

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18540359
 研究課題名（和文） スピン 1 重項状態と反強磁性秩序状態が共存する量子スピン系の研究
 研究課題名（英文） Study of a quantum spin system possessing spin-singlet and antiferromagnetic-order states
 研究代表者
 長谷 正司（HASE MASASHI）
 独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主席研究員
 研究者番号：40281654

研究成果の概要：Cu₂CdB₂O₆、Cu₃(P₂O₆OD)₂、Cu₃Mo₂O₉ の磁性を研究した。Cu₂CdB₂O₆ には、スピン 1/2 を担う 2 種類の Cu²⁺ イオンサイトが存在する。当初の予想とは異なり、ともに大きな磁気モーメントを持つことが分かった。Cu₃(P₂O₆OD)₂ が 1/3 磁化プラトーを持つことを発見した。また、そのプラトーの起源であるスピン・ギャップを観測した。Cu₃Mo₂O₉ は特異な磁性を持つことを発見した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,300,000	0	1,300,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	660,000	4,160,000

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：磁性、量子スピン系、スピン 1 重項状態、反強磁性秩序、スピン・ギャップ

1. 研究開始当初の背景

(1) 物性物理学においては、複数の異なる状態の共存または競合という現象が注目されている。銅酸化物高温超伝導体に見られるストライプ（キャリアとスピンの縞状秩序）やエネルギーギャップのナノスケール不均一、マンガン酸化物に見られる絶縁相と強磁性金属相の共存、 RNi_2B_2C ($R = Ho$ or Dy) に見られる超伝導と反強磁性秩序の共存などが例として挙げられる。

研究代表者らは、量子スピン系物質 Cu₂CdB₂O₆ において類似の現象を発見した。スピン 1/2 を担う 2 種類の Cu²⁺ イオンサイト (Cu1 と Cu2) が存在する。2 つの Cu1 サイト

上のスピンの J₁ 交換相互作用で反強磁性ダイマーを形成し、Cu2 サイト上のスピンの J₃ 交換相互作用で反強磁性鎖を形成し、J₂ 交換相互作用が Cu1 と Cu2 スピンを反強磁性的に結合させているというスピン系を考えた。Cu₂CdB₂O₆ は 1/2 磁化プラトーと反強磁性秩序という性質を低温で示すが、J₁ = 160 K, J₂ = 38.8 K, J₃ = 9.7 K とすると磁化の結果を定量的に説明できた。本スピン系では、Cu1 スピンが、スピン・ギャップを伴った、ほぼ非磁性な状態（スピン 1 重項状態）を形成し、Cu2 スピンが、反強磁性秩序状態を形成すると考えられた。Cu1 と Cu2 サイト間距離は 0.322 nm と短く、J₂ 相互作用も無視できない

にも関わらず、2つの大きく異なる状態が共存すると考えた。このような共存状態を持つ物質は他には知られていない。従って、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ の磁性、特にスピン・ギャップに関して研究することが重要となった。

2. 研究の目的

(1) スピン・ギャップの存在を確認するために、以下の2つの測定を計画した。1つめは核磁気共鳴 (NMR) と核四重極共鳴 (NQR) 測定である。ほぼ非磁性である状態の Cu1 と、低温で反強磁性秩序状態を作る Cu2 という2種類の Cu サイトが存在するので、NMR や NQR でそれらが分離でき、縦緩和時間 (T_1) やナイトシフト (K_s) の温度依存性を決定できれば、Cu1 スピンのみ、スピン・ギャップを伴うほぼ非磁性状態であることが証明できる。2つめはラマン散乱測定である。低温で2マグノン励起が観測できればスピン・ギャップが存在するとほぼ断定できる。

(2) 磁性イオンの一部を他のイオンで置換する元素置換効果の研究は、幾つもの量子スピン系で行われていて、スピン・ギャップ系における反強磁性秩序の発現などの面白い結果が得られている。よって、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ においても元素置換効果の研究を行う価値がある。スピン系の次元が低いほど、置換効果の影響は顕著になり、例えば、反強磁性転移温度は大きく下がる。 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ のスピン系は1と2次元の中間にあり、かつ、半分のスピンはほぼ非磁性なので、元素置換の影響の度合いや異なる相が現れるかどうかを研究することは興味深い。

(3) 反強磁性ダイマーと磁性鎖という2つのスピン系が結合することで、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ の特異な磁性が発現する。よって、類似のスピン系を持つ物質を見つけ、その磁性を研究することも興味深い。そこで、 $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ と $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ に注目し、その磁性を研究する。

3. 研究の方法

(1) $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{CdB}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Cu}_{3(1-x)}\text{Zn}_{3x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaCu}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Ge}_2\text{O}_7$ の粉末試料は、固相反応法を用いて合成する。 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ の配勾試料は磁場を利用して作製する。 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ の単結晶試料はフラックス法を用いて育成する。

(2) NIMS の SQUID 磁束計を用いて、5T までの磁化測定を行う。NIMS の強磁場施設を利用して、30T までの磁化測定を行う。NIMS の PPMS を用いて、比熱測定を行う。

(3) NIMS の設備を用いて、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ の配勾試料の NMR と NQR 測定を行う。上智大学の装置を用いて、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ のラマン散乱測定を行う。日本原子力機構とスイスの Paul Scherrer Institut の設備を用いて、中性子散乱測定を

行う。

4. 研究成果

(1) ラマン散乱測定、NMR 測定、NQR 測定では、スピン・ギャップの存在を示すような実験結果は得られなかった。当初に予想したスピン系が正しくなかったからである。反強磁性秩序状態が現れる低温での磁気構造の決定に成功した。Cu1 と Cu2 とともに大きな磁気モーメント ($0.45 \mu\text{B}$ と $0.83 \mu\text{B}$) を持つことが分かった (図 1)。磁気モーメントの配列から、 J_1 が反強磁性、 J_2 と J_3 が強磁性であることも分かった。 $J_1 = 264 \text{ K}$ 、 $J_2 = -143 \text{ K}$ 、 $J_3 = -4.95 \text{ K}$ とすると、反強磁性転移温度以上の磁化の結果を定量的に説明できることが分かった。 J_3 は他の2つと比べてかなり小さいので、無視すると、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ のスピン系は、Cu2 スピン— J_2 —Cu1 スピン— J_1 —Cu1 スピン— J_2 —Cu2 スピンという4スピン系に近似できる。 $J_1 = 264 \text{ K}$ 、 $J_2 = -143 \text{ K}$ という値について、4スピン系の固有状態を計算した。1/2 磁化プラトーが現れる磁場領域の固有状態は、Cu1 スピンペアの1重項状態と Cu2 スピンペアの3重項状態の積で表される項と、Cu1 スピンペアの3重項状態と Cu2 スピンペアの1重項状態の積で表される項の足し合わせであることが分かった。Cu1 と Cu2 スピンには定性的な違いが無いことを意味し、ともに大きな磁気モーメントを持つことが理解できる。

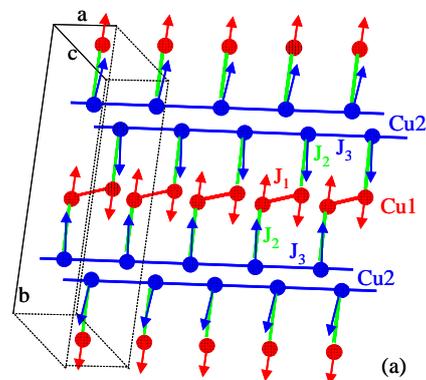


図 1 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ の Cu 位置。Cu サイト上の矢印は反強磁性秩序状態での磁気モーメントを表す。

(2) $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{CdB}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Cu}_{3(1-x)}\text{Zn}_{3x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaCu}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Ge}_2\text{O}_7$ の粉末試料の磁化 (χ) と比熱 (C) を測定し、反強磁性転移温度の Zn 量依存性を調べた (図 2)。 $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ は反強磁性鎖のみを持つ物質である。全ての物質で、磁性鎖上のスピンが反強磁性秩序を示す。 $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (青○) は $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (緑○□) よりも 1 次元性が良いので、Zn 置換に対して、転

移温度は急激に下がる。これら2つの物質と比較して、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ の転移温度の減少は緩やかで、擬1次元反強磁性体とは考え難い。 J_1 交換相互作用によって形成されるCu1スピンの反強磁性ダイマーを媒介として、異なる磁性鎖上のCu2スピン間にも相互作用が働く。よって、Cu2の作るスピン系は鎖というよりも2本脚梯子であると考えた。ただし、(1)で記述したように、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ のスピン系は、4スピン系(+他の弱い相互作用)であることが分かった。Zn置換の結果は再考する必要がある。

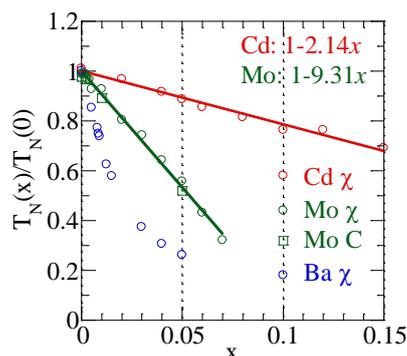


図2 反強磁性転移温度のZn量依存性。

(3) $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OD})_2$ の磁性を研究した。この物質では、スピンを持つ Cu^{2+} イオンサイトは2つある(Cu1とCu2)。結晶構造から、2つのCu2を結ぶ J_1 相互作用とCu1とCu2を結ぶ J_2 相互作用が主要な相互作用であり、結果として、 $J_1-J_2-J_2$ というパターンを持つスピン $1/2$ の3倍周期鎖が、この物質の磁性を決めると期待される。実際、帯磁率の温度依存性と磁化の磁場依存性は、 $J_1 = 95 \text{ K}$, $J_2 = 28 \text{ K}$ の場合の量子モンテカルロシミュレーションを用いて得られた計算結果とほぼ一致する。特筆すべき結果は、磁化の磁場依存性に現れる $1/3$ 磁化プラトーである(図3)。これは、Cu2スピンの J_1 相互作用で反強磁性ダイマーに似た、ほぼ非磁性な状態を作り、残りのCu1スピン(数的には全体の $1/3$)が、ほぼ飽和するために現れる。Cu1スピン間には、Cu2ダイマーを媒介とした、弱い反強磁性相互作用が働くので、Cu1スピンの反強磁性鎖が形成される。また、中性子散乱を行い、磁化プラトーを生み出すスピン・ギャップの観測にも成功した。また、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁性も研究した。3種類のCuサイトが存在し、Cu1スピンの反強磁性鎖を、Cu2とCu3スピンの反強磁性ダイマーを作る。温度を下げると、 7.9 K でCu1スピンの鎖に平行成分のみが反強磁性秩序状態を示し、 2.5 K で初めて垂直成分も秩序化するという特異な性質を発見した。フラストレーションによるものと推測している。また、Zn置換により、垂直成分の秩序

状態のみが消えることも見出した。

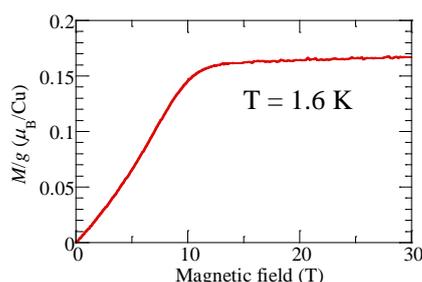


図3 $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OD})_2$ の磁化曲線

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10件)

- ① M. Hase, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Effects of substitution on quantum spin system having a nearly non-magnetic state and antiferromagnetic long-range order, J. Phys.: Conference Series 150, 042050 1-4 (2009)、査読あり
- ② T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, and H. Kitazawa, Low-temperature magnetization of the low-dimensional magnet $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ under high magnetic fields, J. Phys.: Conference Series 150, 042047 1-4 (2009)、査読あり
- ③ T. Hamasaki, T. Ide, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, I. Tsukada, and T. Sakakibara, Successive phase transitions to antiferromagnetic and weak-ferromagnetic long-range order in the quasi-one-dimensional antiferromagnet $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, Phys. Rev B 77, 134419 1-7 (2008)、査読あり
- ④ M. Hase, H. Kitazawa K. Ozawa, T. Hamasaki, H. Kuroe, and T. Sekine, Enhancement of magnetic frustration caused by Zn doping in quasi-one-dimensional quantum antiferromagnet $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 034706 1-4 (2008)、査読あり
- ⑤ M. Hase, K. Ozawa, H. Kitazawa, N. Tsujii, A. Doenni, M. Kohno, X. Hu, M. Matsuda, K. Kakurai, and H. Kuroe, Neutron scattering studies of spin- $1/2$ twofold-period (alternating) and threefold-period quantum antiferromagnetic chains, J. Appl. Phys 103, 07B711 1-3 (2008)、査読あり
- ⑥ M. Hase, M. Matsuda, K. Kakurai, K.

- Ozawa, H. Kitazawa, N. Tsujii, A. Doenni, and H. Kuroe, Inelastic neutron scattering study of the spin-gap cuprate β -AgCuPO₄, Phys. Rev. B 76, 134403 1-5 (2007)、査読あり
- ⑦ M. Hase, M. Matsuda, K. Kakurai, K. Ozawa, H. Kitazawa, N. Tsujii, A. Doenni, M. Kohno, and X. Hu, Direct observation of the energy gap generating the 1/3 magnetization plateau in the spin-1/2 trimer chain compound Cu₃(P₂O₆OD)₂ by inelastic neutron scattering measurements, Phys. Rev. B 76, 064431 1-5 (2007)、査読あり
- ⑧ M. Hase, M. Kohno, H. Kitazawa, N. Tsujii, O. Suzuki, K. Ozawa, G. Kido, M. Imai, and X. Hu, Experimental studies of magnetism of trimer chains, J. Magn. Magn. Mater. 310, e375-e377 (2007)、査読あり
- ⑨ S. Mitsudo, M. Yamagishi, T. Fujita, Y. Fujimoto, M. Toda, T. Idehara, and M. Hase, High frequency ESR measurements of antiferromagnetic state in quantum spin system Cu₂CdB₂O₆, J. Magn. Magn. Mater. 310, e418-e419 (2007)、査読あり
- ⑩ M. Hase, M. Kohno, H. Kitazawa, N. Tsujii, O. Suzuki, K. Ozawa, G. Kido, M. Imai, and X. Hu, Studies of magnetization plateau in two cuprates, J. Phys.: Conference Series. 51 159-162 (2006)、査読あり

[学会発表] (計 17 件)

- ① 長谷正司, Andreas Dönni, 河野昌仙, Vladimir Pomjakushin, Lukas Keller, Fabia Gozzo, Antonio Cervellino, 反強磁性ダイマーとスピン鎖を持つ Cu₂CdB₂O₆ の磁気構造、日本物理学会第 64 回年次大会、立教大学、2009 年 3/27-30
- ② 太田仁、吉田貴久、大久保晋、藤澤真士、浜崎智彰、黒江晴彦、関根智幸、長谷正司、岡邦彦、伊藤利充、永崎洋、低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の強磁場 ESR、日本物理学会第 64 回年次大会、立教大学、2009 年 3/27-30
- ③ 浜崎智彰、黒江晴彦、関根智幸、長谷正司、松田雅昌、加倉井和久、岡邦彦、伊藤利充、永崎洋、Cu₃Mo₂O₉ における S=1/2 一次元反強磁性鎖とスピンダイマーの混成磁気分散、日本物理学会第 64 回年次大会、立教大学、2009 年 3/27-30
- ④ 新藤祐、浜崎智彰、黒江晴彦、関根智幸、赤木暢、板谷清司、桑原英樹、長谷正司、

低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の磁性の圧力効果、日本物理学会第 64 回年次大会、立教大学、2009 年 3/27-30

- ⑤ 浜崎智彰、黒江晴彦、関根智幸、赤木暢、桑原英樹、長谷正司、低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の反強磁性秩序の磁場依存性、日本物理学会 2007 年秋季大会、岩手大学、2008 年 9/20-23
- ⑥ M. Hase, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Effects of substitution on quantum spin system having a nearly non-magnetic state and antiferromagnetic long-range order, The 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), RAI Conference Center, Amsterdam, Netherlands, August 6 - 13, 2008
- ⑦ T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, and H. Kitazawa, Low-temperature magnetization of the low-dimensional magnet Cu₃Mo₂O₉ under high magnetic fields, The 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), RAI Conference Center, Amsterdam, Netherlands, August 6 - 13, 2008
- ⑧ 長谷正司、小澤清、北澤英明、Cu₂CdB₂O₆ と BaCu₂Ge₂O₇ の Cu サイト置換の磁性に対する影響、日本物理学会第 63 回年次大会、近畿大学、2008 年 3/22-26
- ⑨ 黒江晴彦、浜崎智彰、関根智幸、長谷正司、塚田一郎、低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の高磁場・高圧下の磁性、日本物理学会第 63 回年次大会、近畿大学、2008 年 3/22-26
- ⑩ 浜崎智彰、黒江晴彦、関根智幸、長谷正司、塚田一郎、榊原俊郎、低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の低温磁性、日本物理学会第 63 回年次大会、近畿大学、2008 年 3/22-26
- ⑪ K. Kakurai, M. Matsuda, M. Hase, K. Ozawa, H. Kitazawa, N. Tsujii, A. Dönni, M. Kohno, X. Hu and H. Kuroe, Magnetic Excitations in Spin Gap System, The 1st J-PARC International Symposium on Pulsed Neutron and Muon Sciences (IPS08), 茨城県市町村会館、Mito, Japan, March 5 - 7, 2008
- ⑫ 長谷正司、量子スピン系物質の粉末試料の中性子非弾性散乱測定、第 2 回 三機関連携「量子複雑現象」研究会、理化学研究所、東京都千代田区、2008 年 2/12
- ⑬ 長谷正司、量子スピン系の研究者としてアマテラスに期待すること、JAEA 研究会「J-PRAC 冷中性子チョッパー型分光器アマテラスによるサイエンス」、日本原子力研究開発機構、東海村、2007 年 12/20-21
- ⑭ 長谷正司、松田雅昌、加倉井和久、小澤

清, 北澤英明, 辻井直人, デニアンドレアス, 黒江晴彦, 中性子非弾性散乱測定によるスピン・ギャップ系物質 β -AgCuPO₄のスピン系の決定、日本中性子科学会第7回年会、九州大学、福岡市、2007年11/27-11/28

- ⑮ M. Hase, M. Matsuda, K. Kakurai, K. Ozawa, H. Kitazawa, N. Tsujii, A. Doenni, M. Kohno, X. Hu, and H. Kuroe, Neutron scattering studies of spin-1/2 twofold- and threefold-period quantum chains, 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference, Tampa, Florida, USA, November 5 - 9, 2007
- ⑯ 浜崎智彰, 黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司、低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉の磁性 III、日本物理学会第61回年会、北海道大学、札幌市、2007年9/21-9/24
- ⑰ M. Hase, M. Matsuda, K. Kakurai, K. Ozawa, H. Kitazawa, N. Tsujii, and A. Doenni, Determination of a Cu-Cu bond having the strongest exchange interaction in the weakly coupled antiferromagnetic dimer substance β -AgCuPO₄, 4th European Conference on Neutron Scattering (ECNS2007), Lund, Sweden, June 25 - 29, 2007

[その他]

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/nsg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷 正司 (HASE MASASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主席研究員

研究者番号：40281654

(2) 研究分担者

小澤 清 (OZAWA KIYOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒材料センター・主幹研究員

研究者番号：90343855

端 健二郎 (HASHI KENJIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主任研究員

研究者番号：00321795

黒江 晴彦 (KUROE HARUHIKO)

学校法人上智大学・理工学部・助教

研究者番号：40296885

関根 智幸 (SEKINE TOMOYUKI)

学校法人上智大学・理工学部・教授

研究者番号：60110722

(3) 連携研究者
なし