

# MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZn,CoをドープしたMgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化合物の磁氣的性質

|       |   |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2017-10-05<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者:<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/2297/16184">http://hdl.handle.net/2297/16184</a>             |

|               |   |
|---------------|---|
| 氏 名           | 周 晴   |
| 生 年 月 日       |   |
| 本 籍           | 中国  |
| 学 位 の 種 類     | 博士 (理学)   |
| 学 位 記 番 号     | 博甲第275号   |
| 学 位 授 与 の 日 付 | 平成11年3月25日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 課程博士 (学位規則第4条第1項)   |
| 学 位 授 与 の 題 目 | MgCu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及びZn, CoをドーブしたMgCu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 化合物の磁氣的性質 |
| 論 文 審 査 委 員   | ( 主 査 ) 鈴木 治彦<br>( 副 査 ) 河田 脩二, 石原 裕, 増崎 克, 藤下 豪司   |

## 学 位 論 文 要 旨

### ABSTRACT

We have noticed that MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contains a Cu-O double chain. In order to investigate its magnetic properties, powder samples of MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Zn and Co doped MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were made, all of which were confirmed to be single phase by means of X-ray. The magnetic susceptibility of MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder was measured between 0.2K and 800K. The results above T<sub>N</sub> can be fitted by a Curie-Weiss law plus a one-dimensional (1-d) antiferromagnetic susceptibility and a constant susceptibility. Below T<sub>N</sub> the magnetic susceptibility has the contribution from the paramagnetic impurity of small numbers of free Cu<sup>2+</sup> ions on Mg site in the compound. In the Zn-doped MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound the Zn ions act as the nonmagnetic dilution of the magnetic property of MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. By diluting Cu spins in the chains by Zn ions, the finite size chains are also produced. With doping the magnetic Co<sup>2+</sup> ions, the magnetic property was drastically changed. The effective paramagnetic moments were well explained by the Cu<sup>2+</sup> ions and Co<sup>2+</sup> ions, both of which occupy the Mg site.

### [序論]

1986年、銅酸化物高温体の画期的な発見により、多数の研究者が高温超伝導体に対して実験と理論両方から研究している。実験の結果は積み重ねられてきたが、理

論はまだ解明していない。高温超伝導体ではすべての物質に  $\text{CuO}_2$  面が存在する。この  $\text{CuO}_2$  面が高温超伝導体の発現に重要な役割を果たすと考えられる。このため、低次元 Cu-O 系物質に対して盛んに研究が行われている。この十数年、銅酸化物の研究においては、高温超伝導現象以外に、ほかのおもしろい現象も発見された。その内、量子スピンラダー物質  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  とスピンパイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  が、多数の研究員の興味をそそっている。

我々は  $\text{MgCu}_2\text{O}_3$  が Cu-O ダブルチェーン構造を持つことに着目し、この物質においてはスピンギャップ或いはスピンパイエルス転移が起こるのではないかと考え、この物質の物性の究明を本研究の目的とした。磁性を調べるために Zn、Co をドーブした物質の研究も行った。

$\text{MgCu}_2\text{O}_3$  は1975年に Müller-Buschbaum らによってはじめて合成された。この物質は斜方晶に属す層状銅酸化物であり、空間群は  $D_{2h}^{13}-P_{mnm}; Z=2$  である。結晶構造は図1に示すようになっている。格子定数はそれぞれ  $a=3.993\text{\AA}$ ,  $b=9.341\text{\AA}$ ,  $c=3.188\text{\AA}$  である。この図から a 軸方向に  $180^\circ$  の Cu-O-Cu 超交換作用により強く結合していると考えられる Cu-O チェーンを持つことが分かる。その Cu-O チェーンは二本を単位とするダブルチェーンになっている。ダブルチェーン間には酸素と Mg がおり、チェーン内の銅原子と酸素がダブルチェーン間の酸素、Mg を介してもうひとつのダブルチェーンに結合することで、a,b 軸方向に Cu-O 平面を形成している。しかし、その Cu-O 面はダブルチェーンとダブルチェーンを結んでいるところで折れ曲がっているため、ゆがんだ Cu-O 面になっている。このダブルチェーン間の銅原子は梯子状 (spin-ladder) に並んでいるように見える。一方、Cu と周りの酸素を結合して、四つの短い及び二つの長い Cu-O バンドを通じて、 $\text{CuO}_6$  八面体を構成している。層と層の三次元的な結合は  $\text{CuO}_6$  八面体の長軸と Mg-O バンドを通じて接続している。

## [実験]

我々は  $\text{MgCu}_2\text{O}_3$  多結晶および同物質に Zn, Co をドーブした試料を作製した。試料作製には通常の固相反応法を用いた。すべての作製した試料を粉末X線解析法によって評価を行った。出来た試料はほぼ単相であることが分かった。Zn, Co をドーブした試料の格子定数は Zn の置換量に対して、a 軸、b 軸では増加、c 軸では減少し、Co の置換量に対して b 軸、c 軸では増加、a 軸では減少する。

作製した試料の磁性を調べるために、帯磁率を測定した。測定には三つの方法を用いた。測定温度により、我々の研究室自製の  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機と dc-SQUID、QUANTUM-DESIGN 社の磁気特性測定システム(MPMS SQUID)、QUANTUM-DESIGN 社のオープン付き磁気特性測定システム(MPMS SQUID)を使用した。

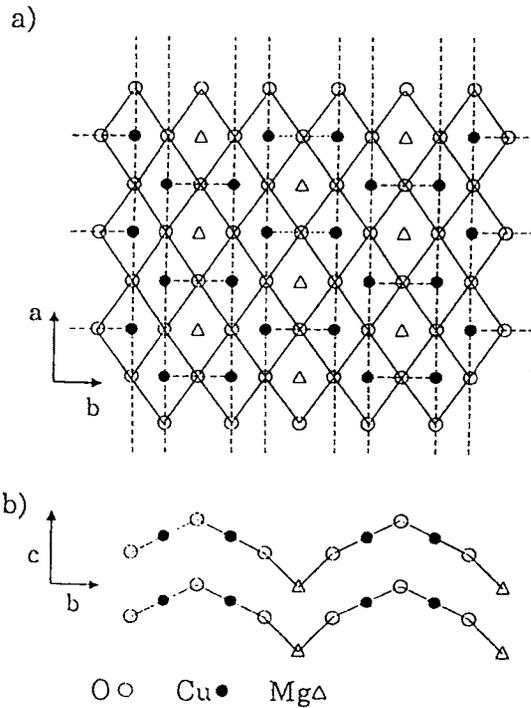


図1.  $\text{MgCu}_2\text{O}_3$  の結晶構造の平面図

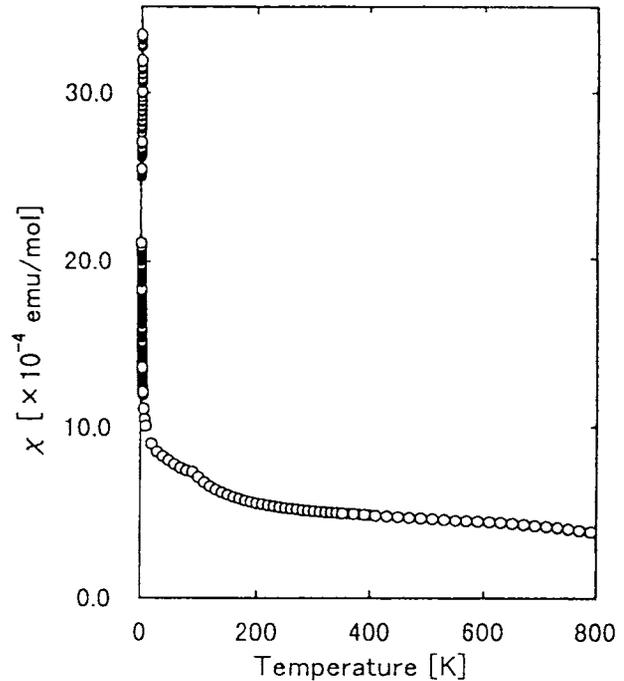


図2.  $\text{MgCu}_2\text{O}_3$  の帯磁率の温度依存性

### [考察]

$\text{MgCu}_2\text{O}_3$  の帯磁率の温度依存性を図 2 に示す。図 2 に見られるように帯磁率は 4 K 以下では温度上昇と共に急激な減少があり、95 K で Néel 点に伴う異常があり、その後帯磁率の温度変化は緩やかになり、600 K 付近で緩やかに上に凸の温度変化が見られる。 $\text{MgCu}_2\text{O}_3$  の主な磁性は Cu によって生じていると思われる。多くの Cu 原子はゆがんだ Cu-O 二次元面内に配置されているが、少量の Cu は面間の Mg 位置に配置されている。結晶構造より、まず、チェーン内の反強磁性スピン構造があり、次に  $110^\circ$  相互作用によって強磁性的結合があるように思われる。Mg 位置に配置された Cu 原子はフリーイオンとして働くから、 $\text{Cu}^{2+}$  イオン固有の磁気モーメントによる常磁性  $\chi_{cw}$  が出る。さらに温度に依存しないイオンの反磁性と Van Vleck 常磁性合わせて  $\chi_c$  がある。上述のことより、測定した帯磁率は

$$\chi = \chi_{cw} + \chi_{ld} + \chi_c \quad (\chi_{cw} = c/T - \theta)$$

と書かれる。測定した帯磁率から  $J/k_B = 770\text{K}$  の一次元チェーン帯磁率を差し引いた後、Néel 点温度以上の帯磁率  $\chi_c$  が Curie-Weiss の法則に従うようにフィットした。フィットするとき、温度に依存しない帯磁率は  $5.1 \times 10^{-5}(\text{emu/mol})$  を差し引いた。 $1/\chi_{cw}$  の傾きから計算した Curie 定数によって Cu 原子一個当たりの有効ボーア磁子は  $0.33 \mu_B$  と求めた。これは、Mg 位置上にあるフリーの  $\text{Cu}^{2+}$  イオンによるものとする、 $1.9 \mu_B$  の有効ボーア磁子を持つ  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが Mg 位置上に 6% あることになり、X 線測定から推定される量に近い値である。Weiss 温度は  $\theta = 28\text{K}$  である。4.2K 以下の温度のところで、有効ボーア磁子を求めた。Curie 定数によって、計算した有効ボーア磁子の値が  $\text{Cu}^{2+}$  当たり  $0.059 \mu_B$  である。もし  $\text{Cu}^{2+}$  の有効ボーア磁子を  $1.9 \mu_B$  に取ったら、フリー  $\text{Cu}^{2+}$  数は Mg の位置に配置された  $\text{Cu}^{2+}$  数の 0.24% しかない。このことは Mg の位置に配置された  $\text{Cu}^{2+}$  が低温で、一次元チェーンの  $\text{Cu}^{2+}$  と一緒に反強磁性オーダーになっているのではないかと考えている。Néel 点以下の 10K で、磁化曲線は 1000Oe 以下のところで非直線性を示している。これはこの反強磁性スピン構造がキヤントしていて、それに伴う強磁性成分として考えられる。

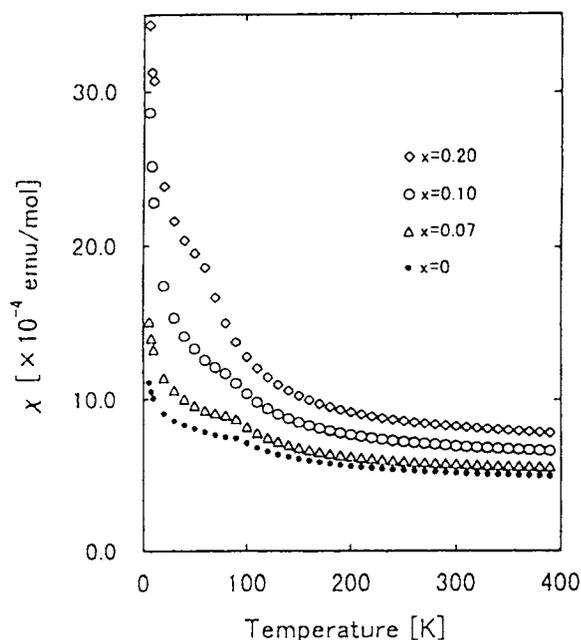


図3.  $\text{MgZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_3$  の帯磁率の温度依存性

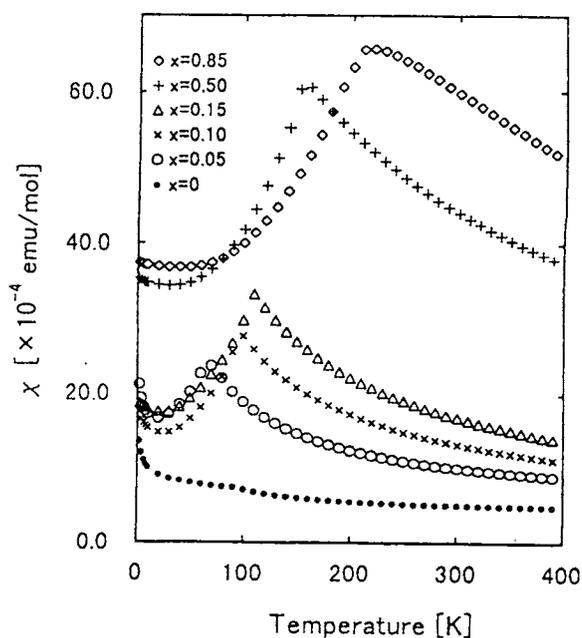


図4.  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$  の帯磁率の温度依存性

$\text{MgZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_3$  ( $x=0.07, 0.10, 0.20$ ) の帯磁率の温度依存性は図 3 に示す。この図から、ピュアのものから Zn 量を増加させると、次の 3 点の変化が分かった。a) 帯磁率は低温での立ち上がりが大きくなる。b) 帯磁率はすべての温度領域で大きくなる。

c) Néel 温度が低くなる。Zn をドーブしたものの帯磁率の温度依存性から、式

$$\chi = \chi_{cw} + \chi_c \quad (\chi_{cw} = c / T - \theta)$$

を用いて、帯磁率をフィットした。計算した Weiss 温度と有効ボーア磁子は非磁性原子 Zn の量を増加させるに伴い、有効ボーア磁子と常数項帯磁率が大きくなっているが、Weiss 温度と Néel 温度が小さくなっている。有効ボーア磁子の増加は Cu-O-Cu の一次元チェーンがドーブした非磁性 Zn によってチェーンが切られ、できたチェーンの端が増加し、増えた有限チェーンによるものと考えられる。

Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=0.05,0.10,0.15,0.50,0.85)の帯磁率の温度依存性は図4に示す。この結果はピュア MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と次の三つの点で異なっている。a) Coの少量のドーブに対して、帯磁率の値が急に増加する。b) Néel 点におけるピークが鋭くなる。c) Néel 温度がCoのドーブ量の増加に伴い上昇する。

Néel 温度以上で帯磁率は Curie-Weiss 則に良く合う。

$$\chi = \chi_{cw} + \chi_c \quad (\chi_{cw} = c / T - \theta)$$

として、フィットを行った。計算した有効ボーア磁子は強い磁性原子 Co の量を増加させると、大きくなっている。又 Weiss 温度はマイナスで大きくなっている。Co の置換量に対して、有効ボーア磁子が増加していることは次のように理解できる。Co は Mg の位置に存在し、フリーイオンの固有の磁気モーメントによる常磁性となっている。Mg の位置の Cu イオンと合わせて Curie-Weiss 項を生じる。そこで、Curie-Weiss 項は Mg 位置の Co と Cu だけによるものと仮定した。Curie 定数を用いて、有効ボーア磁子  $P_{\text{eff}}(\text{exp})$  を求めて試みた。  $P_{\text{eff}}(\text{exp}) = (3k_B C / nN \mu_B^2)^{1/2}$   $k_B$ 、 $C$ 、 $\mu_B$  はそれぞれボルツマン定数、Curie 定数、ボーア磁子である。n は Mg の位置に Cu と Co 原子の占有率である。これに対して、試料からの有効ボーア磁子も分子当たりの有効ボーア磁子を計算した。

$$P_{\text{eff}}(\text{cal}) = [n(\text{Cu})\% \times 1.9 + n(\text{Co})\% \times 4.8] / [n(\text{Cu})\% + n(\text{Co})\%]$$

1.9 と 4.8 は Cu と Co の有効ボーア磁子である。<sup>(24)</sup>  $n(\text{Cu})\%$  と  $n(\text{Co})\%$  は Mg 位置に Cu、Co の占有率である。実験結果の値は計算した値とよく一致する。このことより、Mg の位置に占めた Cu、Co イオンは Curie 項を生じること考えられる。

## 学位論文審査結果の要旨

2月5日に審査会を開催し、引き続き判定会議を開いて審議を行った。

本研究は酸化物高温超伝導体に特有のCu-O 2次元面を有する化合物  $\text{MgCu}_2\text{O}_3$  の物性、特に高温超伝導発現機構に関連したCu-O面の反強磁性について研究を行った。この物質およびこれにZnまたはCoをドーブした試料を作製し、その帯磁率および磁化を0.2K～800Kにわたって測定した。

周君の研究によりこの物質は主としてCu-O-Cuの1次元チェーンの反強磁性が効いていること、そしてMgの位置に混在しているCuがフリーなイオンとして働き常磁性成分を与えることが分かった。これが低温になってくるとチェーン間および面間の相互作用が効いてきて3次元的な反強磁性を示すようになる。この3次元的な相互作用にはMgに僅かに混在しているCuも重要に作用している。反強磁性転移温度(95K)以下ではMgに混在しているCuはもはやフリーではなく他のCuと一緒に反強磁性になっていることが分かった。さらにこの反強磁性はスピンの傾いていて弱い強磁性を示すことも磁化測定から分かった。

この物質のCuを非磁性Znで置き換えた物質、Mgの一部を磁気イオンのCoで置き換えた物質をそれぞれ濃度を変えて作製し測定した。この結果相互作用の強さを变化させた時の磁性の変化をきれいに示すことが出来た。

以上、本研究には新しい知見も多く含み、十分に博士論文としての資格を有し、また周晴君の物理に対する理解も水準に達していると判断し、全審査委員一致して合格と判定した。