

# 論文内容の要旨

## 論文題目

### 2次元フラストレート反強磁性体の合成と物性 (Synthesis and Physical Properties of Highly Frustrated 2-dimensional Antiferromagnets)

東京大学大学院新領域創成科学研究科

物質系専攻 博士課程3年

67112 氏名 吉田 紘行

フラストレートした磁性体では理論的に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 $120^\circ$ 構造を有した長距離秩序(LRO)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、 $120^\circ$ 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、スピン配置が作る量子渦が対を形成する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の報告例は数少ない。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 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ 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。

#### I. 三角格子化合物 $\text{Ag}_2\text{MO}_2$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$ )の物性

$\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ は空間群 $R\bar{3}m$ に属し、格子定数はそれぞれ $a = 2.9193 \text{ \AA}$ 、 $c = 24.031 \text{ \AA}$ である。結晶

構造は(NiO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>層と(Ag<sub>2</sub>)<sup>+</sup>層が交互に積層している特徴を持つ(図1). Ag<sub>2</sub>層は1/4詰まった5sバンドのため金属的伝導を担う. またNiO<sub>2</sub>層は稜共有により繋がったNiO<sub>6</sub>八面体からなり, その中でNiは3価でd<sup>7</sup>の低スピン配置をとっている. 従ってNi<sup>3+</sup>イオンはスピン1/2三角格子を形成している. 2重に縮退したe<sub>g</sub>軌道の一つの電子が占有するので軌道には自由度が残る.

Ag<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>はAg<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>が単斜晶に歪んだ結晶構造を取り格子定数はa = 5.178 Å, b = 2.875 Å, c = 8.815 Å, β = 102.3°である. Mnは3価でd<sup>4</sup>高スピン配置を取るためS = 2の古典スピン三角格子を形成する. これらの物質は量子スピン及び古典スピン三角格子のモデル物質になりうるため, その物性は興味深い.

S = 1/2 三角格子Ag<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>においては, Ni<sup>3+</sup>のスピン配置に由来する軌道の自由度がT<sub>s</sub>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<sub>N</sub> = 54 Kで反強磁性秩序を示す事を明らかにした. 以上の結果を図に纏めた.

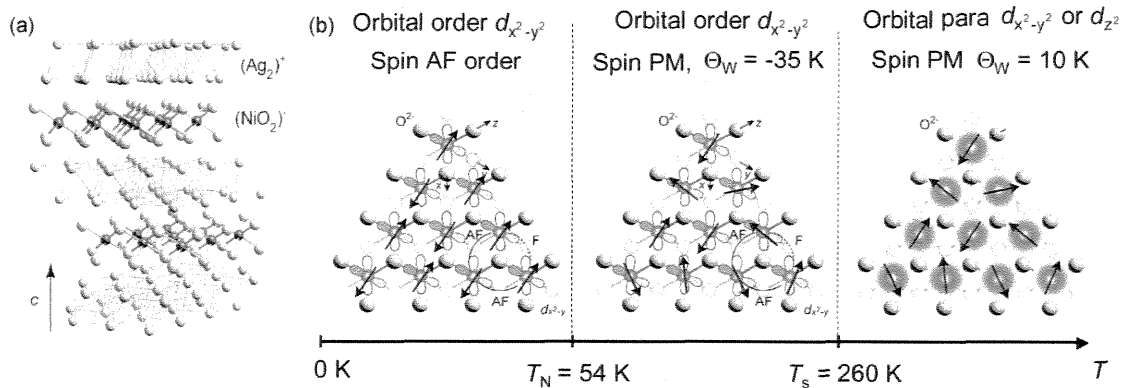


図1 Ag<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>の結晶構造(a)及び磁性と軌道状態(b).

Ag<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>の帯磁率は高温では良くCurie-Weiss則に従い, Weiss温度, 有効磁気モーメントは低温で, Θ<sub>W</sub> = -430 K, p<sub>eff</sub> = 4.93 となり, 強い反強磁性相互作用を有するS = 2の古典スピン系である. 理論的には長距離秩序を示すと期待されているにも関わらず, 帯磁率の温度依存性からAg<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>はT<sub>c</sub> = 24Kにおいて強いフラストレーションに起因するスピングラスを示す事が明らかとなった.

興味深い事に, 比熱測定の結果, T<sub>c</sub> = 80 Kに小さいが明確な比熱の異常が存在し, 何らかの相転移が生じている事を発見した. 構造転移は4 Kまで存在しないため, 80 Kでの転移は磁気転移であると考えられる. この転移に伴うエントロピーは0.36 J/molKであり, S = 2から期待されるエントロピーRln5 = 13.38 J/molKの2.7%程度の大きさである. この相転移は比熱においては明確な異常を示すが, 一方で帯磁率にはあまり変化が現れず相転移の起源に興味を持たれる. これらの磁化と比熱の振る舞いから, 一つの可能性としてこの転移が, 過去に宮下, 斯波が三角格子上の古典XYスピンに対して提唱したchirality転移ではないかと期待されたが, 中性子散乱実験の結果, 本物質ではchirality転移は生じていない事が分かった. 現段階で80 Kでの相転移の起源は分かっていないが, カイラリティのような何らかの隠れた秩序が生じている可能性を期待させる. 以上の結果を図に纏めた.

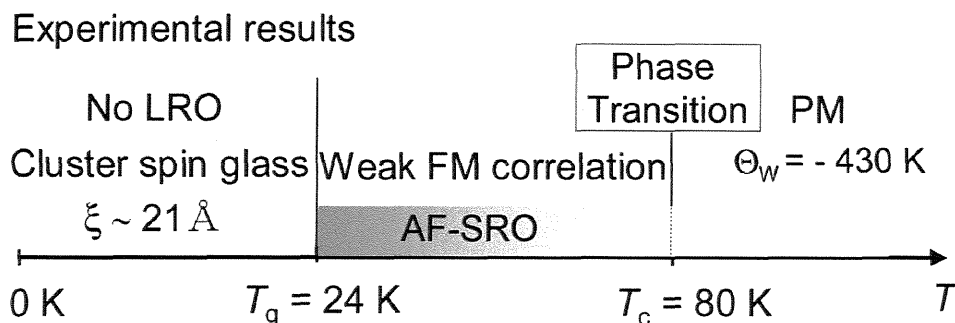


図2  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ の磁性.

## II. $S = 1/2$ カゴメ格子化合物 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

本研究では  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体(KAF)の候補として volborthite,  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に注目した. 図に volborthite の結晶構造を示す.  $S = 1/2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  がカゴメ格子を形成し, 層間は  $\text{V}_2\text{O}_7$  の非磁性層によって隔てられているため良い 2 次元性を示す. 残念ながら  $\text{Cu}^{2+}$  の Jahn-Teller 効果によりカゴメ格子は歪んでおり, それに伴い相互作用の異方性が存在すると予想されるが, 最近 Sindzingre により行われた計算によると相互作用の異方性はあまり大きくない事が分かってきた. 従って, 本物質は  $S = 1/2$ , KAF の非常に良いモデル物質であると期待される.

本研究では水熱反応を行う事により, volborthite の高品質試料の合成に成功した. 帯磁率は高温で良くキュリーワイス則に従う. 降温に伴い反強磁性短距離秩序(AF-SRO)の形成を示唆するブロードなピークが 22 K に現れる. 帯磁率を Curie-Weiss 則でフィッティングすると,  $\Theta_W = -105.5 \text{ K}$  の強い反強磁性であり, 高温展開でフィッティングすると  $J = 86.3 \text{ K}$ ,  $g = 2.23$  であった. 相互作用の  $1/1500$  の温度までギャップも LRO を示唆する異常も観測されなかった. 従って基底状態はギャップレスのスピ液体であると考えられる.

このようなスピ液体状態における磁場の効果を調べるため, 4.2 K 以下において 55 T までの磁化過程の測定を行った. その結果, 2.2, 4.3, 25.5, 46 T の各磁場において磁化が増大する磁化ステップ現象を世界に先駆けて発見した. 興味深い事に, 2.2 T のステップは飽和磁化の  $\sim 1/90$ , 4.3 T のステップは  $\sim 1/45$ , 25.5 T のステップは  $1/6$ , 46 T のステップは  $1/3$  の磁化で起こっている事である. また, 4.3 T, 25.5 T, 46 T のステップはそれぞれ  $21 \text{ T} \sim J/3$  の間隔で生じている事も興味深い. この磁化過程は最近いくつかの磁性体で発見されたプラトーとは本質的に異なる新しい現象である. プラトーの場合, 例えば飽和磁化の  $1/3$ ,  $1/2$  等の値で磁化が広い磁場範囲で安定化されるのに対し, 磁化ステップは  $1/3$ ,  $1/6$  といった値をあたかも避けるようにステップが生じるという点で特徴的な現象である. 以上の結果を図に相図としてまとめた.

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  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  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.

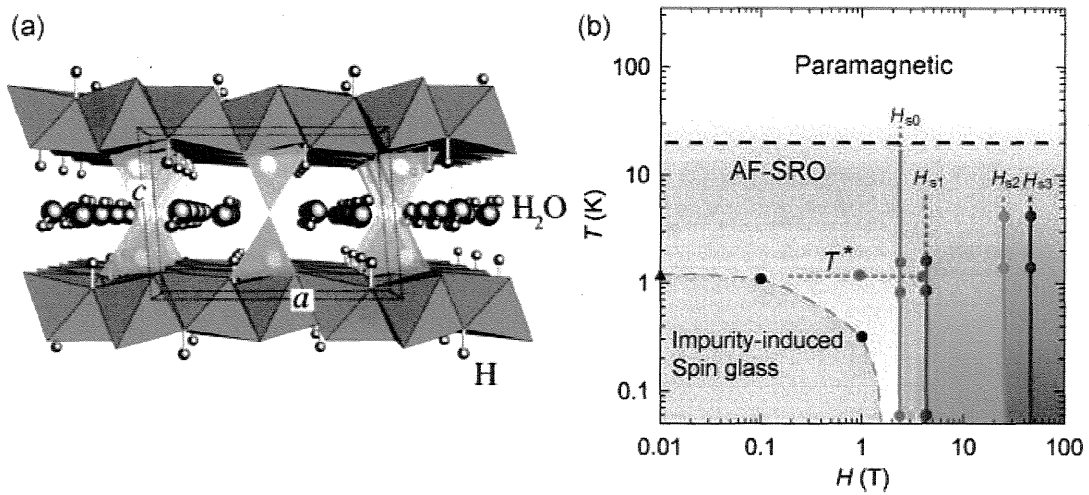


図3  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造(a)及び温度磁場相図(b).

$S = 1/2$  三角格子  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  においては、 $\text{Ni}^{3+}$  の  $e_g$  軌道の自由度が  $T_N$  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  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  では  $T_c = 80 \text{ K}$  で相転移が生じ、何らかの磁気秩序が起こる。しかし、この転移においてもスピンはLROを示さず、 $T_c$  以下で短距離秩序に留まる。現段階で  $80 \text{ K}$  での相転移の起源は分かっていないが、カイラリティのような何らかの隠れた秩序が生じている可能性を期待させる。 $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  は  $1.4 \text{ K}$  までLRO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。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。

$S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体の良いモデル物質である  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の純良試料の合成に成功した。相互作用の  $1/1500$  の温度まで長距離秩序やスピンギャップを示唆する異常は観測されず、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、 $4.2 \text{ K}$  以下、 $2.2, 4.3, 25.5, 46 \text{ T}$  の各磁場下で磁化が増大する磁化ステップ現象を発見した。磁化ステップは飽和磁化の  $1/90, 1/45, 1/6, 1/3$  で生じている。フラストレーションが導いたギャップレススピン液体状態で生じる、この磁化ステップはプラトーとは異なり本質的に新しい現象の可能性がある。