの quench すると報告されており、この現象を説明するために様々な理論モデルが提案されている[4-6]。このように $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ は興味深い物性を示す一方で、Li サイトと Zn サイト間の disorder が存在するため[4]、物性の評価が困難である事が問題であった。

2015 年に新たなクラスター磁性体 $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ が報告された[7]。 $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ の結晶構造を Fig. 1(a) に示す。 $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ では、 $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と同様にスピン 1/2 を持つ Mo_3O_{13} クラスターが三角格子を形成している。 A サイトとして In もしくは Sc の物質が合成され、興味深いことにそれぞれ異なる基底状態が報告されている。 $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ は $T_N = 12$ K 以下で長距離磁気秩序を示し、NMR 測定から

120° 磁気構造が提案されている．一方 $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ は，キュリーワイス温度が $\theta_{\text{CW}} = -127$ K と大きいにもかかわらず 0.5 K まで長距離秩序を示さない．また磁化率において field cool と zero field cool で差がないことから基底状態はスピングラスではないと考えられる．さらにスピン 1/2 三角格子反強磁性体の量子スピン液体候補物質と同程度の大きさの，比熱の温度比例項を示し， $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ では量子スピン液体状態が実現していると期待される．従って， $\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$ ではスピン 1/2 三角格子反強磁性体で期待される主要な 2 つの磁気基底状態が，A サイトを変えることで実現していると期待できる．

このように $\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$ はスピン 1/2 三角格子反強磁性体のよいモデル物質であるが，基底状態は解明されていなかった．そこで $\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$ の興味深い磁性を調べるためにミュオンスピン緩和法と非弾性中性子散乱法を組み合わせさせて研究を行った [8]．ただし日本中性子科学会誌の記事であるので，ここでは主に非弾性中性子散乱の結果について記述する．

Fig. 1. (a) Crystal structure of $\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$. (b) Magnetic structure of $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$.

2. 4SEASONS における実験条件

$\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ と $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ の非弾性中性子散乱実験を J-PARC 物質・生命科学実験施設に設置されているチョッパー分光器 4SEASONS (BL01) を用いて行った [9,10]． $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ では T_N 前後での測定を， $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ では 0.3 K から 40 K までの温度領域で測定を行った．この記事で示すのは， $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ に関して $E_i = 11.9$ meV， $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ に

関して $E_i = 10.3$ meV によるデータである．Fermi チョッパーの回転数はそれぞれ 350 Hz と 250 Hz であり，弾性散乱位置でのエネルギー分解能は 0.41 meV と 0.40 meV であった．また，線形スピン波の計算ではエネルギー分解能 [11] を convolution してある．

3. $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ の非弾性中性子散乱

$\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ は $T_N = 12$ K 以下で長距離磁気秩序を示す．4.6 K での弾性散乱を測定すると， $Q = 0.719(1) \text{ \AA}^{-1}$ に磁気反射が観測された．逆格子単位で表記すると $(1/3, 1/3, 0)$ となり，磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (1/3, 1/3, 0)$ で記述できる．よって $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ の磁気構造は Fig. 1(b) に示したように，スピン 1/2 三角格子反強磁性体で期待される 120° 構造であることが分かった．またモーメントサイズは $0.51(3) \mu_B$ である．スピン 1/2 三角格子反強磁性体のモーメントサイズは，スピン 1/2 の理想値より 59% 縮んでいると理論的に予想されている [12]． $g=2$ とすると， $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ ではモーメントサイズが理想値より 49% 縮んでいることになる．従って $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ のモーメントは幾何学的フラストレーションや量子揺らぎによる効果で縮んでいる事が分かった．

$\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ のスピンハミルトニアンを決定するために非弾性中性子散乱スペクトルを調べた． $Q = (1/3, 1/3, 0)$ の磁気反射を中心とした，分散を持つスピン波励起が観測された [Fig. 2(a)]．上述のように $\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$ では Mo_3O_{13} クラスタがスピン 1/2 を持っている．つまり 3 つの Mo イオンが電子を共有しており，スピンが他の磁性体と比べて空間的に広がった結果 magnetic form factor が鋭く減衰する [13]．観測されたスピン波励起の散乱強度が左右非対称なのはそのためである [Fig. 2(a)]．一方，Fig. 2(c) で示したように磁気励起は T_N 以上ではギャップレスであるのに対し， T_N 以下で $\hbar\omega = 2.08(3)$ meV にピークを示すスピンギャップ的な振る舞いが観測された．これは磁気異方性の効果と考えられるが，スピン 1/2 の系では単イオンの異方性が存在しないことから，異方的な交換相互作用の存在が示唆される．

$\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ の磁性を理解するために半古典的な線形スピン波解析を行った．最近接の異方的交換相互作用からなる次のスピンハミルトニアンを仮定した．

$$\mathcal{H} = \alpha J \sum_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + \delta S_i^z S_j^z) \quad (1)$$

ここで α, J, δ はそれぞれ量子 renormalization 因子，最近接交換相互作用，異方性因子である． J は磁化率で見積もられた $J = 112$ K [7] を使用した．実験結果を計算結果により fitting することで， $\alpha = 0.56(1)$ と $\delta = 0.975(1)$ というパラメーターを得た．このパラメーターを用いたスピン波励起の計算結果は Fig. 2(b) に示してあり，実験結果をよく再現している． $\alpha < 1$ というのは負の量子

renormalization を示している. スピン 1/2 三角格子反強磁性体では負の量子 renormalization が現れることが理論的に予想されている[14]. 実際, 他のスピン 1/2 三角格子反強磁性体のモデル物質 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ においても, 負の量子 renormalization が観測されている[15]. 以上より, $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ において, 観測できた範囲の磁気励起は半古典的スピン波で理解しうることが分かった.

Fig. 2. Results on $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$. (a) Inelastic neutron scattering intensity map at 4.6 K. (b) Calculated inelastic neutron scattering intensity map at 4.6 K using the optimum parameters. Solid line shows the detector coverage boundary of 4SEASONS with $E_i = 11.9$ meV. (c) Energy spectra integrated over $Q = [0.69, 0.77] \text{\AA}^{-1}$ at 4.6 and 13.5 K.

4. $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ の非弾性中性子散乱

$\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ の弾性散乱を測定すると 0.3 K 以上では磁気反射は観測されなかった. また, 弾性散乱位置に diffuse scattering は観測されなかったが, Fig. 3(a)に示したように inelastic の領域で $Q \sim 0.7 \text{\AA}^{-1}$ を中心に diffuse scattering が観測された. 興味深いことにこの Q の値は $(1/3, 1/3, 0)$ に対応している. しかしながら $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ において観測された

Fig. 3. Results on $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$. (a) Inelastic neutron scattering intensity map at 0.3 K. (b) Dynamical spin susceptibilities at $Q = [0.6, 0.8] \text{\AA}^{-1}$ for 0.3, 10, 22, and 40 K. Solid lines are the fitting results by the quasielastic Lorentzian as described in the main text. (c) Temperature dependences of static spin susceptibility χ' (left scale) and relaxation rate Γ (right scale).

ような分散を持つスピン波励起ではなく, $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ ではエネルギーで Q の位置が変化しない連続励起が観測された. これは2つの物質で異なる磁気基底状態であることを示している. さらに $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ では高温でも Q の位置がほとんど変わらない連続励起が観測された. このような連続励起は量子スピン液体候補物質で一般的に観測されている[16,17].

$\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ で観測された連続励起を定量的に解析するために, 中性子散乱強度を動的スピン感受率(χ'')に変換した. いくつかの温度における, $Q = 0.7 \text{\AA}^{-1}$ での $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ の動的スピン感受率を Fig. 3(b)に示す. この動的スピン感受率を次の quasielastic Lorentzian で fitting した.

$$\chi''(\hbar\omega) = \chi'\hbar\omega\Gamma/[(\hbar\omega)^2 + \Gamma^2] \quad (2)$$

ここで χ' は static スピン感受率, Γ は動的スピン感受率のピーク位置である. 得られた χ' と Γ の温度依存性を Fig. 3(c)に示す. 温度を下げていくと, Γ は減少するが χ' は増大し, どちらも 4 K 以下で一定値となる. 特に興味深いのが低温で量子揺らぎの強さを示す χ' が一定値を示す事であり, これは最低温度まで量子揺らぎが観測された事に対応している. 非弾性中性子散乱で観測された量子揺らぎと定量的に consistent な磁気揺らぎはミュオンスピン緩和実験でも観測されている[8]. このような最低温度まで凍結しない量子揺らぎの存在は, 他の量子スピン液体候補物質でも観測されている[18,19]. また, Fig. 3(b)に示した fitting より, $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ で観測された量子スピン液体的な磁気励起がギャップレスであることも分かった.

$\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ で観測された量子スピン液体的な磁気励起を, 三角格子量子スピン液体を記述するために理論的に提案されている spinon Fermi surface モデルと比較する[20,21]. 三角格子系における spinon Fermi surface モデルでは以下の4つの特徴が報告されている. (1) 長距離磁気秩序を示さない. (2) 磁化率が低温で一定になる. (3) ギャップレスな磁気励起が観測される. (4) $\mathbf{Q}=(1/3, 1/3, 0)$ において磁気励起の強度が最大となる. 以上の特徴は全て $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ の磁気励起スペクトルにおいて観測されており, $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ の磁気励起は spinon Fermi surface モデルで説明しうることが分かった.

5. $\text{Li}_2\text{AlMo}_3\text{O}_8$ における磁気励起の比較

$\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ と $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ における異なる磁気基底状態の起源として, 磁気励起の異方性が挙げられる. どちらの物質でも $(1/3, 1/3, 0)$ に対応する $Q \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ を中心に磁気励起が観測された. しかしながら, $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ ではスピンギャップ的な磁気励起が観測されたのに対し, $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ ではギャップレスな磁気励起が観測された. 実際, 長距離磁気秩序を示すスピン 1/2 三角格子反強磁性体 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ ではスピンギャップ的な磁気励起が観測されたのに対し[22], 量子スピン液体候補物質であるスピン 1/2 三角格子反強磁性体 YbMgGaO_4 ではギャップレスな磁気励起が観測されている[16]. したがって $\text{Li}_2\text{AlMo}_3\text{O}_8$ との結果と合わせて, 磁気励起の異方性は一般的にスピン 1/2 三角格子反強磁性体の基底状態を決定している可能性が考えられる.

6. まとめ

$\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ と $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ の非弾性中性子散乱実験を行った. $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ の磁性は最近接の異方的な交換相互作用で理解できる. 一方, $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ では最低温度まで量子揺らぎが観測された. 異なる磁気基底状態の起源として磁気励起の異方性が考えられる.

謝辞

本研究の全ての関係者に改めて御礼申し上げます. 4SEASONS での非弾性中性子散乱実験は J-PARC MLF の課題番号 2016I0001, 2017A0004, 2017B0030, 2018I0001 で行われた.

参考文献

- [1] L. Savary and L. Balents, Rep. Prog. Phys. **80**, 016502 (2017).
- [2] D. A. FUSE and V. Elser, Phys. Rev. Lett. **60**, 2531-2534 (1988).
- [3] Y. Iqbal *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 144411 (2016).
- [4] J. P. Sheckelton *et al.*, Nat. Mater. **11**, 493-496 (2012).
- [5] R. Flint and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **111**, 217201 (2013).
- [6] G. Chen *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 245134 (2016).
- [7] Y. Haraguchi *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 014409 (2015).
- [8] K. Iida *et al.*, Sci. Rep. **9**, 1826 (2019).
- [9] R. Kajimoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SB025 (2011).
- [10] M. Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 093002 (2009).
- [11] K. Iida *et al.*, JPS Conf. Proc. **1**, 014016 (2014).
- [12] L. Capriotti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3899-3902 (1999).
- [13] M. Mourigal *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 027202 (2014).
- [14] O. A., Strykh *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 180403(R) (2006).
- [15] S. Ito *et al.*, Nat. Commun. **8**, 235 (2017).
- [16] J. A. M. Paddison *et al.*, Nat. Phys. **13**, 117-122 (2017).
- [17] B. Fåk *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 060402(R) (2017).
- [18] Y. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 097201 (2016).
- [19] J. A. Quilliam *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 214432 (2016).
- [20] S.-S. Lee and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **95**, 036403 (2005).
- [21] M. R. Norman and T. Micklitz, Phys. Rev. Lett. **102**, 067204 (2009).
- [22] J. Ma *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116**, 087201 (2016).