

オブリーク相と磁気共鳴

東工大 永田一清

§ 1 はじめに

同じ結晶構造をもつ2つの反強磁性体A、Bが結晶内で互いに直交した異なる方向に各々の磁化容易軸をもつとき、それらの混晶 $A_{1-x}B_x$ では、直交する異方性が競合するために、或る中間組成比において、低温で Oblique Antiferromagnetic 相あるいは Mixed Ordering 相と呼ばれる新しい秩序相が現われる。この競合する異方性をもつ反強磁性混晶の新しい秩序相については、すでに理論的¹⁾にも実験的²⁾にも精力的に研究がなされており、大筋としてはほぼ確立しているようにみえる。しかし、現実の混晶系が示す巨視的あるいは微視的な挙動は、かならずしも理論の結果に沿っているとは言えず、個々の系について、その微視的構造と、それが平均化された巨視的性質とをきちんと見極めていかなければならない。

以下では、まず、このような混晶系が示す磁性、つまり Oblique antiferromagnetism を現象論的に記述する簡単で有効な1つのモデルを提案する。これは、4次の磁気異方性を含む2部分格子反強磁性体モデルであって、とくにA、Bのいずれか一方の異方性が優勢な場合に有効なモデルである。つづいて、このモデルに基づいて、混晶の磁気共鳴に関する oblique antiferromagnetic resonance (Ob-AFMR) の理論を展開する。また最後に、現実の混晶系 $\text{CsMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について、ここで提案するモデルを適用しながら、これまでに得られた実験結果を概説する。

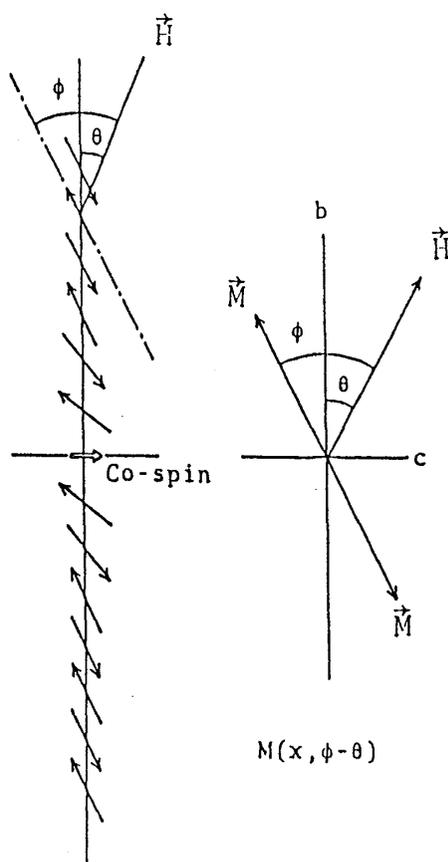


図 1

§ 2 Oblique Antiferromagnetismと現象的理論

Aとして、低温で、a軸を磁化容易軸とする弱い orthorhombic な磁気異方性を持ち、co-linear な2部分格子反強磁性構造をとるような1つの反強磁性体を考える。いま、その磁性イオン（Aイオン）の一部を、b軸に平行な Isingスピン（例えば Co^{2+} イオン）で置換してみる。低温でのAスピンの配列は、Bスピンの近傍では乱されるが、基本的には始めの2部分格子反強磁性構造を保つと考えられる（図1）。その場合、AスピンをBスピんで置換したことによる効果は、次の2点になって現われる。すなわち

- (1) 2次の orthorhombic な磁気異方性が変化し、b軸とc軸とのエネルギー差が減少する。
- (2) 部分格子磁化の大きさが、 $M \parallel b$ のとき最も大きく、 $M \parallel a$ のとき最も小さくなり、その方向によって変化するようになる。

とくに、第2の効果は、系の磁気エネルギーに、新たに高次（4次以上）の磁気異方性をもたらすことになる。すなわち、このような混晶系の磁気異方性エネルギーは、2つの部分格子磁化 \vec{M}_{\pm} のbおよびc軸に関する方向余弦を使って、次の形で与えられる。

$$E_A = \frac{1}{2}K_1(\beta_+^2 + \beta_-^2) + \frac{1}{2}K_2(\gamma_+^2 + \gamma_-^2) + \frac{1}{4}L(\beta_+^4 + \beta_-^4) \quad (1)$$

そこで、図1に示すように、外部磁場 \vec{H} をa b面内で、a軸から θ の方向にかけ、そのときの部分格子磁化 \vec{M}_{\pm} が \vec{H} と垂直になる方向に $\phi - \theta$ だけ傾くとすると、系の磁気エネルギーは

$$E = \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2 \cos^2 \phi + K_1 \sin^2(\phi - \theta) + \frac{1}{2}L \sin^4(\phi - \theta) \quad (2)$$

と書くことができる。磁化の方向 ϕ は、式(2)を ϕ で微分して0とおけばよく

$$\tan 2\phi = \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta - \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2}{2(K_1 + L_1 \sin^2(\phi - \theta))}} \quad (3)$$

と得られる。これより、磁場の方向を一定にしたときの $\phi - H$ の関係が求められ、 \vec{H} がa軸方向（ $\theta = 0$ ）に平行なときの $\phi - H$ 曲線は図2のようになる。ただし、 $K_1, L > 0$ とし $A = 1/\chi_{\perp}, \alpha = 1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ とおいている。したがっ

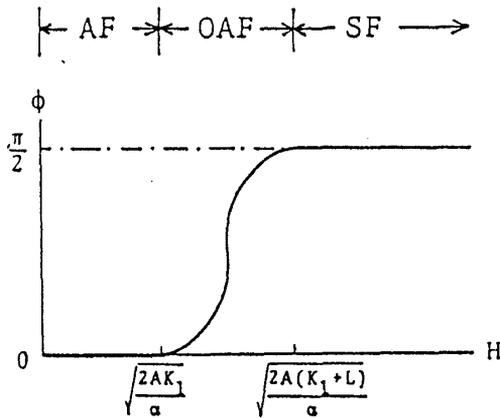


図2

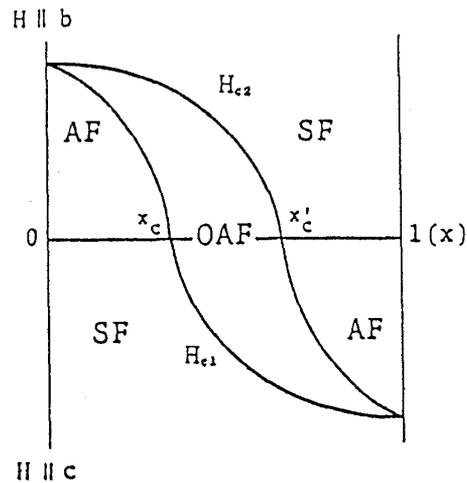


図3

て、図から明らかなように、このような系では、AF相 ($\phi=0$) からSF相 ($\phi = \pi/2$) への変化は、磁場の値の或る一点で起るのではなく、或る有限の幅の中で起る。すなわち、AF相とSF相との間に、中間相つまり Oblique antiferromagnetic 相が現われる。

ところで、上に述べた議論からも明らかなように、式(1)、(2)における異方性定数 K_1 と L は、ともに混晶の組成比つまりイオンの濃度 x の関数であって、2次の異方性定数 K_1 は x と共に減少し、4次の異方性定数 L は pureな系 ($x=0$) では消える。したがって、 K_1 および L に対する最も簡単な形としては、たとえば、

$$K_1 = K(x_c - x), \quad L = Lx(x^* - x)$$

のようなものが考えられる。そこで、このような K_1 および L の x 依存性を仮定して、磁場 \vec{H} を a 軸および b 軸に加えたときの $H-x$ 図を模式的に示すと図3のようになる。

§3 Oblique Antiferromagnetic Resonance

異方性が競合する混晶系のOAF相における磁気共鳴周波数は、前節で述べた2部格子モデルに基づいて、各部分格子磁化の運動方程式を連立させて解くことによって求めることができる。ここでは、それらの導出の過程は省略して結果だけを示しておく。

まず、図4に、(I) $x=0$ 、(II) $0 < x < x_c$ 、(III) $x_c < x < x'_c$ の3つの濃度領域に対する ω/γ - H 図を示す。(I) はよく知られたAFMRの ω/γ - H 図である。(k) はAF相、(i)、(l) はSF相に対応している。また、(II)、(III) ではOAF相(j)、(m) が存在するため新たなbranchが現われる。これらの各相における共鳴周波数は次のように与えられる。

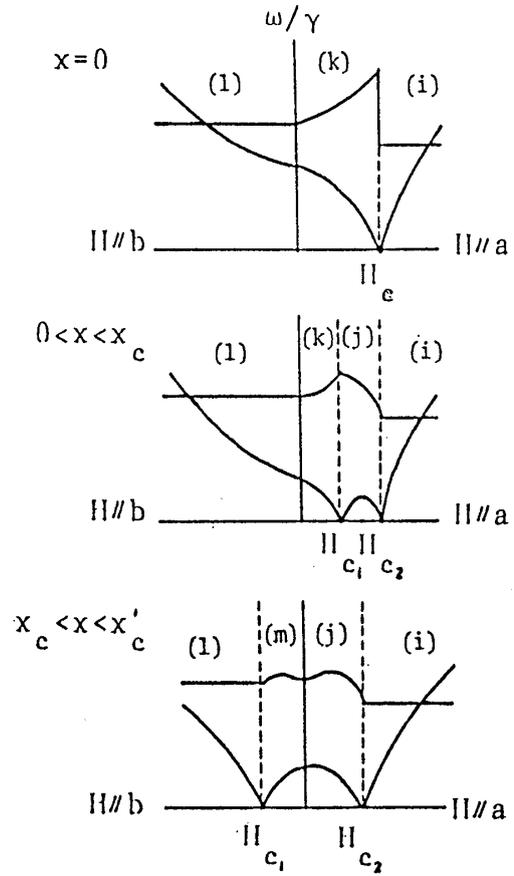


図4

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= H^2 - (C_1 + F), \\
 \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= C_2 - (C_1 + F)
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 (j) \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \frac{1}{2F} [-6H^4 + (8C_1 + 5F)H^2 - (2C_1F + 2C_1^2 - C_2F) \\
 &\quad \pm \{ (-6H^4 + (8C_1 + 5F)H^2 - (2C_1F + 2C_1^2 - C_2F))^2 \\
 &\quad - 8F(H^2 - C_1)(H^2 - C_1 - F)(H^2 - C_2) \}^{1/2}]
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 (k) \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \frac{1}{2} [H^2(1 + \alpha^2) + C_1 + C_2 \\
 &\quad \pm \{ (1 - \alpha^2)^2 H^4 + 2(1 + \alpha)^2 H^2(C_1 + C_2) + (C_1 - C_2)^2 \}^{1/2}]
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

$$(l) \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H^2 + C_1, \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = C_2
 \tag{7}$$

$$(m) \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{2F} [-6H^4 - (8C_1 + 2F)H^2 - (2C_1F + 2C_1^2 - C_2F) \pm \{(-6H^4 - (8C_1 + 2F)H^2 - (2C_1F + 2C_1^2 - C_2F))^2 + 8FC_2(H^2 + C_1)(H^2 + C_1 + F)\}^{1/2}] \quad (8)$$

ただし、 C_1, C_2, F は A を分子場係数として

$$C_1 = 2AK_1, \quad C_2 = 2AK_2, \quad F = 2AL$$

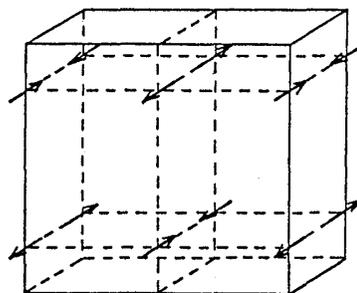
で与えられる。

§ 4 $\text{CsMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性

(1) $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、 a 軸に沿ってのびた $-\text{MnCl}_2-$ 鎖からなる斜方晶の透明な結晶で、よく知られた Heisenberg 1 次元反強磁性体の 1 つである。ところでこの結晶は、 Mn^{2+} を Co^{2+} に置換しても構造が変わらず、 $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は同じ斜方晶の結晶構造をもつ Ising 反強磁性体である。この 2 つの反強磁性体は磁化容易軸がそれぞれ b および c 軸に平行で、互いに直交している (図 5)。したがって、両者の混晶をつくると、 $b-c$ 面内で磁気異方性が競合し、中間の組成比に対して oblique 相が現われることが期待される。

$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

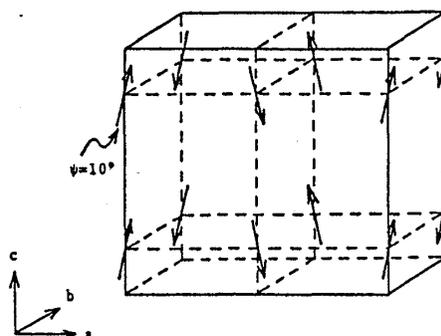


図 5

(2) 混晶と分域

$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は互いに格子定数が接近しているために、混合飽和水溶液中に Mn^{2+} と Co^{2+} の濃度比を変えることによって、任意の組成比の混晶が得られる。このようにして得られた結晶はいずれも外形が八角形をした薄い板状をしており、広い面が(001)面に当たる。また(100), (010), (110)の3種類の側面は、成長の過程で Mn^{2+} と Co^{2+} のとり込み方が異なっているため、その結果として、混晶は図6に示すような組成比の異なる3種類の分域に分かれる。これらの分域は Co^{2+} の濃度が低い場合は色の濃さの違いによって見分けることができ、A, B, Cの順に Co^{2+} の濃度は低くなっている。³⁾

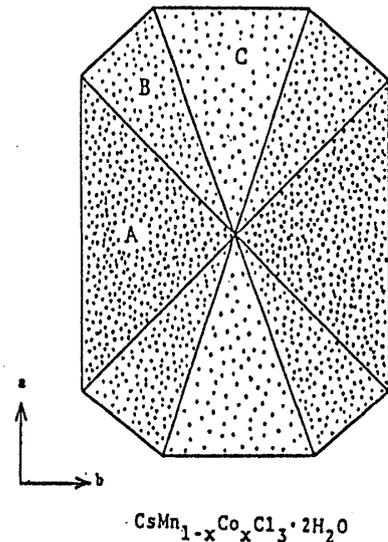


図6

(3) $T_N - x$ 図

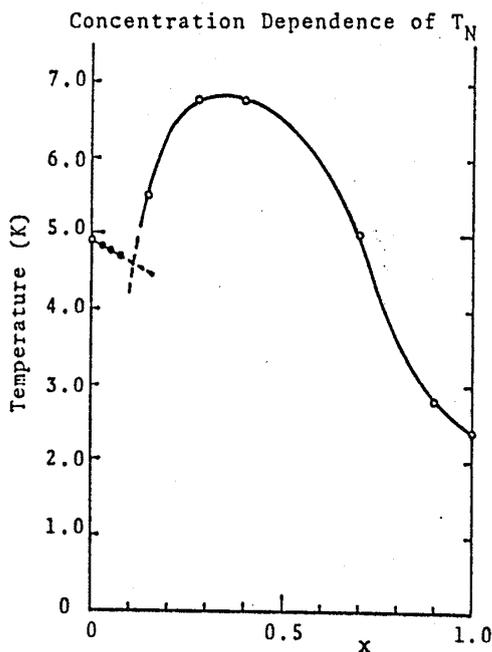


図7

$\text{CsMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の T_N と x との関係は単純ではなく、 T_N は図7に示すように x に対して極めて興味深い変化を示す。純粋な $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の T_N は、それぞれ 4.89K と 3.38K である。図で、低濃度側 ($x < \sim 0.1$) のデータ (黒丸) は Ajiro ら⁴⁾ によって中性子回折から得られたもの、また高濃度側 ($x > \sim 0.1$) のデータ (白丸) は筆者らによって磁化率測定から得られたものである。 $x > 0.1$ にみられる $T_N - x$ 曲線の振舞いについては後でふれる。

(4) 磁気共鳴

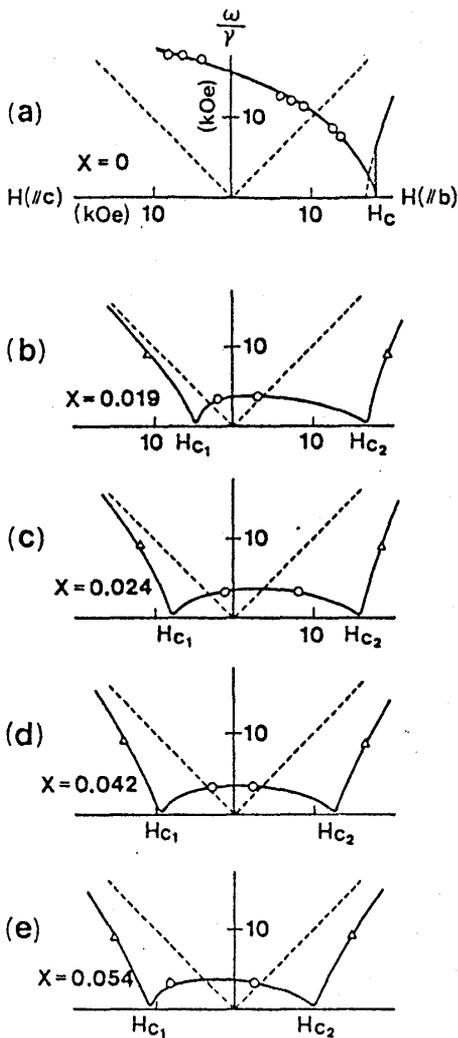


図 8

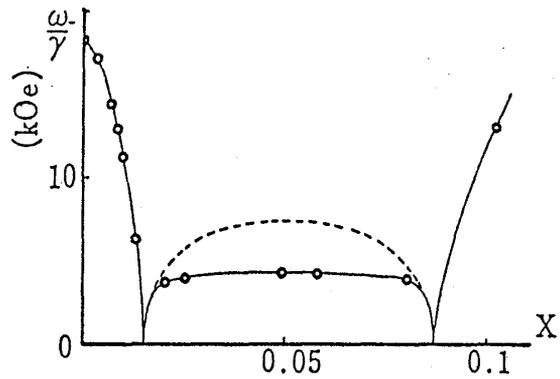


図 9

図 8、図 9 は、低 Co 濃度領域での低温 (1.7K) における ESR の結果である。図 8 は $\omega/\gamma-H$ 図の x による変化の様子を、また図 9 は $H=0$ におけるギャップエネルギーの x 依存性を示したものである。これらの結果は、定量的には前節で述べた古典的モデルとよく一致し、 $0.015 < x < 0.08$ の濃度領域で oblique 相が存在して磁化軸が b から c 軸へ変わることがわかる。しかし定量的には、図 9 (点線は理論) にみられるように若干の理論とのずれが見られる。 $\omega/\gamma-H$ 図からは、後でみるように $H-x$ 相図が得られる。

(5) 磁化過程

磁場を 2 つの磁気主軸 (b 、 c) 方向に加えたときの、3 つの濃度領域における磁化曲線は図 10 のようになる。図 11 は上から順に、中間濃度領域において磁場を b か c 軸へ 15° ずつ変えたときの磁化曲線である。

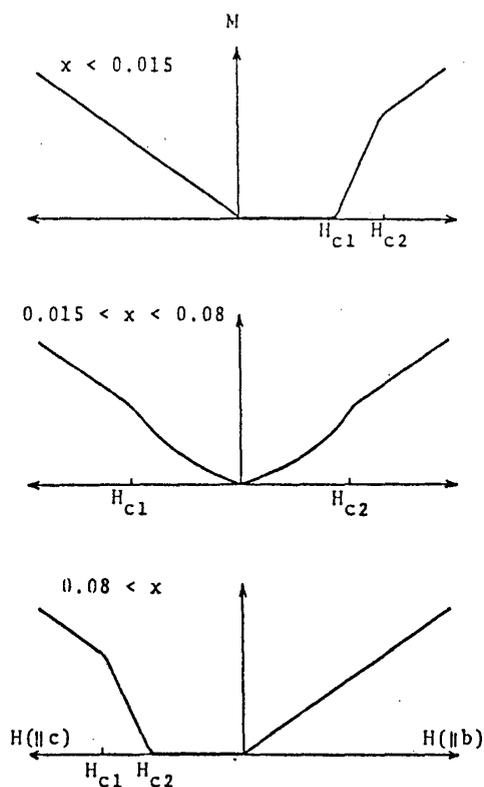


図10

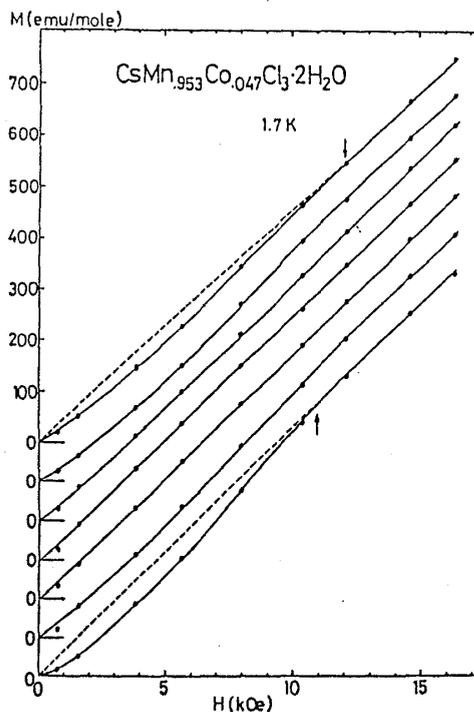


図11

(6) Oblique 相と H-x 相図

ESR および磁化曲線の結果から図12に示す H-x 相図が求められる。ここで、黒丸は磁化測定から、また白丸は ESR の結果を解析して得られたものである。この図12は前に述べた図3に対応するが、異方性として Co^{2+} スピンの Ising 性が優勢であるために、OAF 相は Mn-rich 側に可成り片寄っている。また2つの臨界曲線は、我々の古典的モデルから予想されるよりもぼやけており、とくに低磁場の場合それが顕著である。このことは、図7の T-x

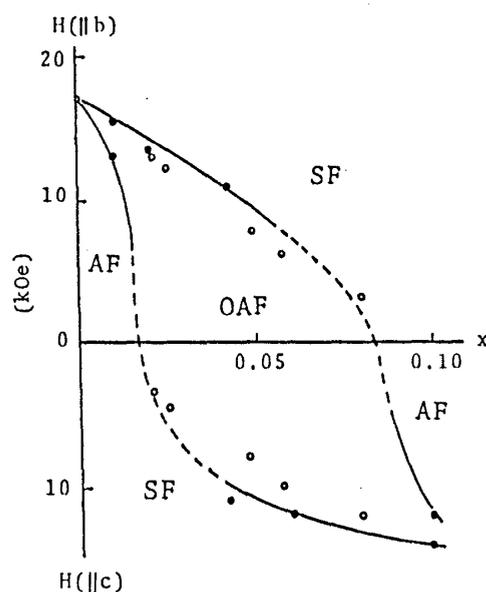


図12

相図において T_N の下側に新しい相転移が見えていないことと一致しており、多分この系のもつ1次元性に関係しているものと思われる。すなわち、1次元系では、 Co^{2+} で置換した場合の Mn^{2+} スピンの乱れは局在しないで、鎖全体に広がってしまうからである。

(7) もう一つの競合

$CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ と $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ の鎖間の磁気構造は、図13に示すように部分格子の対称性が異なっている。しかし、 Mn^{2+} を Co^{2+} で置換してAF相からOA相を経て到達するAF相はMn型構造(図左下)であって、Co型ではない。したがって、さらに Co^{2+} で置換していく場合、どこかで鎖間のスピン構造がMn型からCo型へ変化しなければならぬ。そこで、

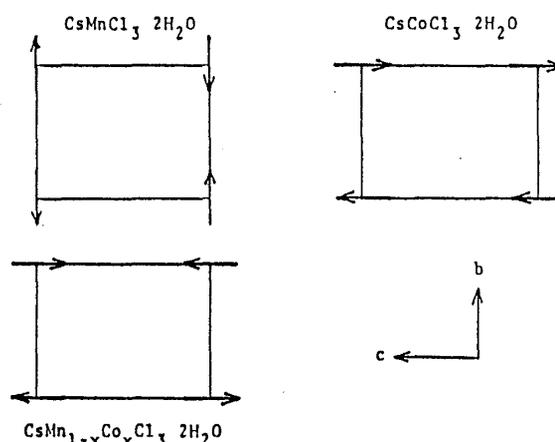


図13

この変化が或る濃度でcriticallyに起こるのか、或るいはなしくずしに起こるのかが問題となるが、後者の場合は一種のスピングラスの問題とみることも出来る。また、 $x \sim 0.4$ にみられる顕著な T_N の上昇が、鎖間の相互作用の競合とどのように関係しているかを調べることも興味をもたれる。これらの問題については、今後、もう少し調べてゆきたいと考えている。

参考文献

- [1] F. Matsubara and S. Inawashiro, J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 1529.
T. Oguchi and T. Ishikawa, J. phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1213.
L. Bevaart, E. Frikkee and L.J. de Jongh, Phys. Rev. B19 (1979) 4741.
- [2] K. Katsumata, J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 1435.
- [3] K. Nagata, K. Iio, Y. Saito, M. Igarashi and Y. Tazuke, J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 33.
- [4] Y. Ajiro, M. Steiner and H. Dachs, Solid State Commun. 41 (1982) 203.