

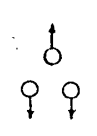
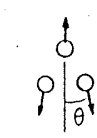
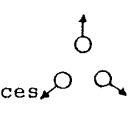
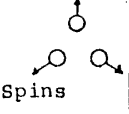
三角格子反強磁性体 (実験)

東大物性研 平川 金四郎

三角格子反強磁性体の中で特に興味深いのは  $S = 1/2$  の系であって, Anderson や Fazekas<sup>1)</sup> によれば基底状態は spin singlet 対の作る量子液体の如きものである。これは Heisenberg [H] 系たとえ Ising [I] に近い系たとえを問わずに起ると考えられている。高温では明らかに古典的となるから, もし上記の状態が実現すれば, その相図なしい相転移もまた興味深いものである。我々

表 1

Ground States of Triangular Lattice Antiferromagnets

	Classical Spin System	Quantum Spin System $S = 1/2$
[I]	No LRO Wannier States $W = 2^{0.49N}$ $E = -JS^2N$ 	No Quantum Nature
[I]+ $\alpha$ [XY]	Non-collinear Structure $\cos\theta = \frac{1}{1+\alpha}$ $E = E_I - \alpha^2 JS^2N$ 	Spin Quantum Liquid by Interchangeable Spin Pairs. b: Density $E = E_I - b\alpha JN$
[H]	120° Structure Chiral Order Paired $Z_2$ Vortices 	Spin Quantum Liquid by Anderson
[XY]	120° Structure Chiral Order KT Phase of XY Spins 	Spin Solid ?

は, この問題に興味をもち, 数年前から物質の探索を心掛けて来たが, 最近  $\text{NaTiO}_2$  と  $\text{LiNiO}_2$  とが有力な候補らしいことを見出した。<sup>2)3)</sup>  $\text{NaTiO}_2$  は層向に3枚の非磁性イオンを含む層状三角格子磁性体で [H] 型とみられる。 $\text{LiNiO}_2$  も同様の構造をもつが,  $\text{Ni}^{2+}$  は  $\text{Co}^{2+}$  と同じ電子状態をもつので [I] 性の極めて強い系とみなされる。これらの物質の磁気的性質や中性子散乱に関しては, すでに度々報告したので, ここでは概要を記するに止め, むしろ, 今後の見通しと新しい実験結果を補足して紹介することにする。

同じ  $S = 1/2$  の三角格子反強磁性体でも, スピン空間の対称性によって, その物理的性質は大巾に変わる。このことを  $S > 1/2$  の系 (これを古典的と呼んでおく) と  $S = 1/2$  ほど異なる系を表 1 に示した。一口でいうと [I] 系の場合には膨大な縮退があるが,  $\alpha \ll 1$  の Fraction だけ非対角項が導入されると, 古典系ならスピンの角度配列をとるが, 量子系ではスピンの交換を伴う流動的な状態の方が energy が低くなる。量子効果が縮退を解くことになる。 $\alpha = 1$  の極限では, この様な考えは直ちには出来ないが, Anderson は変分法により, spin は対を組んで動く方が energy が低いようだといい出し, 最近, 多くのより厳密な計算が精力的に行われ, この問題に迫っている。以下  $\text{LiNiO}_2$  と  $\text{NaTiO}_2$  とに分けて実験結果の概略を述べる。

$\text{LiNiO}_2$   
[磁気的性質]

転移点らしきものは2つあり、 $T_{N1} = 210\text{K}$  と  $T_{N2} = 20\text{K}$  である。 $T > T_{N1}$  では常磁性的で、 $\chi$  はほぼ Curie の法則に従う。 $\chi = C/T$ ,  $C = 0.74$  でこれは  $g = 2$ ,  $S = 1/2$  とした時の  $C = 0.375$  に比し約2倍大きい。 $T < T_{N1}$  では  $M \propto H^{1/5}$  に似た非線形性を示し、大きい Ferric のモーメント  $M$  が誘発される。但し  $M_s(T)$  曲線は通常と異なり下に凸となり乍ら低温へと上昇するが  $T < T_{N2}$  で上昇は鈍る。4.2K で  $M$  は  $H$  を増した時容易には飽和しない。後藤ら<sup>7)</sup> の測定によれば 20T で約 20 gauss/gr の  $M$  が誘発される。

[ESR]

ESR はこの物質の特性を鋭敏にとらえる。我々は始め、粉末試料では ESR はとても観測出来まいだろうと予想していたが、強いシグナルが現れた。 $T_{N1}$  を通過する時、共鳴磁場に変化はないが線中には明瞭な dip が現れる。共鳴磁場、線中共に  $T_{N2}$  での異常は大きく、且つ2つのモードが現れ、線中は発散ないし零になる。 $T_{N2}$  を過ぎると又回復する。この ESR の実験の解釈は今のところ明確には出来ていないが、2つの転移点はこの異常によって確認された。室温での  $g = 2.1$  について我々は  $c$  軸に垂直な方向の  $g_{\perp}$  が観測されたものとみている。このように解釈すると他の実験(宮下, 川村による相転移の性格, 上記  $C$  の値共に)との説明がうまくつく。この  $g = 2.1$  を  $g_{\perp}$  とみなすのは余りにも作意的と受けとめる方もおられるが、線巾よりも十分大きい共鳴磁場(24 GHz)で観測された共鳴線が著しい非対称性を示し、 $g > 2$  へ向って明らかに強い分布をもつことを示している点でもコンシステントである。室温ではスピン格子緩和が早く、共鳴線は観測されないと思われるのに観測されているのは  $J$ (後述) が大きいせいであるうか。 $g_{\perp} = 2.1$  とみなすと  $g_{\parallel} = 7.1$  と計算される。この値は  $g$  の測定と矛盾しない。

[古典的理論との比較]

宮下, 川村らの古典 [H]~[I] 系のモンテカルロシミュレーションによれば、 $T_{N2}$  と  $T_{N1}$  の2つが出る。<sup>8)</sup>  $T_{N1}$  以下でスピンの  $z$  成分が LRO を作り  $x, y$  成分は para のまゝである。しかし LRO といっても、3副格子が部分的に揃う Partially Disordered state (PDO) になる。 $\chi$  は増大する。 $T < T_{N2}$  では  $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp} = \infty$  となり、非自明な縮退をもつ ground state へ向う。実験は量子系とみられるにも不拘、uniform mode の response については、このシミュレーションの結果を彷彿させる。実験とシミュレーションとの対応は  $J_{\perp} = -200\text{K}$ ,  $J_{\parallel} = -800\text{K}$ 。

[中性子散乱]<sup>3)</sup>

古典系では  $T < T_{N1}$  では理想的な Bragg 散乱とは言えないまでも、3複格子構造が観測される筈である。しかし、magnetic peak と思われるものは、臨界散乱を含めても一切観測出来なかった。たゞし、uniform mode の moment の大きさの有無については精度が良くないので小さい自発磁化は生じて観測にはかゝりにくい。が反強磁性的 correlation については強く否定出来る。60 KOe の磁場をかけると、ferro の component はあるうじで観測にみえるが AF の成分はやはり現れない。このことはスピン流体のモデルを思わせる。しかし、全く磁気散乱がないわけではなく、Back ground の偏極中性子線解析をやると、スピンフリップ散乱があり、明らかに磁気散乱の存在を思わせる。この非弾性スペクトルの中は  $\sim 20\text{meV}$  で  $J_{\perp} \approx -200\text{K}$  とほぼコンシステントであり、且つ興味深いことには  $T < T_{N2}$ ,  $T_{N2} < T < T_{N1}$ ,  $T_{N1} < T$  の

3相に亘って非弾性スペクトルが変らないうことである(まだ誤差は大きい)。このことは低温相が単にスピングラスの如き凍結した状態でないことを物語っている。今後の課題は、まづ Wannier state からの励起を中性子散乱でみることで、それには spin 反転散乱をみればよく、Fig 1 のようなスペクトル(各線は  $J_{\perp} \sim 20 \text{ meV}$  程度の中をもつ)が観測される筈である。この実験は目下 ILL で計画している。このスペクトルとその温度変化の全貌が分れば、問題は大中に解決に向うであろう。

尚世熱にはどこにも異常が出ていない<sup>9)</sup>。これは試料が未だ良くないせいも考えられるが、 $T_{N1}$ ,  $T_{N2}$  が一体、本当はどんな転移なのか? という点にも問題がありそうに思われる。

松原<sup>10)</sup>は古典的モデルの見地に立って説明をしている。

NaTiO<sub>2</sub>

前回、この物質の  $\chi$ , 中性子散乱等を報告してから<sup>2)</sup>、引続いて試料に検討を加え、約 20 数個の処方を変えた試料を作った。ところが新しい結果が次々に現れ、現在十分に結着がつかないと言っている。大別すると次の 3通りの製法に分けられる。

- ①  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaTi}_2\text{O}_7$ ,  $1000^\circ\text{C}$ , 20 気圧 (Ar) 中で加熱。前回報告の形。
- ②  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Na} \rightarrow \text{NaTi}_2\text{O}_7$ , 鉄容器に封入し、 $900^\circ\text{C}$  で Na 蒸気をしきこませる。
- ③  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ excess Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaTi}_2\text{O}_7$ , ①と同じ処方。過剰な  $\text{Na}_2\text{O}$  は飛ばす。

分析結果は①は Na 不足勝ち、②、③はほぼ同じ。①は前回報告したように  $\chi$  は平準で  $\chi = \chi_0 + C/T$  という形。②は十分 Na が入ったとみられ、 $\chi$  には Fig 2 に示すように、260 K に鋭い転移がみられる。この②での転移は 1 次に近いようで、1D系における Spin-Peierls 転移を思わせる。

$\chi$  は一旦 T を下げると室温に戻してもわずかに減った値になり、試料の一部は低温相のまゝで残るのであると思われ。①③共に  $260^\circ\text{K}$  での転移が出てこないのが特徴であるが、ごく一部この転移を起す粉末が混入しているのが実情である。①②③いづれも、X線、中性子線で見ると、室温でほぼ同じ回折線を与える。①は  $4.2^\circ\text{K}$  での変化はなく、磁気散乱線が出ないことと違いますが、②、③にも磁気散乱は現れる。すくとも  $120^\circ$  構造は出てきた。しかし②では弱い  $\frac{1}{2}(110)$  線が出るので、Fig 2 に示すような、格子変形を伴う転移かもしれない。

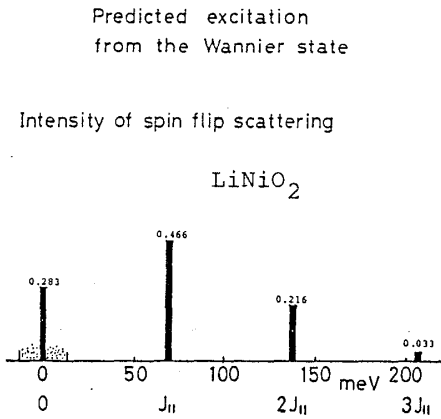


Fig 1

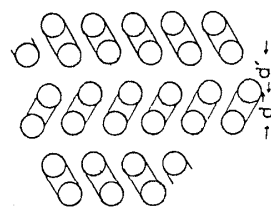
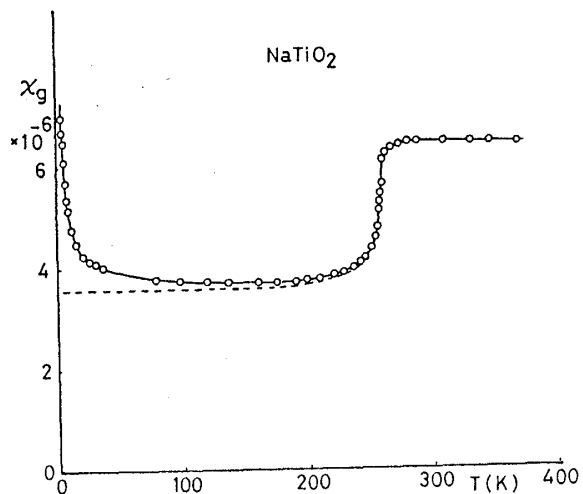
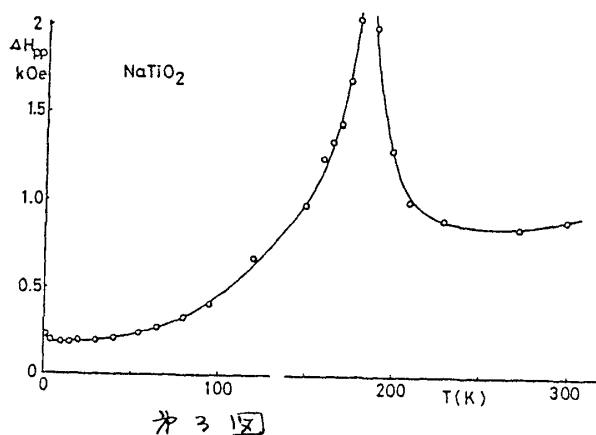


Fig 2

③として特にあげたのは、これが図3に示すように ESR に於て 180°K に 2 次転移を思わせるような著しい線中の発散がみられるからである<sup>11)</sup>。共鳴磁場の変化は有り。もともと ① では室温に於て  $\Delta H \sim 1 \text{ kOe}$  程度の吸収線が  $g = 2.1$  にみられるが、奇妙なことは 260°K 以下では  $\Delta H \sim 80 \text{ Oe}$  程度の sharp な吸収線が同じ固相中に現れ、低温で強度を増して行く。これは ① ② でみられるが ③ ではみられない<sup>11)</sup>。



以上の様な混沌たる実験結果をまとめるには、如何にして controle された条件で、正しい組成 (3 元の化学分析もむづかしい) と正しい原子配列の理想的  $\text{NaTi}_2\text{O}_7$  を作るかにあてい。上記の多様性は恐らく  $\text{NaTi}_2\text{O}_7$  の微細な組成の違いに起因してゐるのだから。

そのようなかたけで、問題は将来に残るが、この現状の解釈に対する私見をのべておく。Na はいろいろ割合で出入りし易いように思われる。Na を満腔した  $\text{NaTi}_2\text{O}_7$  は軟かく格子変形を起し易い。これが ② で、これが恐らく  $\text{NaTi}_2\text{O}_7$  の本来の姿に近いであろう。即ちスピンは singlet pair を作って動き回るといふ Anderson の立場と違って、格子変形を起して、動かない singlet pair の配列 (図 2 図下) になるのだから。①、③<sup>は</sup> 共に何らかの形で不純物が入り、これが格子を固くし、変形を起しにくくしたと考える。このため、格子としては不完全 (唯し X 位で特に大きく線がボケた程では有り) かもしられるが、一樣変形を起さぬ点では、local には理想系に近く、三角格子 ( $S = \frac{1}{2}$ ) AF が実現してゐるとみたい。そしてそれは 180°K に相転移をもつ。① も実はもつてゐたのだから、僅か含まれた ② 型の粉末が ESR でみる本来の線を覆いかくしたものであろう。①、③ にみられる低温での  $\chi$  の  $C/T$  による上昇はむしろ本物であろう。② ではそれが殆んど消失してゐるから<sup>12)</sup> 融けた不純物によるものとは受取り難い。180°K での転移は右典型にみられる、川村、宮下<sup>12)</sup> 型の転移に対応するとは、こゝで  $\chi$  に山は出ない。低温の  $\chi$  の上昇は完全な singlet 対だけにあるという image とは異だが、定性的には最近の理論値と合っている<sup>4,6)</sup>。しかし、これはあくまでも現時点での解釈であって、将来より精密な実験がなされるべきである。

上に述べた実験は多くの方々の御協力を得てなされたものを私見をまとめたいものである。実験では山田勲、池田宏信、白根え、吉沢英樹、門脇広明、生越浩二、後藤恒昭、竹田和義その他多くの方々に大変御世話にあり、多くの結果 (未発表も含め) 引用させていた。又理論では鈴木増雄、小口武彦、宮下精三、川村光、西森秀稔、本向重雄各氏その他多数の方々と有益な討論をしていただいた。深く感謝の意を表すのだからである。

文 献

1) P.W. Anderson: Mater. Res. Bull. 8 (1973) 153, P. Feyerher and P.W. Anderson, Phil Mag 30 (1974) 423

研究会報告

- 2) K.Hirakawa, H.Kadowaki and K.Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn 54 (1985) 3526, I. Yamada, K. Ubukoshi and K. Hirakawa: J. Phys. Soc. Jpn 54 (1985) 3571
- 3) K. Hirakawa: Int. Conf. of Neutron Scattering, Santa Fe 1985, G. Shirane, H. Yoshizawa and K. Hirakawa: unpublished work at BNL, 平川金四郎: 月刊コイジツ
- 4) M. Suzuki: J. Stat. Phys. to be published, 鈴木増雄, 宮下精三, 高須昌子: 数理科学 268 (1985)  
70
- 5) T. Oguchi, H. Nishimori and Y. Taguchi: ICM. '85 San Francisco
- 6) 本間重雄, 佐野和博: 私信
- 7) 後藤恒昭, 榊原俊郎: 私信
- 8) S. Miyashita and H. Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 3385
- 9) 竹田和義: 私信
- 10) F. Matsubara and S. Inawashiro: Preprint.
- 11) 山田勲, 伊藤正行: 私信
- 12) H. Kawamura and S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn 53 (1984) 4138