

C₆Euにおける4-スピン相関

阪大理 伊達宗行, 柳原俊郎, 杉山清寛
筑波大・物質 寿栄松宏仁

[1] はじめに

グラファイトに Eu をインターカレートすると, Eu は 2 個の電子を炭素系に渡して E_u^{2+} となり, 炭素の系は π -電子系に電子を増やす事となってその電気伝導度も増加する。とくに C 面内の伝導度は C 軸方向にくらべて 100 倍程度大きい。そして E_u^{2+} は $S=7/2$ の f -state イオンであり, 強く局在した異方性の強い磁性を示すことになる。つまりこの系はいわゆる RKKY-相互作用を持つ磁性体と見なされる。

最近, 寿栄松らはこの系の組織的研究を行って,¹⁾ C₆Eu すなわち first-stage で, E_u^{2+} のみに注目される C 軸方向の磁性体と見なされるこの磁性体は C 軸にわたる異方性をもった XY 型の挙動を示す事を見出したが, その磁化過程に異常があることから, 更に強い磁場下における磁性研究の目的で, 阪大強磁場を用いた強磁場磁化の測定を行った。²⁾ その結果, C 面内に見られる $1/3$ 磁化の出現のヒントとなって, この系は最近 ^3He 固体, および NiS_2 で話題を呼んでいる 4-スピン交換相互作用が存在する事が明らかになった。その概略についてのべるのが本稿の目的である。

[2] 結晶構造と磁気的性質

Fig. 1 に示すように, first stage で C₆Eu という層比とすれば, 最も自然な構造は C 軸に沿った断面図は (a) のようになり, 立体的に見た場合には (b) のようになる。そしてこの構造は X 線で確認されている。ただし (b) では炭素は略し, Eu のみを示されている。

さて RKKY 相互作用を主に考えると, 当然 C 面内の最近接相互作用が最大であろう。これを J_0 で表す。そして Second neighbor を J_1 とする。また面間の相互作用を最近接のみとし, これを J' で表す。後述するように交換相互作用を更に広くまで取り入れたモデルについても考慮するが, 現象の本質には変化がない事が示される。

阪大強磁場を用いて得られた実験結果の一例を Fig. 2 に示す。

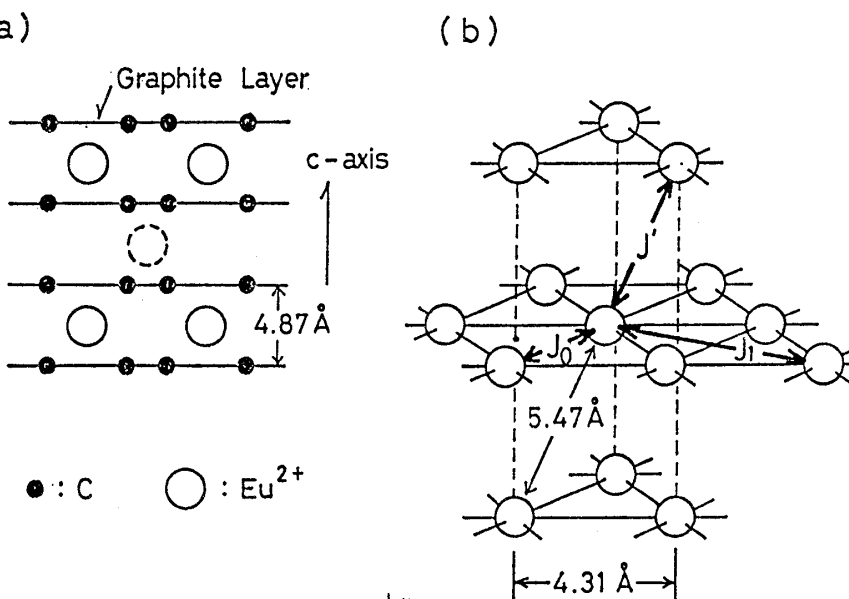


Fig. 1. C₆Eu の結晶構造

磁場をC面内にかけると3つのCritical fieldがあつて、 H_{c0} までは単調に増加して来る磁場依存性が全体の磁化の約1/3に達すると平らになり、プラトー状を示す。しかし H_{c1} になると再び磁化の増加が見られ、 H_{c2} で飽和に達して E_u^{2+} の $S=7/2$ に対応する飽和磁化を示す。

このようなプラトーは磁場をC軸にかけた場合だけ生じない。また温度を変化させるとこのプラトーはFig. 3に示すようなことになる。すなわち4.2Kではっきり見えていたプラトーは温度を上昇させるとぼやけて来る。そして T_N (40K)よりもずっと低い30K附近で消失する。

このような磁化過程は一見容易に説明出来るように見えるが実のところややこしいのである。それについては後述の通りである。導入された3つの交換相互作用の中で主として関与するのは J_0 であるから、初めに J_0 のみが存在する場合を考える。 J_0 が強磁性(FI)であるとごくかんたんに書けばプラトーが出ない事がわかるのである。例外として $J_0 < 0$ (AF)の場合を考える。この時、ground stateは有名な三角格子構造を取る事が知られている。Fig. 4(a)にそのモデルが示されている。一方、フェリ磁性(FI)で有名な構造は、1/3の磁化を出すCC2($CoCl_2 \cdot 2H_2O$)の例があり、これが(b)に示されている。この2つの構造はともに3-Sublatticeモデルで記述される。磁場をかけると、 J_0 に加えて J_1, J_2 を導入した場合の相図はFig. 5に示されている。

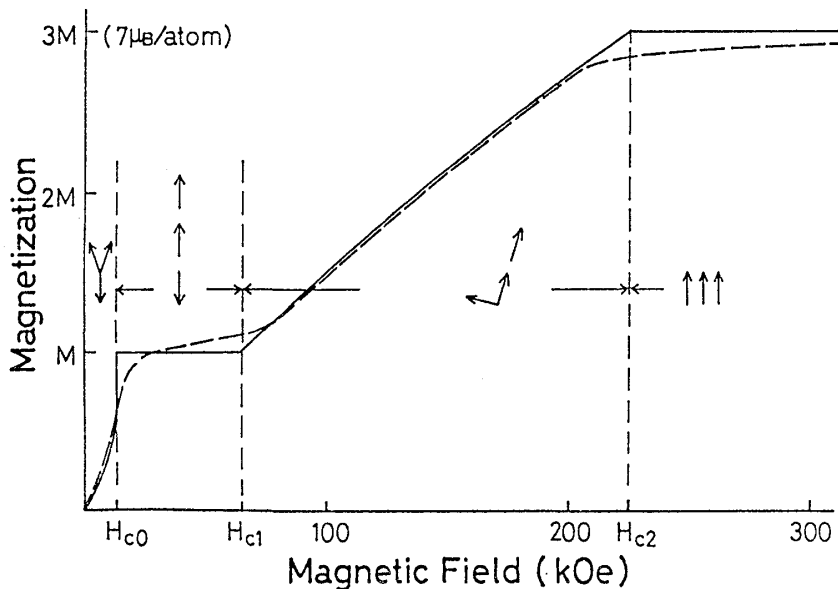


Fig. 2 4.2Kにおける磁化曲線(C面内)

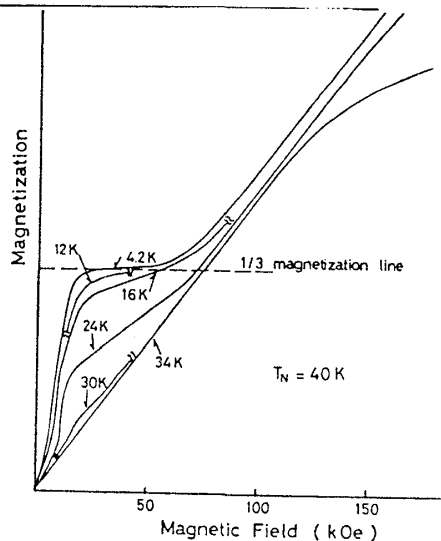


Fig. 3 プラトーの温度変化

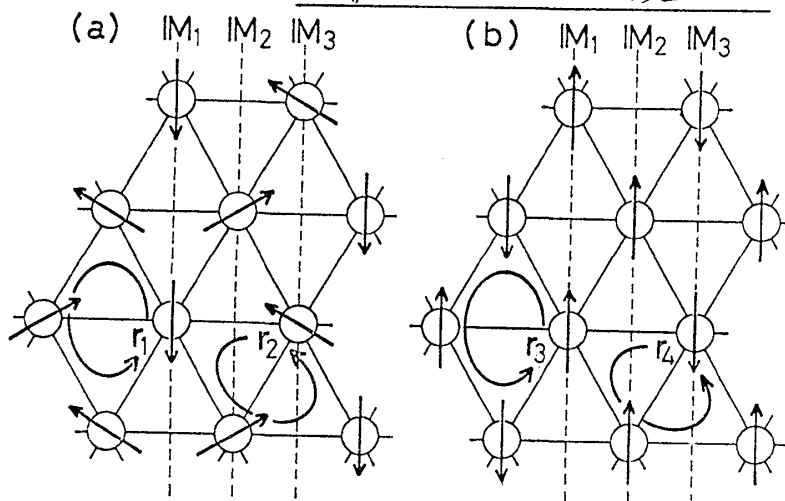


Fig. 4. 三角配列(a)とフェリ磁性配列(b).

原点, すなわち J_0 のみの場合を含む Δ と示される領域がスピンの角配列の安定な領域であり, AF_1, AF_2 とあるのは AF_0 とは少しこたった反強磁性状態, そして FO は強磁性状態を示す。中央上方に黒点で示されている所は以下の解析で求められた $C_6 E_u$ の J_1, J' についての値を示している。

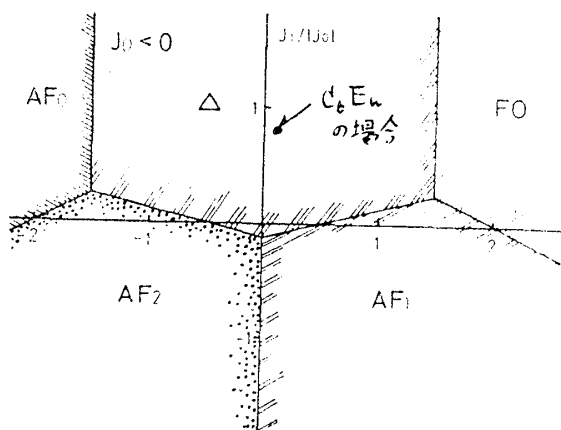


Fig. 5 $J_0 < 0$ の場合の相図 $AF_{0,1,2}$ は反強磁性

このように系に磁場 H_0 が加えられた場合の磁化の様子を Fig. 6 に示されている。(a) は三角格子の場合で, 以下しばらく J_0 のみで考える。角度 α は $H_0 = 0$ で 120° であるが H_0 が加えられると α はそれより大きくなって行き分子場 λM と等しい H_0 になると M_2 と M_3 は平行になる。そして H_0 が λM より (b) に示されるようなフェリ磁性的磁化遷移

態をへて, $3\lambda M$ で全スピンの平行, すなわち強磁性状態に移行する。しかし重要な事は磁化は (a) の下図のように $H_0 = 0$ から $3\lambda M$ まで連続的に増加するのみで, (b) に示したような $1/3$ 磁化が表れることは無い。(c) は FI-state が安定として假想 M 画いたものでリアルではない。

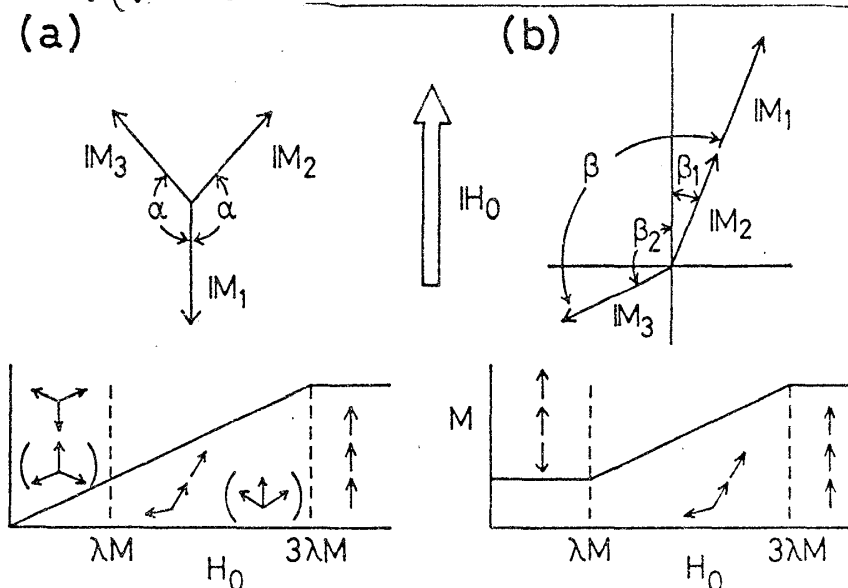


Fig. 6 Δ -state の磁化過程 (H_0 は図内に示す)。

興味のある事はこのように FI が出来ないという事は, 更に遠くまで交換相互作用をせりいれても成立つ。また磁気異方性を導入すればいくつかの場合に $1/3$ 磁化を出す事が出来るが, E_u^{2+} ではとてもそんな大きな異方性を設定出来ず, 現象の説明は出来ない。この辺の事情は Fig. 7 に示されている。 H_{c1} (つまり λM) 以下では常に Δ -state の自由エネルギーが低く Δ であり H_{c1} で一致する。この事情があるために H_{c1} 以下で $1/3$ 磁化が出来ない。

以上の考察から, 下の図のような事が言える。もし何らかのエネルギーを挿入して Δ を Δ にくらべて低く出来れば, H_{c1} よりも低い所で Δ と Δ は等しくなり, それ以上の磁場で $1/3$ 磁化が出る。その最有力な候補として 4-スピン相関が考えられる。

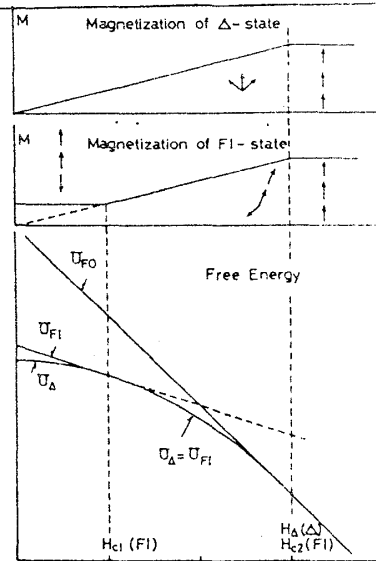


Fig. 7 Free Energy の磁場依存性

この相互作用は、固体 ^3He のスピンのいっぺん uu dd 排遣をもつ事からいかに明かに裏付を
もたれたものであり³⁾、最近では NiS_2 でその金属性が指摘されている⁴⁾。このような物質で
は、あるいは quantum crystal 相の大きなゼロ点振動により、あるいは強い電子のゆらぎ
によるババード型相互作用の例としていづれも大きなスピンのゆらぎがあるために高次の
スピン相互作用が重要となっているのである。しかし RKKY 相互作用のような系では高
次の交換相互作用は非常に小さいと考えられる。Fig. 6 の角変の定義に従ってそのエネル
ギーを通常の 2-spin, および 4-spin について書くと次のようになる。

2-Spin :

$$\left. \begin{aligned} U_A &= (1 + 2\cos\alpha)MH_0 + \lambda M^2(2\cos\alpha + \cos 2\alpha) \\ U_{FI} &= (2\cos\beta_1 + \cos\beta_2)MH_0 + \lambda M^2(1 + 2\cos\beta) \\ \lambda &= 6(3J_0 - 2J)/Ng^2\mu_B^2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

4-Spin :

$$\left. \begin{aligned} U_B &= -B(\delta_i\delta_j)^2, \quad B > 0 \\ U_K &= K\{(\delta_i\delta_j)(\delta_k\delta_l) + (\delta_i\delta_l)(\delta_j\delta_k) - (\delta_i\delta_k)(\delta_j\delta_l)\} \\ &= K\delta^4 \cos(\varphi_i - \varphi_j + \varphi_k - \varphi_l), \quad K > 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで i, j, k, l は J_0 でつながっている C 面内最近持スピンの一つとされるもので、そ
の例が Fig. 4 に矢印で示されている。これは (2) 式の K にあたり、cyclic, あるいは ring
process と呼ばれるものである。B 項は i, j スピン間を二度往復する相互作用に対応する。
(2) をすべての場合について求め、これを任意の磁場の下で持つ自由エネルギーは

$$\left. \begin{aligned} U_{4A} &= -BNS^4(\cos^2 2\alpha + 2\cos^2 \alpha) + KNS^4(1 + 2\cos 3\alpha) \\ U_{4FI} &= -BNS^4(1 + 2\cos^2 \beta) + KNS^4(\cos 2\beta + 2\cos \beta) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となる。ここで N は全スピンの数である。

このような取り扱いにより、全磁化曲線が極めて良く説明される。 H_{c0}, H_{c1}, H_{c2} を含め
て理論と対応させる事により最終的に

$$\left. \begin{aligned} J_0/k &= 0.5 \pm 0.1 \text{ K (H)}, J_1/k = 0.4 \pm 0.1 \text{ K (F)}, J_2/k = 0.1 \pm 0.1 \text{ K (F)} \\ B/k &= 0.02 \pm 0.005 \text{ K}, K/k = 0.05 \pm 0.01 \text{ K} \\ B/J_0 &= 0.004 \pm 0.001, K/J_0 = 0.009 \pm 0.001 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

が求められた。注回すべき点は B, K は J_0 にくらべて 1% 以下、と予想されたように極
めて小さい。しかしエネルギーとしては β が大きいため J_0 にくらべて 10% 程度効いてい
る。これが重要な点である。

文 献

- 1) H. Suematsu, K. Ohmatsu & R. Yoshizaki: *Solid St. Comm.*, 38 (1981) 1103
- 2) H. Suematsu, K. Ohmatsu, K. Sugiyama, T. Sakakibara, M. Motokawa & M. Date: *Solid St. Comm.*, 40 (1981) 241.
- 3) M. Roger, J. M. Delrieu & J. H. Hetherington: *Phys. Rev. Letters* 45 (1980) 137.
- 4) K. Yosida: *Prog. Theor. Phys. Suppl.* No. 69 (1980) 475.
K. Yosida and S. Inagaki: *J. Phys. Soc. Japan* 50 (1981) 3268.

補足

余白を生じたので, (2)で与えられる free energy が具体的な 4-spin ring process を用いて評価する方法についてのまとめ (A-1), および (4) を得るために必要な若干の断片をあげる (A-2)。A-1 には基本的なプロセスの角度依存性も示されている。これらとすべての組合せについて sum して (3) 式が得られる。A-2 には 3 つの critical field の表示がまとめられている。

A-1 Four-Spin Diagrams and Energies

Diagram	$U_K, K \cos(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4)$	$\cos \theta$
Triangular Spin System		
	K	-
	$K \cos 3\theta$	$\frac{1}{2} \left(\frac{3H_0}{H_{cA}} - 1 \right)$ $H_0 < H_{cA}$
Ferrimagnetic Spin System		
	$K \cos \theta$	-1 $H_0 < H_{c1}$
	$K \cos 2\theta$	$\frac{1}{4} \left(\frac{H_0^2}{H_A^2} - 5 \right)$ $H_{c1} < H_0 < H_{c2}$ +1 $H_{c2} < H_0$

A-2 Three Critical Fields

$$H_{c0} = H_E - 2\sqrt{H_E(H_B' + H_K')}$$

$$H_{c1} = H_E + 2H_B - H_K$$

$$H_{c2} = 3(H_E - 2H_B + 3H_K)$$

$$H_E = \frac{2(3J_0 - 2J')S}{9\mu_B} = 65 \text{ kOe}$$

$$H_B = \frac{3BS^3}{9\mu_B} = 1.6 \text{ kOe}$$

$$H_K = \frac{3KS^3}{9\mu_B} = 3.9 \text{ kOe}$$

$$H_B' = (1 - \cos^2\alpha_0 \cos 2\alpha_0) H_B$$

$$H_K' = (1 + \cos^2 3\alpha_0) H_K$$

$$\cos \alpha_0 = -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{H_{c0}}{H_E} \right)$$