

論文の内容の要旨

論文題目 フラストレート磁性体の物質開発と創発的磁気励起の観測

氏名 大熊 隆太郎

1. 序論

固体中の物性を彩るのは種々の秩序と素励起である。素励起の中で代表的なものは秩序変数を空間的にゆっくりとねじった長波長のモードでありフォノンやマグノンなどが挙げられる。フラストレート磁性体ではそのような通常の素励起とは異なり、空間的に局在した少数のスピンからなるエキゾチックな励起状態が生じることがある。このような単一のスピンを超えた複合自由度からは新しい電磁場応答が期待できる一方で実験的な観測例は少ない。その原因の一つとしてこれまで研究されてきた物質系が酸化物であり、とりわけパイロクロア格子に偏っていることが原因であると考えられる。そこで水酸基がもたらす低い配位数によってユニークな格子を組む水酸化物磁性体に注目し物質開発を行った。その結果カゴメ格子反強磁性体であるCd-kapellasiteと四面体クラスター磁性体毒鉄鉱を見出し、非自明な局在自由度に由来した創発的な磁気励起を観測した。

2. $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体における多段磁化プラトーの観測

2.1. カゴメ格子反強磁性体の強磁場物性

カゴメ格子反強磁性体は点共有した正三角形からなる代表的なフラストレート磁性体である。最近になり無限系の磁化過程が計算され、磁化が $1/9, 1/3, 5/9, 7/9$ の値の時に磁化が量子化される磁化プラトーが現れることがわかり注目されている。特に $1/3, 5/9, 7/9$ の場合に生じる磁気構造はいずれもカゴメの六角形のループに存在するスピンがエンタングルしており周りのスピンは磁場方向に完全に偏極している状態だと予想されている。そのためカゴメ格子反強磁性体の強磁場下での磁性は、創発的に出現した六角形マグノンのモット転移という新しい量子現象を実現する可能性がある。

2.2. $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体Cd-kapellasite

カゴメ格子反強磁性体の磁化プラトーを実験的に観測することは容易ではない。理想的なカゴメ格子反強磁性体のモデル物質が限られていることや飽和磁場近傍の物性であるため強磁場を必要とすることが原因である。私は $\text{CdCu}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cd-kapellasite; CdK)に注目し、これが現時点で実験的に到達可能な200T以下の飽和磁場を持つ $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体であることを見出した。

2.3. ファラデー回転法によるCdKの強磁場磁化測定

100Tを超えるパルス超強磁場下での物性測定はコイルの破壊を伴うことから電磁ノイズの影響が顕著であるため実験例は少ない。CdKはカゴメ面方向の劈開性が強くクラックの少ない結晶を得ることができるためノイズに強いファラデー回転法による測定が可能である。実験により得られた偏光角の磁場変化を図1に示す。なお磁化の絶対値は60Tまで測定した磁化のデータとスケールさせることで求められる。磁化過程は160T程度から飽和しているふるまいが見られる。また5Kのデータにはプラトーのような異常が複数あり、6K、8Kのデータにもその名残があることがわかる。

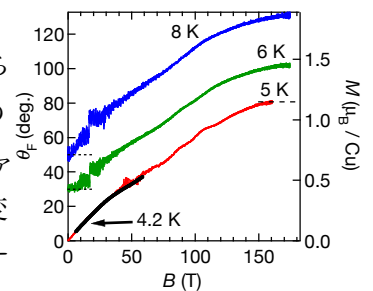


図1 各温度におけるファラデー回転角と磁化過程。

2.4. 磁化過程の解析

5Kの磁化過程において観測された異常が磁化プラトーとして解釈できるかを検討する。一般に磁化プラトーはマグノンの絶縁体相であるため格子に整合したスピン構造から生じる。そのため飽和磁化を M_S 、磁化プラトーにおける磁化の値を M 、ユニットセルに含まれるスピン量子数 S のサイト数を Q_{mag} とすると $Q_{\text{mag}}S(1 - M/M_S)$ が整数になる。この条件を頼りに磁化プラトーとして可能なユニットセル、および磁気構造を考えていく。磁化プラトーは有限温度では鈍ることが予想されるため、便宜的に磁化の磁場微分が極小値を取る磁場を磁化プラトーの中心磁場 B_k 、そこでの磁化をプラトー磁化 M_k として定義した。

図2aに示すように、プラトーが生じている磁場 $B_k(\text{T})$ 、磁化 $M_k(\mu_B/\text{Cu})$ 、 g 値2.33を用いて規格化した磁化 m_k の組はそれぞれ(47.6, 0.42, 0.37), (72.6, 0.59, 0.51), (95.3, 0.78, 0.68), (113.8, 0.94, 0.81), (121.6, 0.98, 0.85), (129.1, 1.04, 0.9), (139.7, 1.08, 0.94)である。この値に近い分数値と対応する磁気構造のユニットセルを図2bに示した。赤で示した数字は観測された値に近いと考えられる。もともと理論で予想されていた $Q_{\text{mag}} = 9$ のシリーズは磁化が1/3以外観測されておらず、むしろ12が全て観測されていることなどが特徴である。観測されたプラトーにおける磁気構造を考える。ここで六角形マグノンの結晶化がCdKにおいても生じていると仮定する。そのような磁気構造を作ることは可能であり例えば図2cのようなシリーズを考えることができる。理論では $Q_{\text{mag}} = 9$ に対応する六角形マグノンの最密充填構造しか予想されていなかったがCdKではむしろかなり離れた位置になるようにマグノンが結晶化しているという可能性を示唆している。

このような長距離の六角形マグノン結晶が現れた原因の一つとしてまず考えられるのは遠距離相互作用である。もし遠距離相互作用が存在していた場合六角形マグノン間には実行的な相互作用が働く。たとえば反強磁性の J_d が働いていた場合 $Q_{\text{mag}} = 12$ の位置が安定化するようにマグノン間に実行的な相互作用が働く。一方で強磁性な J_2 が働いている場合には $Q_{\text{mag}} = 9$ が不安定化する。しかしながら、ただ単純なスピンハミルトニアンでは遠距離相互作用はマグノンの局在化を阻害するため、六角形マグノンを安定化させる別の機構が必要である。そのような相互作用の候補としてはスピン格子結合が考

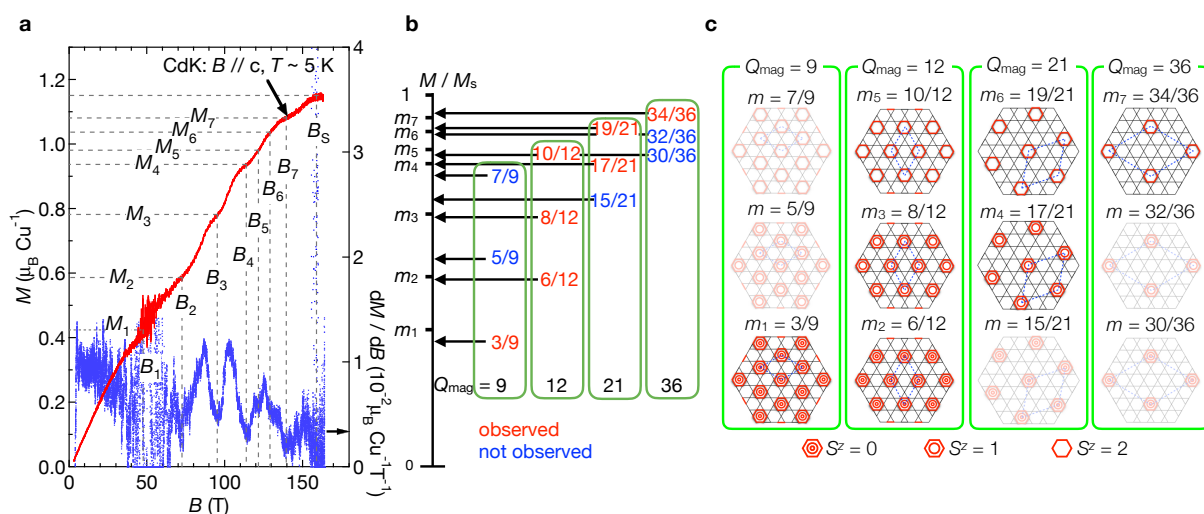


図2 **a**, 5Kにおける磁化過程(赤)と磁化微分(青)。 **b**, 観測されたプラトーにおける磁化と近い分数値。 **c**, 各プラトーにおいて生じている可能性のある六角形マグノンからなるスピン構造。薄くなっているのは観測されなかったもの。

えられる。六角形マグノンは局在励起であることから局所的に六角形が縮むことで、物質中には安定な励起として存在できるのではないかと考えられる。

2.5. 結論

初めて $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体の全磁化過程を観測し創発的な六角形マグノン結晶の形成による磁化プラトーとして解釈することが可能な磁気異常を発見した。

3. 正四面体クラスター磁性体における創発的二次元性

3.1. 単純立方格子四面体クラスター磁性体としての毒鉄鉱

3価の鉄イオンからなるクラスターが単純立方格子を組む物質の一つとして毒鉄鉱が知られている(図3)。このようなフラストレートしたユニットからなる磁性体はスピンの複合自由度に基づく局在励起といった新しい創発的磁気励起の舞台となる。今回水熱合成により粉末試料を合成し、磁化、比熱測定により基礎物性を評価した。また磁気秩序の詳細を探るため中性子散乱実験を行った。

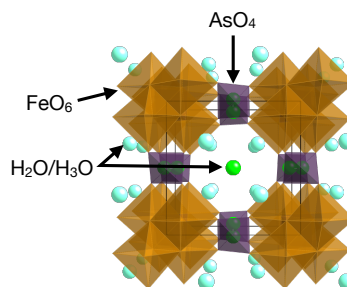


図3 毒鉄鉱の結晶構造

3.2. 毒鉄鉱における磁気秩序

基底状態の磁気構造を決定するため中性子弾性散乱実験を行った。10Kと1.6Kの強度差から求めた磁気ピークは $q = 0$ で指数付できた。磁気構造解析の結果 Γ_5 の既約表現に属する図4のような磁気構造が実現していることがわかった。この構造はcoplanarな構造であり正四面体内のジャロシンスキー守谷相互作用が特定の符号の場合に安定化することが知られている。驚くべきことに、秩序モーメントが $2.07\mu_B$ と $S = 5/2$ のフルモーメントから期待される $5\mu_B$ よりも大きく縮んでいる。これは通常古典的なスピンとして振る舞うと考えられるスピン5/2としては異常な振る舞いである。

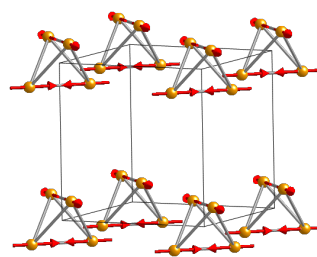


図4 $q = 0, \Gamma_5$ の磁気構造。

3.3. スピン波の観測

縮んだモーメントの起源を探るため非弾性散乱実験を行った。図5aに示すようにスピン波的な分散を持った励起を観測できた。また低エネルギーの E_i では図5bに示すように明瞭にギャップが開いている様子が見られた。図5cは磁化率から求めた J および J' と J に対して1%のDM相互作用を仮定した $q = 0, \Gamma_5$ からのスピン波の計算結果であり実験結果と比較的一致している事がわかる。これらの結果を踏まえると毒鉄鉱のダイナミクスは大まかには J, J' およびDM相互作用が働く系のスピン波として記述できることが分かる。しかしスピン波によるモーメントの縮小は20%程度であるため実験的に観測された大きなモーメントの縮みを説明するには線

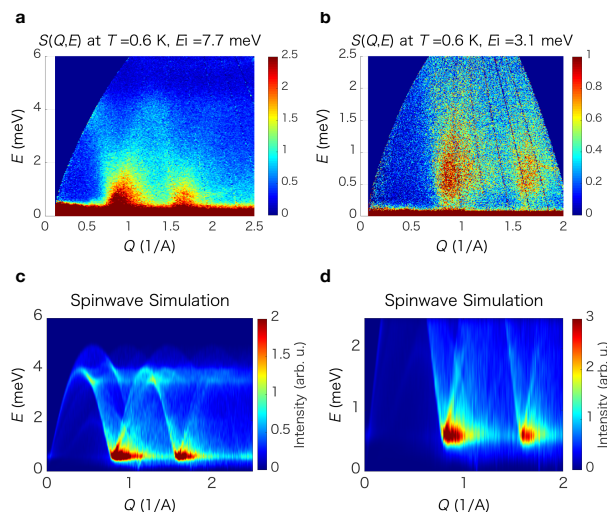


図5 $T = 0.6$ Kにおける動的構造因子の観測データと線形スピン波理論による計算データ。 **a**, $E_i = 7.7$ meVの実験データ。 **b**, $E_i = 3.1$ meVの実験データ。 **c**, $J = 10.9$ K, $J' = 2.9$ K, $DM = 0.01J$ の場合の $q = 0, \Gamma_5$ のスピン波の計算。 **d**, **c**を拡大したもの。

形スピン波を超えた効果が必要である。

3.4. 低次元的な散漫散乱の観測と起源

毒鉄鉱においてスピン波を超えたダイナミクスが存在することを示唆する結果が磁気散漫散乱の解析により得られた。図6aに $E_i = 7.7$ meVの $S(q, \omega)$ を低エネルギー -1.2 meV ~ 1.2 meVで積分した同時刻構造因子を示す。なお核反射としては50Kのデータを用い、各温度のデータから差し引いてある。転移温度以下で磁気ブラッグピークが現れるものの、散漫散乱自体の強度は非常に大きくほとんど変化していない。そのため秩序していないモーメントの大部分はこの散漫散乱に逃げていると考えられる。散漫散乱の特徴は $\{100\}$ 、 $\{200\}$ を中心とした左右非対称な裾を引いたピークになっていることである。このような左右非対称なブロードピークは低次元的な秩序による散乱で観測される。そこで二次元の有限の相関長を持っていると仮定してLe Bailフィットを行うと図6bに示すように非常によく非対称なピークを再現することが出来た。よって、散漫散乱は二次元の相関を反映していると考えられる。

立方晶であるにもかかわらず観測された2次元的な散漫散乱は $q = 0$ 、 Γ_5 の秩序が二次元磁性体としての性質を有していることに由来すると考えられる。図6cのようにスピンのxy面内に寝ている状況を考える。ある一枚のxy面にある四面体に注目する。z軸を中心としてこの面内にあるスピンを回転してもエネルギーは変化しない。これは層間の相互作用が四面体内でcollinearなスピンの和として記述されるため打ち消し合うからである。同様にx軸、y軸周りに回転させてもエネルギーは異方性がなければ変化しないことがわかる。

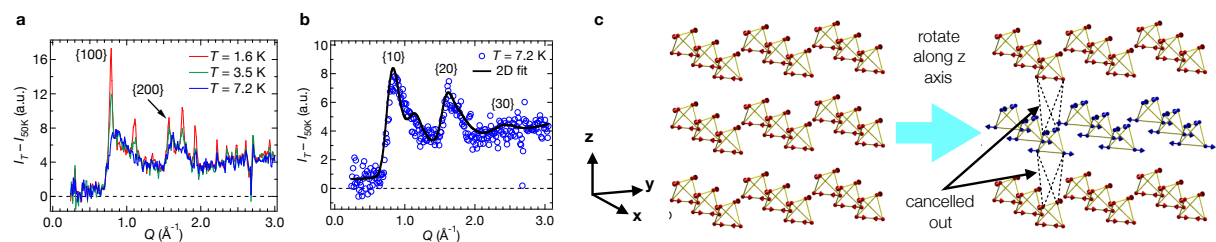


図6 **a**, 各温度における同時刻構造因子の温度依存性 **b**, 二次元的な秩序を仮定したLe Bail fit. **c**, 一様に揃った $q = 0$, Γ_5 の磁気構造から二次元的なゆらぎを導入する様子。

3.5. 結論と展望

毒鉄鉱が古典的なダイナミクスによって記述される正四面体クラスター磁性体であることを明らかにした。また基底状態には二次元的な低エネルギー励起が存在するために立方晶にもかかわらず二次元的な磁性を示すことを明らかにした。