

CuO₂リボン鎖を持つスピンの磁性と誘電特性の相関

公募研究「量子スピンの引き起こすマルチフェロイック相の新奇物性の探索」

名古屋大学大学院理学研究科 安井 幸夫

量子スピン (Cu²⁺; $S=1/2$) をもつCuO₂リボン鎖系 (LiVCuO₄, LiCu₂O₂, PbCuSO₄(OH)₂) は磁気秩序に伴い強誘電性が現れます。中性子磁気構造解析および強誘電分極測定により調べた磁気構造と強誘電性の相関を紹介しします。また、この系は $S=1/2$, J_1 - J_2 model物質の側面もあり、exoticな量子状態の出現が期待されます。

幾何学的フラストレーションがある場合や、スピン間の相互作用に競合があるスピン系がどのような基底状態を示すのか、また、低温でどのような磁氣的挙動を示すのかは基本的でありながら未解決な大きな問題である。特にCu²⁺スピンなどの量子スピン系の場合、量子効果によって特異な物性現象を示したり、新規な量子状態の出現が期待され大変興味を持たれる。このような系が低温で磁気転移を起こす場合があるが、そこでの磁気構造は複雑で非自明なものになることが多い。例えば、スピンが中途半端な角度に傾いた磁気構造や、helicalやconicalの螺旋型の磁気構造が挙げられる。このような磁気構造を持つ物質では磁性だけでなく他の物性量にも様々な異常が観測されており、異常ホール効果が1つの例であるが、他にも、螺旋型の磁気構造に誘起された強誘電性も挙げられる。この現象は(反)強磁性と強誘電性が共存していることからマルチフェロイックと呼ばれ、磁性と強誘電性は共存しにくいという従来の概念を覆した。

研究開始当時に報告されていたマルチフェロイック物質は、いずれも複数の磁性サイトを持ち、かつスピン $S \geq 1$ の古典スピン系であったが(TbMnO₃, HoMn₂O₅, Ni₃V₂O₇等)、我々は $S=1/2$ の量子スピン系でしかも単一サイトしか持たないCuO₂リボン鎖 (CuO₄四角形が辺を共有し一次的に連なった構造、図1参照)

をもつLiVCuO₄がマルチフェロイック物質であることを見いだした[1]。マルチフェロイックのメカニズムに迫るには詳細な磁気構造の理解が重要と考え、単結晶を用いた中性子回折実験を行った結果、 b 軸方向に不整合な変調ベクトル($Q \sim 0.466b^*$)を持ち、スピンの回転するhelical磁気構造を持つことを確かめた(図1)。単結晶を用いて強誘電分極 P を測定した結果、 P は a 軸方向に出現しているという結果が得られたので、強誘電性と磁気構造の間には $P \propto Q \times e_3$ (e_3 : helical axis)の関係式があることがわかった。この関係は複数の既報の理論的指摘に合致したものである[2]。 $S=1/2$ でCuのサイトが1種類の簡単な系なので、スピン・軌道相互作用を考慮した微視的理論により、強誘電分極もいち早く計算され[3]、マルチフェロイック出現のメカニズムの理解が進んだ。

一方、LiVCuO₄より少し複雑な結晶構造で

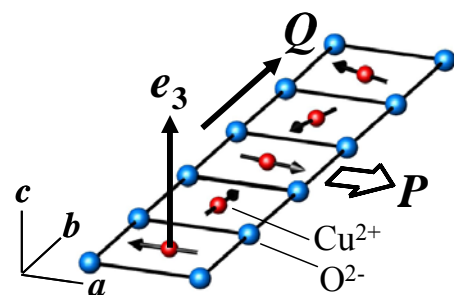


図1. CuO₂リボン鎖の模式図。LiVCuO₄は ab -helical磁気構造をもち、 $P \propto Q \times e_3$ の関係が成立 (P は強誘電分極、 Q は変調ベクトル、 e_3 はhelical axis)。

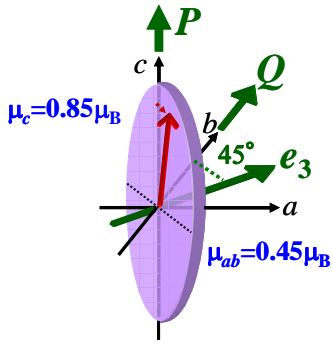


図 2. LiCu₂O₂の低温相(T=12K)での磁気構造をスピンの回転面のみ表した模式図。

あるが同様のCuO₂リボン鎖をもつLiCu₂O₂もマルチフェロイックを示すことが他グループにより報告された[4]。LiCu₂O₂の磁気構造について、これまでに多くの報告があるが磁気構造がかなり複雑なために、完全な決定はなされていなかった。最近、我々は中性子散乱と⁷Li-NMRを組み合わせて、ゼロ磁場下の磁気構造を決定し、そこでは $\mathbf{P} \propto \mathbf{Q} \times \mathbf{e}_3$ の関係が成立することを示した[5] (図2参照)。スピンの回転面は楕円になっており、このことに量子揺らぎが関係しているという理論的指摘があるので興味を持っている。ただし、磁場中での磁気構造と強誘電性との関係性は未だ理解できておらず、今後の課題である。

我々はPbCuSO₄(OH)₂を取り上げ、この系がCuO₂リボン鎖系でマルチフェロイックを示す第3の例であることを見いだした。図3上図はPbCuSO₄(OH)₂の単結晶を用いて測定した磁化率の温度依存性であるが、 $T_N=2.8\text{K}$ で反強磁性に転移することがわかる。また、 T_N では誘電率 ϵ - T 曲線に明瞭なピークが観測され、 T_N 以下で有限の強誘電分極 P も出現することから、PbCuSO₄(OH)₂もマルチフェロイックを示すことが分かった。現在、単結晶を用いた詳細な実験を進めており、上述の2つの物質系の実験結果も考えあわせて、CuO₂リボン鎖をもつ一連の系全体のマルチフェロイック発現機構を理解していきたい。

CuO₂リボン鎖系は磁気フラストレートした量子スピン系、言い換えると“ $S=1/2$ の J_1 - J_2

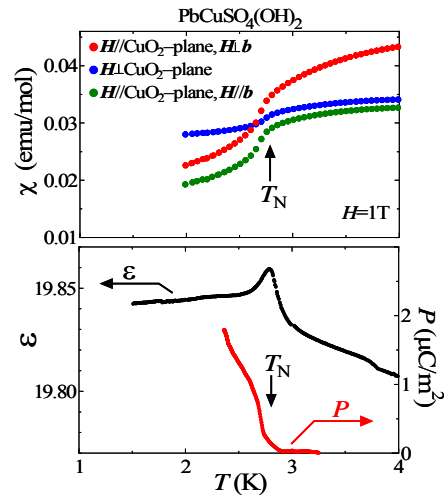


図 3. PbCuSO₄(OH)₂の磁化率の温度依存性 (上図) および誘電率 ϵ と強誘電分極 P の温度依存性 (下図)。

model物質”という側面を持っているので、本特定領域メンバー等によって精力的に理論的研究がなされている。その1つには高磁場印加によりスピネマティック相の出現が提案されている[6]。PbCuSO₄(OH)₂は他の2つの系と比べて J_1 と J_2 の値が小さく、磁場効果が大きく現れるので、このような観点による研究対象に適した物質系であると期待している。

本研究は佐藤正俊氏、小林義明氏、加倉井和久氏、寺崎一郎氏との共同研究の成果です。ここに深く謝意を表します。

- [1] Y. Naito *et al.*: JPSJ **76** (2007) 023708.
- [2] H. Katsura *et al.*: PRL **95** (2005) 057205 など.
- [3] H. J. Xiang *et al.*: PRL **99** (2007) 257203.
- [4] S. Park *et al.*: PRL **98** (2007) 057601.
- [5] Y. Yasui *et al.*: JPSJ **78** (2009) 084720 など.
- [6] M. Sato *et al.*: PRB **79** (2009) 060406(R)など.



安井幸夫

名古屋大学大学院理学研究科