

ダイヤモンド型量子スピン鎖新物質群の構造および磁性の系統的研 Systematic study of structural and magnetic properties in a new series of the spin 1/2 distorted diamond chain magnets

藤原理賀^{1*}, 郡川ひろ子¹, 満田節生¹, 佐賀山基², 熊井玲児², 村上洋一²

¹東京理科大学, 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Taro Tsukuba^{1*} and Saki Sakura²

¹Tokyo University of Science, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

強い量子揺らぎを持つ強相関電子系の磁性を理解することは、物理学の大きな目標の一つである。一次元量子スピン系では、低次元性に起因する強い量子揺らぎのため新奇量子相や量子相転移が出現する。加えて精確な理論研究が可能であるため、その目標を達成する足掛かりとなる知見が得られる。

我々が見出した不等辺ダイヤモンド型量子スピン鎖モデル物質 $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ では Cu^{2+} が不等辺ダイヤモンド鎖を形成し (図 1. (a))、その鎖間には非磁性イオン K^+ と Al^{3+} が配置されている (図 1. (b))。そのため鎖間相互作用は弱く、比熱測定の結果から $T = 0.5$ K まで磁気相転移は観測されていない。 $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ の帯磁率温度依存性 (図(c)) では、alternating dimer-monomer spin-liquid 状態の特徴と一致する振る舞いが観測された[1]。この振る舞いとスピンの幾何学的配置、等辺を持つダイヤモンド型量子スピン鎖の理論研究の結果 [2] を考えれば、広い磁場領域での 1/3 磁化プラトーが観測されるはずであるが、最近実現した 150T 級超強磁場磁化測定では 1/3 磁化プラトーは観測されなかった。これらの結果は、「不等辺ダイヤモンド型量子スピン鎖」を「新奇量子相の発現が期待できる新たな一次元量子スピン系」として系統的に研究する必要があることを示している。そのためには、交換相互作用の大きさを明らかにし、それらの競合が磁性にどのような影響を及ぼすかを精査する必要がある。

我々は、 K^+ と Al^{3+} を同族イオンで完全置換したモデル物質群 $A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ [A : K, Rb, Cs M : Al, Ga, In] の合成を試み、全種類の合成に成功した。一次元性に優れた計 9 種もの同一結晶型物質に対する系統的磁性研究は、一次元量子スピン系では前例が無い。 $A_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ [A : K, Rb, Cs] の帯磁率温度依存性 (図 1. (c)) には、磁気相転移は確認されず、アルカリ金属イオンが大きくなるにつれ、低温側のピークが消失する振る舞いが観測された。この結果は、化学的圧力効果により、交換相互作用の大きさが系統的に変化している事を意味する。

以上の結果は本物質群が、1. 一次元性に優れている、2. 新奇量子状態が観測された、3. 交換相互作用の大小関係が段階的に変化している、4. $Cs_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ は量子相転移点近傍の磁性を持つ、ことを示唆しており、 $A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ [A : K, Rb, Cs M : Al, Ga, In] が本系のモデル物質であることを示している。

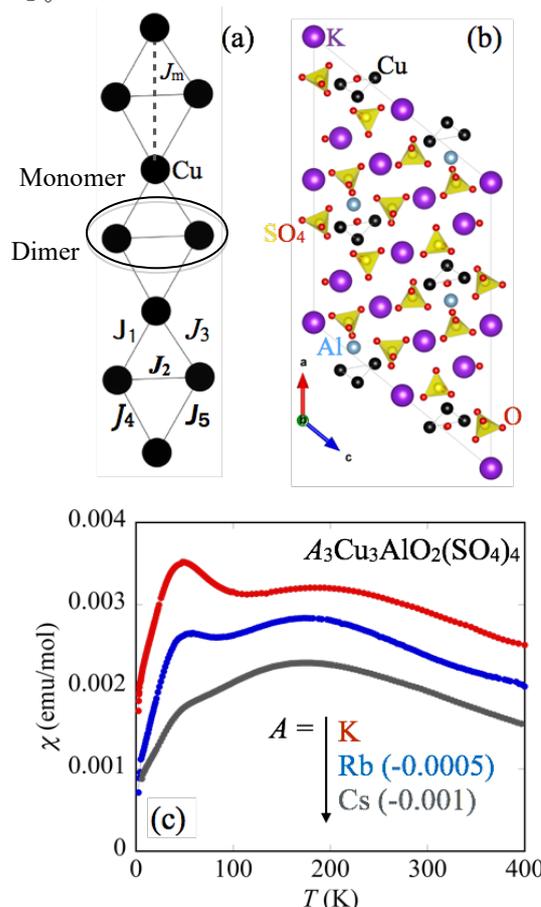


図 1. $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ の (a) Cu^{2+} ダイヤモンド鎖 (b) 鎖方向から見た結晶構造。
 $A_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ [A : K, Rb, Cs] の (c) 帯磁率温度依存性

交換相互作用の大きさの推定のために、東京理科大学の遠山研究室との共同研究により、 $A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ の原子位置を用いた第一原理計算の実施する予定である。しかし、本物質群は粉末試料であり、空間群 $C2$ の単斜晶系であり、30 サイトの原子位置の精密化が必要なため、実験室レベルの XRD 装置を用いた構造解析では酸素位置の精密化は難しい。本採択課題実験では粉末放射光 X 線回折実験による $A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ 全種類の結晶構造の精密化を目標に実験をおこなった。

2 実験

試料は固相反応法により合成した。この試料を内径 0.2 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに封入し、PF BL-8B にて粉末放射光 X 線回折実験をおこなった。Rb を含む試料については Rb の吸収を考慮し、 $\lambda \sim 0.83 \text{ \AA}$ で測定をおこなった。

3 結果および考察

$A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ [$A: K, Rb, Cs$ $M: Al, Ga, In$] 全試料の測定をおこなった。図(d)に $A_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ [$A: K, Rb, Cs$] の回折パターンと解析結果を示す。 $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ は鉱物名 *alumoklyuchevskite* でありすでに結晶構造は報告されていたが[3]、我々が合成した試料は、その報告にある空間群 $C2$ ではなく、おそらく $P1$ に属すると考えられる (図には $P1$ で解析した結果を示している)。 $A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ [$A: Rb, Cs$ $M: Al, Ga, In$] の構造の精密化は途中であるが、格子定数と大凡の Cu-Cu 間距離は求まり、系統的变化が確認できている。図 1. (c) の帯磁率の変化は、交換相互作用の変化、すなわち原子位置の変化に対応しているはずである [1]。特に顕著な変化が見られた低温側 50 K 付近のブロードピークは monomer 間の短距離磁気相関の発達を意味している。一方、ほとんど変化の見られない 200K 付近のブロードピークは spin dimer の形成を意味するため、これらの変化を理解するためには J_m および J_2 にあたる部分の Cu-Cu 間距離の変化を知ることが必須であった。今回の実験で $A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ の J_m にあたる Cu-Cu 間距離は系統的に変化していること、 J_2 にあたる Cu-Cu 間距離はほとんど変化していないことがわかり、実験結果と一致する系統的な Cu-Cu 間の変化が観測された。

4 まとめ

本採択課題実験では、 $A_3Cu_3MO_2(SO_4)_4$ [$A: K, Rb, Cs$ $M: Al, Ga, In$] の構造の変化を調査するために粉末放射光 XRD 実験をおこなった。 $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ は報告されていた空間群では解析できず、より低対称構造を持つことがわかった。非磁性のサイト完全置換による Cu-Cu 間距離の変化は系統的に変化しており、帯磁率温度依存性の系統的变化と定性的に一致する結果が得られた。今後は不純物の少ない試料の合成、単結晶の育成を達成することで、全種類の構造の精密化を目指したい。

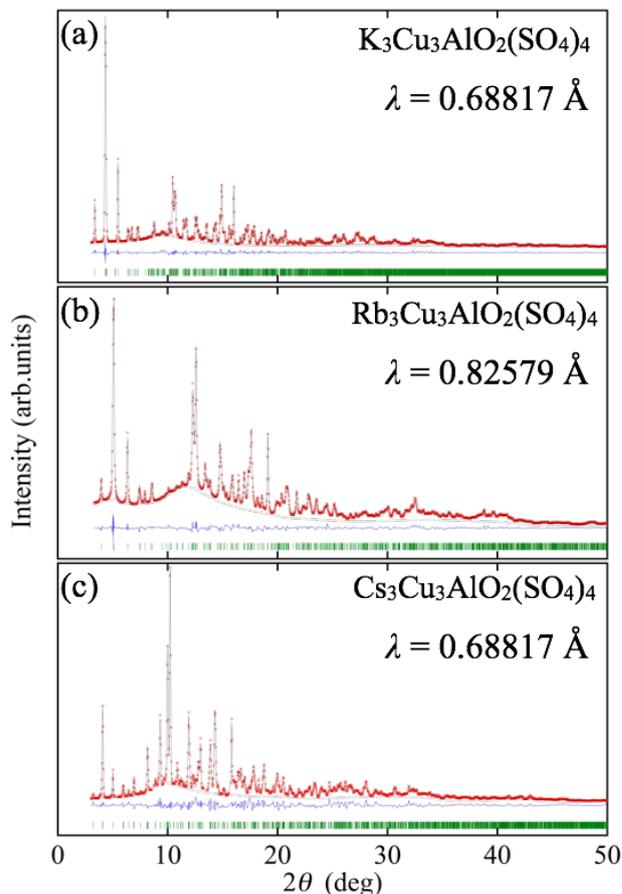


図2. $A_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ [$A: K, Rb, Cs$] の放射光 X 線回折パターンと解析結果

- [1] M. Fujihala *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 84 073702 (2015).
 [2] K. Okamoto *et al.*, arXiv:1510.04913, (2015).
 [3] S. V. Krivovichev *et al.*, Geol. Ore. Deposits 51, 656 (2009).