

Haldane 系の磁気励起

— $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ の中性子散乱 —

CREST、青山学院大学 理工学部 横尾 哲也[†]

酸化物で初めて報告された Haldane 系、 Y_2BaNiO_5 と同型の構造を有する Nd_2BaNiO_5 は反強磁性状態を基底状態にとることが知られているにもかかわらず、最近になって Néel 点よりも低温側のみでなく、高温側においても一次元ゾーンセンターにギャップを有することが報告された。今回、このギャップの起源を調べるために $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ の中性子散乱実験を行ない、その温度依存性、ならびに組成依存性を測定した。また、磁気散乱も併せて観測し、これらの結果から Haldane 鎖に staggered 磁場が印加するモデルを考えることによって得られた結果を統一的に理解することができた。

1 はじめに

低次元磁性体における研究は Haldane による $S=1$ 一次元 Heisenberg 反強磁性に対する予想 [1] 以来、再び多くの理論的、実験的な研究が行われてきており、今日においても固体物性研究の中心的な課題の一つとして精力的に研究が進められている。現実の系においても NENP と呼ばれる有機物質において Haldane 予想が裏付けられ、現在では代表的な Haldane 系として知られている。これまで発見されてきた Haldan 物質はこの NENP を始めとした有機物質が主であったが、最近になって無機酸化物で初めて、 Y_2BaNiO_5 が Haldane 系であるということが明らかとなった [2]。この様な酸化物における物質の合成は酸化物高温超伝導体に代表されるように、多くのノウハウの蓄積があると同時に、一般的にも有機物質に比べて大型の単結晶を得やすいということや、元素置換が容易であるということ等の特徴を有している。実際に R_2BaNiO_5 ($R=rare\ earth$) においても様々な置換が可能である。この系においてはまず、Ni サイト自身を置換することにより一次元鎖に対する端の効果などを調べることができるし、Y サイトを他のランタノイドで置換することによって相互作用を変化させることも可能である。また、Ca 等のアルカリ土類を置換することによって Ni 一次元鎖にホールを導入することもでき、様々な摂動が加わった Haldane 鎖の知見を得ることができる。しかしながら、Y 以外のランタノイドの系 R_2BaNiO_5 では R イオンの磁気モーメントによって低温で反強磁性秩序が基底状態となることが知られており、 Nd_2BaNiO_5 の場合にはその磁気構造も提唱されている [3]。このようにランタノイドが非磁性イオンとなるかそうでないかで R_2BaNiO_5 の本質は異なると考えられてきた。ところが最近になって $R=Pr, Nd$ で一次元反強磁性ゾーンセンターに明らかにギャップを観測したということが報告され [4]、しかもその温度領域は磁気秩序相のみではなく、 T_N よりも高温側においても観測されており、異方性ギャップ等ではないということがわかる。

今回我々は $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ の Y と Nd の固溶系を作成し、 $R=Y$ の場合に観測された”

[†]E-mail : yokoo@craft.phys.aoyama.ac.jp

Haldane gap” からどの様に $R=\text{Nd}$ で観測された”ギャップ”に接続してゆくのかを明らかにし、このギャップの起源を探ることを目的とした。また、 $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ の単結晶試料を用いることによってそのギャップ励起に対応したスピン揺動の成分の分離を試みた。

2 実験

R_2BaNiO_5 で $R=\text{Y}, \text{Nd}$ においては全域固溶することが知られており [5]、本研究における試料は $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$ $x=0.25, 0.50, 0.75$ について一般的な固相反応法で得られる多結晶試料を用い、 $x=1.0$ に対しては浮遊帯域熔融法によって得られた単結晶試料で行った。中性子回折実験は各施設において適宜条件を選択して行われたが、一般的な条件として原子炉からの中性子を利用した三軸型の分光器を使用した。中性子のエネルギーは高次反射の混入をさけるために 14.7 meV、30.5 meV を主として用い、collimation は適当なエネルギー分解能となるように各実験毎に $20' \sim 120'$ を選択した。非弾性散乱実験によって得られたスペクトルに対するフィッティングには動的構造因子のモデルとして、

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{S_0 \xi / \Gamma}{1 + \vec{q}^2 \xi^2 + (\omega - \omega_q)^2 / \Gamma^2} \quad (1)$$

の double-Lorentzian タイプを用いた。 $\vec{q}$ は散乱ベクトル $\mathbf{q}$ の一次元鎖方向への射影成分、 ξ は実空間におけるスピン相関長、 Γ は分散幅、 S_0 は比例係数である。また、分散関係は、

$$\hbar\omega = \sqrt{\Delta^2 + (v\vec{q})^2} \quad (2)$$

とし、 Δ はエネルギーギャップである。これらを分光器の分解能関数と convolute し、スペクトルをフィッティングすることで各パラメータを決定した。単結晶で測定したゾーンは主に $(\text{H}, 0, \text{L})$ で、偏極中性子散乱については longitudinal mode を選別するために $(\text{H}, \text{K}, 0)$ のゾーンとした。

3 実験結果と考察

図 1 は中性子回折の磁気 Bragg 散乱強度から決められた各組成における Néel 温度 T_N を示したものである。組成変化に対して直線的に変化し、微量な Nd 含有量でも磁気秩序を示すことが予想されるが、実際にはもちろん、あるしきい値があると考えるのが自然である。ここで観測された磁気散乱強度は Sachan ら [3] の $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ で観測されたものと一致し、基本的に Nd^{3+} 、 Ni^{2+} の両磁気モーメントが結晶の c 軸方向に向いている構造で説明することができる。これから、ここではこの磁気モーメントの方向を Longitudinal(L)、それに垂直な方向を Transverse(T) と呼ぶ。これらの試料に対して、中性子非弾性散乱を行った結果が図 2 である。いずれの組成においても Néel 温度の上下でギャップが観測され、上図 (a) には、得られたギャップエネルギーの各組成における温度変化を示した。 $x=0$ のデータは Ref. [6] によるものである。非常に特徴的なことは T_N (図中矢印) よりも高温側の領域では組成に依らずほぼ同じ温度変化を示し、定量的にも Y_2BaNiO_5 のものと一致する。一方、 T_N よりも低温になるとギャップエネルギーは急激に増加し

始める。これらのギャップの振る舞いは、低温で磁気秩序を示す Haldane 系 CeNiCl_3 でみられるギャップの温度依存性とは異なり [7]、 T_N における softening を示さない。また、高温側から連続的に変化し、磁気秩序領域へと接続していることも特徴的である。図 2(b) は散乱強度の温度変化を示したものである。ここでも T_N を境にして高温側と低温側でその振る舞いに変化し、高温側ではギャップエネルギーの場合と同様に組成に依らず、ある統一的な変化を示している。低温になると強度は急激に減少し、ごく低温ではある値に収束しているようにみえる。

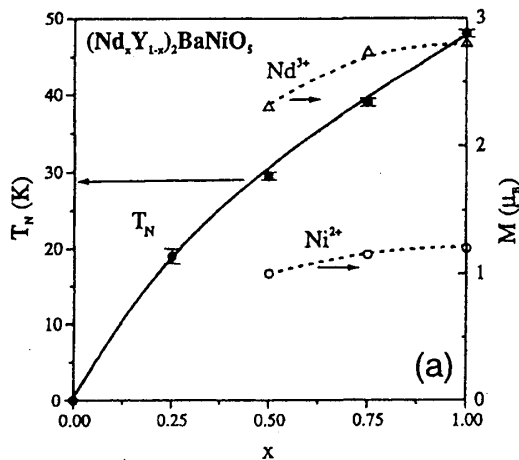


図 1: $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$ の Néel 点 T_N の組成変化。

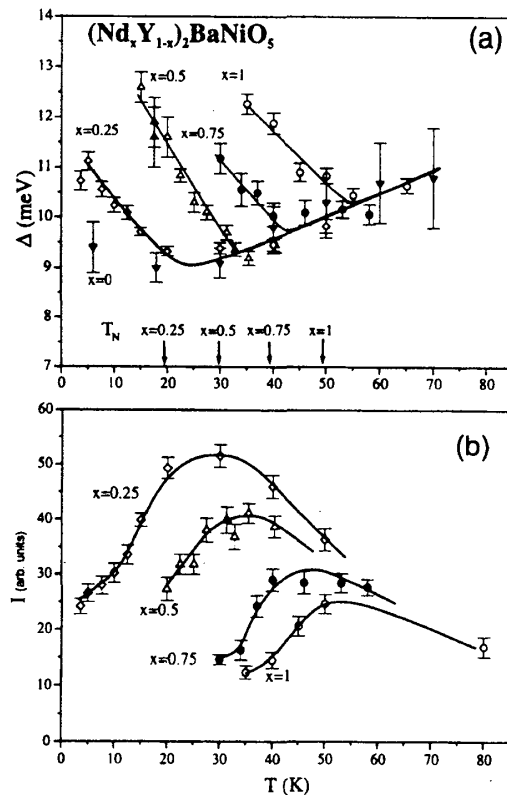


図 2: (a):各組成におけるギャップの温度変化。(b):ピークの積分強度の温度依存性。

これらの結果を踏まえると、第一に、 T_N よりも高温では Ni 一次元鎖は Nd^{3+} との磁気的な相関はもたず、Ni イオンは大きな相互作用 $J \cong 285 \text{ K}$ [8] 程度によって Haldane 鎖として振る舞う。従って、観測されたギャップは Y_2BaNiO_5 で観測された Haldane gap と等価なものであると考えることができる。これは振る舞いが Y_2BaNiO_5 の温度変化とよく一致することからもあきらかである。第二に、 T_N の低温側では磁気秩序が発達してゆくが、ここで観測されたギャップは高温側での Haldane gap が連続的に変化しているように振る舞い、異方性ギャップのようなものではない。特に、その温度変化を見ると磁気秩序に伴ってエネルギーも増加しており、あたかも Nd の磁気モーメントが Haldane 鎖にある相互作用を与えるようである。前述したように、低温の磁気秩序相においては Ni サイトにも磁気モーメントが誘起されるわけであるが、Haldane 状態としての性質はただちには失わず、エネルギーギャップが依然として存在する。我々はこのような状態のモデルとして、Haldane Chain in Staggered Field (HCSF) というものを考え、つまり、秩序相にな

ると Nd^{3+} イオンの副格子が Haldane 鎖に staggered field を与えているようなモデルである。最近、Maslov らによってこの様な staggered 磁場がかかった Haldane gap の振る舞いが理論的に予測され、Haldane 鎖に誘起される磁気モーメントにたいして平行なモード (L-mode) とそれに垂直な二つのモード (T-mode) はそれぞれ、staggered field を受けていない Haldane gap を Δ_0 、 v を spin wave velocity、 ϕ_0 を staggered 磁場に対応したパラメータとして、

$$\Delta_{\parallel}^2 = \Delta_0^2 + 12v\lambda\phi_0^2 \quad (3)$$

$$\Delta_{\perp}^2 = \Delta_0^2 + 4v\lambda\phi_0^2 \quad (4)$$

となり、L-mode のほうが三倍速く増加してゆくというものである [9]。今回、実験的に得られた結果から Haldane 励起に対応した三つのモードを分離することは不可能であるが、ギャップエネルギーの増加する傾向は一致している。この立場で眺めると、ギャップエネルギー、あるいは Ni 磁気モーメントの大きさは温度というよりはむしろ、 Nd^{3+} の磁気モーメントによってスケールされるべきである。 Nd^{3+} の磁気モーメントに対して Ni^{2+} の磁気モーメントをプロットしたものが図 3 であり、組成に依らず $\arctan$ (図中実線) でよくスケールされることがわかる。したがって、この曲線はまさに Haldane 鎖の staggered 磁場を表したものである。

これまで、このモードは Haldane モードに対応したものとしてきたが、実際にこのモードの三つの成分を直接観測することは非常に重要である。高温領域におけるギャップが Haldane モードに対応したものであること、低温領域においてどのようにギャップモードが移行してゆくか、あるいはこのギャップが Haldane gap であるのか等の情報を得るために、我々は偏極中性子を用いた測定を行うことによってモードの分離、特に L-mode の観測を試みた。図 4 に得られた非弾性散乱スペクトルを示す。黒丸は Spin Flip (SF) 過程の散乱強度、白丸は Non Spin Flip (NSF) 過程による散乱強度である。この条件下では、SF で観測される強度は T-mode に、NSF の散乱は L-mode によるものであり、偏極中性子散乱ではこれらのモードを明確に区別して観測することができる。この結果、我々は明らかに L-mode による散乱強度を観測することができた。 T_N よりも高い $T=55$ K では T-mode、L-mode はほとんど縮退しており、温度の減少に伴ってどちらのモードも高エネルギー側にシフトしてゆく。これらの結果を図 5 にまとめた。L-mode のエネルギーシフトは Maslov らによって計算された振る舞い (図中の点線) とは異なり、むしろ T-mode よりも緩やかな増加である。強度の温度変化を見ると、 T_N 以上では非偏極中性子散乱の結果と等しい振る舞いであるが低温領域では非常に特徴的で、T-mode の強度は殆ど温度変化を示さないのに対して L-mode は温度の減少に伴って急激に減少を示す。非偏極中性子散乱の結果を併せて三角印で示したが、この結果は T-mode と L-mode の分裂が大きいことから、それら二種類の平均値に相当する量を観測していたということがわかる。このように L-mode の強度は T_N 以下では急激な減衰をみせるが、現段階ではこの weight が Bragg 点にシフトしてゆくと考えている。

我々は $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$ の中性子散乱実験を行い磁気構造を始めとして、スピングャップの組成、ならびに温度変化を系統的に調べ、併せて L-mode の観測を行った。今回の実験で得られた L-mode の温度変化が Maslov らの計算と一致していないことはこれからの問題とするが、今までのところ HCSF というモデルで統一的な理解を得ることに成功した。今後、この系が Staggered

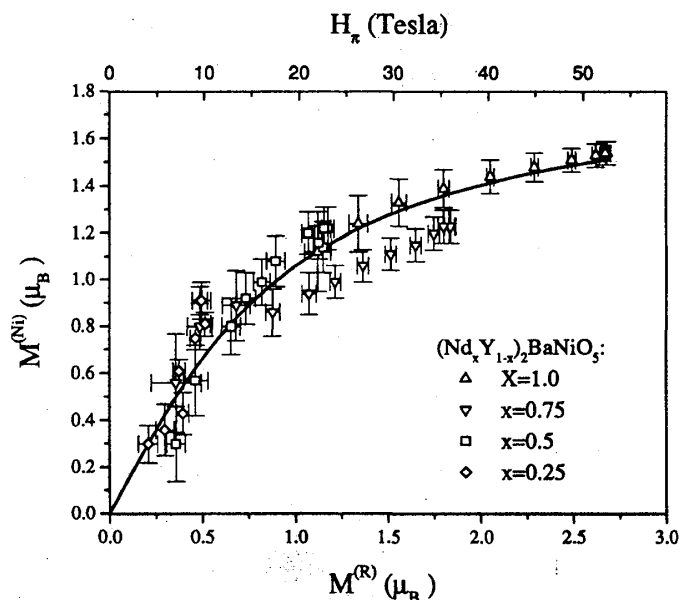


図 3: Nd^{3+} の磁気モーメントにたいする Ni^{2+} の磁気モーメント。

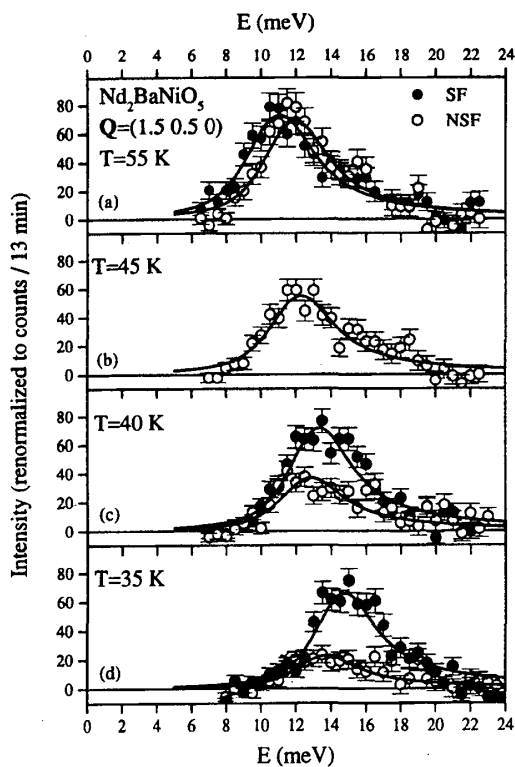


図 4: 偏極中性子を用いた constant- Q スキャン。

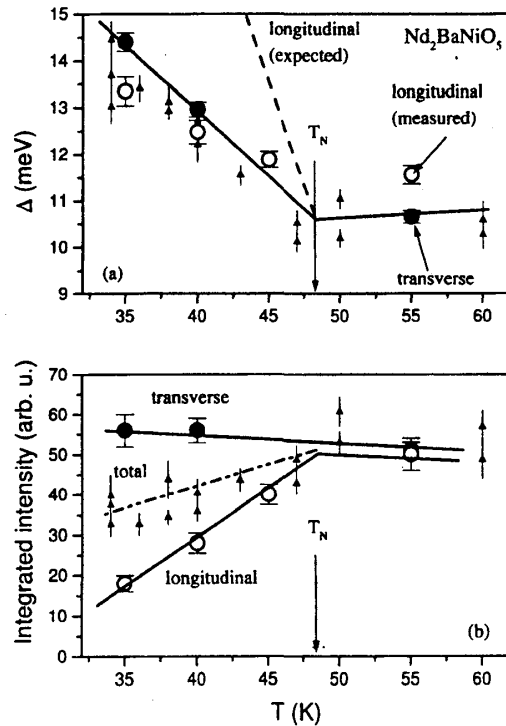


図 5: (a) T-mode, L-mode ギャップエネルギーと (b) 散乱強度の温度依存性。

磁場中の Haldane 鎖を調べることでできる唯一の系として、理論的な理解とともに別のランタノイド等幅広い研究を進めて行きたい。特に、 $R=\text{Er}$ 等は異なる磁気構造が提唱されており興味深い。

謝 辞

本研究は以下の方々との共同研究であり、ここに感謝いたします。Brookhaven 国立研究所の A. Zheludev、S. Raymond、National Institute of Standards and Technology (NIST) の I. Zaliznyak、R. Erwin、Oak Ridge National Laboratory (ORNL) の S. Nagler、Institut Laue-Langevin (ILL) の E. Ressouche、A. Wildes、青山学院大学の中村元一、秋光 純。

参考文献

- [1] F. D. M. Haldane, Phys. Lett. **93**, (1983) 464. ; F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, (1983) 1153.
- [2] J. Darriet and L. P. Regnault, Solid State Commun. **86**, (1993) 409. ; J. F. DiTusa, S-W. Cheong, J.-H. Park, G. Aeppli, C. Broholm and C. T. Chen, Phys. Rev. Lett. **73**, (1994) 1857.
- [3] V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada and G. Shirane, Phys. Rev. B **49**, (1994) 9658.
- [4] A. Zheludev, J. M. Tranquada, T. Vogt and D. J. Buttrey, Phys. Rev. B **54**, (1996) 6437. ; A. Zheludev, J. M. Tranquada, T. Vogt and D. J. Buttrey, Phys. Rev. B **54**, (1996) 7210.
- [5] R. Benloucif, N. Nguyen, V. Caignaert and B. Raveau, Mat. Res. Bull. **25**, (1990) 1251.
- [6] T. Sakaguchi, K. Kakurai, T. Yokoo and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, (1996) 3025.
- [7] J. L. Buyers, R. M. Morra, R. L. Armstrong, M. J. Hogan, P. Gerlach and K. Hirakawa, Phys. Rev. Lett. **56**, (1986) 371. ; R. M. Morra, W. J. L. Buyers, R. L. Armstrong, K. Hirakawa, Phys. Rev. B **38**, (1988) 543. ; I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **62**, (1989) 474.
- [8] T. Yokoo, T. Sakaguchi, K. Kakurai and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, (1995) 3651.
- [9] S. Maslov and A. Zheludev, Phys. Rev. B **57**, (1998) 68. ; S. Maslov and A. Zheludev, Phys. Rev. Lett. **80**, (1998) 5786.