# 一度壊れて復活する反強磁性
## －元素置換による量子性の出現－

ケルン大学理論物理学研究所　　渡辺 義人
（元　東大新領域　有馬・徳永研究室　博士課程学生）

### はじめに

磁性材料を構成する磁性イオンの磁気モーメントは、多くの場合、身近に存在する磁石と同様の性質を示す。例えば、反強磁性秩序状態に強い外部磁場を印加すると反強磁性秩序が壊れるが、これは古典的な磁気モーメントが強制的に印加磁場方向を向くことで反強磁性相関が保てなくなったためである。一方で、$S$ = 1/2, 1 といった小さなスピン量子数の磁気モーメントを持つ系では、古典的な磁気モーメントから逸脱した振る舞いが観察されることがわかっており、このような量子磁性体における新奇な量子相や量子臨界現象の研究が盛んに行われている。

低温で印加磁場を変化させたときに発生する量子磁性体のボース・アインシュタイン凝縮(BEC)は、ボゾンであるスピン波励起が基底状態に量子凝縮する典型的な量子現象である。これまでの研究は主に、強い量子性が期待できる小さなスピン量子数の系に焦点が当てられており、実験と理論の両面から多くの知見が得られている[1]。$S > 1$ の量子スピン系では、各磁気モーメントが単一サイトレベルで多くの自由度(エネルギー準位)を持つため、より多彩な現象が期待できる。しかし、実際には古典的な磁気モーメントの性質が支配的であることが多い。その原因は、競合する相互作用が内部の詳細なエネルギー分裂を覆い隠してしまうためである。この競合する相互作用を抑制し、$S > 1$ の量子スピン系において新たな量子効果や現象を明らかにする方法が課題となっている。

### 研究手法

$S > 1$ のスピン系の磁気 BEC 現象の発現機構を明らかにするため、本研究[2]では擬二次元磁性体 $Ba_2CoGe_2O_7$ を対象とした。この物質では、磁性を担うコバルトイオン(Co, $S$ = 3/2)が正方格子上に配列している。Co の磁気モーメントには容易面型の単一イオン異方性が存在し、ゼロ磁場時には基底状態の二重項と励起状態の二重項にエネルギーが分裂する。磁気モーメント間には反強磁性相互作用が働き、6.7 K 以下で反強磁性秩序を示す。後に示すようにこの相互作用が強すぎるため、外部に対する応答は古典スピン系で予測されるものと類似しており、$S$ = 3/2 に固有の量子的な性質は見られない[3]。そこで、本研究では Co の一部を非磁性イオンの亜鉛イオン(Zn)で置き換える磁性イオン希釈を行った。これにより、Co−Co ボンドが減少し、系全体の有効的な相互作用が弱くなることで、Co スピンの異方性によるエネルギー分裂に由来する量子相転移現象の発現が期待される[図 1 (a, b)]。

まず、$S$ = 3/2 の系における磁気 BEC 現象を概観する。

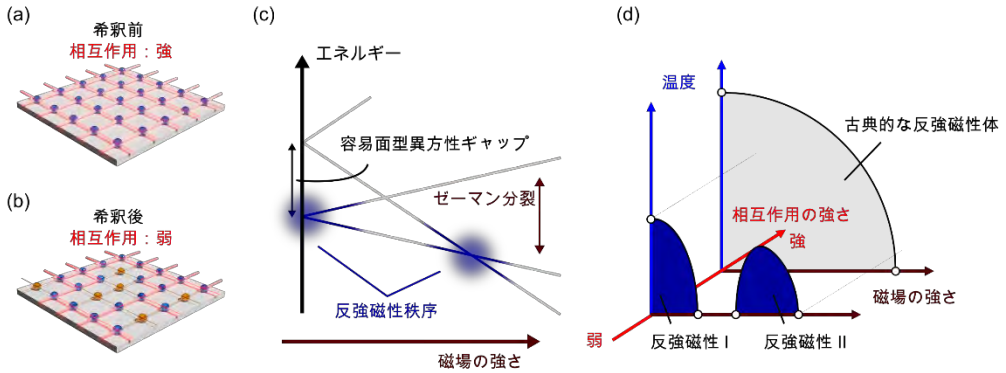


**図 1：磁性イオン希釈概念図（a、b）** 磁性イオンのコバルト(青)の一部を非磁性イオンの亜鉛(黄)で置き換えることにより、磁気秩序を安定化させている相互作用をしているボンド(赤)が減少し、系全体としての平均的な相互作用の大きさが減少する。**(c)** 容易面型異方性を持つ S=3/2 スピンの一軸磁場下エネルギー準位図。**(d)** 磁気相互作用変調に伴う温度磁場相図の発展概念図。

図 1　(c)に容易面型の異方性をもつ $S$ = 3/2 スピンの一軸方向に磁場を印加した際のエネルギー準位図を示す。ゼロ磁場では基底二重項が擬似的な $S$ = 1/2 スピンと見なされ、反強磁性秩序が形成される。$c$ 軸方向に磁場を印加すると、基底二重項がゼーマン分裂し、反強磁性状態が一度壊れる。しかし、さらに印加磁場を強くすると、励起二重項の片方と基底二重項の片方がエネルギー縮退する。この磁場近傍では縮退している二重項が再び $S$=1/2 の自由度として振る舞い、ゼロ磁場と似た反強磁性秩序が復活する。従って、$S$ = 3/2 スピンの容易面型異方性がある系に一軸方向に磁場を印加すると、図 1(d)の青色で示されるように、二つの反強磁性相とそれらを隔てる三つの BEC 型量子臨界点からなる特異な温度磁場相図が予想される。

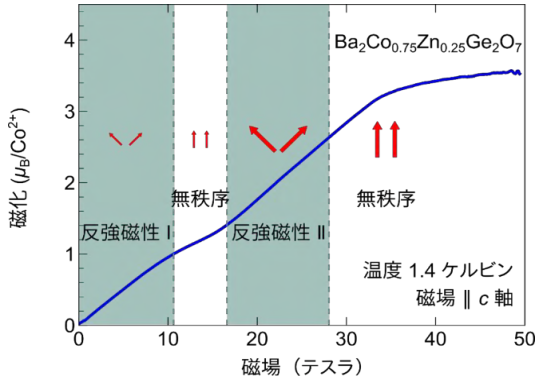


**図 2：$Ba_2Co_{0.75}Zn_{0.25}Ge_2O_7$ の磁化の磁場依存性**　赤い矢印は磁気モーメントが磁場方向にそろえられている様子を模式的に示している。15 テスラ付近で一度磁場方向に磁気モーメントがそろい磁気秩序が消失した後さらに強い磁場で再び反強磁性秩序が現れ、磁気モーメントが磁場からずれた方向を向く。30テスラ以上では再び磁気秩序が消失し、磁気モーメントは磁場方向を向く。

しかしながら、このシナリオは磁気モーメント間に働く相互作用が磁気モーメントの異方性に比べ十分小さい場合にのみ適用される。相互作用が大きくなると、反強磁性秩序が安定化する。図 1(d)では、それぞれのドームが大きくなるにつれて二つのドームが合流し、最終的には一つの特徴のない反強磁性ドーム(灰色)になる様子が模式的に示されている。この場合、磁気モーメントの離散的な準位が磁場下で発展していく様子は強すぎる磁気相互作用によって隠されてしまう。

次に実験結果に移る。本研究では、様々な亜鉛置換率の結晶を作製し、0.3 ケルビンまでの低温環境や、50 テスラのパルス磁場下での誘電率、磁化、磁歪などの性質を調査した。コバルトの 25%を亜鉛で置き換えた場合に、15 テスラ付近の磁場領域で飽和磁化のおよそ 1/3 の位置に磁化プラトーが観察された(図 2)。これは基底二重項のうちの片方に磁場によって完全に偏極した状態に対応する。言い換えれば、反強磁性秩序が磁場により破壊された量子常磁性状態が実現している。また、同じ磁場領域で、磁歪や誘電率にも異常な外部磁場応答が観察されることが明らかになった。さらに印加磁場を強くすると、磁化プラトーが終了し、30 テスラの飽和まで再び磁化が増加することが明らかになった。この振る舞いは $S$ = 3/2 で相互作用が弱い場合に期待される反強磁性→無秩序相→反強磁性→無秩序相の連続する相転移現象の描像と一致する。希釈により狙い通り相互作用が弱まった結果であると言える。

図 3 に温度磁場相図を示す。$Ba_2CoGe_2O_7$ では単一であった反強磁性ドームが、希釈量が 25%の時には二つの反強磁性ドームに分裂していることが分かる。ただし、この組成では二つのドームは 1.0 ケルビン以下で合流している。ドームの完全な分裂を実現するには、希釈量を増やし磁気相互作用を更に抑制することが有効であると考えられる。そこで、37.5%希釈した組成に対し追加で実験を行った結果、実際にドームの分裂がより顕著になることが確認できた。

最後に、パーコレーション転移という別の相転移を考慮する。希釈量 41%は正方格子のパーコレーション閾値として知られている。これ以上希釈すると、系の端から端まで繋がる Co サイトのクラスターが存在しなくなり、長距離秩序も全ての磁場領域で原理的に存在しなくなる。そのため、41%より小さい希釈量でドームの完全分裂が起こるかどうかは非自明な問題である。

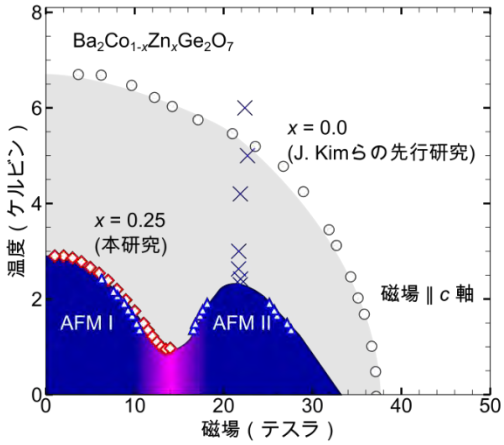


**図 3：希釈による温度磁場相図の発展**　相境界は誘電率の温度磁場依存性測定から精度良く決定された。

本研究では、中間磁場領域で系が有効的な$S$ = 1の系と見なされることに着目し、ドームの分裂可能性が系のパラメータに依存し、本系ではそれが可能なパラメータ領域にいることを示した。数値計算結果[4]からは、35%程度の希釈でドームの分裂が起こると予想される。このことは25%希釈ではドームが低温で合流していたが、37.5%希釈ではドームの分裂が顕著に見えていたことと矛盾しない。一方で、容易面型異方性の値が本系より弱い場合には、希釈量を増やしていってもドームが完全に分裂することなく自明なパーコレーション転移が生じる。つまり、希釈による磁気相互作用変調には適用限界が存在する。この知見は他の物質で同様の相互作用の制御を試みる際重要な参考となると考えられる。

## まとめと今後の展望

本研究では $S$ = 3/2 のスピン系において磁気 BEC 現象を明らかにするため、擬二次元磁性体 $Ba_2CoGe_2O_7$ を用いた。Co イオンを非磁性の Zn イオンで置き換えることで、相互作用が弱まり、BEC 型の量子相転移現象が観察された。また、希釈量 41%のパーコレーション閾値を考慮し、ドームの分裂可能性について検討した。

本研究で用いた磁性イオン希釈により相互作用を弱める方法は、他の物質探索にも応用が可能であることから、量子物性の基本的な理解の進展や量子技術の発展への貢献が期待できる。また、本物質は、理論的な合意が得られていないランダムネスのある物質における量子臨界現象の貴重な実験的検証の場を提供している。今後は、数値計算結果や、応力などの不規則性を伴わない制御方法で得られる実験結果との比較を通じて、これらの現象への理解が深化することが期待される。

## 謝辞

本研究成果は東京大学新領域創成科学研究科の厳正輝氏、水上雄太氏、橋本顕一郎氏、芝内孝禎氏、車地崇氏、徳永祐介氏、有馬孝久氏、東京大学物性研究所の三宅厚志氏、徳永将史氏、電気通信大学大学院情報理工学研究科の池田暁彦氏との共同研究で行われました。また、本研究は科学研究費補助金基盤研究[19H01835]、および新学術領域研究「量子液晶の物性科学」）領域代表：芝内孝禎教授）[JP19H05824、 JP19H05826]などの助成を受けて行われました。

[1] V. Zapf *et al*. Rev. Mod. Phys. **86**, 563 (2014).
[2] Y. Watanabe *et al*. Nat. Commun. **14**, 1260 (2023).
[3] J. Kim *et al*. Nat Commun. **5**, 4419 (2014).
[4] T. Roscilde *et al*. Phys. Rev. Lett. **99**, 047205 (2017).