

# 論文の要旨

## 論文題目

オスmium化合物におけるKitaevスピン液体の探索とフラストレート磁性

氏 名 片岡 亨太

### 1. 緒言

固体中のイオンが持つ磁気モーメントは、隣接したサイト間の相互作用によって向きを揃えることで磁気秩序を形成する。しかしながら、隣接した磁気モーメント間の相互作用が互いに拮抗する場合、局所的なエネルギーを安定化させることが出来ない状態となる。これを磁気フラストレーションと呼ぶ。磁気フラストレーションが存在する場合、非共線形な磁気構造の形成やスピン液体状態の実現などが期待されており、精力的に研究が行われている。

一般的に、磁気フラストレーション効果は三角格子や四面体といったイオンの幾何学的な配置に由来して現れる。その代表例の一つとしてパイロクロア酸化物が挙げられる。また、フラストレーションを生じる別の起源として、相互作用の異方性があげられる。ハニカム磁性体におけるKitaev 模型では、3 種類の結合の方向に依存した異方的な相互作用によるフラストレーション効果から、スピン液体状態の実現が提案されている[1]。

本研究ではフラストレート磁性体として①パイロクロア酸化物  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 、②Kitaev スピン液体候補物質  $\text{Os}_x\text{Cl}_3$ 、③ハニカム固溶体塩化物  $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$  の3物質に着目した。これらの物質はいずれも  $5d$  遷移金属の Os を有する化合物である。これまで、フラストレート磁性体を含む強相関電子系の研究は  $3d$  電子系が中心であったが、近年では強いスピン軌道相互作用で知られる  $5d$  遷移金属化合物へと広がりつつある。本研究では、フラストレーション効果に加えて、Os の持つ空間的に広がった  $5d$  軌道及び強いスピン軌道相互作用に由来した物性の開拓を試みた。

### 2. $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における All-in/All-out 金属状態

#### 2.1 背景

これまで Os を含むパイロクロア酸化物として  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  と  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  が報告されている[2][3]。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  では、227 K における反強磁性転移が報告されている。この反強磁性秩序では、四面体上に並んだ Os イオンの持つ磁気モーメントが、各四面体において全て内側を向くか、全て外側を向いた状態となっている。この磁気構造は All-in/All-out (AIAO) 構造と呼ばれている。また、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は反強磁性転移と同時に金属絶縁体転移を起こす。この金属絶縁体転移は、フェルミ面のトポロジーの変化を起源とする Lifshitz 転移により説明がなされている。

一方、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は金属絶縁体転移を起こさず、2 K まで金属的な伝導を示す。磁化測定では 88

K において異常が見られているが、文献によって異なる振る舞いが報告されており[4]、長距離秩序の有無も明らかにされていない。また、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  と  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  はいずれもパイロクロア構造と  $\text{Os}^{5+}$  イオンを有しており、類似した物性が期待されるにもかかわらず、異なる伝導特性を示す。本研究は  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の純良試料を合成し、その物性を明らかにし  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の相違を解明することを目的とした。

## 2.2 結果・考察

Fig.2 に  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  単結晶を用いて測定した電気抵抗および磁化率の温度依存性を示す。先行研究と同様に 2 K まで金属的な伝導が観測されており、88 K において抵抗が減少する振る舞いがみられる。磁化率測定においても、88 K において異常が現れており、同時に零磁場冷却と磁場中冷却の間に差が生じている。このような振る舞いは、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  においても観測されており、AIAO 構造の二種類の磁気ドメイン間の磁壁の磁性として解釈されている。従って、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  も同様の AIAO 構造を有していると考えられる。

また、 $\mu\text{SR}$  測定においても長距離秩序を示す結果が得られている。88 K 以下の  $\mu\text{SR}$  スペクトルにおいて振動成分が観測されており、これは長距離秩序の形成によって静的な磁場が存在することを意味している。一方、中性子線回折実験では、磁気転移温度の前後ではピークの数や強度に明瞭な変化は観測されておらず、磁気散乱の寄与は見られなかった。恐らく、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は電子の遍歴性由来して僅かな秩序モーメントを有していると考えられる。

これらの結果は  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  が AIAO 金属の基底状態を持つことを示している。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  では金属絶縁体転移によって AIAO 絶縁体となるが、磁気転移温度直下にはギャップの開いていない AIAO 金属状態が実現していることが報告されている。恐らく、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  では伝導帯と価電子帯の重なりが  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  より大きいために、2 K でもギャップが開かずに金属状態に留まったと考えられる。このように、パイロクロア Os 酸化物は磁性と伝導が強く結合し、遍歴と局在の境界近傍に位置する興味深い舞台であり、AIAO 構造による多極子モーメントや磁壁の物性など更なる物性開拓が期待される。

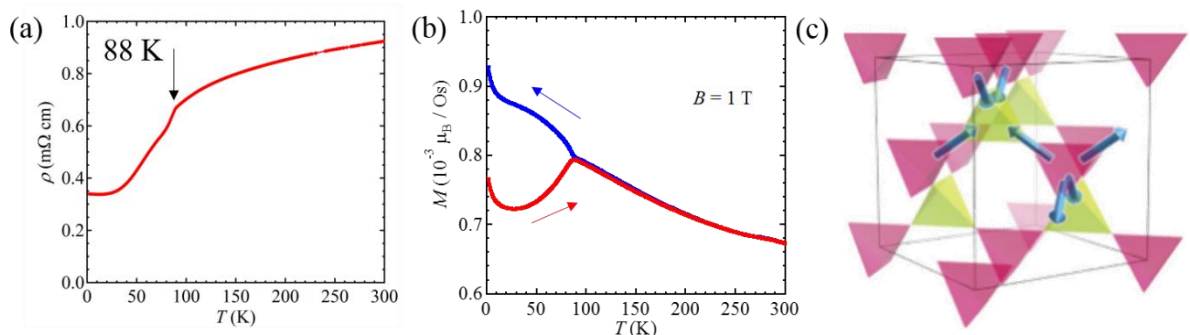


Fig. 2 (a) $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の電気抵抗 (b)  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の磁化率 (c) AIAO 磁気構造

## 3. Os 塩化物における Kitaev スピン液体の探索

### 3.1 背景

ハニカム構造を持つ磁性体では、磁性原子間の結合方向に依存する異方的相互作用(Kitaev 相互作用)によりスピン液体状態が実現されると A. Kitaev により提唱された[2]。スピン軌道相互作用により  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の電子状態が実現し、八面体の辺共有によりハニカム構造を形成している場合、配位子を介した超交換相互作用は Kitaev 相互作用となる[5]。

$\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> は代表的な Kitaev 候補物質のひとつである。この物質は、僅かに歪んだ八面体が辺共有することによりハニカム構造をもつ[6]。この物質では 50–150 K の Kitaev 相互作用の存在が報告されているが、Ru-Ru 間の反強磁性的な直接交換相互作用により 7–12 K おいて反強磁性秩序を形成する。一方、この磁気転移は面内磁場の印加により抑制される。このスピン液体相では、熱ホール伝導度の半整数量子化など Kitaev 相互作用に由来した現象が観測されている[7]。しかし、理想的な Kitaev 模型では零磁場でスピン液体状態が実現するはずであり、 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> における磁場効果は未だ明らかにされていない。そのため、零磁場で磁気秩序を形成しない新たな候補物質の開発が求められている。

本研究では強いスピン軌道相互作用によって Kitaev 相互作用の増強し、スピン液体状態の安定化を目標とした。Ru と同じ  $d$  電子数を持つ Os を用いて物質探索を行い、新物質である Os<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub> 及び Ru<sub>1-x</sub>Os<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub> の構造と物性解明を試みた。

### 3.2 Os<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub>

CCl<sub>4</sub> の分解により発生させた Cl<sub>2</sub> 雰囲気下で Os 金属を加熱することにより Os<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub> の単相試料を合成した。ラザフォード後方散乱による分析から組成比は Os : Cl = 0.81 : 3 に決定した。粉末 X 線回折により、Os<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub> は空間群  $R\bar{3}m$  の CdCl<sub>2</sub> と同じ三角格子を基本とし、Os サイトがランダムに欠損した構造をもつことが分かった。 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> と異なり Os サイトは長周期のハニカム構造を持たないが、電子顕微鏡観察によりハニカム構造のナノドメインが存在することが明らかになった。磁化率測定において、80mK まで磁気転移の存在は確認されなかったが、比熱測定では、150 mK においてブロードなピークが観測された。恐らく、ハニカム構造の局所ドメインにおいて、短距離秩序が形成されていると考えられる。

また、ラマン散乱実験において得られたスピン軌道結合定数  $\lambda \sim 130$  meV は、 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> における 96 meV よりも大きく、スピン軌道相互作用が増強されていることが明らかになった。更に、格子振動に由来したピークに加えて磁気励起を示すインコヒーレントな応答が観測された。この振る舞いは Kitaev 模型において期待されるマヨラナフェルミオンによって説明が可能であり、Kitaev スピン液体に近い基底状態をもつと考えられる。

磁気励起の抑制やラマンスペクトルの磁気励起などの振る舞いは Os<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub> が Kitaev スピン液体の候補物質であることを示している。一方で、構造や組成の不均一性の問題が存在することから、理想的なハニカム構造を持つ OsCl<sub>3</sub> の合成が必要である。

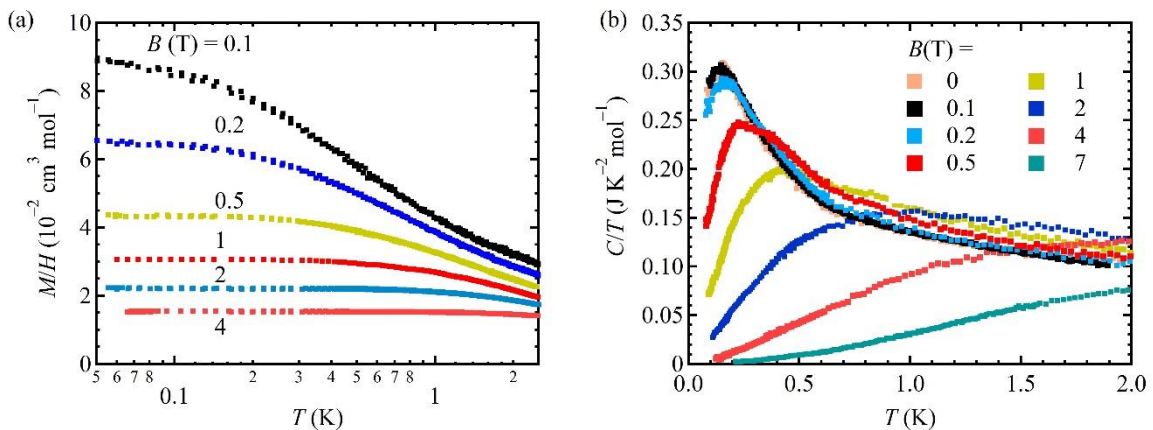


Fig. 3 (a)Os<sub>x</sub>Cl<sub>3</sub> の磁化率の温度依存性と (b) $C/T$  の温度依存性

### 3.3 $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$

$\text{RuCl}_3$  及び  $\text{Os}_x\text{Cl}_3$  を原料に化学気相輸送法による合成を行い、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$  の単結晶及びその集合体を得た。 $x=0$  の  $\alpha\text{-RuCl}_3$  では先行研究と同様に 8 K において反強磁性転移が観測されたが、 $x \sim 0.2$  の Os 置換によって温度ヒステリシスを伴う急激な磁化の減少が  $T_d \sim 140$  K において観測され、同時に反強磁性転移が消失した(Fig. 4(a))。これは、ダイマー形成に伴う非磁性のシングレット状態によって説明できる。また、 $x > 0.26$  の試料では、 $T^* \sim 220$  K においてブロードな異常が現れており、恐らく反強磁性的な短距離秩序の形成を示している(Fig. 4(b))。更に Os 量を増加すると、ダイマー転移が抑制され、 $x > 0.4$  では転移が完全に消失する(Fig. 4(c))。この相では磁気秩序およびダイマーの形成は観測されず、 $T^* \sim 220$  K における短距離秩序のみが観測されている。いずれの組成においても高温部分は Curie-Weiss 的な振る舞いが見られたが、Weiss 温度は Os 量の増加に伴って減少し、反強磁性的な直接交換相互作用が増強されていることが分かった。よって、Os 置換による Kitaev 相互作用の増強よりも反強磁性的な直接交換相互作用の増大が勝っていると考えられる。

$\alpha\text{-RuCl}_3$  では高圧下でのみダイマーを形成するが[7]、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$  では  $0.14 < x < 0.45$  において常圧下でダイマー形成が観測された。恐らく、Os の空間的に広がった  $5d$  軌道が実効的に遷移金属間の距離を縮めることで、ダイマー相を安定化させていると考えられる。一方で、 $x > 0.4$  の領域ではダイマー化が再度抑制されている。これは、Ru-Os 結合間でのみ分子軌道を形成しやすいために、中間組成でのみダイマー形成を伴う構造相転移が起こることを示唆している。この領域では磁気秩序も観測されておらず、基底状態に関する更なる理解が求められる。

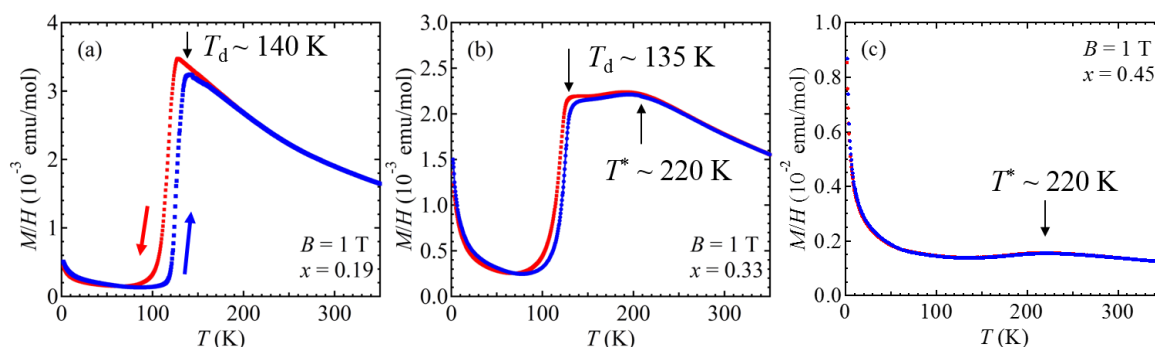


Fig. 4 各組成における  $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$  の磁化率の温度依存性

### 参考文献

- [1] A. Kitaev, *Ann. Phys.*, **321**, 2 (2006).
- [2] J. Yamaura et al., *PRL* **108**, 247205 (2012)
- [3] J. Reading, et al., *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**, 646–650
- [4] M. Tachibana, et al., *Solid State Comm.* **131** (2004) 745
- [5] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 017205 (2009).
- [6] K. W. Plumb, et al., *Phys. Rev. B*, **90**, 041112 (2014).
- [7] R. D. Johnson et al., *Phys. Rev. B* **92**, 235119 (2015).
- [8] K. Kasahara et al., *Nature*, **599**, 227 (2018).