

3 角格子反強磁性体 CsCoCl_3 , CsNiCl_3 の Birefringence と磁気構造

東工大 理

飯尾勝矩, 永田一清

ABX_3 型 3 角格子磁性体のなかで, 1 次元鎖間の最隣接相互作用が反強磁性的な系においては, 複数のスピン相互作用が秩序化に際し競合する。この競合は, 結晶格子の対称性とは整合しないスピン配列の秩序相を生み, さらに逐次相転移を起こす原因となる。現在, スピン・フラストレーションの問題として, これらの系の秩序化のメカニズムや, スピンの動的性質の解明に, 大きな興味を持たれている。また, 実験的な側面としては, 逐次相転移点の比熱などの異常が小さいので, 相転移の本質を把握するために, より精密な測定が必要となる。ここに紹介する Birefringence Δn は, このような目的に適した手段と考えられるもので, Δn の温度依存性から T_N を含む広い温度領域で, スピンの短距離相関関数の振舞いを知ることができる。ただし, 常磁性相の Δn は短距離秩序を反映するものとして確立しているが, 秩序相の Δn には, 短距離秩序効果とは考えられない付加的な変化が現われる場合もあり, そのメカニズムについては吟味も必要である。¹⁾ そのようなわけで, 逐次転移とともに Δn がどのような温度変化を持つかは, 磁気光学的にも興味深い問題である。対象とする物質は, Ising 系の CsCoCl_3 と弱い 1 軸性異方性を伴った Heisenberg 系の CsNiBr_3 , CsNiCl_3 , RbNiCl_3 である。いずれの物質も 2 つの秩序相を持つが, 中間相のスピン構造に関しては不確定さが残っているので,²⁾ Δn の温度変化から, スピン構造を検討してみたい。

磁気結晶における Birefringence はスピンに依存する光領域の誘電率の実数部分の異方性 $\Delta \epsilon^{\alpha\beta} = \epsilon^{\alpha\alpha} - \epsilon^{\beta\beta}$ と結びついており, 一般的には

$$\Delta n \propto \Delta \epsilon^{\alpha\beta} = \sum_{\ell, m} d^{\alpha\beta\gamma\delta}(\ell-m) \langle S_{\ell}^{\gamma} S_m^{\delta} + S_{\ell}^{\delta} S_m^{\gamma} \rangle$$

と書ける。 ℓ, m はスピン・サイト, α, β は光電場, γ, δ はスピン成分の結晶軸に対する方向を指定する添字である。 α はスピン対 ℓ, m の間の点対称性で決まるテンソルである。これまでの様々な磁性体の Δn の実験により, 上式のなかで最隣接スピン対 i, j の等方的な相関関数 $d^{\alpha\beta}(i-j) \langle S_i \cdot S_j \rangle$ が主要であることが分かっている。³⁾

磁気相転移点をはさんで Δn が変化する特徴は, 相転移に寄与する交換相互作用の種類と, 相転移に伴って, 結晶の磁気のみならず電氣的対称性が変化するか否かに依存する。特に 1 次元鎖内の交換相互作用が強い今回の 6 方晶系 ABX_3 型結晶にあっては, $T > T_N$ において, 鎖内の短距離秩序に比例した変化を Δn は持つ。しかし, 鎖間の相互作用が有効となる T_N 近傍では, 3 次元の秩序化を反映した Δn の温度依存性が見られる。⁴⁾ また鎖間の最隣接相互作用が主要な場合は, T_N は Δn の変曲点となる。しかし, 鎖間の相互作用を才 2 隣接まで取る必要がある場合は, 磁氣的空間群が 6 方晶系から斜方晶系へ変化するため, Δn には $\langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \sim m^2$ 型の付加的な変化が T_N 以下で現われることが示

される。⁵⁾

図1, 2, 3にそれぞれ CsCoCl_3 , CsNiBr_3 , CsNiCl_3 の T_N 近傍の $\Delta n(T)$ を示してある。 CsCoCl_3 においては, ネール点 $T_N = 21.5\text{K}$, 中間相から低温相への転移点 $T_t = 9.2\text{K}$ で Δn の有意な異常は確認できなかった。 $T > T_N$ の Δn は 1次元 Ising スピン系の磁気エネルギーに比例した変化を持つ。⁶⁾ したがって, Birefringence で見る限り, 鎖内の相関関数がクローズ・アップされており, 鎖間の相互作用は重要でないことになる。つまり, CsCoCl_3 は, 静的には, 1次元短距離秩序の十分に発達した系ということになる。 CsNiBr_3 , CsNiCl_3 の $T > T_N$ は, やはり 1次元 Heisenberg スピン系の磁気エネルギーに比例することが確かめられている。⁶⁾ この系に特徴的なことは, T_N , T_t において, Δn に明瞭な異常があることである。温度降下につれて, 鎖内の短距離秩序が十分に発達した後に, 秩序相において付加的な Birefringence が生じる。この異常は CsCoCl_3 には見られなかったものである。 CsNiCl_3 系の中間相については, 今までの色々な実験と矛盾しないスピン構造として, a) 成分無秩序化: Sinusoidal-Cosine型, b) 部分無秩序化: Sinusoidal-Sine型, c) スピン再配列: Triangular-Screw型が考えられている。²⁾ もしも, a) 又は b) の場合ならば, スピンは C 軸に垂直な成分を持つことがなく, 磁気構造の対称性は, CsCoCl_3 の中

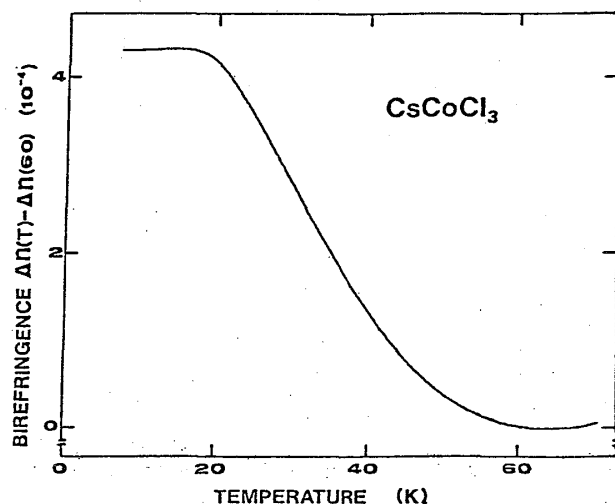


図1. CsCoCl_3 の $\Delta n(T)$. $T_N = 21.5\text{K}$, $T_t = 9.2\text{K}$

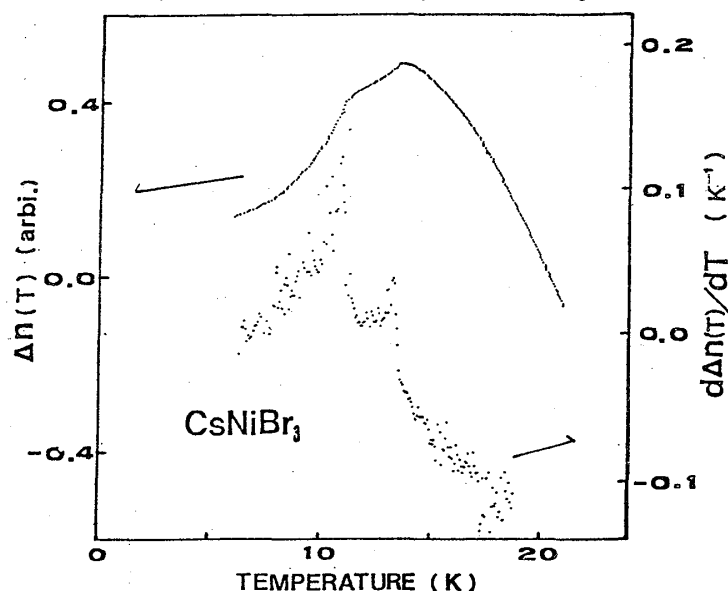


図2. CsNiBr_3 の $\Delta n(T)$. $T_N = 13.46\text{K}$, $T_t = 11.07\text{K}$

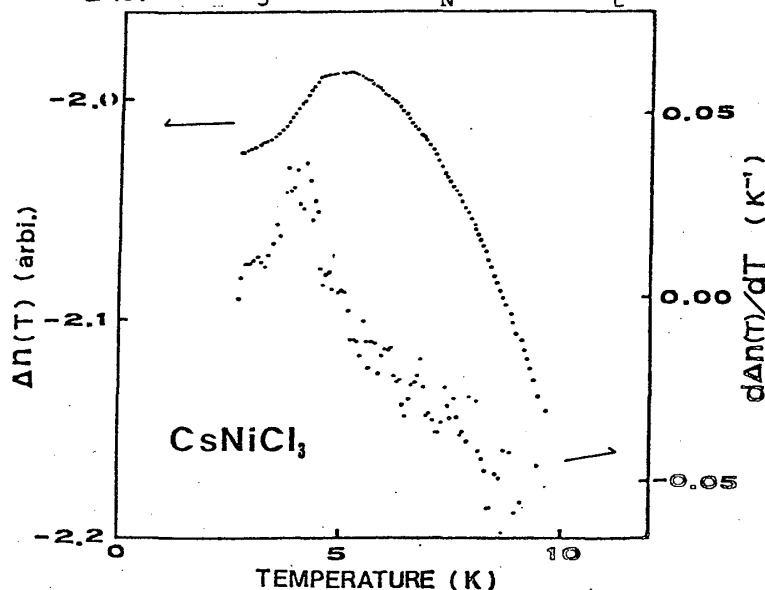


図3. CsNiCl_3 の $\Delta n(T)$. $T_N = 5.07\text{K}$, $T_t = 4.38\text{K}$

間相と同様になる。したがって、
 CsCoCl_3 に見られない Ni 化合物
 の $T_{\text{H}} < T < T_N$ における Δn の異常
 は、この相が a) 又は b) のスピン
 構造を持つ可能性を否定する。c)
 の場合は、C 面内を向くスピンが現
 われ、磁気空間群も 6 方晶系から斜
 方晶系へ変化する。この対称性の変
 化に伴って Δn の付加的变化が T_N
 以下で現われるのは妥当である。ま
 た中間相から低温の Triangular -
 Cycloidal 構造へのスピン再配列は、
 斜方晶系間の $2'2'2'$ から $\text{Cm} \cdot \text{C}2_1$ へ

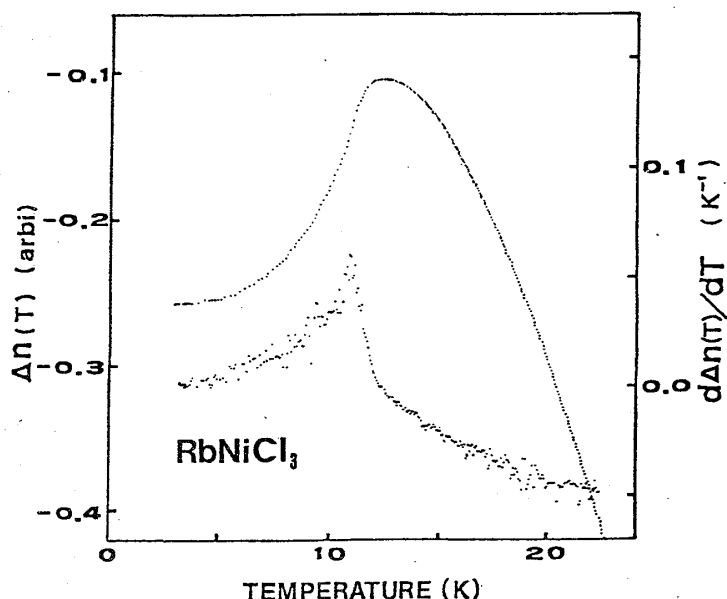


図4. RbNiCl_3 の $\Delta n(T)$. $T_N = 11.13 \text{ K}$.

の相転移であることを考えれば、 Δn が $T > T_{\text{H}}$ で多少すそを引くことも納得される。このように、 CsNiCl_3 系の中間相は Heisenberg スピンの特徴を反映して、スピンは、よりフジツまの合った配列を取り、部分的な無秩序配列を取ることは無いものと解釈される。 CsNiCl_3 と同型の RbNiCl_3 は中間相の存在が確定されていない物質である。この物質の $\Delta n(T)$ を図4に示す。他の Ni 化合物のような Δn の高温側の折れ曲りは見られない。しかし、これまで知られている $T_N = 11.13 \text{ K}$ に Δn の変曲点があることから、この温度以下の相は CsNiCl_3 の低温相に対応することが分かる。中間相から常磁性相への転移が存在すれば、 Δn の低温側の温度変化が現われる 11.13 K より 0.5 K 程度高温の位置とも云えるが確定的でない。

このように Ising 系と Heisenberg 系の化合物を比べて見ると、 CsCoCl_3 の Δn は、やはり特異なことが分かる。 T_N と T_{H} で Δn に異常が見えないのは、実験精度の問題とも考えられるが、少なくとも、中間相においては、静的に見れば、スピン構造の持つ誘電的異方性を平均化するようなスピン系の運動が存在すると仮定すれば、実験結果を理解できる。

- 1) K. Iio et al. : J. Mag. and Mag. Mat. 31-34(1983)587.
- 2) 目片 守・足立公夫：固体物理 17, [9], (1982)491.
- 3) J. Ferre and G.A. Gehring : Reports on Progress in Physics, to be published.
- 4) H. Hyodo et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 50, [5], (1981)1545.
- 5) K. Iio et al. : unpublished
- 6) K. Iio et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 49, [4], (1980)1336.