

CuSb₂O₆ の低次元磁性

京都大学 大学院理学研究科 加藤将樹¹, 吉村一良, 小菅皓二

CuSb₂O₆ はトリルチル型と呼ばれる構造をもち、磁性元素である Cu 原子が二次元正方格子を形成する。しかしながら、その磁気的な振る舞いは $S=1/2$ の一次元 Heisenberg 型反強磁性体としてよく記述され、さらに 8.5 K において磁気的な相転移を起こすことが知られている。本研究では主に核磁気共鳴法および中性子回折法を用いて、この物質の基底状態および磁気的な性質を詳細に調べた。

1 はじめに

遷移金属を含む化合物磁性体の研究は、磁性を担う d 電子や f 電子が局在的なものと遍歴電子的なものの 2 つに大別され、前者の特に磁気的な相互作用が 3 次元的なものは、Heisenberg の理論を基礎とした局在磁気モーメントの振る舞いとしてよく理解されている。しかしながら、相互作用が 1 次元または 2 次元の低次元スピン系や、相互作用にフラストレーションが存在する、ランダム系、フラストレーション系ではスピンの量子効果、相転移等の問題が近年クローズアップされ、多くの研究者の注目の的となっている。

特に低次元系では Haldane 系や spin-Peierls 系などにおけるスピン一重項基底状態や励起状態との間に有限のエネルギーギャップが存在するいわゆるスピンギャップが、2 次元銅酸化物超伝導体のアンダードープ領域にスピン擬ギャップ現象が見い出されたことにもなって、それらの間の関連など非常に興味をもたれている。

本研究の対称である AB₂O₆ トリルチル型化合物は、A サイトに様々な遷移金属が入り、またその構造上の特徴から 2 次元磁性体の典型例として見なせることが古くから知られているが [1–3]、それらのほとんどは低温で 3 次元的に反強磁性転移 (Néel オーダー) を示し、その意味であまり注目されることはなかった。しかしながら、後で詳しく述べるが、A サイトに Cu が入る CuSb₂O₆ は、以前の研究で次のような興味ある磁性が知られている [4]。まず、その帯磁率は 60 K 付近に磁性原子間相互作用が反強磁性的である低次元系に特有なブロードなピークを示し、理論的な計算と比較すると、 $S=1/2$ の Heisenberg 型反強磁性体のいわゆる Bonner-Fisher 型の振る舞いとして非常によく記述される。さらに 8.5 K において帯磁率が急激に減少する磁気相転移を示し、 $S=1/2$ の一次元反強磁性体でスピン一重項状態への相転移、すなわち spin-Peierls 転移ではないかとも考えられ、その基底状態を明らかにすることが本研究の目的である。

¹E-mail: masaki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

結論から先に述べると、残念ながらこの 8.5 K での転移は 3 次元的 Néel オーダーであることが分かり、量子スピン効果の観点からの興味は半減したが、低温での磁気構造が 2 次元正方格子内の磁氣的フラストレーションを反映したものと考えられることなど新たな事実も分かって来た。

本稿ではこのトリルチル型 CuSb_2O_6 の低次元磁性について、最近の我々の研究結果を簡潔に紹介する。

2 結晶構造とマクロな磁性

トリルチル型化合物 AB_2O_6 の結晶構造を図 1 に示す [4]。A サイトに 3d 遷移金属など

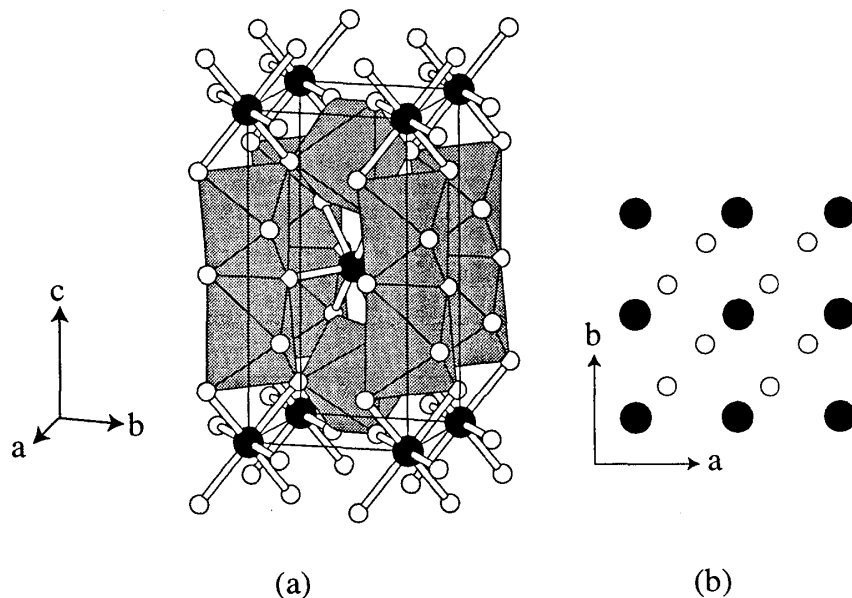


図 1: (a) トリルチル型化合物 AB_2O_6 の結晶構造。図中黒丸が A(遷移金属) 元素、白丸が酸素、灰色の多面体は BO_6 八面体を表す。(b) c 面の A 元素および酸素の配列

の磁性元素が入り、B サイトに Sb や Ta などの非磁性元素が入ることが知られている。この構造は TiO_2 など多くの遷移金属酸化物に見られるルチル構造において、カチオンサイトに A, B 2 種類の金属イオンが規則的に配列することにより得られ、元のルチル構造に比較して c 軸に 3 倍周期の超格子が存在するため、トリルチル型構造と呼ばれている。さらに磁性元素 A に着目すると、図 1(b) のように c 面内で正方格子を形成する。 CuSb_2O_6 の場合はヤーン・テラー効果のために、 CuO_6 八面体が歪んでおり、そのため単位格子も歪んで単斜晶となっているが、その歪みはわずかで ($a=4.630\text{\AA}$, $b=4.633\text{\AA}$, $c=9.290\text{\AA}$, $\beta=91.093^\circ$)、ほぼ 2 次元正方格子とみなして良いであろう。実際、そのような歪みのない、Ni, Co などのトリルチル型化合物は 2 次元的な磁気相関を示した後、3 次元的に反強磁性転移することが報告されている [5, 6]。

ところが、 CuSb_2O_6 だけは例外で、以下のように一次元的な振る舞いを示す [7]。図 2

に 0.1T の磁場下で測定した帯磁率の結果を示す。まず、60 K 付近に短距離的な反強磁性

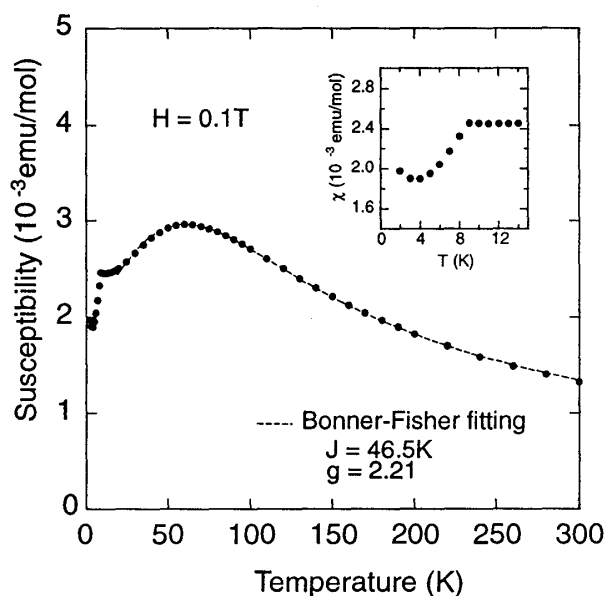


図 2: CuSb_2O_6 の帯磁率の温度依存性。内挿図は低温部を拡大したもの。

相関によると考えられるブロードなピークが見られる。この実験結果について、いわゆる Bonner-Fisher type と呼ばれる $S=1/2$ 一次元 Heisenberg 型反強磁性のモデルを用いて最小二乗フィッティングを行った結果を図中点線で示してある。我々の試料で得たフィッティングパラメータは $J=46.5\text{ K}$, $g=2.21$ であった。

もしもこの結果が、系の一次元的な性質によるものとするれば、その磁気的相関はどの方向であろうか。各磁性元素間の距離は約 $4.6\text{ \AA}$ と通常の磁性酸化物に対して比較的長く、相関があまり強くないように見える。これらのマクロな帯磁率の結果からは推測の域を出ないが、おそらく $[110]$ 方向 (図 1(b) の対角線方向) の 2 つの酸素原子を介した Cu-O-O-Cu の超交換相互作用が優勢であると考えられる。このことは以下の磁気構造のところでもう少し議論したい。

さて図 2 の帯磁率の結果にもあるように、この物質は 8.5 K において磁気相転移を示す。帯磁率が一次元的な振る舞いを示すことから、格子変型を伴うスピンパイエルズ転移ではないかと考えられ、Greedan らのグループが中心となって帯磁率測定、中性子回折測定が行われた [4, 8]。この Nakua らによる粉末試料の中性子回折の結果、 $(1/2, 0, 1/2)$ の超格子が観測され、 8.5 K での転移は、三次元反強磁性長距離秩序であると結論された。しかしながら、彼らは粉末試料について Rietveld 解析による磁気構造の精密化を試みたが、彼らがたてた磁気構造モデルから予想される $(1/2, 0, 2/3)$ 超格子反射が観測されなかったことや、強度不足などのため構造の精密化に成功しなかった。この 8.5 K がスピンパイエルズ転移であるとする、 $(1/2, 0, 1/2)$ 超格子反射は磁気ブラッグ反射ではなく、Cu の一次元鎖の二量化による超格子反射であると考えられる。実際に Cu 原子が $[110]$ 方

向 (Cu-O-O-Cu の方向) に二量化したモデルをたてて強度シミュレーションを行うと、ほぼ彼らの実験結果が説明されることが判った。従って、8.5 K での磁気相転移が、反強磁性長距離秩序によるものか、スピンパイエルズ転移かを明らかにするためには、さらにミクロスコピックな実験を行わねばならないと考え、以下に述べるように粉末試料・単結晶試料の NMR・NQR 測定および単結晶試料の中性子回折測定を行った。

3 核磁気共鳴 (NMR・NQR)

NMR・NQR の原理や最近の実験的研究について、吉村らによる物性研究特集号 [9] があるので是非参考にしていただきたい。4.2 K および 12 K において外部磁場ゼロの下で測定した、 CuSb_2O_6 の周波数スペクトルを図 3 に示す。まず磁気転移温度より上の常磁

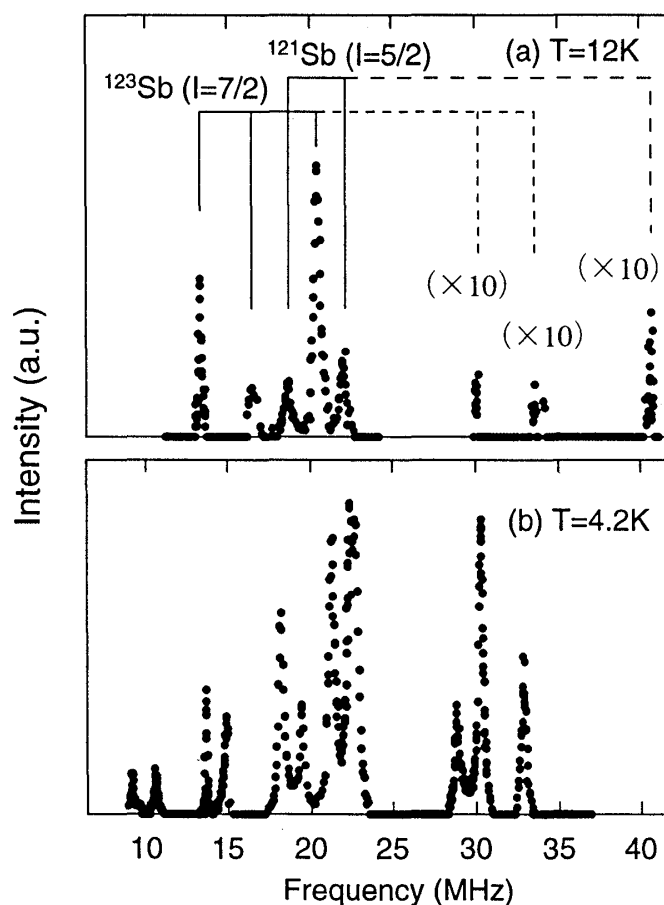


図 3: (a)12K および (b)4.2K においてゼロ磁場下で測定した周波数スペクトル

性状態である 12 K において、12 から 23 MHz にかけて 5 本の NQR ピークが観測された (図 3(a))。ここで Cu および Sb とともに NQR 信号が観測される可能性があるが、Cu の場合、自然存在比が約 2:1 の ^{63}Cu および ^{65}Cu とともに核スピン $I = 3/2$ であるため、それらの共鳴周波数 ν_Q の比は四重極モーメントの比 1.08 に等しくなければならない。ところが

上述の5本のどの比をとっても1.08にならないので、12 Kで観測されているスペクトルはいずれもCuの信号ではないことを意味する。Sbの場合、自然存在比が約6:4の ^{121}Sb と ^{123}Sb が存在し、それぞれ核スピンの $I = 5/2, 7/2$ であるため、結晶学的に1つのSbサイトに対し、それぞれ2本、3本のNQR信号が観測される。これら5つの ν_Q の比は次の電気四重極相互作用のハミルトニアンを対角化することにより求められる。

$$H_{eq} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left(3I_z^2 - I(I+1) - \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right) \quad (1)$$

観測する核が決まればパラメータは η (核位置での電場勾配の非対称パラメータ $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$)のみである。図4は ^{121}Sb および ^{123}Sb の ν_Q の比を η に対してプロットしたものである。実験で得られた ν_Q の比は、ほぼ図中に縦の実線で示した $\eta = 0.80$ に対応する

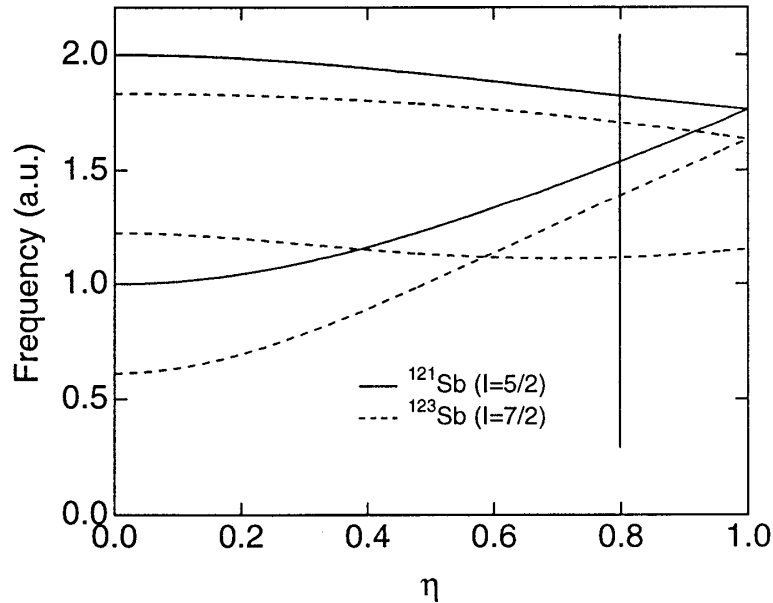


図 4: ^{121}Sb および ^{123}Sb 核の ν_Q の η 依存性

ことが明らかとなり、得られたスペクトルは $^{121,123}\text{Sb}$ NQRであると考えられる。

まず、この大きな η の値が妥当かどうか、次式のような単純な点電荷モデルを用いてSb位置の電場勾配を見積もった[10,11]。

$$V_{kk} = \sum_i \frac{e_i(3k_i^2 - r_i^2)}{r_i^5}, (k = x, y, z) \quad (2)$$

計算はSb原子を中心として100Åの範囲内について行った。その結果、電場勾配の主軸はCu-O-O-Cuの方向で、その方向の電場勾配は $V_{zz} = -0.158 \times 10^{-24} \text{C/cm}^3$ 、それに垂直な方向はそれぞれ $V_{xx} = 0.146 \times 10^{-24} \text{C/cm}^3$ 、 $V_{yy} = 0.013 \times 10^{-24} \text{C/cm}^3$ (y 方向を c 軸方向にとった)であり、これから $\eta = 0.842$ となって、ほぼ我々の測定結果と一致した。また η が大きいと本来禁制である信号が観測されることが予想され、実際、図3(a)の点線で示した予想される周波数位置に、NQR信号を観測することができた。

次に、温度を転移点以下に下げると、図3(b)のように、ピークの分裂が観測された。我々が行った低温X線回折実験により 8.5 K での構造相転移は確認されなかったため、この分裂は Cu スピンの反強磁性長距離秩序による内部磁場を受けているものと結論される。

ただ本来ならばこれらのスペクトルの帰属を明らかにし、Sb サイトでの内部磁場の値、電場勾配の主軸と内部磁場のなす角度などを決定すべきであるが、後述する中性子回折から磁気構造もほぼ確定しているにもかかわらず、現時点では成功していない。結晶構造に戻って考えると、c 面内から Cu スピンがキャントすると Sb サイトの内部磁場の値が2種類以上存在する可能性があるため、今のところこの理由で Sb サイトが低温で複数あるのではないかと考えている。そのことを考慮に入れて、10~25MHz の一連のスペクトルが γ の小さい ^{123}Sb のものであるとし、内部磁場の値を大雑把に見積もると、約 3~4T となる。

4 磁気構造の決定

以上の Sb 核の NMR/NQR から 8.5 K での転移は Cu サイトに内部磁場を生じることから、Néel オーダーであることが明らかとなったが、磁気構造など詳細は明らかではなかった。そこで東大物性研の中性子散乱施設を利用し、 CuSb_2O_6 の単結晶を用いて中性子線回折実験を行った。なお測定に用いた中性子線の波長は $2.353\text{\AA}$ である。まず、図5に、3.3 K で測定された $[-h,0,h]^*$ および $[0,h,h]^*$ 方向への回折プロファイルを示す。この図で実

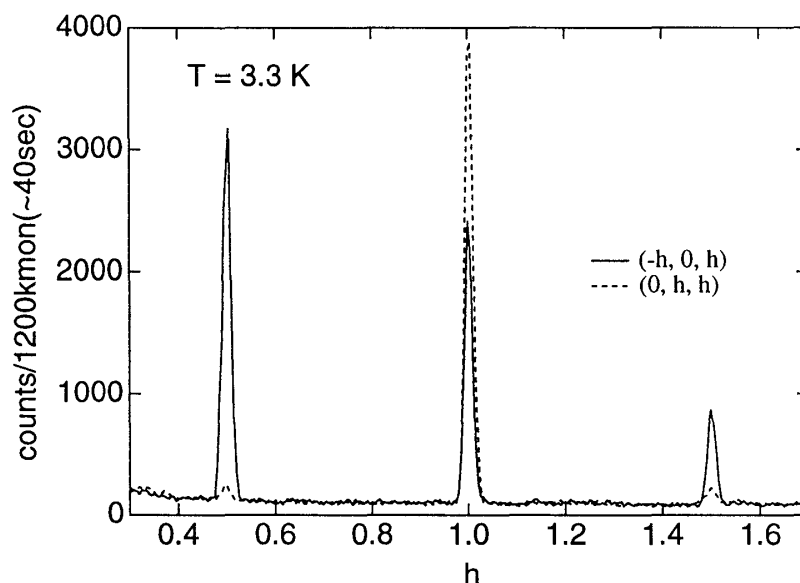


図 5: $[-h,0,h]^*$ および $[0,h,h]^*$ 方向への回折プロファイル

線で示されている $[-h,0,h]^*$ 方向へのスキャンにおいて、 $(-1/2,0,1/2)$ および $(-3/2,0,3/2)$ のところに強い反射が見られる。これは磁気 Bragg 反射であり、この物質が 3.3 K において Néel オーダーしていることを明確に示している。これに対して点線で示した $[0,h,h]^*$ 方向へのスキャンでは、 $(0,1/2,1/2)$ および $(0,3/2,3/2)$ の強度は非常に弱くなっている。

これは結晶が一部双晶になっており、単斜晶のために d 値の異なる $(-1/2, 0, 1/2)$ および $(-3/2, 0, 3/2)$ の反射を拾っていることが分かった。したがって、本質的に $[0, h, h]^*$ 方向へのスキャンでは磁気 Bragg 反射は観測されないことになる。このことは Néel 状態における Cu スピンの向きを如実に反映している。

次に $(-1/2, 0, 1/2)$ の強度の温度変化を図 6 に示す。磁気転移温度 $T=8.7$ K で急激に強

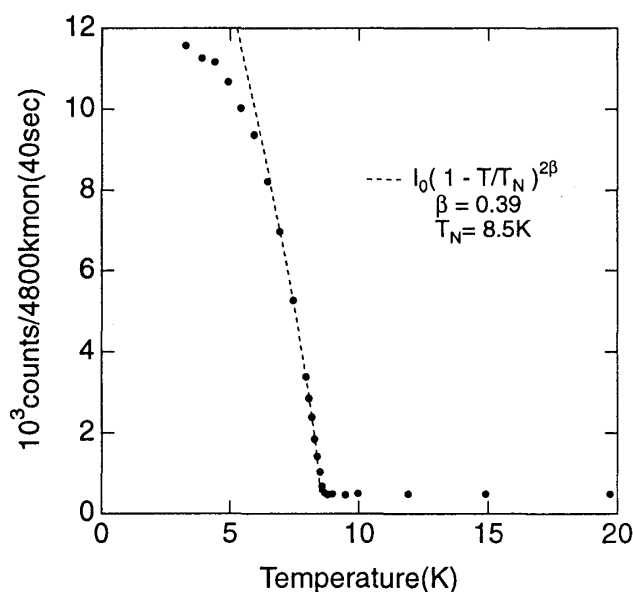


図 6: $(-1/2, 0, 1/2)$ 反射強度の温度変化

度が立ち上がり、Néel オーダーの発達とともに強度が増大している。次のように単純に部分格子磁化が構造因子に比例するとして ($I = |F_{hkl}|^2 \propto (1 - T/T_C)^{2\beta}$)、7~8.4K のデータを用いて最小二乗法によるフィッティングを行うと図中点線のようになり、臨界指数 β の値は 0.39 となった。

さらに、磁気構造を決定するため、 $[1, -1, 1]^*$ および $[0, 1, 0]^*$ の 2つのゾーンにおいて、各磁気反射の強度を測定した。図 7 は典型的な 2つの逆格子点での ω スキャンプロファイルである。各反射について得られたプロファイルからバックグラウンドを差引いて、ガウシアンで最小二乗フィッティングを行い、その積分値を強度とした。このようにして求められた各逆格子点での反射強度を、各ゾーン毎に図中の円の面積で表したものが図 8 である。図 8(b) を見ると、 $(h/2, 0, l/2)$ の $2a \times b \times 2c$ の逆格子点のうち、 $h/2 + l/2$ が奇数のところは磁気反射が観測されず、消滅則が存在することがわかる。詳細は割愛するが、この消滅則を満たすような様々な磁気構造モデルを検討した結果、図 9 のような磁気構造モデルを立てた。図 9 のモデルから磁気構造因子を計算し [12]、各ゾーンでの磁気 Bragg 反射の強度シミュレーションを行った結果が図 10 である。実験結果 (図 8) と良く一致していることがわかる。したがって、 CuSb_2O_6 の Néel 温度以下での磁気構造では、図 9 にあるようにスピンの向きは b 軸方向にあることが明らかとなった。

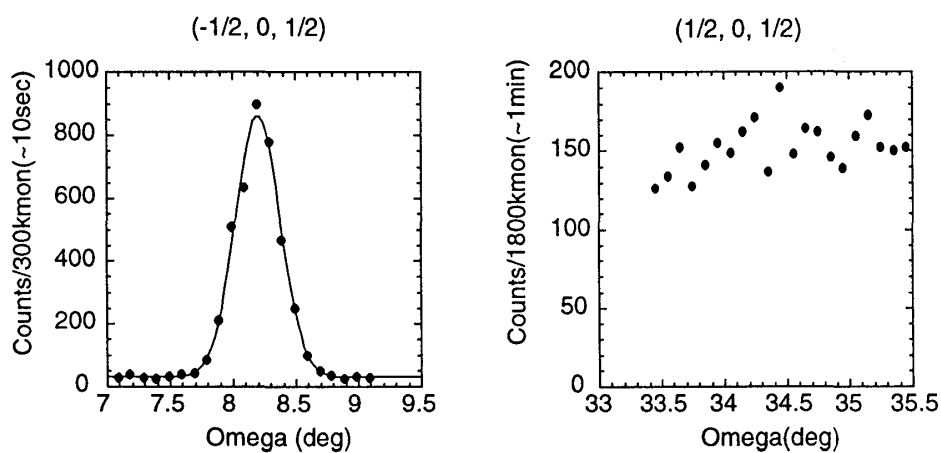


図 7: $(-1/2, 0, 1/2)$ および $(1/2, 0, 1/2)$ 反射の ω スキャンプロファイル

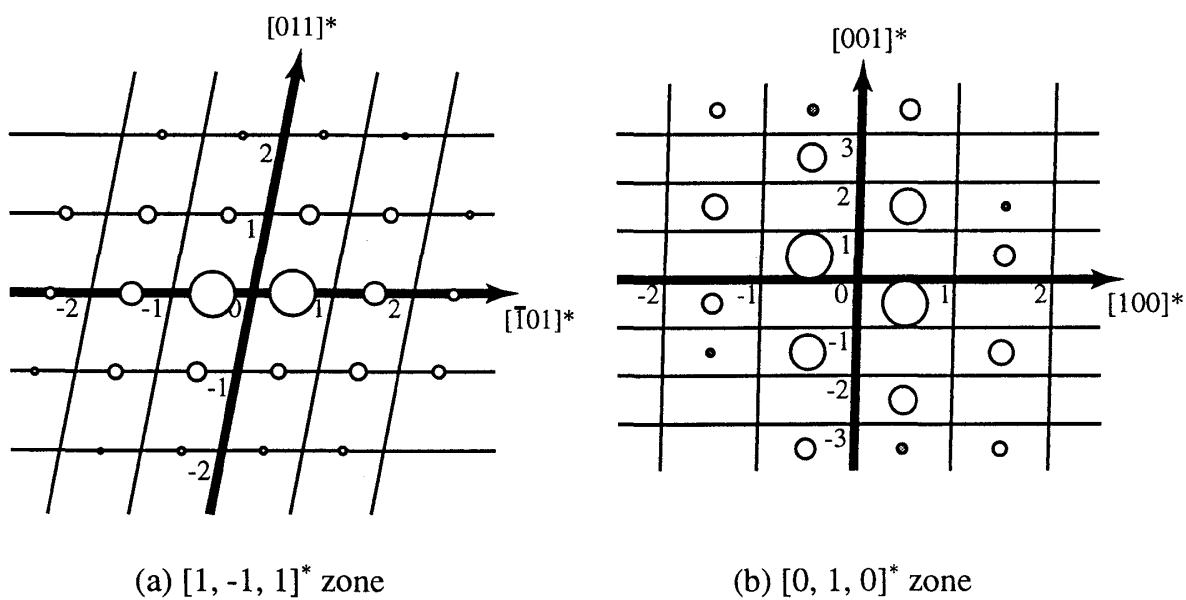


図 8: (a) $[1, -1, 1]^*$ および (b) $[0, 1, 0]^*$ ゾーンにおける各逆格子点で測定された反射強度。図中の円の面積が強度に比例する。磁気的な Bragg 反射のみ示してある。

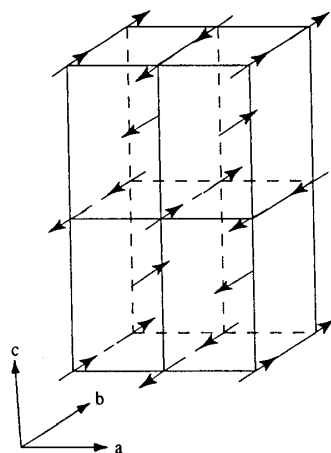


図 9: CuSb_2O_6 の磁気構造モデル

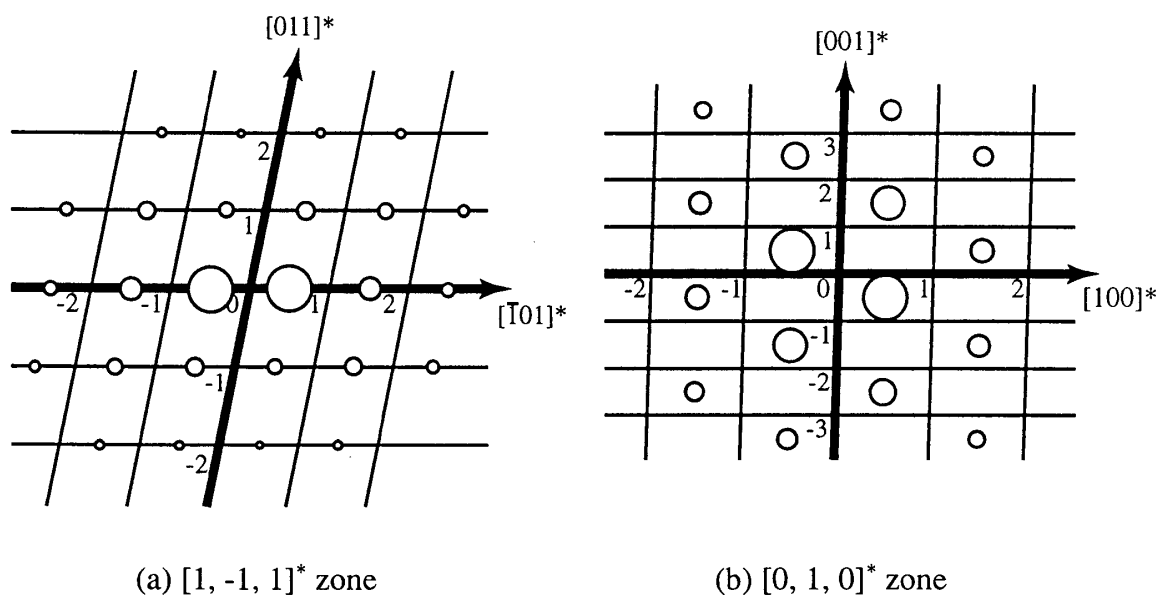


図 10: 磁気構造モデルからシミュレートした (a) $[1, -1, 1]^*$ および (b) $[0, 1, 0]^*$ ゾーンにおける回折強度

5 正方格子内での相互作用

以上述べたように、中性子線回折を用いて磁気構造を決定することができた。もう一度 c 面内の磁気構造を眺めてみると、通常の2次元正方格子の Néel オーダー (図 11(a)、以下狭義の Néel オーダー) とは異なり、同じく反強磁性長距離秩序を持つが、スピンの向きに (この場合は b 軸方向) 揃っていることが分かる (図 11(b))。この磁気構造は collinear

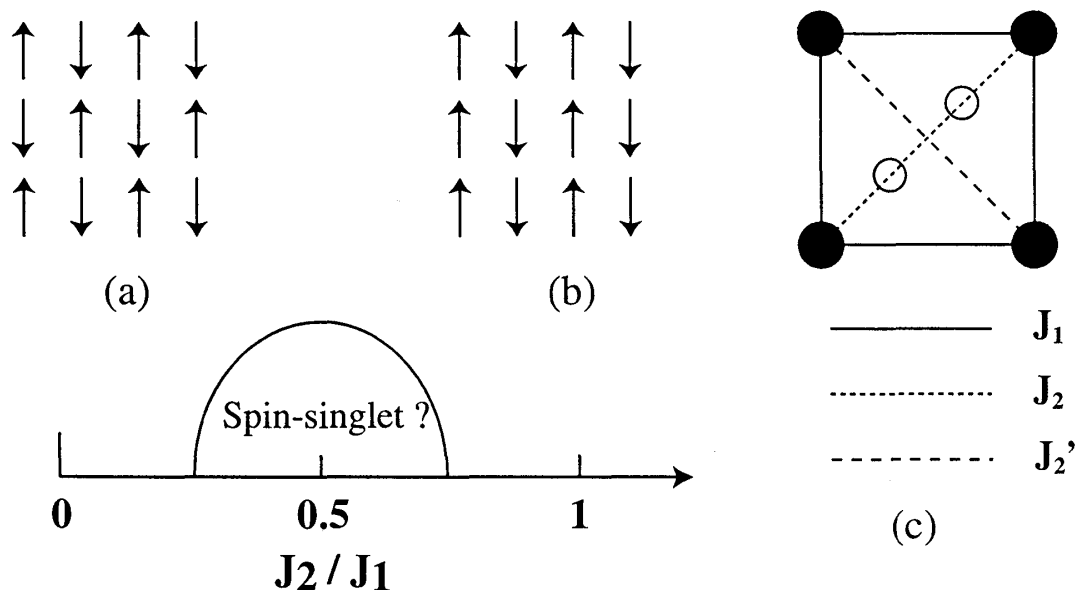


図 11: (a) 狭義の Néel オーダー、(b) collinear オーダー、および (c) c 面内における Cu 原子間の磁気相互作用の模式図

オーダーと呼ばれ、完全正方格子 (tetragonal な対称性を持つ) では辺方向 (J_1) よりも対角線方向 (J_2) の相互作用が強い時に表れることが知られており [13,14]、実験的にも V^{4+} が2次元正方格子を形成する $Li_2VO(Si/Ge)O_4$ において確認されている [15]。

構造のところで述べたように $CuSb_2O_6$ では Cu の片方の対角線方向にのみ2つの酸素が存在するので、磁気相互作用を見ると tetragonal の対称性はなくなっており (もちろん元々の結晶構造もわずかに歪んで単斜晶となっている)、図 11(c) に示すように、次近接まで考えると、辺方向 J_1 、Cu-O-O-Cu 方向の J_2 、それと垂直方向の J_2' の3種類の異なる磁気相互作用が存在する。

一方2次元正方格子の理論では次近接まで取り入れた次の Heisenberg 型ハミルトニアン

$$H = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + J_2 \sum_{\langle i,i' \rangle} S_i S_{i'} + J_2' \sum_{\langle j,j' \rangle} S_j S_{j'} \quad (3)$$

において、 $J_2(= J_2')/J_1 = 0$ で安定であった狭義の Néel オーダーが、 J_1 と J_2 の磁氣的フラストレーションによって不安定化され、 J_2/J_1 がある閾値をこえたところで collinear オーダーが安定化するとされている。

CuSb_2O_6 の場合、図 11(c) から明らかなように、 J_1 と J_2 および J_1 と J'_2 はフラストレートしているが、 J_2 と J'_2 は競合しない。すなわち、式 3 の第 2 項と第 3 項は独立した副格子として扱って良いと思われる。したがって J_2 と J'_2 は異なるが、いずれかが J_1 よりも優勢なため、 CuSb_2O_6 においても完全正方格子と同様に collinear オーダーが安定化されていると考えることができる。また、高温の χ が 1DHAF で非常によく記述されることも、定性的に次のように理解すれば良いであろう。すなわち、 J_2 が最も優勢な相互作用の方向であるとする、Cu-O-O-Cu 方向が擬似的な 1 次元鎖を形成し、互いに競合する J_1 と J'_2 によってその擬似的な鎖間の相互作用が有効的に弱められていると思われる。

以上述べて来たように、 CuSb_2O_6 は低次元磁性、磁気フラストレーション双方の側面を備えている興味深い物質である。Cu サイトや Sb サイトの元素置換効果によっても、ある程度磁気相互作用の大きさ・方向を変化させることも可能であると思われる。図 11 にも示したように、ある J_2/J_1 のところで、スピン重項の存在も理論的に示唆されており、元素置換で実現できればさらに面白いと思われるが、紙面の都合上別の機会に譲りたい。またこの系の低次元性についてさらに定量的に議論するために、単結晶試料を用いて中性子散漫散乱実験などを計画しており、この化合物の低次元磁性についてさらに理解を深めたいと考えている。

本研究における試料合成、帯磁率測定、および NMR 測定は当研究室の大学院生であった旗崎晃次、楫本紘司両氏との共同研究であり、彼らの修士論文の一部でもあります。中性子回折実験は東大物性研の西正和氏、加倉井和久氏との共同研究であり、両氏に大変お世話になりました。この場を借りて深く感謝致します。また本研究は文部科学省科学研究費補助金：特定領域研究「遷移金属酸化物における新しい量子現象 -スピン・電荷・軌道結合系-」および学術振興会科学研究費補助金 (11440195, 12740364, 12440195, 12874038) の援助のもとに行いました。

参考文献

- [1] S.M.Eicher, J.E.Greedan and K.J.Lushington, J.Solid State Chem. **62** (1986), 220.
- [2] J.N.Reimers, J.E.Greedan, C.V.Stager and R.Kremer, J.Solid State Chem. **83** (1989), 20.
- [3] M.Takano and T.Takada, Mater.Res.Bull. **5** (1970), 449.
- [4] A.M.Nakua, H.Yun, J.N.Reimers, J.E.Greedan and C.V.Stager, J.Solid State Chem. **91** (1991), 105.
- [5] R.K.Kremer and J.E.Greedan, J.Solid State Chem. **73** (1988), 579.

- [6] M.Kato, A.Hatazaki, K.Yoshimura, and K.Kosuge, *Physica B* **281-282** (2000), 663.
- [7] J.C.Bonner and M.E.Fisher, *Phys. Rev.* **135** (1964), A640.
- [8] A.M.Nakua and J.E.Greedan, *J.Solid State Chem.* **118** (1995), 199.
- [9] 吉村 一良 他, *物性研究* **64** (1995), 617.
- [10] T.Shimizu, *J.Phys.Soc.Jpn.* **62** (1993), 772.
- [11] T.Shimizu, *J.Phys.Soc.Jpn.* **62** (1993), 779.
- [12] G.E.Bacon, "Neutron Diffraction", 3rd edition, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [13] P.Chandra and B.Doucot, *Phys.Rev.B* **38** (1988), 9335.
- [14] S.Sorella, *Phys.Rev.Lett.* **80** (1998), 4558.
- [15] R.Melzi, P.Carretta, A.Lascialfari, M.Mambrini, M.Troyer, P.Millet and F.Mila, *Phys.Rev.Lett* **85** (2000), 1318.