

元素置換した MgTi_2O_4 におけるスピン液体的挙動

花咲徳亮(理学研究科物理学専攻)

熱力学第三法則は、絶対零度でエントロピーがゼロになっていく事を示唆している。しかし、物質の状態にフラストレーションがある場合、この法則に従わない状態がないのか長年興味をもたれてきた。例えば、氷では、水素配置のフラストレーションに起因する残留エントロピーの問題が長年研究されてきたし、最近では、フラストレート格子のスピン系において、極低温でもスピン自由度が失われないスピン液体状態が報告され、盛んに研究されている。

氷におけるアイスルールのような局所秩序をもち、量子スピンが物性に関与する物質として、我々はスピネル型チタン酸化物 MgTi_2O_4 に着目した。本物質は Ti サイトがパイロクロア格子を形成しており、 Ti^{3+} イオンには $S = 1/2$ の量子スピンがある。室温では立方晶相であるが、260 K で正方晶相へ構造相転移を起こす。また、同時に非磁性状態にもなる[1]。この正方晶相において Ti は 2 量体化し、スピン 1 重項状態になっている。パイロクロア格子の Ti 四面体の角には Ti が 4 個あるが、2 つの Ti は 2 量体化によって四面体の内側に変位する。一方、残りの 2 つの Ti はそれらを避けるため、四面体の外側へ変位する。この 2in-2out 型の Ti 変位の様子は、氷のアイスルールに対応させて考える事もできる。このアイスルールによってフラストレーションがあるように思われるかもしれないが、Ti 2 量体は、 c 軸方向にヘリカル状に整列してしまうため、バレンス・ボンドが結晶化した状態 (VBC 状態) になる[2]。せっかく Ti 変位がアイスルールを満たしていたのに、正方晶相へと対称性が下がる事でフラストレーションは失われてしまう。

そこで、この VBC 状態を融解させる事を目的として、我々は結晶の一部に欠陥を導入する事を試みた。具体的には、3 価の Ti の一部を 2 価の Mg に置換した試料 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ を作製した。なお、Mg 置換はホールドーピングの効果もあるが、絶縁体状態は保持されている事を注意しておきたい。

実験で得られた相図を Fig. 1 に示す[3]。横軸の x は Mg の置換量である。Ti サイトの一部を Mg に置換していくと転移温度は減少し、 $x = 0.02 \sim 0.06$ で不連続に零度に落ちた。わずか 2 % 程度の置換量で、260 K の転移温度をもっていた正方晶相が完全に消失し、立方晶相に戻った。興味深い事に、構造相転移が消失したにも関わらず、250 K 付近で磁化が減少する傾向は温存され、非磁性状態への転移はそのまま残っていた。この事から、Ti 2 量体の整列状態は崩されたが、Ti 2 量体やこれに伴うスピン 1 重項対は温存されていると考えられた。事実、EXAFS や中性子 PDF 解析を行って格子構造を局所的に調べてみると、Ti が 2 量体化する短距離秩序は $x = 0.25$ 付近まで残っている事が分かった[3]。

それでは、Ti 2 量体の短距離秩序が消失していく領域で、スピン状態はどのようなになっているのであろうか。これを調べるために、熱・エントロピー科学研究センターの中澤研究室で比熱を測定していただいた。Ti 2 量体の短距離秩序が消失していく $x = 0.25$ における実験結果を Fig. 2 に示す。 C/T の切片がゼロでないことから、極低温まで温度に比例する電子比熱の寄与がある事が分かる。電子比熱係数は約 $4 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ と見積もられたが、15 T までの磁場領域において、この電子比熱係数は磁場によって変化しなかった。この事から、スピングラスなどではなく、スピン自由度が低温まで保持されているスピン液体であると考えられる。さらに、磁化率と電子比熱係数から Wilson 比を求めたが、その値は 5 程度であった。これは、他のスピン液体物質で報告されている

Wilson 比に近い値である。

$x = 0.25$ 以外の領域では、電子比熱係数はゼロになってしまう。Ti 2 量体の相関長が長いため、Ti 変位が変化しない領域や Ti 変位がない領域では、スピン自由度が失われてしまうと考えられる。一方、 $x = 0.25$ 付近の領域では、Ti 2 量体の動的揺らぎが大きいと考えられ、スピン 1 重項の組み換えも頻繁に起こるため、スピンゆらぎも大きくなり、スピン液体状態になっていると思われる。

本研究の比熱測定は、熱・エントロピー科学研究センターの中澤康浩教授、山下智史助教との共同研究で行われています。ここに感謝いたします。

- [1] M. Isobe and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1848 (2002).
- [2] M. Schmidt, W. Ratcliff II, P. G. Radaelli, K. Refson, N. M. Harrison, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056402 (2004).
- [3] S. Torigoe, T. Hattori, K. Kodama, T. Honda, H. Sagayama, K. Ikeda, T. Otomo, H. Nitani, H. Abe, H. Murakawa, H. Sakai, and N. Hanasaki, *Phys. Rev. B* **98**, 134443 (2018).

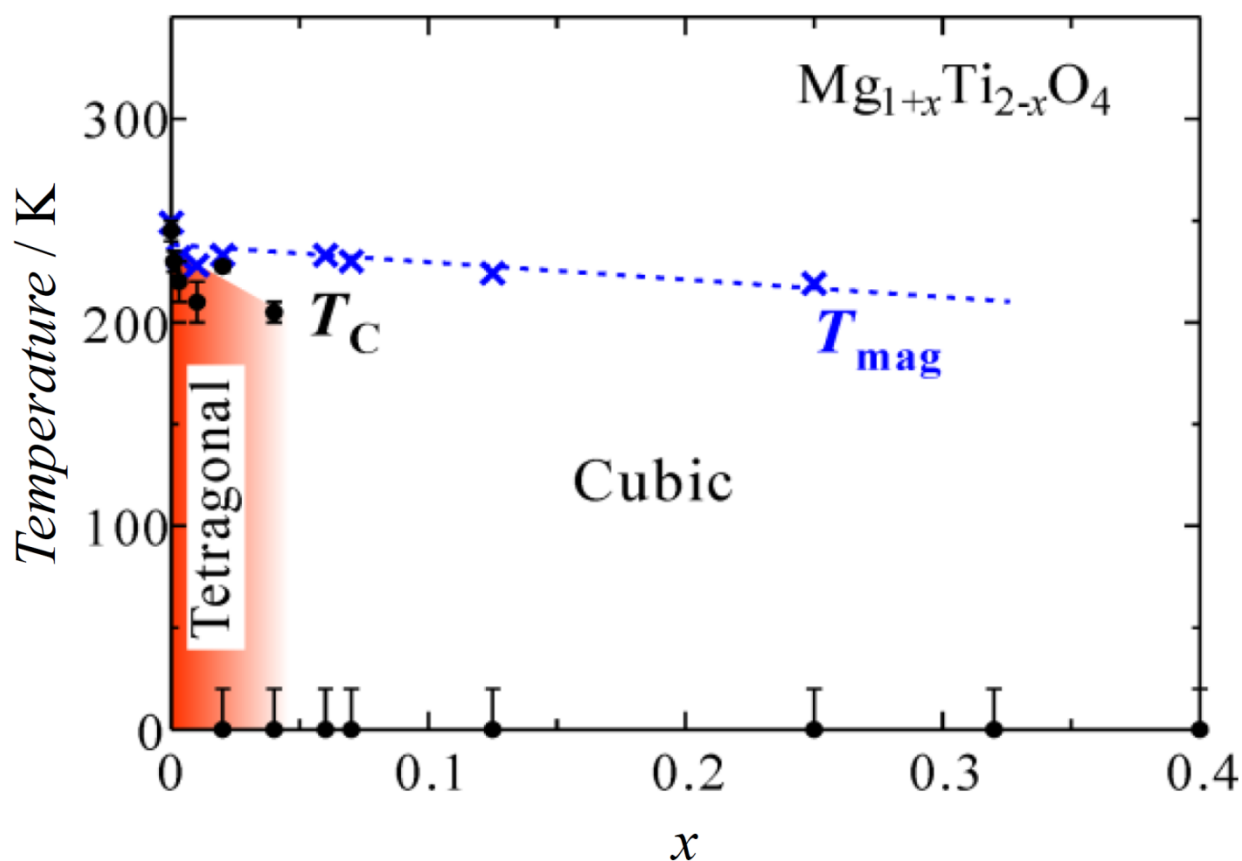


Fig. 1. $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ の相図. T_C は構造相転移温度, T_{mag} は磁化率が減少する温度である。

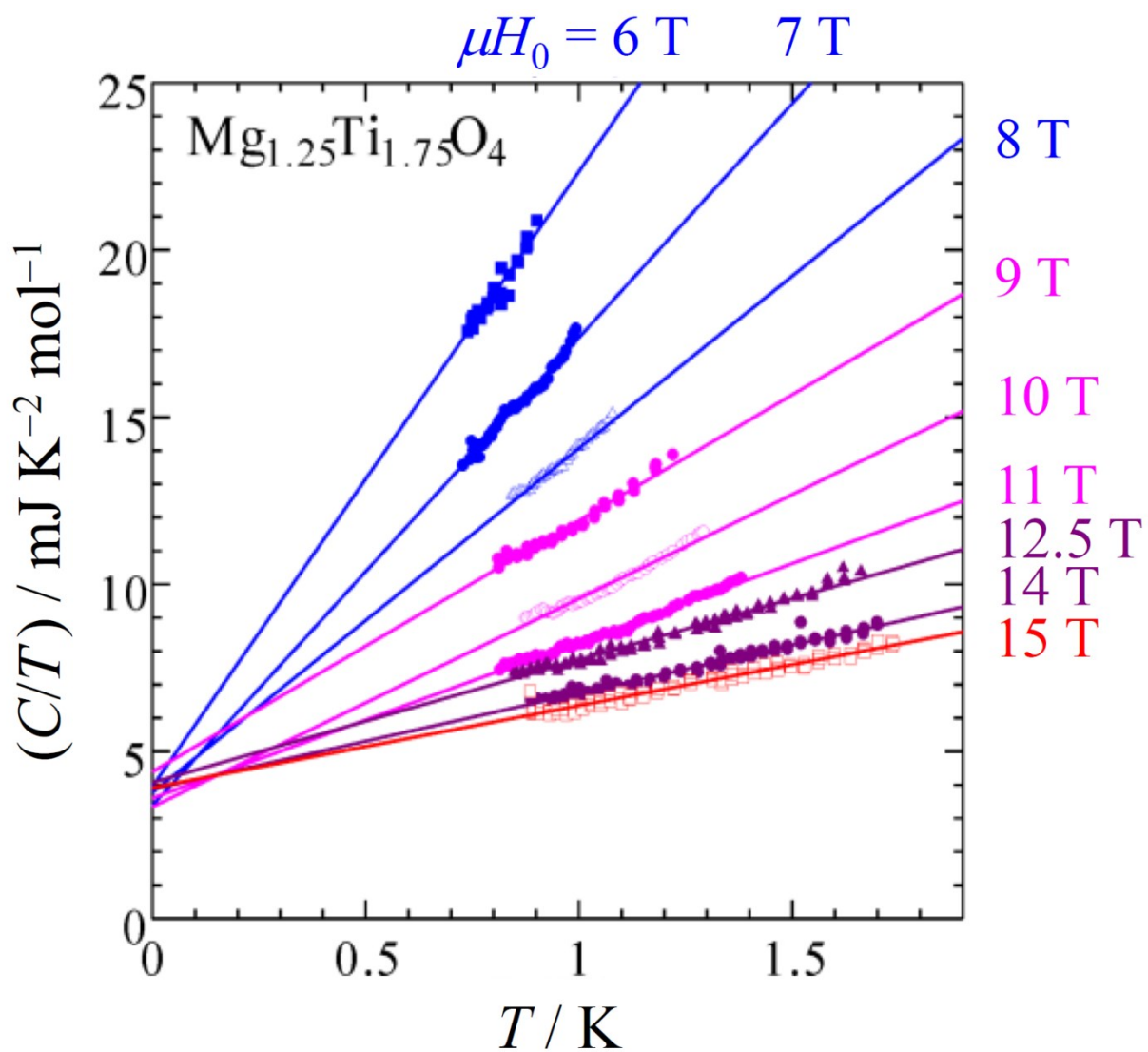


Fig. 2. $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ における比熱の温度依存性.