

氏 名	ふか ざわ ひで と 深 澤 英 人
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2582 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Magnetic ground state of “ $S=1/2$ ” pyrochlore oxides (“ $S=1/2$ ”パイロクロア酸化物の磁氣的基底状態)

論文調査委員 (主 査) 教 授 前 野 悦 輝 教 授 山 田 耕 作 教 授 藪 崎 努

論 文 内 容 の 要 旨

申請論文はパイロクロア型酸化物 $Y_2Nb_2O_7$ と $Y_2Ir_2O_7$ を中心に、幾何学的にフラストレートしたパイロクロア格子にスピンの $S=1/2$ を持つことが期待されるニオブ Nb およびイリジウム Ir の、イオンの織りなす磁氣的・電氣的性質を研究した成果をまとめたものである。以下に申請論文内容の要旨を章毎にまとめる。

(第1章) 序章

パイロクロア酸化物 $A_2B_2O_7$ は、A サイトに希土類元素等、B サイトに遷移金属元素等が存在し、それぞれのサイトが独立に、正四面体が頂点を共有して3次元的に結合した「パイロクロア格子」を形成している。スピンの異方性と相互作用が必要条件を満たせば、磁氣的にフラストレートしたスピン系を実現できるため、近年盛んに研究されている。特に反強磁性ハイゼンベルグ量子スピン系では、量子スピン液体 (Quantum Spin Liquid: QSL) 状態の実現が期待される。序章では、関連分野の研究を概観し、遷移金属元素ニオブおよびイリジウムを用いたパイロクロア酸化物における QSL 状態実現の吟味の重要性について説明している。

(第2章) 実験方法

まず、4d 遷移金属 Nb のパイロクロア型酸化物 $Y_2Nb_2O_7$ および Nb を Ti で部分置換した $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$ の合成方法について、浮遊帯域法の詳細を記述した。また、X 線回折スペクトルとリートベルト解析の結果、電子プローブ X 線マイクロ解析 (EPMA) による組成分析の結果、そして熱天秤を用いた分析結果を述べている。その結果、イットリウム元素 Y が B サイトに部分的に存在する可能性が高いが、Nb イオンは4価を主に含んでおり、スピン1/2ハイゼンベルグスピン系となりうることなどを導いている。次に、5d 遷移金属 Ir のパイロクロア系酸化物 $Y_2Ir_2O_7$ および Y を Ca で部分置換してホルダーピングを試みた $Y_{2-x}Ca_xIr_2O_7$ の合成方法について述べている。最後に、Nb と Ir 両方の系を通じての電気抵抗率、磁化・磁化率、比熱の測定方法についても述べている。

(第3章) 4d パイロクロア系: $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$

この系では4価の Nb イオンに起因するスピンの局在した場合、 $4d^1$ の電子配置でスピン $S=1/2$ が各サイトに存在することが期待される。電気抵抗測定の結果、ギャップが0.2eV 程度の弱い絶縁性を持つことと、Ti による元素置換によって電子数を変化させても金属化しないことを明らかにした。また、磁気転移の兆候は全く観測されなかった。さらに、磁化率のキュリーワイス成分、低温での飽和磁化の大きさ、そして磁場中比熱に現れるショットキー比熱成分の3つの独立な測定から、 $Y_2Nb_2O_7$ には Nb サイトの数の僅か0.2%程度の数の $S=1/2$ の局在スピンの含まれているに過ぎないことを見出した。特に磁化率は室温以上では温度とともに増加するものの、800K の高温まで、例えばスピングャップ状態の破れを示唆するような局在磁性の回復が見られないことを明らかにした。また、Ti による元素置換でも局在スピンの数は高々5%程度にとどまることを明らかにした。これらの結果を解釈するため、関連類似物質に対するバンド計算の結果に基づき、4個の Nb イオンを単位として4個の電子を配置したとき合成に成功した新物質のパイロクロア型酸化物 $R_2Nb_2O_7$ ($R=Sm, Gd$,

Tb, Dy, Ho, Yb) の格子定数、磁化率について報告し、どの物質でも Nb のスピンの消失現象がみられることを明らかにした。

(第4章) 5dパイロクロア系: $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$

この系では Ir の 4 価イオンに起因するスピンの局在した場合、 $5d^5$ の低スピン電子配置でスピン $S=1/2$ が各サイトに存在することが期待される。実際、 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率は弱い絶縁性を示し、また 170K で極小さな強磁性成分を持つ磁気転移を示すことが、最近報告されていた。本研究では比熱測定から、格子比熱が磁気転移点を境に変化すること、すなわちこの磁気転移が系に本質的なもので、なおかつ結晶変態を伴っている可能性の高いことを明らかにした。スピンの消失していない点については、Nb 系との比較を行い、Ir 系のバンド構造から Nb 系で考察したようなギャップ形成は起こりにくいことを結論している。さらに、0.4K までの比熱測定から、モット絶縁体であることをはじめて確実にする成果を得た。

最近の理論からは、パイロクロア格子のモット絶縁体にホールドーピングを行って金属化すると、絶縁体・金属転移の境界付近で電子質量が発散的に増大すると予想されている。本研究では、 $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ を合成することにより A サイトの元素置換によるホールドーピングを行い、 $x>0.3$ で金属化させることに成功した。金属相では磁気転移は抑制され、また電子比熱係数の x 依存性を吟味したところ、s 電子系に対する理論で予想された発散的増大は起こっていないことを見出した。

(第5章) 結論

幾何学的にフラストレートしたパイロクロア格子をもつ、パイロクロア遷移金属酸化物について、量子スピン液体状態の実現条件の吟味を目的に、特にスピン $S=1/2$ のニオブ Nb およびイリジウム Ir のイオンを含む系の磁氣的基底状態を研究した。ニオブ系では絶縁体にもかかわらず、また元素置換による電子数の変化にもかかわらず、局在スピンの極僅かしか現れないという実験結果を得た。このニオブスピンの消失は量子スピン系の凝縮状態としては容易に解釈できないため、4 個の Nb イオンを単位とする格子に 4 個の電子を配置したときの全スピンの、電子相間の効果によって消失するモデルを提案した。一方イリジウム系では磁気秩序をとともなう基底状態をもつモット絶縁体であることを明らかにした。さらに元素置換によるホールドーピングを行って金属化に成功した。超伝導は観測されなかったが、絶縁体・金属転移に伴う電子比熱係数の変化を明らかにした。

以上から、 $S=1/2$ スピン系のパイロクロア型酸化物の磁気基底状態にはそれぞれの系に依存する固有の様相があり、これらの機構を理解することが量子スピン凝縮状態、特に量子スピン液体状態の実現をめざす上で有用であると結論付けられた。

(附章) スピンアイス化合物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における磁気異方性

残留エントロピーを伴ういわゆるスピンアイス状態を示すパイロクロア型酸化物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ について、単結晶を用いた磁化測定によって、磁気異方性を定量的に初めて明らかにした。その結果、スピンアイス状態実現の前提となるイジング異方性を明らかにし、スピン間の最近接強磁性相互作用について、理論グループとの共同研究も含め、その起源が双極子相互作用であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本申請論文は、パイロクロア酸化物で遷移金属元素に起因するスピン $S=1/2$ の存在が期待できる物質系についての実験結果をもとに、それらの電子状態、特に磁氣的基底状態について考察したものである。

パイロクロア酸化物 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ は、A サイトを占める希土類元素等、および B サイトを占める遷移金属元素等が正四面体の各頂点にそれぞれ位置し、それらの正四面体が 3 次的に結合した「パイロクロア格子」を持つ物質である。磁気モーメントの異方性とその間の相互作用が必要な条件を満たせば、幾何学的にフラストレートしたスピン系を実現できる物質群である。フラストレーションによって低温でも大きな統計力学的縮重が残るため、それに伴う残留エントロピーを開放するのに量子力学的な新奇な物質状態が安定化する可能性もあることから、最近、大いに注目され盛んに研究されつつある。

特にハイゼンベルグ・スピンの性質をもった反強磁性的に結合したスピン系の場合は、量子スピン液体 (Quantum Spin Liquid: QSL) 状態が実現することが期待される。しかしながら、これまで現実物質での確定的な報告例はない。実際、これまでパイロクロア酸化物ではスピン $1/2$ の系での研究は数少なかった。したがって本研究で Nb 系と Ir 系という、反強磁

性ハイゼンベルグ・スピン 1/2 の期待できる 2 つの系でそのスピンの振る舞い、磁氣的基底状態をはじめて明らかにした意義は大きい。

ニオブ系パイロクロア酸化物については、初めてその物理特性を明らかにし、ニオブの 4 価イオンのスピン 1/2 が担うはずの局在磁性が検出されないという実験結果を報告している。この結果の解釈についてはまず、Nb が本当に 4 価状態で存在するのかの確証が重要な前提となる。5 価であれば d 電子数はゼロで必然的にスピンはゼロとなるからである。これについては熱分析の結果、分解が質量増大を伴って起こることから、より普通にみられる 5 価状態がこの系では安定化しなかったことが本研究で定量的に結論できている。また結晶構造がパイロクロア構造と類似のフルオライト構造ではないこともエックス線スペクトルから明らかになっている。

試料中には局在した $S=1/2$ のスピンがごく僅かに含まれることについて、磁化率の温度依存性、磁化の磁場依存性・温度依存性、そして磁場中での比熱の温度依存性の 3 つの物性量から定量的にその含有量を導いていること、そして Ti での元素置換系でも高品質の物質合成に成功し、その系統的変化を明らかにしたことは、申請者の高い実験技術を示している。

Nb の一部を同じ 4 価の Ti で元素置換した系で、この電子数変化によっても金属化しないことから、パリエルス転移を伴うバンド絶縁体になっているとは単純には考えにくい。これに対して本申請論文でも言及しているように、同じパイロクロア格子をもつスピネル型化合物の MgTi_2O_4 (3 価の Ti となるため、スピン 1/2 をもつ) で実際にパリエルス転移を伴うスピン消失の起こることが、昨年になって報告されている。その系では温度降下とともに起こる金属・絶縁体転移に伴って、磁性がパウリ常磁性から磁化率を失った状態になる。この低温相は「局所的なスピニングレット状態の形成」と解釈されているが、申請者の議論のとおり、その解釈とは異なるパリエルス転移というバンドギャップ的な機構でも解釈可能であろう。

さて Nb 系パイロクロア酸化物では、磁化率は室温以上では温度とともに増加するものの、800K の高温まで、例えばスピニング状態の破れを示唆するような局在磁性の回復が見られないことを明らかにしたことは、ニオブスピンの消失が量子スピン系の凝縮状態によるものとして単純に解釈できるものではないことを示唆している。また高温まで金属化もせず、パウリ常磁性も回復しないことから、格子変形を伴うパリエルス機構によるスピンの消失という解釈も、これまでに得られた範囲のデータからは確定できない。そこで、申請者はバンド計算の結果を使って、電子相関の存在のもとで正四面体の 4 個の電子を単位として全体のスピンの相殺する可能性を指摘する新たなモデルを提出している。

イリジウム系では、磁気秩序基底状態を持つモット絶縁相の実現を比熱測定等から明らかにしている。すなわち磁氣的に活性な局在スピンの存在を明らかにしたわけで、これは幾何学的フラストレーションの舞台づくりの条件をクリアした物質系を得たという点に中心的な意義がある。イリジウム系パイロクロアについては既に名古屋大学のグループも本研究の追試および、様々な元素置換系の研究をはじめており、本研究の波及効果が現れている。しかしながら、本研究から明らかになったことは、スピン自由度の縮退が 170K という比較的高温で磁気転移によって解かれてしまうということである。その原因として、立方晶構造のパイロクロア格子は格子変形しやすいということが挙げられる。実際、本研究では比熱測定から、磁気転移に伴う格子比熱の温度依存性の変化を見出している。これがいかなる格子変形に対応するのかは今後、中性子回折等の実験から明らかにされる可能性があるが、比熱の変化からはごく微妙な格子変形に過ぎない可能性もある。

イリジウム系では元素置換によるホールドーピングも行い、モット絶縁体を金属化させることに成功している。絶縁体・金属転移に伴う電子比熱係数の変化も定量化し、単純な s 電子系に対する理論的予想に反して、転移点付近での発散的増大が起こらないことを結論付けている。

以上から、 $S=1/2$ のハイゼンベルグ反強磁性スピン系のパイロクロア酸化物の磁気基底状態には、系に固有の様々な振る舞いがあり、これらの機構を個別に理解することが量子スピン凝縮状態、特に量子スピン液体状態の実現をめざす上で有用であることが本研究の成果を通じて一層鮮明になったといえる。

以上の審査によって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があることを確認した。また、主論文および公表論文に報告されている研究業績を中心として、それに関連した研究についての試問の結果、申請者が十分な学識を有することを確認し、合格と認めた。