

かごめ格子反強磁性体 $\text{RFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (R = NH_4 , Na) の磁性と緩和

京大 人間 環境学研究科

前 川 寛

三角格子反強磁性体は反強磁性相互作用の競合に起因するフラストレーションにより、転移温度の低下、逐次相転移、非直線的磁気秩序構造、新しい臨界普遍性、大きな時間的・空間的揺らぎなど特異な性質を示し、実験的・理論的に活発な研究がなされてきた。この三角格子に対し、かごめ格子は、図1に示すように、三角格子から1列おきに格子点を取り除いた格子に相当し、1個の基本三角形が、三角格子の場合には隣接三角形と辺を共有するのに対して、1頂点のみを共有し、また最近接格子点数も三角格子の6個に対して、4個と少ない。この様なカゴメ格子にスピンの位置している反強磁性体では周囲からの束縛が弱いため、フラストレーション効果が大きく、基底状態が多重に縮退し、種々の特異な性質が現れることが予想され、最近活発に研究が行われ始めている。

しかし、実験的研究のためのかごめ格子モデル物質はあまり多くは見いだされていない。そのいくつかを紹介すると、まずグラファイト上に吸着した ^3He 膜の第2層はカゴメ格子を形成し、核スピン $I = 1/2$ の量子スピン反強磁性相互作用系と考えられている。¹⁾

2) また、酸化物 $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ では、 Cr^{3+} が作るかごめ格子面と三角格子面が交互に積層している。この物質では、ワイス温度が -515 K であるにもかかわらず、 3 K に至るまで磁気相転移が見られず、 3 K でスピングラス的転移が報告されている。³⁾ 中性子散乱からは相関距離が非常に短く、低温でも大きな揺らぎが生き残っていることが報告されている。⁴⁾ 我々はこの物質についてGa核のNMR信号の観測を試みたが、信号を見いだすことはできなかつた。この物質においてはGaがCr格子位置にランダムに置換しており、電気四重極相互作用によりGa核のNMR信号は広がってしまっているものと思われる。また、ジャロサイトと呼ばれる $\text{RFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

(R = K, Na, NH_4 等) は、 $S = 5/2$ の Fe^{3+} がかごめ格子面を形成した反強磁性体である。メスバウアーや帯磁率の実験からは、 60 K 付近に磁気相転移が見られ、それ以下の温度で

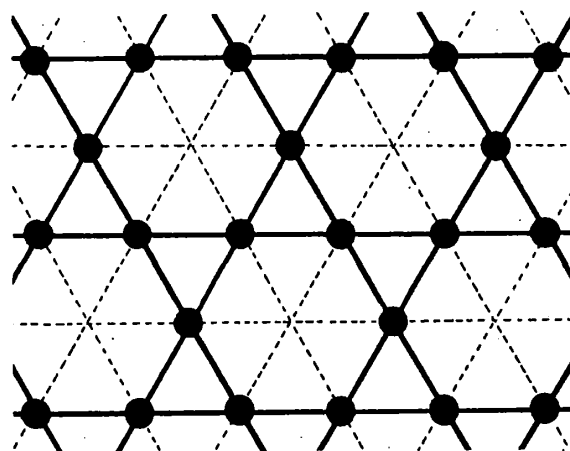


図1 三角格子から点線を除くと実線のかごめ格子になる。

120° スピン配列をしていると予想されている。5)、6) Fe^{3+} を $S=3/2$ の Cr^{3+} に置き換えた $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ではワイス温度が -70 K で、1.8 K に比熱のピークが見られ、中性子非弾性散乱実験からは低温でもスピンの大きな揺らぎが生き残っていることが報告されている。7)

我々は、 Fe^{3+} が層状かごめ格子を形成している $\text{RFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{NH}_4, \text{Na}$) の2物質についてその磁氣的性質を明らかにするために、磁化測定やNMRの実験を行っている。試料は $1\sim 10\ \mu\text{m}$ の板状粉末試料である。

図2に、 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の帯磁率の温度変化を示した。測定磁場は 500 Oe である。100 K以上の温度域では帯磁率はキュリー・ワイス則に従い、ワイス温度は -690 K 、有効ボーア磁子は $6.22\ \mu\text{B}$ と求まった。

約60 Kにおいて帯磁率の山が見られる。図2の挿入図はこの部分を拡大したものであり、61.7 K ($=\text{TN}_1$) と 57.0 K ($=\text{TN}_2$) に2つの折れ曲がりがあることがわかる。 $\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ においても60.0 Kと53.7 Kに2つの異常があることがわかった。NMRの実験からも、これらの温度でNMR信号強度の変化が観測された。これらの異常が結晶構造の変化によるものでないことは、室温および12 KでのX線回折により確認した。ハイゼンベルグ型三角格子反強磁性体やイジング型三角格子反強磁性体では成分逐次相転移や部分格子逐次相転移により2回の磁気相転移が起こることが知られているが、かごめ格子反強磁性体において2回の相転移が観測されたのはこれが初めてである。イジング型かごめ格子反強磁性体においては次近接相互作用により逐次相転移が起こることが分子場理論により示されている⁸⁾ が、当物質においては Fe^{3+} が $S=5/2$ の高スピン状態にあり、等方的なハイゼンベルグ相互作用が主要であると考えられる。48 kOeの磁場をかけてもこれらの転移温度は高温側へ0.7 K程度しかシフトしなかった。

約40 K以下において帯磁率は発散的に増大している。この低温域での帯磁率の振る舞いを明らかにするために、50 kOeの磁場まで磁化の測定を行った。 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の各温度における測定結果を図3に示した。40 K以上の温度においては低温相、中間相、常磁性相とも磁化は直線的に増大しているが、5 K

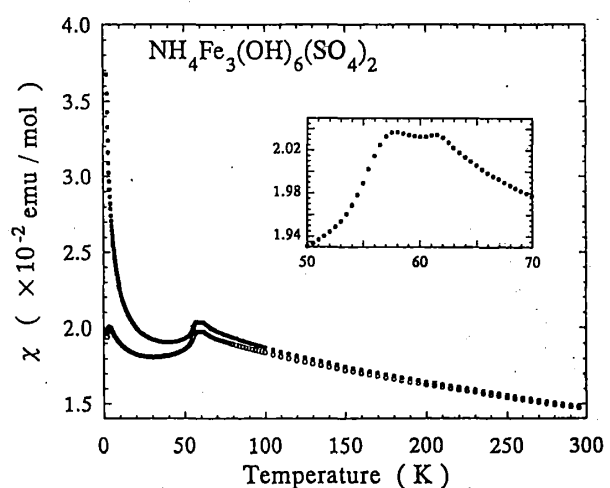


図2 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の帯磁率の温度変化。黒丸は試料全体の測定帯磁率。白丸は低温で発散的傾向を示す常磁性帯磁率を差し引いた試料固有の帯磁率。

以下の温度では緩やかな曲線を描いている。この磁化曲線は、直線的变化をする試料固有の磁化とブリリアン関数にフィット出来る常磁性磁化との和で表すことが出来る。後者の量は約1%と見積もられ、この磁化の寄与を差し引いた試料固有の帯磁率を図2に白丸で示した。40 K以下であまり温度に依存しないが、3 K付近にピークがあるように見える。

我々は、さらにスピン構造、スピンの揺らぎについて調べるために、 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の ^1H 核、および $\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の ^{23}Na 核、 ^1H 核についてNMRの実験を行っている。 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の ^1H 核については T_{N1} 以上の常磁性相では大きなエコー信号とFID信号が観測されるが、 $T_{N2} < T < T_{N1}$ の中間相では温度低下とともに信号は急速に小さくなり、 T_{N2} でエコー信号は消失してしまう。エコー信号は約20 K以下で再び現れ、温度低下とともに増大する。FID信号もほぼ同様の温度変化が見られた。磁場掃引により測定したNMRスペクトルは常磁性相においては7 Oeと非常に狭いのに対し、低温相の1.8 Kにおいては310 Oeと広がり、秩序化が起きていることを示している。

核磁化の緩和は、常磁性相と中間相においては普通の指数関数的な緩和

$$M(t) = M(0) [1 - \exp\{-t/T_1\}] \quad (1)$$

が観測されたが、低温相においては非指数関数的な緩和が観測され、その時間変化は、 $M(t)$ の大きさ2桁にわたって

$$M(t) = M(0) [1 - \exp\{-t/T_1^{0.4}\}] \quad (2)$$

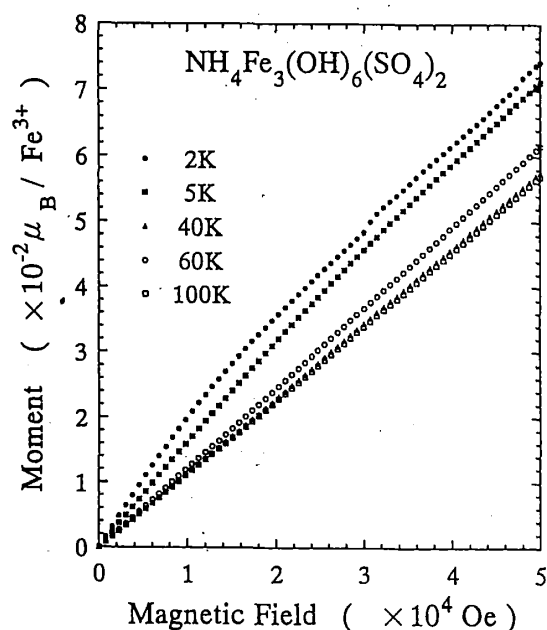


図3 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の磁化曲線

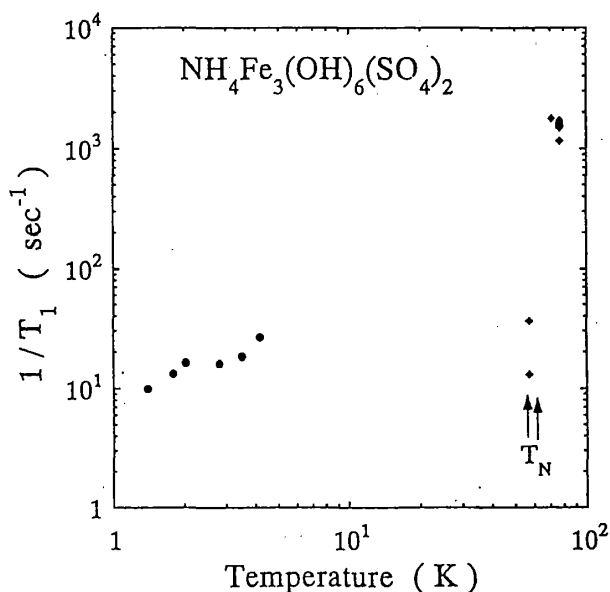


図4 スピン格子緩和時間 T_1 の温度変化。常磁性相と中間相の T_1 は(1)式から、低温相の T_1 は(2)式から求めたものである。

で良くフィットする事ができた。これらの式にフィットして求めた緩和時間の温度変化を図4に示した。常磁性相と中間相で緩和率に大きなとびが見られ、低温相においては緩和率は低温においてもあまり小さくならないのが特徴的である。 $\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ のNa核の緩和率に関してもほぼ同様の傾向が見られる。今後さらに、緩和時間 T_1 の温度依存性、磁場依存性、またスピン・スピン緩和時間 T_2 の測定を行う予定である。

理論的研究やモンテカルロシミュレーションによれば、二次元かごめ格子古典スピン反強磁性体の基底状態は多重に縮退しているが、熱的揺らぎにより「無秩序による秩序化」が起こり、絶対零度を臨界点として、平面的スピン配列が生じるであろうと予想されている。また零モードの存在や $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ スピン配列でのドメイン壁の運動等、興味深い物性が指摘されている。^{9), 10)} $\text{RFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ においては約60Kでおそらく面間相互作用により秩序化が起きていると考えられる。今後さらに、逐次相転移の特徴、各相のスピン構造や揺らぎ等、両物質を比較しつつ実験的研究を進める予定である。

本研究は、大学院生の西山昌秀君、田中信行君、助手の小山田明氏、京大化研の高野幹夫教授との共同研究であり、感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) D. S. Greywall and P. A. Busch ; Phys. Rev. Lett. **62**, 1868 (1989).
- 2) V. Elser ; Phys. Rev. Lett. **62**, 2405 (1989).
- 3) A. P. Ramirez, G. P. Espinosa, and A. S. Cooper ; Phys. Rev. Lett. **64**, 2070 (1990).
- 4) C. Broholm, G. Aeppli, G. P. Espinosa, and A. S. Cooper ; Phys. Rev. Lett. **65**, 3173 (1989).
- 5) M. Takano, T. Shinjo and T. Takada ; J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 1049 (1971).
- 6) M. G. Townsend, G. Longworth, and E. Roudaut ; Phys. Rev. **B33**, 4919 (1986).
- 7) A. P. Ramirez, C. Broholm, S. H. Lee, M. F. Collins, L. Heller, C. Kloc and E. Bucher ; J. Appl. Phys. **73**, 5658 (1993).
- 8) T. Takagi and M. Mekata ; J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 3943 (1993).
- 9) A. B. Harris, C. Kallin and A. J. Berlinsky ; Phys. Rev. **B45**, 2899 (1992).
- 10) J. N. Reimers and A. J. Berlinsky ; Phys. Rev. **B48**, 9539 (1993).