

解 説

カペラサイト型量子カゴメ反強磁性体で
観測された特異な磁気励起

吉田 紘行

北海道大学 大学院 理学研究院 物理学部門

(受取日: 2021年1月25日, 受理日: 2021年2月22日)

Anomalous Magnetic Excitation of Quantum Kagome Antiferromagnet
with Kapellasite Structure

Hiroyuki Yoshida

Division of Physics, Faculty of Science, Hokkaido University

(Received Jan. 25, 2021; Accepted Feb. 22, 2021)

In this article, the magnetic and thermodynamic properties of strongly frustrated antiferromagnet are discussed. The macroscopic degeneracy caused by magnetic frustration plays a significant role on the formation of exotic ground state of frustrated antiferromagnet. Particularly, the emergence of a quantum spin liquid state has been expected on the ground state of quantum kagome antiferromagnet owing to the strong frustration and quantum fluctuation. Here, we present the unusual magnetic properties of Kapellasite type quantum kagome antiferromagnet $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (Ca-Kapellasite). Magnetic properties of Kapellasite type kagome antiferromagnet depends on a balance of magnetic interactions among the nearest-neighbor J_1 , the next nearest-neighbor J_2 , and the further interaction J_d across the hexagon within the kagome network, and a formation of unusual magnetic state is expected including the spin liquid state. We observed the magnetic transition at 7.2 K and demonstrated that the low temperature heat capacity of Ca-Kapellasite was reproduced by assuming a two-dimensional spin-wave component and a T -linear term. The observed T -linear term of this insulating compound suggests the existence of an unusual quasi-particle excitation below the magnetic transition. This fact apparently reveal the unconventionality of the ground state of this $S = 1/2$ kagome antiferromagnet.

Keywords: frustration, quantum spin liquid, kagome, kapellasite, heat capacity

1. はじめに

フラストレーションとは心理学から来た言葉で、辞書によれば「欲求が何らかの障害によって阻止され、満足されない状態にある事」という意味を持っている。現代物理学で市民権を獲得した幾何学的フラストレーションは、正三角形の頂点にあるスピン間に反強磁性相互作用が働く場合、全てのスピン間相互作用エネルギーを満足するスピン配置をとることができない状況、辞書に従って言い換えれば「隣あったスピンには互いに逆方向を向きたい欲求があるにも関わらず、三角形という幾何学が障害となって、それが満たされない状況」を意味する。

フラストレーションはたった一つの三角形と反強磁性的に相互作用する三つのスピンを準備すれば必然的に生じる極めてシンプルな問題設定である。それにもかかわらず我々はそのような単純なモデルを前にたちどころに頭を抱えてしまうだろう。しかし、自然はこの問題に対し創造性

豊かな答えを与えてくれる。時に、三方一両損の 120° スピン構造の形成や部分的な無秩序スピンサイトの発現によるエントロピックなエネルギー利得の獲得、軌道や格子など他自由度の助太刀による秩序の形成、液体のようにドロドロとした状態の実現など思いも寄らない多様性を我々の目の前に提示するのである。三角形を基本構造とする三角格子やカゴメネットワーク上で生じるスピン系の不思議な振る舞いは今なお多くの研究者を魅了し、物性物理学の中心であり続けている。

筆者はこれまで遷移金属酸化物や金属間化合物などの新物質開発を行い、強相関電子系に内在する電荷・スピン・軌道の織りなす多体現象の解明に挑んできた。中でもフラストレート磁性体の量子スピン液体状態の実現と解明を目指して研究を行い、幸運にも金属的伝導性を有する三角格子反強磁性体 Ag_2MO_2 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$),¹⁻⁵⁾ 量子カゴメ反強磁性体 Volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^{6,7)} や Vesignite ($\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$)^{8,9)} などの物質合成に成功し、部分無秩序

状態の形成やスピン格子結合による自発的格子歪みを伴う磁気秩序、軌道スイッチングによるフラストレーションの解消など様々な現象の発見と解明に携わることができた。学生時代にフラストレート磁性の華々しい現象を目の当たりにし、アカデミックにキャリアを注ぐことを決めたのは記憶に新しい。

本解説では、一般的なフラストレーションの背景から始め、カゴメ磁性体の基礎、カゴメ反強磁性体のモデル物質を紹介した上で、反強磁性的な最近接相互作用 J_1 と 3 次近接相互作用 J_3 、強磁性的な次近接相互作用 J_2 が競合する $S = 1/2$ 量子カゴメ反強磁性体 Ca-Kapellasite ($\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$) の単結晶育成、構造的特徴、磁気特性、熱測定の結果について概観し、本物質で観測された磁気秩序状態におけるスピン波動励起と共存する特異な磁気励起について解説する。本記事を通して、カゴメ反強磁性体の面白さや熱測定の果たす役割に少しでも興味を持ってもらえたら筆者にとって望外の喜びである。

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は三角形の頂点に配置したスピン間に反強磁性相互作用が働く場合、必然的に生じる相互作用の競合である。まず、Fig.1(a),(b)に示したように、反強磁性的に相関する Ising スピンを正方形と正三角形の頂点に配置した状況を考える。正方形の場合は、隣り合うスピンの向きが互いに逆向きを向くことで、相互作用エネルギーを最も得する配置をとることができる。一方、正三角形上のスピンの場合は三角形の幾何学的要因のために全ての反強磁性相互作用エネルギーを最も得する配置をとることが

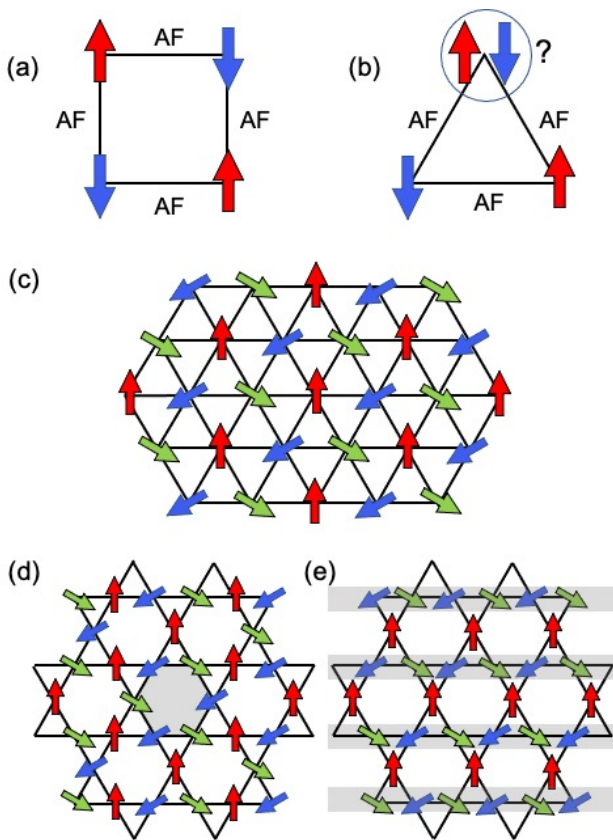


Fig.1 (a), (b) Square and triangular units with antiferromagnetic interaction. (c) 120° spin structure on the triangular lattice. (d) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ type and (e) $q = 0$ type 120° spin structure on the kagome network. Spins on the shade are responsible for the weathervane and line defect mode.

できず、スピン系はフラストレートする。フラストレート磁性体の特徴の一つは基底状態のマクロな縮退にあり、単一の正三角形上の反強磁性 Ising スピン系においても、3つの 2up-1down 配置と 3つの 2down-1up の計 6 重の状態が縮退する。

三角形を辺共有、稜共有し 2 次元系に拡張した三角格子やカゴメネットワークでは基底状態の縮重度は巨視的になることが知られており、Wannier は N スピン系の古典三角格子 Ising 反強磁性体の基底状態の縮重度を $\exp(0.323N)$ と計算している。¹⁰⁾ このことは、絶対零度でも有限のエントロピー (残留エントロピー) $S \sim 0.323Nk_B$ が残ることを意味している。古典カゴメ Ising 反強磁性体ではさらに大きな縮重が存在し、残留エントロピーは $S \sim 0.502Nk_B$ と見積もられている。¹¹⁾ これらは、それぞれ全エントロピーの約 47%、72%にも達するものである。フラストレート磁性体は、低温まで解放されず残存するエントロピーを駆動力として、特異な揺らぎの発現や通常の磁性体には見られない磁気秩序相の実現などの新しい物理を探索する興味深い舞台である。

Table 1 Classification of various theoretical models of spin liquid state (cited from ref 15 & 16).

	秩序変数	ギャップの有無	励起
反強磁性 AF	Staggered moment	gapless	magnon
Valence bond solid	$S=0$ Dimer correlation	gapped χ activation-type C activation-type	Confined spinon
RVB type I	Non	gapped χ activation-type C activation-type	Deconfined spinon
RVB type II	Non	$S=0$ gapless, $S=1$ gapped χ activation-type C finite	Deconfined spinon $T=0$ residual entropy
Spinon Fermi surface	Non	Gapless χ finite $C = \gamma T$?	Deconfined spinon+gauge field
Spinon Dirac cone	Non	Gapless(Diracpoint) $\chi \propto T^2$? $C = \gamma T^2$?	Deconfined spinon+gauge field

3. カゴメ反強磁性体のスピン液体

三角、カゴメ Ising スピン反強磁性体の例で示したように、基底状態における縮重度はカゴメ反強磁性体の方が大きい。これは三角格子が正三角形の辺共有によって形成されているのに対し、カゴメは三角形が頂点共有したネットワークであることに由来する。例えば、連続自由度を持つ XY スピン系では、三角格子の 120° 構造は一つの三角形上のスピン配置を決めると隣り合った三角形上のスピン配置は自動的に決まる。したがって系全体のスピン配置がユニークに定まり縮退は存在しない。一方、カゴメの場合は一つの三角形上の 120° スピン構造を定めても、隣の三角形上の 120° スピン構造には 2通りの自由度があり、結果として 1.13471^N の巨視的縮退が残ることが知られている。¹²⁾ さらに Heisenberg スピンカゴメ反強磁性体では、Fig.1(d),(e)に示すように $q = 0$ や $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型 120° 構造において局所的なスピンの回転自由度が生じるため (line defect mode, weathervane mode)、さらに多くの縮退が生じることになる。¹³⁾ ここまでは、古典スピン系を念頭にカゴメ反強磁性体の基底状態に残る巨視的な縮退について議論してきたが、量子スピン系ではフラストレーションと量子揺らぎの協奏により、

量子スピン液体に代表される興味深い磁性を示すことが知られている。

P. W. Anderson は 1973 年に三角格子反強磁性体をモデルに磁気基底状態における量子性の影響を調べ、反強磁性磁気秩序に代わる基底状態として Resonating-Valence-Bond 状態 (RVB 状態) を提案した。¹⁴⁾ RVB 状態では、非磁性のスピンスングレットが格子を埋め尽くすのであるが、そのような無数のシングレットスピンの空間的配置が量子力学的に重なり合って基底状態を形成する (Fig.2)。異なる見方では、非磁性のシングレットスピンの対が時々刻々と対の相手を組み変えている一種の共鳴状態であるとみなすことができる。そこにはもはや縮退は存在しないが、その背景にはカゴメ反強磁性体に存在するマクロな縮退があることは明白であろう。RVB モデルは強く関連する 2 次元のフラストレート磁性体において、長距離磁気秩序ではない状態が基底状態として実現する可能性を示した点で重要である。また、RVB 状態は量子性に支えられたエンタングルなスピン液体 (量子スピン液体) の一種として、現在も注目を集めている。

これまで、量子スピン液体を記述する様々な理論モデルが提案されてきた。Table 1 に小形によって詳しくまとめられたモデルとその特徴を示す。^{15,16)} 個々のモデルの説明は割愛するが、大きくは磁気励起スペクトルにおけるギャップの有無で理論モデルを大別できる。理論研究の状況は現在なお混沌としているが、磁気励起を実験的に検出しスペクトルのギャップの有無を判断することがスピン液体状態の姿を明らかにする一つの鍵となろう。

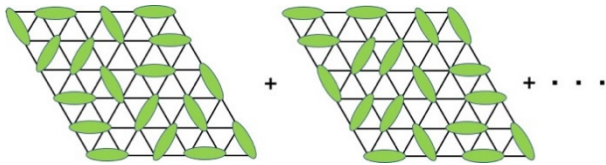


Fig.2 The resonating-valence-bond (RVB) state on the triangular lattice. The eclipse in the figure represents the spin singlet pair.

近年、Kitaev スピン液体が大きな注目を集めており理論・実験ともに盛んに研究が行われている。¹⁷⁾ Kitaev 模型の最も重要な点は基底状態が厳密に求められることであり、スピン液体の実現が理論的に保証されている。このことは、量子カゴメ反強磁性体では負符号問題のために量子モンテカルロ法を適用出来ず、系統的な研究が困難であったことと対照的である。厳密解が得られないことは時に理論的理解を阻むが、一方で実験的な研究の重要性がより高まるとも考えられる。多彩な物質に対して相補的なマルチプローブや極限環境で実験を行うことで、量子カゴメ反強磁性体におけるスピン液体の姿をあぶり出すことができるだろう。

4. いくつかの量子カゴメ反強磁性体のモデル

ここでは量子カゴメ反強磁性体の物質例について幾つか簡単に紹介したい。近年の量子カゴメ反強磁性体研究の嚆矢となり、現在でも最も盛んに研究されているのは銅鈹物として知られていた Herbertsmithite ($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) であろう。¹⁸⁾ Herbertsmithite は $S = 1/2$ を持つ Cu^{2+} イオンがカゴメネットワークを形成する。 $J = 170 \text{ K}$ 程度の強い反強磁性相互作用にも関わらず、少なくとも 50 mK まで磁気秩序は観測されていない。熱容量における T -linear 項の観測、¹⁹⁾ 中性子非弾性散乱で観測された連続励起は本物質がギャッ

プレスのスピン液体を実現することを示唆しているが、²⁰⁾ 一方で NMR では 10 K 程度のギャップの観測が報告されており、²¹⁾ 全貌はまだ明らかになっていない。そのような困難の一つは試料に内在する乱れであり、磁性 Cu^{2+} イオンと非磁性 Zn^{2+} イオンのイオン半径が近い原子サイトに乱れが存在することが明らかになっている。Volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は歪みを伴う量子カゴメとして盛んに研究され量子スピン液体的な振舞いが観測されていたが、^{6,7,22)} 試料品質の向上と研究の進展により最近では結合トライマーがより適切な磁気モデルであると指摘されている。²³⁾ Vesignite ($\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$) は歪みの (ほぼ) ない量子カゴメのモデル物質であるが、Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用の影響のため 9 K で反強磁性秩序を示す。^{8,9,24)} 一方、 Ti^{3+} イオンが $S = 1/2$ を担う $\text{Rb}_2\text{NaTi}_3\text{F}_{12} / \text{Cs}_2\text{NaTi}_3\text{F}_{12} / \text{Cs}_2\text{KTi}_3\text{F}_{12}$ は構造歪みを伴っており完全なカゴメモデルからは外れるが、乱れた基底状態の実現が指摘されており興味深い。²⁵⁾ Herbertsmithite の報告をきっかけに様々な新物質開発が行われてきたが、量子スピン液体の実現例はほとんどないのが現状である。それは、現実物質には試料の品質、DM 相互作用の影響、格子歪み、乱れなど量子スピン液体の実現を阻む多くの要因が存在するからである。

5. カペラサイト型量子カゴメ反強磁性体

近年、Herbertsmithite の構造多形であり $A^{2+}\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ($A^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) の組成を持つ Kapellasite 型化合物が新たな量子カゴメ反強磁性体のモデルとして提案された。²⁶⁾ Fig.3 に示したように、Kapellasite 型カゴメ構造は磁性 Cu^{2+} イオンがカゴメを形成し、カゴメヘキサゴンの中心に非磁性の A^{2+} イオンが位置する 2 次元構造である。最も重要なのは、ヘキサゴンの中心にある非磁性イオンの軌道を介した超交換相互作用が働くため、ヘキサゴンをまたぐ方向の次近接相互作用 J_2 、三次近接相互作用 J_d が最近接相互作用 J_1 に対して比較的大きな値をとることである。このことは、一般のカゴメ構造と異なる Kapellasite 型カゴメ反強磁性体の最も大きな特徴である。

このような J_1, J_2, J_d の相互作用の競合はカゴメ反強磁性体の基底状態に大きな影響をもたらす。Fig.4 は J_1 - J_2 - J_d カゴメ磁性体に対して計算された基底状態の古典磁気相図である。²⁷⁾ 系に内在する J_1, J_2, J_d の競合により、古典系であっても通常の磁性体では現れない Cuboc1 や Cuboc2 構造といった特異な磁気状態が実現する。通常のカゴメ磁性体では反強磁性的な最近接相互作用を有する系が主に注目さ

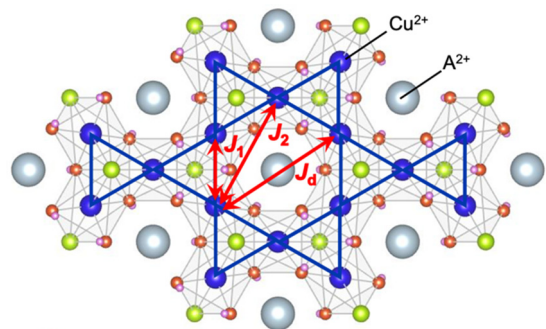


Fig.3 Schematic illustration of the Kapellasite type kagome structure. The non-magnetic ion locates at the center of the kagome hexagon. Relatively large magnetic interactions of J_2 and J_d are mediated by the superexchange interaction via the non-magnetic ion's orbital.

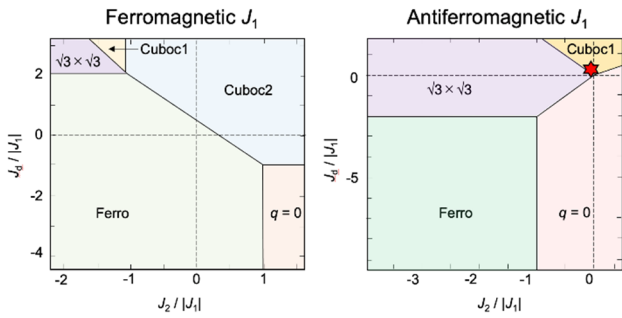


Fig.4 Calculated classical phase diagram of J_1 - J_2 - J_d kagome magnet with nearest neighbor ferromagnetic and antiferromagnetic interaction at $T = 0$.²⁷⁾ Red star in the right panel indicates the magnetic interactions of Ca-kapellasilite estimated from the high temperature series expansion³⁴⁾.

れるが、Kapellasilite 系では強磁性的な最近接相互作用を有する系であっても、 J_1, J_2, J_d の競合により系は強くフラストレートする。特に、量子スピン系ではエネルギーが拮抗する相境界において量子揺らぎが協奏的に働くことによりギャップレスカイラルスピン液体やギャップドカイラルスピン液体、U(1)スピン液体などの多彩なスピン液体が実現することが予想されており、²⁸⁾ フラストレート磁性の一つの興味となっている。

A サイトが Zn の Zn-Kapellasilite ではこれまで興味深い実験結果が得られている。Zn-Kapellasilite は磁気相互作用 (J_1, J_2, J_d) = (-12 K, -4 K, 15.6 K) を有するフラストレート磁性体であり、最近接磁気相互作用は強磁性的である。50 mK まで長距離磁気秩序を示さず、中性子非弾性散乱の結果は Cuboc2 構造の短距離相関を有したスピン液体の実現を示唆している。²⁹⁾ この結果は、カペラサイト型カゴメ磁性体がスピン液体をはじめとした興味深いフラストレート磁性を探索する非常に良いモデル物質であることを示している。一方、Herbertsmithite と同様に、磁性 Cu^{2+} イオンと非磁性 Zn^{2+} イオン間の原子サイト乱れが問題であり、実際に NMR 測定により 27% ほどの原子サイト乱れの存在が指摘されている。³⁰⁾ Kapellasilite 型カゴメ磁性体において、より本質的な磁性を明らかにするためには、原子サイト乱れを抑制する必要がある。乱れを抑制した Cd-Kapellasilite では、 $q=0$ の 120° 秩序を形成するが、強磁場中でマグノンの長周期結晶化によって磁化過程にメタ磁性が報告されていることは非常に興味深い。^{31,32)}

我々は、原子サイト乱れを抑制するため Zn^{2+} イオンをイオン半径が大きく異なる Ca^{2+} イオンに置換した磁性体 Ca-Kapellasilite³³⁾ を合成し、より本質的なカゴメ磁性体の基底状態の探索を目指して研究を行った。本解説では「反強磁性的」な最近接相互作用を有する Ca-Kapellasilite で観測された J_1, J_2, J_d の競合による特異な磁性について結晶構造、磁化、熱容量測定の結果を基に詳述する。

6. Ca カペラサイトの磁性

2016年に我々は Kapellasilite 構造を有する新しい量子カゴメ反強磁性体 Ca-Kapellasilite ($\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$) の合成に成功し、次いで温度勾配を利用した熱拡散水熱合成法により、**Fig.5** に示すような mm サイズの単結晶育成に初めて成功した。³⁴⁾ 単結晶構造解析から、基本構造は Zn-Kapellasilite と同じで、空間群は $P-3m1$ 、格子定数は $a = 6.629 \text{ \AA}$, $c = 5.756 \text{ \AA}$ であった。 Cu^{2+} イオンからなる三角形に歪みはない。特に重要なのは Ca^{2+} イオンと Cu^{2+} イオンのイオン半径が大きく異なることから ($r_{\text{Ca}} = 1 \text{ \AA} > r_{\text{Cu}} = 0.73 \text{ \AA}$),

Herbertsmithite や Zn-Kapellasilite で見られた原子サイトの固溶乱れを抑制できることであり、実際に回折実験から乱れないことが確かめられている。³⁴⁾ 一方で、Ca サイトには僅かにディスオーダーを含み、 c 軸方向に大きな熱振動をしている。これは、 Ca^{2+} イオンがカゴメヘキサゴンの中心に位置しており、上下に大きなスペースがあることに起因する。

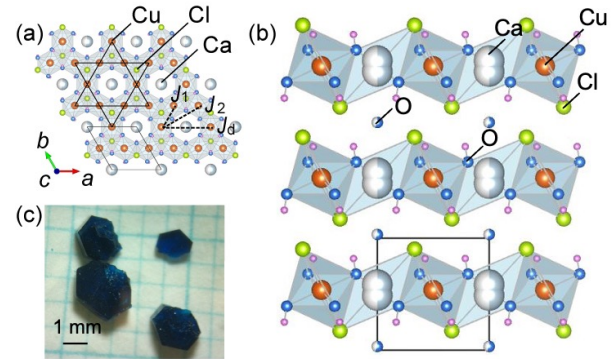


Fig.5 Crystal structure of Ca-Kapellasilite ($\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$) along (a) c - and (b) a -axes. (c) Picture of single crystals grown by temperature-gradient hydrothermal method. The maximum size of a crystal is 6 mm in diagonal length and 2 mm in thickness (cited by ref. 34).

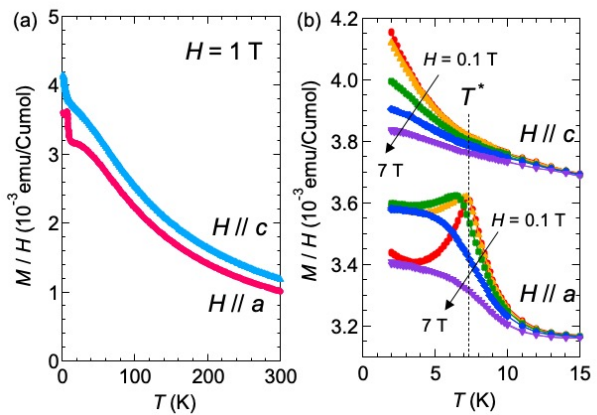


Fig.6 (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility of Ca-Kapellasilite measured at 1 T. (b) Magnetic susceptibility for $H \parallel c$ -axis and a -axis in magnetic fields of $H = 0.1, 1, 3, 5,$ and 7 T .

Fig.6 に Ca-Kapellasilite の磁化率の温度依存性を示した。磁化率は a 軸および c 軸方向ともに高温で Curie-Weiss 則に従い、Weiss 温度は c 軸方向が $\Theta_w = -63.7 \text{ K}$, a 軸方向が $\Theta_w = -56.5 \text{ K}$ であり、反強磁性的な相関が支配的であることを示している。9 次までの高温展開により、²⁷⁾ 三次近接までの磁気相互作用を見積もり、反強磁性的な $J_1 = 52.2 \text{ K}$, $J_d = 11.9 \text{ K}$, 強磁性的な $J_2 = -6.9 \text{ K}$ を得た。これらの磁気相互作用を用いると平均場的な関係から、 $\Theta_w = J_1 - J_2 - J_d/2 = -51.3 \text{ K}$ となり、これは Curie-Weiss フィッティングの結果とコンシステントである。

Kapellasilite 型カゴメ磁性体における相互作用は超交換相互作用に由来する。本系のカゴメ層は $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ 八面体の稜共有により形成されており、結晶場効果により Cu^{2+} の不対電子は $3d_{x^2-y^2}$ 軌道を占有する。結果として、最近接 Cu^{2+} イオン間には酸素の $2p$ 軌道を介する経路 $\text{Cu}(3d_{x^2-y^2})\text{-O}(2p)\text{-Cu}(3d_{x^2-y^2})$ を通し超交換相互作用が働く。一般に、超交換相互作用の強さと符合は磁性イオン-酸素-磁性イオン間の角度に強く依存し、Kapellasilite 型カゴメ磁性体では第一原理計算から $\angle \text{Cu-O-Cu}$ の角度が 108.5° を境に、それ以上の

角度では反強磁性相互作用, それ以下の角度では強磁性相互作用が働くことが明らかになっている。³⁵⁾ Ca-Kapellasite では $\angle\text{Cu-O-Cu} = 113.9^\circ$ で $J_1 = 52.2 \text{ K}$, Zn-kapellasite は 105.8° で $J_1 = -12.5 \text{ K}$, Mg-kapellasite は 104.9° で $J_1 = -21 \text{ K}$ であり第一原理計算の結果と整合する。最近 Ca-Kapellasite の構造モデルに対して行われた DFT 計算の結果は $(J_1, J_2, J_d) = (55 \text{ K}, 2.2 \text{ K}, -1.7 \text{ K})$ と J_2, J_d については差はあるものの J_1 については定量的にも実験と一致している。³⁶⁾

Fig.6(b)に低温部の振る舞いを拡大して示す。磁場を a 軸に平行に印加すると低磁場では $T^* = 7.2 \text{ K}$ に明瞭なカスプが観測された。3 T 程度まではカスプは磁場に対してあまり大きな変化を示さないが, 5 T 以上で消失した。これらの振る舞いは 7.2 K で何らかの磁気転移が生じていることを示している。一方, 磁場を c 軸に印加した場合, 最低温まで大きな変化は起こらず, 磁化率は単調に増大する。

Fig.7に 20 K 以下の熱容量の温度依存性の結果 (C/T vs T plot) を示す。³⁴⁾ C/T は 10 K 程度にブロードかつ弱いピークを示す。この温度は, ab 面内磁化率が急激に増加を示す温度に対応する。 $T^* = 7.2 \text{ K}$ には小さいながら明確なピークが存在し, このことは面内磁化率に観測されたカスプ状の異常が磁気相転移によるものであることを示している。Fig.7には 8 T までの磁場を c 軸に印加した熱容量の結果もあわせて示している。面内磁化率では磁場の印加とともにカスプの消失が観測されたが, 熱容量のピーク温度や強度は磁場の印加にほとんど影響を受けなかった。これは T^* での磁気転移が 8 T までの磁場に対して安定であることを示している。

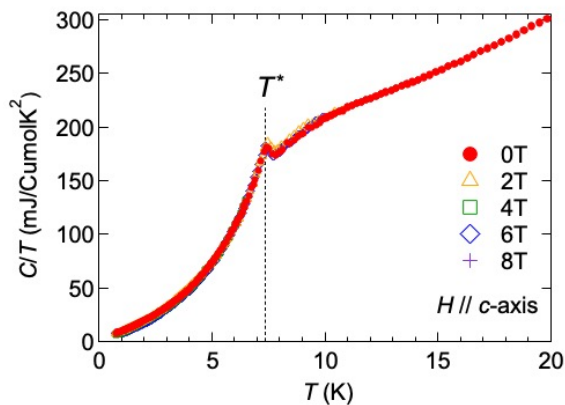


Fig.7 Temperature dependence of heat capacity of Ca-Kapellasite measured in several magnetic fields along c -axis.

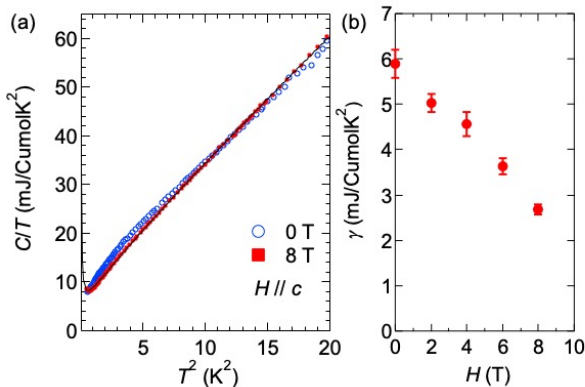


Fig.8 (a) C/T vs T^2 plot for $H = 0$ and 8 T data. (b) Magnetic field dependence of estimated T -linear term (γ). The black line in (a) represents the result of the fitting based on the equation (1).

Fig.8は 0 T と 8 T での C/T vs T^2 プロットの結果を示したものである。どちらの磁場下のデータでも C/T は $T = 0$ において有限の値をとるように見え, 高温部を直線で外挿することにより, $10 \text{ mJ Cumol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 程度の T -linear 項の存在が示唆された。この事実は Ca-Kapellasite の基底状態における熱励起がギャップレスであることを示している。 T -linear 項の大きさをより正確に見積もるために, 低温で熱容量に寄与する成分を考えなくてはならない。特に, 8 T の熱容量では最低温に僅かなアップターンが観測されており, このことは核スピンの超微細構造に起因した Schottky 成分が存在し, 磁場中で特に顕著に現れたものと考えられる。したがって, 実際の T -linear 項は高温外挿から得られた値よりも小さくなると考えられる。我々は, 低温熱容量が(1)式に従うと考えて, 詳細な解析を行った。

$$C/T = \alpha T^3 + \beta T^2 + \epsilon T + \gamma \quad (1)$$

ここで, 右辺第一項は Schottky 的な核磁気熱容量の高温の裾部分, 第二項は格子熱容量, 第三項は 2 次元スピン波による熱容量, 第四項は T -linear 項である。(1)式に基づく熱容量の解析において, T -linear 項なしには低温熱容量を再現することは出来なかった。得られたパラメータは, $H = 0 \text{ T}$ で $\alpha = 0 \text{ mJ K Cumol}^{-1}$, $\beta = 2.23 \text{ mJ K Cumol}^{-1} \text{ K}^{-4}$, $\epsilon = 2.03 \text{ mJ Cumol}^{-1} \text{ K}^{-3}$, $\gamma = 5.91 \text{ mJ Cumol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $H = 8 \text{ T}$ で $\alpha = 0.92 \text{ mJ K Cumol}^{-1}$, $\beta = 2.23 \text{ mJ Cumol}^{-1} \text{ K}^{-4}$, $\epsilon = 2.95 \text{ mJ Cumol}^{-1} \text{ K}^{-3}$, $\gamma = 2.69 \text{ mJ Cumol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。 $H = 0 \text{ T}$ での核熱容量の寄与は無視できる一方, 8 T では僅かではあるものの有限の値をとった。0-8 T までの各測定磁場で同様の解析を行い, T -linear 項の磁場依存性を得た (Fig.8(b))。この結果は, T -linear 項が磁場とともに減少することを示している。

絶縁体の熱容量における T -linear 項の存在はスピン液体の実現を示唆するものであり, これまでスピン液体候補物質である有機三角格子反強磁性体 κ -(BEDT-TTF)₂ Cu(CN)₃ や EtMe₃ Sb[Pd(dmit)₂] での観測例が報告されている。^{37,38)} Ca-Kapellasite で観測された T -linear 項の存在はスピン液体との関連を期待させる。一方, Ca-Kapellasite では $T^* = 7.2 \text{ K}$ で磁気秩序が生じることが磁化, 熱容量に加えて, 共同研究として行った中性子回折実験³⁶⁾ や NMR 実験^{39,40)} でも確認されており, $q = 0$ のネガティブカイラル構造が実現することが明らかになっている。つまり, 最も重要な特徴はこの T -linear 項が T^* 以下の磁気秩序相で観測されたことであり, これは本物質の基底状態における磁気励起 (揺らぎ) の特異性を明確に示している。粉末および単結晶を用いて行われた NMR 測定の結果,^{39,40)} カゴメ面内の磁気励起は 2 次元スピン波励起で説明でき, 面直方向には熱容量測定で得られた T -linear 成分との関係が示唆される磁気揺らぎが存在することが明らかになった。その起源として $q = 0$ 秩序における line defect に起因するフラットバンドに弱い分散が生じた可能性が議論されている。このようなカゴメ反強磁性体における異方的な揺らぎの観測は極めて稀であり, Ca-Kapellasite の基底状態の特異性を如実に示している。

7. まとめ

本解説では Kapellasite 型カゴメ反強磁性体 Ca-Kapellasite (CaCu₃(OH)₆Cl₂·0.6H₂O) を例に幾何学的フラストレート磁性体の磁気特性, 熱特性について紹介した。Ca-Kapellasite で観測された特異な磁性は, Kapellasite 型構造に特徴的な最近接, 次近接, 三次近接の競合に由来するものであろう。実際に, Fig.4 の J_1 - J_2 - J_d 相図上に星印で示したように Ca-Kapellasite は $q = 0$ 構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造, Cuboc1 構造の 3 相が

競合する臨界領域に位置しており、さらに量子性が揺らぎを増大した結果実現したものであると考えられる。マクロには磁気基底状態の特異性は熱容量の T -linear 項に顕著に現れている。熱容量測定は全てのエンタルピー変化を反映するため時にその解析を困難にするが、一方で系の低エネルギー励起の特徴を詳らかにする強力な手法でもある。磁化測定や NMR など様々なプローブと併用することでフラストレート磁性体の基底状態をはじめ謎多き物性物理学の理解に今後も大きな役割を担い続けていくであろう。

謝 辞

本解説で紹介した Kapellasite 型カゴメ反強磁性体における熱容量測定は大阪大学大学院理学研究科の中澤康浩教授、山下智史助教のご協力のもとに行われました。また、磁化測定は大阪大学先端強磁場科学研究センターの萩原政幸教授、鳴海康雄准教授との共同研究として、NMR は北海道大学大学院理学研究院の井原慶彦講師との共同研究として、中性子散乱実験は CROSS の飯田一樹博士との共同研究として行ったものです。また、北海道大学の小田研教授、野口直彌氏、石井裕人氏には試料合成、基礎物性評価で大変お世話になりました。この場を借りて、心より感謝申し上げます。

文 献

- H. K. Yoshida, M. Matsuda, M. B. Stone, C. R. de la Cruz, T. Furubayashi, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, and M. Isobe, *Phys. Rev. Research* **2**, 043211/1-6 (2020).
- H. K. Yoshida, S. E. Dissanayake, A. D. Christianson, C. de la Cruz, Y.-Q. Cheng, S. Okamoto, K. Yamaura, M. Isobe, and M. Matsuda, *Phys. Rev. B* **102**, 024445/1-10 (2020).
- H. Yoshida and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 123703/1-4 (2011).
- H. Yoshida, S. Ahlert, M. Jansen, Y. Okamoto, J. Yamaura, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074719/1-8 (2008).
- H. Yoshida, Y. Muraoka, T. Soergel, M. Jansen, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **73**, 020408(R)/1-4 (2006).
- 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**, 043704/1-4 (2009).
- H. Yoshida, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G. J. Nilsen, and Z. Hiroi, *Nature Commun.* **3**, 860/1-5 (2012).
- Y. Okamoto, H. Yoshida, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033701/1-4 (2009).
- H. Yoshida, Y. Michiue, E. Takayama-Muromachi, and M. Isobe, *J. Mater. Chem.* **22**, 18793-18796 (2012).
- G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **79**, 357-364 (1950).
- K. Kano and S. Naya, *Prog. Theor. Phys.* **10**, 158-172 (1953).
- R. J. Baxter, *J. Math. Phys.* **11**, 784-789 (1970).
- J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth, and E. F. Shender, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 855-858, (1992).
- P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153-160 (1973).
- C. Lhuillier, and G. Misguich, *High Magnetic Fields*, Springer (2002).
- 小形正男, 日本物理学会誌 **69(3)**, 130-131 (2014).
- A. Kitaev, *Ann. Phys.* **321**, 2-111 (2006).
- M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **127(39)**, 13462-13463 (2005).
- J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J. -H. Chung, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107204/1-4 (2007).
- T.-H. Han, J.S. Helton, S. Chu, D.G. Nocera, J.A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y.S. Lee, *Nature* **492**, 406-410 (2012).
- M. Fu, T. Imai, T.-H. Han, and Y.S. Lee, *Science* **350**, 655-658 (2015).
- Z. Hiroi, M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3377-3384 (2001).
- O. Janson, S. Furukawa, T. Momoi, P. Sindzingre, J. Richter, and K. Held, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 037206/1-6 (2016).
- M. Yoshida, Y. Okamoto, M. Takigawa, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 013702/1-4 (2013).
- M. Goto, H. Ueda, C. Michioka, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **94**, 104432/1-10 (2016).
- R. H. Colman, C. Ritter, and A.S. Wills, *Chem. Mater.* **20**, 6897-6899 (2008).
- B. Bernu, C. Lhuillier, E. Kermarrec, F. Bert, P. Mendels, R. H. Colman, and A.S. Wills, *Phys. Rev. B* **87**, 155107/1-8 (2013).
- D. Boldrin, B. Fåk, M. Enderle, S. Bieri, J. Ollivier, S. Rols, P. Manuel, and A.S. Wills, *Phys. Rev. B* **91**, 220408(R)/1-5 (2015).
- B. Fåk, E. Kermarrec, L. Messio, B. Bernu, C. Lhuillier, F. Bert, P. Mendels, B. Koteswararao, F. Bouquet, J. Ollivier, A. D. Hillier, A. Amato, R.H. Colman, and A.S. Wills, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037208/1-5 (2012).
- E. Kermarrec, A. Zorko, F. Bert, R.H. Colman, B. Koteswararao, F. Bouquet, P. Bonville, A. Hillier, A. Amato, J. van Tol, A. Ozarowski, A.S. Wills, and P. Mendels, *Phys. Rev. B* **90**, 205103/1-13 (2014).
- R. Okuma, T. Yajima, D. Nishio-Hamane, T. Okubo, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **95**, 094427/1-8 (2017).
- R. Okuma, D. Nakamura, T. Okubo, A. Miyake, A. Matsuo, K. Kindo, M. Tokunaga, N. Kawashima, S. Takeyama, and Z. Hiroi, *Nature Communications* **10**, 1229/1-7 (2019).
- W. Sun, Y.-X. Hyang, Y. Pan, and J.-X. Mi, *Phys. Chem. Minerals* **43**, 127-136 (2016).
- H. Yoshida, N. Noguchi, Y. Matsushita, Y. Ishii, Y. Ihara, M. Oda, H. Okabe, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Takata, T. Kida, Y. Narumi, and M. Hagiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 033704/1-5 (2017).
- Y. Iqbal, H.O. Jeschke, J. Reuther, R. Valentí, I.I. Mazin, M. Greiter, and R. Thomale, *Phys. Rev. B* **92**, 220404(R)/1-6 (2015).
- K. Iida, H. K. Yoshida, A. Nakao, H.O. Jeschke, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, K. Munakata, Y. Inamura, N. Murai, M. Ishikado, R. Kumai, T. Okada, M. Oda, K. Kakurai, and M. Matsuda, *Phys. Rev. B* **101**, 220408(R)/1-6 (2020).
- S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nature Phys.* **4**, 459-462 (2008).
- S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, *Nature Commun.* **328**, 275/1-6 (2011).
- Y. Ihara, T. Sasaki, N. Noguchi, Y. Ishii, M. Oda, and H. Yoshida, *Phys. Rev. B* **96**, 180409(R)/1-5 (2017).
- Y. Ihara, H. Yoshida, K. Arashima, M. Hirata and T. Sasaki, *Phys. Rev. Research* **2**, 023269/1-5 (2020).



吉田 紘行
Hiroyuki Yoshida
E-mail: hyoshida@sci.hokudai.ac.jp