

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

1. 概要

$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ は 3 本の平行な $\text{Cu}(S=1/2)$ 鎖を持ち、外側の 2 本の鎖は秩序化する ($T_N \sim 5\text{K}$) ことが報告されているが、その中心に位置する 1 本の Cu 鎖のスピンが磁性を示さないスピンアイドル物質として知られている。この中心鎖のスピンが如何なる状態を取っているのかを明確にするため、高磁場中比熱測定を用いてその磁気秩序相の状態を調べた。結果、無磁場中の磁気転移が 1K の温度範囲以内で 3 段の転移を示すことを見出した。また、有限磁場中において、3 段転移は 1 段に変化し、磁化測定では見えなかった新たな転移を低温で発見した。また、これらの転移は約 8T 以下までに消失することを見出した。

2. 背景・研究目的

これまでにも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、水酸化イオンと硫酸イオンを同時に含み $\text{Cu}(S=1/2)$ サイトが 3 本の 1 次元鎖を形成する $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ 単結晶の育成に、水熱合成法を用いて初めて成功した。 $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ は過去の多結晶体を用いた磁化、比熱、中性子回折実験報告から磁化容易軸を c 軸平行方向にとり 5.5K で反強磁性転移を示し、その中心鎖のスピンが磁気モーメントを持ちながら磁性を示さないアイドルスピン(常磁性)状態を示すとされている [1]。しかし、単結晶を用いた詳細なスピン構造の報告例はこれまでに無い。

2-1. これまでの成果

これまでに $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ について、単結晶を用いた磁化測定を行い、その磁気異方性と磁気異常について調べてきた。結果、磁化率の温度依存性の測定から 2.0K で異方性(磁気異方性比約 3.7)を示すことを見出した。また、磁化の磁場依存性において、1.8K で a 軸方向と c 軸方向で 2 段の連続した磁気転移を示すことを初めて明らかにした。一方 b 軸方向では磁場に対しリニアな応答を示している。さらに、低温弱磁場中での磁化容易軸は過去の報告とは異なり、c 軸平行方向から外れ ac 面内に沿っていることを見出した [2]。また、最近パルスマグネット(東大物性研)を用いた、c 軸方向の磁化測定を行い、新たに 7T 付近に 3 番目の転移が存在することを見出した。更に、10T 付近で $2/3(\mu\text{B}/\text{Cu})$ のモーメントが観測されているが、残りの $1/3$ が 57T でも飽和しないこ

とを確認した。これは、粉末中性子回折実験で観測されていない中心鎖上 Cu サイトのモーメントが 10T 以上で徐々に強制的に秩序化又はスピンギャップを解消しているものと考えられる [3]。また、この連続した磁気転移は温度依存性を示し、其々シフトすることを明らかにした [3]。しかし、 $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ について包括的なアイドルスピン状態の解釈が出来ていない。

2-2. 課題の目的

アイドルスピン状態を示すとされている他の 3 次元格子系では立方体や直方体の体心に位置する磁性元素の持つスピンの、周囲の相互作用や分子場等の高い対称性の影響からアイドルスピン状態を取っていると報告されている [4,5]。 $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ では磁性元素 Cu が 1 次元的にジグザグに配列しており、古典論的な解釈では中心鎖の磁気モーメントのみが秩序化しない状態はその対称性から予測されない。しかし一方で、量子論的な解釈から、スピンのダイマーやシングレットを組んでいる可能性も残されている。そこで本研究では、 $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ の中心鎖が示すアイドルスピン状態が無秩序状態を取るのか、又は何らかの秩序状態を取っているのかを明確にするために、磁場中比熱測定を用いて磁気秩序相の相分布を調べ、その磁気秩序相における中心鎖のスピン状態を議論することを目的としている。

3. 実験及び結果

これまでの研究により、磁化測定において温度磁場磁気相図を作成してきた [2]。この連続した磁気転移に関し、転移磁場の温度依存性を詳細に調べるため、比熱測定を低温から磁気転移温度付近まで磁場中で行った。今回の測定では c 軸方向に平行な磁場を印加した。Fig. 1 に磁場中比熱測定の結果を示す。Fig. 2 に磁化測定の結果から描かれる磁気相図を示す [2]。Fig. 2 の破線が Fig. 1 における磁場に相当する測定結果と

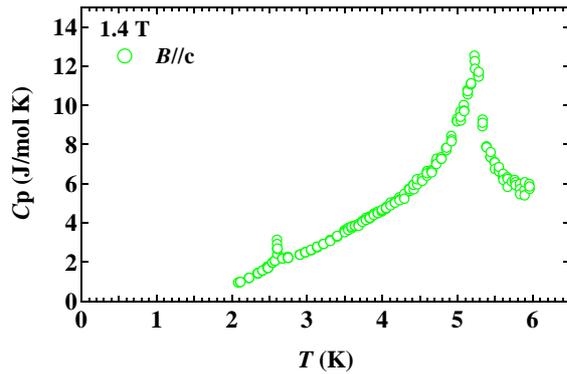


Fig. 1 Temperature dependence of specific heat of $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ at 1.4 T.

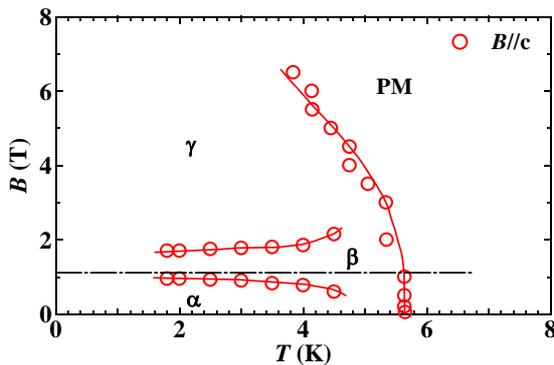


Fig. 2 Magnetic phase diagrams for c-axis direction of magnetic field

考えられる。Fig. 1 において反強磁性転移に由来すると考えられるピークが約 5.2K に観測された。また、このピークとは別に 2.6K に小さなピークが見られる。磁化測定と比熱測定の若干の差異は認められるが、これは Fig. 2 における低温弱磁場相 α とその上の磁場誘起相 β の相境界を示唆しているものと思われる。

4. まとめ

$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ の磁場中比熱を行い、磁気相転移温度について調べた。比熱測定から得られた相転移温度は磁化測定から得られた転移温度をほぼ再現することが出来た。今後、他の軸方向に磁場を印加した際の磁気相図を描き $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ の磁気構造について議論を行いたい。

参考文献

- [1] S. Vilminot et al., J. Solid State Chem. **170** (2003) 255.
- [2] S. Hara et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) xxxx.
- [3] S. Hara et al., 日本物理学会 2009 年秋季大会 21pGJ-1.
- [4] M. A. G. Aranda et al., Inorg. Chem. **37** (1998) 1329.
- [5] E. Largeau et al., J. Magn. Magn. Mat. **93** (2003) 261.