

量子フェリ磁性体 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ におけるスピン・ダイマーのエキゾチックなふるまい —最近の中性子散乱実験による量子スピン系の研究から—

益田 隆嗣

(横浜市立大学国際総合科学研究科)

Exotic behaviors of spin dimers in quantum ferrimagnet $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ -From recent neutron scattering study in quantum spin systems-

Takatsugu Masuda

International Graduate Schools of Arts and Sciences, Yokohama City University

ABSTRACT

Comprehensive study by neutron scattering technique in a weakly coupled quantum dimers and classical chains compound $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ is reported. Thorough survey of the spin dynamics in four dimensional $\mathbf{k}-E$ space by triple axis spectrometer reveals that the dimer behaves as a media that transfers exchange integrals from one Fe spin to another. The obtained effective parameter of the indirect magnetic interaction is totally consistent with that estimated by static measurements including neutron diffraction and magnetic susceptibility measurement.

Keywords: *Inelastic neutron scattering technique, quantum ferrimagnet, spin dimer*

1. はじめに

中性子非弾性散乱は、 $\mu\text{eV}\sim\text{eV}$ 程度のスピンの集団運動を、幅広い波数空間で直接的に観測する最も強力な手法として、磁性・強相関電子系の分野で長年にわたり活躍している。なかでも、局在電子のスピンの低次元的に相互作用している系においては、(1)スピン・ハミルトニアンから散乱断面積の計算が容易であり、(2)低次元であることから角度方向の平均化により失われる情報が少なく、粉末試料による実験が有効になりうる、などの原理的・技術的利点がある。歴史的には、スピン整数鎖に関するハルデン仮説(1983年)[1]、二次元正方格子反強磁性体における銅酸化物高温超伝導体の発見(1986年)[2]、ダイマー物質で観測されたマグノンのボーズ凝縮(2000年)[3]などがブレイクスルーとなり、 $S=1/2, 1$ など小さいスピンの低次元磁性体、いわゆる量子スピン系に関する研究が進歩してきた。その中で、中性子非弾性散乱技術は常に重要なツールとして位置づけられてきた。ここ数年は、フラストレーションを有する系、たとえば三角格子やカゴメ格子におけるスピン液体の可能性[4]、高磁場のマグノンのボーズ凝縮相における次元低下[5]、らせん磁性体におけるマルチフェロイクス[6]など、やや複雑な系へと興味が移っている。筆者は、一次元フラストレート磁性体 LiCu_2O_2 [7]、複合ハルデン鎖 IPA-CuCl_3 [8]、量子フェリ磁性体 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ [9-13]などに着目し、おもに中性子散

乱実験により、磁気構造、磁気励起などの研究を行ってきた。本稿では、筆者が物質の結晶構造決定から携わり、種々の磁性測定を通じて、ダイマーを媒介としたエキゾチックな磁気相互作用の存在を実験的に観測した、量子フェリ磁性体 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ について俯瞰する。

2. 結晶構造、バルク磁性、磁気構造

$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ は、筆者が2000年に学生実験を指導していたとき偶然に見出された物質である。当時は、ポスト CuGeO_3 (無機スピン・パイエルス物質)探索に熱中していて、とりわけ3d遷移金属とGeを含有する低次元物質に注目していた。粉末回折データベースに登録されていたJCPDS #38-1177の $\text{CuFeGe}_2\text{O}_6$ という物質に当時の学生(今井英氏、現古河電工)が興味を持ち、粉末試料を合成したことが本研究のきっかけである。本格的な研究は、筆者がオークリッジ国立研に異動し、B.C. Chakoumakos氏の助けを借りて、結晶構造解析を行ったところから始まった[9]。当初報告されていた組成式 $\text{CuFeGe}_2\text{O}_6$ は誤りで、正しくは $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ であることが構造解析の過程で判明した。

Fig.1に $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ の結晶構造(単斜晶 $P2_1/m$)を示す。 $S=5/2$ スピンを担う Fe^{3+} イオンがクランクシャフト的に b 方向に一次元鎖を形成していて、Fe鎖間には $S=1/2$ スピンを担う Cu^{2+} イオンによるダ

イマーが存在している。もし Cu スピンと Fe スピンの相互作用 ($J_{\text{Cu-Fe}}$) が弱ければ、1 つの物質の中で古典スピン鎖と量子スピン・ダイマーが内包された稀有な複合スピン系が実現していることになる。Fig. 2 の磁化率(三角とダイヤ)を示す。 $T < 40$ K での磁場に対する異方的な振る舞いから、 $T_N = 40$ K で反強磁性転移が存在し、Néel 相が基底状態となっていることがわかる。一方 $T > T_N$ では、低次元スピン系に特有なブロードな極大が 100K 近傍に観測されている。高温側の磁化率は、 $S = 1/2$ ダイマーと相互作用する $S = 5/2$ スピン鎖との単純和、すなわち Fig.1 に描かれた磁気相互作用のパスの中で $J_{\text{Cu-Fe}} = 0$ としたモデルにより、ゼロ次近似としては合理的にフィッティングされる (Fig. 2 の実線)。このことは、古典スピン鎖と量子スピン・ダイマーが弱く結合した複合スピン系であることを示唆する。得られたパラメータは $J_{\text{Cu}} = 25\text{meV}$, $J_{\text{Fe}} = 1.7\text{meV}$ となっており、二つのスピン系のエネルギースケールは分離していることが示唆される。

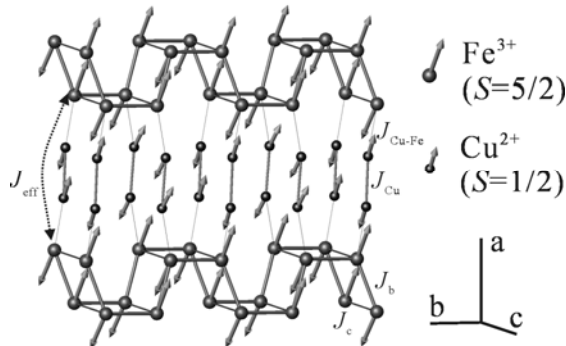


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. Ge and O atoms are omitted for clarity to see.

中性子回折実験は、ILL(仏国)の CRG-D23 のリフティングカウンター付二軸分光器において行った。磁気構造解析の結果、Fig.1 に示されるように、スピンはほぼ a - c 面内にあるようなコリニア構造となっていることが明らかになった。特徴的な結果として、Cu のモーメントが $m_{\text{Cu}} = 0.38(4)\mu_B$ と見積もられ、飽和磁気モーメントの $1\mu_B$ から大きく抑制されていることが挙げられた。このことは、磁気相互作用のパスにおいて、 J_{Cu} が $J_{\text{Cu-Fe}}$ と比べて十分大きく、Cu スピンは非磁性なスピン-重項ダイマーに強く束縛されていることを示唆していた[10]。

以上の結果から、 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ に関して、以下の二つのモチベーションが生まれる。(i) Cu ダイマーを中心として考えると、 $T < T_N$ においては、隣接する Fe モーメントからの有効磁場により、交替磁場におかれた $S=1/2$ ダイマー・モデルが実現されている。これまで、交替 g テンソルの存在により、一様外部磁場を印加することにより、交替磁場がさらに誘起される例は知られているが[14]、交替磁場のみにおかれたスピンモデルが実現された例は報告されていない。当該物質は交替磁場下におかれたスピン系として貴重な物質例となるのではないだろうか？ (ii) Fe スピン鎖を中心として考えると、Fe

鎖は非磁性な Cu ダイマーを媒介として相互作用してもおかしくないように思える。物質中の相互作用として、超交換相互作用が陰イオンを媒体とした相互作用であることや、RKKY 相互作用が自由電子を媒介とした相互作用であることはよく知られている。 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ においては、ダイマーというスピン系を媒体とした有効的相互作用が存在しているのではないだろうか？これらの疑問に答えるために、中性子非弾性散乱実験による磁気励起観測実験が開始された。

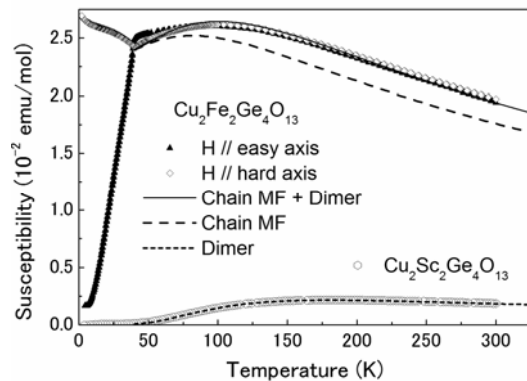


Fig. 2 Magnetic susceptibility of $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ and of the reference compound $\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$.

3. 低エネルギー励起 ($\hbar\omega \leq 10\text{meV}$)

$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ の中性子非弾性散乱実験を行うにあたって、結晶の双晶に注意する必要がある。この物質は FZ 法により良質の巨大単結晶を容易に得ることができるが、Fig. 3 に示されるような、 a^* - b^* 面を共有し二つの c^* 軸を有するような双晶

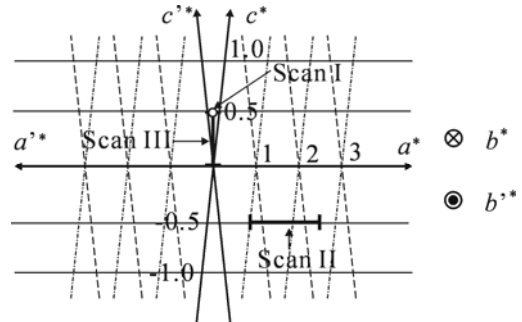


Fig. 3 Scan trajectories in the reciprocal lattice of twinned crystals of $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$.

となっている。 c 軸を立てた配置では双晶を気にせず実験ができるが、 $l \neq 0$ の場合はいろいろ工夫が必要となる。たとえば、 c^* 方向のスキャンを行う場合、 l が小さいところでは、実空間での c 軸方向のスキャン (Fig.3 の Scan III) と c^* 方向のスキャンを比べると、 a^* 方向に若干のずれが生じるものの、殆ど違いはない。むしろ c 軸方向のスキャンでは双晶を気にせず実験できるメリットがある。そこで、 c^* 方向の分散は Fig.3 の Scan III を行うことで代替とした。同様に、 b^* 方向のスキャンは、Fig. 3 の Scan I で行った。しかし、 $l = n/2$ (n は半奇数) での a^* 方向のスキャン (例えば Scan II) を行う場合は、どうしても二つ

の結晶からの寄与をまともに受けてしまう.このような事情で,Scan I, III による b^* および c^* 方向の分散測定は研究初期の段階で行えたが,Scan II による a^* 方向の分散測定を行うまでには,しばらく期間を要した.

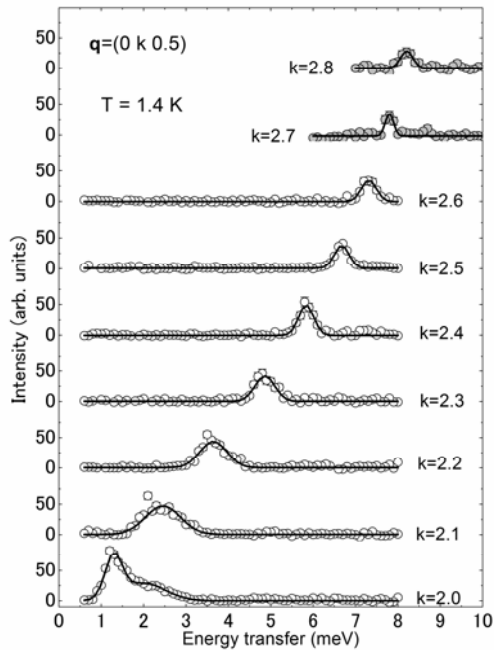


Fig. 4 Typical constant q scans.

10meV 以下のエネルギー励起は,おもに NIST の SPINS 分光器[11]と JAEA の LTAS 分光器[13]を用いて測定された.Fig.4 に $T=1.4\text{K}$ における典型的なエネルギーキャンを示す(Fig.3 の Scan I に対応).全ての k において明瞭なピークが観測され,ピークエネルギーは $k=2.0$ から増加するにしたがい高エネルギー側にシフトしている.ピークエネルギーを k の関数としてプロットした $E-k$ 分散関係 (Fig.5 の右図)をみると,異方性ギャップを有する典型的なスピン波の振る舞いをしていることがわかる.同様のエネルギーキャンを a^* 方向, c^* 方向についても行い,得られた分散関係が Fig. 5 の中央図と左図である.中央図の $(h\ 1\ -0.5)$ の分散関係は,双晶のため二つの結晶からの寄与を分離観測することにより得られた.結晶構造から推定されたように, b 方向のメインの Fe スピン鎖が, a,c 方向に弱く 3 次元的に結合した磁気励起のようにみえる.

この分散関係を解析するにあたり,有効スピン・ハミルトニアンを考える.まず,磁化率のデータや,Cu イオンのモーメントが強く抑制されていたことから,Cu スピンと Fe スピンの相互作用 $J_{\text{Cu-Fe}}$ が J_{Cu} と比べて十分弱いと仮定する. $T < T_N$ において Cu スピンには,隣接する Fe スピンから $J_{\text{Cu-Fe}}$ を通じて有効磁場 h_{Cu} が印加され,Cu ダイマーには $S_{\text{Cu}} = \chi(\pi, \omega) h_{\text{Cu}}$ のスピンが誘起される.ここで, $\chi(\pi, \omega)$ はダイマーの交替動的磁化率である.仮定により, h_{Cu} は J_{Cu} のエネルギースケールより十分小さい. $T = 0\text{K}$ において, $\chi(\pi, \omega)$ は実数成分のみを有しており, $\chi(\pi, \omega) = 1/(J_{\text{Cu}} - \hbar\omega)$ と表わされる.また,磁化率のフィッティングから $J_{\text{Cu}} = 25\text{meV}$ と見積も

られており,今取り扱っているダイナミクス of エネルギースケール $\hbar\omega \leq 10\text{meV}$ より十分大きい.したがって $\chi(\pi, \omega) = 1/(J_{\text{Cu}} - \hbar\omega) \sim 1/J_{\text{Cu}}$ として問題ない.すると,結果的に Cu ダイマーのダイナミクスを無視することができ,ダイマーは隣接する Fe モーメントに受け渡す媒体とみなすことができる.Cu ダイマーをはさんだ Fe スピン間に働く有効磁気相互作用を J_{eff} と表わすと, $J_{\text{eff}} = J_{\text{Cu-Fe}}^2 / 2J_{\text{Cu}}$ となる.このようにして,低エネルギー領域の有効スピン・ハミルトニアンは,Fe スピン間に働く相互作用のみを用いて表すことができる.ハイゼンベルグ型の相互作用を仮定し, Fig.1 に描かれたような J_b, J_c, J_{eff} のパスで相互作用するハミルトニアンを出発点として,スピン波近似により分散関係を計算した.さらに実験的な異方性エネルギーギャップパラメータ Δ を導入することで,実験データはよくフィッティングされた (Fig.5 の曲線).得られたフィッティングパラメータを Table I の “NIS (effective model)” にまとめた.

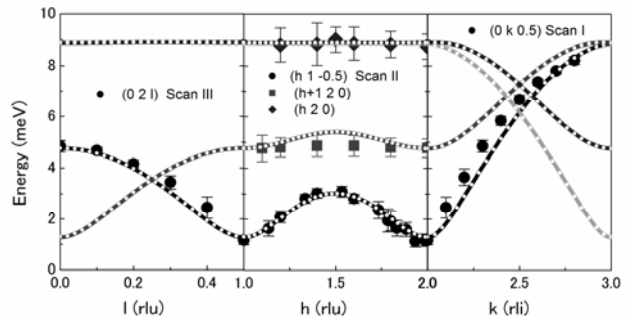


Fig. 5 Magnetic dispersion relation. Symbols are experimental data and curves are the fit by spin wave theory described in the text.

Table 1 Exchange parameters obtained by inelastic neutron scattering (INS), neutron diffraction (ND), and magnetic susceptibility (χ).

	J_b (meV)	J_c (meV)	J_{eff} (meV)
INS (effective model)	1.59(2)	0.13(2)	0.09(6)
ND, χ , and powder NIS	-	-	0.13(4)
	J_{Cu}	$J_{\text{Cu-Fe}}/J_{\text{Cu}}$	$J_{\text{Cu-Fe}}$ (meV)
INS (effective model)	-	-	2.0(5)
ND, χ , and powder NIS	24.(2)	0.10(5)	2.4(2)

分散関係のみならず,中性子散乱強度も Fe スピンのみを考慮した有効ハミルトニアンで説明される.Cu2Fe2Ge4O13 の b 方向の Fe スピン鎖は,磁気的にはユニフォーム鎖であるが,結晶構造的にはクランクシャフト鎖を形成していて,ユニットセルには 4 つの Fe イオンが存在している.したがって,

スピン波には4つのモードが存在していて、どのモードが観測されるかは、構造因子により決まる。これらのモードのうち、Fig.6(a)の白抜き○印に示すような $\hbar\omega, k$ において ($l=0$ は固定), 一連の h scan を等高線プロットしたものが、Fig.6(b)である。一方、Fe スピンの有効ハミルトニアンをもとに計算された構造因子に、3 軸分光器の分解能関数をたたみこんだシミュレーション結果が Fig.6(c)である。(b)と(c)を比較すると、非常に良い一致を示すことがわかる。

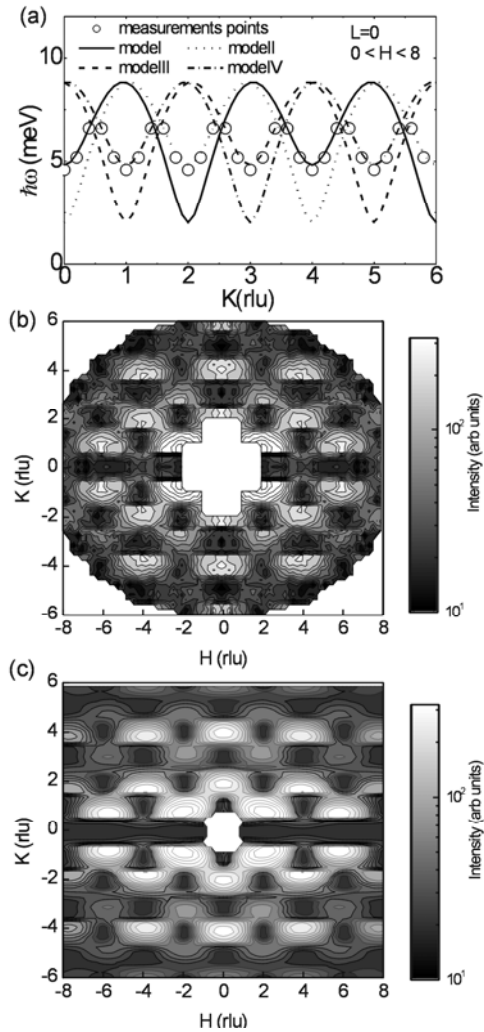


Fig. 6 A set of constant energy scans on the surface of spin waves. (a) Curves show four modes of spin waves. Open circles show scan trajectory projected onto $\hbar\omega$ - k plane. (b) Contour plot of a series of constant energy scans. (c) Contour plot of the simulation for the data shown in (b) (see text).

4. 交替磁場におかれた Cu ダイマーと高エネルギー励起

これまで、Fe スピン中心に磁気励起を考えてきたが、ここで Cu ダイマーに目を向けてみる。今までの議論から、 $T < T_N$ の Néel 状態では Cu ダイマーは交替磁場下におかれたスピン・ダイマーモデルを実現していると考えられる。交替磁場の大きさは、Fe モーメントの大きさに比例するので、温度変化によりコントロールすることができる。したがって、

中性子回折実験により Cu モーメントと Fe モーメントを各温度で見積もり、各々縦軸、横軸としてプロットすることにより、交替磁場下における $S=1/2$ ダイマーの磁化曲線を得ることができるはずである。 $T_N=40$ K であり、 $J_{Cu} \sim 25$ meV = 290 K と比べて十分小さいので、 $T < T_N$ の温度の違いは無視できる。Fig. 7(a)が Cu モーメントと Fe モーメントをプロットしたものであり、ダイマーの磁化曲線(実線)でよく再現されていることがわかる。ダイマー曲線には、 J_{Cu-Fe}/J_{Cu} がパラメータとして含まれており、フィッティングから $J_{Cu-Fe}/J_{Cu}=0.10(5)$ と求められた。磁気励起に関しては、粉末試料による非弾性散乱実験より、 $\hbar\omega = 24.2$ meV に非分散な励起が観測されている (Fig.7(b)).ダイマーの場合、スピン・ギャップの大きさがそのまま相互作用の大きさとなるので、 $J_{Cu}=24.2$ meV と見積もられた。

Fig.7(b)の粉末中性子実験のみから Cu ダイマー励起であることを主張することは、若干心もとないが、 $Cu_2Fe_2Ge_4O_{13}$ の参照物質である $Cu_2Sc_2Ge_4O_{13}$ のデータと併せて考えると J_{Cu} の見積もりが妥当であることが分かる。 $Cu_2Sc_2Ge_4O_{13}$ では Fe^{3+} が非磁性な Sc^{3+} に置換されているので、シンプルな Cu^{2+} ($S=1/2$) のスピン・ダイマーとなっている。実際、Fig.2 の磁化率測定(白抜き六角印)から明らかなように、データはダイマー曲線で再現されている。 $J = 25.4$ meV と見積もられており、これは $Cu_2Fe_2Ge_4O_{13}$ の Cu ダイマー励起と全く一致している。 $Cu_2Sc_2Ge_4O_{13}$ については、中性子非弾性散乱実験によっても同様の結果が得られている [12].

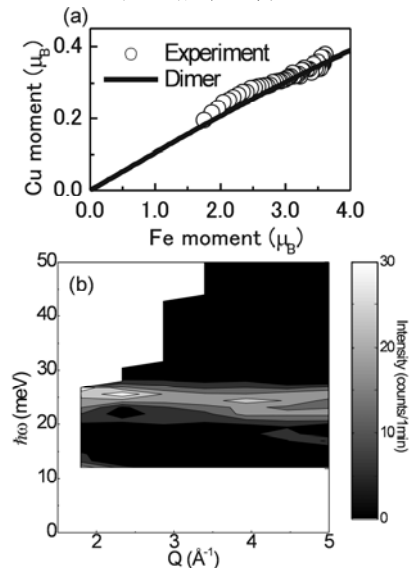


Fig. 7 (a) The plot of Cu moments vs. Fe moments and the fit by dimer curve. (b) Cu dimer mode observed in powder inelastic neutron scattering.

第3節で議論したように、 $J_{Cu-Fe} \ll J_{Cu}$ を仮定することで、静的な議論が可能となり $J_{eff} = J_{Cu-Fe}^2 / 2J_{Cu}$ の関係が得られている。本節で見積もられた J_{Cu} と J_{Cu-Fe}/J_{Cu} を用いると、 J_{eff} は $0.13(4)$ meV と見積もられる (各パラメータは Table 1 の “ND, χ , and powder NIS” 参照)。この値は3節の動的な測定手法 (非弾性散乱実験) で直接的に得られた $J_{eff} = 0.09(6)$ meV と十分近い。このことは、 $Cu_2Fe_2Ge_4O_{13}$ において、非

磁性な Cu ダイマーが隣接する Fe スピン間の相互作用を受け渡す媒体として機能していることを意味している。

5. まとめ,将来の展望

$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ のバルク磁性測定,中性子磁気回折,中性子非弾性散乱実験を通じて,(i) 交替磁場中のスピン・ダイマーモデルを実現していること(ii) ダイマーを媒体とした間接的スピン相互作用が実現されていること,を明らかにした.紙面の都合上多くのデータ・解析過程を省いているが,後者に関しては, $\hbar\omega \leq 10\text{meV}$ における徹底的な非弾性散乱実験とデータ解析を行うことで明らかにすることができた.このような実験は,波数-エネルギー空間を自在にスキャンすることが得意な 3 軸分光器により可能であった.

今後二つの課題がある.一つは,Cu ダイマー励起に関して,単結晶を用いた詳細な研究を行うことである.実は,交替磁場によるダイマーの三重項状態の分裂は,1meV 程度と見積もられており,通常の中性子分光器のセットアップでは観測することが容易ではない.大強度中性子施設において厳しいコリメーション条件を用いた実験などが必要である.もう一つは,より幅広いエネルギー領域での非弾性散乱実験を行うことで,2 マグノン励起などの観測を行うことである.最近,15meV 近傍に新しい磁気励起の存在が理論的に予想されており,さらなる実験を予定している.

$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ の研究は,物質探索の段階から始めたため,特に初期の中性子実験ではエネルギースケールの見当をつけることが難しく苦勞した.今後,J-PARC の稼働により,飛行時間法によるディスク・チョッパー型分光器を用いた非弾性実験が身近になれば,新規物質の初期段階の研究進捗が格段に速くなると思われる.また,三軸分光器では,ある程度の結果を予想した上での実験がメインなので,予想外の k - E 空間に予想外の結果が表れることは少ない.この点,ディスク・チョッパー型分光器の実験では,幅広い空間を一度に測定することになるので,新しく意外な発見に出会う可能性が高くなるのではないかと思われる.今後の新しい中性子科学の展開に期待すると同時に,筆者自身も貢献を続けていきたいと考えている.

6. 謝辞

本記事を執筆する機会を与えていただいた東北大平賀晴弘博士,編集委員会その他関係する皆様に感謝いたします.本稿で紹介した研究は,内野倉國光東大名誉教授,今井英氏,A. Zheldev 博士,B.C. Chakoumakos 博士,B.Grenier 博士,E. Ressouche 博士,S. Park 博士,G.J. Redhammer 博士,原子力研究開発機構の加倉井和久博士,松田雅昌博士,金子耕士博士,目時直人博士との共同研究です.この場を借りて感謝の意を表します.

参考文献

- [1] F.D.M. Haldane, Phys. Lett. A **93**, 464 (1983).
- [2] J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189(1986).
- [3] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **84**, 5868 (2000).
- [4] S. Nakatsuji *et al.*, Science **309**, 1697 (2005), S.-H. Lee *et al.*, Nature Materials **6**, 853 (2007).
- [5] S.E. Sebastian *et al.*, Nature **411**, 617 (2006).
- [6] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005), Y. Naito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 023708 (2007).
- [7] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004), T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 014405 (2005).
- [8] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 047210 (2006).
- [9] T. Masuda *et al.*, J. Solid State Chem. **176**, 175-179 (2003).
- [10] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 077202 (2004).
- [11] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 094434 (2005).
- [12] T. Masuda and G.J. Redhammer, Phys. Rev. B **74**, 054418 (2006).
- [13] T. Masuda, K. Kakurai, M. Matsuda, K. Kaneko, and N. Metoki, Phys. Rev. B **75**, 220401(R) (2007).
- [14] D.C. Dender, P.R. Hammer, D.H. Reich, C. Broholm, and G. Aeppli, Phys. Rev. Lett. **79**, 2883 (1997).

益田 隆嗣 (ますだ たかつぐ)

略歴 : 1996 年東京大学工学部卒,東京大学工学部助手,東京大学新領域創成科学研究科助手,米オークリッジ国立研究所博士研究員を経て 2005 年より現職

所属 : 横浜市立大学国際総合科学研究科 准教授

e-mail : tmasuda@yokohama-cu.ac.jp

専門 : 磁性・中性子科学

趣味 : テニス

