

博士論文（要約）

オスミウム化合物における
キタエフスピン液体の探索とフラストレート磁性

片岡 亨太

目次

1 章 緒言	1
1.1 磁気フラストレーション	2
1.2 磁気フラストレーションを有する化合物	2
1.3 $5d$ 遷移金属化合物	3
1.3.1 波動関数の広がり	3
1.3.2 スピン軌道相互作用と軌道分裂	3
1.3.3 スピン軌道相互作用による多様な物性	6
1.4 本研究の対象	7
4. 結言	9
参考文献	11
謝辞	15

1 章 緒言

固体物理研究は金属から半導体や絶縁体、誘電体など幅広く展開されており、その研究対象となる性質は伝導特性、熱特性、光学特性など多岐に渡る。本研究で主に着目する磁気特性もその代表例である。磁性体の研究は強磁性や反強磁性といった単純な磁気秩序から始まり、近年ではスピングラスや螺旋磁性、スキルミオン、スピン液体などの非自明な状態の探索が主流となっている。また、磁気秩序と誘電特性を兼ね備えたマルチフェロイクスや磁性によって伝導特性が変化する巨大磁気抵抗など複合的な物性にも興味が向けられている。これらの磁性研究において、フラストレーション効果が脚光を浴びており、今日に至るまで数多くのフラストレート磁性体の物質開拓が行われている。

このような磁性体の研究は強相関電子系として知られる $3d$ 電子系が主流であった。一方、 $5d$ 電子系はバンド幅が広く、電子相関が相対的に弱いために単純な金属になると思われていた。しかしながら、 Sr_2IrO_4 における $J_{\text{eff}}=1/2$ モット絶縁体状態の発見を皮切りにして、徐々に $5d$ 電子系に研究の舞台が広がっている [1]。 $5d$ 電子系では、電子相関に加えてスピン軌道相互作用の寄与が無視できなくなるため、両者の協奏効果によって $3d$ 電子系とは異なる電子物性を示す。磁気特性としても、スピン軌道相互作用を起源とした異方的な磁気特性、高次の多極子秩序、スピン分裂したトポロジカル電子状態などがしばしば現れる。こうした新奇磁気特性の探索において $5d$ フラストレート磁性体は絶好の舞台といえる。

一方で、 $5d$ 遷移金属化合物の研究は価数の安定性や取り扱いの容易さにより、Ir 酸化物が大部分を占めている。毒性や揮発性や安定な価数の観点から取り扱いが難しい Os 化合物は未開拓の領域として残されている。本研究の舞台であるパイロクロア酸化物や Kitaev スピン液体は、 $5d$ 電子系における物性研究という大きな潮流の中心に位置しており、Os 化合物における物質開発として魅力的な土壌である。

本論文は以下の 4 章によって構成されている。1 章では、フラストレート磁性と $5d$ 電子系に関する背景に触れ、本研究の立ち位置を説明する。2 章では、 $5d$ パイロクロア酸化物に焦点をあて、パイロクロア酸化物 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における磁気秩序と伝導特性に関する研究結果を述べる。3 章では、Kitaev 模型に沿った量子スピン液体探索の背景と Os_xCl_3 と $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$ についての研究結果を述べる。最後に 4 章では研究結果を総括と展望について述べる。

1.1 磁気フラストレーション

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。Fig. 1.1 は正方格子及び三角格子上のスピン配列の模式図である。最隣接サイト間の反強磁性相互作用のみを考えた場合、磁気フラストレーションのない正方格子では図のように互い違いに向きを揃えた磁気秩序が安定化される。一方、三角格子では隣接する2つのサイトからの相互作用が拮抗するため、向きを揃えてエネルギーを安定化させることが出来ない。

このような磁気フラストレーションが存在する場合、磁気秩序の形成が抑制され、転移温度が相互作用のエネルギーと比較して低くなる。高次の相互作用の寄与も無視できなくなり、非共線形な磁気構造がしばしば現れる。三角格子の例では、互い違いになるようスピンを反平行に並べることが出来ないため、折衷案として 120° 構造が形成される。また、強い磁気フラストレーションが働く場合、絶対零度でも磁気秩序を形成せず無限に縮退した基底状態であるスピン液体状態が実現されると提案されている。

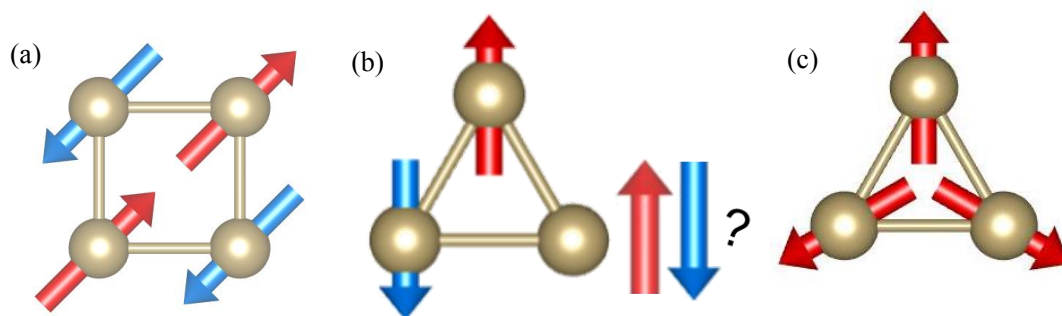


Fig. 1.1 (a) 正方格子における反強磁性秩序。(b)三角格子におけるフラストレーション。(c) 120° 構造

1.2 磁気フラストレーションを有する化合物

一般的に、磁気フラストレーション効果は磁性イオンの幾何学的な配置に由来して現れる。具体的な結晶構造の例として、2次元では三角格子やカゴメ格子など正三角形を有する構造が挙げられる。3次元ではスピネル構造やパイロクロア構造のように磁性イオンが正四面体状に並んでいる物質が多く知られている。価数の安定性から考えると、3d 遷移金属化合物では三角格子やカゴメ格子、スピネル酸化物など、幅広い物質において探索がなされている。一方、4d 遷移金属や5d 遷移金属では4価以上の高価数が安定となるため、パイロクロア酸化物を中心として研究がなされている。

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 [2]。これは後述するスピン軌道相互作用の要請から、4*d* 遷移金属や 5*d* 遷移金属を含む化合物での探索が活発である。

1.3 5*d* 遷移金属化合物

本研究では 5*d* 遷移金属である Os 化合物に着目した。Os の有する 5*d* 電子の特徴について以下で述べる。

1.3.1 波動関数の広がり

3*d* より大きい主量子数を持つ 5*d* 軌道は、空間的に広がった波動関数を有する (Fig. 1.3.1) [3]。これは 5*d* 遷移金属の電子状態に強く影響を与える。例えば、隣接サイト間の軌道の重なりが大きくなるため、大きい交換相互作用や遍歴的な電子状態などが現れることが多い。また、5*d* 軌道は結晶場の影響を強く受けるために *t_{2g}* 軌道のみに入った低スピン配置を好む。

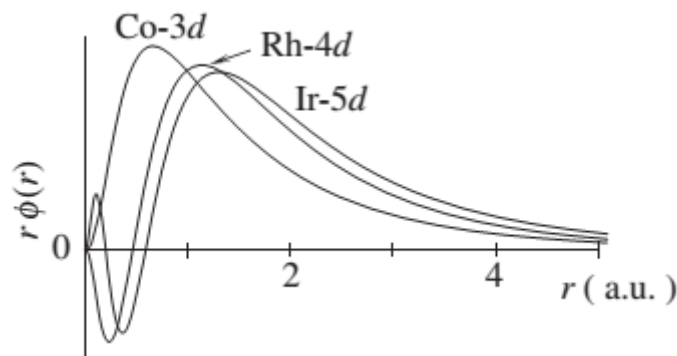


Fig. 1.3.1 Co 3*d*, Rh 4*d*, Ir 5*d* 軌道の動径波動関数 [3]

1.3.2 スピン軌道相互作用と軌道分裂

電子が原子核の周囲を軌道運動している場合、相対的な原子核の運動により電子に磁場が働くため、スピンの向きによって符号の異なるゼーマンエネルギーが生じる。このようなスピン角運動量と軌道角運動量の間に働く相対論的效果をスピン軌道相互作用と呼ぶ。スピン軌道相互作用の大きさは一般に次のように与えられる。

$$H_{SO} = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

ここで、 \mathbf{l} および \mathbf{s} はそれぞれ軌道角運動量、スピン角運動量である。ここで、 λ はスピン軌道結合定数と呼ばれ、以下の式で与えられる。

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \int \Psi^*(\mathbf{r}) \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

このようにスピン軌道相互作用の大きさは波動関数に依存する。各イオンにおけるスピン軌道結合定数の大きさを Fig. 1.3.2 に示す [4]。異なる軌道間での大きさを議論することは容易ではないが、主量子数の大きい軌道ほどスピン軌道相互作用が大きい傾向にあり、同じ軌道内では λ は Z^4 に比例することが知られている。

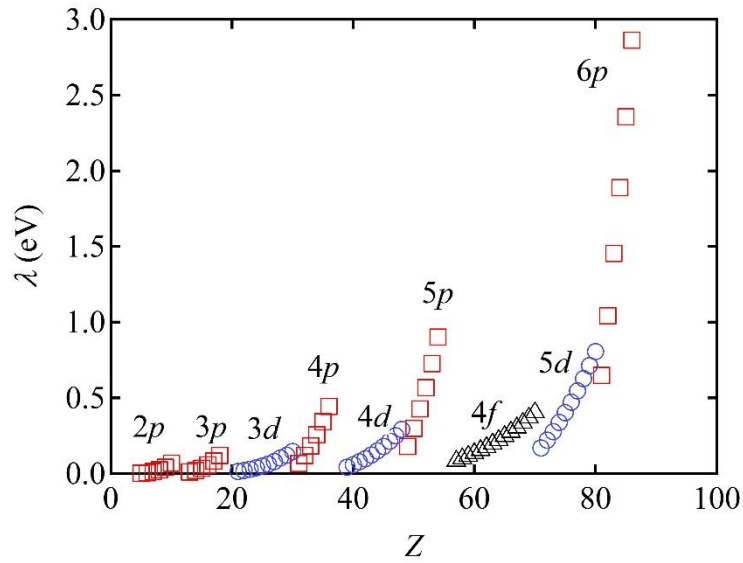


Fig. 1.3.2 各原子番号 Z において計算されたスピン軌道結合 λ [4]。 d 電子系は 2 価、 f 電子系では 3 価を仮定している。

通常の化合物では、遷移金属に働く結晶場の影響により、軌道角運動量は消失する。例えば八面体結晶場が存在する場合、 d 軌道は下記のように分裂する。

$$|xy\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|l_z = 2\rangle - |l_z = -2\rangle)$$

$$|yz\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|l_z = 1\rangle - |l_z = -1\rangle)$$

$$|zx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = 1\rangle + |l_z = -1\rangle)$$

$$|x^2 - y^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = 2\rangle + |l_z = -2\rangle)$$

$$|z^2\rangle = |l_z = 0\rangle$$

ここでは、全ての軌道において軌道角運動量が消失している。一方、十分強いスピン軌道相互作用が働く場合、軌道角運動量を復活させることで系全体のエネルギーを下げようとする。この時、 t_{2g} 軌道は xy, yz, zx 軌道の線形結合によって 4 重縮退した $J_{\text{eff}}=3/2$ 軌道と 2 重縮退した $J_{\text{eff}}=1/2$ 軌道に分裂する [1]。ここでは 2 つの軌道間のエネルギー差は $3/2\lambda$ となる。

$$\left|J_{\text{eff}} = \frac{1}{2}\right\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}}(-|xy, \uparrow\rangle - i|xz, \downarrow\rangle - |yz, \downarrow\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(|xy, \downarrow\rangle + i|xz, \uparrow\rangle - |yz, \uparrow\rangle) \end{cases}$$

$$\left| J_{\text{eff}} = \frac{3}{2} \right\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(-i|xz, \uparrow\rangle - |yz, \uparrow\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{6}}(2|xy, \uparrow\rangle - i|xz, \downarrow\rangle - |yz, \downarrow\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{6}}(2|xy, \downarrow\rangle - i|xz, \uparrow\rangle + |yz, \uparrow\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(-i|xz, \downarrow\rangle + |yz, \downarrow\rangle) \end{cases}$$

このような場合、軌道角運動量 L とスピン角運動量 S の自由度は区別することが出来ず、全角運動量 J の自由度により扱われる。例えば、 d^5 の電子状態を持つ物質では、 $J_{\text{eff}}=1/2$ の軌道が half-filled の状態となっており、Fig. 1.3.3 および Fig. 1.3.4 で示された電子状態を有する。

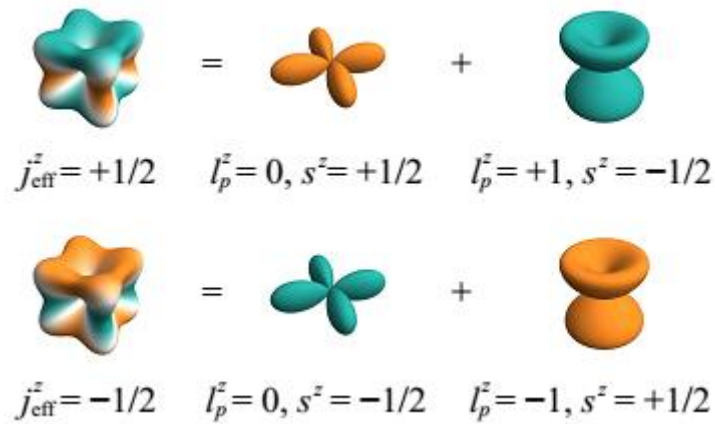


Fig. 1.3.3 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態の模式図 [5]

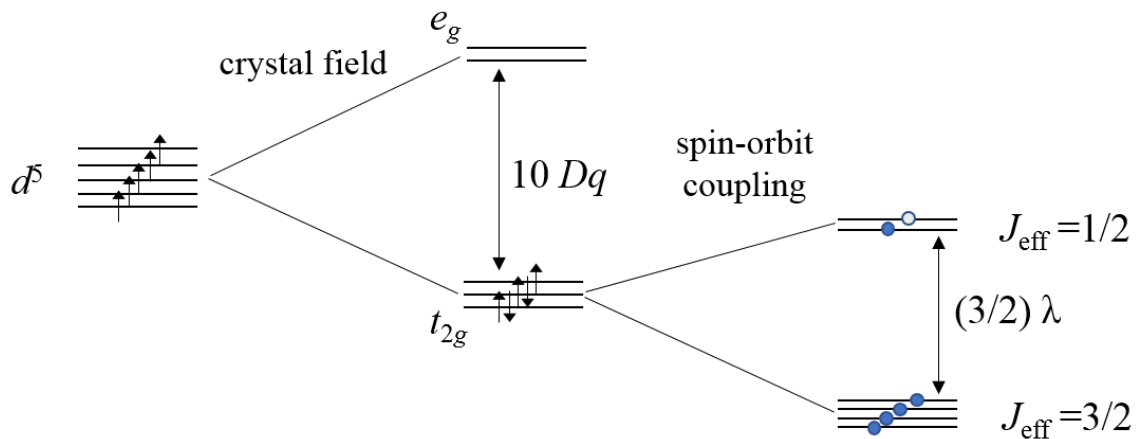


Fig. 1.3.4 d^5 の電子状態における結晶場とスピン軌道相互作用による分裂の模式図。

1.3.3 スピン軌道相互作用による多様な物性

5d 遷移金属化合物では、電子相関とスピン軌道相互作用の両者が強く寄与するために 3d 電子系とは異なる電子物性の実現することが特徴である。Fig. 1.3.5 がその例を示した相図である [6]。電子相関 U が大きく局在性の高い物質では、多極子秩序やスピン液体状態が期待されている。また、遍歴と局在の境界近傍のキャリア密度の少ない物質では、トポロジカル絶縁体や磁性とトポロジカルな電子状態が混在した Weyl 半金属、Axion 絶縁体などが提案されている。興味深いことに、これらの物性の多くはフラストレート磁性との関係がみられる。スピン液体状態は顕著な例であり、フラストレーションによる磁気秩序の抑制により引き起こされる。Weyl 半金属状態が提案されているパイロクロア酸化物 $Ln_2Ir_2O_7$ [7] や Axion 絶縁体の理論提案がなされたスピネル酸化物 AOs_2O_4 [8] はパイロクロア格子を有しており、非共線形な磁気秩序下での実現が予想されている。多極子秩序を示すダブルペロブスカイト化合物もまた幾何学的フラストレーションを有した FCC 格子を持つ [9–11]。このように、5d フラストレート磁性体では、スピン軌道相互作用と電子相関の拮抗という 5d 電子の特徴とフラストレーション効果の双方が関わった非自明な状態が期待されており、新奇物性開拓の良い舞台となっている。

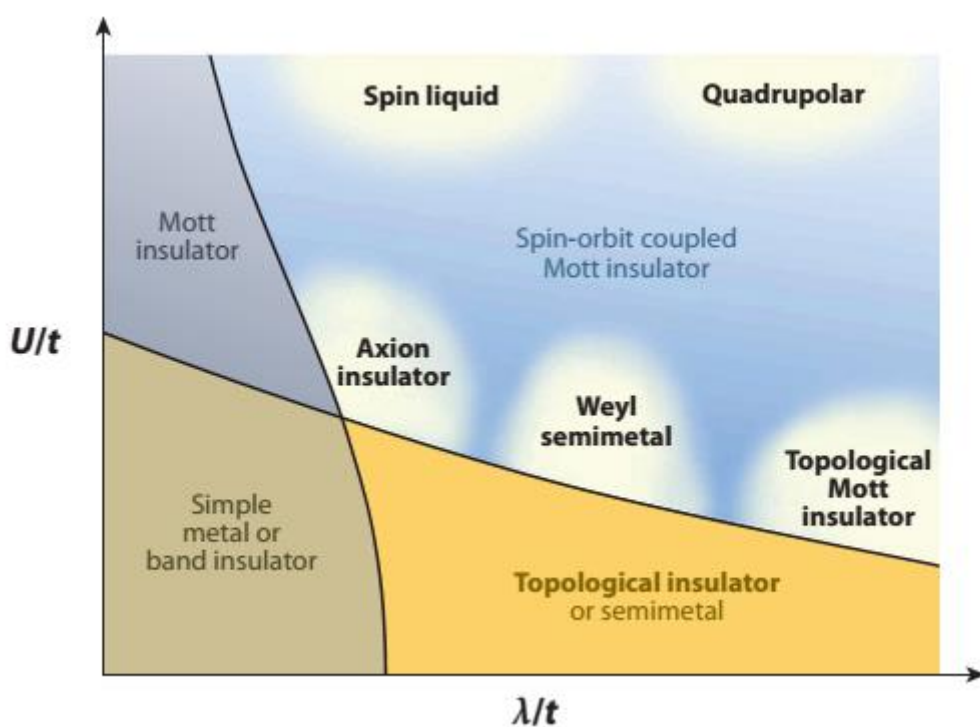


Fig.1.3.5 電子相関 U/t とスピン軌道相互作用 λ/t に依存した電子状態の概念図 [6]

1.4 本研究の対象

本研究では、5d フラストレート磁性体の探索として Os を含む化合物に焦点を当てた。Os 化合物は OsO_4 の毒性や揮発性から取り扱いが容易ではないことから物質開拓が進んでおらず、物性評価のなされていない物質も多く存在する。こうした物質の中から、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 Os_xCl_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。これらの物質に着目した背景及び具体的な研究内容について、2 章及び 3 章で述べる。

本博士論文中、2 章（pp.8-35）の部分は、論文誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネットでの公表をすることができません。本博士論文中、3 章（pp.36-77）の部分は、論文誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネットでの公表をすることができません。

4. 結言

本研究では $5d$ 遷移金属である Os を有するフラストレート磁性体を対象に新物質及び新規物性探索を行った。具体的な研究対象として、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 Os_xCl_3 、③ハニカム固溶体塩化物 $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$ に着目し、その物性解明を試みた。

$\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における研究では、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ と類似の磁気特性を持ち、All-in/All-out 磁気構造を有している可能性を示した。一方、金属絶縁体転移を起こす $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ と異なり、伝導特性は 2 K まで金属的であった。ホール抵抗測定から電子と正孔の双方を有する半金属であることを明らかにした。両者の類似性及び基底状態の相違から、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の転移温度直下にみられる All-in/All-out 金属状態を $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ が有していることを示した。All-in/All-out 構造の特徴である磁壁の物性や拡張八極子秩序が遍歴性を示す $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ においてどのように振る舞うのか、今後の解明が期待される。

また、新規 Kitaev スピン液体候補物質の探索として、 Os_xCl_3 と $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$ を合成し、その基礎物性を測定した。X 線回折及び電子顕微鏡観察により、 Os_xCl_3 は三角格子の平均構造とハニカム構造のナノドメインから構成されていることを明らかにした、磁化率測定では長距離秩序の存在を示す異常は観測されなかったが、比熱測定で短距離秩序を示唆する異常が 150 mK において観測されている。ラマン散乱では、フォノンやマグノンでは説明できない連続励起を観測し、Kitaev 相互作用によって分数スピンを持つマヨラナフェルミオンが存在する可能性を示した。これらの結果は欠損のないハニカム構造を持つ OsCl_3 において期待される Kitaev スピン液体状態的な振る舞いを部分的に反映していると考えられ、理想的な OsCl_3 の合成が望まれる。

$\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$ において、 $x \sim 0.2$ の Os 置換によって分子軌道を形成し、非磁性のスピンシングレット状態となることを磁化率、X 線回折、ラマン散乱測定を通して明らかになった。また、 $x > 0.4$ ではダイマー転移が消失し、磁気長距離秩序も形成しない短距離秩序相となることを示した。Os 置換による Kitaev スピン液体の実現という目標とは外れたが、反強磁性相、ダイマー相、短距離秩序相と Os 量に依存して異なる基底状態を取る興味深い系であることを明らかにした。低温における構造や高 Os 濃度相の基底状態の解明が今後の課題となる。

本研究で着目したこれらの物質の性質には、本研究の主題であるフラストレーション効果と $5d$ 遷移金属である Os の特徴が強く反映されている。非共線形な All-in/All-out 磁気構造や磁気秩序の抑制など、フラストレーションを起源とした振る舞いを観測した。また、Os の $5d$ 軌道の空間的な広がり、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の遍歴性の起源となっており、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$ における反強磁性相関や分子軌道形成にも寄与している。 $5d$ 電子が示す強いスピン軌道相互作用は $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ を含むパイロクロア酸化物の磁気異方性に影響を与え、All-in/All-out 構造の安定化を担っている。また、Kitaev スピン液体の条件である $J_{\text{eff}} = 1/2$ モット絶縁体状態の実現や異方的な Kitaev 相互作用の起源である。このように、 $5d$ 電子の特徴やフラストレーション効果は様々な側面に現れる。このような多様性は新奇物性探索における強みであり、今後も物質開拓の舞台として発展していくと期待される。

最後に、本研究の対象とした物質を、その電子状態から2種類に分けて位置づけを行う。HgとCdの2つのOsパイロクロア酸化物は、遍歴と局在の境界近傍に位置している。従来の3*d*電子系の研究では、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果に代表される様々な物性の開拓において、遍歴と局在の境界付近が注目されてきた。一方で、このような舞台に相当する5*d*化合物は殆ど見つからない。Osパイロクロア酸化物はその候補となりうる物質群であり、伝導特性とAIAO磁性との結合による非自明な磁気伝導などに興味をもたれる。一方、Os_xCl₃及びRu_{1-x}Os_xCl₃は5*d*局在電子系である。3*d*磁性体と異なり、スピンと軌道が結合した全角運動量 J_{eff} の局在フラストレート磁性を研究する良い舞台といえ、実際にスピン液体状態やスピン格子結合によるダイマー転移などの振る舞いがみられている。このように、本研究で扱った3つの物質は、3*d*電子系と5*d*電子系の比較や遍歴と局在の対比、磁性と伝導や格子との相関についての理解に貢献するものである。今後の5*d*フラストレート磁性体の研究の発展と本研究で扱った3物質に関する理解も深まることを期待したい。

参考文献

- [1] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J. Y. Kim, B. G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S. J. Oh, J. H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
- [2] A. Kitaev, *Ann. Phys.* **321**, 2 (2006).
- [3] T. Kawai, H. Muranaka, T. Endo, N. Duc Dung, Y. Doi, S. Ikeda, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Harima, R. Settai, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Japan* **77**, 064717 (2008).
- [4] 柳瀬陽一 and 播磨尚朝, *固体物理* **46**, 229 (2011).
- [5] Y. Motome and J. Nasu, *J. Phys. Soc. Japan* **89**, 012002 (2020).
- [6] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, and L. Balents, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 57 (2013).
- [7] W. Witczak-Krempa and Y. B. Kim, *Phys. Rev. B* **85**, 045124 (2012).
- [8] X. Wan, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 146601 (2012).
- [9] D. Hirai, H. Sagayama, S. Gao, H. Ohsumi, G. Chen, T. Arima, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Res.* **2**, 022063 (2020).
- [10] H. Ishikawa, T. Takayama, R. K. Kremer, J. Nuss, R. Dinnebier, K. Kitagawa, K. Ishii, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **100**, 045142 (2019).
- [11] L. Lu, M. Song, W. Liu, A. P. Reyes, P. Kuhns, H. O. Lee, I. R. Fisher, and V. F. Mitrović, *Nat. Commun.* **8**, 14407 (2017).
- [12] R. F. Sarkozy and B. L. Chamberland, *Mat. Res. Bull.* **8**, (1973).
- [13] J. Reading, S. Gordeev, and M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* **12**, 646 (2002).
- [14] K. Matsuhira, M. Wakeshima, R. Nakanishi, T. Yamada, A. Nakamura, W. Kawano, S. Takagi, and Y. Hinatsu, *J. Phys. Soc. Japan* **76**, 043706 (2007).
- [15] Z. Hiroi, J. Yamaura, T. Hirose, I. Nagashima, and Y. Okamoto, *APL Mater.* **3**, 0 (2015).
- [16] H. T. Hirose, J. I. Yamaura, and Z. Hiroi, *Sci. Rep.* **7**, 42440 (2017).
- [17] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247205 (2012).
- [18] C. H. Sohn, C. H. Kim, L. J. Sandilands, N. T. M. Hien, S. Y. Kim, H. J. Park, K. W. Kim, S. J. Moon, J. Yamaura, Z. Hiroi, and T. W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 117201 (2017).
- [19] N. A. Bogdanov, R. Maurice, I. Rousochatzakis, J. Van Den Brink, and L. Hozoi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 127206 (2013).
- [20] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss, *Solid State Commun.* **14**, 357 (1974).
- [21] C. H. Sohn, H. Jeong, H. Jin, S. Kim, L. J. Sandilands, H. J. Park, K. W. Kim, S. J. Moon, D. Y. Cho, J. Yamaura, Z. Hiroi, and T. W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 1 (2015).
- [22] H. Shinaoka, T. Miyake, and S. Ishibashi, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 1 (2012).
- [23] B. J. Yang and Y. B. Kim, *Phys. Rev. B* **82**, 1 (2010).
- [24] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **83**, 1 (2011).

- [25] M. Tachibana, H. Kawaji, and T. Atake, *Solid State Commun.* **131**, 745 (2004).
- [26] S. Calder, J. G. Vale, N. A. Bogdanov, X. Liu, C. Donnerer, M. H. Upton, D. Casa, A. H. Said, M. D. Lumsden, Z. Zhao, J. Q. Yan, D. Mandrus, S. Nishimoto, J. Van Den Brink, J. P. Hill, D. F. McMorrow, and A. D. Christianson, *Nat. Commun.* **7**, 1 (2016).
- [27] S. A. Wills, M. E. Zhitomirsky, B. Canals, J. P. Sanchez, P. Bonville, P. Dalmas de Reotier, and A. Yaouanc, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 37 (2006).
- [28] T. H. Arima, *J. Phys. Soc. Japan* **82**, 1 (2013).
- [29] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
- [30] J. Nasu, M. Udagawa, and Y. Motome, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 197205 (2014).
- [31] J. Knolle, G. W. Chern, D. L. Kovrizhin, R. Moessner, and N. B. Perkins, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 187201 (2014).
- [32] V. M. Katukuri, S. Nishimoto, V. Yushankhai, A. Stoyanova, H. Kandpal, S. Choi, R. Coldea, I. Rousochatzakis, L. Hozoi, and J. Van Den Brink, *New J. Phys.* **16**, 013056 (2014).
- [33] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
- [34] J. G. Rau, E. K. H. Lee, and H. Y. Kee, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 077204 (2014).
- [35] J. Chaloupka and G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* **92**, 024413 (2015).
- [36] L. Janssen, E. C. Andrade, and M. Vojta, *Phys. Rev. B* **96**, 064430 (2017).
- [37] J. Chaloupka, G. Jackeli, and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027204 (2010).
- [38] K. Kitagawa, T. Takayama, Y. Matsumoto, A. Kato, R. Takano, Y. Kishimoto, S. Bette, R. Dinnebier, G. Jackeli, and H. Takagi, *Nature* **554**, 341 (2018).
- [39] S. M. Winter, Y. Li, H. O. Jeschke, and R. Valentí, *Phys. Rev. B* **93**, 214431 (2016).
- [40] Y. Yamaji, Y. Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M. Imada, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 107201 (2014).
- [41] M. Abramchuk, C. Ozsoy-Keskinbora, J. W. Krizan, K. R. Metz, D. C. Bell, and F. Tafti, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 15371 (2017).
- [42] V. Todorova, A. Leineweber, L. Kienle, V. Duppel, and M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **184**, 1112 (2011).
- [43] R. D. Johnson, S. C. Williams, A. A. Haghighirad, J. Singleton, V. Zapf, P. Manuel, I. I. Mazin, Y. Li, H. O. Jeschke, R. Valentí, and R. Coldea, *Phys. Rev. B* **92**, 235119 (2015).
- [44] S.-Y. Park, S.-H. Do, K.-Y. Choi, D. Jang, T.-H. Jang, J. Schefer, C.-M. Wu, J. S. Gardner, J. M. S. Park, J.-H. Park, and S. Ji, *ArXiv* **1609**, 05690 (2016).
- [45] J. A. Sears, M. Songvilay, K. W. Plumb, J. P. Clancy, Y. Qiu, Y. Zhao, D. Parshall, and Y. J. Kim, *Phys. Rev. B* **91**, 144420 (2015).
- [46] K. W. Plumb, J. P. Clancy, L. J. Sandilands, V. V. Shankar, Y. F. Hu, K. S. Burch, H. Y. Kee, and Y. J. Kim, *Phys. Rev. B* **90**, 041112 (2014).
- [47] Y. Kobayashi, T. Okada, F. Ambe, K. Asai, M. Katada, and H. Sano, *Inorg. Chem.* **31**, 4570 (1992).
- [48] H. B. Cao, A. Banerjee, J. Q. Yan, C. A. Bridges, M. D. Lumsden, D. G. Mandrus, D. A. Tennant, B. C. Chakoumakos, and S. E. Nagler, *Phys. Rev. B* **93**, 134423 (2016).

- [49] L. J. Sandilands, Y. Tian, K. W. Plumb, Y.-J. Kim, and K. S. Burch, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 147201 (2015).
- [50] A. Banerjee, C. A. Bridges, J.-Q. Yan, A. A. Aczel, L. Li, M. B. Stone, G. E. Granroth, M. D. Lumsden, Y. Yiu, J. Knolle, S. Bhattacharjee, D. L. Kovrizhin, R. Moessner, D. A. Tennant, D. G. Mandrus, and S. E. Nagler, *Nat. Mater.* **15**, 733 (2016).
- [51] Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, S. Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Nature* **559**, 227 (2018).
- [52] N. I. Kolbin, I. N. Semenov, and Y. M. Shutov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **8**, 1270 (1963).
- [53] H. Schäfer and K. H. Huneke, *J. Less-Common Met.* **12**, 331 (1967).
- [54] M. A. McGuire, Q. Zheng, J. Yan, and B. C. Sales, *Phys. Rev. B* **99**, 214402 (2019).
- [55] Y. Singh, S. Manni, J. Reuther, T. Berlijn, R. Thomale, W. Ku, S. Trebst, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 127203 (2012).
- [56] Y. Singh and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **82**, 064412 (2010).
- [57] J. Chaloupka and G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* **94**, 064435 (2016).
- [58] G. Cao, T. F. Qi, L. Li, J. Terzic, V. S. Cao, S. J. Yuan, M. Tovar, G. Murthy, and R. K. Kaul, *Phys. Rev. B* **88**, 220414 (2013).
- [59] S. Manni, Y. Tokiwa, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **89**, 241102 (2014).
- [60] S. H. Do, C. H. Lee, T. Kihara, Y. S. Choi, S. Yoon, K. Kim, H. Cheong, W. T. Chen, F. Chou, H. Nojiri, and K. Y. Choi, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 47204 (2020).
- [61] M. Roslova, J. Hunger, G. Bastien, D. Pohl, H. M. Haghighi, A. U. B. Wolter, A. Isaeva, U. Schwarz, B. Rellinghaus, K. Nielsch, B. Büchner, and T. Doert, *Inorg. Chem.* **58**, 6659 (2019).
- [62] P. Lampen-Kelley, A. Banerjee, A. A. Aczel, H. B. Cao, M. B. Stone, C. A. Bridges, J. Q. Yan, S. E. Nagler, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 237203 (2017).
- [63] G. Bastien, M. Roslova, M. H. Haghighi, K. Mehlawat, J. Hunger, A. Isaeva, T. Doert, M. Vojta, B. Büchner, and A. U. B. Wolter, *Phys. Rev. B* **99**, 214410 (2019).
- [64] W. Cable, J., M. K. Wilkinson, and E. O. Wollan, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 29 (1961).
- [65] S. Manni, S. Choi, I. I. Mazin, R. Coldea, M. Altmeyer, H. O. Jeschke, R. Valentí, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **89**, 245113 (2014).
- [66] K. Mehlawat, G. Sharma, and Y. Singh, *Phys. Rev. B* **92**, 1 (2015).
- [67] J. C. Wang, J. Terzic, T. F. Qi, F. Ye, S. J. Yuan, S. Aswartham, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii, R. K. Kaul, and G. Cao, *Phys. Rev. B* **90**, 161110 (2014).
- [68] G. Bastien, G. Garbarino, R. Yadav, F. J. Martinez-Casado, R. Beltrán Rodríguez, Q. Stahl, M. Kusch, S. P. Limandri, R. Ray, P. Lampen-Kelley, D. G. Mandrus, S. E. Nagler, M. Roslova, A. Isaeva, T. Doert, L. Hozoi, A. U. B. Wolter, B. Büchner, J. Geck, and J. Van Den Brink, *Phys. Rev. B* **97**, 241108 (2018).
- [69] G. Li, X. Chen, Y. Gan, F. Li, M. Yan, F. Ye, S. Pei, Y. Zhang, L. Wang, H. Su, J. Dai, Y. Chen, Y. Shi, X. Wang, L. Zhang, S. Wang, D. Yu, F. Ye, J. W. Mei, and M. Huang, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 023601 (2019).

- [70] Y. Miura, Y. Yasui, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Japan **76**, 033705 (2007).
- [71] K. Uematsu and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Japan **86**, 044704 (2017).

謝辞

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の廣井研究室において行われました。本研究は以下の方々のご協力の下で行われており、ここに謝辞を述べたいと思います。

指導教員である廣井善二教授には、固体物性分野に関して数多くのことを学ばせていただきました。基本的な物理についての知識から測定データの解釈、論文執筆に至るまで幅広くご指導いただきました。また、急な添削依頼や結果に関する議論などに対して最後まで付き合ってください、大変感謝しております。

平井大悟郎助教には、合成の方針や装置の取り扱い、データの解析方法など物性研究の進め方に関して様々な指導を頂きました。日頃から実験や発表準備の進捗など気に掛けていただき、適宜アドバイスを頂いたことを感謝申し上げます。矢島健助教には、X 線室の利用や結晶構造解析に関して指導していただきました。また、結晶育成を中心に実験に関する細かい手法を数多く教えていただきました。誠にありがとうございました。秘書の吉田理絵さんには、RA 申請や出張などを中心に様々な手続きを行っていただき、研究生活を支えていただきました。大変ありがとうございました。

本研究における SEM/EDX 解析、電子顕微鏡観察実験は浜根大輔技術職員に行っていただきました。高圧合成室の利用に際して、セルの作製や装置の利用において後藤弘匡技術職員にご指導いただきました。石井梨恵子技術職員には、化学分析室や物質合成室の利用、試薬管理に際してお世話になりました。電磁気測定室の PPMS の使用の際に、山内徹技術職員にお世話になりました。物質設計評価施設の多くの設備を利用させていただけたことをお礼申し上げます。

本研究における Os_xCl_3 の極低温の磁化及び比熱測定は、東京大学物性研究所榊原研究室の榊原俊郎教授および橘高俊一郎准教授（現在中央大学所属）に行っていただきました。パルス強磁場による磁化過程の測定は、東京大学物性研究所金道研究室の金道浩一教授、石川孟助教、松尾晶技術職員に行っていただきました。 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の μSR 測定では高エネルギー加速器研究機構の門野良典教授、幸田章弘助教に行っていただきました。中性子線回折実験は本田孝志助教のご協力のもと測定させていただきました。 Os_xCl_3 及び $\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x\text{Cl}_3$ のラマンスペクトル測定は Technische Universität Braunschweig の Prof. Peter Lemmens、Chung-Ang University の Prof. Kwang-Yong Choi、Dr. Dirk Wulferding に測定していただきました。このように本研究では大変多くの共同研究をさせていただき、貴重なデータを得ることが出来ました。心からお礼申し上げます。

博士研究員の原口祐哉さん、先輩の廣瀬陽代さん、松林康仁さん、石井航博士さん、大熊隆太郎さん、田中秀岳さん、鳥巢崇生さんには研究を進める上で多くの助言を頂きました。また、同期の岩崎類さん、嶋津拓さん、後輩の小金聖史さん、中島穂高さん、田島聖士さん、高橋香南子さん、森野貴登さん、安倍崇仁さん、福井敦仁さんには、研究室の明るい雰囲気を作っていただき、快く研究生活を送ることが出来ました。共に廣井研究室での生活を送ることが出来たことを感謝申し上げます。

最後に、長い学生生活の間、経済面や精神面でご支援いただいた家族に深く感謝いたします。