異なる磁気揺らぎのフラストレーションが生み出す新奇量子相の探索

中　島　正　道*

Exploration of Novel Quantum Phases Induced by Frustration of Magnetic Fluctuations

Masamichi NAKAJIMA*

In layered compounds, frustration between distinct types of magnetic fluctuations, which originate from different transition-metal layers, can give rise to novel quantum phenomena. One of the candidates is an enigmatic phase transition observed in $Sr_2VFeAsO_3$, which consists of alternate stacking of vanadium-oxide and iron-arsenide layers. In this work, we tried to grow single crystals of $Sr_2VFeAsO_3$ using a flux method. To investigate the ground state in the vanadium-oxide layer, we also synthesized polycrystalline $Sr_2VNiAsO_3$ with nonmagnetic nickel-arsenide layers. The temperature dependence of magnetic susceptibility shows an anomaly at ~155 K, indicative of a phase transition associated with the vanadium-oxide layer.

1．研究背景

磁気フラストレーションが内在する系は，しばしば特異な物性を示す．様々な状態のせめぎ合いにより安定な状態に落ち着くことができない状況がフラストレーションであり，磁性体においてエネルギーを最低にするようなスピン配列を取ることができない場合を，磁気フラストレーションと呼ぶ．この代表例は，結晶格子の幾何学的要因に起因する幾何学的フラストレーションである．三角形の頂点に上または下方向にしか向けないスピンを配置し，お互いに反強磁性的な相互作用が働くとした場合，安定な状態に落ち着くことはできない．このようなフラストレーションの存在は，量子スピン液体等の興味深い物性の起源となる．

鉄系超伝導体 $Sr_2VFeAsO_3$（図 1(a)）は，電気伝導を担う FeAs 層と絶縁体の Sr_2VO_3 層が交互に積層した結晶構造を取っており，構造変化も磁気秩序も伴わない正体不明の二次相転移を 150 K で示す[1]．この起源として，Ok らによって新しいタイプの磁気フラストレーションが提案されている[2]．図 1(b)のように，Fe はストライプ型反強磁性（一方向に強磁性的，90 度異なる方向に反強磁性的に並ぶスピン配列），V はネール型反強磁性（どちらの方向にも反強磁性的に並ぶスピン配列）になりたがると考えられており，各層でそれぞれに対応する磁気揺らぎが存在している．模式図では Fe サイトに局在スピンがあるように描かれているが，実際に存在しているのは遍歴電子によるストライプ型のスピン揺らぎである．V 層と Fe 層の間の相互作用を考慮すると，どちらの磁気秩序にもなりきれず，新奇な量子相が実現する可能性がある．層状化合物における，隣接する層での異なる磁気揺らぎ間のフラストレーションはこれまでになかった概念である．

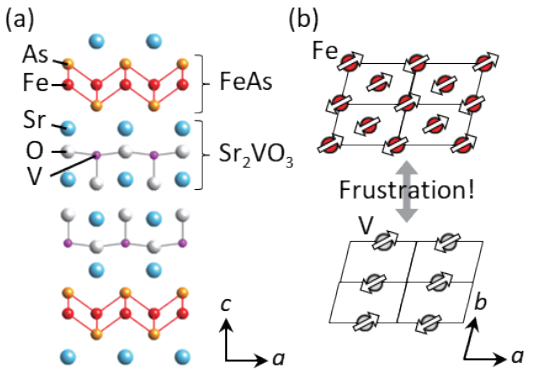

図 1（a）$Sr_2VFeAsO_3$ の結晶構造．（b）Fe 層とその下の V 層における安定な磁気秩序と，その間に働く磁気フラストレーションの模式図．

本研究の最終的な目標は，この新しいタイプの磁気フラストレーションをキーワードとした物質開発・物性探索を行うことである．この目標を達成するためには，この磁気フラストレーションについての知見を深める必要がある．本研究では，$Sr_2VFeAsO_3$ に現れる量子相の起源に迫るため，様々な物性測定に耐えうる大きさの単結晶育成手法の開発に挑戦した．また，V 層の基底状態は明らかになっているわけではなく，局在スピンがネール型反強磁性を示すかどうかは検証すべき課題である．本研究では，FeAs 層を非磁性の NiAs 層で置き換えた物質を合成し，物性測定によって V の電子状態を調べた．

2021年3月5日　受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

２．$Sr_2VFeAsO_3$ の単結晶育成手法の開発

$Sr_2VFeAsO_3$ における正体不明の相転移の起源を解明するためには，単結晶試料を用いた精密物性測定が必要不可欠である．これまでにも単結晶試料の報告はいくつかあるが，サイズが非常に小さいことが，研究の進展の妨げとなっていた．本研究では，フラックス法を用いた単結晶育成に挑戦した．フラックス法とは，融点の比較的低い融剤（フラックス）に目的の物質を溶かし込み，徐冷することにより単結晶を育成する手法である．まず，鉄系超伝導体の単結晶育成に良く用いられている FeAs フラックスを試したが，$Sr_2VFeAsO_3$ 単結晶を得ることはできなかった．FeAs 以外にも，$FeAs_2$ や $SrCl_2$ 等のフラックスを試したが，単結晶試料を得るには至らなかった．

通常のフラックス法に加えて，フラックスを用いた異常粒成長も試した．近年，この手法を用いて，LaFeAsO の単結晶試料が作製されている[3]．いくつか試したフラックスのうち $FeAs_2$ を用いた合成で，大きさは 0.2 mm 程度と小さいものの単結晶を得ることができた．今後は，育成条件の最適化を行い，より大きな単結晶試料を得ることを目指す．十分な大きさの試料が得られれば，精密輸送現象測定，放射光 X 線回折測定を行う予定である．

３．V の電子状態

上述したように，$Sr_2VFeAsO_3$ では，V サイトと Fe サイトの磁気揺らぎが拮抗しているためにどちらの磁気秩序も安定化できないと考えられている[2]．Fe 層の基底状態がストライプ型反強磁性であることは，鉄系超伝導体の研究からよく分かっている．実際に，V を非磁性の Sc で置換した $Sr_2ScFeAsO_3$ では，Fe サイトのストライプ型反強磁性が現れる[4]．一方，V 層の基底状態は自明ではない．$Sr_2VFeAsO_3$ の Sr_2VO_3 層は層状ペロブスカイト構造を取っているが，同様の構造を有する Sr_2VO_4 はスピンと軌道が絡んだ特異な電子秩序を示すと考えられている[5]．Sr_2VO_4 は試料の合成が難しく，電子状態の理解は進んでいない．本研究の対象物質は，層状ペロブスカイト構造を取る V 酸化物という観点からも興味深い．

V の電子状態を調べるため，Fe を Ni に置き換えた $Sr_2VNiAsO_3$ の合成を行った．NiAs 層において，Ni は磁性を示さない[6]．この物質は既に報告されているが，物性は調べられていない[7]．本研究では，合成条件を工夫することにより，不純物が少なく，物性測定に耐えうる試料を得ることができた．磁化率の温度依存性を図 2 に示す．155 K 付近で観測された折れ曲がりは，V に関連する相転移の存在を示唆している．10 K 付近に見られる磁化率の異常についても，何らかの相転移に起因している可能性があるため，現在検証を進めているところである．

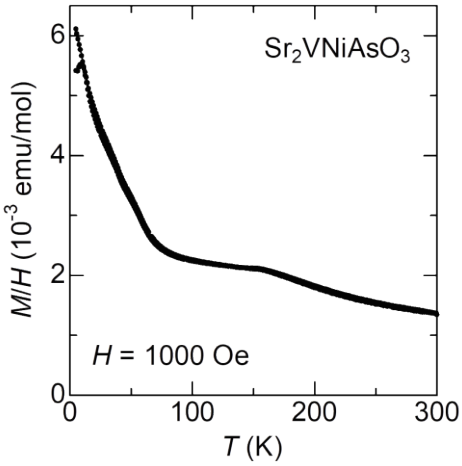

図２　$Sr_2VNiAsO_3$ における磁化率の温度依存性.

４．まとめ

本研究では，複数の遷移金属を有する層状化合物に現れる層間の磁気フラストレーションに着目し，特異な物性を示す $Sr_2VFeAsO_3$ の単結晶育成手法の開発，及び，V の基底状態の解明に向けて $Sr_2VNiAsO_3$ の合成と物性測定を行った．$Sr_2VFeAsO_3$ は単結晶試料が得られつつあるものの，大きさは非常に小さいため，育成条件の最適化を進めている．Fe サイトを非磁性の Ni に置換した $Sr_2VNiAsO_3$ に関しては，155 K 付近に相転移が存在している可能性が高い．今後は，比熱測定によって相転移の存在を確定させ，相転移に伴う電子状態の変化を調べる予定である．

REFERENCES

1) G. H. Cao, *et al*., *Phys. Rev. B,* **82** (2010) 104518.
2) J. M. Ok, *et al*., *Nat. Commun.,* **8** (2017) 2167.
3) R. Kappenberger, *et al*., *J. Cryst. Growth,* **483** (2018) 9-15.
4) J. Munevar, *et al*., *Phys. Rev. B,* **84** (2011) 024527.
5) H. Sakurai, *Phys. Procedia,* **75** (2015) 829-836.
6) A. S. Sefat, *et al*., *Phys. Rev. B,* **79** (2009) 094508.
7) Y. Matsumura, *et al*., *J. Phys.: Conf. Ser.,* **234** (2010) 012025.