

Ru₂O₉ 二量体構造を含む Ba₃ZnRu₂O₉ における量子スピ液体 Quantum spin liquid state in Ba₃ZnRu₂O₉ with Ru₂O₉ dimer structure

寺崎一郎^{1,*}、五十嵐太一¹、田辺賢士¹、谷口博基¹、
小林賢介²、佐賀山基²、中尾裕則²、熊井玲児²、村上洋一²

¹名古屋大学理学研究科物理学教室, 〒464-8602 名古屋市千種区不老町

²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Ichiro Terasaki¹, Taichi Igarashi¹, Kenji Tanabe¹, Hiroki Taniguchi¹,
Kensuke Kobayashi², Hajime Sagayama², Hironori Nakao²,
Reiji Kumai², and Youichi Murakami²

¹Department of Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

²Condensed Matter Research Center and Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

量子スピ液体は、2次元反強磁性三角格子の基底状態として Anderson によって提案されて以来、精力的に物質探索が行われてきた。これまでも数種類の候補が報告されてきたが、決定的な物質は見つかっていない[1]。

我々は Ru₂O₉ 二量体構造が磁性を担うルテニウム酸化物 Ba₃ZnRu₂O₉ が 4 K まで磁気秩序を持たないことを見出し、量子スピ系の候補であると考えている。図 1 に Ba₃ZnRu₂O₉ の結晶構造を示す。基本構造は Ru は 6 つの酸素イオンに正八面体状に囲まれ六方晶ペロブスカイトであり、RuO₆ 八面体は面を共有して Ru₂O₉ 二量体を作り磁性を担う。Ru の形式価数は 5+ で 3 個の 4d 電子を持ち、S=3/2 の局在モーメントを持つ。この二量体同士は、頂点を共有して MO₆ 八面体を介した 3 次元ネットワークを形成する。M イオンは 2+ イオンならば多くの元素を収容することができ、3d 遷移金属、アルカリ土類金属を含む化合物が知られている。

Ba₃MRu₂O₉ においては、M イオンが Co、Ni、Cu を取るとき、転移温度が 100 K 程度の反強磁性を示すことがわかっている[2,3]。また、M イオンが Sr、Ca の場合は Ru₂O₉ 二量体内部でスピン重項が形成され非磁性の基底状態を取ることがわかっている[4]。M=Zn の試料は中性子回折が行われており、磁気秩序がないことが報告されているが[2]、磁化率の報告がなかった。ごく最近我々とは独立に報告があったが[5]、それは我々の結果と矛盾しないが、彼らの結果の方がより磁性不純物が多い印象である。

2 実験

試料は通常の固相反応法によって合成された多結晶体である。BaCO₃、ZnO、RuO₂ 原料粉末を化学量論比で混合し、1000°C で空气中で 12 時間煅焼し、1150°C で空气中で 24 時間焼成した。

KEK-PF の BL8 において、軌道放射 X 線回折を測定し、リートベルト解析を行った。リートベルト解析は RIETAN-FP を用いた。磁化率の測定は、Quantum Design 社の MPMS を用いた。

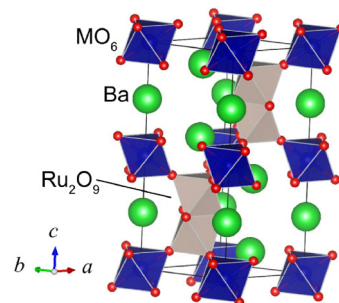


図 1 : Ba₃ZnRu₂O₉ の結晶構造。図の M が Zn イオンに対応する。

3 結果および考察

図 2 に、Ba₃ZnRu₂O₉ の粉末試料の放射光 X 線回折の測定結果とリートベルト解析を示す。試料には顕著な不純物相は観測されず、すべての回折が解析結果と一致していることがわかる。また解析に用いたモデルは図 1 に示された構造に対応するものであり、Zn と Ru の間の相互固溶は認められない。このことは類似の酸化物である Ba₃CuSb₂O₉ と対照的である。Ba₃CuSb₂O₉ では Sb と Cu が大きな価数の違いがあるにも関わらず相互固溶し、乱れたハニカム格子を形成している[6]。

図 3 に $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の磁化率を示す。磁化率は 400 K 近辺で幅広い極大を持ったまま、低温に向かってなだらかに低下し、50 K 以下ではほとんど温度によらない値を示す。その絶対値は 10^{-3} emu/mole 程度であり、バンプレック常磁性などの軌道成分の磁性では理解できないくらい大きい。実際、 $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ の磁化率は 20 K で 10^{-4} emu/mole 程度である。

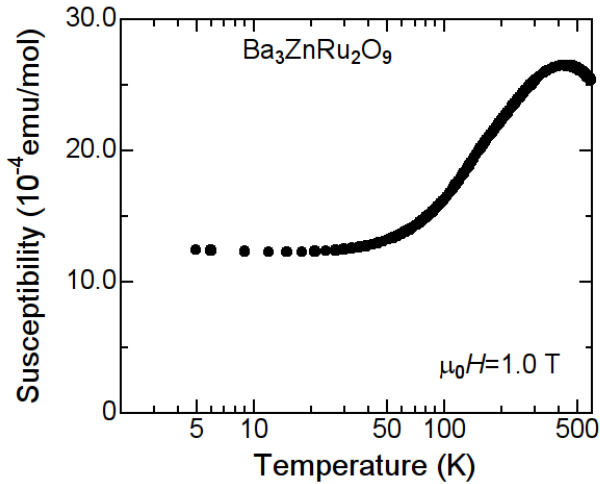


図 3 : $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の磁化率。

この系の特徴は、二量体がスピン一重項を形成して非磁性になっている状態から、わずかに二量体間に相互作用が生まれたとき、直ちに磁気秩序が生まれない点である。熱力学的にも磁気モーメントが生き残っているかぎり、どれほど温度が低下しても低温で秩序化しエントロピーを開放するはずである。磁気的相互作用の大きさを磁化率が極大となる温度 400 K で見積ると、その二桁下まで磁気相転移が抑えられるのは異常である。

転移が抑制される微視的機構については今後のさらなる研究が必要であるが、 $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の二量体間の距離は $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ と $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ の間にあり、二量体内と二量体間の磁气的相互作用の競合が重要な役割を担っているのではないかと考えている。いずれにしても二量体スピン格子が示すものとして、あるいは $S=3/2$ 系が示すものとして初めてのスピン液体の可能性が高い。

4 まとめ

$\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ は 400 K 程度の磁気相互作用を持ちながら 4 K まで磁気秩序を持たず、低温の磁化率は温度によらない一定値を示す。これはスピン液体として知られる物質群の磁化率と酷似している。もし、これがスピン液体と考えてよいならば、 $S=3/2$ 系においては初めての物質と考えられる。

謝辞

この研究は和田信雄、松下琢、安井幸夫、萩原政幸各氏らとの共同研究である。五十嵐は JSPS-DC2 の支援を受けた。研究の一部は科研費挑戦的萌芽研究(番号 25610091)に支援されて行われた。

参考文献

- [1] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
- [2] P. Lightfoot, P. Battle, *J. Solid State Chem.* **89**, 174 (1990).
- [3] Rijssenbeck et al., *J. Solid State Chem.* **156**, 65 (1999).
- [4] J. Darriet et al., *J. Solid State Chem.* **19**, 213 (1976).
- [5] P. Beran et al., *Solid State Sci.* **50**, 58(2015).
- [6] S. Nakatsuji et al., *Science* **336**, 559 (2012).

* terra@cc.nagoya-u.ac.jp

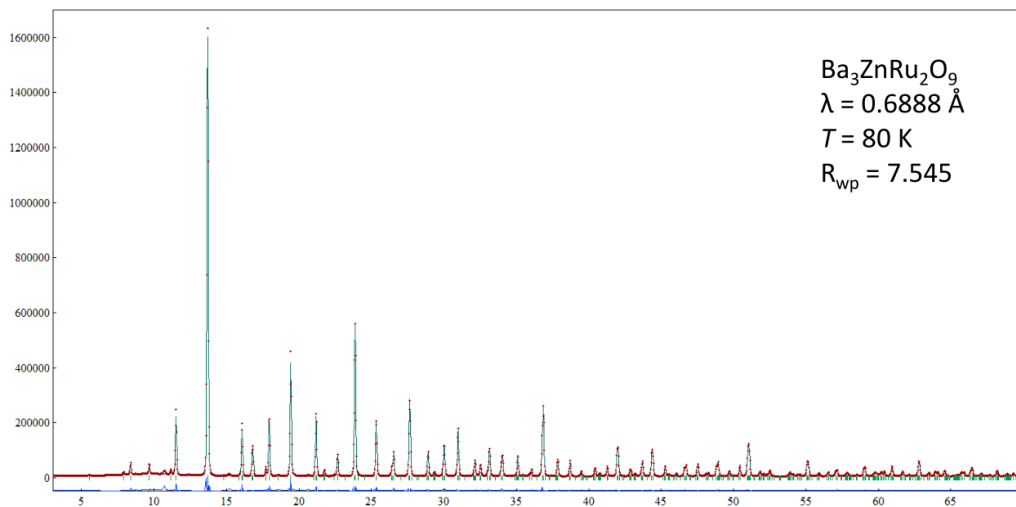


図 2 : $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の放射光 X 線回折。