

# Kitaev スピン液体候補物質 $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ の NMR による研究

大学院理学研究科 高木 滋 (takagisg@m.tohoku.ac.jp)

## 1. Kitaev スピン液体と $\text{Ir}^{4+}$ 酸化物

局在スピン間に交換相互作用  $J$  があるにもかかわらず、 $|J|/k_B$  以下のはるか低温まで磁気秩序を示さないスピン系をスピン液体と呼ぶ。1973 年にかの有名な P. W. Anderson がその可能性を理論的に指摘したが[1]、当初は夢物語と考えられていた。ところが、物質科学の著しい発展に伴い丁度 2000 年頃から、磁気イオンが 2 次元の Kagome (カゴメ) 格子をつくる  $3d$  遷移金属化合物や、構

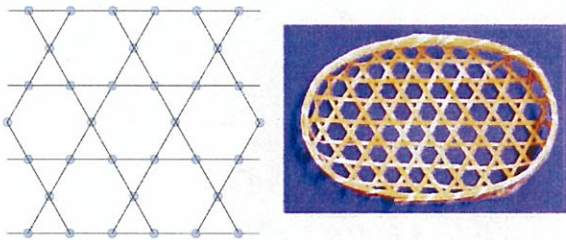


図1 2次元 Kagome 格子と名称の由来

成要素である分子が 2 次元の三角格子をつくる有機物系で、交換相互作用の大きさ  $|J|/k_B$  に比べてはるかに低い温度まで静的な磁気秩序が観測されない物質が、現実いくつか見出されてきた。スピン液体には量子効果が強いスピンの大きさ  $S=1/2$  が有利で、スピン系が強い量子揺らぎや何らかの frustration をもつことで実現する[2]。

新しいタイプのスピン液体系として Kitaev モデルがある[3]。Kitaev モデルは、 $S=1/2$  が 2 次元の honeycomb 格子を形成し、各スピンが 3 つの最隣接スピンと各々異なる Ising 型の相互作用をもつことで、系に強い量子揺らぎと frustration が生じる。Kitaev スピン系のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -2J \left( \sum_{\langle ij \rangle_x} S_i^x S_j^x + \sum_{\langle ij \rangle_y} S_i^y S_j^y + \sum_{\langle ij \rangle_z} S_i^z S_j^z \right) \quad (1)$$

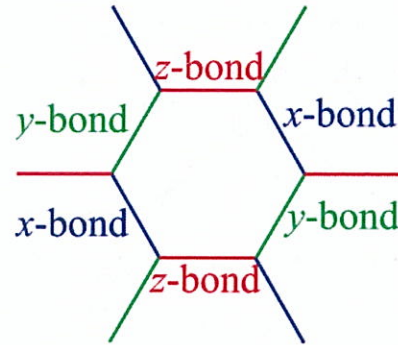


図2 Kitaev モデルの 3 種類の、最隣接スピン間結合

である。 $T=0$  まで対称性が破れず、相転移はないことが厳密に証明されている[3]。 $J>0$  の強磁性結合の場合を例にとれば、図 2 の honeycomb 格子の各格子点にあるスピンは、 $x$ -bond で結合する最隣接スピンからは  $x$  軸方向を向いて、 $y$ -bond で結合する最隣接スピンからは  $y$  軸方向を向いて、 $z$ -bond で結合する最隣接スピンからは  $z$  軸方向を向いて、それぞれ互いに揃うことを求められる。しかし、すべてのスピンのまったく同様の状況に置かれているため、スピン間には確かに交換相互作用があるものの、結局誰もどちらを向いたら安定な状態になるのかわからず、いくら温度を下げて、皆いつまでもあちらを向いたりこちらを向いたりとはふらふら揺らいでいる状態、つまりスピンの液体状態が実現するという訳である。

この Kitaev スピン系には、スピン励起が全エネルギー・スケールで分数化されて、2 つの異なるタイプの Majorana フェルミ粒子により記述されるという特徴もある[4]。それにもかかわらず実空間でのスピン相関は、最隣接対の、しかも bond 方向成分以外はすべてゼロであることが、これも厳密に証明されており[4]、三角格子や Kagome 格子の通常のスピン液体系で長距離に及ぶスピン相関がイメージされているのとは著しい対照を

なしている。

最近になって、ある種の  $\text{Ir}^{4+}$  酸化物で、Kitaev モデルが実際に実現し得ることが認識され[5]、Kitaev スピン液体候補物質の探索や詳細な物性の研究が盛んに行われている。Ir は  $5d$  遷移金属元素である。+4 価イオンである  $\text{Ir}^{4+}$  は外殻の電子配位が  $(5d)^5$  で、立方対称性の結晶場  $O_h$  下では、大きい結晶場分裂により  $t_{2g}$  状態に電子が 5 個詰まった  $(t_{2g})^5$  の low spin 配位となる。Ir は原子番号が大きくスピン・軌道相互作用が大きいので、スピンまで含めて 6 重縮退の  $t_{2g}$  状態は、スピン・

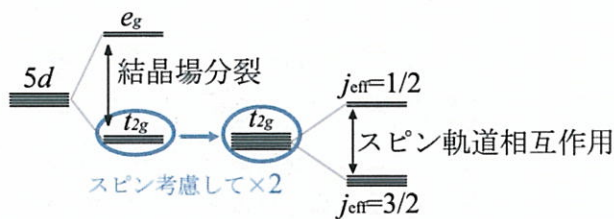


図3 スピン・軌道強結合の  $j_{\text{eff}}=1/2$  状態

軌道相互作用により  $j_{\text{eff}}=3/2$  (4 重縮退) と  $j_{\text{eff}}=1/2$  (2 重縮退) とに分裂する。5 個の  $5d$  電子は、エネルギーの低い  $j_{\text{eff}}=3/2$  状態に 4 個詰まり、 $j_{\text{eff}}=1/2$  状態は half-filled となる。この  $j_{\text{eff}}=1/2$  状態の 2 重項は、以下の式 (2) に示すように、

$$\begin{aligned} \left| j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}, j_{\text{eff},z} = +\frac{1}{2} \right\rangle &= +\frac{1}{\sqrt{3}} |xy\rangle |\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |yz\rangle |\downarrow\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}} |zx\rangle |\downarrow\rangle \\ \left| j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}, j_{\text{eff},z} = -\frac{1}{2} \right\rangle &= +\frac{1}{\sqrt{3}} |xy\rangle |\downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |yz\rangle |\uparrow\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}} |zx\rangle |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (2)$$

スピンと軌道が強く結合し絡み合った状態で、うまい状況下では隣接  $\text{Ir}^{4+}$  サイトとの移動積分  $t$  の大きさがかなり小さくなる。 $5d$  軌道は  $3d$  軌道に比べて空間的に広がっているため  $5d$  電子間のクーロン相互作用  $U$  があまり大きくなく、 $5d$  電子系は多くの場合いわゆる弱相関である。しかし、うまい局所的な原子配位を実現して  $|t|$  を小さくしてやれば、 $(5d)^5$  の  $\text{Ir}^{4+}$  酸化物は Mott 絶縁体となる。 $3d$  遷移金属化合物でお馴染みの、Hubbard model から  $|t| \ll U$  の強相関極限で Mott 絶縁体が導かれるのとまったく同様のお話であるが、得られる超交換相互作用が、 $3d$  遷移金属化合物で

はスピン  $S$  間の等方的な Heisenberg 型の交換相互作用であるのに対して、 $\text{Ir}^{4+}$  酸化物ではスピンと軌道が強く絡み合った  $j_{\text{eff}}$  間の交換相互作用であること、そしてこの交換相互作用が最隣接  $\text{Ir}^{4+}$  間の bond に強く依存する Ising 型になることが、大きく異なる点である。

Kitaev 物理の舞台としてまず注目されたのは、 $\text{Ir}^{4+}$  の酸化物  $\text{A}_2\text{IrO}_3$  ( $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$ ) である。 $\text{Ir}^{4+}$  は、最隣接  $\text{O}^{2-}$  によるほぼ立方対称性  $O_h$  の結晶場下であり、ほぼ完璧な honeycomb 格子をつくる。 $\text{O}^{2-}$  を介する 2 つの  $90^\circ$  パスで結ばれた最隣接  $\text{Ir}^{4+}$  間には、 $j_{\text{eff}}=3/2$  にホールをつくる状態を中間状態とすれば、Kitaev 型の強磁性的な超交換相互作用が導かれる。現実の系では、残念ながらこの他に Heisenberg 型の等方的な超交換相互作用や、 $O_h$  からの僅かな歪みを反映した非対角の超交換相互作用が無視できないため、状況はそれほど単純ではない。実際、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  は zig-zag 型の反強磁性磁気秩序を示すことが明らかになっている[7, 8]。 $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  には honeycomb の繋がり方が違う 3 つの異型があることがわかってきた。それらの中で  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  と同一構造の  $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$  は、honeycomb 格子を隣接 1 次元 zig-zag 鎖の集まりとして捉え直したときに、隣接 1 次元鎖で磁気モーメントの回転する向きが正反対で、かつ格子に対して incommensurate な周期の磁気秩序を示すことが明らかになってきている[9]。

本研究ノートの対象である  $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  は、最近 Todorova ら[10]によりその存在が報告された物質で、次頁の図 4 に示すような層状構造をとる。これは、3 元系酸化物ではよく知られているデラフォサイト型構造の  $\text{ABO}_2$  の B サイトを  $\text{Li}^+:\text{Ir}^{4+}=1:2$  で置換したものであり、 $\text{Li}^+$  と  $\text{Ir}^{4+}$  は 2 次元面内で規則超格子をつくり、 $\text{Ir}^{4+}$  は完璧な honeycomb 格子を形成する。 $\text{O}^{2-}$  による結晶場がほぼ  $O_h$  立方対称性であること、さらには巨視的な物性である帯磁率や比熱に磁気秩序の明確な兆候が見られないことから、Kitaev 系物理の新たな格好の舞台であると考えられる。

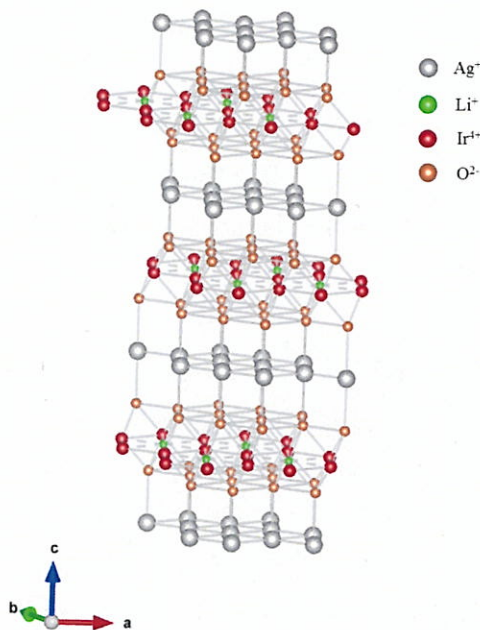


図4  $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  の結晶構造

## 2. 実験方法

実験に用いた  $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  は多結晶試料で、理学研究科物理学専攻巨視的量子物性グループの青山氏が作製したものである。まず固相反応法で、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{IrO}_2$  から  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  を作製する。次いで、 $(2\text{AgNO}_3 + \text{LiNO}_3)$  を溶媒とするイオン交換反応法で、 $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  の intercalant 層の Li のみを Ag で置換して  $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  とする。

$^7\text{Li}$  核 NMR は、我々のグループの home-made の NMR スペクトロメーターを用いて、パルス法で自由誘導減衰 (FID) もしくは spin echo 信号を観測し、NMR スペクトルと核スピン縦緩和率  $1/T_1$  を測定した。スペクトルは、7 T では磁場一定で 2-ch FT (Fourier 変換法) により測定し、共鳴 shift  $K$  を定めた。1 T では磁場掃引法を用い、スペクトル線幅の低温領域での温度変化から、内場すなわち秩序変数の温度変化を求めた。 $1/T_1$  は、飽和回復法により 1 T および 7 T で温度および磁場依存性を測定した。

## 3. 実験結果および解析

NMR の共鳴 shift  $K$  は、bulk の帯磁率とは異なり試料中の微量な不純物の影響を受けないため、系の intrinsic な帯磁率を反映する。磁場約 7 T で測定した共鳴 shift  $K$  の温度変化 (図 5) は、高温側での局在モーメントによる Curie-Weiss 的

な振舞から 80 K 付近でずれ始め、40 K 以下で  $\chi$  一定の振舞へと明確な cross over を示す。

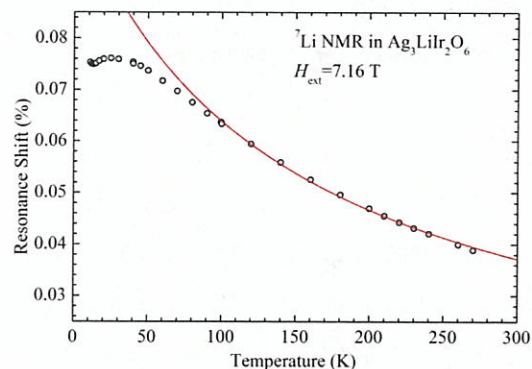


図5  $^7\text{Li}$  核 NMR の共鳴 shift  $K$  の温度変化

NMR スペクトル線幅は  $T_N = 10.5$  K 以下で急激に増大し、反強磁性秩序の発生を示す。1 T での NMR スペクトルの全  $1/n$  線幅 ( $n=2, 4, 8$ ) の温度依存性を (常磁性状態の線幅の低温側への外挿値を差し引き、かつ最低温度域での値で規格化して) 比較したものが図 6 である。内場の発生は静的な磁気秩序を意味しており、さらに  $n$  に依らない線幅の同様の温度変化は、これが秩序の order parameter の温度変化を表していることを意味する。

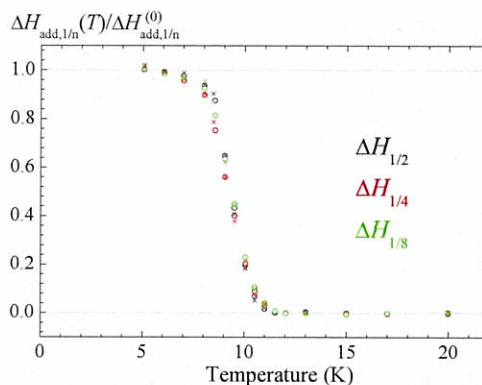


図6  $^7\text{Li}$  核 NMR スペクトル線幅の低温領域での相対温度変化

次頁の図 7 は、1 T と 7 T での核スピン縦緩和率  $1/T_1$  の温度変化である。 $1/T_1$  は常温から温度の降下とともに増大し、40 K 付近で broad なピークを示した後に減少する。 $1/T_1$  のピーク温度は、共鳴 shift  $K$ 、すなわち系の intrinsic な帯磁率の cross over 温度にほぼ対応する。 $1/T_1$  の 11 K 付近での増大は、磁気秩序に伴う弱い臨界発散で、

$T_N$ 以下では秩序に伴い急激に  $T_1$  が長くなる。

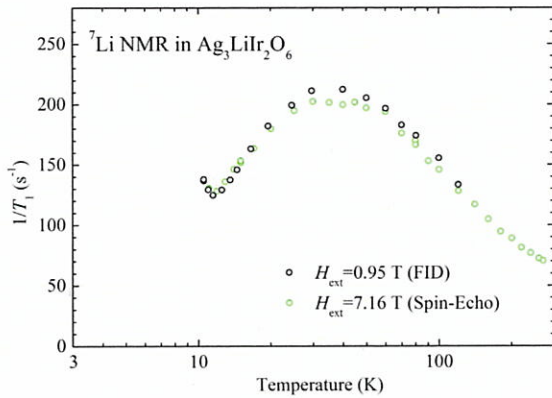


図7  ${}^7\text{Li}$ 核 NMR の  $1/T_1$  の温度変化

#### 4. 考察とまとめ

残念ながら、 ${}^7\text{Li}$ 核 NMR により  $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  は低温で磁気秩序を示すことが明らかになったが、この物質には、Kitaev 型の交換相互作用が重要であることを示唆する重要な特徴が幾つもある。

まず、この物質の比熱は 12 K 付近に非常に broad な peak を示すが、同一構造で非磁性の  $\text{Ag}_3\text{LiPt}_2\text{O}_6$  を参照系として Ir  $5d$  電子による磁気比熱を求め  $T_N$  での磁気エントロピー  $S_m$  を評価すると、 $j_{\text{eff}}=1/2$  の 2 重項から期待される  $R\ln 2$  の僅か 13% に過ぎないことがわかる。低温から  $T_N$  までのエントロピーの解放が少ないということは、逆に言えば高温から温度を下げてくると短距離のスピンの相関がどんどん発達してエントロピーをどんどん消費していくことを意味する。もちろんこのこと自体は、Kitaev 系に限らず frustration を内包する 1–2 次元性の強い磁性体で極く一般に見られる現象である。しかし磁気イオンが honeycomb 格子を組む 2 次元性の強い磁性体で、 $T_N$  での磁気エントロピーがここまで小さい物質は他にほとんどない。 $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  が「非常に深刻な」frustration を内在していることが伺われる。

NMR の  $1/T_1$  は、スピンあるいは広く磁気モーメントの揺らぎの低周波成分の強度に極めて敏感な物理量である。frustration のある磁性体で温度を下げて短距離のスピンの相関が発達していくとき、これがすんなり低温での長距離磁気秩序に繋がる場合には、スピン揺らぎが徐々に遅速化す

ることを反映して、 $1/T_1$  は温度を下げると  $T_N$  に向けて単調に増大していく。一方、短距離のスピンの相関の発達がスピン液体状態(あるいはその一歩手前の状態)の形成にすんなり繋がっていきそのような場合には、全体として非磁性的になるので、温度を下げると帯磁率も  $1/T_1$  もほぼ単調に減少していく。 $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  の  ${}^7\text{Li}$  核 NMR の  $1/T_1$  の振舞は、こうした意味からも単純ではない。Kitaev 系ではスピン励起が 2 つの Majorana フェルミ粒子に分数化され、各々が  $S_m=(R\ln 2)/2$  ずつを担うことが知られている。 $\text{Ag}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  で  $S_m=(R\ln 2)/2$  となるのは約 35 K であるので、 $1/T_1$  のおよそ 40 K を境とする特徴的振舞は、Kitaev 系での磁気励起の分数化と密接に関係している可能性が考えられる。更なる研究、理論的解析が必要である。

#### 謝辞

本研究は、理学研究科物理学専攻巨視的量子物性グループの青山拓也、大串研也、およびマイクロ物性物理グループの大澤博史、菊池武尊、Henrike Probst 各氏との共同研究です。比熱の実験・解析は、すべて青山氏により行われたものです。

#### 参考文献

- [1] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull., 8 (1973) 153.
- [2] L. Balents, Nature 464 (2010) 199.
- [3] A. Kitaev, Ann. Phys. 321 (2006) 2.
- [4] G. Baskaran, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 247201.
- [5] G. Jackeli and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett., 102 (2009) 017205.
- [6] 例えば、J. Chaloupka, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 097204.
- [7] X. Liu, *et al.*, Phys. Rev. B 83 (2011) 220403.
- [8] F. Ye, *et al.*, Phys. Rev. B 85 (2012) 180403.
- [9] S. C. Williams, *et al.*, Phys. Rev. B 93 (2016) 195158.
- [10] V. Todorova, *et al.*, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1112.