

## 修士論文

# 1次元量子スピン系 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の 磁場誘起強誘電転移の発見

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (物理系)

機能性物質物性研究室 (V 研)

学籍番号 261002643

柳沢 雄大

2011 年度

## 目次

1	序論	1
1.1	はじめに . . . . .	1
1.2	電気磁気効果 (ME 効果) . . . . .	2
1.3	マルチフェロイック . . . . .	3
1.4	CuO <sub>2</sub> リボン鎖系 . . . . .	4
1.5	研究背景・目的 . . . . .	5
2	不純物効果	9
2.1	実験方法 . . . . .	9
2.2	実験結果 . . . . .	11
2.3	考察 . . . . .	15
2.4	結論 . . . . .	17
3	磁場中での誘電特性	18
3.1	実験方法 . . . . .	18
3.2	実験結果 . . . . .	21
3.3	考察 . . . . .	31
3.4	結論 . . . . .	39
4	まとめと展望	39
	謝辞	41
	参考文献	42

# 1 序論

## 1.1 はじめに

近年、“フラストレーション”という言葉が、物性・統計物理学の分野で注目を集めている。フラストレーションとは、さまざまな最適化条件が互いに競合し、系全体として完全なエネルギー的安定が得られない状態をいう。フラストレーションの代表的な例は、三角形の各頂点に磁気モーメント(スピン)があり、隣り合うスピンの間に互いに逆向きになろうとする(反強磁性的な)相互作用がはたらく場合であろう。スピンの上向きか下向きかのどちらかにしか向かないとすると、三角形上のすべてのスピンを互いに逆向きにすることは絶対に不可能である。“あちらを立てればこちらが立たず”という状況が生じ、系は安定な状態を取りにくくなる。このようなフラストレート系の不安定性や大きなゆらぎが、新奇な物性の母体となっている。とくに、スピンの大きさが小さい“量子スピン系”では、量子ゆらぎの効果が加わり、より大きなゆらぎの効果が期待される。実際に、三角形が多数連結した三角格子をもつ物質において、低温までスピンのゆらいだ状態が観測されている [1]。

フラストレーションの生じる系は、三角格子以外にもさまざまなものがある。例えば、反強磁性的な次近接相互作用  $J_2$  をもつ 1次元スピン系である。この場合、最近接相互作用  $J_1$  が強磁性的(同じ向きになろうとする相互作用)であっても、反強磁性的であっても、どこかでエネルギーが上がってしまう。結果として、ある条件下では、スピンは図 1 のように、ぐるぐると回るヘリカルな磁気秩序をもち安定化する。このヘリカルな磁気秩序をもついくつかの物質において、磁気秩序に由来する強誘電性、いわゆるマルチフェロイックが観測され、精力的な研究が続いている。とくに、 $S=1/2$  をもつ、Cu の 1次元鎖系については、その量子ゆらぎの大きさから、新奇な状態の

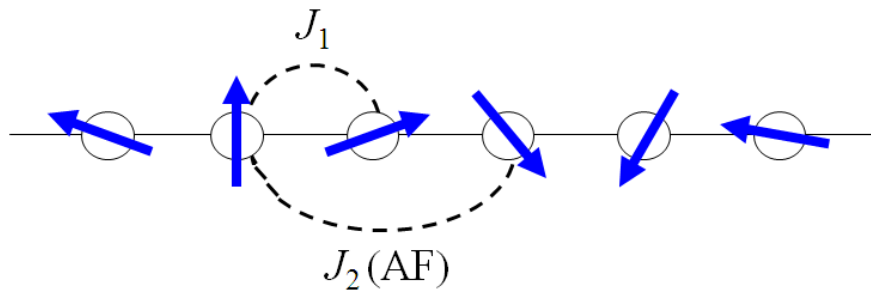


図1 ヘリカルな磁気秩序

発現が期待されている。

## 1.2 電気磁気効果 (ME 効果)

通常、磁性体の磁化を誘起するのは磁場であり、誘電体の電気分極を誘起するのは電場である。これに対し、電場が磁化を誘起したり、磁場が電気分極を誘起したりする現象を、電気磁気効果 (ME 効果) という。最初の電気磁気効果は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  において、1960 年に電場による磁化の誘起が [2]、1961 年に磁場による電気分極の誘起が [3]、それぞれ発見された。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の電気磁気効果は、反強磁性的な長距離秩序が形成されるネール温度  $T_N \sim 34^\circ\text{C}$  以下で観測される。その大きさは、

$$M = \alpha E \quad (1)$$

$$P = \alpha H \quad (2)$$

と表され、外場の強さに比例した応答を示す。ここで、 $M$  は磁化、 $E$  は電場、 $P$  は電気分極、 $H$  は磁場、 $\alpha$  は電気磁気効果の比例係数 (ME 係数) である。電気磁気効果は、例えば磁気メモリの電場による書き換えといった、応用の可能性を秘めている。しかし、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  をはじめとする、電気磁気効果を示す物質の ME 係数はとても小さく、そのままでの応用は不可能と考えられている。

### 1.3 マルチフェロイック

物質の内部に自発分極が存在し、その方向を電場でそろえることができるものを強誘電体といい、その性質を強誘電性という。同じように、物質の内部に自発磁化が存在し、その方向を磁場でそろえることができるものを強磁性体といい、その性質を強磁性という。

以前は、この強誘電性と強磁性とは共存しないと考えられていた。その理由は、強誘電性は閉殻構造の  $d^0$  電子系が舞台となるのに対し、強磁性は不対電子 ( $d$  電子) のもつスピンの秩序化によるものだからである。ただし、磁性を担う元素と誘電性を担う元素が物質の中で異なるために、磁気秩序と強誘電性が共存するいくつかの物質が知られていた [4]。しかしながら、このような物質では、磁気転移温度と強誘電転移温度が異なり、これらの発現機構に関連性はない。

2003 年に、木村らは  $\text{TbMnO}_3$  が磁気秩序にともなって強誘電転移することを発見した [5]。この発見を機に、磁気秩序と強誘電転移が共存する性質、いわゆるマルチフェロイックの研究が盛んに行われるようになった。マルチフェロイックとは、もともと強的な (ferro) 性質を複数 (multi) もつという意味だが、一般に反強磁性秩序も含まれている。広義には、前述したような、磁気転移と強誘電転移の間に関連性がない場合も、マルチフェロイックに含まれる。しかし狭義には、磁気秩序にともなって現れる強誘電性のことをさす。この場合、磁場による電気分極の制御や、電場による磁化の制御が可能で、従来の電気磁気効果を示す物質に比べ、巨大な電気磁気効果が現れる。

その後、中性子回折実験により、 $\text{TbMnO}_3$  は図 1 のようなヘリカルな磁気秩序とともに、強誘電性が誘起されていることが分かった [6, 7]。ヘリカルな磁気秩序は、磁気フラストレーションがある系で、相互作用が得するように、スピンの妥協して秩序化する場合に生じる。理論的には、1 次元的に並んだ古典スピンを考えたとき、最近接相互作用  $J_1$  と次近接相互作用  $J_2$  の比

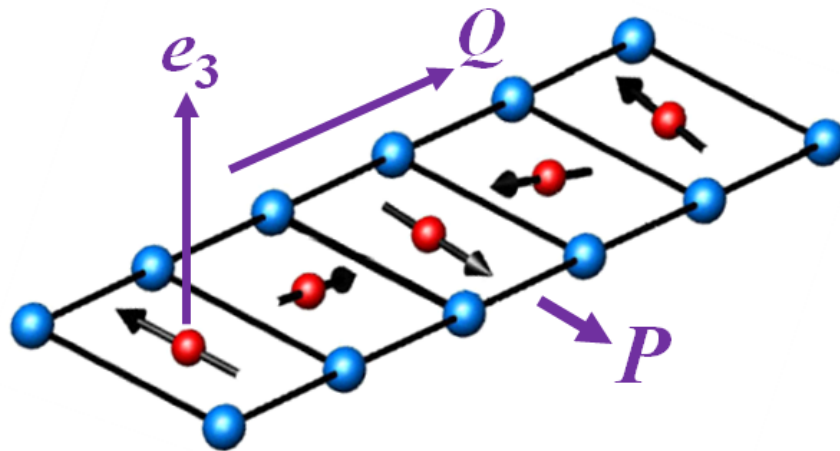


図2 ヘリカル構造と強誘電分極方向との関係

が、 $|J_2/J_1| > 1/4$  の場合にはヘリカル構造となる [8]。

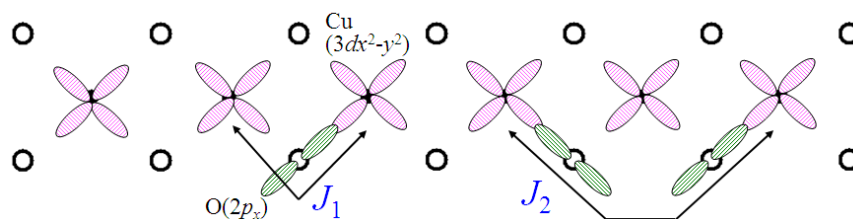
ヘリカルな磁気秩序に起因した強誘電分極の発現は、桂らによって微視的に説明された [9]。その理論によると、ヘリカルな磁気秩序と強誘電分極の方向  $P$  との間には、図2のように、

$$P \propto e_{ij} \times (S_i \times S_j) \propto Q \times e_3 \quad (3)$$

の関係が成り立つ。ここで、 $e_{ij}$  はサイト  $i$  からサイト  $j$  に向かう単位ベクトル、 $Q$  は変調ベクトル、 $e_3$  はヘリカル構造の回転軸である。このことから、スピンの非コリニア (スピンの向きが一直線上にない) でない場合や、ヘリカル構造の回転軸と  $Q$  が平行な場合には、強誘電分極は現れないことが分かる。

#### 1.4 CuO<sub>2</sub> リボン鎖系

磁気フラストレートした1次元鎖をもつ物質系として、CuO<sub>2</sub> リボン鎖系がある。CuO<sub>2</sub> リボン鎖とは、図3のように、Cu<sup>2+</sup> のまわりを4個のO<sup>2-</sup> が四角形で取り囲み、それらが辺共有でつながった構造をさす。この構造では、Cu-O-Cu のボンド角が90°に近いので、最近接相互作用  $J_1$  は強磁性的

図3  $\text{CuO}_2$  リボン鎖

だと考えられる。また、 $\text{Cu-O-O-Cu}$  のパスでの次近接相互作用  $J_2$  も期待され、こちらは反強磁性的だと考えられる。これまでに、 $\text{CuO}_2$  リボン鎖系の  $\text{LiVCuO}_4$ 、 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 、 $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  において、ヘリカルな磁気秩序に起因するマルチフェロイックが発見された [10–12]。

$\text{CuO}_2$  リボン鎖系は、フラストレーション系としての興味他、量子スピン系としても興味を持たれ、研究が進められている。 $S=1/2$  の1次元鎖は最も量子ゆらぎが強く、フラストレーションの効果とあいまって新奇な量子相の出現が期待されるからである。理論的に、 $J_1$ - $J_2$  量子スピン1次元鎖において、磁場中でスピンネマティック相などの出現が予言されている [13]。実験的にも、 $\text{LiVCuO}_4$  の高磁場磁化測定において、スピンネマティック相の存在の可能性が報告されている [14]。

## 1.5 研究背景・目的

$\text{CuO}_2$  リボン鎖と1次元鎖の構造は異なるが、同じように  $S=1/2$  のフラストレートした1次元スピン鎖をもつ物質として、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  がある。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の結晶構造を図4に示す。結晶系は単斜晶系で、空間群が  $C2/c$ 、格子定数は  $a=27.698 \text{ \AA}$ 、 $b=5.1018 \text{ \AA}$ 、 $c=19.292 \text{ \AA}$ 、 $\beta=107.26^\circ$  である [15]。

$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の交換相互作用の大きさは、長谷らによって磁化曲線のフィッティングから求められている [16]。その大きさは、最近接相互作用

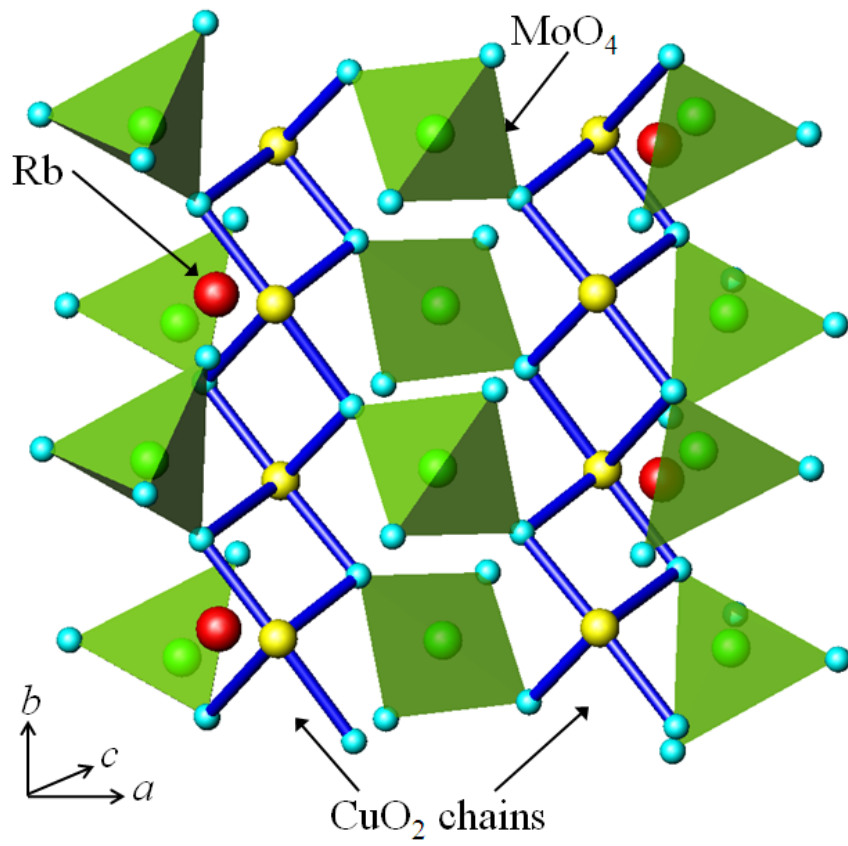


図4  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の結晶構造



$J_1 = -138$  K(強磁性的)、次近接相互作用  $J_2 = 51$  K(反強磁性的) である。ただし、 $\text{CuO}_2$  鎖の Cu-Cu ボンドはわずかに非等価になっていて、厳密には交代鎖だといえる。しかし、その差は非常に小さいので、交換相互作用は同じだとみなしている。また、類似物質である  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の交換相互作用の大きさは、 $J_1 = -93$  K(強磁性的)、 $J_2 = 33$  K(反強磁性的) と見積もられている [17]。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の交換相互作用の大きさは、 $|J_2/J_1| > 1/4$  の条件を満たしていて、ヘリカルな磁気秩序となりえる値である。しかしながら、両者は少なくとも 2 K まで磁気的な長距離秩序をもたない。これは、 $\text{CuO}_2$  鎖間の相互作用が弱いために 1 次元性が高く、量子ゆらぎが強いためだと考えられる。

図 5 は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の粉末試料で行われた中性子非弾性散乱実験の結果である。[18]。この結果は、粉末試料のデータ  $S_{\text{pwd}}(\mathbf{Q}, E)$  から単結晶試料の成分  $S_{\text{sx}}(\mathbf{Q}, E)$  を抽出して得られたもので、以下の手続きを行っている。

まず、20 K のデータから 300 K のデータを差し引くことで、フォノンの寄与を除外する。そうして得られたデータ  $S_{\text{pwd}}(\mathbf{Q}, E)$  は、スピン励起の分散が 1 次元方向に限定されると仮定すると、

$$\begin{aligned} S_{\text{pwd}}(\mathbf{Q}, E) &= \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\phi S_{\text{sx}}(\mathbf{Q}, E) / 4\pi \\ &= \int_0^1 d(\cos \theta) S_{\text{sx}}^{(1\text{D})}(Q_{1\text{D}}, E) \\ &= \int_0^Q dQ_{1\text{D}} S_{\text{sx}}^{(1\text{D})}(Q_{1\text{D}}, E) / Q \end{aligned} \quad (4)$$

と表される。ここで、 $S_{\text{sx}}^{(1\text{D})}(Q_{1\text{D}}, E) = S_{\text{sx}}(\mathbf{Q}, E)$ 、 $Q_{1\text{D}} = Q \cos \theta$  である。ここから、

$$S_{\text{sx}}^{(1\text{D})}(Q_{1\text{D}}, E) = [\partial Q S_{\text{pwd}}(\mathbf{Q}, E) / \partial Q]_{Q=Q_{1\text{D}}} \quad (5)$$

の関係が導かれ、これを用いて単結晶試料だとみなしたデータを取り出すことができる。

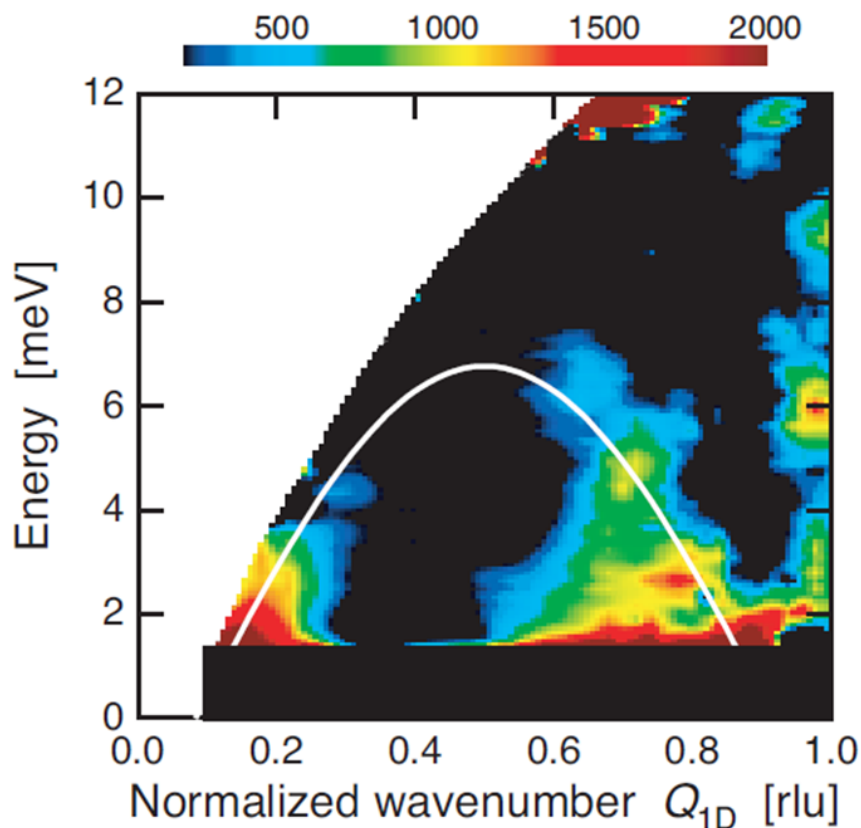


図5  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の中性子非弾性散乱実験結果

図5の結果は、格子と不整合なスピン波励起が、 $Q_{1D}=\delta=0.08\pm 0.04$  から立ち上がっていることを示している。つまり、ノンコリニアな磁気相関が成長していることを示唆する結果である。 $J_1$ 、 $J_2$ の大きさの比を合わせて考えると、3次元的な長距離磁気秩序はないものの、低温ではヘリカルな短距離磁気秩序が成長していると考えられる。もしそうだとすれば、ヘリカルな短距離秩序にともなって、誘電性にも異常が現れる可能性がある [19]。

そこで本研究では、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  および  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が、磁性由来の誘電性の異常を示すかどうかを調べるために、以下の2つの実験を行った。1つ目は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の Cu サイトに、非磁性の Zn や  $S=1$  の Ni をドーブした試料を作成し、それらの磁化率や誘電率のふるまいを調べる実験である。2つ目は、磁場を印加することで、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  や  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

の誘電特性がどのように変化するかを調べる実験である。

## 2 不純物効果

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 試料作製

多結晶試料を固相反応法で作成した。作成した試料は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、またドーピングした  $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0.01, 0.02, 0.05$ )、 $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0.02, 0.05$ ) である。原料は  $\text{RbCO}_3$ 、 $\text{CsCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$  を使用した。試薬の純度は  $\text{Ni}$  のみ 99% であり、それ以外は 99.9% である。これらの原料を、作成する試料のモル比に合わせて混合し、30 分間グラインドした。グラインド後、粉末をペレット状に押し固め、マッフル炉で焼結した。焼結温度はノンドーピングの試料が  $480^\circ\text{C}$  であり、ドーピングした試料が  $470^\circ\text{C}$  である。焼結時間は 55 時間–110 時間で、空気中で焼結させた。その後、取り出した試料の一部を用いて、 $\text{CuK}\alpha$  線の粉末 X 線回折測定を行った。これらの物質は 1 回の焼結のみでは多くの不純物を含むので、不純物が確認できなくなるまでリグラインドと焼結を繰り返した (2–6 回)。リグラインドは 30 分間行い、焼結条件は前に述べた条件と同様である。 $\text{Zn}1\%$  ドーピングの試料のみ、ノンドーピングの試料と  $\text{Zn}2\%$  ドーピングの試料を同じ質量で混ぜ合わせ、それを焼結することで作成した。

これらの物質の作成が困難な原因として、低温での焼結であることと、水分を吸収しやすいことが考えられる。そのため、できる限り融点に近い温度で焼結を行った。また、特に原料の  $\text{RbCO}_3$  や  $\text{CsCO}_3$  が潮解性をもつので、これらはそのつど新しい試薬を使用した。加えて、最初のグラインドを窒素中で行うことで、空気中でグラインドした場合よりもリグラインドの回数を少なくすることに成功している。

### 2.1.2 磁化率

磁化率の温度依存性を、Quantum Design 社の SQUID(Superconducting Quantum Interference Device) 型磁束計を用いて測定した。印加磁場  $H=1$  T で、2 K から 300 K の温度領域で測定を行った。

### 2.1.3 誘電率

誘電率の温度依存性を、Andeen Hegerling 社の 2550A 型キャパシタンスブリッジを用いて測定した。試料を 6 mm×6 mm×0.8 mm 程度に整形し、面積が広い両面部分に銀ペーストを極板として塗った。測定で得られるキャパシタンス  $C$  と誘電率  $\epsilon$  の間には、

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (6)$$

の関係があり、これを用いて試料の誘電率  $\epsilon$  を得た。ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $S$  は極板の面積、 $d$  は極板間の距離である。本研究では  $d$  は試料の厚さと等しいとみなした。

試料に電気伝導性がある場合、電流が試料を流れることによるエネルギーの損失がある。これを誘電損失と呼び、

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} \quad (7)$$

と表される。ここで、 $\omega$  は交流の周波数、 $R$  は試料の抵抗であり、この実験での測定周波数は 1kHz である。一般に、この値が 1 を超える場合には、誘電率測定の精度が悪くなる。本研究の結果で示す温度範囲においては、 $\tan \delta$  は十分小さいことを確認している。

測定温度領域は 4.2 K–300 K で、ガラスデュワーに測定プローブを取りつけ、液体ヘリウムでガラスデュワー内部を冷やした。温度測定は、試料のそばに取り付けたサーノックス温度計で行った。

## 2.2 実験結果

図 6 (a)、(b) に  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  および Zn や Ni をドーピングした試料の磁化率の温度依存性を示す。高温領域では、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率は温度の減少とともにキュリーワイス則に従って増加する。低温領域では、15 K 付近で磁化率は最大値  $\chi_{\text{max}}$  を示し、15 K 以下で磁化率は急激に減少する。この磁化率の減少が、反強磁性秩序に由来するものであれば、最低温では  $\chi_{\text{max}}$  の 2/3 程度になるはずである。しかし、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率は、2 K において  $\chi_{\text{max}}$  の半分以下まで減少していて、このことから  $\chi_{\text{max}}$  は反強磁性秩序を意味するものではないと分かる。このような  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率の温度依存性は、先行研究のふるまいを再現しており [16]、先行研究と同程度の質の試料であると言える。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  に不純物をドーピングした試料では、Zn ドーピング、Ni ドーピングともに、ドーピング量が増えるにしたがって、低温での磁化率の減少が抑えられていることが分かる。また、ドーピングによって 15 K 付近での磁化率の最大値  $\chi_{\text{max}}$  が減少する傾向もみられる。磁化率の温度依存性のふるまいは、ドーピング量に対して系統的な変化を示しているので、不純物ドーピングは正しく行われていると考えられる。

図 7 は  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の温度依存性である。高温領域では、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率は温度の減少とともにわずかに減少している。温度を下げていくと、誘電率は 60 K 付近から徐々に増大するふるまいを示す。この測定系における浮遊容量は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の測定値に比べ十分小さく、このふるまいは  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の本質的なふるまいだと考えられる。

図 8 (a)、(b) にドーピングした試料の誘電率の温度依存性を示す。Zn1% ドーピングの試料には、ノンドーピングの試料に見られたような誘電率の増大が見られる。しかし、誘電率の増大の大きさは、ノンドーピングの試料よりも小さくなっている。また、誘電率の増大が始まる温度は 40 K 付近で、ノンドーピングの試料よりも低くなっている。一方、Zn2% ドーピングの試料や Ni ドーピングの試料に

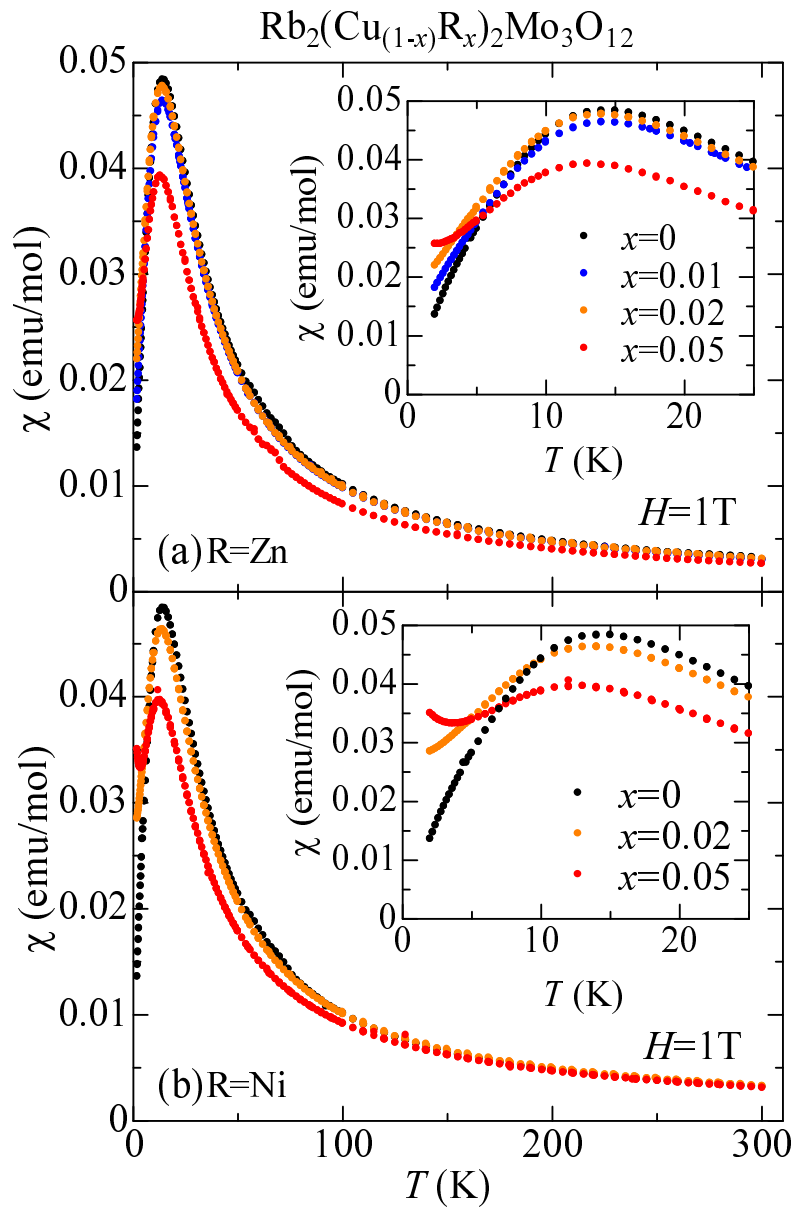


図6  $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率の温度依存性 (a)R=Zn (b)R=Ni

は、顕著な誘電率の増大は見られない。しかしながら、より低温においてわずかに誘電率が増大している。以上より、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が低温で示す誘電率の増大は、数%程度の不純物ドーピングによって抑えられることが分かった。この結果は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が示す誘電率の増大が磁性由来であることを示唆している。

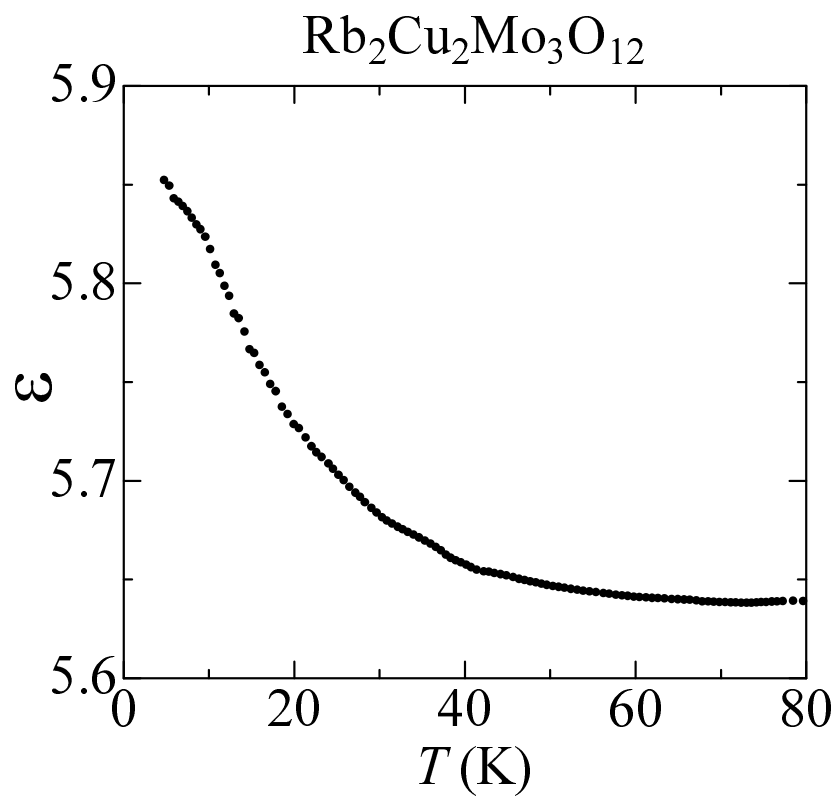


図 7  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の温度依存性

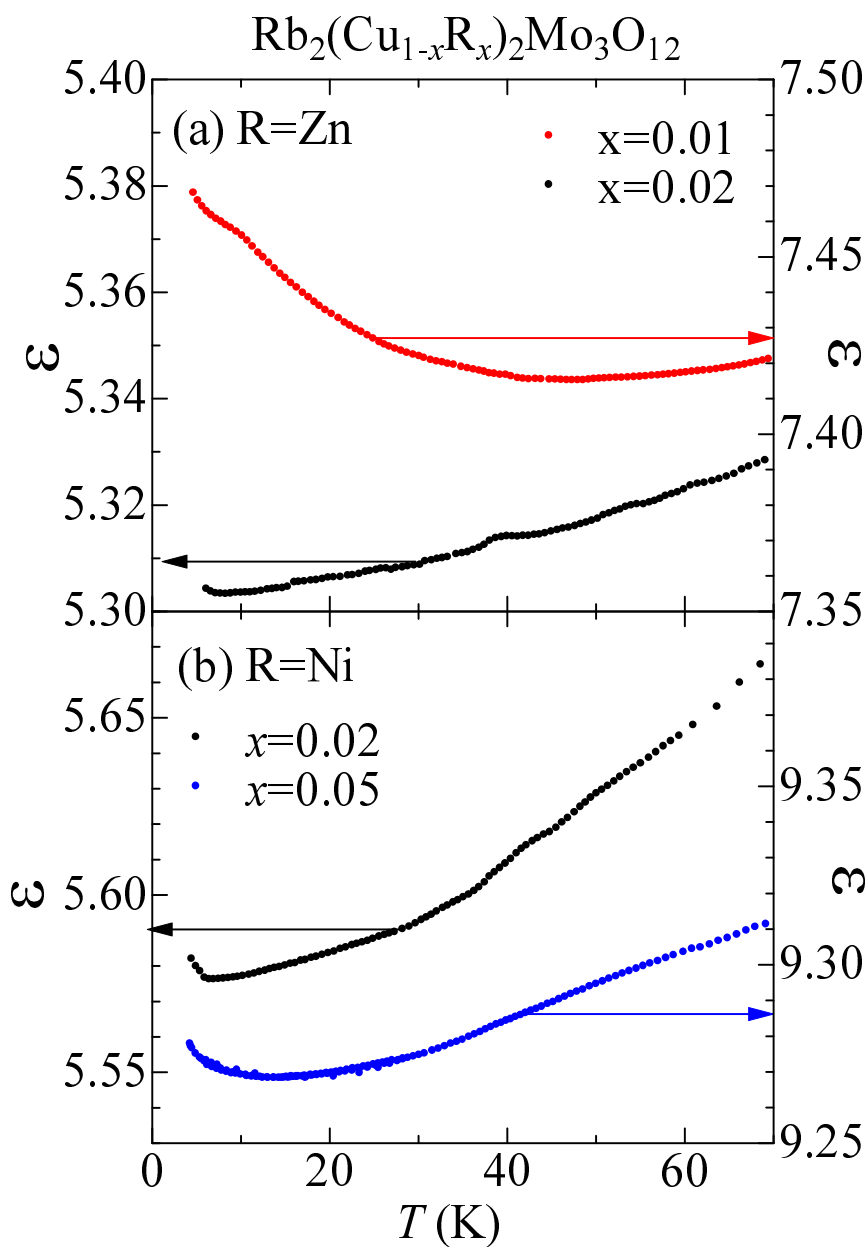


図 8  $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の温度依存性 (a)R=Zn (b)R=Ni



## 2.3 考察

各組成での誘電率の増大を比較するために、 $\Delta\epsilon$  という量を定義する。図9のように、増大が始まる温度領域を直線でフィッティングする。そのフィッティングした直線と、実験値との差を  $\Delta\epsilon$  とした。フィッティングした温度範囲は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が 60 K–80 K、Zn1% ドープと Zn2% ドープ、および Ni2% ドープの試料が 40 K–60 K、Zn5% ドープの試料が 20 K–50 K、Ni5% ドープの試料が 30 K–50 K である。また、誘電率の絶対値は試料によって異なるので、 $\Delta\epsilon$  を 60 K での誘電率  $\epsilon_{60\text{K}}$  で割ることで規格化した。

そうして得られた  $\Delta\epsilon/\epsilon_{60\text{K}}$  の温度依存性を図10に示す。誘電率の増大は、不純物のドープ量に対して系統的に変化していることが分かる。また、

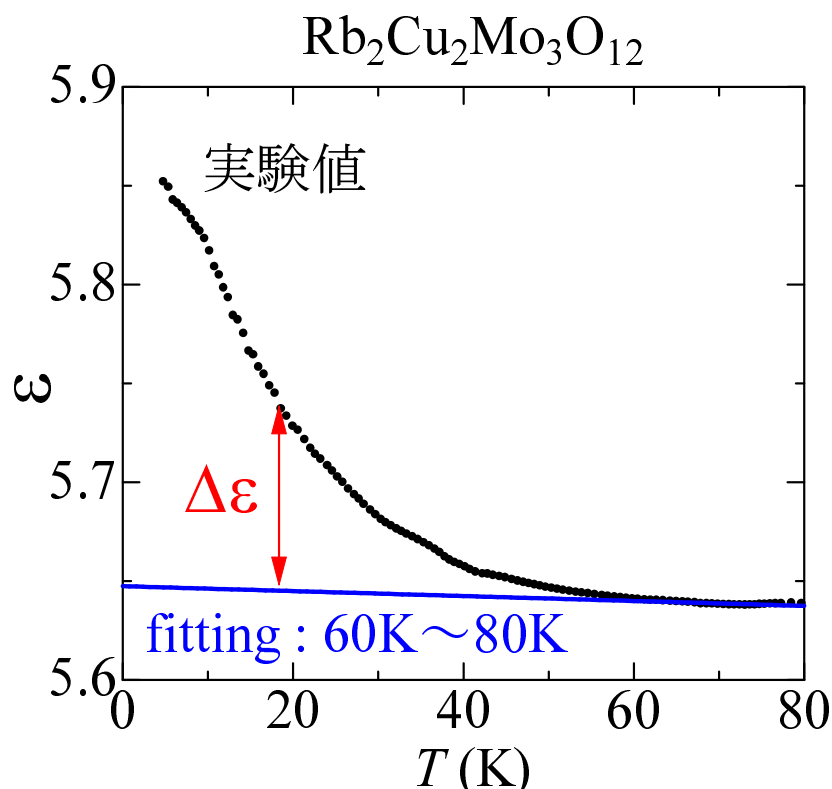


図9  $\Delta\epsilon$  の定義

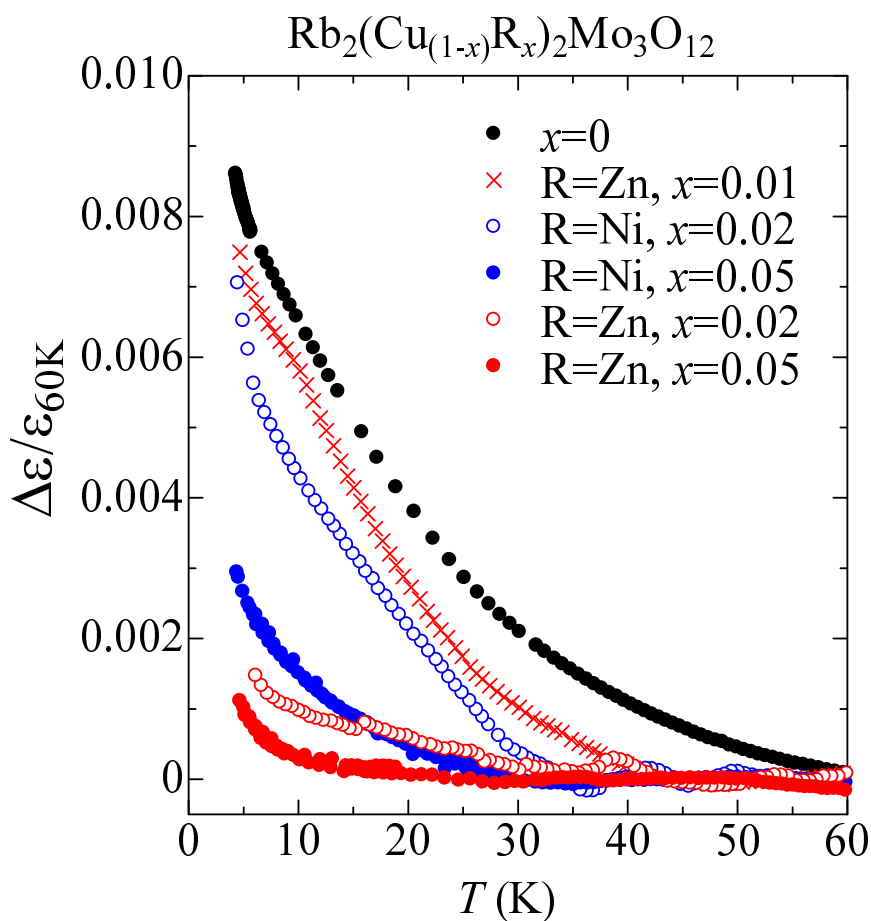


図 10  $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{60\text{K}}$  の温度依存性

同じドーパ量で比較すると、Zn ドープのほうが Ni ドープに比べてより強く誘電率の増大を抑制していると言える。

この誘電率の増大の起源として、スピンのヘリカルな短距離秩序の形成が考えられる。長谷らによって報告されている  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の交換相互作用  $J_1$ 、 $J_2$  の大きさは [16]、理論的にはヘリカル構造となりえる値である [8]。また、富安らによる中性子非弾性散乱実験においても、格子と不整合なスピン波励起が観測されている [18]。これらのことから、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は少なくとも 2 K まで磁気的な長距離秩序をもたないが、ヘリカルな短距離秩序が存在すると思われる。

Zn と Ni との置換効果の違いも、ヘリカルな短距離秩序へ及ぼす影響の

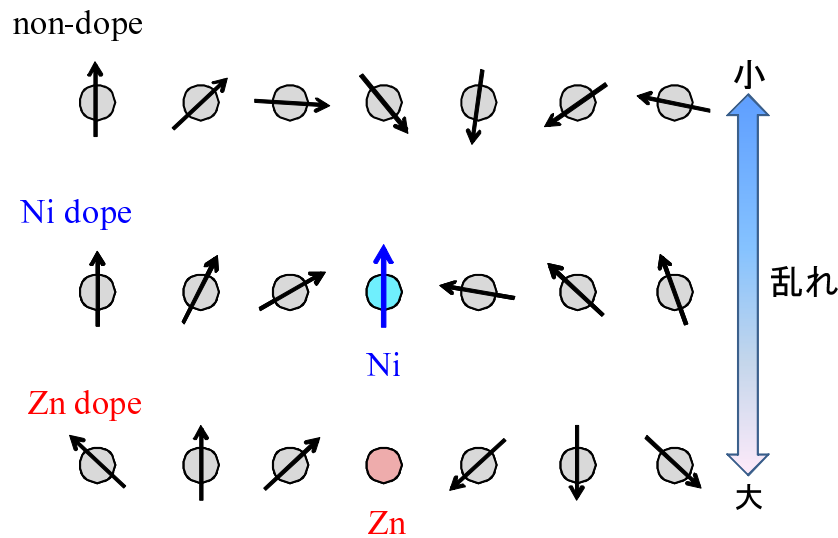


図 11 不純物ドーピングによるヘリカルな短距離秩序への影響

大きさの差として、ある程度理解できる。図 11 は、不純物ドーピングによるヘリカルな短距離秩序への影響を模式的に表したものである。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は  $J_1$  が強い系なので、特に最近接スピンの影響を大きく受けると考えられる。Ni ドーピングの場合、Ni イオンは  $S = 1$  をもつので、強磁性的な  $J_1$  の影響を受けながらも、ヘリカル的な短距離秩序をある程度維持できる。しかし Zn ドーピングでは、Zn イオンは非磁性なので、最近接相互作用の影響は消失してしまう。結果として、Zn ドーピングでは Ni ドーピングとくらべて、より強く系が乱されると考えられる。

## 2.4 結論

$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  およびその Cu サイトを Zn や Ni で置換した試料を作成し、磁化率と誘電率のふるまいを調べた。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率は、60 K 付近から徐々に増大するふるまいを示した。また、この誘電率の増大は、不純物を数 % ドーピングすることで抑えられることが分かった。このことから、この誘電率の増大は磁性を起源とするふるまいであると言え、おそらくは低

温で成長したヘリカルな短距離秩序の影響だと考えられる。

磁性を起源とする誘電特性の異常であれば、磁場を印加することで誘電特性にも変化が表れるはずである。次の章では、磁場中で測定した  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電特性の結果について議論する。

## 3 磁場中での誘電特性

### 3.1 実験方法

#### 3.1.1 磁場中誘電率

0 T–9 T の磁場領域での  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の温度依存性は、大阪大学基礎工学部木村研究室で測定した。キャパシタンスの測定には Agilent 社の LCR メーターを用いた。測定周波数は 10 kHz であり、2.1.3 と測定周波数が異なるが、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の温度依存性は周波数依存性をもたないことを確認している。試料の加工方法や誘電率への変換は 2.1.3 と同様である。温度制御および磁場制御は Quantum Design 社の PPMS(Physical Property Measurement System) で行った。測定温度領域は 2 K–100 K であり、磁場は交流電場と並行に印加した (図 12(a))。測定と測定の間で配線を変えたり室温に上げたりすると、誘電率の絶対値がわずかに変化する。そこで、そうしたときにはそのつど 0 T の温度依存性を測定し、変化させる前のキャパシタンスとの値の差を引くことで補正を行った。補正として差し引いた値は、測定値の数 % 程度である。

その他の磁場中誘電率測定は全て、Andeen Hegerling 社の 2550A 型キャパシタンスブリッジを用いて行った。測定周波数は 1kHz で、試料の加工方法や誘電率への変換は 2.1.3 と同様である。温度制御および磁場制御は、Quantum Design 社の PPMS(Physical Property Measurement System) で行った。測定温度領域は 2 K–100 K で、0 T–7 T の磁場を印加して測定した。磁場の印加方向は、交流電場と並行な場合 (図 12(a)) を  $E \parallel H$ 、交流電場と垂

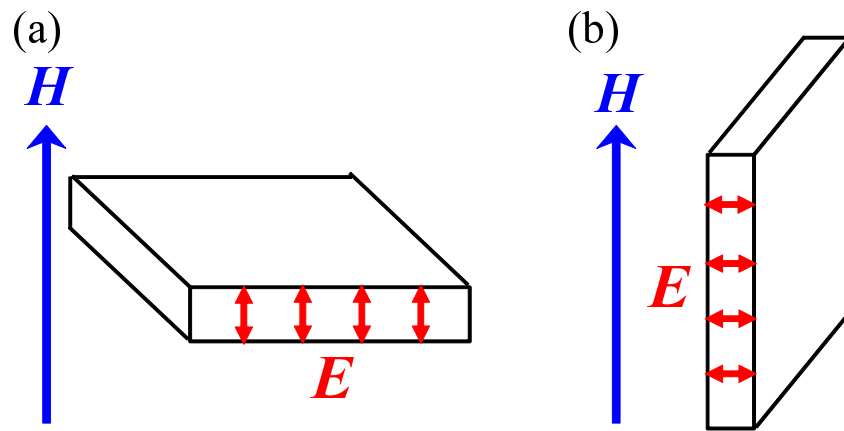


図 12 (a) 磁場と交流電場が平行な磁場配置と (b) 磁場と交流電場が垂直な磁場配置

直な場合 (図 12(b)) を  $E \perp H$  として、実験結果の各図中に示している。

### 3.1.2 強誘電分極

0 T–9 T の磁場領域での  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の強誘電分極測定は、大阪大学基礎工学部木村研究室で行った。試料は 2.1.3 と同様に加工し、Keithley 社の  $\text{O} \text{O}$  を用いて、2 K–20 K の温度領域を焦電流法で測定した。磁場の印加方向は、図 12(a) のように電場と平行な方向である。ただし、強誘電分極測定では、電場は交流電場ではなく直流電場である。

焦電流測定で用いる回路図を図 13 に示す。測定では、まず強誘電転移温度  $T_c$  よりも高い温度で、試料の両端に電圧をかけた。電圧をかけたまま試料を冷却していくと、 $T_c$  以下になったときに自発分極  $P$  が発生する。このとき電圧をかけないと、試料内部の強誘電ドメインが一方向にそろわず、強誘電分極は全体として打ち消し合ってしまう。最低温度 (2 K) まで下がったら電圧を切り、5 分間そのまま待った。このとき、面積  $S$  の極板には、強誘電分極  $P$  によって、電荷  $Q$  が  $Q = PS$  だけたまっている。その後、試料の温度を上げると、極板にたまっていた電荷  $Q$  が回路へと流れる。実験では、電荷  $Q$  が回路へ流れて生じた焦電流  $I_p$  を測定した。焦電流は時間と温度の

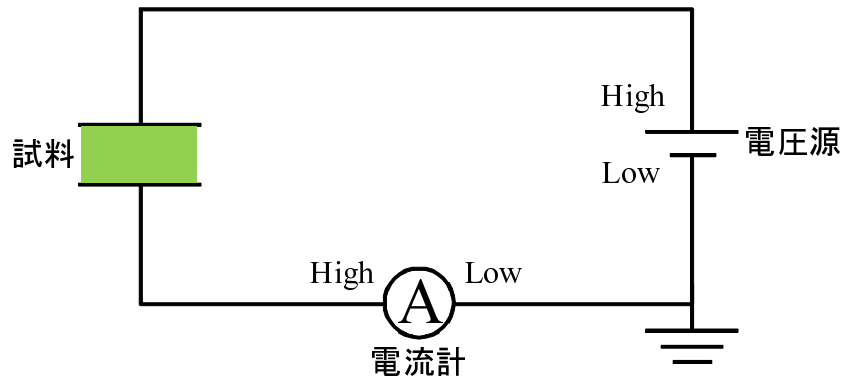


図 13 焦電流測定回路図

関数として観測される。時刻  $t$  での焦電流  $I_p$  は、

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = \frac{dP}{dt}S \quad (8)$$

と表される。強誘電分極  $P$  は、充分時間がたてばゼロになるので、時刻  $t$ 、温度  $T$  での強誘電分極  $P(T)$  は、

$$P(T) = \frac{1}{S} \int_{\infty}^t I_p dt \quad (9)$$

で得ることができる。

### 3.1.3 磁化

磁化率の温度依存性および磁化の磁場依存性を、Quantum Design 社の SQUID(Superconducting Quantum Interference Device) 型磁束計を用いて測定した。磁化率の温度依存性は、印加磁場  $H=0.1$  T–7 T の領域で測定を行った。温度領域は 2 K から 100 K である。磁化の磁場依存性は、温度を 2 K–60 K の領域で変えて測定を行った。測定磁場領域  $H=500$  Oe–70 kOe である。ただし、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率の温度依存性は、2 K から 300 K の温度領域を印加磁場  $H=1$  T で測定した。

### 3.1.4 比熱

比熱の温度依存性を、Quantum Design 社の PPMS(Physical Property Measurement System) を用いて、熱緩和法で測定した。0 T-7 T の磁場中で、2 K-50 K の温度領域で測定を行った。まず、試料台にアピエゾングリスのみを乗せて測定を行った (アデンダ測定)。次に、試料を 3 mm×3 mm×2 mm 程度に整形し、試料台に乗せてグリスとともに測定した。そして、試料とグリスの比熱測定の結果から、グリスのみの比熱測定の結果を差し引くことで、試料の比熱を得た。

## 3.2 実験結果

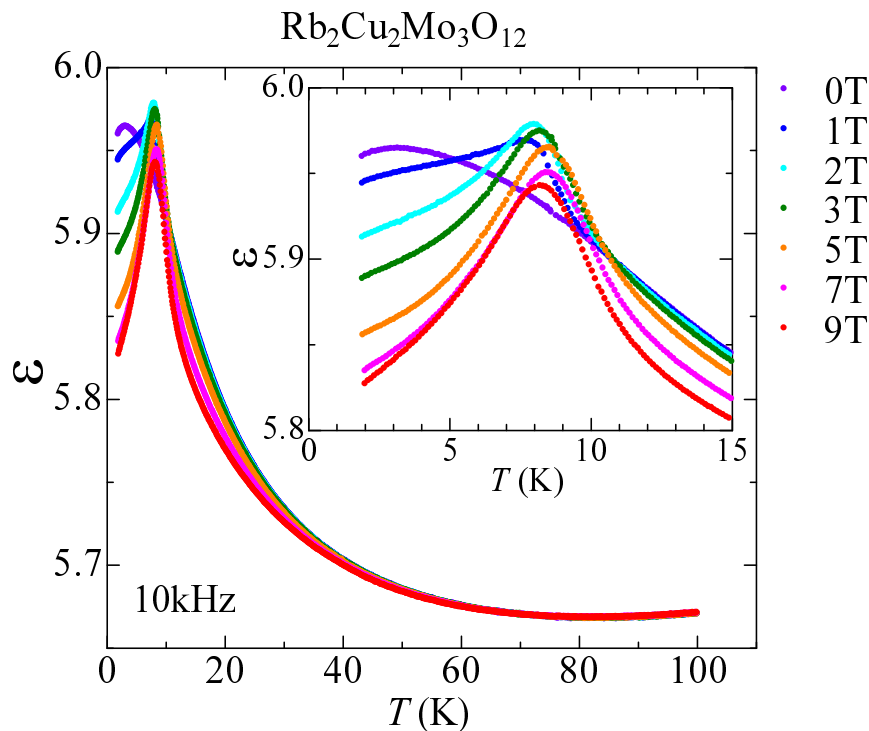


図 14  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁場中誘電率の温度依存性 (0 T-9 T)

図 14 は、0 T-9 T の磁場中で測定した  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の温度依

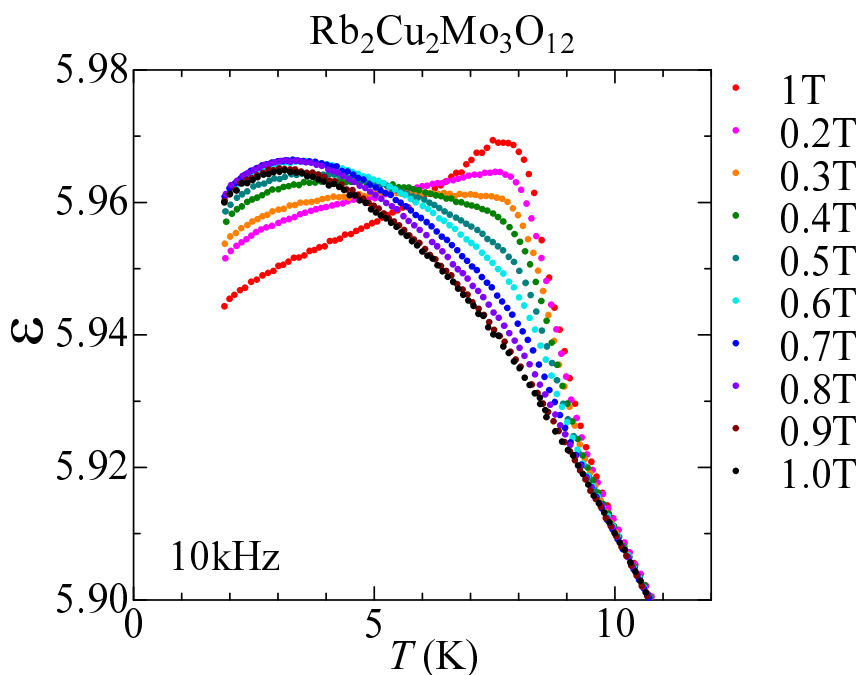


図 15  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁場中誘電率の温度依存性 (0 T–1 T)

存性である。磁場を印加することで、 $T_{\text{peak}} \sim 8 \text{ K}$  にピーク構造が現れた。ピーク温度  $T_{\text{peak}} \sim$  は、印加磁場を変えてもあまり変化していない。また、最低温での誘電率の値は、磁場を印加するにつれて小さくなっている。誘電率の絶対値の減少は、ピーク構造より高温側においても見られる。磁場を印加することで誘電率が減少するふるまいは、磁場によってゆらぎが抑えられたことによると考えられる。

図 15 は、0 T–1 T の間で磁場を細かく変えて測定した、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の温度依存性である。ピーク構造は、小さな磁場印加であっても徐々に現れてきていることが分かる。

図 16 に、磁場中で測定した強誘電分極測定の結果を示す。磁場を印加した場合、 $T_c \sim 8 \text{ K}$  以下において有限の強誘電分極が観測された。この強誘電分極の大きさは、磁場が強いほど大きくなる。自発分極を生じる物質には、強誘電体と焦誘電体の 2 つがある。これらの違いは、強誘電体が電場を反転することで分極も反転するのに対し、焦電体ではそうならない点



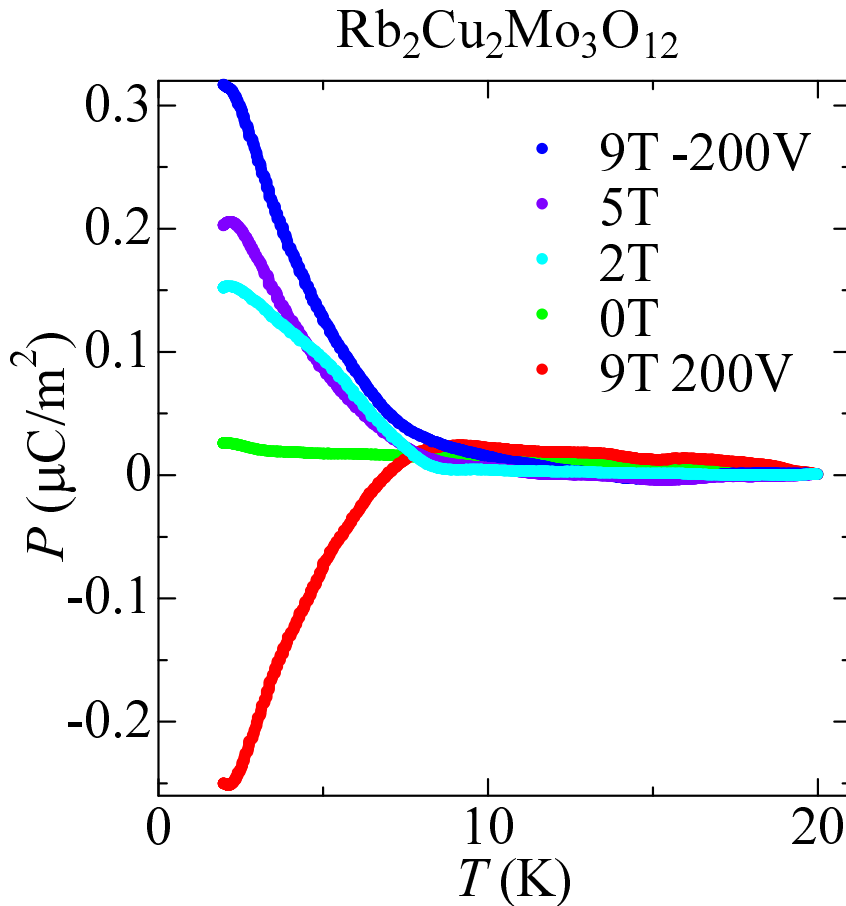


図 16  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の強誘電分極の温度依存性 (0 T-9 T)

である。本実験では、電場の反転により分極方向も反転していることから、磁場中では  $T_c \sim 8$  K 以下で強誘電相に転移しているといえる。この結果は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が磁場誘起の強誘電転移をする物質であることを示している。

図 17 は、縦軸を温度  $T$ 、横軸を磁場  $H$  とした誘電相図である。ここで、 $T_{\text{peak}}$  は磁場中誘電率測定で観測されたピーク構造のピーク温度であり、 $T_c$  は強誘電分極測定での結果から得た強誘電転移温度である。 $T_{\text{peak}}$  と  $T_c$  はほとんど一致していて、磁場を変えてもほとんど変化しない。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は  $J_1$ 、 $J_2$  が大きな物質であるにもかかわらず、1 T 以下という小さな磁場で強誘電相への転移が起きるのは驚くべきことである。

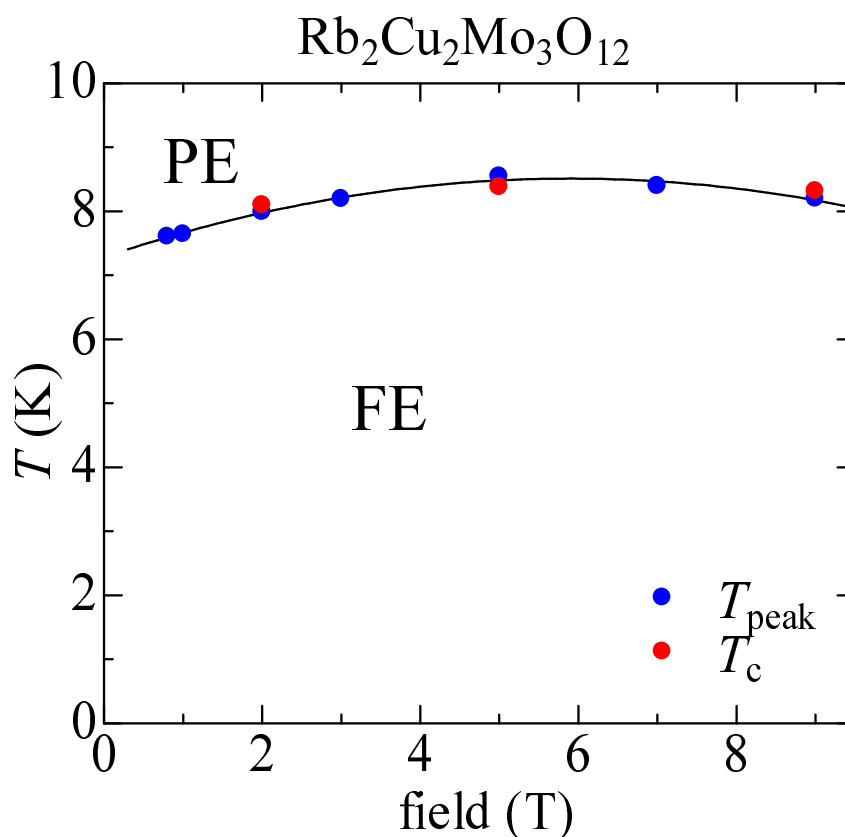


図 17  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の  $T - H$  誘電相図

図 18 に、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率の温度依存性を示す。 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率のふるまいは、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  よりも全体として大きな値を示すが、温度依存性はよく似ている。この温度依存性は先行研究と一致しているので [17]、先行研究と同等の質の試料だと言える。

図 19 に、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁場中誘電率の温度依存性を示す。0 T での誘電率の増大は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  と比較するとやや小さいが、同じような温度依存性を示している。また、磁場を印加することで、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  と同様にピーク構造が現れることが分かった。 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の強誘電分極測定は行えていないが、磁場中誘電率のふるまいがよく似ていることから、この物質も磁場誘起の強誘電転移を示すと推測される。

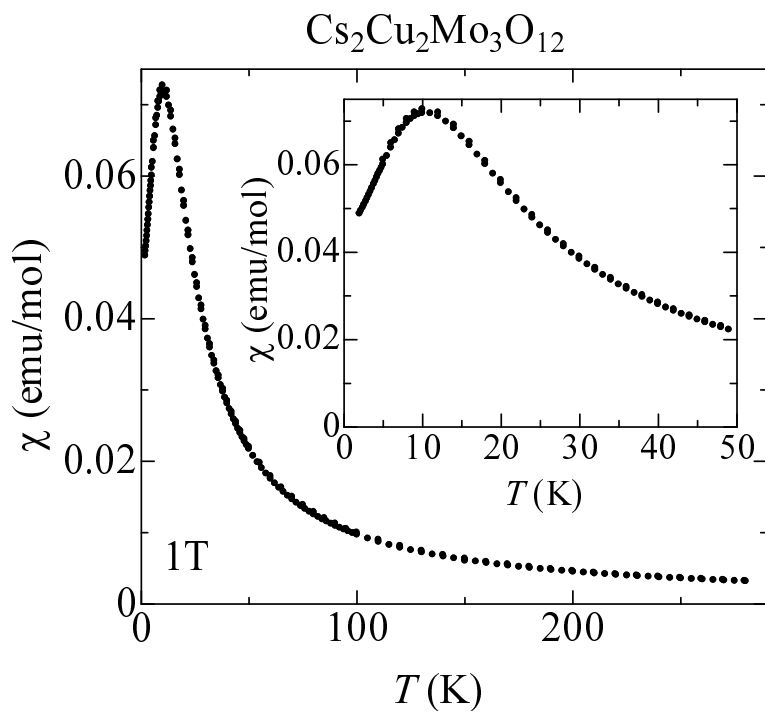


図 18  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率の温度依存性

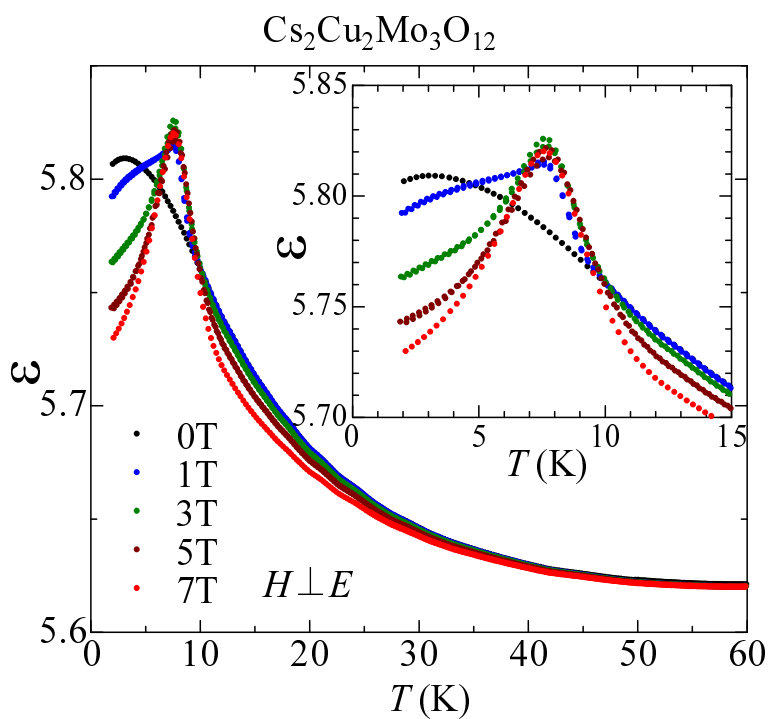


図 19  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁場中誘電率の温度依存性 (0 T–7 T)

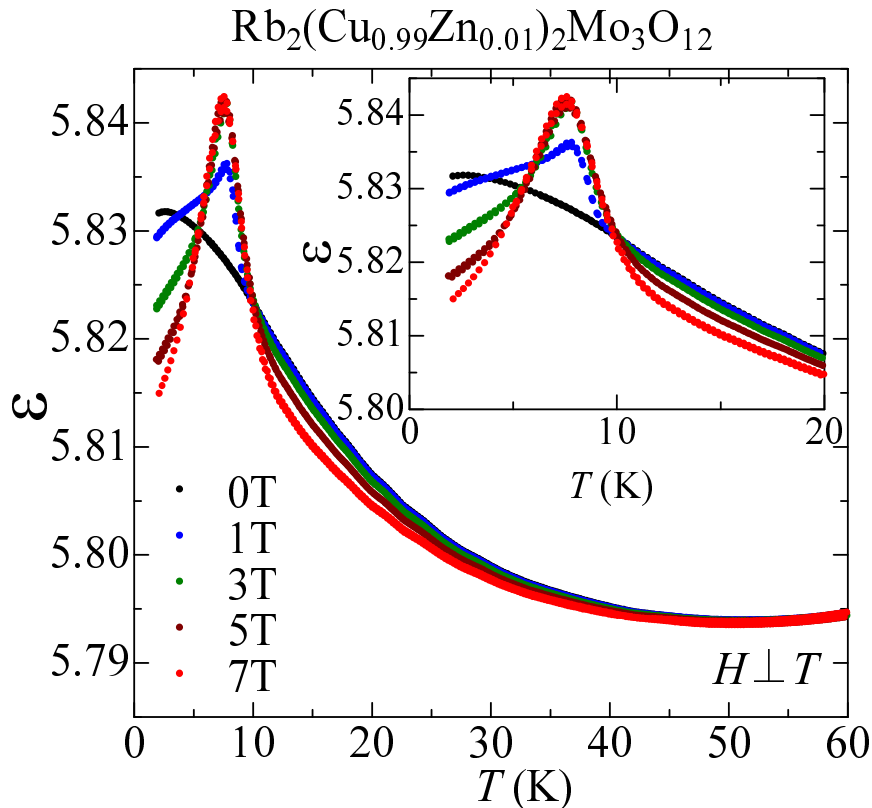


図 20  $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁場中誘電率の温度依存性 (0 T–7 T)

図 20 に、Zn1% ドープの試料の磁場中誘電率の温度依存性を示す。0 T での誘電率の増大はドープによって抑えられているが、磁場を印加することで、ノンドープの試料と同様にピーク構造が現れる。この試料についても強誘電分極測定は行えていない。しかし、ピークの大きさと強誘電分極の大きさとに相関があるとすると、この試料での強誘電分極測定は難しいと思われる。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  で観測された強誘電分極の大きさ自体が小さいので、それよりも小さな値になると測定が困難だと考えられるからである。

図 21 に、Zn2% ドープの試料の磁場中誘電率の温度依存性を示す。Zn2% ドープの試料では、7 T の磁場を印加してもピーク構造は現れず、わずかなふるまいの差が観測されるのみである。つまり、Zn を 2% ドープすることで、磁場誘起の強誘電転移は消失することが分かる。

これら不純物ドープした試料の磁場中誘電率の結果をふまえると、

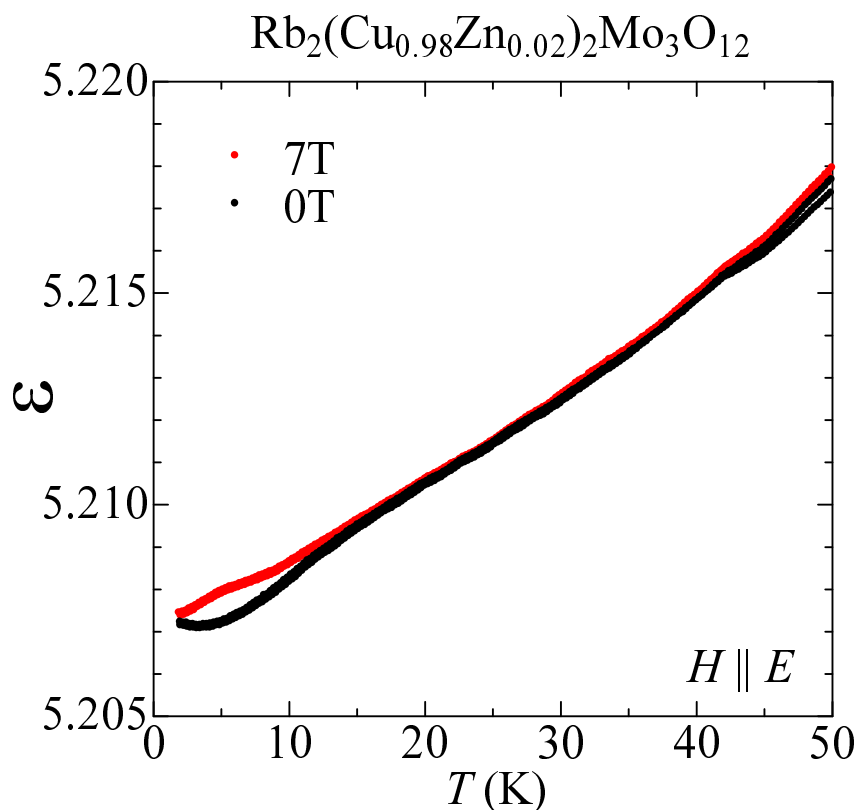


図 21  $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁場中誘電率の温度依存性 (0 T, 7 T)

$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  で観測された磁場誘起の強誘電転移は、不純物などによるものではなく、この系の本質的な性質であるといえる。

図 22 は、0.1 T–7 T のさまざまな印加磁場における  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化率の温度依存性である。印加磁場を強くすると、温度降下にもともなう低温での磁化率の減少が抑えられる。また、磁化率が最大となる温度  $T_{\text{max}}$  は減少する一方で、磁化率の最大値  $\chi_{\text{max}}$  は増加している。このふるまいからは、ゼロ磁場での基底状態は、ギャップの開いた非磁性状態のように見える。つまり、磁場を印加することでギャップが閉じ、基底状態が非磁性の状態から別の状態へと変化したことを示唆している。しかしながら、どの印加磁場においても、強誘電転移温度  $T_c \sim 8$  K 付近に異常は見られない。

図 23 は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化の磁場依存性である。高温での磁化の磁場依存性は直線的であり、常磁性的なふるまいといえるが、低温になると磁

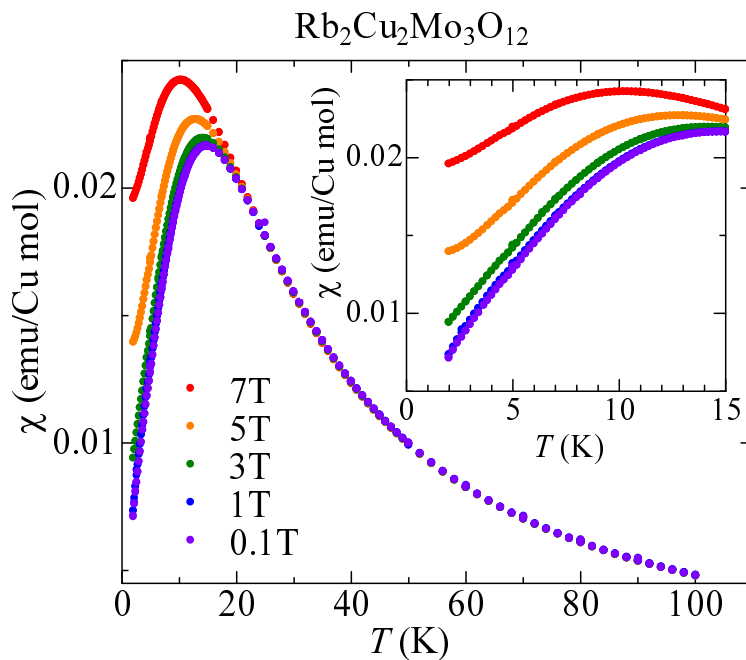


図 22  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  のさまざまな印加磁場での磁化率の温度依存性 (0 T–7 T)

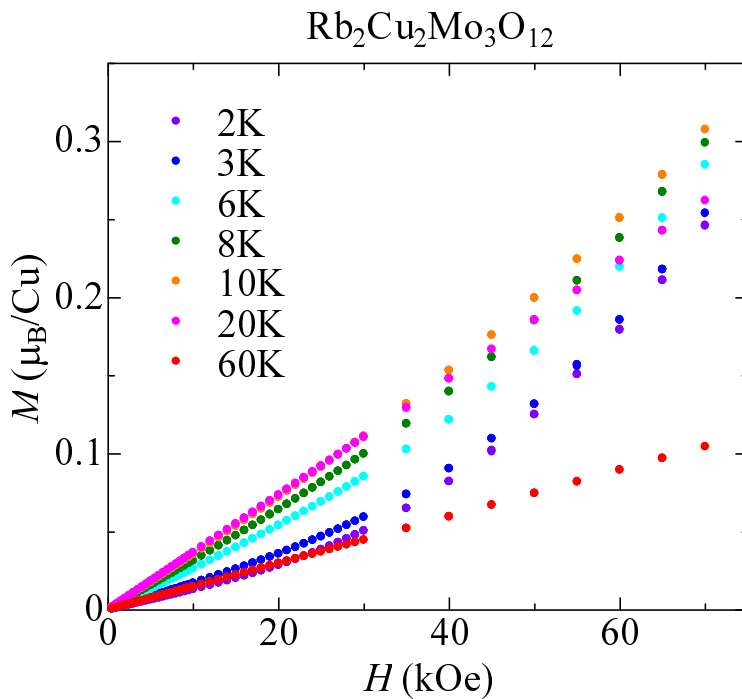


図 23  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化の磁場依存性

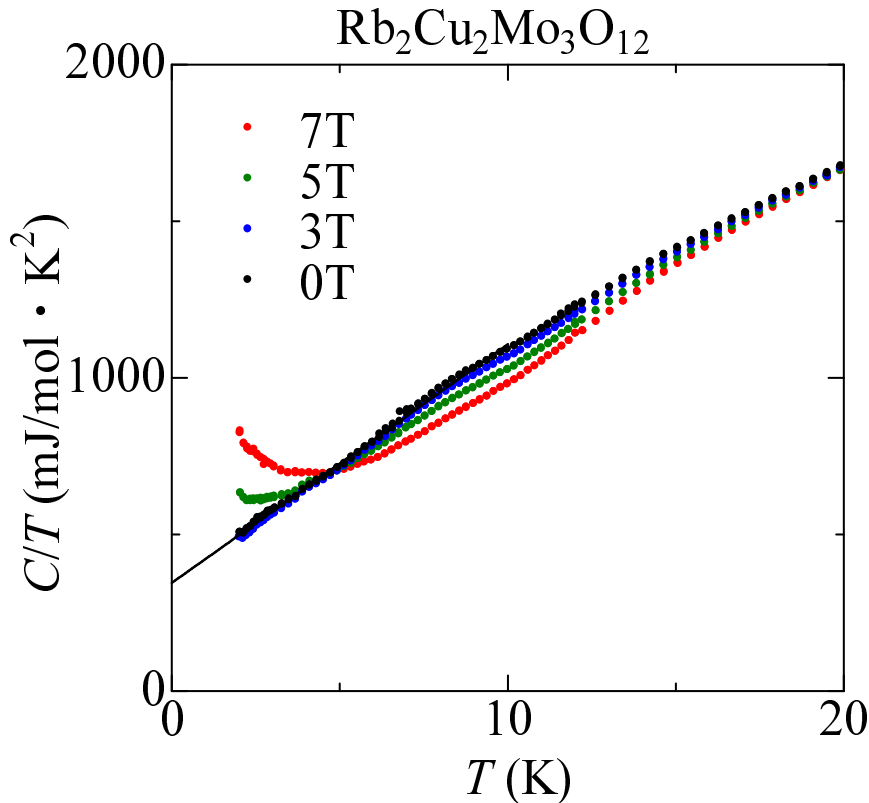


図 24  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化の磁場中比熱  $C/T$  の温度依存性。直線は 0 T のデータの 2 K–10 K を直線でフィッティングし、最低温まで外挿したもの。

化曲線は曲がり始める。強誘電転移温度  $T_c \sim 8$  K 付近の磁化曲線を見ても、磁化の磁場依存性に異常は見られない。

図 24 は、磁場中での比熱の温度依存性を、縦軸を  $C/T$  として示したものである。強誘電転移温度  $T_c \sim 8$  K 付近において、磁気秩序を示すような異常は見られない。また、自発分極にともなう比熱のとび  $\Delta C_p$  と自発分極の大きさ  $P_s$  の間には、

$$P_s^2(T) = \frac{2C}{4\pi} \int_T^\infty \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (10)$$

という関係が成り立つ [20]。ここで、 $C$  は誘電体におけるキュリーワイス則で出てくるキュリー一定数である。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の強誘電分極の大きさ

は小さいので、比熱の異常があったとしても、実験的に観測するのは困難だと考えられる。

磁場中では、温度を下げていくと 20 K 付近からゼロ磁場の場合よりも値が小さくなる。さらに温度を下げると、5 K 以下では逆に値が大きくなっていくふるまいを示す。このふるまいは、磁場印加によって、高温領域の状態が低温領域で安定化したことを示唆するが、詳細な議論を行うには、より低温での比熱の測定が必要である。

以下で、ゼロ磁場での比熱のふるまいについての議論を行う。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  1 mol のもつ全てのスピンのエントロピーを消費すると、その大きさは  $2R \ln 2 \sim 11520$  (mJ/mol · K) である。ここで、 $R$  は気体定数である。磁気エントロピー  $S_m$  は、比熱の実験値  $C$  から、

$$\Delta S_m = \int \frac{C_m}{T} dT = \int \frac{C - C_l}{T} dT \quad (11)$$

として求めることができる。ここで、 $C_m$  は磁気比熱、 $C_l$  は格子比熱である。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の格子比熱の温度依存性は分かっていないが、低温で格子比熱は  $T^3$  に比例するので、充分低温において格子比熱は無視することができる。そこで、低温で残っている磁気エントロピーの量を見積もるために、0 T の比熱のデータを最低温まで直線で外挿した。10 K までのデータでフィッティングを行い、その直線は図 24 に示してある。5 K 以下の範囲で磁気エントロピーを見積もると、磁気エントロピー  $C_m \sim 2678$  (mJ/mol · K) となった。これは  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  1 mol がもつ全磁気エントロピーの約 23% に相当する。つまり、5K においてもいまだ秩序化していないスピンの全体の約 23% 存在するということになる。磁気エントロピーが低温まで残っている例としてはスピンアイス系などが挙げられるが [21]、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の場合、高い 1 次元性と量子ゆらぎのためにスピンの秩序化が抑制されていると考えられる。



### 3.3 考察

3.2 で述べた実験結果は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が磁気的な長距離秩序をとまわずに、磁場誘起の強誘電転移することを示している。この強誘電転移は、フラストレートした 1 次元量子スピン系が示す、新しいタイプのものであると考えられる。ここでは、この磁場誘起強誘電転移の起源の候補として、理論的に提案されているカイラル秩序相について議論する。また、基底状態として考えられるハルデーンドイマー相についての議論も行う。

#### 3.3.1 $J_1$ 、 $J_2$ の値

カイラル秩序相について議論を行う上で、 $J_1$ 、 $J_2$  の値が重要となる。そこでまず、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の  $J_1$ 、 $J_2$  の値について議論する。

$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  はこれまでに単結晶作成の報告がなく、中性子散乱実験での交換相互作用の決定はなされていない。長谷らは、周期的境界条件のある 10–16 個のスピン競合系における厳密計算から、磁化曲線のフィッティングを行った [16]。そのフィッティングから得られた値が、 $J_1 = -138$  K (強磁性的)、 $J_2 = 51$  K (反強磁性的) である。しかし、この値で予測される磁化率の温度依存性と実験値を比較すると、15 K–120 K ではよく合っているが、120 K 以上や、15 K 以下で磁化率が減少する温度領域は再現していない。このことから、 $J_1$ 、 $J_2$  がこの方法で完全に決定されたとは言えず、議論の余地が残っている。実際、浜崎らは  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁化に対する圧力効果の実験でフィッティングを行っており、ゼロ圧下での交換相互作用を、 $J_1 = -600$  K、 $J_2 = 178$  K と見積もっている [22]。この値は長谷らの見積もりと大きく異なる。ただ、 $J_1$ 、 $J_2$  の比という点で考えると、長谷らの見積もりが  $|J_2/J_1| \sim -0.37$ 、浜崎らの見積もりが  $|J_2/J_1| \sim -0.296$  であり、大きくずれてはいない。このことから、磁化測定 of フィッティングにより求めた  $J_1$ 、 $J_2$  は、絶対値に関しては幅があるが、その比に関してはおおむね確からしい

と考えられる。

そこで、中性子非弾性散乱実験の結果から [18]、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の  $J_1$ 、 $J_2$  の絶対値について議論する。図 5 の白い曲線で示されたエネルギー分散は、7 meV 付近に最大値をもつ。この最大値は  $J_1 + J_2$  の大きさに対応すると考えられる。7 meV というエネルギーは、長谷らの見積もった値から求められる  $J_1 + J_2 = 87 \text{ K}$  と近く、中性子非弾性散乱実験の結果は長谷らの見積もりを支持する結果である。また、あとで示すが、理論的に予想される磁場中での磁気相図からも [13]、 $J_2$  の値として長谷らの見積もりと近い値が得られる。これらの結果から、長谷らの見積もった  $J_1$ 、 $J_2$  の値が妥当な値だと思われる。これ以降の議論では、長谷らの見積もった  $J_1$ 、 $J_2$  の値を用いて議論を行う。

### 3.3.2 $J_1$ - $J_2$ モデルにおける理論相図

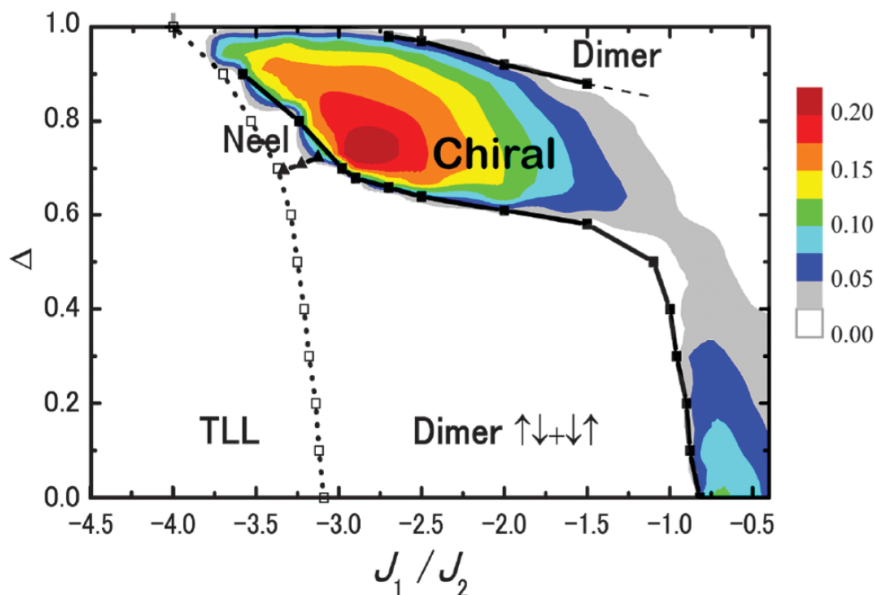


図 25  $J_1$ - $J_2$  モデルの基底状態相図

古川らによって、 $J_1$  と  $J_2$  が競合した、 $S=1/2$  の量子スピン 1 次元鎖の基底状態相図が理論的に提案されている [19]。 $J_1$  が強磁性的、 $J_2$  が反強磁性

的な場合の相図を、図 25 に示す。縦軸の  $\Delta$  はスピンの  $z$  方向の異方性を表し、 $\Delta=1$  がハイゼンベルグ型、 $\Delta=0$  が XY 型である。横軸は  $J_1$ 、 $J_2$  の比を  $J_1/J_2$  で表している。

”Chiral”と書かれた部分は、カイラル秩序相である。赤色の部分にいくほど、カイラル秩序の安定性が強いことを表している。カイラル秩序相とは、ベクトルカイラリティ  $\kappa_{r,r'}$  が秩序化している相である。ベクトルカイラリティ  $\kappa_{r,r'}$  は、2つのスピンの外積として

$$\kappa_{r,r'} = \mathbf{S}_r \times \mathbf{S}_{r'} \quad (12)$$

のように表される。ここで、 $r$ 、 $r'$  は隣りに位置するサイトである。実際の物質においては、1次元鎖間の弱い相互作用によって、カイラル秩序相はただちにヘリカル秩序へと発展する。

カイラル秩序相よりも異方性が小さい ( $\Delta \sim 1$ ) ”Dimer”と書かれた部分は、ハルデーンドイマー相である。 $S=1$  の反強磁性ハイゼンベルグモデルには、基底状態のエネルギーの上に有限のエネルギーギャップ (ハルデーングャップ) があることが知られている [23]。ハルデーンドイマー相では、2つの  $S=1/2$  スピンが、実効的に  $S=1$  のスピンのようにふるまい、基底状態と励起状態の間にハルデーングャップが開いている。このふるまいは、 $J_1$  の強磁性的な相互作用を反映している。

その他にも、トリプレットダイマー相 (Dimer  $\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow$ )、反強磁性相 (Neel)、朝永-ラッティンジャー液体相 (TLL) などがあるが、議論に関係しないので詳細は述べない。

図 26 (a)、(b) は、引原らによって理論的に提案された、 $S=1/2$  のスピン 1 次元ジグザグ鎖における磁場中磁気相図である [13]。横軸は  $J_1$ 、 $J_2$  の比を  $J_1/J_2$  で表している。図 26 (a) の縦軸は磁場の強さを  $h/J_2$  で表しており、図 26 (b) の縦軸は磁化を表している。相図の”VC”はカイラル秩序相であり、”F”は磁場によって完全にスピンの飽和した強磁性相である。その他の相は、ネマティック相 (N) などの多極子秩序相であるが、議論に関係しな

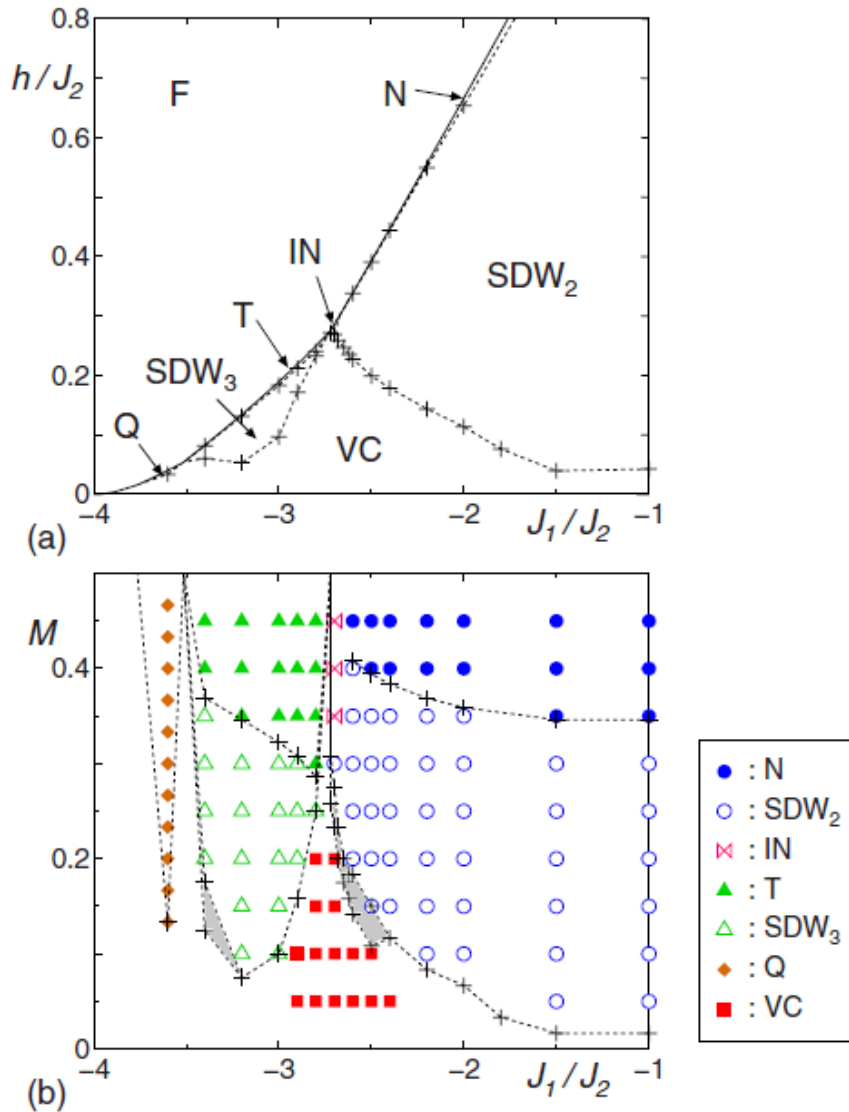


図 26  $J_1$ - $J_2$  モデルの磁場中磁気相図 (a) $J_1/J_2$  vs  $h/J_2$  (b) $J_1/J_2$  vs  $M$

いので詳細は述べない。

図 26 (a) から、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の  $J_2$  の値について議論することができる。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の  $J_1$ 、 $J_2$  の比は、 $J_1/J_2 \sim -2.7$  である。この場合、飽和磁場  $h_s/J_2$  は  $h_s/J_2 \sim 0.3$  となる。実験的に、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は、15 T 程度の磁場でスピンの飽和することが分かっている [24]。1 T の磁場がもつエネルギーがおおよそ 1 K 程度だとすると、これらから求められる  $J_2$  は、 $J_2 \sim 50$

Kである。この値は長谷らが見積もった  $J_2$  の値に近く、長谷らの結果を支持するものである。

図 25、図 26 (a)、(b) の結果を、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の磁場誘起強誘電転移および基底状態について議論する。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の  $J_1$ 、 $J_2$  の比  $J_1/J_2 \sim -2.7$  は、カイラル秩序相が予想される領域に位置している。式 (12) で表されるベクトルカイラリティが有限の値をもって同じ向きに秩序化しているとする、式 (3) から、有限の強誘電分極  $P$  が誘起されると考えられる。また、磁場が強いほど大きな強誘電分極が観測されることから、磁場をかけることで、カイラル秩序相がより安定化していると思われる。つまり、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は少なくとも 2K まで磁気的な長距離秩序はないが、磁場によって安定化したカイラル秩序によって、強誘電分極が誘起されたと考えることができる。また、図 25 を見ると、カイラル秩序相の近くにはハルデーンドイマー相が存在する。実験的に、図 22 の磁化率のふるまいからは、ギャップの開いた基底状態が示唆され、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の基底状態はハルデーンドイマー相である可能性がある。

以下では、実験的な観点からカイラル秩序相とハルデーンドイマー相についての議論を行う。

### 3.3.3 多結晶試料での磁場配置異方性

図 27 は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の多結晶試料で、磁場配置を図 12 のように変えて誘電率の温度依存性を測定した結果である。磁場配置が  $H \perp E$  の場合のほうが、強誘電転移温度における誘電率のピークが大きくなっている。ピークが大きく出ていれば、そのぶん強誘電分極も大きくなると考えられる。一般に、磁場をかけた場合、ヘリカルな磁気構造は、磁場の印加方向がヘリカルの回転軸になるのが安定である。この測定は多結晶試料で行っているため、結晶軸は試料の内部でランダムな方向を向いているはずである。しかし、磁場を印加することで、磁場の印加方向をヘリカルの回転軸とする成分が増加すると考えられる。それをふまえると、式 (2) の関係から、 $H \parallel E$  で

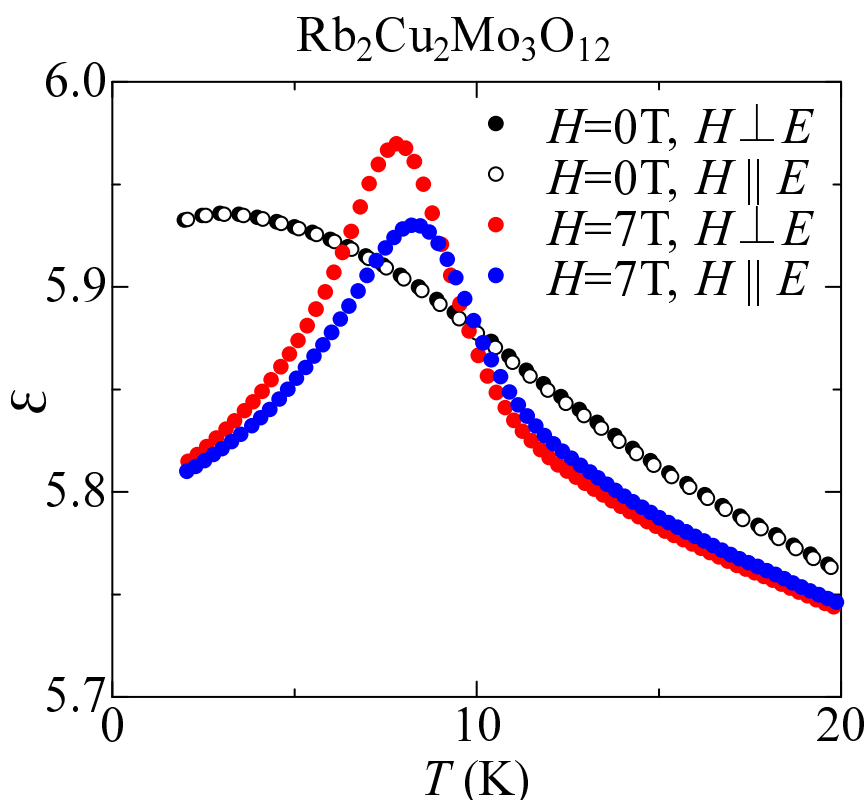


図 27  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の多結晶試料での磁場配置異方性

は分極方向  $P$  に極板がなく、値が小さくなり、逆に  $H \perp E$  では分極方向  $P$  に極板があるので、値が大きくなると期待される。つまりこの結果は、強誘電分極がヘリカルな磁気構造に起因するものであることを示唆している。ヘリカルな長距離磁気秩序はないが、短距離秩序は成長していて、カイラル秩序によって分極方向がそろうことで、有限の強誘電分極が現れていると考えることができる。

### 3.3.4 微分磁化曲線の解析

図 22 の磁化率のふるまいから示唆されるギャップについて調べるために、 $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の各組成の 2 K における磁化の磁場依存性を測定した。図 28 は、得られた磁化の磁場依存性を磁場  $H$  で微分した  $dM/dH$  の結果である。  $x=0$  を見ると、 $H_c \sim 0.8 \text{ kOe}$  付近で折れ曲がるふるまいを示して

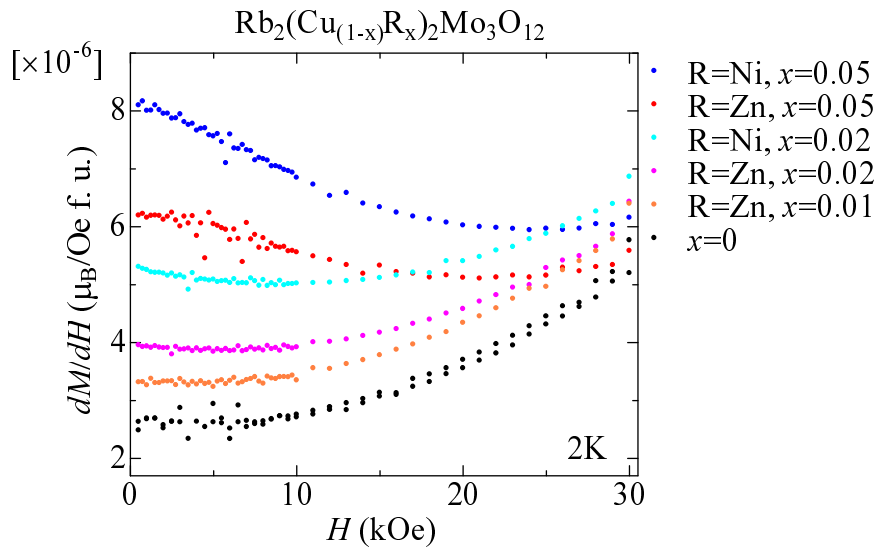


図 28  $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の微分磁化曲線

いて、この  $H_c$  の大きさがギャップの大きさに対応していると考えられる。不純物をドーブした試料では、特にドーブ量が多い試料において、低磁場側で微分磁化が減少している。微分磁化が減少するふるまいは、つまり磁化の磁場依存性が上に凸の曲線になっていることを示している。このふるまいは強磁性的な相互作用をもつスピンのふるまいである。この強磁性的なスピンの影響は、最近接相互作用が強磁性的であることを反映した、端スピンの効果だと考えられる。

そこで、この端スピンの効果を除くために、以下のような補正を行った。低磁場側での 5% ドープの試料のふるまいは、ほとんど端スピンの効果によるものだと考える。この仮定は、磁化の測定において、強磁性の成分は反強磁性などと比較して強く表れることから妥当だと考えられる。そして、Zn2%、Zn1%、Ni2% のそれぞれの試料のデータから、ドーブ量に対応した端スピンの効果を差し引いた。補正した微分磁化曲線  $dM/dH^*$  は、

$$dM/dH^* = dM/dH - \frac{x}{0.05} dM/dH(x = 0.05) \quad (13)$$

で表される。

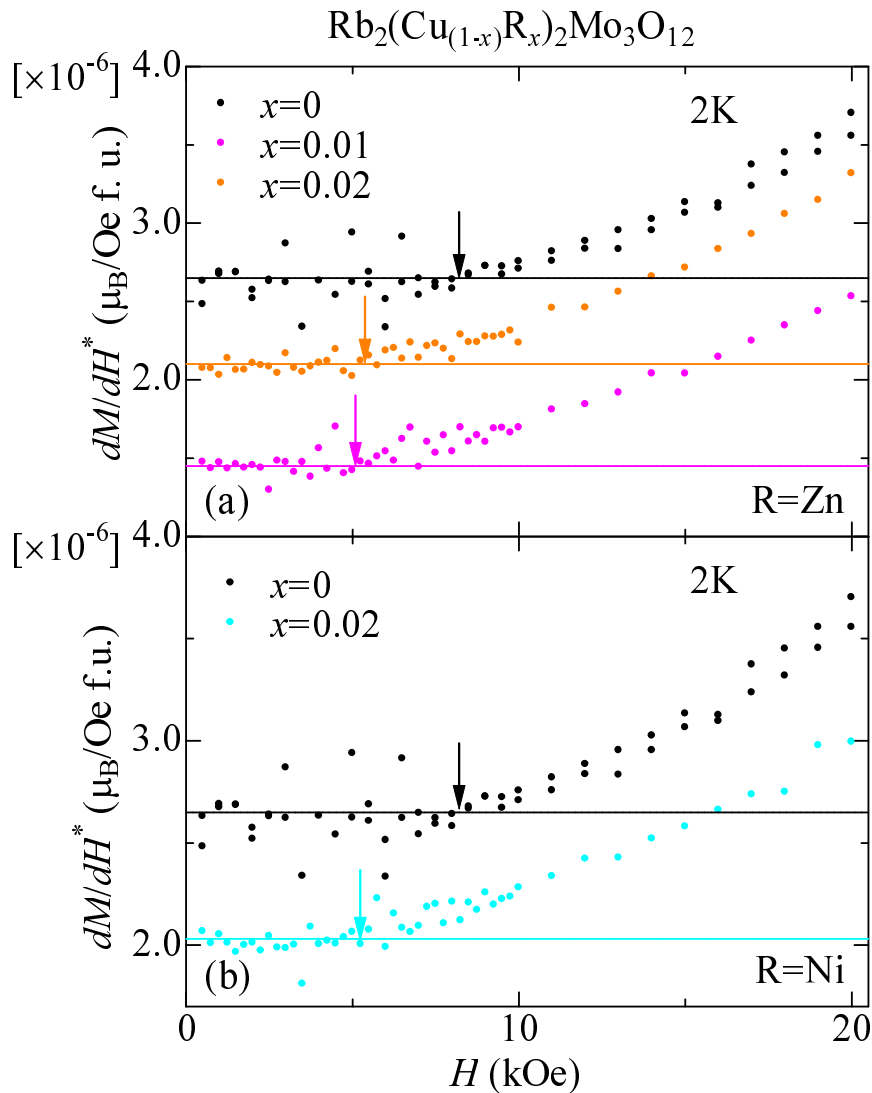


図 29 補正を行った  $\text{Rb}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の微分磁化曲線 [(a)R=Zn (b)R=Ni]。直線は低磁場の線形なふるまいを表す。矢印はその直線から実験値が外れ始める磁場  $H_c$  (~ギャップの大きさ) を表す。

こうして得られた補正した微分磁化曲線  $dM/dH^*$  を図 29 に示す。図中の直線は低磁場領域での線形なふるまいを表しており、矢印はその直線から実験値外れ始める磁場  $H_c$  を表す。すべての組成において、低磁場領域で線形なふるまいが確認され、不純物置換により  $H_c$  が減少するふるまいが見られる。この結果から、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の基底状態には 1 K 以下と非常に小さな



ギャップが開いていて、そのギャップは不純物を置換することで減少することが分かる。この結果をふまえると、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の基底状態はハルデーンドイマー相であることが予想される。

### 3.4 結論

$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  や  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が磁場中でどのような誘電特性を示すかを調べた。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  とともに、磁場を印加することで、誘電率の温度依存性において  $T_{\text{peak}} \sim 8 \text{ K}$  付近にピーク構造が現れた。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  で強誘電分極測定を行った結果、有限の強誘電分極を観測し、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が  $T_c \sim 8 \text{ K}$  で磁場誘起強誘電転移することを発見した。磁化測定や比熱測定では磁気的な長距離秩序は確認されず、この磁場誘起強誘電転移は、磁気的な長距離秩序を伴わないことが分かった。この新しいタイプの磁場誘起強誘電転移を説明する理論として、カイラル秩序相が理論的に提案されている。また、微分磁化曲線の解析から、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の基底状態と励起状態との間には、1 K 程度のエネルギーギャップが開いていることが分かった。理論的には、基底状態として、ギャップをもつハルデーンドイマー相が提案されており、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の基底状態がハルデーンドイマー相であることが示唆される。

## 4 まとめと展望

本研究では、1次元量子スピン鎖をもつ  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  や  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が、磁性由来の誘電性の異常を示すかどうかを調べるために、不純物効果および磁場中誘電特性の実験を行った。

$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率は 60 K 付近から徐々に増大するふるまいを示した。このふるまいは、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の Cu サイトに Zn や Ni をドーピングすることで、系統的に抑制された。この結果から、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率の増

大は磁性由来であることが分かり、おそらくはヘリカルな短距離秩序によって引き起こされていると考えられる。

$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  や  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の誘電率を磁場中で測定した結果、1 T 以下という小さな磁場で、8 K 付近にピーク構造が現れた。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  で強誘電分極測定を行ったところ、有限の強誘電分極を観測し、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が磁場誘起強誘電転移する物質であることを発見した。一方で、磁化測定や比熱測定では、磁気的な長距離秩序は観測されず、強誘電転移が磁気的な長距離秩序なしに発現していることが分かった。この磁場誘起強誘電転移は、フラストレートした 1 次元量子スピン系が示す、新しいタイプのものであると考えられ、理論的にカイラル秩序相が提案されている。また、微分磁化曲線の解析から、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の基底状態と励起状態の間には、1 K 程度の小さなギャップが開いていることが分かった。理論的にも、ギャップをもつハルデーンダイマー相が  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の基底状態として示唆されている。

カイラル秩序相は、実際の多くの物質では、鎖間の相互作用によってただちにヘリカルな磁気的長距離秩序へ発展する。しかし、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は、高い 1 次元性と量子ゆらぎのために、磁気的長距離秩序を発現しにくいと考えられる。その結果、その他の物質では確認できない、カイラル秩序相をとらえられたといえる。近年、フラストレーション系において、ゆらぎや弱い相互作用に起因した、様々な現象について精力的な研究が行われている。本研究の結果は、そのような舞台上で発見された新しい現象であり、今後のさらなる研究が期待されるものである。

以下に、今後の展望として、いくつかの実験手法を示す。一つ目は、強磁場下での誘電率測定である。カイラル秩序で強誘電性が誘起されているとすれば、さらに磁場をかけてスピンの飽和した状態では、強誘電性は観測されないはずである。その場合、誘電率のピーク構造も消失すると考えられる。 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は飽和磁場が約 15 T で、実験的に到達するにはやや高いが、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  は飽和磁場が約 10 T なので、 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  で実験を行う

のが現実的である。二つ目は、圧力効果である。圧力の印加によって結晶が歪み、その結果として交換相互作用の値が変化すると考えられる。浜崎らの磁化に対する圧力効果の実験では、圧力印加によって  $J_1/J_2$  の値が増加するという結果が得られている。圧力印加で、より強くカイラル秩序が起きる相を実現できれば、圧力誘起の強誘電転移をする可能性もある。三つ目は、電場印加した状態での磁化測定である。本研究では、磁場による電気分極の誘起を観測したが、電気磁気効果として電場による磁化の誘起も期待される。カイラル秩序による電気磁気効果であれば、電場を印加することで、 $S \times S$  に対応するような磁化の変化が観測できるはずである。

## 謝辞

本研究を行う上で、多くの方々にご指導、ご協力を頂きました。寺崎一郎教授には、物理的なものの見方や考え方、発表の仕方や研究に対する姿勢など、非常に多くのことを指導して頂きました。安井幸夫助教には、日常的に議論に付き合っ頂き、実験結果の解釈についてなど、多くの助言を頂きました。岡崎竜二助教には、実験技術や解析方法など、多くのことを教えて頂きました。深く感謝申し上げます。

大阪大学の木村剛教授、山口泰弘氏には、磁場中誘電特性を測定する装置を二度にわたり貸して頂きました。また、実験結果をふまえた測定についてのアドバイスを頂きました。理化学研究所の小野田繁樹氏には、実験結果の理論的な解釈について、議論や助言をして頂きました。物質・材料研究機構の長谷正司氏には、高磁場の磁化測定の結果を頂きました。深く感謝申し上げます。

研究室の皆様には、研究に関することだけでなく、それ以外の面でも多くの支援をして頂きました。深く感謝いたします。

極低温実験室の黒川俊和氏には、液体ヘリウムと液体窒素を供給して頂きました。金工室の技術職員の方々には、実験装置の作成や改良の手助けをし

て頂きました。深く感謝いたします。

研究生を送る上で、関わったすべての方々に、この場を借りて厚くお礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, and Y. Maeno. *Science*, Vol. 309, No. 5741, p. 1697, 2005.
- [2] DN Astrov. *Sov. Phys. JETP*, Vol. 11, No. 3, pp. 708–709, 1960.
- [3] GT Rado and VJ Folen. *Physical Review Letters*, Vol. 7, No. 8, pp. 310–311, 1961.
- [4] GA Smolenskiĭ and IE Chupis. *Soviet Physics Uspekhi*, Vol. 25, p. 475, 1982.
- [5] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, et al. *Nature*, Vol. 426, No. 6962, pp. 55–58, 2003.
- [6] M. Kenzelmann, AB Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, SB Kim, CL Zhang, S.W. Cheong, OP Vajk, and JW Lynn. *Physical review letters*, Vol. 95, No. 8, p. 87206, 2005.
- [7] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura. *Physical review letters*, Vol. 96, No. 9, p. 97202, 2006.
- [8] R. Bursill, GA Gehring, DJJ Farnell, JB Parkinson, T. Xiang, and C. Zeng. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 7, p. 8605, 1995.
- [9] H. Katsura, N. Nagaosa, and A.V. Balatsky. *Physical review letters*, Vol. 95, No. 5, p. 57205, 2005.
- [10] Y. Yasui, Y. Naito, K. Sato, T. Moyoshi, M. Sato, and K. Kakurai. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 77, No. 2, p. 023712, 2008.
- [11] S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota, and Y. Tokura.

- Physical review letters*, Vol. 100, No. 12, p. 127201, 2008.
- [12] Y. Yasui, Y. Yanagisawa, M. Sato, and I. Terasaki. In *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 320, p. 012087. IOP Publishing, 2011.
- [13] T. Hikihara, L. Kecke, T. Momoi, and A. Furusaki. *Physical Review B*, Vol. 78, No. 14, p. 144404, 2008.
- [14] LE Svistov, T. Fujita, H. Yamaguchi, S. Kimura, K. Omura, A. Prokofiev, A.I. Smirnov, Z. Honda, and M. Hagiwara. *JETP letters*, Vol. 93, No. 1, pp. 21–25, 2011.
- [15] SF Solodovnikov and ZA Solodovnikova. *Journal of structural chemistry*, Vol. 38, No. 5, pp. 765–771, 1997.
- [16] M. Hase, H. Kuroe, K. Ozawa, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, and T. Sekine. *Physical Review B*, Vol. 70, No. 10, p. 104426, 2004.
- [17] M. Hase, K. Ozawa, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, H. Kuroe, and T. Sekine. *Journal of applied physics*, Vol. 97, p. 10B303, 2005.
- [18] K. Tomiyasu, M. Fujita, A.I. Kolesnikov, R.I. Bewley, MJ Bull, and SM Bennington. *Applied Physics Letters*, Vol. 94, p. 092502, 2009.
- [19] S. Furukawa, M. Sato, and S. Onoda. *Physical review letters*, Vol. 105, No. 25, p. 257205, 2010.
- [20] Y. Kawamura, A. Onodera, H. Satoh, and K. Matsuki. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 32, p. S77, 1998.
- [21] AP Ramirez, A. Hayashi, RJ Cava, R. Siddharthan, and BS Shastry. *Nature*, Vol. 399, No. 6734, pp. 333–335, 1999.
- [22] T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine, T. Naka, M. Hase, N. Maeshima, Y. Saiga, and Y. Uwatoko. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 310, No. 2, pp. e394–e396, 2007.
- [23] F. D. M. Haldane. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 50, pp. 1153–1156, Apr 1983.
- [24] M. Hase. (private communication).