

非直線型磁気構造に対する格子歪みの効果

東工大 理 加藤 徹也

スピンの異方性が弱い、強くても容易面型で連続的に配向できる自由度のある場合には、フラストレート系の磁気秩序状態は非直線型の磁気構造をとる。この磁気構造は、相互作用としては強磁性・反強磁性の直線型を好むものしかなくてもそれらが拮抗するためにどのスピン間も少しずつ折れ曲がり、局所的には不安定でも全体として最もエネルギーの低い構造となっている。そしてこのようなフラストレーション起因の構造が、スピン格子相互作用と一次の関係のある Dzyaloshinskii-Moriya 型 (DM) 相互作用があり折れ曲がり好まれている場合と大きく違う点は、局所的なスピン間の折れ曲がりの角が正でも負でもエネルギー的に等価であるということにある。このような右周りと左周りのふたつの構造は、化学や生物の分野ではキララル (不均斉) とそのエナンチオマー (対掌体) と呼ばれるもので、広く螺旋構造において存在している。物理学において興味をもたれていることは、温度変化においてアキララル (右周り・左周りの区別の定義できない状態) からキララルへの相転移が起こるときに、このふたつの秩序構造がエネルギー的に等価な (統計物理では「カイラル縮退性を伴う」と呼ばれる) 場合には相転移の臨界挙動がどういう特徴を持つかということにある。特に相互作用や秩序変数の定義が明確にできるスピン系を対象にした理論的予言と実験的検証が行なわれてきている。 [1]

非直線型磁気構造に対する格子歪みの効果

構造相転移により結晶がわずかに歪むと、スピンプラストレーションが部分的に解消すると考えられる。特に、結晶学的に等価なサイトのスピン間に同じ大きさの交換相互作用が働いている場合のような「完全にフラストレートした」状態に対しては、この微視的格子歪みの効果は重要で、これが磁気秩序の縮退性を解く効果は外部磁場では実現できない多様性を持つことが理論的に示唆されている。 [2] [3] [4] また、交換相互作用がフラストレートして現れる非直線型構造の磁気秩序では大きな磁気歪み効果や磁気電気効果が期待されており、 [5] 磁気転移には巨視的格子歪みを伴う可能性もある。

我々は三角格子反強磁性体として知られる六方晶 ABX_3 型化合物の中でも、典型的な構造である空間群 $P6_3/mmc$ の $CsNiCl_3$ 型構造から歪んだ、室温 $KNiCl_3$ 型構造に関連のある一連の結晶を対象に研究を進めている。室温 $KNiCl_3$ 型構造は c 軸方向に自発的電気分極の可能な $P6_3cm$ の対称性を持つ。ここではその中から、 $RbFeBr_3$ と $RbMnBr_3$ の構造相転移と磁気相転移の問題をとりあげる。前者では電気自発分極のスピン系に与える効果について、また後者では複雑な結晶構造と磁気構造について、簡単に紹介する。

$RbFeBr_3$ の強誘電性と弱強磁性

$RbFeBr_3$ は室温で $CsNiCl_3$ 型構造をとるが、温度降下に伴い、常誘電的中間相を経て、低温 ($T < 35$ K) で室温 $KNiCl_3$ 型構造の強誘電相に入る。[6] c 軸方向の誘電率は 35 K の強誘電 Curie 点にて発散的に大きくなること、また自発電気分極はこの温度から現れて絶対零度に向かって徐々に飽和 (飽和値は約 $0.04\mu C/cm^2$) してゆくことなどは、通常の強誘電体の振舞いと同じである。

磁気相転移は比熱異常により、 $T_{N2} \sim 5$ K に明確なもの、さらに低温 ($T_{N1} \sim 2$ K) に微弱なものが検出されており、この磁気相転移の分離は室温 $KNiCl_3$ 型構造の格子歪みがもたらす効果と理解できる。磁気的中間相 ($T_{N1} < T < T_{N2}$) では c 面内に非常に弱い自発磁化が存在することが、磁気トルクの解析から示された。この起源については、微視的格子歪みによって誘起される DM 相互作用の存在によるという可能性が指摘されている。先に述べた強誘電相転移はわれわれが最近発見したもので、この弱強磁性は磁気電気効果を介して強誘電性が誘起している可能性もある。この機構は強誘電性誘起強磁性と呼ばれ、磁気点群で $1', m, 2', m', mm'2'$ の 5 種類のうちいずれかのみで出現可能である。 $RbFeBr_3$ の強誘電常磁性相の磁気点群 $6mm1'$ は 16 種の部分群磁気点群を持ち、その中で実験結果である c 軸方向の強誘電自発分極と c 面内の強磁性磁化とを許す磁気点群は $1, 2', mm'2'$ の 3 種に限られる。従ってこの強誘電性誘起強磁性が可能である。また磁気的中間相の磁気構造はわずかにキャントした直線型と考えられ、スピンは六方晶の c 面内に配列して、面内に対称性破りの巨視的格子歪みを誘起する。この場合の磁気歪み効果についても興味深い。

$RbMnBr_3$ の結晶構造と磁気構造

次に $RbMnBr_3$ について紹介する。この結晶の誘電的性質については、先の $RbFeBr_3$ と比べると理解が難しい点が多い。まず、 $RbMnBr_3$ は室温 $KNiCl_3$ 型結晶構造を室温相 (230 K $< T < 444$ K) でとっていて、 c 軸方向に極めて小さい自発電気分極 P_c がある。その温度変化は奇妙なことに、昇温とともに急激に増大する。温度を下げると、中間相 (220 K $< T < 230$ K) で電気分極はいったん少し大きくなって、低温相 ($T < 220$ K) では完全に消える。[7] 低温相の結晶構造については $T = 200$ K での単結晶 X 線回折を現在解析中である。それによるといくつかの散乱は分裂が検出されず、強度の面内 6 回対称性は低温でもほとんど保たれていて、

微視的な面内異方性はない。低温相で超格子反射が付加的に現れ、単位胞は c 面内で 4×4 倍に拡大する。ところが光学的顕微測定によると、構造相転移点 ($T = 220$ K) 以下で c 面内には幅 ~ 3 nm 程度の細かい双晶模様が現れ、巨視的異方性も検出されている。これは長周期超構造に伴うディスコメンシユレーションの様なものではないかと考えている。RbFeBr₃ の低温構造との違いという点から RbMnBr₃ の低温構造の特徴をまとめると、自発的電気分極のない、長周期の歪みを持つもの、といえる。

RbMnBr₃ の磁気相転移は零磁場ではひとつ ($T_N = 8.5$ K) で、 c 面内磁場によってふたつに分裂してゆく。このことは格子歪みのない、CsNiCl₃ 型構造を低温でも保っている CsMnBr₃ の場合と同じ様にみえる。しかし中性子散乱で磁気散乱のプロファイルを調べたところ、単一の変調波数では表し得ないような複雑な不整合磁気構造になっていることがわかった。さらに c 面内磁場を印加すると変調波数がある磁場 ($T = 4.2$ K のとき $H = 2.9$ T) で急に変化し、整合磁気構造になる。(図1) [8]

RbMnBr₃ の場合の格子歪みはこのように磁気構造に影響を与えているが、磁気相転移の臨界挙動には影響を与えないとする理論的予測がある。[9] 中性子回折による $\beta = 0.28$ という結果はこれを支持している。比熱の臨界指数については、光複屈折から評価した値と比熱測定による値とでとかなりくい違っており、結論は出ていない。

この研究は(敬称略) 東京工業大学理学部 飯尾勝矩 町田健一 石見知三 石井俊也(現 NEC)、帝京大学薬学部 光井俊治、福井大学工学部 網代芳民 浅野貴行(現 KENS)、京都大学原子炉実験所 川野真治、九州大学工学部 小西健介(現愛媛大理)、無機材質研究所 磯部光正 の諸氏にご協力いただいたものです。

参考文献

- [1] H. Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 1299.
- [2] M. Gabay *et al.*: Phys. Rev. B **40** (1989) 264.
- [3] G. Paker *et al.*: Phys. Rev. B **43** (1991) 11285.
- [4] M. L. Plumer *et al.*: Phys. Rev. B **44** (1991) 4461.
- [5] I. M. Vitebskiĭ *et al.*: J. Magn. & Magn. Mater. **97** (1991) 263.
- [6] T. Mitsui *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **63**(3) (1994) 839.
- [7] T. Kato *et al.*: to be published.
- [8] T. Kato *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **62**(10) (1993) 3384.
- [9] H. Kawamura: Prog. Theor. Phys. Suppl. **101** (1990) 545.

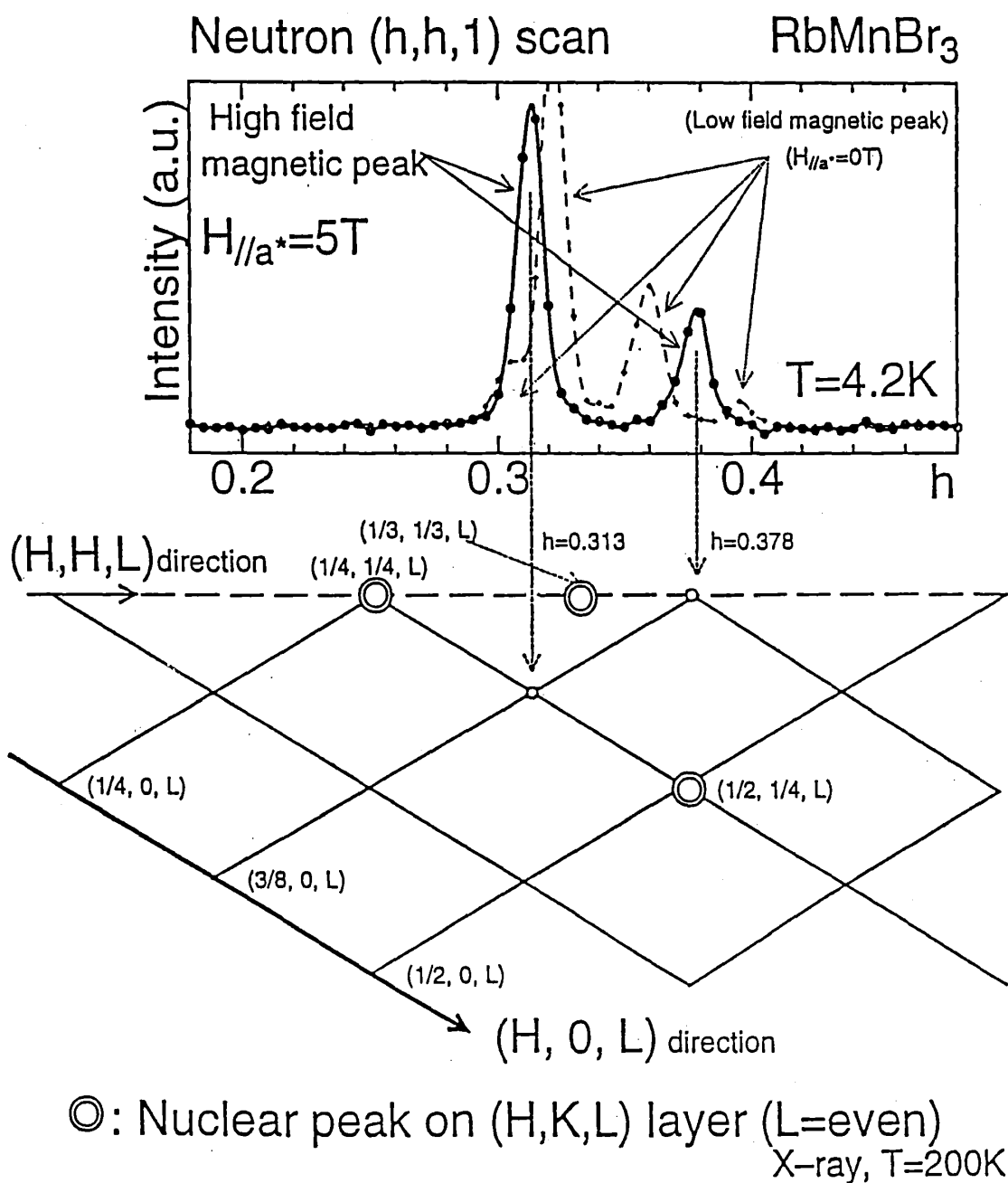


図1 上図: RbMnBr₃の単結晶中性子回折により得られた $T = 4.2K$ での $(h h 1)$ スキャンによる磁気散乱ピークのプロファイル。核散乱は消滅のため見えない。

下図: X線回折により得られた $(h k 2)$ 層の $T = 200K$ での核散乱ピークの分布。たとえば $(3/4, 3/4, 2)$ の核散乱の半分の変調波数ベクトル $(3/8, 3/8, 1)$ の位置に高磁場相の磁気散乱ピークがある。