

博士論文(要約)

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

大熊 隆太郎

1. はじめに
2. 局在スピン系
  - 2.1. スピン系とは
  - 2.2. 相転移と秩序
  - 2.3. 素励起
  - 2.4. 低次元系の特殊性
  - 2.5. スピンの量子性と秩序
    - 2.5.1. 強磁性ハイゼンベルグモデル
    - 2.5.2. 反強磁性ハイゼンベルグスピン鎖
    - 2.5.3. 正方格子上の反強磁性ハイゼンベルグモデル
  - 2.6. 幾何学的フラストレーション
    - 2.6.1. フラストレート系における秩序状態
    - 2.6.2. 三角格子反強磁性体
    - 2.6.3. パイロクロア格子反強磁性体
    - 2.6.4. 古典カゴメ格子反強磁性体
    - 2.6.5.  $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体
  - 2.7. 磁場中での量子磁性体のふるまい
    - 2.7.1. スピンの位相、粒子描像
    - 2.7.2. 強制強磁性状態におけるマグノン
    - 2.7.3. ダイマー物質におけるトリプロン
    - 2.7.4. シャストリーサザーランド格子におけるマグノンの局在非局在現象
3. 本研究の目的
4. 実験方法
  - 4.1. 水熱合成法について
  - 4.2. 水熱輸送法による単結晶育成
  - 4.3. 磁化・比熱測定
  - 4.4. X線回折による構造解析
  - 4.5. 中性子散乱実験
  - 4.6. 強磁場磁化測定
5. 水熱合成法による物質開発
  - 5.1. フラストレート磁性体の結晶化学
  - 5.2.  $\text{Cu}^{2+}\text{-Ba}^{2+}\text{-As}^{5+}$ 系の新物質
    - 5.2.1.  $\text{BaCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$
    - 5.2.2.  $\text{BaCu}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_2\text{Cl}$
    - 5.2.3.  $\text{Ba}_2\text{CuAs}_2\text{O}_7\text{OHCl}$
    - 5.2.4. まとめ
  - 5.3. アタカマ石関連物質
    - 5.3.1.  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
    - 5.3.2.  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6\text{Br}_2$
    - 5.3.3.  $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$
  - 5.4.  $\text{BaCo}_3(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$
  - 5.5.  $\text{Os}^{5+}$ を含む新物質
    - 5.5.1.  $\text{ZnOs}_3\text{Nd}_{3.75}\text{O}_{14}$
    - 5.5.2.  $\text{La}_5\text{Os}_3\text{ZnO}_{16}$
6. Cd-Kapellasiteの基底状態

- 6.1. Cd-Kapellasiteについて
- 6.2. 合成
  - 6.2.1. 先行研究
  - 6.2.2. バックトランスファー水熱輸送法
  - 6.2.3. 中性子実験用のサンプル合成
- 6.3. 磁化測定
  - 6.3.1. 磁化率
  - 6.3.2. 磁化過程
  - 6.3.3. 磁気トルク
- 6.4. 比熱
- 6.5. 中性子弾性散乱実験
  - 6.5.1. 結晶構造解析
  - 6.5.2. 磁気構造解析
- 6.6. 中性子非弾性散乱実験
- 6.7. 考察
  - 6.7.1. 磁気秩序の起源
  - 6.7.2. 自発磁化の起源
  - 6.7.3. 相互作用の推定
- 7. 強磁場におけるCdKの多段磁化プラトー
  - 7.1. カゴメ格子反強磁性体におけるマグノンの局在化
  - 7.2. 誘導法による測定
  - 7.3. ファラデー回転による全磁化過程の解明
    - 7.3.1. 光学スペクトル
    - 7.3.2. 実験データ
    - 7.3.3. 磁化への変換
    - 7.3.4. 温度依存性
    - 7.3.5. 磁化過程の解析
  - 7.4. 考察
    - 7.4.1. 数値計算との比較
    - 7.4.2. 磁化プラトーにおける磁気構造
    - 7.4.3. 超格子の起源-より大きなループの形成
    - 7.4.4. 超格子の起源-六角形マグノンの結晶化
    - 7.4.5. スピン格子結合による局在マグノンの安定化
    - 7.4.6. 超格子の起源-遠距離相互作用の可能性
    - 7.4.7. 超格子の起源-遍歴マグノンと局在マグノンの相互作用
  - 7.5. まとめと展望
- 8. ハーバートスミサイトの強磁場実験
  - 8.1. ハーバートスミサイトについて
  - 8.2. ファラデー回転実験
  - 8.3. 考察
  - 8.4. 展望
- 9. 部分秩序型パイロクロア磁性体 $\text{ZnNd}_{3.75}\text{Os}_3\text{O}_{14}$ 
  - 9.1. カゴメ格子反強磁性体 $\text{Zn}_2\text{Ln}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln}$  = ランタノイド)

- 9.2. 合成
  - 9.2.1. 固相合成
  - 9.2.2. 高圧合成
  - 9.2.3. 水熱合成
- 9.3. 基礎物性
- 9.4. 考察
- 10. 二次元的磁性を示す立方晶磁性体毒鉄鉍
  - 10.1. フラストレートしたクラスター磁性体
    - 10.1.1. 毒鉄鉍
  - 10.2. 合成
    - 10.2.1. 粉末試料
    - 10.2.2. 単結晶試料
    - 10.2.3. 粉末X線回折実験
  - 10.3. 基礎物性
  - 10.4. メスバウアー分光測定
  - 10.5. 中性子弾性散乱実験
  - 10.6. 中性子非弾性散乱実験
  - 10.7. 基底状態とスピンハミルトニアン
    - 10.7.1. 実験結果のまとめ
    - 10.7.2. 磁気構造の起源
  - 10.8. 創発的二次元性とその起源
    - 10.8.1. 単結晶のスピン波のシミュレーション
    - 10.8.2. 同時刻相関関数の解析
    - 10.8.3. 粉末パターンと単結晶のデータの関係
    - 10.8.4. 二次元性の起源
  - 10.9. 隠れた一次元性と非線形励起の可能性
    - 10.9.1. 二次元面内のゆらぎ
    - 10.9.2. 孤立波励起の可能性
  - 10.10. まとめと展望
- 11. 総括
- 12. 謝辞

## 1. はじめに

自然科学の目的は未知の現象を発見しその原理を解明することである。特に物理学では物理現象に注目する。物理学では宇宙や生物、物質にいたる森羅万象は物理法則に支配されている。身の回りにある大半の現象は素粒子である電子と複合粒子である原子核の間に働く電磁力の結果によって引き起こされている。実際の世界と水素原子のシュレディンガー方程式との違いは非常に多くの原子が集まっていることである。そのため超伝導や強磁性といった劇的で複雑な現象が生じる。固体物理学では得に結晶を題材としてそこで起きうる物性の原理と解明を追求する。

劇的な現象はそれ自信が目標になる。銅酸化物における高温超伝導や二次元電子ガスにおける分数量子ホール効果はいずれも強く相関する電子が引き起こす現象である。このような電子の波動性と局在性という難しい問題にまともに向き合うことは困難であり、複雑な実際の物質中ではさまざまな要素が絡み合うことから何が本質かを見極めることは難しい。

強相関電子系において磁性絶縁体を調べる最も重要な動機は強く相関する粒子が引き起こす現象の本質を調べる上で自然が用意してくれた非常に理想的な舞台であるからである。まず系の問題設定を数学的に定式化できる。空間的に周期的に置かれたベクトルが双二次相互作用するというシンプルな設定である。単純ではあるものの非常に多くの要素が周期的に相互作用する場合になにが起きうるのかという問題を考える上ではミニマルなモデルといってもよい。これは理論的な取扱が容易であることを示し、実験的な観測量を非常に精度よく計算できる。また非常に多くの物質が存在するため、非常に多くの数値モデルを実現することが可能である。また中性子散乱により動的構造因子といった空間と時間にわたる微視的な物理量を直接観測することが可能であるため非常に精密にシステムの構造を知ることが出来る。

これまで物理学において重要な概念の多くは磁性体において提唱された。たとえば自発的対称性の破れの概念や相転移の概念などである。近年はトポロジと融合によりさらに進んできている。対称性によって守られたトポロジカル相などの概念も磁性体が初であることからこれからますます進んでいくと考えられる。

ではどのような物質を調べるべきか。新しい現象の背景には山程の既知の現象がある。短い人生において調べるに値する物質というのは限られている。固体化学という観点からはそのような”面白い”物質を見つけることが非常に重要である。よほどよく研究されている物質系でなければ、物質のハミルトニアンを事前に知りえないしそもそも何がおきるかわからないとするとこれは一種の勘ということになる。そこで頼りない結晶化学的な見地とある程度の勘をもって物質探索あるいは開発に取り組む。もしかするとこれまで人が探していない場所を掘ることで見つかるかもしれない。本研究で用いた水熱合成法は得られる物質のネットワークのユニークさという観点から非常によい手法である。

本研究では新しい物理現象につながるような系としてフラストレート磁性体の合成に着手した。数多の失敗を経て特殊な素励起が新しい量子状態につながっているような物質を発見することができた。

## 2. 局在スピンの系

### 2.1. スピン系とは

物質の磁石としての性質は主に電子の角運動量から生じている。電子角運動量にはスピンと軌道の自由度がある。本研究で扱う化合物では結晶場によって軌道縮退が解け、軌道角運動量の自由度が凍結している。そのためあらわな自由度はスピンだけである。

絶縁性の磁性体においてスピンは磁性サイト $\mathbf{r}$ に止まっており半整数のスピン量子数 $S$ を有する演算子 $S_r$ を用いて表される。ここで $\mathbf{r}$ は周期的な格子を形成している。スピン $S_r$ の間に相互作用が働く多体系において何が起きるかを考えるのがスピン系という学問である。ここで局在磁性のモデルを考える上での基本的な事柄を整理しておく。

#### スピン角運動量の性質

交換関係 $S_r \times S_r = iS_r$

固有状態 $S_r^z |S, m\rangle = m |S, m\rangle$

#### スピン角運動量の大きさと量子性

$S=1/2$ の孤立スピンの状態は量子化軸に対して上向きか下向きかという状態の重ね合わせとして表現される典型的な量子系である。スピン量子数が大きくなるとスピンの各成分は連続的な固有状態を持つようになる。そのため $S \rightarrow \infty$ でのスピンは古典的な長さ $S$ のベクトルとみなされる。典型的には $S=1/2, 1$ を量子スピン、 $S>1$ を古典スピンと考えられる。

#### スピンの異方性

結晶中ではスピン軌道相互作用があるため磁性を記述するハミルトニアンは程度の差はあれ、必ず異方性を持っている。特に $S>1/2$ のスピンにはシングレイオン異方性とよばれる $D(S_i^z)^2 + E\{(S_i^x)^2 - (S_i^y)^2\}$ の形のオンサイトの異方性が存在し $D, E$ の符号に応じてXY型とイジング型(と両方0のHeisenberg型)に分けられる。 $S=1/2$ の場合には $(S_i^x)^2 = 1/4$ となり定数になるためこの異方性は存在しない。

#### スピン間の相互作用

軌道縮退のない場合、スピン間の相互作用はHeisenberg型の相互作用 $JS_i \cdot S_j$ が支配的である。相互作用の微視的な起源はスピンに依存した電子の飛び移り積分である。そのため相互作用は距離の関数として指数関数的に減少する。実際の物質では最近接の相互作用に対して $n$ 次近接の相互作用が摂動的に働くと考えられることで十分な場合が多い。また実際の物質中のスピン間相互作用には必ず異方性が存在する。一般に相互作用は $JS_i \cdot S_j + S_i A_{ij} S_j + D_{ij} \cdot S_i \times S_j$ と書かれ、結晶の対称性によってその値が制限される。軌道縮退がない場合には対角成分 $J$ がもっとも大きな寄与をする。結晶の間に反転中心がない場合にはジャロシンスキー守谷相互作用が存在して次に大きな相互作用を与える。一般に次近接以上の相互作用では様々な電子のホッピングプロセスが介在するため異方性は小さくなると考えられる。

#### 相互作用の次元性

全ての物質は三次元系であるものの結晶構造により相互作用が異方性を有することがある。そのため擬似的に理想的な低次元系として扱うことでそのダイナミクスをうまく説明できることがある。

## 2.2. スピン系における秩序と相転移

磁性体における相転移を考える上で最も基本的な例が2次元強磁性イジングモデルである。ハミルトニアンは以下のように与えられる。

$$H = - \sum_{r \in \mathbb{N}^2} (S_r^z \cdot S_{r+\hat{x}}^z + S_r^z \cdot S_{r+\hat{y}}^z)$$

これは多体系の相転移を記述する数少ない「自然な」可解模型であり、 $\text{K}_2\text{CoF}_4$ などで実際に実現している<sup>1</sup>。ハミルトニアンは全てのスピンの符号を一齐に反転する操作 $S_i^z \rightarrow -S_i^z$ に対して不変である。このような群の構造を持つ変換を対称操作と呼び系が不変であることを対称性を持つという。今の場合対称操作はスピンの反転と恒等変換のみの可換な群であるため $\mathbb{Z}_2$ 対称性を持っているという。この系の温度相図は以下のようになっている。高温ではエントロピーの利得が大きいのでスピンは上下ランダムな方向を向いている。この状態は常磁性状態と呼ばれ、ハミルトニアンの対称性は破れていない。しかし温度を下げると $T = T_c$ 以下でスピンの向きが揃い全磁化の期待値 $M = \langle \sum_{r \in \mathbb{N}^2} S_r^z \rangle$ が有限の値をとる。そして絶対零度ではすべての

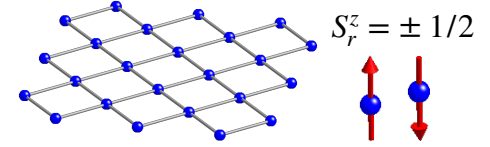


図2.2.1. 二次元イジングモデル。

スピンの向きが揃う。  $T_c$ 以下のスピン状態を時間反転すると磁化の向きが変化するので時間対称性は自発的に破れている。全磁化のように自発的な対称性の破れに伴ってノンゼロになる量を秩序変数と呼ぶ。エントロピーの飛びを伴う二次相転移では低温で対称性が破れた秩序相が存在し、高温相では対称性の高い無秩序相が存在する。より微視的な側面から見てみるために相関関数 $C(r) = \langle \sum_{r \in \mathbb{N}^2} S_r^z S_{r'+r}^z \rangle$ という量を導入

する。低温相では揃っていることを反映して一定値をとり $C(\infty) > 0$ 、高温相では $C(r) \sim \exp(-|r|/\xi)$ と有限の相関帳 $\xi$ を持った指数関数的な減衰をする。この相関帳は転移点に近づくに従って発散する傾向を示し、臨界点では $C(r) \sim r^{-d+2-\eta}$ と冪的な減衰をする。自発的な対称性の破れを伴う二次相転移点近傍での物理量のこのような振る舞いは極めて普遍的であり対称性や次元性といった少数のパラメータに依存すると考えられている。

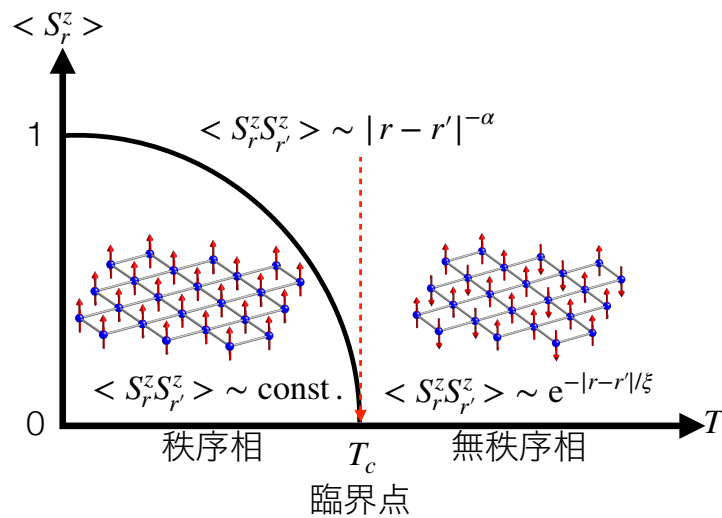


図2.2.2. 典型的な秩序無秩序型の二次相転移における温度相図。二次元イジングモデルの場合。

<sup>1</sup>L. Onsager Phys. Rev. 65 117 (1944). H. Ikeda and K. Hirakawa Solid State Commun. 14, 529 (1974).

## 2.3. 素励起

量子多体系の基底状態に続いて興味をもたれるのはその励起状態である。相転移によって秩序が生じた場合にはそれに伴って励起状態が生じる。フェルミ面を持たない絶縁体における低温での、つまり量子的なダイナミクスは素励起が担う。そこである秩序が生じた場合にどのような素励起が生じるかということは Nambu-Goldstone の定理という形でまとめられている<sup>2a,b</sup>。それによると連続的な対称性が破れて秩序が生じた場合、対称性を回復するような素励起が生じる。これは南部ゴールドストーンボソンと呼ばれ、長波長でエネルギーが0になるようなスピン0のボソンである。代表的なものは強磁性体におけるマグノンおよび結晶中のフォノンである。簡単のために  $S = 1/2$  の三次元立方格子に定義された Heisenberg 強磁性モデルを考える。

$$H = -J \sum_{\langle rr' \rangle} S_r \cdot S_{r'}$$

このハミルトニアンはスピンの相対的な角度に依存しているため  $S_r$  を一齐に同じ角度だけ回転しても変化しない。一方で基底状態である強磁性状態は回転対称性が破れている。そこでこの対称性を破った状態を壊すような状態が基底状態として現れる。そのような状態の候補は一つのスピンを強磁性状態  $|0\rangle$  から一つだけフリップした状態である。これは明らかに基底状態と直交しており  $S_r^- |0\rangle$  とかける。このような状態から

ブロッホ状態  $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_r e^{ik \cdot r} S_r^- |0\rangle$  をつくとエネルギー固有状態になることがわかる。

$$H |k\rangle = \left( -JS \sum_{\delta(r)} (e^{ik \cdot \delta(r)}) + E_0 \right) |k\rangle = \varepsilon(k) |k\rangle$$

$$\varepsilon(k) = 2JS(3 - \cos(ak_x) - \cos(ak_y) - \cos(ak_z)) = JSa^2 k^2 + O(k^4)$$

長波長  $k \rightarrow 0$  でエネルギーは0になっている。古典的な歳差運動をあらわす状態が

$|k, \phi\rangle = \prod_r (\cos \phi + e^{ik \cdot r} \sin \phi S_r^-) |0\rangle$  であることに注意すると歳差運動が小さい場合  $\phi \sim 0$  には

$|\theta, \phi\rangle = |0\rangle + \phi |k\rangle + O(\phi^2)$  となってブロッホ状態に対応付けることができる。

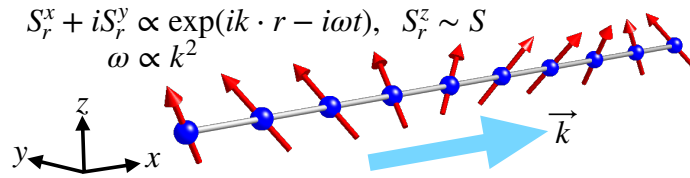


図2.3.1 強磁性マグノンが伝搬する様子。

この素励起によって低温における比熱や磁化の温度依存性などの物理量が説明できる。マグノンの数を  $N$ 、比熱をとするとボソンの分布関数になるため

$$N/V = \int_{[0, \pi/a]^3} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon(k)} - 1} \sim \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi^2} \frac{k^2}{e^{\beta JSa^2 k^2} - 1} \propto T^{3/2}$$

$$C_V/V = -\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{[0, \pi/a]^3} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\varepsilon(k)}{e^{\beta \varepsilon(k)} - 1} \sim -\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi^2} \frac{JSa^2 k^4}{e^{\beta JSa^2 k^2} - 1} \propto T^{3/2}$$

単純に考えるとマグノンの数がサイト数程度になる温度では磁気秩序は破綻する。そのため相転移が生じることが予想できる。自発的な対称性を破る相転移は一般に最低エネルギーを持つ波数の素励起がボース凝縮するという描像で理解することが可能である。また低次元の場合有限温度では上記の積分が発散するため磁気秩序は安定ではないことも予想される。

<sup>2a</sup>Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, Phys. Rev. 122, 345 (1961). <sup>b</sup>J. Goldstone, A. Salam, and S. Weinberg, Phys. Rev. 127, 965 (1962).



## 2.4. 低次元系の特殊性

一般に相転移は次元が高く、スピンの異方性が大きいほど起きやすい。d次元立方格子上の強磁性モデルについて代表的な異方性の場合有限温度相転移の有無は次のようになっている。丸が強磁性状態、×が高温相、△は強磁性ではない特殊な秩序状態である<sup>3</sup>。Mermin-Wagnerの定理によって連続的な対称性を持つ2次元以下の系では巨視的な対称性は破れない事がわかっている<sup>4</sup>。そのためXY、Heisenbergにかかわらず磁気秩序状態(強磁性状態)は実現しない。さらに短距離相互作用を持つ一次元系では局所的な対称性の破れをとまう相転移は有限温度では生じない。”普通の”相転移の有無については素励起であるマグノンが凝縮するかどうかを考えれば理解できる。一方で2次元XYモデルのように磁気秩序ではない特殊な相転移が生じる場合には異なる考え方が必要である<sup>5</sup>。それはトポロジカル欠陥による相転移である。トポロジカル欠陥を考えることでなぜ低次元系が秩序しにくいかをより直感的に捉えることができるという利点もある。

	Ising	XY	Heisenberg
1次元	×	×	×
2次元	○	△	×
3次元	○	○	○

表2.4.1. 各次元とスピンの異方性の強磁性モデルにおける有限温度相転移の有無。○は相転移があること、×は無いことを示す。2次元XYモデルでは対称性が破れない特殊な相転移が存在する。

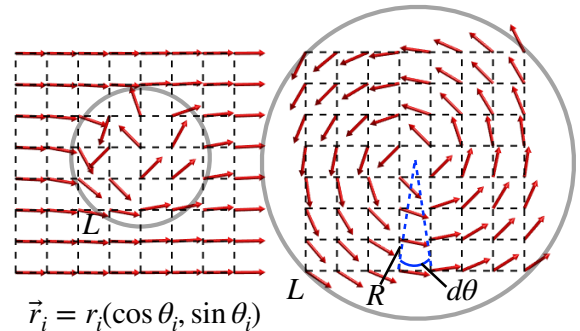


図2.4.1. 強磁性秩序のspin配置から渦が成長する様子。

2次元XYスピン系は次元性と異方性の狭間に存在することからBerezinsky Kosterlitz Thouless転移と呼ばれる渦の閉じ込めに関係した特殊な相転移を引き起こす。ハミルトニアンはXYスピンの向いている角度 $\theta_i$ を用いて $H = -JS^2 \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)$ である。このような対称性を持つ系では図のような渦がトポロジカル欠陥として存在する。この渦が巨視的なサイズまで成長して秩序状態を破壊するかどうかを自由エネルギーの観点から考える。

渦のサイズがある程度大きい場合ある半径 $R$ の円周上に存在する隣り合うスピンの向きの変化 $\theta_i - \theta_j$ は微小量 $d\theta \sim \tan d\theta = a/R$ と近似できる( $a$ は格子間隔)。渦は一周すると角度が $2\pi$ 変化するので円周上のスピンの数は $2\pi/d\theta$ である。そのため円周上の全スピンのエネルギーと基底状態である強磁性状態とのエネルギー差は $(2\pi/d\theta) \cdot JS^2(1 - \cos(d\theta))^2 \sim \pi JS^2 d\theta = \pi JS^2 a/R$ と半径の逆数で与えられる。

全ての $R$ について和を取るとサイズが $L$ の渦のエネルギーは $\int_a^L d(R/a) [\pi JS^2 a/R] = \pi JS^2 \ln(L/a)$ と

なる。一方でVortexの渦の位置の場合の数はサイト数 $(L/a)^2$ であたえられるため単独のエントロピーは $2k_B \ln(L/a)$ となる。ヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS < 0$ となる温度 $T = \pi JS^2 / 2k_B$ で単独の渦が大量に生成するような相転移が生じることが予想できる。この相転移がBKT転移であり、渦同士の相互作用を考えると転移温度以下では巻き方が逆の渦がペアで生成しているような相が実現する。そのため相関関数

<sup>3</sup> 中嶋貞雄 岩波講座 現代物理学の基礎 7 物性 II 素励起の物理 岩波書店 (1978).

<sup>4</sup> N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966).

<sup>5</sup> J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C 6, 1181 (1973).

はべき的に減衰する臨界相となっている。これはMermin Wagnerの定理によって通常の磁気秩序の発生が禁止されているためである。なおお高温は通常の常磁性状態である。強磁性体におけるトポロジカル欠陥やソリトンとその生成エネルギーのサイズ依存性をまとめた<sup>6</sup>。有限温度相転移の有無とドメインor欠陥の生成エネルギーのサイズ依存性が対応している事がわかる。

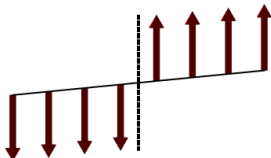
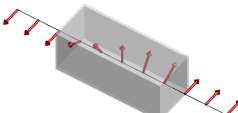
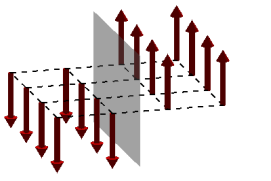
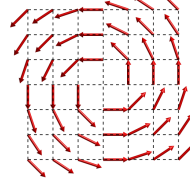
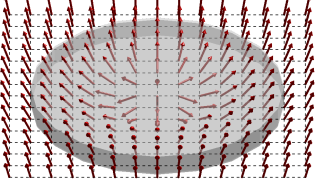
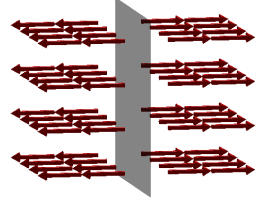
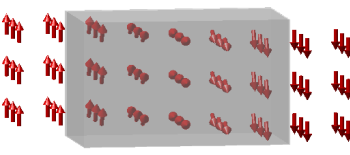
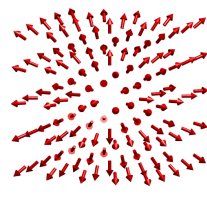
	Ising	XY	Heisenberg
1次元	$O(1)$ 	$O(L^{-1})$ 	$O(L^{-1})$ same as XY
2次元	$O(L)$ 	$O(\log(L))$ 	$O(1)$ 
3次元	$O(L^2)$ 	$O(L)$ 	$O(L)$ 

表2.4.2 トポロジカル欠陥とエネルギーのサイズ依存性。

## 2.5. スピンの量子性と秩序

量子磁性体において基底状態でどのような秩序状態が実現するかを考える。

### 2.5.1. 強磁性ハイゼンベルグモデル

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j$$

普通の物質を意識して $\langle ij \rangle$ は最近接のスピンの間で和にとるものとする。局所的な相互作用 $-S_i \cdot S_j$ を最小にする状態は古典系であれば同じ向き、量子系であれば合成スピンの最大になる配置である。合成スピンの最大の状態のうち2つは直積状態である。そのため全てのサイトのスピンの同じ向きを向いている強磁性状態が固有状態になり基底状態を与える。また明らかなように相互作用が強磁性であれば磁気的ネットワークの詳細によらず強磁性が安定になる。

### 2.5.2. 反強磁性ハイゼンベルグスピン鎖

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j$$

古典系の場合Neel状態と呼ばれるupとdownにした状態をならべることで最低エネルギーを作ることができる。これは一般にbipartiteと呼ばれる格子で成り立つ。量子系の場合局所的な相互作用が最小になるのは全スピンの0の状態である。これは量子的にもつれた状態であるため強磁性の場合のように単純に敷き詰めることはできない。単純なNeel状態は量子系の固有状態でないことを反映している。 $S = 1/2$ の場合には基底状態はギャップレスな励起を伴う臨界相になる一方で $S = 1$ の場合にはギャップフルな高温相が実現する<sup>7</sup>。磁気秩序がないということ自体は古典XY系からのアナロジーで考えると非対角項である $z$ 成分の相互

<sup>6</sup> A. Vilenkin, Phys. Rep. 121, 263 (1985).

<sup>7</sup> F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. 50, 1153 (1983).

作用により”ドメインが動ける”ようになったため量子的な無秩序相に入ったと考えられる。実際 $S = 1/2$ の場合相関関数は $\langle S_i \cdot S_j \rangle \sim (-1)^{i-j} |i-j|^{-\alpha}$ とほとんどNeel秩序した状態であるため<sup>8</sup>異常なのはむしろ $S = 1$ の場合である。このことを簡単に理解するためにはValence Bond 描像が有用である。

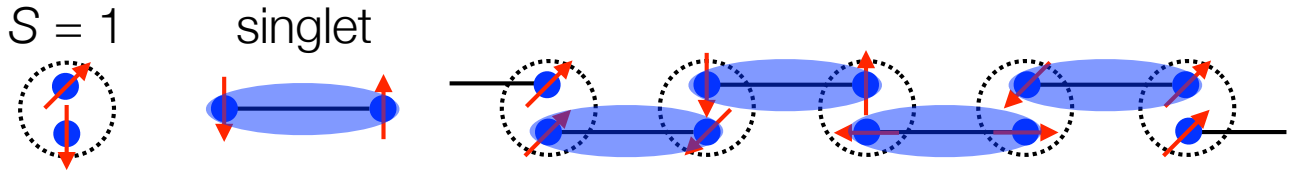


図2.5.2.1  $S = 1$  スピン鎖における Valence Bond Solid 状態。

図のように $S = 1$ のスピンを $S = 1/2$ のスピンの合成スピンと考える。この合成スピンの隣り合うサイトでsingletを形成することでVBSが実現する。この状態は局所的な対称性は破らないがstring秩序と呼ばれるグローバルな秩序を有する一種のスピ液体状態である。なお素励起については、 $S = 1/2$ の場合にはドメインに相当するspinonが、 $S = 1$ の場合にはsingletを壊して得られるmagnonが担う。

### 2.5.3. 正方格子上の反強磁性ハイゼンベルグモデル

スピン鎖と同様にNeel秩序はハミルトニアン固有状態でないため磁気秩序は不安定になる。しかし実際には $S = 1/2$ の場合であっても無限系ではネール秩序が生じることがわかっている<sup>9</sup>。量子ゆらぎは絶対零度における秩序したスピンの縮みとして観測される。一般に絶対零度において秩序が発生する場合、低エネルギーの性質は量子揺らぎによってくりこまれた相互作用に基づく半古典的なスピン波によって記述されることが考えられている<sup>10</sup>。また温度相転移などのダイナミクスについても定性的なふるまいは古典Heisenbergモデルと同様である。

<sup>8</sup> Bethe, Hans. "On the theory of metals, I. Eigenvalues and eigenfunctions of a linear chain of atoms." Selected Works Of Hans A Bethe: (With Commentary). 1997. 155-183.

<sup>9</sup> D. A. Huse and V. Elser, Phys. Rev. Lett. 60, 2531 (1988).

<sup>10</sup> S. Chakravarty, B. I. Halperin, and D. R. Nelson, Phys. Rev. B 39, 2344 (1989).

## 2.6. 幾何学的フラストレーション

量子一次元系では秩序は生じないし、二次元であっても連続的な自由度があれば有限温度では磁気秩序が生じない。われわれが実験できるのは有限温度である。では実際のHeisenbergやXYの異方性を持つ低次元物質では相転移は起きないのだろうか。答えは低温になるに従って相関長が非常に伸びるため、わずかな三次元性があれば十分冷やせば秩序相が実現する。また二次元系の場合には異方性が少しでも存在すれば有限温度相転移が可能になる。例外は基底状態が高温相であるHaldane相だけである。三次元で異方性もある実際の物質で磁気秩序状態以外の新しい量子相や特異な励起状態を得ることは難しいのだろうか。それを可能にすると考えられているのが幾何学的フラストレーションというアイデアである。

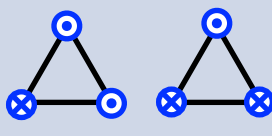
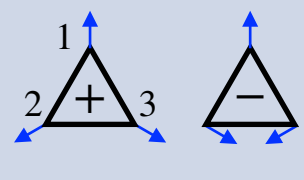
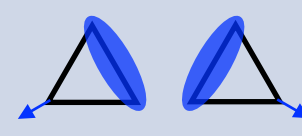
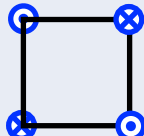
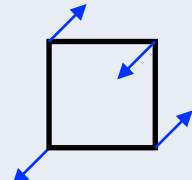

	Ising	XY, Heisenberg	$S = 1/2$
三角形			
正方形			

図2.6.1 イジングスピン、XY、古典Heisenberg、 $S = 1/2$ の順に以下になる。フラストレーションがない正方形の場合も比較した。破れた対称性で等価な配置は省略した。はsingletを表す。

### 2.6.1. フラストレート系における秩序状態

フラストレーションが存在する場合には正方格子で生じるようなコリニアな秩序は抑制される。古典系の場合基底状態は(縮退が残る可能性はあるが)なんらかの磁気秩序状態になる。また量子系の基底状態も古典系の振る舞いからある程度予想できるためそれを知ることは重要である。古典系の一般的なハミルトニアンは多くの場合二次形式で書ける。

$$H = \sum_{r,\alpha,\beta,r',\mu,\nu} J_{r,r',\alpha\beta}^{\mu\nu} S_{r,\alpha}^{\mu} S_{r',\beta}^{\nu} = \sum_{q,\alpha,\beta,\mu,\nu} J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(q) S_q^{\mu} S_{-q}^{\nu}$$

$3N_1 \times 3N_1$ のテンソル $J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(q) = J_{\mu \times \alpha, \nu \times \beta}(q)$ の固有値が最小をとる波数が基底状態の周期の候補になる<sup>11</sup>。具体例として $J_1$ - $J_2$ 反強磁性鎖を考える( $J_1, J_2 > 0$ )。これは第二近接相互作用が存在する古典Heisenberg一次元模型である。変形すると三角形が現れ、 $J_2$ が大きい場合にはフラストレーションが存在することがわかる。ハミルトニアンをフーリエ変換すると $J(q) = J_1 \cos q + J_2 \cos 2q$ となる。 $J(q) = 2J_2(\cos q + J_1/4J_2)^2 - J_1^2/8J_2$ なので次近接相互作用が大きくなり $J_2 > J_1/4$ の場合には $q = \pi$ のNeel秩序が不安定化し $q = \cos^{-1} J_1/4J_2$ の周期のノンコリニアな磁気構造が基底状態になる。たとえば $J_2 = J_1/2$ の場合には図のような磁気構造が得られる。最近接および次近接のスピンが概ね逆向き( $S_i \cdot S_{i+1}, S_i \cdot S_{i+2} < 0$ )ではあるものの傾いていることが特徴である。より強いフラストレーションが存在する場合複数の $q$ を結ぶように連続的な領域で最低エネルギー状態が実現する。これは巨視的な数のスピン配置が縮退していることを示唆しており量子スピン系の場合は強い量子ゆらぎが生じることが予想される。非常に強いフラストレーションが存在することが知られるカゴメ格

<sup>11</sup> J. M. Luttinger and L. Tisza, Phys. Rev. 70, 954 (1946).

子反強磁性体やパイロクロアの場合には波数空間全体で縮退する。

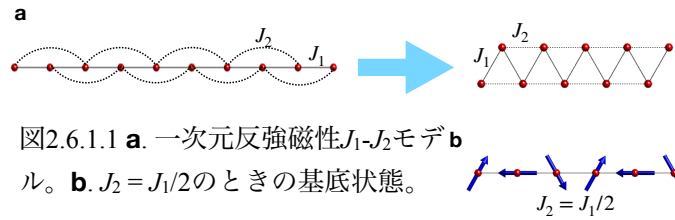


図2.6.1.1 a. 一次元反強磁性 $J_1$ - $J_2$ モデル

ル。b.  $J_2 = J_1/2$ のときの基底状態。

### 2.6.2. 三角格子反強磁性体

最も基本的なフラストレート格子と言えるのが三角形を隙間なく並べた三角格子反強磁性体である。古典系の基底状態はイジングスピンの場合に巨視的な縮退が残る一方XYやHeisenbergスピンの場合図のような120度構造と呼ばれるノンコリニアな磁気秩序状態が安定となる。そのため正方格子と同様に最も量子ゆらぎが強い $S = 1/2$ であってもHeisenberg系の基底状態は磁気秩序状態であると理論的には考えられている<sup>12</sup>。実際に異方性の小さな $S = 1/2$ の $\text{Co}^{2+}$ が二次元性の良い三角格子を組む反強磁性体 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ で120度構造が観測されている<sup>13</sup>。

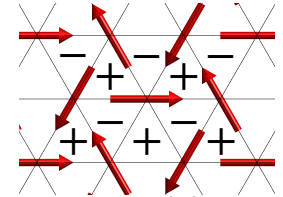


図2.6.2.1 三角格子反強磁性体における120度構造。

### 2.6.3. パイロクロア格子反強磁性体

正四面体が点共有したネットワークからなる格子でありスピネル $\text{AB}_2\text{O}_4$ のBサイト、パイロクロア $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ のA、Bサイトで実現している。非常に多くの物質が存在することからフラストレート磁性の理想的な舞台として調べられてきた。強磁性のイジングモデルはスピンアイスと呼ばれ強いフラストレーションがするため盛んに研究されているが、本研究との関連からHeisenbergタイプの反強磁性モデルの磁性についてのみ紹介する。ハイゼンベルグモデルは四面体の全スピンの書き換えることが出来る。 $H = J/2 \sum_r (\mathbf{S}_{\text{tot}})^2$

そのため全スピンの和がゼロであれば必ず最低エネルギー状態になる。これは非常にゆるい拘束条件であり四面体の全スピンの和を0にするためには2つの逆向きに向いたペアがあればよい。このペアのとり方は3通りあり、2つのペアはそれぞれ自由な向きを向くことが出来る。そのため巨視的な縮退が存在することが予想できる。古典系において有限温度で生じる相関の強い常磁性状態はクーロン相と呼ばれるスピン液体状態である<sup>14</sup>。つまり四面体内の和が0になるという拘束条件でスピンの向きがゆるぐことが予想される。ただし実際の物質では温度を冷やす過程で様々な摂動的な相互作用が働き磁気秩序が生じる。このような系で生じる秩序は通常の磁性体では主要ではない相互作用によって決まるため特異なダイナミクスが観測されている。

Heisenbergスピンで代表的なものはクロムのスピネル酸化物 $\text{ACr}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Zn, Cd, Hg, Mg}$ )であり $S = 3/2$ の $\text{Cr}^{3+}$ がパイロクロア格子を組む。スピネル酸化物自体は種類が多いが軌道縮退がなく単一の磁性イオンからなり、サイトミキシングがないものは $\text{Cr}^{3+}$ に限られる。 $\text{Cr}$ スピネルにおいて縮退を解く主要な相互作用はスピン格子結合である。スピン格子結合は相互作用が距離に依存することで生じる。 $\text{Cr}^{3+}$ の場合は磁性のパスが主に $t_{2g}$ 軌道の直接交換相互作用から生じているため、原子間距離が近づくほど反強磁性相互作用が大きくなる。このことは系のハミルトニアンがスピンの二次の相互作用であるHeisenberg項と格子の弾性エネルギーで考えなければならないことを示している。単純なモデルは最近接ボンドの距離 $r_{ij}$ を用いて次のように与えられる<sup>15</sup>。

<sup>12</sup> L. Capriotti, A. E. Trumper, and S. Sorella. Phys. Rev. Lett. 82, 3899 (1999).

<sup>13</sup> Y. Shirata et al., Phys. Rev. Lett. 108, 057205 (2012).

<sup>14</sup> C. L. Henley, Annu. Rev. Condens. Mat. Phys. 1, 179 (2010).

<sup>15</sup> K. Penc, N. Shannon, H. Shiba, Phys. Rev. Lett. 93, 197203 (2004).



$$H = \sum_{\langle ij \rangle} J(1 + \alpha r_{ij}) S_i \cdot S_j + 1/2K \sum_{ij} r_{ij}^2$$

$S=3/2$ を古典スピンと考えると $r_{ij}$ について平方完成してスピン演算子の4次の項を含む有効ハミルトニアンが出現する。 $H = \sum_{\langle ij \rangle} (JS_i \cdot S_j + J'(S_i \cdot S_j)^2)$ ,  $J' = -\alpha^2 J^2 / 2K$ ,  $r_{ij} = -\alpha J / K S_i \cdot S_j$

双二次相互作用はコリニアな構造を安定化させる。そのため低温において一次転移で構造が歪むとともに結合距離が短いところがコリニアになるような磁気秩序が現れる。ただしどこが歪むかやスピンの向きに関して自由度が残るため実際の物質ではDzyaloshinskii Moriya相互作用のような異方性によって複雑な秩序状態が実現する。たとえば $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ では図のように複数の波数から構成されるnoncollinearな磁気秩序状態が実現する<sup>16</sup>。ただし波数で分解するとボンドが強いところがコリニアになっていることが分かる。

この秩序には興味深い性質があり、六角形でコリニアなスピンからなるループを形成することが出来ることである。ループの外に結合しているスピンは打ち消しているペアであるため、六角形で共鳴するようなマグノンの励起を考えると外に出ることはできない。そのため励起状態は六角形に局在する。パイロクロア格子は立方晶であり構造的に低次元性はないにも関わらず0次元系になっていることを意味している。このような低次元的な励起はゼロエネルギーモードと呼ばれ、実際に中性子非弾性散乱により観測されている<sup>17</sup>。

#### 2.6.4. 古典カゴメ格子反強磁性体

カゴメ格子反強磁性体は点共有した三角形からなるという点でパイロクロア格子の二次元版である。XYやHeisenbergモデルの基底状態は三角格子と比較すると図のようなカイラリティの自由度が存在する。そのため基底状態には巨視的な縮退が存在する。

パイロクロア同様実際の物質では異方性や遠距離相互作用によって縮退はとけることが多い。代表的なブリルアンゾーンの特長位置に対応する波数ベクトルにおいて秩序状態が生じる。これは次のようなカイラリティによって色分けすることができる。

Positive Vector Chirality Negative Vector Chirality Staggered vector Chiralityと呼ばれる。それぞれ

PVC,NVCは波数が0、SVCは $(1/3, 1/3, 0)$ である。PVC

はジャロサイト $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ において<sup>18</sup>、SVCはHerbertsmithite  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ の高圧下で発見されている

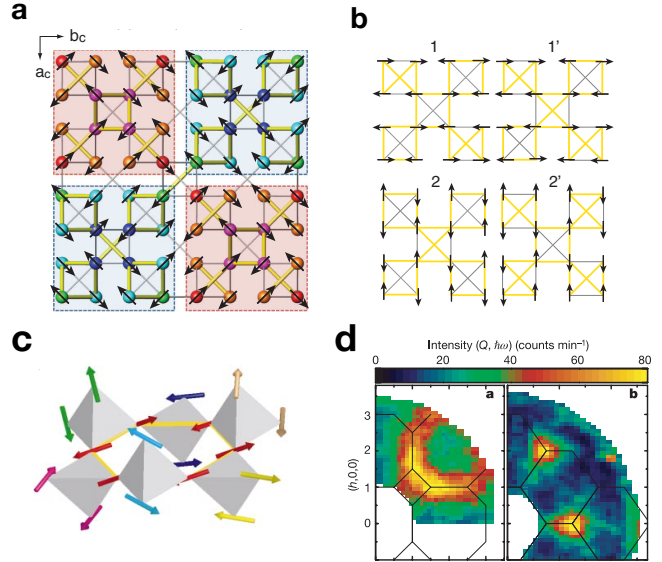


図2.6.3.1  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S=3/2$ )がパイロクロア格子を組む $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ の中性子散乱の結果。**a**. 低温での磁気構造。一次転移で結晶構造が歪むとともに2種類の波数ベクトルに対応する磁気構造が現れる。**b**. 磁気構造を2つの波数に分解した様子。黄色のボンドが距離が短く、スピンの向きはcollinearになっている。**c**. noncollinearな秩序の中に含まれるcollinearな六角形のループ。**d**. 中性子非弾性散乱で観測された六角形のループから生じた励起状態。

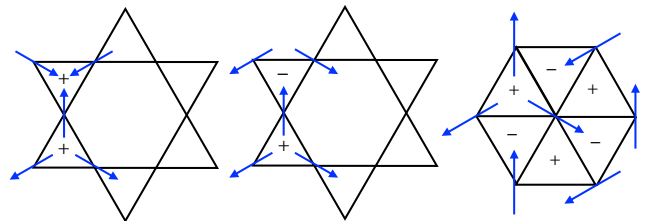


図2.6.4.1 カゴメ格子反強磁性体に存在するカイラリティの自由度。

<sup>16</sup> S. Ji et al., Phys. Rev. Lett. 103, 037201 (2009).

<sup>17</sup> S.-H. Lee, et al. Nature 418, 856 (2002).

<sup>18</sup> MG Townsend, G Longworth, and E Roudaut, Phys. Rev. B 33, 4919 (1986).

が<sup>19</sup>NVCはこれまで観測例はない。

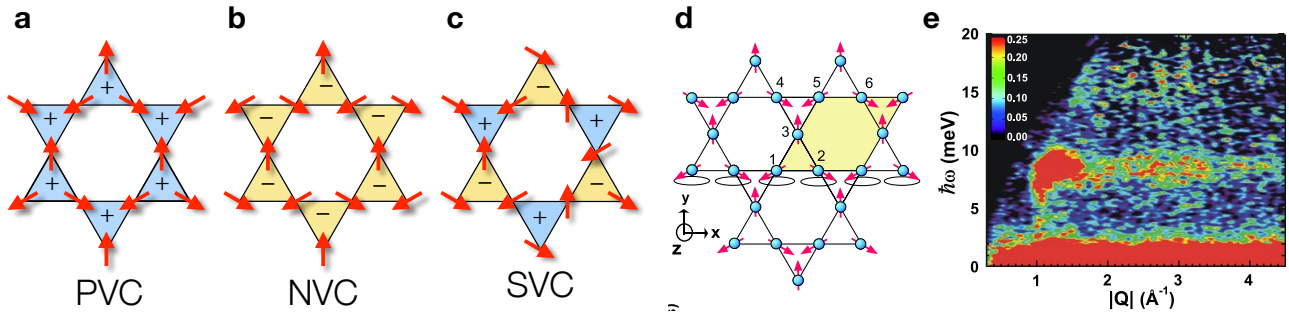


図2.6.4.2 カゴメ格子反強磁性体における古典的な秩序状態と励起状態。a. Positive Vector Chirality秩序 b. Negative Vector Chirality 秩序 c. Staggered Vector Chirality秩序。d.  $q=0$ 構造に付随するゼロエネルギーモード。丸で示したモードで一斉にスピンの回転してもエネルギーが変化しないためゼロエネルギーになる。e. 中性子非弾性散乱の動的構造因子。8 meVのところにフラットな局在モードがある。

代表的な古典カゴメ格子反強磁性体はジャロサイトである。ジャロサイトにおいて生じる $q=0$ の秩序は特異な局在励起を生み出す。これはゼロエネルギーモードとよばれ巨視的なスピン配置が縮退している事実を如実に示すものである。実際にK-Feのジャロサイトにおいてほとんど波数依存性のないフラットなモードが実験的に観測されており $q=0$ の局在励起に対応すると考えられている<sup>20</sup>。

### 2.6.5. $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体

理論的には絶対零度まで相転移は存在せず基底状態は分数励起を伴うスピン液体状態が実現すると考えられている<sup>21a-c</sup>。基底状態と $S_z=1$ の励起状態はギャップレスか非常に小さいギャップ $\sim J/20$ を持つと考えられる。かりにギャップがあるとするとトポロジカル秩序相とよばれる分数量子ホール系と同様の新しいタイプの量子相になっている可能性が高い。そのため実際に物質を合成して実験的に検証することには意義があると言えよう。

パイクロアや三角格子と比較すると比較的多くの等方的な相互作用を持つ $S=1/2$ の候補物質が知られている。それらはいずれも銅鉱物を主体とした物質群である。これはカゴメ格子のトポロジーと”丸い” $S=1/2$ を実現するイオンである $\text{Cu}^{2+}$ の化学的な相性がよいことによる。実際に $\text{Cu}^{2+}$ がカゴメ格子を組む銅

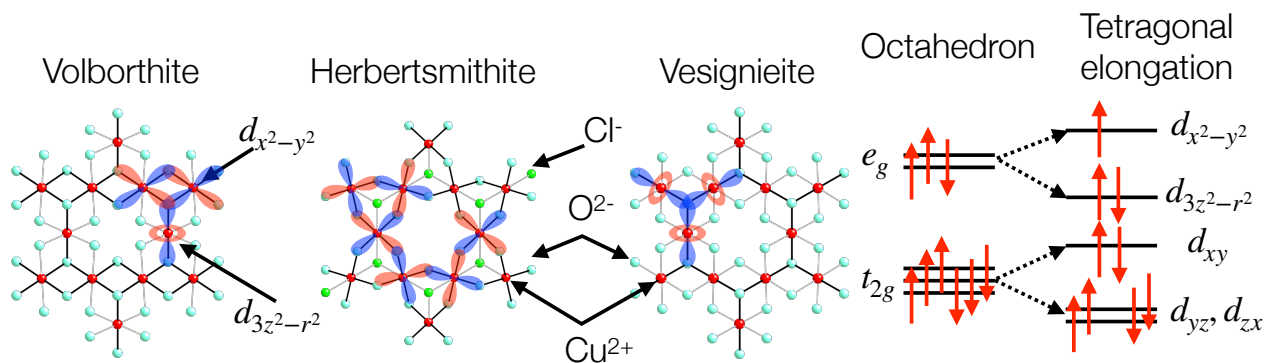


図2.6.5.1 種々の $\text{Cu}^{2+}$ からなるカゴメ格子反強磁性体の結晶構造とヤーンテラー歪みによる $\text{Cu}^{2+}$ の軌道の準位の分裂の様子。

鉱物を図に示す。丸いスピン系を実現するために用いられる $\text{Cu}^{2+}$ は強いヤーンテラー歪みを起こす。軌道縮

<sup>19</sup> D. P. Kozlenko, et al., Phys. Rev. Lett. 108, 187207 (2012).

<sup>20</sup> K. Matan et al. Phys. Rev. Lett. 96, 247201 (2006).

<sup>21a</sup> S. Yan, D. A. Huse, and S. R. White, Science 332, 1173 (2011). <sup>b</sup>Y-C. He et al. Phys. Rev. X 7, 031020 (2017). <sup>c</sup>H-J. Liao et al. Phys. Rev. Lett. 118, 137202 (2017).

退を解消するためには正方対称以下に歪むことが必要である。三回対称ではこの縮退が破れないためパイロクロアや三角格子を得ることは非常に難しい。一方カゴメ格子のオンサイトの対称性は高くても2/mであるため図のようにCu<sup>2+</sup>が入ることが可能である。実際図のようにHerbertsmithiteでは $d_{x^2-y^2}$ 軌道がVesignieiteでは $d_{3z^2-r^2}$ が3回対称性を保つように軌道が秩序している。一方Voloborthiteは2種類の軌道が混在しており必然的に相互作用は非等価になる。

	Distortion	Antisite mixing	$T_{CW}$ (K)	$T_N$ (K)
Volborthite	Heavy	Large	~0	1
Herbertsmithite	No	Large	-300	<0.03
Vesignieite	Weak	No	-75	9
Kapellasite	No	Large	~0	<0.03
Cd-Kapellasite	No	No	-60	4
Ca-kapellasite	No	No	-60	7
Centennialite	No	No	-60	4
YCu <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	No	No	-100	<2

表2.6.5.1 種々のS = 1/2カゴメ格子反強磁性体。

これまでに見つかったS = 1/2の物質の性質について表にまとめた<sup>22</sup>。現在でも実際の物質では格子歪やディスオーダーが必ず存在し、理想的なカゴメ格子模型を実現する物質は存在していない。特に研究が行われているのは格子歪みがなく低温まで磁気秩序しないHerbertsmithite ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>である。母物質は単斜アタカマ石Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>であり、Cuは歪んだパイロクロア格子を組む。一つのCuサイトに非磁性のZnが入ることでカゴメ面間が磁氣的に分離され、カゴメ面が実現する。HerbertsmithiteのZnサイトには常に少量のCuが含まれており、局所的な結晶構造の乱れが存在する。このことは真の基底状態の性質を調べることを難しくしている。たとえば中性子散乱では基底状態はギャップレスとされているが磁気サイトを分離できるNMRでは小さなギャップを持つと言われており食い違っている<sup>23</sup>。ディスオーダーが存在する場合にはランダムシングレットと呼ばれる空間的に凍結したsingletの敷き詰め状態からなる量子的なスピングラスが実現する可能性があるため、そもそもスピン液体的な挙動が本質的なものかを見極めることは非常に困難であると考えられる。そのため構造的に問題のない理想的な物質の開発が望まれている。

<sup>22</sup> P. Puphal et al. Phys. Rev. Mater. 2, 063402 (2018).

<sup>23</sup> M. R. Norman, Rev. Mod. Phys. 88,041002 (2016).



## 2.7. 磁場中での量子磁性体のふるまい

### 2.7.1. スピンの位相、粒子描像

これまで主に無磁場の場合の状態を考えてきたがスピンには磁場を結合するという著しい性質がある。そのため磁場を用いることでスピン状態を直接変化させることができる。とりわけ量子スピンが持つボース粒子としての性質を明確にしてくれる。まず単一のスピンの粒子として解釈出来ることを示す。磁場をかけた場合のハミルトニアンはゼーマン相互作用で表される。

$$H = g\mu_B h \cdot S$$

ここで $g$ は $g$ 因子、 $\mu_B$ はボーア磁子、 $h$ は磁場、 $S$ はスピンである。 $S$ の時間発展はハイゼンベルグの運動方程式で与えられる。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[S, -g\mu_B h \cdot S] = \frac{g\mu_B}{\hbar} S \times h$$

これはラーモア歳差運動として知られている。磁場の方向に対してある角度を保ちながら回転する運動である。回転運動であるため回転角を定義することが出来る。このことから磁場はスピンにたいして回転という性質を付与することがわかる。またこのとき $S_z$ の固有値に注目すると $S, S-1, \dots, -S$ という離散的な値を取る。この離散的な傾きを粒子がいるように思うことが出来る。そこで完全に磁場の方向を向いている $S$ の時を粒子がいない状態、 $S-S$ が粒子の個数とすると、最大で $2S$ 個の粒子が入ることが出来る。このような $S$ の変化が1に対応するボソンをマグノンと呼ぶ。

### 2.7.2. 強制強磁性状態におけるマグノン

粒子のダイナミクスを考えるためスピン間に相互作用が働く場合を考える。Heisenberg反強磁性体に十分強い磁場をかけて全てのスピンを磁場方向に揃えた状態を考える。このときのハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = J \sum_i \sum_{\delta(i)} S_i \cdot S_{i+\delta(i)} - g\mu_B h \sum_i S_i^z$$

先程のボソン描像は次のHolstein Primakov変換を考えることに相当する。

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, n = a_i^\dagger a_i, S_i^- = a_i^\dagger \sqrt{2S - n_i}, S_i^z = S - n_i,$$

これを用いるとボソンのハバードモデルが得られる。

$$H = JS \sum_i \sum_{\delta(i)} (a_i^\dagger a_{i+\delta(i)} + a_{i+\delta(i)}^\dagger a_i - n_i - n_{i+\delta(i)} + S + O(1/S)) + g\mu_B h S \sum_i (n_i - S)$$

$JS$ がマグノンの運動エネルギーに対応し、磁場 $g\mu_B h S - 2 \sum_{\delta(i)} JS$ が化学ポテンシャルに対応する。強磁性状態の場合マグノンが一個ならば結晶中を自由に伝搬できるが二個以上のマグノンがある場合 $O(1/S)$ の項によって衝突する。マグノンの一粒子バンドは $J$ のフーリエ変換 $J(q)$ と同じであり $J_1$ - $J_2$ 反強磁性鎖の場合には図のようになっている。化学ポテンシャルが0になる磁場において最低エネルギーを持つ波数のマグノンがボースアインシュタイン凝縮する。これは  $\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle a_i^\dagger a_j \rangle \sim \langle S_i^+ S_j^- \rangle$  が有限の値を持つ状態である。そのため

実験的には  $\langle S_i^+ \rangle = S_i^x + iS_i^y$  という横磁化が有限の値になる傾角反強磁性状態として実験的に観測できる。実際 $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ においてマグノンの励起エネルギー0になることおよびこのようなマグノンのBECが観測されている<sup>24</sup>。素励起と対称性の破れという観点からはマグノンはXY面内の連続的な回転対称性が基底状態において自発的に破れたことによって生じるGoldstoneモードということができる。

### 2.7.3. ダイマー物質におけるトリプロン

次のようなハミルトニアンで表される系を考える。

$$H = J \sum_r S_{r,1} \cdot S_{r,2} + J' \sum_{\langle r,r' \rangle} S_{r,1}^z \cdot S_{r',2}^z - g\mu_B h \sum_r (S_{r,1} + S_{r,2})$$

このようなダイマーのモチーフを持つ物質ではダイマー間相互作用 $J'$ が十分弱い場合にはダイマーにsingletが

<sup>24</sup> R. Coldea, et al. Phys. Rev. Lett. 88, 137203 (2002).

形成された状態が安定になる。 $\text{TiCuCl}_3$ などで実現しておりこの状態はいわばバンド絶縁体状態である<sup>25</sup>。励起準位には $S=1, S_z=1, 0, -1$ のtripletが存在する。磁場をかけるとsingletは非磁性状態であるためエネルギーは変化しない。一方でtripletのうち $S_z=1$ はエネルギーが減少する。この $S_z=1$ のtripletをボース粒子とみなすことができtriplonと呼ぶ(あるいは強磁性の場合と同様マグノンとも)。磁化はボース粒子 $N = \sum_r (S_{r,1}^z + S_{r,2}^z)$ の数に対応し、磁場は化学ポテンシャル $\mu = J/2 - g\mu_B h + O(J')$ 、 $J'$ はマグノンの運動エネルギーに対応する。

#### 2.7.4. シャストリーザザーランド格子におけるマグノンの局在非局在現象

直交したdimerからなる格子であり二等辺三角形から構成されていることから一種のフラストレート格子である。この格子の特別な点は $J$ が有限の場合であってもフラストレーションによりマグノンのホッピングが抑制されてsingletの直積状態が固有状態になることである。そのためかなり強い $J$ が存在してもsinglet状態が基底状態になる。実際に $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ が非常によいモデル物質として知られており、 $J = 86 \text{ K}$ ,  $J' = 54 \text{ K}$ で基底状態は非磁性状態である<sup>26</sup>。磁場をかけるとtriplonの準位が降りてきてBEC状態が実現するが、マグノンが強い局在性を持っているためある周期で局在するという現象が起きる。これは磁化プラトーと呼ばれある磁場範囲で磁化が一定になる現象として観測される。実際に磁化が飽和磁場の $1/8, 1/4, 1/3, 1/2$ といった分数値になる領域で磁化プラトーが観測されている<sup>27</sup>。このような分数が現れる背景には磁化プラトーではトポロジカル秩序などがある場合を除いて、磁気構造のユニットセルに含まれるマグノンの数は整数にならないというOshikawa-Yamanaka-Affleckの条件がある<sup>28</sup>。OYAの条件は磁気構造のユニットセルを $Q_{\text{mag}}$ 、スピン量子数を $S$ 、飽和磁化 $M_S$ 、磁化を $M$ とすると $Q_{\text{mag}}S(1 - M/M_S) \in \mathbb{N}$ として表せる。 $1/8$ プラトーにおける磁気構造は核磁気共鳴法によって詳しく調べられており、磁気構造がたしかに4倍の周期を持つマグノン結晶として表されることがわかっている<sup>29</sup>。

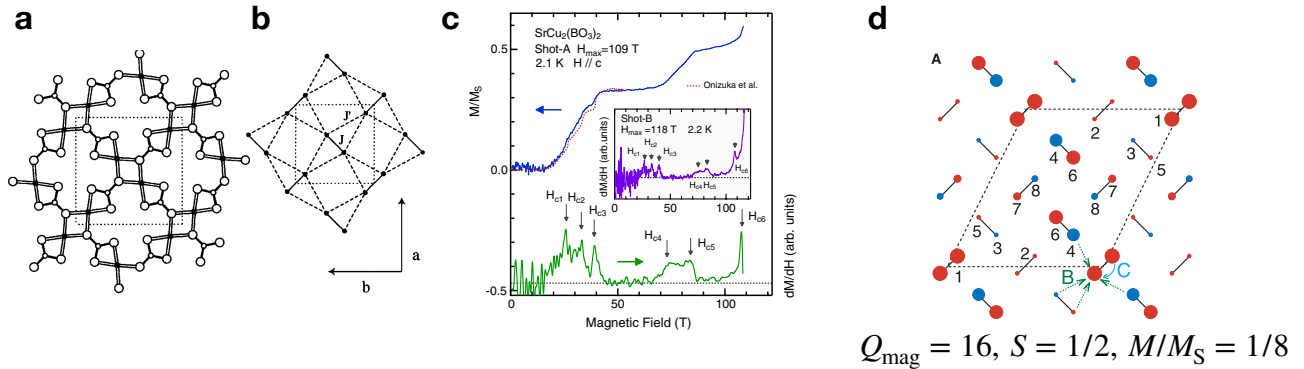


図2.7.4.1 **a**  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ における $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ )と $\text{O}$ の配置。**b**.  $\text{Cu}$ のつくる直交ダイマーのネットワーク。**c**. 強磁場における磁化過程。多くの磁化プラトーが観測されている。**d**. NMRによって決定された $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ における $1/8$ プラトーの磁気構造。赤がupスピン、青がdownスピンを表す。

<sup>25</sup> C. Rüegg, et al., Nature 423, 62 (2003).

<sup>26</sup> H. Kageyama et al., Phys. Rev. Lett. 82, 3168 (1999).

<sup>27</sup> Y. H. Matsuda et al., Phys. Rev. Lett. 111, 137204 (2013).

<sup>28</sup> M. Oshikawa, M. Yamanaka, and I. Affleck, Phys. Rev. Lett. 78, 1984 (1997).

<sup>29</sup> K. Kodama et al., Science 298, 395 (2002).

### 3. 本研究の目的

量子磁性体における種々の現象は大きく分けて素励起の凝縮とトポロジカルな欠陥が主要な役割を果たす。フラストレート磁性体の特徴は素励起が局在していること、破れる対称性が複雑であることの2つである。特異な素励起は量子ゆらぎのもとでスピン液体を始めとするエキゾチックな量子相の出現を可能にすると理論的に予想されている。このような状態を発見することは物質の新しい状態を見つけるという基本的な目標であるだけでなく、たとえば雑音に強い量子コンピュータの実現であったり高温超伝導のメカニズムの解明にもつながると考えられている。そこで本研究では新しいフラストレート磁性体の開発を通じた新奇な物理現象の発見を目標とした。物質開発のターゲットとしてまずカゴメ格子反強磁性体を選んだ。カゴメ格子反強磁性体はスピン液体の存在が有力視されている系であり、強いフラストレーションによる強磁場下での磁化プラトーなどさまざまな興味深い量子現象の発現が予想されている。一方で格子の歪みや構造の乱れなどから理想的な物質は現時点でも得られていない。そのために新物質探索に適した手法である水熱合成法を用いて物質探索と単結晶合成法の開発を行った。また磁化プラトーを発見するため100Tを超える超強磁場実験を行い新しい量子相の解明を目指した。またフラストレーションと量子性を明示的に併せ持つシステムとしてフラストレートしたクラスター磁性体の物質開発を行った。ターゲットとした物質は毒鉄鉱であり、スピンの異常な量子ゆらぎを中性子を初めとした微視的な手段により解明することを目的とした。

### 4. 実験方法

#### 4.1. 水熱合成法について

本研究で主たる物質合成の手段として用いた水熱合成法について述べる。定義は100度以上の水溶液中で行う合成法である<sup>30</sup>。

一般的な無機化合物の合成法は粉末原料を混合し1000度程度の高温で粒子を拡散させる固相合成法である。固相合成法と水熱合成の特徴を考えてみる。水熱合成の最大のメリットは比較的低温(100~700℃)で反応が進むため、高温で分解する相や構造相転移がある物質の低温相を得ることである。さらに閉鎖系であるため比較的高い圧力(<200MPa)を加えることが出来る。これは酸素圧が必要な物質では有利な性質である。一方デメリットとしては合成条件としてpHや溶質濃度、反応速度など様々なパラメータがあり最適化が難しい。また水中で安定な物質しか得られないため基本的には酸化雰囲気で安定な物質が生成する。また高温での水の圧力に耐える必要性から容器の体積が限られるため、中性子実験などに必要な巨大結晶を得ることは難しい。

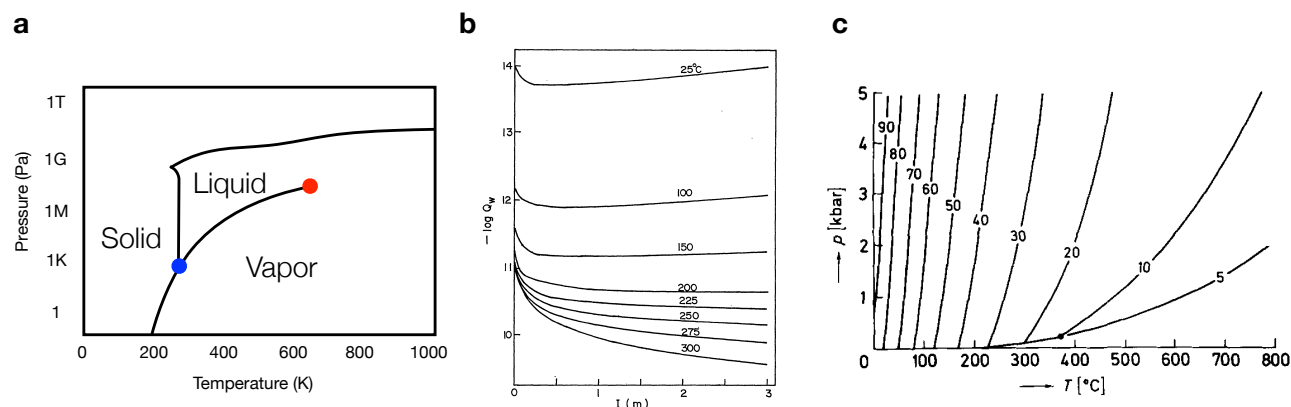


図4.1.1 水の物理化学的性質 **a.** 温度圧力相図の概観。青は三重点、赤は臨界点を表す。 **b.** イオン積の温度依存性。 **c.** 誘電率の温度圧力依存性。

続いて簡単な水の物理化学的性質について見てみる。温度圧力相図は図4.1.1のようにになっている。臨界点、温度374℃圧力22MPa以上では液体と気体の区別がなくなるため粘度が減少し反応速度が上昇すると考えられる。水の解離反応の自由エネルギーは負であるためイオン積 $[H_3O^+][OH^-]$ は高温で増加する。こ

<sup>30</sup> A. Rabenau, Angew. Chem. Int. Ed. 24, 1026 (1985).

れは化学種が増えること意味しており高温で反応速度が増加する。また誘電率は温度が上がると減少し、圧力が増加すると増加する。これはイオン結合性の物質の溶解度が高温で減少し結晶化しやすくなることが予想される。

以上のことから水熱合成法は固相合成では得られないような新物質を(微小な)単結晶として得られる可能性が高く、絶縁体の物質探索にはうってつけということがわかる。更に細かく分類すると通常の水を媒体とした場合、おおまかに超臨界水を用いるものと臨界点以下の温度で反応性させるもの(亜臨界水)に分けることが出来る。超臨界条件ではターゲットは高酸化数の酸化物であり反応容器は金管を用いる。亜臨界水では水酸化物や水和物のような低温相がターゲットになる。代表的な例はゼオライトであり、他にもさまざまな二次鉱物などを合成することが出来る。反応容器としてはテフロン製のオートクレーブを用いて最高温度250度で合成することができる。この方法によりCdKと毒鉄鉱の粉末試料を合成した。

## 4.2. 水熱輸送法による単結晶育成

水熱合成法でしばしば問題になるのは単純な酸化物などを除き大きな結晶を得ることが難しいことである。そのため固相合成におけるフローティングゾーン法やチョクラルスキー法のようにシステマティックに単結晶を育成する手法の開発はとても重要である。これを可能にするアイディアとして温度勾配をつけることで定常的な結晶成長を行うことが考えられる<sup>31</sup>。この方法は銅の二次鉱物であるハーバートスミサイトで用いられた。実際に合成のスキームを図4.2.1に示す。

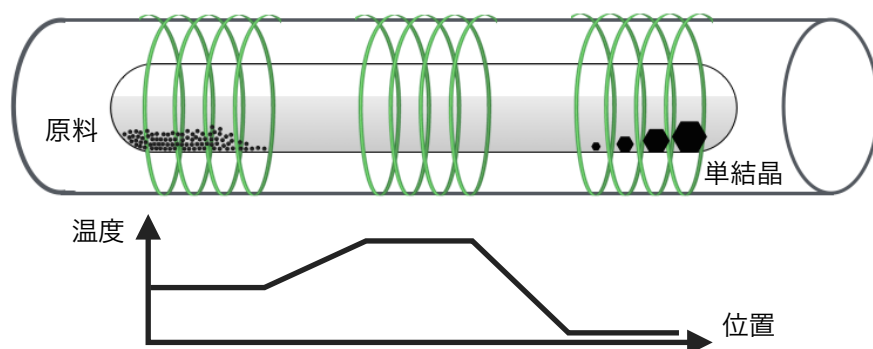


図4.2.1 水熱輸送法の概略図

3ゾーン炉に粉末試料と水を入れて封管した石英管をおく。粉末試料は高温部に寄せておく。温度差をつけると高温の方が溶解度が高いため、高温部で溶けた原料が低温部へと流れ再結晶する。温度勾配を適切な値にコントロールすることでゆっくりと再結晶させることができる。この際最も温度が高いのは中央部である。これは粒度が小さくすぐに結晶ができやすい部分(高温部)と大きな結晶ができる部分(低温部)を明確に分けることができ、結晶核を減らしてより大きな結晶をつくることができるためだと考えられている。

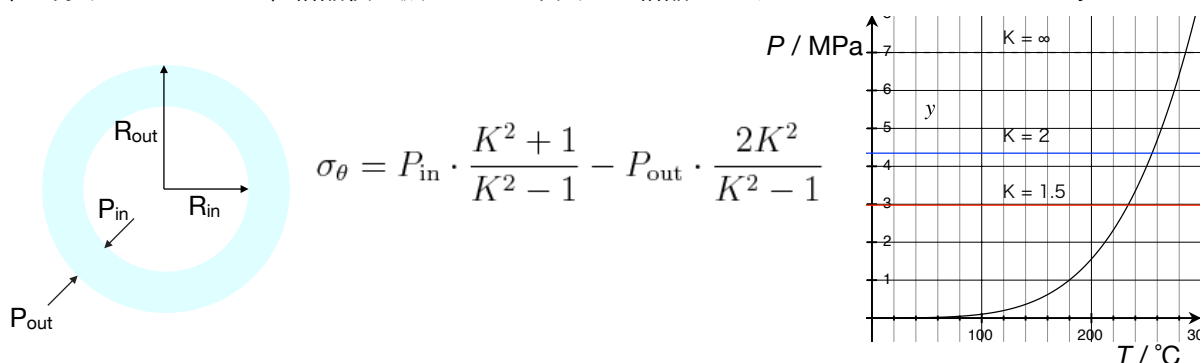


図4.2.2 厚肉円筒の応力の公式およびKから決まる石英の限界圧力と飽和水蒸気圧の関係

<sup>31</sup> S. Chu et al., Appl. Phys. Lett. 98, 092508 (2011).

3ゾーン水熱法では石英管の中の内圧が温度の上昇に対して急激に増加するため潜在的な爆発の危険性が存在する。そのため十分に肉厚な石英管を使用しなければならない。石英管にかかる内圧の上限は厚肉円筒にかかる引っ張り応力を計算することで見積もることができる。石英管の外径、内径を $R_{out}$ 、 $R_{in}$ 、石英間にかかる外圧、内圧を $P_{out}$ 、 $P_{in}$ とすると、円周方向にかかる最大の応力 $\sigma_\theta$ は次の式で与えられる[58]。ここで $K = R_{out} / R_{in}$ とする。

半径方向の応力 $\sigma_r$ も存在するが内圧による破壊の際には $\sigma_\theta$ が重要となる。石英の推奨設計引っ張り強度は6.8 MPaなので、この値を代入すると与えられたKにおける内圧の上限が決まる。これを飽和水蒸気圧に関する近似式とともにプロットしたものを図に示す。K=1.5の石英管に水を適切な

量を封入した場合には233°Cが上限の温度となる。またどんなに厚い石英管を用いても285°Cが石英管を用いる場合の上限である。しかし実際には、封管の際の熱処理が甘いと末端部では強度が低下しうる。そこでいくつかの $R_{out}$ 、 $R_{in}$ の場合に爆破実験を行った結果を表2.1に示す。実際に爆発する温度は設計限界温度を上回っており、この温度以下で使用する限りでは大丈夫だと考えられる。CdKは200°C以下で合成するため実際にはK=1.5の石英管を主に用いた。

	$R_{in} / \text{mm}$	$R_{out} / \text{mm}$	K	爆発温度 / °C	設計限界温度 / °C
0	8	10	1.25	215	200
1	12	15	1.25	215	200
2	4	7.8	1.95	>260(不発)	248
3	5.15	10.5	2.04	>270(不発)	251

表4.2.1 石英管の径と爆発温度の関係。

### 4.3. 金管水熱法による単結晶育成

$\text{ZnNd}_{3.75}\text{Os}_3\text{O}_{14}$ の合成に用いた。片側をバーナーで封じた長さ5cm, 5φの金管あるいは銀管に粉末原料と水を入れて水で冷やしながらバーナーで加熱して両側を密閉した。チューブを750°C, 150MPaまで耐えられる水熱装置に入れて加熱して結晶を得た。

### 4.4. 基礎物性測定

磁気トルク、電気抵抗と比熱についてはカンタムデザイン社のPhysical Property Measurement Systemで測定した。7Tまでの磁化についてはカンタムデザイン社のMagnetic Property Measurement Systemで測定した。

### 4.5. X線回折実験

粉末X線回折データの取得にはCuの $K\alpha$ 線を線源とするRigakuのSmartlabを用いた。単結晶X線回折にはMoの $K\alpha$ 線を線源とするRigakuのRapidを用いた。いずれの測定も物性研X線測定室の矢島助教に手伝っていただいた。

### 4.6. 中性子散乱実験

中性子散乱実験はイギリスのISISで行った。中性子の発生方法はTime of Flight方式である。中性子は加速器で加速した陽子をターゲットである重い元素(W, Hgなど)に当てて発生させる。発生する中性子は連続的なエネルギー Spektrum を有しており、検出器までの飛行時間を測定することでエネルギーや波長を求めることができる。弾性散乱実験は分光器WISHにおいて行った。WISHでは広い $Q(0.5 \sim 50 \text{Å}^{-1})$ 領域をカバーするために5つのバンクが存在する。粉末データの解析にはFullprofを用いた。また非弾性散乱実験はLETで行った。LETはマルチチョッパー型の分光器であり一度の実験で複数の入射エネルギーを持つ中性子の回折強度を測定する事ができる。データの解析にはSpin wを使用した。

毒鉄鉱の弾性散乱実験はオーストラリアのANSTOのECHIDNAで行った。非弾性散乱実験は茨城県東海村J-



PARCのAMATERASで行った。ECHIDNAは波長固定型であり、AMATERASはTOF方式でほぼLETと同様のスペックを持つ。解析にはFullprof, Spin wを用いた。

## 4.7. 強磁場磁化測定

70Tまでの磁化測定は物性研の超強磁場施設の徳永研究室で誘導法による磁化測定を行った。190Tまでの磁化測定はファラデー回転法を用いて同強磁場施設の嶽山研究室で行った。

## 4.8. メスバウアー分光測定

岡山大学の藤井研究室で行った。線源は $^{57}\text{Co}$ を用いて、無冷媒冷凍機で最低温度2.8Kまで測定を行った。

## 5. 水熱合成法による物質開発

本章の内容はJournal of Solid State Chemistry誌で刊行を予定しているため除外している。

### 5.1. フラストレート磁性体の結晶化学

### 5.2. $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Ba}^{2+}$ - $\text{As}^{5+}$ 系の新物質

5.2.1.  $\text{BaCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$

5.2.2.  $\text{BaCu}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_2\text{Cl}$

5.2.3.  $\text{Ba}_2\text{CuAs}_2\text{O}_7\cdot\text{OHCl}$

5.2.4. まとめ

### 5.3. アタカマ石関連物質

5.3.1.  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

5.3.2.  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6\text{Br}_2$

5.3.3.  $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

### 5.4. $\text{BaCo}_3(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$

### 5.5. $\text{Os}^{5+}$ を含む新物質

5.5.1.  $\text{ZnOs}_3\text{Nd}_{3.75}\text{O}_{14}$

5.5.2.  $\text{La}_5\text{Os}_3\text{ZnO}_{16}$

## 6. Cd-Kapellasiteの基底状態

本章の内容はPhysical Review B誌で刊行を予定しているため除外している。

### 6.1. Cd-Kapellasiteについて

### 6.2. 合成

6.2.1. 先行研究

6.2.2. 中性子実験用のサンプル合成

### 6.3. 磁化測定

6.3.1. 磁化率

6.3.2. 磁化過程

6.3.3. 磁気トルク

### 6.4. 比熱

### 6.5. 中性子弾性散乱実験

6.5.1. 結晶構造解析

6.5.2. 磁気構造解析

### 6.6. 中性子非弾性散乱

### 6.7. 考察

- 6.7.1. 磁気秩序の起源
- 6.7.2. 自発磁化の起源
- 6.7.3. 相互作用の推定

## 7. 強磁場におけるCdKの多段磁化プラトー

### 7.1. カゴメ格子反強磁性体におけるマグノンの局在化

量子カゴメ格子反強磁性体では強磁場下でマグノンの局在化が起きる<sup>32</sup>。これは図7.1.1のように局所的なマグノンが固有状態になることから生じる。通常の磁性体において強磁性マグノンの間には相互作用が働くが、マグノンが局在している状況ではぶつからない限り相互作用は0である。そのため飽和磁場直下ではマクロな数のマグノンが凝縮することで磁化のジャンプが生じ、マグノンの最密充填構造である7/9磁化プラトー状態が生じる。パターンとしては $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ タイプの構造であり、ユニットセルに含まれるサイトの数は9、磁化は7/9である。

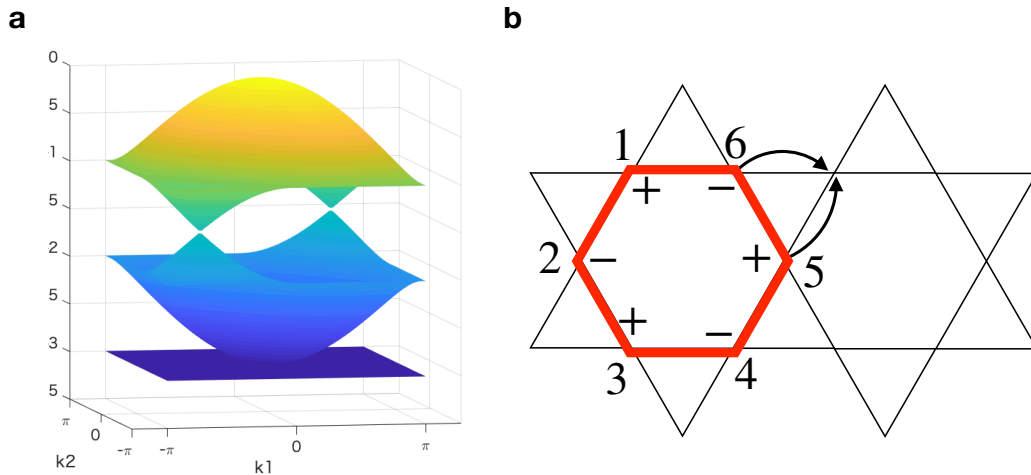


図7.1.1 カゴメ格子反強磁性体における強磁性マグノン。**a.** ゼロ磁場の時のマグノンバンド。 $k_1, k_2$ は波数ベクトルと格子の並進ベクトルの内積を表し、縦軸はエネルギー固有値を表す。最低エネルギーにはフラットバンドが現れる。**b.** フラットバンドによって生じる局在マグノン。マグノンの波動関数は強制強磁性状態に $\Sigma(-1)^{i+j} S_i$ を作用させて得られる。位相が逆符号のためマグノンが外に出ようとすると打ち消し合って出られなくなる。

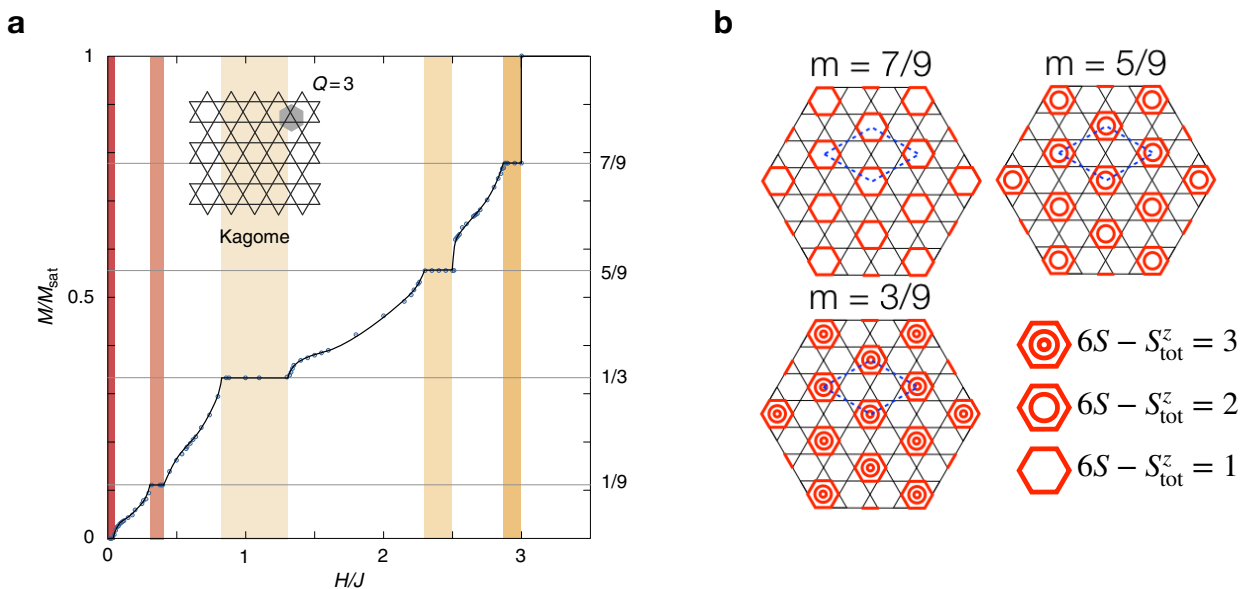


図7.1.2  $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体の全磁化過程。**a.** 磁化過程。色のついているところに磁化プラトーが存在する。**b.** 1/3, 5/9, 7/9プラトーにおけるオンサイトのスピン密度のz成分の期待値。六角形で磁化が生じ、六角形の周りのスピンはほとんど磁場方向を向いている。

<sup>32</sup> S. Nishimoto, N. Shibata, and C. Hotta, Nat. Commun. 4, 2287 (2012).



近年になり $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体の無限系の磁化過程が計算され、その全貌が明らかになりつつある。代表的な結果としてグランドカノニカルDMRGによる計算結果を図7.1.2に示す。まずゼロ磁場近傍はこれまでの研究と同様スピン液体状態である。1/9プラトーはやはりスピン液体である。興味深いことに1/3および5/9でもプラトーが生じ、その磁気構造は7/9と同様のマグノン結晶となる。つまり六角形の周りのスピンは磁場方向に偏極しており、六角形全体でスピンの和がそれぞれ0,1,2となるような磁気構造になっている。マグノン描像で見ると7/9, 5/9, 1/3はオンサイトにマグノンが1,2,3個励起された状態の最密充填となっている。これは局在マグノンという創発的な粒子が“実在”しており結晶化しているように見える。局在マグノンがゼロエネルギーモードの量子化と考えればゼロエネルギーモードの結晶化状態ともみなせる。そのため強いフラストレーションがマグノンの結晶化という現象につながることを示す非常に興味深い結果である。さらに最近の研究では1/9プラトーもスピン液体ではなくマグノンがさらに4個励起された状態であると報告している。

単にマグノン結晶という点では直交ダイマー系における現象とカゴメ格子で違いはない。しかしカゴメ格子の場合はマグノンが六角形に自発的に現れるのが特徴である。そのため全てのプラトーにおける磁気構造は並進対称性を破る。これは直交ダイマー系のsinglet相が並進対称性を破らないことに対応する。直交ダイマー系の場合はマグノンの局在非局在で磁化過程の話は尽きていたがカゴメの場合にはそれ以上の現象が隠れている可能性がある。カゴメ格子は三副格子であるため今注目している局在性の強いマグノン以外にも遍歴性のマグノンが2種類存在する。これはプラトーの間においてはそのような遍歴性のマグノンと局在マグノンの間に相互作用が生じるということを意味している。少なくともゼロ磁場はその結果としてスピン液体が生じることを考えるとカゴメの磁化過程はフラストレーション研究に新しい視点を与える可能性がある

一方で実験的には飽和磁場近傍の現象は強磁場が必要となるため難しい研究対象である。これまでいくつかのカゴメ格子反強磁性体において強磁場磁化過程が測定されてきた。たとえばボルボサイトの単結晶において非常にロバストな1/3プラトーが報告されている。これはカゴメのプラトーの幅としては明らかに大きすぎるため、現在では大きな格子歪によって三量体を安定化させる相互作用ができることに伴う三量体の $S=1/2$ の飽和と考えられている。一方でハーバートスミサイトは相互作用が大きすぎるため60Tまでの実験では1/3プラトーにも達することができていない。このことからなるべく格子歪みが小さく、相互作用の小さな物質が強磁場磁化測定には必要である。それらの条件を満たす数少ない候補物質がCdKであり、飽和磁場は100T程度になることからファラデー回転法を用いることで全磁化過程の測定が可能である。

## 7.2. 誘導法による磁化測定

本章の7.2-7.5の内容はNature Communications誌で刊行を予定しているため除外している。

## 7.3. ファラデー回転による全磁化過程の解明

### 7.3.1. 光学スペクトル

### 7.3.2. 実験データ

### 7.3.3. 磁化への変換

### 7.3.4. 温度依存性

### 7.3.5. 磁化過程の解析

## 7.4. 考察

### 7.4.1. 数値計算との比較

### 7.4.2. 磁化プラトーにおける磁気構造

### 7.4.3. 超格子の起源-より大きなループの形成

### 7.4.4. 超格子の起源-六角形マグノンの結晶化

### 7.4.5. スピン格子結合による局在マグノンの安定化

### 7.4.6. 超格子の起源-遠距離相互作用の可能性

### 7.4.7. 超格子の起源-遍歴マグノンと局在マグノンの相互作用

## 7.5. まとめと展望

## 8. ハーバートスミサイトの強磁場実験

本章の内容はPhysical Review B誌で刊行を予定しているため除外している。

### 8.1. ハーバートスミサイトについて

### 8.2. ファラデー回転実験

### 8.3. 考察

### 8.4. 展望

## 9. 部分秩序型パイロクロア磁性体 $\text{ZnNd}_{3.75}\text{Os}_3\text{O}_{14}$

本章の内容はJournal of Solid State Chemistry誌で刊行を予定しているため除外している。

### 9.1. カゴメ格子反強磁性体 $\text{Zn}_2\text{Ln}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (Ln = ランタノイド)

### 9.2. 合成

#### 9.2.1. 固相合成

#### 9.2.2. 高圧合成

#### 9.2.3. 水熱合成

### 9.3. 基礎物性

### 9.4. 考察

## 10. 二次元的磁性を示す立方晶磁性体毒鉄鉍

### 10.1. フラストレートしたクラスター磁性体

カゴメ格子やパイロクロア格子などの強いフラストレーションを持つ系の特徴は古典的な安定な状態が定まらず巨視的な状態が出現するというものであった。縮退した状態は三角形や四面体のスピンの和が0になるというような局所的な拘束条件を満たす集合である。ダイマー磁性体のような孤立したクラスターもクラスター内のスピンの和は量子的なスピン0の状態になるため両者には類似性が存在する。パイロクロア格子において局所的な拘束条件を守るように非等価に結合を歪めて連続的に孤立系につなげることで、非自明な相に到達できるのではないかというアイデアが提唱された<sup>33</sup>。それはブリージングパイロクロアとよばれ、パイロクロアの持つフラストレーションと量子性の強いスピunkラスターをつなぐ新しい量子磁性の舞台として注目されている。

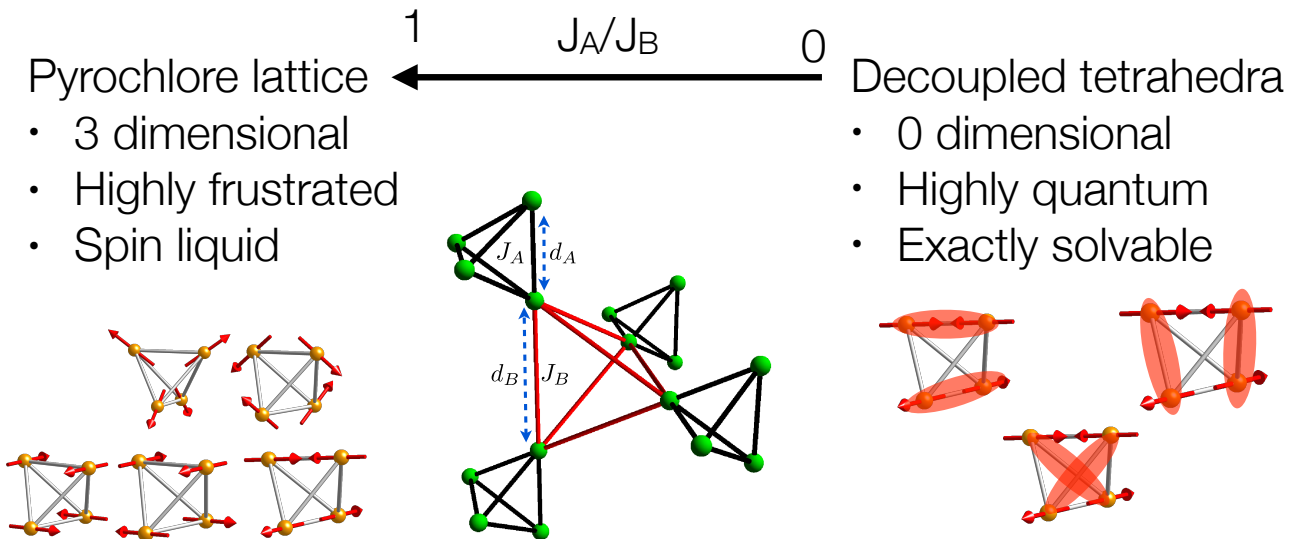


図10.1.1 ブリージングパイロクロア格子における量子フラストレート磁性。オンサイトの反転中心が失われることで2種類の異なる結合長さと相互作用を持つ正四面体が交互に現れる。

さてクラスターのモチーフを持つ強いフラストレート格子、つまり巨視的な縮退を有する系はブリージングパイロクロアだけではない。ブリージングパイロクロア格子が正四面体の面心立方格子とみなすことができることに注目すると、正四面体の対称性を保つような並べ方は次の3つが存在する。

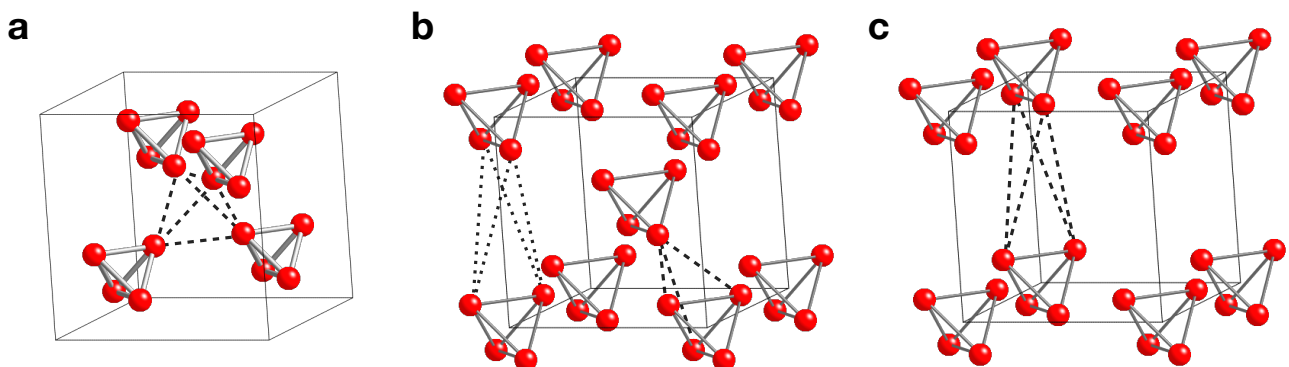


図10.1.2 正四面体クラスターを並べてできるフラストレート格子。実線がクラスター内相互作用、点線がクラスター間相互作用を表す。**a.** 面心立方格子(FCC)。**b.** 体心立方格子(BCC)。**c.** 単純立方格子(PC)。

磁性イオンが図10.1.2タイプのネットワークを組んでいる反強磁性体はいくつか知られている。図

<sup>33</sup> Y. Okamoto, Yoshihiko et al., Phys. Rev. Lett. 110, 097203 (2013).

10.1.2.aの例として $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $S = 3/2$ )<sup>34</sup>、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $S = 1/2$ )<sup>35</sup>、図10.1.2.bの例として $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $S = 3/2$ )<sup>36</sup>やhelvine  $\text{Mn}_4(\text{BeTiO}_4)_3\text{Ch}$  ( $\text{Ti} = \text{Si, Ge}$ ;  $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $S = 5/2$ )<sup>37</sup> dannalite  $\text{Fe}_4(\text{BeSiO}_4)_3\text{Ch}$  ( $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $S = 2$ )<sup>38</sup>、図10.1.2.cの例として $\text{K}_{10}\text{Tr}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}$  ( $\text{Tr} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ )<sup>39</sup>や毒鉄鉱  $\text{AFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH, F})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, 0.5\text{Ba}^{2+}; \text{Fe}^{3+}$ ,  $S = 5/2$ )<sup>40</sup>がある。このように多くの物質が存在することはフラストレート系の基底状態が摂動的な相互作用で決まることを考えると実現する磁気相が多彩になることが予想されるため量子フラストレート磁性体として非常に興味深い研究対象である。

### 10.1.1. 毒鉄鉱

本研究で調べる毒鉄鉱は天然に算出する鉱物である。英語名はPharmacosideriteで意味は日本語と同じである。結晶構造は図10.1.1.aのようにになっている。 $\text{FeO}_6$ の八面体が辺共有でつながり正四面体クラスターを形成する。 $\text{AsO}_4$ の四面体が4つの $\text{FeO}_6$ と点共有することで3次元的なオープンフレームワークを形成する。面心や体心の位置に水や一価のカチオンが包摂されており、交換可能である。高野らにより磁化率とメスbauer効果の測定が行われた<sup>41</sup>。磁化率はブロードなピークを持ち、6Kで上昇したあと磁気秩序することが報告されている。

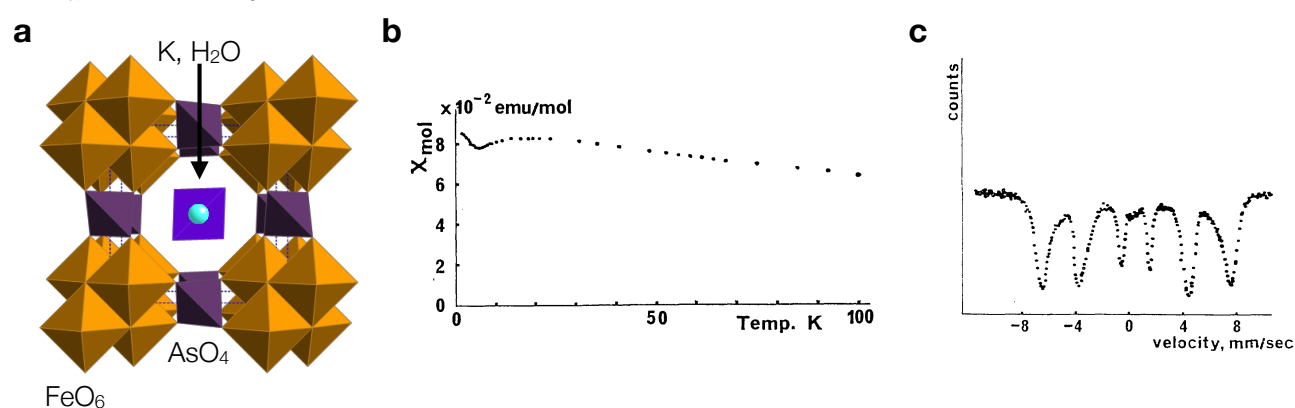


図10.1.1.1 毒鉄鉱の先行研究。a.結晶構造。b. 0.95Tで測定された粉末試料の磁化率。c. 1.6Kにおけるメスbauerスペクトル。6本に分裂しており磁気秩序が生じていることを示している。

<sup>34a</sup> Y. Okamoto et al., J. Phys. Soc. of Jpn 84, 043707 (2015).

<sup>35</sup> K. Kimura, S. Nakatsuji, and T. Kimura, Phys. Rev. B 90, 060414(R) (2014).

<sup>36</sup> H. Hagiwara et al., Phys. Rev. B 80, 014424 (2009).

<sup>37</sup> S. E. Dann et al., Inorg. Chem. 36, 5278 (1997).

<sup>38</sup> J. A. Armstrong et al., J. Mater. Chem. 13, 1229 (2003).

<sup>39</sup> O. Palchik et al., Z. Anorg Allg Chem. 630, 2237 (2004).

<sup>40</sup> M. J. Buerger, W. A. Dollase, and I. Garaycochea-wittk, Z Kristallogr. Cryst. Mater. 125, 92 (1967).

<sup>41</sup> M. Takano et al., J. Phys. Soc. Jpn 31, 298 (1971).

## 10.2.合成

### 10.2.1.粉末試料

テフロンオートクレーブを用いた通常の水熱合成法により粉末試料を合成した。レシピは特許<sup>42</sup>を参考にした。

- $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : 30g...A
- $\text{H}_2\text{O}$ : 7.5g...A
- $\text{KAsO}_4$ : 8g...B
- $\text{K}_2\text{CO}_3$ : 7.5g...B
- $\text{H}_2\text{O}$ : 19g...B
- 10mol/L  $\text{HCl}$ aq: 0.1ml...B

まずAとBをそれぞれ混ぜ完全に溶解させた溶液を作る。続いてA液をスターラーで攪拌しながらB液を加える。 $\text{CO}_2$ が発泡するため溢れないように徐々に加えていく。すぐさま鉄の水酸化物による赤い沈殿が生じるが攪拌を続けると一様なベージュの不透明な溶液が生じる。このベージュの溶液のpHを測定し1~1.5程度になってればOKである。この溶液をテフロン容器にに入れてオートクレーブで220度で24時間加熱すると黄緑色の沈殿と透明な溶液が生じる。沈殿をろ過し、水で数回洗浄する。この状態で生じた生成物はほぼ $\text{KFe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の組成を持ったものである。結晶性をあげるためpH1の溶液500mL程度で攪拌しながら100度で一週間加熱すると $\text{H}_3\text{OFe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ の緑色の粉末が得られる。

### 10.2.2.単結晶試料

水熱輸送法の発展形として温度勾配を縦に付けた合成で単結晶を育成した。これは対流というよりは沸騰を利用した分解による結晶成長であり、溶解度の温度変化が小さい物質に対して適用可能であると考えられる。

### 10.2.3.粉末X線回折実験

4Kまでの粉末X線回折を行った。結晶構造パラメータと解析結果を図10.2.3.1、表10.2.3.1に示す。X線測定室の矢島助教にRietanで解析していただいた。磁気転移をまたいだ低温まで室温の構造が保たれていることがわかった。

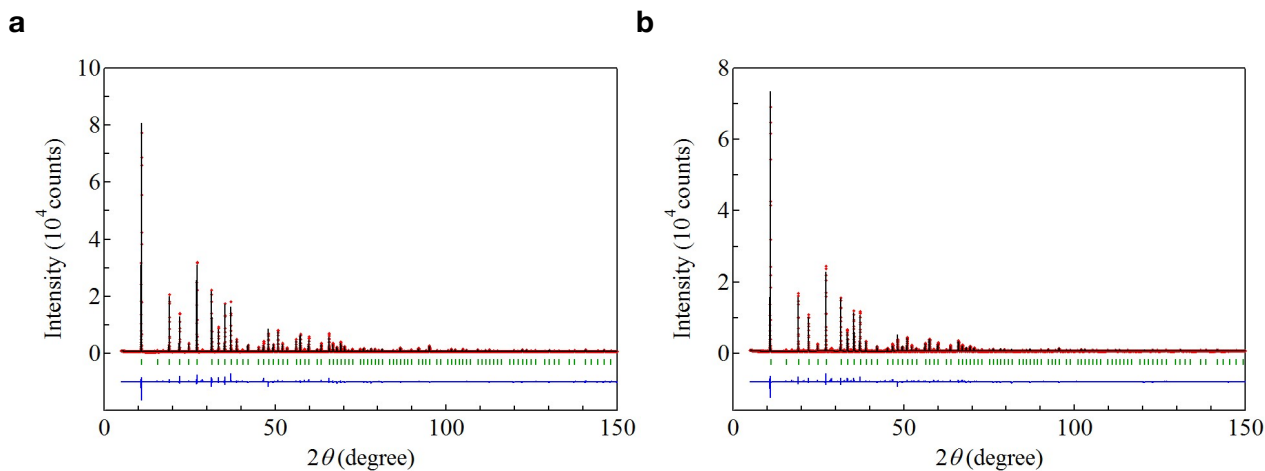


図10.2.3.1 毒鉄鉱のリートベルト解析。a.室温のデータ。a.4Kのデータ

<sup>42</sup> T. Wada and K. Okada, U.S. Patent No. 3,622,268. 23 Nov. (1971).

Formula		H <sub>3</sub> OFe <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •5.5H <sub>2</sub> O			
Space group		<i>P</i> -43 <i>m</i>			
<i>a</i> / Å		8.0112			
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>		514.149			
<i>R</i> <sub>e</sub> , <i>R</i> <sub>wp</sub>		3.62%, 7.47%			
Temperature / K		298			
<i>Z</i>		1			
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>	Occ.
Fe1	0.1426 (1)	0.1426 (1)	0.1426 (1)	0.0005 (3)	1
As1	1/2	0	0	0.0057 (2)	1
O1	0.1274 (3)	0.1274 (3)	0.3902 (4)	0.0078 (9)	1
O2	0.8774 (6)	0.8774 (6)	0.8774 (6)	0.018 (2)	1
O3	1/2	0.0868 (6)	1/2	0.015	0.766 (5)
O4	0.6821 (4)	0.6821 (4)	0.6821 (4)	0.015	0.959 (7)

Formula		H <sub>3</sub> OFe <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •5.5H <sub>2</sub> O			
Space group		<i>P</i> -43 <i>m</i>			
<i>a</i> / Å		7.9863			
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>		509.3785			
<i>R</i> <sub>e</sub> , <i>R</i> <sub>wp</sub>		3.62%, 8.22%			
Temperature / K		4			
<i>Z</i>		1			
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>	Occ.
Fe1	0.1425 (1)	0.1425 (1)	0.1425 (1)	0.0003 (4)	1
As1	1/2	0	0	0.0193 (4)	1
O1	0.1234 (5)	0.1234 (5)	0.3924 (5)	0.0166 (13)	1
O2	0.8719 (8)	0.8719 (8)	0.8719 (8)	0.040 (3)	1
O3	1/2	0.0854 (7)	1/2	0.015	0.769 (5)
O4	0.6848 (5)	0.6848 (5)	0.6848 (5)	0.015	0.943 (8)

表10.2.3.1 X線リートベルト解析により得られた毒鉄鉱の構造パラメータ。

### 10.3.基礎物性

MPMSにより粉末試料と単結晶試料で磁化測定を行った。振る舞いは先行研究通り13K程度にブロードなピークが表れた後6Kにおいて磁気秩序した。ブロードなピークはクラスター的な相互作用に基づくギャップ形成によるものである可能性がある。そのため四面体の孤立スピンの平均場的にまわりのスピンから影響を受けているという四面体クラスターモデルでフィットを行った。磁化率は以下の式で表すことができる<sup>43</sup>。

$$\chi = \chi_0 + \frac{\chi_{\text{tetra}}}{T + zJ'\chi_{\text{tetra}}}$$

ここで $T$ は温度、 $J$ はクラスター間相互作用は $z$ は1つのスピンに作用するクラスター間相互作用の個数、 $\chi_{\text{tetra}}$ は $S = 5/2$ でHeisenberg型の相互作用からなる四面体の温度 $T$ における磁化率である。図10.3.1aに示すように13~300Kまでのフィットで得られた $g$ 値は2.00、クラスター内相互作用は10.6 K、クラスター間相互作用は2.9 Kであった。

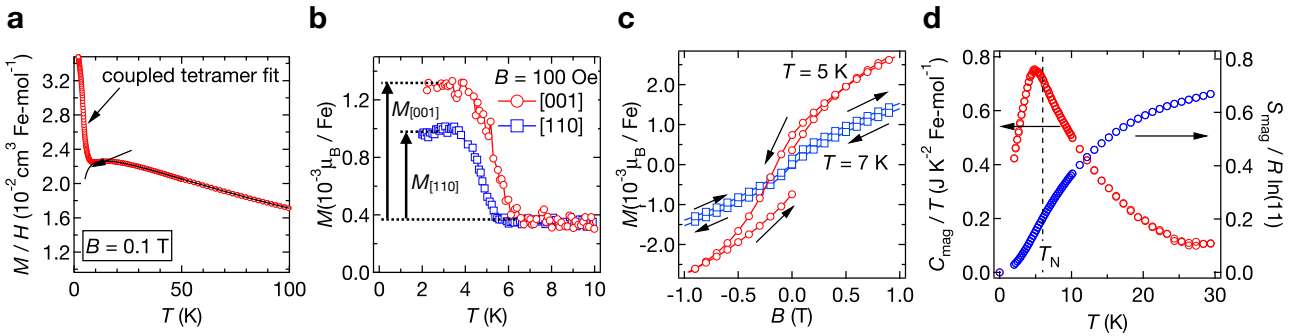


図10.3.1 **a.** 0.1Tで測定した粉末試料の磁化率。黒線は結合クラスターモデルによるフィット。**b.** 単結晶試料の磁化の温度依存性。磁気秩序とともに弱強磁性が生じ、[001]方向の自発磁化 $M_{[001]}$ が $M_{[110]}$ と比べて大きくなっている。**c.** 粉末試料の5Kと7Kでの磁化過程の低磁場領域の拡大。磁気転移の6Kをまたいでヒステリシスが現れている。**d.** ゼロ磁場での粉末試料の比熱。

磁気秩序に伴って現れる磁化率の上昇は弱強磁性の発生に伴うと考えられる。図10.3.1bに示すように単結晶試料の磁化には明確な異方性が観測され、cで示すように転移温度をまたいで磁化過程にヒステリシスが観測された。単結晶の自発磁化は $M_{[001]} = 6.0 \times 10^{-3} \mu_B$ ,  $M_{[110]} = 8.8 \times 10^{-3} \mu_B$ であった。 $M_{[001]}/M_{[110]} = 1.5 \sim \sqrt{2}$ であることから弱強磁性モーメントは[001]方向を向いていることが予想される。比熱測定では図10.3.1dに示すようにネール温度の6K近傍でブロードなピークを持つバルクの相転移であることが確認された。

<sup>43</sup> N. Shannon, Eur. Phys. J. B 27, 527–540 (2002).



## 10.4.メスバウアー分光測定

岡山大学の藤井研究室で室温から2.8Kまでのメスバウアー分光測定をしていただいた。結果を図10.4.1に示す。常磁性の6Kでは僅かな四重極分裂が見える。これは鉄のオンサイトの対称性が $3m$ であり電場勾配の主軸が3回軸の方向に存在していることに対応する。続いて温度を下げると磁気転移温度6K以下の2.8Kでもスペクトルが6本に割れていないことがわかる。ドップラーシフトの1mm/secはエネルギーで48neV、時間では86nsecに相当する。そのためこの時間スケールでスピンの向きが変化していることを示している。秩序相と非秩序相がマクロに分かれているわけではないこともわかる。

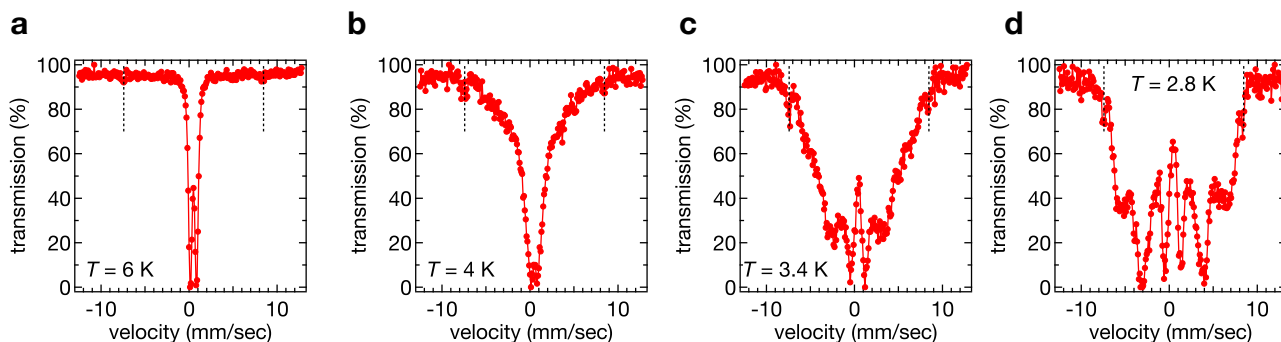


図10.4.1 2.8Kから6Kまでの毒鉄鋳の粉末試料のメスバウースペクトル。点線は不純物として含まれるジャロサイトによる内部磁場( $T_N = 60K$ )。

このような内部磁場の時間変化に伴ってあらわれるスペクトルのブロードニングをスピンのup downのランダムなゆらぎとして定式化したのがBlume-Tjonモデル<sup>44</sup>である。時間的なゆらぎは単位時間あたりのupからdownへの遷移確率 $W$ によって与えられる。 $^{57}\text{Co}$ の励起状態の平均寿命の逆数を $\Gamma$ とすると四重極分裂が0の場合の $^{57}\text{Fe}^{3+}$ のスペクトルは図10.4.2のように与えられる。図9.4.2aは4Kの毒鉄鋳の振る舞いに似ているが肝心のb~dは2.8Kのデータとは似ていない。シミュレーションでは6本のスペクトルが見える場合には必ず外側の強度が大きくなる。しかし毒鉄鋳では内側の4本のピークの方が強度が大きいの。これは単純なランダムなスピンのゆらぎではないことを示唆している。

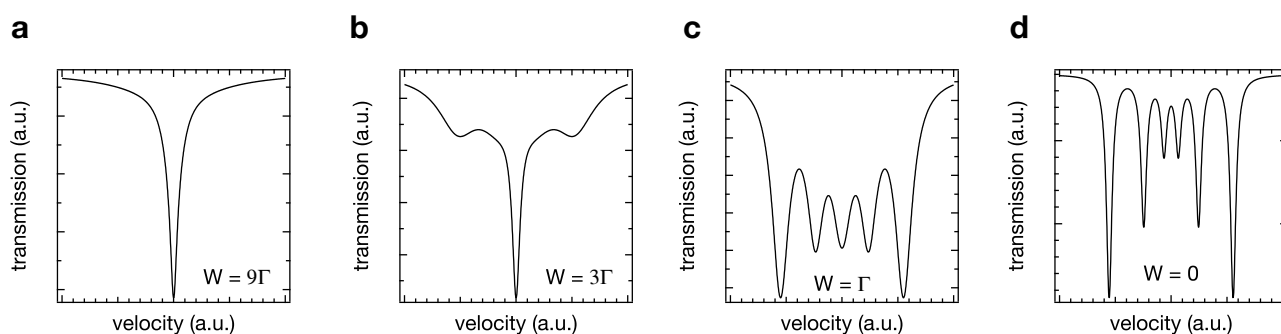


図10.4.2 Blume-Tjonモデルによるスペクトルのシミュレーション。

<sup>44</sup> M. Blume and J. A. Tjon. Phys. Rev. 165, 446 (1968).



## 10.5.中性子弾性散乱実験

本章の10.5-10.10の内容はPhysical Review B誌で刊行を予定しているため除外している。

## 10.6.中性子非弾性散乱実験

## 10.7.基底状態とスピンハミルトニアン

### 10.7.1.実験結果のまとめ

### 10.7.2.磁気構造の起源

## 10.8.創発的二次元性とその起源

### 10.8.1.単結晶のスピン波のシミュレーション

### 10.8.2.同時刻相関関数の解析

### 10.8.3.二次元性の起源

## 10.9.隠れた一次元性と非線形励起の可能性

### 10.9.1.二次元面内のゆらぎ

### 10.9.2.孤立波励起の可能性

## 10.10.まとめと展望

## 11. 総括

本研究では水熱合成法を用いて様々なフラストレート磁性体の物質開発を行った。その結果カゴメ格子反強磁性体CdKでは量子的なゼロモードが作る非常に大きなユニットセルを持つマグノン結晶状態が、フラストレートしたクラスター磁性体毒鉄鉱では次元性の低下と古典系であるにもかかわらず大きなスピンゆらぎが存在することを発見した。しばしば研究対象とされるスピン液体状態ではなくて、フラストレーションを特徴づけるゼロモードに着目したのが新しい点である。本研究により単に素励起としてのゼロモードではなくて、特異な性質をもった粒子として捉えることで新しい量子現象を今後発見できると期待される。そのためにはさらに様々な格子を持つ物質の開発を進めることも必要であると考えられる。

## 12. 謝辞

5年間の物性研での研究生活において多くの方々にご指導をいただきました。感謝の意を表したいと思います。

指導教官の広井先生には研究の進め方や測定結果の解釈、論文執筆など研究のあらゆる側面でお世話になりました。物質開発を通じて培った気がする固体化学的なセンスを持って今後も研究していきたいと思います。

X線測定室の矢島さんにはX線回折実験に関してたくさんのアドバイスをいただきました。低温X線回折実験や度々単結晶X線回折などさまざまな面でサポートいただきありがとうございました。

助教の平井さんにはプレゼンの仕方などについて様々な助言をいただきました。

秘書の吉田さんには事務手続きなどでお世話になりました。

ポスドク的那波さんには磁性に関する質問や議論に付き合っていたり見える2ゾーン炉の設置に協力していただきました。

石川さんにはカゴメ研究の先輩として理論や合成に関していろいろと教わるが多かったです。多くの議論に付き合っていたいただきありがとうございました。

廣瀬、石井、松林、田中、鳥巢、岩崎、片岡、小金、中島、田島、高橋さんには楽しい研究室生活にしてください感謝しています。

物性研超強磁場施設の嶽山先生、徳永先生、助教の三宅さん、中村さんには強磁場磁化測定をしていただきありがとうございました。

J-PARCの古府さん、中島さん、川村さんには中性子非弾性散乱の測定していただきありがとうございました。またデータの解析でもお世話になりました。

物性研中性子グループの益田先生、助教の浅井さんには磁気構造解析を行っていただきありがとうございました。

イギリスのISISのGoran Nilsen博士にはISISでの実験と解析を手伝っていただきありがとうございました。またFullprofを初めとした中性子回折のツールの使い方を教えていただきました。

物性研電顕室の浜根さんには度重なるEDXや電顕の測定でお世話になりました。またアタカマイトグループを含めた鉱物に関する情報をたくさん教えていただきありがとうございました。

物性研ガラス工作室の今井さんには石英管の性質や処理に関していろいろと教わりました。今井さんの協力なくして水熱輸送法は実現できなかったと思います。

大久保先生には最新の計算手法で磁化過程を計算していただきありがとうございました。

岡山大学の高野先生と藤井先生にはメスバウアー測定を行っていただきありがとうございました。