

氏名	飯塚 亮介
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記号番号	博理工甲第 1194 号
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 25 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	イッテルビウム絶縁体 YbMS_2 ($M = \text{K, Ag}$) における低次元磁性
論文審査委員	委員長 准教授 小坂 昌史 委員 教授 佐藤 一彦 委員 准教授 谷口 弘三 委員 准教授 本多善太郎

論文の内容の要旨

量子スピン系とは $S = 1/2$ の状態が実現する物質において、量子ゆらぎの効果が顕著に現れるものの総称である。特に、低次元性や幾何学的な磁気フラストレーションを有する格子系では、磁気秩序が抑制され、対称性の破れを伴わない特異な基底状態とその性質を反映した励起状態が一揃いとなって出現することがある。代表的な理論模型としては、一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖における Tomonaga-Luttinger 液体や、二次元三角格子系等のフラストレート格子系でその存在が予測されている量子スピン液体等が挙げられるが、現実の格子系では様々な要因が絡み合うため実際に発現する物性は複雑かつ多彩であり、現在でも理論と実験の双方から精力的に研究が行われている。

イッテルビウム化合物の中には、 Yb^{3+} ion が $J = 7/2$ という大きな磁気モーメントを持つにも関わらず、結晶場効果によって低温では基底状態となるクラマース二重項が有効的に量子スピン $S_{\text{eff}} = 1/2$ として振る舞う例が少数ではあるが存在する。量子スピン系としての振る舞いが報告された Yb 化合物は低キャリア系あるいは絶縁体に限られており、RKKY 相互作用による磁気秩序が抑制されることで、上記の結晶場効果による $S_{\text{eff}} = 1/2$ 状態と合わせて量子スピン系発現に適した舞台が成立している。本論文では、Yb 絶縁体を量子スピン系のフロンティアとして注目し、 YbMS_2 ($M = \text{K, Ag}$) の結晶合成に取り組み、新規量子スピン系の探索を目指した。

本論文は以下の構成からなる。

第 1 章では、希土類化合物が示す物性について基礎事項をまとめる。次いで量子スピン系の理論模型として一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖と量子スピン液体を取り上げ、これらのモデルに関係が深い物質例として Yb_4As_3 , YbAlO_3 , YbMgGaO_4 を紹介する。これらの報告例を踏まえて、Yb 絶縁体 YbMS_2 ($M = \text{K, Ag}$) が量子スピン系候補物質として有力な結晶構造を有していることを示す。

第 2 章では、試料合成及び実験方法について述べる。本研究では、KCl フラックスを用いた結晶合成法により世界で初めて YbKS_2 単結晶試料の育成に成功した。また、固相反応法を用いて YbAgS_2 の多結晶試料の合成に成功した。これらの試料に対して、MPMS を用いた磁化測定、熱緩和法による比熱測定を行った。さらに YbAgS_2 に対しては、J-PARC において中性子回折実験を行った。

第 3 章では、 YbKS_2 の実験結果について詳細に述べる。 YbKS_2 は、これまでに量子スピン液体候補物質

として報告されている YbMgGaO_4 が抱える結晶学的な問題点を克服し得る理想的な二次元三角格子を有する物質である。単結晶を用いた磁化測定と比熱測定により 0.4 K まで磁気秩序が存在しないことを示した。低温の帯磁率の解析から磁気相互作用の大きさは二次元三角格子の面内と面間でそれぞれ $J_{ab} = 3.2$ K, $J_c = 1.2$ K と見積もられた。これらの値よりも十分低温まで磁気秩序を生じないことから、 YbKS_2 は有力な量子スピン候補物質だといえる。さらに比熱において低温にブロードなダブルピーク構造を観測した。ピークトップの温度は $T_H = 2.7$ K, $T_L = 1.3$ K と J_{ab} , J_c に近い値をとり、それぞれが面内と面間の磁気相関に起因した比熱異常である可能性を示唆している。以上の結果は、二次元三角格子の幾何学的な磁気フラストレーションに起因する、磁気秩序とは本質的に異なる基底状態が実現していることを示すものである。

第 4 章では YbAgS_2 の実験結果について詳細に述べる。 YbAgS_2 は Yb^{3+} ion の一次元ジグザグ鎖による低次元磁性が期待できる Yb 絶縁体である。磁化測定と比熱測定から $T_N = 6.7$ K という Yb 化合物としてはかなり高い反強磁性転移温度を有する物質であることを明らかにした。中性子回折実験では磁気転移温度以下で非常に弱い磁気回折ピークが 1 つだけ観測され、これは磁気モーメント自体が非常に小さく、かつ長周期の磁気構造の実現を示唆するものである。さらに、帯磁率の温度依存性において T_N 直上の温度領域でブロードな異常を観測した。この振る舞いに対して、一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖モデルによる解析を行った。

第 5 章では本研究を通しての結論についてまとめる。

本研究は有望な量子スピン系の舞台でありながら報告例の少ない Yb 絶縁体に関して、新たに YbKS_2 、 YbAgS_2 という二つの量子スピン系を見出すことに成功し、研究の版図を広げた。 YbKS_2 において観測された比熱のダブルピークは、二次元三角格子の理論模型において出現する特徴的な振る舞いであり、理想的な二次元三角格子が実現している可能性を示唆している。二次元三角格子系では実験と理論の整合性について未だ活発に議論が続いており、 YbKS_2 は二次元三角格子系の理解を深める足掛かりとして重要な役割を果たすことが期待できる。 YbAgS_2 は RKKY 相互作用が抑制され超交換相互作用が主要となる Yb 絶縁体において、 $J \sim 6$ K という Yb 化合物としてはかなり大きな磁気相関が実現し得ることを示した最初の例であり、Yb 絶縁体において多彩な量子スピン系が発現する可能性を示した点で重要な成果といえる。本研究は、今後の量子スピン系の研究に資するものであり、Yb 絶縁体を念頭においた量子スピン系の物質探索の指針となることが期待できる。

論文の審査結果の要旨

量子スピン系とは $S = 1/2$ に代表される小さいスピン角運動量をもつ電子が各格子点に配置されたものであり、そこでは量子ゆらぎの効果が顕著に現れる。特に、低次元性や幾何学的な磁気フラストレーションを有する格子系では、磁気秩序が抑制され、対称性の破れを伴わない特異な基底状態とその性質を反映した励起状態が一揃いとなって出現することがある。代表的な理論モデルとしては、一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖における Tomonaga-Luttinger 液体や、二次元三角格子系等のフラストレート格子系でその存在が予測されている量子スピン液体等が挙げられる。しかしながら、現実の格子系では様々な要因が絡み合うため、実際に発現する物性は複雑かつ多彩であり、現在でも理論と実験の双方から精力的に研究が行われている。

イッテルビウム (Yb) 化合物の中には、結晶中の Yb^{3+} イオンが全角運動量 $J = 7/2$ という大きな磁気モーメントを持つにも関わらず、結晶場効果によって低温では結晶場基底状態のクラマース二重項が有効的に量子スピン $S_{\text{eff}} = 1/2$ として振る舞う例が少数ではあるが報告されている。また、これまでに量子スピン系の特徴的な振る舞いが報告された Yb 化合物は少数キャリア系あるいは絶縁体といった伝導特性のものに限られている。この事実は長距離磁気秩序の起源となる伝導電子を媒介とした RKKY 相互作用を抑える必要性を示している。本論文では、Yb 絶縁体を量子スピン系のフロンティアとして注目し、 YbMS_2 ($M = \text{K}, \text{Ag}$) の結晶合成に取り組み、新規量子スピン系の探索を目指した。本論文は全 5 章からなり、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、希土類化合物が示す物性について基礎事項をまとめる。次いで量子スピン系の理論モデルとして一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖と量子スピン液体を取り上げ、これらのモデルに関係が深い物質例として Yb_4As_3 , YbAlO_3 , YbMgGaO_4 を紹介する。これらの報告例を踏まえて、Yb 絶縁体 YbMS_2 ($M = \text{K}, \text{Ag}$) が量子スピン系候補物質として有力な結晶構造を有していることを示している。

第 2 章では、試料合成並びに実験方法について述べる。本研究では、KCl フラックスを用いた結晶合成法により世界で初めて YbKS_2 単結晶試料の育成に成功した。また、固相反応法を用いて YbAgS_2 の多結晶試料の合成に成功した。これらの試料に対して、SQUID 磁束計を用いた磁化測定、熱緩和法による比熱測定を行った。さらに YbAgS_2 に対しては、電子スピン共鳴実験と J-PARC 施設における中性子回折実験を行った。

第 3 章では、 YbKS_2 の実験結果について詳細に述べる。 YbKS_2 は、これまでに量子スピン液体候補物質として報告されている YbMgGaO_4 が抱える結晶学的な問題点を克服し得る理想的な二次元三角格子を有する物質である。単結晶を用いた磁化測定と比熱測定により 0.4 K まで磁気秩序が存在しないことを示した。低温の帯磁率の解析から磁気相互作用の大きさは二次元三角格子の面内と面間でそれぞれ $J_{ab} = 3.2$ K、 $J_c = 1.2$ K と見積もられた。これらの値よりも十分低温まで磁気秩序を生じないことから、 YbKS_2 は有力な量子スピン候補物質だといえる。さらに比熱において低温にブロードなダブルピーク構造を観測した。このようなダブルピーク構造は、二次元三角格子に対する種々の理論計算において予測されている共通の比熱異常であり、 YbKS_2 において理想的な二次元三角格子が形成されていることを示唆している。以上の結果は、二次元三角格子の幾何学的な磁気フラストレーションに起因する、磁気秩序とは本質的に異なる基底状態が実現している高い可能性を示すものである。

第 4 章では YbAgS_2 の実験結果について詳細に述べる。 YbAgS_2 は Yb^{3+} イオンの一次元ジグザグ鎖による低次元磁性が期待できる Yb 絶縁体である。磁化測定と比熱測定から $T_N = 6.7$ K という Yb 化合物としてはかなり高い反強磁性転移温度を有する物質であることを明らかにした。中性子回折実験では磁気転移温度以下で非常に弱い磁気回折ピークが 1 つだけ観測され、これは磁気モーメント自体が非常に小さく、かつ長

周期の磁気構造の形成を示唆するものである。さらに、帯磁率の温度依存性において、 T_N 直上の温度領域で $T = 7.6$ K に極大値を持つブロードピークを観測した。この振る舞いに対して、鎖内の磁気相互作用 J_{1D} に加えて、鎖間の磁気相互作用 J_{3D} を平均場近似で取り込んだ次元反強磁性鎖モデルを適用した。この解析を試みるにあたり、電子スピン共鳴実験を実施し、この温度領域で決定した g 因子の値 $g = 3.39$ を用いることでブロードピークの振る舞いが説明可能であることを示した。得られたパラメータは $J_{1D} = -5.78$ K、 $J_{3D} = -6.97$ K となり、このモデルにおけるブロードピークの極大値は $T_{\max} = 1.297|J_{1D}| = 7.49$ K で与えられる。これらの値を実験値と比較すると $T_{\max} \sim T$ 、 $|J_{3D}| \sim T_N$ となっており、ブロードピークと反強磁性秩序の発現がそれぞれ J_{1D} と J_{3D} の相互作用に起因する可能性を示している。以上の結果は、低温においてジグザグ鎖構造を反映した次元量子スピン系が実現していることを支持するものである。

第5章では本研究の結論についてまとめる。本研究は有望な量子スピン系の舞台でありながら報告例の少ない Yb 絶縁体に関して、新たに YbKS₂、YbAgS₂ という二つの量子スピン系を見出すことに成功し、その研究の版図を広げた。YbKS₂ において観測された比熱のダブルピークは、二次元三角格子の理論模型において出現する特徴的な振る舞いであり、理想的な量子スピン二次元三角格子が実現している可能性を示唆している。二次元三角格子系では実験と理論の整合性について未だ活発な議論が続いており、YbKS₂ は二次元三角格子系の理解を深める足掛かりとして重要な役割を果たすことが期待できる。YbAgS₂ は RKKY 相互作用が抑制され、超交換相互作用が主要な磁気相互作用と考えられる Yb 絶縁体において、大きな磁気相関が実現し得ることを示した最初の例である。本研究は、今後も多彩な量子スピン系の発見が Yb 絶縁体化合物を舞台として、十分に期待できることを示したものであり、さらなる物質探索の指針となる成果と位置付けることができる。