

氏名	山田高広
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2204号
学位授与の日付	平成12年3月23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	S=1/2 一次元量子スピン銅酸化物の探索と物性制御

論文調査委員 (主査) 教授 高野幹夫 教授 新庄輝也 教授 小菅皓二

### 論文内容の要旨

低次元系での大きな量子ゆらぎに基づく特異な電子物性は古くから重要性が認識されている研究テーマであるが、1986年の銅酸化物における高温超伝導の発見を契機に、固体物理分野における最重要テーマの一つに浮かび上がってきた。その一環として、一次元量子スピン系の研究が盛んに行われている。本論文は、固体化学的見地から新しい一次元銅酸化物の探索を行い、 $\text{GeCu}_2\text{O}_4$  と  $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$  が他には見られない特徴をもった一次元量子スピン系 ( $S=1/2$ ) であることなどを見出したものである。

①  $\text{GeCu}_2\text{O}_4$  は変形スピネル型構造 ( $I4\sqrt{amd}$ ;  $a=5.593\text{ \AA}$ ,  $c=9.396\text{ \AA}$ ) をとり、 $\text{GeO}_4$  四面体と Jahn-Teller 効果により  $c$  軸方向に著しく伸びた  $\text{CuO}_6$  八面体を含む。この構造は、 $\text{CuO}_4$  四角形が  $a$  軸方向に辺共有してつながって  $\text{CuO}_2$  鎖が形成され、これらが Ge を介して交錯しながら  $c$  軸方向に積み重ねられているように見ることが出来る。本研究では、4 GPa, 900°C の条件下で単相試料を得ることに成功し、各種の物性測定を行った。磁化率の温度依存性には、一次元反強磁性体特有の短距離秩序の発達によると思われるブロードな山が 80 K 付近に観測された。また高温部から求めた Curie 定数と Weiss 温度はそれぞれ  $C=0.470\text{ emu K/mol}$  と  $\theta=-89.0\text{ K}$  であった。これらを解析した結果、鎖内の最近接相互作用は反強磁性的で  $J/k_B=135\text{ K}$  であり、鎖間相互作用も反強磁性的で  $J'/k_B=21.5\text{ K}$  であることが分かった。注目すべきは鎖間と鎖内の相互作用の比が  $J'/J=0.16$  と、他の擬一次元鎖化合物と比べてかなり大きいことである。一方、低温での磁化率は 33 K で 0.9% 程度のわずかな「落ち」を示し、その温度幅は 0.2 K 以下と非常に狭く、温度履歴はない。比熱でも 33.1 K で半値幅が 0.1 K の非常に鋭い大きなピークが観測された。これらの異常は三次元反強磁性秩序を示唆するものと考えられる。ただし、比熱の鋭いピークは、その転移が構造の変化を伴う一次相転移であることを示唆している。しかし、低温 X 線回折実験では、そのような変化は検出できなかった。

これらの結果を考察すると、鎖間と鎖内の相互作用の比が大きいにもかかわらず一次元性がみられるのは、結晶構造の特異性に基づくスピンプラストレーションにより鎖間の相互作用が事実上相殺しているためであり、本実験では検出できない程のごく僅かな格子歪みとそのプラストレーションを解くことで、三次元的磁気秩序が 33 K で一挙に起こる。スピンプラストレーションが一次元性を強めている点において、本化合物は大変興味深いユニークな物質であると考えられる。さらに本研究では  $\text{Cu}^{2+}$  を非磁性の  $\text{Mg}^{2+}$  で部分的に置換して、磁化率と理論計算との比較から一次元磁性鎖の非磁性イオン置換による分断効果等を調べた。

② 全率固溶体  $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$  を初めて合成した。 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  の結晶 ( $Pnma$ ;  $a=6.866\text{ \AA}$ ,  $b=13.190\text{ \AA}$ ,  $c=6.906\text{ \AA}$ ) では、 $c$  軸方向に頂点共有してつながった歪んだ  $\text{CuO}_4$  四角形による  $\text{CuO}$  鎖が  $\text{Si}_2\text{O}_7$  を介して  $b$  軸方向に積み重なっている。この鎖は約  $125^\circ$  に折れ曲がっており、 $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$  は、今までに例のない折れ曲がった頂点共有型  $\text{CuO}$  鎖からなる  $S=1/2$  擬一次元反強磁性体であると期待された。粉末 XRD 回折の Rietveld 解析によると、 $\text{Cu-O-Cu}$  の結合角度は  $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  が  $121.0^\circ$ 、 $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  は  $128.4^\circ$  であった。全組成域にわたり、磁化率の温度依存性には短距離秩序の発達に伴うブロードな山が観測され、その温度は Ge 濃度が増加するにつれ連続的に高温側へシフトした。解析から見積もられた  $J/k_B$  は、 $x$  の増加に伴い広い範囲 (290 K ~ 578 K) ではほぼ直線的に増加した。これは超交換相互作用を担う  $\text{Cu-O-Cu}$  結合

の角度が、Ge置換濃度の増加に伴い連続的に大きくなるためであると考えられる。本物質は、副成分の組成により $J$ を大きな範囲で制御できる初めての一次元量子スピン系である事が認められた。

また低温での磁化率、比熱の異常から磁気秩序温度を決定した。 $T_N$ は8.9 K ( $x=0$ ), 8.5 K ( $x=1.0$ ) と $J$ に比べて非常に小さい。ただしネール温度での磁化は $x=0$ で減少するのに対し、 $x=1.0$ ではキャント磁性によると思われる増加を示した。また $x=0$ の比熱にはほとんど磁場依存性がないのに対し、 $x=1.0$ のそれは、9 Tでは8.5 Kのピークが消えて、低温に新たなピークが現れるような強い磁場依存性を示した。このように、両者の結晶構造は同じであるにも関わらず、その磁気秩序状態はかなり異なっていることが示唆された。一次元鎖自身がキャント磁性（ジャロシンスキー・守谷の相互作用）によるネットのモーメントを持ち、その鎖間の相互作用が $x=0$ では強磁性であるが $x=1.0$ では反強磁性的であることがこの違いを引き起こすという、簡単なモデルを提起した。また、固溶体の磁化率及び比熱の詳細な測定から、 $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$ の磁気相図をも明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、固体化学の立場から新しい一次元銅酸化物の探索を行い、 $\text{GeCu}_2\text{O}_4$ と $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$ が他には見られないユニークな特徴をもった一次元量子スピン系であることなどを見出したものである。

まず $\text{GeCu}_2\text{O}_4$ については、高圧合成法により良質の多結晶試料を得ることに成功し、磁化と比熱の測定から一次元量子スピン系化合物であることを明らかにしている。典型的な三次元構造と思われるがちなスピネル構造を母構造とする化合物で、このような一次元量子スピン系化合物が見つかったことは前例がない。興味深いことに、一次元性が生まれる原因として、鎖間に働く磁気相互作用のフラストレーションに注目している。歪みのないスピネル化合物中での三次元的なフラストレーションに基づく異常な電子状態は、近年特に興味を持たれており、この研究は非常にタイムリーでユニークなものであるといえる。

33 Kに至って $\text{GeCu}_2\text{O}_4$ に三次元的な磁気秩序が起こることを見出しているが、それは僅かな構造変化に伴われた一次転移である可能性がある。格子がスピン系の安定化のために歪まされる例としては、スピン・パイエルズ転移が知られている。 $\text{GeCu}_2\text{O}_4$ の転移が上述のようなものであれば、格子系がスピン系に引きずられる点ではスピン・パイエルズ転移に似ているが、スピン・パイエルズ転移がスピン一重項への二量体化であるのに対し、 $\text{GeCu}_2\text{O}_4$ では三次元反強磁性状態である点が異なっている。

磁性イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) を非磁性イオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) に置き換えた実験も有意義である。一次元鎖の分断効果の実験例は案外少なく、その置換量も約1%の狭い領域に限られることが多い。本論文では、その分断効果が顕著に観測されており、約15%までも理論との対応がとれている。

次に、 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の構造から一次元性を予測した。そして全率固溶体 $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$ を初めて合成して構造解析を行い、鎖内および鎖間相互作用の構造敏感性を明らかにしている。まず鎖内相互作用については、磁化率の解析から $J/k_B$ を見積もり、その大きさが、290 K~578 Kの広い範囲で、置換量 $x$ に比例して増加することを見いだしている。その原因は超交換相互作用を担うCu-O-Cu結合の角度が、Ge濃度の増加に伴い僅かに増加するためであると結論している。副成分の変化により、スピン系の最も重要なパラメータである $J$ が大きく変化する極めて珍しい例である。

低温の磁気秩序状態が固溶端では大きく違うことを磁化と比熱の磁場依存性より明らかにし、その現象を説明するのに、寄生強磁性モーメントを持った一次元鎖間の相互作用が強磁性 ( $x=0$ ) から反強磁性 ( $x=1$ ) に変化するためであるとする簡単なモデルを提起している。また固溶体の磁気秩序についても、その興味深い組成依存性を詳細に明らかにしており、磁気相図としてまとめ、低温まで磁気秩序を起こさない非常に一次元性のよい組成領域があり得ることを明らかにしている。

このように、本論文は (i) 変形スピネル型構造酸化物 $\text{GeCu}_2\text{O}_4$ の良質な多結晶体を高圧下で合成し、構造的なフラストレーションにより生み出された一次元量子スピン系であることを明らかにするとともに、(ii)  $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$ の全率固溶体を初めて合成し、一次元量子スピン系の重要なパラメータである鎖内相互作用 $J$ や秩序状態を左右する鎖間相互作用 $J'$ を、化学的手法で制御している。これらの新しい二つの一次元量子スピン化合物は、今後数多くの研究の対象となり、フラストレーションおよび低次元性がスピン系に及ぼす効果の研究の発展に貢献することが期待される。このように本論文の学問的意義は大きく、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものとして認められた。さらに、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。