

三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体  $\nabla\text{Br}_2$ ,  $\nabla\text{Cl}_2$  の ESR

千葉大・理 山田 勉

すぐ前の講演で、三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体について、種々の問題点が指摘された。その中で取り上げられた  $\nabla\text{Br}_2$ ,  $\nabla\text{Cl}_2$  について、ESR の実験を行なうため、その結果について報告する。なお、用いた単結晶試料は平川先生より支給されたものである。

まず、室温 ( $T \gg T_N$ ) における共振磁場から得られる  $g$ -値を表 1 に示す。 $\nabla\text{Br}_2$ ,  $\nabla\text{Cl}_2$  とともに、 $g$  値の異方性は極めて小さい。しかもその値は 2.0 に近く、良いハイゼンベルグ性を示している。室温における吸収線は、単純な exchange narrowed line を示し、その線幅  $\Delta H_{pp}$  は、両者とも  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  で、外部磁場  $H \parallel C$  軸の場合に、 $H \perp C$  軸の場合に比べて、 $7 \sim 10^\circ$  大きい。 $\nabla\text{Br}_2$  について、温度  $T$  低下による  $\Delta H_{pp} \sim T$  を図 1 に示す。 $H \parallel C$  の場合、 $\Delta H_{pp}$  は  $T = 28^\circ\text{K}$  ( $\sim T_N$ ) で発散し、 $T < T_N$  では吸収線は観測できなくなる。一方  $H \perp C$  では、 $T \sim 28^\circ\text{K}$  で  $\Delta H_{pp} \approx 2.5 \text{ kOe}$  のピークを示し、それ以下の温度で、 $T$  低下とともに、 $\Delta H_{pp}$  は減少していることがわかる。

	$\nabla\text{Br}_2$	$\nabla\text{Cl}_2$
$H \parallel C$	1.992	1.969
$H \perp C$	1.994	1.973

表 1.  $\nabla\text{Br}_2$ ,  $\nabla\text{Cl}_2$  の  $g$ -値  
外部磁場  $H$  が  $C$  軸に平行かつ  
垂直の場合についての値。

次に、24 GHz 帯での共振線の温度依存 ( $H_0 \sim T$ ) を図 2 に示す。まず、 $T > T_N$  の領域で  $T$  が  $T_N$  に近づくにつれて、 $H \parallel C$ ,  $H \perp C$  の場合ともに、 $H_0$  は低磁場側へ shift する。この現象は、 $\text{K}_2\text{MnF}_4^{(1)}$ ,  $\text{TMMC}^{(2)}$  等、通常の反強磁性体に見られる  $H_0 \sim T$  ( $H$  の方向により、高磁場側、低磁場側へと、反対方向に shift する) と比べると全く異なっており、むしろ、スピングラス ( $\text{CuMn}^{(3)}$ ,  $\text{Gd}_{0.37}\text{Al}_{0.63}$  等) や、強磁性-反強磁性競合混晶系 (例えば  $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{F}_4^{(5)*}$ ) 等に見られるような、 $H$  の方向による低磁場側へ shift する現象とよく似ている。

図 2 に示すように、 $T < T_N$  での  $H_0 \sim T$  について述べる。(なお  $T = 1.3^\circ\text{K}$  での  $H_0$  の角度変化は図 3 参照) 共振磁場  $H_0$  は、 $1.3^\circ\text{K}$  から温度  $T$  と異とともに、急激に増加し、 $g = 2.0$  から予想される位置に近づく。

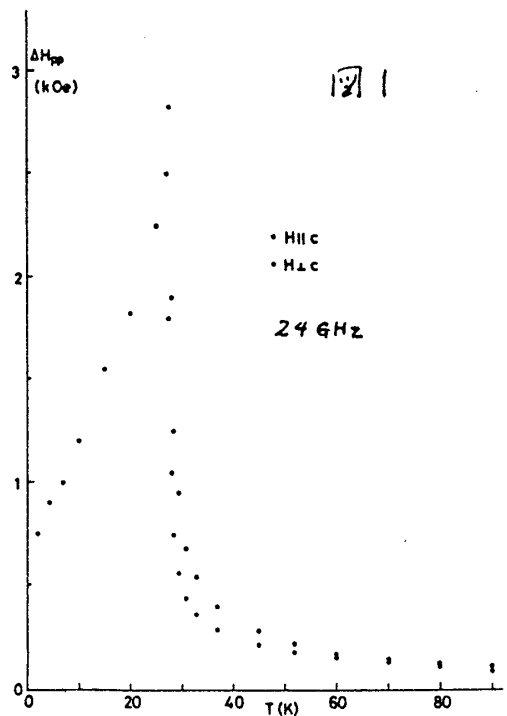


図 1.  $\nabla\text{Br}_2$ : 線幅の温度変化

\*  $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{F}_4$  では、ある  $x$  の領域で、 $J(\text{Cu-Cu}) > 0$ ,  $J(\text{Cu-Mn}) < 0$ ,  $J(\text{Mn-Mn}) < 0$  であり、平面正角格子内でフラストレーションを伴う。

その際の  $\Delta H_{pp} \sim T$  は図1に示した通りである。

一方、9 GHz帯では  $H_0 \sim T$  の状況は一変する。24 GHz帯の結果と同様に、9 GHz帯でも、 $T < T_N$  で  $H \parallel C$  の場合、吸収線は観測される。H  $\perp$  C の場合、 $T = 1.3^\circ K$  で  $H_0 \approx 1.5 kOe$  近くに出た吸収線は、 $1.3^\circ K \sim 1.7^\circ K$  の間で、 $T$  上昇とともに急激に低磁場側へ shift する。(図4参照)。 $T = 1.7^\circ K$  では外部磁場  $H = 0$

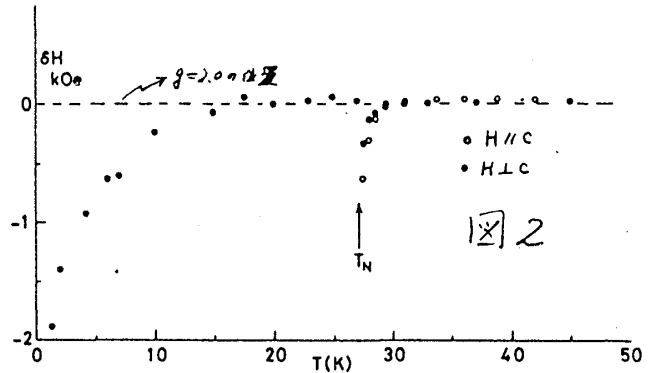


図2.  $\nabla B_{Y_2}$ : 24 GHzにおける共振磁場  $H_0$  の shift. 図には  $g=2.0$  の位置 ( $g \approx 2.00$ ) からの shift を示している。

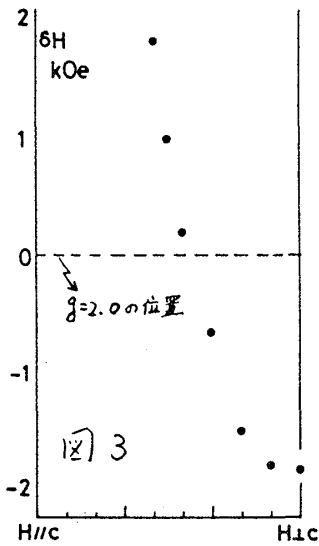
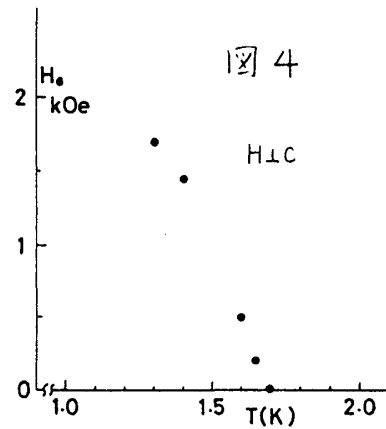


図3.  $\nabla B_{Y_2}$ :  $T = 1.3^\circ K$  での共振磁場 shift (24 GHz)

図4.  $\nabla B_{Y_2}$ : 9 GHz での共振磁場  $H_0 \sim T$  ( $T > 1.7^\circ K$  にあたりは図5)。



で共振がみられる。逆に、 $T > 1.7^\circ K$  では  $T$  上昇とともに  $H_0$  は高磁場側へ shift して行く (図5参照)。(  $T = 2^\circ K \sim 10^\circ K$  では吸収線の歪みが大きくて、共振点が明確ではないうえに図5には示していない。)

以上に述べた、 $T < T_N$  での  $H_0 \sim T$  を通常の反強磁性共振理論に従って考えよう。

マイクロ波周波数  $\omega$  と 局外磁場  $H_0$  とは、主に  $\sqrt{2H_E H_A}$  ( $H_E$ : 交換磁場,  $H_A$ : 異方性磁場) で決まる、いくつかの mode (high, low 等) による関係づけられる。(例えば一軸性の場合、 $\omega_E/\gamma = \sqrt{2H_E H_A} + H_0$ ,  $\omega_L/\gamma = \sqrt{2H_E H_A} - H_0$ )。今  $H = H_0$  で観測される吸収線が、どの様な mode に乗っているかを知るには  $H_0$  の  $T$  依存性を見ればよい。一般に  $H_E H_A \propto M^2$  ( $M$  は磁化) で与えられるので、 $\sqrt{2H_E H_A}$  は  $T$  上昇とともに低下する。従って、もし high freq.

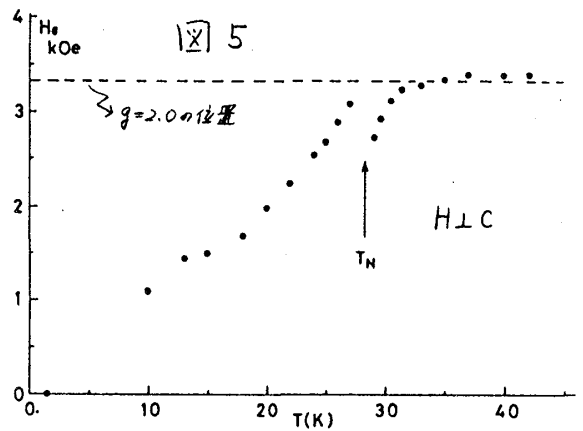


図5.  $\nabla B_{Y_2}$ : 9 GHz での共振磁場  $H_0 \sim T$  ( $T > 1.7^\circ K$ ,  $T < 1.7^\circ K$  は図4)

modeと同等の mode に乗、ていれば、 $H_0$ はT上界とともに高磁場側へ shift する (図6の  $\omega_1$  参照)。一方もし、 $H_0$ が low freq. mode に相対する mode に乗、ていれば、 $H_0$ はT上界とともに低磁場側へ shift する (図6の  $\omega_2$ )。さらにTが上界して  $\omega_2 = \sqrt{2HEHA}$  には、たとえTでは、 $H_0=0$ で共振が生じ、それ以上のTでは、 $H_0$ が高磁場側へ shift していく (mode の乗りかえがおこる)。

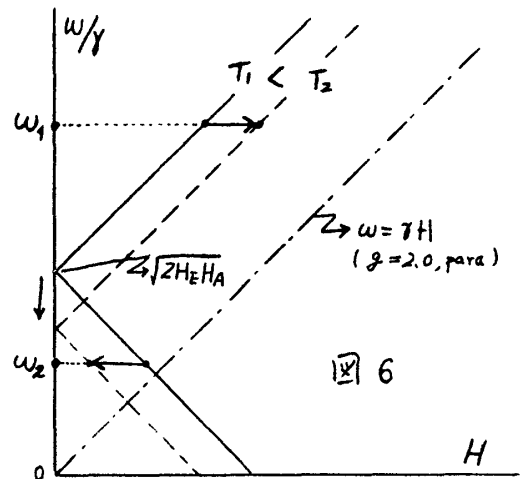


図6. 一軸性を例にした、modeの温度変化の説明 ( $T_1 < T_2$ )。

以上に述べた  $\omega \sim H$  の関係を用いて、 $\nabla Br_2$  において、 $T < T_N$  で観測された、 $H_0 \sim T$  について説明する。まず  $\omega = 24 \text{ GHz}$  では、 $H_0 \sim T$  が示すように、high freq. mode に乗、ているようである。一方、 $\omega = 9 \text{ GHz}$  では、 $T = 1.3^\circ \text{K} \rightarrow 1.7^\circ \text{K}$  の上界に対して  $H_0$ は低磁場側へ shift するから、この温度領域では low freq. mode に乗、ているとみられる。図4からわかる通り、 $H_0=0$ の共振が  $T = 1.7^\circ \text{K}$  でみられる。即ち、 $T = 1.7^\circ \text{K}$  では、 $\sqrt{2HEHA} = \omega/\gamma = 3270^\circ \text{e}$

( $\omega = 9.15 \text{ GHz}$ ) を満足してゐるはずである。さらに  $T > 1.7^\circ \text{K}$  では、T上界とともに、 $H_0$ は高磁場側へ shift していくから、 $\omega/\gamma > \sqrt{2HEHA}$  となり、共振点は high freq. mode に乗りかえてゐる。では、 $24 \text{ GHz}$  の  $T < T_N$  でみられた  $H_0 \sim T$  は何が原因になつてゐるのだろうか。通常  $T \ll T_N$  では、 $HEHA \propto M^2$  の関係から、 $H_0 \sim T$  は  $\sqrt{2HEHA}$  の温度変化を表わす。従つて、 $HEHA \propto M^2$  から予想される  $H_0 \sim T$  は図7に示すように、低温側でゆるやかな温度変化を示し、 $T \sim T_N$  で  $M \sim T$  の急激な変化と反映し、大きな変化を示すはずである。事実、多くの反強磁性体では、このような  $H_0 \sim T$  関係がみられる。しかし、今の場合このような  $H_0 \sim T$  を示してゐない (図2,  $T < T_N$ )。  $\nabla Br_2$  の  $H_0 \sim T$  ( $T < T_N$ ) の原因として、核スピンの hyperfine 相互作用を通して、電子スピンの異方性を考えることが出来る<sup>(6,7)</sup>。即ち、 $T < T_N$  では、核スピン I には、電子スピン S から  $A \langle S_z \rangle / g_N \mu_N$  の磁場が作用するが、核スピンはまだ para の状態  $\langle I_z \rangle \propto 1/4$  にあると考えられる。電子スピンは逆に、核スピンからの有効磁場  $A \langle I_z \rangle / g_e \mu_B \propto 1/T$  をうけることにならる。電子スピンのマイクログ波で共振状態にあるとき  $\langle I_z \rangle$  からの有効磁場は効かず、実質的に異方性磁場として作用する。(従つて、静的な帯磁率などには、 $AIS$  は異方性として、はたらかない。)

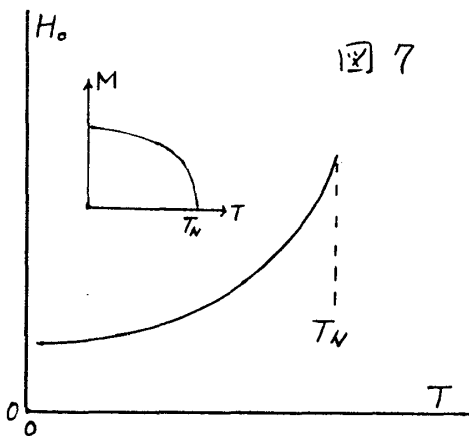


図7. 通常の  $HEHA \propto M^2$  から予想される  $H_0 \sim T$  ( $T < T_N$ )。

図2の  $H_0 \sim T$  ( $T < T_N$ ) を、 $H_0^2 \sim 1/T$  に直したものが図8である。明らかに低温領域では

$H_0^2 \propto 1/T$  の関係にあるとみなしてよいであろう。

そこで  $(\omega/\gamma) = \sqrt{2HEHA + H_0^2}$  と仮定して、

$$H_E = \frac{2ZI\gamma S}{g\mu_B}, \quad |I| = 16^\circ K, \quad S = 3/2$$

を用い、 $HA$  を見積ると  $HA(T) = 5.4^\circ K/T$  になる。

先に述べた、 $T = 1.7^\circ K$  におけるゼロ磁場励起  $\sqrt{2HEHA} = \omega/\gamma = 3270^\circ e$  ( $\omega = 9.15 \text{ GHz}$ ) から、 $HA$  を算出してみよう。 $H_E$  として、すぐ前に用いた値を使って、

$$HA(T = 1.7^\circ K) = 2.5^\circ e \text{ とはなり、これは } HA(T) = 5.4^\circ K/T$$

に  $T = 1.7^\circ K$  として得られる値  $3.2^\circ e$  に近い。

では、 $9 \text{ GHz}$  帯での  $1.7^\circ K < T < T_N$  における共鳴磁場  $H_0 \sim T$  の原因は何れであるか。この温度範囲では、すでに high freq. mode に相当する mode に乗っかっていくはずであるが、その  $H_0 \sim T$  は、 $24 \text{ GHz}$  帯で見られた  $H_0 \sim T$  ( $T < T_N$ ; 図2) とは全く異なり、

い。これは今のところよく説明できない。しかし  $\nabla Cl_2$  と  $\Delta H_{pp} \sim T$ ,  $H_0 \sim T$  等は、ここに示した  $\nabla Br_2$  とはほとんど同じ現象を示す。

以上、観測された結果を示し、部分的に定性的な説明を加える。しかし、すぐ前の議論で、平川により示された、 $\nabla Br_2$  において予想されるスピン構造と考えると、ここで述べたことに対し、種々の疑問が生じる。まず、中性の回折で得られた飽和磁化と、NMR によるそれとに大きな差があること、即ち、測定する時間帯により、 $M$  の大きさや異なるとは、ESR に、どのように反映するのであるか ( $H_0$  の経路に対する疑問)。さらに、"partial disorder" における緩和は、通常の反強磁性体の緩和現象と、どう異なり、どうなのか。また、それか、ESR ( $9 \sim 24 \text{ GHz}$ ) の時間帯にどう出現するのであるか。そして、Néel state を ground state として我々としていた反強磁性共鳴の理論が、Néel state を ground state としなくてはならないと思われ、三角格子反強磁性体の ESR に適用できるのか... 等々。さらに研究を進めたい。

#### REFERENCES

- (1) Y. Yokozawa, J. Phys. Soc. Japan 31(1971)1590; K. Nagata, I. Yamamoto and Y. Yokozawa,
- (2) K. Nagata and Y. Tazuke, J. Phys. Soc. Japan 32(1972)337.
- (3) J. Owen, M. E. Browne, W. D. Knight and C. Kittel, Phys. Rev. 102(1956)1501.
- (4) J. P. Jamet and A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B18(1978)75.
- (5) I. Yamada, Reported at ICM'82 at Kyoto; to be published in Physica.
- (6) A. J. Heeger, A. M. Portis, D. T. Teaney and G. Witt, Phys. Rev. Letters 7(1961)307.
- (7) K. Lee, A. M. Portis and G. Witt, Phys. Rev. 132(1963)144.

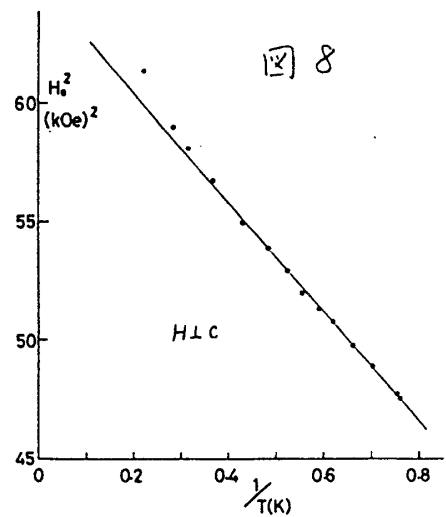


図8.  $\nabla Br_2$ :  $24 \text{ GHz}$ ,  $T < T_N$  での  $H_0^2 \sim 1/T$ .