



Title	新しいブリージングパイロクロア格子磁性体 Ba ₃ Yb ₂ Zn ₅₀ 11の合成と量子磁性
Author(s)	木村, 健太
Citation	大阪大学低温センターだより. 2015, 163, p. 9-12
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/51270
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

新しいブリージングパイロクロア格子磁性体

$\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の合成と量子磁性

基礎工学研究科 木村健太 (内線172-6457)

E-mail: kentakimura@mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

三角形や正四面体上の局在スピンの間に生じる磁氣的相互作用の競合、すなわち幾何学的フラストレーションを内包する磁性体では、通常の古典的磁気秩序化が抑制されるためにしばしば非自明な磁気状態が実現する¹。スピン正四面体が頂点共有で連結したパイロクロア格子磁性体は、3次元フラストレート磁性体の典型例として長い研究の歴史を持ち²、例えば素励起が磁気モノポールのように振る舞うスピンアイスなど、構成スピンの特徴を反映した多彩な新奇磁気状態が実験的に見だされてきた³。一方、量子効果が最も顕著なスピン1/2のパイロクロア格子反強磁性体は、基底状態が量子スピン液体であるという極めて興味深い理論予測はあるものの^{4,5}、モデル物質がほとんど無いことや厳密対角化計算が困難なために、今なおその性質は未解明のままである。

最近、新しいパイロクロア関連格子として、正四面体が交互に膨張収縮を繰り返すブリージングパイロクロア格子が注目を集めている (図1 b 参照)⁶。小さな正四面体内の相互作用を J 、正四面体間の相互作用を J' と呼ぶことにすると、 $J'=0$ は孤立正四面体、 $J'=J$ はパイロクロア格子に対応する。孤立正四面体に J' を導入した本系は、自身の磁気状態が興味深いのみならず、パイロクロア格子磁性体の基底状態を解明する上での重要な知見を与えると期待できる。しかし、これまで実験的に見だされたブリージングパイロクロア格子磁性体はスピン3/2の系のみであり⁶、スピン1/2の系は見つかっていないかった。

このような状況の中、筆者らはパイロクロア格子系のモデル物質の開発と物性解明を目的として研究を進めてきた。本稿では、最近合成に成功したブリージングパイロクロア格子磁性体 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ に関する我々の研究について紹介する⁷。

2. $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の合成と結晶構造

$\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ は、1990年代にはじめて合成された物質群 $\text{Ba}_3A_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ (A は3価イオン) の一種である⁸。単結晶X線構造解析によれば、この物質群の結晶構造は立方晶の空間群 $F\bar{4}3m$ に属しており、交互に配列した $A_4\text{O}_{16}$ クラスターと $\text{Zn}_{10}\text{O}_{20}$ 超四面体の隙間を Ba イオンが埋めるという特徴を有する (図1a)。重要なのは、 A サイトがブリージングパイロクロア格子を形成していることである (図1b)。しかし、これまでに報告されているのは $A = \text{In}, \text{Lu}$ の非磁性物質のみであり、磁性の観点からの研究は皆無であった。そこで筆者らは、 A サイトに磁性イオンを導入することによりブリージングパイロクロア格子磁性体の創出が可能と考え、Lu とイオン半径の近い磁性イオン Yb

を有する $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の合成を試みた。

図1cに、固相反応法によって合成した多結晶試料の粉末X線回折パターンを示す。Si内部標準の反射を除く回折パターンが $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の結晶構造で大変良く説明できることから、目的物質の $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の生成が確認できる。Rietveld解析の結果、格子定数は10.4871 Å、正四面体内外のYbイオンの間隔はそれぞれ3.3 Å、6.2 Åとなった。

3. 物性測定の結果と考察

低温物性を支配する Yb^{3+} イオンの結晶場基底状態を明らかにするため、SQUID磁力計による磁化測定を行った。Ybを囲む酸素配位子が正八面体に近い（図1c挿入図）ことを踏まえて立方対称結晶場による解析を行ったところ、逆帯磁率の温度依存性を大変良く再現できた（図2a）。得られた結晶場基底状態は等方的な磁気モーメント $1.3 \mu_B$ を持つクラーms 2重項であり、これは有効 g 因子 $g_{\text{eff}} = 2.6$ を持つ擬スピン1/2と記述できる。さらに、第一励起準位とのエネルギーギャップが500 Kと非常に大きいことから、低温物性はこの2重項によって支配される。以上から、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ は量子スピン1/2のブリージングパイロクロア磁性体のモデル物質であることが明らかとなった。

次に、擬スピン間に働く相互作用を明らかにするため、低温における磁化測定を行った。図2bに示すように、帯磁率が4 Kにおいてブロードなピークを持つことから、Yb正四面体は反強磁性相互作用によりスピンスングレットを形成していると考えられる。さらに、4 K以下の磁化曲線の非線形な増大は、シングレットからトリプレットへのクロスオーバーによるものとして解釈できる。

以上の結果から、低温物性を記述する有効ハ

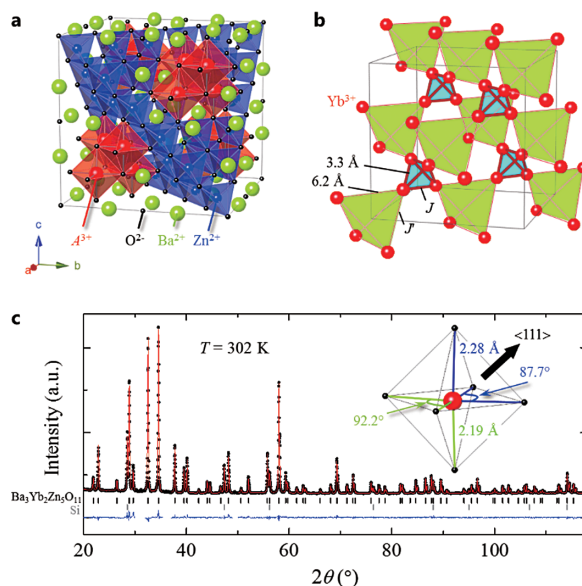


図1: (a) $\text{Ba}_3\text{A}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の結晶構造。(b) Ybが形成するブリージングパイロクロア格子。(c) $\text{Ba}_3\text{A}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の粉末X線回折パターン。挿入図はYb周囲の酸素配位子を示す。

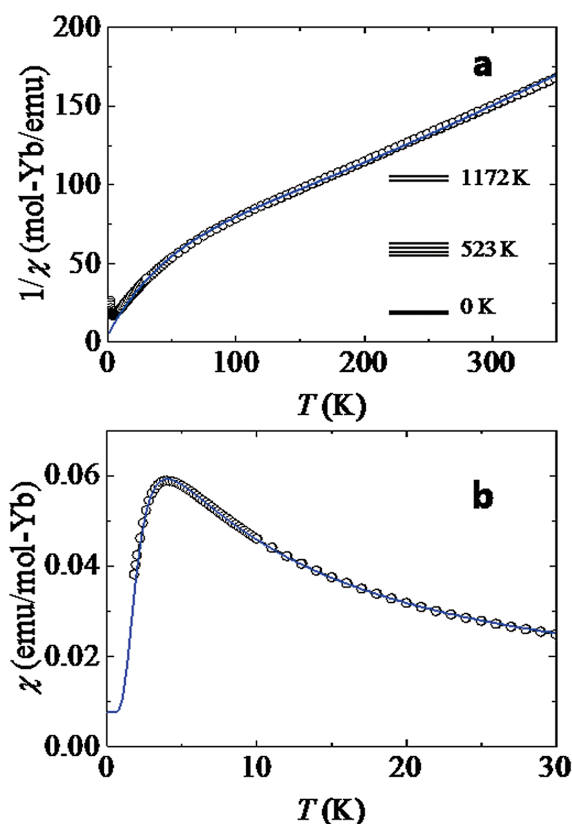


図2: (a) 逆帯磁率および(b)帯磁率の温度依存性。黒丸は実験結果、実線はフィッティングを示す。(a)の挿入図は結晶場スキーム。

ミルトニアンを構築する。上で述べたように、正四面体内外のYb間距離がおよそ2倍異なることを考えると、 J のみを取り入れた孤立正四面体モデルが出発モデルとして適当であろう。有効ハミルトニアンは次のように書かれる。

$$H_{\text{eff}} = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g_{\text{eff}} \mu_B H \sum_i S_i$$

ここで、 $i, j = 1, 2, 3, 4$ であり、 J はハイゼンベルグ交換相互作用定数である。このモデルのエネルギー準位は全スピン S_T によって分類され、基底状態は2重縮退した $S_T=0$ のシングレット、第一励起状態は3重縮退した $S_T=1$ のトリプレット、そして第二励起状態は縮退の無い $S_T=2$ のクインテットである。図2bに示すように、このモデルは2 K以上の帯磁率データを良く再現しており、フィッティングから $g_{\text{eff}}=2.57$, $J=-6.4$ Kが得られた。さらに、これらのパラメータは全ての温度における磁化曲線データを良く再現する (図3)。

本系の低温物性の更なる知見を得るため、緩和法により0.38 Kまでの比熱測定を行った。図4 a,bに、格子比熱の寄与を差し引いた後の磁気比熱と磁気エントロピーを示す。格子比熱は非磁性同構造物質の $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の比熱から見積もった。図の実線で示すように、磁気比熱は孤立正四面体モデルで良く再現され、さらに、エントロピーの値はこのモデルが予測する2重縮退と完全に対応する。以上から、本系の0.38 Kまでの低温物性は、ハイゼンベルグ孤立正四面体モデルで近似できることが明らかとなった。

本系の最も興味深い点は、2重縮退の解放機構であろう。この2重縮退は正四面体の T_d 対称性に起因するため、正四面体の対称性を保つ異方的な相互作用を入れたとしても解けることはない。有力な可能性は、正四面体間の相互作用 J' により縮退が解ける場合である。このような J - J' モデルは、スピン1/2のパイロクロア格子反強磁性体の基底状態を探る理論研究において過去に調べられており、ハイゼンベルグ相互作用の場合では非磁性励起を持った新奇な長距離シングレット秩序が提案されている⁵。一方、現実の系に存在する異方的相互作用を考慮すると、カイラルスピン液

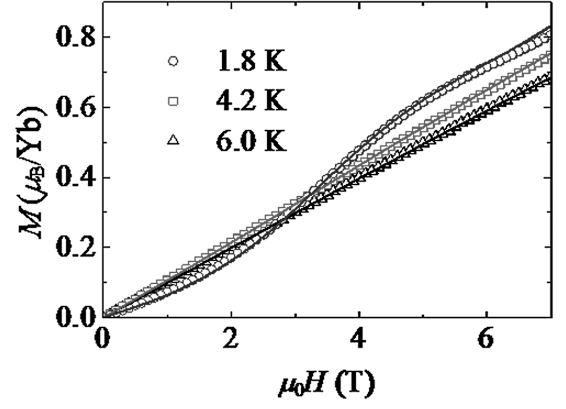


図3: 磁化曲線。シンボルは実験値、実線は計算結果を示す。

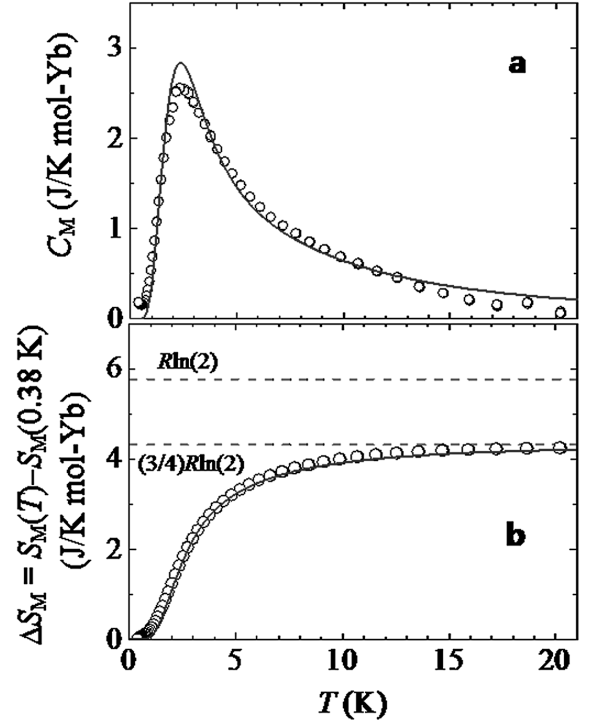


図4: (a) 磁気比熱および(b) エントロピーの温度依存性。黒丸は実験値、実線は計算結果を示す。

体が実現する可能性もある。いずれにせよ、本系の縮退解放過程はパイロクロア格子反強磁性体で予測される量子スピン液体に関連する新しい物理を内包すると期待され、その解明は今後の重要な課題である。

4. まとめ

本研究では、新物質 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の結晶場および磁化測定結果の解析を行い、本物質がスピン $1/2$ ブリージングパイロクロア格子反強磁性体の初のモデル物質であることを突き止めた。更に、低温比熱測定から、0.38 KにおいてYb正四面体が2重縮退したシングレット状態を形成することを明らかにした。この2重縮退の解放過程およびその結果として現れる基底状態の解明は、パイロクロア格子反強磁性体で期待される量子スピン液体との関連も含めて大変重要な課題である。これを明らかにするため、共同研究による希釈冷凍機を用いた磁化・比熱測定や非弾性中性子散乱実験を現在進行中である。

謝辞

本研究は、基礎工・木村剛教授、東京大学物性研究所・中辻知准教授との共同研究による成果である。また、本研究の一部は、東京大学物性研究所の嘱託研究員制度の下で得られたものである。最後に、比熱測定の一部は基礎工・冨田グループ設置の実験装置によって行われたものであり、実験の便宜を図って頂いたことをここに感謝させて頂く。

引用文献

1. L. Balents, *Nature (London)* **464**, 199 (2010).
2. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
3. J. S. Gardner *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 53 (2010).
4. B. Canals and C. Lacroix, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2933 (1998).
5. H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B* **65**, 024415 (2001).
6. Y. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 097203 (2013).
7. K. Kimura *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 060414(R) (2014).
8. Scheikowski *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 100 (1996).