東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成22年度
修士論文

Znをドープした2次元量子スピン系$SrCu_2(BO_3)_2$のNMR

2011年1月25日提出
指導教員：瀧川仁 教授

47-096023 : 古林　宏之

Contents

第 1 章　序論 **1**
1.1　はじめに 1
1.2　何故不純物をドープするのか 2
1.3　一次元反強磁性スピン鎖 3
1.3.1　$S = 1$ の一次元反強磁性スピン鎖 3
1.3.2　$S = 1/2$ の一次元反強磁性スピン鎖 7
1.3.3　$S = 1/2$ の一次元反強磁性スピン鎖 (格子と相関がある場合) 10
1.4　$SrCu_2(BO_3)_2$ の基本物性 15
1.5　不純物ドープ $SrCu_2(BO_3)_2$ の先行研究 17
1.6　本研究の目的 20

第 2 章　試料育成と評価 **21**
2.1　溶媒移動型浮遊帯域溶融法 (TSFZ 法) 21
2.2　単結晶育成の手順 22
2.2.1　多結晶の作製 22
2.2.2　多結晶棒の作製 23
2.2.3　ソルベントの作製 25
2.3　単結晶育成 25
2.4　試料評価 28
2.4.1　粉末 X 線回折 (XRD) 28
2.4.2　誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) 29
2.5　試料加工 29

第 3 章　物性測定方法 **31**
3.1　磁化測定 31
3.1.1　測定原理 31
3.1.2　測定方法 34
3.2　核磁気共鳴法 (NMR) 34
3.2.1　共鳴原理 35
3.2.2　超微細相互作用 36

3.2.3 核磁気緩和 37
3.2.4 測定方法 39
3.2.5 実験装置 40

第 4 章 結果と考察 **42**
4.1 磁化測定 42
4.2 NMR 43

第 5 章 まとめ **53**

謝辞 **54**

参考文献 **57**

List of Figures

1.1 量子スピン系に不純物をドープする理由 2
1.2 Haldane 鎖の基底状態の概念図 4
1.3 $S = 1$ 反強磁性ハイゼンベルグ模型の励起エネルギーギャップ [3] 5
1.4 Y_2BaNiO_5 に不純物をドープした様子 5
1.5 左）$Y_2BaNi_xMg_{1-x}O_5$ の ^{89}Y-NMR の測定結果 [6]　右）Y_2BaNiO_5 の結晶構造 6
1.6 左）1 番シグナルのシフトの温度依存性 [6]　中）各シグナルのシフト位置　右）相関長の実験値（△）と理論値（■）の比較 7
1.7 S=1/2 の一次元反強磁性スピン鎖の不純物効果の局所磁化率の理論値 [7] . 8
1.8 左）理論計算から期待される NMR スペクトル　右）^{63}Cu-NMR スペクトル (H//a), 内挿図は $SrCu_2O_3$ の結晶構造 [9] 9
1.9 左）^{63}Cu-NMR スペクトル (H//c)　右）H_0 の温度依存性, 内挿図はスペクトルの積分強度（□は鎖長さ 900 サイトで計算した場合の理論値, ■は実験値）[9] 10
1.10 スピンパイエルス転移の概念図 10
1.11 スピン励起スペクトル**??** 11
1.12 左)$CuGeO_3$ の原子置換による磁気鎖切断の様子　右）不純物をドープした $CuGeO_3$ 系の組成・温度磁気相図 [13] 12
1.13 $CuGe_{1-x}Si_xO_3$ の Cu-NQR スペクトル [14] 13
1.14 (a)$CuGe_{1-x}Si_xO_3$ の Cu-NQR スペクトルの各共鳴線ごとの積分強度の組成依存性, 実線 (破線) は一次（二次）近接までを考慮したモデル計算の結果 (b) 共鳴線のの全積分強度, 置換量 $x = 0$ の時の値をを強度 1 として規格化してある. [14] 14
1.15 NMR の結果か羅想定される Si を置換した $CuGeO_3$ の磁気構造 14
1.16 $CuGe_{1-x}Si_xO_3$ における Cu 核の $1/T_1T$ 温度依存性 [14] 15
1.17 $SrCu_2(BO_3)_2$ の結晶構造 16
1.18 $SrCu_2(BO_3)_2$ 磁化過程と各プラトーにおける磁気構造 [18] 17
1.19 $T = 2$ K. における $SrCu_2(BO_3)_2$ の中性子散乱データ.(a),(c) は不純物の入っていない試料, (b),(d) は不純物として Mg イオンをドープした試料. 磁場はそれぞれ、$H = 0$ T, 7 T.[19] 18

1.20 (b),(d) は $H = 0$ T, 7 T の非弾性中性子散乱のデータ. これらのデータは $H = 1$ から $H = 3$ までを L に沿って積分したものである. (a),(c) は, $J = 76.8$K, $J_1/J_2 = 0.62$ としたときの数値計算値である.[19] 18
1.21 $T = 2$K において, 0.6 から 1.0meV までを積分することで得た $\boldsymbol{Q}$ 依存性. [19] 19
1.22 非弾性中性子散乱による triplet 励起の lifetime の温度依存性 (左)[19]. 及び強度の温度依存性 (左)[21]. 20

2.1 溶媒移動型浮遊帯域溶融法による単結晶育成 21
2.2 多結晶作成時における仮焼きと本焼きの温度プログラム 23
2.3 多結晶棒を静水加圧している様子 24
2.4 多結晶棒 (受け棒用) を Pt ワイヤーで吊るした様子 25
2.5 FZ 炉に多結晶棒をセットした様子 26
2.6 溶融帯が安定した状態 27
2.7 Zn を 0.16%ドープした $SrCu_2(BO_3)_2$ の単結晶 27
2.8 ダイヤモンドカッターで試料を切断するために蝋で固めた写真 30

3.1 SQUID 磁束計 32
3.2 SQUID 磁束計原理図 33
3.3 MPMS SQUID 測定原理 33
3.4 MPMS 試料セット方法 34
3.5 スピン-格子緩和におけるエネルギー系の概念図 37
3.6 スピンエコー法の原理 40
3.7 NMR 装置のブロックダイヤグラム 41

4.1 $SrCu_{2-x}Zn_x(BO_3)_2$ の磁化率 (左) 及び磁化過程（右） 43
4.2 $SrCu_{2-x}Zn_x(BO_3)_2$ の ^{11}B-NMR スペクトル. 内挿図は想定される不純物周辺の磁気構造 44
4.3 $\nu = 87.127$MHz における $1/T_1$, $1/T_2$ の温度依存性 45
4.4 $SrCu_2(BO_3)_2$ 格子モデルにおける不純物周辺の Cu モーメントの理論値. 左図で示したサイト番号に従って, 中, 右図にモーメントの大きさが計算されている. 中図は Zn 周辺 15 サイトまで, 右図は 31 サイトまで考慮にいれて計算したもの. 横軸 α はシャストリーサザーランド格子を示すハイゼンベルグハミルトニアン $\mathcal{H} = J_1 \sum_{diagonals} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + J_2 \sum_{square} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$ における J_1 と J_2 の比, $\alpha = J_2/J_1$. [22] 47
4.5 $SrCu_2(BO_3)_2$ 格子モデルにおいて $\alpha = J_2/J_1 = 0.67$ の場合の不純物周辺の Cu スピンの理論値. 全てのスピンを足し合わせると $S_z^{tot} = 1/2$ になっている [23]. 48

4.6 $SrCu_2(BO_3)_2$ の不純物周辺にある B が感じている内部磁場の理論値と実験値の比較. 上段が理論値. 不純物と同じ $CuBO_3$ 面における B の内部磁場を橙で, その上（下）の面のものを緑（紫）で示した. アルファベットは同図中にしめした B サイトに対応し添字↑, (↓) はそのサイトの上（下）にあるサイトを示す. 中段, 下段はそれぞれ各 Zn 濃度における実験値. 49
4.7 理論値との比較によって新たに指定されたサイトの ^{11}B-NMR スペクトルにおけるセンターラインの位置 49
4.8 四極子分裂幅の比較. 観測される 3 本のラインについて, 赤は高周波側と中央のライン, 青は低周波側と中央ラインの分裂幅を示す. 添字のあるプロットは Fig.4.6 中のサイト番号に相当する. 50
4.9 実験的に決定された $SrCu_2(BO_3)_2$ の不純物周辺のスピン構造. 黒（白）丸は外場と平行（反平行）に向いたスピンを示す. また, 円の面積はスピンの大きさを示す. 52
4.10 $SrCu_2(BO_3)_2$ における不純物周辺の Cu スピン構造の理論計算値と実験値の比較. 上段は $\alpha = 0.67$ における Capponi らによる理論値 (Fig.4.4,[23]). 下段は, 本研究に決定された実験値. 数字は同図中に示したサイト番号に対応する. 52

第1章　序論

1.1　はじめに

磁石の存在は古代ギリシア時代に既に知られていた. 古代ギリシアの哲学者プラトンは自らの書「イオン」にて“マグネシアの石”として磁石について言及している. 他に諸説存在するが, この“マグネシアの石”が英語で磁石を指すマグネット語源であるとされている. 磁石の歴史は我々の生きる文明社会の歴史でもある. 11 世紀, 中国において磁石を用いた方角を知る装置「羅針盤」が発明される. これによって人類は方角を知る術を身につける. 羅針盤はやがて欧州に伝来し, これを用いて航海術が発達する. 大航海時代の幕開けである. もし羅針盤の発明が遅れていたら今の世界の描像は大きく異なっていたかもしれない.

時は流れて 20 世紀. 理学と工学が台頭し, 物質社会が隆盛を始める. それを下支えしたのが, 磁石の存在といっても過言ではない. 磁石は我々の周りに溢れる様々なものに利用されている. 今, 私がこの論文を執筆している机を見渡しても, スピーカー, HDD, プリンタと挙げ始めたらきりがない. 今や, 我々の生活と磁石は切り離せない関係となっている. 20 世紀は多くの人々が磁石により大きな利便性を求め, 研究を進めた時代でもある. 次々と, より強力な, より安価な磁石が発明され, それによって磁石の汎用性が拡大し, 利用対象の小型化が進んだ. そして研究の中心は日本であった.

その発端は 1917 年に東北帝国大学の本多光太郎と高木弘によって発明された KS 鋼である. KS 鋼はコバルト・タングステン・クロム・炭素を含む鉄の合金である. それまでの 3 倍の保持力を持ち, 当時の世界最強磁石として脚光を浴びる. 日本の磁石開発の礎となった. 1930 年代に日本の東京工業大学の加藤与五郎と武井武によってフェライト磁石が発明される. フェライト磁石とは, 酸化鉄に微量のバリウムなどを混ぜることで磁力を向上させた永久磁石である. 比較的強い磁性を持ちながら安価なため, 発明以降今日に至まで, 様々な場所で利用されている.

ところで, 室温単体で磁石の性質を示すのは, 3d 遷移元素の鉄, コバルト, ニッケルのみである. かつての磁石開発はこの 3 元素を中心として発展して来たが, 1967 年のサマリウム・コバルト磁石の登場によってその系譜の変更を余儀なくされる. 世界初の希土類磁石の登場である. コバルトに希土類元素サマリウムを添加することで, より強大な磁力を実

現させることに成功した. そして, 現在世界最強の磁力を持つ永久磁石が, 1982 年に住友特殊金属の佐川眞人らによって発明された, ネオジム磁石である. これも希土類磁石の一つである. ネオジム磁石は希土類ネオジム, 鉄, ホウ素を主成分としており, さらに微量の希土類元素ジスプロシウムを添加することで保持力が向上する. ネオジム磁石は小さくても大きな磁力を発揮するため, HDD や携帯電話などの小型化に一躍を買っている.

さて, 私たちが一般的に磁石と呼ぶ物質はマクロ的に見てその物質が磁性をもつが故にそう呼んでいる. しかし, ミクロ的に見ると物質を構成するある特定の原子が磁性をもっている. マクロな磁化はそれらの足しあわせとして現れている. その物質の磁性ががどのような機構でまた, どのようなミクロな磁化の足し合わされて構成されているかを知るためには, ミクロな視点で物質を見る必要がある. それは, フラストレーションなどによって磁気状態が自明に決まらない場合には特に重要な視点となる. また, 物質が持っている性質を取り出すためにも必要な視点である. そのミクロな目の代表としてあげられるのが NMR という手法である. 私は NMR を用いて不純物として Zn をドープした 2 次元量子スピン系 $SrCu_2(BO_3)_2$ の研究を行った.

1.2 何故不純物をドープするのか

量子スピン系に不純物をドープする目的は, 不純物によって誘起された構造をミクロスコピックに直接観測することで, 系本来の情報を得ようという処にある. 量子スピン系の基底状態の多くは, 量子揺らぎの効果により実験的に直接捉えることが難しい. そこで, Fig.1.1 のように不純物を導入すると, そこで系の相関が切れ, 切れた端には系の情報を反映した端構造が出現することがある. 端構造が出現すると, 実験的に物性を観測しやすくなる. また, 端構造は系の情報を反映しているので, 詳しく調査することにより不純物ドープ前には得にくかった系本来の情報を得ることが可能になる.

Fig. 1.1: 量子スピン系に不純物をドープする理由

1.3 一次元反強磁性スピン鎖

私が本研究で取り扱う $SrCu_2(BO_3)_2$ は２次元量子スピン系であるが, 過去に２次元量子スピン系における不純物をドープした研究は殆ど行われていない．しかし，１次元系については既にいくつか研究が行われいる．代表物質として S=1 の一次元反強磁性鎖である Y_2BaNiO_5, S=1/2 の一次元反強磁性鎖である $SrCu_2O_3$, スピンの自由度と格子が結合している $S = 1/2$ の一次元反強磁性鎖である $GuGeO_3$ が挙げられる．本研究の本論である $SrCu_2(BO_3)_2$ の序論として, これら３つの物質について, 過去に量子スピン系における不純物効果がどのように研究されてきたのかを振り返る.

1.3.1 $S = 1$ の一次元反強磁性スピン鎖

$S = 1$ の一次元反強磁性スピン鎖は Haldane 鎖と呼ばれる．これは, F.D.M.Haldane が S が半奇数の場合の基底状態は $S = 1/2$ の場合と同じだが, S が整数の場合はそれと全く異なる基底状態が実現すると予言したことによるものである [1]. $S = 1/2$ の一次元反強磁性ハイゼンベルグ模型では, 基底状態と励起状態との間にエネルギーギャップが存在しないことが知られている. 相転移の普遍性に基づけば, 系の基本的な性質は空間次元と系の対称性のみによるため, 基底状態の性質は S によらず $S = 1/2$ の場合と基本的に同じはずであると考えられていた. そのため, この Haldene の予想は大きな衝撃を与えた. Haldane は S が整数の場合の基底状態として, 1. 磁気的長距離秩序を持たず, 基底状態ではスピンの相関関数が指数関数的に減少する. 2. 励起状態と基底状態との間に有限のエネルギーギャップが存在する. という２点を予想した.

では, $S = 1$ の場合どのような物理描像をとるのであろうか. 一次元ハイゼンベルグスピン系のハミルトニアンは,

$$\mathscr{H} = J \sum_i \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_{i+1} \tag{1.1}$$

と記述されるが, 今回のケースではこのハミルトニアンを解くことができない．そこで, Affleck-Kennedy-Lieb-Tasaki は VBS 状態を基底状態にもつ $S = 1$ のスピン模型 (AKLT 模型) として以下のようなハミルトニアンを提案した [2].

$$\mathscr{H} = J \sum_i P_2(\boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_{i+1}) \tag{1.2}$$

ここで, $P_2(\boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_{i+1})$ は大きさ２のスピン空間に対する射影演算子であり, 2 個の $S = 1$ を大きさ２の合成と考えると,

$$|\boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_{i+1}| = \left\{ \begin{array}{c} 2 \\ 1 \\ 0 \end{array} \right\} \text{のとき}, \qquad \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_{i+1} \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ -1 \\ 2 \end{array} \right\} \tag{1.3}$$

なので, 射影演算子は,

$$P_2(\boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_{i+1}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_{i+1} + \frac{1}{6}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_{i+1})^2 + \frac{1}{3} \tag{1.4}$$

と表される. AKLT モデルは通常のスピン内積の項に 2 乗の項が加わった模型である. 隣接する 2 スピンの合成スピンの大きさが 2 の状態を全く含まない状態を作れば, その状態のエネルギー期待値は 0 であり, 射影演算子の期待値は負にならないため, この状態が AKLT 模型の基底状態となる.

この状態は, Fig.1.2 のように一個の $S = 1$ スピンを仮想的な 2 個の $S = 1/2$ の合成スピンと考え, その $S = 1/2$ スピンが隣同士でシングレットを組んだ状態である.

Fig. 1.2: Haldane 鎖の基底状態の概念図

Haldane の予想は理論的に, Nightingale と Blöte[3] によって確証されている. 彼らはモンテカルロ法によって $S = 1$ 反強磁性ハイゼンベルグ模型の励起エネルギーを計算した. その結果が Fig.1.3 である. 彼らは最大 32 個の有限系の結果を用いて無限系でも励起エネルギーギャップが有限に残ることを証明した. そのエネルギーギャップは $0.41J$ と評価している. さらに, 野村 [4] は相関関数 $C(r)$ が距離 r と共に

$$C(r) \sim \frac{(-1)^r}{r^{1/2}} exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \tag{1.5}$$

で減衰する事を示している. また相関長は $\xi = 6.25$ であると評価している.

Y_2BaNiO_5

$S = 1$ の例として Y_2BaNiO_5 をあげる. Y_2BaNiO_5 は $S = 1$ のスピンを持つ Ni^{2+} イオンが a 軸方向に一次元的に配列した構造を持つ. 鎖内の相互作用 J は $J/k_B = 280$ K, 鎖間相互作用との比は $|J'/J| = 4 \times 10^{-4}$ であり, 非常に一次元性が強い. さらに, シングルイオン異方性

Fig. 1.3: $S = 1$ 反強磁性ハイゼンベルグ模型の励起エネルギーギャップ [3]

は $D = 0.039J$ と非常に小さく, 理想的なハイゼンベルグ模型に近い. そのため, Y_2BaNiO_5 は理想的な Haldane 鎖を有する物質といえる [5].

さて, ここで不純物を Haldane 鎖にドープした場合を考える. 理論的に提唱されている Haldane 鎖の基底状態が実現されているのであれば, 一次元鎖を切った時に, 鎖端にシングレットを組めずに残ってしまう $S = 1/2$ のスピン自由度が現れることが期待される. さらに, 野村が行った理論計算に従うならば, 鎖端から 6 サイト程度で指数関数的に減衰するスタッガードモーメントが出現するはずである.

Fig. 1.4: Y_2BaNiO_5 に不純物をドープした様子

Tedoldi らは, 不純物として非磁性である Mg を Ni サイトに置換した NMR 測定を行った [6]. 測定した Y 核は隣接 Ni 鎖内の 2 つの近接 Ni スピンと結合しているため, Y 核が感じているトランスファードハイパーファイン相互作用は, それぞれのスピンを $\boldsymbol{S}_1, \boldsymbol{S}_2$ とす

ると,

$$\mathscr{H} = A(\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2) \tag{1.6}$$

と記述される. A はカップリングコンスタントで, $A = 0.13T/k_B$ である. Fig.1.5 の図が ^{89}Y-NMR スペクトルである. 中央のラインは, 不純物からの影響を受けていない ^{89}Y 核からのシグナルである. 図中の 1 で番号付けされたラインは中央のラインから最もシフトしているラインなので, 感じている磁場が最も大きい. よって, 不純物の隣の ^{89}Y 核からのシグナルであると指定できる. そして, 2, 3 と番号が増えるに連れ不純物から離れる. 温度を下げていくと徐々にラインが増えてゆき, 100 K で不純物から 6 サイト離れたシグナルまで確認出来る.

Fig. 1.5: 左）$Y_2BaNi_xMg_{1-x}O_5$ の ^{89}Y-NMR の測定結果 [6]　右）Y_2BaNiO_5 の結晶構造

ここで, Fig.1.6 の左図に 1 番シグナルのシフトの温度依存性を示す. 図中の実線 $\Delta(p_1)$ は, $S = 1/2$ としたときのキュリー則,

$$\Delta(p_1) = A\frac{g\mu_B S(S+1)}{3k_B T}H_0 \tag{1.7}$$

に乗っており, $S = 1$ のチェーンであるのにも関わらず, $S = 1/2$ が誘起されているのが確認出来る. この結果は, AKLT 模型モデルを再現した結果であると言える. さらに, Fig.1.6 の中図に示した, 各シグナル (I で番号付けされている) のシフト位置は,

$$|[\Delta(P_l)](T)| = |[\Delta(P_1)](T)|e^{-(l-1)/\xi(T)} \tag{1.8}$$

と記述され, 指数関数的に減少しており, 理論を再現している. さらに, 相関長の温度依存性についても理論値を再現しており（Fig.1.6 の右図）, この研究結果はハイゼンベルグ模型を実験的に証明した結果であるといえる.

Fig. 1.6: 左）1 番シグナルのシフトの温度依存性 [6]　中）各シグナルのシフト位置　右）相関長の実験値（△）と理論値（■）の比較

1.3.2　$S = 1/2$ の一次元反強磁性スピン鎖

$S = 1/2$ 一次元反強磁性スピン鎖の不純物効果における理論計算はモンテカルロ法を用いて, Eggert と Affleck によってなされている [7]. この系においては一様磁場によって鎖端付近にスタッガードモーメントが誘起されるのだが, その特徴として, 不純物のすぐ隣のサイトで最も大きなモーメントが立つのではなく, 少し離れたところに最大値を持つことが挙げられる. また, 50 サイト程度に及ぶ長い相関長も特徴的である. 不純物近傍のモーメントは全てのサイトで一様に立ち上がる Uniform Part とそれ以外の不純物を起点にスタッガード的に立ち上がっている Altemating Part の足し合わせで記述される.

$$\chi(l) = \chi_u(l) + (-1)^l \chi_{alt}(l) \tag{1.9}$$

ここで, Altemating Part は,

$$\chi_{alt}(l) = \frac{aJ}{v} \frac{l}{\sqrt{(v/\pi T) sinh(2\pi T l/v)}} \tag{1.10}$$

と記述され, モーメントの最大値は $\chi^{alt}_{max} = 0.137\sqrt{J/T}$, そのときの不純物からの距離は $l_{max} = 0.48J/T$ と算出されている.

Fig. 1.7: S=1/2 の一次元反強磁性スピン鎖の不純物効果の局所磁化率の理論値 [7]

$SrCu_2O_3$

$SrCu_2O_3$ は $S = 1/2$ をもつ Cu イオンが磁性を担い, スピン 1/2 の一次元ハイゼンベルグモデルで記述される. この物質の NMR 測定は瀧川らによって行われている [9]. 鎖内交換相互作用は $J = 2200 \pm 200$ K であり, $T_N = 5$ K で三次元オーダーする. 理論計算の結果から, NMR シフト K_i は,

$$\begin{aligned} K_i &= (\gamma_e/\gamma_n)\sum_l A_z^{i-l}\chi(l)/J \\ &\sim (\gamma_e/\gamma_n)[A_z(0)\chi_u + A_z\chi_{alt}(i)]/J \end{aligned} \tag{1.11}$$

と記述される. ここで, $\gamma_n(\gamma_e)$ は核（電子）磁気回転比であり, $A(q) = \sum_l A^l e^{iql}$ は超微細結合定数のフーリエ成分, z は磁場方向を示す. その計算結果が Fig.1.8 の左図である. 相関長が長いため, Y_2BaNiO_5 のスペクトルのように一原子毎のスペクトルが見えず, 連続的に構造をもったスペクトルになっている. また, 裾に肩を持つような特徴的な構造を有する.

Fig. 1.8: 左）理論計算から期待される NMR スペクトル　右）^{63}Cu-NMR スペクトル (H//a), 内挿図は $SrCu_2O_3$ の結晶構造 [9]

Fig.1.8 の右図に a 軸方向, つまり Cu チェーンに対して垂直方向に磁場をかけた時の ^{63}Cu-NMR スペクトルを示す. このスペクトルの形は理論計算をよく再現していることがわかる. c 軸方向に磁場をかけた場合, ^{63}Cu-NMR スペクトルは Fig.1.9 右図のようになる. ここで, スペクトル端の 2 つの極値間の幅を ΔH とする. 各軸方向に磁場を印加した際の ΔH の異方性比は,

$$\Delta H_a : \Delta H_b : \Delta H_c = 1 : 1.16 \pm 0.03 : 3.73 \pm 0.04 \tag{1.12}$$

である. さらに T_1 から計算される超微細結合定数の異方性比は,

$$|A_a(\pi)| : |A_b(\pi)| : |A_c(\pi)| = 1 : 1.12 \pm 0.03 : 3.34 \pm 0.04 \tag{1.13}$$

であり, ΔH の異方性比とよく一致している. これは, このブロードな構造はスタッガードモーメントの寄与からのものであることを示唆している. また, 線幅 ΔH に $1/\sqrt{T}$ 依存性があることや, スペクトルの積分強度に $1/T$ 依存性があることも, 理論計算の結果と一致している. つまり, この実験結果は理論計算を裏付ける証拠となっている. 積分強度の J/T 依存性のグラフの実験値傾きが鎖長 900 サイトの場合の 1/2 になっていることから, この研究で用いた試料の平均鎖長が 1800 サイト程度であることがわかった.

Fig. 1.9: 左）^{63}Cu-NMR スペクトル (H//c)　右）H_0 の温度依存性, 内挿図はスペクトルの積分強度（□は鎖長さ 900 サイトで計算した場合の理論値, ■は実験値）[9]

1.3.3 S = 1/2 の一次元反強磁性スピン鎖 (格子と相関がある場合)

反強磁性相互作用で結合した S = 1/2 一次元ハイゼンベルグスピン鎖は, 強い量子揺らぎのため長距離秩序を示さず絶対零度まで常磁性のままである. しかしスピンが 3 次元の格子の自由度と結合している場合には, 有限温度で相転移が起こる場合がある. 低温になると自発的に格子が変形することによってボンド交替が起き, ボンドが強くなったところでシングレットペアを組み（dimerization と呼ばれる）基底状態が非磁性となる. この転移をスピンパイエルス転移と呼ぶ. このときのスピン系と格子系のハミルトニアンは次の

Fig. 1.10: スピンパイエルス転移の概念図

ように書ける.

$$\mathscr{H} = \sum_l J(l, l+1)\left\{\boldsymbol{S}_l \cdot \boldsymbol{S}_{l+1} - \frac{1}{4}\right\} + \frac{C}{2}(u_l + u_{l+1})^2 \tag{1.14}$$

第一項はスピン系の交換相互作用, 第二項は格子系の変形による弾性エネルギーを表す. Fig.1.11 に uniform 相と dimerized 相のスピン励起スペクトルを示す. uniform 相におけるスピンの励起スペクトルは, $k = 0$ 及び $k = \pm\pi/a$ において singlet と triplet が縮退している. しかし dimerized 相において, singlet の基底状態の上に出現する triplet の励起スペクトルは有限のエネルギーギャップが出来るために, 磁気的エネルギーが uniform 相より下がる. このスピン系のエネルギーの低下が, 格子系の上昇に打ち勝つために, スピンパイエルス転移が生じる.

Fig. 1.11: スピン励起スペクトル [8]

$GuGeO_3$

スピンパイエルス転移を生じる物質として $GuGeO_3$ が挙げられる. $GuGeO_3$ の uniform 相の構造は斜方晶 ($D^5_{2h} - Pbmm$) であり, Cu-Cu 間の磁気的相互作用は原子間距離は原子間距離が最短の c 軸方向が最も強く, 反強磁性的である. 隣接サイト間の交換相互作用はそれぞれ, $J_c \approx 10.4meV$, $J_b \approx 0.1J_c$,$J_a \approx -0.01J_c$ と見積もられており [10], 一次元系にしては鎖間相互作用が強い. それにも関わらず長距離秩序を示さないのは, 鎖内次近接サイトに反強磁性相互作用と最近接相互作用がフラストレートし磁気秩序が不安定化させているためであると考えられている [11]. スピンパイエルス転移温度 T_{SP}=2.4K 以下では dimerization により,a, c 軸方向に二倍周期となり, 対称性は $D^{18}_{2h} - Bbcm$ に低下する. 交換相互作用の交替（ボンド交替）は温度 $T \to 0$ の極限で $J + \Delta J/J - \Delta J = 0.92$ 程度 [12], スピンギャップは 2.1mV[10] と見積もられている.

$GuGeO_3$ の原子置換効果はこれまで２通りの方法で調べられている. 一つは Cu サイトの一部を Zn, Mg 等で置換する方法である. 非磁性イオンで直接置換することで Cu チェー

ンが切断される. もう一つは, Ge サイトの一部を Si で置換する方法である. この場合, Ge と Si の原子半径の違いにより磁気鎖内の Cu-O-Cu 結合角を変化させ, Si に隣接する Cu イオン間の相互作用の変調をもたらすことで Cu チェーンを切断するという方法である.

Fig. 1.12: 左)$CuGeO_3$ の原子置換による磁気鎖切断の様子 右）不純物をドープした $CuGeO_3$ 系の組成・温度磁気相図 [13]

Fig.1.12 の右図に原子置換した $CuGeO_3$ 系の組成・温度磁気相図 [13] を示す. これによればこの系の特徴として, 1) 原子置換により T_{SP} が急速に低下し, Cu サイト置換では 3%, Ge サイト置換では 1%の置換量でスピンパイエルス (SP) 相が消滅すること, 2) 低温・低濃度域の SP 相に反強磁性 (AF) 相が出現し, それは SP 秩序が消失する濃度で極大（~ 5K）を示した後徐々に低下すること, 3) 以上の特徴は置換方法や置換原子によらないことが挙げられる.

Fig.1.13 は $CuGe_{1-x}Si_xO_3$ の SP 相 ($x \leq 0.012$) 及び, uniform 相 ($x \geq 0.02$) における, Cu-NQR スペクトルである. $x = 0$ のときは全ての Cu サイトは結晶学的に等価であるため, 2 つの同位体 ^{63}Cu,^{65}Cu に対応して 2 本の共鳴線が観測される. Ge を Si に置換していくと,$x = 0$ で観測された共鳴線 (M 線) の低周波側の裾に新たなサテライト線 (S1) が現れる. また, 置換量を増やしていくとさらに低周波側に別のサテライト線 (S2) が出現する. S1, S2 共に両方の同位体について出現していることから Cu 核の新たな NQR 信号と同定される. また, S1, S2 の強度は置換と共に増大しているので, それらは濃度の増加共に数が増える Si 近傍の Cu サイトからの信号と考えられる.

一方で, 置換しているのは Ge サイトなので, Cu サイトの原子数は変わっていないはずなのにも関わらず主線 M の強度は置換と共に減少している（Fig.1.14）. これは, 置換に

Fig. 1.13: $CuGe_{1-x}Si_xO_3$ の Cu-NQR スペクトル [14]

よって一部の Cu サイトからの信号が観測できなくなった（ワイプアウトした）ことを示唆している.

ここで「Cu の NQR 周波数は隣接する Si 原子数によって決まる」という仮定を置く. そうしたとき, 主線 M, サテライト線 S1, S2 はそれぞれ, Si からの変調を受けていない Cu サイト, 1 個の Si に隣接する Cu サイト, 2 個の Si サイトに隣接する Cu サイトと同定される. 各共鳴線の強度はそれぞれ,0, 1, 2 個の Si に隣接する Cu を見出す確率に比例するはずである. Ge サイト n 個のうち k 個が Si によって置換される確率は, x を si 濃度として,

$$ {}_nC_k x^k (1-x)^{n-k} \tag{1.15} $$

と与えられる. これを計算し積分強度との比較を行った結果が Fig.1.14(a) である. 第一近接サイト (n=4) までと, 第二近接サイト (n=8) までを考慮に入れると S1, S2 の両サテライト線の強度がよく再現されていることがわかる. しかし, 主線 M に対する強度はモデルに比べて激減している. つまり, ワイプアウトは Si に隣接していない Cu サイトであり, Si に隣接している Cu サイトはそのほぼ全てが観測されていると考えられる. Cu(M) サイトは

Fig. 1.14: (a)$CuGe_{1-x}Si_xO_3$ の Cu-NQR スペクトルの各共鳴線ごとの積分強度の組成依存性, 実線 (破線) は一次（二次）近接までを考慮したモデル計算の結果 (b) 共鳴線のの全積分強度, 置換量 $x = 0$ の時の値をを強度 1 として規格化してある. [14]

不純物から遠いため, 構造が乱れているとは考えにくいので, ワイプアウトの原因は磁気モーメントの発生により揺らぎが増大し T_2 が短くなったこと起因すると結論づけられる. よって, Si を置換した $CuGeO_3$ の磁気構造は Si から遠い Cu サイトに磁気モーメントが誘起されたモデルであると考えられる.

Fig. 1.15: NMR の結果か羅想定される Si を置換した $CuGeO_3$ の磁気構造

Fig.1.16 は Cu(M) サイト, Cu(S1) の $1/T_1T$ 温度依存性である. 一見して分かるのは, 緩和率 $1/T_1T$(S1) が $1/T_1T$(M) に比べて著しく抑制されている点である. これは, Cu(S1) サイトのスピン揺らぎが置換によって抑制されているを示しており, 不純物近傍に磁気モーメントが誘起されているモデルを否定する結果である. また, 緩和率 $1/T_1T$(S1) が組成に対して鈍感であることから, SP 秩序の有無によらずスピン揺らぎが殆ど変化していないことが分かる. Ge を Si で置換した影響は反強磁性モードの抑制として現れ, 15K 付近に見られる $1/T_1T$(M) の増大は x の増加により抑制され, わずか 2%の置換でで観測されなくな

る. つまり, これらのサイトは磁気秩序形成に関与しておらず, 磁気モーメントが発生したサイトに引きづられて長距離秩序していると考えられる.

Fig. 1.16: $CuGe_{1-x}Si_xO_3$ における Cu 核の $1/T_1T$ 温度依存性 [14]

1.4 $SrCu_2(BO_3)_2$ の基本物性

$SrCu_2(BO_3)_2$ は空間群 $I\bar{4}2m$ を有する正方晶であり, 非磁性 Sr 層と磁性を担う $CuBO_3$ 二次元面が交互に積み重なった層状構造を有する. この $CuBO_3$ 二次元面は理論的に Shastry-Sutherland 格子 (SSL) と等価である. SSL とは正方格子の対角線上に交換相互作用が規則的に直交するように並べられた理論模型である (Fig. 1.17). このハイゼンベルグ系のハミルトニアンは対角線相互作用 J_1, 正方格子上の相互作用 J_2 として次式で表される.

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{diagonals} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + J_2 \sum_{square} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{1.16}$$

Fig. 1.17: $SrCu_2(BO_3)_2$ の結晶構造

Shastry と Sutherland はスピンが $S = 1/2$ の系について, 対角相互作用 J で結ばれたスピン singlet 状態,

$$|S\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \tag{1.17}$$

の全ダイマーにわたる直積で表現される状態

$$|\Phi\rangle = \prod_{\alpha} |S\rangle_{\alpha} \tag{1.18}$$

が常に (1.16) 式に対する固有状態であり, また $J_1/J_2 \ll 1$ のとき厳密なダイマー基底状態である事を理論的に明らかにしている [15]. 後に宮原と上田によってスピンギャップ状態と Néel 状態との臨界点が $J_2/J_1 \simeq 0.70$ であることが計算された. さらに, 宮原らは $SrCu_2(BO_3)_2$ のダイマー内相互作用とダイマー間相互作用が $J_1 = 100K$, $J_2 = 68K$ である

と見積もり, $J_2/J_1 = 0.68$ であることから, $SrCu_2(BO_3)_2$ は臨界点近傍に位置している事を指摘した [16].

Fig. 1.18: $SrCu_2(BO_3)_2$ 磁化過程と各プラトーにおける磁気構造 [18]

$SrCu_2(BO_3)_2$ の磁化曲線に 1/8, 1/4, 1/3 の磁化プラトーが観測される（Fig.1.18）. 磁化プラトーは, triplet の運動エネルギーがフラストレーションのために小さく, 局在性が強いため, ある磁場下において triplet の秩序化により超周期構造を形成し, その状態が安定になる領域で発現する [17]. その triplet 周辺の局所構造は, triplet のスピン密度が 3 つのダイマーに分布した構造である.

1.5 不純物ドープ $SrCu_2(BO_3)_2$ の先行研究

不純物をドープした $SrCu_2(BO_3)_2$ の先行研究として, S. Haravifard らによる実験結果が報告されている [19]. Haravifard らは Cu^{2+} イオンに非磁性で, 電子数の等しい Mg^{2+} 原子を 2.5 %置換した試料を time-of-flight 中性子散乱測定を用いて測定している.

Fig.1.19 に磁場 $H = 0$ T, 7 T の温度 $T = 2$K における中性子散乱の測定結果を示す. 3meV 付近のピークは, 磁場を印加したときに 3 本に分裂することから triplet の励起であることがわかる, この triplet の励起スペクトルは, 不純物をドープすることでブロードになっている. また, 不純物をいれた試料に磁場（$H = 7$ T）を印加したときのみ, 非弾性ピークが $g\mu_B H = 0.8$ mV に観測される. このピークは, $\boldsymbol{Q}$ 空間において、$[H \sim 1.4, 0, 0]$ を中心として, $[H \sim 3.0, 0, 0]$ まで広がっている.

Fig. 1.19: T = 2 K. における $SrCu_2(BO_3)_2$ の中性子散乱データ.(a),(c) は不純物の入っていない試料, (b),(d) は不純物として Mg イオンをドープした試料. 磁場はそれぞれ、H = 0 T, 7 T.[19]

Fig. 1.20: (b),(d) は H = 0 T, 7 T の非弾性中性子散乱のデータ. これらのデータは H = 1 から H = 3 までを L に沿って積分したものである. (a),(c) は, J = 76.8K, J_1/J_2 = 0.62 としたときの数値計算値である.[19]

Fig. 1.20 の (b), (d) は, Fig. 1.19 について, $H = 1$ から $H = 3$ までを L に沿って積分したものである. $H = 0$ のデータの非弾性な 2 つのピークは, 1 つの tiplet と 2 つの triplet 励起によるものである. ピークのエネルギー値が等倍の関係になっていないのは, 2 つの triplet が束縛された状態になっていることを示す. 磁場を印加すると tliplet はゼーマン分裂し, やはり不純物をドープした試料には $\hbar\omega \sim 0.8$mV 付近に非弾性ピークが存在する. Shawish と Bonča による数値計算 [20] との比較から, このピークはダイマー基底状態の中に配置されたスピン 1/2 の spin polaron によるものであることがわかった. ここでピークのエネルギー値は, スピン 1/2 の spin polaron 磁場と反対方向に反転させるエネルギーに相当する.

Fig. 1.21: $T = 2$K において, 0.6 から 1.0meV までを積分することで得た $\boldsymbol{Q}$ 依存性. [19]

この 0.8mV 付近に非弾性ピークをさらに詳しく考察するために, Fig.1.21 に 0.6 から 1.0 meV までを積分して $\boldsymbol{Q}$ 依存性を得た. 磁場をかけた不純物をドープした試料にのみ, ピークをもつ構造が出現した. Fig.1.21(b) 中の赤色の実線は, 同図中に示したスピン構造を, $J_1/J_2 = 0.62$ としてフーリエ変換することで得た, 理論値である [20]. これは, 図中に示した特に大きいと考えれる 5 つのスピン状態について考慮された計算である. この理論値と実験結果との一致から, 不純物周辺のスピン構造はダイマーを切られて孤立した Cu^{2+} イオンを中心としてスタッガード的にスピンが広がった構造を取っていると考えられる.

Fig.1.22 の右図は励起された一つの triplet の lifetime の温度依存性を示す. 不純物をドープした試料における triplet の lifetime はピュアな試料と比較して短くなっている. これは, triplet が伝搬する際に不純物によって誘起された spin polaron と相互作用するためであると考えられる. また, 温度を上げると不純物をドープしていない試料とドープした試料共に lifetime が短くなった. これは, 温度をあげたことで singlet 基底を組めなくなり始めたこ

とに起因すると考えられ, Fig.1.22 左図において triplet の非弾性強度が温度上昇によって小さくなっていることとも整合する.

Fig. 1.22: 非弾性中性子散乱による triplet 励起の lifetime の温度依存性 (左)[19]. 及び強度の温度依存性 (左)[21].

1.6 本研究の目的

本研究では格子を少量の Zn を不純物として Cu サイトに置換した. Zn と Cu はイオン半径がほぼ等しいため, 格子を乱す効果が小さい. しかし Cu^{2+} のスピンが $S = 1/2$ に対し, Zn^{2+} はスピンを持たないので, 局所的にダイマーシングレットが壊され, Cu^{2+} の持つモーメントが顕在化し周辺のスピン状態に影響を与える. $SrCu_2(BO_3)_2$ 場合, 磁化プラトー状態における三重項周辺の磁気構造から考察すると, 磁気励起の局在性を反映して, 不純物によりスピンが誘起される領域は小さく限られることが期待される. この周辺のスピン構造を調べることで, 系本来の性質の情報を得ようというのが本研究の目的である.

第2章　試料育成と評価

本研究において取り扱ったZnをドープ$SrCu_2(BO_3)_2$（Zn濃度：0.87%, 0.16%）の単結晶は, 固相反応法で多結晶を作成したのちに, 溶媒移動浮遊帯域溶融することで育成した. このうち, Zn濃度0.87%の試料は工藤一貴氏からの提供して頂いた. 研究の過程で, Zn濃度依存性を調査する必要性が出てきたため, Zn濃度0.16%のものを私が育成した. 育成された結晶は粉末X線回折によって単結晶化を確認し, ICP質量分析によってZn濃度を調べた. この章は, 試料測定のための準備のまとめである. まずは, Zn濃度0.16%の$SrCu_2(BO)_3$の単結晶育成方法を述べる. 続いて育成された試料の評価方法と加工方法の詳細を述べる.

2.1　溶媒移動型浮遊帯域溶融法(TSFZ法)

本研究で用いる試料の単結晶化には溶媒移動型浮遊帯域溶融法(TSFZ法)を用いた. TSFZ法の説明に先だって, その基本原理である帯域溶融法の説明をする. 帯域溶融法とは, 棒状原料一部を溶融しその溶融した帯域をゆっくりと移動させていくことで徐々に単結晶を析出, 育成させる方法である. 特に棒状原料を垂直に取り付けて結晶を育成させる方法を浮遊帯域溶融法 (Floating Zone Method; FZ法) と呼ぶ. これは上下に配置した棒状原料の先端に溶解した領域 (融帯) を作り, その融帯を相対的にゆっくりと上へ移動させていくことで単結晶を下方に育成させる方法である. 本研究では東北大学金属材料研究所小池研究室のハロゲンランプ仕様の２楕円型FZ炉（NEC Machinery Co.,SC-K15HD-H）を用いて育成した.

$SrCu_2(BO_3)_2$は分解溶解型の物質であるために, 多結晶を溶かして固めただけでは育成

Fig. 2.1: 溶媒移動型浮遊帯域溶融法による単結晶育成

することができない. そのため, $SrCu_2(BO_3)_2$ の単結晶が析出する組成が液相線上に来るように, 組成を調整したペレットを用意し, 上下の棒の間で溶かして溶融帯とする. この組成が調整されたペレットの事をソルベントと言う. 育成が進み, 受け棒に単結晶が析出し始めてもソルベントの組成は変化しない. それは, 同時に単結晶と同じ組成の多結晶棒が供給棒から溶融帯に溶け出すので, ちょうど液相線上に保たれる. しかし, ソルベントと多結晶棒の組成が異なるため, 溶融帯近傍は非常に不安定である. そのため, 溶融帯の温度を均一に保ち, 上下の棒を逆回転させて溶融体を常に撹拌する必要がある.

2.2 単結晶育成の手順

2.2.1 多結晶の作製

単結晶を育成するために, まず多結晶の作製を行った. 多結晶は (2.1) の反応式に従って $SrCO_3$, CuO, B_2O_3, ZnO の混合物を固相反応させることで得る.

$$SrCO_3 + (2-x)CuO + ZnO + 2B_2O_3 \rightarrow SrCu_{2-x}Zn_x(BO_3)_2 + CO_2 \uparrow \tag{2.1}$$

今回得られた試料は Zn 置換量 0.16%であったが, 実際には置換量 0.4%として秤量して育成した. 仕込み量に対して, 得られた単結晶の Zn 置換量が減少しているのは, 単結晶化の際に何らかの原因によって Zn が飛んでしまったためであると考えれられる. 工藤氏が育成した Zn 置換量 0.87%の試料も置換量 1%として秤量したと伺っているので, Zn 置換量が仕込み値より少なくなっているという事象は私の場合と共通している. 原因は定かではないが, 今回のような方法で単結晶を育成する場合は, Zn 置換量の減少を念頭において秤量したほうが良さそうである. 多結晶育成は, 秤量及び混合, 仮焼き, 本焼きの 4 つの手順で行う.

秤量及び混合

秤量は電子天秤を用いて行った. Table.2.1 に Zn 置換量 0.16%の $SrCu_2(BO_3)_2$ を 100g 作製する際に用いた各原料の純度と秤量された質量を示す. 先述しているように, Table.2.1 に記述した Zn の仕込み量は置換量 0.4%のものである. 続いて, 秤量された原料を乳鉢を用いて 30 分間混合する. いきなり強く混ぜずに, 最初は薬さじを用いて全体を均等にし, その後ゆっくりと乳棒で混ぜる.

仮焼き

混合された原料粉をるつぼに入れ, 仮焼きを行う. 仮焼きは CO_2 を飛ばしたり, 多結晶の小さな粒を大雑把に作る作業である. この際に使用するるつぼはアルミナの純度が 99.7%以上のものが望ましい. 純度の低いものを使用すると, るつぼ内に原料が染みこみ, 組成比が

Table 2.1: 100g の Zn 置換量 0.16%の $SrCu_2(BO_3)_2$ 作製時に秤量した各原料の質量

原料	純度 (%)	質量 (g)
$SrCO_3$（炭酸ストロンチウム）	99.99	44.420
CuO（酸化銅）	99.995	47.677
B_2O_3（酸化ホウ素）	99.98	20.948
ZnO （酸化亜鉛）	99.98	0.196

変わってしまうためである. また, 仮焼き時はるつぼの 7 分目程度まで混合された試料を入れ, 蓋をして焼く. これは, 試料がなるべく空気に触れないようにする措置である. 炉は 3 時間で 860 ℃に上げ, 860 ℃を 24 時間保持. その後炉冷するという温度プログラムにする. 焼きあがった試料は粉砕し再び乳鉢で 30 分間混合する.

本焼き

本焼きは未反応の粉を無くしながらより反応を進めていく作業である. 本焼き時の炉の温度条件は, 3 時間で 860 ℃まで上げ, そこから 1 時間で 920 ℃まで上げて 920 ℃を 24 時間保持し, その後炉冷する. 仮焼き同様, 焼きあがった試料は粉砕撹拌する. 本焼ではこの作業を 2 回行う. これで多結晶粉の完成である.

Fig. 2.2: 多結晶作成時における仮焼きと本焼きの温度プログラム

2.2.2 多結晶棒の作製

多結晶を FZ を行うのに適した 6mmϕ 程度の円柱型に成型する. 作業は, 成形, 押し固め, 焼き固めという手順で行う.

成形

成形時には 6mmϕ のラテックススリーブ (株式会社イマムラ) とプラスチックの筒を用意する. まず, テックススリーブの一端を結び, プラスチックの筒に通す. 片側から出てき

たラテックススリーブの結んだ先をセロテープで固定する. 続いて, ラテックススリーブの開いている側から粉末試料を入れていく. 供給棒用は 15cm 程度, 受け棒用は 5cm 程度が適当である. この時に, 太さが不均一になったり場所によって充填密度に差があると, FZ 中に溶融帯が不安定になり易いので注意する. 詰め終わったら, ラテックススリーブ内をアスピレーターを用いて 10 分間真空引きする. 終わったら, ラテックススリーブの開いている側を結ぶ.

押し固め

次に, 静水圧で試料を押し固める. 筒に入ったチューブ一式を静水加圧装置にセットし, 静水圧 (6 t / cm^3) を 15 分間印加する. 15 分経ったら, 少しずつ圧力を下げていく. ここで急激に圧力を下げるとその圧力差によって棒が折れてしまうので注意する. 最後に, デザインナイフを用いてラテックススリーブから固められた原料を取り出す. 原料棒は非常に脆く折れやすいので細心の注意が必要である.

Fig. 2.3: 多結晶棒を静水加圧している様子

焼き固め

続いて, 多結晶棒を仮焼して固める. 仮焼きは 750 ℃で 24 時間行う. 仮焼きされた多結晶棒の上部に 0.7ϕ のドリルで穴を開け, Pt 線を通して輪を作る. 本焼は Fig. 2.4 のように, この輪を引っ掛けて吊るした状態で行う. こうすると, 棒の自重でまっすぐな多結晶棒がで

きる. 本焼の温度条件は, 850 ℃まで 5 時間で上げ, その後 1 時間で 900 ℃まで上げる. 900 ℃で 5 時間維持し, その後炉冷する.

Fig. 2.4: 多結晶棒 (受け棒用) を Pt ワイヤーで吊るした様子

2.2.3 ソルベントの作製

ソルベントは多結晶粉と $LiBO_3$ を 1 : 3 wt で混合したものを使用する. 原料を秤量し, 30 分間乳鉢で撹拌したら多結晶棒の作製と同じ手順で, ソルベント棒を作る. ただし, Li は飛びやすいため仮焼きを 700 ℃で行い, 本焼は行わない. ソルベント棒が出来たらダイヤモンドカッターでカットし, ペレット状にする.

2.3 単結晶育成

FZ 炉を用いて単結晶を育成する (Fig. 2.5). スキャンに先駆けて, 受け棒にソルベントを溶かし付ける作業を行う. この作業は炉内で O_2 ガスを 30ccm で流した状態で行う. 受け棒の上にソルベントを乗せて, 結合部分を焦点位置まで持っていき, ゆっくりにランプの出力を上げていく. ここで急激に出力を上げ過ぎると突沸してしまうので注意する. 結合したら, ゆっくりと出力を下げる.

Fig. 2.5: FZ 炉に多結晶棒をセットした様子

続いて, スキャンに移る. ソルベント付けと同様に, この作業は炉内で O_2 ガスを 30 ccm で流した状態で行う. 上下の棒をそれぞれ逆回転させながらランプの出力を上げ, 接合部分を溶かして接着する. この時の回転数は 10 rot./mim. にした. 接着して出来た溶融帯を徐々に下に移動させ, 単結晶を育成する. 育成速度は 0.5 mm/h とした. 結合した直後 24 時間程度は溶融帯の組成が安定しないため, 形状が不安定になる. 不安定な状態では, 単結晶が析出されない. また, 極端に細くなりすぎたり, 太くなりすぎたりすると切れてしまうことがある. 出力を調整しながら Fig. 2.6 のような溶融帯の形を維持する必要がある. 今回の育成では, スキャン開始 2 日後から単結晶化が始まった. 供給棒が無くなる直前までスキャンしたら, ゆっくりランプの出力を下げながら上下の棒を切り離したら作業完了である.

Fig. 2.7 に育成した単結晶の写真を示す. 単結晶は光沢のある黒みがかった青色をしている. スキャンを開始した点は下向きの矢印の位置であり, 両方向矢印で示した部分が単結晶である.

Fig. 2.6: 溶融帯が安定した状態

Fig. 2.7: Zn を 0.16%ドープした $SrCu_2(BO_3)_2$ の単結晶

2.4 試料評価

育成された結晶が, 欲しい結晶かどうか, またその純度は問題ないかを確認する必要がある. また, 今回育成した試料は置換系であるので, Zn の置換量を定量的に調査する必要もある. 前者は粉末 X 線回折 (XRD) を, 後者は誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) を用いて調査した.

2.4.1 粉末 X 線回折 (XRD)

欲しい結晶が出来ているかどうかは, 粉末 X 線回折 (XRD) を用いて調査した. 粉末 X 線回折法は, 粉末結晶に単色 X 線を入射させた時に, 特定の角度において結晶構造に応じた強度を持った回折線が現れるという現象を用いた解析法である. X 線の回折角度は d を結晶面の面間隔, λ したときに Bragg の式

$$2d sin\theta = \lambda \tag{2.2}$$

により決まる.

回折線の強度は結晶構造因子によって決定される. X 線が回折する際に相互作用する相手は原子が持っている電子である. 電子に X 線があたると電子は激しく振動させられ, 電子は一定の強度をもった電磁波を放射状に散布する. ここで一個の原子が放出する電子波の強度を $\sqrt{I_e}$ とおく. さらに原子は電子の集合であるので, 電子による散乱を足し合わせる. 位置 $\boldsymbol{r}$ における電子の密度を $\rho_e(\boldsymbol{r})$ とすると,

$$f(\Delta \boldsymbol{k}) = \sqrt{I_e} \int_{atom} \rho_e(\boldsymbol{r}) e^{i\Delta \boldsymbol{k}\cdot \boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} \tag{2.3}$$

これを原子散乱因子という. 結晶内では原子が規則的に並んでいるのでその寄与を加える.

$$F(\Delta \boldsymbol{k}) = \sum_j f_j e^{i\Delta \boldsymbol{k}\cdot \boldsymbol{r}} \tag{2.4}$$

これを結晶構造因子という. 回折 X 線の強度 I は結晶構造因子の絶対値の二乗 $I = F^* F$ によって決まる.

このように回折線の現れる角度とその強度は結晶構造によって決定される. 逆に言えば, 結晶構造がわかってる結晶であれば, 回折角及び強度が予想出来る. もし調査対象の結晶が

得たい結晶であれば, その結晶構造に応じた回折角に回折線を観測することができる. しかし, 不純物が混入しているとその角度以外に回折線が出現する. その回折角の分布から不純物の同定が可能であるのに加えて, 強度を比較することで不純物の混入割合も算出可能である.

実際の測定には物性研究所廣井研究室の M18XHF22((株) マックサイエンス) を用いた. X 線管球には Cu 対陰極 ($\lambda_{Cu-K\alpha}$ = 1.54056 Å) を用い, 管電流を 15mA, 管電圧を 25 kV として行った. 試料はアルミナ乳鉢を用いて粉末化し, それをエタノールを数滴垂らしてプラパラートに湿布して試料ホルダーにセットし測定した.

2.4.2 誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES)

誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) は誘導電場中でプラズマ化されたアルゴンガス内に, 溶液試料を導入して行う. 溶液試料は 6000 ℃程の熱に原子化すると同時に励起させられる. 励起させられた原子が基底状態に落ちるときに各原子が固有波長の光を放出する. この放出光の波長から定性分析を, 強度から定量分析する方法である.

実際の測定は, 工藤氏に提供していただいた試料と私が育成した試料は共に, 物性研究所物質設計評価施設の木内陽子氏に行って頂いた. Zn 置換量の結果はそれぞれ, Cu 1 原子あたり, 0.87%, 0.16%であった.

2.5 試料加工

育成された単結晶は測定しやすくするために, 1×1×5mm^3 程度の大きさに成形する. その加工手順は以下の通りである. まずは, ダイヤモンドカッターを用いて単結晶棒を長さ 5mm 程度の輪切りにする. c 方向は劈開性が強く少しの衝撃で割れてしまうため, 切断時に割れてしまわないように, Fig.2.8 のように蝋で固めてから切断する. 切断後はエタノールに浸した状態で超音波洗浄機にかけ, 蝋を落とす. 切断面は, 試料の劈開性を反映した縞模様になっており, 縞模様に並行な方向が c 面である. c 面に関してはその強い劈開性により, カミソリを縞模様に平行にあてて上から軽く叩くだけで加工できる. その後, c 面以外の方向については, 蝋で固めてからダイヤモンドカッターで切断する. c 面に関してはカミソリを用いた加工を繰り返し, 成形していく.

Fig. 2.8: ダイヤモンドカッターで試料を切断するために蝋で固めた写真

第3章　物性測定方法

3.1　磁化測定

本研究で用いた主な実験手法はNMRであるが, NMRで測定するにあたって試料のマクロスコピックな性質を知るために磁化測定を行った.

3.1.1　測定原理

磁化率の測定には, 超伝導量子干渉素子 (Super Conducting Quantum Interference Device : SQUID) 磁束計 (Fig. 3.1) を搭載した Quantum Design 社の磁気特性測定システム (Magnetic Property Measurement System : MPMS) を用いた. MPMS のシステムを Fig. 3.2 に示す. SQUID 磁束計は超伝導リング及び磁束トランスからなる入力回路と SQUID 素子からなる. 磁束トランスは超伝導リングよりもはるかに大きな空間面積のループを持ち, そのループで外部磁場を受けると比較的大きな電流が超伝導リングに流れる. 磁束トランスは巻く方向を変えて三段重ねになっており, 試料の位置を変えたときの磁束の変化を二階微分で測定する仕組みになっている (Fig. 3.3). この電流が磁場を誘起して, SQUID 素子によりこの磁束変化を電圧として取り出して試料の磁束を検出する. SQUID 素子とは, 閉じた超伝導回路の中に一つ, または二つののジョセフソン接合を接続した閉回路のことで, これを利用して磁束変化から磁気モーメントを測定し, 磁化率の温度特性を調べる. この素子は外部磁場 1T の場合 1×10^{-7}emu の高い感度をもっており, 非常に小さな磁気モーメントも測定できる.

Fig. 3.1: SQUID 磁束計

Fig. 3.2: SQUID 磁束計原理図

Fig. 3.3: MPMS SQUID 測定原理

3.1.2 測定方法

測定時には Fig. 3.4 のように測定したい軸が上向きになるように試料をワニスを使って厚紙に固定し, それをストローの中に配置してサンプルホルダーにカプトンテープで取り付けて測定した.

Fig. 3.4: MPMS 試料セット方法

3.2 核磁気共鳴法 (NMR)

磁化測定が物質のマクロスコピックな情報を得る手段である一方で, NMR はミクロスコピックな情報を得る手段として用いられる. NMR は核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) の略で, 物質中の原子核をプローブとして物質の微視的な情報を調べる実験手法である特に磁性を対象とした研究においては, 磁気秩序の有無や磁気構造の決定に有力な手段となる.

3.2.1 共鳴原理

先に述べたようにNMRは原子核をプローブとする手法である. 原子核は周辺の電子のスピンや軌道気モーメントが作る超微細磁場と相互作用している. 従って, 核はこれらの状況に応じて全磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を持つ. 全磁気モーメントは, 全角運動量演算子 $\hbar\boldsymbol{I}$ と磁気回転比 γ を用いて

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\boldsymbol{I} \tag{3.1}$$

と記述される. ここで磁場 $\boldsymbol{H}$ をかけると, 物質の磁気モーメントと磁場との間に相互作用が生じる. そのハミルトニアンは, 磁場と前磁気モーメントの内積で示される.

$$\mathscr{H} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}. \tag{3.2}$$

ここで, 磁場の向きが z 方向で, 大きさが H_0 であるとすれば,

$$\mathscr{H} = -\gamma\hbar H_0 I_z \tag{3.3}$$

となる. I_z の固有値を $m = I, I-1, \cdots, -I$ とすれば, 量子化によって $\Delta E = \gamma\hbar H_0$ のエネルギー間隔で $(2I+1)$ 個の準位に分裂する（ゼーマン分裂）. ここで, 共鳴現象を生じさせるために, 静磁場と直角に振動磁場を加える. 振動磁場の振幅を H_0^x で表すと, ハミルトニアンの摂動項として,

$$\mathscr{H}' = -\gamma\hbar H_0^x I_x cos\omega t \tag{3.4}$$

が得られ, 演算子 I_x の m と m' の行列要素は $m' = m+1$ 以外の時は 0 になる. つまり, 隣接準位間のみの遷移が許される. 従って, その遷移エネルギーは,

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma\hbar H_0 \tag{3.5}$$

と記述され, すなわち周波数,

$$\hbar\omega = \gamma H_0 \tag{3.6}$$

が与えられる. これをラーモア周波数という. このように, 磁場中で隣接準位差に等しい周波数の交流磁場をあてることで遷移が引き起こされ, エネルギーが吸収される現象を核磁気共鳴と呼ぶ.

3.2.2 超微細相互作用

物質中の核スピンは外部磁場によって誘起された電子の磁気モーメントの作る磁場を通じて感じる. この核スピン周りに生じる局所磁場を超微細磁場と呼ぶ. 超微細磁場を議論するにあたり出発点として, 外部磁場 $\boldsymbol{H}_0$ が作るベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}_0 = (\boldsymbol{H}_0 \times \boldsymbol{r})/2$ と核磁気モーメントが作るベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}_N = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{r}/r^3 = \nabla \times \boldsymbol{r}/r$ の中に置かれた一個の電子のハミルトニアンを考える.

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m}\left\{\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{r}) + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}_N(\boldsymbol{r})\right\}^2 + 2\mu_B \boldsymbol{H}_0 \cdot \boldsymbol{S} + 2\mu_B \nabla \times \boldsymbol{A}_N \cdot \boldsymbol{S} + V(\boldsymbol{r}) \tag{3.7}$$

ここで, $\boldsymbol{r}$ は原子核を原点とした電子の位置, 電子の運動量を $\boldsymbol{p}$, スピンを $\boldsymbol{S}$ とした. この式をさらに変形する.

$$\begin{aligned}
\mathscr{H} \quad = \quad & \frac{p^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) + 2\mu_B \boldsymbol{H}_0 \cdot \boldsymbol{S} + \frac{e}{2mc}\{\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{p}\} && (A) \\
+ \quad & \boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{\mu}_N && (B) \\
+ \quad & \frac{e^2}{2mc^2}\left(\{\boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{r})\}^2 + \{\boldsymbol{A}_N(\boldsymbol{r})\}^2\right) && (C) \\
+ \quad & \frac{e^2}{mc^2}\boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{A}_N(\boldsymbol{r}) && (D) \\
+ \quad & \frac{e}{2mc}\{\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A}_N(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{A}_N(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{p}\} && (E) \\
+ \quad & 2\mu_B rot(\boldsymbol{A}_N(\boldsymbol{r})) \cdot \boldsymbol{S} && (F)
\end{aligned} \tag{3.8}$$

このうち, (A) 項は電子スピン及び軌道ハミルトニアン, (B) 項は核スピンハミルトニアンである. (C) 項は反磁性項と間接核スピン間の相互作用を表す. また, (D) 項は電子の反磁性と原子核の相互作用を表し, 反磁性化学シフトを与える. 残った (E) 項と (F) 項は電子スピンや軌道自由度が関わるため, 磁性体では重要な項となる. (E) 項は $2\mu_B \boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{\mu}_N/r^3$ に等しく, 電子の軌道角運動量と核スピンの相互作用を表し, 軌道シフトを与える. (F) 項は電子のスピン磁気モーメントと核スピンの相互作用である. この項を計算すると, $2\mu_B[-\boldsymbol{S}/r^3 + 3(\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}/r^5 + 8\pi\delta(\boldsymbol{r})\boldsymbol{S}] \cdot \boldsymbol{\mu}$ となる. この (E) 項と (F) 項をまとめて超微細磁場 $\boldsymbol{H}_{hyp}$ と核スピンの相互作用として記述出来る.

$$\mathscr{H} = -\gamma\hbar \boldsymbol{H}_{hyp} \cdot \boldsymbol{I}, \qquad \boldsymbol{H}_{hyp} = 2\mu_B \sum_i \left[\frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{r}^3} + \left\{\frac{\boldsymbol{S}_i}{\boldsymbol{r}_i^3} + \frac{3(\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{S}_i)\boldsymbol{r}_i}{\boldsymbol{r}_i^5}\right\} + \frac{8\pi}{3}\boldsymbol{S}_i\delta(\boldsymbol{r}_i)\right] \tag{3.9}$$

一般的に金属や磁性体に磁場をかけると, スピン偏極や軌道磁気モーメントが出現するために有限の超微細磁場が発生する. そのために, 共鳴周波数は,

$$\omega_{res} = \gamma|\boldsymbol{H}_0 + \langle \boldsymbol{H}_{hyp}\rangle| \tag{3.10}$$

と変更を受ける. この, 超微細磁場がない場合の共鳴周波数 $\omega_0 = \gamma \boldsymbol{H}_0$ との差と ω_{res} との比 $K = (\omega_{res} - \omega_0/\omega_0)$ を周波数シフトという.

3.2.3 核磁気緩和

局所磁場の動的成分は核磁化の緩和現象として現れる. 熱平衡状態において, 核スピンはボルツマン分布に従って分布している. 振動磁場を印加するとこの分布が一旦乱された後, スピン-格子緩和時間 T_1 で関連付けられる緩和過程によって, 熱平衡状態に戻って行く.

Fig. 3.5: スピン-格子緩和におけるエネルギー系の概念図

つまり, スピン-格子緩和はエネルギー準位を決めている格子が作る時間的に変動する局所磁場 $\boldsymbol{H}$ と核スピンとの相互作用の摂動,

$$\begin{aligned} \mathscr{H}' &= -\gamma\hbar \boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{H} \\ &= -\gamma\hbar(I_xH_x + I_yH_y + I_zH_z) \\ &= -\frac{\gamma\hbar}{2}(I_+H_- + I_-H_+) \end{aligned} \tag{3.11}$$

として考えられる. ところで, フェルミの黄金率より, 始状態のエネルギー ϵ_n をもつ状態 $|I>$ から終状態のエネルギー ϵ_m をもつ状態 $|F>$ への遷移確率 $w_{|I\rangle\leftarrow|F\rangle}$ は,

$$w_{|I\rangle\leftarrow|F\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle I|\mathscr{H}'|F\rangle|^2 \tag{3.12}$$

と書ける. 今, 核スピンが $m = 1/2$ から $m = -1/2$ に遷移し, 電子系が i から f へ遷移する確率を考えているので, 全系のエネルギーは

$$\epsilon_n = E_n + \frac{\hbar\omega_N}{2} \tag{3.13}$$

$$\epsilon_m = E_m - \frac{\hbar\omega_N}{2} \tag{3.14}$$

である. 以上より, $1/T_1$ はフェルミの黄金率を用いて,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma\hbar}{2}\sum_{n,m} e^{-\beta\epsilon_n}\left\{|<m|H_+|n>|^2\delta(\epsilon_m - \epsilon_n + \hbar\omega_N) + |<m|H_-|n>|^2\delta(\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega_N)\right\} \tag{3.15}$$

と書ける. ただし, $\beta = 1/k_BT$ である. ここで, デルタ関数 $\delta(\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega_N)$ はフーリエ変換すると,

$$\begin{aligned} \delta(\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega_N) &= \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2\pi}e^{i(\epsilon_m-\epsilon_n-\hbar\omega_N)t}dt \\ \Leftrightarrow\quad \delta\left(\frac{\epsilon_m-\epsilon_n}{\hbar} - \hbar\omega_N\right) &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_n-\hbar\omega_N)}{\hbar}t}dt \end{aligned} \tag{3.16}$$

となる. また,

$$\begin{aligned} \sum_{n,m}|\langle m|H_-|n\rangle|^2 e^{i(\epsilon_m-\epsilon_n)t/\hbar} &= \sum_{n,m}\langle m|e^{iHt/\hbar}H_-e^{-iHt/\hbar}|n\rangle\langle m|H_+|n\rangle \\ &= \sum_{n,m}\langle m|e^{iHt/\hbar}H_-e^{-iHt/\hbar}H_+|m\rangle \\ &= \langle m|H_-(t)H_+(0)|m\rangle \end{aligned} \tag{3.17}$$

であるので,

$$\begin{aligned} \frac{\gamma\hbar}{2}\sum_{n,m}e^{-\beta\epsilon_n}|\langle m|H_-|n\rangle|^2\delta(\epsilon_m-\epsilon_n-\hbar\omega_N) &= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dt\, e^{-i\omega_N t}\langle H_-(t), H_+(0)\rangle \\ &= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dt\, e^{i\omega_N t}\langle H_-(0)H_+(t)\rangle \end{aligned} \tag{3.18}$$

と記述できる. 同様に,

$$\frac{\gamma\hbar}{2}\sum_{n,m} e^{-\beta\epsilon_n}|\langle m|H_+|n\rangle|^2\delta(\epsilon_m-\epsilon_n-\hbar\omega_N)=\frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dt\, e^{i\omega_N t}\langle H_+(t)H_-(0)\rangle \tag{3.19}$$

となる. 以上より,

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1} &= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dt\, e^{i\omega_N t}\langle H_-(0)H_+(t)+H_+(t)H_-(0)\quad\rangle \\ &= \frac{\gamma^2}{2}\int_{-\infty}^{\infty}dt\, e^{i\omega_N t}\langle\{H_+(t),H_-(0)\}\rangle\end{aligned} \tag{3.20}$$

が得られる. ただし, $\{A,B\}=(AB+BA)/2$ である. この式は, スピン格子-緩和率が外場に垂直な成分の時間相関関数によって与えられている事を示している. NMR においては, NMR 周波数における揺らぎの振幅が $1/T_1$ を与えている.

3.2.4 測定方法

本研究では, NMR 測定にスピンエコー法を用いた. スピンエコー法の原理図を Fig.3.6 に示す. スピンエコー法とは, X 軸方向に $\pi/2$ パルスを加えたあと, τ 時間後に $\pi/2$ の 2 倍の幅を持つ π パルス Y 軸方向に印加し, さらにその τ 時間後に発生するスピンエコー取り込む方法である. π パルスとは, 磁化を反転させるパルスである. $\pi/2$ パルスを X 軸方向に加えると, 核磁気モーメントは Y 方向に倒れる (Fig.3.6(b)). この時にモーメントの歳差運動によって, コイルに誘導く電力が発生する. 倒された核磁気モーメントは周囲との相互作用によって緩和するため, それに従って, 信号は減衰していく. この減衰信号を自由誘導減衰（Free Induction Decay:FID）と呼ぶ. このとき, 少しだけ歳差運動の早いモーメントは XY 面平面を時計回りに, 遅いモーメントは反時計回りに広がってゆく (Fig.3.6(c)). ここで, π パルスを加えるとモーメントは 180° 反転する (Fig.3.6(d)). 反転した後も相変わらず歳差運動の早いモーメントは時計回りに, 遅いモーメントは反時計回りに進むので, やがて両者は近づいて, Y 軸上に収束する (Fig.3.6(e)). スピンエコー法では位相が再結像された時点から信号を取り込み, フーリエ変換してスペクトル解析を行なう. スピンエコー法では外部磁場の不均一性によって減衰した成分が再現できるという利点がある. また, FID を取り込み解析する FID 法では, $\pi/2$ パルス直後に発生するリンギングなど測定上の都合により, 信号の最初の部分に NMR 信号とは関係ない波形が重畳され測定が困難になる場合がある. しかし, スピンエコー法ではリンギングの効果が無視できるため, S/N が非常によい. これは測定時間の短縮にも繋がる.

Fig. 3.6: スピンエコー法の原理

3.2.5 実験装置

Fig.3.7 に NMR スペクトロメータのブロックダイヤグラムを示す. まず, Computer からの指令により Pulse generater から生成されたパルス信号と, signal generater から生成された高周波が Modulater で重ね合わされ, 目的のパルスが作られる. 作られたパルスは Power amp. で増幅され, Duplexer を通して Probe へ送られる. 磁気共鳴によって Probe 内のコイルにピックアップされた NMR 信号は, Duplexer を通って Pre amp. へ送られ増幅される. 次に Phase sensitive detection で, 参照信号と混合されて位相検波される. 検波された信号は Low Pass Filter で不要なシグナルを取り除かれ, Oscilloscope に取り込まれる. このデータを Computer に取り込んで解析する.

Fig. 3.7: NMR 装置のブロックダイヤグラム

第4章　結果と考察

4.1　磁化測定

$SrCu_2(BO_3)_2$ の $B = 1T$ における磁化率を Fig.4.1 左図に示す. 赤, 橙, 青のラインはそれぞれ, Zn 置換率 0.87%, 0.16%, Zn の入っていない純粋な試料の磁化率である. Zn が入っている試料の磁化率は, 不純物効果のために低温に向かって磁化の立ち上がりが見える. 一方で, 純粋な試料の磁化率は, 全ての隣接 Cu が singlet を組むために磁化率は低温でゼロに向かっている. 不純物効果を考察するために, 不純物が入った各試料の磁化率から純粋な試料の磁化率を差し引く. 差し引いた結果が黒のラインである. もし不純物周辺のモーメントが $S = 1/2$ のフリースピンとして振舞っているのであれば, 不純物の寄与のみを抜き出した磁化曲線はブリリアン関数 B_J,

$$B_J = \frac{2S+1}{S} ctnh\left(\frac{(2S+1)x}{2S}\right) - \frac{1}{2S} ctnh\left(\frac{x}{2S}\right) \tag{4.1}$$

を用いて記述される磁化 (M),

$$M = NgS\mu_B B_J(x), \qquad (x = gS\mu_B/k_B T) \tag{4.2}$$

を Zn 置換量で規格化した値で表現できるはずである. 各置換量における $S = 1/2$, $B = 1T$ のブリリアン関数で表される磁化曲線は図中の緑の線で示した. ここで, g 値は 2.28 とした. ブリリアン関数との比較から, 4 K 以下の低温では不純物周辺のモーメントは $S = 1/2$ のフリースピンとして振舞っている事がわかる. しかし少し温度をあげると磁化が抑制されてフリースピンとして振る舞えなくなっている. これは, 温度をあげることで不純物周りの singlet が壊ることによって出現する反強磁性分によってモーメントが抑制されていると考えられる.

Fig.4.1 右図は $T = 2$ K における磁化過程である. 赤, 橙のラインはそれぞれ Zn 置換率 0.87%, 0.16%の試料の磁化過程を示す. どちらの置換量においても 4.5 T 付近から磁化の直線的な立ち上がりが伺える. VanVleck 常磁性による寄与であると考えられるが, 置換率によって傾きが異なるため VanVleck 軌道常磁性のみによる立ち上がりではなさそうである. また, NMR の測定結果から 4.5 T 以上の領域で局所磁化の増大はない. つまりスピン

磁化は完全に飽和している状態である. VanVleck 軌道常磁性以外の寄与として何が考えられるかは定かではないが, とにかくこの直線成分を差し引くことで不純物スピンからの寄与を得ることが出来る. 差し引いた結果が黒のラインである. それと, 緑のラインで示したブリリアン関数で記述される磁化を比較すると, 2 T 付近で明らかな不一致が見られる. この 2 T 付近に見られる構造は何が起因するかはよく分からない. 磁化率から低温では完全なフリースピンとして振舞っていると考えていたが, 厳密にはそうではなさそうだ.

Fig. 4.1: $SrCu_{2-x}Zn_x(BO_3)_2$ の磁化率 (左) 及び磁化過程（右）

4.2 NMR

Fig.4.2 に $SrCu_{2-x}Zn_x(BO_3)_2$ の ^{11}B-NMR スペクトルを示す. c 軸方向に磁場 $H = 6.615$T を印加し, 温度 $T = 1.6$K において測定した. ^{11}B 核は核スピン $I = 3/2$ を持っているために, 四極子相互作用によって NMR ラインが $m \leftrightarrow -m$ に対して 1 サイトにつき 3 本に分裂する. それは外部磁場を H_0, Zn をドープしたことにより誘起された局所磁場を H_{loc} とすると,

$$\nu_{m\leftrightarrow -m} = \gamma(H_0 + H_{loc}) + \nu_Q(m - 1/2) \tag{4.3}$$

で表される. ここで γ は各磁気回転比を示し, 測定した核 ^{11}B のそれは $\gamma = 13.66$ MHz/T の値を持つ. また, 実験から ν_Q は $H//c$ に対して $\nu_Q = 1.25$ MHz の値をもつ. ^{11}B 核が感じる H_{loc} は周辺の Cu モーメントからの寄与の総和,

$$H_{loc} = \sum_{i=1}^{N} A_i m_i \tag{4.4}$$

で記述される．ここで m は各 Cu サイトのモーメントの大きさ, A は比例定数である．Cu モーメントはサイトごとに異なる大きさを持っているために, H_{loc} の値は B サイトごとに異なる値をもつ．そのために, 様々な大きさの H_{loc} が存在しうる．このために, NMR スペクトルには H_{loc} が存在数に応じて多くのピークが観測された．

Fig. 4.2: $SrCu_{2-x}Zn_x(BO_3)_2$ の ^{11}B-NMR スペクトル．内挿図は想定される不純物周辺の磁気構造

Fig.4.2 図中の赤色の組でで示した巨大な 3 本のピークは不純物によってスピンを乱されていない純粋な $SrCu_2(BO_3)_2$ において確認されるピーク（センターピークと呼ぶ）である．このことは, センターピークの中央のピークの周波数を式 (4.3) に代入すると, $H_{loc} = 0$ となることとも整合性がとれる．それ以外のピークは, Zn 置換によって孤立した Cu イオンを中心としてスタッガート的に伝搬した内部磁場に起因するピークである．不純物が十

分孤立しているかを調べるために, 2種類のZn置換量について測定したが, ピーク位置に置換量に対する依存性は見られなかった. つまり, いづれの置換量についても孤立した不純物周りの構造を反映したスペクトルになっているといえる.

不純物に起因するピークもセンターピークと同様に四極子相互作用によって各サイトにつき3本に分裂する. サイトによって四極子分裂幅は変わらないのでそれを手がかりにしてこれらのピークを三本づつの組みにすることが出来る. 3本づつの組みにしたピークのうち, 特にセンターピークからのシフトが大きい, つまり感じている内部磁場が大きい3組のピークをFig.4.2に桃, 藍, 緑の組で示した. このうち, 緑の組については低周波ピークのさらに1.25 MHz低い周波数域にピークが見られなかったことと, 中央のピークと高周波側のピークがあると考えられる周波数帯のインテンシティーが大きくなっていることから, 図中で示した位置にピークがあると考えられる.

Fig. 4.3: ν = 87.127MHzにおける $1/T_1$, $1/T_2$ の温度依存性

Fig.4.3に, $1/T_1$, $1/T_2$ の温度依存性を示す. 測定周波数は, Fig.4.2において2つの最も低い周波数ピークの間に相当する, ν = 87.127MHzである. $1/T_1$ は, 3.8Kでピークを持ち低温へ向かってなだらかに落ちてゆく. $1/T_2$ は, 2.5K付近で発散し, 測定出来なくなった. これは、T_2 が短くなりすぎて測定出来なくなった為であり, 実際には2.5K付近でピークを持っていると考えられる. $1/T_1$ がなだらかに落ちていく様子は, 不純物を入れたことで発生したインピュリテー周りのモーメントが, 磁場方向にゆっくり凍結される過程を示す。これは $1/T_2$ のピークが $1/T_1$ よりも低い温度で出現することとも整合する. T_2 は T_1 より遅いゆらぎの成分をみている. $1/T_2$ ピークの温度が $1/T_1$ より下がっているのは, そのためゆっくりとした凍結が生じてい様子を表している.

続いて, 想定される磁気構造について考察する. 純粋な $SrCu_2(BO_3)_2$ の高磁場におけるプラトー状態において triplet が 3 組のダイマーに渡って伝搬している磁気構造の様子がこの場合にも適用できると考えると, インピュリティー周りの Cu の磁気構造は, Fig.4.2 の内挿図に示したように, Zn をいれたことで singlet が壊され誘起させられた Cu モーメントが大きく正に誘起され, その Zn と Cu を挟むように横たわっているダイマーに, 大きな Cu モーメントからの距離が近い順に負, 正と Cu モーメントが誘起させられるはずである. この 3 種類の Cu モーメントが不純物周辺に誘起させられる特に大きなモーメントであると考えられる. これらの寄与によって, Fig.4.2 の内挿図中Ⓐ,Ⓑ,Ⓒで示した 3 つの B サイトが特に大きな内部磁場を感じていると考えられる. また, 最近接 Cu-B 間の超微細交換相互作用は負に働くため, 各 B サイトにおける内部磁場はそれぞれの B に最も近接した Cu のモーメントの符号と逆になるはずである. 以上の考察から, Ⓑの B サイトは正の内部磁場を, Ⓐ及びⒸの B サイトには負の内部磁場を感じていると考えられる.

以上から図中の青で示した最も正にシフトしたピークは, 一番大きな負のモーメントに最も近いⒷの B サイトによるものであると指定できた. 続いて, 負にシフトしたピークの指定である. 不純物周辺の結晶構造に存在する鏡面構造から, Ⓒの B サイトはⒶの B サイトの 2 倍存在する. サイト数が 2 倍になれば, ピークの積分強度も 2 倍になるはずである. そこで, 桃で示したピークと緑で示したピークの最も低周波側のピークの積分強度を比較したところ, 桃のピークは緑のピークの丁度 2 倍であった. これにより, 緑で示したピークはⒶの B サイト, 桃で示したピークはⒸの B サイトであると指定できた. 以上の考察から, Ⓐの B に近接する Cu よりもⒸの B に近接する Cu の方が大きいモーメントを持っていることがわかった. 直感的には不純物に最も近く, ダイマーを切られた相手である Cu に最も大きなモーメントが誘起されるであろうと予想されるが, この系においては不純物から少し離れた Cu サイトに最も大きなモーメントが誘起されるという描像が示された.

ここで, Capponi らによって計算された不純物周辺の Cu モーメントについての理論計算を Fig.4.4 に示す [22]. 0 番と 2 番サイトに注目すると, N=15, N=31 の場合共に $\alpha = J_2/J_1$ の増大にともなってモーメントの大きさが逆転していることが分かる. それは, 最近接間の相互作用 J_1 の効果が小さくなることに起因すると考えられる. さらに α 値を大きくしていくと, singlet が壊れてしまう. NMR の結果から, この系については 0 番サイトより, 2 番サイトのほうが大きいモーメントを持っていることが分かっている. つまり, $SrCu_2(BO_3)_2$ の α は 0 番サイトより 2 番サイトのほうがモーメントが大きく, singlet が壊れる直前の非常に狭い領域にあるということが分かった.

過去の実験結果において, $SrCu_2(BO_3)_2$ の α 値は $\alpha = 0.68$ 程度であると考えられている [16]. しかし, Capponi らの計算結果が示す $\alpha = 0.68$ のときのモーメントの値をみると, 既

Fig. 4.4: $SrCu_2(BO_3)_2$ 格子モデルにおける不純物周辺の Cu モーメントの理論値. 左図で示したサイト番号に従って, 中, 右図にモーメントの大きさが計算されている. 中図は Zn 周辺 15 サイトまで, 右図は 31 サイトまで考慮にいれて計算したもの. 横軸 α はシャストリーサザーランド格子を示すハイゼンベルグハミルトニアン $\mathcal{H} = J_1 \sum_{diagonals} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + J_2 \sum_{square} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$ における J_1 と J_2 の比, $\alpha = J_2/J_1$. [22]

に singlet が壊れてしまっている. NMR の結果と整合する α 値は 0 番サイトより 2 番サイトのほうがモーメントが大きく, singlet が壊れる直前の領域にある $\alpha = 0.67$ であろう. そこで, Capponi らの計算結果における $\alpha = 0.67$ の場合の磁気構造と NMR の結果を比較することで, 実験における他のサイトを指定すると同時に考察を深める.

$\alpha = 0.67$ のときの Cappni らの計算結果を Fig.4.4 に示す. 実験値と比較するために, この磁気構造において各サイトの B が受ける内部磁場の大きさを計算する. B が感じている内部磁場 H_{hyp} はトランスファー成分 H_{tr} と双極子成分 H_{dip} の足しあわせ,

$$H_{hyp} = H_{tr} + H_{dip} \tag{4.5}$$

で表現される. このうちトランスファー成分は次近接までしか効かない. ある B サイトにおける最近接 Cu モーメントの大きさを μ_{NN} , 2 つある次近接の Cu モーメントの大きさをそれぞれ μ_{NNN1} , μ_{NNN2} とすれば,

$$H_{tr} = A_1 \mu_{NN} + A_2(\mu_{NNN1} + \mu_{NNN2}) \tag{4.6}$$

と記述される. 各比例定数はそれぞれ, A_1 = -0.269 T/μ_B, A_2 = 0.04 T/μ_B であることが過去の実験から分かっている. また, モーメントの大きさは, $g = 2.28$ を用いて, スピンの大きさと $\mu_i = g\mu_B S_i$ で関連付けられる. 一方で双極子成分の大きさは, B から見た Cu の座標を (x_i, y_i, z_i), 距離を $r_i^2 = x_i + y_i + z_i$ とし, Cu モーメントの大きさを μ_i すれば,

Fig. 4.5: $SrCu_2(BO_3)_2$ 格子モデルにおいて $\alpha = J_2/J_1 = 0.67$ の場合の不純物周辺の Cu スピンの理論値. 全てのスピンを足し合わせると $S_z^{tot} = 1/2$ になっている [23].

$$H_{dip} = \sum_i \left(-\frac{1}{r_i^3} + \frac{3z_i^3}{r_i^5} \right) \mu_i \tag{4.7}$$

と, 周辺にある Cu モーメントからの双極子磁場の足しあわせで表現される. また, 双極子磁場の影響は不純物のある $CuBO_3$ 面だけでなくその上下の面にも寄与を及ぼすため, 上下の層にある B が感じる内部磁場も計算する必要がある. その計算結果と実験値との比較を Fig.4.6 に示す.

理論値と比較して, 実験的に得られた内部磁場の絶対値が全体的に小さくなっている. しかし値が小さくなっているものの, 特に値が大きい A~G で示した 7 つのサイトに関しては理論値と実験値で構造に整合性がある. このことから不純物と同じ $CuBO_3$ 面内にある 7 つのピークに関してサイトを指定することが出来た. 内部磁場の小さい領域を拡大してみてみると, 不純物がある層の上下の層にある B↑, A↓, C↑ の 3 サイトに付いてはサイト指定が可能であったが, それ以外のピークについては対応をつけることが出来なかった. 内部磁場ゼロ近辺のピークが, 不純物の影響を受けていない B に起因する巨大なピークに隠れてしまっているためであると考えられる. 新たに指定された 7 サイトについて, そのセンターラインの位置を Fig.4.7 に示した.

Fig. 4.6: $SrCu_2(BO_3)_2$ の不純物周辺にある B が感じている内部磁場の理論値と実験値の比較. 上段が理論値. 不純物と同じ $CuBO_3$ 面における B の内部磁場を橙で, その上（下）の面のものを緑（紫）で示した. アルファベットは同図中にしめした B サイトに対応し添字 ↑,(↓) はそのサイトの上（下）にあるサイトを示す. 中段, 下段はそれぞれ各 Zn 濃度における実験値.

Fig. 4.7: 理論値との比較によって新たに指定されたサイトの ^{11}B-NMR スペクトルにおけるセンターラインの位置

Fig. 4.8: 四極子分裂幅の比較. 観測される 3 本のラインについて, 赤は高周波側と中央のライン, 青は低周波側と中央ラインの分裂幅を示す. 添字のあるプロットは Fig.4.6 中のサイト番号に相当する.

B サイトが指定できたところで, 各 B サイトにおける四極子分裂幅の比較を行った. その結果を Fig.4.8 に示す. 高周波側と, 低周波側で四極子分裂幅に差があるのは, 摂動の 2 次の効果によるものである。. B と $A_{\downarrow}$ サイト以外のサイトは分裂幅が 1.25±0.005 MHz であった. 特異性の見られた 2 サイトは不純物に最も近いサイトに相当する。四極子分裂幅 ν_Q の変化は, そのサイト周辺の電場勾配が変化していることを示す. 電場勾配の変化は即ち、格子は歪んでいる事を示している。不純物としてドープした Zn^{2+} イオンは Cu^{2+} と原子サイズが非常に近いとはいえ, 違いがある. この原子サイズの違いによって, 不純物周辺の格子を歪めていると考えられる。

続いてサイトが指定された実験値における 7 つのピークから, 不純物周辺の Cu のもつスピンの大きさを計算した. 先述したように, B サイトはトランスファー成分と双極子成分の足しあわせからなる内部磁場を感じている. それを考慮して, Fig.4.10 中に数字で示した 7 つの Cu サイト（0, 1, 2, 7, 8, 13, 14）と 7 つの B サイト (A, B, C, D, E, F, G) について連立一次方程式 (4.8) を解くことで各 Cu モーメント μ_j 算出できる. ここで, $A_{i,j}$ は B_i サイトが感じている Cu_j サイトからの内部磁場である. 算出された Cu モーメントは, $S_j = \mu_j/g$ を用いてスピンの大きさに変換出来る. このようにして, 実験的に不純物周辺のスピン構造が決定された. 結果として磁気構造は Fig.4.9 に示すようなスタッガードモーメントの伝搬として表現された.

$$\begin{pmatrix} H_A \\ H_B \\ H_C \\ H_D \\ H_E \\ H_F \\ H_G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{A,0} & A_{B,0} & A_{C,0} & A_{D,0} & A_{E,0} & A_{F,0} & A_{G,0} \\ A_{A,1} & \ddots & & & & & \vdots \\ A_{A,2} & & \ddots & & & & \vdots \\ A_{A,7} & & & \ddots & & & \vdots \\ A_{A,8} & & & & \ddots & & \vdots \\ A_{A,13} & & & & & \ddots & \vdots \\ A_{A,14} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & A_{G,14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_0 \\ \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_7 \\ \mu_8 \\ \mu_{13} \\ \mu_{14} \end{pmatrix} \tag{4.8}$$

決定された 7 つのサイトの Cu スピンを対称性を考慮して足し合わせると, 0.463 となった. つまり, ダイマーを切られて誘起した $S = 1/2$ の Cu のスピン密度は, 切られた Cu 自身に局在する訳ではなく, 周辺にスピン密度が分布していることが分かった. また, 決定された 7 つのサイトで全スピンの 93 %を占めることから, スピン密度の相関長は不純物周辺の 7 サイト程度に留まっている事がわかった. Fig.4.10 に Cu スピンの大きさについて, Capponi らが行った $\alpha = 0.67$ における理論計算と実験値の比較を行った. ここから, 理論値と実験値の磁気構造は定性的には一致するが, 実験値の方が全体的にスピンの絶対値が小さくなった. 原因の一つとして理論値における α 値が微妙に異なるためであると考えられるが, Fig.4.4 を参照して, α 値をサイト番号 1,2 のスピンの絶対値小さくなるように正の方向に振ると, サイト番号 13,14,7,8, の絶対値が大きくなってしまうため, 整合性が保てない. 現時点では, 理論値よりスピンの絶対値が小さくなった原因はよく分からない. ともあれ, 理論計算によれば α 値を 0.01 以上正に振ると singlet は壊れてしまうし, 0.01 以上負に振るとサイト番号 0 と 2 の大きさが逆転し, 実験結果との整合性を保てなくなる. つまり, 本研究によって $SrCu_2(B0_3)_2$ の α 値は誤差 0.01 以下の精度で $\alpha = 0.67$ であると決定出来たことになる.

ただし, α 値の正確な決定は格子の歪みが限定的であった場合に限られる. 何故なら、格子に歪みが生じたサイトの超微細相互作用のトランスファー成分が変化するためである. 特に, 四極子分裂幅に異常があったサイト番号 B の B サイトは, 本研究で α 値を決めるのに重要な役割を果たす Cu のサイト番号 0 と結合している. もし, 格子歪みの効果によって B(B) と Cu(0) サイト間の超微細相互作用のトランスファー成分が大きな変調を受たことによって, Cu(0) サイトのモーメントが小さく見えていただけであるとすれば, α 値の議論が覆されてしまう. このコンフリクトを解消するには, 電場勾配の変調から, どれくらい格子が歪んでいるのかを定量的に評価する必要がある. しかし, 現段階ではそれを評価する手段がない.

Fig. 4.9: 実験的に決定された $SrCu_2(BO_3)_2$ の不純物周辺のスピン構造. 黒（白）丸は外場と平行（反平行）に向いたスピンを示す. また, 円の面積はスピンの大きさを示す.

Fig. 4.10: $SrCu_2(BO_3)_2$ における不純物周辺の Cu スピン構造の理論計算値と実験値の比較. 上段は $\alpha = 0.67$ における Capponi らによる理論値 (Fig.4.4,[23]). 下段は, 本研究に決定された実験値. 数字は同図中に示したサイト番号に対応する.

第5章　まとめ

本研究では，２次元量子スピン系 $SrCu_2(BO_3)_2$ に不純物として Zn を 0.86%, 0.16%置換した試料を育成し, 磁化測定と ^{11}B-NMR を行った

試料は固相反応法で多結晶を育成した後, $LiBO_3$ ソルベントを用いた溶媒移動型浮遊帯域溶融法を用いて育成した。

磁化測定結果とブリルアン関数を対比することで, 4K 以下の低温で Zn 周辺の Cu スピンは $S = 1/2$ のフリースピンとして振舞っていることが分かった。しかし厳密なフリースピンではなく, 磁化過程において 2T 付近で磁化が抑えられていた。また, 4K から少し温度を上げるだけでスピンは, フリースピンとして振舞えななくなった。これは, 温度を上げることで不純物周りの singlet が壊れることによって出現する反強磁性成分のためにモーメントが抑制されたためであると考えられる。

^{11}B-NMR は磁化が完全に飽和する磁場 $B = 6.6$ T を c 軸方向に印加して行った。NMR スペクトルはスピンエコー法を用いて測定した。Zn 置換量が 0.86%, 0.16%の場合, 共に同じ周波数においてピークが出現したことから, 今回の測定はは完全に孤立したスピンを見ているといえた。NMR スペクトルから不純物周辺の特に大きなスピンを持っている 7 つのサイトについて磁気構造を決定した。磁気構造は不純物置換によってダイマーを切られた Cu を中心にスタッガード的に分布していた。７つのサイトのスピンの大きさを対称性を考慮して足し合わせるとその値は 0.46 であった。ここから, ダイマーを切られて誘起した $S = 1/2$ の Cu のスピン密度は, 切られた Cu 自身に局在する訳ではなく, 周辺にスピン密度が分布していることが分かった。また, サイトごとのスピンの大きさを比べると, 不純物に最も近い Cu よりも少し離れた Cu のスピンの方が大きかった。Cappni らが行った理論計算によれば, そのような状態が実現するのは, 対角線相互作用 J_1 と正方格子上の相互作用 J_2 の比 $\alpha = J_1/J_2$ が singlet が壊れる直前の値であった。このことから, 非常に高い精度で $\alpha = 0.67$ であると決定出来た。ただし, 格子歪みの効果のために α 値の正確な決定は格子の歪みが限定的であった場合に限られる.

謝辞

本研究は, 多くの方々のご指導とお力添えの元に完遂出来たものであり, ここに改めて感謝の意を申し上げます.

本研究を行うにあたり, 指導教員である瀧川仁教授には素晴らしい研究環境を与えて下さり, 多くの助言や指導をして頂きました. その指導は時に暖かく, 時に厳しいもので, 常に適度な緊張感と大きなモチベーションの中で研究を行う事が出来ました.

直接的に私の研究を指導してくださったのは吉田誠助教でした. 本研究を行うにあたって, 最も時間や労力をかけて指導して下さいました. 実験の際には丁寧に, 時にはストイックに指導下さいました. 研究に限らず, 私生活に関してもふらついているときにはしっかりと咎めて下さいました. 瀧川研究室において吉田助教はサッカーW杯2010日本代表で言うところの阿部選手のような存在でした. 瀧川教授と我々学生との間のバランサーであり, 居室の雰囲気の中心でした. 気さくに接して頂けたので, 居室の雰囲気はとても明るく大変居心地がよかったです. そのお陰で研究活動に集中して取り組むことが出来ました.

PDの北川健太郎博士には, 入学当初にNMRの基本的な原理を丁寧に説明して頂きました. まだ自分のテーマが決まらない時期に, 2年間行う研究の展望を描くことが出来ました. 研究で扱うソフト面でもお世話になりました. 特にPC環境の相談に快く乗って頂き, スムーズに研究に取り組むことが出来ました.

同じくPDの山内一宏博士には, 実験や論文の疑問に関していつも相談に乗って頂きました. 相談の度に, 私が理解するまで丁寧に教えていただいたお陰で, 自分の研究に関しての理解を深めることが出来ました. 研究室で参加した, 行事での活躍には特筆すべきものがありました. 特に, バスケットボール大会での活躍はかっこよかったです.

同期である修士２年の森宏文君は, ２年間苦楽を共にしたかけがえのない仲間です. 研究については, お互いのデータを見ながら本気で議論し合い, 理解を深め合いました. 学会や修士論文の発表会についても共に練習し, 完成度を高め合いました. 森君がいてくれたお陰で, より良い研究や発表をすることが出来たと思います. 社会人になっても, お互い何でも相談できる仲間でありたいと思います.

修士1年の田島一樹君は私が初めて持った後輩でした. 十分なサポートをしてあげられなかったことが心残りです. 忘年会では, 楽しい宴会のセッティングをして下さいました.

秘書の川井明子さんには, 研究を行い易い環境を構築して頂きました. 研究室の雰囲気がいつも明るかったのは川井さんの力あってこそだったと思います. とても良い環境で研

究を行うことが出来ました. 一緒に作ったケーキ, 美味しかったです.

本研究を行うにあたって, 物性研究所の他研究室の方々にも多大なお力添えをして頂きました.

多結晶試料作成では, 廣井研究室の装置を使わせて頂きました. 岡本佳比古助教には, 実験装置の使い方や試料作りにあたっての基本的な事項を指導していただきました. 他研究室の学生にも関わらず, 私のために多くの時間を割いていただいたお陰で, 無事多結晶試料を作成することが出来ました. 併せて, 研究環境を提供して下さった廣井善ニ教授に感謝申し上げます.

八木健彦教授には, 八木研究室のセミナーへの参加を快く承諾して頂きました. 地球物理という違うフィールドから自分の分野を見つめることが出来ました.

同じ研究部門の学生の中でも特にお世話になったのは, 修士２年の安幸治君, 中村ひとみさん, 博士課程１年の志村恭通氏でした. 研究のことや私生活のことを, 本気で話し合える仲間に出会えたことは, 本当にありがたい事でした.

家泰弘所長には, ビアパーティーでのクイズやサイエンスアゴラでのインタビューなど, 研究以外の部分の依頼をで快く受けていただいたことはもちろん, 研究についても, 激励の言葉を頂きました. 大きなモチベーションになったことを覚えています.

物性研究所では色々な人に出会い, 様々な刺激を受けました. このような研究所で研究生活を送れた事に誇りを感じます. 同時に, お世話になった皆様に感謝の意を申し上げます.

単結晶は東北大学に１ヶ月出張して育成してきました. 東北大学でも沢山の方にお世話になりました.

工藤一貴助教には, 結晶育成全般に渡ってご指導頂きました. 同時に, 東北大学で最もお世話になったのも工藤一貴博士でした. 出張中の一ヶ月間, 毎日多くの時間を割いて指導に当たって下さいました. お陰で無事試料を作ることが出来, 研究を遂行することが出来ました.

足立匡助教には出来上がった試料を切断する作業においてお世話にりました. 丁寧な指導をしていただいたことを覚えております. 併せて, 研究環境を提供して下さった小林典男教授と小池洋二教授, 同じ居室でお世話してくださった西嵜照和助教, 現地で事務的な手続きをして頂いた秘書の後藤礼奈さんに, ここに感謝申し上げます.

また, 物質系事務の丹由紀子さんと松崎真紀子さんには, 研究を円滑に行うにあたって沢山のお力添えをして頂きました. 研究に関することだけでなく, 履修についてや, 就職活動の相談にも乗っていただきました. ありがとうございます.

最後に, 2 年間東京大学大学院に通わせて頂き, 私の研究生活を優しく見守って下さった

両親に多大な感謝を申し上げます.

参考文献

[1] F. D. M. Haldane, Phys, Lett. A **93** (1983) 464.

[2] Affleck, Kennedy,Lieb,Tasaki, Commun. Math. Phys. **115** (1988) 477.

[3] M. P. Nightingale, H. W. Blöte Phys. Rev. B **33** (1986) 659.

[4] K. Nomura, Phys. Rev. B **40** (1989) 3047.

[5] T.Sakaguchi*et al.*, Phys. Rev. B **54** (1996) R6827.

[6] F. Tedoldi, R. Santachiara, M. Horvatic, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 412.

[7] S. Eggert, L. Affleck, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 934.

[8] 稲垣 睿, 福山秀敏, 固体物理　**20**（1985）369

[9] M.Takigawa *et al.*, Phys. Rev. B **55** (1997) 14129.

[10] M.Nishi *et al.*, Phys. Rev. B **50** (1994) 6508.

[11] G.Castilla *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 1823.

[12] L. P. Regnault *et al.*, Phys. Rev. B **53** (1996) 5579.

[13] B. Grenier *et al.*, Phys. Rev. B **58** (1998) 8202.

[14] J. Kikuchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 037603

[15] B.S. Shastry and B. Sutherland, Physica **108** (1981) 1069.

[16] S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. Lett.**82** (1999) 3701.

[17] H. Kageyama *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn.**68** (1999) 821.

[18] K. Onizuka *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn **69** (2000) 1016

[19] S. Haravifard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 247206

[20] S. El. Shawish and J. Bonča, Phys. Rev. B **74** (2006) 174420

[21] B. D. Gaukin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 267202

[22] S. Capponi *et al.*, unpublished

[23] S. Capponi *et al.*, Phys. Rev. B **80** (2009) 094407.