

学位論文

# 2次元フラストレート反強磁性体の合成 と物性

(Synthesis and Physical Properties of Highly Frustrated 2-dimensional  
Antiferromagnets)

指導教員: 広井善二 教授

吉田 紘行

新領域創成科学研究科 物質系専攻  
東京大学

2009 年 1 月

# 目次

.....	i
Table of Contents .....	iii
発表論文 .....	v
<b>1 幾何学的フラストレーション</b> .....	<b>1</b>
1.1 初めに .....	1
1.2 幾何学的フラストレーションとは .....	1
1.3 幾何学的フラストレーションを有する結晶構造 .....	4
1.4 幾何学的フラストレーションの導く特異な物性 .....	5
1.4.1 量子スピンフラストレート系 .....	5
1.4.2 古典スピン系 .....	11
1.5 いくつかのモデル物質 .....	17
1.5.1 量子三角格子反強磁性体 $\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> .....	17
1.5.2 三角格子反強磁性体 NaCrO <sub>2</sub> .....	19
1.5.3 量子カゴメ格子反強磁性体 ZnCu <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> .....	20
1.6 目的 .....	22
<b>2 実験方法</b> .....	<b>24</b>
2.1 合成 .....	24
2.2 粉末 X 線回折 .....	24
2.3 電気抵抗率測定 .....	24
2.4 帯磁率測定 .....	25
2.5 比熱測定 .....	25
<b>3 新しい三角格子化合物 Ag<sub>2</sub>MO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni)</b> .....	<b>26</b>
3.1 量子スピン三角格子反強磁性体 Ag <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> .....	26
3.1.1 実験方法 .....	26
3.1.2 合成と評価 .....	27
3.1.3 Ag <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> の金属的伝導性 .....	29
3.1.4 Ag <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> の磁気特性 .....	30
3.1.5 Ag <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> の比熱 .....	32
3.1.6 Ag <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> における構造相転移 .....	33

3.1.7	考察	40
3.1.8	$\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ のまとめ	51
3.2	古典スピン三角格子反強磁性体 $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$	52
3.2.1	合成と評価	52
3.2.2	$\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ の金属的伝導性	54
3.2.3	$\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ の磁気特性	54
3.2.4	$\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ の比熱	56
3.2.5	$\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ の低温 X 線回折実験	60
3.2.6	$\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ の $\mu\text{SR}$ と中性子散乱実験	62
3.2.7	考察	67
3.2.8	$\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ のまとめ	75
3.3	$\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ と $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ の比較	75
3.3.1	磁性における振る舞いの相違点	76
3.3.2	基本磁気構造の類似と基底状態の違い	78
3.3.3	大きな電子の有効質量の起源について	80
3.4	更なる発展に向けて	89
3.4.1	本研究に残された問題点	89
3.4.2	新たな物質の探索	89
4	量子カゴメ格子反強磁性体	91
4.1	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91
4.1.1	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造と磁気相互作用	91
4.1.2	過去の研究	92
4.1.3	実験方法	97
4.1.4	合成と評価	97
4.1.5	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の帯磁率の温度依存性	99
4.1.6	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比熱の温度依存性	103
4.1.7	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の NMR, $\mu\text{SR}$ 測定	105
4.1.8	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の特異な磁化過程	108
4.1.9	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の温度・磁場相図	115
4.1.10	考察	117
4.1.11	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のまとめ	133
5	総括	136
5.1	本研究のまとめ	136
5.2	今後の展望	137
	参考文献	138

## 発表論文

- 1 "Spin-1/2 Triangular Lattice with Orbital Degeneracy in a Metallic Oxide  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ "  
Hiroyuki Yoshida, Yuji Muraoka, Zenji Hiroi, Timo Sorgel and Martin Jansen Phys. Rev. B. **73** 020408(R), (2006).
- 2 "Spin-1/2 Triangular Lattice in  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ ",  
Hiroyuki Yoshida, Yuji Muraoka, Zenji Hiroi, Timo Sorgel and Martin Jansen AIP Conference Proceedings 850(Low Temperature Physics, partB), 1089, (2006).
- 3 "Incommensurate magnetic order in  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  studied with muon-spin-rotation and relaxation spectroscopy"  
Sugiyama J, Ikeda Y, Mukai K, Brewer JH, Ansaldo, EJ, Morris GD, Chow KH, Yoshida H, and Hiroi Z Phys. Rev. B. **73** 224437, (2006).
- 4 "Impurity effects on the  $\text{Ni}^{3+}$  triangular lattice of  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ "  
Hiroyuki Yoshida, Yuji Muraoka and Zenji Hiroi Journal of Physics : Condensed Matter **19**(14), 145235, (2007).
- 5 "Unique phase transition on spin-2 triangular lattice of  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ "  
Hiroyuki Yoshida, Sascha Ahlert, Martin Jansen, Yoshihiko Okamoto, Jun-Ichi Yamaura and Zenji Hiroi J. Phys. Soc. Jpn. **77**(7) 074719, (2008). 3237.
- 6 "Neutron diffraction study of layered Ni dioxides:  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ "  
H. Nozaki, J. Sugiyama, M. Janoschek, B. Roessli, V. Pomjakushin, L. Keller, H. Yoshida and Z. Hiroi J. Phys.: Condens. Matter **20** 104236, (2008).
- 7 "Static magnetic order in metallic triangular antiferromagnet  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  detected by muon-spin spectroscopy"  
J. Sugiyama, H. Nozaki, Y. Ikeda, K. Mukai, P.L. Russo, D. Andreica, A. Amato, H. Yoshida, and Z. Hiroi Phys. Rev. B. **78** 104427, (2008)
- 8 " $S = 1/2$  kagome compounds: volborthite vs herbetsmithite"  
Z. Hiroi, H. Yoshida, Y. Okamoto and M. Takigawa J. Phys.: Condens. Matter. in press
- 9 "Vesignieite  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  as a Candidate Spin-1/2 Kagome Antiferromagnet"  
Yoshihiko Okamoto, Hiroyuki Yoshida, and Zenji Hiroi J. Phys. Soc. Jpn. in press
- 10 "Magnetization "steps" on a kagome lattice in Volborthite"  
Hiroyuki Yoshida, Yoshihiko Okamoto, Takashi Tayama, Toshiro Sakakibara, Masashi Tokunaga, Akira Matsuo, Yasuo Narumi, Koichi Kindo, Makoto Yoshida, Masashi Takigawa and Zenji Hiroi submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

## Chapter 1

# 幾何学的フラストレーション

### 1.1 初めに

本論文は5章から構成される。第1章では本研究を進めるに当り背景となった幾何学的フラストレーションとそれが系の磁性にどのような影響を与えるかを理論・物質の両側面から例を挙げつつ述べる。また、そのような背景の下で、本研究を行う目的について述べる。

第2章において本研究で行った実験の方法について述べる。

第3章において、新しい三角格子化合物のシリーズである  $\text{Ag}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Ni}$ ) について、それぞれの磁性を明らかにした。  $S = 1/2$  三角格子のモデル物質  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  では、軌道の自由度とカップルする事によるフラストレーションの解消について述べる。また、  $S = 2$  古典三角格子のモデル物質である  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  については、80 K で古典系に特有と考えられる何らかの相転移が生じる事を見出した。また、理論的には基底状態では  $120^\circ$  構造の長距離秩序を形成すると予想されているにも関わらず、本物質ではスピングラス的な振る舞いを示す事について詳述する。

第4章では、  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体のモデル物質である  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の磁性について詳述する。本研究では  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の高品質試料の合成に成功し、スピン液体と考えられるその基底状態に、これまでに知られていなかった新しい磁化過程を発見した事について述べる。

最後に第5章において本論文を総括し、今後の展望について述べる。

### 1.2 幾何学的フラストレーションとは

近年、磁性物理学において幾何学的フラストレーションは一つの大きな分野を形成しており、物質開発や物性測定、理論的研究が活発に行われている。最近では、磁性だけに限らず広く物性物理学の分野において幾何学的フラストレーションという概念が注目を集めている。例えば、磁性を有するいくつかの強誘電体では、その強誘電性の起源がフラストレーションに起因した螺旋磁気秩序にある事が指摘されており、磁気秩序と強誘電性を一つの物質が示す multiferroic 物質として現在盛んに研究が展開されている。フラストレーションには幾何学的な配置による幾何学的フラストレーションと、競合する相互作用の存在によるフラストレーションの2通りある。本論文では主に幾何学的フラストレー

ションについて注目し、研究を行う。以下に幾何学的フラストレーションとは何か、また幾何学的フラストレーションによりもたらされる現象について詳細に述べる。

図 1.1(a) に正方格子を示す。正方格子の各格子点上に配置されたイジングスピン間に強磁性相互作用が働く場合には、図 1.1(a) のような強磁性スピン配列を取る。また、反強磁性的な相互作用が支配的な場合は図 1.1(b) に示した反強磁性スピン配列を取る事で全ての相互作用を満たし、系の基底状態は一意に定まり、磁気エネルギーは最小となる。一方、図 1.1(c) に示した正三角形の各格子点上にイジングスピンを配置する場合は正方格子とは異なった状況となる。この場合もスピン間の相互作用が強磁性な場合には全てのスピンが同一方向に揃う事により、エネルギーは最小となる。問題は図 1.1(d) に示した、スピン間に反強磁性相互作用が働く場合である。この場合には全てのスピン間の相互作用を同時に満たす事が出来ない。このような状況を称して幾何学的フラストレーションと呼ぶ。三角形を並べた格子上的スピン配置はユニークに決まらず、そこには巨視的な縮退が残る。このように、フラストレート系では通常の秩序は不安定化しやすく、大きな揺らぎの効果が現れる。このような巨視的な縮退や揺らぎこそが、フラストレート磁性体に特有の新規な物性を生む母体になると期待される。

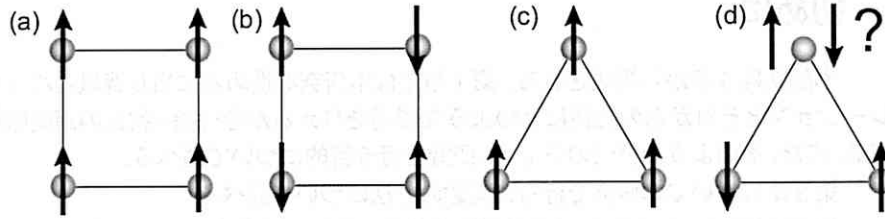


図 1.1 幾何学的フラストレーション。

フラストレーションがスピン系にもたらす主な影響を以下に 5 つ指摘する。

1. 磁気長距離秩序の抑制: フラストレーションの無い磁性体では分子場近似から期待される様に、相互作用程度の温度で磁気長距離秩序を示す。一方でフラストレーションが働く場合には、相互作用よりも遥かに低い温度まで磁気秩序の形成が抑制される。
2. 非線形磁気構造や長周期磁気構造の形成: 古典 XY、ハイゼンベルグスピンフラストレート磁性体では基底状態は長距離秩序を示すと考えられている。しかしながら、フラストレーションの影響により単純な共線形磁気秩序を示す事が出来ない。その場合には図 1.2(a) に示したように、スピン構造は 3 副格子に分けた場合の各副格子のスピンと互いに  $120^\circ$  傾いた非線形な所謂  $120^\circ$  構造が安定化する。

また、このような非線形磁気構造は相互作用が競合する事によるフラストレーション系でも見る事が出来る。図 1.2(b) に示した様に、隣接する面間には  $-2z_1 J_1$ 、次の面間には  $-2z_2 J_2$  が、また面内には  $-2z_0 J_0$  ( $J_0 > 0$ ) の強磁性相互作用が働くとする。この場合  $J_1 > 0$ 、 $J_2 > 0$  なら強磁性が生じ、 $J_2 < 0$ 、 $z_2 |J_2| > z_1 |J_1|$  の時は、第 2 隣接に正負の配列  $+-+--+ \dots$  を持つ反強磁性 (二面間反強磁性) が生じうる。問題なのは、 $J_1 > 0$ 、 $J_2 < 0$  の場合と  $J_1 < 0$ 、 $J_2 < 0$  の場合であり、この時は上述の平行反平行配列ではなく図 1.2(b) に示したような螺旋スピン配列が実現する。螺旋の

周期を  $n$  枚周期とすると、隣り合う面間のスピンの  $\theta = \pi/n$  ずつ角度を回転させる事によって相互作用のフラストレーションを緩和するため、このようなスピン配置が安定化する。

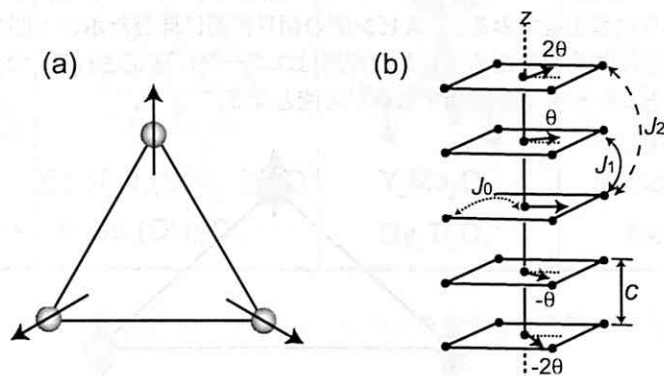


図 1.2 非線形な  $120^\circ$  スピン構造と長周期の螺旋磁気構造.

3. 新しい磁気状態の形成: 熱力学の第 3 法則によると、絶対 0 度では系のエントロピーはゼロになる。フラストレーションによって低温においても磁気秩序が抑制された状態は有限の磁気エントロピーを有している状態であり、絶対 0 度に至る過程でエントロピーを解放しなければならない。フラストレート系で現れる秩序は通常の磁性体で現れる秩序とは大きく異なる場合がある。例えば、古典 XY スピン系では、スピンに付随した自由度であるスピンのカイラリティ図 1.3(a) が秩序化する現象や、スピンの配置が作るスピン渦 (図 1.3(b)) が対を形成する Kosterlitz-Thouless(KT) 転移と言った現象を示す事で系はエントロピーを減少させる [1]。また、近年特に活発に研究が展開されている量子スピンフラストレート系ではフラストレーションに量子揺らぎが伴う事により、基底状態ではシングレットが動的に組み替わる RVB(図 1.3(c)) で記述されるスピン液体が実現すると期待されている [2]。これらはフラストレーションが誘起する新しい現象であり、非常に興味深い。

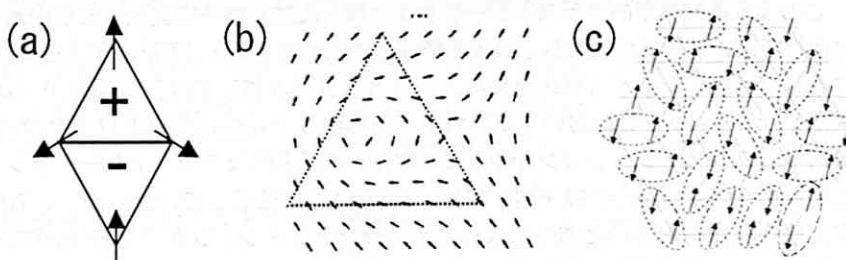


図 1.3 フラストレーション系で見られる特異な磁気状態.

4. 他自由度との結合によるフラストレーションの解消: スピンの自由度だけではフラストレーションを緩和できない場合, 物質の持つ格子・軌道・電荷の自由度とカップルしてフラストレーションを解消する場合がある. ここではスピンと格子がカップルする例を挙げる. 三角形を図 1.4 に示したように歪ませてみると, スピン間の相互作用は伸びたボンド間では弱くなり, 縮んだボンド間では逆に強くなるためスピンの配置はユニークに決定される. つまり, 格子が歪む事によってフラストレーションを解消する事が可能となる.

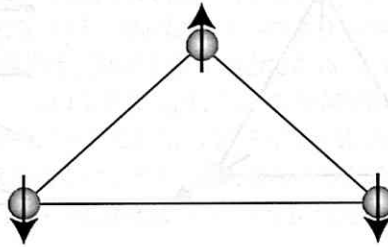


図 1.4 フラストレーションの解消とスピンの秩序.

現実の例として, Cr スピネル酸化物  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  を挙げる事が出来る [3, 4, 5].  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  は高温では強い反強磁性相互作用を有したフラストレート磁性体である. 温度を下げていくと, ある温度で格子が自発的に歪む事により長距離磁気秩序を形成する. この現象はスピン Jahn-Teller 効果と呼ばれ, 数多くの研究が展開されている.

5. 非平衡磁気状態への転移: フラストレーションの強い磁性体では時に非平衡状態へ系が転移する事によって, 第 3 法則の要請を避ける事がある. この例となるのはスピングラスであり, いくつかの磁性体で見える事ができる振る舞いである.

### 1.3 幾何学的フラストレーションを有する結晶構造

このような幾何学的フラストレーションは様々な結晶格子で実現する事が知られている. 2 次元層状化合物では正三角形が辺共有し格子を形成した三角格子, 正三角形が頂点を共有しネットワークを形成するカゴメ格子を挙げる事が出来る. 一方, 3 次元的な構造では正四面体が頂点共有したパイロクロア構造や, ガーネット等において見られる三角形が 3 次元的にネットワークを形成した構造においても幾何学的フラストレーションが生じる. 図 1.5 に代表的なフラストレーションを有する格子と, その構造を有するいくつかの物質を例示する. また図 1.5 には示していないが, 正方格子においても最近接と次近接相互作用の符号と強弱によってはフラストレーションが生じる事が知られており, 実際  $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$  や  $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$  等においてフラストレーションの存在が報告されている [6, 7].

一般に, 配位数が多い程長距離秩序が安定化され, 配位数が少ない低次元磁性体ほど揺らぎが大きくなり秩序化は抑制されやすい. 従って, 3 次元より 2 次元磁性体の方が秩序化は抑制され易い. これらの格子のうちで最も配位数が少ないのはカゴメ格子であり, 特に強い揺らぎやフラストレーションの効果が期待できる.



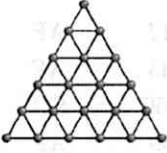
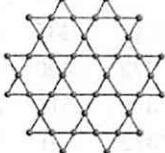
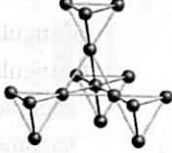
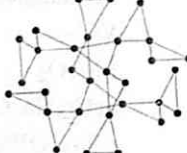
2-Dimensional lattice		3-Dimensional lattice	
Triangular	Kagome	Pyrochlore	Garnet-type-network
			
LiNiO <sub>2</sub> NaCrO <sub>2</sub> ...	Cu <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ZnCu <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ...	Y <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Dy <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ...	Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Na <sub>4</sub> Ir <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ...

図 1.5 幾何学的フラストレーションを有する代表的な構造.

フラストレート系で見られる大きな特徴の一つは、先程も述べたように、Weiss 温度に比べ遥かに低い温度まで磁気長距離秩序が抑制される事である。平均場近似では、磁気長距離秩序は Weiss 温度  $\Theta_W$  程度か、それより僅かに低い温度において現れる。つまり反強磁性体では  $T_N \sim \Theta_W$  または  $T_N < \Theta_W$  となる。一方で、フラストレーションが強い場合には  $T_N \ll \Theta_W$  となり、単純にはフラストレーションが強い程、 $T_N$  が Weiss 温度に対して小さくなると期待される。

系にどの程度の強さのフラストレーションが働いているかの指標として  $f$  因子が知られている。 $f$  因子は式 1.1 として定義される。長距離秩序ではなくスピングラス的凍結を示す場合は  $T_N$  の代わりにガラス転移温度  $T_g$  を用いる。 $f$  因子はフラストレーションが強い程大きな値を持つ。表 1.1 に、これまでに知られているいくつかの  $f > 10$  となるフラストレート磁性体の格子、スピン  $S$ 、Weiss 温度、磁気転移温度、 $f$  値、どのような秩序を形成するかを纏めた。

$$f = \frac{\Theta_W}{T_N} \quad (1.1)$$

## 1.4 幾何学的フラストレーションの導く特異な物性

フラストレーションは磁氣的振る舞いに大きな影響を与え、時にはフラストレーション系特有の興味深い磁性を導く事がある。本節では、主に 2 次元系である三角格子とカゴメ格子反強磁性体において期待されている現象を量子、古典スピンそれぞれに分けて述べる。

### 1.4.1 量子スピンフラストレート系

初めに量子揺らぎについて述べ、次に量子揺らぎが系の基底状態に与える寄与について述べる。スピンはパウリ行列を用いて、 $S^x = 1/2\sigma^x$ ,  $S^y = 1/2\sigma^y$ ,  $S^z = 1/2\sigma^z$  で与えられ、大きさ  $1/2$  の角運動量として振舞う。スピンの各成分の間の交換関係は  $[S^x, S^y] = iS^z$ ,  $[S^y, S^z] = iS^x$ ,  $[S^z, S^x] = iS^y$  で与えられる。ここで重要なのは、交換関係が示しているように  $S^x, S^y, S^z$  の各成分が交換しない事であり、同時対角化が出来ない事である。つまり、 $z$  方向を量子化軸に選び  $S^z$  成分を決定すると  $S^x, S^y$

表 1.1 代表的な幾何学的フラストレート磁性体 [8].

Compound	Magnetic lattice	$S$	$\Theta_W$	$T_N$	$f$	Order type
2D magnets						
VCl <sub>2</sub>	triangular	1	437	36	12	AF
LiCrO <sub>2</sub>	triangular	3/2	490	15	33	AF
SrCr <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub> O <sub>19</sub>	kagome	3/2	515	3.5	150	SG
KCr <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	kagome	3/2	70	1.8	39	AF
3D magnets						
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	spinel	3/2	390	16	24	AF
FeF <sub>3</sub>	pyrochlore	5/2	240	15	16	AF
CsNiFeF <sub>6</sub>	pyrochlore	5/2, 1	210	4.4	48	SG
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	garnet	7/2	2	0.1	20	SG
Gd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	pyrochlore	7/2	10	1	10	AF

を同時に決める事が出来ない。これはスピン系での不確定性原理であり、基底状態でゼロ点振動が生じ、古典的な意味で確定した状態を取れない。このような状態を称して量子揺らぎと呼ぶ。量子揺らぎはスピンの小さい程強いため、 $S = 1/2$  は最も量子揺らぎが強いという事が出来る。

反強磁性体の基底状態のエネルギーは全てのスピンを反転しても変わらない。この2つの状態を結び付ける非対角項が摂動として働く時、2つのスピン状態が混じり合ってスピンの期待値が小さい更に安定な固有状態が出来る。この現象をスピン短縮と言い、量子効果である故、スピンの小さい程顕著に現れる。例えば、CsNiCl<sub>3</sub> 中の Ni<sup>2+</sup> の磁気モーメントが本来期待される  $2\mu_B$  から  $1.05\mu_B$  に短縮している事が報告されている [9].

$$\sigma^x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma^y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma^z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

### 量子三角格子反強磁性体

古典連続スピンの場合、三角格子反強磁性体の基底状態は  $120^\circ$  の長距離秩序を取る事が予想されている。 $S = 1/2$  の場合には、系のエネルギーは

$$E = -N|J|z(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) = -0.75N|J| \quad (1.3)$$

である。ここで三角格子を考えているので  $z = 6$  である。しかし、スピン波近似によってゼロ点振動によるスピン短縮を見積もると  $S = 0.32$  となる事が報告されており、その場合のエネルギーは

$$E = -0.926N|J| \quad (1.4)$$

まで下がる。

1973年に P.W. Anderson は量子スピン三角格子反強磁性体に対して、フラストレーションと強い量子揺らぎの効果を考慮する事により、系が更に低エネルギーの状態を形成する事を予想した

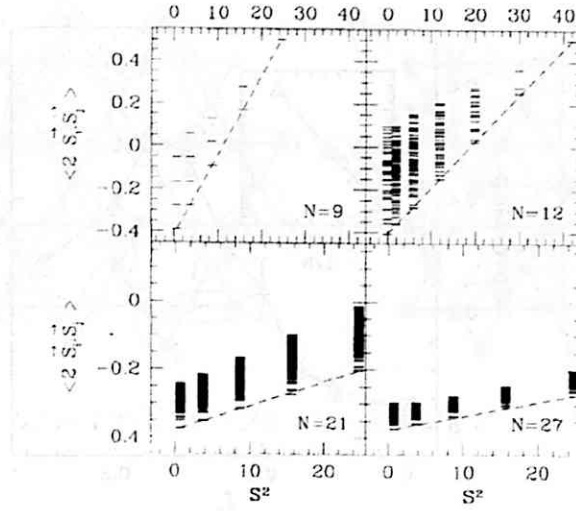


図 1.6 三角格子反強磁性体のエネルギースペクトルのクラスターサイズ依存性 [10].

[2]. その状態が RVB (Resonating Valence Bond state) である (図 1.3(c)). RVB 状態では、隣り合った  $S = 1/2$  の量子スピンの動的な singlet を形成し、その singlet 形成の組み合わせの全てが重なり合った、共鳴状態と考える事が出来る。この RVB 状態のエネルギーは

$$E = -1.08N|J| \quad (1.5)$$

となり、古典的な  $120^\circ$  構造より安定に存在する興味深い量子状態である。RVB 状態は三角格子上で singlet が動的にペアリングを変えているため、基底状態は磁化を持たないスピン液体状態である。この状態は初め、ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体の基底状態を表すモデルとして提案された。しかしながら、その後の詳細な数値計算によって、最近接相互作用のみを考慮した三角格子反強磁性体の基底状態はスピン液体ではなくて  $120^\circ$  構造の長距離秩序がより安定であると結論されている [10, 11, 12].

図 1.6 には Bernu らによって  $S = 1/2$  ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体に対して厳密対角化によって計算されたエネルギースペクトルのクラスターサイズ依存性である [10]. クラスターサイズ  $N = 9, 12, 21, 27$  の場合に、エネルギー固有値を縦軸、横軸を  $S^2$  にプロットしてある。これらのスペクトルの結果から、各  $S$  に対する最低エネルギー固有値が  $S(S+1)$  の 1 次関数で表され、その傾きが  $N^{-1}$  に比例する事が分かった。従って、クラスターサイズが巨視的な大きさになると、最低エネルギー固有値は  $S$  に依存せず、系はギャップレスの長距離秩序を形成する事を示唆している。その場合に、基底状態における副格子の磁化の大きさは 0.25 と予想しているが、用いる計算方法によっていくらか値にばらつきが存在するため現在においてもはっきりとした磁化の値は分かっていない。

しかし、最近接相互作用のみでは無く、多体 (リング) 交換相互作用等のより複雑な相互作用が働く場合には三角格子反強磁性体の基底状態においてスピン液体が実現する事が予想されている [13]. 多体交換相互作用のハミルトニアンは式 1.6 である。ここで、 $J_n$  は  $n$  体交換相互作用、 $P_n, P_n^{-1}$  は  $n$ -spin 交換及び逆演算子である。一般に  $n$  が大きくなると  $J_n$  は小さくなる。  $n = 2$  の 2 体交換項は式 1.7 となり厳密に最近接ハイゼンベルグハミルトニアンと一致する。また、 $n = 3$  の場合も厳密に 2 体交換相

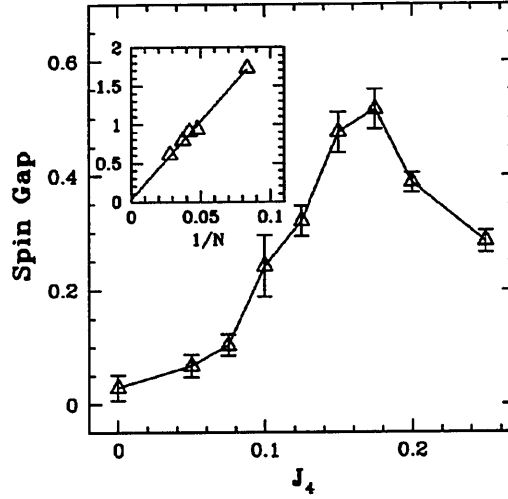


図 1.7 Ring 交換相互作用が基底状態に及ぼす影響. スピンギャップの  $J_4$  依存性 [13].

相互作用と等価であるため  $J_3$  の寄与は  $J_2$  とあわせて  $J_2^{\text{eff}}$  として扱う. 従って 2 体交換項を除くと, 最も重要なのは 4 体交換相互作用  $J_4$  である. 以下で  $J_4$  が  $120^\circ$  の基底状態に及ぼす影響について述べる.

$$H = \sum_n (-1)^n J_n (P_n + P_n^{-1}), J_n > 0, n \geq 2 \quad (1.6)$$

$$P_2 = 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + 1/2 \quad (1.7)$$

図 1.7 には LiMing らによって計算された基底状態におけるスピンギャップの  $J_4$  依存性である [13]. スピンギャップは  $N \rightarrow \infty$  への外挿により求められた値である.  $J_4 = 0$  の時は, 最近接相互作用のみの場合であり基底状態は長距離秩序となるためスピンギャップはゼロである. そこに  $J_4$  を導入すると, ギャップは有限の値を有するようになり基底状態はスピン液体になる事が期待されている. LiMing らは,  $J_4 < 0.075$  の場合は長距離秩序であり,  $0.1 < J_4$  でギャップが開く事を報告している.

後に例を挙げる有機三角格子化合物  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  では, このような相互作用によりスピン液体が実現していると考えられている [14, 15].

さて, 最近接相互作用のみを考慮した場合の量子スピン三角格子反強磁性体の基底状態は長距離秩序であり RVB は当てはまらないが, RVB の概念は他のより強いフラストレーション系では実現すると考えられている. 特に, 長距離秩序が存在しない量子スピンカゴメ格子反強磁性体の基底状態等においては RVB で良く記述されるスピン液体が実現していると期待されており, 現在活発に研究が展開されている.

### 量子カゴメ格子反強磁性体

カゴメ格子は最もフラストレーションが強い構造であり, スピンの次元に依らず, 強い量子揺らぎとの相乗効果により基底状態ではスピン液体が実現すると予想されている. カゴメ格子反強磁性体

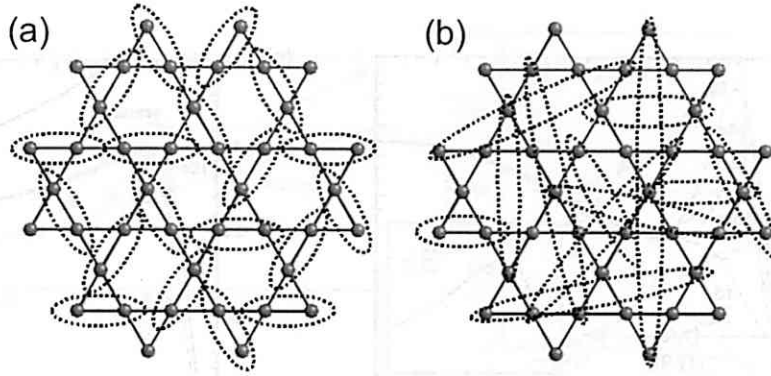


図 1.8 (a)SR-RVB と (b)LR-RVB のスナップショット。破線がシングレットのペアを表わし、時間と共にペアを組み替える。

の研究は、1951 年に庄司一郎によるカゴメ格子上的イジングモデルに対する厳密解が得られた事により始まったと言える [16]。この結果は驚くべきもので、フラストレーションによって磁気長距離秩序が生じないのみならず、基底状態でもエントロピーが有限に残るという事が明らかにされた。庄司らによるこの結果を受けて、その後カゴメ格子において様々な理論・実験的研究が展開され現在に至っている。

$S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体の基底状態であるスピン液体状態は RVB によって記述されると期待される。ここで更に RVB には 2 つのモデル Short-Range-RVB(SR-RVB) と Long-Range-RVB(LR-RVB) があると考えられている (図 1.8)[17]。SR-RVB は singlet を形成するスピンの最近接スピンのみに限られた描像であり、一方の LR-RVB は singlet の形成が最近接だけではなく、カゴメ格子上的いかなる遠いスピン間でも生じるという描像である。前者は singlet を形成するスピンの有するスピン相関長が指数関数的に減衰するのに対し、後者はスピン間距離の冪乗で減衰するという点で異なる。また、両者における最も大きな違いは基底状態に singlet から triplet へのスピギャップが存在するか否かという点である。SR-RVB では最近接スピン間で形成している singlet を破壊し triplet へ励起するのに、反強磁性相互作用  $J$  程度のエネルギーが必要であり、基底状態にはスピギャップ  $\Delta \sim J$  が存在すると考えられる。一方 LR-RVB 描像では、長距離の singlet を破壊するのに無限小のエネルギーが必要のみであり、 $S = 1/2$  を有するスピノンが素励起となる。そのため、LR-RVB ではスピギャップは存在しないか、または存在したとしても非常に小さい事が予想されている [18]。

1994 年に Elstner と Young は等方的な  $S = 1/2$  ハイゼンベルグスピンカゴメ格子反強磁性体において、15 次までの高温展開と有限サイズのクラスターに対する厳密対角化の方法を用いる事により、比熱と帯磁率の温度依存性を計算した [19]。高温展開法は、相互作用  $J$  に対して  $J/2$  程度の温度より高温では本質的に厳密な温度依存性を記述し、それより低温領域では正確さに欠ける情報を与えると考えられている。一方で、クラスター厳密対角化の方法では、全ての温度領域で熱力学的な性質を厳密に計算する事が出来るが、問題は現在においても計算可能なクラスターサイズが 36 サイト程度と小さく、実際の物質との間には隔たりがある事である。

図 1.9(a) 挿入図には高温展開により計算された比熱の温度依存性の結果を示す [19]。縦軸がサイト数あたりの比熱であり、横軸は相互作用で規格化された温度である。これによると、挿入図に示したように比熱は相互作用  $J$  の  $2/3$  程度の温度でブロードな極大を取り、それより低温でゼロに向

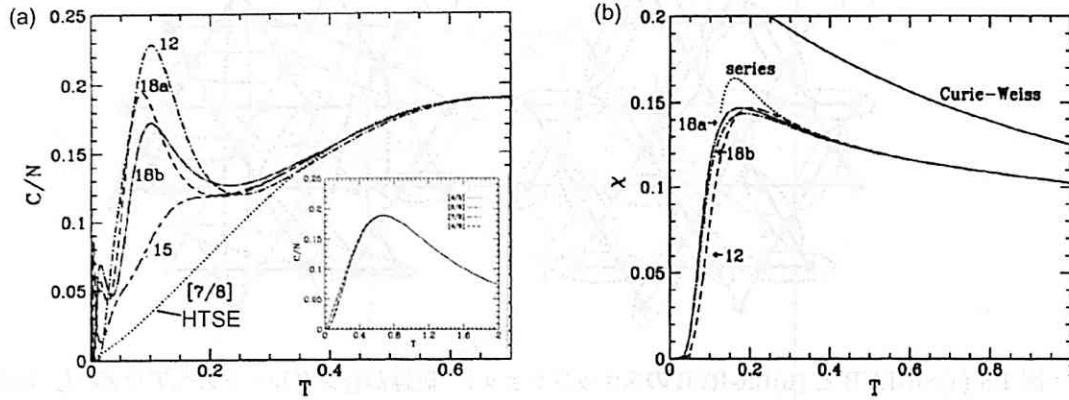


図 1.9 Elstner と Young により計算された (a) 比熱と (b) 帯磁率の温度依存性 [19].

かっていく. この比熱の温度依存性から計算された  $T = 0\text{K}$  までのサイトあたりの磁気エントロピーは  $\Delta S/N \approx 0.6 \ln 2$  となり, それ以下の温度に  $0.4 \ln 2$  の大きな磁気エントロピーが残存してしまう事が示唆された. このエントロピーは非常に大きいため, 比熱がブロードなピークを形成する  $2/3T$  よりも低温で更なるエントロピーの放出が期待される.

そこでより低温での正確な比熱の温度依存性を調べるため, 18 サイトまでのクラスターにおいて厳密対角化により計算された比熱の結果を図 1.9(a) に示す. 厳密対角化の方法と高温展開の方法では  $T \approx 0.3J$  より高温域ではほぼ完全に一致しており, 対角化の方法でも  $T = 2J/3$  のピークが再現されている. 注目すべきは  $T < 0.3J$  の温度領域で, 対角化の方法では比熱に明確なピークが  $\sim 0.1J$  に現れており, 低温でエントロピーが開放されている事を示している. これら一連の計算は最大で 18 サイトまでのクラスターにおいて計算された結果であるが, クラスターサイズが巨視的な大きさの熱力学的極限を考える事で,  $T \rightarrow 0$  のエントロピーがゼロになるのではないかと推測される.

図 1.9(b) には帯磁率の温度依存性の結果を示した. グラフには Curie-Weiss 則, 16 次までの高温展開, 有限サイズクラスターの計算結果が示されている. 帯磁率においても高温展開と厳密対角化では  $T \approx 0.3J$  より高温ではほぼ完全に一致している. 厳密対角化の結果, 帯磁率は  $J/6$  でブロードな山を形成し, 更に低温で指数関数的に減少し  $T = 0$  で  $\chi = 0$  となる振る舞いが計算された. これらの結果はスピンギャップの存在を示しており, ここから見積もられたスピンギャップの大きさは  $\Delta = 0.25J$  である.

1998 年になり Waltdmann らはクラスターサイズを更に 36 サイトまで拡張した. 図 1.10(a) は彼らによって計算されたスピンギャップの大きさのクラスターサイズ依存性である [18]. 縦軸はギャップを, 横軸は計算したクラスターサイズの逆数となっている. 36 サイトまでの系でギャップの大きさを計算し, 直線を外挿する事によってクラスターサイズが無限大の極限の場合のギャップの大きさを議論している. この結果, 基底状態には,  $\Delta S \sim J/20$  の大きさのギャップが開くと予想された. このような小さいギャップの値は singlet のペアを壊すのに  $\sim J/20$  のエネルギーが必要な事を示しており, これは最近接ペアにみ考慮した SR-RVB で期待される singlet ペア破壊エネルギー  $\sim J$  に比べかなり小さい値となっている. 従って, より遠いスピン対で singlet を形成している事が期待され, スピンギャップは

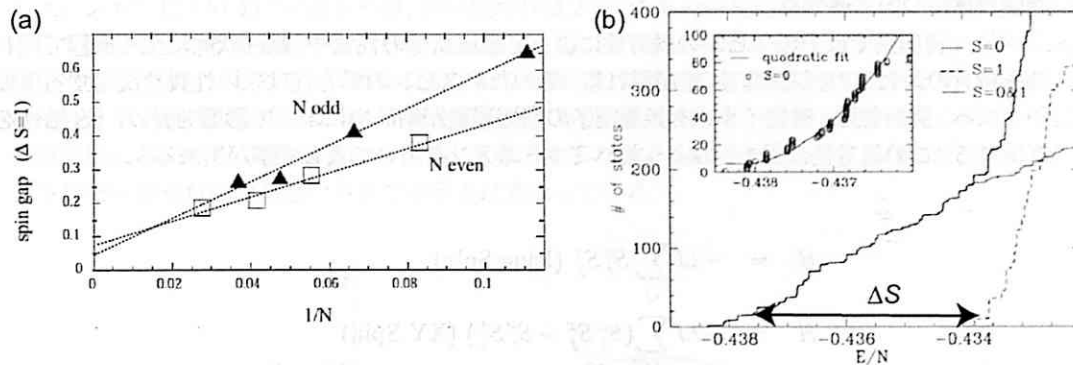


図 1.10 Waldtmann らにより計算された (a) スピンギャップの大きさと (b) 状態密度 [18].

有するものの単純な最近接 SR-RVB よりは長距離までの singlet ペアが存在している状態であると考えられる。一般に、スピンギャップの大きさ  $\Delta$  はスピン相関長  $\xi$  の逆数に比例すると考えられている。

$$\Delta \propto 1/\xi \quad (1.8)$$

従って、スピンギャップが小さいという事はスピン相関長  $\xi$  が長くなっている事を示唆している。端的には  $\xi$  が  $\infty$  の長距離秩序ではスピンギャップは無く、ダイマー系や SR-RVB 等の  $\xi$  が短い系ではギャップが存在する。

図 1.10(b) にはサイト当りのエネルギー  $E/N$  に対して、36 サイトのスピン系の累積状態数をプロットしたものである。挿入図には低エネルギー部分の拡大図を示してある。この結果は  $S=0$  の singlet 基底状態から  $S=1$  の triplet の励起状態へのギャップ  $\Delta S$  がそれより小さいエネルギーを有する多数の singlet の状態により埋め尽くされている事を明確に示している。また、ギャップ中の singlet の状態数はクラスターサイズ  $N$  の増加と共に  $1.15^N$  に比例して増加していく事が報告されており、熱力学的極限を考えるとこれらの singlet の状態はコンティニュームを形成すると考えられる。このようにスピンギャップが非磁性の singlet 状態で埋め尽くされているので、帯磁率ではギャップが観測されるが、比熱では状態が存在する事を反映してギャップ系で見られる指数関数的減少ではなくて温度の冪に従って減少する [18, 19, 20].

後に実際の物質を紹介しながら述べるが、実際の  $S=1/2$  カゴメ格子反強磁性体のモデル物質では、理論的な予想とは相反してこれまでにスピンギャップが観測されたという報告例は無く、スピンギャップの有無に関する議論は現在多くの研究者によって非常に活発に行われている。最も大きな問題は、理想的なモデル物質の欠如である。これまでに知られている  $S=1/2$  カゴメ格子反強磁性体のモデル物質は、構造的な歪みを伴う事や磁性元素の乱れ等が存在している事である。それによって、理論的な予想と単純には比較できない状況となっており、理想的なモデル物質の登場が強く望まれている。

### 1.4.2 古典スピン系

これまで三角格子、カゴメ格子上でフラストレートした量子スピンの振る舞いについて述べてきた。本節ではフラストレートした古典スピン系の振る舞いについて述べる。初めに古典三角格子反



強磁性体について述べる。

古典系ではそのスピンの異方性によって基底状態の性質や、基底状態に至る過程で現れる古典系特有のスピンの振る舞いに差が現れる。そのためスピンの異方性は系の性質を決定する重要な因子となる。異方性は、磁性イオンを担う電子の軌道運動が結晶場によって影響を受け、 $LS$  結合を通じて現れる。この異方性は式 1.9 のようなハミルトニアンを用いて表わす事が出来る。

$$\begin{aligned}
 H &= -2J \sum_{ij} S_i^z S_j^z \text{ (Ising Spin)} \\
 H &= -2J \sum_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \text{ (XY Spin)} \\
 H &= -2J \sum_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) \text{ (Hisenberg Spin)}
 \end{aligned} \tag{1.9}$$

スピンの異方性は磁性イオンの配位環境等によって変化するので、一概にどの磁性イオンがどのような異方性を有するかは断言できない。その事を前提にした上で例として六方晶  $ABX_3$  ( $A=\text{Alkali ion}$ ,  $B=\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ,  $X=\text{Halogen ion}$ ) 型構造におけるスピンの異方性を見てみたい。六方晶  $ABX_3$  構造は、稜共有した  $BX_6$  八面体がチェーンを形成し、そのチェーンが三角格子を形成している。図 1.11 には  $A$ ,  $B$ ,  $X$  イオンの組み合わせに対するそれぞれの磁性イオンの有する磁気異方性を纏めたものである。スピンの異方性は例えば  $\text{Co}^{2+}$  ではイジング的であり、 $\text{V}^{2+}$  ではハイゼンベルグ的である。また  $\text{Fe}^{2+}$  イオンは  $XY$  的であるという事が出来る [21]。

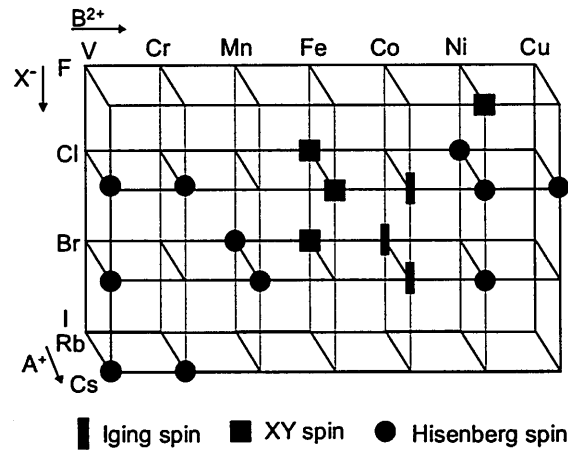


図 1.11  $ABX_3$  型構造における  $3d$  磁性イオンの異方性 [21].

### 古典イジングスピン三角格子反強磁性体

初めに、古典系で最もフラストレーションが強い古典イジングスピン系から述べる。Wannier は古典イジング系では絶対零度まで長距離秩序は存在せず、 $0\text{ K}$  においても残留エントロピーがスピン



の全エントロピーの 49% に達する事、言い換えれば  $2^{0.487N}$  もの巨視的な数のスピン配置が基底状態において縮退している事を厳密に示した [22]. 図 1.12 には Wada らによって、2 次元イジングスピン三角格子反強磁性体に対してモンテカルロ法により計算された比熱の温度依存性の結果を示した [23]. 比熱は相互作用  $J$  程度の温度でブロードな山を形成するが、磁気秩序を示唆する異常は見られない. 1 次元系磁気鎖においても、比熱はブロードな山を形成するのみで長距離秩序は存在しないが、 $T = 0$  K でエントロピーがゼロになるという点で本系とは異なっている.

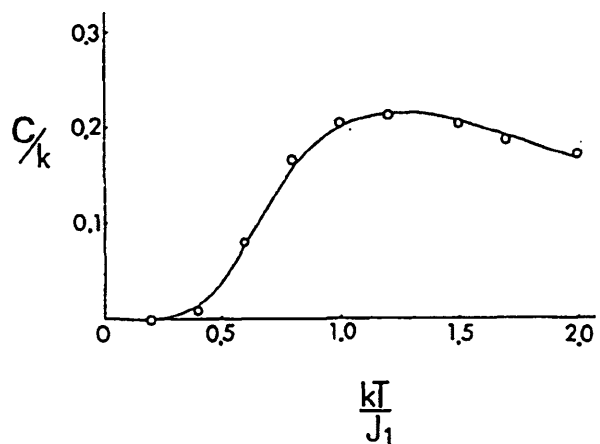


図 1.12 モンテカルロ計算によって得られた古典イジングスピン三角格子反強磁性体の比熱の温度依存性 [23].

### 古典 XY スピン三角格子反強磁性体

イジングスピン系ではスピンに回転の自由度が無いため、フラストレーションを回避する事が出来ない. それに対し、XY スピンや、ハイゼンベルグスピンはスピンの向く方向に自由度が存在するため、フラストレーションの効果はイジングスピン系とは異なる. XY スピン系では面内の回転の自由度、ハイゼンベルグスピン系では 3 次元的な回転の自由度があるため、スピンの  $120^\circ$  構造のように非共線のスピン配置を取る事によってフラストレーションを部分的に解消する.

イジングスピン系ではフラストレーションにより  $T = 0$  K まで長距離秩序が存在しないのに対し、XY スピン系ではその振る舞いが大きく異なる. まず XY スピン系の基底状態は  $120^\circ$  構造の長距離秩序でありイジング系のような巨視的な縮退は無い. この系にはスピンの  $S_z$  軸まわりの回転に対する連続対称性があるから、マーミンワグナーの定理により有限温度ではスピンの秩序化は生じない. 興味深いのは、 $120^\circ$  構造の基底状態へ向かう過程でのスピン系の振る舞いである. 1984 年に Miyasita と Shiba は古典 XY 三角格子反強磁性体に対してモンテカルロシミュレーションを行う事によって基底状態へ向かう過程でスピンに付随した自由度であるスピンのカイラリティが秩序化する現象、及びスピンの短距離配置が作る渦欠陥が対を形成する KT (Kosterlitz-Thouless) 転移が生じる事を見出した [1].

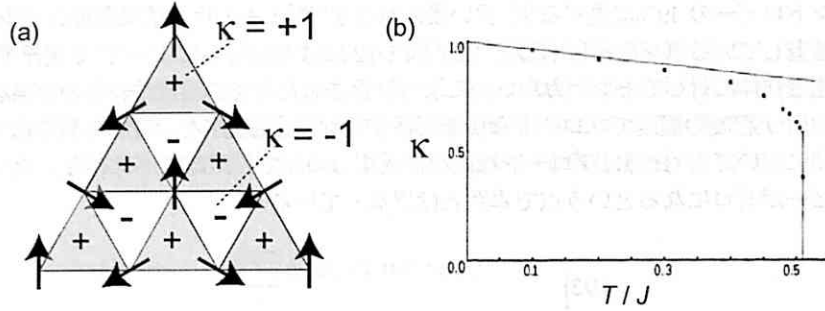


図 1.13 (a)  $120^\circ$  構造において見られるスピнкаイラリティと (b) モンテカルロシミュレーションにより計算されたカイラリティの秩序パラメータ  $\kappa$  の温度依存性 [1].

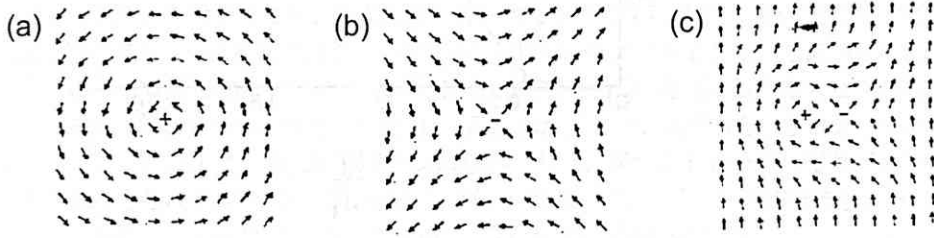


図 1.14 正方格子においてスピンの配置が形成する (a) + の渦欠陥, (b) - の渦欠陥, (c) + と - の渦欠陥の対.

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{2}{3\sqrt{3}}(\vec{S}_2 \times \vec{S}_1 + \vec{S}_3 \times \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \times \vec{S}_3) \\ &= \frac{2}{3\sqrt{3}}[\sin(\theta_2 - \theta_1) + \sin(\theta_3 - \theta_2) + \sin(\theta_1 - \theta_3)]\end{aligned}\quad (1.10)$$

スピнкаイラリティとは秩序パラメータが式 1.10 で定義されるスピンの回転に付随した自由度である. XY スピン系におけるスピнкаイラリティは図 1.13(a) に + と - で示したようなスカラー量で, その符号はスピンの反時計回りに  $120^\circ$  増加する場合を +, その逆をマイナスとして定義する. スカラスピнкаイラリティは一種のイジングスピンと考えられるため, その配置はハニカム格子上的イジングスピンの問題に置き換えられるので, フラストレーションは生じない. また, スピンが  $120^\circ$  構造をとった場合にはカイラリティは図 1.13(a) のように + のスタッガードな秩序を示す.

図 1.13(b) は Miyashita と Shiba によって計算されたカイラリティの秩序パラメータの温度依存性である [1]. これによると, カイラリティの秩序パラメータが  $T/J = 0.513$  以下で急激に大きくなり 1 に達し, この温度でカイラリティが秩序化する事が明らかになった. 更に Miyashita と Shiba はこのカイラリティ転移に非常に近い温度  $T/J = 0.502$  においてスピンの形成する渦欠陥が対を成す KT 転移が生じる事を示した. この際, スピン自体は長距離秩序を形成していないため, これらの転移は全てスピンの短距離秩序状態で生じる古典系特有の現象である.

KT 転移とは、スピンの短距離秩序が形成する渦欠陥が対を形成する転移である。ここでは強磁性的な相互作用を有する正方格子を例にとって述べる。渦には図 1.14(a,b) に示したような+と-の2種類がある。これらの+と-の渦が図 1.14(c) の様に対を形成すると、スピンの乱れが格子全体に広がらなくなる。つまり、スピンの乱れに起因したエントロピーが減少するため、自由エネルギーが低下する。低温ではスピンの短距離秩序の発達に伴い、渦欠陥もはっきりと現れる。その渦が上述の自由エネルギーを低下させる事を駆動力として対を形成する現象を KT 転移と言う。KT 転移は長距離磁気秩序ではないため比熱にはブロードな山のみが現れ、また自発磁化は現れない。

### 古典ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体

古典ハイゼンベルグ三角格子反強磁性体の基底状態も XY スピン系と同様  $120^\circ$  構造の長距離秩序である。ハイゼンベルグ系においても XY スピン系の場合と同じくカイラリティの自由度を有するが、XY スピン系では+のスカラーカイラリティであったのに対し、ハイゼンベルグ系ではスピンの回転面が固定されていないため、カイラリティも任意の方向を向く事が出来る。つまり、このようなベクトルカイラリティには連続回転の自由度が存在するため、XY スピン系で見られたようなカイラリティの秩序化は生じない。しかし、Kawamura と Miyashita はこの場合にもスピン配置が作る  $Z_2$  渦 (カイラリティベクトルが作る渦欠陥) という渦欠陥がある事に加え、この欠陥が低温で対を形成する KT 転移と類似した相転移が生じる事を指摘した。図 1.15 には Kawamura と Miyashita によってモンテカルロ法で計算された古典ハイゼンベルグ三角格子反強磁性体における比熱と  $Z_2$  渦の濃度の温度依存性の結果である [24]。比熱は  $T/J = 0.66$  において図 1.15 のようなブロードなピークを示し、そこで KT 転移を示す事により  $Z_2$  渦の濃度が減少している。この転移に伴う磁化の変化は XY スピン系と同じくかすかな異常を示すのみである。興味深いのは XY スピン系で見られる KT 転移では、転移以下でスピン相関関数がスピン間距離に対して冪で減衰するのに対して、 $Z_2$  渦の対形成温度以下ではスピン相関関数が距離に対して指数関数的に減衰する事である。

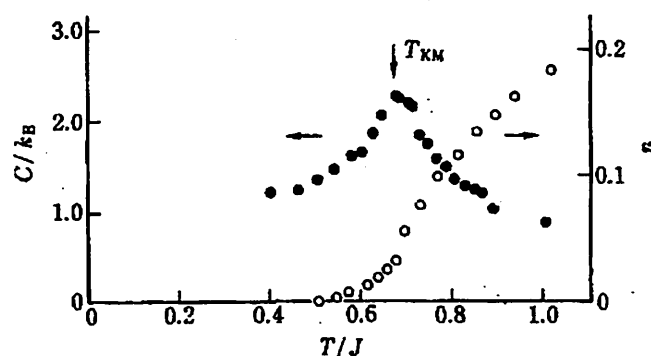


図 1.15 古典ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体で現れる  $Z_2$  渦の濃度  $n$  と比熱の温度依存性 [24].

## 中間的な異方性を有する場合

実際には式 1.9 のハミルトニアンで記述できる事は少ない。多くの場合、スピンは中間的な異方性を有する。このような系のハミルトニアンを式 1.11, 1.12 と表わした時、 $A$  または  $A'$  とともに三角格子反強磁性体の相転移がどのようなになるかがモンテカルロシミュレーションによって調べられた [25, 26]。その結果を図 1.16 に示す。図では  $A = 0$  が XY スピン,  $A' = 0$  がイジングスピン,  $A = 1, A' = 1$  がハイゼンベルグスピン系を意味している。ハイゼンベルグスピン系に XY 相互作用が加わると, KT 転移を示す転移温度がやや上昇するのみであるが, イジング異方性が存在する場合には 2 つの転移点が現れる。高温側の転移はスピンの  $z$  成分のみがまず秩序化し, 低温になって初めて  $x, y$  成分が秩序化するという事が明らかにされつつある。

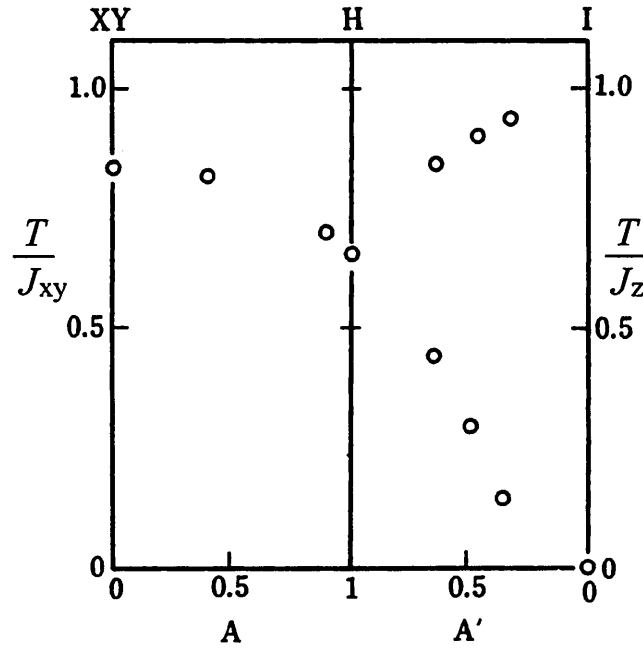


図 1.16 スピンの異方性による三角格子反強磁性体の相転移の変化 [25, 26].

$$H = -2J_{xy} \sum_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - 2AJ_z \sum_{ij} S_i^z S_j^z \quad (0 < A < 1) \quad (1.11)$$

$$= -2J_z \sum_{ij} S_i^z S_j^z - 2A'J_{xy} \sum_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \quad (0 < A' < 1) \quad (1.12)$$

表 1.2 いくつかの古典三角格子反強磁性体

Compound	$S$	Spin anisotropy	$\Theta_W$	$T_N$
VCl <sub>2</sub>	3/2	Hisenberg	437	36
CsVCl <sub>3</sub>	3/2	Hisenberg	-115	13
CsCoCl <sub>3</sub>	3/2	Ising	-75	0.4
YMnO <sub>3</sub>	2	XY	-700	70

## 現実の物質

これまでスピンの異方性による三角格子反強磁性体において理論的に予想されている振る舞いを中心に述べてきた。表 1.2 には古典スピン三角格子化合物のモデル物質を挙げ、それぞれのスピンの異方性、相互作用の強さ、磁気秩序について纏めた。古典スピン三角格子化合物のモデル物質は多数存在しているが、その豊かな理論的示唆に反して実際にはほとんど全ての物質が低温で相互作用の 3 次元性を反映してカイラリティ秩序や、KT 転移を示すことなく磁気長距離秩序を形成してしまう。古典系で望まれている事は、より高い 2 次元性を有する三角格子反強磁性体の物質を発見する事である。そういったスピン系を合成し、低温での磁性を調べる事で様々な興味深い理論的予測と比較する事が出来ると考えられる。

## 1.5 いくつかのモデル物質

以上のような背景の下、本節では興味あるいくつかのフラストレート磁性体について概観したい。スピン液体の実現が期待される量子三角格子化合物のモデル物質として  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>、量子カゴメ格子化合物として ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> を、古典三角格子のモデル物質として NaCrO<sub>2</sub> について述べる。

### 1.5.1 量子三角格子反強磁性体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>

一つ目の例として、量子三角格子反強磁性体のモデル物質である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> について述べる。 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の結晶構造を図 1.17 に示す。電気伝導及び磁性を担う有機分子 (BEDT-TTF) 層と、閉殻マイナス 1 価の X 層が交互に積層し 2 次元電子系を成している。伝導層を上から見ると図 1.17(b) のように、2 つの BEDT-TTF 分子がダイマーを形成している。BEDT-TTF 分子 1 個あたり +0.5 価なので、ダイマー 1 個あたり +1 価、つまりホールがダイマーに 1 つ存在する。その結果、伝導バンドはハーフフィリングになるが、バンド幅  $W$  がオンサイト Coulomb エネルギー  $U$  より小さい時 ( $U/W > 1$ ) は、モット絶縁体となる。従って本物質系は主に 2 次元モット転移の物理の舞台として注目されてきた。図 1.17(c) には、2 種類のダイマー間飛び移り積分  $t, t'$  を示した。 $t'/t = 0$  の時は正方格子で、 $t'/t = 1$  の時は正三角格子となる。従って、 $t'/t$  が 1 に近い程強いフラストレーションが働く事になる。ここで取り上げる物質 X=Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> については  $t'/t = 1.06$  と見積もられており、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の物質群の中で最も正三角格子に近いと言う事が出来る。

図 1.18(a) に  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の帯磁率の温度依存性を示す [15]。70 K 程度で緩やかなピークを持った後、50 K 以下で減少する。しかしながら、磁気転移と考えられる異常は 2 K ま

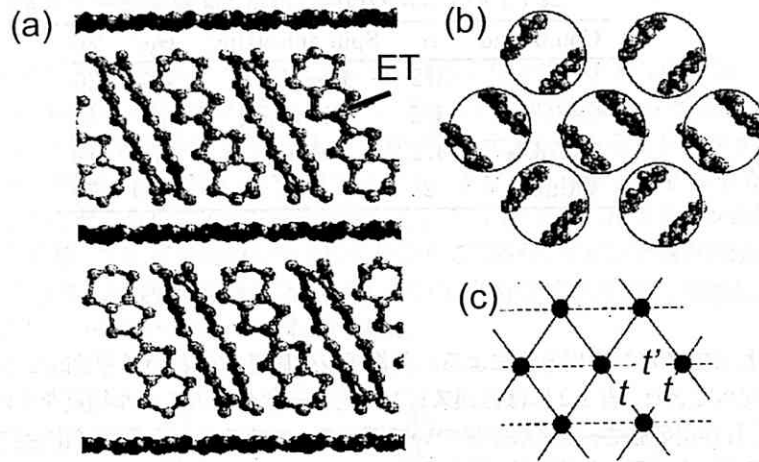


図 1.17  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の (a) 結晶構造, (b) BEDT-TTF 分子が形成するダイマー, (c) ダイマー間の飛び移り積分  $t$  [15].

での測定で観測されていない。また 2 K でも有限の磁化が存在しており、スピンギャップは観測されていない。高温展開によるフィッティングから相互作用は  $J = 240$  K と見積もられる事から、帯磁率のブロードなピークは約  $J/4$  であると言える。更に低温での振る舞いを調べるために <sup>1</sup>H NMR が行われた (図 1.18(b)) [15, 27]。その結果、 $T = 32$  mK までスペクトルの形状は変化せず長距離秩序が存在していない事が指摘された。また、 $\mu$ SR 測定からも 30 mK まで磁気秩序の兆候は見られなかった。これらの結果は相互作用  $J$  の 1 万分の 1 の温度まで長距離秩序が存在していない事を示しており、系の基底状態がスピン液体である事が期待されている。

本物質の比熱測定の結果からは  $T = 75$  mK までの測定で長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった [28]。興味深いのは図 1.18(c) の結果である。 $T < 2.5$  K の結果を  $C/T$  と  $T^2$  でプロットしている。低温で良く直線に従っており、ここから有限の電子比熱係数  $\gamma = 20$  mJ/molK<sup>2</sup> が存在する事が確認された。本系は絶縁体であるため単純な伝導電子の状態に起因した  $\gamma$  はゼロであると考えられる。本物質での  $\gamma$  は RVB 描像でのスピンの励起、つまり  $S = 1/2$  を有したスピノンが Fermi 準位に状態を形成している事を反映して現れたと考えられている [28]。

$S = 1/2$  三角格子反強磁性体の基底状態は  $120^\circ$  構造の長距離秩序であると理論的には予想されている。その予想に反して本物質でスピン液体状態が現れた事は非常に興味深い。これは単純な最近接相互作用のみを考慮したモデルでは本物質の磁性は説明できない事を意味している。本物質はモット転移近傍に位置するため、電子の局在性があまり強くなく、最近接相互作用のみを考慮したハイゼンベルグモデルは妥当ではないと指摘されている [27]。そこで 4 体以上の交換相互作用を取り入れた、リング交換相互作用により液体状態が安定化されたのではないかと考えられている [14]。

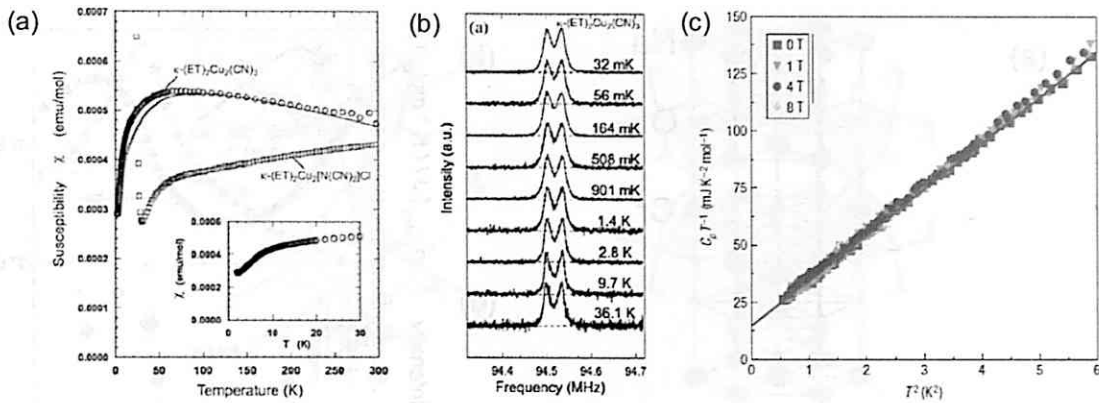


図 1.18  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  の (a) 帯磁率と (b)  $^1\text{H}$  NMR, (c) 比熱の温度依存性 [15, 28]

### 1.5.2 三角格子反強磁性体 NaCrO $_2$

三角格子強磁性体 NaCrO $_2$  は三角格子ならではの特異な磁性を示す事で近年注目されている物質である。NaCrO $_2$  の結晶構造は図 1.19(a) に示すように、CrO $_2$  層が三角格子を形成し、その層間に Na イオンが位置している。Cr $^{3+}$  が  $S = 3/2$  を有するハイゼンベルグスピン系であり、 $\theta_W = -290$  K の強い反強磁性体である。図 1.19(b) には A. Olariu らによって得られた帯磁率と比熱の温度依存性の結果を示す [29]。帯磁率は  $T \sim 50$  K にブロードな極大をとりなだらかに減少する。また磁気比熱の温度依存性からは、 $T \sim 40$  K にピークを示し長距離秩序が生じている事を示唆している。

興味深いのは NMR,  $\mu\text{SR}$  の結果である [29]。図 1.19(c) に  $^{23}\text{Na}$  NMR スペクトルの温度依存性を示す。スペクトルは 80 K 以上 300 K までは、線幅のシフトやブロードニングは見られなかった。線幅のブロードニングは  $T \sim 30$  K 程度以下で生じており、磁気比熱で観測された 40 K の転移よりも低温になって初めて内部磁場が現れている事を示唆している。また、図 1.19(d) には NMR の積分強度の温度依存性を示した。強度は比熱がピークを有する 40 K 以下で減少し始める。この積分強度の減少は、ある程度の分布を持っている緩和時間のうちの大部分の成分が NMR のタイムスケール ( $\sim 10 \mu\text{sec}$ ) より短くなったためであると考えられている。従って、積分強度が減少している広い温度領域では遅いスピン揺らぎが存在している事を示唆している。積分強度が最小、つまり緩和率が最大になる 25 K は磁気比熱がピークを持つ温度  $T_c = 41$  K に対し 25 % 程度低い。慣例的な磁性体では、積分強度の減少は常磁性から秩序状態へ転移する際の揺らぎの slowing down に起因しており、非常に狭い温度領域で現れる。それに対し、NaCrO $_2$  では強いフラストレーションにより広い温度領域で揺らぎの強い臨界領域が生じていると考えられる。

$\mu\text{SR}$  の結果、図 1.19(e) には横磁場非対称性パラメータと緩和率の温度依存性を示した。横磁場非対称性パラメータは 40 K 以下でスピンの短距離秩序に起因して減少しており、この温度は比熱でのピークと一致する。また、緩和率はより低温の 30 K 程度でなだらかなピークを示し、この温度以下で内部磁場が発生する事を示している。内部磁場の発生温度は NMR と良く対応している。

以上の比熱、帯磁率、NMR,  $\mu\text{SR}$  の結果を纏める。まず、比熱にピークを持つ  $T \sim 41$  K でスピン揺らぎの slowing down を伴ったスピンの凍結が徐々に始まる。41 K では内部磁場は発生せず、緩和

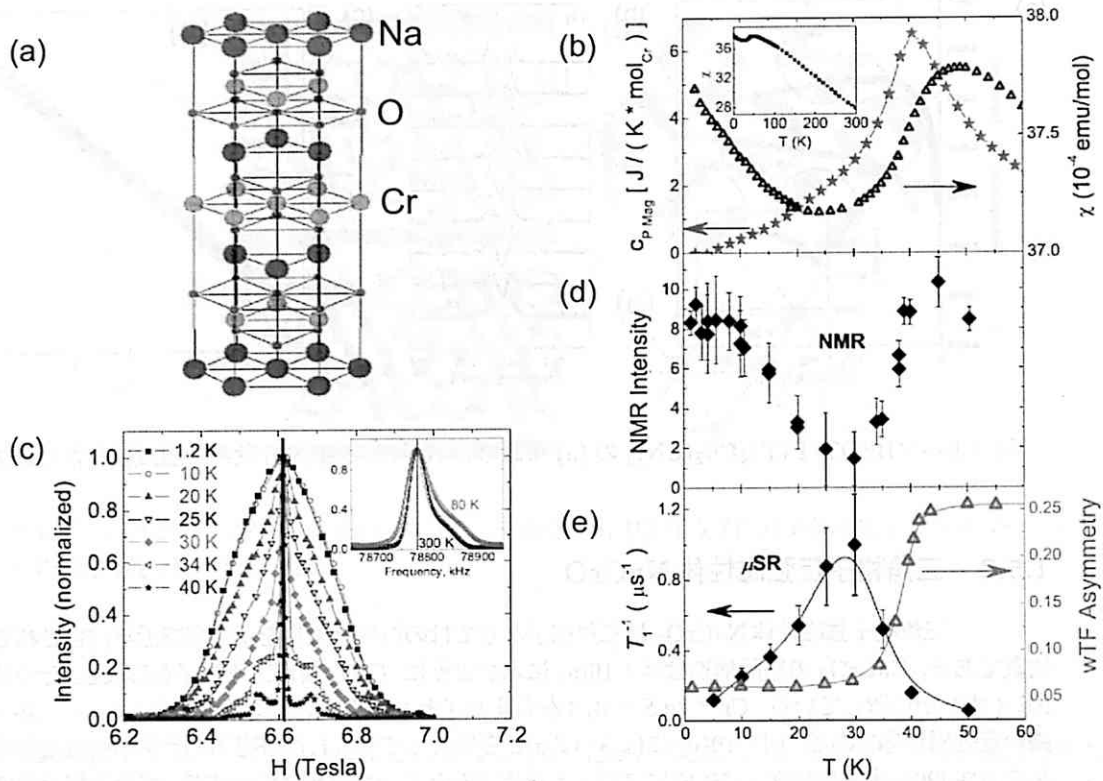


図 1.19 (a)NaCrO<sub>2</sub> の結晶構造, (b) 帯磁率と比熱, (c)NMR スペクトル, (d)NMR 積分強度, (e) $\mu$ SR による横磁場非対称性パラメータ  $A$  と緩和率の温度依存性 [29].

率がピークを示す 32 K において内部磁場が発生し長距離秩序を形成する。興味深いのは  $32 < T < 41$  K までの短距離秩序の領域であり、比熱にピークが存在しているため何らかの秩序相となっている事が期待される。これらの振る舞いを説明する一つの可能性に  $Z_2$ vortex の対形成による KT 転移を挙げる事が出来る。何故なら、Cr<sup>3+</sup> はハイゼンベルグスピンと考えられる事に加え、類似物質である LiCrO<sub>2</sub> においては EPR の測定から  $T_N$  以上の温度域で  $Z_2$ vortex の存在が確認されている事である [30, 31]。また、内部磁場が発生する  $T = 32$  K は理論的な KT 転移温度とほぼ一致している事も一つの根拠である [32, 33]。このようなスピン渦の形成や KT 転移は古典ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体に特徴的な振る舞いであり、極めて興味深い。今後より詳細な研究が展開されるだろう。

### 1.5.3 量子カゴメ格子反強磁性体 ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>

次に最近特に注目されている量子カゴメ格子反強磁性体 ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> について述べる。図 1.20 に本物質の結晶構造を示す [34]。磁性 Cu イオンがカゴメ格子を形成し、非磁性 Zn イオンがカゴメ格子の層間に位置している。多くのカゴメ化合物では僅かな構造的歪み等の存在が指摘されているが、本物質はカゴメ格子に構造的な歪みが無いため、“Perfect Kagome”と呼ばれ、多くの研究が展開さ



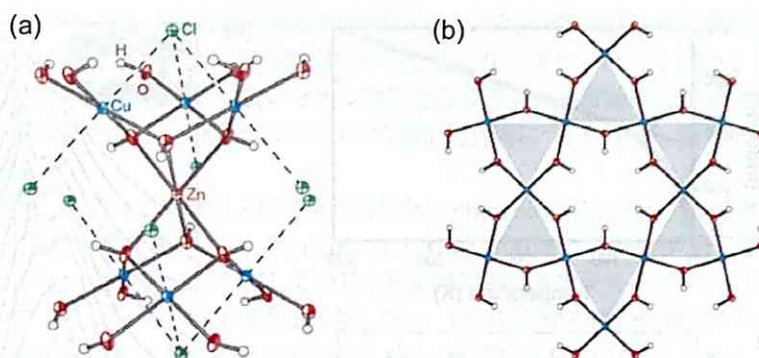


図 1.20 (a)  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  の結晶構造と (b) カゴメ層 [34].

れている。

図 1.21(a) に逆帯磁率の温度依存性を示した [35]. 高温で良く Curie-Weiss 則に従い Weiss 温度  $\theta_W = -300$  K の強い反強磁性相互作用を有している. また, 高温展開から相互作用  $J = 170$  K と見積もられる. 50 mK までの測定で長距離秩序を示唆する異常は観測されていない. また中性子回折,  $\mu\text{SR}$  測定からも長距離秩序を示唆する異常は観測されず, 基底状態でスピン液体状態が実現していると期待されている.

現在, 量子スピнкаゴメ格子反強磁性体において多くの議論が費やされているのは, スピン液体状態にスピンギャップが存在するか否かである. 問題は本物質における低温での大きなフリーモーメントの存在である. 図 1.21(a) では  $T = 100$  K 程度以下で磁化が Curie-Weiss 則から外れ始め, 大きく増大している. 中性子回折実験 [36] や磁化測定 [37] から, この大きなフリーモーメントはカゴメ格子を形成する磁性  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとカゴメ層間に位置する非磁性  $\text{Zn}^{2+}$  イオンが 10 %程度相互置換し, 非磁性層に混ざった  $\text{Cu}^{2+}$  イオンがフリースピンとして振舞うためである事が明らかとなった. 本物質はスピン液体が実現していると期待される数少ない系であるにも関わらず, 低温で大きなフリーモーメントが現れるためスピンギャップの有無に関する情報を得る事が困難な物質であった.

2008 年になり, A. Olariu らは  $^{17}\text{O}$  NMR 測定を行い, 局所帯磁率の温度依存性を報告した [38]. 局所帯磁率はフリーモーメントに影響されない, 系に本質的な帯磁率である. 図 1.21(b) にはスペクトルの温度変化, 1.21(c) には局所帯磁率に対応するスペクトルのシフトを温度に対してプロットした結果を示す. 図 1.21(b,c) 中の (M) で現されたプロットはカゴメ格子内で相互置換した Zn の影響が無い部分の局所帯磁率を表し, (D) で現されたプロットはカゴメ格子上に位置している Zn イオンの周りの局所帯磁率の温度依存性である. その結果, 両者ともに相互作用の  $1/3$  程度の  $T = 50$  K 程度にブロードな山を形成し, それより低温で帯磁率は減少するが, 0.5 K までの測定で有限の値を有しスピンギャップは存在していない事が報告された.

以上の結果から本物質の基底状態はギャップレスのスピン液体と期待される. 理論的な予想がギャップを有するスピン液体であるのに対し, 本物質においてギャップが観測されなかったのは興味深い. このような理論と実験との差異が理論的枠組みの誤りによるものなのか, 物質に存在する乱れの影響からなのかは現段階ではっきりとしておらず, 今後試料の純良化やより理想的な物質における実験的研究が強く望まれている.

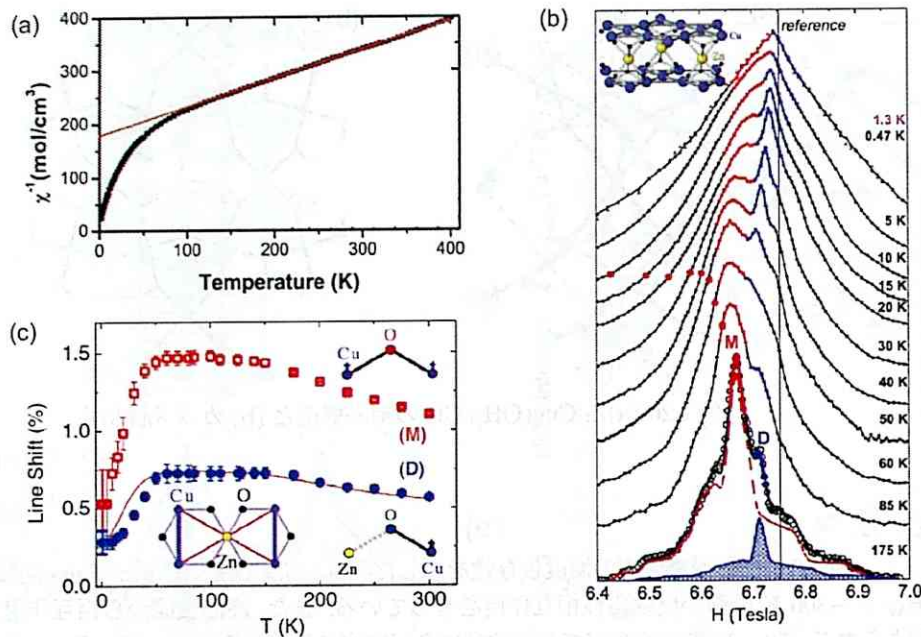


図 1.21  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  の (a) 逆帯磁率, (b)  $^{17}\text{O}$  NMR スペクトル, (c) NMR シフトの温度依存性 [38].

## 1.6 目的

本研究では以上のような背景の下, 新しい層状フラストレート磁性体を合成し幾何学的フラストレーションが導く特異な基底状態の性質を明らかにする事を目的とする。これまで, 古典, 量子スピントラストレート磁性体の示す特異な振る舞いについて様々な理論的示唆がなされてきた。その豊かな予想に反して, 実際には理論を体現する良いモデル物質というのは数少ない。いくつか存在するモデル物質においても, 構造的な歪みを伴ったり, 元素の乱れ, また 3 次元性を反映して系は長距離秩序やスピングラスといった振る舞いを示す。従って, 理想的な物質というのはほとんど知られていないのが現状である。

例えば, 古典ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体のモデル物質である,  $\text{CsNiCl}_3$  では理論的には  $\text{Z}_2$  vertex が対を形成する KT 転移等の振る舞いが期待されるが, 実際にはそういった振る舞いは現れず, 3 次元性を反映して長距離秩序を示す。量子スピントラストレート磁性体のモデル物質である herbertsmithite は構造的には歪みの無いカゴメ格子化合物であり, スピン液体が実現していると期待され注目を集めている。しかし, カゴメ格子を形成する  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと非磁性の  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの相互置換により低温で大きなフリーモーメントが存在する事が指摘されている。このため基底状態のスピン液体状態にスピングャップが有るのか否かといった重要な問題が未解決の問題点として残っている。

そこで一つ目に, 新しい三角格子反強磁性体のモデル物質となる  $\text{Ag}_2\text{MO}_2$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}$ ) を合成し磁性を調べる。  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  は  $S = 1/2$  三角格子反強磁性体のモデル物質である。また,  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  は  $S = 2$  古典スピン三角格子反強磁性体のモデル物質となる。

$\text{Ag}_2\text{MO}_2$  ( $M=\text{Mn}, \text{Ni}$ ) は磁性層間の距離が  $\sim 8 \text{ \AA}$  と非常に長く、また層間には非磁性の  $\text{Ag}_2$  層が存在しているのみであり層間に超交換相互作用が働かない事から極めて高い 2 次元性を示すと考えられる。従って、本物質群は非常に良いモデル物質となりうるため理論的に予想された振る舞いを調べる事が出来ると期待される。本研究ではこの三角格子化合物について合成、測定を行い基底状態等の磁性を明らかにしたい。

二つ目に、量子スピンカゴメ格子反強磁性体 volborthite,  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の高品質試料の合成を行い、基底状態を調べる。volborthite は  $S = 1/2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  がカゴメ格子を形成し、カゴメ層間には非磁性の  $\text{V}^{5+}$  イオンが 2 層存在しているため非常に高い 2 次元性を示す。また herbertsmithite で指摘されているような元素の相互置換は存在しない。しかしながら僅かに構造が歪んでおり、カゴメ面内に  $J_1, J_2$  の相互作用が存在すると考えられており、単純な状況ではない。しかし、最近になって P. Sindzingre によって  $J_1, J_2$  の差があまり大きくない事が示された [39]。このような観点から、volborthite は比較的良いカゴメ格子反強磁性体と期待されるので、基底状態でスピン液体が実現するか否か、またスピン液体が実現するならば、そこにスピングャップが存在するか否かと言う点を明らかにしたい。

## Chapter 2

# 実験方法

### 2.1 合成

試料の合成方法について述べる。詳細は各章において述べるのでここでは要点を絞って記す。 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  は Ni を 3 価にするためステンレススチール製のオートクレーヴを用いて高酸素圧下で反応を行った。 $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  に関しては, Mn は 3 価を安定にとる事が出来るため酸素ガスをフローさせながら固相反応法で合成する事が出来る。この時, 用いる Ag 粉末の原料に Ag ナノサイズアクチベートパウダーを用いる事で反応性を高めた。volborthite の試料はこれまで報告されていた沈殿法に水熱反応を組み合わせる事により非常に高品質の試料を得る事に成功した。

### 2.2 粉末 X 線回折

合成した試料の同定を粉末 X 線回折実験により行った。粉末 X 線回折装置は Mac Science 社製 MXP21 を用いた。回転対陰極式を用いた線源は波長  $1.5406 \text{ \AA}$  の Cu-K $\alpha$  線である。ゴニオメータは Bragg-Brentano 集中法光学系を使用している。Bragg-Brentano 光学系は分解能と回折強度のバランスが良い光学系である。

測定に際しては, 試料をメノウ乳鉢を用いてよく粉砕し, その粉末試料を Si 無反射板にアセトンで展開して測定を行った。用いた管電圧は 35 kV, 管電流は 150 mA で測定角は  $5 < 2\theta < 80^\circ$  で行った。

### 2.3 電気抵抗率測定

電気抵抗率測定は Quantum Design 社製 Physical Property Measurement System(PPMS)を用いて行った。測定は四端子法である。四端子法は, サンプルに対して電流端子と電圧端子を一對ずつ付け, 外側の電極間に電流  $I$  を流して内側の電極間の電位差  $V$  を測る測定法である。電圧端子間の電位差は内部抵抗の高い測定器を用いて測定し, この端子間には電流を流さない。このようにすると, 電流端子の界面に抵抗があったとしても, 電圧端子で測定される電位差にはこの影響は含まれない

め、正確な電気抵抗を測定する事が出来る。電気抵抗率は、電極間距離  $l$ , 電極の幅  $w$ , 試料の厚さ  $d$  を用いて式 2.1 で表わされる。

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{wd}{l} \quad (2.1)$$

サンプルには端子として金線を銀ペーストで付けた。PPMS では通常 1.8 K までの測定を行う事が出来る。また、 $^3\text{He}$  冷凍オプションを用いる事により 0.5 K 程度までの測定を行う事が出来る。

## 2.4 帯磁率測定

試料の直流帯磁率の測定には Quantum Design 社製 Magnetic Properties Measurement System(MPMS) を用いて行った。MPMS では SQUID(Superconducting Quantum Interference Device: 超伝導量子干渉計) により磁化を測定している。温度は 2-400 K, 磁場は 0-7 T までの範囲で測定を行った。また交流帯磁率測定も同様に MPMS を用いて行った。交流磁場は最大で 3 Oe, 磁場周波数は 0.01-1500 Hz までの範囲で行う事が出来る。

## 2.5 比熱測定

比熱測定も電気抵抗測定と同様に Quantum Design 社製 PPMS を用いて行った。測定方法は、熱緩和法である。試料を Apiezon N グリースでアルミナ製の試料台に密着させ熱接触を確保する。試料に測定温度の 2 %程度の熱パルスを与え、その熱が緩和していく過程を理論曲線でフィッティングする事により比熱を得る事が出来る。測定は 1.8-400 K までの温度で行った。また  $^3\text{He}$  冷凍オプションを用いる事により 0.5 K 程度までの測定を行った。試料を測定する前に、バックグラウンドとしてグリースのみが試料台についている状態で測定を行い、その寄与を試料の測定後に差し引いた。