



強磁場ESRによるカゴメ格子磁性体の研究

張, 衛民

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2010-03-25

(Date of Publication)

2011-07-15

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4904

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004904>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

強磁場 ESR によるカゴメ格子磁性体の研究

平成 22 年 1 月

神戸大学大学院理学研究科

張衛民

目 次

第一章 序論	1
1-1 フラストレーションについて	1
1-2 フラストレーションの働く系について	4
1-2-1 スピングラスにおけるフラストレーション	4
1-2-2 幾何学的フラストレーション	6
(1) 三角格子反強磁性体 (二次元辺共有)	7
(2) カゴメ格子反強磁性体 (二次元頂点共有)	10
(3) 3次元反強磁性体 (3次元頂点共有-スピンアイス)	15
第二章 2次元フラストレーション系物質について	25
2-1 三角格子とカゴメ格子反強磁性体の理論研究について	25
2-2 今までの実験研究	27
2-2-1 $\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$ の磁気性質	27
2-2-2 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}$ の磁気性質	31
2-3 本研究の目的	34
第三章 ESR実験装置について	35
3-1 実験概要	35
3-2 実験装置について	35
(1) 光源	35
(2) 光検出器	37
(3) パルス強磁場発生装置	37
(4) デジタルメモリー	39
(5) クライオスタット	40
第四章 サンプルについて	45
4-1 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite) について	45
(1) 結晶構造	45
(2) 帯磁率の温度依存性について	47
(3) 磁化測定について	48
(4) NMR の測定について	50

(5) ESR の測定について	52
4-2 BaCu ₃ V ₂ O ₈ (OH) ₂ (Vesignieite) について	57
(1) 結晶構造	57
(2) 帯磁率の温度依存性について	58
第五章 ESR の実験結果	59
5-1 Volborthite の実験結果について	59
(1) 粉末試料の X-band ESR 測定	59
(2) 粉末試料の強磁場 ESR 測定	60
(3) ヘリウムフリー超伝導磁石を用いた ESR の測定	68
(4) MVNA (Millimeter Vector Network Analyzer) の実験結果について	70
5-2 Vesignieite の実験結果について	74
(1) 粉末試料の X-band ESR 測定	74
(2) 粉末試料の強磁場 ESR 測定	76
第六章 実験結果の考察	83
6-1 ESR スペクトルについて	83
6-2 g 値の温度依存性	85
6-3 電子軌道の基底状態について	88
6-4 Volborthite と Vesignieite の 6% の試料について	92
6-5 exchange narrowing による g 値の平均化計算	98
6-6 基底状態について	101
第七章 結論	103
参考文献	105

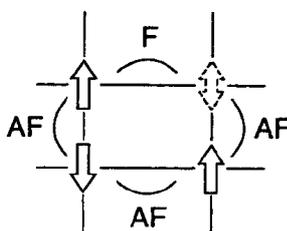
第一章 序論

カゴメ格子の理論的研究は1950年から始まり、今までに研究は理論だけではなく、実験的研究にも発展し様々な結果が報告されてきた。カゴメ格子の研究の発端は日本のSyoziによる理論計算である[1]。この研究でカゴメ格子反強磁性体では相転移が生じないことが予測されていた。最近、カゴメ格子反強磁性体はいわゆる“フラストレーション系”のモデル物質として注目を集めている。本章ではまずフラストレーション系の物質の特徴について述べる。

1-1 フラストレーションについて

フラストレーションは物質中の電子スピン間の複雑に競合する相互作用によって引き起こされ、要因としては格子の幾何学的構造（三角格子、カゴメ格子、四面体）と、相互作用の種類の違いにより生じるスピングラス的フラストレーションの2種類が存在する（図1-1）[2]。

“SPIN GLASS” FRUSTRATION



GEOMETRICAL FRUSTRATION

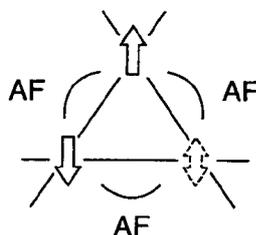


図 1-1 フラストレーションの例

古典的にスピンをベクトルとして取り扱う2次元格子の場合、2つのスピン間に反強磁性的な相互作用が働くとき、互いに反対向きに並ぶのが最低エネルギー

状態である。しかし、Ising スピンが三角格子を形成する場合、三つの頂点のうち二つのスピンを互いに反対向きに並べると、3番目の頂点にあるスピンは隣り合うスピンの上向きと下向きの状態を持っているため、いずれのスピンの状態を取ってもすべての反強磁性的な相互作用を満足するスピン配置とはならない(図 1-2)。

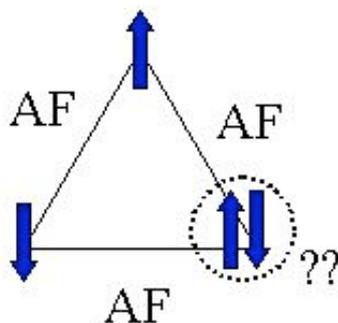


図 1-2 三角格子の Ising 反強磁性体

このような状態をスピンプラストラクションと呼ぶ。フラストラクション系の特徴は最低エネルギー状態のスピン配置が多重に縮退していると言える。例えば三角格子 Ising スピン系を考えてみる。ハミルトニアンは

$$H = -2J \sum_{ij} S_i^z S_j^z \quad (J < 0) \quad (1-1)$$

のように書いて $S=1/2$ の場合に基底状態は $J/2$ を満たす六つの状態が縮退していることが分かる(図 1-3)。

$$H = -2J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z \cdot S_j^z \quad (S=1/2, J<0)$$

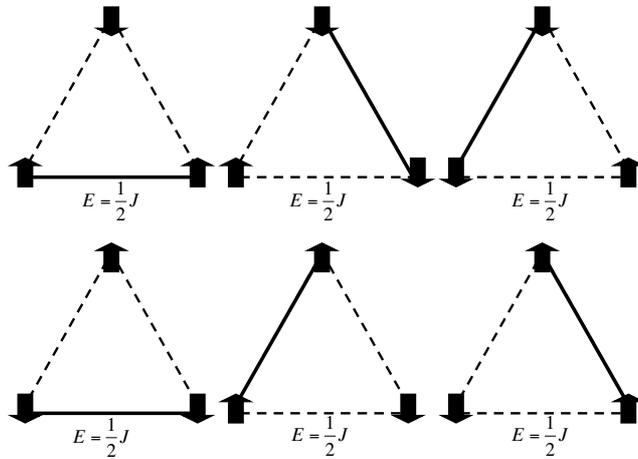


図 1-3 三角格子上的 Ising スピンのエネルギー状態

この三角形がネットワークを形成する場合、三角形の結合によりフラストレーションの度合いは決まり、辺共有型と頂点共有型に大別され、フラストレーションの強さは頂点共有型の方が辺共有型より強いとされている。辺共有型の格子で2次元の物は三角格子になり、3次元の物は面心立方格子になる(図1-4)。3次元フラストレーションの基本となるのは四つの三角形が結合した四面体になる。

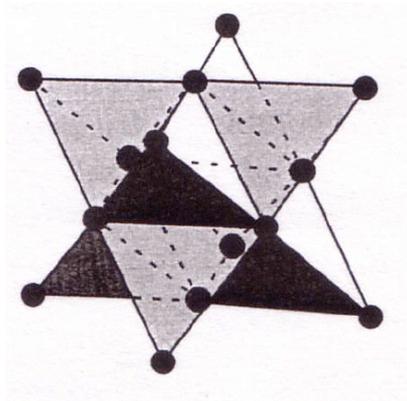


図 1-4 三次元辺共有四面体-FCC(面心立方格子)

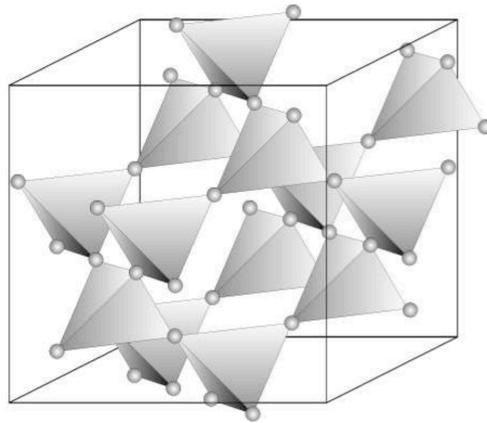


図1-5 三次元頂点共有四面体パイロクロア格子

一方、頂点共有型の格子で2次元のものはカゴメ格子と知られている。また3次元のものはパイロクロア格子として知られている(図1-5)。フラストレーションの研究から、Ising スピン系では基底状態においても長距離秩序は生じず、低温においても自由電子のように振る舞う数多くの電子が存在することや、小さな異方性と秩序化を妨げるフラストレーションの効果によって競合が生まれ量子相転移によってスピン配置が non-collinear になること[3]や、あらわな転移としては表れない KT(Kosterlitz-Thouless)転移[4]など、旧来の相転現象の概念になかった新規な秩序状態が実現される。さらに、最近ではフラストレーションの概念を拡張する動きがある。広義に“フラストレーション”は、物質中の電子の間に働く様々な競合する相互作用によって引き起こされる多体効果を意味する。フラストレーションを引き起こす要素として、従来は格子の幾何学的特徴(三角形、四面体)やスピングラスに見られる異なる種類の相互作用が空間的にランダムに配置されていることがあげられた。近年、競合する対象がスピン間の交換相互作用だけではなく、電荷や軌道などの競合もフラストレーションとして取り上げられるようになってきた。このようにフラストレーションの問題は電子の多体問題として、新たな展開を期待できると共に、開拓の余地が残された興味深い問題である。

1-2 フラストレーションの働く系について

1-2-1 スピングラスにおけるフラストレーション

フラストレーションの研究はこのスピングラスにおける研究から始まった。

当初スピングラスはランダム系に見られる振る舞いであり、CuMn や AuFe といった希薄磁性合金中で見いだされた新たな相であった。図 1-6 に示すように AuFe と CuMn の帯磁率は、ある温度 T_g で鋭いカスプを見せるが、この振る舞いはこの系の持つ自由エネルギーの多谷構造に起因すると考えられている[5]。そしてそれを引き起こすものがランダムネスとフラストレーションである。ランダムネスとはこの場合、ホストである Cu や Au の中を希薄な Mn や Fe がランダムにサイトを占めることを意味している。このとき Mn-Mn 間や Fe-Fe 間に符号の異なる交換相互作用 (+J、-J) が空間的に振動しながら存在する RKKY 相互作用が生じる。その結果図 1-7 に示すように磁性イオン間に競合する J_{RKKY} の異種の相互作用が生じ、互いのスピンの落ち着きの悪い状態を経て、最も損の少ない磁気構造に落ち着く。この様に Mn や Fe のランダムネスから生じた交換相互作用のランダムネスにより、スピン間に働く競合する相互作用の効果がこの場合のフラストレーションである。スピングラスではランダムネスとのコンビネーションからフラストレーションが生じる[6]。

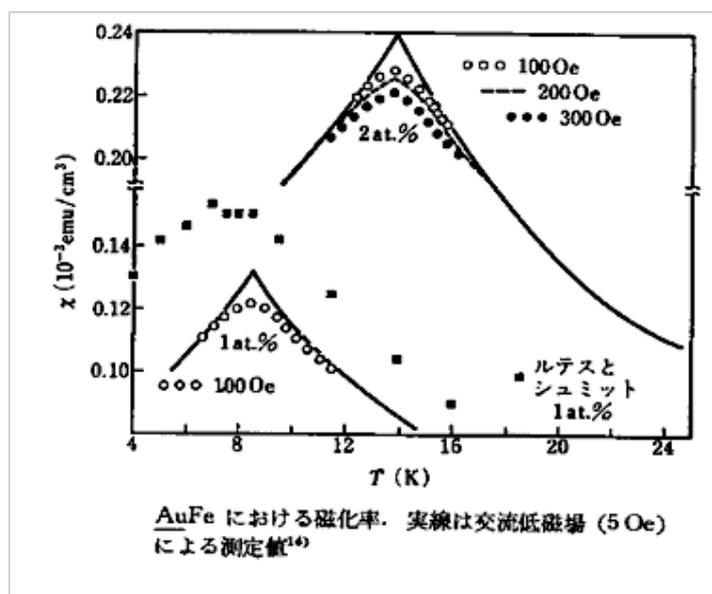


図 1-6 AuFe における磁化率、実線は交流低磁場(50e)による測定値[5]

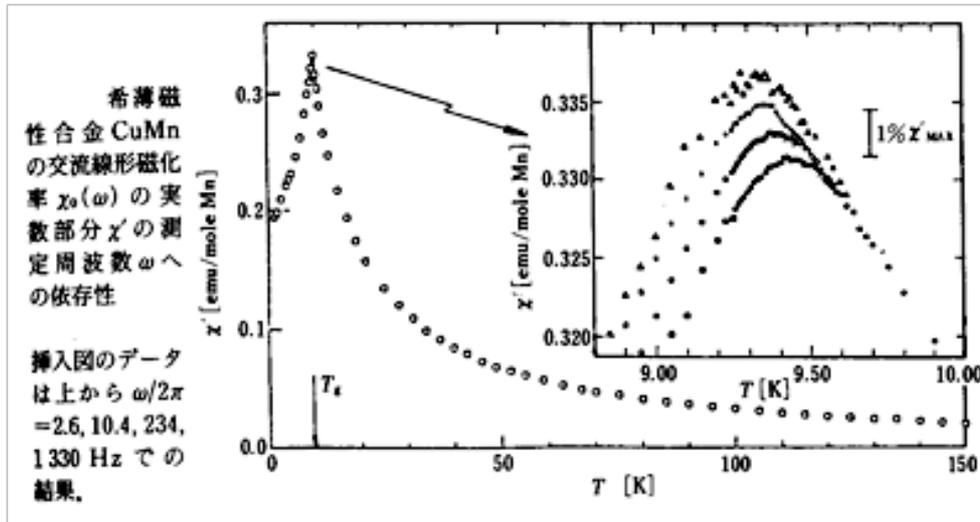


図 1-7 希薄磁性合金 CuMn の交流線形磁化率 $\chi_0(\omega)$ の実数部分 χ' の側低周波数 ω への依存性。

図の上から $\omega/2\pi=2.6, 10.4, 234, 1330\text{Hz}$ での結果[7]

1-2-2 幾何学的フラストレーション

幾何学的フラストレーションの基本となるのは反強磁性的相互作用を持つ三角格子の配置である。しかし、Ising スピンが三角格子を形成する場合、三つの頂点のうち二つのスピンを互いに反対向きに並べると、3番目の頂点にあるスピンは隣り合うスピンの上向きと下向きの状態を持っているため、いずれのスピンの状態を取ってもすべての反強磁性的な相互作用を満足するスピン配置とはならない(図 1-2)。幾何学的フラストレーションは、スピンの配置される格子の幾何学的形状とスピン間交換相互作用に起因するフラストレーションである。スピングラスの場合と違って、空間における異なる相互作用や磁性イオンのランダムな配置は存在しないので、発生メカニズム自体は単純である。今のところ幾何学的フラストレーションを生じるネットワークの特徴とは、三角格子を含むことであると言える。このような幾何学的性質を持つ格子上に反強磁性的相互作用を持つスピンの配置した場合、三角格子では3つ、カゴメ格子では4つ、パイロクロア格子では6つの対の反強磁性的な相互作用を同時に満たすことができず、結果として全てのスピンの均等にエネルギーを損することによってエネルギーを最少に抑えることになる。例えば三角格子を考えたとき、強磁性的な相互作用($J>0$)を及ぼし合う3つの Ising スピンからなる系の最低エネルギー E は $E=-3J$ (ただし S の大きさを1とする)であるのに対して、相互作用が Ising ス

ピン反強磁性的($J < 0$)な場合、 $E = -3|J|$ であるようなスピン配置は存在せず、 $E = -|J|$ であり、対応するスピン配置は 6 重に縮退している。これが幾何学格子上のフラストレーションであり、エネルギーは予想される最小値にはならず、高いエネルギー状態で落ち着くことになる。Ising スピンでなく XY スピン、Heisenberg スピンの様なスピンに自由度が存在すれば 120° 構造が最低エネルギー状態となる。 120° 構造で空間をうめるには多数の方法があり、基底状態は縮退している。

今の場合には相互作用として反強磁性的な場合を選んだが、強磁性的な相互作用を持つ場合についてもフラストレーションが働くことが報告されている。また最低エネルギーに落ちなくても、縮退しないに関わらず長距離秩序を生じるものも存在するため、フラストレーションの広義の定義としては、競合する複数の相互作用によるエネルギー最低の状態の実現を妨げる効果であると言える。次に二次元辺共有、二次元頂点共有と三次元頂点共有について話をする。

(1) 三角格子反強磁性体 (二次元辺共有)

ここではスピンの自由度によって

① Ising スピン系

② XY スピン系及び Heisenberg スピン系に分けて考える。

① Ising スピン系の場合、これまで理論と実験において盛んに研究が行なわれてきた。その model 物質である六方晶 ABX_3 型化合物も非常にたくさん存在するため、理論の検証や新たな物理的振る舞いへの期待にこと欠かない系である。この三角格子 Ising スピンモデルでの理論的研究として、Mekata らによる分子場近似によるシミュレーションを例にとる [8]。

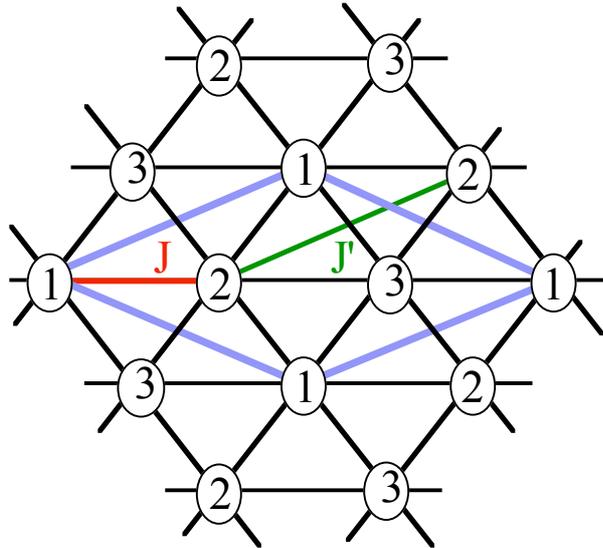


図 1-8 Ising スピン系三角格子の副格子

Mekata らは図 1-8 のような、反強磁性的な最近接相互作用 $J (<0)$ 、強磁性的な第二近接相互作用 $J' (>0)$ を考え、 $0.8 > |J'/J| > 0$ で 2 つの転移点を見出した。またこのとき、1 番目の sub-lattice のハミルトニアンは、分子場近似を用いて

$$\mathcal{H}_1 = -6J(\langle S_m \rangle + \langle S_n \rangle) \sum_i S_i^i - 12J' \langle S_l \rangle \sum_i S_i^i - g\mu_B \sum_i S_i^i \quad (1-2)$$

と表される。ここで下付きの l, m, n は sublattice で、 i は unit cell である。Mekata らは、低い方の転移点 T_{N2} 以下の低温相ではフェリ磁性を持ち、 $T_{N1} \geq T \geq T_{N2}$ の中間温度相では 3 つの sub-lattice のうち 1 つが無秩序に常磁性的に振る舞うことのできる部分無秩序相 (Partially Disordered 相) が現れることを示した。Mekata らはこの様に、常磁性的に振る舞うことのできるスピンを含めた三角格子上の 3 つのスピンを 1 つのセルスピンに変換し、エネルギー的に縮退した 6 つの状態を区別することで PD 相の解析を行なった結果、スピン相関関数のべき η が $\eta=1/4$ を持つあたりで相転移を生じることが分かった。KT 相ではスピン相関関数がべき級数型であることが知られており、転移点 T_{KT} で $\eta=0.25$ であることが分かっていることから、Mekata らはこの相をセルスピンによって構成される KT 相ではないかと報告している。これらの結果は後に行なわれたモンテカルロシミュレーション[9]によっても裏付けられている。一方、反強磁性的な第二近接相互作用 J' を持つ場合については、第三近接相互作用 J'' がそれ程大きな

い限り、その符号に関わりなく $1 \times \sqrt{3}$ 構造を ground state に持つことが示唆されている。

②XY スピン系及び Heisenberg スピン系

三角格子のベクトルスピン系ではスピンの向きに自由度がある連続スピン系であることから Ising スピン系とは大きく異なる。配向に自由度のない Ising スピン系ではフラストレーションを回避できないが、ベクトルスピン系ではスピンの適当な角度配置によって、それを部分的に解消することができるわけである。三角格子におけるこの系での基底状態は 120° 構造になっている (図 1-9)。

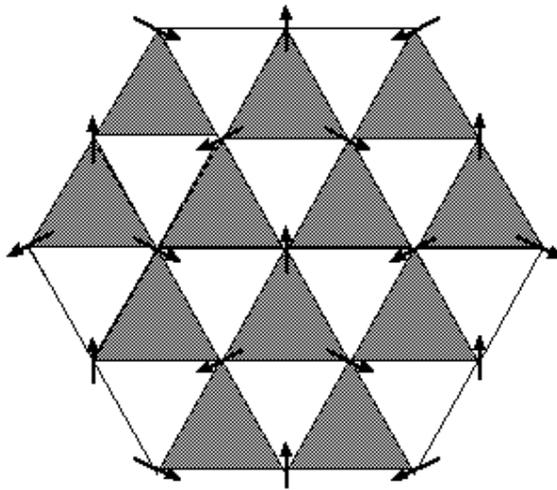


図 1-9 ベクトルスピン系三角格子の 120° 構造

このときの最低エネルギーは $-3JS^2$ と予想されるが、実際は $-3JS^2/2$ までしか下がらない。これは系全体においてエントロピーの大きい乱れた状態をとることにより、自由エネルギーを最小にしようとした結果であり、フラストレーションの効果によるものである。

この 120° 構造については、もう一つ次元の異なる転移現象が報告されている。

$$\begin{aligned}
 K_{\pm} &= \frac{2}{3\sqrt{3}} (S_1 \times S_2 + S_2 \times S_3 + S_3 \times S_1) \\
 &= \frac{2}{3\sqrt{3}} \{ \sin(\theta_2 - \theta_1) + \sin(\theta_3 - \theta_2) + \sin(\theta_1 - \theta_3) \}
 \end{aligned}
 \tag{1-3}$$

式(1-3)の様にカイラルベクトルと呼ばれるベクトルを定義してやると、三角格

子の 120° 構造は図 1-10 の様な+と-が不可分に交互に並んだ状態になっており、その結果スピン配置は一意的に決定される。この状態は 2 次元格子強磁性体 Ising スピン系における秩序状態となっていると考えられる。この状態は反強磁性体ではない、強磁性体であることを注意すべきである。なぜなら+カイラルベクトルと-カイラルベクトルは独立に存在し動くわけではなく、+のカイラルベクトルは3つの-のカイラルベクトルによって作られ、-のカイラルベクトルは3つの+カイラルベクトルによって作られるからである。このように2次元格子強磁性体 Ising スピン系との類似性から、カイラルベクトルによって作られる磁気構造の秩序状態が観測されている[6]。このカイラルベクトルにも転移現象が生じることが報告されている。その相転移温度が2次元における KT 相への転移温度と大変似通っているが、この2つが同じ相転移であるかどうかはまだはっきりしていない。

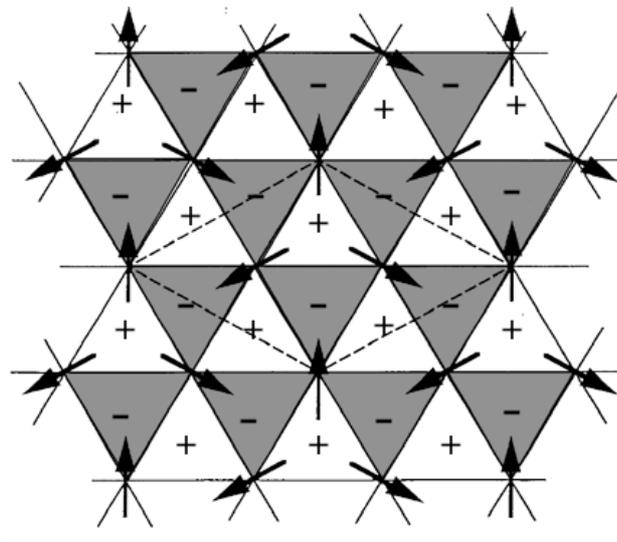


図 1-10 三角格子ベクトルスピン秩序状態 (120° 構造)

(2)カゴメ格子反強磁性体(二次元頂点共有)

図 1-11 はカゴメ格子になっている。三角格子の性質を引き続き、フラストレーションを持つことが考えられる。最近接格子点の数は $Z=4$ と正方格子と同じであるが、臨界現象は大きく異なっている。カゴメ格子は三角格子よりもフラストレーションの効果が強いと言われている。カゴメ格子反強磁性体を Ising スピン系と XY スピン系及び Heisenberg スピン系の場合に分けて考える。

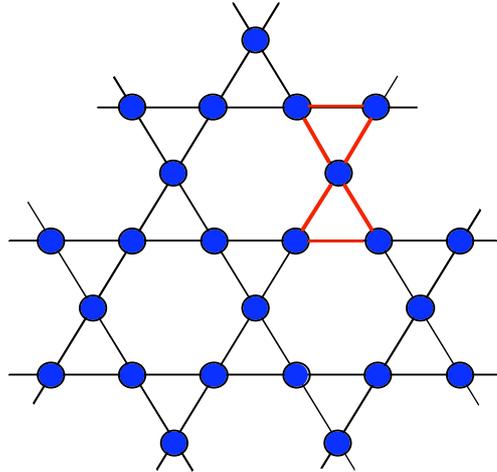


図 1-11 カゴメ格子

① Ising スピン系

カゴメ格子の理論的研究は 1951 年の Syozi によって始まった。Shozi はカゴメ格子上の Ising スピンについて、最近接相互作用に強磁性および反強磁性相互作用が働く場合を考えた。裏格子の方法を用いて計算結果は相互作用が強磁性である場合には定性的に正方格子と同じ結果が得られた。反強磁性の相互作用を持つ場合には相転移を示さず[1]、長距離秩序化しないという結果を得た。これは最近接相互作用のみを考えた場合の、三角格子反強磁性 Ising スピン系と同様の結果である。しかしその後の研究から、 $T=0K$ における 1 スピンあたりの残留エントロピーが、三角格子の場合 $0.338k_B$ [10]、カゴメ格子の場合 $0.502k_B$ [11]であることが分かった。このことから Ising スピン系において、 $T=0K$ ではカゴメ格子の方がより無秩序な磁気状態を形成していることが示された。反強磁性相互作用を持つカゴメ格子では相転移を生じないために、スピンの相関距離は $T=0K$ において有限の値をとる[12]。これからもカゴメ格子の場合、 $T=0K$ において三角格子の場合にくらべて非常に短距離的な磁気相関しか生じておらず、無秩序でバラバラな状態を形成しており、非常に強い幾何学的フラストレーションが生じていることが示された。この点でカゴメ格子は三角格子を上回るフラストレーションの生じる super frustrated system であることが明らかである。

Takagi と Mekata は、カゴメ格子上の Ising スピンについて最近接相互作用

J_1 を反強磁性的に固定し、第二近接相互作用 J_2 を強磁性、反強磁性的に変化させて、モンテカルロシミュレーションと分子場近似によるシミュレーションを行ない、それぞれについて磁気相図 1-12 を示している [13]。

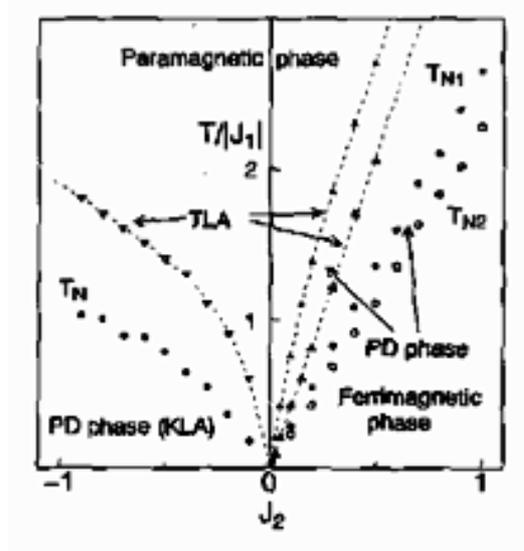


図 1-12 カゴメ格子 Ising スピン磁気相図

このときのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{1st.n.} \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_{2nd.n.} \sigma_i \sigma_j \quad (1-4)$$

のように表している。この磁気相図によると、第二近接相互作用 J_2 が負、つまり強磁性的なときに、三角格子 Ising モデルと同様に低温におけるフェリ磁性相と中間温度における部分無秩序相 (PD 相) が現れている。Takagi らはこの PD 相の決定において、三角格子の解析に用いたのと同様に、セルスピンと呼ばれるスピンの変換を行なうことによって、6 重に縮退しているカゴメ格子上的の spin 配置を区別し、そのセルスピンが三角格子と同様に KT 相を成すと報告している。Takagi らは中間温度の PD 相にべき級数型の spin 相関関数を仮定して、それを KT 相と見なすことで PD 相図を決定している。一方、 J_2 が反強磁性的な場合にもべき級数型の spin 相関関数を用いて KT 相の分離を試みたが、この場合には KT 相を規定できず、PD 相の出現を確認するにとどまった。ただし、比熱についてはこれまで KT 相に言われてきたスピングラスにもみられるブロードなピークを持つ山がない。また、その振る舞いについての KT 相をあてはめる妥当

性や格子の幾何学性、交換相互作用の寄与についての説明はなされていない。 J_2 が強磁性的な場合、PD相は $T=0\text{K}$ まで続き、長距離秩序化を示さないが、このとき J_2 が反強磁性的な場合に比べて、 T_N 以上でも短距離秩序が残存している。また第二近接以上の相互作用のあるカゴメ格子 Ising モデルでは、反強磁性的な第三近接相互作用 J_3 まで含めてはじめて長距離秩序化することが報告されている。

②XY スピン系及び Heisenberg スピン系

スピンの自由度が大きいため、最近接相互作用のみを考えてもある種の磁気構造をとることによって準安定状態をとる。この構造は格子点上のスピンのお互いに 120° で配列することから、 120° 構造と呼ばれる。 120° 構造は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造 (図 1-13) と $q=0$ 構造 (図 1-14) の 2 つ種類がある。次は詳細を説明する。

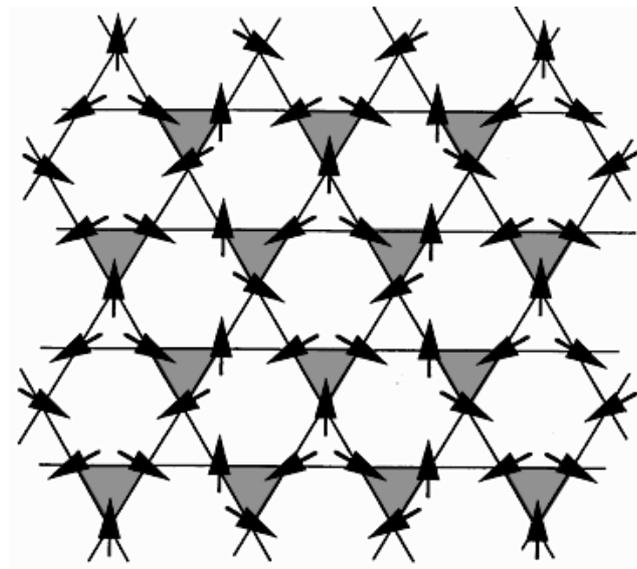


図 1-13 カゴメ格子: $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造

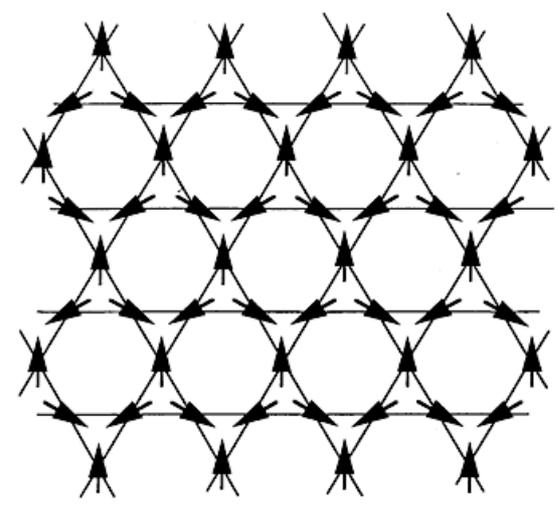


図 1-14 カゴメ格子:q=0 構造

a) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造

ここではカゴメ格子のベクトルスピン系で良く知られている、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造について説明していく。この構造は図 1-13 に示している。non-collinear な三角格子の 120° 構造と基本的には同じ構造となっており、エネルギー最低の状態をとることができないことにフラストレーションの効果があらわれている。しかし三角格子の場合にカイラルベクトルを用いて明らかになった様に、三角格子における 120° 構造ではその状態に縮退はなく、一意的に磁気構造が定まることになるが、カゴメ格子では三角格子の様に、+と-のカイラルベクトルが交互に並ぶ必要性はないために、エネルギーが同じでも無数に縮退した長距離秩序化した状態を取ることが可能になっている。これがベクトルスピン系においても、零点におけるエントロピーを増加させることに繋がっている。これは定性的ではあるが、直感的に三角格子に比べてカゴメ格子におけるフラストレーションの効果が強力なものであることを理解することに役立つものである。またこのフラストレーションという現象には相互作用の大きさや符号よりも、まず幾何学格子の持つネットワークの特異性や個性といったものが第一であることを改めて認識させるものである。このようなカゴメ格子上のベクトルスピン系では、エネルギー障壁無しに縮退した状態間の移行が可能であると考えられている。

b) $q=0$ 構造

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造と並んでベクトルスピン系でよく知られている長距離秩序化した構造が、図 1-14 に示される $q=0$ 構造である。カイラルベクトルで考えれば、全て+のカイラルベクトルが並んだ、いわば強磁性的秩序状態となっている。この縮退を解くためには、一般に第二近接以上の相互作用を考えれば良い。第二近接相互作用 J_2 が反強磁性的であるとした場合、第三近接相互作用 J_3 が強磁性的である場合には $q=0$ 構造をとり、 J_3 が反強磁性的である場合には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が秩序化した状態として実現されることが示されている。

このようにベクトルスピン系カゴメ格子について触れてきたが、ベクトルスピン系カゴメ格子の存在は、三角格子に比べて低温においてエネルギー障壁を持たない、無数の長距離秩序化した状態を持つことに特徴づけられるであろう。そのため低温では最終的に、熱揺らぎや量子揺らぎといった本来秩序化を妨げる方向に働く小さな作用によって縮退が解かれ、準静的な励起状態に落ち着くという order by disorder という機構も考えられている。

(3) 3次元反強磁性体

3次元頂点共有型フラストレーション系となるのはパイロクロア格子である。近年、パイロクロア反強磁性体では、そのスピン配置が氷のプロトン問題と類似しているため、スピンアイスと呼ばれ注目が集まっている。ここでは、3次元のフラストレーション系であるパイロクロア反強磁性体とスピンアイスについて紹介する。

① スピンアイス

固体である氷は液体よりも密度が小さいなどの特異な性質を持つ。これは水原子の電子軌道が広がり、他の水分子と水素結合することにより特異な性質が生まれるためである[14]。

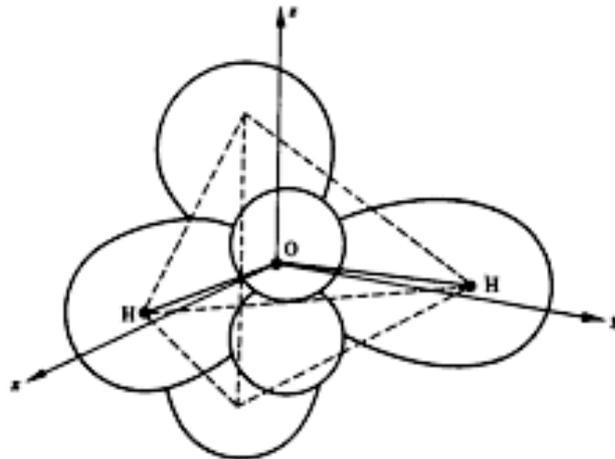


図 1-15 H₂O 電子軌道の広がり

図 1-15 に H₂O の電子軌道の広がりを示す。低温の水は Ih 構造と呼ばれる構造をとり、図 1-16 に示すように酸素がダイヤモンド構造に配置する。水素原子が酸素原子に近いところへ移動しており、プロトンとして酸素原子に近い場所に存在する。1つの酸素に対して2つのプロトンが近傍にいる。従って酸素の作る四面体の4つの頂点のうち2つの位置のプロトンが近く、2つの位置のプロトンが遠い位置になる (図 1-17)。●はプロトン(H)の位置である。

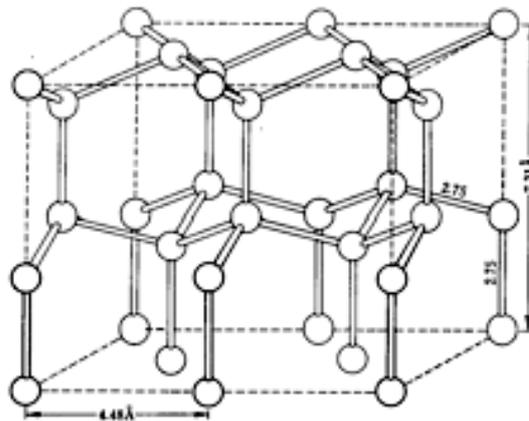


図 1-16 氷の Ih 構造の酸素位置

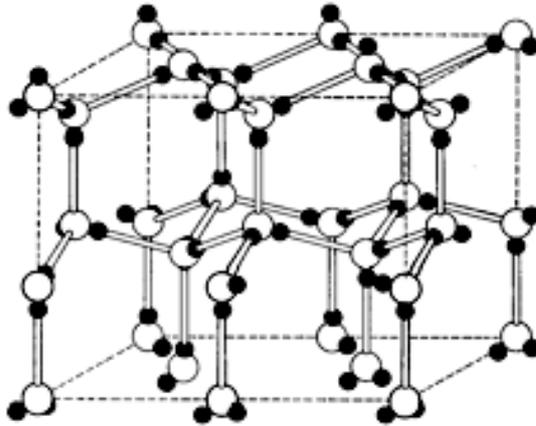


図 1-17 氷の Ih 構造の陽子位置

これを“アイスルール”と呼び、この四面体が頂点結合して四面体の重心がダイヤモンド構造を形成しているのが氷である。系全体でプロトンの位置には任意性がある。それによって極低温においても残留エントロピーが存在する。Pauling は 1935 年に以下に示すような方法で残留エントロピーを計算した。N 個のプロトンに対して遠近の位置は 2^N 個ある。一つの四面体の頂点の選び方は ${}_4C_2$ 個あり、四面体の頂点の入れ換えに対して等価なので ${}_4C_2/2^4$ 通りあることになる。酸素の四面体 1 つに対して 2 個のプロトンがあるので、N 個のプロトンに対して N/2 個の四面体が有ることになるので、分配関数は

$$\begin{aligned}
 W &= 2^N \left(({}_4C_2/2^4)^{N/2} \right) \\
 &= 2^N (6/16)^{N/2} \quad (1-5) \\
 &= 4^{N/2} (3/8)^{N/2} \\
 &= (3/2)^{N/2}
 \end{aligned}$$

となり、残留エントロピーは

$$\begin{aligned}
 S_R &= k_B \ln W \\
 &= k_B \ln (3/2)^{N/2} \\
 &= (k_B N/2) \ln (3/2) \quad (1-6) \\
 &= (R/2) \ln (3/2) \\
 &\approx 1.7 \text{ J/K mol}
 \end{aligned}$$

となる。ここで、 k_B はボルツマン定数、 R は気体定数である。高温では、プロトンは任意の 2 つの位置をとれるので、高温の分配関数は $W=2^N$ となり高温のエ

トロピーは $S=R\ln 2$ となる。エントロピーの温度依存性は図 1-18 のように予想されている。

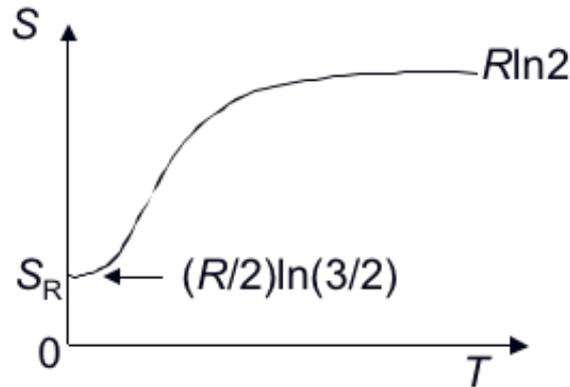


図 1-18 アイスルールによるエントロピーの温度変化

氷におけるプロトンの位置は遠と近の 2 つの位置であり、これを Ising スピンとしてスピン系に焼き直すと、四面体の頂点にある Ising スピンは四面体の重心に向かう 2 つのスピンと重心から外に向かう 2 つのスピンになる。氷と同様に四面体が頂点共有して立体構造を作ればスピんで作られたアイスができるはずである。四面体が頂点共有した構造は Pyrochlore 構造であり、その頂点と四面体の中心を結ぶ軸を容易軸とする Ising 性を持つスピン系がスピンアイス系の候補となる

② Pyrochlore 反強磁性体

Pyrochlore の構造は図 1-19 に示される様に四面体が互いの頂点を共有することで構成されている。スピンアイス状態はこれまでに $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の四つのパイロクロア型希土類酸化物について報告されている。Ti や Sn は 4 価で非磁性であり、3 価の Ho や Dy が磁性を担いパイロクロア格子を形成している。

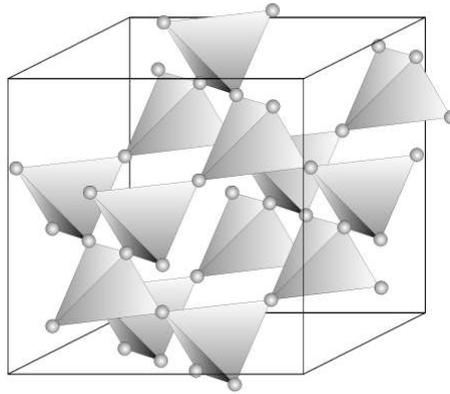


図 1-19 パイロクロア格子

これらの代表的な $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ について簡単に述べる。 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では磁性を担う Ho^{3+} がPyrochlore格子を形成する。 Ho^{3+} は軌道角運動量が $L=6$ と大きく、tetragonalな場による $[111]$ 方向への1軸異方性を持っている。その軸異方性の大きさはおよそ $\sim 50\text{K}$ 程度と見積もられている。帯磁率の温度依存性から見積もられたWeiss温度は $\theta \sim 1.9\text{K}$ 、これより交換相互作用は強磁性的で $J \sim 1\text{K}$ である。交換相互作用の大きさに比べて、軌道角運動量による一軸異方性の大きさは大変大きい。極低温の中性子散乱の結果では強磁性的な短距離秩序が 1.8K で生じている（短距離秩序の距離は第1近接から次近接まで）ことと、 0.35K まで冷却しても次々近接までしか発達しないことが明らかになった。これは反強磁性相互作用をもつときのみにはフラストレーションが生じることと反して、強磁性相互作用が存在するのに長距離秩序化しないことを示している。Harrisはこの起源を Ho^{3+} のもつ大きな軌道角運動量から生じる一軸性の異方性によって生じる2in-2out配置によると主張している（図 1-20） [15]。

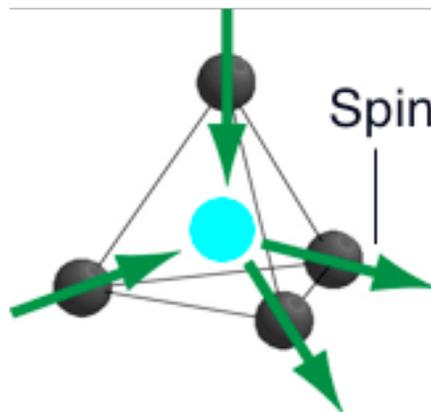


図1-20 四面体の2in-2out構造

四面体頂点から重心への強い一軸異方性を持つ場合、弱い交換相互作用でもスピン配置によって異なったエネルギーを持つことができる。従って、弱い交換相互作用によっても2in-2out構造が実現され、縮退した基底状態が存在すると考えられている。

一方、同じ系である $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の粉末試料の帯磁率の結果では、Weiss 温度 $\theta=1\text{K}$ と見積もられている (図 1-21) [16]。

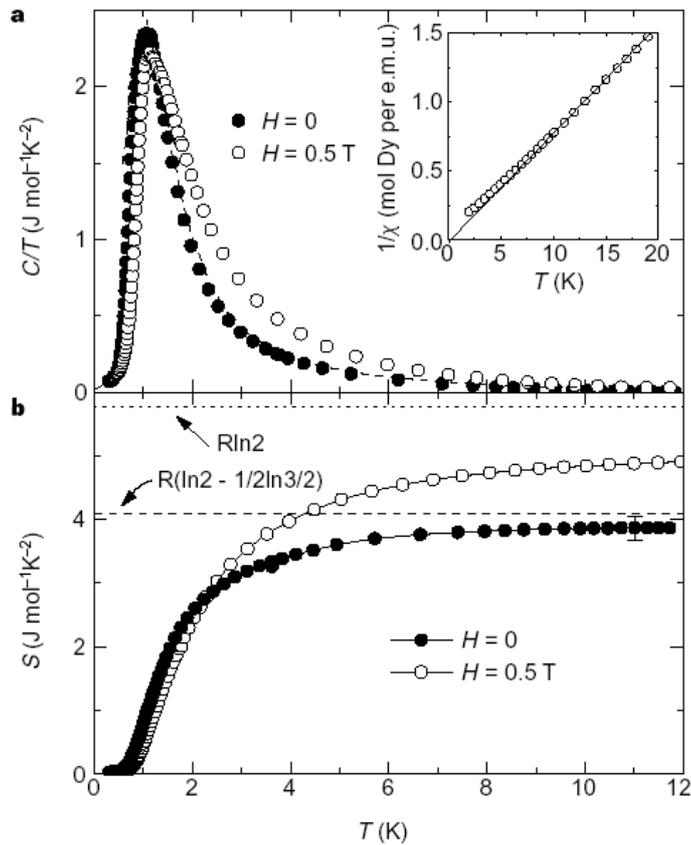


図 1-21 (a) $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末試料の比熱測定
(b) $T=0\text{K}$ でのエントロピーをゼロとしてエントロピーの温度依存性

また、磁化過程の解析から低磁場に磁化が急に立ち上がる Ferro 的なものであろうと報告されている [17]。 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の基底状態は $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同様にスピンアイス状態が実現されている。最近、廣井らのグループと前野らのグループによって、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の単結晶試料が作成され、低温における磁化測定や比熱の異方性から磁気異方性が明らかにされた。 Fukazawa らによって測定された単結晶試料に

よる帯磁率測定では、Weiss 温度は $\theta_{[100]}=1.16\text{K}$, $\theta_{[110]}=1.31\text{K}$, $\theta_{[111]}=1.28\text{K}$ 、有効磁子数 $p_{[100]}=10.2m_B/\text{Dy}$, $p_{[110]}=10.0 m_B/\text{Dy}$, $p_{[111]}=10.0m_B/\text{Dy}$ と見積もられている[18]。単結晶試料を用いた測定から、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ においても J~1K 程度の強磁性的相互作用が存在することが示されており、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同様に各 Dy^{3+} イオンの磁気モーメントは、四面体の頂点と中心を結ぶ軸を容易軸とする Ising スピンとして振舞い 2in-2out 構造（スピンアイス）が実現されていると考えている。交換相互作用が 1K 前後と小さいので、H//[111]の 1 T 前後の変化を詳しく観測するために、低温 0.35K までの測定が Sakakibara らによって行なわれた[19]。[111]方向に磁場をかけていくと、まず各四面体の頂点にあるスピンの磁場方向に配向する。このとき、2-in 2-out 構造はまだ保たれているために、四面体の底面の3角形の3つのスピンのうち1個は磁場と逆向きの成分を持っている。どのスピンの逆向き成分を持つかの自由度があるため、頂点共有する三角形からなるカゴメ格子に2種類の三角形がアイスルールの下で 1in-2out と 2in-1out の配列をして巨視的な縮退が残る（図 1-22）。

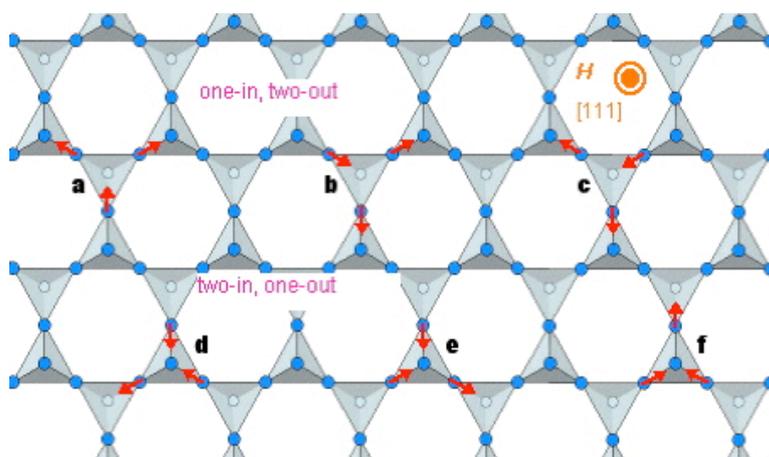


図 1-22 カゴメアイス

これをカゴメアイス状態と呼ぶ[20]。磁化曲線（図 1-23）ではカゴメアイス状態に対応して飽和磁化の 2/3 の磁化を持つプラトーが現れる。さらに磁場を上げていくと、約 1 テスラで逆向き成分を持ったスピンの反転して 2in-2out 構造が壊れ、3in-1out 構造を持つ完全整列状態へと変化する。磁化過程にはこのとき階段状のスピンフリップが現れる。このスピンフリップは高温（0.4K 以上）では連続的であるが、0.4K 以下の低温において不連続的な磁化の飛びを示す一次転移になる。この相転移はカゴメアイスの残留エントロピーを解放する

転移であり、またカゴメアイス状態と 3in-1out の完全整列状態と並進対称性に差がないために気相・液相型の相転移であると考えられる(図 1-24)。一次転移線は約 0.4K、0.9T に存在する臨界点で終わり、高温側では状態は連続的に変化する。松平らは、この $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の液相-気相転移は有限磁場下における局在スピンの液相-気相型の一次相転移として初めてのケースであると述べている [21, 22]。

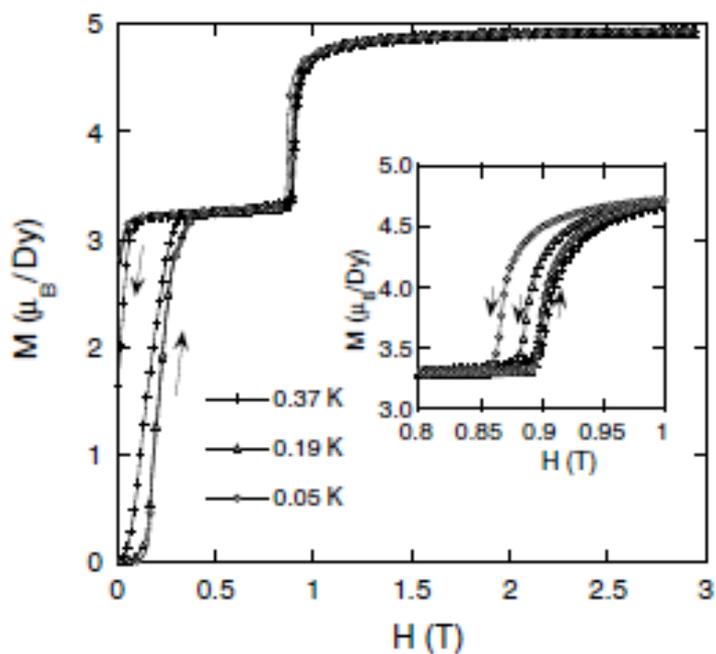


図 1-23 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 磁化曲線

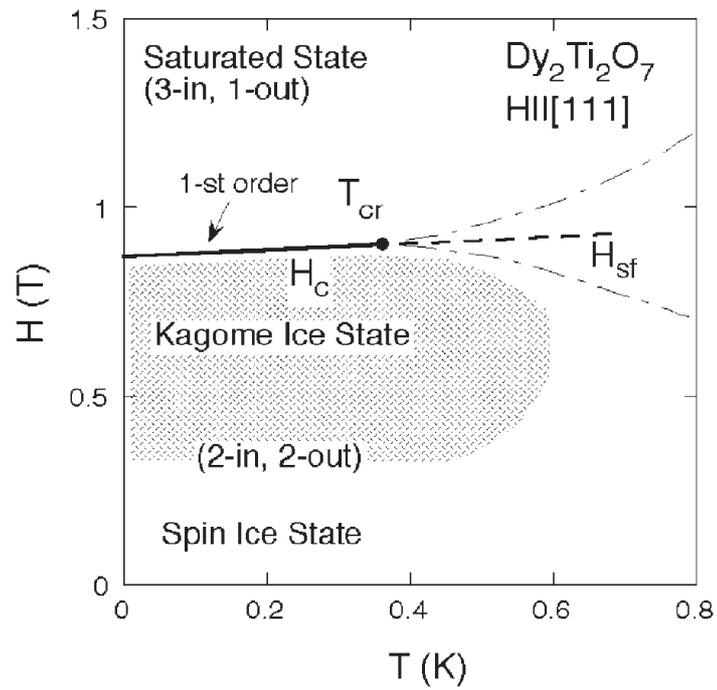


図 1-24 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の 3in-1out 構造[21]

以上がフラストレーション系物質の紹介である。第 2 章では本博士論文の主題である $S=1/2$ のカゴメ格子型反強磁性体の理論研究と実験研究について述べる。

第二章 2次元フラストレーション系物質について

2-1 三角格子とカゴメ格子反強磁性体の理論研究について

第一章の1-2-2は、スピンの大きい極限の古典スピン系に限った話であったが、スピン $S=1/2$ のような量子スピン系では前に述べた秩序状態が量子揺らぎの効果によって壊れる可能性がある。イジング型 ($S=1/2$) の場合、三角格子は図1-2のように三つの副格子を持つ。また、縦帯磁率 χ^{zz} と横帯磁率 χ^{xx} とともに T^{-1} に比例して発散することが知られている[23]。さらに、この秩序を強化するために強磁性ボンドで結ぶ(次近接相互作用)モデルを導入された。このモデルの平均場近似による研究では三つの副格子の一つが秩序かしない部分無秩序相(Partially disordered phase, PD相)が現れ、低温でフェリ磁性相があらわれることが予言された。モンテカルロ法の計算でも二つの相が見つかったが、中間相の特徴は副格子の秩序がそれらの役割を時間的、空間的にゆっくり変えながら存在することが分かった[24]。一方、XYスピン系ではスピンの自由度が大きく、イジング型のように巨視的な縮退は生じないが、その競合の結果、秩序変数の対称性がフラストレーションのない場合と異なった現象を起こることが分かった[25]。P. W. Andersonによって予言された基底状態は三角格子上の隣接するスピン対が一重項を組み、そのスピン対が次々と相手を変えながら働き回るといふ、非磁性のスピン液体と呼ばれる状態である[26]。これをRVB(Resonating valence bond)状態と呼ぶ。LiNiO₂やNaTiO₂などの物質でこのようなRVB状態を観測したという報告がある[27]が、異論も多く、現実の系ではRVB状態が存在すると確証は得られていない。

一方、 $S=1/2$ の Heisenberg カゴメ格子反強磁性体における理論的予測について述べる。まず $S=1/2$ から $3/2$ の磁気励起に必要なスピンギャップについて Ch. Waldtmann らが厳密対角化による計算した結果は図2-1に示す。

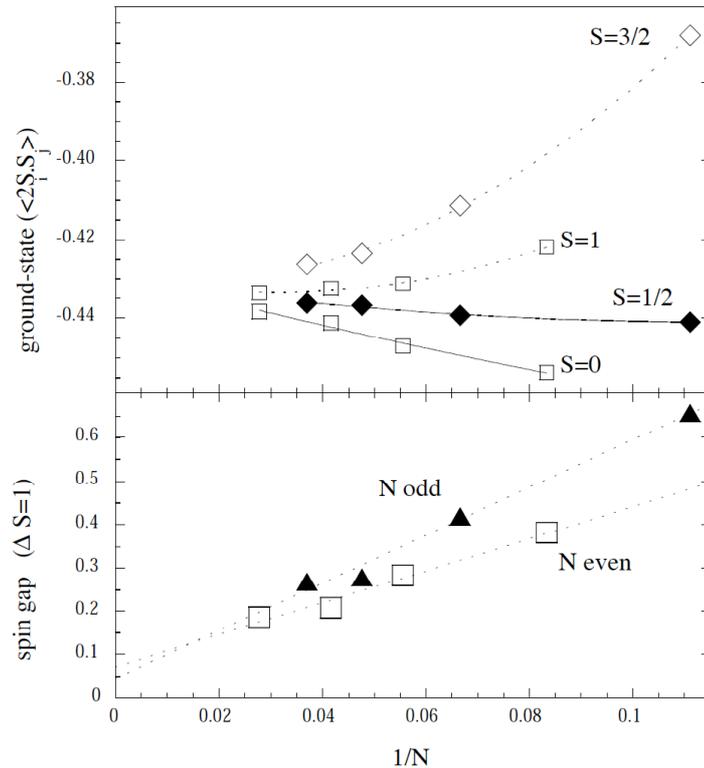


図 2-1 サイト数とスピングャップの関係性[28]

サイト数は $N=9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 36$ になっており、横軸はサイト数 N の逆数となっている。また、上の図は縦軸が $S=0, 1/2, 3/2$ についてのエネルギー状態であり、下の図はスピン $S=0$ から 1 と $1/2$ から $3/2$ のスピングャップについて示したものである。縦軸は交換積分 J で規格化してある。スピングャップに関しては有限のサイトでは計算ができないため、点線で示したフィッティングラインでサイト数無限大の値を出している。この計算結果からスピングャップが $J/20$ 存在していることが示された[28]。また、N. Elstner らの高温展開と厳密対角化法による帯磁率のシミュレーション結果も同じく $J/20$ のスピングャップが存在することを示した[29]。一方、M. B. Hastings の理論計算による結果はスピングャップの存在を否定している[30]。このようにスピングャップについては理論的にも議論の余地がある。

また、 $S=1/2$ Heisenberg 型カゴメ格子反強磁性体におけるスピンドYNAMIXについて中村氏がサイト数を $N=72$ と量子モンテカルロ法を用いて計算を行った[31]。その結果は図 2-2 のようになる。

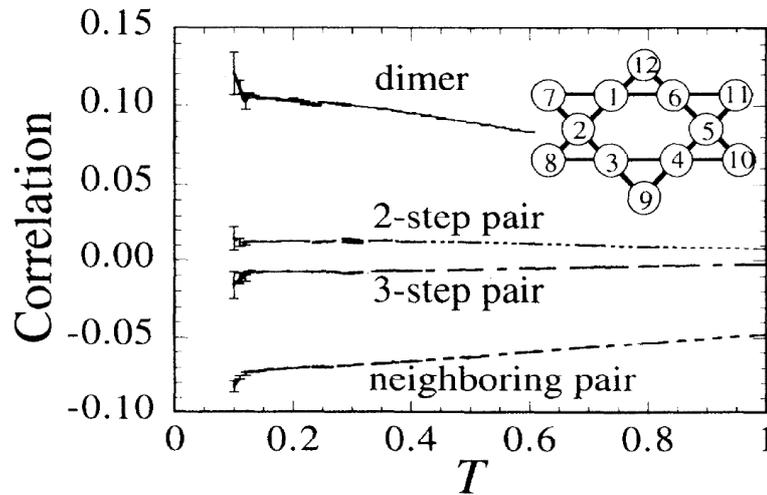


図 2-2 量子モンテカルロ法による相関長の計算[31]

この場合も有限のサイト数しか計算が出来ないうえ、さらにカゴメ格子をモンテカルロ法で計算した場合に負符号問題と呼ばれる問題が存在するために $T=J/10$ 程度の温度までしか計算できない。しかしながら、 $T=J/10$ までの計算の結果はスピン相関が短距離までにしか発達せず、M. B. Hastings のギャップが存在しないという主張と一致するように見える。

カゴメ格子は理論的には古くから知られていたが、モデル物質が少なく、実験的な研究はあまり進んでいないところがある。代表的なモデル物質は $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ や、最近発見された $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}$ などの Heisenberg 型カゴメ格子反強磁性体である。

2-2 今までの実験研究

2-2-1 $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ の磁氣的性質

$\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ は Heisenberg 型反強磁性体のモデル物質である [32]。結晶構造は図 2-3 に示す [33]。

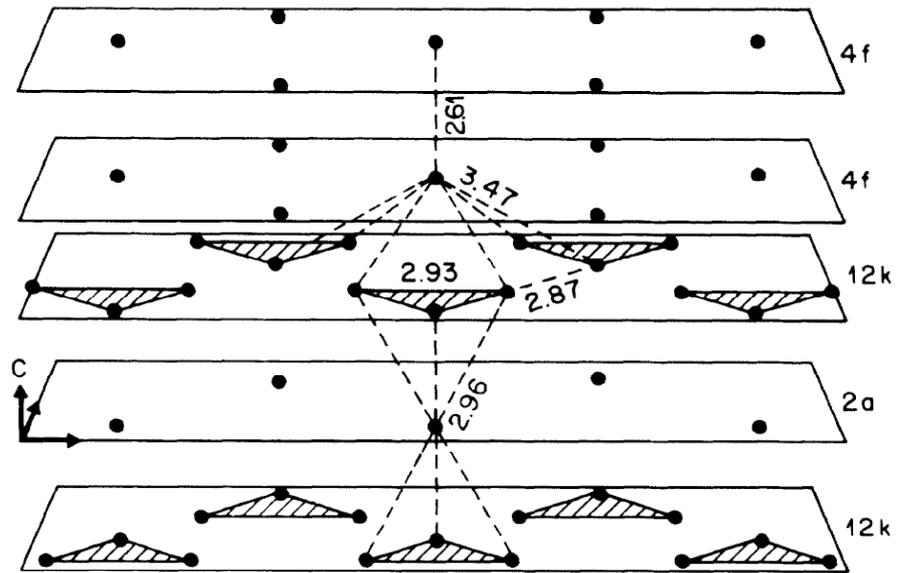


図 2-3 $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ の結晶構造 [33]

12k 層の黒丸は Cr^{3+} イオン ($S=3/2$) をしめしており、4f 層、2a 層の黒丸は非磁性の Ga^{3+} イオンを示している。 Cr^{3+} イオンは 2 次元性が高い正三角形で形成されたカゴメ格子を形成している。しかし、 Cr^{3+} イオンは 13% 程度 Ga^{3+} イオンに置換されており、ランダムネス効果が含まれている。帯磁率と比熱の温度依存性は図 2-4 のようになる。

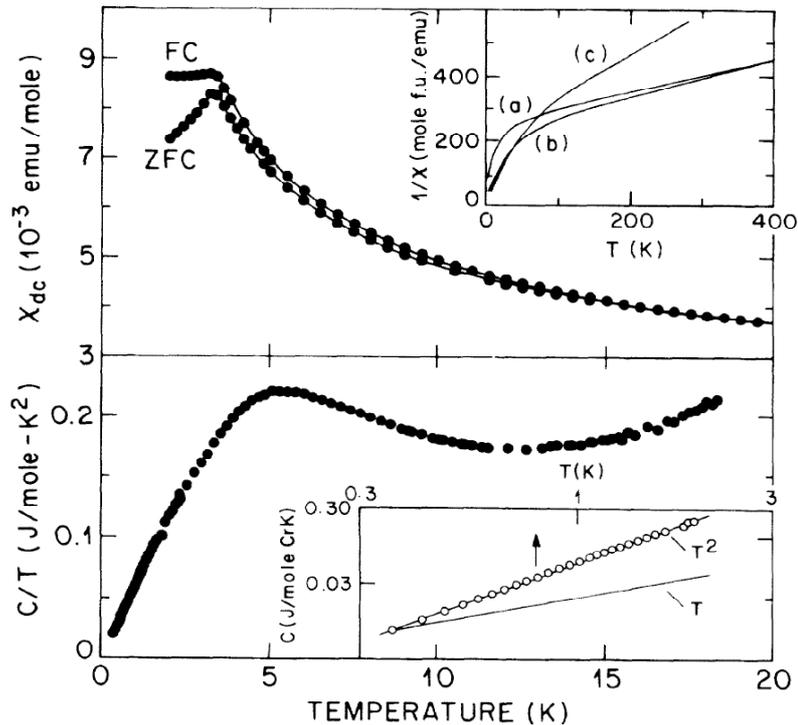


図 2-4 SrCr₈Ga₄O₁₉ の帯磁率と比熱の温度依存性 [33]

帯磁率の温度依存性では 3.5K 以下の FC と ZFC の振る舞いに明らかな違いがある。FC の帯磁率が一定であり、ZFC では転移温度以下で急激に減少している。これはスピングラスの特徴である。スピングラスはフラストレーションの効果とランダムネスの効果によるスピン凍結が原因であると考えられる。Weiss 温度は 492K と見積もられていて、フラストレーションの指標である f 値約 150 程度となっている。 f 値を簡単に説明する。 f 値は次のように定義されている：

$$f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_C} \quad 2-1$$

f 値はフラストレーションの強さの指標となり、 θ_{CW} は Weiss 温度を、 T_C は磁気相転移温度を示している。一般にフラストレーションの強い系では f 値は 10 以上であるので SrCr₈Ga₄O₁₉ は非常に強いフラストレーションを持つことが分かる。比熱測定の結果では測定データは格子比熱の部分の差し引きは行っていない。低温では 5K 付近で緩やかなピークを持ち、その後 T^2 に比例して減少する。このようなピークは 2 次元反強磁性体において観測されたピーク [34] と同じであり、つまり、この物質は高い 2 次元性を持っていると考えられる。この物質は秩序化を示す λ 型のピークは観測されていないので、長距離秩序化しない系である

と考えられる。同じ系である $\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$ の ESR 測定結果について説明する：図 2-5 と図 2-6 は 370.4GHz の線幅と g 値の温度依存性を示している[35]。線幅と g 値は低温になると発散することが観測された。さらに、 Cr^{3+} イオンが減少するとその発散が小さくなることが分かった。これは低温側に短距離相関が発達することによる発散であると予測されているが、理論的な証拠はない。そして、その効果はフラストレーションによるものか？ランダムネスの効果によるものであるかは定かではない。

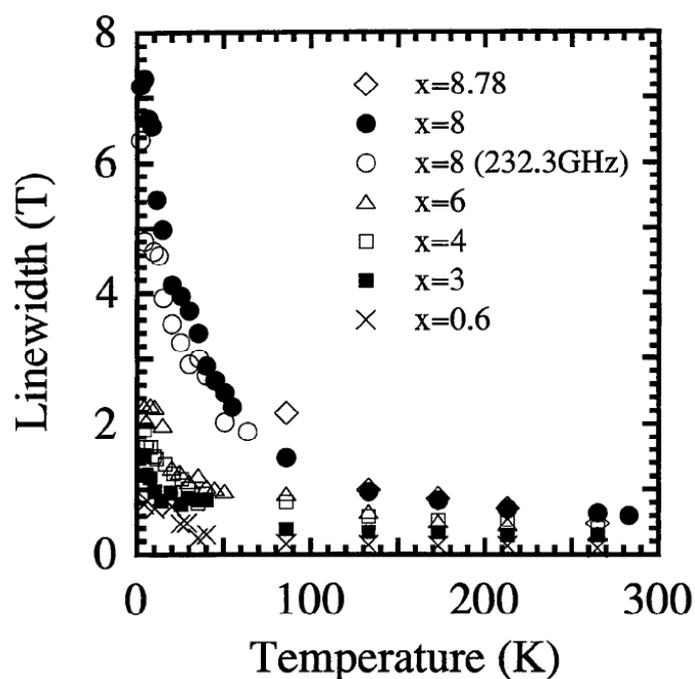


図 2-5 $\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$ の線幅の温度依存性

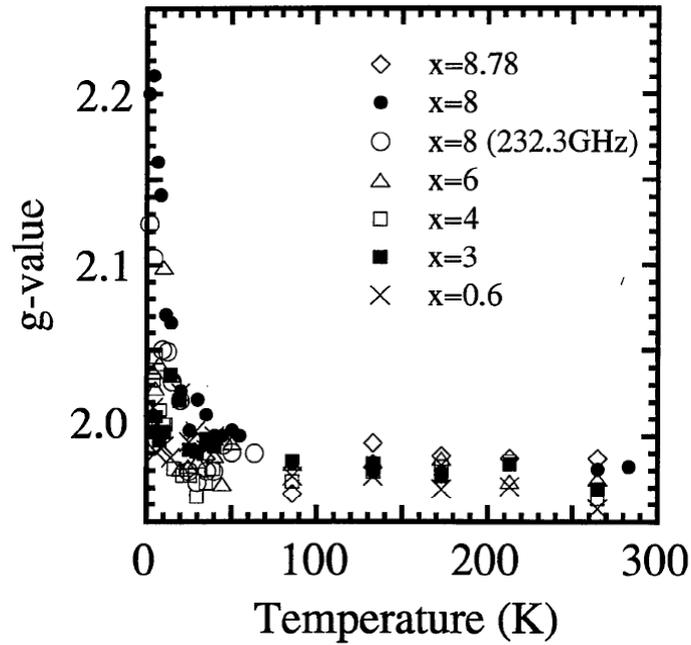


図 2-6 $\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$ の g 値の温度依存性

2-2-2 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}$ の磁気性質

$\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}$ は Herbertsmithite と呼ばれる緑色の天然鉱石である [36]。結晶系は菱面体 (Rhombohedral) であり、空間群は $R\bar{3}m$ であり、格子定数は $a=6.8342 \text{ \AA}$, $c=14.032 \text{ \AA}$ である。結晶構造は図 2-7 に示す [37]。ab 面にカゴメ格子を形成し、カゴメ格子面は平行した構造になっている。 Cu^{2+} が磁性イオンであり、歪みのないカゴメ格子を形成していることがわかる。

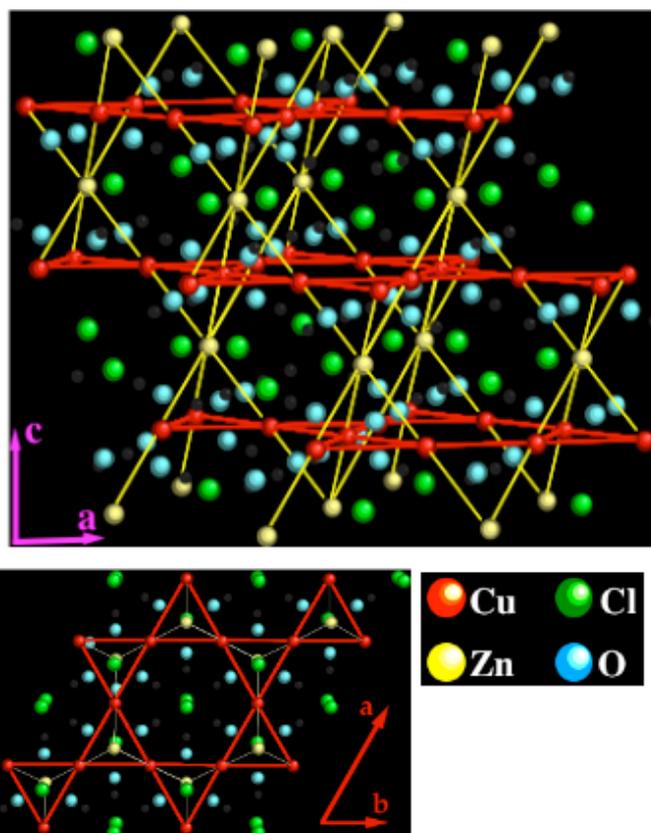


図 2-7 Herbertsmithite の結晶構造[37]

また、非磁性の Zn^{2+} イオンを Cu^{2+} イオンに置換することにより、3 次元的なネットワークを持つパイクロア格子となることも知られている。天然鉱石であるため不純物も多く、サンプルの本来の磁性を調べるのはとても困難である。しかしながら、2005 年に M. P. Shores ら水熱法を用いて合成が成功した[38]。磁気測定について説明する。帯磁率と逆帯磁率の測定は図 2-8 に示す。

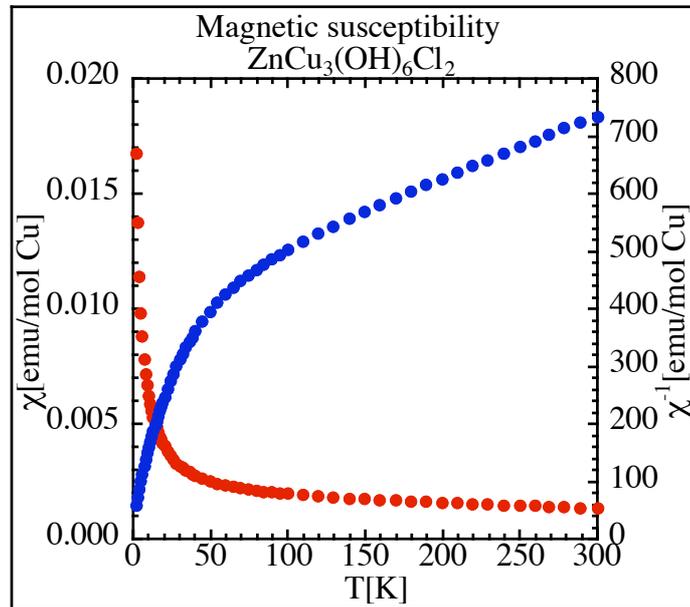


図 2-8 Herbertsmithite の帯磁率と逆帯磁率の温度依存性[39]

この測定は SQUID を用いて行われており、測定環境は磁場 1000e、温度は 2.0K ~300K である。低温 2K まで磁気秩序は観測されていない、高温の Curie-Weiss 則によるフィッティングから Weiss 温度は $|\theta_{CW}|=350\text{K}$ と見積もられ、強い反強磁性相互作用が存在することを示唆している。Marcos Rigol らの高温展開の結果から交換積分は $J=170\text{K}$ という値が示されている[40]。フラストレーションの指標である f 値 $f = |\theta_{CW}|/T_N > 175$ であり、強いフラストレーションの効果が存在することを示している。帯磁率は極低温でも有限に存在していることから、スピンギャップの存在は確認されていない。

比熱の測定は J. S. Helton らのグループが PPMS を用いて行った[41]。極低温 50mK までに秩序化を示す λ 型の波形を得られていないために f 値は 6000 以上であることが分かった。比熱の測定は帯磁率の結果と同じく、スピンギャップの存在を示すようなピークは確認されていない。

NMR の測定は菊池彦光のグループが行っている[39]。測定温度領域は 1.5~200K である。測定結果には反強磁性体や常磁性体と異なった磁気構造であると報告され、さらにスピンギャップが存在していないことが確認された。

ESR の測定は神戸大学の強磁場 ESR 装置を用いて行った。測定の温度領域は 1.8~265K まで、周波数は 60~526.5GHz の間で実験を行った。粉末試料を用い

た ESR 測定では全て温度領域と周波数領域で典型的な Cu^{2+} のパウダーパターンの吸収波形は観測されなく、非常に等方的な吸収波形が観測された。g 値と線幅に温度依存性は観測されていない。積分強度の温度依存性は帯磁率測定の結果とよく一致した。この物質は全温度領域で常磁性状態であり、 $J/20$ 程度のスピンギャップは観測されず、P. Sindzingre らのギャップレスのモデルが基底状態であると考えられると報告され、低温でも発達しない有限の短距離相関の存在が実験で示唆された[37]。

以上より、 $S=1/2$ カゴメ格子系が興味深い、またはフラストレーションがもっとも強い格子系の一つであるから、他のモデル物質に関してここに集中して実験的な研究を行った。

2-3 本研究の目的

最もスピン秩序が起こりにくい環境として、量子スピンカゴメ格子反強磁性体では、幾何学的にフラストレーションの強い量子揺らぎの効果によって、量子スピン液体と呼ばれる特異な状態が現れると理論的に予測されている。例えば：P. W. Anderson によって提案された共鳴原子価結論 (RVB) 状態はその一つである。しかし、モデル物質が少ないために実験的な研究はあまり進んでない状態になっている。最近、銅を含む鉍石はしばしば量子スピン系のモデル物質として研究されている。その中で量子スピンカゴメ格子反強磁性体のモデル物質としてハーバートスミス石という鉍石が知られているが格子欠陥による乱れのために理想的なモデル物質と言えない。量子スピンカゴメ格子反強磁性体の本質的な物性はまた明らかとなっていない。今回、東京大学物性研究所の廣井グループが $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite) と $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ (Vesigniete) の合成に成功したので、この系の磁性を調べるために粉末試料を用いて強磁場 ESR の実験を行った。

第三章 ESR実験装置について

3-1 実験概要

普通のESR測定は、X-band ESR装置と呼ばれ、9.4GHzの周波数の電磁波を用いている。X-band装置は図3-1に示す。X-bandのESRの共鳴磁場は0.33Tと小さいため、水冷の鉄芯入り電磁石を用いて、空洞共振器を用いた共振摂動法を用いて測定する。この方法は、高感度であるが、空洞共振器の製作精度上、比較的low周波数かつ固定周波数である必要がある。広い範囲の周波数を用いてESRを行なう場合、共振摂動法では共振器の製作が困難であるのと周波数可変にすることが不可能であるため、本研究では透過光法のESR測定装置を用いた。さらに高周波数の測定では強磁場が必要であるので、パルス強磁場を用いている。そのため金属でつくられた共振器では誘導超電力が生じるため磁場中に入れることができない。このことも透過光法のESRを用いた理由である。透過光法のESRでは、光源であるGunn発振器と後進行波管 (BWO) から出た電磁波はライトパイプと通じマグネットの中心に置かれたサンプルを透過して検出器まで達する。コンデンサーバンクからのパルス電流をマグネットに流すことでパルス磁場を発生させ、透過光をInSb検出器で、磁場をピックアップコイルで検出している。このとき得られた信号は瞬間的にデジタルメモリーに取り込み、GPIBを介してMacintoshに取り込まれる。Macintoshに取り込まれたデータは解析され、共鳴磁場、吸収線幅、積分強度などの情報を得ることができる。以下、強磁場ESR装置の光源、検出器、パルス磁場発生装置などについて詳細を述べる。

3-2 実験装置について [42, 43, 44]

(1) 光源

我々の研究室では光源として Gunn 発振器と BWO を用いている。これらの光源を用いて単一周波数の電磁波を 30 GHz から 1200GHz までほぼ連続的に得ることができる。それぞれの周波数領域は以下のようなになる。Gunn 発振器は 40、50、60、70、80、90、100、105、120、130、140、150、160GHz、逡倍器を用いて 90～130GHz を 2 倍の 180、210、240、260GHz と 3 倍の 315GHz、BWO は 183～1200GHz である。任意の面方向を持つ電極間距離の小さい N 型の GaAs や InP などの半導体に閾値以上の直流電流を加えたときにコヒーレントなマイクロ波が発生する

ことが1963年にGunnによって発見された。これをGunn効果といい、このGunn効果を用いてマイクロ波を発振するのがGunn発振器という。Gunn発振器は作動電圧が10(V)程度であるし、装置のサイズも小さいため周波数を変えるときなど実験では非常に簡単である。本研究で用いたのはMillitech社製のGunn発振器である。周波数としては30、40、50、60、70、80、90、100、105、120、130、140、150、160GHzの発振が可能である。出力は10-200(mW)程度で、周波数が高くなるにつれて出力は低くなる。また、2通倍器及び3通倍器を用いることにより、我々の研究室では、180、210、240、260、300、315GHzなどの発振が可能になるが、出力が3%-10%程度に下がってしまうという欠点をあわせ持っている。

後進行波管 (Backward-Wave Oscillator (BWO)) は図3-2に示す。

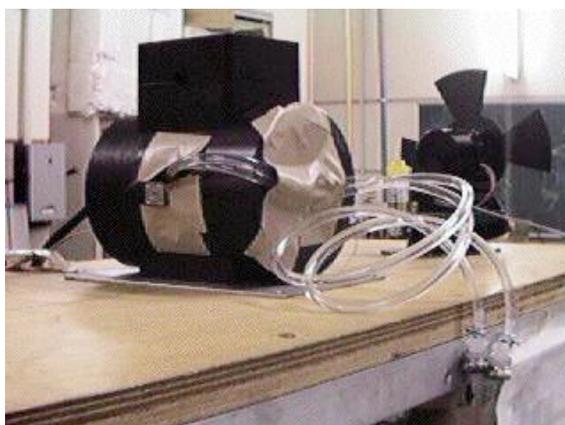


図3-2 後進行波管 (Backward-Wave Oscillator (BWO))

後進行波管は周期的な構造をもつ回路 (低周波回路) で電磁波にそって電子ビームが存在するとき、両方の連続的な相互作用によって、ビームの直流エネルギーが電磁波のエネルギーに転換することを利用しているマイクロ波電子管の一種である。後進行波管の特徴は電子ビームの直流電圧を変化させるだけで広い範囲の発振が可能である。さらに外部回路の変化による発振周波数の変動が非常に少ないことという特性も併せ持つ。本研究で用いた後進行波管はロシア製の製品である。今回の測定に用いた機種はOV30-N120とOV32-N4であり、周波数領域は183-360GHzと282-536GHzである。この発振器は永久磁石で囲まれて、磁場で発振条件が規定されているためにまわりに鉄製品などがあると磁場が乱れて発振しなくなる可能性があるから取り扱いには注意が必要である。

(2) 光検出器

検出器は電磁波と受けて、それを電気信号に変換するものである。検出器は熱型と量子型の二種類がある。熱型は光の吸収によるマクロな物理量の変化をとらえるものであり、ボロメーター、ゴーレイセル、焦電検出器などがある。熱検出器は広い周波数領域で一定の感度を持っているが、応答速度が遅い。一方、量子型は真性光伝導検出器、不純物光伝導検出器などがある。これらは周波数特性を持っているが、応答速度が不純物検出器で1 μ sec 以下と非常に速い。我々の研究室ではパルス幅が数 msec という速い応答速度が要求されるパルス磁場を用いているため、量子型の検出器を用いている。本研究で使用した検出器は光伝導型の InSb デテクターである。検出器は液体ヘリウムで冷却されて、感度を最大にするためバイアス電圧をかけて、サンプルを透過する光量の変化を電圧の変化としてデジタルメモリーに取り込んでいる。

(3) パルス強磁場発生装置

電磁石にパルス電流を流すことによりパルス磁場を発生させている。コンデンサーバンクは電気容量が 5.2 (mF) で最大 23.4 (kJ) (充電圧 3000 (V) の時) のものと電気容量が 22 (mF) で最大 100 (kJ) (充電圧 3000 (V) の時) の 2 種類を用いている。パルス強磁場発生の回路はダイオードが組み込まれた LC 回路になっている。放電は 23.4kJ のバンクについては外部トリガーと連動したイグナイトロンを 100kJ のバンクについてはサイリスタを使って行う。マグネットは非破壊型の二種類を使用している。以下にそれぞれのマグネットの特徴と構造を説明する。

C00X 型: このマグネットの最大磁場は液体ヘリウム中に 17 (T) で、パルス幅は 11 (msec) である。このマグネットは温度変化型、ポンピングヘリウム型などのクライオスタットで使用している。内径 8 (mm ϕ) の FRP 製のボビンに直径 0.5 (mm ϕ) のホルマル被覆銅線を張力 4 (kgw) で一層に当たり 100 回で 10 層巻いている (図 3-3)。磁場発生ときにはマクスウェル応力に耐えられるようにホルマル被覆銅線はスタイキャストで固められて、マグネットの外側はガラステープ補強してある。

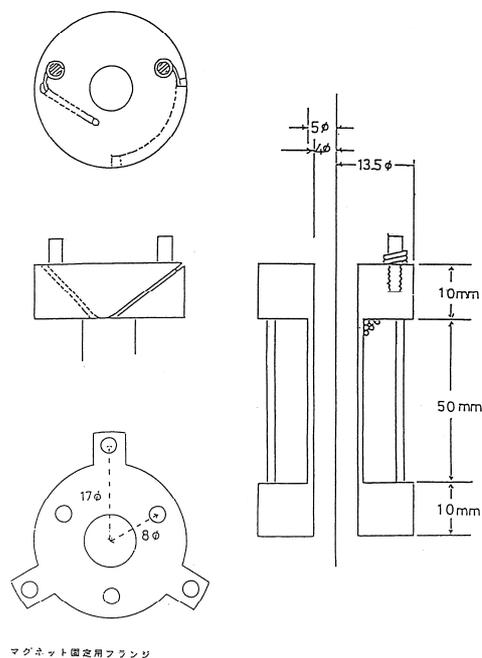


図 3-3 C00X 型マグネット

CLUB MAN 型: このマグネットの最大磁場は液体窒素中で 30(T) になり、パルス幅 7(msec) である。このマグネットは Metal Master などのクライオスタットで使用している。内径 15(mm ϕ) の FRP 製のボビンに直径 2.0(mm ϕ) のホルマル被覆銅線を張力 20-25(kgw) であり、一層あたり 50 回で 8 層巻いている (図 3-4)。

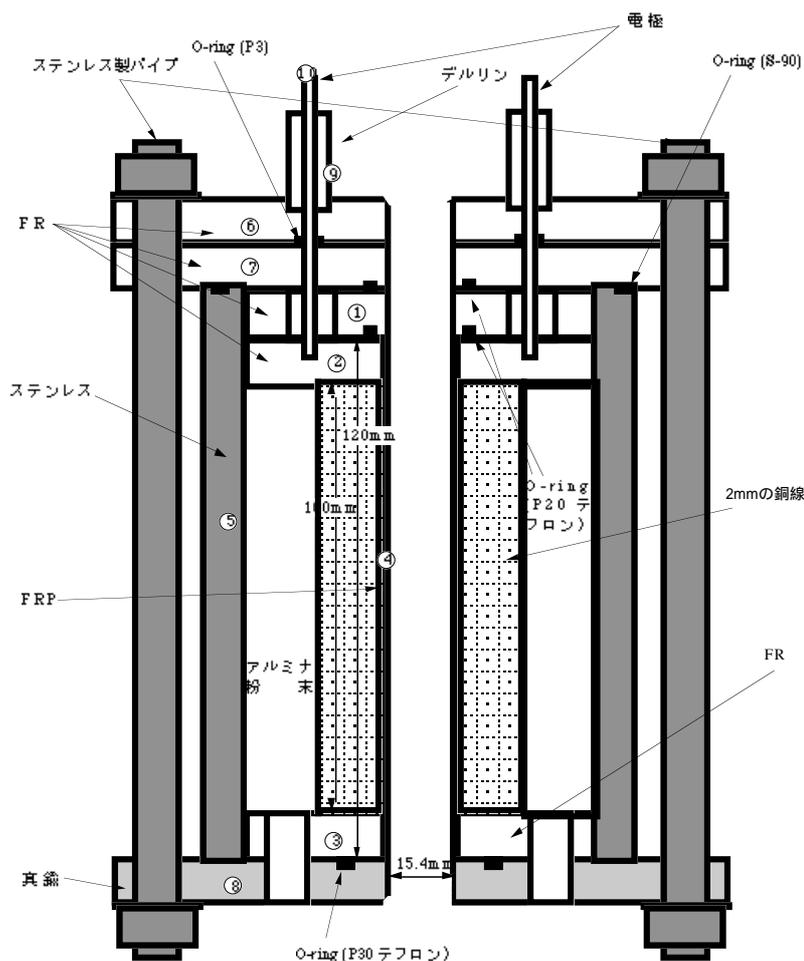


図 3-4 CLUB MAN 型マグネット

マグネットの外側はアルミナの粉末と水を入れてステンレス製のパイプで密封されている。いわゆる氷マグネットというもので、液体窒素中で水が凍り、氷とアルミナのコンポジット剤となりマクスウェル応力によるコイルの膨張破壊を防ぐ役割を果たしている。またアルミナの粉末を入れているのはマクスウェル応力に対するバックアップと磁場発生時のコイルのジュール熱をいち早く液体窒素槽に逃がすためである。

POOX 型:構造上は CLUB MAN 型と似た構造をしていて、こちらも液体窒素中で用いるのだが、CLUBMAN 型ではコイルの線材にホルマル被覆銅線を用いるのに対し、こちらのマグネットには引っぱり強度の強い Cu-Ag 線を用いている。このために強いマクスウェル応力にも耐えられるようになった、CLUBMAN 型よりも強い磁場の発生を可能にしている。このマグネットは Yamada 式、Yamada2 式、Fukuoka 式などのクライオスタットで使用している。

(4) デジタルメモリー

InSb デテクターとピックアップコイルからの信号は時間の関数としてデジタルメモリー(DM)に記録される。そしてそれらは Macintosh にとりにまれて磁場と吸収波形の関係に変換される。DM のメモリーバンクは 2Kword、16Kword、64Kword と変化可能である。測定の実目的によって適切なものを選んで行う。メモリーが大きい方が時間分解能と磁場分解能があがる。例えばパルス幅 11msec、最高 16T のパルス磁場を用いた場合は表 3-1 のようになる。磁場分解能の向上は線幅の非常に細い吸収の観測に不可欠である。

表 3-1 デジタルメモリーの時間分解能と磁場分解能

	2Kword	16Kword	64Kword
一点当たりの時間	10 μ sec	10 μ sec	200nsec
データ点数	1100	11000	55000
磁場分解能	29.1mT	2.91mT	0.58mT

(5) クライオスタット

我々の研究室が主に使用しているクライオスタットには 8 種類がある。それらによって温度領域 1.7-300 (K)、磁場領域 30 (T) までの測定範囲をカバーしている。表 3-2 にその種類を示す。

表 3-2 クライオスタットの温度領域と磁場領域

クライオスタット	温度領域	磁場領域	補足
温度変化型	4.2-70 (K)	17 (T)	
ポンピングヘリウム型	1.7-4.2 (K)	17 (T)	
Metal Master	86-300 (K)	30 (T)	
山田式 (山田二式)	1.7-4.2 (K)	30 (T)	
W-Flow	18-300 (K)	30 (T)	
梅谷式	1.7-4.2 (K)	17 (T)	圧力実験用
福岡式	1.7-4.2 (K)	30 (T)	QMC detector
奥野式	1.7-4.2 (K)	17 (T)	Insertion 型透過測定用

以下は本研究で用いた温度変化型、ポンピングヘリウム型、Metal Master について説明する。

温度変化型: このクライオスタットは二重のガラスデュワーに入れられていて、外側のデュワーに液体窒素、内側のデュワーに液体ヘリウムがためられている。それぞれのデュワーには中が見えるようにスリット窓があり、液体ヘリ

ウム、液体窒素の残量が目視できるようになっている。マグネットはC00X型を使用しており、内側のデュワーのヘリウム槽に配置されている。マグネットの中心はサンプルホルダーが配置されて、その部分に磁場を測定するためのピックアップコイル、そして温度を測定するための AuFe-Ag の熱電対、そしてその下にサンプル温度を調節するためのマンガン線（抵抗値約 20Ω ）のヒーターが配置されている。光源から出た電磁波はステンレス製の $6(\text{mm}\phi)$ ライトパイプを通り、サンプルを透過した光がその下に配置されている検出器で検出される。また残った液体ヘリウムを蒸発させるためのヒーターがクライオスタットの一番下までのびている（図 3-5）。

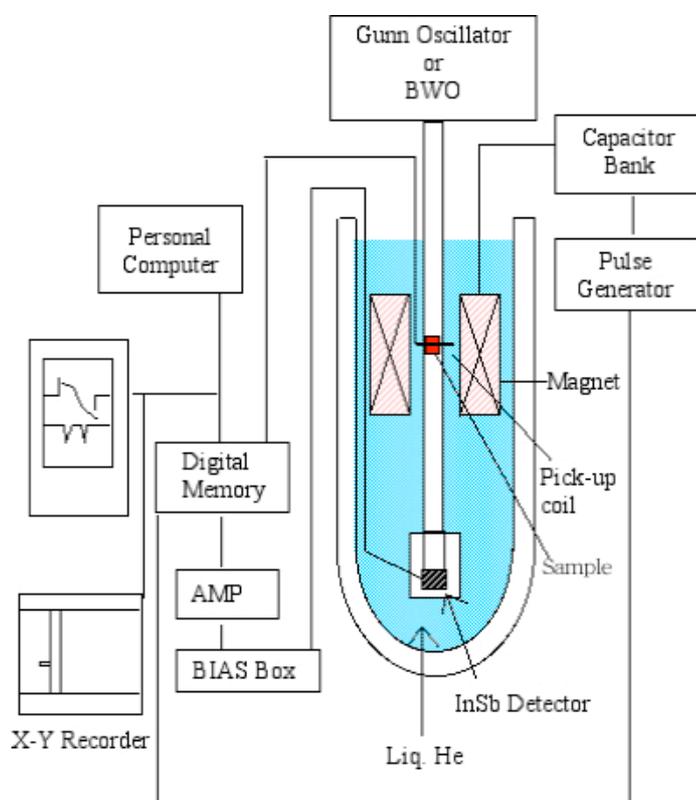


図 3-5 温度変化型およびポンピングヘリウム型
クライオスタットのブロックダイアグラム

サンプルが液体ヘリウムに漬かっている場合は 4.2K の測定が可能である。それ以上の温度測定に対してはサンプルが液体ヘリウムの液面より上に出てからサンプル部分のヒーターに電流を流すことによって温度を変化させることが可能である。しかし、サンプルの温度を上げていくと共にマグネットの温度も上昇し抵抗値が増加するので得られる磁場の最大値が減少していくこと、また

検出器は常に液体ヘリウムに漬かっている必要があることなどから測定温度の上限は約 80K である。

ポンピングヘリウム型:このクライオスタットの基本的な構造は温度変化型とほぼ同じである(図 3-5)。しかし、このクライオスタットでの測定の目的が最低温の測定であるため、マグネットの位置が温度変化型より 15cm 下に付けられている。これは減圧することにより温度を 1.7K まで下げるため液体ヘリウムの蒸発が早いので、できるだけサンプルが液体ヘリウムに漬かっている時間を長くするためである。減圧はドライポンプ(マルチルーツ型ドライポンプ、P-090RD-S、アネルバ株式会社)によってクライオスタットのキャップ部分から行い、デュワー内の圧力はデジタル圧力計(MKS バラトロン絶対圧トランスデューサー:622A、パワーサプライ:PDR-D-1、MKS INSTRUMENTS)によって測定することができるので、 ^4He の蒸気圧により温度が分かる仕込みになっている。

Metal Master:図 3-6 は Metal Master を示す。

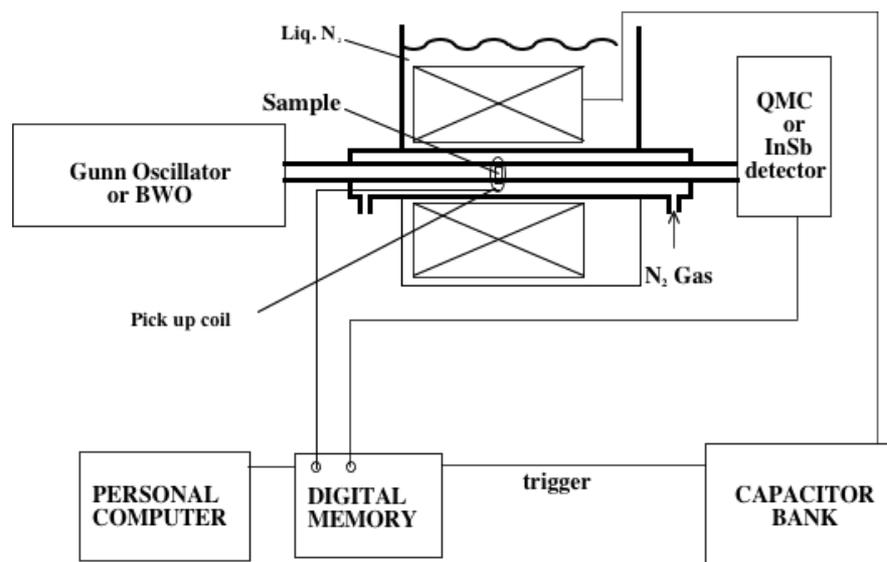


図 3-6 Metal Master クライオスタットのブロックダイアグラム

このクライオスタットは高磁場、高温領域での測定を目的に開発されたものである。マグネットは CLUB MAN 型が使用されており、液体窒素が溜められた発砲スチロールの断熱層をもつ金属の箱に横向きにつけられている。このクライオスタットは液体窒素以上の温度領域での測定用なので、マグネットおよびサンプルを液体ヘリウムで冷却する必要がない。サンプルはこのマグネットの窒素ガスで満たされた中心部分に設置される。特徴的な点はマグネットとデュ

ワーが分離されていることである。マグネットが液体ヘリウムデュワー内にあるとジュール熱より急激な液体ヘリウムの蒸発が起こり、クライオスタット内部の圧力が上がり危険であるため 20(T)程度の磁場しか発生できないが、分離することにより CLUB MAN 型の最高磁場 30(T)まで発生させることが可能になる。このクライオスタットの利点として、液体ヘリウムが検出器を冷却する分だけですむこと、検出器が磁場の影響を受けにくくなった。測定中のサンプル交換が可能などなどが挙げられる。ライトパイプの部分は少し複雑になっていて三重構造をとっている。一番外側が断熱真空層で、真空層とライトパイプの間の層は常温の窒素ガスが流される。真空層の真空度を悪くすることにより液体窒素温度まで温度を下げるができる。真空度を上げ窒素ガスを流すことにより温度を上げることができる。これにより 86(K)付近から 300(K)付近までの測定領域をカバーしている。温度と磁場はサンプル位置に設定された Cu-Constantan 熱電対とピックアップコイルによって測定することができるようになっている。また、従来は光がサンプルを透過したあと一度ミラーで反射させ液体ヘリウム中に浸けてある InSb 検出器で検出していたが、近年 detector として新しく磁場チューン InSb を用いた QMC detector が導入され、光源と直線的に配置することも可能になった。

第四章 サンプルについて

4-1 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite) について

(1) 結晶構造

Volborthite の化学式は $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のようになる。バナジン銅鉍と呼ばれる天然の黄緑色の物質が存在しているが (図 4-1)、



図 4-1 バナジン銅鉍

今回は東京大学物性研の廣井らにより合成された粉末試料を用いて実験を行った。Volborthite の粉末試料は水熱法を用いて合成された。Volborthite の結晶構造は図 4-2 に示す。Volborthite では V^{5+} は磁性を持たず、 Cu^{2+} のみが磁性を担う $S=1/2$ の量子スピン系であり、空間群は $C2/m$ である。また、格子定数は $a=10.636 \text{ \AA}$, $b=5.883 \text{ \AA}$, $c=7.224 \text{ \AA}$ と $\beta=95.05^\circ$ である。 Cu^{2+} イオンは ab 面にカゴメ格子を構成するが、カゴメ格子の三角格子が少し二等辺三角形に歪んでいる変型カゴメ格子をとっていることが報告されている。

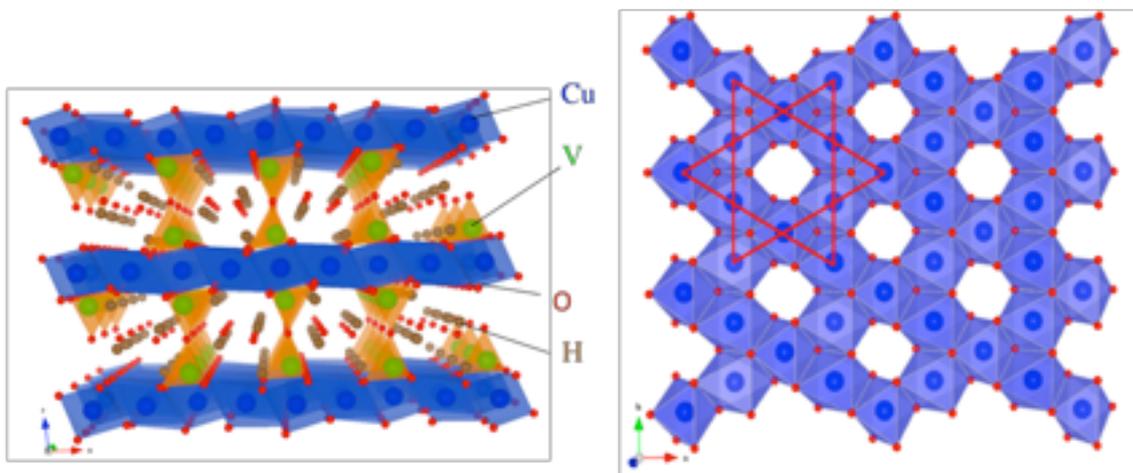


図 4-2 Volborthite の結晶構造

図 4-3 は Volborthite のカゴメ格子中の三角格子を示す。図 4-3(a) に Cu と O 間の角度は次のように

$$\begin{aligned}
 & \text{Cu1-03-Cu3=Cu1-05-Cu2}=82.13^\circ, \\
 & \text{03-Cu1-06=05-Cu1-06}=90.38^\circ, \\
 & \text{Cu1-06-Cu3=Cu1-06-Cu2}=104.29^\circ, \\
 & \text{03-Cu3-06=06-Cu2-05}=82.89^\circ, \\
 & \text{06-Cu3-010=06-Cu2-010}=83.89^\circ, \\
 & \text{Cu3-06-Cu2}=100.3^\circ, \text{Cu3-010-Cu2}=91.36^\circ
 \end{aligned}$$

となる。図 4-3(b) では Cu 間の距離と角度を示している。Cu1-Cu3=Cu-Cu2=3.03Å, Cu3-Cu2=2.94Å, Cu3-Cu1-Cu2=57.96°, Cu1-Cu3-Cu2=Cu-Cu2-Cu3=61.02° になっている。Cu2-Cu1-Cu3 は二等辺三角形になっている。これより交換相互作用は J_1 と J_2 の二種類がある[45]。また、層間に水分子があることから良い 2 次元性を示すことが報告されている[46]。

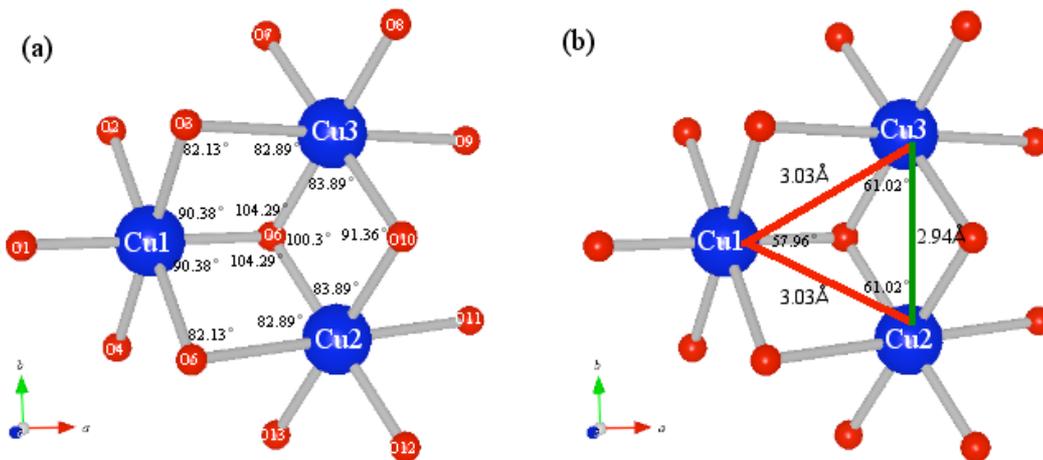


図 4-3 Volborthite の歪んでいる変型カゴメ格子

(2) 帯磁率の温度依存性について

Volborthite の粉末試料の帯磁率と逆帯磁率の温度依存性は図 4-4 に示す。

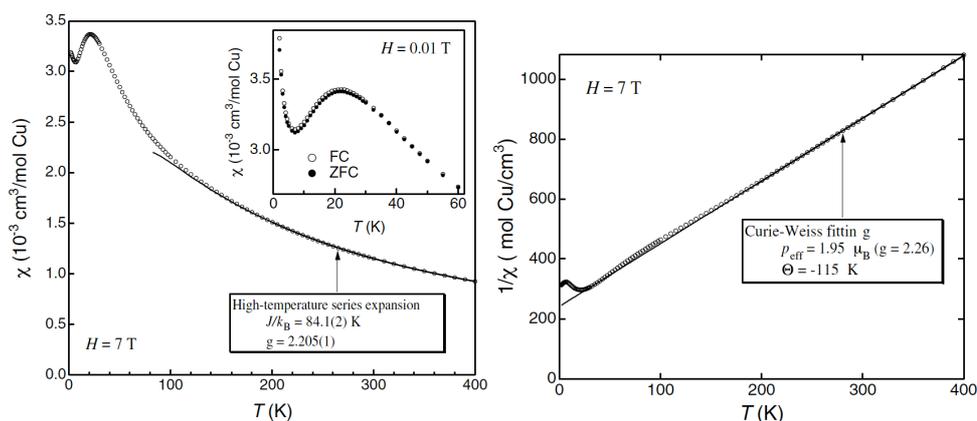


図 4-4 Volborthite(2001 年)の帯磁率と逆帯磁率の温度依存性[45]

この測定は 2001 に東大物性研の廣井らのグループによって行われた。本測定は SQUID を用いて行われており、測定環境は、磁場 7T、温度領域 1.8K~400K である。測定結果は低温になると帯磁率が增大し、20K 付近にブロードなピークがあって、さらに 9K 以下で急に増大していることが分かった。この 9K 以下の増大は不純物に起因すると考えられるキュリー項と報告されている。また、逆帯磁率の温度依存性において 200K 以上の高温で Curie-Weiss 則

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{CW}}$$

に従うことも確認されており、この結果から Weiss 温度を $|\Theta_{CW}|=115\text{K}$, $g=2.26$ と見積もっている。この結果から反強磁性的な相互作用が存在し、フラストレーションの強さの指標となる f 値は 60 以上となり、非常に強いフラストレーションを持つことがわかる。さらに、帯磁率は低温に向かって有限な磁化率を持つことから、ギャップレスの基底状態であると考えられる。また、2008 年に廣井らのグループの吉田は良質な粉末試料の合成に成功したので、この新試料の帯磁率と逆帯磁率の測定結果は図 4-5 に示す。

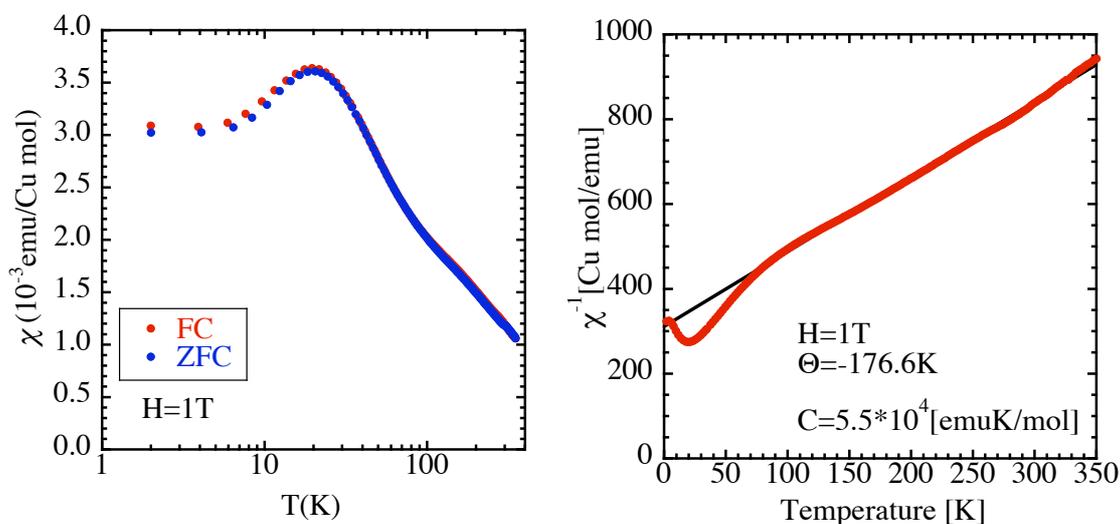


図 4-5 Volborthite (2008 年) の帯磁率と逆帯磁率の温度依存性 [47]

2001 年の試料と比べると 9K 付近の不純物による増大は観測されなかった。逆帯磁率の温度依存性から Weiss 温度を $|\Theta_{CW}|=176\text{K}$ と見積もっている。本論文ではこの 2008 年に作られた良質な Volborthite の粉末試料を用いて実験を行った。

(3) 磁化測定について

磁化の磁場依存性結果は図 4-6 に示す。この測定では A と B の二種類試料を用いて実験を行った。試料 A は帯磁率の温度依存性 (図 4-4) で使った試料である。試料 B は非常に大きなキュリー項要素を持つ試料である。

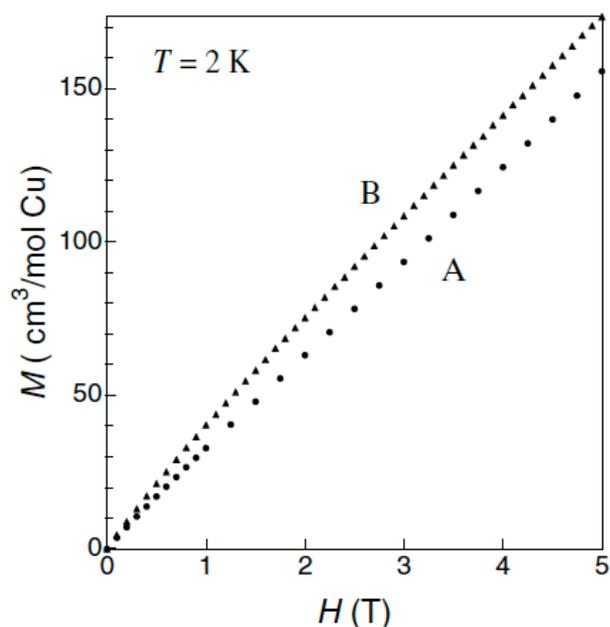


図 4-6 Volborthite(2001 年)の磁化測定

図 4-6 の 1 T 以下に磁化は曲線のように見えるのは不純物によると考えられる [45]。最近、廣井らのグループの吉田が良質化した試料(図 4-5)の高磁場側の磁化測定を行った。測定結果は図 4-7 に示す。最大磁場は 55T である。図 4-7(a) は温度 1.62K, 0.86K, 0.06K の磁化曲線を示す。磁化曲線には 4.3T 付近に異常があることを分かった。図 4-7(b) ではもっと高磁場領域の磁化曲線を示す。磁化曲線は 4.3T, 25.5T, 46T 付近に異常もあることが分かった。理由は分かっているが、異常を起こっている場所の間隔は $\sim J/6 \approx 21\text{T}$ になっている。縦軸の間隔は $M_s/6$ 、 $M_s/3$ となっている [48]。

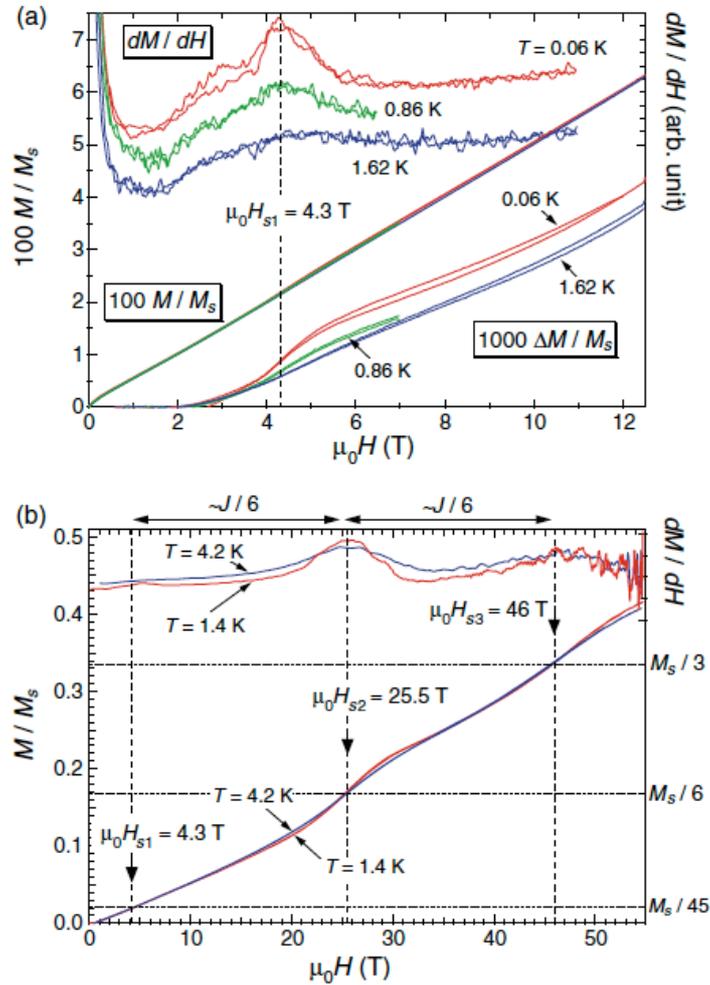


図 4-7 Volborthite(2009 年)の磁化測定[48]

(4) NMR の測定について

NMR の測定は東大物性研の瀧川グループの吉田によって行われた。図 4-8 は 11.243MHz の NMR の線幅の温度依存性を示す。磁場 ~ 1 T の場合は低温になるに従って 1K 付近から線幅が広がっていることが分かる[49]。

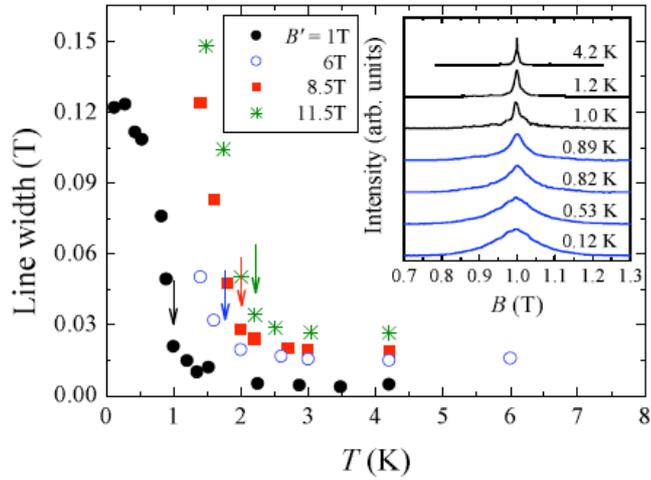


図 4-8 Volborthite の NMR の測定[49]

スピン-格子緩和時間の情報は図 4-9 に示す。 T_1^{-1} は T^α ($\alpha=1$ と $\alpha=1.5$) に比例するような温度依存性を示しており、磁場領域は $B=1, 2, 4, 4.5, 5, 6$ T である。4.5 T 以下の領域で T^α ($\alpha=1$) 依存性を示し、1K 付近にピークを持つことを分かった[49]。

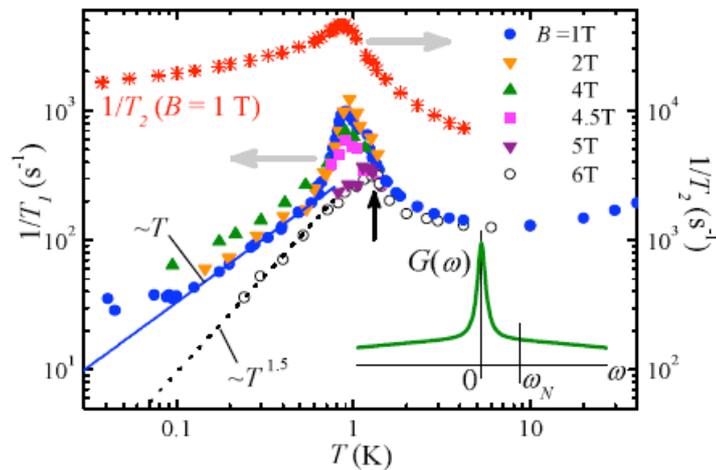


図 4-9 Volborthite のスピン-格子緩和時間の温度依存性[49]

さらに、4.5 T 以上の磁場領域にピークの位置は高磁場側にずれている(図 4-9)。この 4.5 T 付近に起こる異常は図 4-10(a)でも観測された。図 4-10 は温度 $T=0.28$ K と 1.42 K の NMR の波形を示す。横軸は線幅 ΔB であり、 $\Delta B = B - \nu/\gamma(1+K)$ と定義されている。 γ は ^{51}V (11.1988 MHz) の磁気回転比である。K は 4.2 K の超微

細シフトである。4.5 T 付近から低磁場になると線幅は減少していることを分かる[49]。

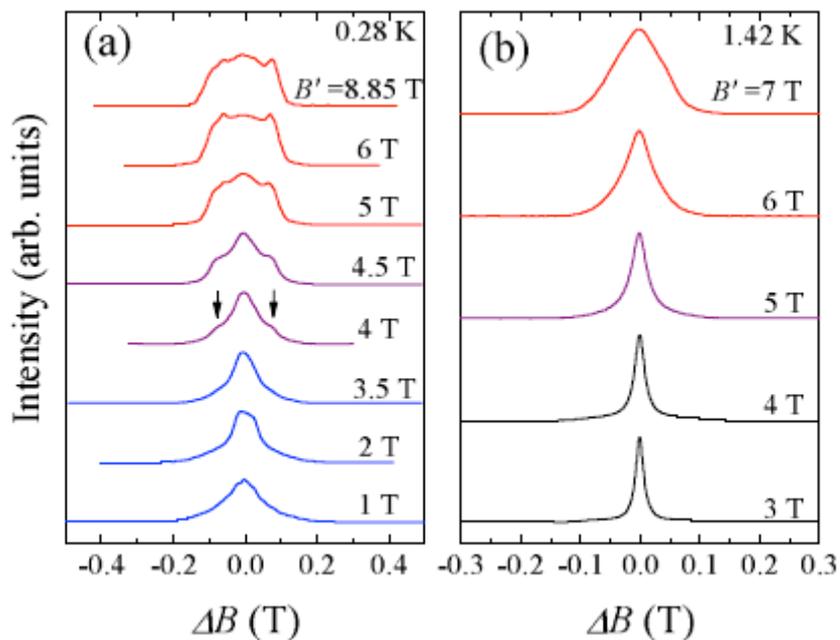


図 4-10 Volborthite の NMR の測定[49]

(5) ESR の測定について

Volborthite の 2001 年の粉末試料の ESR の測定は神戸大学の久保らによって行われた。X-band の測定は周波数 ~ 9.5 GHz で、温度領域は 3 \sim 300 K の間で行った。図 4-11 は Volborthite の X-band の温度依存性を示す。

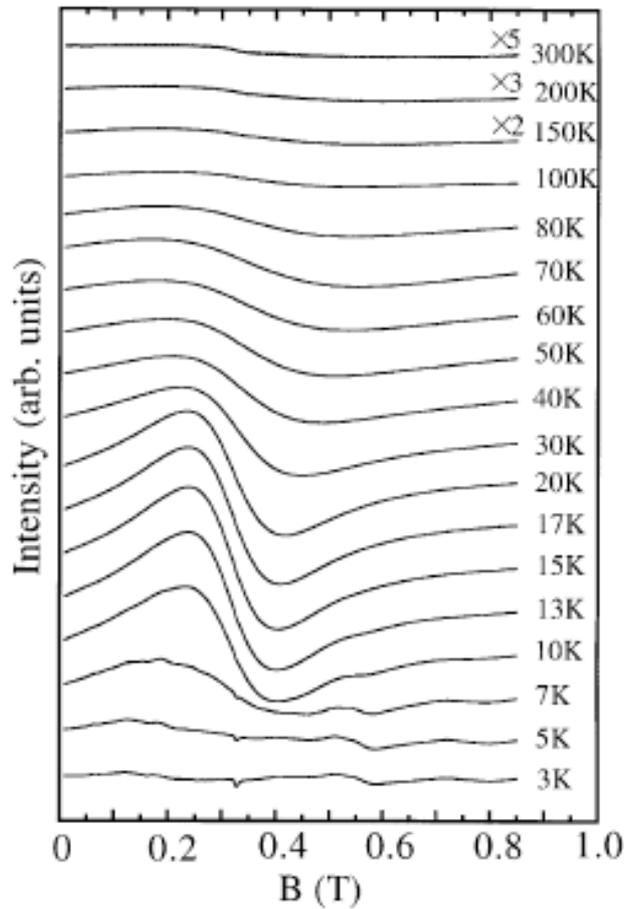


図 4-11 Volborthite の X-band ESR の測定[50]

低温になると線幅が変化していることが分かる。低温 10K 以下になると吸収は消える。これは低温で ESR モードがギャップをもった可能性があるので強磁場 ESR 測定が必要となった。しかし、帯磁率で観測された常磁性不純物の共鳴が低温の X-band ESR で、0.3T 付近に観測されていないのは、後の議論から解釈が難しいである。強磁場 ESR の実験では周波数領域は 50~400GHz、温度領域は 1.8K ~265K、最大磁場は 16T になり、図 4-12 は 80GHz の温度依存性を示す。4.0K 以下の温度領域では低磁場側にシフトしていることが分かる。

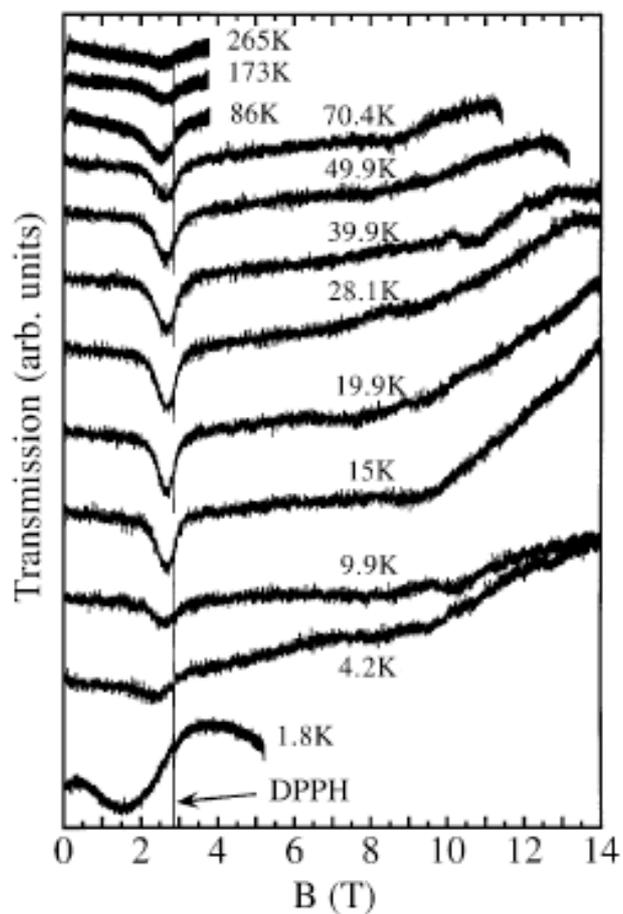


図 4-12 Volborthite の 80GHz で観測された ESR の温度依存性[50]

図 4-13 は 160GHz の吸収線幅と共鳴磁場の温度依存性を示す。ほぼ 20K 付近に吸収線幅は最小になり、共鳴磁場は最大になっている。

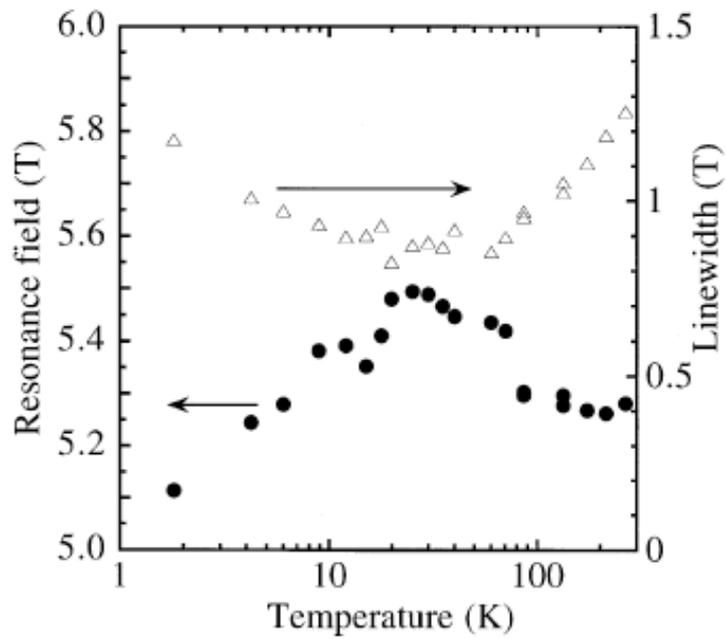


図 4-13 Volborthite の 160GHz で観測された ESR の吸収線幅と共鳴磁場の温度依存性[50]

図 4-14 は Volborthite の 1.8K の周波数依存性を示す。高周波数(300GHz 付近)の吸収波形はパウダーパターンの吸収波形になり、300GHz 以下の領域では single peak の吸収波形が観測された。また、90GHz 以下の低周波の吸収線幅は広がっていることが分かる。このように 20K から線幅の増大し、共鳴磁場がシフトすることは短距離相関が発達していると考えられる[51]。

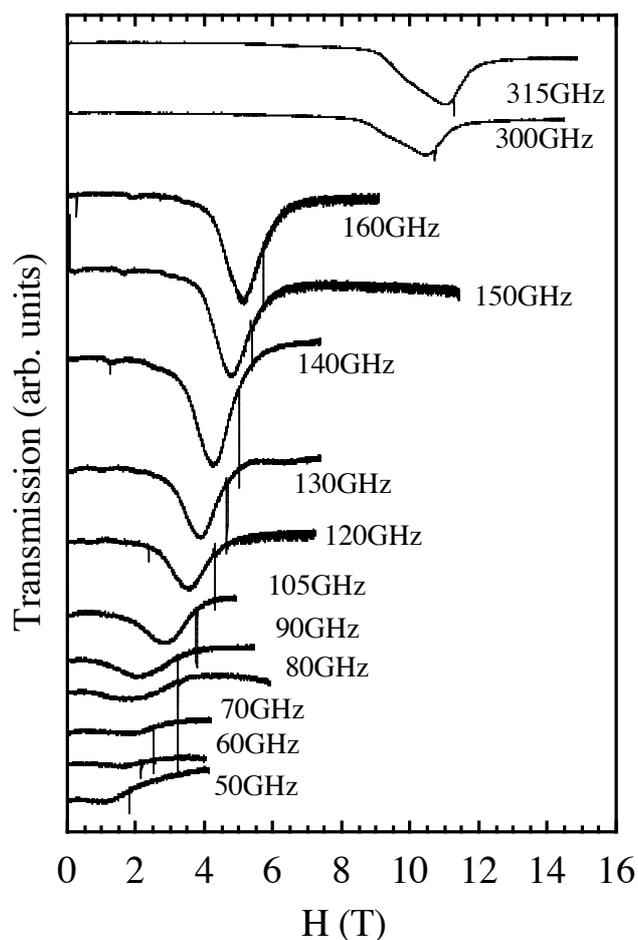


図 4-14 Volborthite の 1.8K の周波数依存性[50]

また、常磁性共鳴のパウダーパターンと呼ばれる肩を持つ吸収波形を観測され、図 4-15 に 315GHz の 34.9K の波形を示す。g 値は $g_{\parallel} = 2.36$ 、 $g_{\perp} = 2.04$ となり、線幅は $\Delta B_{\parallel} = 0.186T$ 、 $\Delta B_{\perp} = 0.259T$ となっている。この結果は Cu^{2+} イオンを磁性イオンとする Li_2CuO_2 の 370.4GHz、90K でのパウダーパターンから得られた $g_{\parallel} = 2.30$ 、 $g_{\perp} = 2.01$ [52] とほぼ同じ結果が得られたことが報告されている。

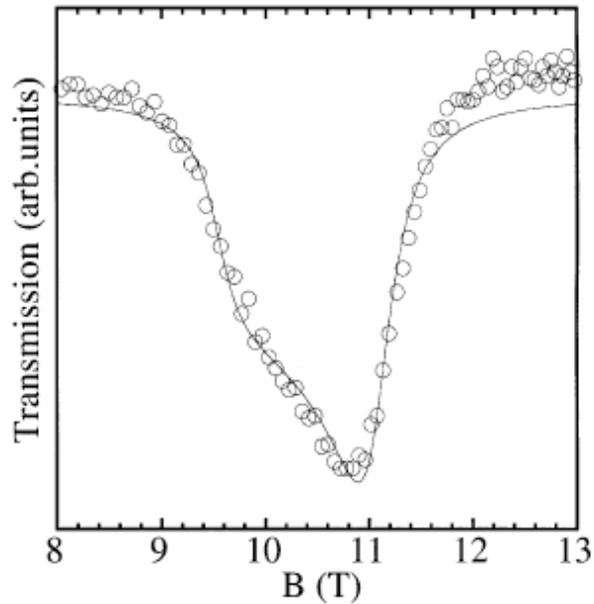


図 4-15 Volborthite の 315GHz の 34.9K の吸収波形[50]

4-2 $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ (Vesigniete) について

(1) 結晶構造について

Vesigniete は図 4-16 のような緑色単結晶が存在するが、今回は東大物性研の岡本が合成した粉末試料を用いて実験を行った。結晶構造は図 4-17 に示す。Vesigniete は Cu^{2+} が磁性を担う $S=1/2$ の量子スピン系であり、空間群は $C2/m$ である。また、格子定数は $a=10.271 \text{ \AA}$, $b=5.911 \text{ \AA}$, $c=7.711 \text{ \AA}$ と $\beta=116.42^\circ$ である。 Cu^{2+} はほぼ ab 面内にカゴメ格子を構成している[53]。



図 4-16 Vesigniete の単結晶鉱物

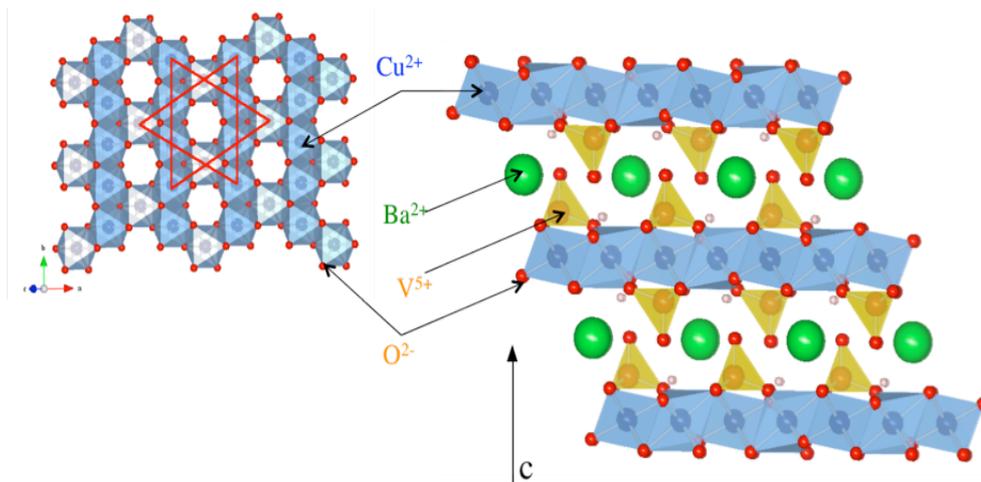


図 4-17 Vesigniete の結晶構造

(2) 帯磁率の温度依存性について

Vesigniete の帯磁率と逆帯磁率は図 4-18 に示す。帯磁率は低温になると増大して、20K 付近に異常があって、その次に増大が続いていることが分かる。この試料は 7%の不純物が入っていると報告されている。この不純物は粉末試料の粒径がまだ小さいために表面に生じた常磁性成分だと考えられている。この不純物成分を差し引くと帯磁率は青色で χ_{bulk} と示した波形のようになる。20K 付近にピークがあることが分かった。帯磁率の高温展開式を用いて解析すると $J=53K$, $g=2.16$ と報告されている [54]。

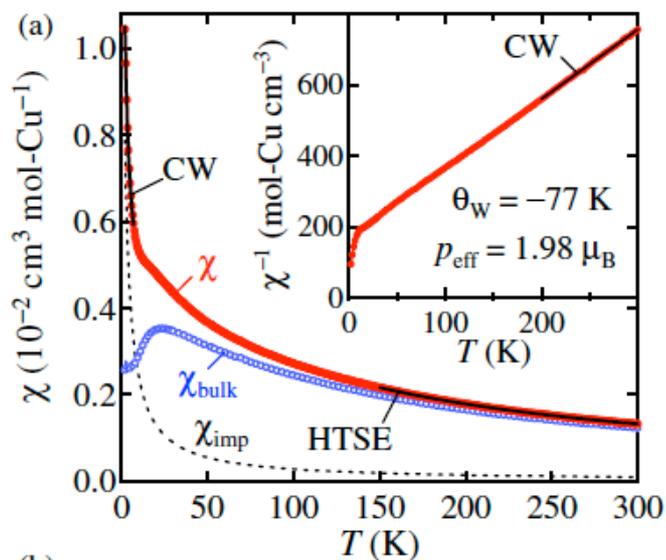


図 4-18 Vesigniete の帯磁率と逆帯磁率の温度依存性

第五章 ESR の実験結果

本研究に使われている Volborthite(2008 年に合成された新しい試料)と Vesigniete の粉末試料は東大物性研の廣井グループによって提供された。ESR の実験は神戸大学の X-band と強磁場 ESR 装置(第三章で紹介した)を用いて行った。

5-1 Volborthite の実験結果について

(1) 粉末試料の X-band ESR 測定

図 5-1 は Volborthite の X-band ESR 測定結果を示す。測定周波数は 9.66GHz で、温度領域は 3.8K~300K の間で実験を行った。以前(2001 年)の X-band 測定は不純物の影響で低温に吸収波形が観測されなかった(図 4-11)。今回の X-band の測定では低温 3.8K になっても吸収が観測され、線幅が細くようになっている。X-band の積分強度の温度依存性は 20K 付近にピークがあって、これは帯磁率の 20K 付近のピークと良い一致している。図 5-2 は X-band の積分強度と帯磁率の温度依存性を示す。低磁場 X-band の測定では帯磁率をよく反映している。

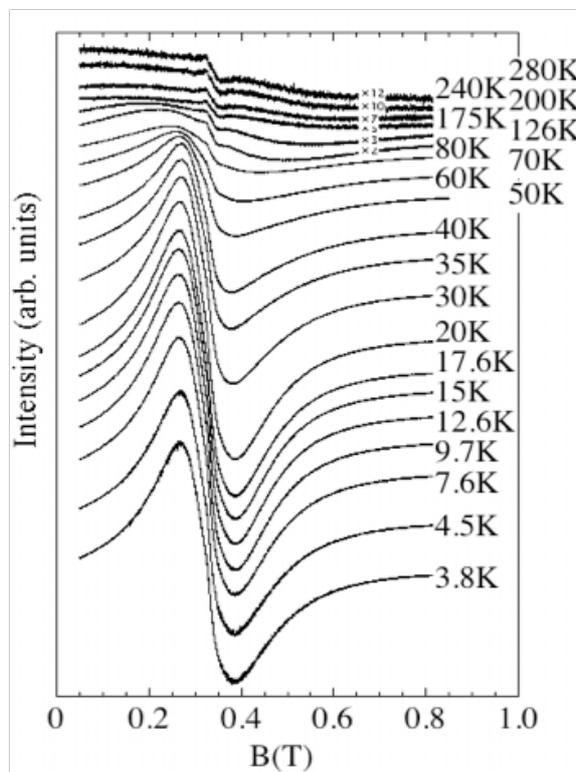


図 5-1 Volborthite(2009 年)の X-band ESR の温度依存性

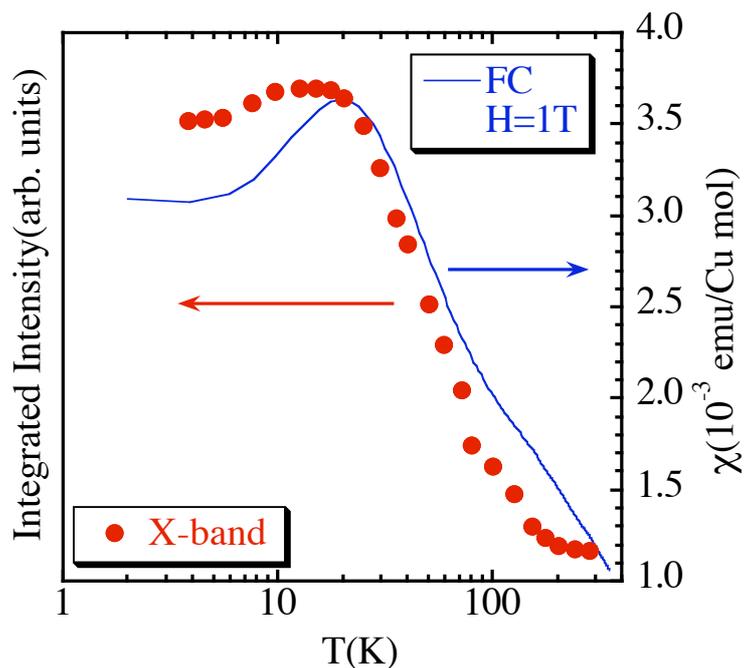


図 5-2 Volborthite (2009 年) の X-band の積分強度の温度依存性。

実線は帯磁率の温度依存性

(2) 粉末試料の強磁場 ESR 測定

Volborthite の粉末試料を用いて強磁場 ESR の実験を行った。最大磁場は $\sim 16\text{T}$ 、温度領域は $1.8\text{K} \sim 265\text{K}$ 、周波数領域は $40\text{GHz} \sim 420\text{GHz}$ である。図 5-3、図 5-4、図 5-5 は 80GHz 、 160GHz と 315GHz の温度依存性を示す。非常に大きな吸収は本試料の ESR 吸収であり、すぐ隣にあるシャープな吸収は磁場校正用に用いた常磁性ラジカル DPPH ($g=2.0032$) の吸収である。温度変化の波形は特に低周波数側で低温になると低磁場側にシフトしていることが分かる。

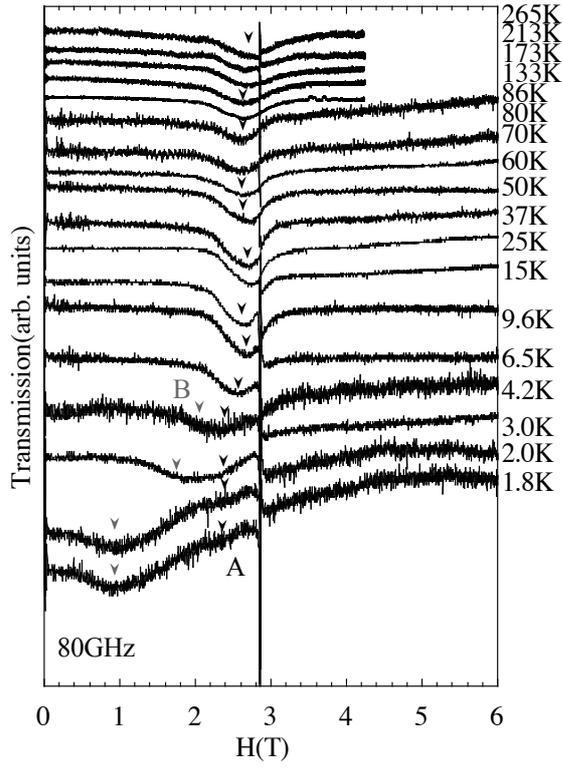


図 5-3 Volborthite の 80GHz の温度依存性

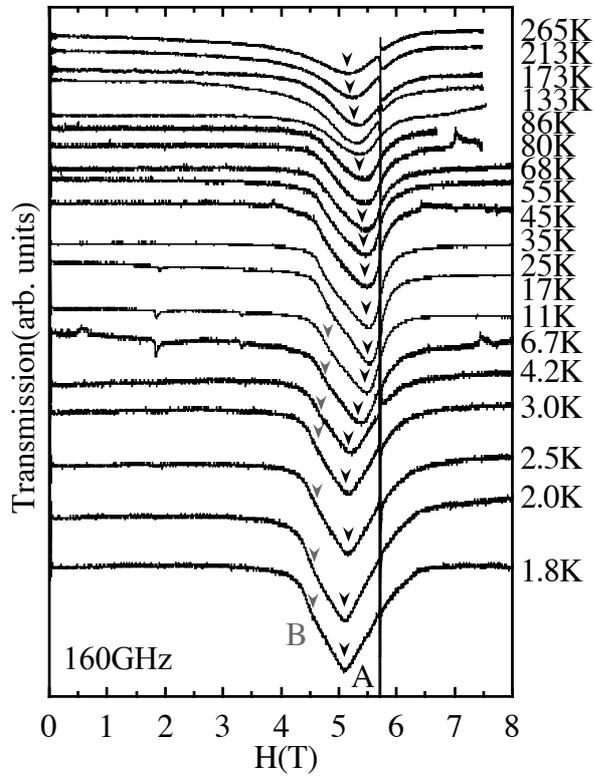


図 5-4 Volborthite の 160GHz の温度依存性

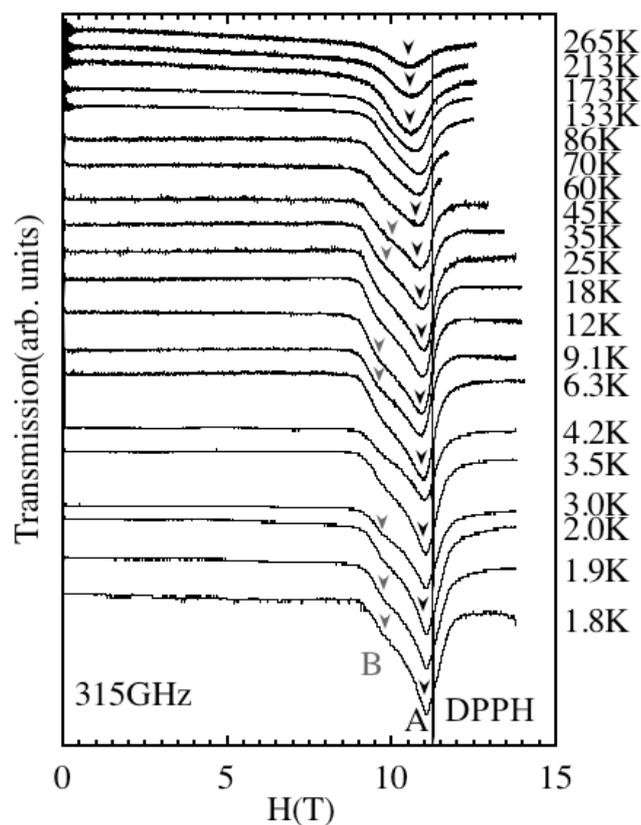


図 5-5 Volborthite の 315GHz の温度依存性

高周波の 315GHz の温度依存性では磁性体の粉末試料の結晶場分裂に伴う g 値の異方性に起因したパウダーパターンと呼ばれる肩を持った吸収波形になっている。これは高周波による 2 つの g 値成分が分離していると考えられる。160GHz の共鳴磁場の位置からとった g 値と線幅の温度依存性は図 5-6 と図 5-7 に示す。共に 20K 付近から低磁場側に増大している。これは 20K 以下の温度領域で短距離相関が発達していると考えられる。この結果は 2001 年の旧試料を用いて行った ESR の実験と同じ結果となった[50]。

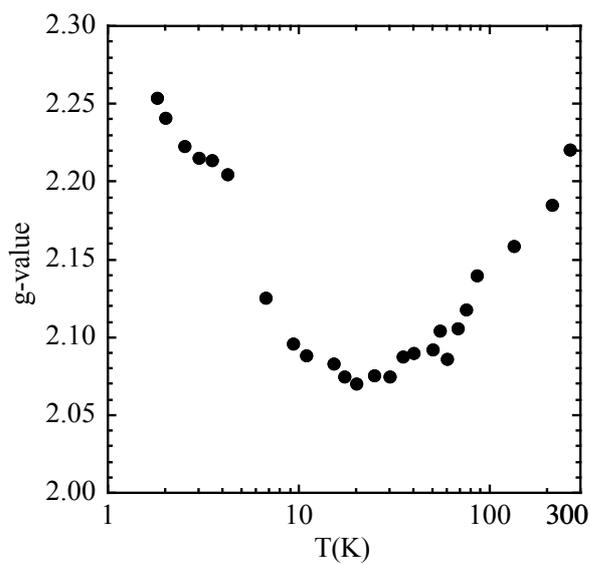


図 5-6 Volborthite の 160GHz の吸収 A の g 値温度依存性

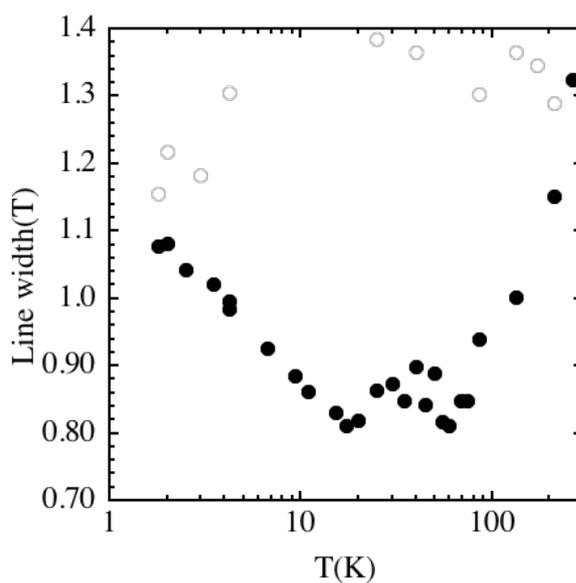


図 5-7 Volborthite の 160GHz の吸収 A の線幅の温度依存性

高温 265K の周波数依存性は図 5-8 示す。周波数領域は 60GHz～315GHz の間で実験を行った。常磁性共鳴が観測され、g 値は 2.15 になっていることが分かった。周波数-磁場プロットは図 5-9 に示す。

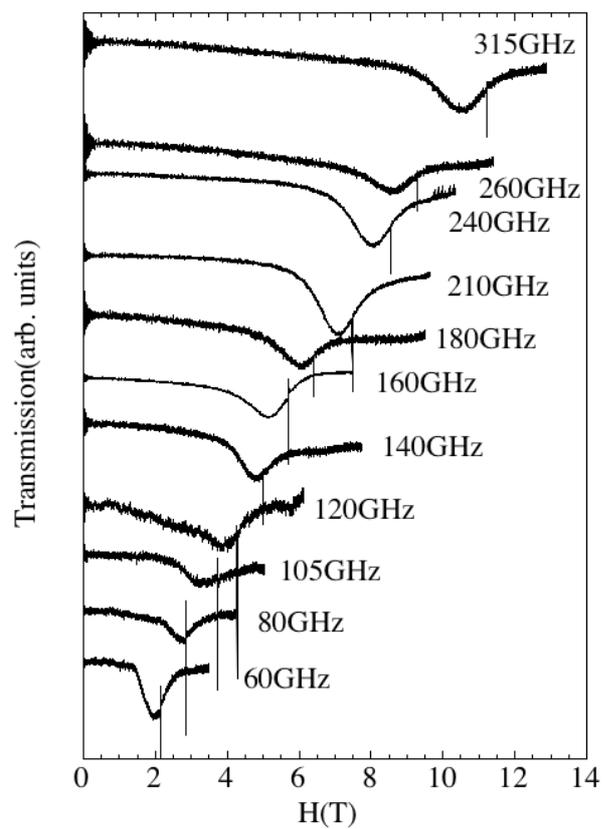


図 5-8 Volborthite の 265K の吸収波形

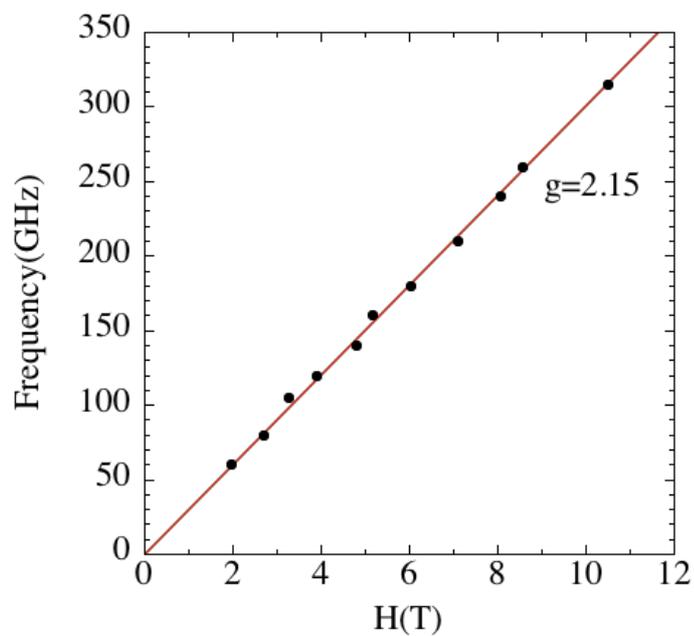


図 5-9 Volborthite の 265K の周波数-磁場プロット

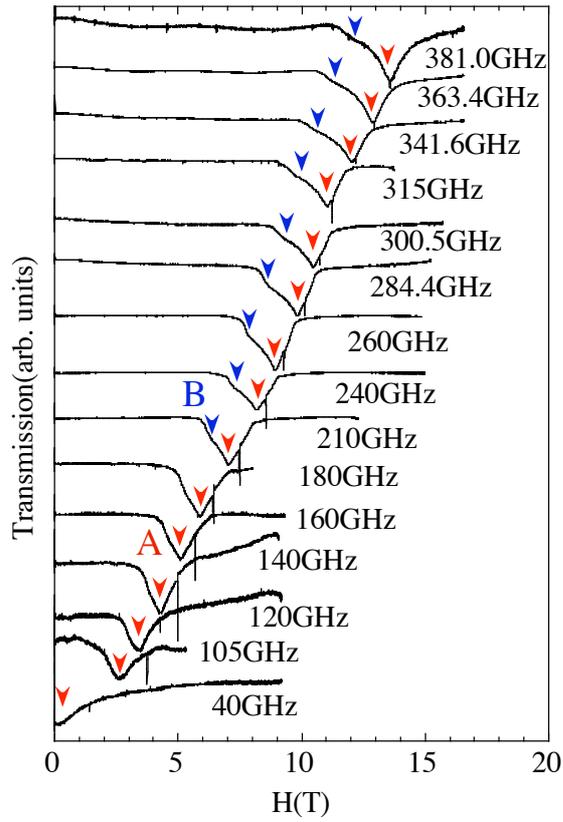


図 5-10 Volborthite の 1.8K の周波数依存性

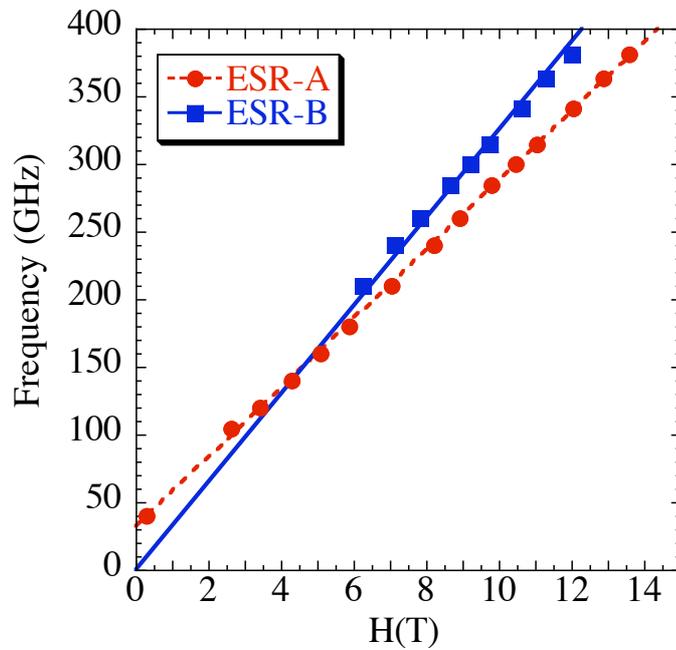


図 5-11 Volborthite の 1.8K の周波数-磁場プロット

一方、低温 1.8K の周波数依存性は図 5-10 に示す。周波数領域は 40GHz~381GHz であり、高周波の吸収波形は粉末試料のパウダーパターンのような肩を持つ吸収波形になっていることが分かる。吸収のピークを周波数-磁場プロットすると図 5-11 のようになる。40GHz 付近にギャップが存在する。しかし、強磁場 ESR の実験と低磁場 ESR (X-band の結果図 5-1) は一見コンシステントでない結果となっている。さらに、図 5-11 の周波数-磁場プロットは連続ではなく、2.5T 付近に肩をもっている。この 2.5T 付近の異常を含め低周波数領域を詳細に調べるために分子研の中村研で Q-band の ESR 実験を行った。Q-band の周波数は 34GHz であり、ちょうど X-band と強磁場測定の下限 40GHz との間である。Q-band ESR の結果は図 5-12 に示す。温度領域は 5.2K~125K である。Q-band の測定は低温に吸収が観測され、X-band の g 値が 2.10(5.4K) で、Q-band の g 値が 2.07(5.2K) を示し、ほぼ一致している結果が得られた。

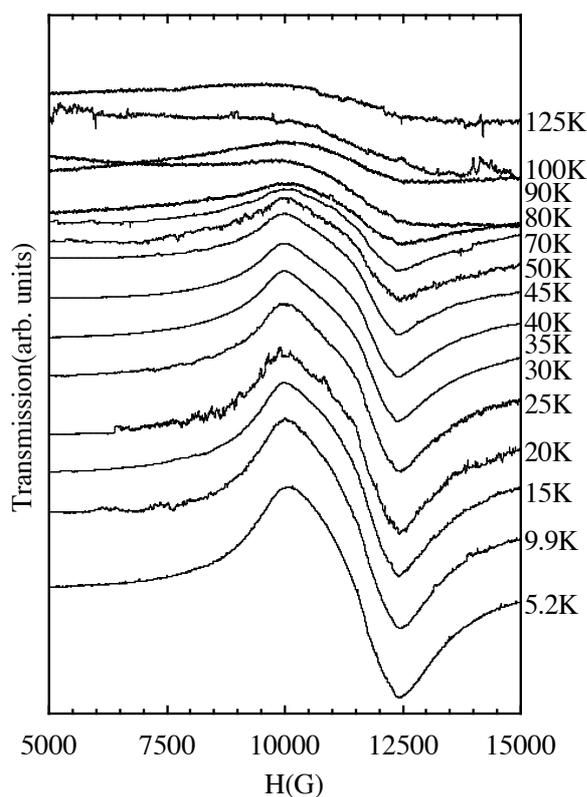


図 5-12 Volborthite の Q-band ESR

X-band, Q-band と強磁場 ESR をまとめて議論する。それぞれの最低温度が違っているため強磁場 ESR の 4.2K 周波数依存性と周波数-磁場プロットを用い

て議論する。4.2K の周波数依存性は図 5-13 に示す。1.8K の周波数依存性（図 5-10）と同じパウダーパターンの吸収波形になっている。

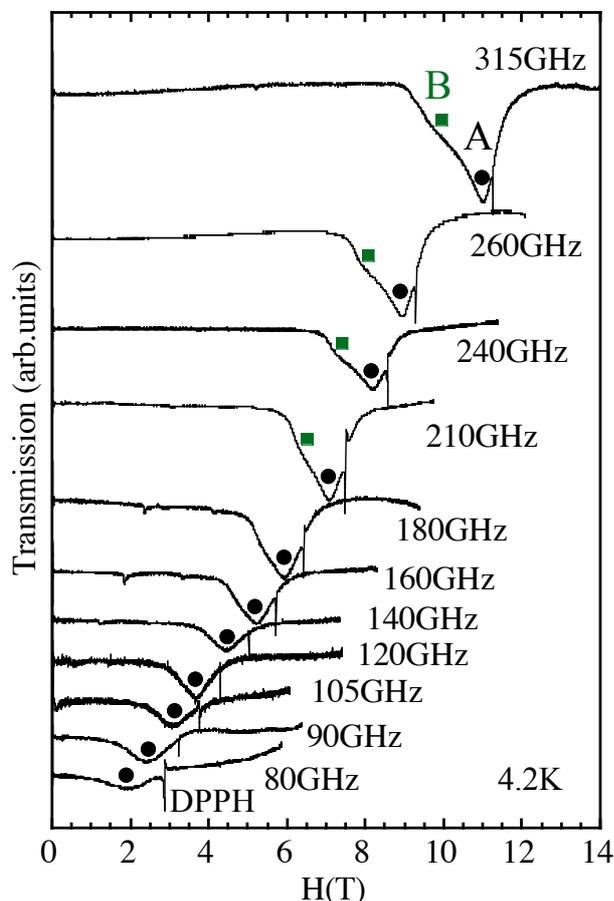


図 5-13 Volborthite の 4.2K の周波数依存性

ほぼ同じ温度領域であると仮定して、4.2K の周波数依存性の吸収波形、Q-band の 5.2K の吸収波形と X-band の 5.5K の吸収波形を用いて周波数-磁場プロットすると図 5-14 のようになる。強磁場 ESR に観測されたパウダーパターンの 2 つ成分の一つのピーク（図 5-13 の黒丸）が 30GHz 付近にギャップを持って、もう一つの肩（図 5-13 の緑四角）は原点を通り、X-band と Q-band の結果と一致した。また、2 つのラインは 4T 付近で交差し、この領域は磁化測定でも異常が観測されている（図 4-7）。従って、原点を通り $g=2.32$ の常磁性的なモードと、30GHz ほどのギャップを持つモードの 2 つが低温で存在すると考えるとすべての実験結果がコンシステントに説明できる。また、後述する Vesignieite と同様の常磁性的なモード以外のギャップモードが存在する理由は、歪んだカゴメ格

子の構造と関係すると考えられる。

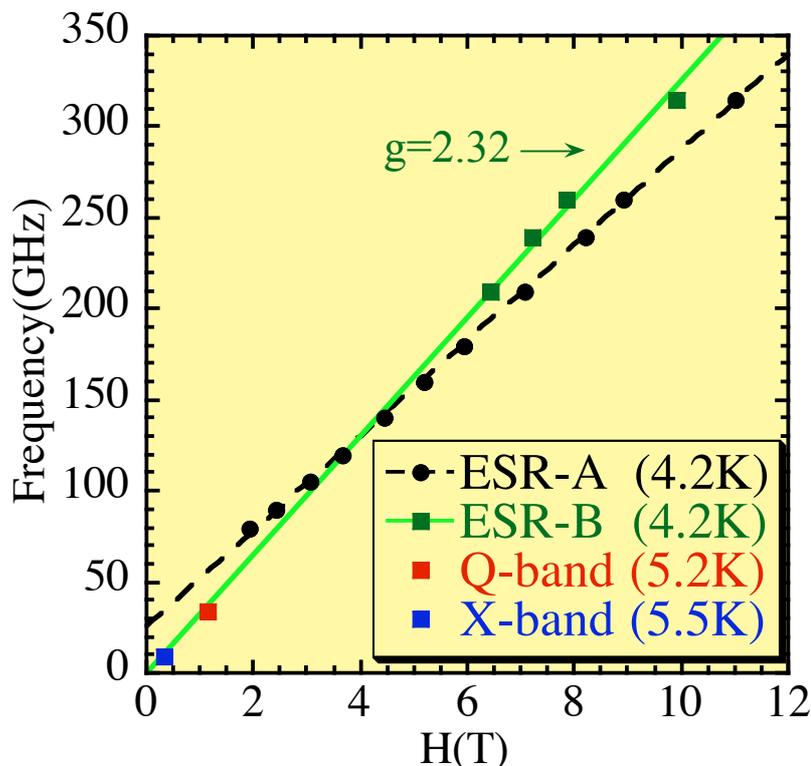


図 5-14 Volborthite の周波数-磁場プロット

(3) ヘリウムフリー超伝導磁石を用いた ESR の測定

図 5-10 や図 5-13 の 100GHz 以下の周波数領域は S/N が十分とは言えないのでヘリウムフリー超伝導磁石を用いて 100GHz 以下の周波数領域の ESR の測定を行った。まず実験装置について述べる。この装置はヘリウムフリー超伝導磁石とロックインアンプを用いて定常磁場下での高周波高感度 ESR 測定を行う。用いたヘリウムフリー磁石の中心の最大磁場は 10T、光源としてガン発信器、検出器としてショットキーダイオードを用いた。今回は Volborthite の粉末試料の測定を行った。測定系のブロックダイアグラムは図 5-15 のようになっており、光源であるガン発振器に外部から変調をかけ、その光を磁場中のサンプルに照射させショットキーダイオードで信号を拾う。その信号と外部変調の周波数をロックインアンプに入力し、ロックイン検出している。

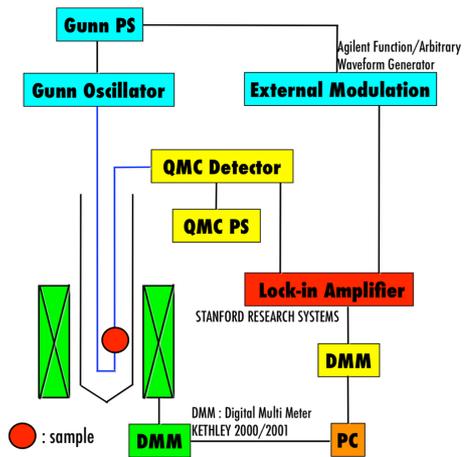
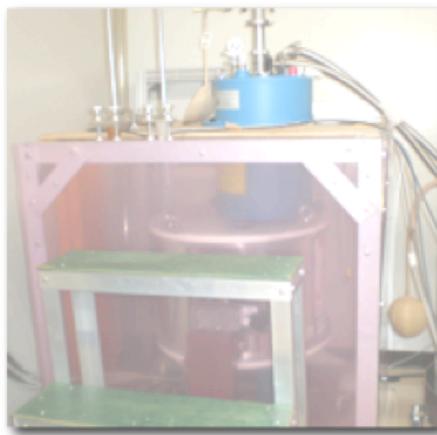


図 5-15 ヘリウムフリー超伝導磁石

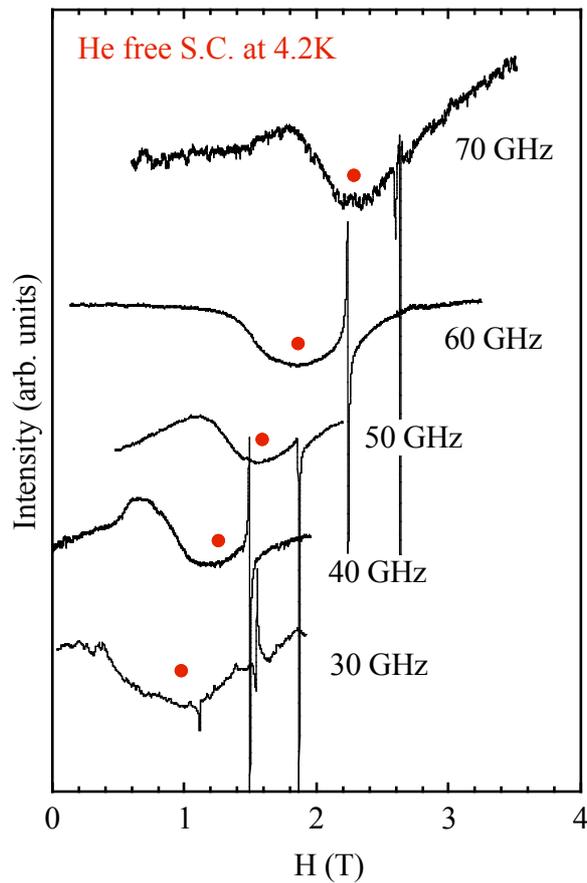


図 5-16 ヘリウムフリー超伝導磁石を用いた ESR スペクトルの周波数依存性

結果は図 5-16 のように 50-70GHz では共鳴吸収の明瞭なスペクトルを得ることができた。30-40GHz での測定は吸収波形に分散が入ってしまい、共鳴点がかか

不明瞭な測定結果となっている。この理由は、13φ の円形ライトパイプを使っているため、長波長側で定在モードがたってしまうためと考えている。この測定結果を他の結果と合わせて周波数-磁場プロットすると図 5-17 のようになる。図 5-17 の結果は、図 5-14 を補う結果になっていることが分かった。

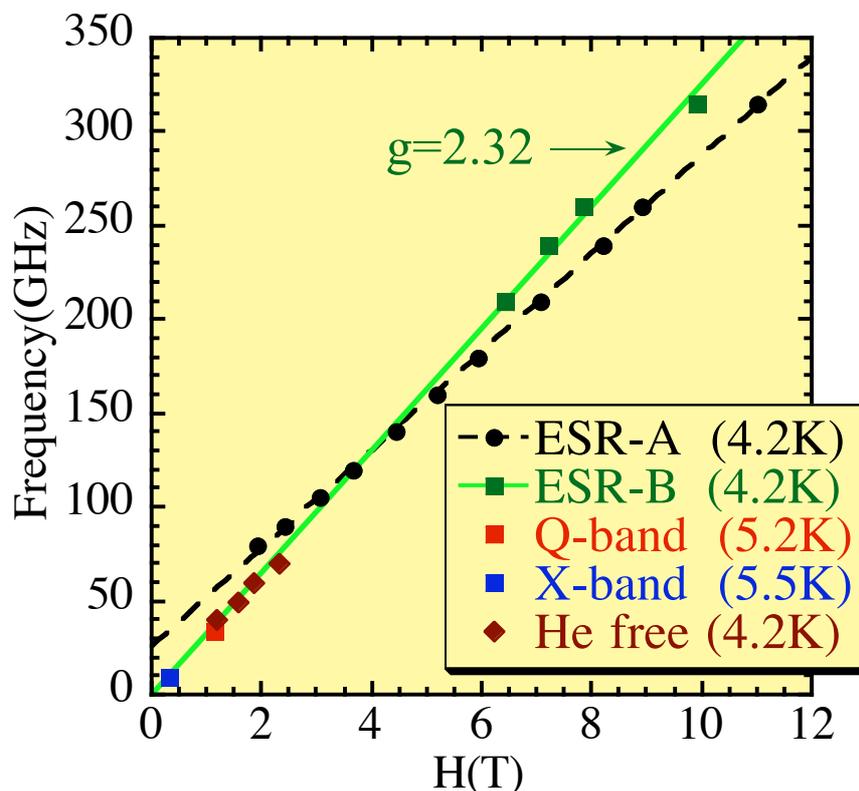


図 5-17 Volborthite の周波数-磁場プロット

(4) MVNA (Millimeter Vector Network Analyzer) の実験結果について

今回の低周波領域測定のため、物材機構の木俣・宇治らの協力を得て MVNA (Millimeter Vector Network Analyzer) 装置を用いて測定をした。実験装置は図 5-18 のようになり、この MVNA は測定部分にキャビティを用いることで高感度な ESR 測定ができるものとなっている。ただし、キャビティを用いるため測定可能な周波数は制限を受ける。更にこのシステムの利点としては強度だけでなく位相も測定できることから ESR 信号の分散を除去することが可能である。しかし、今回はマシンタイム制約から強度測定のみの実験を行った。

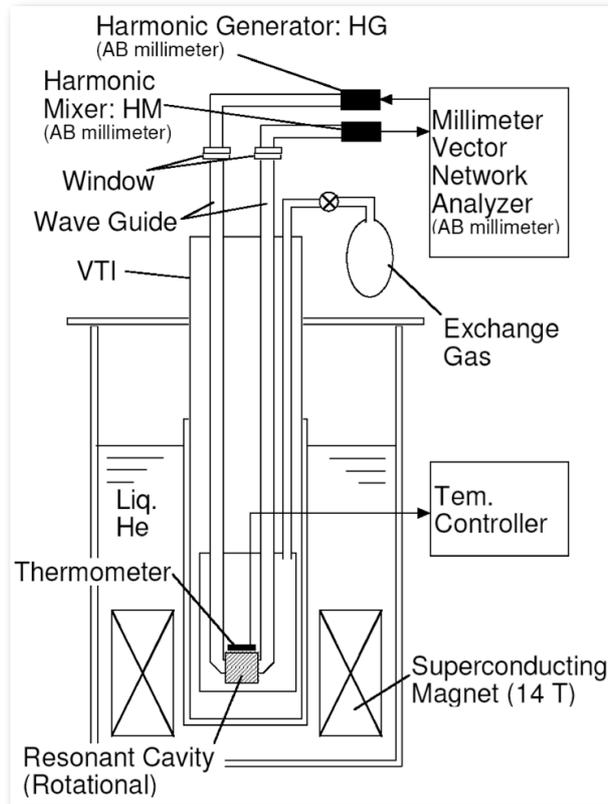


図 5-18 物材機構の MVNA (Millimeter Vector Network Analyzer) 装置

次に実験結果について述べる。図 5-19、図 5-20、図 5-21 は 100.2GHz、82.2GHz、56.4GHz の温度依存性の結果であり、測定温度領域は 0.5K~30K の間で実験を行った。図 5-19 の 100.2GHz の温度依存性では低温になると共鳴磁場が低磁場側にシフトしていることが分かる。この結果は強磁場 ESR の 80GHz と 160GHz の温度依存性の結果(図 5-3 と図 5-4)と一致する。

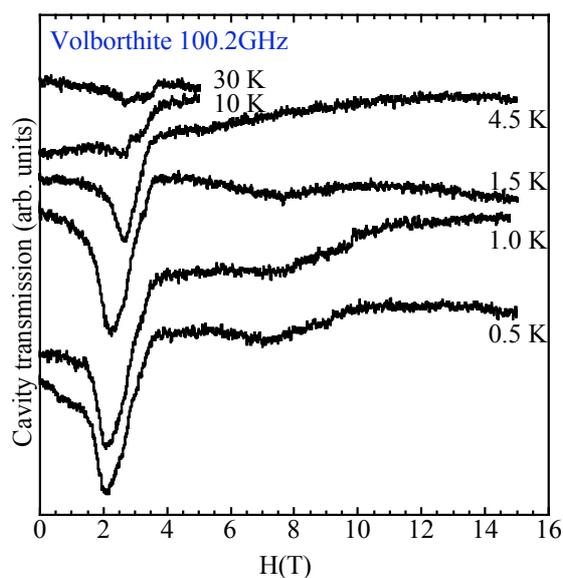


図 5-19 Volborthite の MVNA の 100.2GHz の温度依存性

図 5-20 の 82.2GHz の温度依存性の結果は 4.5K 以上の温度では常磁性的である B モードしか観測されなかったが、1K 以下では B モードと低磁場側に C モードの 2 つ吸収を観測された。1 K 以上の結果は、強磁場 ESR の 80GHz の温度依存性の結果(図 5-3)とほぼ一致した。ここで、強磁場 ESR の結果(図 5-10)は 4.5K 以下の領域で感度が落ちた上に、分散の影響で観測が困難になっているのではないかと考えられる。

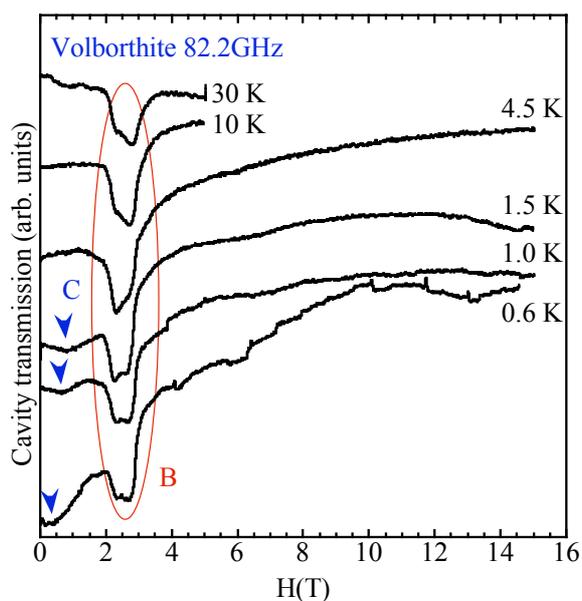


図 5-20 Volborthite の MVNA の 82.2GHz の温度依存性

また、図 5-21 に 56.4GHz の温度依存性を示す。82.2GHz の結果と同じ 4.5K 以上の温度領域に B モードを観測され、1 K 以下の低温で B モードと C モードの 2 つが観測される。図 5-20 や図 5-21 の 1 K 以下の測定で C モードのような新しい共鳴が現れることは、吉田らの NMR の結果(図 4-8)とコンシステントだと考えられるが、1 K 以下の磁性を議論するには、より詳細な周波数依存性測定が必要で今後の課題である。

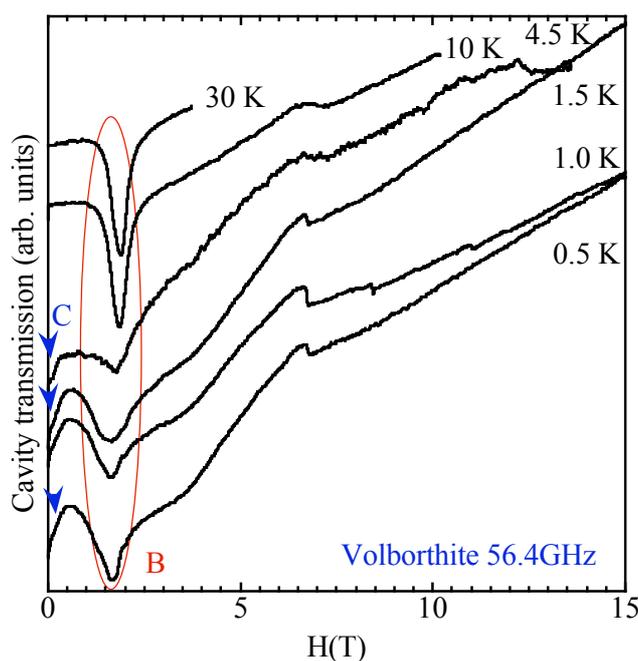


図 5-21 Volborthite の MVNA の 56.4GHz の温度依存性

MVNA の測定結果の 4.5 K のデータと強磁場 ESR の 4.2 K のデータおよび X-band, Q-band の結果をほぼ同じ温度と仮定して周波数-磁場プロットすると図 5-22 になる。ギャップとギャップレスの 2 つモードが得られて、ギャップを持つモードのギャップ大きさは約 30GHz である。

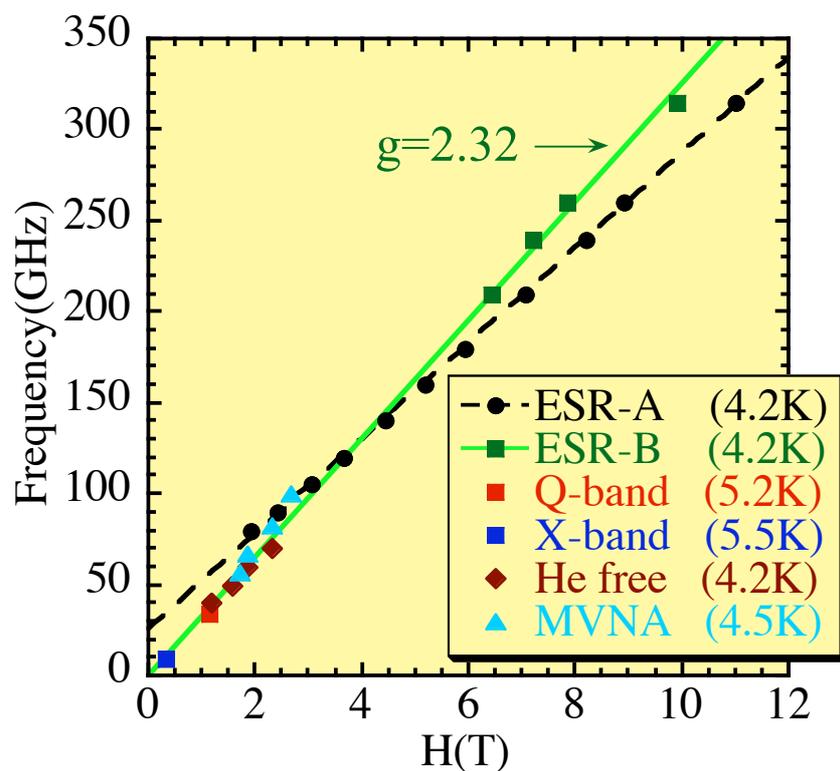


図 5-22 Volborthite の周波数-磁場プロット

5-2 Vesignieite の実験結果について

(1) 粉末試料の X-band ESR 測定

X-band の実験は神戸大学の X-band ESR 装置を用いて、最大磁場は 0.9T まで、温度領域は 4.5K~261K の間で実験を行った。図 5-23 に X-band の温度依存性を示す。真ん中の小さい信号は不純物と見られ、1500G~6000G の大きい信号が本質的な ESR スペクトルの吸収と考えられる。ESR スペクトルの積分強度の温度依存性プロットすると図 5-24 になる。20K 付近にピークを持って、帯磁率の温度依存性とほぼ一致するので本質的な共鳴を観測していると考えられる。

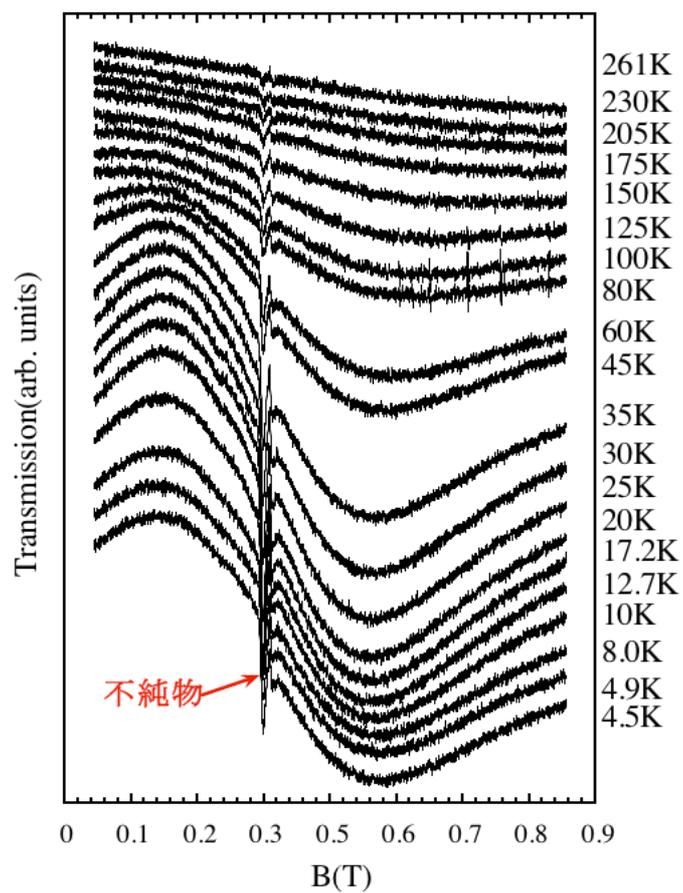


図 5-23 Vesignieite の X-band の温度依存性

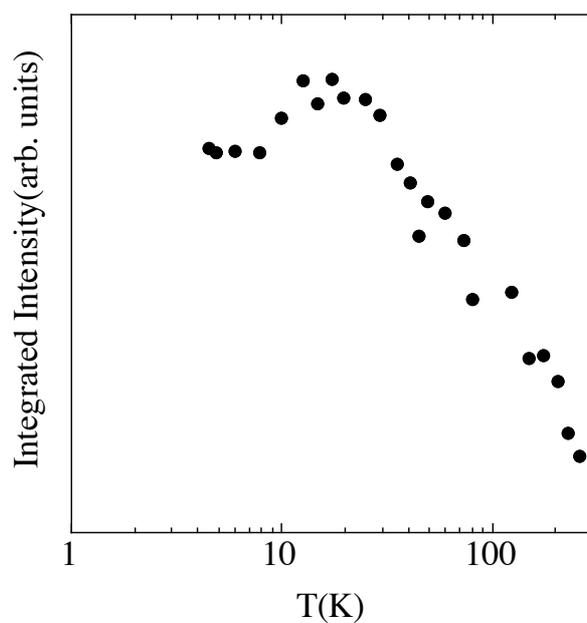


図 5-24 Vesignieite の X-band の積分強度の温度依存性

(2) 粉末試料の強磁場 ESR 測定

Vesignieite の粉末試料を用いて強磁場 ESR の実験を行った。実験の最大磁場は 16T であり、温度は 1.9K~265K の間で、周波数領域は 60GHz~315GHz の間で行った。図 5-25 と 5-26 は 160GHz と 315GHz の温度依存性であり、低温になると線幅が増大し、共鳴磁場が低磁場側にシフトしていることが分かる。

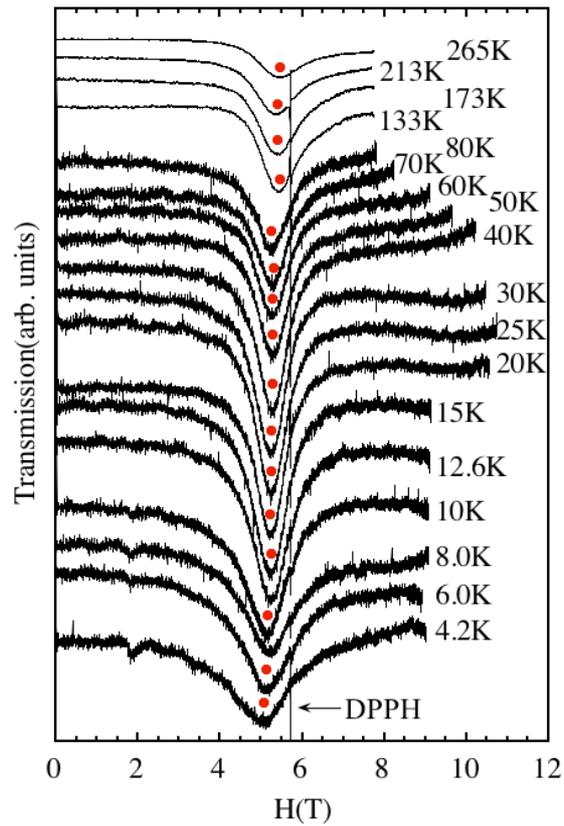


図 5-25 Vesignieite の 160GHz の温度依存性

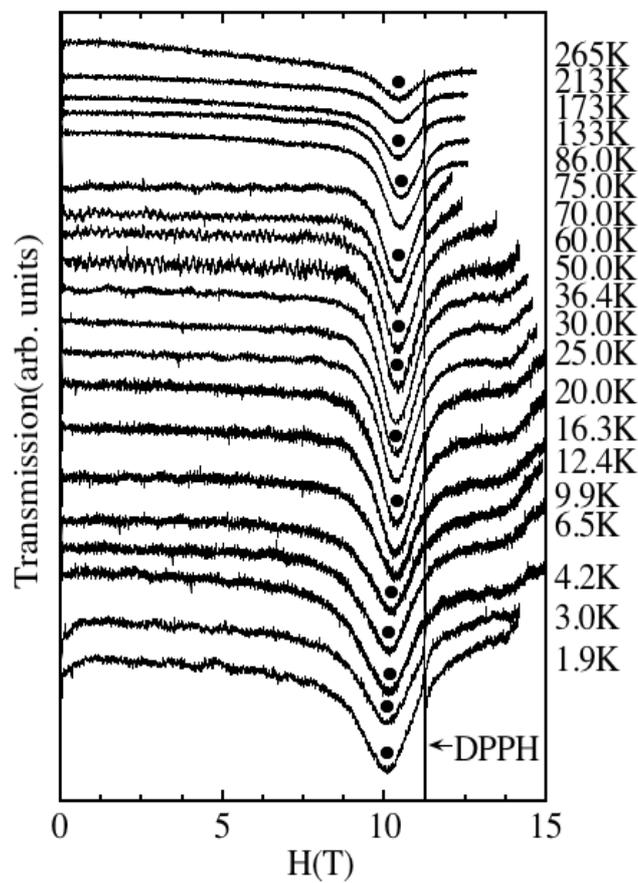


図 5-26 Vesignieite の 315GHz の温度依存性

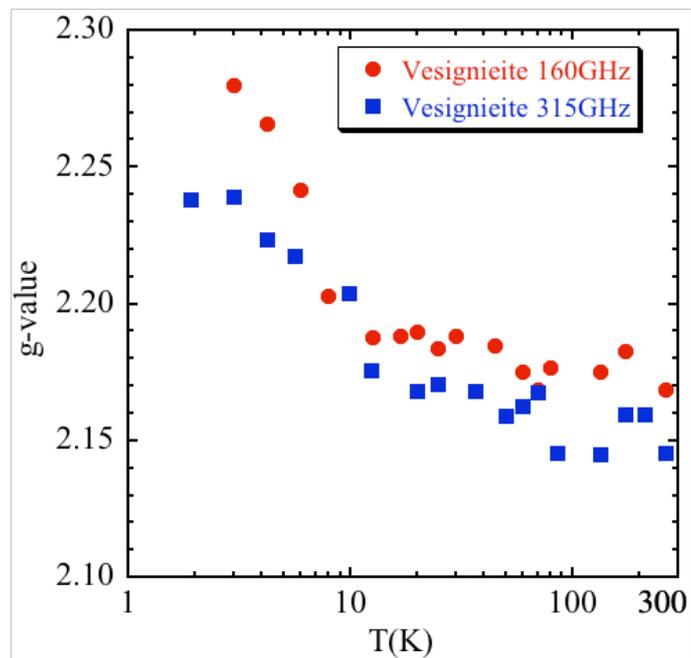


図 5-27 Vesignieite の g 値の温度依存性

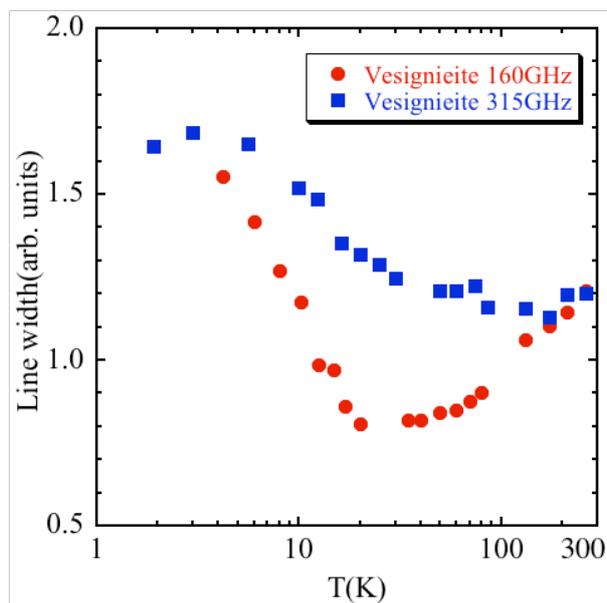


図 5-28 Vesignieite の線幅の温度依存性

ESR スペクトルの g 値と線幅の温度依存性を図 5-27 と図 5-28 に示す。 g 値と線幅は高温側でほぼ一定だが、160GHz の線幅の温度依存性は 20K までに 1 回減少して、20K から低温に向けて g 値と線幅共に増大していることが分かった。帯磁率の温度依存性でも 20K 付近にピークを持つために、20K 以下の温度領域でスピン相関が発達することにより線幅と g 値が増大すると考えられる。これは $S=3/2$ カゴメ格子反強磁性体 SrCrGaO の振る舞いに似ている [51]。常磁性状態である 265K の周波数依存性は図 5-29 のようになり、周波数-磁場プロットすると g 値は 2.15 と求められた (図 5-30)。この g 値は帯磁率から得られた $g=2.16$ の結果とほぼ一致した [54]。

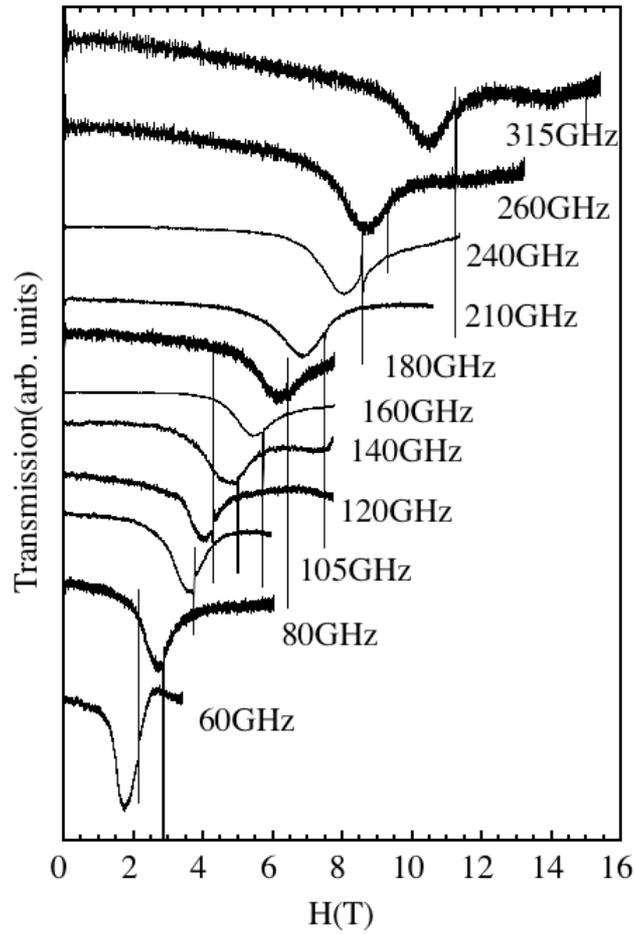


図 5-29 Vesignieite の 265K の周波数依存性

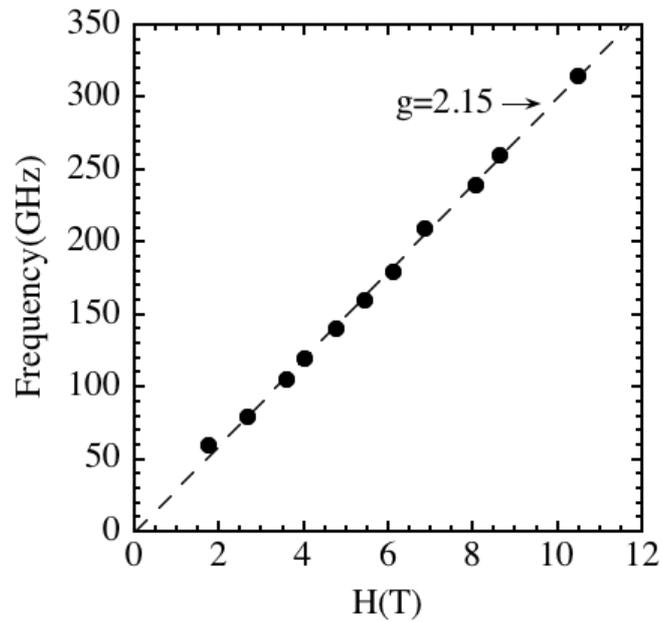


図 5-30 Vesignieite の 265K の周波数-磁場プロット

一方、低温の 1.9K の周波数依存性の測定は図 5-31 のようになる。高周波側に吸収が観測されたが、120GHz 以下の低周波側の吸収の観測は困難であった。これは低周波になると線幅が広がっているためと考えられる。周波数-磁場プロットすると図 5-32 のようになる。高周波領域に観測された吸収の g 値は 2.24 になっている。しかし、120GHz 以下の領域で吸収波形は観測されていなかったため 120GHz 以下のギャップの存在は否定できない。しかし、測定の範囲内でスピンギャップは観測されていないので、Vesignieite はスピン液体状態になっている可能性がある。

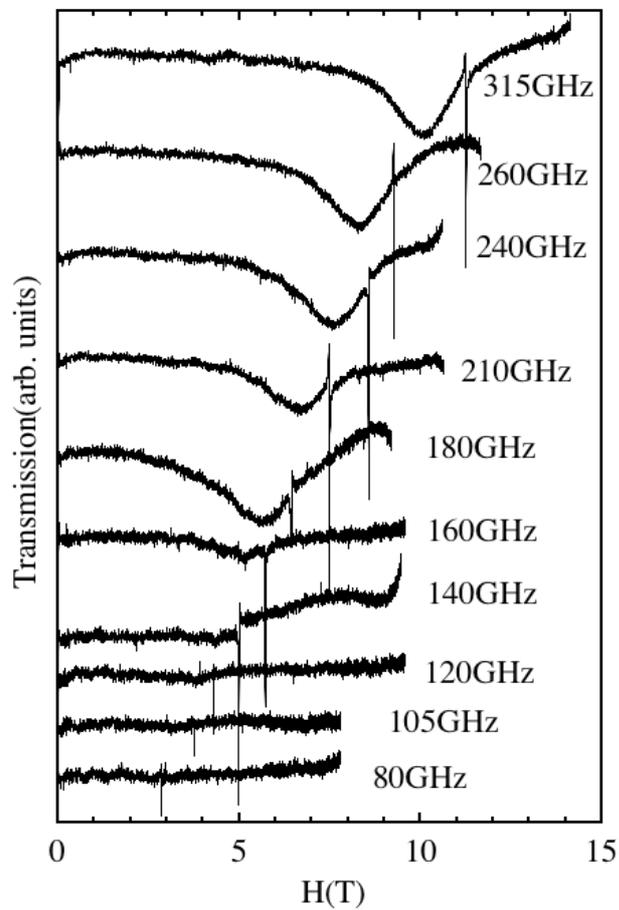


図 5-31 Vesignieite の低温 1.9K の周波数依存性

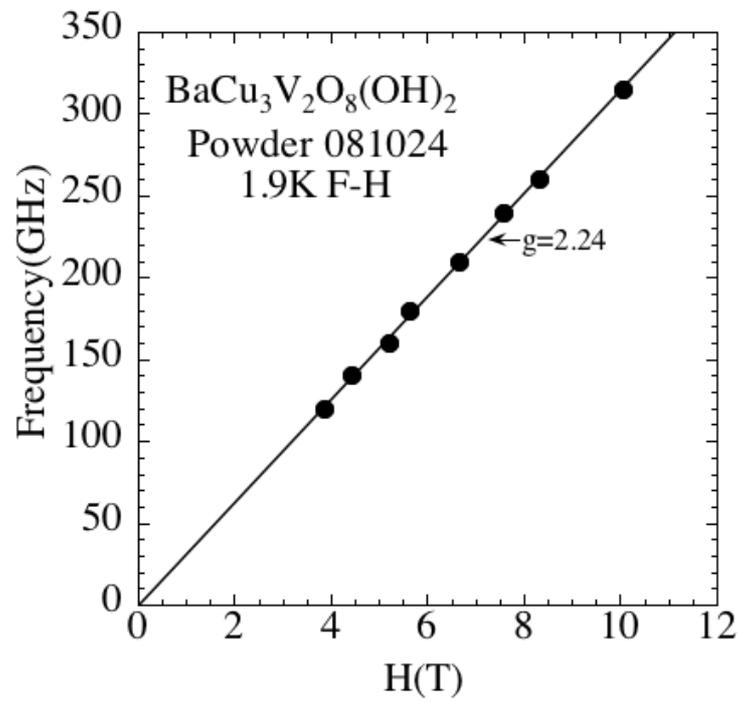


図 5-32 Vesignieite の低温 1.9K の周波数-磁場プロット

第六章 実験結果の考察

本章では $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体物質 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite) と $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ (Vesignieite) の ESR 実験で得られた測定結果を用いて電子軌道の情報や $S=1/2$ Heisenberg 型カゴメ格子反強磁性体の特異なスピンドYNAMIX とスピン液体状態の可能性について考察する。

6-1 ESR スペクトルについて

本研究では $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite) と $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ (Vesignieite) の粉末試料を用いて ESR 測定を行った。一般に Cu^{2+} を磁性イオンとして持つ粉末試料を用いた ESR の測定では測定物質の g 値の異方性と線幅によるパウダーパターンの吸収を示すことが多い。図 6-1 は Li_2CuO_2 の粉末試料の ESR スペクトルの典型的な Cu^{2+} イオンのパウダーパターン吸収波形を示す[52]。

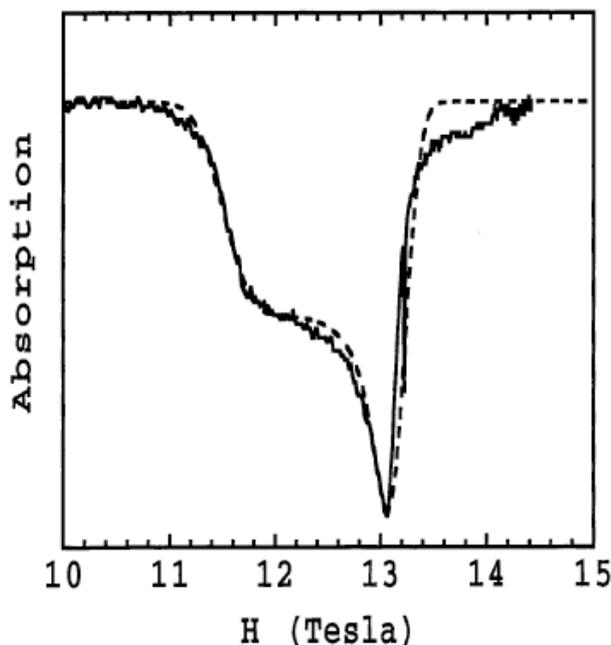


図 6-1 Li_2CuO_2 の粉末試料の
パウダーパターンの吸収波形 (370.4GHz、90K)

まず Volborthite の粉末試料の高周波 ESR (160GHz、315GHz) の温度依存性は図 5-4 と図 5-5 に示す。高温側 (80K~265K) の測定に典型的な Cu^{2+} イオンのパ

パウダーパターンの吸収波形は観測されておらず、非常に等方的な single peak の吸収波形を観測された。これは、高温で本質的な線幅が大きいことに由来すると思われる。一方、低温側(1.8K~80K)の測定に新しい吸収と見られる肩を持つようなパウダーパターンの吸収が観測された。これは、低温で本質的な線幅が減少した結果と考えられる。また、低周波(9.6GHz、80GHz) ESR の温度依存性は図 6-2 と図 5-3 に示す。全ての温度領域(1.8K~265K)でパウダーパターンの吸収波形が観測されず、single peak の吸収波形が観測された。これは低周波の実験で g 値の 2 つ成分が完全に分離されていないか、本質的にモードが 1 つかのいずれかと考えられる。一方、同じ S=1/2 カゴメ格子反強磁性体物質である Vesignieite の粉末試料の ESR 測定では全ての温度領域(1.9K~265K)と周波数領域(9.6~315GHz)で Cu²⁺イオンのパウダーパターンが観測されず、single peak の吸収波形が観測された。以降、両物質の g 値の異方性及びスピンドYNAMIX について考察する。

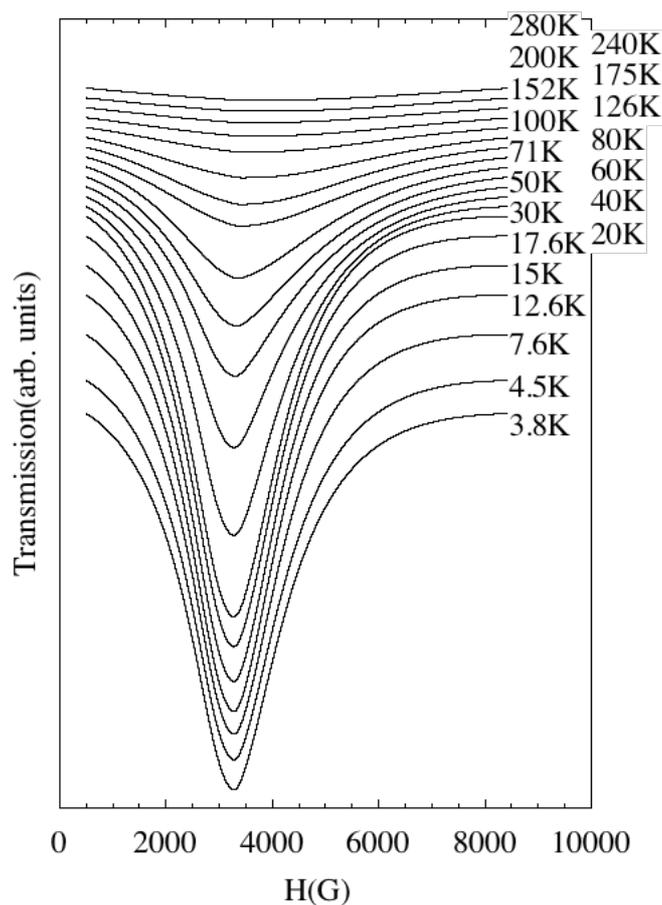


図 6-2 Volborthite (2009 年) の X-band ESR の温度依存性

6-2 g 値の温度依存性

Volborthite と Vesignieite の粉末試料 ESR 測定結果から低温側で g 値が増大していることが分かった。g 値の温度依存性を図 6-3 と図 6-4 に示す。図 6-3 は Volborthite の最も強い吸収 A (図 5-3、図 5-4 と図 5-5) の g 値の温度依存性を示した。まず Volborthite (図 6-3) から議論する。高温側 265K の場合はどの周波数も一定値になり、低温になると g 値が増大することが分かる。一方、最低温度の時、315GHz の場合は $g_{315\text{GHz}}=2.05$ 、160GHz の場合は $g_{160\text{GHz}}=2.25$ 、80GHz の場合は $g_{80\text{GHz}}=2.5$ になっている。つまり、強磁場 ESR の最低温 1.8K では周波数が低いほど g 値は大きくなっている。一方、最も低周波の測定である X-band の測定では g 値の増大は観測されなかった。このことは、X-band で観測された吸収が強磁場 ESR で観測された吸収 A と異なることを示唆している。これらの結果をまとめて図 6-5 を用いて説明する。

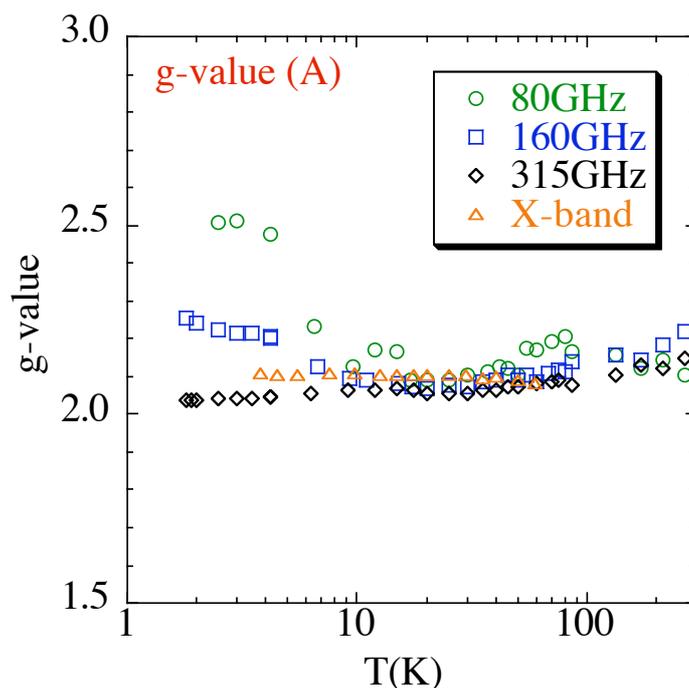


図 6-3 Volborthite の g 値温度依存性

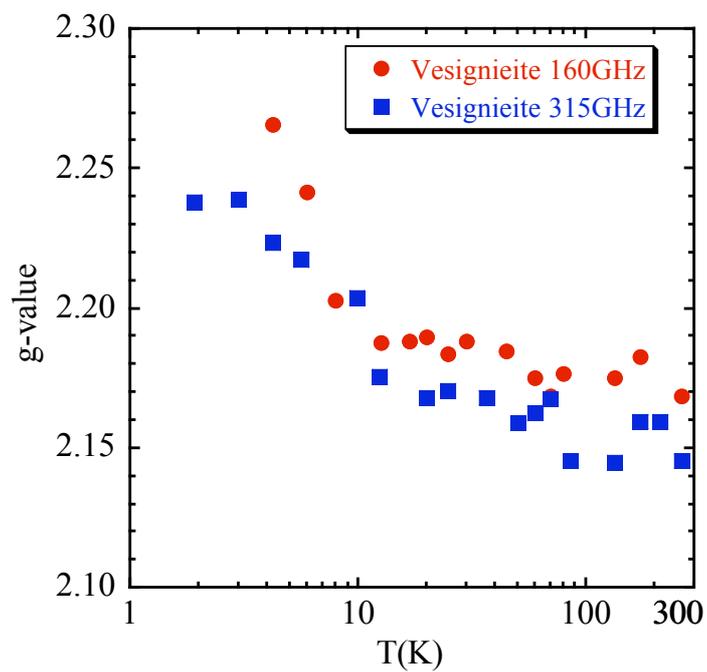


図 6-4 Vesignieite の g 値温度依存性

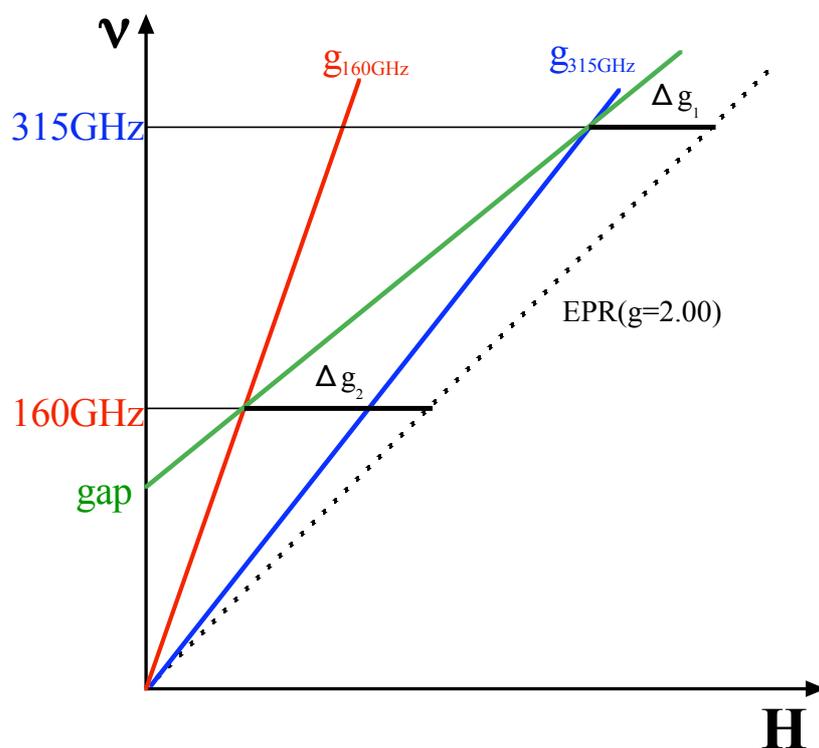


図 6-5 反強磁性共鳴

図 6-5 に示している点線は $g=2.00$ の常磁性共鳴ラインである。まず、低周波測定での X-band の g 値の温度依存性はギャップ以下の領域で吸収 B を観測しているため変化はほとんどない。ギャップ以上の領域で吸収 A を観測している場合、周波数が低いほど g 値の変化は大きい。図 6-5 の Δg_1 と Δg_2 は g 値の変化を示し、 $\Delta g_1 < \Delta g_2$ になっている。以上より温度変化の周波数依存性から Volborthite 吸収 A はギャップモードであることがわかる。

一方、Vesignieite の g 値温度依存性 (図 6-4) では 20K 以下の温度領域で g 値が増大しているが、各周波数に対して g 値の増大はほぼ一緒であることからギャップレスと考えられる。この結果は低温 1.9K の実験結果 (図 5-32) と一致している。また、一次元反強磁性体の低温化に伴う短距離相関の発達と g 値の変化を関連づけた Nagata-Tazuke の理論 [55] からの類推より Vesignieite で短距離相関が発達していると判断した。つまり、Vesignieite の帯磁率の温度依存性 (図 4-18)、 g 値の温度依存性 (図 5-27) と線幅の温度依存性 (図 5-28) は短距離相関の発達に関連づけることができる。例にとりて 1 次元 $S=1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性体のスピン S_i 及び S_j のスピン相関は次のように表される。

$$\langle S_i \cdot S_j \rangle \propto (-1)^{|i-j|} \frac{1}{|i-j|} \quad (i \neq j)$$

g 値と線幅の温度依存性はこのスピン相関と比例しており、スピン相関の発達により増大する (図 6-6)。一方、帯磁率の温度依存性はスピン相関が発達する温度にブロードなピークがあり、図 6-7 のような波形になる。以上より Vesignieite は 20K 以下の温度領域に短距離相関が発達していると考えられる。

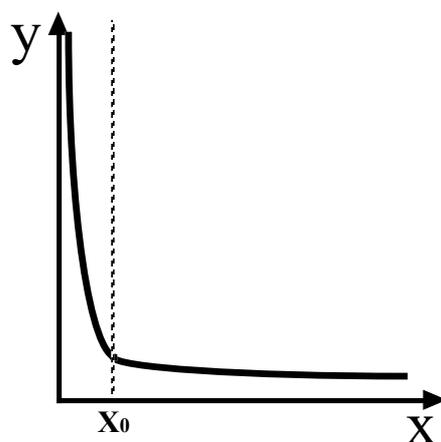


図 6-6 短距離相関が発達するときの g 値と線幅の温度依存性の振る舞い

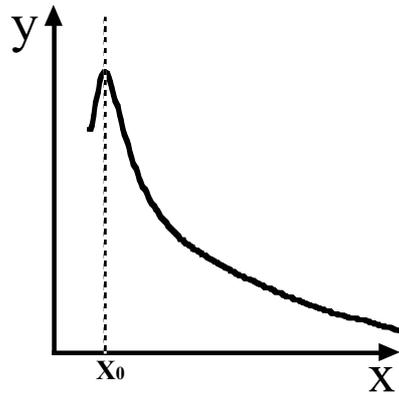


図 6-7 短距離相関が発達するときの帯磁率の温度依存性の振る舞い

6-3 電子軌道の基底状態について

Volborthite と Vesignieite の電子軌道の配列を調べるためにカゴメ格子の構成単位である三角格子部分を取り上げて議論する。この三角格子の頂点に Cu^{2+} があって、周りが O^{2-} で囲まれて、 CuO_6 の八面体を構成している。図 6-8 は Volborthite の軌道配列を示し、図 6-9 は Vesignieite の軌道配列を示す。これらは結晶構造から岡本により指摘されたものである。青色は Cu^{2+} であり、赤色は O^{2-} を示す。まず、Volborthite の結晶構造から Cu1 (一個) と Cu2 (二個) の 2 つサイトが存在していることとそれぞれの基底状態は z^2 と x^2-y^2 であることが示唆されている [54]。図 6-8 で Cu1 サイトは短軸方向に縮んでいることが分かる。一方、Cu2 サイトは長軸方向に伸びていることが分かる。一般的に基底状態となる準位は八面体の歪み方でいろいろに変わることがよく知られている [56]。

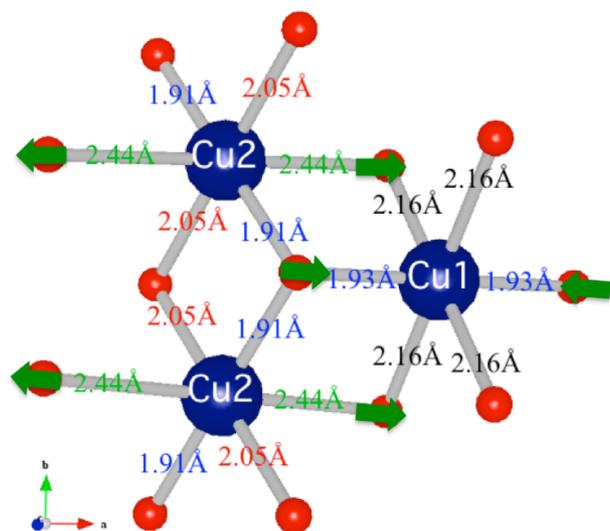


図 6-8 Volborthite の軌道配列

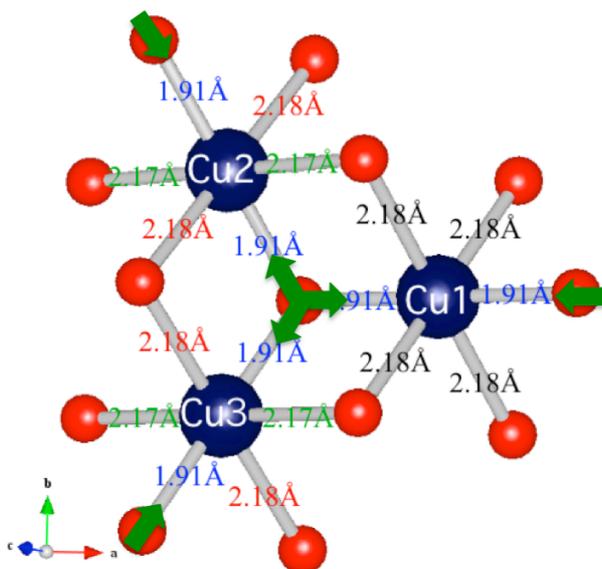


図 6-9 Vesignieite の軌道配列

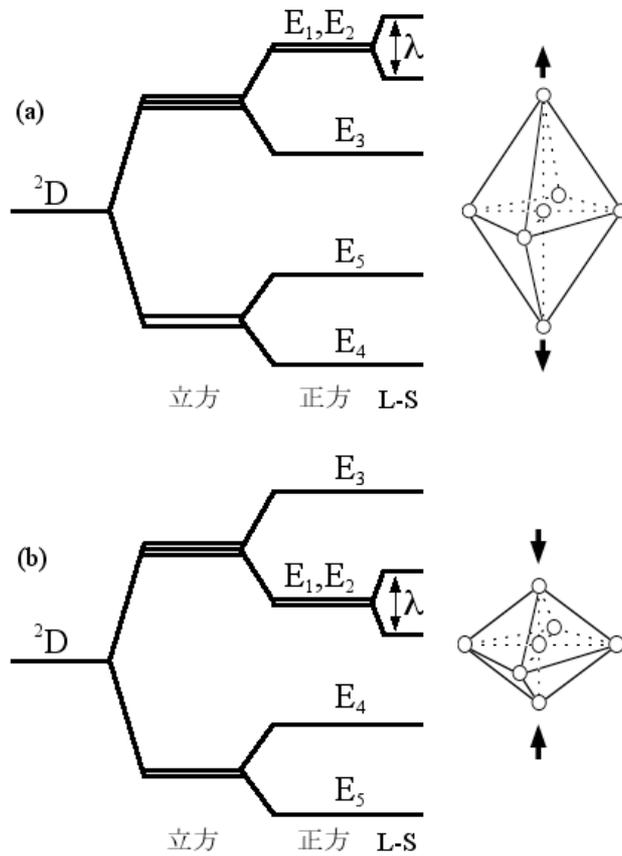


図 6-10 正方対称配置子場における 2D 状態のエネルギー準位

図 6-10 に正方対称配置に変わったときのエネルギー準位を示す。八面体は伸びた場合にエネルギー準位は図 6-10 (a) のようになり、基底状態は x^2-y^2 である。一方、八面体は縮んだ場合にエネルギー準位は図 6-10 (b) のようになり、基底状態は z^2 である。そのときの g 値は次のように書ける [56] :

$$\tilde{g} = g_e(1 - \lambda\Lambda)$$

テンソル Λ は配位子場の対称性を反映する。

図 6-10(a) の場合 (基底状態の波動関数 ψ_4) :

$$\Lambda_{zz} = \frac{4}{E_3 - E_4}, \quad \Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \frac{1}{E_{1,2} - E_4}$$

となり、 g 値は以下のように書ける :

$$g_{\parallel} = g_e \left(1 - \frac{4\lambda}{E_3 - E_4} \right)$$

$$g_{\perp} = g_e \left(1 - \frac{\lambda}{E_{1,2} - E_4} \right)$$

図 6-10(b) の場合 (基底状態の波動関数 ψ_5) :

$$\Lambda_{zz} = 0, \quad \Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \frac{3}{E_{1,2} - E_5}$$

となり、 g 値は以下のように書ける :

$$g_{\parallel} = g_e$$

$$g_{\perp} = g_e \left(1 - \frac{3\lambda}{E_{1,2} - E_5} \right)$$

Cu^{2+} の場合は $\lambda < 0$ であり、(a) の場合には $g_{\parallel} > g_{\perp}$ となり、(b) の場合には $g_{\parallel} < g_{\perp}$ となることが分かる。例えば、粉末試料を用いた ESR 測定の結果として予想されるスペクトルのパターンは g_{\parallel} が 1 成分で g_{\perp} が 2 成分あることを考慮すると図 6-11(a) のようになると考えられる。

この異方的な g 値により ESR の吸収波形はパウダーパターンと呼ばれる肩を持った吸収波形となり (図 6-11)、その吸収波形から軌道の基底状態を区別することが可能となる。しかし、この方法は、異なる Cu^{2+} サイトが交換相互作用で結ばれず孤立している場合に有効である。

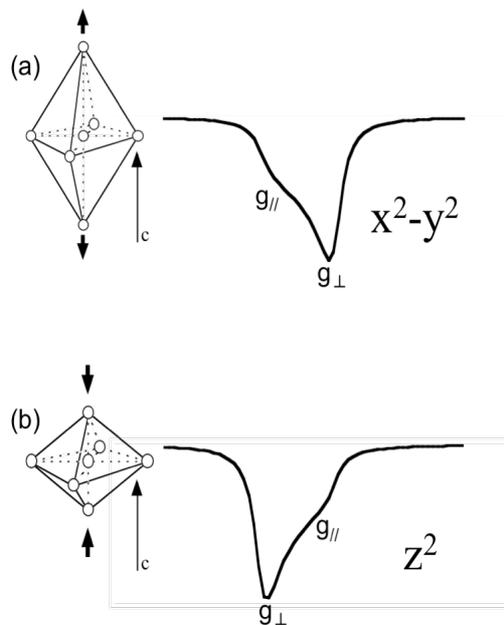


図 6-11 パウダーパターンの吸収波形

例えば、Vesignieite の結晶構造から 3 つの八面体のいずれも縮んでいることから (図 6-9)、基底状態は z^2 と予想されると報告されている [54] が、ESR の測定ではパウダーパターンの吸収波形が観測されず、非常に等方的な single peak の吸収波形が観測された (図 5-25、図 5-26)。これは Cu イオン間の交換相互作用の効果で 3 つのサイトの g 値成分 (図 6-9) が平均化されて 1 つに見えていると考えられる (exchange narrowing)。

Volborthite と Vesignieite の孤立した Cu サイトの軌道を調べるために試料に非磁性の亜鉛イオンを入れて Cu イオンと置き換えて、Cu が 6%しか入っていない新しい試料を用いて ESR の実験を行った。これにより exchange narrowing の効果を除いて ESR 信号を観測できる。

6-4 Volborthite と Vesignieite の 6% の試料について

試料は東大物性研の廣井グループから頂いた粉末試料である。化学式は $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{V}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite の Cu6%) と $\text{Ba}(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ (Vesignieite の Cu6%) のように書ける。ESR の実験は第三章に述べた装置を用いて行った。温度はスピン相関が生じないように 265K である。まず、Volborthite の Cu6% の ESR 測定結果は次のようになる。図 6-12 に低周波測定である X-band の結果を示す。g=2.19 の吸収波形を観測された。低周波の測定のため十分な分解能を得られてないことから各成分が重なって 1 つの single peak 的な吸収波形になっていると考えられる。そこで、各成分の孤立した g 値を得るために分解能が高い強磁場 ESR の測定を行った。

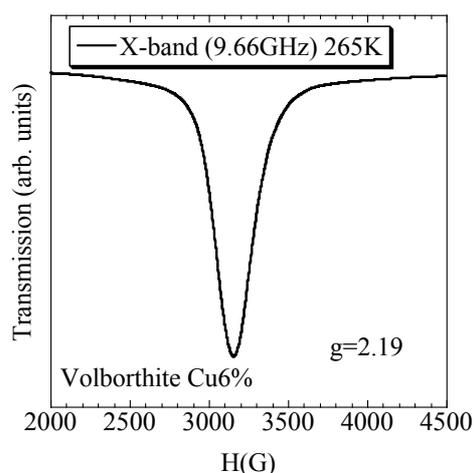


図 6-12 $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{V}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite の Cu6%) の X-band の測定結果 (9.66GHz、265K)

図 6-13 に強磁場 ESR の周波数磁場依存性を示す。温度は 265K であり、特異なパウダーパターン of 吸収波形になっている。この結果は pure な Volborthite の粉末試料の測定結果と異なっている。そして、この結果が図 6-8 の軌道モデルとコンシステントであるか調べるため、以下のようにシミュレーションをやった。120GHz と 160GHz のパウダーパターンのシミュレーションをやってみると図 6-14 と図 6-15 のようになった。このシミュレーションでは Cu2 の基底状態 x^2-y^2 について $g_{//}=2.0$, $g_{\perp}=2.24$, L. W. $_{//}=0.27T$, L. W. $_{\perp}=0.13T$ であり、Cu1 の基底状態 z^2 について $g_{//}=2.24$, $g_{\perp}=2.0$, L. W. $_{//}=0.13T$, L. W. $_{\perp}=0.27T$ で線幅を異方的にしている。

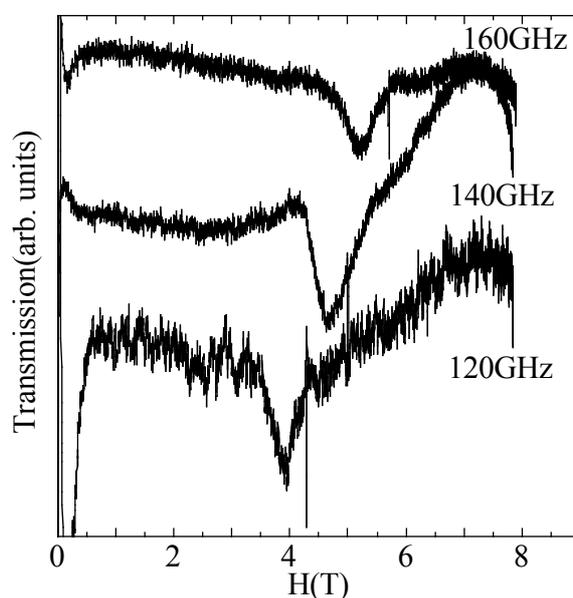


図 6-13 $(Zn_{0.94}Cu_{0.06})_3V_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Volborthite の Cu6%) の強磁場 ESR の 265K の周波数磁場依存性

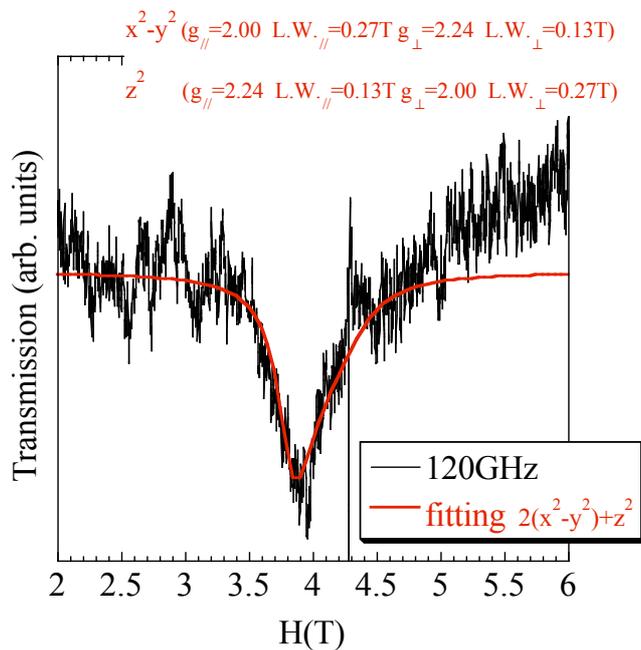


図 6-14 $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{V}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite の Cu6%) の
120GHz の測定結果とシミュレーション

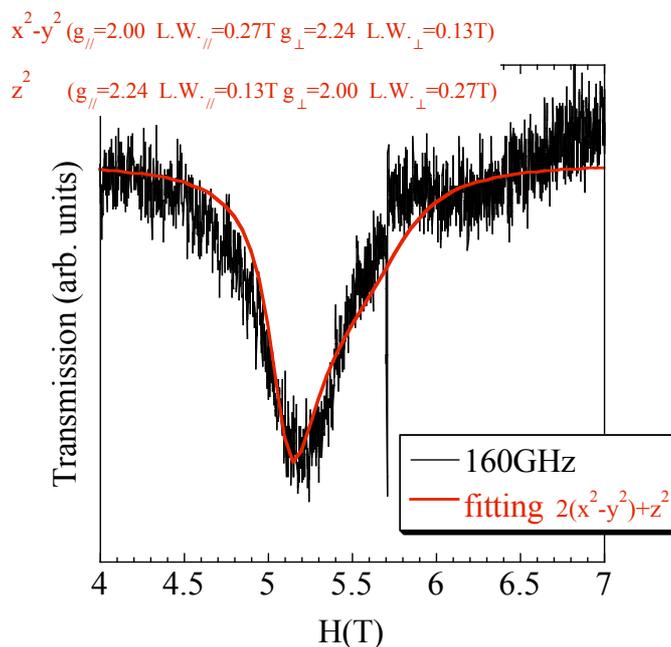


図 6-15 $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{V}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite の Cu6%) の
160GHz の測定結果とシミュレーション

一方、図 6-16 は線幅を一定にした時の 160GHz のパウダーパターンでのシミュ

レーションで、赤ラインは基底状態 x^2-y^2 を示し、 $g_{//}=2.0$, $g_{\perp}=2.3$, $L.W._{//}=0.1T$, $L.W._{\perp}=0.1T$ である。青ラインは基底状態 z^2 を示し、 $g_{//}=2.3$, $g_{\perp}=2.0$, $L.W._{//}=0.1T$, $L.W._{\perp}=0.1T$ である。図 6-8 の 3 つの Cu サイトのうち 2 つの基底状態は x^2-y^2 であり、1 つの基底状態は z^2 であることから、単純にたし算をして $2(x^2-y^2)+z^2$ をシミュレーションした結果は黒ラインになる。図 6-16 の $2(x^2-y^2)+z^2$ の吸収波形は典型的な x^2-y^2 のパウダーパターン¹の吸収波形に似ており(図 6-11(a))、Volborthite の Cu6% の吸収波形と一致しない。しかし、以上のシミュレーション(図 6-16)の線幅を換えてみると以下のような結果を得られた(図 6-17)。図 6-17 のシミュレーションは $g=2.0$ の線幅を $L.W.=0.3T$ までに増大した結果になり、赤ラインは基底状態 x^2-y^2 のシミュレーションを示し、 $g_{//}=2.0$, $g_{\perp}=2.3$, $L.W._{//}=0.3T$, $L.W._{\perp}=0.1T$ である。青ラインは基底状態 z^2 のシミュレーションを示し、 $g_{//}=2.3$, $g_{\perp}=2.0$, $L.W._{//}=0.1T$, $L.W._{\perp}=0.3T$ である。黒ラインは $2(x^2-y^2)+z^2$ のシミュレーションの結果になる。このシミュレーションから線幅を換えるだけで基底状態 x^2-y^2 的な吸収波形は z^2 的な吸収波形のような形になれることが分かった。以上よりサイトごとに線幅を換えれば、岡本が指摘した軌道状態と ESR の結果が矛盾しないことが分かった。

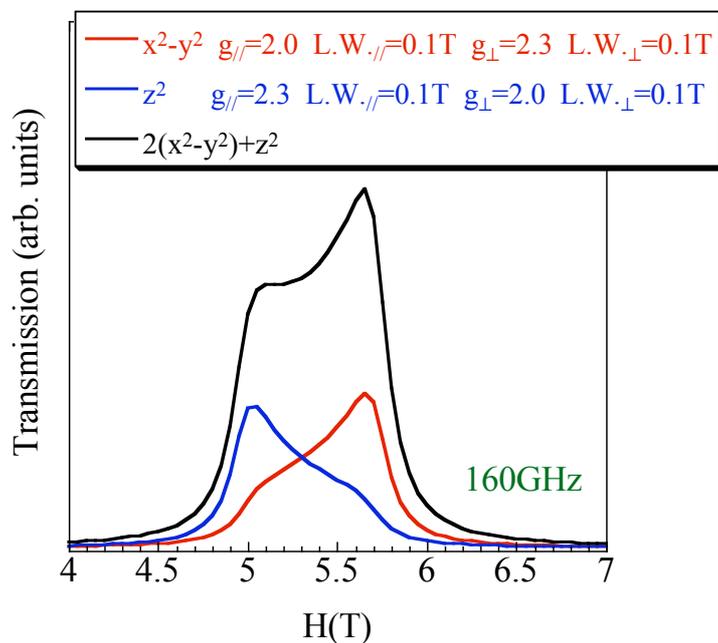


図 6-16 160GHz のパウダーパターン¹のシミュレーション 1

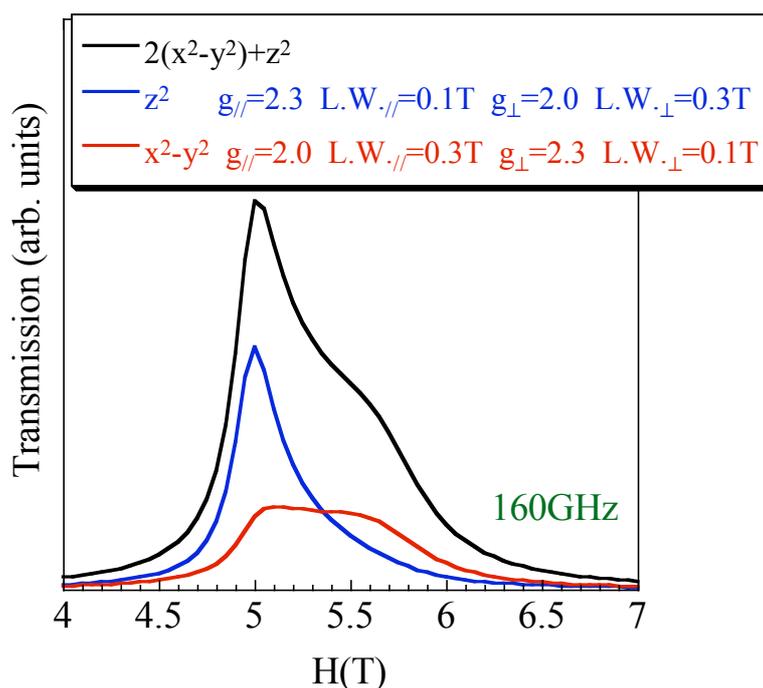


図 6-17 160GHz のパウダーパターンのシミュレーション 2

一方、Vesignieite の Cu6% の ESR 測定結果は図 6-18、図 6-19 に示す。図 6-18 は低周波である X-band の測定結果であり、図 6-19 は強磁場 ESR の測定結果である。温度は共に 265K である。X-band (9.66GHz) の測定では $g=2.17$ の 1 つの吸収が観測された。低周波の実験なので各成分が分離されてなく、重なって 1 つの吸収のようになっていると考えられる。

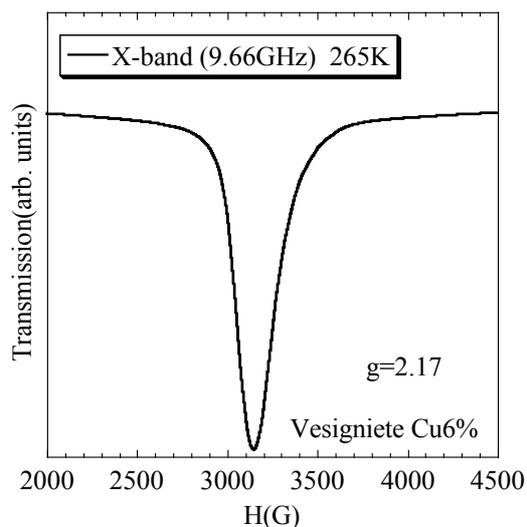


図 6-18 $\text{Ba}(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ (Vesignieite の 6%) の X-band の測定結果 (9.66GHz、265K)

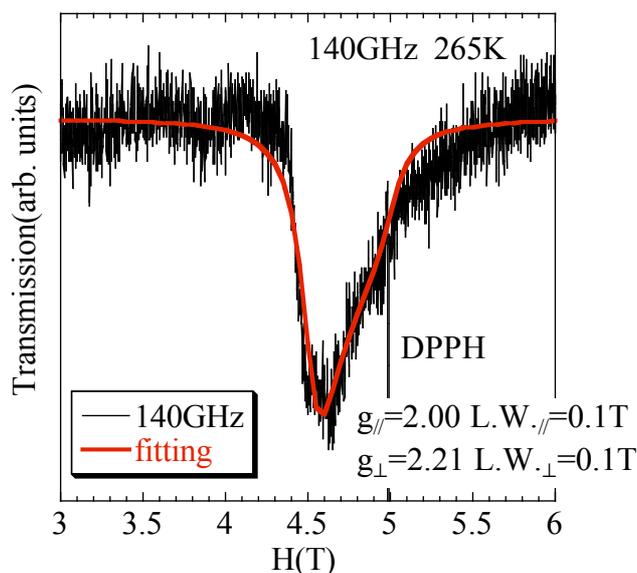


図 6-19 Ba(Zn_{0.94}Cu_{0.06})₃V₂O₈(OH)₂ (Vesignieite の 6%) の強磁場 ESR の測定結果とシミュレーション 1 (140GHz、265K)

一方、強磁場 ESR の実験結果 (図 6-19) の黒色は実験結果になり、赤色ラインは基底状態 Z^2 となるシミュレーションを示す。実験結果とシミュレーションはよく合っていることが分かる。強磁場 ESR の実験結果は各成分が分離してパウダーパターンの吸収波形になり、基底状態は Z^2 であり、 $g_{//}=2.0$ 、 $g_{\perp}=2.21$ 、 $L.W._{//}=0.1T$ 、 $L.W._{\perp}=0.1T$ の結果が得られた。この結果は、岡本が指摘した軌道状態と矛盾しない。

6-5 exchange narrowing による g 値の平均化計算

前述の通り Vesignieite は 265K の常磁性相において粉末試料であるにも関わらず、明確なパウダーパターンスペクトルを示しておらず (図 5-25、5-26 参照)、交換相互作用の働く系に見られる exchange narrowing の効果がスペクトルに寄与していると考えられる。そこで我々はスペクトルの exchange narrowing による g 値の平均化計算を行なった。

すでに述べたが、本系の Cu^{2+} イオンは $3z^2-r^2$ の軌道が優勢で、構造的に等価で一軸が縮んだ 8 面体の 3 サイトが存在する。またこれらが、ある 1 つの O^{2-} イオンを共有したチューリップ上の結晶配置となっている (図 6-9 参照)。この事を考慮し、Vesignieite の Cu^{2+} イオンサイトを取り出し、図 6-20 のように軸決

定する。ここで八面体の中心に位置する青丸で示したイオンが Cu^{2+} イオンであり、八面体の頂点に位置する赤丸で示したイオンが O^{2-} イオンである。また、縮んでいる軸を z' 軸とし、それに垂直な方向をそれぞれ x' 軸、 y' 軸とする。すると図 6-19 で得られた結果より、 z' 軸方向の g 値は $g_{z'} = g_{//} = 2.00$ 、 x' 、 y' 軸方向の g 値は $g_{x'} = g_{y'} = g_{\perp} = 2.21$ ということになる。このサイトを図 6-9 のような配置にするため、 y 軸を中心に 60° 回転させたものを site1、また site1 を z 軸を中心に 120° 回転させたものを site2、逆に -120° 回転させたものを site3 とする。これらの操作を図式化したものを図 6-21 に示す。この図で色付きの矢印はそれぞれ八面体サイトの短軸を示しており、赤矢印が site1、青矢印が site2、緑矢印が site3 となっている。すなわち、この配置における xy 面は Vesignieite の ab 面と等価であり、カゴメ面とも等価であるといえる。

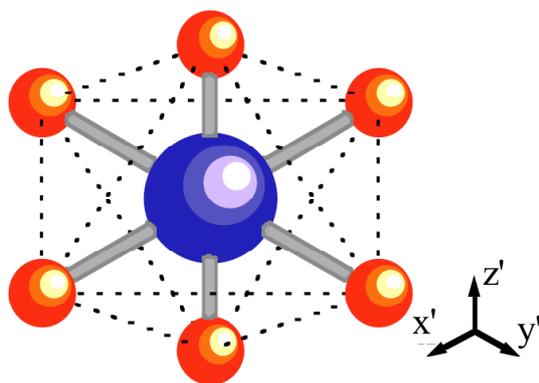


図 6-20 Vesignieite の Cu^{2+} イオンの概略図

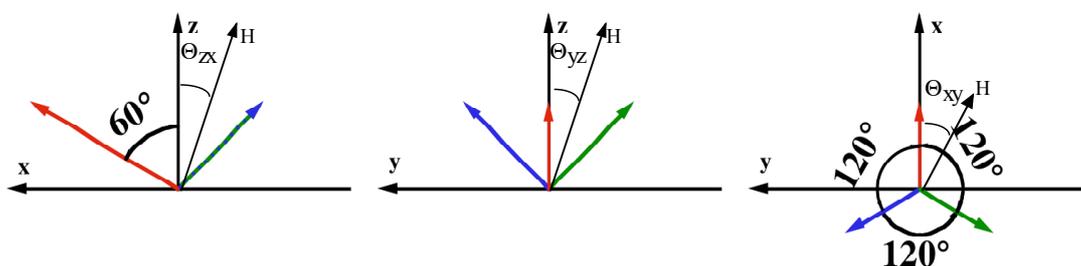


図 6-21 Vesignieite の Cu^{2+} イオンの配置概略図

以上のような事を踏まえ、 g 値の角度依存性の simulation を行なった。計算は以前友尾らによって行なわれた計算の応用である [37]。その結果を図 6-22

に示す。赤曲線は site1 の、青曲線は site2 の、緑曲線は site3 の g 値の角度依存性を示している。また、黒曲線はそれら 3 site の g 値を平均化したものである。その結果、平均化された g 値は $g_{//}=2.08\sim 2.21$ で変化することがわかった。この結果を用いてパウダーパターンシミュレーションを行ない、実際に得られたスペクトル(210GHz、265K)と比較したのが図 6-23 である。今回の simulation では $g_{//}=2.08$ 、 $g_{\perp}=2.21$ とし、それぞれの線幅を 0.75T として計算を行なった。その結果実際のスペクトルを綺麗に再現することに成功した。したがって、exchange narrowing による g 値の平均化が本系で生じている事が明らかになった。

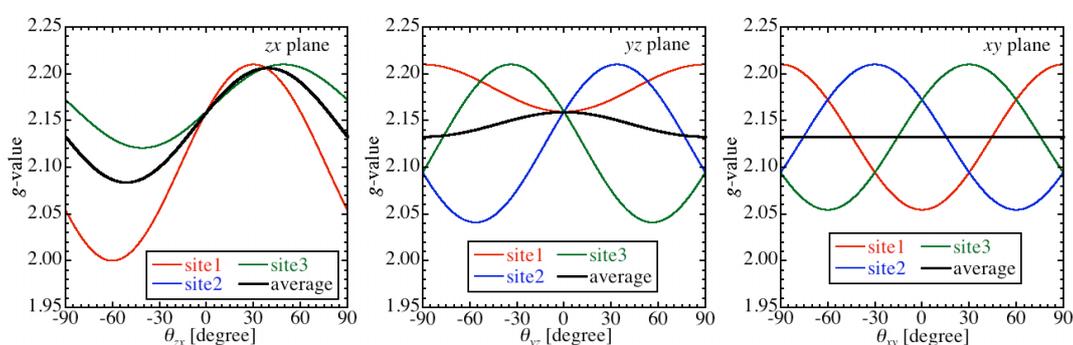


図 6-22 Vesignieite の g 値の角度依存性

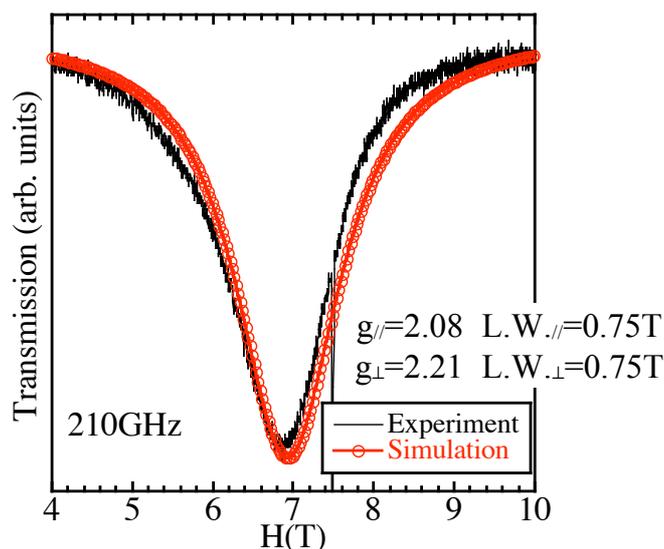


図 6-23 210GHz における Vesignieite のパウダーパターンシミュレーション

また Vesignieite のスペクトルの線幅 0.75T は exchange narrowing が生じ

ているにも関わらず、single ion のパウダーパターンを示す

$\text{Ba}(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ の線幅 0.1T よりも広がっている。これは本系がカゴメ格子であるため、サイト間の反転対称性が破れていることにより、Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用が生じ、この DM 相互作用が線幅をブロードにしているためと考えられる。

6-6 基底状態について

S=1/2 ハイゼンベルグカゴメ格子反強磁性体の基底状態に関して大きく分けて3つモデルが理論的に提案されている。

- 1) Valence Bond Solid (VBS) [57]
- 2) Resonating Valence Bond (RVB) [58]
- 3) ギャップレススピン液体 [59]

VBS はハルデン系である S=1、1次元反強磁性体の基底状態としてよく知られており、反強磁性的に結ばれた2つの S=1/2 が、空間的・時間的に固定された singlet 状態をとるものである。また、RVB は三角格子反強磁性体の基底状態のモデルとして Anderson が提案したものである。この場合、空間的・時間的に揺らぎながら2つの S=1/2 が singlet 状態をとる。LiNiO₂ や NaTiO₂ などの物質を用いて RVB 状態を観測したという報告がある [27] が、異論も多く、現実の系では RVB 状態が存在すると確証は得られていない。1) および 2) の場合、singlet 状態と triplet 状態の間にスピンギャップが存在するので、ESR 測定では常磁性的なモードが低温で消えていくことが予想される。一方、3) のギャップレススピン液体の場合は ESR 測定から見て、ギャップレスな常磁性的なモードが低温まで残っていることが期待される。

今回ミクロな情報を得るために Volborthite と Vesignieite の粉末試料を用いて ESR の実験を行った。この2つ試料は Cu²⁺ は磁性イオンであり、S=1/2 反強磁性体物質である。結晶構造は共に ab 面にカゴメ格子を構成し、良い二次元性を示すフラストレーション系物質である。低温の実験により、Volborthite はギャップを持つモードとギャップレスのモードの2つモードを持ち、Vesignieite はギャップレスのモードを持つことが分かった。Volborthite のギャップを持つモードはカゴメ格子の歪んでいる三角格子によると考えられる。低温の Volborthite と Vesignieite の両方でギャップレスの常磁性的なモードが観測さ

れたことは 3) のモデルを強く支持している。従って、今回の ESR 実験から $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体の基底状態はギャップレスのスピン液体状態になっている可能性が強く示唆されたと考えられる。そして、これは低温で磁化率が有限に残っているというマクロな測定結果ともコンシステントである。

第七章 結論

我々は $S=1/2$ Heisenberg 型カゴメ格子反強磁性体の軌道状態や特異なスピンダイナミクスを明らかにするために、Volborthite と Vesignieite の粉末試料を用いて ESR の実験を行った。その結果、本研究で分かった Volborthite と Vesignieite の磁性について以下にまとめる。

Volborthite について以下のことが分かった。

- 20K 以下の温度領域で短距離相関が発達する。
- 常磁性共鳴が常温で観測され、 $g=2.15$ である。
- 低温ではギャップを持つモードとギャップレスのモードを持つ。
- 基底状態はギャップレスのスピン液体状態であることを強く示唆する。

Vesignieite について以下のことが分かった。

- 20K 以下の温度領域で短距離相関が発達する。
- 常磁性共鳴が常温で観測され、 $g=2.15$ である。
- 低温ではギャップレスのモードを持つ。
- 基底状態はギャップレスのスピン液体状態であることを強く示唆する。

そして Volborthite と Vesignieite の 2 つの系を ESR で研究したことにより、交換相互作用より低温でスピン相関は発達するが、1.8K までの温度では 3 次元磁気秩序が生じないことが分かった。さらに、低温における基底状態は、ギャップレスのスピン液体状態であることが実験結果から示唆された。従って、これまで $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体の基底状態について様々なモデルが理論的に提案されてきたが、今回の実験により、その基底状態はギャップレスのスピン液体状態であることを強く示唆する結論が得られた。

参考文献

- [1] I. Syozi: Prog. Theor. Phys. **6** (1951) 306.
- [2] A. P. Ramirez: Annu. Rev. Mater. Sci. **24** (1994) 453.
- [3] T. Nikuni and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3268.
- [4] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless: J. Phys. **C6** (1973) 1181.
- [5] V. Cannella and J. A. Mydosh: Phys. Rev. B **6** (1972) 4220.
- [6] 長谷田泰一郎、目方守：三角格子上の物理：
物理学最前線 26 (1990) 共立出版
- [7] C. A. M. Mulder, A. J. van Duyneldt and J. A. Mydosh:
Phys. Rev. B **23** (1981) 1384.
- [8] M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 76.
- [9] S. Fijiki, K. Shutoh, Y. Abe and S. Katsura:
J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 1531.
- [10] G. H. Wannier: Phys. Rev. **79** (1950) 357.
- [11] B. W. Southern, S. T. Forgaes and S. T. Chui:
J. Phys. C: Solid State Phys. **13** (1980) L827.
- [12] A. Suto: Z. Phys. **B44** (1981) 121.
- [13] T. Takagi and M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3943.
- [14] 氷の化学物理 急立出版 N. H. Fletcher 前野紀一訳 1977.
- [15] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, K. W. Godfery:
Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2554.
- [16] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, B. S. Shastry:
Nature **399** (1999) 333.
- [17] S. T. Bramwell: J. Phys. Condens Matter, **12** (2000) 483-495.
- [18] H. Fukazawa, R. G. Melko, R. Higashinaka, Y. Maeno, M. J. P. Gingras:
Phys. Rev. B, **65** (2002) 54410.
- [19] T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira and S. Takagi:
Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 207205.
- [20] Z. Hiroi, K. Matsuhira, S. Takagi, T. Tayama and T. Sakakibara:
J. Phys. Soc. Jpn., **72** (2003) 411.

- [21] H. Aoki, T. Sakakibara, K. Matsuhira, Z. Hiroi:
J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2851.
- [22] 松平和之、廣井善次、榊原俊郎、日本物理学会 **59** (2004) 460.
- [23] J. Stephenson: J. Math. Phys. **5** (1964) 1009, **6** (1966) 1123.
- [24] S. Fujiki, K. Shutoh, Y. Abe and S. Katsura:
J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 1531.; B. Mihura and D.P. Landau:
Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 977.
- [25] J. Villain: J. Phys. C **10** (1977) 1717;
J. Phys. (France) **38** (1977) 385. S. Alexander and P. Pincus:
J. Phys. A **13** (1980) 263.
- [26] P. W. Anderson: Mater. Res. Bull. **8** (1973) 153.
- [27] K. Hirakawa, H. Kadowaki, K. Ubukoshi:
J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 3526.
- [28] Ch. Waldtmann, H.-U. Everts, B. Bernu, C. Lhuillier, P. Sindzingre,
P. Lecheminant, L. Pierre: Eur. Phys. J. B **2** (1998) 501.
- [29] N. Elstner and A. P. Young: Phys. Rev. B **50** (1994) 6871.
- [30] M. B. Hastings: Phys. Rev. B **63** (2000) 014413.
- [31] T. Nakamura and S. Miyashita: Phys. Rev. B **52** (1995) 9174.
- [32] X. Obradors, A. Labarta, A. Isalgué and J. Tejada:
Sol. Sta. Comm. **65** (1988) 189.
- [33] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa and A. S. Cooper:
Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2070.
- [34] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa and A. S. Cooper:
Phys. Rev. B **45** (1992) 2505.
- [35] H. Ohta, M. Sumikawa, M. Motokawa, H. Kikuchi and H. Nagasawa:
J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 848.
- [36] R. S. W. Braithwaite, K. Mereiter, W. H. Paar and A. M. Clark:
Mineralogical Magazine **68** (2004) 527.
- [37] 友尾水樹: 神戸大学修士学位論文 (2007)
- [38] M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett and D. G. Nocera:
J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 13462.
- [39] 久保雄太、菊池彦光: 2006年秋季日本物理学会講演概要集第三冊 23aPS-106

- [40] M. Rigol and Rajiv R. P. Singh: Cond-mat 0701087v3 (2007)
- [41] J. S. Helton, K Matan, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D. G. Nocera and Y. S. Lee: PRL **98** (2007) 107204.
- [42] M. Motokawa, H. Ohta and N. Makita:
Int. J. Infrared MMW **12** (1991) 149.
- [43] S. Kimura, H. Ohta, M. Motokawa, S. Mitsudo, W. J. Jang, M. Hasegawa, H. Takei: Int. J. Infrared MMW **17** (1996) 833.
- [44] N. Nakagawa, T. Yamada, K. Akioka, S. Okubo, S. Kimura and H. Ohta:
Int. J. Infrared MMW **19** (1998) 167.
- [45] Z. Hiroi, M Hanawa, N, Kobayashi, M, Nohara, H. Takagi, Y. Tato , M. Takigawa: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3377.
- [46] M. A. Lafontaine, A. L. Bail and G. Férey:
J. Solid State Chem. **85** (1990) 220.
- [47] Yoshida *et al*,. ISSP
- [48] H. Yoshida, Y. Okamoto, T. Tayama, T. Sakakibara, M. Tokunaga, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, M. Yoshida, M. Takigawa and Z. Hiroi: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 043704.
- [49] M. Yoshida, M. Takigawa, H. Yoshida, Y. Okamoto and Z. Hiroi:
Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 077207.
- [50] S. Okubo, H. Ohta, K. Hazuki, T. Sakurai, N. Kobayashi, Z. Hiroi:
Phys. B **294** (2001) 75.
- [51] H. Ohta, M. Sumikawa, M. Mmotokawa, H. Kikuchi, H. Nagasawa:
J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 848.
- [52] H. Ohta, N. Yamauchi, T. Nanba, M. Motokawa, S. Kawamata and K. Okuda:
J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 785.
- [53] M. Zhesheng, H. Ruilin and Z. Xiaoling: Dizhi Xuebao **64** (1990) 302.
- [54] Y. Okamoto, H. Yoshida and Z. Hiroi:
J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 033701.
- [55] K. Nagata, Y. Tazuke: J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 337.
- [56] 伊達宗行 新物理学シリーズ20 電子スピン共鳴 培風館
- [57] P. Nikolic and T. Senthil: Phys. Rev. B **68** (2003) 214415.

- [58] M. Mambrini and F. Mila: Eur. Phys. J. B **17** (2000) 651.
- [59] M. Hermele, Y. Ran, P. A. Lee and X. G. Wen:
Phys. Rev. B **77** (2008) 224413.

