

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目:基盤研究(C)

研究期間:2006 年度 ~ 2008 年度

課題番号:18540343

研究課題名(和文) 磁化プラトー現象を示す新しい量子スピン磁性体の合成と磁性研究

研究課題名(英文) Synthesis and magnetic study on new quantum spin magnets with magnetic plateau

研究代表者 菊池彦光(KIKUTI HIKOMITU)

福井大学・工学研究科・教授

研究者番号 50234191

研究成果の概要:

磁化プラトー現象を示す事が期待される新しい量子スピン系物質を合成し、その磁氣的性質を研究した。新規なダイヤモンド鎖磁性体  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  及び  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipyridine})$  を合成し、磁化、強磁場磁化を測定して、後者の化合物がダイヤモンド鎖モデルのフェリ相に対応することを示した。上記化合物以外にもいくつかの量子スピン磁性体を合成して磁性を研究した。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,900,000	0	1,900,000
2007 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	480,000	3,980,000

研究分野:数物系科学

科研費の分科・細目:物理学・物性 II

キーワード:

- (1) 磁化プラトー (2) 量子スピン系 (3) スピンプラストラーション (4) 強磁場  
 (5) 反強磁性体 (6) 一次元磁性体 (7) 磁気共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

通常の磁性体の磁化は磁場とともに単調に増加するのみであるが、量子効果が顕著に働く量子スピン磁性体では、ある磁場領域において磁化が一定の値をとりつづける現

象(磁化プラトー現象)が理論的に予測され、いくつかの現実物質において実験的に観測されている。これは二次元電子系における量子ホール効果に対応する現象であり、従来の古典的なスピン系に対する考え方を変えないと理解できないものである。磁化プラトー

が出現する臨界磁場領域で出現する磁場誘起磁気秩序が、マグノン（磁気励起に関する準粒子）のボース凝縮として捉えられる事などから磁化プラトー現象は国内外の多くの研究者の興味を引いている。しかしながら、磁化プラトーが生じるためには、スピン系はある位相幾何学的条件を満たす必要があり、実験的に観測するためには、その条件を満足する現実物質を探索する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、磁化プラトー現象を示す事が期待される新しい量子スピン系物質を探索・合成し、磁化プラトー現象を観測・実証することである。更に核磁気共鳴 (NMR) 法や電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて微視的な磁性をも明らかにしていく。理論的には磁化プラトーが予測されているにも関わらず、殆どないために実験的研究が進んでいないスピンモデルとしてダイヤモンド鎖 (図 1) を中心とした研究を行った。さらにスピンドイマーなどの新規な量子スピン系に関する研究を行い、磁化プラトーを示す事が期待される量子スピン磁性体の磁気的性質を調べる事を目的とした。



図 1.ダイヤモンド鎖。黒丸はスピン、実線及び破線はスピン間相互作用を表す。

## 3. 研究の方法

### ① 試料合成

ダイヤモンド鎖をはじめとした量子スピン

磁性体を探索し、適切な化合物を合成する。必要な場合には、鉱物結晶を購入するなど、柔軟な方法をとった。合成法は水熱合成法、固相反応法によって行った。作成した化合物の結晶構造解析は、福井大学総合実験研究支援センター理工学研究分野機器分析部門の共同利用設備である X 線構造解析装置を用いて行った。

### ② 巨視的な磁性測定

巨視的な磁性研究方法として、磁化率測定と強磁場磁化測定を行った。磁化率測定には現有の磁化率測定装置を主として使用し、更に精度が必要な場合には他機関の装置を使用させてもらい測定を行った。強磁場磁化は、東京大学物性研究所国際超強磁場科学研究施設のパルス磁場発生装置を用いて測定を行った。

### ③ 微視的な磁性測定

物体内部の微視的な磁性を知る方法として、磁気共鳴法が有効である。本研究では核磁気共鳴法 (NMR) と電子スピン共鳴法 (ESR) を用いた測定を行った。NMR 測定は現有の装置を用いて行った。希釈冷凍機が必要な超低温での測定や 10 テスラ以上の強磁場下での NMR 測定が必要な場合にはフランスのグルノーブル強磁場実験施設 (GHMFL) にて測定した。ESR は福井大学遠赤外領域開発研究センターに現有の装置を用いて測定した。

## 4. 研究成果

### 1) 新規ダイヤモンド鎖化合物

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  (鉱物名; リンドグレナイト) の結晶構造を図 2 に示した。図中の赤い小

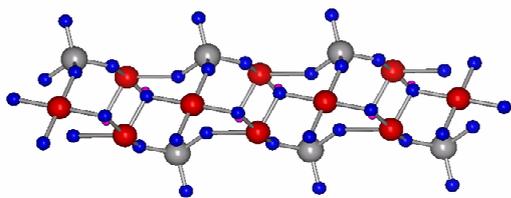


図 2.  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  の結晶構造.

円は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを示している。図からもあきらかなように、この化合物中の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは図 1 に示したようなダイヤモンド鎖を形成しており、ダイヤモンド鎖のモデル化合物である。化合物を化学的な手法で作成し、磁化率を測定したところ 15K 以下で磁化率が急激に上昇し、磁気秩序することがわかった。4.2K で測定した磁化にもヒステリシスが観測され、自発磁化をともなう磁気秩序が生じている事があきらかになった。磁気秩序がこのような比較的高い温度で起きるということは  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  の低次元性があまりよくないことを意味している。そこで良好な低次元性が期待される化合物として  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2-(4,4'\text{-bipyridine})$  を合成した。この化合物は  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  の Cu-0 層間に 4,4'-bipyridine を挿入したような構造になっており、構造的に三次元相互作用が弱められている。磁化率を測定したところ、3K まで磁気秩序せず、予測通り、低次元性がよくなっていることがわかる。図 3 に磁化率  $\chi$  と温度  $T$  の積の温度依存性を示した。温度低下とともに  $\chi T$  は減少するが 20K 以下では上昇する傾向が見られる。このような挙動は一次元フェリ磁性体においてよくみられる振る舞いで、本化合物がフェリ磁性的である事を示唆してい

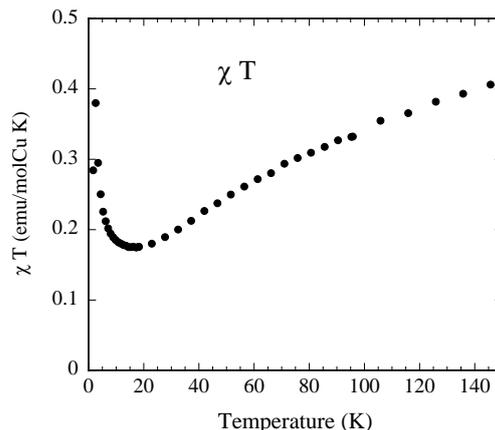


図 3.  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2-(4,4'\text{-bipyridine})$  の磁化率  $\chi$ . 横軸は温度  $T$ 、縦軸は  $\chi T$ .

る。ダイヤモンド鎖の基底状態に関する理論研究によると、ダイヤモンド鎖の基底状態相図は、フェリ磁性相、スピン液体相、ダイマー相から構成され、スピン間相互作用の相対的強度変化とともに各相間で量子相転移するとされている。我々が初めてダイヤモンド鎖モデル化合物であることを明らかにしたアズライトの基底状態はスピン液体相であると思われる。

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2-(4,4'\text{-bipyridine})$  はダイヤモンド鎖のフェリ相に対応する初めての化合物である。

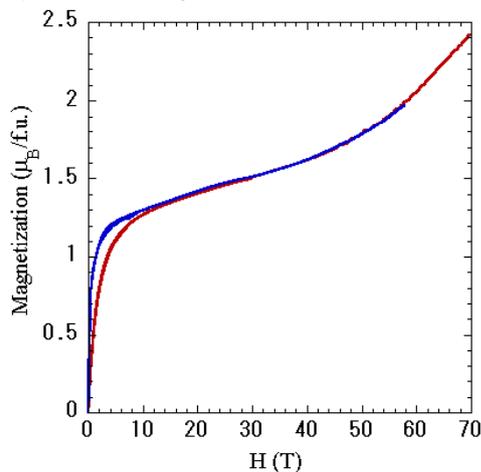


図 4.  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2-(4,4'\text{-bipyridine})$  の 4.2K (赤) と 1.5K (青) で測定した強磁場磁化過程.

図 4 に  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot (4, 4' \text{-bipyridine})$  の 70T までの強磁場磁化測定結果を示した。磁場印可とともに急激に磁化が立ち上がっている事から基底状態が磁性的であることがわかる。約 10T で磁化の増加がゆるやかになり、50T 以上で再び大きく増加していく様子がみてとれる。磁化の増加がゆるやかになっている 10-50T の磁場領域は明確な磁化プラトーとはいえないが、この領域での磁化の大きさが大体  $1.2 \sim 1.5 \mu_B$  であり、飽和磁化の約 1/3 に相当する。測定試料が粉末である事を考えると、磁気異方性などによって、本来見られるべき 1/3 磁化プラトーがなまって観測されているのではないかと思われる。

## 2) ダイヤモンド鎖アズライトの NMR

我々は既に、 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (アズライト) の磁化を測定して、明確な 1/3 磁化プラトーを観測し、この化合物が量子スピン磁性体ダイヤモンド鎖のモデル化合物であることを提示した。本研究では新化合物の探索とならんで、アズライトの更に詳細な磁性研究も行った。微視的な磁性を知るためには NMR が有効である。スピンを有する銅原子核の NMR が観測できれば、銅の電子スピンに関する直接的な情報が得られるので極めて有用であるが、通常は大きな電子スピンゆらぎのために銅の NMR の観測は困難であり、低温での測定が必要である。また、アズライトの磁化プラトーは約 10T 以上の強磁場で生じるために、低温、強磁場環境での実験が必要となる。そのため本実験は、そのような環境での実験が行

えるグルノーブル強磁場実験施設において行った。アズライト単結晶を用いて測定したところ、明瞭な  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ -NMR 信号が観測された。プラトー状態での測定結果から、ダイマー状態にある Cu サイトの超微細構造磁場を解析して、電子スピンによる寄与は、1) 磁場に依存しないこと、2) 磁気異方性が大きいこと、3) 全偏極スピンの約 10%に対応すること、を明らかにした。したがって、プラトー状態では、予測されたようにスピンドイマー上で一重項状態が安定化されているものの、三重項状態も少し混成していることがわかった。この結果は物理分野においてもっとも権威があるとされる Physical Review Letters 誌に掲載されている。

## 3) 新規スピンラダー化合物の磁性研究

二本以上の一次元鎖からなるスピン系はスピンラダー (スピンはしご) とよばれ、一次元と二次元とを補間するスピン系として注目されている。二本の鎖からなる場合にはスピンギャップが生じることがわかっている。これはハルデンギャップと同様の量子効果に起因する。スピンギャップがある場合には磁場を印可してもある臨界磁場まで磁場が生じない (ゼロ磁化プラトー) が、臨界磁場近傍で Tomonaga-Luttinger 液体 (TLL) とよばれる量子液体状態が生じる可能性がある事から興味が持たれている。本研究でも新規スピンラダーとして  $(\text{CPA})_2\text{CuBr}_4$  を合成し、磁化率、強磁場磁化、NMR、ESR、比熱を測定した。 $^1\text{H}$ -NMR の緩和時間の磁場、温度依存性を測定したところ、TLL 形成を考えれば理解できるような結果が得られた。

4) 磁化プラトーを示す二次元三角格子量子磁性体  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$

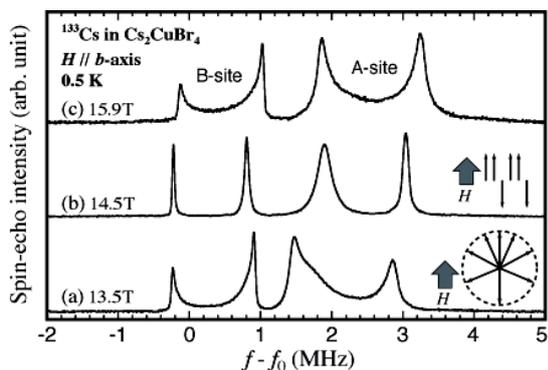


図 5. 0.5K で測定した  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  の  $^{133}\text{Cs}$ -NMR スペクトル. 図(a), (b), (c)はそれぞれ 13.5、14.5、15.9T で測定したもの. 各スペクトルに対して考えられるスピン構造の概念図も図示している.

$\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  は二次元的な化合物で、面内の銅イオン ( $S=1/2$ ) は歪んだ三角格子を形成しているためにスピンプラトー効果が期待される量子反強磁性体である。非常に狭い磁場域において  $1/3$  磁化プラトーが観測されていることから注目されている。我々は、微視的な視点からみた、プラトー域での磁性研究を行うために  $^{133}\text{Cs}$ -NMR 実験を行った。図 5 に典型的な NMR スペクトルの磁場変化を示した。プラトー域より高い磁場 (15.9T、図 c) および低い磁場 (13.5T、図 a) で測定したスペクトルは磁場に対して分布がある連続的な形状をしているのに対し、プラトー域 (14.5T、図 b) で得られたスペクトルは幅の狭い離散的な形をしていることがわかる。これは磁場に対してスピン構造が変化し、プラトー域上下では非整合的なスピン構造が、プラトー内では整合的な構造ができていることを明瞭に示す結果である。磁気構

造の詳細な変化を追うことに NMR 法が適している事を如実に示した例といえる。

5) 新規量子ダイマー化合物の研究

磁気異方性が大きな非等方的なスピンドイマーからなるスピン系に磁場を印可すると超固体 (super solid) 相となづけられた新たな量子相が出現する理論的な可能性が指摘されている。これまで実験的に研究されてきたスピンドイマー磁性体は等方的な銅イオン基のものがほとんどである。そこで大きな磁気異方性が期待される  $\text{Co}^{2+}$  基化合物を探索したところ、 $\text{Co}(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を見いだした。本化合物は、 $\text{Co}^{2+}$  イオン対からなる化合物であり、スピンドイマー化合物とみなすことができる。図 6 に粉末試料を用いて測定した強磁場磁化測定結果を示した。磁化曲線は多段ステップからなっており、磁場に対して磁気構造が多様に変化することを示唆している。

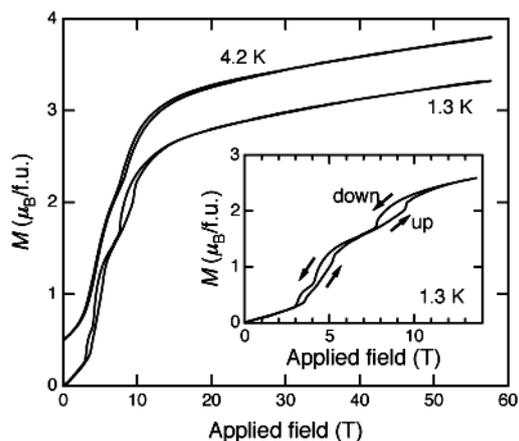


図 6.  $\text{Co}(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の強磁場磁化.

いまのところ、単結晶が得られないため、磁気異方性に関する情報は得られていないが、今後磁場配向した試料を用いた測定などを行っていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① F. Aimo, S. Krämer, M. Klanjšek, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kikuchi, Spin Configuration in the 1/3 Magnetization Plateau of Azurite Determined by NMR, Phys. Rev. Lett., 102, 127205(4pages) (2009) 査読有.
- ② H.Kikuchi, Y. Kubo, Y. Fujii, <sup>1</sup>H-NMR study of S = 1/2 frustrated antiferromagnet Zn<sub>x</sub>Cu<sub>4-x</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> varying from kagomé (x = 1) to pyrochlore (x = 0), J. Phys.: Conf. Series, 145, 012009 (4 pages) (2009) 査読有.
- ③ Y. Fujii, Y. Azuma, H.Kikuchi, Y. Yamamoto, <sup>1</sup>H-NMR study of the idle-spin magnet Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, J. Phys.: Conf. Series, 145, 012061 (4 pages) (2009) 査読有.
- ④ J.-H. Kim, S. Ji, S.-H. Lee, B. Lake, T. Yildirim, H. Nojiri, H.Kikuchi, K. Habicht, Y. Qiu, K. Kiefer, External Magnetic Field Effects on a Distorted Kagome Antiferromagnet, Phys. Rev. Lett. 101, 107201(4 pages) (2008) 査読有.
- ⑤ S.-H. Lee, H. Kikuchi, Y. Qiu, B. Lake, Q. Huang, K. Habicht, K. Kiefer, Quantum-spin-liquid states in the two-dimensional kagome antiferromagnets Zn<sub>x</sub>Cu<sub>4-x</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, Nature Materials, 6, 853 - 857 (2007) 査読有.
- ⑥ Y. Fujii, H. Hashimoto, Y. Yasuda, H. Kikuchi, M. Chiba, S. Matsubara, M. Takigawa, Commensurate and incommensurate phases of the distorted triangular antiferromagnet Cs<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub> studied using <sup>133</sup>Cs NMR, J. Phys.: Condens. Matter, 19, 145237 (5 pages) (2007) 査読有.
- ⑦ T. Sasaki, Y.Fujii, H.Kikuchi, M.Chiba, Y. Yamamoto, H. Hori, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, 1260-1262 (2007) 査読有.
- ⑧ Y. Fujii, H. Hashimoto, Y. Yasuda, H. Kikuchi, M. Chiba, S. Matsubara, M. Takigawa, Nuclear magnetic relaxation of <sup>133</sup>Cs of distorted triangular antiferromagnet Cs<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub>, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, e409-e411 (2007) 査読有.
- ⑨ M. Yoshida, T. Hirano, Y. Inagaki, S. Okubo, H. Ohta, H. Kikuchi, I. Kagomiya, M. Toki, K. Kohn, High Field ESR Study of Three

Dimensional Spin Frustrated System MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, J. Phys. Soc. Jpn., 75, 044709 (4 pages) (2006) 査読有..

- ⑩ H.Kikuchi, Y.Fujii, M.Chiba, S.Mitsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai, H. Ohta, Reply to the Comment on "Experimental Observation of the 1/3 Magnetization Plateau in the Diamond-Chain Compound Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>", Phys. Rev. Lett., 97, 089702, (2006) 査読有.

[学会発表] (計 24 件)

[図書] (計 1 件)

山下正廣 (編著)、小島憲道 (編著)、芥川智行、網代芳民、有馬孝尚・井上克也、大越慎一、大塩寛紀、大場正昭、岡本 博、加藤礼三、菊池彦光、北川 宏、小林昭子、小林厚志、小林速男、志賀拓也、高石慎也、竹谷純一、坪山 明、中村貴義、長谷川美貴、速水真也、宮坂 等、守友 浩、山田鉄平 共著、「金属錯体の現代物性化学」、三共出版、420ページ (総ページ数)、2008.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)  
なし

○取得状況 (計 0 件)  
なし

[その他]

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊池 彦光 (KIKUCHI HIKOMITSU)  
福井大学・工学研究科・教授  
研究者番号：50234191

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

藤井 裕 (FUJII YUTAKA)  
福井大学・遠赤外領域開発研究センター・准教授  
研究者番号：40334809  
光藤誠太郎 (MITSUDO SEITARO) 福井大学・遠赤外領域開発研究センター・教授  
研究者番号：60261517  
千葉明朗 (CHIBA MEIRO) 工学研究科・教授  
研究者番号：90027144 (退職のため 2006 年度のみ)。