

Ca₃CoRhO₆ の部分無秩序反強磁性相

京都大学大学院理学研究科 吉村一良, 新高誠司, 小菅皓二

1. 研究の背景

磁性研究において多大な興味と関心を引いてきた分野の1つに、スピン間の相互作用が競合するスピンプラストレーション系がある。スピンプラストレーション系ではスピン間の相互作用をすべて得るようにスピンの配列できないために大きなスピンゆらぎが引き起こされ、それによって普通の磁性体では見られないような相転移現象や量子効果が期待される。プラストレーションの舞台としては、反強磁性相互作用をもったスピン梯子格子、ジグザグスピン鎖格子、三角格子、カゴメ格子、頂点共有型正四面体格子などがあり、固体化学・物理の研究者はそのモデル物質の探索を行い、多くの実験的知見を得てきた。その中で、三角格子系のモデル物質としては ABX₃ 型化合物がここ二十数年精力的に研究されてきている[1]。ABX₃ 型化合物の結晶構造は磁性原子が占める B サイトのイオンが一次元鎖を形成し、その磁性鎖が三角格子上に配置している。鎖内の相互作用が鎖間の相互作用に比べて大きいので、低温で相転移を起こすときには鎖内のスピン相関が十分に発達しており、個々の磁性鎖はあたかも1つのスピンのように振る舞う。そのため観測される相転移は三角格子のプラストレーションを反映したものとなり、実際に多くの ABX₃ 型化合物は三角格子のプラストレーションに起因した特異な磁性を示す。このように磁性鎖が三角格子を組む化合物は三角格子系のよいモデル物質になる可能性をもつのである。

三角格子系として我々は一般式で A₃ABO₆ と表される化合物に注目した。図1に A₃ABO₆ 型化合物の結晶構造を示す。AO₆ 三角プリズムと BO₆ 八面体が面共有

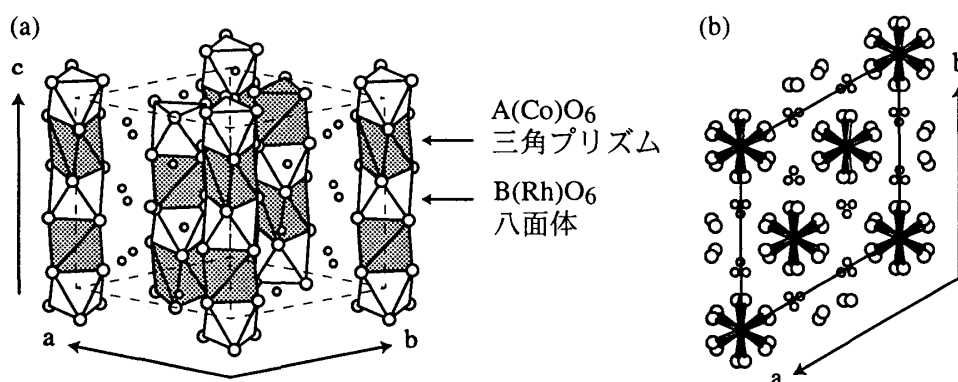


図1 (a)A₃ABO₆ 型化合物の結晶構造 (b)c 軸方向から見た図

によって c 軸方向に交互につながり一次元鎖を形成しており、更にその一次元鎖は c 面において A' イオンに隔てられて三角格子を組んでいる。磁性を担う遷移金属元素は A サイトと B サイトを占めることから、 A'_3ABO_6 型化合物も ABX_3 型化合物と同様に磁性鎖が三角格子を組む化合物であり、三角格子系のよいモデル物質になると我々は考えた。 Sr_3CuPtO_6 が A'_3ABO_6 型化合物としてはじめて発見されたのが 1991 年と比較的最近で[2]、また A' 、 A 、 B サイトを占める元素がバラエティに富んでいることからまだ合成されていない A'_3ABO_6 型化合物が存在すると期待し、新物質の探索を行った。その結果合成に成功したのがここで紹介する Ca_3CoRhO_6 である[3]。磁化測定および磁場下中性子回折測定によって、 Ca_3CoRhO_6 は 90K においてイジングスピン強磁性鎖からなる部分無秩序相に相転移することが明らかになった[4]。部分無秩序反強磁性相というのは、同種のスピン鎖からなるにもかかわらず、 $2/3$ の強磁性鎖が互いに反強磁性的に秩序化し、残りの $1/3$ はフラストレーションのために他の強磁性鎖と相関をもたずに常磁性状態にある相で、最近接スピン間の反強磁性相互作用と第二近接スピン間の強磁性的相互作用の比がある範囲で見られる三角格子のフラストレーション系に特徴的な相である。イジングスピン強磁性鎖からなる部分無秩序反強磁性相は本物質ではじめて観測された磁気相である。さらに低温の 30K で、相関をもたない $1/3$ の強磁性鎖は秩序化する前にフリーズしてしまう。本稿では Ca_3CoRhO_6 の磁化測定、磁場下中性子回折測定の結果を順に示し、最後に Ca_3CoRhO_6 の部分無秩序反強磁性相について述べる。

2. 磁化測定

磁化測定の結果として、帯磁率の温度依存性と強磁場磁化曲線を示す。ここで帯磁率は磁化の値を測定磁場で割ったもので定義するが、その温度依存性から相転移の有無などを見ることができる。また磁化曲線というのはある温度における磁化の磁場依存性を示すものである。測定に用いた試料は粉末試料をスタイヤキャスト中に溶かし込み、8T の磁場下で配向させ固めた磁場配向試料である。X 線回折測定によって非常によく c 軸が配向した試料が得られていることを確認した。単結晶が得られていない段階において磁場配向試料は磁化の異方性に関する知見を与えるので、非常に有用である。

図 2(a)に無配向、 c 軸方向に磁場をかけたときおよび c 軸方向に垂直に磁場をかけたときの帯磁率の温度依存性を示す。測定磁場は 0.1T である。高温側は Curie-Weiss 則に従うのであるが、室温まで c 軸方向の異方性が見られることから、本化合物は c 軸方向が容易磁化方向とし、大きな異方性を持つイジングスピン系であることがわかる。

図 2(b)に c 軸方向に様々な磁場をかけて測定した帯磁率の温度依存性を示す。

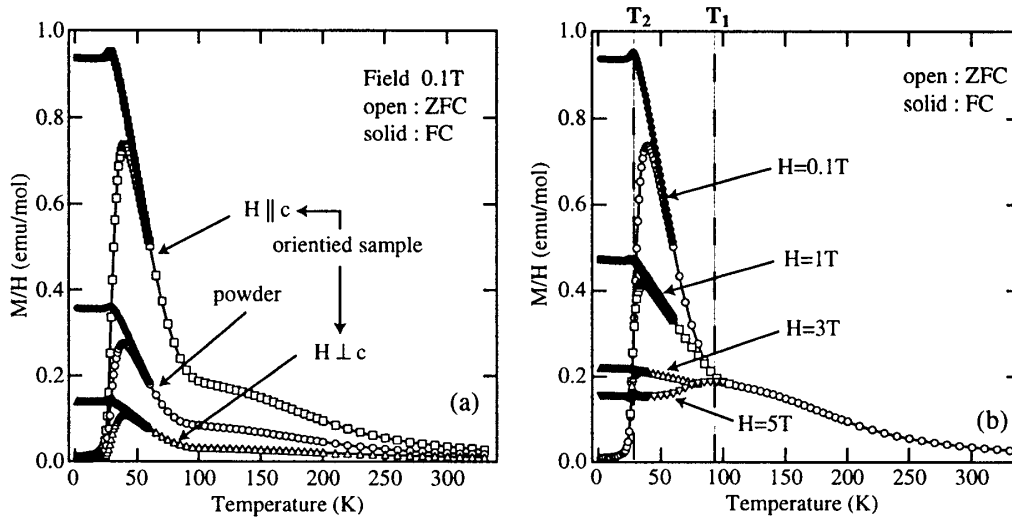


図 2 (a)磁場配向試料の帯磁率の温度依存性
(b)c 軸方向に様々な磁場をかけて測定した帯磁率の温度依存性

$T_1=90$ K と $T_2=30$ K を境にして大きく振る舞いの異なる 3 つの領域に分かれる。 T_1 以上の高温領域では帯磁率の値は測定磁場の値に依存せず常磁性領域であることがわかる。 T_1 と T_2 の間の中間温度域では帯磁率の値が測定磁場に依存するようになり、 T_2 以下の低温域ではスピングラス系に特徴的なゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) の違いが見られた。 ZFC では T_2 で急激な減少を示し、測定磁場に依存しない小さな値をとる。 FC では急激な減少は示さず、測定磁場によって異なる値をとる。 高温側の Curie-Weiss fitting からワイス温度は 180K と見積もられた。 さきほどの c 軸イジングスピン性とあわせて考えると、 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ 中の一次元鎖はイジング強磁性鎖であることがわかる。 このことから $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の T_1 と T_2 において示唆される逐次相転移は三角格子上に並んだイジングスピン強磁性鎖による協力現象であると思われる。

低温域と中間温度域での磁気相の情報を得るために、各温度域でパルス強磁場を用いた磁化測定 (磁化過程測定) を行った。 図 3(a)に低温域である 4.2K での強磁場磁化曲線を示す。 c 軸方向に垂直に磁場をかけたときは、磁化は磁場に対して直線的に増加し 42T で $0.64\mu_B/\text{f.u.}$ 程度の値となる。 一方 c 軸方向に磁場をかけたときは、低磁場側では c 軸方向に垂直に磁場をかけたときと同程度の磁化の値を示すが、 28T を越えると急激に上昇し、 $4\mu_B/\text{f.u.}$ に飽和する。 その後大きなヒステリシスループを描く。 このことから強い c 軸イジング異方性とハードな磁化過程が示唆される。 ハードな磁化過程は帯磁率の温度依存性で見られた ZFC と FC とで違いが現れることと同じ起源であると考えられる。

図 3(b)に中間温度域である 70K での強磁場磁化曲線を示す。 c 軸方向に垂直に磁

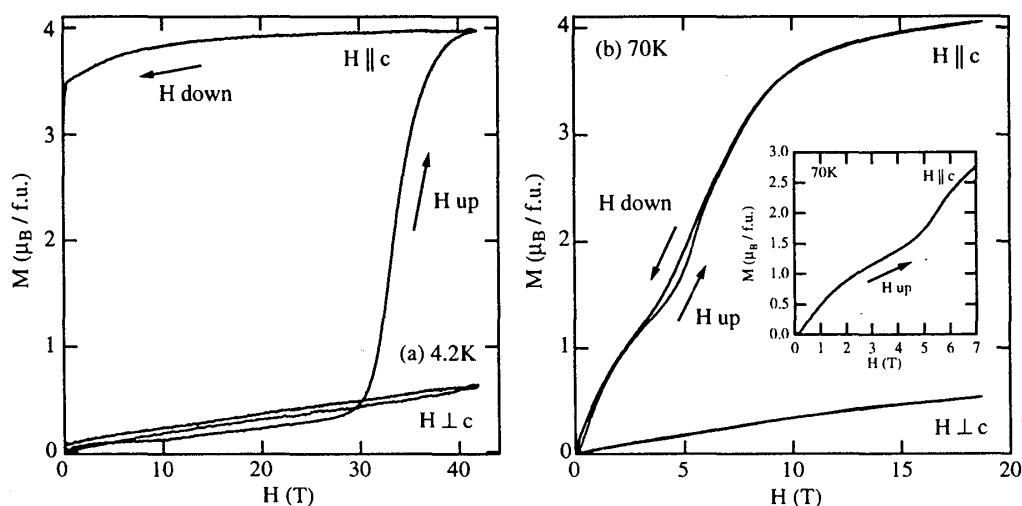


図3 (a)4.2Kでの強磁場磁化曲線 (b)70Kでの強磁場磁化曲線

場をかけたときは、4.2K のときと同様に直線的に増加し磁化の値は小さいままである。c 軸方向に磁場をかけたときは、インセットに示した低磁場側の拡大図をみるとよくわかるように、4T 付近で磁化のプラトーが一端観測され、その後 4.2K と同様に $4\mu_B/f.u.$ に飽和する。大きなヒステリシスループは観測されなかった。4T のプラトーにおける磁化の値は $1.39\mu_B/f.u.$ で、飽和磁化の $1/3$ に相当する。このことから、イジングスピン強磁性鎖からなる三角格子のフェリ磁性的な磁気構造が示唆される。 $1/3$ プラトーを示しうる三角格子のフェリ磁性的構造としては磁気単位胞に磁性鎖が三の倍数本含まれて、そのうち $2/3$ の磁性鎖内のスピンの方向を、残りの $1/3$ の磁性鎖内のスピンの方向を反対方向を向くようなものであればよく、フェリ磁性状態、部分無秩序反強磁性状態などを含め多くの可能性が考えられる。

ここまでの磁化測定の結果についてまとめる。 Ca_3CoRhO_6 はイジングスピン強磁性鎖からなる三角格子系で、 $T_1=90K$ と $T_2=30K$ を境にして 3 つの磁気相が存在すると思われる。また中間温度域では三角格子のフェリ磁性的構造を示唆する $1/3$ プラトーが観測された。そこで我々は次に Ca_3CoRhO_6 の磁気構造および磁気相図を解明するために、磁場下における粉末中性子線回折実験を行った。

3. 磁場下における中性子線回折実験

中性子は核磁気モーメントをもっているために、物質中では原子核だけでなく磁気モーメントとも相互作用を行い散乱される。このことを利用し中性子線の回折現象を通して直接物質の磁気構造を知ることができる。

図4に粉末中性子線回折パターンを示す。測定温度は高温域である 120K、中間温度域である 40K、低温域である 4K である。120K での回折パターンは核反射によるピークしか観測されず、磁化測定からも示唆されていた常磁性領域であること

が明らかである。一方、40K、4K における回折パターンには(100), (200), (112), (210)の 4 本の磁気超格子ピークが観測された。この磁気超格子ピークを説明する磁気構造として、図 5 に示すイジングスピン強磁性鎖からなるフェリ磁性構造(図 5 (a))と部分無秩序反強磁性構造(図 5 (b))の 2 つモデルが考えられた。図中の三角格子上にのっている丸印は鎖内のイジングスピンが強磁性的にそろったイジングスピン強磁性鎖を表しており、その符号はイジングスピンの向きを表している。0 というのはプラスマイナスのどちらかがランダムに占めていることを表している。フェリ構造と部分無秩序構造の関係は部分無秩序構造の 0 で示した磁性鎖をすべてプラスにしたものがフェリ構造となっている。

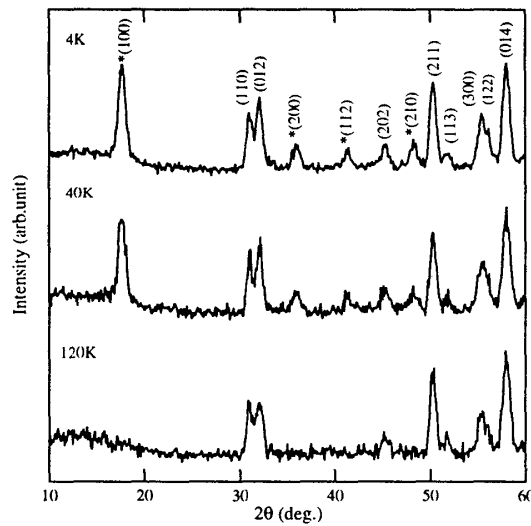


図 4 粉末中性子回折パターン

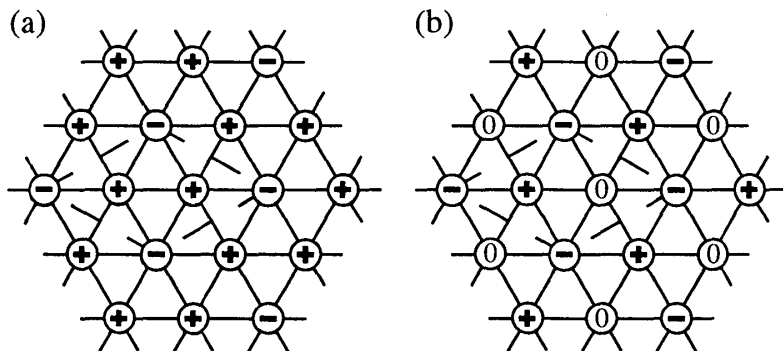


図 5 (a)フェリ構造 (b)部分無秩序構造

三角格子の部分無秩序相は先に述べた ABX_3 型化合物に属する $CsCoCl_3$ の中間温度相としてはじめて観測されたもので[5], 三角格子上に配列した同種のスピン鎖

のうち、 $2/3$ の磁性鎖が反強磁性的に秩序化し、残りの $1/3$ は常磁性状態にある。通常、部分無秩序反強磁性相はさらに低温で相関をもたない $1/3$ の磁性鎖も秩序しフェリ磁性相に転移する。中間相として部分無秩序反強磁性相を有する CsCoCl_3 の磁性鎖はイジングスピン反強磁性鎖であるが、イジングスピン強磁性鎖からなる三角格子の部分無秩序反強磁性相はこれまで見つかっていなかった。

上述のイジングスピン強磁性鎖からなるフェリ構造と部分無秩序構造の二つのモデルはともにこれまでの磁化測定の結果をすべて説明することができた。すべてについて詳しくは述べないが、例えば中間温度域で見られた $1/3$ プラトーはフェリ構造では磁気単位胞の中の 3 本の磁性鎖のうち 2 本が上を向き 1 本が下を向いていることから先に述べた $1/3$ プラトーの条件を満たしており、部分無秩序構造では 0 で示した磁性鎖上のイジングスピンの磁場の方向にそろうことでフェリ構造になることから $1/3$ プラトーが発生する条件を満たすことは明らかである。

次に磁気超格子反射の 1 つである (100) 反射のピークの温度・磁場依存性について示すが、ここで現時点で考え得る $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の磁気相転移についてまとめ、それぞれの場合においてどのような (100) 反射の温度変化が観測されるかを簡単に見ていきたいと思う。考えられる磁気相転移として 3 つの可能性がある。一番目は T_1 においてフェリ相に磁気相転移し、 T_2 でフェリ構造の磁壁のロッキングが起こる場合である。期待される (100) 反射の温度・磁場依存性は図 6(a) のようになる。磁場をかけても磁気構造は変化しないので (100) の温度依存性は磁場変化しない。二番目は T_1 において部分無秩序相に磁気相転移し、その後 T_1 と T_2 の間のある温度で部分無秩序相からフェリ相に転移し、 T_2 で一番目と同じくフェリ構造の磁壁のロッキングが起こる場合である。フェリ構造と部分無秩序構造における (100) 反射の磁気構造因子を比較すると、強度に換算して $4/3$ 倍フェリ構造の方が大きく、また部分無秩序構造に磁場をかけるとフェリ構造になることから、期待される (100) 反射の温度・磁場依存性は図 6(b) のようになる。三番目は T_1 において部分無秩序相

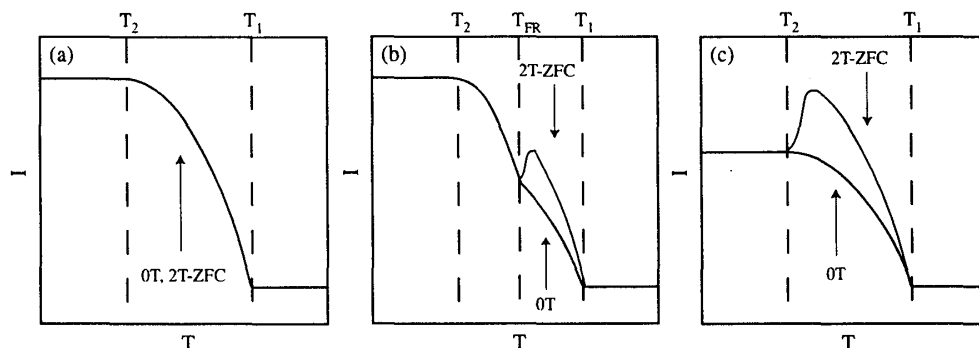


図 6 期待される (100) 反射の温度・磁場依存性

に磁気相転移し、 T_2 で部分無秩序相のままフリーズしてしまう場合である。期待される(100)反射の温度・磁場依存性は図 6(c)のようになる。このことをふまえて次に示す(100)反射の温度・磁場依存性を見ていただきたい。

図 7 に(100)反射のピークの温度・磁場依存性を示す。一見して明らかであると思うが、実際に観測されたのは先に示した三番目のモデルから期待される振る舞いであった。つまりこのことからイジングスピン強磁性鎖による部分無秩序反強磁性相が $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ で実現していることが明らかになった。実験結果を詳しく見ていくと、ゼロ磁場下での測定では、温度が下がるにつれ T_1 以下で強度が徐々に増加していき、 T_2 以下では温度変化しなくなる。その後、2T の磁場をかけて昇温過程で測定 (2T-ZFC) を行うと、 T_2 以下ではゼロ磁場下での測定値と変わらなかった。これは磁場によって磁気構造が変化していないことを意味しており、強磁場磁化曲線で見られたハードな磁化過程を一致する。温度が T_2 になったところで、強度は急激に上昇する。これは部分無秩序反強磁性相の凍結が溶け、イジングスピンの磁場に応答できるようになり磁場誘起フェリ相に磁気構造が変化したためである。 T_1 まで温度を上げると、ゼロ磁場下の測定と同様磁気反射の強度はなくなる。このことから T_1 が磁気秩序を起こす温度であることが確認された。今度は 2T の磁場をかけたまま降温過程で測定 (2T-FC) を行うと、 T_2 において減少は見られなかった。これは磁場誘起フェリ相のままフリーズしていることを意味している。

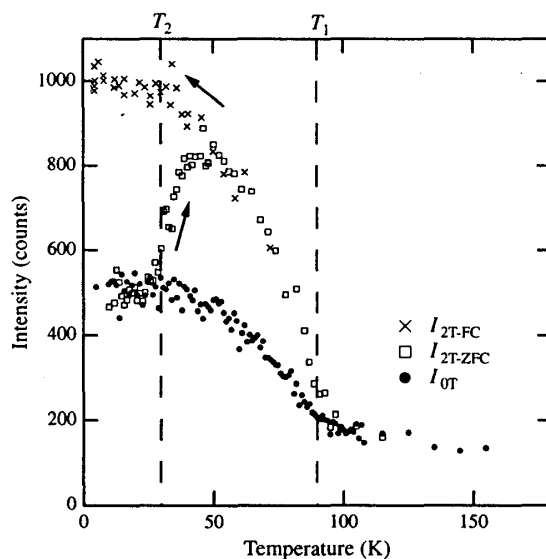


図 7 (100)反射のピークの温度・磁場依存性

4. $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の部分無秩序反強磁性相

$\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の部分無秩序反強磁性相を議論する前に三角格子の部分無秩序反強磁性相について述べる。三角格子の部分無秩序反強磁性相は図 5 にあるように同種の

スピン (スピン鎖) からなるにも関わらず, その 2/3 が反強磁性的に秩序化し, 残りの 1/3 が他と相関をもたずに常磁性状態にある相で, 通常の磁性体で見られる全部のスピンが一斉に秩序化すると対照的である. この 1/3 の無秩序なスピンの起源は二つからなり, 1つはそのスピンに対する 6つの最隣接反強磁性相互作用の相殺 (まわりの 6つのスピンのうち, 3つが上, 残り 3つが下を向いているので, そのスピンは上を向いても下を向いても相互作用の得は変わらない), もう一つは次近接強磁性相互作用にうち勝つエントロピー効果 (自由エネルギー ($F=U-TS$) を最小にするにあたり, 無秩序になっているスピンの強磁性的にそろって内部エネルギーを下げるよりも, 無秩序になることによってエントロピー項 (TS) が増加する方が勝る) である.

今までに報告されていた三角格子の部分無秩序反強磁性相は ABX_3 型化合物 $CsCoCl_3$ [5]と $CsCoBr_3$ [6]のイジングスピン反強磁性鎖からなる部分無秩序反強磁性相の 2例だけで, Ca_3CoRhO_6 が示すイジングスピン強磁性鎖からなる部分無秩序反強磁性相は今回初めて見つけられた磁気相である. イジングスピン強磁性鎖からなる部分無秩序反強磁性相は理論的側面からは否定的であった. $CsCoCl_3$ の部分無秩序反強磁性相の発見後, イジングスピン反強磁性鎖からなる部分無秩序反強磁性相中の常磁性状態にある鎖のダイナミクスに関する理論的研究が行われ, そのなかでイジングスピン強磁性鎖の場合についても議論された[7]. 常磁性状態にある鎖上のスピンの反転は磁壁の伝播によって起こるが, イジングスピン反強磁性鎖の場合その伝播はスピン間の交換相互作用の xy 成分によって起こすことができる. しかしイジングスピン強磁性鎖の場合それができず, そのため強磁性鎖の場合は熱活性的に磁壁の伝播を起こさなければならない. よって強磁性鎖の場合, 非常にダイナミクスが起こりにくく, 部分無秩序反強磁性相は起こりにくいと考えられていた. そのような背景のもとで, イジングスピン強磁性鎖からなる部分無秩序反強磁性相の発見は意義深い. イジング強磁性鎖上の磁壁の伝播のしにくさがイジング強磁性鎖の部分無秩序反強磁性相のネックと考えられていたが, 実はこれが低温においてもう一つの興味深い磁気相を生み出すのである.

$CsCoCl_3$ などのイジングスピン反強磁性鎖の部分無秩序反強磁性相の低温相は常磁性状態にある磁気鎖が強磁性的に秩序化にフェリ相をなす. これは温度が下がるとエントロピー項による自由エネルギーの減少が小さくなるからである. 一方, イジングスピン強磁性鎖からなる Ca_3CoRhO_6 の部分無秩序反強磁性相は低温においてフェリ相になる前に常磁性状態にある磁気鎖がランダムなまま凍結してしまう. この低温相はスピングラス相とは全く異なるものであるということを注意していただきたい. スピングラス相は基底状態に高い縮重があり多数の配置に対して自由エネルギーが最小となるためランダムに凍結するが, 部分無秩序反強磁性相の基底状

態はフェリ相 1 つしかない。にもかかわらず、フェリ相にならずにランダムに凍結するのは熱力学的には基底状態であるはずのフェリ相になる温度より実質的に磁壁の伝播が起こらなくなる温度が高いためであると思われる。よって、ゆっくり冷却したり低温で長時間放置すればフェリ相になるかもしれないが、本稿で述べてきた低温で現れる凍結した部分無秩序反強磁性相は急冷により得られた熱力学的には安定ではない相であると考えられる。イジングスピン強磁性鎖の非平衡状態に関して、一次元 Glauber モデルや一次元 Kawasaki イジングモデルなどの理論的な研究は盛んに行われてきているが[8]、実験面からのアプローチは筆者の知る限り存在しない。本化合物はイジングスピン強磁性鎖の非平衡状態を実現している初めてのモデル物質ではないかと考えられる。

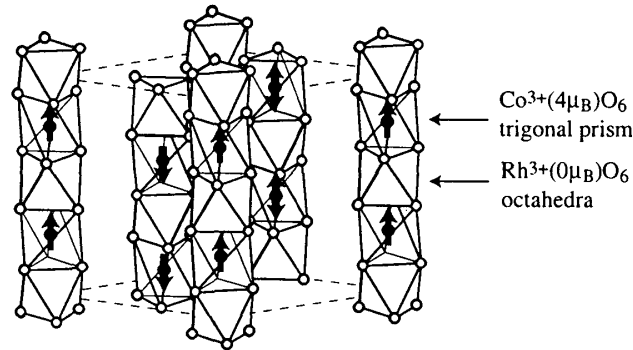


図 8 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の部分無秩序反強磁性相

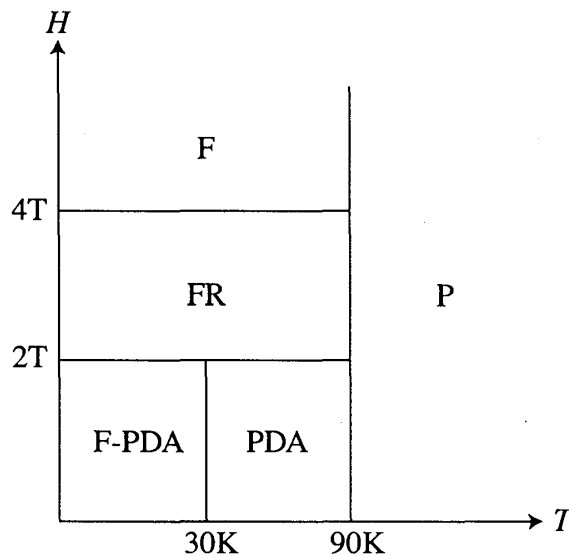


図 9 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の磁気相；P：常磁性相、PDA：部分無秩序反強磁性相、F-PDA：凍結した部分無秩序反強磁性相、FR：フェリ相、F：強磁性相

ここまで Co と Rh の価数及びモーメントの大きさについては何も述べてこなかったが、その後のさらに詳細な磁場下中性子回折実験により、Co は 3 価高スピン状態をとって $4\mu_B$ のモーメントを持ち、Rh は 3 価低スピン状態をとって $0\mu_B$ のモーメントを持つことが明らかになった。このことより $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の部分無秩序反強磁性相は図 8 のようになっていることがわかった。

最後に $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の磁気相図を図 9 に示す。臨界磁場に関しては強磁場磁化曲線からおおまかに見積もった。先に述べたように凍結した部分無秩序反強磁性相は熱力学的には安定な相ではないので厳密な意味でこれを磁気相図と呼ぶのはふさわしくもないかもしれないが、FC 後に現れる磁気相を示していると考えていただきたい。厳密な意味での磁気相図を描くとすれば凍結した部分無秩序反強磁性相の低温側をフェリ相とすべきであろう。

本稿では $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の部分無秩序反強磁性相について述べてきた。磁化測定及び磁場下中性子回折測定により $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の磁性の静的な側面についてはほぼ明らかになったと思われるが、動的な側面についてはまだほとんど明らかになっていない。今後の課題としては $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の部分無秩序反強磁性相のダイナミクスについて検討し、また低温のイジングスピン強磁性鎖の非平衡状態についても明らかにしていきたい。また、 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ と同様なイジングスピン強磁性鎖化合物として A=Co, B=Co の $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ が存在し、 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ と類似の逐次相転移を示すことが明らかになっているが、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の場合は中間相が部分無秩序反強磁性相ではないと考えられており、 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ との違いの原因など不明な点が多い[9]。 ^{59}Co や ^{103}Rh の NMR 測定を行って相互作用の起源にも迫っていきたいと考えている。

ここで述べた研究で、強磁場磁化測定は東大物性研の光田暁弘博士、三田村裕幸助手、後藤恒昭教授との共同研究であり、磁場下での中性子線回折測定は京大原子炉の川野眞治助教授、東大物性研の陰山洋助手、阿曾尚文助手、西正和助手、加倉井和久教授との共同研究である。加藤将樹氏との実験結果に関する議論は有益であった。ここに各氏にあらためて感謝の意を表す。また、本研究は文部科学省科学研究補助金：特定領域研究「遷移金属酸化物における新しい量子現象 —スピン・電荷・軌道結合系—」、および学術振興会科学研究補助金（11440195, 12740364, 12440195, 12874038）の援助のもとに行われたものである。

参考文献

- [1] レビューとして、固体物理 vol.17, No.9 (1982) 491.
- [2] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, W. Kunman and Å. Kvik: Eur. J. Solid State Chem. 28 (1991) 453.

- [3] S. Niitaka, H. Kageyama, M. Kato, K. Yoshimura and K. Kosuge: *J. Solid State Chem.* **146** (1999) 137.
- [4] S. Niitaka, H. Kageyama, K. Yoshimura and K. Kosuge, S. Kawano, N. Aso, A. Mitsuda, H. Mitamura and T. Goto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) No.5 に掲載予定.
- [5] M. Mekata and K. Adachi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** (1978) 806.
- [6] W. B. Yelon, D. E. Cox and M. Eibschütz: *Phys. Rev.* **B12** (1975) 5007.
- [7] J. Villain: *Physica* **79B** (1975) 1.; N. Ishikawa and H. Shiba: *Prog. Theor. Phys.* **63** (1980) 743
- [8] See, for example, N. Menyárd and G. Ódor: *J. Phys. A: Math. Gen.* **28** (1995) 4505 and references therein.
- [9] H. Kageyama, K. Yoshimura and K. Kosuge, Xuu Xu and S. Kawano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 357.