

量子スピン系 $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ の強磁場中におけるアイドルスピン状態の解明

High magnetic field study of the Idel-spin magnet $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ with the quantum spin system

中央大・理工 原 茂生
東北大・金研 鳴海 康雄
S. Hara¹, Y. Narumi²

¹Department of Physics, Chuo University

²Institute for Materials Research, Tohoku University

0. お詫び

本申請課題は諸事情により今年度、研究を行っておりません。これに変わり、今年度の緊急課題として、下記に示す課題“新奇 $S = 1$ Kagome 格子反強磁性体の基底状態の解明”について貴研究機関と共同研究を行わせて頂きました。

1. 概要

極最近水熱方により合成された新奇 $S = 1$ Kagome 格子反強磁性体 $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ は、フラストレーション系で特に注目されるカゴメ格子を持ち、カゴメ格子層間が広く、層間の相互作用が無視できるため、フラストレート系の非常に良い参照物質である。 V^{3+} イオン ($S = 1$) を磁性元素として含むこの物質についての磁氣的性質は本研究において初めてなされる。この $S = 1$ Kagome 格子上のスピンの如何なる状態を取っているのかを明確にするため、比熱測定を用いてその磁気秩序の状態を調べた。結果、無磁場中測定温度範囲内 (1.6~20 K) において、一切の磁気・構造相転移の兆候が無い事を見出した。また、パルス磁場を用いた磁化測定において、その磁化過程が単純な反強磁性的振る舞いやスピンギャップに由来することを否定する結果を示した。これらの結果から、スピン間に強いフラストレーションが存在し、単純な磁気秩序及びスピンギャップでは説明できない、新奇な状態を取る可能性があることを示唆している。

2. 背景・研究目的

2-1. 背景

フラストレーション系で特に注目の高いカゴメ格子では様々な物質で研究が進められている。しかし、スピン量子数 $S = 1$ を持つ系は現在までにこれまでに6つしか報告例がない。その中の大半はフラストレーションを持ちつつも、強磁性及び反強磁性相互作用が競合し、弱強磁性秩序を示すもの [1-4] が存在する。中には、或る温度において構造及び磁気相転移を同時に示す興味深い物質も存在する [5]。この系では軌道秩序を起因としてカゴメ格子が三量体を組み、且つ、三量体内で Spin-Gap を示す。しかし、カゴメ格子以外のサイトに磁性イオンを含んでおり、上記例と合わせ、純粋な $S = 1$ Kagome 格子の参照物質は殆ど存在しない。

これに対し、理論的に $S = 1$ Kagome 格子では、Hexagon Singlet Solid (HSS) State が提案されている。この HSS 状態ではカゴメ格子のスピンを2つの $S = 1/2$ スピンに分け、閉じたカゴメ内で6つの $S = 1/2$ が6量体を形成し Spin-Singlet を組んだ状態を提案している。こ

れは $S = 1$ をもつ1次元鎖における Haldane-Gap を2次元である Kagome 格子状に拡張したものと解釈される。この理論から $S = 1$ Kagome 格子反強磁性体の基底状態は Spin-Gap と推測されるが、実在し Spin-Gap を示す例は1件のみである [6]。

我々の研究室ではこれまでに新規物質の探索を研究の軸として、合成と結晶成長、あるいは多結晶しか合成されていない物質の単結晶育成を、数多く水熱合成法で行っている。特に最近、酸素四面体配位と八面体配位を持つイオンを同時に含み、多様な構造を示す酸化物の合成に注力している。今回 V^{3+} ($S = 1$) サイトが歪みのない完全なカゴメ格子を形成する $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ 単結晶の育成に、水熱合成法を用いて初めて成功した。 Ge^{4+} は酸素四面体配位を持ち、 V^{3+} は酸素八面体を持つ。また、カゴメ格子は VO_6 八面体が辺共有した構造を取っている。またカゴメ格子層間は2つの GeO_4 四面体が頂点共有し層間を隔てており、2次元性が高い構造になっている。

2-2. 課題の目的

これまでに報告されている $S = 1$ Kagome 格子反強磁性体では、系を支配する相互作用が反強磁性相互作用のみに基づいて記述されるものが少ない。 $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ では VO_6 八面体の歪みやカゴメ層の湾曲等無く、その高い結晶構造の対称性 (P_6/mmc) から Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用等を考慮する必要がなく、V-V 間の直接相互作用のみで記述できる可能性が高い。

これまでの研究により、カゴメ面垂直と面内方向に磁場を印加し磁化測定を行った結果、70 K 付近にブロードなピークを持ち、キュリーワイス則からワイス温度約 300 K が見積もられ、V-V 間に反強磁性相互作用が働き、強いフラストレーションが存在していることを示唆している。また、低温で磁化率の温度依存性に大きな異方性を観測した。1.0 T における磁化率の温度依存性を図 1 に示す。図 1 に示される磁化率から、3次元磁気秩序化は観測されていない。しかし、低温での異方性に構造相転移又は、低次元磁気秩序化が起因している可能性もある。そこで本研究では、 $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ の基底状態が磁気秩序化しているのか、又はスピン液体状態や新奇な量子スピン状態等を取っているのかを調べるため、比熱測定を用いて相転移の有無を調べ、その基底状態におけるスピン状態を議論することを目的としている。

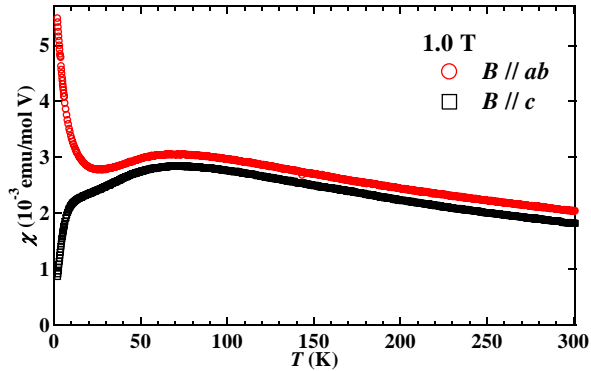


図1 1.0 TにおけるKV₃Ge₂O₉の磁化率の温度依存性

3. 実験及び結果

磁化率測定から低温で見られる大きな異方性について、構造相転移、磁気相転移及び Spin-Gap の存在を調べる為、比熱測定を 1.6 ~ 20 K の範囲で行った。図2に比熱測定の結果を示す。磁気異方性の現れる温度域において、比熱測定の結果から何の異常も無いことが判る。つまり、低温(測定範囲内)において、構造及び磁気相転移又は Spin-Gap は存在しないと考えられる。

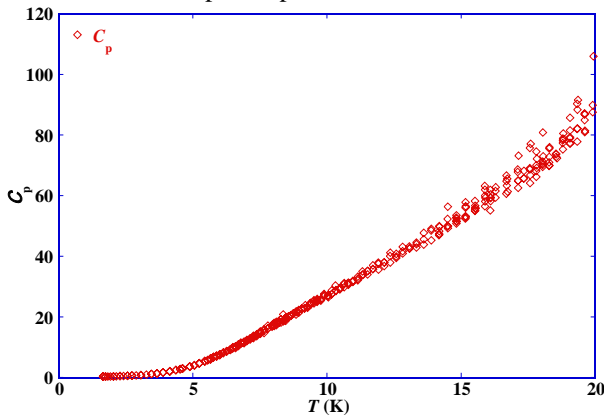


図2 KV₃Ge₂O₉の比熱の温度依存性

この結果、磁気異方性を生じさせている原因の可能性の一つとして、KV₃Ge₂O₉の低次元構造が考えられる。カゴメ格子面が十分離れている為、カゴメ層間の相互作用が無く V³⁺イオン(S = 1)の単一イオン異方性が低温での磁氣的振る舞いを支配しているものと考えられる。もしくは、より低温又は 20 K 以上に相転移が存在する可能性もある。これらの可能性を検証する為、高温からの比熱測定及び ESR 等の実験を行う予定である。

4. まとめ

KV₃Ge₂O₉比熱測定を行い、構造・磁気相転移の有無について調べた。測定温度範囲内において比熱測定からは相転移の兆候は発見されなかった。磁化測定から得られている異方性の起源がこの温度範囲内において、起因となる現象が無い事が確認された。今後、より低温、又は、高温の比熱測定を行い磁気秩序の有無について、及び磁気構造について議論を行いたい。

参考文献

- [1]M. Kato et al., Physica B **329** 333 (2003) 1042.
- [2]D. E. Freedman et al., Chem. Comm. **48** (2012) 64.
- [3]W. Müller et al., Chem. Mater. **23** (2011) 1315.
- [4]J. N. Behera et al., J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 9334.
- [5]H. Kato et al., J. Phys.: Cond. Matter **13** (2001) 9311.
- [6]N. Wada et al., J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 961.
- [7]S. Hara et al., 日本物理学会 2012 年春季大会 25aBG-2.