

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540389

研究課題名(和文)競合的スピンネットワークを有する一次元量子磁性体の実験研究

研究課題名(英文)Experimental studies of 1D quantum magnets with competing interactions

研究代表者

菊池 彦光(Kikuchi, Hikomitsu)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50234191

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：競合的な交換相互作用を有する一次元量子磁性体は新規な物性が期待される。本研究ではダイヤモンド鎖、三本鎖、ジグザグ鎖磁性体の磁性を調べた。ダイヤモンド鎖の新規化合物の強磁場磁化を測定し1/3磁化プラトーの徴候を見いだした。三本鎖磁性体の現実物質アントラライトとセニックサイトの磁氣的性質を研究した。アントラライトは非常に複雑な磁気相図を示すのに対し、セニックサイトは低温まで磁気秩序を示さない。両化合物の構造は類似しているにもかかわらず、磁性は顕著に異なる事から量子相転移が基底状態に存在する事が示唆される。ジグザグ鎖磁性体NaCr2O4において新規な機構に基づく巨大磁気抵抗効果を見いだした。

研究成果の概要(英文)：One dimensional quantum antiferromagnets with competing interactions are expected to have novel magnetic properties. In this study, the diamond chain, triple-chain and zigzag chain model compounds were investigated. The magnetization curve of  $\text{Cu}_3(\text{A})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , a diamond chain model compound, showed an anomaly related to the 1/3 magnetic plateau. We studied antlerite and szenicsite, actual compound for the triple-chain model. The magnetic phase diagram of antlerite is very complicated, while szenicsite has no long range magnetic order. Although crystal structures of both compounds are similar, their magnetic properties are quite different each other. It is suggested that a quantum phase transition could occur in the ground state of the triple-chain model as varying ratios among magnetic interactions.  $\text{NaCr}_2\text{O}_4$ , a zigzag chain oxide, was found to have the colossal magnetic resistance (CMR) effect. The mechanism of the CMR effect was discussed in terms of the spin frustration effect.

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：量子スピン磁性体 反強磁性 磁化 スピンフラストレーション

## 1. 研究開始当初の背景

高度に発達した情報社会である現代においては、物質の磁性に関する知見は、基礎的物性に関する面のみならず応用的な分野においても重要である。物質の磁性の根源は古典電磁気では説明できず、本質的に量子的な効果であることが知られている。このような背景のもと、量子効果が顕著に現れる磁性体（量子スピン磁性体）に関して、近年理論的、実験的な研究が国内外において大いにさかんになっている。

## 2. 研究の目的

研究の目的は、スピンプラストレーションと量子効果との相乗作用によって新規な物性が期待されるようなスピネットワーク構造を有する新規化合物を探索・合成し、それらの磁性を実験的に解明する事である。以下に具体的なスピンモデルと研究目的を記述する。

### (1) ダイヤモンド鎖

ダイヤモンド鎖とは図1に示すようなスピンモデルである。頂点結合して配列した菱形の

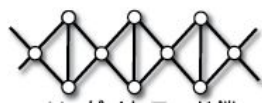


図1. ダイヤモンド鎖

各頂点にスピンが位置し、そのスピン間に相互作用が働く。スピン間相互作用に応じて、基底状態がフェリ相、ダイマー相、スピン液体相間で量子相転移が生じることが理論的に示されている。もっとも興味深い点の一つは磁化過程において、飽和磁化の  $1/3$  に対応する値をもつ磁化プラトーが有限の磁場領域において生じる事が理論的に示されていることである。磁化プラトー現象は量子スピン磁性体に固有の現象である。我々は以前、 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (アズライト) がダイヤモンド鎖のモデル物質である事を見だし、ダイヤモンド鎖における  $1/3$  磁化プラトーを実験的に実証することに初めて成功した。本研究では、ダイヤモンド鎖スピンモデルに関する実験的知見を更に得るために、新規モデル化合物を探索し、磁性を明らかにすることを

目的とした。

### (2) 三本鎖

ここでいう三本鎖モデルとは図2のように三本の限鎖からなる鉄橋状のスピンモデルである。このモデルはスピンプラストレーションを伴うス

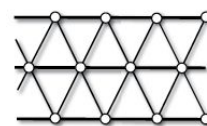


図2. 三本鎖

ピン系で、一次元と2次元とを補間するモデルともみなせ、興味深いものであるが、現実物質が少ないため、理論的な研究はほとんどなされていない。本研究では、数少ないモデル化合物の一つである  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  (アントレライト)、 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$  (セニックサイト) の磁性を磁化率、比熱、NMR 測定を通して明らかにすることを目的とした。

### (3) ジグザグ鎖

一次元磁性体において次近接相互作用が有限であるようなスピンモデル(ジグザグ鎖)は、最も簡単なフラストレートスピネットワーク構造を組むため、古くから研究されているが、新しい磁気相であるスピネマティック相が予測されるなど、いまだに新しい物理現象が期待されるスピン系である。本研究では、新しい物理現象を探るためにジグザグ鎖のモデル化合物を用いた測定を行った。

## 3. 研究の方法

(1) 測定に用いる試料は、自ら合成した化合物あるいは天然鉱物試料を用いた。試料の質の評価は単結晶あるいは粉末 X 線回折を用いて行った。

(2) 巨視的な測定として、磁化率、比熱測定は福井大学にて行った。磁化率測定は SQUID 素子

を用いた MPMS(Quantum design 社)を用いて行った。測定温度範囲は 2 ~300 K, 印加磁場は最大 7 T。比熱測定は PPMS (Quantum design 社)を用いて行った。

測定温度範囲は 2 ~300 K, 印加磁場は最大 7 T。

(3) 強磁場磁化測定は東京大学物性研究所にて共同利用制度を利用して行った。最大印加磁場は約 60 T。

(4) 核磁気共鳴測定は福井大学にて行った。

その他、電子スピン共鳴実験など、他機関・他大学にて測定を行わせて頂いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) ダイヤモンド鎖

$\text{Cu}_3(\text{A})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (A=アジピン酸) という化合物の結晶構造から、銅イオン ( $S=1/2$ ) がダイヤモンド鎖構造をとっていることを見だし、多結晶試料を作成して、磁化率、比熱、強磁場磁化曲線を測定した。その結果、磁化率は約 60 K において低次元反強磁性体特有のブロードピークを有する事を見いだした。一方、磁氣的相互作用の平均的な大きさを表すワイス温度 を評価したところ、ほぼゼロになることが分かった。結晶構造からダイヤモンド鎖内には 3 つの互いに異なる交換相互作用がありうる。  $\approx 0$  という結果と磁化率の温度依存性に関する実験結果と整合するためには、鎖内スピン間相互作用のうち、一つ以上は強磁性的である事が示唆される。強磁場磁化過程においても飽和磁化の 1/3 に対応する磁場領域において異常が観測され、強磁性的な相互作用が存在する場合でも 1/3 磁化プラトーは生き残る事を示唆する結果を得た。

##### (2) 三本鎖

$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  (アントレライト) については、過去にフランスのグループが、磁化率と中性子回折の結果を報告している。彼らは、アントレライトの約 5 K の磁気秩序において、スピン系を構成する一部のスピンは転移温度以下においても常磁性的にとどまる「アィド

ルスピン」挙動を示すと主張した。我々は、多結晶および単結晶試料を用いて核磁気共鳴、磁化率、比熱測定をおこなったところ、温度、磁場変化に応じて、非常に複雑多彩な磁気秩序が生じる事を見だし、磁場 温度相図を作成した。本化合物の磁性は当初考えられていたほど単純ではなく、スピンフラストレーションを反映した多彩な振る舞いを示す事を見いだした。 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$  (セニックサイト) はアントレライトとほぼ同じ結晶構造を有する化合物であるが、その磁性は全く測定されていない。我々はセニックサイト天然鉱物試料を用いて磁化率、比熱、核磁気共鳴測定を行った。その結果、アントレライトとは全く異なり、2 K まで磁気秩序を示さない事、磁化率の温度変化は実効的に一次元ハイゼンベルク型反強磁性的にふるまう事を見いだした。アントレライトとセニックサイトは結晶構造こそ類似しているものの、磁氣的性質は全く異なる事から、スピン間交換相互作用に応じて、基底状態においてなんらかの量子相転移が存在する事が示唆される。

##### (3) ジグザグ鎖

ジグザグ鎖に関しては古くから理論研究がなされているが、最近新たな展開があった。ジグザグ鎖は非常に簡単なモデルであるにも関わらず、未だ新しい物理を提供する事も興味深い。最近接が強磁性、次近接が反強磁性的な場合、スピンネマティック相とよばれるスピンが実効的に液晶的にふるまうパラメータ領域があり得る事が理論的に示された。このような現実物質を探索した結果、 $\text{Cu}(2\text{-メチルプロパン-1,2-ジアミン})\text{Br}_2$  がモデル化合物として適している可能性を見いだした。本化合物の磁性は報告されていないので、多結晶試料の磁化率、比熱測定を行い、交換相互作用の評価を行った。更に、低温において長距離磁気秩序が存在している事を見いだした。単結晶試

様式 C - 19、F - 19、Z - 19、CK - 19 (共通)

料合成に成功し、核磁気共鳴を行って、微視的観点からの実験研究を行った。

一次元ジグザグ格子構造をとる $\text{NaCr}_2\text{O}_4$ の磁気抵抗効果を測定したところ、交換相互作用は反強磁性的であるにもかかわらず、巨大磁気抵抗効果を見いだした。これはこれまで巨大磁気抵抗効果発現において検討されてきた以外の新規な機構の存在を示唆するものとして注目され、成果は一般紙にも掲載された。

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 8 件)

Y. Fujii, Y. Ishikawa, H. Kikuchi, Y. Narumi, H. Nojiri, S. Hara, H. Sato” Magnetic property of a single crystal of spin-1/2 triple-chain magnet  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ”, J. Kor. Phys.Soc., **62**, 2054-2058 (2013). 査読有

H. Sakurai, T. Kolodiaznyi, Y. Michiue, E.Takayama-Muromachi, Y. Tanabe, H. Kikuchi” Unconventional Colossal Magnetoresistance in Sodium Chromium Oxide with a Mixed-Valence State”, Angew. Chem. Inter.Ed., **51**, 6653-6656 (2012). 査読有

H. Kikuchi, Y. Fujii, D. Takahashi, M. Azuma, Y. Shimakawa, T. Taniguchi, A. Matsuo, K. Kindo” Spin gapped behavior of a frustrated delta chain compound euchroite”, J. Phys. Conf. Ser. **320**, 012045 (2011). 査読有

M. Fujisawa, H. Kikuchi, Y. Fujii, S. Mitsudo, A. Matsuo, K. Kindo, “New category of the frustrated quantum magnets composed of spin-1/2 triple-chains”, J. Phys. Conf. Ser. **320**, 012031 (2011). 査読有

[学会発表](計 55 件)

「結合交替スピンラダー化合物  $\text{YCu}_6(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の磁気的性質」菊池彦光, 藤井裕, 松尾晶, 金道浩一、日本物理学会2013年秋季大会、徳島大学(2013. 9)。

「新規ダイヤモンド鎖化合物  $\text{Cu}_3(\text{A})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  の1/3磁化プラトー」、菊池彦光, 浅野泰典, 藤井裕, 金道浩一, 松尾晶、日本物理学会2013年秋季大会、徳島大学(2013. 9)。

「新規ダイヤモンド鎖化合物  $\text{Cu}_3(\text{A})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  の磁気的性質」、菊池彦光, 藤井裕, 松尾晶, 金道浩一、日本物理学会第68回年次大会、広島大学(2013. 3)。

「Magnetic phase transition of antiferromagnetic  $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ 」 “The 19th International Conference on Magnetism (ICM2012), 釜山、韓国(2012,7)。

「ジグザグスピン鎖  $\text{Cu}(2\text{-methylpropane-1,2-diamine})\text{Br}_2$  の磁性」藤井裕, 石川裕也, 高田晋弥, 菊池彦光、日本物理学会第67回年次大会、関西学院大学、(2012.3)。

「 $S=1/2$  ジグザグ鎖モデル化合物  $\text{VO}(\text{XO}_4)(2,2'\text{-bpy})$  ( $X=\text{S}, \text{Mo}$ ) の磁性」菊池彦光, 石川裕也, 藤井裕, 光藤誠太郎, 松尾晶, 金道浩一、日本物理学会2011年秋季大会、富山大学(2011,9)。

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

種類:

様式 C - 19、F - 19、Z - 19、CK - 19 (共通)

番号：

出願年月日：

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菊池彦光 (KIKUCHI Hikomitsu)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50234191

### (2) 研究分担者

なし

### (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