

S=1/2, 2DH的反強磁性体の臨界現象

京都工繊大工学 松浦 基浩

豊橋技科大電気 小山 晋之

§ 1. はじめに

二次元ハイゼンベルグ(2DH)系の秩序化については, 相転移の存否をめぐる昔から興味深い議論が展開されてきた。実験的には, これまでに調べられた全ての近似系について, 相転移が有限温度, それも面内相互作用 J/k と同程度の比較的高い温度 T_c で起り, その大部分の系では¹⁾ T_c 以下で3Dの長距離秩序(LRO)が観測されてきた。理論的には, 現在では, 2DH系は相転移せずLROも0°Kまで出現しないものとされている。現実の系に見出された相転移とLROは, 従って系に内在する極く僅かの面間相互作用 J' によるものと見做されている。しかしながら, 実験的には, J' をずい分小さくしても(といっても実際には $J'/J \sim 10^{-6}$ 程度が限度であるが) T_c は顕著には変わらず $J' \rightarrow 0$ でほぼ一定のように見える¹⁾。近似理論によれば, T_c は J'/J が実験で到底検出出来ない位小さい領域になって始めて顕著に変化するといわれている。見方を変えると, 2DH系には極く僅かの(無限小の), 擾乱でもあれば系の性質はドラマチックに(有限大に)変ってしまうということになるが本当であろうか?

そのような極端な条件下に発現する相転移は, 普通の3D転移と質的に異なるのであろうか?

いずれにしても, 2DH系に近似される優れたモデル系について, 相転移とその周辺での秩序化の性格を詳しく調べてみることは大変興味深い有用な課題である。近年, 所謂高温超伝導体の母体である La_2CuO_4 系が2DH系に近いと見られるため, その機構の解明との関連もあって, T_N 以上の短距離秩序状態が注目され, 中性子回折を中心に精力的な研究が行われている²⁾。以下では, 蟻酸銅2水2ウレア化合物($CuFUH$)という層状反強磁性体の秩序化と臨界現象に焦点を当て, 主としてNMRによる最近の研究結果³⁻⁵⁾を紹介してその特徴的な振舞いを上記観点を含めて検討する。

§ 2. $CuFUH$ の比熱と帯磁率⁶⁾

$CuFUH$ の結晶は, 図1に示したように二つの水分子と二つのウレア分子によって隣り合う蟻酸銅面が離された層状構造を有していて, Cu イオン間の相互作用は, 面内で $J/k \sim 33K$, 面間で $J' \sim 10^{-6}J$

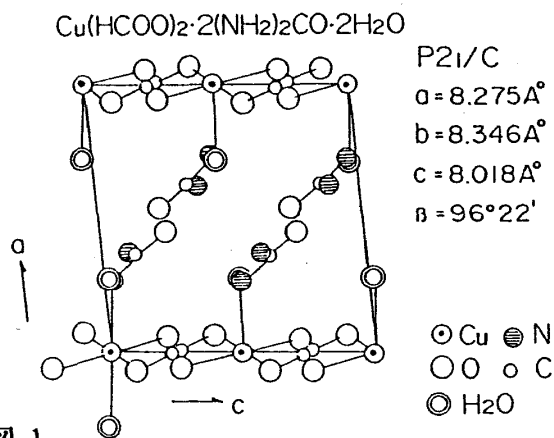
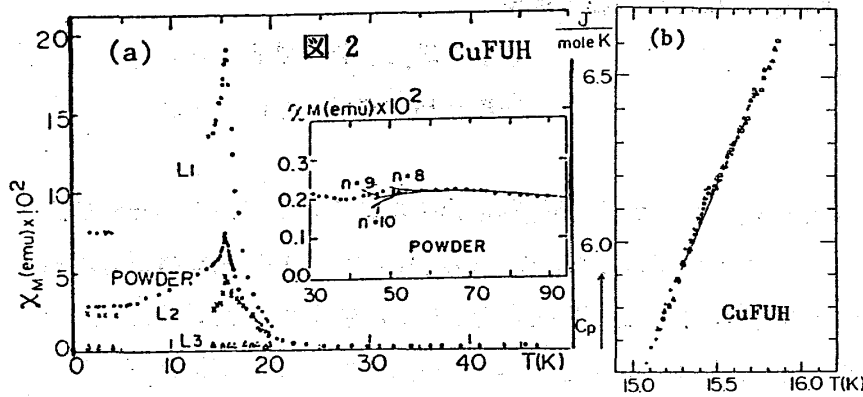


図 1

と実験的に評価されている⁷⁾。図2(a), (b)は夫々帯磁率と比熱の温度依存性をしめしている。帯磁率は $T_N = 15.5K$ に顕著な発散的ピークを示しているが比熱にはこの温度ではほとんど異常が見られない。 $T_N \sim (1/2)J/k$ と転移点がずい分高いことを考えると大変興味ある現象である。例えば擬1DH系の $CuCl_2 \cdot 2Py$ の場合には, $J'/J \sim 10^{-3}$ と評価されていて $T_N \leq (1/10)J/k$ と低いにもかかわらず, T_N で比熱には顕著な入型の異常が見られている。ところで, 反強磁性体であるにもかかわらず帯磁率 χ が T_N で



発散を示すことはやや意外に見えるかも知れないが、この方は面内の二つの部分格子点で結晶の局所対称性が異なるために外場によって誘起されるスタガード磁場の効果であり、 χ のピークはスタガード帯磁率 χ_s の発散を示唆した

ものとして合理的に理解されている。

§ 3. NMRによるスタガード磁化の観測^{3, 4)}

さてCuイオンのスタガード磁化を観測するのに蟻酸基のプロトンNMRが良いプローブとなる。その共鳴周波数 ω はCuイオンとの双極子相互作用テンソル \tilde{D} を用いて

$$\omega = \gamma |\vec{H}_0 + \vec{H}_{int}| \quad (1)$$

$$\vec{H}_{int} = \sum \tilde{D}_j \vec{M}_j + \vec{D}_j \vec{L}_j \quad (2)$$

と表わされる。 \vec{H}_0 は外部磁場、 \vec{M}_j, \vec{L}_j は夫々j面内の一様磁化およびスタガード磁化を表わす。又、 $\tilde{D}_j = \tilde{D}_j^1 \pm \tilde{D}_j^2$ であって $\tilde{D}_j^1, \tilde{D}_j^2$ は夫々j面内の1,2の部分格子点にあるCuイオンからの双極子和テンソルである。

さて一般に反強磁性体では、外部磁場の強さ H_0 が交換場 H_{ex} に比べて十分小さければ、(2)式での \vec{M}_j の項は無視出来て、 ω は \vec{L}_j によって決る。従って ω の温度依存性が L の温度依存性を与える。

§ 4. 自発的スタガード磁化^{3, 4)}

図3は、重水素化合物CuFUDにおいて、磁化の容易方向である L_3 軸方向に磁場をかけたときのプロトンNMRの共鳴磁場のずれ(自由プロトン線からの)の温度依存性を両対数プロットしたものである。(a), (b)は夫々二つの異なった外場の下での結果であるが、いずれも指数関数的に変化し、自発的スタガード磁化は測定全温度領域にわたって同じ臨界指数 $\beta=0.22$ で特徴づけられている。

ここで注目すべきことは、得られた β の値が3D系の相転移に期待される0.31~0.35の値とは異なり、2D系の値 $\beta=0.125$ とも大きく異なっている。

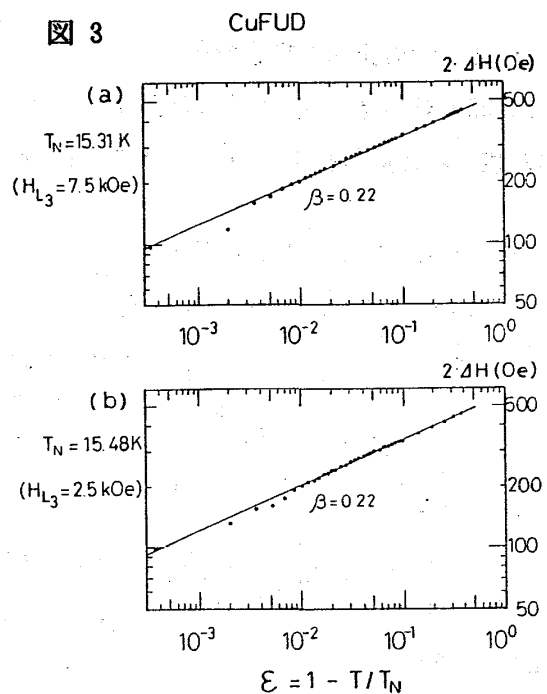


表 1 The critical index β , the I-type anisotropy and the 2D nature of 2DH like ferro- and antiferromagnets. The data for a 2DI like antiferromagnets K_2CoF_4 are included for reference.

Substance	β	ε ($1-T/T_N$)	Ref.	H_A/H_E	J'/J
K_2CoF_4	0.123 ± 0.008	$(8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1})$	15	$\sim 10^0$	$\sim 10^{-6}$
K_2NiF_4	0.138 ± 0.004	$(3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1})$	16	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$
K_2MnF_4	0.15 ± 0.01	$(6 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-1})$	17	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$
CuFUD (CuFUH)	0.22 ± 0.02	$(4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-1})$	present work	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
MnF2D	0.31 ± 0.02	$(5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2})$	4	$\ll 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$
(MnF2H)	0.22 ± 0.02	$(2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1})$			
K_2CuF_4	0.33 ± 0.03	$(1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2})$	20	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	$0.22 \pm ?$	$(2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1})$			

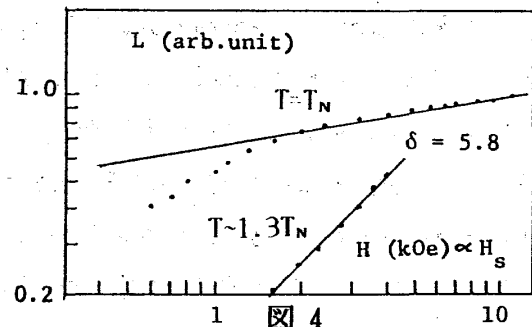
いることである。2D性の優れた K_2CoF_4 や K_2MnF_4 系でも広い測定温度域で単一の指数で記述されているがその値は2DI系の値0.125に非常に近く、相転移が系に内在するイジング的異方性よることを示唆したものと理解されている。一方CuFUDと比較して2D性はやや悪いがイジング的異方性が大変小さいと評価されている蟻酸マンガン水化物(MnF2H)や K_2CuF_4 等では、転移点の極く近傍では3D系の指数へのクロスオーバーが見え、やや離れた温度域ではCuFUDとほぼ同じ β の値が観測されている。これらの結果を表1にまとめてみると $\beta=0.22$ の値はイジング的異方性の非常に小さい系に特徴的であるように見える。

§ 5. 磁場誘起スタガード磁化と臨界等温線⁵⁾

§ 2で述べたように、CuFUHでは外場によるスタガード磁場 H_S は秩序パラメータの共役磁場であるので χ_S は転移点の近くになると χ に比べて圧倒的に大きい。従って外部磁場の下で誘起されるスタガード磁化 L は M に比べて十分に大きく共鳴周波数 ω は前者で決められる。このことを利用すれば、普通の反強磁性体では得られないスタガード磁化の臨界等温線を求めることが可能になる。

図4は磁場をCuFUDの L_1 軸方向にかけた場合の ω の磁場依存性を対数プロットしたものである。こ

の場合誘起されるスタガード磁場の方向は L_2 軸でその強さは外場の強さに比例している。従って図4は直ちに $L-H_S$ 曲線とみなすことが出来る。高温では $L=\chi_S H_S$ であることに対応して直線の勾配は1になっている。丁度 $T=T_N$ のところでの $L-H_S$ 曲線が臨界等温線でありこれから $L \sim H^{1/\delta}$ で $\delta=5.8$ であることが分る(低磁場側での直線からのずれは \vec{H}_S の方向が磁化容易軸



L_3 軸と直交しているためである)。注目すべきことは臨界等温線から決められた指数 $\delta=5.8$ がやはり3D系の値(~ 5)や2DI系(15)と大きく異なっていることである。普通の反強磁性体では臨界等温線を観測する手だてがないので、他の系と比較出来ないのは残念である。

§ 6. おわりに

以上見たようにCuFUHは有限温度 $T_N \sim (1/2) J/k$ のところで相転移して3D-LR0が現われる。しかし、相転移における臨界現象は普通の3D系や2DI系のものとは質的に異なっている。近年、反強磁性

三角格子を母体とした層状化合物においては表 2 に見られるように数値的には大変似た臨界指数が見出されている⁹⁾。この方は秩序パラメーターの対称性が SO_3 群に属しているが、同じ対称性はキャント反強磁性体やヘリカル磁性体においても出現し得ることも指摘されてきた。先に述べたように、CuFUHがスタガード磁場効果を備へたキャント反強

表 2	β	δ	γ
2DI	0.125	15	1.75
3DI	0.31	5	1.25
3DH	0.35	5	1.4
SO_3	0.25	5.4	1.1
CuFUD	0.22	5.8	?

磁性体であることからその可能性について検討を試みてきた⁴⁾。紙面の都合で詳しくは述べないが、CuFUHと同型でやや2D性の悪いCuF4Hとの比較からその可能性はほとんどない。§ 4. で述べたように2D性が良いこととイジング異方性が極端に小さいことが要因であることは間違いないと思われるが、 $S=5/2$ であるMnF2Hや強磁性体である K_2CuF_4 では、3Dへのクロスオーバーが見られること、 T_c での比熱異常がCuFUHに比べればずっと顕著に出ていることなどを考え合せると、その実態は量子効果と考えるべきかも知れない。因みに、CuFUDでは顕著な量子効果が T_N 以下でのスタガード磁化や T_N 以上でのスタガード帯磁率に反映されていることも分ってきているがこれについては又別の機会に論じたい。

参考文献

- 1) L. J. de Jongh and A. R. Miedema : Adv. Phys. 23(1974)1.
唯一つ例外的なケースについては本研究会報告の4. Zabelおよび5. 松浦の項参照
- 2) 例えば本研究会報告の14. 遠藤の項参照
- 3) K. Koyama, M. Matsuura : J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)4085.
- 4) K. Koyama, H. Nobumasa and M. Matsuura : J. Phys. Jpn. 56(1987)1553.
- 5) M. Matsuura, H. Kageyama and K. Koyama : Springer Ser. in Synergetics 43(1989)57.
- 6) Y. Yamamoto, M. Matsuura and T. Haseda : J. Phys. Soc. Jpn. 40(1976)1300.
- 7) K. Yamagata, Y. Kozaka and T. Morita : J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)421.
- 8) M. Matsuura and Y. Ajiro : J. Phys. Soc. Jpn. 41(1976)44.
- 9) H. Kawamura : J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)3220.
実験については本研究会報告の21. 網代の項参照