

|          |   |
|----------|---|
| 氏 名      | さくら い ひろ や<br>櫻 井 裕 也                               |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (理 学)   |
| 学位記番号    | 理 博 第 2479 号  |
| 学位授与の日付  | 平成 14 年 3 月 25 日                                    |
| 学位授与の要件  | 学位規則第 4 条第 1 項該当                                    |
| 研究科・専攻   | 理学研究科化学専攻   |
| 学位論文題目   | オキソ酸イオンを含む銅酸化物の合成と物性<br>——異方的な構造とオキソ酸イオンの媒介する相互作用—— |

(主 査)  
論文調査委員 教授 西 嶋 光 昭 教授 高 野 幹 夫 助教授 吉 村 一 良

### 論 文 内 容 の 要 旨

オキソ酸イオンを含む銅酸化物は低次元量子スピン系となることが多い。このことはオキソ酸イオンの次の2つの特徴から生じると考えられる。それは、オキソ酸イオンは共有結合性が高く結晶中でも1つの原子団と考えられるので、(1)三角形や四角形などのイオン基が(2)分子軌道をもっている、と見なせるということである。(1)のオキソ酸イオンの異方性のために結晶構造が異方的になり、このことと(2)のために交換相互作用も異方的になりスピン相関の低次元性が生じると考えられる。したがって、興味深い物性を示す物質が多いと期待される。オキソ酸化合物の中から borate 系と vanadate 系を選び、興味深い物性を示す物質を探索することを主な目的とした。また、その過程を通じて、オキソ酸イオンの媒介する相互作用についての実験データを集め、それについての知見を得ることも目的とした。オキソ酸イオンが媒介する相互作用に関しては実験データが少ないこともあり、一般的な規則は知られていない。このような目的で、 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KMg}_x\text{Cu}_{5-x}\text{V}_3\text{O}_{13}$  ( $x=0\sim 1$ ),  $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ ,  $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ ,  $\alpha\text{-Sr}_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaCuB}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrCuV}_2\text{O}_7$  を取り上げている。

2次元的なスピン相関をもつと考えられる  $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$  の基底状態を知るために、 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{B}_2\text{O}_6$  を合成し、その帯磁率と磁化曲線を測定している。また、 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$  については  $^{11}\text{B}$  NMR 測定も行っている。その NMR 測定からスピン一重項状態への転移と考えられていた帯磁率に見られる  $T_N=11\text{K}$  の転移温度以下で、スペクトルの線幅が急激に増大し B 核に内部磁場が生じていること、すなわち、本物質の基底状態がスピン一重項状態ではなく、反強磁性秩序状態であることを明らかにしている。また、NMR スペクトルの形から、その反強磁性秩序状態においては、各 Cu サイトの磁気モーメントの大きさが変調された状態にあると推察し、本物質の基底状態がスピン一重項状態と反強磁性秩序が共存による特殊な SDW 状態であることを明らかにしている。この場合、 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{B}_2\text{O}_6$  の特異な帯磁率、磁化曲線の振る舞いを矛盾なく説明できることを明らかにしている。なお、非磁性元素の置換などの乱れを導入せずに、このような共存状態が実現していると考えられるのは本物質と次にあげる  $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$  のみであると思われる。

$\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$  と  $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$  がそれぞれ新たなフラストレート鎖であることを見出し、基底状態とその組成変化を明らかにするため  $\text{KMg}_x\text{Cu}_{5-x}\text{V}_3\text{O}_{13}$  を合成し、帯磁率、強磁場磁化過程を調べている。 $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$  の帯磁率には反強磁性転移と考えられるピークが  $T_N=7.8\text{K}$  に見られる。また、磁化過程には spin-flop 転移と考えられる異常が  $H_{sf}=4.2\text{T}$  に見られる。しかし、Curie 定数と Weiss 温度がある温度で変化し、また、磁化曲線は20~30T付近で一旦ならなくなるなど、本物質の基底状態が単純な反強磁性体ではないことを示している。帯磁率、磁化曲線の振る舞いと構造上の特徴から、本物質の基底状態が、1/5のスピンによる反強磁性秩序状態と4/5のスピンによるスピン一重項状態の共存状態であると考えられることを示している。次に、Mg を連続的に固溶させることで、 $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$  と  $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$  のスピン鎖は異なるフラストレート系に属するが、その間に量子臨界領域が存在しないことを明らかにし、そのことと各パラメータの組成変化から Cu(5) サイトが反強磁性秩序状態にあるという基底状態のモデルを提案している。なお、このように1つのフラスト

レーション系から別のフラストレーション系へと連続的に変化できる例は少なく、その意味でも本物質は貴重な例であると言える。このモデルの場合、 $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ の基底状態は、理想的にはスピン一重項であるが、Mgの格子欠陥のためにそのようなになっていないと考えられることを示している。構造解析では見出せなかったMgの格子欠陥の割合を3.83%と見積もっている。

構造中に正三角形の頂点に銅イオンを配置した構造をもつ $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ の磁氣的振る舞いとオキソ酸イオンである $\text{VO}_4^{3-}$ の媒介する相互作用を知るため、その物質を合成し、その帯磁率、強磁場磁化過程を測定している。逆帯磁率が100K付近で折れ曲がり、Curie定数とWeiss温度が変化しており、低温部と高温部のCurie定数の比が1/3となっていることから本物質が初めての $S=1/2$ 正三角形 trimer のモデルであることを明らかにしている。式量当たりの磁化が一旦 $1\mu_B$ に飽和し1/3-plateauをもつことも明らかにしている。帯磁率のfittingの結果から、trimer内の相互作用は $J=224\text{K}$ となり、これはオキソ酸イオンの媒介する相互作用としては、現在のところ最大のものである。また、 $S=1/2$ 正三角形 trimer のモデルの基底状態を計算することで、その基底状態が2重( $S_z$ では4重)に縮退しており、spin-Peierls転移やJahn-Teller効果で見られるように格子が歪むことでスピン系のエネルギーを下げる構造相転移の可能性を指摘している。これまで、このような振る舞いは観測されておらず、本物質が新しいタイプのspin-lattice結合系である可能性がある。この相転移は帯磁率等の磁化測定では発見しにくいと考えられ、磁化測定からはその徴候は見られてはいないが、今後発展する可能性がある。

本研究では他に多くの銅を含むborate系とvanadate系を取り上げ、興味深い物性を示す物質の探索を行っている。その結果、 $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ が特徴的な鎖状構造をもち、その物性が新しいタイプの1次元スピン系によることを明らかにしている。また、 $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ と $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ がそれぞれ特徴的な、1次元的及び2次元的な構造を持つが、Jahn-Teller効果により孤立dimerと見なせるほどの相互作用の異方性があることを明らかにしている。なお、2次元的な構造でスピンギャップを持つ系は珍しい。

また、オキソ酸イオンの媒介する相互作用の実験データを集め、それに関する知見を得ることも目的の1部としており、そのことに関しては、 $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ と $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ において支配的な相互作用がオキソ酸イオンにより媒介されることを明らかにし、それと同時に、非共面的な配置にも関わらずオキソ酸イオンが媒介する相互作用として非常に大きな値であることを明らかにしている。なお、後者の相互作用は他の化合物の場合の大きな値より2~4倍程度大きく、現在知られている中で最大である。また、 $\text{BO}_3$ 三角形と $\text{CuO}_4$ 四角形が直交に近いつながり方をしている $\alpha\text{-Sr}_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ や $\text{B}_2\text{O}_5$ 分子が相互作用を媒介する $\text{BaCuB}_2\text{O}_5$ 、 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の $\text{PO}_4$ 四面体と似た $\text{VO}_4$ 四面体のつながり方をする $\text{SrCuV}_2\text{O}_7$ においては相互作用はオキソ酸イオンが媒介しているがその値は非常に小さいことを明らかにしている。更に、オキソ酸イオンのつながり方の角度や、オキソ酸イオンの中心元素の種類が相互作用に大きく影響することを示唆している。

## 論文審査の結果の要旨

オキソ酸イオンを含む銅酸化物の中でborate系とvanadate系を選び、興味深い物性を示す物質を探索し、オキソ酸イオンを媒介する相互作用についての実験データを集め、それについての知見を得ることも目的としている。オキソ酸イオンが媒介する相互作用に関しては実験データが少ないこともあり、一般的な規則は知られていない。このような目的で、 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 、 $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{KMg}_x\text{Cu}_{5-x}\text{V}_3\text{O}_{13}$  ( $x=0\sim 1$ )、 $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ 、 $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ 、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ 、 $\text{BaCuB}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrCuV}_2\text{O}_7$ を取り上げている。

その結果を列挙すると次のようになる。 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ においては、基底状態で反強磁性秩序状態とスピン一重項状態が共存していることを明らかにした。 $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ と $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ が新たなタイプのフラストレート鎖をもつことを見出し、その基底状態ではそれぞれ、反強磁性秩序状態とスピン一重項状態とが共存していること、理想的にはスピン一重項状態であることを示した。 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ と $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ とで見られる反強磁性秩序状態とスピン一重項状態との共存は、それぞれ2次元、1次元磁性体として初めての現象である。 $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ が特徴的な鎖状構造をもち、その物性が新しいタイプの1次元スピン系によることも明らかにしている。 $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ と $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ はそれぞれ特徴的な、1次元的及び2次元的な構造を持つが、Jahn-Teller効果により孤立dimerと見なせるほどの相互作用の異方性があることを明らかにした。なお

2次元的な構造をもちスピギャップをもつ系は3例程しか知られていない。K<sub>Ba</sub><sub>3</sub>Ca<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>V<sub>7</sub>O<sub>28</sub>では、構造中にCuイオンが正三角形に配置されるunitが存在し、その部分がS=1/2の正三角形 trimer を形成することを明らかにした。S=1/2正三角形の trimer は本物質において見いだされたものであり、その spin 系のエネルギー状態を計算することで新たな構造相転移が起こることを予測した。

また、オキソ酸イオンの媒介する相互作用の実験データを集め、それに関する知見を得ることに関しては、K<sub>Ba</sub><sub>3</sub>Ca<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>V<sub>7</sub>O<sub>28</sub>と(Sr, Ba)<sub>2</sub>CuB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>において支配的な相互作用がオキソ酸イオンにより媒介されることを明らかにし、同時に、非共面的な配置にも関わらずオキソ酸イオンが媒介する相互作用として非常に大きな値であることを明らかにした。なお、後者の相互作用は他の化合物における大きな値より2~4倍程度大きく、オキソ酸イオンの媒介する相互作用として最大である。また、BO<sub>3</sub>三角形とCuO<sub>4</sub>四角形が直交に近いつながり方をしている $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>CuB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>やB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分子が相互作用を媒介するBaCuB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のPO<sub>4</sub>四面体と似たVO<sub>4</sub>四面体のつながり方をしたSrCuV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>においては相互作用はオキソ酸イオンが媒介しているが、その値は非常に小さいことを明らかにし、オキソ酸イオンのつながり方の角度や、オキソ酸イオンの中心元素の種類が相互作用に大きく影響することが示唆した。

以上のように、本申請論文では、オキソ酸イオンを含む銅酸化物について広く研究を行い、新奇物性を示す物質をいくつか見出ししている。その結果は、最近精力的に研究が行われている、量子無秩序状態と反強磁性秩序の境界付近の物性の理解という観点から非常に興味深いものであり、このような研究分野の発展に対する寄与は大きいと考えられる。

また、オキソ酸イオンの媒介するスピン間相互作用に関しても、データを集め、幾らかの知見を得ている。単純に酸素が媒介する相互作用に関するGoodenough-Kanamori-Anderson則を元に見積もられることが多いスピン間相互作用に対し、オキソ酸イオンの分子軌道が相互作用を媒介するという観点を示したことに意義がある。また、いくつかの物質で具体的な相互作用の大きさを見積もり知見を得たことは、磁性体の研究において非常に有益な研究であると言える。

このような観点から、本申請論文の業績は評価でき、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認められた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関する研究分野について口頭諮問した結果、合格と判定した。