

Chapter 4

量子カゴメ格子反強磁性体

4.1 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cu を含んだ鉱物 volborthite として知られる $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体のモデル物質である. $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体 (KAFM) の基底状態はスピン液体であると予想されている [18, 19, 20]. また, 理論的にはスピン液体状態に有限の大きさのスピンギャップが存在する事が予想されている [18, 19]. 本物質の磁性を調べる事により, これまで明らかになっていない基底状態の性質を明らかにする事が目的である.

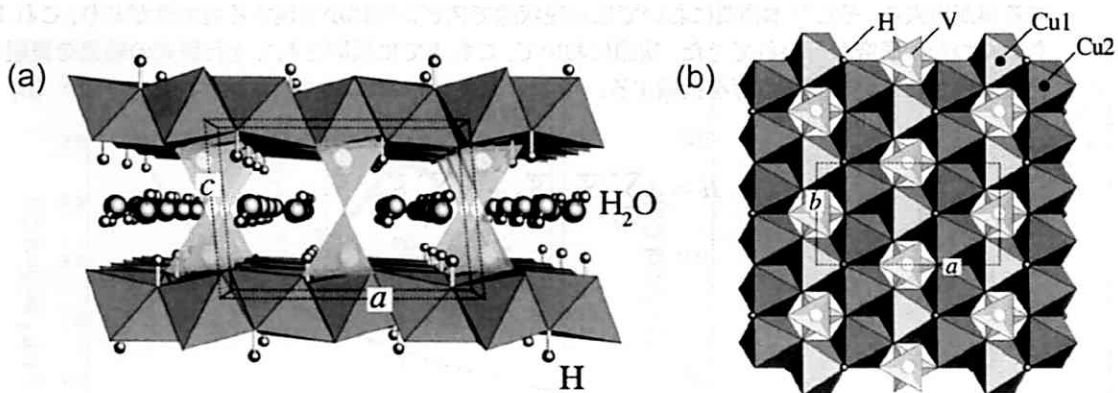


図 4.1 (a) b 軸から眺めた volborthite の結晶構造と (b) カゴメ面の構造.

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

図 4.1 に volborthite の結晶構造を示す. volborthite は CuO_6 八面体が頂点共有して 2 次元面を成す層状構造を持ち, $S = 1/2$ を有する Cu^{2+} イオンのネットワークがカゴメ格子を形成している (図 4.1(b)). また, 隣り合ったカゴメ層は非磁性の V^{5+} イオンを含む V_2O_7 の層によって隔て

られているため高い 2 次元性を示すことが期待される。また層間には結晶水 $2\text{H}_2\text{O}$ が存在している。herbertsmithite では磁性 Cu イオンと非磁性 Zn イオンが相互置換してしまう事が指摘されているが [36, 37], volborthite においてはイオン半径や配位環境の違いから磁性 Cu^{2+} イオンと非磁性 V^{5+} イオンの相互置換は無いと考えられ、この点は herbertsmithite に比べて優れた特徴であると言える。しかしながら、volborthite は Cu^{2+} イオンの Jahn-Teller 効果により僅かに六方晶から対称性が低下し、単斜晶になっている。この歪みに伴い Cu は結晶学的に 2 つのサイトを示す。図 4.1(b) には 2 つの Cu サイトの位置を示した。これによりカゴメ格子内には超交換相互作用の経路の違いに起因する相互作用 J_1, J_2 が存在する事になる。従って、単純な等方的な相互作用を有するカゴメ格子のモデルとはなり得ない。しかしながら、最近になって P. Sindzingre によって volborthite における相互作用の異方性はあまり大きくない事が示された [39]。

図 4.2 には P. Sindzingre によって行われた厳密対角化の計算結果を示す [39]。この計算は式 4.1 のハミルトニアンに従って相互作用の異方性 J, J' を定義し、その比 $\alpha = J/J'$ を帯磁率の実験値を再現するように変化させて最も適当な α を見積もっている。この結果、 $\alpha = 1$ の時が最も実験的に得られた帯磁率の温度依存性を良く再現する事が指摘された。図 4.2(b) では $\alpha = 1$ でも完全には帯磁率の実験値を再現できていないが、計算に用いるクラスターサイズを大きくしていくと実験値に漸近していく事から現実の系では $\alpha \sim 1$ で記述できるのではないかと期待される。従って、volborthite ではカゴメ格子が僅かに歪んでおり、それに伴い相互作用に異方性 J_1, J_2 が存在するが、その差はあまり大きくない事が期待される。

以上から、volborthite は非常に高い 2 次元性を有する事、元素に乱れが無い事、相互作用には異方性が存在するがそれはあまり大きくない事が挙げられる。このような観点から volborthite はこれまで知られている $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体のモデル物質の中で最も理想的な物質であると期待する事が出来る。そこで本物質においては基底状態でスピン液体が実現する可能性があり、これまでもいくつかの研究が行われてきた。次節において、これまでに展開されてきた研究の結果を概観し、本物質に残されている問題点等を指摘する。

$$H = J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J' \sum_{k,i} \vec{S}_k \cdot \vec{S}_i \quad (4.1)$$

$$\alpha = J/J' \quad (4.2)$$

4.1.2 過去の研究

本節でこれまでに volborthite について報告されている実験結果について詳述し、問題点を指摘する。2001 年に、Hiroi らは volborthite が $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体のモデル物質である事を初めて指摘し、物性を報告した [71]。図 4.3(a) に $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ で測定された 2 K までの帯磁率の温度依存性を示す。帯磁率は高温で良く Curie-Weiss 則に従い、Weiss 温度 $\theta_W = -115 \text{ K}$ の強い反強磁性相互作用を有する。また有効磁気モーメントは $p_{\text{eff}} = 1.95 \mu_B$ となり $S = 1/2$ が局在していると考えて良く一致する。また等方的な相互作用を有するカゴメ格子に対するモデルから導かれた 15 次までの高温展開で帯磁率の高温部をフィッティングする事により、反強磁性相互作用 $J = -84.1 \text{ K}$ と見積もられた。温度を下げていくと帯磁率は $T = 21 \text{ K}$ においてブロードなピークを示す。これは反強磁性の短

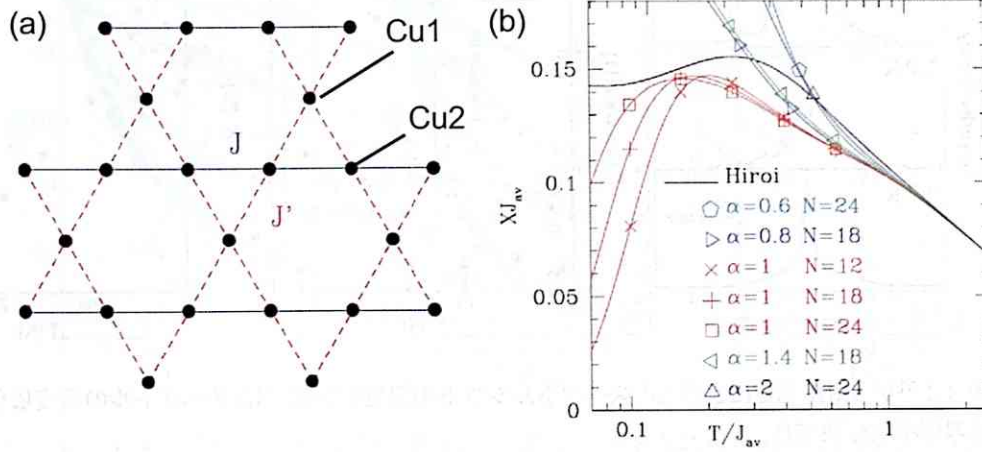


図 4.2 (a) カゴメ格子内の相互作用 J, J' の配置と (b) α 及びクラスターサイズを変化させた時の帯磁率の計算結果 [39].

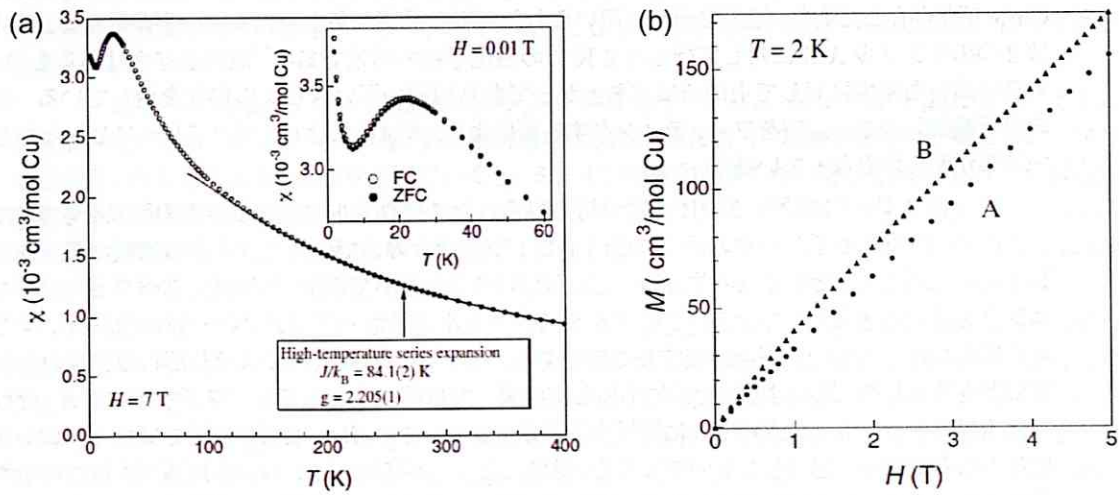


図 4.3 (a) volborthite の帯磁率の温度依存性と (b) 2 K における磁化曲線のサンプル依存性 [71].

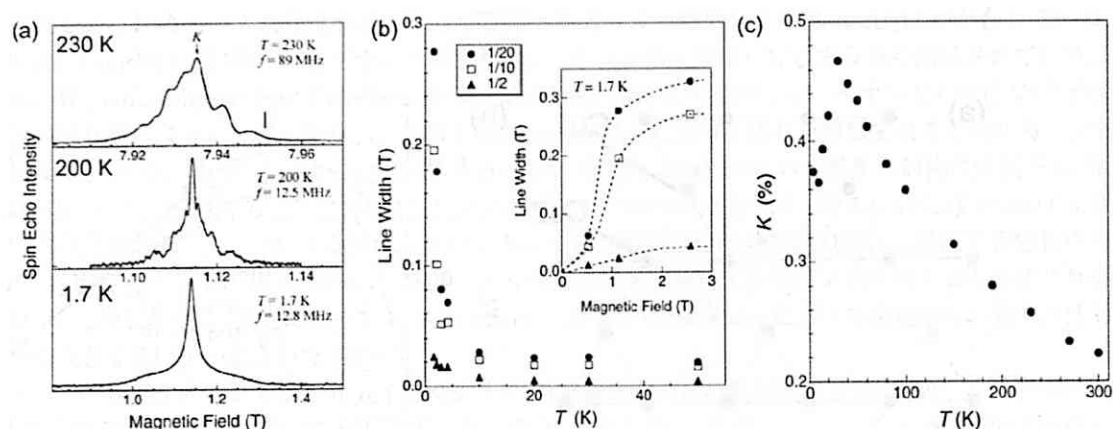


図 4.4 ^{51}V NMR 測定による (a) スペクトルシフトの温度依存性, (b) スペクトルの温度依存性, (c) 線幅の磁場依存性 [71].

距離秩序が形成された事に起因していると考えられている。また、この温度は相互作用に対して $\sim J/4$ になっている。理論的には帯磁率には $J/4$ または $J/20$ の大きさのスピンギャップが開く事が期待されている [18]。しかし実験結果からは 2 K までの測定で帯磁率は有限に残っており、スピンギャップ的な帯磁率の減少の兆候は見られない。また図 4.3(a) の挿入図には $\mu_0 H = 0.01$ T で測定された帯磁率の低温部分を拡大して示してある。ここから最低温で試料に僅かに含まれる欠陥等に起因すると考えられる Curie 項が立ち上がっている事が分かる。また $\mu_0 H = 7$ T での測定においても最低温では僅かに Curie 項が存在しており、過去の研究に用いられた試料の品質があまり良く無い事が分かる。図 4.3(b) は 2 つのサンプル A, B に対して行った 2 K での磁化過程の結果である。試料依存性はあるものの、どちらの試料も磁場に対して上に凸に立ち上がり相関の弱いスピンの存在を示している。帯磁率の最低温部分の Curie 項をフィッティングする事により、本試料には 0.5 % のフリースピンが存在している事が明らかとなっている。

図 4.4(a) には ^{51}V NMR 測定の結果得られたスペクトルの温度依存性の結果を示す [71]。これらのスペクトルからピークの最大強度の 1/2, 1/10, 1/20 の値でのスペクトルの線幅の温度依存性を図 4.4(b) に示した。それぞれの強度の線幅は低温になるに従って増加しており、スペクトルがブロードニングしている事を示している。このようなスペクトルのブロードニングは一般には試料に何らかの内部磁場が発生している事を示唆するものである。図 4.4(b) の挿入図にはそれぞれの強度の線幅の磁場依存性を示した。線幅は磁場と共に増加し高磁場下では飽和する振る舞いを示す事に加え、ゼロ磁場では線幅のブロードニングがゼロに漸近する事が分かる。この事は、線幅が低温でブロードニングしているのは内部磁場に起因したものではなく、磁場によって不純物スピンの周りに誘起された局所的な交替磁場によるものであると考えられる。また、強度の 1/10, 1/20 での線幅は低温でより大きくブロードニングしている事が分かる。これはスペクトルに見られる、ブロードなバックグラウンドが不純物スピン周りの情報を見ている事に対応し、中央のシャープなピークが不純物スピンから離れていて、不純物に影響されない系の本質的な部分の情報を見ている事に対応する。

図 4.4(c) には NMR シフトの温度依存性を示す。高温で良く一様帯磁率の温度依存性に対応

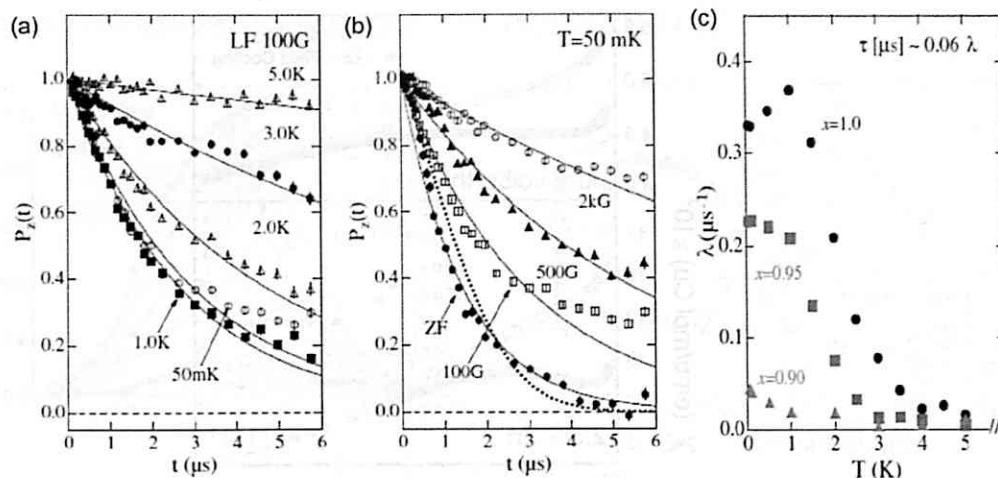


図 4.5 (a) $H = 0.01$ T における μ SR スペクトル, (b) $T = 50$ mK における μ SR スペクトル, (c) 緩和率の温度依存性 [72].

する振る舞いを示す。また最低温までギャップ的な振る舞いは示さずシフトは有限の値をとる。またシフトや緩和率からも長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった。

帯磁率測定の結果、試料には欠陥等に起因する多くのフリースピンが存在している事が明らかとなった。また NMR の結果から、volborthite は不純物スピンの影響を受けやすく線幅がブロードニングしてしまい、本質的な事があまりはっきりとしないという問題がある。そこで volborthite の高品質試料を合成し物性を測定する事で、カゴメ格子として本質的な磁性が現れるのではないかと考えられる。

2003 年に Fukaya らは volborthite の μ SR 実験を行った [72]。図 4.5(a) は μ SR スペクトルの温度依存性である。測定は $H = 0.01$ T の縦磁場を印加する事により、双極子磁場の影響をデカップルさせて行ったものである。温度を下げていくと、ミュオンの緩和が早くなっていき、1 K 以下ではほぼ温度変化を示さなくなる。また図 4.5(b) は $T = 50$ mK でのスペクトルの磁場依存性である。この結果、スピン系の長距離秩序を示すスペクトルの振動は観測されず、 $0.01 \text{ T} < H_{LS}$ で見られる緩和は主に Cu モーメントから来る局所的な揺らぎのためである。

これらのスペクトルから見積もられた緩和率の温度変化を図 4.5(c) に示す [72]。 $x = 1$ のデータが pure な volborthite のものである。温度を下げると共に、緩和率は 4 K 程度以下から大きくなり 1 K に向かって slowing down を示す。また、興味深い事に 1 K 以下、50 mK 程度まではほぼ一定値を取り飽和する振る舞いを示す。この事から、volborthite では 0 K の基底状態まで動的な遅い揺らぎが存在する事が明らかとなった。50 mK まで長距離秩序が存在しない事とこの動的な揺らぎの存在から、volborthite の基底状態はスピン液体であると期待される。またこの時の相関時間は $\tau \sim 20$ nsec であった。以上のような 0 K まで持続する揺らぎは、0 K で動的な揺らぎが消失してしまうスピングラスとは異なる振る舞いである事を付け加えておく。

2005 年になり、F. Bert らは 100 mK までの帯磁率測定と NMR 測定の結果を報告した [73]。図 4.6 に 3 K 以下での帯磁率の温度依存性の結果を示す。 $\mu_0 H = 0.01$ T での測定であり、帯磁率の絶

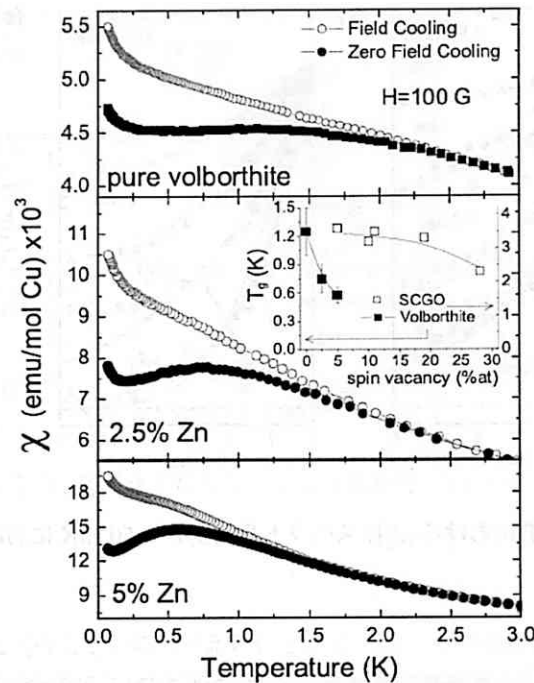


図 4.6 volborthite の帯磁率の温度依存性 [73].

対値は Hiroi らの値 [71] よりかなり大きく試料の質は悪い。 $T \sim 2$ K 以下で ZFC と FC に差が現れ、1.2 K 以下ではエージング効果が観測された。これらの事実から Bert らは $\mu_0 H = 0.01$ T で $T_g = 1.2$ K のスピングラスが生じる事を報告している。

図 4.7(a) には 5 K 以下、0.45 K までの NMR スペクトルの温度依存性を示す。スペクトルは温度を下げていくと、1.5 K 程度以下で急激にピークがブロードニングを始め、0.6 K 程度でほぼ飽和する。また図 4.7(b) はピークの 1/2, 1/5 の値での線幅の温度依存性である。これを見ると、1.5 K 程度以下で線幅がブロードニングをしている事が分かり、この温度以下で内部磁場が発生している事を示唆している。また、線幅の磁場依存性の測定結果からこの線幅のブロードニングは磁場に無関係であり、内部磁場が発生することから 1.5 K 程度以下でスピンの凍結が起こっていると解釈している。また挿入図に示した緩和率の温度依存性からは、1.5 K に向かった発散が見られ、何らかの秩序化が生じている事を示唆している。彼らは結果として、基底状態では全 Cu スピンの 20 % が短距離秩序を示し、40 % がランダムに凍結をし、残りの 40 % が揺らいだ状態だと結論している。

以上のようにこれまでに統一的な見解が得られていなかった原因として、試料の品質を挙げることが出来る。例えば、Bert らの試料には非常に大きい Cure 項による増大が見られる。つまり、試料には多くの不純物スピンの存在しており、本物質の磁性が不純物スピンの強く影響され本質が見えなくなっていると考えられる。また 1.2 K で現れるスピングラス的振る舞いも、磁場によって誘起された不純物スピンの周りの交替磁場が低温で長いスピン相関長を有し、それがランダムにオーバーラップするために現れたのだと解釈できる。つまり線幅のブロードニングやスピングラスといった振

る舞いは不純物の無い極限に高品質な試料では現れないと期待される。

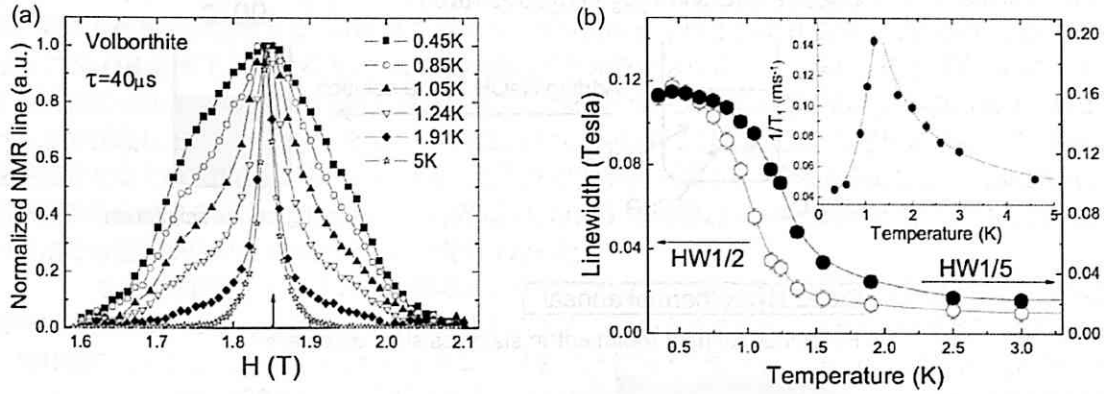


図 4.7 volborthite の (a)NMR スペクトルの温度依存性と (b) 線幅と緩和率の温度依存性 [73].

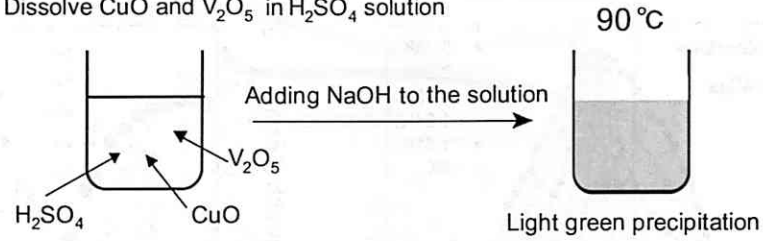
volborthite は $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体のモデル物質であり、これまでに知られているカゴメ格子の中でも最も理想に近い物質であると期待される。これまでもいくつかの研究が行われてきた。しかし、これらの研究において明らかになったように volborthite の問題点は品質の悪い試料しか得られていない点である。これまでの試料には欠陥や不純物等に起因するフリーモーメントが多く存在していたため、基底状態は実験的にもスピン液体であると期待されるものの、はっきりとは分らなかった。また、このようなフリーモーメントは最低温での本質的な帯磁率の温度依存性をマスクしてしまい、スピンギャップの有無という点に関してもはっきりとは分らなかった。そこで本研究では volborthite の高品質試料を合成し、磁化、比熱、NMR、 μ SR から volborthite の基底状態を明らかにする事を目標とする。

4.1.3 実験方法

試料の合成は沈殿と水熱反応を組み合わせで行った。水熱反応には耐圧硝子工業社製オートクレーブを用いた。得られた試料の 0.5-300 K の比熱を Quantum Design 社製の PPMS (Physical Properties Measurement System) により、2-350 K までの磁化測定を Quantum Design 社製の MPMS (Magnetic Properties Measurement System) により測定した。0.06-2 K の磁化は東京大学物性研究所榊原研究室の田山孝博士、榊原俊郎教授にファラデー法により測定して頂いた。1.4 K、4.2 K での 55 T までの磁化測定は物性研究所徳永研究室の徳永将史准教授にパルス磁場発生装置を用いて測定して頂いた。また 100 mK、70 T までの測定は同じく物性研究所の徳永准教授、金道研究室の鳴海康雄博士、金道浩一教授に測定して頂いた。NMR 測定は物性研究所瀧川研究室の吉田誠博士、瀧川仁教授に測定して頂いた。 μ SR 測定は Columbia 大学の植村研究室の植村泰朋教授に測定して頂いた。

4.1.4 合成と評価

これまで volborthite の合成は沈殿反応によって行われていた [71, 73]。図 4.8(a) に合成の詳細を示す。まず初めに、原料となる CuO と V_2O_5 を定比に調整して、90 °C に加熱した濃硫酸溶液に溶

Step1 PrecipitationDissolve CuO and V_2O_5 in H_2SO_4 solution**Step2 Hydrothermal anneal**

Hydrothermal heat treatment in stainless steel autoclave

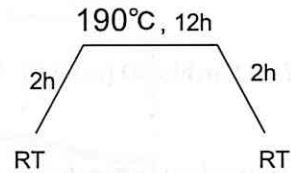


図 4.8 volborthite の合成法. 第一ステップで沈殿法を, 第二ステップで水熱法により試料をアニールする過程を示す.

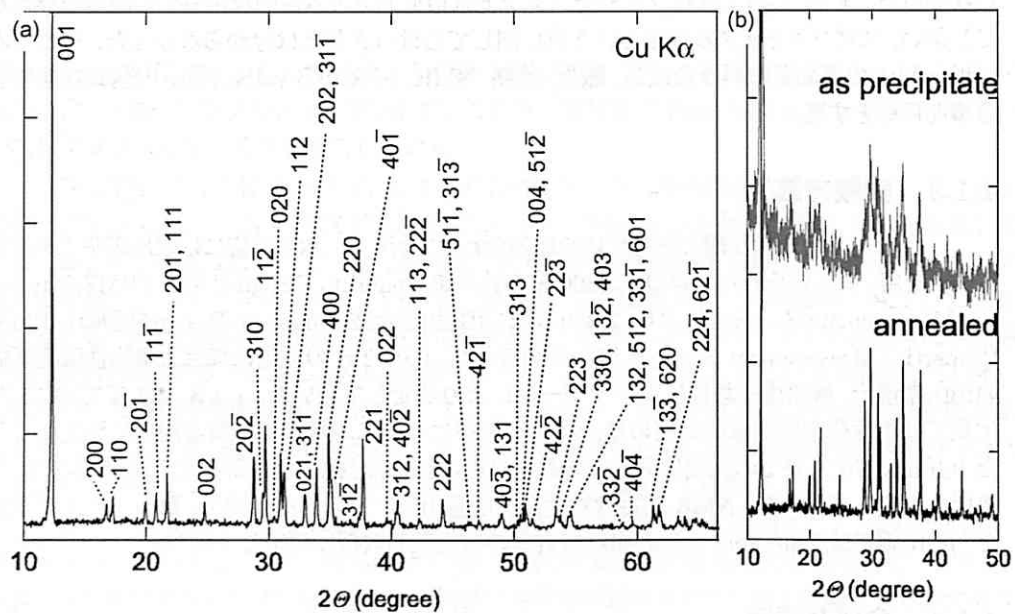


図 4.9 (a)volborthite の XRD パターンと (b) 水熱アニールによる XRD パターンの変化.

かす。原料の溶け残りが無いよう温度を保ったまま、2-3 時間程攪拌を続ける。原料が完全に溶けたら、沈殿剤として 2M の NaOH を滴下する。NaOH を滴下していくと pH = 3.6 程度から volborthite の沈殿が始まり微粉末が生成する。pH = 4 を超えないようにゆっくりと NaOH を滴下し続ける。pH = 4 を超えて NaOH を滴下し続けると、生成する沈殿はアモルファスになってしまい、その後熱処理を加えても純良な volborthite の試料を得る事は出来ない。沈殿を終える目安は濾液の上澄みをパスツールピペットで採取し、そこに NaOH を滴下して沈殿が生成しなければ反応は完了している事になる。試料を熟成させるため、温度を保ちながら濾液と共に 2 日間攪拌を続ける。このようにして volborthite の粉末試料を合成する事が出来る。過去の研究にはこのような沈殿反応のみで試料を合成していたが、この方法では温度が低いため試料の品質が良くなかった。

そこで本研究においてはより質の高い試料を合成するため、合成方法に改良を加え、新たに沈殿後に水熱アニールを行った。図 4.8(b) に本研究で新たに加えた 2 つ目のステップを示す。耐圧硝子工業社製のステンレススティールオートクレーヴを用い水熱反応を行った。テフロン容器に純水 10 cc と volborthite の粉末試料を約 1 g 程度入れオートクレーヴをシールする。それを box 炉に入れて 190 °C で 12 時間アニールした。このプロセスを付け加える事によって、反応温度を 190 °C まで高める事が出来、試料の質が飛躍的に上がった。図 4.9(b) に水熱アニール前後の試料の XRD パターンを示す。沈殿のみの試料はピークがブロードで粒径が小さいか、または結晶性が悪かったが、水熱アニール処理を施す事によって非常にシャープな回折パターンを示し、試料の質が大幅に向上した事を示している。また図 4.9(a) に $2\theta = 10 \sim 65^\circ$ の範囲のパターンを示した。単斜晶で $a = 10.64 \text{ \AA}$, $b = 5.88 \text{ \AA}$, $c = 7.22 \text{ \AA}$, $\beta = 95.05^\circ$ を仮定する事により全てのピークに指数を付ける事が出来、試料が単相で合成出来た事を示している。

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

2 K までの帯磁率の温度依存性

以上の手法により得られた試料に対して $H = 0.1 \text{ T}$ の磁場下で行った 2 K までの帯磁率測定の結果を図 4.10 に示す。測定は磁場中冷却 (FC) と零磁場冷却 (ZFC) で行ったが 2 K までの測定では両者に差が現れなかったため図 4.10 には ZFC の結果のみ示した。帯磁率は高温では良く Curie-Weiss 則に従い、そこから見積もった Weiss 温度は $\Theta_W = -105.5 \text{ K}$ の強い反強磁性相互作用であり、以前の報告とほぼ同じになった [71]。また、有効磁気モーメント、Curie 定数、 $\text{Ln} \chi$ の g 因子はそれぞれ $p_{\text{eff}} = 1.83 \mu_B$, $C = 0.419$, $g = 2.11$ となり $S = 1/2$ が局在していると考えて良く一致する。温度を下げていくと帯磁率は $T_p = 22 \text{ K}$ でブロードなピークを形成する。これは反強磁性短距離秩序 (AF-SRO) が形成された事を意味している。更に温度を下げると、帯磁率が減少するが 2 K 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。また、 $H = 0.1 \text{ T}$ での測定では最低温に僅かにフリースピンによる磁化の増大が観測された。しかし、後に示すように、本試料でのフリースピンの量は非常に少なく、 $H = 1 \text{ T}$ 程度の磁場では飽和する。 $S = 1/2$ の等方的な相互作用を有するカゴメ格子反強磁性体に対するモデル $H = J \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ に対して 15 次まで計算された高温展開 (HTSE) の係数を用いて、帯磁率の 150 K 以上をフィッティングすると相互作用は $J = 86.3 \text{ K}$ 、Lande の g 因子は $g = 2.23$ と見積もる事が出来た [19]。ここから、帯磁率がピークを持つ $T_p = 22 \text{ K}$ は相互作用 J に対して $\sim J/4$ となる事が分かる。Elstner らによると理論的には $S = 1/2$ KAFM の基底状態には $\Delta \sim J/4$ の大きさのスピンギャップが開くと予想されており、その時の帯磁率の温度依存性を図 4.10 に点線で示した。このような理論的な予想に対し、本測定では帯磁率は 2 K において有限な値 $\chi_{2\text{K}} = 2.95 \times 10^{-3} \text{ emu/mol-Cu}$

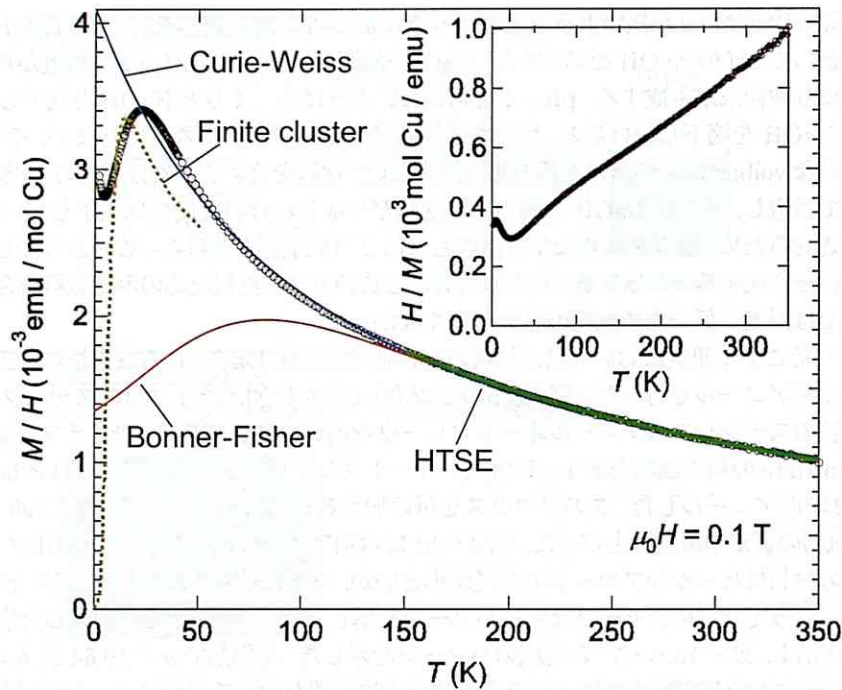


図 4.10 $H = 0.1$ T で測定した volborthite の帯磁率の温度依存性. 図中には Curie-Weiss(青), Bonner-Fisher(赤), HTSE(緑) によるフィッティングおよび有限クラスター計算による帯磁率の温度依存性 (点線)[19] の結果を示した. 挿入図には逆帯磁率の温度依存性を示す.

が残りスピンギャップの兆候は現れていない, あるいは仮にギャップが存在したとしても $2\text{ K} \sim J/40$ 以下の大きさのギャップという事になる.

帯磁率がブロードなピークを形成し長距離秩序が存在しないのは 1 次元磁性体に特徴的な振る舞いとも言える. そこで図 4.10 に $S = 1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグ鎖に対する Bonner-Fisher モデルによるフィッティングを行った結果を示す [74]. 図の相互作用 $J = 136\text{ K}$ を仮定して行ったフィッティングでは volborthite の帯磁率における 100 K 程度以下の Curie-Weiss 的増大や, $T_p = 22\text{ K}$ のピークを再現する事は出来なかった. 従って, $S = 1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグ鎖のモデルは volborthite の磁性を表わすのに適したモデルではない事が分かる. volborthite の磁性において相相互作用に 1 次元性を加えていった時の磁気相図が Yavors'kii らによって議論された [75]. この点については後に議論したい.

60 mK までの帯磁率の温度依存性

2 K までの測定では長距離秩序やスピンギャップは観測されなかった. そこでより詳細に volborthite の基底状態を調べるために $T = 60\text{ mK}$ までの帯磁率の温度依存性を測定した. 測定は東大物性研榊原研究室の田山孝博士, 榊原俊郎教授によって, 希釈冷凍機中でファラデー法を用いて行って頂いた. 測定は $H = 0.1, 1\text{ T}$ で行った. 図 4.11 には本測定の結果と共に過去に Hiroi ら [71] 及び

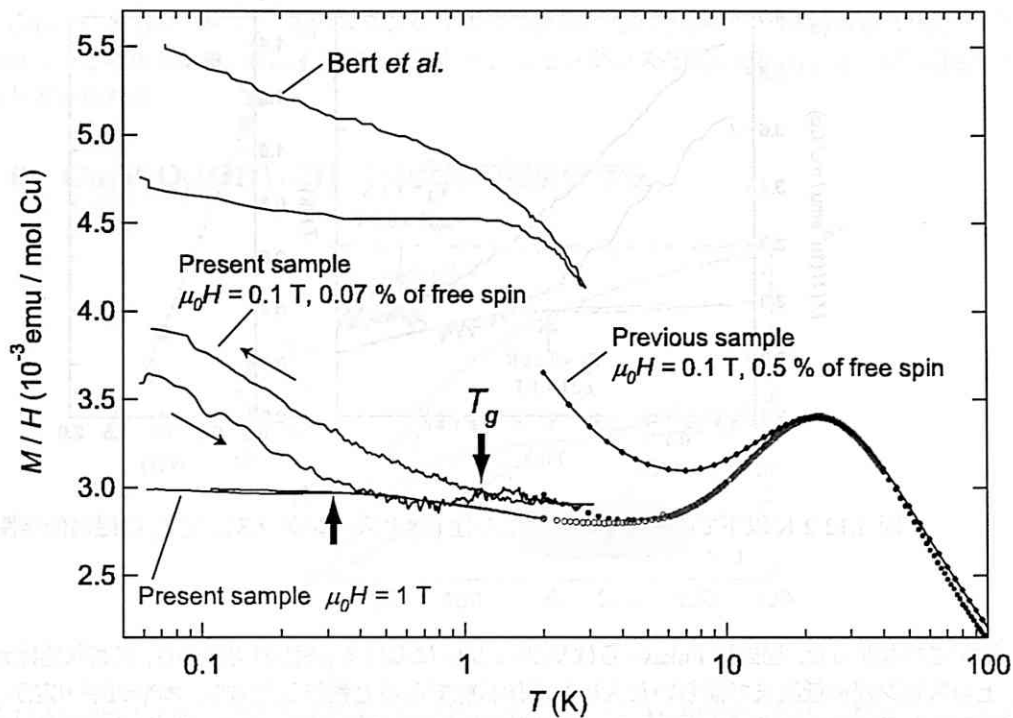


図 4.11 $T = 60$ mK までの帯磁率の温度依存性. 測定は $H = 0.1, 1$ T で行った. 本測定での結果に加え, 過去に Hiroi ら [71] 及び Bert ら [73] により報告された帯磁率の温度依存性を示した.

Bert[73] らによって行われた帯磁率の温度依存性の結果も同時に示した.

過去に Hiroi らにより行われた帯磁率の温度依存性の最低温部分の Curie 項からフリースピンの量を見積もると, 過去の試料には 0.5 % のフリースピンが存在している事が分かった. それに対し, 本研究で合成した試料について, 過去の実験と同じく $H = 0.1$ T の磁場下で行った 60 mK までの帯磁率の 0.5 K 以下をフィッティングする事により見積もったフリースピンの量は 0.07 % と過去の試料より約 1 桁フリースピンの量が少ない事が分かった. この事は, 本実験で合成した試料が極めて高品質な試料である事を示している.

過去の試料は沈殿法により合成が行われてきた. しかし, 沈殿のみで得られる試料は粒径が非常に小さい. 一方で水熱反応を適用する事で試料の粒径は最大で $150\mu\text{m}$ 程度まで大きくなった. これは水熱反応を行う事により, 反応過程において試料が一部溶融し粒が成長したためであると考えられる.

過去 (沈殿のみ) の試料と現在 (水熱) の試料の大きな差は結晶粒のサイズである. 沈殿のみでも水熱反応を行っても基本的には試料に入る不純物の量はあまり変わらないと考えられるため, フリースピンの量の差は主に結晶表面に存在する表面欠陥に起因していると考えられる. 水熱反応を行い粒径を大きくする事で表面欠陥が減少しフリースピンが減少したと考える事が出来る. 従って, 理想的には単結晶を用いればフリースピンはほぼ存在しなくなる事が期待される.

$T = 60$ mK までの帯磁率の温度依存性の測定からは長距離秩序を示唆する帯磁率の異常は

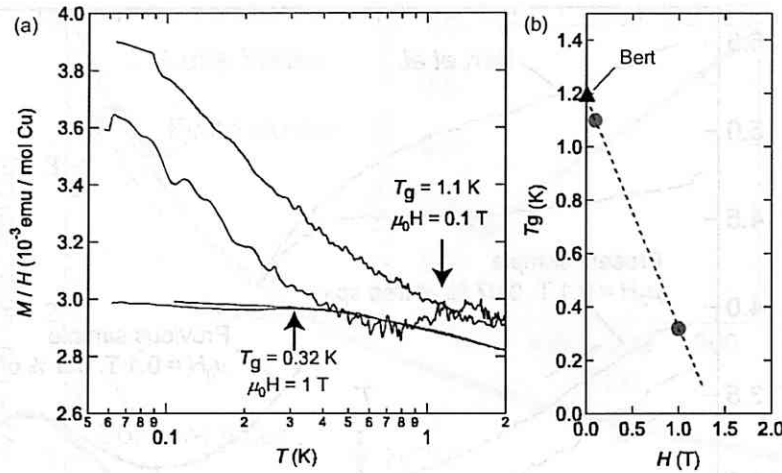


図 4.12 2 K 以下での帯磁率の温度依存性 (a) とスピングラス温度 T_g の磁場依存性.

観測されなかった. 過去に Fukaya らは volborthite における μ SR の実験から, 基底状態はカゴメ格子上のスピンの最低温まで揺らいだスピン液体状態であると報告した [72]. 本帯磁率測定からも, 長距離秩序を示唆する異常がないことから, 基底状態はスピン液体が実現している事が期待される. また, 帯磁率は最低温まで有限に残り, スピンギャップ的な振る舞いは観測されなかった. 図 4.11 で最低温に現れるキュリー項を差し引いたとしても, 帯磁率は有限に留まり, ギャップが開くようには見えない. Waldtmann らによると基底状態に $\Delta \sim J/20$ のスピンギャップが開くと言われている [18]. $J = -86.3$ K という相互作用の値から, ギャップの大きさは $\Delta \sim 4.3$ K と見積もる事ができ, 仮にギャップが存在するならば, 本測定で確認する事が出来ると考えられる. 従って, 少なくとも 60 mK $\sim J/1500$ の温度まではスピンギャップは存在せず, 仮にギャップが有るとするならば $J/1500$ 以下の大きさのギャップが存在しているという事になる.

図 4.12(a) に帯磁率の低温付近を拡大して示す. $H = 0.1$ T では, 温度を下げていくと共に $T_g = 1.1$ K において FC と ZFC にヒステリシスが現れた. また, このヒステリシスは $H = 1$ T の結果にも見ることができ, その温度は $T_g = 0.32$ K となり, 磁場と共にヒステリシスを生じる温度が低温へシフトしていった. これらの事からこの異常はスピングラスであると考えられる. 図 4.12(b) にはガラス転移温度と磁場の関係を示した. 単純に直線を外挿すると, 我々の結果と Bert らが報告した $H = 0.01$ T で $T_g = 1.2$ K という結果は良く対応する [73]. また, この直線からスピングラスは $H = 1.3$ T 程度の低磁場でほぼ消失する事が予想される. 過去に Bert らは帯磁率においてスピングラス的振る舞いを観測しているが, $T = 350$ mK での ^{51}V NMR の測定から volborthite の基底状態では Cu^{2+} スピンの 20 %が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の局所的な短距離秩序を示し, 40 %のスピンのランダムに凍結している事を報告している. 一方, Hiroi らは過去に 2 K までの NMR の測定で, 低温で ^{51}V スペクトルの線幅がブロードニングしていく事を観測した [71]. この線幅のブロードニングは磁場に依存しており, $H \rightarrow 0$ T の極限で線幅は 0 に漸近する. つまり線幅のブロードニングは磁場に誘起されたスタグガードモーメントによるものである. volborthite で現れるスピングラスは磁場によって誘起された不純物スピンの低温で長いスピン相関長 ξ を有し, それがランダムに重なり合う事により現れるものであると

考えられている.[76]. 従って, このスピングラスは本質的なものではなく, 不純物の無い極限の試料では現れないと考えられる. 系に本質的な基底状態はスピングラスを磁場で抑制した, より高磁場下で現れると考えられる.

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

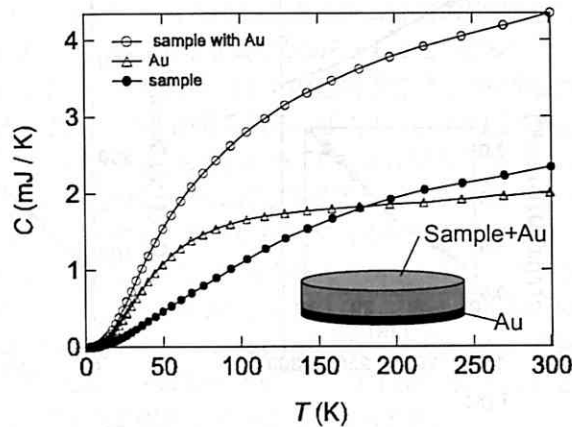


図 4.13 volborthite の比熱の測定結果. 測定は volborthite に Au 粉末を混合して行った. 挿入図には測定に用いた試料の概念図を示す.

帯磁率測定の結果からは $T = 60$ mK まで長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった. 本節では volborthite の比熱測定の結果を示す. 比熱測定は Quantum Design 社製 PPMS を用いて熱緩和法により行った. しかし, 当初は volborthite が粉末試料である事に加え, 熱伝導が悪いため比熱の測定は上手く行う事が出来なかった. そこで, 測定試料の熱伝導を高めるため volborthite の粉末にマイクロサイズの Au 粉末を混ぜてペレットを作製し比熱の測定を行った. ペレットの形状を図 4.13 挿入図に示す. PPMS 用比熱測定パックのアルミ基板との熱的なカップリングを良くするため, ペレット下部のアルミ基板に接する面は Au のみで構成した. その上部に試料と Au 粉末を押し固めて測定ペレットを形成した. この時, 測定ペレットには volborthite に対して Au 粉末を 84 wt% 混合した. この結果, 本測定ではサンプルカップリングが 0.5 K においても 95 % 程度となり信頼の出来る結果を得る事が出来た. また, 測定後にペレットに混ぜ込んだ Au 粉末からの比熱の寄与をバックグラウンドとして差し引く必要がある.

図 4.13 には測定した試料の生データを示した. Au を混ぜた試料の比熱, Au の比熱, Au の比熱の寄与を差し引いた後の volborthite のみの比熱の温度依存性を示した. volborthite の比熱は高温でデュロンブティの法則 $3R$ に漸近する振る舞いをするため, 本測定は成功していると考えられる. 以下でこのようにして測定した零磁場中及び磁場中比熱の温度依存性の結果について述べる.

初めに 2-300 K までの温度領域で測定した零磁場中での比熱 C/T を T に対してプロットした結果を図 4.14(a) に示す. 2 K 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. 挿入図には 2-10 K 付近を拡大した結果を示すが, 異常は観測されない. 3 K 付近に非常に小さいブロードな山があり, 低温で磁気エントロピーを解放している事を示唆している. 図 4.14(b) には 2-100 K の範囲

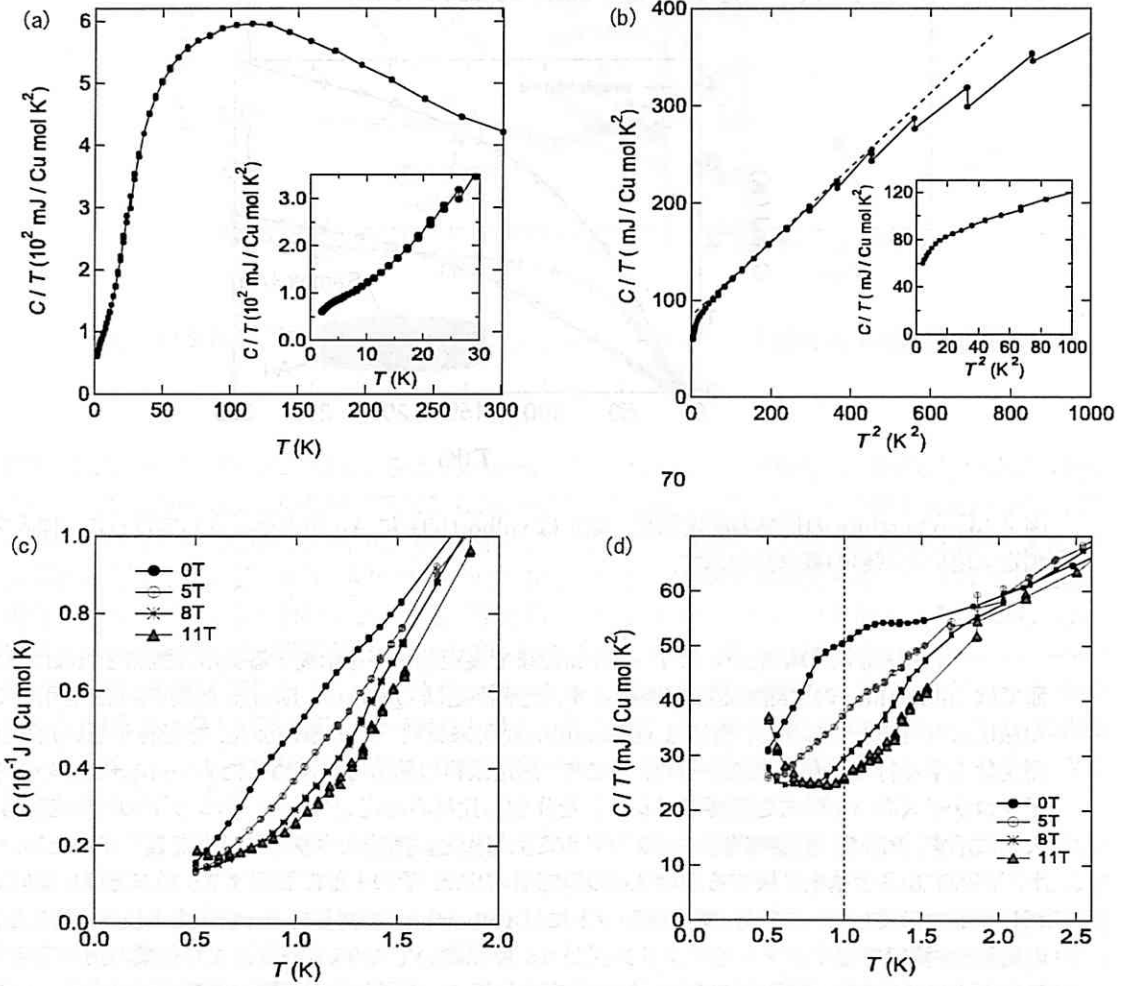


図 4.14 volborthite の (a) 2 K までの C/T vs T , (b) 2 K までの C/T vs T^2 , (c) $H = 0, 5, 8, 11 \text{ T}$ の磁場下での $0.5 \text{ K} - 2.5 \text{ K}$ までの比熱 C , (d) $H = 0, 5, 8, 11 \text{ T}$ の磁場下での $0.5 \text{ K} - 2.5 \text{ K}$ までの比熱 C/T の温度依存性. (a), (b) の挿入図は低温付近の拡大図を示した.

で C/T を T^2 に対してプロットした結果を示す。ここからも異常は観測されず、2 K までに長距離秩序は存在しない事が確認される。また、図の $T^2 = 50 \sim 400$ ($T = 7 \sim 20$ K) 程度は直線に従っており、格子からの寄与と考えられる。挿入図には 10 K 以下の拡大図を示した。最低温で比熱が直線からみて小さくなっている。この直線からのずれの成分が磁気比熱に相当する。現段階では格子の寄与を完全に差し引く事が出来ていないためどの程度の磁気比熱が低温で存在しているのかははっきりとしないが、低温でスピンの短距離秩序を形成する事によりエントロピーを解放していると考えられる。

図 4.14(c) には $H = 0, 5, 8, 11$ T で測定した 2 K 以下での比熱の温度依存性の結果を示す。零磁場で $T = 1$ K を中心にブロードかつ僅かな異常がある。しかし、その山は 5 T の磁場下では既に消失しており、8, 11 T では異常は観測されない。11 T の磁場下では顕著に確認する事が出来るが、最低温では Cu の核比熱に起因した比熱の増大が見られる。更にはっきりと比熱の変化を見るため、図 4.14(d) には C/T を T に対してプロットした結果を示した。 $T = 1$ K での異常をはっきりと確認する事が出来る。磁場下では零磁場の 1 K 程度のピークに対応するエントロピーは高温へシフトしている。この様に弱い磁場で変化する比熱のピークは試料中に存在する不純物等の相関の弱いスピンからのショットキー比熱の寄与である可能性がある。そこで、磁場により高温へシフトするショットキーによるエントロピーとして、0.5 K から 2 K までの温度で零磁場と 11 T で囲まれた領域のエントロピー ΔS を考えると $\Delta S \sim 18$ mJ/CumolK となった。この値は帯磁率から見積もったフリースピンの量 0.07 % から期待されるショットキー比熱のエントロピー $\Delta S \sim 4$ mJ/CumolK より大きい値である。よって、 ~ 1 K のピークは本質的な磁性の変化を観測していると考えられる。

比熱と帯磁率

ここまでの $T = 60$ mK までの帯磁率測定、及び $T = 0.5$ K, $H = 11$ T までの比熱測定からは長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった。従って、volborthite の基底状態ではスピン液体が実現していると考えられる。また、理論的に示唆されたスピンギャップは観測されなかった。このようなギャップレスのスピン液体のモデルとしてはシングレットを形成するスピン間の距離が最近接に限らず、長距離に及ぶ Long-Range-RVB(LR-RVB) が考えられる。LR-RVB では長距離のシングレットペアを破壊するのに無限小のエネルギーが必要であり、 $S = 1/2$ を有するスピノンの励起が存在するためギャップレスな状態が実現する [17]。volborthite において真にスピン液体が実現しているか否かを調べるために次節では微視的な磁性を調べる手法である NMR, μ SR 測定の結果について述べる。

4.1.7 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の NMR, μ SR 測定

本節では本研究で得た高品質試料に対して行った ^{51}V NMR, μ SR 測定の結果について述べる。図 4.15(a) には東京大学物性研究所の瀧川仁教授、吉田誠博士によって行われた ^{51}V NMR スペクトルの結果を示す。図には 4.2, 1.36, 0.82, 0.12 K で測定したスペクトルを示す。4.2 K でのスペクトルで注目すべきは、過去のサンプルで現れていたブロードなバックグラウンドのピークがほぼ消失している事である。過去に観測されたブロードなピークは試料中に存在する欠陥周りに磁場によって誘起された交替モーメントに由来するものである。本研究では合成法を改良する事により、試料に含まれる欠陥を大幅に減少させる事が出来た。それにより NMR スペクトルにブロードなピークが現れなくなったと考える事が出来る。従って、本試料を用いる事により、過去の NMR 測定では磁場誘起モーメントの影響により隠されてしまっていた volborthite の本質的な磁性を調べる事が出来ると考えられる。11 MHz 程度に欠陥に影響されない volborthite の本質的な磁性を表わすシャープなピークが観測された。

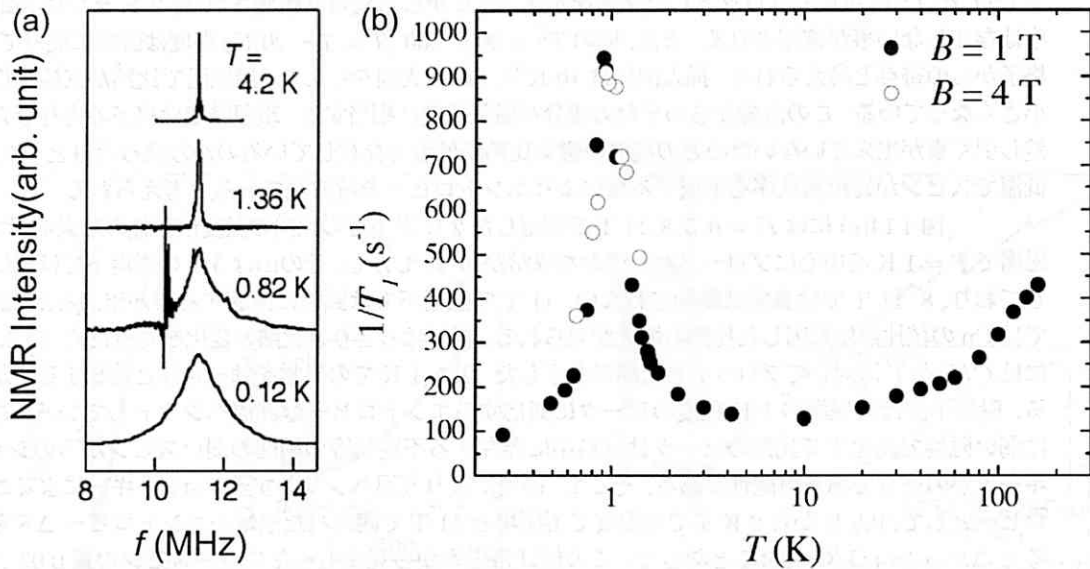


図 4.15 volborthite の ^{51}V NMR スペクトルの温度依存性 (a) 及び緩和率 $1/T_1$ の温度依存性 (b).

以下ではこのピークについて解析を行う。

4.2 K から温度を低下させると 1.36 K ではスペクトルが僅かにブロードニングする。更に温度を下げて 0.82 K になると、スペクトルは急激にブロードニングを示す事が見出された。この事は、0.82 K では内部磁場が発生している事を示している。より低温の 0.32 K でスペクトルは更に大きく広がった。

図 4.15(b) には NMR から求めた緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の結果を示す。測定は $H = 1, 4\text{ T}$ で行った。1 T の結果を見ると、緩和率は $T = 1\text{ K}$ において雄大な発散を示した。これらの NMR の結果は volborthite は $T = 1\text{ K}$ 以下で長距離秩序を形成する事を示唆している。また、 $H = 4\text{ T}$ における測定でも $T = 1\text{ K}$ において緩和率が発散を示しており、この長距離秩序と考えられる異常は 4 T までの磁場には依存しない事が分かった。

次にコロビア大学の植村教授によって行われた μSR 測定の結果、50 mK までの測定で長距離秩序を示唆するスペクトルの振動は観測されなかった。得られた緩和率の温度依存性の結果を NMR から得られた緩和率の結果と合わせて図 4.16 に示す。 μSR から得られた緩和率は NMR とは異なり $T \sim 3\text{ K}$ 以下で緩和率は増大するが、NMR の緩和率が発散を示す $T = 1\text{ K}$ 以下で、最低温 50 mK まで緩和率はほぼ一定値をとる事が明らかとなった。この事は 50 mK までスピンの動的に揺らいでいる事を示しており、比熱や帯磁率から長距離秩序を示唆する異常が観測されない事と良く対応する。この時の相関時間は $\sim 20\text{ nsec}$ であった。

以上の様に NMR では $T = 1\text{ K}$ 以下で長距離秩序を示唆する緩和率の発散が観測されたが、一方で μSR からは長距離秩序を示唆する異常は観測されず 50 mK までスピンは動的に揺らいだ状態である事が明らかとなった。帯磁率や比熱測定からは $T = 1\text{ K}$ において長距離秩序を示唆する異常は観測されず、 μSR の結果と良く対応する。これらの結果を総合的に考えると、NMR で観測された $T = 1$

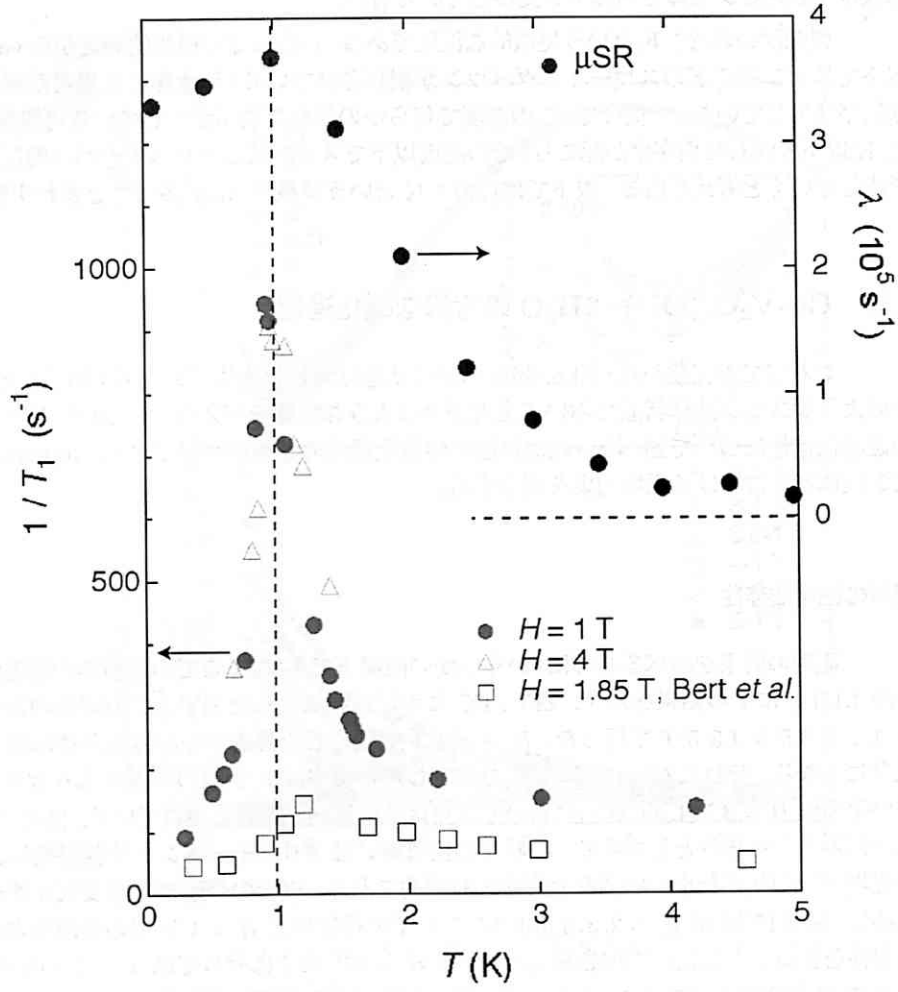


図 4.16 volborthite の μSR 測定から得られた緩和率の温度依存性. 本研究で得られた緩和率及び Bert らによる緩和率の温度依存性を示した.

K での異常は全スピンの内の部分的なスピンの NMR のタイムスケール (10-50 μsec) よりも遅いスピン揺らぎを有するようになるため、NMR では静的な秩序が存在するかのように緩和率が発散したと考える事が出来る。従って、volborthite の基底状態は非常に遅い動的なスピン揺らぎを有した状態であるという事が出来、基底状態でスピン液体が実現していると考えられる。以上に加えて、最近の更に詳細な NMR の測定からは $T = 1\text{ K}$ 以下では大きなスピン揺らぎが存在する事が明確に確かめられており基底状態がスピン液体である事を支持している [77]。

興味深いのは 1 K という特徴的な温度である。これまでの微視的測定から volborthite では 1 K 以下でスピン揺らぎのスローイングダウンが観測されているが、比熱には異常が現れないため露わには秩序は生じていない。従って、この温度で何らかの隠れた秩序が生じている可能性がある。おそらく、 1 K 以下で隠れた秩序化が起こり、その温度以下でスピン系はクロスオーバー的にスピン液体状態を形成していくと考えられる。以下ではこの 1 K という特徴的な温度を T^* と表わす事にする。

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

これまでの実験から volborthite の基底状態はスピン液体である事が明らかとなった。本節ではこのようなスピン液体状態において磁場がどのような影響を与えるかについて述べる。初めに帯磁率の磁場依存性について述べる。次に低温での磁化過程の結果について述べ、volborthite で実現するスピン液体状態における磁場効果を議論する。

帯磁率の磁場依存性

磁場の効果を調べるために、いくつかの磁場下で $2\text{--}35\text{ K}$ までの帯磁率の温度依存性を測定した。図 4.17(a) にその結果を示す。ZFC, FC に差が現れなかったので FC の結果のみ示した。測定は $H = 1, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5\text{ T}$ で行った。 $H = 1, 2\text{ T}$ で測定した帯磁率の温度依存性は測定温度範囲ではほぼ完全に重なる。それに対し、 $H = 3\text{ T}$ で測定した帯磁率は $1, 2\text{ T}$ の帯磁率より大きな値をとる。更に高い磁場の $H = 3.5, 4, 4.5, 5\text{ T}$ においては更にその傾向が顕著に現れている。また、低温ではその振る舞いがよりはっきりとしてくる。これらの振る舞いはフリーモーメントや強磁性による帯磁率の増大が磁場下で抑制され小さい値をとる事と対照的である。以上の帯磁率の温度依存性をより詳しく見るために、図 4.17(b) に $H = 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5\text{ T}$ での帯磁率と $H = 1\text{ T}$ での帯磁率の差 $\Delta M/H$ の温度依存性をプロットした。この結果 $\Delta M/H$ は $H = 2\text{ T}$ まではゼロであり、 1 T の結果と差が無いが、 $H = 3\text{ T}$ 以上の磁場下では 20 K よりやや高い温度程度から差が現れている事が分かった。帯磁率の磁場下での増大が現れる温度と、反強磁性短距離秩序の形成に伴って帯磁率がブロードなピークを形成する温度 $T_p = 22\text{ K}$ とは同程度である。従って、この帯磁率の増大は反強磁性短距離秩序に関係した現象である事が示唆される。

以上の振る舞いは $H = 2\text{ T}$ までは系が常磁性である事を反映して磁化過程が直線的であるが、 $H = 3\text{ T}$ 以上では磁化過程において磁化が磁場に対して非線形に増大している事を示している。系が常磁性の状態にも関わらず、このような非線形的磁化過程を示す事は非常に異常な磁氣的振る舞いと言う事が出来る。volborthite に現れる異常な磁化過程をより詳しく調べるために $T = 0.06, 0.86, 1.62\text{ K}$ での磁化過程の測定を行った。

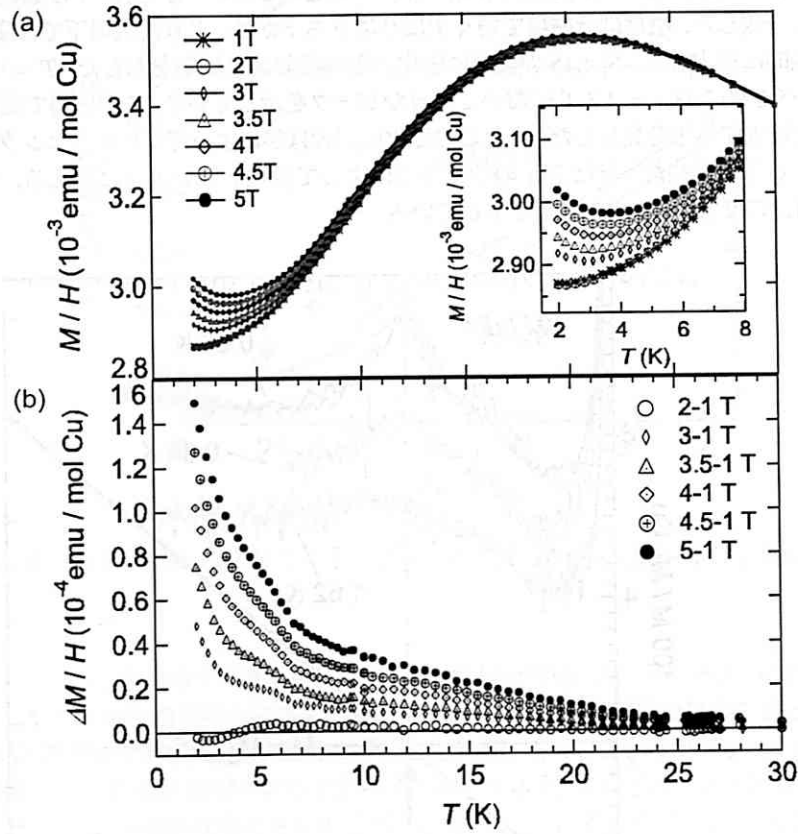


図 4.17 $H = 1, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5$ T の磁場下での帯磁率の温度依存性 (a) と $H = 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5$ T の帯磁率と $H = 1$ T の帯磁率の差 $\Delta M/H$ の温度依存性 (b).

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁化過程

これまでギャップレスのスピ液体状態における磁化過程に関する理論的, 実験的報告はほぼ無かったと言って良い。そこでギャップレスのスピ液体である volborthite において詳細に磁化過程を測定する事により, 新たな発見や新たな知見を得る事が出来ると考えられる。

磁化過程の測定は東大物性研榊原研究室の田山孝博士, 榊原俊郎教授に行って頂いた。実験はファラデー法を用い, 最低温度 $T = 60 \text{ mK}$, 最高磁場 $H = 12 \text{ T}$ までの条件下で行った。図 4.18 に $T = 0.06, 0.86, 1.62 \text{ K}$ の磁化過程の結果を示す。測定は磁場の上げ過程, 下げ過程で行ったが両者はほぼ完全に一致した。磁化は低磁場で弱く上に凸に立ち上がる。より高磁場下では磁化は一見, 磁場に対して直線的に増大する。図 4.18 の上部に磁化の磁場微分 dM/dH を示した。 $T = 0.06 \text{ K}$ の結果を見ると, 驚くべき事に $H_{s1} = 4.3 \text{ T}$ において微分がピークを示しており, この磁場で磁化が僅かではあるが階段状に増大する事を発見した。またこの磁化の増大は熱によってブロードニングをするが, 1.62 K まで観測する事が出来た。また H_{s1} の値は温度によって変化しないように見える。この磁化の増大は飽和磁化 M_s の 2 % の $M_s/45$ の値で生じている。

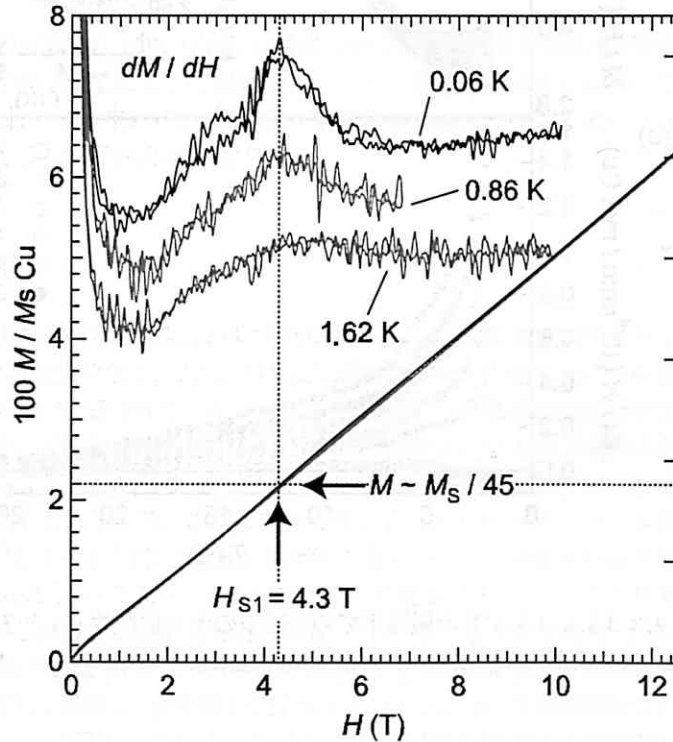


図 4.18 $T = 0.06, 0.86, 1.62 \text{ K}$ で測定した $H = 12 \text{ T}$ までの磁化過程。図上部には磁化の磁場微分の結果を示す。

この磁化の変化をより詳しく調べるために $0.06, 0.86, 1.62 \text{ K}$ で測定した磁化曲線に対し, $H = 0.5 - 2 \text{ T}$ までの領域を直線 $M_{fit} = kH + M_0$ でフィッティングし, 実験値 M_{exp} から差し引いた

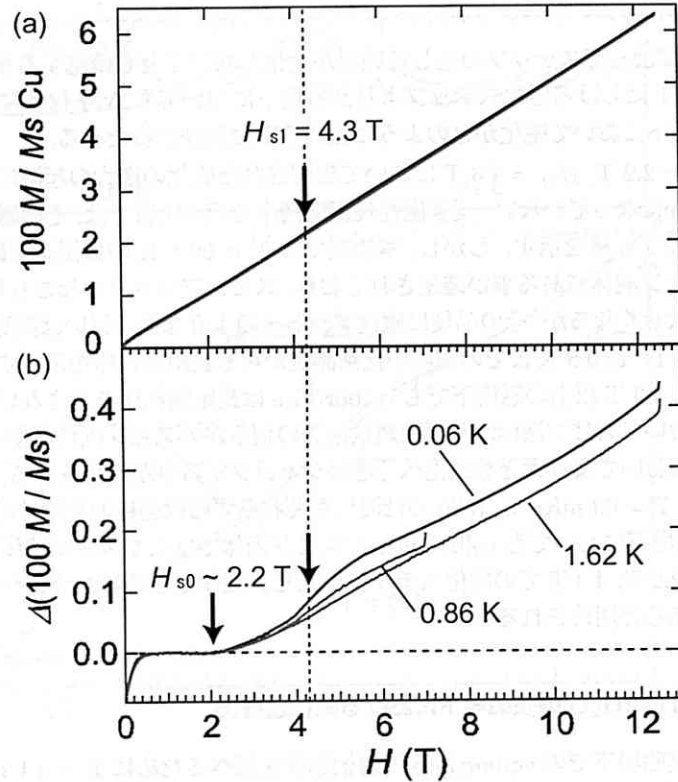


図 4.19 (a) $T = 0.06, 0.86, 1.62 \text{ K}$ での磁化過程, 及び (b) $\Delta M = M_{ex} - M_{fit}$ の磁場依存性.

値 $\Delta M = M_{exp} - M_{fit}$ を求めた. 図 4.19(a) には磁化曲線を再び示し, 図 4.19(b) には ΔM の磁場依存性を示した. ΔM は磁化過程の上に凸な立ち上がり起因して, 低磁場では負の値となる. $H = 0.5 \text{ T}$ 以上では ΔM はゼロであり, 磁化が磁場に対して直線的に増大している事を示している. ところが, $H = 2.2 \text{ T}$ 程度において ΔM はゼロからずれる振る舞いを示す. この事は磁化曲線が 2.2 T 程度で直線から外れて, 下に凸に非線形な増大を始める事を意味している. この振る舞いは温度に依存せず, 測定した全ての温度で約 2.2 T で磁化は増大を始める. この 2.2 T での磁化の非線形な増大は帯磁率の磁場依存性の結果, 図 4.17 においても観測されている. 帯磁率は, $H = 1, 2 \text{ T}$ では良く重なっており, 磁化が直線的に増加する事を示すが, $H = 3 \text{ T}$ 以上では帯磁率は $H = 1 \text{ T}$ よりも大きな値を取り磁化が下に凸に増大する事を示している. これらの結果を得た上で図 4.18 の微分係数を詳細に観察すると, $H \sim 2.2 \text{ T}$ 付近にブロードなピーク (ショルダー) が存在している事が分かる. 従って, ΔM の結果と帯磁率の磁場依存性から $H = 2.2 \text{ T}$ においても磁化が階段状に増大する磁化の増大が存在する事が明らかとなった. そこで $H = 2.2 \text{ T}$ を H_{s0} と定義する. H_{s0} での磁化の値は飽和磁化の約 $1/90$ の値であった.

ΔM は $H_{s0} = 2.2 \text{ T}$ でゼロからずれて大きな値を取り, 磁化は非線形に増大する. 更に磁場を高くすると ΔM も大きくなり, $H_{s1} = 4.3 \text{ T}$ において急激に増大する. これは $H_{s1} = 4.3 \text{ T}$ において磁化が増大している事を示している. 本研究ではこれらの磁化の増大現象を称して磁化ステップと

呼ぶ事にした。

温度によってステップの生じる磁場が変化しないことも確認する事が出来る。更に面白い事に、 $H_{s1} = 4.3$ Tにおける磁化ステップより高磁場下においても ΔM は下に凸に非線形に増大しており、更に高磁場下において磁化がどのように振舞うかに興味を持たれる。

$H_{s0} = 2.2$ T, $H_{s1} = 4.3$ Tにおいて観測された磁化の増大の起源に関しては現段階でははっきりとは明らかになっていない。反強磁性長距離秩序を示す物質では、その磁気異方性に対応した磁場でスピントロップ転移を示す。しかし、本物質では $T = 60$ mK の低温まで磁気長距離秩序を示さず、基底状態はスピン液体である事が確認されており、スピントロップは起こり得ない。また、 H_{s1} において磁化は急に大きくなるが、その前後に磁化プラトーのような振る舞いは観測されなかった。既に述べたように、 $H = 11$ T, 0.5 K までの磁場中比熱測定からも長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった事から、 $H = 4.3$ T 以上の磁場下でも volborthite は長距離秩序を示さないと言う事が出来る。仮に系が 4.3 T においてスピン液体から長距離秩序等の何らかのスピン固体状態へと転移しているならば、磁化は 4.3 T においてより大きな磁化へ急激にジャンプする事が期待される。しかしながら、実際には 4.3 T において $T = 60$ mK ~ $J/1500$ の低温にも関わらず磁化過程の変化は滑らかであった。この事は 4.3 T 以上の磁場下においても volborthite はスピン固体ではなくスピン液体的であることを示唆している。従って、2.2 T, 4.3 T での磁化ステップはスピン液体からスピン液体への変化に対応して現れる磁化の増大であると期待される。

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の強磁場下における磁化過程

より高磁場下での volborthite の磁化過程を調べるために $T = 0.1$ K, $H = 70$ T までのパルス強磁場磁化測定を行った。測定は東大物性研の徳永将史准教授、松尾晶技術職員、鳴海康雄助教、金道浩一教授に行って頂いた。初めに $T = 1.4, 4.2$ K での 55 T までの磁化過程の測定結果について述べる。図 4.20 に結果を示す。縦軸が飽和磁化で規格化した磁化の値であり、横軸が磁場になっている。図の上部には磁化の磁場微分 dM/dH を示した。まず微分を見ると、1.4 K では先に述べた $H_{s1} = 4.3$ T において微分が僅かにピークを有しており、磁化の増大が確認された。更に磁場を高くしていくと、驚くべき事に $H_{s2} = 25.5$ T において微分は大きなピークを示し、磁化は大きく増大する振る舞いを発見した。また、より高磁場下の $H_{s3} = 46$ T においても微分はブロードではあるがピークを示し、磁化は増大している。これらの振る舞いは 1.4 K と 4.2 K の測定において共に観測されており、1.4 K での磁化曲線の方が 4.2 K での磁化曲線よりも急激に磁化が増大している。

非常に興味深い事に、 $H_{s2} = 25.5$ T の磁化ステップは飽和磁化に対して $M_s/6$ の値で生じており、 $H_{s3} = 46$ T のステップは飽和磁化に対して $M_s/3$ の値で生じているという点である。従って、4.3 T でのステップも考慮すると、磁化ステップはそれぞれ飽和磁化に対して $M_s/45$, $M_s/6$, $M_s/3$ で生じているという事になる。また、はっきりとは言えないが、この結果の類推から 2.2 T での変化は飽和磁化の $M_s/90$ で生じているのではないかと考えられる。全てのステップの振る舞いが非常に似ているため、これらの現象は本質的に同じ起源の現象を観測していると考えられる。

更に面白い事に、 $H_{s1} = 4.3$ T において磁化がステップを示してから、 $H_{s2} = 25.5$ T において再びステップを示す磁場間隔 ΔH と、 $H_{s2} = 25.5$ T から、 $H_{s3} = 46$ T で磁化がステップする磁場間隔 ΔH がほぼ $\Delta H = 21$ T の等間隔になっており、この磁場間隔は相互作用に対して $\Delta H = 21$ T ~ $J/6$ となっている事である。また、 $H_{s1} = 4.3$ T は相互作用に対し $J/30$ に対応しているが、この値が磁化過程においてどのような意味を持つのかははっきりと分かっていない。一見すると、 $J/6$ の磁場間隔が

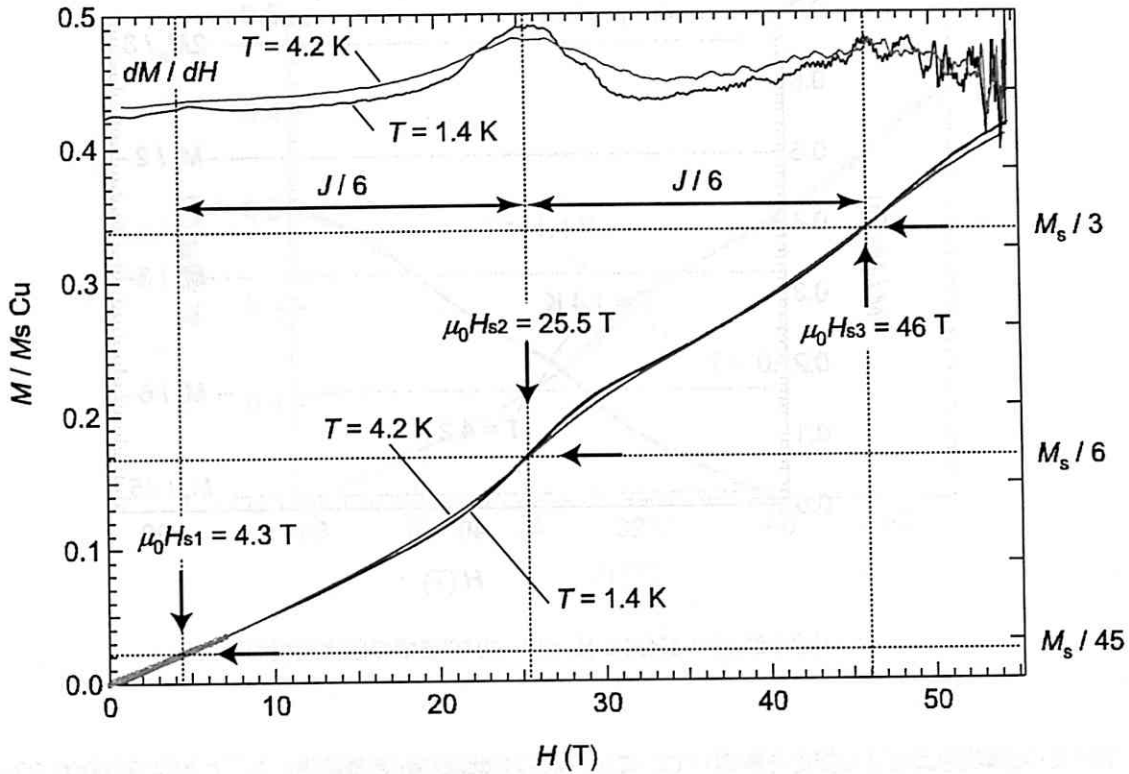


図 4.20 $T = 1.4, 4.2 \text{ K}$, $H = 55 \text{ T}$ までの磁化過程の結果. 上部には磁化の磁場微分 dM/dH を示した.

黄金則になっている様でもあるが, 実は実験では観測されていないだけで $J/30$ あるいは, より小さい, 例えば $H = 2.2 \text{ T}$ に対応する $J/60$ が黄金則になっている可能性もある. この点に関しては今後より詳細な実験を行う事で明らかとなるであろう.

このような磁化ステップが更に高磁場下で存在するかどうかを調べるため, $T = 1.4, 4.2 \text{ K}$ において $H = 70 \text{ T}$ までの磁化過程を測定した図 4.21 にその結果を示す. $H = 55 \text{ T}$ までの結果は図 4.20 の結果を用いて示した. 磁化のステップが $\Delta H = 21 \text{ T}$ 間隔で生じるならば, 次にステップが生じるのは $H = 67 \text{ T}$ という事になる. しかし, 70 T までの測定では新たなステップは観測されなかった. 55 T 以上で磁化は磁場に対して低磁場領域よりも小さい勾配で増加している. これが $M_s/2$ の磁化プラトーなのかあるいはより高磁場下で生じる大きな磁化ステップの前駆現象なのかは現段階でははっきりとしていない. より高磁場下での測定を行う事で明らかにしたい.

磁化の増大が 1 次転移的なジャンプではなくブロードに生じている事が熱による効果なのか本質的な現象なのかを調べるため, 希釈冷凍機を用い $T = 0.1 \text{ K}$ での強磁場下磁化測定を行った. 図 4.22 に図 4.20 の 1.4 K での結果と合わせて示す. この結果から, $T = 0.1 \text{ K}$ においても磁化が急激なジャンプを示すような事は無く, 1.4 K とほぼ同じ振る舞いをする事が分かった. 従って, volborthite のなだらかな磁化過程の変化は本質的な振る舞いであると考えられる. この様に磁化が磁場に対してなだらかに変化するのは, 4.3 T の磁化ステップの場合と同様に系が長距離秩序を示しておらず, スピ

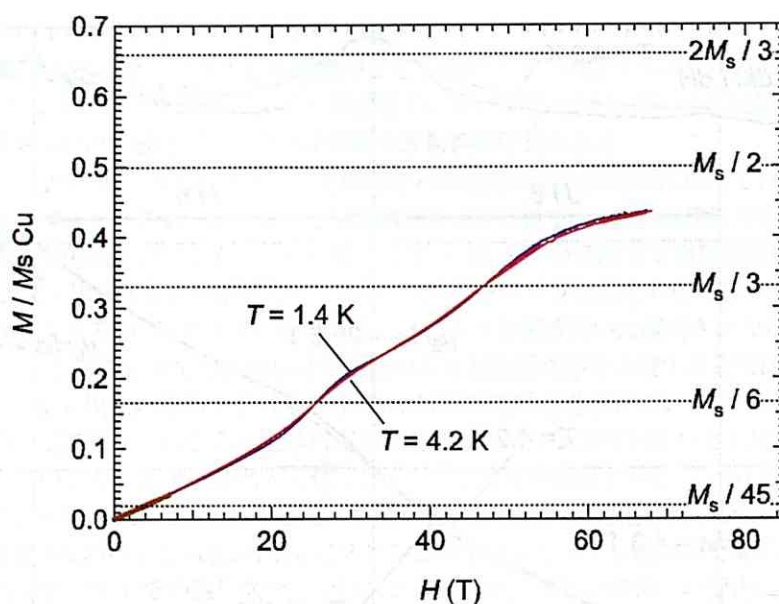


図 4.21 $T = 1.4, 4.2$ K, $H = 70$ T までの磁化過程の結果.

ン液体状態における変化を観測しているからなのではないかと推測される. このようなならかな磁化ステップこそがスピン液体状態で現れるエキゾチックなスピン系の振る舞いであると期待される.

この磁化過程はこれまでにいくつかの磁性体で報告されている磁化プラトーとは本質的に異なる振る舞いである. プラトーであるならば, $M_s/3$, $M_s/2$ といった磁化の値で広い磁場領域に渡り磁化が一定値を取り安定化されるのに対して, 本研究で得られたステップは $M_s/6$, $M_s/3$ といった値をあたかも避けているように磁化が増大を示す. このような点において磁化ステップは非常に特徴的な現象で有ると言う事が出来る.

本現象の起源は現段階では明らかとなっていない. 磁化ステップ現象を理解する上での一つの可能性としては磁場下での LR-RVB から SR-RVB への変化を考える事が出来る. その点については考察において述べ事とする.

H_{s1} 以上の磁場下での基底状態について

ここまで, volborthite の磁化過程に現れる異常について詳細に述べてきた. 本節では, H_{s1} 以上の磁場下での volborthite の基底状態について磁場中比熱測定の結果と合わせて纏める.

これまでの磁化測定の結果から, volborthite では ~ 1.5 T 以下では 1 K 以下でスピングラスが現れる. このスピングラスは試料に僅かに含まれる不純物スピンによる影響が現れたものであり, 系の本質的な基底状態はスピングラスを 1.5 T 程度以上の磁場で抑制する事で観測する事が出来, これまでの結果を総合的に考えれば, volborthite の低磁場における本質的な基底状態はスピン液体であると考えられる. スピン液体と期待される状態に磁場を印加した結果, $H_{s0} = 2.2$ T, $H_{s1} = 4.3$ T, $H_{s2} = 25.5$ T, $H_{s3} = 46$ T において磁化ステップ現象が観測され, 各磁場下で磁化が増大した. $Gd_3Ga_5O_{12}$ では

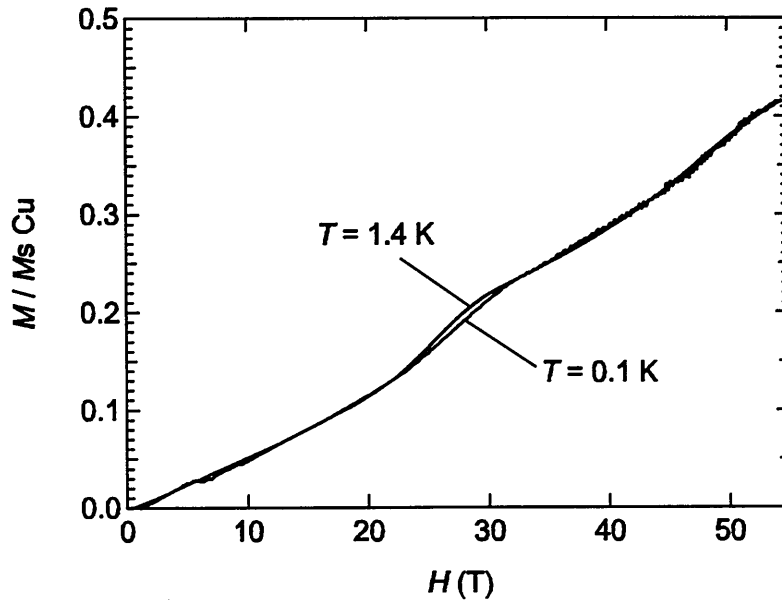


図 4.22 $T = 0.1, 1.4$ K, $H = 55$ T までの磁化過程の結果.

スピン液体と期待される基底状態に磁場を印加する事により、高磁場下で磁場誘起反強磁性秩序が生じると報告されている [78].

一方で, volborthite の磁場中比熱測定の結果からは, $H = 11$ T の磁場下 $T = 0.5$ K の温度まで長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった. 従って, 少なくともこの温度磁場領域において volborthite は長距離秩序を示さず, 基底状態はスピン液体であると考えられる. 注目すべきは, 磁化ステップはスピン液体状態において現れているという事実である. 例えば, $H_{s1} = 4.3$ T でのステップにおいて系は低磁場よりも磁化が大きい状態へと移行するが, その高磁場相は反強磁性相ではなく, やはりスピン液体であると考えられる. 従って, 磁化ステップはスピン液体からスピン液体への変化に伴って現れる異常であると考えられる.

より高磁場下のステップ (H_{s2} , H_{s3}) に関しては, 比熱測定や NMR 測定等が行われていないため, 系の基底状態を断言する事は出来ない. しかしながら, 高磁場下での磁化ステップと, 低磁場下でのステップは磁場に対する振る舞いの類似点から, 本質的に同じ現象であると考えられるため, ステップで区切られる各相においてもスピン液体相が実現しているのではないかと期待される. その点については今後の詳細な研究で明らかになると考えられる.

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

以上の結果を温度磁場相図として図 4.23 に纏めた. volborthite は高温では反強磁性相互作用 $J = 86.3$ K を有す常磁性である. 低磁場領域では温度を下げると, $T = 22 \sim J/4$ K で反強磁性短距離秩序 (AF-SRO) を形成する. 更に温度を下げていっても 60 mK まで長距離秩序は形成されず, スピンギャップ的な振る舞いも観測されなかった. 代わりに, 試料に僅かに含まれる欠陥の周りに磁場によっ

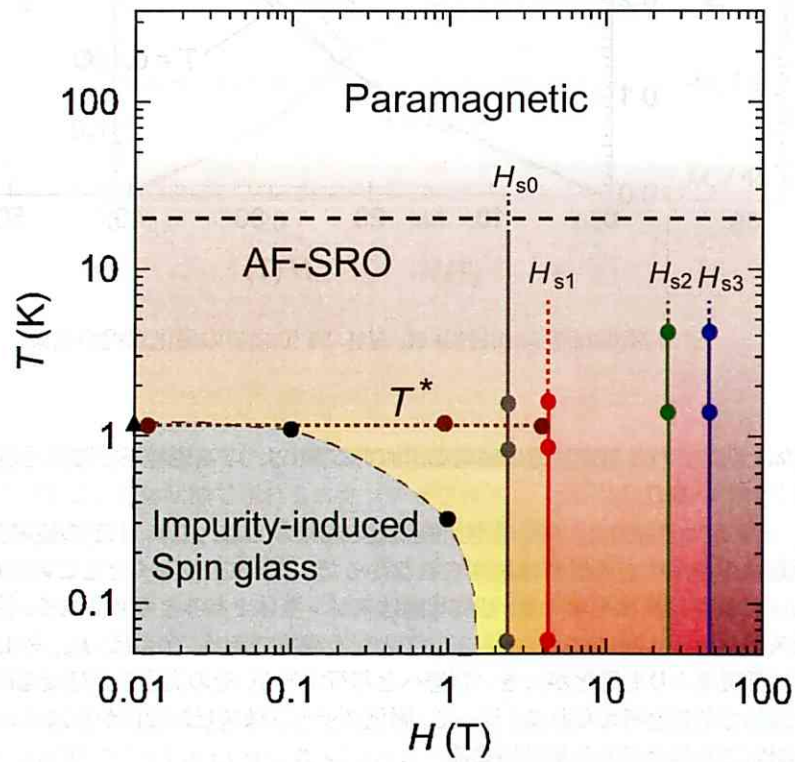


図 4.23 volborthite の温度磁場相図. 丸が本研究で得られた測定点を示し, 三角が Bert らによる測定点である [73].

て誘起されたモーメントが低温で長いスピン相関長 ξ を有する事で磁気ドメインが重なる事によってスピングラスが現れる。このスピングラスは $H = 1.5$ T 程度の低磁場でほぼ抑制される。 $H = 1, 4$ T で降温すると, NMR, μ SR 測定から $T^* = 1$ K 以下でスピンの揺らぎのスローイングダウンが観測され, この温度で何らかの隠れた秩序が生じている可能性が見出された。また T^* 以下で系はクロスオーバー的にスピン液体状態を形成していくと考えられる。それ以上の磁場下では系に本質的な基底状態であるギャップレスなスピン液体が実現していると考えられる。

興味深いのは低温で磁場を印加していった場合であり, $H_{s0} \sim 2.2$ T, $H_{s1} = 4.3$ T, $H_{s2} = 25.5$ T, $H_{s3} = 46$ T において磁化が増大する磁化ステップ現象が発見された。現段階でこの磁化ステップの起源ははっきりとはしていないが, おそらく LR-RVB から SR-RVB への変化に関係していると考えられる。

また, 磁化ステップは隠れた秩序が生じる T^* より, 高温から生じており T^* とはあまり関係がないという事である。これはスピン液体が相転移として T^* 以下で生じるのではなく, より高温からクロスオーバー的に形成される事を示唆している。温度磁場相図中で, 磁化ステップの生じる磁場 H_s が温度によらないという事は $dH_s/dT = 0$ を意味しているため, エントロピーの変化は $\Delta S = 0$ となる。このように, 相転移に伴ってエントロピー変化が無い事から, H_s では $T = 0$ K で量子相転移が生じている可能性を期待させる。その可能性についてはより低温までの精密な磁化測定が必要となるであろう。

4.1.10 考察

以下の各節においてこれまでに得られた volborthite の結果について考察する。

volborthite における相互作用の異方性について

本節では volborthite の相互作用の異方性を軌道秩序と超交換相互作用の観点から考察する。考察には他の $S = 1/2$ カゴメ反強磁性体の候補物質である herbertsmithite, $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ [34] 及び最近, Okamoto らによって見出された vesignieite, $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ と比較しながら行いたい [79, 80, 81]。

図 4.1 には volborthite, herbertsmithite, vesignieite におけるカゴメ面内で三角形を形成する 3 つの八面体を示した。また表 4.1 には volborthite, herbertsmithite, vesignieite のカゴメ面内の結合長, 結合角を纏めた。volborthite は単斜晶であるため, カゴメ層は歪んでおり, 相互作用には異方性が存在すると考えられる。Cu イオン間の距離には歪みに応じて 2 種類存在し, $d(\text{Cu1-Cu2})=3.031$ Å, $d(\text{Cu2-Cu2})=2.937$ Å と得られている。従ってカゴメ面を形成する基本となる三角形は二等辺三角形となっていて, 結合角 $\angle\text{Cu1-Cu2-Cu2}=61.06^\circ$, $\angle\text{Cu2-Cu1-Cu2}=57.87^\circ$ と僅かに歪んでいる。Cu2 イオンは 4 つの O イオンと 2 つの OH イオンに囲まれて八面体を形成しており, 図中に矢印で示したように 2 つの酸素イオンが変位する事で八面体は引き伸ばされる。一方で Cu1 イオンを取り囲む八面体は逆に 4 つの酸素イオンが CuO_6 八面体の伸びる方向とは垂直方向に伸びる。従って, Cu^{2+} イオンの不対電子は Cu1 サイトでは d_{z^2} 軌道に, Cu2 サイトでは $d_{x^2-y^2}$ 軌道を占有していると考えられる。図 4.1(a) には volborthite で期待される軌道状態を示した。このような軌道配置の結果として, Cu イオン間には Cu-O-Cu 結合を介した強い反強磁性的超交換相互作用が働くと考えられる。図 4.1(a) に示した様に Cu1-Cu2 間の相互作用を J_1 , Cu2-Cu2 間の相互作用を J_2 と置く。すると J_1 を与える Cu1-Cu2 結合角は介在する酸素の違いに応じて 105.6° 及び 82.7° の 2 種類である。また J_2 を与える Cu2-Cu2 間の結合角は同じように 101.1° , 91.5° である。 d^9 の電子配置の場合には, Cu-O-Cu 結合角が 95° 程度よ

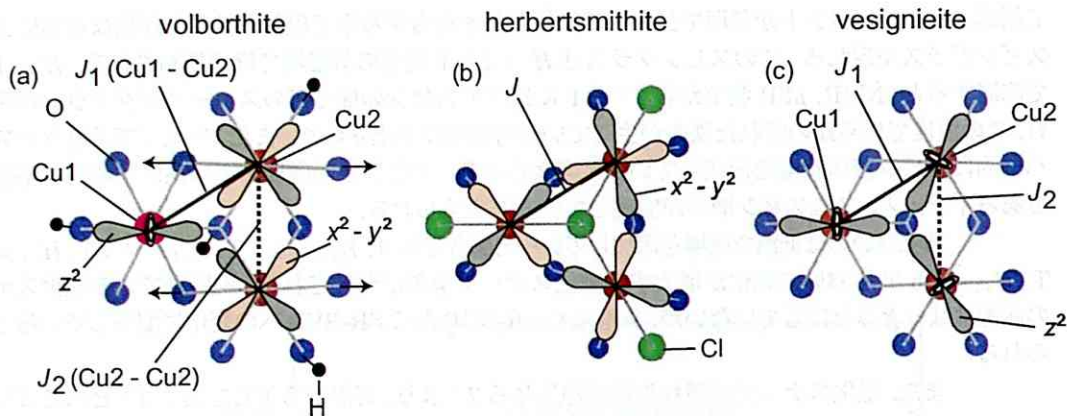


図 4.24 volborthite(a), herbertsmithite(b), vesignieite(c) におけるカゴメ面内での軌道秩序 [71, 34, 81].

表 4.1 volborthite, herbertsmithite, vesignieite におけるカゴメ面内の結合角, 結合長. Cu1 等の位置は図 4.1 に示す位置と対応する.

| | volborthite | herbertsmithite | vesignieite |
|-----------------------------|------------------|-----------------|------------------|
| $d(\text{Cu1-Cu2})$ | 3.031 Å | 3.414 Å | 2.962 Å |
| $d(\text{Cu2-Cu2})$ | 2.937 Å | 3.414 Å | 2.956 Å |
| $\angle \text{Cu1-Cu2-Cu2}$ | 61.06 ° | 60 ° | 60.08 ° |
| $\angle \text{Cu2-Cu1-Cu2}$ | 57.87 ° | 60 ° | 59.85 ° |
| $\angle \text{Cu1-O-Cu2}$ | 105.6 ° , 82.7 ° | 119 ° , 76.18 ° | 101.8 ° , 85.7 ° |
| $\angle \text{Cu2-O-Cu2}$ | 101.1 ° , 91.5 ° | 119 ° , 76.18 ° | 101.7 ° , 85.1 ° |

り大きい場合に反強磁性相互作用が現れ, 180° に近づく程, 反強磁性相互作用は強くなると考えられている. volborthite では Cu2-Cu2 間距離の方が Cu1-Cu2 間距離よりも短く, 軌道の重なりも 2 通り存在しているので一見 J_2 の方が強い様に感じられるが, Cu1-O-Cu2 角の方が Cu2-O-Cu2 角よりも大きく反強磁性相互作用が強いため, 単純には J_1 , J_2 のどちらがより大きいのかは分からない. Sindzingre による理論的な計算結果 (図 4.2) からは, J_1 , J_2 の差は大きくても 20 %程度であろうと報告されている [39]. 超交換相互作用の大きさを実際に見積もる事は難しいが, おそらく上述した 2 つの要素がバランスしてほぼ等方的な相互作用を有するのだと考えられる.

次に, 比較のため herbertsmithite について述べる. herbertsmithite は構造的には完全なカゴメ格子反強磁性体である. 実際, herbertsmithite は $R\bar{3}m$ の空間群に属している. 図 4.1(b) に herbertsmithite のカゴメ面内の構造を示した. Cu イオンは正三角形を形成しており, Cu-Cu 間距離は 3.414 Å である. 一つの八面体に 4 つの酸素イオンと 2 つの塩素イオンが存在しており, Cl イオンの方向に結晶電場が弱いため, Cu^{2+} イオンの不対電子は $d_{x^2-y^2}$ を占有する. これは volborthite において d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ が秩序している事と対照的である. また, $d_{x^2-y^2}$ のみが正三角形上に規則正しく秩序しているため, 磁気相互作用は完全に等方的になる. 大きい塩素イオンが Cu の正三角形の中央に存

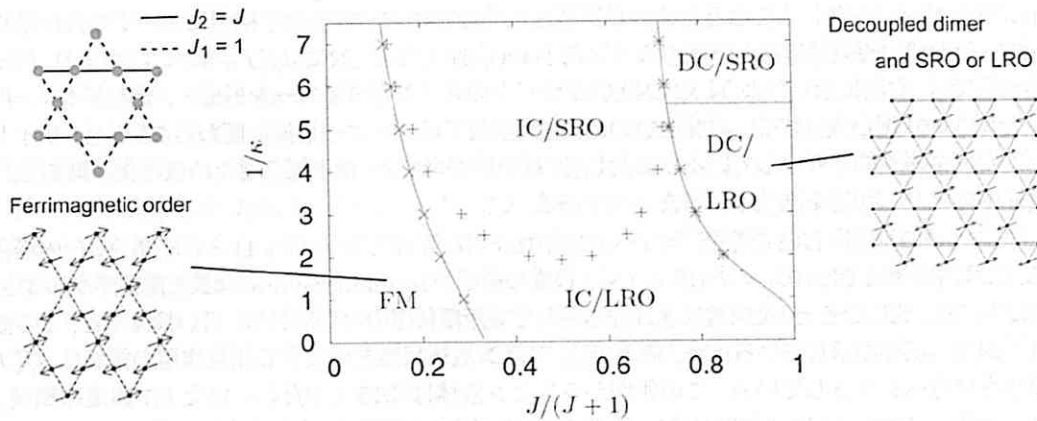


図 4.25 理論的に予想された相互作用 J の異方性に対する volborthite の相図. $1/\kappa$ は量子性の程度を表わす. $1/\kappa = 0$ は古典極限. $1/\kappa$ が大きくなる程量子性が増す [75].

在するため, Cu-O-Cu 角は大きく歪んで 119° となっており, volborthite に比べてかなり大きい値である. このことから herbertsmithite では volborthite よりも強い反強磁性相互作用が期待される. 実際, 磁性の測定から volborthite の相互作用が 86.3 K であるのに対して, herbertsmithite では 180 K 程度の強い反強磁性相互作用が確認されている.

以上の2つの物質に加えて, 最近 Okamoto らによって新たに見出されたカゴメ化合物 vesignieite について述べる [79, 80, 81]. vesignieite は volborthite と類似した構造を有する化合物である. 両者の差はカゴメ層間に位置する非磁性層の構造である. volborthite では2つの VO_4 四面体が一つの酸素を共有して積層しているが, vesignieite では volborthite では共有していた一つの酸素が共有されておらず, 積層がずれている事である. vesignieite の結晶系は積層の仕方によって単斜晶になっており, Cu は2サイト存在する. Cu1-Cu2 間距離は 2.962 Å であり, Cu2-Cu2 間距離は 2.956 Å であり, 差は小さい. Cu1-Cu2-Cu2 角は 60.08° , Cu2-Cu1-Cu2 角は 59.85° と正三角形に非常になっっている. また, Cu1-O-Cu2 角は 101.8° , Cu2-O-Cu2 角は 101.7° であり, 反強磁性相互作用を有すると考えられる. 軌道は volborthite, herbertsmithite と異なり, d_{z^2} 軌道が図 4.1(c) のように秩序化している. 従って, vesignieite はほぼ等方的な相互作用を有するカゴメ格子反強磁性体であると言える. ただし, Cu-O-Cu 角が volborthite に比べて小さいため相互作用も小さくなっている. 磁気測定から得られた相互作用は $J = 56$ K である [81].

次に理論的に予想された volborthite の異方性について考えたい. 図 4.25 に Yavors'kii らによって計算された volborthite における基底状態の電子相図を示した [75]. 縦軸の $1/\kappa$ はゼロの時に古典極限を意味しており, $1/\kappa$ が大きい程, 量子性が強い極限を表わしている. また横軸には $J/(J+1)$ を取っており, $J_1 = 1$ として J_2 を相図中では J として変化させている. $J/(J+1) = 0$ の時は $J = 0$ であり, 図 4.1(a) で $J_2 = 0$ の状況を意味している. 一方で, $J/(J+1) = 1$ の時は J が $1 (= J_1)$ に比べて大きい極限を意味しており, Cu2 サイト間のみに相互作用が働くような状況を表わしている. 相互作用が等方的な場合は $J/(J+1) = 0.5$ となる.

$J/(J+1) = 0$, つまり $J = J_2 = 0$ の場合は, 図 4.25 左下図に示したように相互作用にプラス

トレーションが存在しなくなるためスピン系は古典極限においても量子極限においても長距離秩序を示す。その時の磁気構造は左下図のような Ferri 磁性となる。次に $J/(J+1) = 1$, つまり $J_1 \ll J_2$ の極限では、右図に示したように 2 つの Cu2 サイトのスピンがダイマーを形成し、そのダイマー間には結合がない状況が成立する。興味深いのは、古典極限ではダイマー形成に関わらない Cu1 サイトのスピンが反強磁性的に秩序しているのに対して、量子性が増すと、量子揺らぎため秩序化が抑制され Cu1 サイトのスピンが短距離秩序に留まる事である。

この相図において最も注目すべきは相互作用が等方的な $J/(J+1) = 0.5$, $J_1 = J_2$ の場合である。まず古典極限では、 $0.3 \sim J/(J+1) \sim 1$ 程度の領域で Incommensurate な長距離秩序が形成される。しかし、量子的になると、長距離秩序は抑制されて短距離秩序のみが現れる。言い換えると、この領域がスピン液体状態を示している。量子極限では、スピン液体状態を形成する相互作用の領域は $J/(J+1)$ が小さい方へシフトしている。この相図からスピン液体は $0.15 < J/(J+1) < 0.7$ 程度の領域、つまり $\sim 0.2 < J_2/J_1 < \sim 2.3$ 程度の広い領域でスピン液体状態が実現すると期待される。volborthite は $S = 1/2$ を有するため量子性は最も強いので、相図上の上端の領域が現実の物質を最も良く表わすと考えられる。Sindzingre によると volborthite には相互作用 J_1, J_2 に 20 % 程度以下の異方性があると計算されている [39]。 J_1 と J_2 のどちらが大きいかははっきりとはしないが、どちらにしても 20 % 程度の異方性ならば図 4.25 の $0.15 < J/(J+1) < 0.7$ の領域に位置していると考えられる。この事は volborthite の相互作用が異方的であったとしても基底状態にスピン液体が実現する事を示唆している。

スピン液体について

$S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体の基底状態では理論的には有限の大きさのスピンギャップを有したスピン液体であると考えられている。また、ギャップの大きさは相互作用に対して $\sim J/20$ と予想されている。本研究から、volborthite は $J = 86.3$ K の強い反強磁性相互作用を有するにも関わらず、その $\sim J/1500$ の温度である 60 mK という低温まで磁化測定、比熱測定からは長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった。また 60 mK まで帯磁率は有限に残っておりスピニングギャップ的な振る舞いは観測されなかった。 μ SR 測定からも 50 mK まで長距離秩序を示唆するスペクトルの振動は観測されず、1 K 以下でスピンはスローイングダウンを示し、 $T = 0$ K まで存在する動的なスピン揺らぎを観測した。 μ SR の測定は $H = 100$ Oe の低磁場で行っており、 $H = 100$ Oe, $T = 1$ K でのスピンのスローイングダウンは、図 4.23 に示したようにスピングラスの相境界と対応しており、スピングラスと関係がある事を伺わせる。しかし、重要な事はこのスピン揺らぎが $T = 0$ K まで持続する事である。一般的にスピングラスの場合は $T = 0$ K の極限でスピン揺らぎは完全にゼロになる事が知られており、volborthite で 0 K まで持続するスピン揺らぎはスピングラスとは異なる振る舞いである事を示している。このように基底状態においても揺らぎが存在すると考えられる事から volborthite の基底状態はスピン液体であると考えられる。また、NMR 測定においても緩和率は 1 K で発散を示したことから、NMR で見ればスピン系は秩序していると考えられる。しかし、比熱、 μ SR 測定から長距離秩序は存在しない事から、NMR で観測された緩和率の発散はスピンのダイナミクスが NMR の観測時間 $\sim 30 \mu\text{sec}$ よりも遅くなったと考える事で理解する事が出来る。従って、volborthite では 1 K 以下で 20 nsec と $30 \mu\text{sec}$ より遅い二つの揺らぎの成分を併せ持った状態が実現していると考えられる。スピン液体状態において 2 つの揺らぎの成分が存在して良いかどうかははっきりとはしないが、いずれにせよ動的に揺らいでいる基底状態をスピン液体と考える事は妥当であると考えられる。

RVB モデルで表わされるスピン液体状態には有限の大きさのスピンギャップが開く事が理

論的に期待されている。本研究で観測されたスピン液体状態にはスピンギャップは観測されなかった。従って、実際に実現しているのはギャップレスのスピン液体である。最近接サイト間のシングレット対のみを考慮した Short-Range RVB(SR-RVB) モデルではシングレット対を破壊するために有限のエネルギーを必要とするためギャップが存在するのである。本来はこのような最近接シングレット対を破壊するエネルギーは相互作用 J の程度である事が期待される。しかしながら Waltdmann らはスピンギャップの大きさを $J/20$ と計算しており、このように相互作用に対して小さくなるのは最近接シングレット対だけでなく、より長距離のシングレット対の存在を考慮する事で説明できると指摘している[18]。このような長距離サイト間のシングレット対を考慮したモデルを Long-Range RVB(LR-RVB) と呼んで SR-RVB と区別する。LR-RVB モデルでは極限まで遠いシングレット対を破壊するには無限小のエネルギーが必要になるのでスピンギャップは存在しない。従ってギャップレスのスピン液体状態を記述する良いモデルであると考えられる。

スピン相関長 ξ は低温程長くなり、長距離秩序が形成された場合には ξ は発散し無限に長くなる。SR-RVB ではスピン相関長 ξ は最近接イオン間距離程度までしか伸びず、指数関数的に減衰する。一般にスピンギャップの大きさはスピン相関長 ξ の逆数の程度で表わされる。つまり $\Delta \sim 1/\xi$ である。従って、SR-RVB では大きなスピンギャップが存在する。一方で LR-RVB で ξ は遠くのサイトまで伸びており距離に対して冪で減衰する。従って ξ の逆数であるスピンギャップは小さい、あるいは存在しない。volborthite では基底状態でギャップレスのスピン液体が実現していると考えられるため、スピン相関長は非常に長くなっていると考えられる。この様に、スピン相関長が非常に長くなると、試料にわずかに含まれる不純物スピン同士が相関を有してしまう事が考えられる。このためギャップレスのスピン液体状態の本質的な振る舞いは不純物スピンの僅かに存在するとマスクされてしまう可能性が非常に高い。過去の研究で用いられてきた試料は全て多くの不純物スピンを含んでいたため、本質的な基底状態であるスピン液体を観測する事が出来なかったのであろう。言い換えれば、本研究では驚くほど高品質な試料を得る事に成功した事によって、初めてスピン液体状態を観測する事が出来たと考えられる。

他のスピン液体の候補物質との比較

前節で volborthite の基底状態がギャップレスのスピン液体である事を述べた。そこで本節ではこれまでに $S = 1/2$ を有するフラストレート磁性体で、スピン液体であると考えられている物質と volborthite を比較したい。例としてカゴメ反強磁性体 herbertsmithite($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$)[34]、volborthite の類似カゴメ化合物 vesignieite($\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$)[81]、Ir が hyper-kagome 格子を形成した $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ [82]、それに三角格子ではあるが κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ [15] を表 4.2 に纏めた。

例示した物質はいずれも $S = 1/2$ を有するカゴメ格子、三角格子であり、基底状態ではスピン液体が発現すると考えられている。実験から得られた相互作用はいずれも強い反強磁性相互作用であり、幾何学的フラストレーションが強いため秩序化は十分低温まで抑制されると考えられる。実際、これらの物質では反強磁性秩序やスピングラスといったスピンの凍結が表 4.2 に示したように、相互作用に対して数百分の一から数千分の一以下に抑制されており、基底状態ではスピン液体状態が実現していると考えられている。

ここで問題になるのは理論的にはスピン液体状態には $J/20$ 程度の大きさのスピンギャップが存在すると期待されている事である。しかしながら現段階で、スピン液体と考えられている物質において有限の大きさのスピンギャップが観測されたという例は皆無であり、例示した物質においてもギャップ的な振る舞いは観測されていない。例えば volborthite において仮にスピンギャップが存在するなら

表 4.2 $S = 1/2$ を有するフラストレート化合物の磁性. $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ [34], $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ [81], $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ [82], κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ [15] における格子, 相互作用, スピン凍結温度, 基底状態, ギャップの有無. T_f : スピン凍結温度 (凍結とは反強磁性秩序, スピングラスを意味している), GS: Ground State, SL: Spin Liquid をそれぞれ表わす.

| | lattice | J | T_f | GS | Gap |
|---|-------------|--------|-----------------------------------|-----|---------|
| $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | kagome | 86.3 K | $T_f < 60 \text{ mK} \sim J/1500$ | SL | gapless |
| $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ | kagome | 180 K | $T_f < 50 \text{ mK} \sim J/3600$ | SL | gapless |
| $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ | kagome | 56 K | $T_f < 2 \text{ K} \sim J/28$ | SL? | gapless |
| $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ | hyperkagome | 320 K | $T_f < 0.5 \text{ K} \sim J/640$ | SL | gapless |
| κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ | triangular | 240 K | $T_f < 50 \text{ mK} \sim J/4800$ | SL | gapless |

ば, 測定下限温度の $T = 60 \text{ mK}$ よりも十分に低い温度にならないと観測されない程小さなギャップだと考える事が出来る. 仮にギャップが存在するとすれば相互作用に対して $\sim J/1500$ 以下の大きさという事になり, これは理論的な予想より遥かに小さい.

これまでに知られている実在の物質では, その全てがギャップレスのスピン液体であり理論的な予想とは反している. この事はおそらく, スピン液体を示す物質全てにおいて最近接サイト間のシングレットのみが存在する SR-RVB ではなく, より遠いサイト間のシングレット対も存在する LR-RVB 状態が実現している事を期待させる. 仮に非常に小さいギャップが存在すると考えても, そのようにギャップが小さくなるためには理論的には最近接ペアリングのみでは説明する事が出来ず, 長距離シングレット対の存在を考慮しなくてはならないと, Waltdmann らは報告している [18]. 従って, 少なくとも $J/1500$ 以下のギャップしか存在しない volborthite では最近接シングレットのみでなく, 長距離シングレット対が存在していると考えられる.

LR-RVB モデルに基づいた磁化ステップの起源のシナリオ

本研究における大きな成果の一つに volborthite の低温領域で磁化ステップ現象が現れる事を世界で初めて発見した事を挙げる事が出来る. 本節では低温で実現すると考えられるギャップレスのスピン液体状態において現れる磁化ステップ現象について議論したい. ここでは実験結果を LR-RVB モデルの立場から定性的に説明する.

磁化ステップにおいては 100 mK まで温度を下げてても磁化の増大は 1 次転移のような鋭いジャンプではなく, ブロードな変化として現れる. 粉末試料に対する測定なのではっきりとは分からないが, $T = 4.2 \text{ K}$ におけるステップも $T = 0.1 \text{ K}$ におけるステップもブロードさに関してはほとんど差がないため, おそらくこのようなブロードな磁化の増大は本質的であると考えられる. これまでの議論から零磁場の基底状態では LR-RVB 状態が実現していると考えられる. SR-RVB 状態では基本的には全てのスピンの互いに最近接シングレット対を形成している. 従って, 磁化はゼロであり, スピンギャップの存在を反映して磁化過程にはギャップの大きさ $\sim J$ に対応する磁場程度まで磁化は現れない. 一方で LR-RVB では非常に遠いシングレット対が存在しており, 無限小のエネルギーでシングレット対が破壊されるため, スピンギャップは存在せず磁化過程では磁化はゼロ磁場から直線的に増加すると期待される.

この様な LR-RVB 状態において磁化を担うのは対破壊されたスピンにより形成されたトリブ

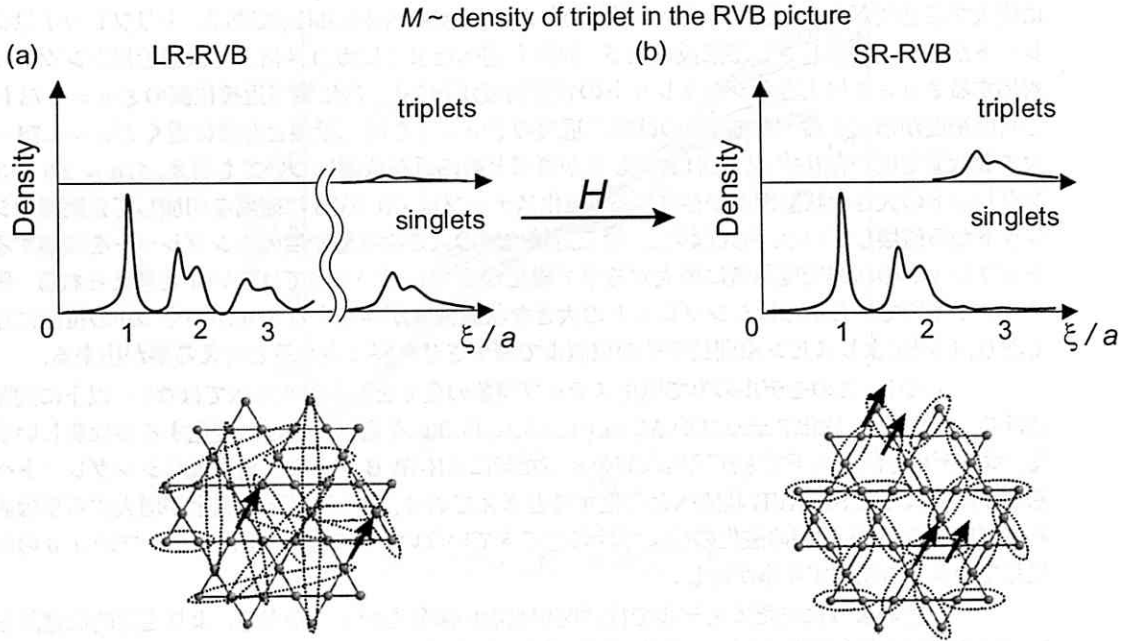


図 4.26 磁化ステップを説明する一つのモデル. (a)LR-RVB 状態でのシングレット及びトリプレットの状態密度.(b) 磁場下での SR-RVB 状態でのシングレット及びトリプレットの状態密度の概念図.

レットである. トリプレットは $S = 1$ を有するため高磁場下で安定に存在する事になり, 磁場を印加していくと距離の離れたシングレット対から徐々に対破壊されシングレットの密度が減少し, 代わりにトリプレットの密度が増大すると考えられる. 図 4.26 にはシングレットとトリプレットの密度の磁場依存性をスピン間距離に対して表わした概念図を示す. 図 (a) 上部には零磁場下で期待される LR-RVB 状態におけるシングレット及びトリプレットの状態密度をスピン相関長 ξ をカゴメ面内の格子定数 a で規格化した ξ/a に対してプロットしたものである. ξ が最近接距離の場合に $\xi/a = 1$ となり, 第二近接距離に等しい場合 $\xi/a = 1.73$, 第三近接に等しい場合で $\xi/a = 2$, 第四が $\xi/a = 2.65$, 第五が $\xi/a = 3$ である. LR-RVB ではスピン相関長 ξ が非常に長い事が期待されており, ξ/a が大きい領域でもシングレットの状態密度が大きい事が期待される. また, トリプレットはシングレット対が破壊された領域で密度が高く生成される事が期待されるが, LR-RVB ではシングレットの状態密度が非常に大きな ξ/a にまで分散しているので, シングレットが対破壊されて生成するトリプレットも広い ξ/a の領域にブロードに分散していると考えられる.

次にここに磁場を印加した効果を考える. 磁場を印加した場合にはスピン相関長 ξ は減少する事が期待される. スピン相関長が短くなると, シングレットを形成するスピン間の距離が短くなると考えられる. つまり, LR-RVB 状態で存在する長距離のシングレット対を磁場を印加する事により破壊し, ξ/a の大きな長距離シングレットの状態密度を減少させる事を意味している. この時, シングレットの状態密度の減少に伴って, トリプレットの状態密度が増加すると考えられる.

磁化ステップにおいて磁化が増大するためにはトリプレットの状態密度がある磁場下で急激

に増大する必要がある。それについて説明を与える概念図が図 4.26(b) である。トリプレットはシングレットが磁場下で励起されて形成される。先程も述べたようにカゴメ格子では最近接シングレットに対応する $\xi/a = 1$ に大きなシングレットの状態密度が存在し、次に第二近接位置の $\xi/a = 1.73$ において状態密度が増大する。興味深いのは第三近接の $\xi/a = 2$ も第二近接と非常に近く $\xi/a = 1.73 \sim 2$ に大きな状態密度が存在する。これと同じ事が第三と第四近接位置についても言え、 $\xi/a = 2.6 \sim 3$ にシングレットの大きな状態密度が存在する。磁化ステップは LR-RVB に磁場を印加して長距離のシングレットから破壊していき、例えば第二、第三近接位置の大きな状態密度のシングレットを破壊する事でトリプレットの状態密度急激に増大する事で磁化が増大しているのではないかと考えられる。磁化ステップが多段で生じるのはシングレットの大きな状態密度が存在する ξ/a がいくつかの位置に存在しており、磁場によりスピン相関長をその位置まで減少させた時に生じると考える事が出来る。

しかし、このモデルのみで磁化ステップ現象の全てを説明出来る訳ではない。以下に問題点を挙げる。一つには、磁化ステップが M_s/n ($n = 3, 6, 45, 90$) を避けるように変化する事は難しい事である。本モデルでは磁場下で ξ が適当な値をとった時に LR-RVB からより短距離なシングレットペアの密度が高くなった SR-RVB 状態へと変化すると考えており、ある磁場下で磁化が増大する事は説明する事が出来るが、その時の磁化の値までは考慮できていない。二つ目に、磁化ステップが $J/6$ の間隔で生じている事も説明する事が難しい。

以上のようにまだ本モデルでは説明出来ない部分もいくつか有る。より定量的な議論を行うには理論的により詳細なモデルの構築を行う事が必要になると考えられる。

本節では本研究で発見された磁化ステップのメカニズムを LR-RVB から SR-RVB への変化というモデルに従って説明した。磁化ステップが実際にどのようなメカニズムによって発現しているのかを調べるためには NMR 等の微視的なプローブによって更に詳細な実験を行う事によって明らかにされるであろう。

他のフラスレート磁性体における温度磁場相図との比較

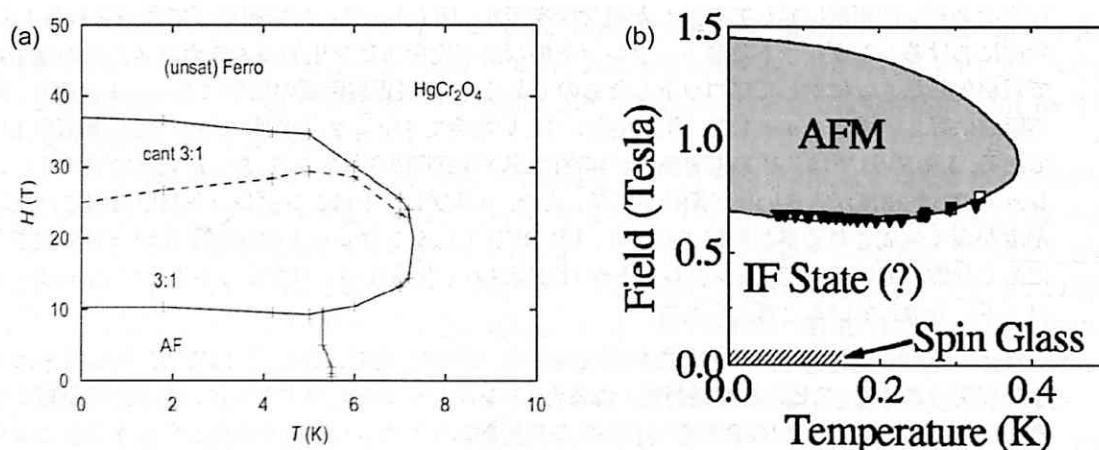


図 4.27 (a) HgCr_2O_4 及び (b) $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の温度磁場相図 [83, 78].

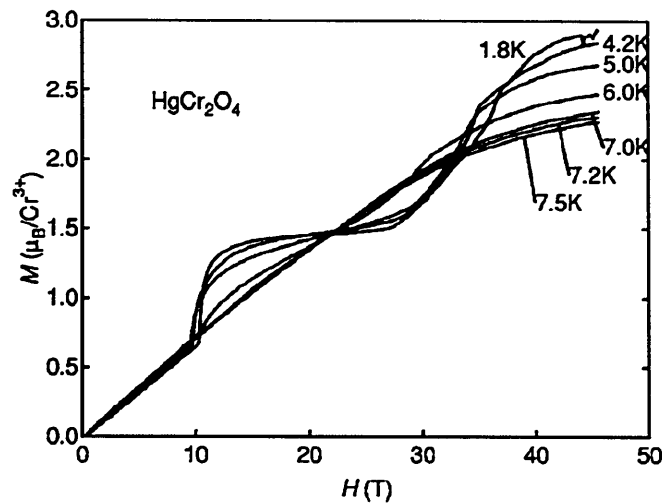


図 4.28 HgCr_2O_4 の磁化曲線 [83].

ここではフラストレート磁性体としてよく知られている HgCr_2O_4 (Cr スピネル) 及び, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) での温度磁場相図と volborthite の温度磁場相図を比較したい. Cr スピネルは零磁場の基底状態が反強磁性長距離秩序であり, GGG は零磁場での基底状態はスピン液体であると考えられており, volborthite と状況は類似している.

図 4.27(a) に Cr スピネルの温度磁場相図を示した [83]. Cr スピネルは磁性を担う Cr イオンがパイロクロア格子を形成する, Weiss 温度 $\theta_W = -70$ K のフラストレート磁性体である [3, 4, 5, 83]. 相図から零磁場下では $T_N = 5.8$ K において反強磁性長距離秩序を形成する. T_N 以下で磁場を印加すると, $H = 10$ T 程度においてパイロクロア格子を形成する一つの四面体において, 3 つのスピンの上向き, 一つのスピンの下向きの 3:1 の uuud スピン構造を形成する. また, このスピン構造は $H = 25$ T 程度まで安定であり, この磁化過程には図 4.28 に示したように T_N 以下で磁化プラトーが現れる. より高磁場下では uuud 構造は磁場と共にキャンティングをし, $H = 37$ T 程度で強制強磁性状態となる. volborthite の基底状態は Cr スピネルとは異なりスピン液体状態であり, 強磁場下での振る舞いは大きく異なる. 高磁場下においても長距離秩序には至らないため Cr スピネルで現れるような磁化プラトーは現れず, 磁化ステップというエキゾチックな現象が発現するのである.

GGG はガーネット構造を有する 3 次元的なフラストレート磁性体である. Weiss 温度は $\theta_W = -2$ K の反強磁性体である. GGG の温度磁場相図を図 4.27(b) に示した [78]. 零磁場下では基底状態でスピングラスが現れる. しかし, このスピングラスは低磁場で抑制されてスピン液体状態 (図中, IF (Intermediate Field) 状態) が現れると考えられている. このようなスピン液体状態に磁場を印加すると, $H = 0.7 \sim 1.4$ T の磁場領域で磁場誘起反強磁性長距離秩序が現れる. 磁場を印加する事により, フラストレーションが解消されて長距離秩序を示したという事が出来る. また反強磁性相は高温で閉じており, 相境界が存在している. volborthite では基底状態でスピン液体という点では同じであるが, GGG の場合とは異なり高磁場下においても反強磁性秩序が現れない. 高磁場下では少なくとも $H = 11$ T, $T = 0.5$ K までは長距離秩序が存在しない事が比熱測定から明らかとなっている. 従って,

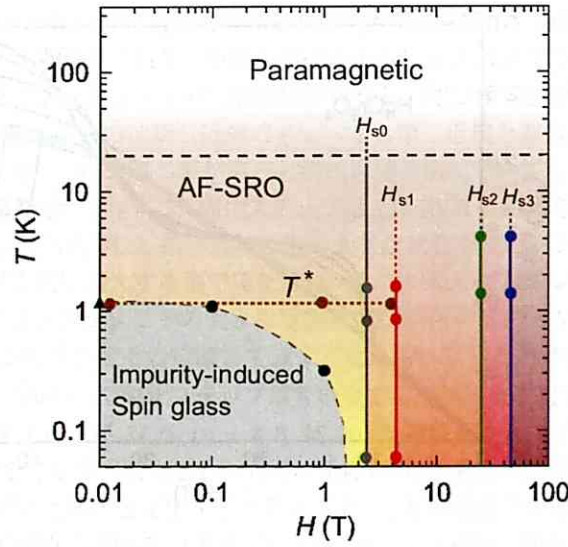


図 4.29 volborthite の温度磁場相図.

$H = 4.3 \sim 25$ T の領域においても高温で GGG のような相境界が現れず, 高磁場下で低磁場とは異なるスピ液体状態に変化するという点で非常に特徴的である.

比熱の温度依存性について

本節では磁気比熱の最低温における温度依存性について議論する. 一般に長距離秩序を示す磁性体の低温極限での磁気比熱 C_m は, スピン波による低エネルギー励起, マグノンによって支配されている. 磁気比熱は式 4.3 によって表わされる [8]. ここで, d は空間次元, ν はスピン波の分散関係 $\omega \propto k^\nu$ に現れる冪を表わす. 反強磁性マグノンの分散関係は $\omega \propto k$ に従うので, 2 次元の反強磁性体では $C_m \propto T^2$ に比例するマグノンの励起が存在し, 3 次元の反強磁性体では T^3 に比例した比熱の振る舞いが観測される.

$$C \propto AT^{d/\nu} \quad (4.3)$$

一方で, 強い反強磁性相互作用を有するスピ液体においても C_m は温度の冪に比例すると期待される. 実際の物質において, スピ液体と考えられている物質の比熱にも様々な冪が現れる事が報告されている. Cr^{3+} が $S = 3/2$ を有してカゴメ格子を形成している $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ (SCGO) では基底状態でスピ液体が実現していると考えられており, 図 4.30(a) に示したように磁気比熱は最低温で T^2 に比例し, またその振る舞いは磁場に依存しない [84]. また, 三角格子反強磁性体であり基底状態でスピ液体が実現していると期待されている NiGa_2S_4 の低温比熱も T^2 に比例した振る舞いが観測された [64]. Sindzingre らは理論的にスピ液体の磁気比熱が低温で T^2 に比例することを報告した [20]. また, 図 4.30(b) に示したようにスピネル構造を有する $S = 2$ の FeSc_2S_4 や $S = 1/2$ の 3 次元的

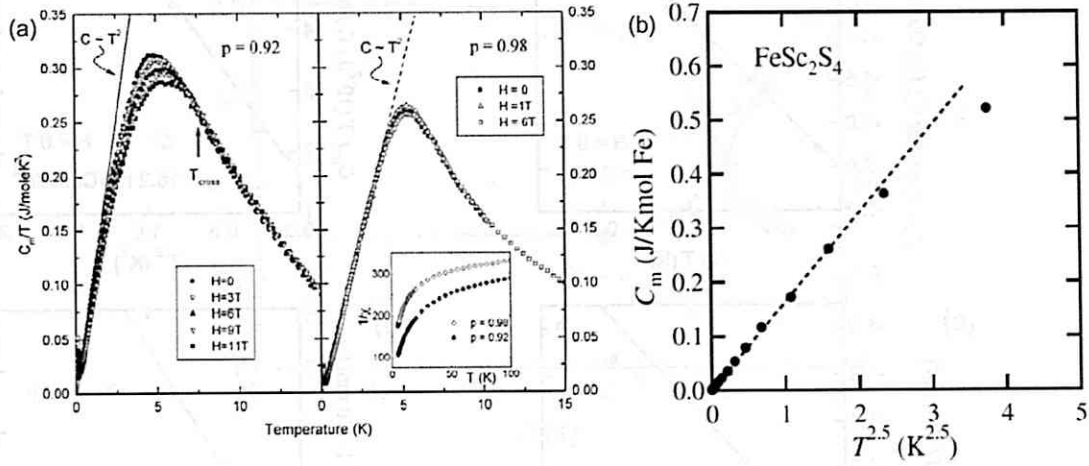


図 4.30 (a) $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ 及び (b) FeSc_2S_4 の磁気比熱の温度依存性 [84, 85].

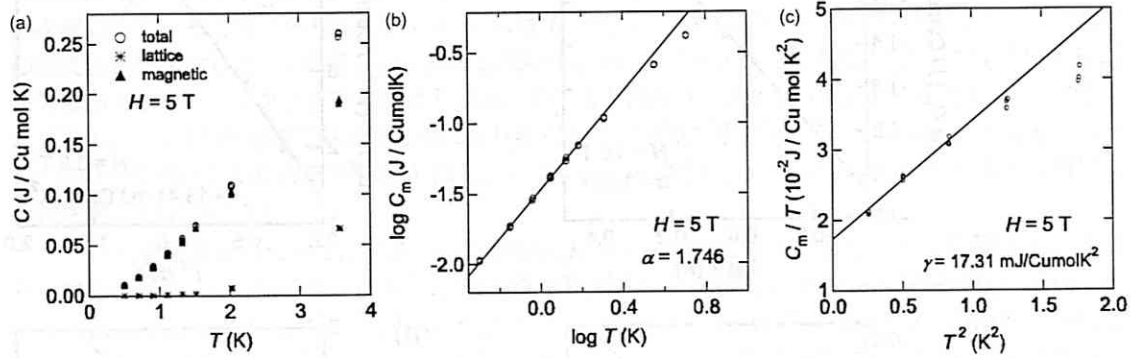


図 4.31 5 T における比熱の温度依存. (a) 全体の比熱, 格子比熱の寄与, 磁気比熱の温度依存性. (b) C vs T の log-log プロット. α は $C_m \propto T^\alpha$ を仮定し 1.5 K 以下を直線でフィッティングする事により見積もった. (c) C_m/T vs T^2 の温度依存性. γ は本プロットを直線で外挿する事により見積もった.

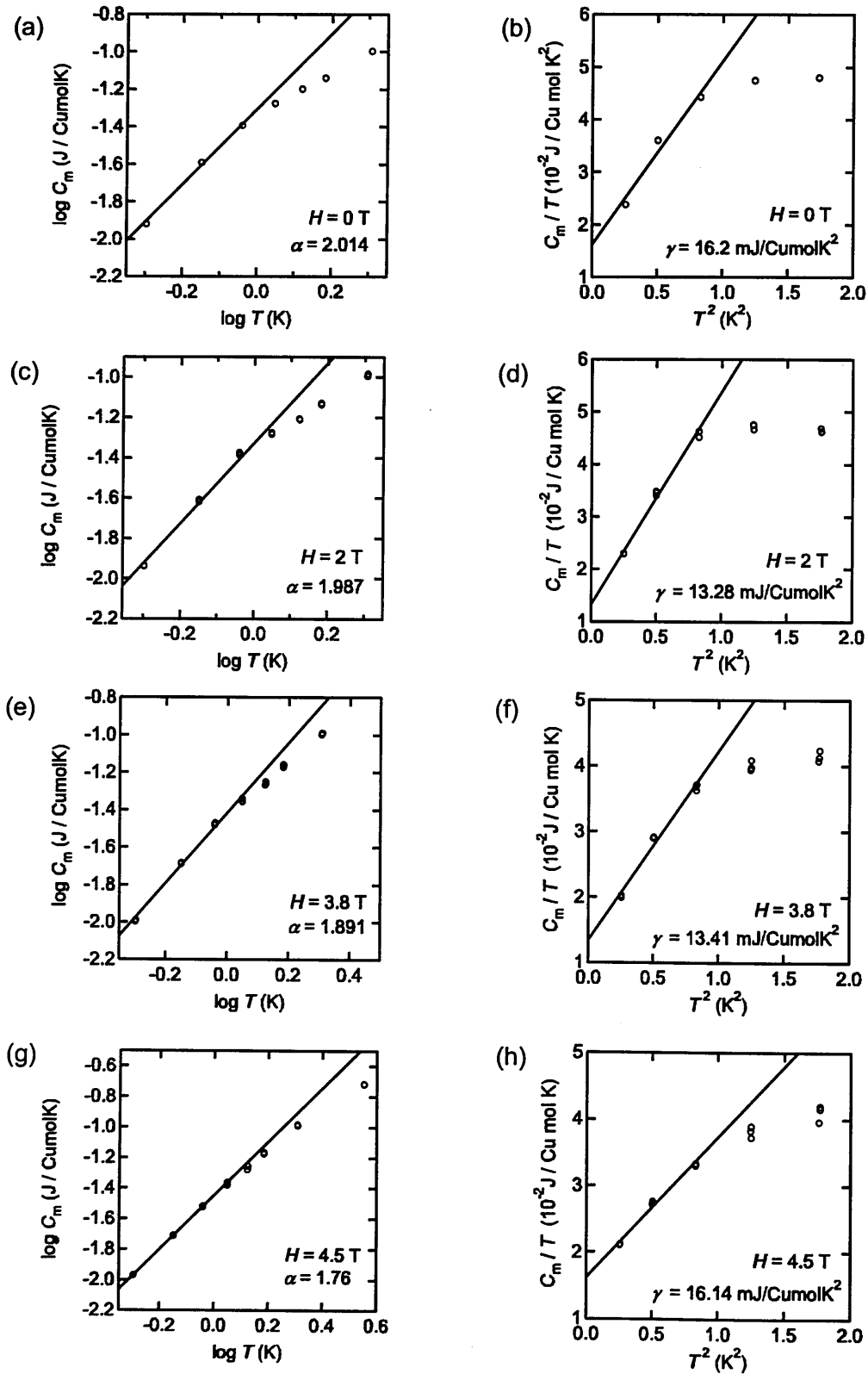


図 4.32 いくつかの磁場下での比熱の温度依存性. (a)0 T での C_m vs T の log-log プロット. (b)0 T での C_m/T vs T^2 の温度依存性. 以下同様に (c,d)2 T, (e,f)3.8 T, (g,h)4.5 T の結果を示した.

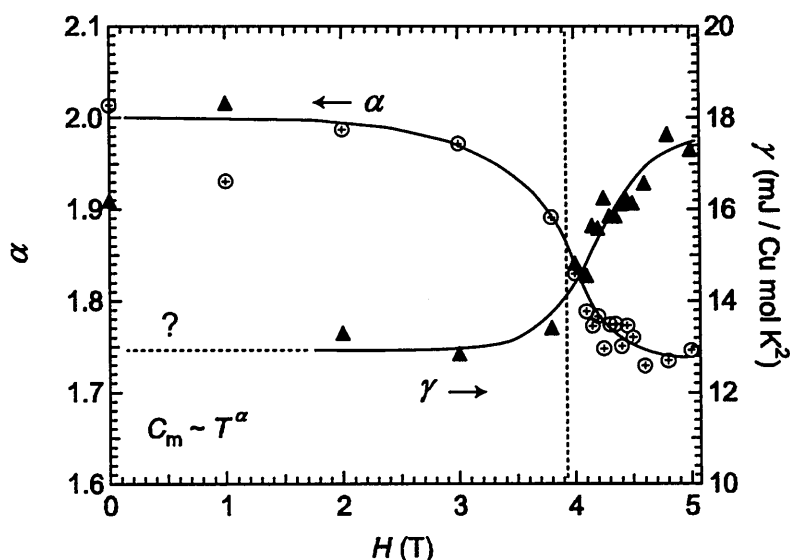


図 4.33 磁場中比熱の温度依存性から見積もった温度の冪 α 及び γ .

カゴメ格子を形成する $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ では低温での磁気比熱は $T^{2.5}$ に比例する振る舞いが観測されている [85, 82].

volborthite における磁場中比熱の温度依存性から温度の冪を見積もる. 磁気比熱は 2 K までの比熱測定 C/T vs T^2 の直線部分から格子比熱の係数 $\beta = 0.4084 \text{ mJ/Cu mol K}^2$ を見積もり全体の比熱から差し引く事によって得た. 格子からの寄与は非常に小さいので, 低温での比熱はほぼ磁気比熱を表わしていると考えられる. 図 4.31(a) には $H = 5 \text{ T}$ で測定した全体の比熱, 格子比熱, 磁気比熱の温度依存性を示した. まず冪 α は比熱と温度を log-log プロットした図 4.31(b) に示すように 1 K 以下を直線でフィッティングする事により決定した. また温度 T に比例する成分 γ は図 4.31(c) に示すように C/T vs T^2 を直線で外挿する事により決定した. 同様に測定点全てについて α と γ を見積もった. そのうちのいくつかの結果を図 4.32 に示した. 以上のように見積もった温度の冪 α と γ の磁場依存性を図 4.33 に示した.

初めに冪 α について述べる. α は低磁場 ($H = 0 - 3 \text{ T}$) では $\alpha \sim 2$ となり, ほぼ磁場依存性は見られなかった. この振る舞いは過去に SCGO で観測されている振る舞いと同一振る舞いである. また Sindzingre らによる理論的予想とも一致しており, volborthite が低磁場領域でスピン液体であるという事と対応していると考えられる. 興味深いのはより高磁場下での振る舞いである. $H = 4 \text{ T}$ 程度より高磁場になると α は磁場と共に減少し高磁場下では $\alpha \sim 1.75$ 程度の値で一定値を取り磁場に依存しない事が分かった. 仮に 4.3 T での磁化の変化がスピン液体から反強磁性秩序への磁場誘起相転移であるとすれば, 4.3 T 以上の磁場下で磁気比熱の冪は $\alpha = 2$ をとるはずである. 従って, $\alpha \sim 1.75$ は非常に異常な冪であると考えられ, 高磁場下で何らかの特異な状態が実現していると期待される.

この $H = 4 \text{ T}$ 程度での冪の減少は磁化仮定で $H_{s1} = 4.3 \text{ T}$ に観測された磁化ステップに対応した変化であると考えられる. 前節までの考察から, $H_{s1} = 4.3 \text{ T}$ における磁化ステップは LR-RVB からより短いシングレット対が支配的な SR-RVB 状態へのスピン液体からスピン液体への変

化であると考えられる。比熱の冪が $\alpha \sim 2$ から $\alpha \sim 1.75$ へ変化する事は、4.3 T においてスピン液体の状態が変わった事を示唆していると期待される。つまり、 $\alpha = 2$ で特徴付けられるスピン液体状態から $\alpha \sim 1.75$ で特徴付けられる低磁場相とは異なったスピン液体状態へ 4.3 T の磁化ステップを経て変化していると考えられる。磁化ステップは 2.2 T にも存在している。本実験では低磁場領域を細かく測定していなかったため 2.2 T でのステップにおける冪の小さな変化の有無ははっきりとしていない。その点については今後より詳細な実験を行う必要がある。

次に γ について述べる。volborthite は絶縁体であるため、一般には温度に比例した項 γ は無いと期待される。しかしながら、Anderson によると RVB で記述されるスピン液体状態においてはスピノンのフェルミ面を反映した γ が現れる事が期待されている [86]。実際の物質では $S = 1/2$ 三角格子反強磁性体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ においてスピノンのフェルミ面における状態密度を反映して γ が観測されている [28]。volborthite においてもゼロ磁場下において $\gamma = 16 \text{ mJ/CumolK}^2$ という値が存在する事が明らかとなった。絶縁体である volborthite において γ が観測されるという事はゼロ磁場下でスピン液体が実現している事を支持している。1 T 以下の低磁場においては比熱測定で 1 K に異常が存在するため C/T vs T^2 でのフィッティングにあまり精度が無いと考えられる。今後より細かい測定を行う事ではっきりとさせなくてはならない。2 T 程度以上の磁場下ではフィッティングは上手く行う事が出来るため、 γ は 2 T 以上の値で議論する。2 ~ 3.8 T では $\gamma \sim 13 \text{ mJ/CumolK}^2$ と磁場に依存せず一定値を取った。この事は低磁場におけるスピン液体状態においてスピノンの状態密度が存在している事を意味している。

興味深いのは 4 T 以上の磁場下において γ が急激に増大する事である。この増大は冪と同じく 4.3 T の磁化ステップでの異常に対応していると考えられる。ただし、最近中澤らと共同研究により行った精密な比熱測定の結果では、4 T 以上では γ がゼロに漸近する振る舞いが観測されている。より正確な情報を得るために今後更なる精密な測定を行う必要がある。

スピングラスとスピンの異方性について

ここでは volborthite で現れるスピングラスについて考察する。過去に Bert らは volborthite において 1.2 K でスピングラスが現れる事を報告した [73]。彼らの用いた試料は帯磁率に現れる大きな Curie 項から推測されるように非常に多くの不純物スピンを含んでいると考えられる。過去の Hiroi らによる 1.7 K までの NMR の結果から、3.1.2 節、図 4.4(a) に示したような特徴的な NMR スペクトルが現れる事が明らかとなった。このスペクトルのブロードなピークは零磁場下では消失する事から、磁場によって誘起された不純物モーメントに起因すると考えられる。 $S = 1/2$ ハイゼンベルグチェーンとして知られる Sr₂CuO₃ ではチェーンの端のスピンや欠陥付近のスピンの上に磁場によって誘起された局所的な交替磁化が生じ、その交替磁化によって NMR スペクトルに volborthite と類似したブロードなピークが現れる事が報告されている [87]。Sr₂CuO₃ との類推から volborthite のスペクトルに現れるブロードなピークは試料に含まれる不純物スピンや欠陥周りの Cu スピンからのピークであると考えられる。また、中央のシャープなピークは不純物や欠陥に影響されていない Cu スピンからの本質的な情報を観測していると考えられる。

スピングラスは上述の欠陥により誘起された交替モーメントに起因していると考えられる。この交替磁化は欠陥の周囲にスピン相関長 ξ 程度の領域に影響を与えると考えられる。低温でスピン相関長 ξ が長くなり、磁気ドメインが重なった結果スピングラスが現れると考えられる。volborthite の基底状態と考えられるスピン液体状態にはギャップが存在しない。スピン相関長 ξ はギャップの大きさ

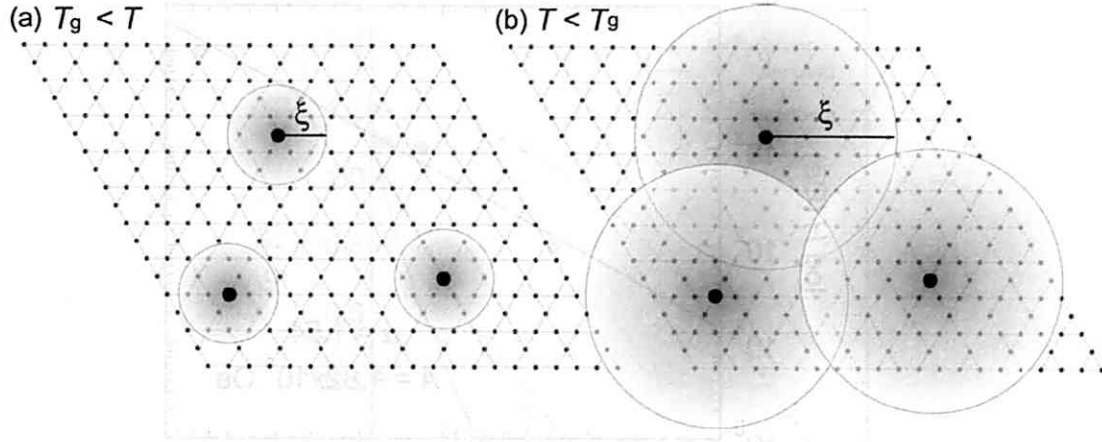


図 4.34 volborthite で現れる spin-glass の概念図. 黒丸が不純物を表わす. スピン相関長 ξ の領域内に磁場によって誘起されたモーメントが存在する. 低温で ξ が伸び、その磁気ドメインが他の不純物によって誘起されたドメインと重なる事でスピランダムに凍結する.

に反比例すると考えられるため、volborthite では ξ が非常に長い事が期待される. 従って、試料に僅かでも欠陥が存在する場合には低温でスピン相関長が伸びる事により、ランダムに分布した欠陥周りの磁気ドメインが互いに相関を有するためスピングラスが現れると考えられる (図 4.34). 本研究で得られた試料は、帯磁率の Curie 項から欠陥に起因するフリースピンは 0.07 % と非常に少なく試料が高品質である事が分かった. しかしながら、低温での磁化測定から $H = 0.1$ T, $T = 1.1$ K において磁気ドメインが重なる事でスピングラスが現れている.

スピングラスはスピンの異方性に応じてグラス転移温度 T_g の磁場依存性が Almeida, Thoulous と Gabay, Toulouse により詳細に調べられている. 彼らのモデルによると、ハイゼンベルグスピン系では $T_{GT}(H)$ (GT 線) において帯磁率に僅かなヒステリシスが現れ、スピンの一成分が凍結する [89]. 更に低温の $T_{AT}(H)$ (AT 線) において帯磁率は大きくヒステリシスを示し、スピンの残りの成分が全て凍結する [88]. 一方でイジング異方性を有する場合は AT 線のみが現れ、 $T_{AT}(H)$ 以下で帯磁率は大きくヒステリシスを示しスピンは凍結する [88]. スピンの異方性に対する AT, GT 線の理論式は式 4.4 及び 4.5 に示したように $H = A\tau^\alpha$ の形で与えられている.

$$H_{AT} = A_{AT}\tau^{3/2}, \quad A_{AT} = \sqrt{\frac{8}{(m+1)(m+2)}} \frac{kT_{AT}(0)}{g\mu_B S} \quad (4.4)$$

$$H_{GT} = A_{GT}\bar{\tau}^{1/2}, \quad A_{GT} = \sqrt{\frac{4(m+2)^2}{m^2 + 4m + 2}} \frac{kT_{GT}(0)}{g\mu_B S} \quad (4.5)$$

ここで、 $\tau = 1 - T_{AT}(H)/T_{AT}(0)$, $\bar{\tau} = 1 - T_{GT}(H)/T_{GT}(0)$ であり、ハイゼンベルグスピンに対して $m = 3$, イジングスピンに対して $m = 1$ である. また、 $T_{AT,GT}(0) = T_g(0)$ である. 帯磁率の温度依存性から決定した $g\mu_B S = 1.1\mu_B$ を用いて、ハイゼンベルグスピン、イジングスピンの AT 線、ハイゼンベルグスピンの GT 線におけるパラメータ A を計算し、その値を表 4.36 に纏めた.

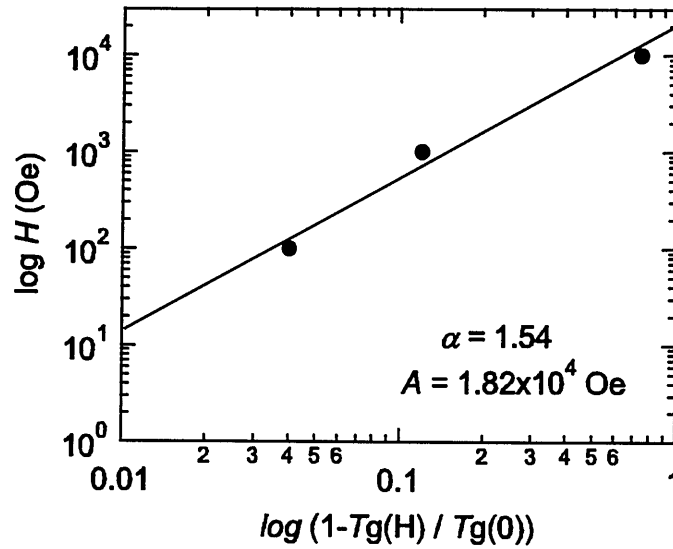


図 4.35 磁場 $H(\text{Oe})$ vs $1 - T_g(H)/T_g(0)$ の log-log プロット. 図の傾き, 切片からそれぞれ α , A を見積もった.

表 4.3 ハイゼンベルグ, イジングスピン AT 線, ハイゼンベルグスピン GT 線に対する各パラメータ及び実験値.

| | α | $A(10^4 \text{Oe})$ |
|--------------------|----------|---------------------|
| Heisenberg AT-line | 1.5 | 0.95 |
| Ising AT-line | 1.5 | 1.73 |
| Heisenberg GT-line | 0.5 | 3.12 |
| Experimental data | 1.54 | 1.82 |

実験値からパラメータ A 及び α を見積もる. 図 4.35 に $H = A_{\text{ex}}(1 - T_g(H)/T_g(0))^\alpha$ を考慮して磁場 H を $1 - T_g(H)/T_g(0)$ に対して両対数プロットをした. この結果を直線で外挿する事によって $\alpha = 1.54$, $A_{\text{ex}} = 1.82 \times 10^4 \text{ Oe}$ と見積もる事が出来た. これらの結果を表 4.36 に同時に示した. これらの結果は, イジングスピンに対する理論計算値に非常に近い. 図 4.36 にはこれらの理論曲線及び実験値を同時にプロットした結果を示す. この結果から, volborthite のスピングラス温度の磁場依存性がイジング異方性を有する AT 線に良く従っている事が明らかとなった. volborthite は $S = 1/2$ であるため単純にはシングルイオンの異方性は存在しないと考えられるが, おそらく構造が八面体から歪んでいる事により僅かに軌道角運動量が存在し弱いイジング異方性を有しているのではないかと考えられる.

以上の解析から volborthite のスピンはイジング異方性を有したハイゼンベルグスピンである事が期待される. 図 1.16 に示したように, 三角格子上でのイジング異方性を有したハイゼンベルグスピン系では高温でスピンのイジング成分が秩序化し, より低温で xy 成分が秩序化するようにスピン

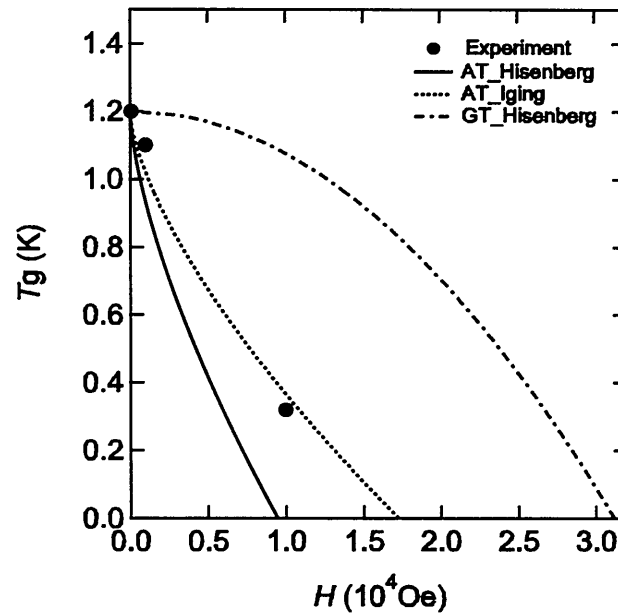


図 4.36 T_g の磁場依存性. 実線, 点線, 破線はそれぞれハイゼンベルグスピン系の AT 線, イジングスピン系の AT 線, ハイゼンベルグスピン系の GT 線を示す.

系は秩序を示す. カゴメ格子においてもイジング異方性を有したハイゼンベルグスピン系ではスピンのイジング成分のみが先に秩序化し, 残りの成分がより低温まで揺らいだ状態を形成する事が Tanaka, Miyashita らによって報告されている. volborthite の温度磁場相図で $T^* = 1$ K 以下に現れる隠れた秩序は上述のようにスピンの一成分のみが秩序化している可能性がある. この場合, NMR 等で観測される 1 K 以下の揺らぎはスピンの xy 成分が揺らいで液体状態を形成したものと考える事が出来る. これらの結果をはっきりとさせるためには単結晶を用いたより詳細な実験が必要になると考えられる.

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

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の研究成果を纏める. $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $S = 1/2$ のカゴメ格子反強磁性体である. 高い 2 次元性を有する事に加え, 相互作用の異方性もあまり大きくないため, 現在知られているカゴメ格子反強磁性体の中でも最も理想的なモデル物質の一つである. 理論的に $S = 1/2$ のカゴメ格子反強磁性体の基底状態は $J/20$ の大きさのギャップを有したスピン液体であると期待されている.

本研究において試料合成に改良を加えた結果, volborthite の高品質試料を作製する事に成功した. 高品質試料に対する, 磁化, 比熱, NMR, μSR 測定を行った. その結果, 相互作用 J に対して $J/1500$ となる 60 mK まで磁化はスピンギャップや長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった. また, NMR, μSR 測定の結果, volborthite では 1 K 以下で温度に依存せず, 0 K まで持続するスピンの動的な揺らぎを観測した. これらの結果から, volborthite の基底状態はギャップレスのスピン液体である事を明らかにした.

更に、4 K 以下、55 T までの磁化過程の測定から、volborthite のスピン液体状態において $H = 2.2, 4.3, 25.5, 46$ T の磁場下において磁化が増大する磁化ステップ現象を新たに発見した。興味深い事に、これらの磁化の増大は飽和磁化に対して、それぞれ $\sim 1/90, 1/45, 1/6, 1/3$ の値を避けるように生じており、磁化プラトーとは本質的に異なる現象を見出したと言う事が出来る。現在、この磁化ステップ現象は LR-RVB から SR-RVB への変化を観測したものと考えている。

今後の発展に向けて

今後の課題として最も重要な事は単結晶を育成する事である。本研究では測定は全て粉末試料に対して行われてきた。そのために磁性の異方性等の情報は実験的には決定する事が出来なかった。単結晶を用いた測定を行う事が出来れば更に詳細な磁性の情報を得る事が出来る。本研究においては単結晶を得るに至っていないが、将来的に単結晶を得るための方法について考えたい。



図 4.37 Cu メタル板上に析出した volborthite の試料。

本研究において試料の質が向上した事は、水熱条件下で反応を行う事により試料が一部溶融し、そこから成長が起こったためであると考えられる。この意味ではより長時間の水熱反応を行う事で単結晶の育成が可能で有ると期待される。実際に 190 °C、100 時間程度の長時間の水熱反応を行うと試料は一部分解し、CuO 等の不純物相が生成した。このような不純物相の生成は単結晶を育成する際には大きな問題とならない。沈殿反応で試料を合成する際に粒径を決定する重要な因子に反応に要する時間を上げる事が出来る。volborthite の沈殿は NaOH を滴下した瞬間に始まってしまう。従って、沈殿で得られる試料の粒径は小さい。そこで単結晶を得る一つの戦略として、沈殿に際して原料の供給を遅くするという方法を挙げる事が出来る。反応を遅くする事で、試料は時間をかけて粒成長をする事が出来る。volborthite の沈殿ではあらかじめ濃硫酸中に溶かしておいた CuO、V₂O₅ に NaOH を滴下する事で試料を得ていた。これでは反応が早すぎる。そこで、反応を遅らせるために原料に CuO の代わりに Cu メタル板を用いた。初めに、硫酸及び NaOH を適当な量で合わせて、沈殿が生成する pH=3.6 程度に調整した。そこに原料である Cu メタル板ともう一つの原料である V₂O₅ を入れ、オートクレーブを用いて水熱反応を行った。この反応の結果、原料の Cu イオンが溶液中に供給される速度が非常に遅くなり、図 4.37 に示したように Cu 板上に粒径の大きめな試料が析出した。現段階ではまだ物性測定に用いる事の出来る大きさの単結晶は育成出来ていないが、重要な事は Cu メタルを用いた遅い反応で

も volborthite を合成する事が出来るという事であり, 今後この方法を発展させる事により単結晶を育成できる可能性を期待させる. その他, 今後の課題となってしまうがいくつかの方針として電気化学的な手法によって結晶を析出させる事や水熱反応を温度勾配を付けた炉の中で行う事等を挙げる事が出来る.

Chapter 5

総括

5.1 本研究のまとめ

フラストレートした磁性体では理論的には様々な興味深い現象が予想されている。量子三角格子反強磁性体では基底状態は 120° 構造を有した長距離秩序であると考えられているが、最近接のみではなく多体交換相互作用が存在する場合には基底状態は RVB で記述されるスピン液体であると予想されている。また、古典スピン三角格子反強磁性体では、 120° 構造の基底状態に至る過程で、スピンの短距離秩序に関係した興味深い現象が予想されている。例えば、XY スピン系ではスピンに付随した自由度であるカイラリティが秩序化するカイラリティ秩序や、スピン配置が形成する量子渦が対を成す KT 転移といった現象を挙げる事が出来る。量子カゴメ格子反強磁性体は最もフラストレーションの効果が強く働くと考えられており、基底状態はスピンの大きさ、次元によらずスピン液体であると考えられている。このような豊かな理論的予想にも関わらず、現実の物質では乱れや 3 次元性の影響が強いため、理論的予想を実現する物質はこれまでほとんど知られていなかった。

そこで本研究では幾何学的フラストレーションが顕著に現れる舞台として、三角格子では Ag_2NiO_2 、 Ag_2MnO_2 を合成し、カゴメ格子反強磁性体では $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の試料を合成し、磁性を調べた。その結果、各物質においてフラストレーションが重要な役割を演じる以下の性質、現象を明らかにした。

$S = 1/2$ 三角格子 Ag_2NiO_2 においては、 Ni^{3+} のスピン配置に由来する軌道の自由度が T_s で軌道秩序をする事により失われた結果、スピン間の最近接相互作用は反強磁性と強磁性が共存する事が分かった。軌道の自由度が介在する事により、フラストレーションは解消され、 $T_N = 54 \text{ K}$ で反強磁性秩序を示す事を明らかにした。

$S = 2$ 古典三角格子の Ag_2MnO_2 では $T_c = 80 \text{ K}$ で相転移が生じ、何らかの磁気秩序が生じる。しかし、この磁気転移においてスピンは長距離秩序を示さず、 T_c 以下でも短距離秩序に留まる。現段階では 80 K の相転移において、一つの可能性としてスピンの z 成分が秩序化する z component order が生じているのではないかと期待している。一方で、 Ag_2MnO_2 は 1.4 K まで長距離秩序を示さず、短距離相関のみが広い温度域で発達し、 $T_g = 24 \text{ K}$ でスピングラス転移を示す事を明らかにした。本物質は乱れの無い古典三角格子系でスピングラスを示す稀な例であり、スピングラスの背後には強いフラストレーションが寄与していると考えられる。

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $S = 1/2$ のカゴメ格子反強磁性体である。高い 2 次元性を有する事に加え、相互作用の異方性もあまり大きくないため、現在知られているカゴメ格子反強磁性体の中でも最も理想的なモデル物質の一つである。理論的に $S = 1/2$ のカゴメ格子反強磁性体の基底状態は $J/20$ の大きさのギャップを有したスピン液体であると期待されている。

本研究において合成に改良を加えた結果、volborthite の高品質試料を作製する事に成功した。高品質試料に対する、磁化、比熱、NMR、 μSR 測定を行った。その結果、相互作用 J に対して $J/1500$ となる 60 mK までスピンギャップや長距離秩序を示唆する異常は観測されなかった。また、NMR、 μSR 測定の結果、volborthite では 1 K 以下で温度に依存せず、0 K まで持続するスピンの動的な揺らぎを観測した。これらの結果から、volborthite の基底状態はギャップレスのスピン液体である事を明らかにした。

更に、4 K 以下、55 T までの磁化過程の測定から、volborthite のスピン液体状態において $H = 2.2, 4.3, 25.5, 46$ T の磁場下において磁化が増大する磁化ステップ現象を新たに発見した。興味深い事に、これらの磁化の増大は飽和磁化に対して、それぞれ $\sim 1/90, 1/45, 1/6, 1/3$ の値を避けるように生じており、磁化プラトーとは本質的に異なる現象を見出したと言う事が出来る。

5.2 今後の展望

本研究で紹介した物質は今後も盛んに研究が展開されると考えられる。 Ag_2NiO_2 においては中性子回折を用いた結晶構造解析、磁気構造解析が行われている。また、 Ag_2MnO_2 においては非弾性散乱実験の詳細な解析が進行中である。また、より詳細な比熱測定や微視的プローブである NMR 実験等が行われる事により、80 K での隠れた秩序の詳細が明らかになってくると考えられる。 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に関しては、現在多くの実験が進行中である。例えば、スピンのダイナミクスを観測するための交流帯磁率測定、NMR 測定、中性子回折実験が行われている。また、精密な比熱測定が進行中である。今後の展開として、最も大切な事に単結晶の育成を挙げる事が出来る。単結晶において物性を測定する事で、磁気異方性に関する知見を得る事が出来る。また、単結晶を用いれば表面欠陥に起因するフリースピンはほぼ完全に消し去る事が出来ると予想されるため、帯磁率、比熱、NMR 測定においても本質的な情報を得る事が出来る。そうすることにより、より正確に基底状態のギャップレススピン液体状態の性質を明らかにする事が出来るだろう。

参考文献

- [1] S. Miyashita, and H. Shida *J. Phys. Soc. Jpn* **53**, 1145 (1984).
- [2] P.W. Anderson *Mat. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [3] H. Ueda, H.A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 047202 (2005).
- [4] M. Matsuda, H. Ueda, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, *Nature Phys.*, **3**, 397 (2007).
- [5] H. Ueda, J. Yamaura, H. Mitamura, T. Goto, H.A. Katori, H. Takagi, and Y. Ueda, *J. Mag. Mater.*, **310**, 1275 (2007).
- [6] R. Melzi, S. Aldrovandi, F. Tedoldi, and P. Carretta, *Phys. Rev. B*, **64**, 024409 (2001).
- [7] R. Nath, A.A. Tsirlin, H. Rosner, and C. Geibel, *Phys. Rev. B*, **78**, 064422 (2008).
- [8] A.P. Ramirez, *Handbook of Mag. Mater.*, **13**, 423 (2001).
- [9] W.B. Yelon, and D.E. Cox, *Phys. Rev. B*, **7**, 2024 (1973).
- [10] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier, and L. Pierre, *Phys. Rev. B*, **50**, 10048 (1994).
- [11] D.A. Huse, and V. Elser, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2531 (1988).
- [12] L. Capriotti, A.E. Trumper, and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3899 (1999).
- [13] W. LiMing, G. Misguich, P. Sindzingre, and C. Lhuillier, *Phys. Rev. B*, **62**, 6372 (2000).
- [14] O.I. Motrunich, *Phys. Rev. B*, **72**, 045105 (2005).
- [15] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 107001 (2003).
- [16] I. Shoji, *Prog. of Theo. Phys.*, **6**, 306 (1951).
- [17] B.G. Levi, *Phys. Today*, **2**, 16 (2007).
- [18] G. H. Wannier, *Eur. Phys. J. B*, **2**, 501 (1998)

- [19] N. Elstner, and A.P. Young, *Phys. Rev. B*, **50**, 6871 (1994)
- [20] P. Sindzingre, G. Misguich, C. Lhuillier, B. Bernu, C. Waldtmann, and H.-U. Everts, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2953 (2000)
- [21] 目片守, 足立公夫, 固体物理, **17**, 491 (1982).
- [22] G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **79**, 357 (1950)
- [23] K. Wada, and T. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn*, **52**, 1774 (1983)
- [24] H. Kawamura, and S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn*, **53**, 9 (1984)
- [25] S. Miyashita, and H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn*, **54**, 3385 (1985)
- [26] 長谷部泰一郎, 目片守, 物理学最前線, **26**, 127 (共立出版, 1990)
- [27] Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 177001 (2005)
- [28] S. Miyashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nature Physics*, **4**, 459 (2008)
- [29] A. Olariu, P. Mendels, F. Bert, B.G. Ueland, P. Schiffer, R.F. Berger, and R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 167203 (2006)
- [30] N. Kojima, K. Ito, I. Mogi, M. Takeda, G. Kido, Y. Nakagawa, M. Sakai, N. Kuroda, and Y. Nishina, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 4137 (1993)
- [31] Y. Ajiro, H. Kikuchi, S. Sugiyama, T. Nakashima, S. Shamoto, N. Nakayama, M. Kiyama, N. Yamamoto, and Y. Oka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 2268 (1988)
- [32] H. Kawamura, *J. Phys. Condens. Matter.*, **10**, 4707 (1998)
- [33] W. Zheng, J.O. Fjaerestad, R.R.P. Singh, R.H. McKenzie, and R. Coldea *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 057201 (2006)
- [34] M.P. Shores, E.A. Nytko, B.M. Bartlett, and G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 13462 (2005)
- [35] J.S. Helton, K. Matan, M.P. Shores, E.A. Nytko, B.M. Beartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D.G. Nocera, and Y.S. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 107204 (2007)
- [36] M.A.de Vries, K.V. Kamenev, W.A. Kockelmann, J. Sanchez-Benitez, and A. Harrison, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 157205 (2008)
- [37] F. Bert, S. Nakamae, F. Ladieu, D. L'Hôte, P. Bonville, F. Duc, J.C. Trombe, and P. Mendels, *Phys. Rev. B*, **76**, 132411 (2007)

- [38] A. Olariu, P. Mendels, F. Bert, F. Duc, J.C. Trombe, M.A.de Vries, and A. Harrison, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 087202 (2008)
- [39] P. Sindzingre, *arXiv*, 0707.4264v1, (2007)
- [40] M. Schreyer, and M. Jansen, *Angewandte Chemie*, **41**, 643 (2002)
- [41] F. Izumi, and T. Ikeda, *Materials Science Forum*, **321**, 198 (2000)
- [42] K. Andres, N.A. Kuebler, and M.B. Robin, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1747 (1966)
- [43] E. Chappel, M.D. Nunez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, and C. Darie, *Eur. Phys. J. B*, **17**, 615 (2000)
- [44] C. Darie, P. Bordet, S.de Brion, M. Holzapfel, O. Isnard, A. Lecchi, J.E. Lorenzo, and E. Suard, *Eur. Phys. J. B*, **43**, 159 (2005)
- [45] E. Chappel, M.D. Nunez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, and A. Sulpice, *Eur. Phys. J. B*, **17**, 609 (2000)
- [46] U. Wedig, P. Adler, J. Nuss, H. Modrow, and M. Jansen, *Solid State Sciences*, **8**, 753 (2006)
- [47] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87 (1959)
- [48] J. Sugiyama, Y. Ikeda, K. Mukai, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, G.D. Morris, K.H. Chow, H. Yoshida, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B*, **73**, 224437 (2006)
- [49] H. Nozaki, J. Sugiyama, M. Janoschek, B. Roessli, V. Pomjakushin, L. Keller, H. Yoshida, and Z. Hiroi, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **20**, 104236 (2008)
- [50] P.J. Baker, T. Lancaster, S.J. Blundell, M.L. Brooks, W. Hayes, D. Prabhakaran, and F.L. Pratt, *Phys. Rev. B*, **72**, 104414 (2006)
- [51] P.J. Baker, T. Lancaster, S.J. Blundell, M.L. Brooks, W. Hayes, D. Prabhakaran, and F.L. Pratt *Physica B*, **374**, 47 (2006)
- [52] Y. Ishikawa, and Y. Noda, *AIP, Conf. Proc.*, **24**, 145 (1975)
- [53] Y. Noda, and Y. Ishikawa *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**, 690 (1976)
- [54] S. Ahlert, and M. Jansen, Ph.D. thesis Stuttgart, (2004)
- [55] K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Solid State Chem.*, **127**, 109 (1996)
- [56] M.J.P. Gingras, C.V. Stager, N.P. Raju, B.D. Gaulin, and J.E. Greedan, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 947 (1997)
- [57] J.E. Greedan, M. Sato, X. Yan, and F.S. Razavi, *Solid State Commun.*, **59**, 895 (1986)
- [58] J.S. Gardner, B.D. Gaulin, S.-H. Lee, C. Broholm, N.P. Raju, and J.E. Greedan, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 211 (1999)

- [59] K. Miyoshi, Y. Nishimura, K. Honda, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 3517 (2000)
- [60] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, *Phys. Rev. B*, **64**, 104419 (2001)
- [61] T.J. Sato, S.-H. Lee, T. Katsufuji, M. Masaki, S. Park, J.R.D. Copley, and H. Takagi, *Phys. Rev. B*, **68**, 014432 (2003)
- [62] D.H. Lee, J.D. Joannopoulos, J.W. Negel, and D.P. Landau, *Phys. Rev. B*, **33**, 450 (1984)
- [63] J.-H. Park, S. Onoda, N. Nagaosa, and J.H. Han, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 167202 (2008)
- [64] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, and Y. Maeno, *Science*, **309**, 1697 (2005)
- [65] D. Vaknin, D. Davidov, G.J. Nieuwenhuys, F.R. Hoekstra, G.E. Barberis, and J.A. Mydosh, *Physica B*, **108**, 765 (1981)
- [66] C.A.M. Mulder, A.J.van Duynveldt, and J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, **25**, 515 (1982)
- [67] M. Alba, J. Hammann, C. Jacobini, and C. Pappa, *Phys. Lett. A*, **89**, 423 (1982)
- [68] M. Onoda, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **20**, 145205 (2008)
- [69] K. Sugiyama, and M. Date, *J. Magn. Mag. Mater.*, **90**, 461 (1990)
- [70] K. Sugiyama, T. Inoue, K. Oda, T. Kumada, N. Sato, T. Komatsubara, A. Yamagishi, and M. Date, *Physica B*, **201**, 227 (1994)
- [71] Z. Hiroi, M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 3377 (2001)
- [72] A. Fukaya, Y. Fudamoto, I.M. Gat, T. Ito, M.I. Larkin, A.T. Savici, Y.J. Uemura, P.P. Kyriakou, G.M. Luke, M.T. Rovers, K.M. Kojima, A. Keren, M. Hanawa, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 207603 (2003)
- [73] F. Bert, D. Bono, P. Mendels, F. Ladieu, F. Duc, J.-C. Trombe, and P. Millet, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 087203 (2005)
- [74] J.C. Bonner, and M.E. Fisher, *Phys. Rev.*, **135**, A640 (1964)
- [75] T. Yavors'kii, W. Apel, and H.-U. Everts, *Phys. Rev. B*, **76**, 064430 (2007)
- [76] Z. Hiroi, H. Yoshida, Y. Okamoto, and M. Takigawa, arXiv:0810.4202v1 (2008)
- [77] M. Yoshida and M. Takigawa, private communication
- [78] Y.K. Tsui, C.A. Burns, J. Snyder, and P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3532 (1999)

- [79] C. Guillemin, *Compt. Rendus*, **240**, 2331 (1955)
- [80] C. Guillemin, *Compt. Rendus Acad. Sc. Paris D*, **282**, 803 (1976)
- [81] Y. Okamoto, H. Yoshida, and Z. Hiroi, to be published J. Phys. Soc. Jpn.
- [82] Y. Okamoto, M. Nohara, H.A. Katori, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 137207 (2007)
- [83] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B*, **73**, 094415 (2006)
- [84] A.P. Ramirez, B. Hessen, and M. Winklemann, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2957 (2000)
- [85] V. Fritsch, J. Hamberger, N. Büttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, and V. Tsurkan, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 116401 (2004)
- [86] V.P.W. Anderson, *Science*, **235**, 1196 (1987)
- [87] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B*, **55**, 14129 (1997)
- [88] J.R.L. de Almeida, and D.J. Thoulouse, *J. Phys.*, **A11**, 983 (1978)
- [89] M. Gabay, and G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 201 (1981)

謝辞

修士・博士課程の5年間の研究生生活において、多くの方々にご指導を頂きまして、ここに博士論文をまとめる事が出来ました。

本研究を行うにあたり、広井善二教授には実験の方針、測定結果の解釈、論文作成に至るまで丁寧に指導して頂きました。広井先生が研究室に作る自由な気風があったからこそ、私は自分らしい研究を出来たのではないかと思います。自由である事は時に辛く感じる事もありますが、先生は常に陰から細やかなご配慮を下さり伸び伸びと研究をさせて下さいました。この5年間で学んだ事を忘れずにこれからの研究に生かしていきたいと考えています。この場を借りて心から感謝の気持ちを申し上げます。また、今後の研究活動におきましてもご指導ご鞭撻を下さいますよう、何卒宜しくお願い申し上げます。

助教の岡本佳比古博士には私と同じくフラストレート磁性体を研究しておられる事もあり、多くの議論をして頂きました。岡本さんとの議論が無ければ理解が進まない事が多々ありました。ありがとうございました。山浦淳一博士には低次元磁性や結晶構造に関するご指導を頂きました。山浦さんの鋭い洞察力をいつか身に付けられるように励みたいと思います。ここに感謝致します。村岡祐治岡山大学准教授には修士課程の2年間に渡りきめ細かくご指導して頂きました。村岡さんから学んだ合成スタイルが現在、そしてこれからの私の基本スタイルであります。ありがとうございました。

村松孝樹博士、田久保直子博士には日常の研究生生活の中でお世話になりました。特に村松博士には分からない事を良く教えて頂きました。ありがとうございました。2年間に渡りお世話になりました米沢茂樹博士には研究を行う上で和の心がいかに大切かを教えて頂きました。氏から頂いた、ついで心が大切というお言葉を胸に今後の研究生生活に精進したいと考えております。ありがとうございました。研究室の同志である善積大祐氏、鶴巻厚氏、長尾洋平氏、吉田徹氏、西尾敦氏、小楠寛貴氏、塚本優人氏には公私に渡り大変お世話になりました。ご迷惑をお掛けする事も多かった私を温かく盛り上げて下さいました。良い仲間恵まれて幸せでした。この場を借りて深く感謝いたします。

秘書の中下真由美さんにはサイエンスの対極に位置する、言葉にならない気持ちや目に見えない存在についてご指導して頂きました。見えてるのに気付いてないだけですよと言うお言葉はこれからの研究生生活、また私生活において訓とすべしと認識しております。ありがとうございます。秘書の吉沢泉子さんには、3年半に渡りお世話になりました。絶え間なく微笑みかけて頂き研究生生活を励まして下さいました。時折、微笑み越しに垣間見える鋭い眼光に人生の深さを教えられました。ありがとうございました。

上田研究室の皆様にも大変お世話になりました。上田寛教授には雑誌会等を通じて、経験に基づいた有益な助言を頂きました。感謝致します。いつの日か、上田先生に認められるようなバナジウム化合物を合成出来たらと考えています。その時は、またご指導下さいますようお願い申し上げます。

上田研助手の植田浩明博士には合成に関し、様々な助言を頂きました。また、科学に対する幅広い欲求を感じ取らせて頂きました。今後の参考にさせて頂きたいと思います。ありがとうございました。技官の磯部正彦博士、山内徹さん、木内陽子さんには合成、測定、分析において助言を頂きました。上田研に3氏が居て下さる安心感に何度となく救われました。大変感謝いたします。上田研究室を卒業された中島智彦博士には公私にわたりお世話になりました。どんなにザワついた状況でも氏は冷静を装って乗り切られていました。そのような立ち居振る舞いを参考にさせて頂くと共に、この場において感謝させて頂きます。また現在研究室に在籍されている山崎悟志氏、長谷川邦洋氏、馬場拓行氏、沼承子氏にお世話になりました。感謝致します。

Max-Planck 研究所の Martin Jansen 教授には大変お世話になりました。3ヶ月という短い期間でしたが、Max-Planck 研究所で過ごした時間は研究生活において非常に貴重なものとなりました。お忙しい中、度々行って頂きました研究相談では多くの化学的な考え方や合成手法を教えてくださいました。深く感謝いたします。また同研究所の Christian Oberndorfer 准教授には共に考え、悩みながら日々の研究を指導して頂きました。氏の研究に打ち込む真摯な姿勢には少なからず感動を覚えました。ありがとうございました。

Ag_2MO_2 の実験では名古屋大学の澤博教授、日本原子力研究開発機構の松田雅昌博士、Virginia 大学の S.-H. Lee 教授、豊田中央研究所の杉山純博士、SPring8 の江口律子博士、辛埴教授にお世話になりました。ありがとうございました。volborthite の研究を共同で行って頂きました。東京大学物性研究所の徳永将史准教授、田山孝助教、榊原俊郎教授、松雄晶技官、鳴海康雄助教、金道浩一教授、吉田誠助教、瀧川仁教授には深い感謝を申し上げます。また、博士論文をご審査して下さいました。上田寛教授、高木英典教授、瀧川仁教授、三尾典克准教授、広井善二教授には大変貴重なご意見を頂きました。この場をお借りして深く感謝致します。

最後になりますが長い研究生活を支えて頂きました家族の方々に深く感謝致します。本当にありがとう。