

かごめ格子反強磁性体 Cr ジャロサイトの磁性と NMR

京都大学大学院人間・環境学研究科

森本 多磨喜, 前川 覚

1. はじめに

かごめ格子反強磁性体は幾何学的フラストレーションを持つ代表的な系であり、ジャロサイト化合物はかごめ格子反強磁性体の数少ないモデル物質の 1 つである。Cr ジャロサイト $\text{ACr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ 、 $[\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4]$ (ACr-J と略記する) は、自然界に存在する Fe ジャロサイト (Fe-J) と同じ結晶構造をもつ人工化合物で、 $S=3/2$ の Cr^{3+} が、かごめ格子を形成している。かごめ格子面間には、A 原子 (基) 及び SO_4^{2-} 基が挟まれるため相互作用の経路が長くなり、面間の相互作用は非常に弱く、二次元性が良いと考えられている。これまでに KCr-J の試料が作成され [1]、ワイス温度が -67.5K の反強磁性体であり [2]、 μSR の結果から 25mK でもまだ大きな揺らぎが存在すること [3] や、中性子回折から 1.8K 以下で長距離秩序が存在すること [4] などが報告されている。我々も主に KCr-J の試料について研究を行ってきたが、秩序化の有無に試料依存性があるなど不可解な結果が得られている。我々は、新たに $\text{A} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ の Cr-J 合成に成功し、これらの粉末試料を用いて実験を行っている。

なお、Fe-J については、本研究会で前川覚が詳しい報告を行っている。

2. 磁化測定

すべてのサンプルについて SQUID による磁化の測定を行った。外部磁場 500Oe 中で測定した 5 種類の Cr-J の逆帯磁率の温度依存性を図 1 に示した。高温域では、どの試料でもワイス温度が負の反強磁性体の典型的な直線に見えるが、厳密には直線ではなく、約 150K 以下で温度の低下とともにキュリーワイス則の直線から上にずれている。

高温域における帯磁率の振舞いは、Harris ら [5] によるかごめ格子ハイゼンベルグ型反強磁性体におけるキュムラント展開を用いた帯磁率の計算結果とよく一致する。最近接相互作用のみを取り入れた等方的なハイゼンベルグモデルを仮定し、ハミルトニアン

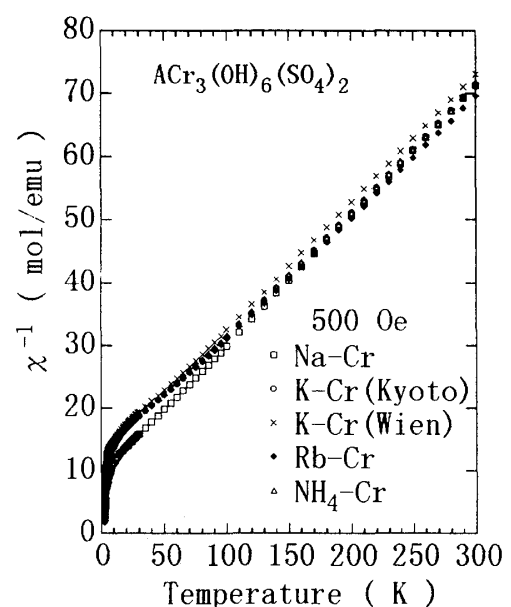


図 1 逆帯磁率の温度依存性

$$H = 2J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i$$

からキュムラント展開を用いて帯磁率 $\chi(0)$ を $2JS(S+1)/3T$ の 8 次の項まで展開した式が求められている。

$$\chi_0(T) = \frac{C}{T} \times \sum_r \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_r \rangle = \frac{C}{T} \times \sum_{m=0}^8 a_m y^m$$

$$y = \frac{J}{3T}, \quad J = 2JS(S+1), \quad C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k}$$

さらに Padé 近似を用いて低温域へ計算値を延長することができる。図 2 は、 $\text{RbCr}_3\text{-J}$ の帯磁率の実験値と Padé 近似の計算曲線を比較したものである。実験値は、150K 以下でキュリーワイス則から外れるが、広い温度域で、計算曲線とよく一致している。この比較から有効ボーア磁子数 $3.7\mu_B$ 、相互作用定数 $J=5.1\text{K}$ 、ワイス温度 -51K と求まった。

かごめ格子のモデル物質である Fe-J や $\text{SrCr}_8\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ では J が大きいため、測定温度域 300K 以下の帯磁率はすでにキュリーワイス則からはずれているにもかかわらず、キュリーワイス則で解析が行われていた。 Cr-J は J が小さいため、キュリーワイス則が成立する高温域からキュリーワイス則をはずれる低温域まで観測できた初めての例であり、理論が検証された。

他の Cr-J についても同様の解析を行い、相互作用定数 J 、有効ボーア磁子数、ワイス温度を求めた。有効ボーア磁子数は $3.6\sim 3.7\mu_B$ 程度で、 $S=3/2$ の場合の計算値である $3.87\mu_B$ にほぼ近い値となっている。また、 J は約 5K で、 Fe-J の 23K に比べて 1/5 程度であり、ワイス温度は約 -50K で Fe-J より 1 桁小さい。

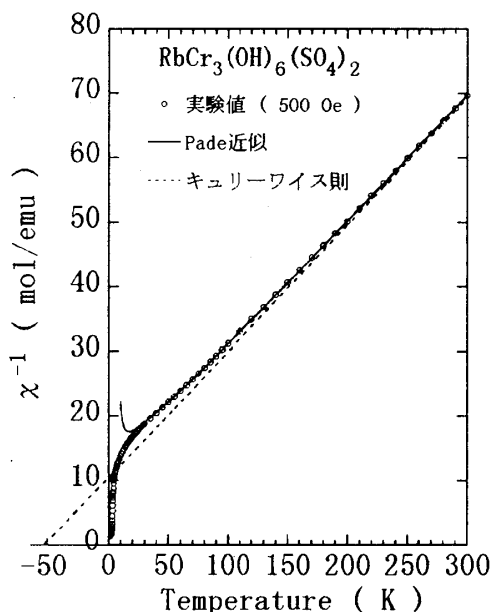


図 2 帯磁率の実験値と計算曲線の比較

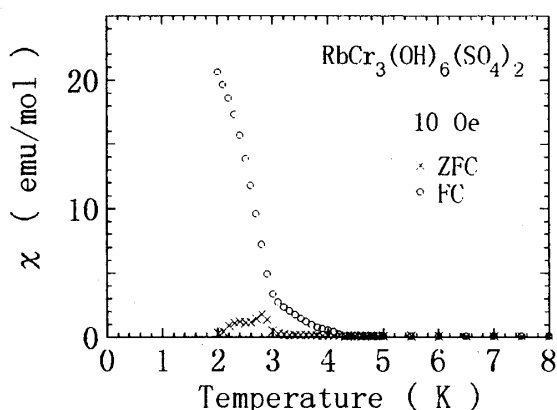


図 3 $\text{RbCr}_3\text{-J}$ の帯磁率

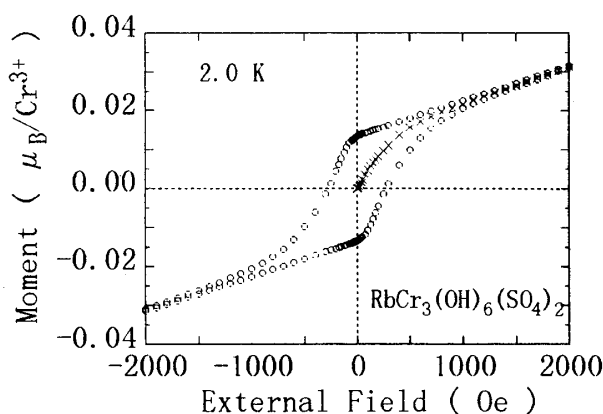


図 4 $\text{RbCr}_3\text{-J}$ の磁化曲線

一方、図3はRbCr-Jの低温における帯磁率の温度変化であるが、3Kで強磁性的な磁化の増大がみられ、また磁場中冷却(FC)と零磁場冷却(ZFC)で大きく異なる。この異常を調べるために2.0Kで磁化曲線を測定したところ、図4に見られるように-1kOeから1kOeの間で小さな磁気履歴ループが得られ、反強磁性体であるにもかかわらず小さな強磁性成分が存在することがわかった。

3. NMR

KCr-Jの ^1H 核及びRbCr-Jの ^1H 核と ^{87}Rb 核についてNMRの実験を行った。

図5(a),(b)にRbCr-Jの150Kと2.1Kの ^1H -NMRスペクトルを示した。NMRスペクトルも3K以下で大きく変化する。150Kにおけるスペクトルは、半値半幅25 Oeの細いピークであるが、2.1Kでは自由な ^1H 核の共鳴磁場を中心とするシャープなピークと半値半幅1kOe程度のプロードなピークと更に高磁場側にもう一つのピークが重なったような形へと変化している。プロードピークの半値半幅は、帯磁率で異常が見られた3Kを境に急激に増大し、 ^1H 核位置に内部磁場が形成されていることを示しており、転移点以下で Cr^{3+} 磁気モーメントの秩序化が起きていることがわかる。 ^1H 核のスピン格子緩和率 $1/T_1$ は、高温域においては温度依存性が極めて弱いですが、転移点以下では、急激な減少が観測された。低温域での $1/T_1$ の測定は、プロードピークで行った。

核スピン $I=3/2$ の ^{87}Rb 核のスペクトルは、常磁性相では図6(a)に示す様に四重極相互作用による左右対称の典型的な粉末パターンが観測されたが、転移点以下では図6(b)に示す様に非対称になる。低磁場側のサテライトと中心の信号の強度比には変化が見られるが、低磁場側のサテライトの位置に変化は観測されない。

4. 議論

中性子回折の結果[6]から低温相で Cr^{3+} の磁気モ

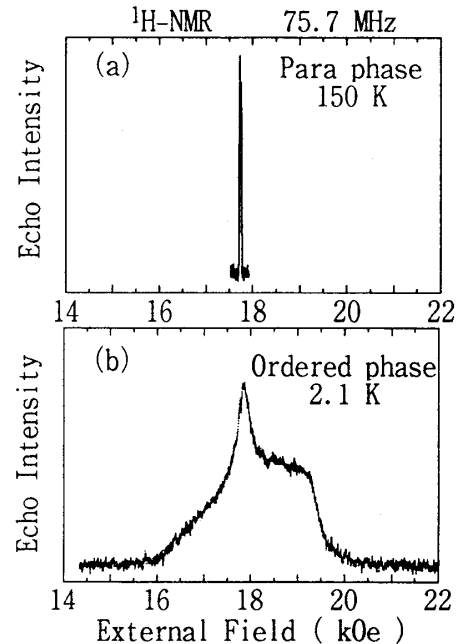


図5 RbCr-Jの ^1H -NMRスペクトル

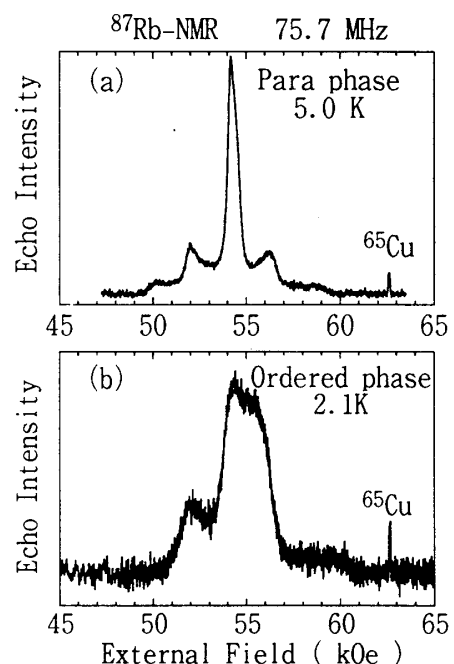


図6 RbCr-Jの ^{87}Rb -NMRスペクトル

ーメントは、c 面内 120° 構造をとり、結晶の対称性からカイラリティーは+1 であると考えられる。 Cr^{3+} は、OH基の4つの酸素と SO_4^{2-} 基の2つの酸素による正八面体に囲まれているが、この酸素八面体は少し歪んでいて、主軸がc軸からやや傾いている。そのために生じる異方性により 120° スピン配列が傘型にかごめ面からわずかに浮き上がり、弱強磁性成分が生じていると考えられる。Cr-J では磁気単位胞と結晶学的単位胞が等しく、傘型構造は隣り合うかごめ面で同方向を向き、巨視的な自発磁化が観測される。一方、Fe-J では磁気単位胞はc軸方向に結晶学的単位胞の2倍の大きさとなっており、隣り合うかごめ面で傘型構造が反対向きになり、各面でのネットモーメントがキャンセルして、自発磁化は観測されない。

中性子回折からも NMR からも低温で長距離秩序が観測された。Fe-J の秩序相のスペクトルは典型的な反強磁性粉末パターンを示し、秩序相ではスピンの基本三角形の重心方向または反対方向を向く 120° スピン配列をしている [7] が、Cr-J の秩序相のスペクトルは構造を持っている。中性子回折からも時間的または空間的なスピン分布の存在が示唆されている。また、Cr-J の転移温度に試料依存性がみられ、Cr-J の転移および秩序相における 120° スピン配列は Fe-J とは大きく異なっているようである。原子欠損による部分的なフラストレーションの解消や 120° スピン構造のc軸周りの回転を伴う磁気ドメインの分布、また、スピンの大きさの違いによる効果等の可能性が考えられる。

この研究は、京大人間・環境学研究科の西山昌秀氏、日本原子力研究所関西研究所の稲見俊哉博士、京大理学研究科の堀勉氏、京大総合人間学部の故岡与志男教授との共同研究である。

[References]

- [1] C. L. Lengauer, G. Giester, and E. Irran, Powder Diffraction 9, 265 (1994).
- [2] M. G. Townsend, G. Longworth, and E. Roudaut, Phys. Rev. B 33, 4919 (1986).
- [3] A. Keren, K. Kojima, L. P. Le, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. J. Uemura, M. Takano, H. Dabkowska, and M. J. P. Gingras, Phys. Rev. B 53, 6451 (1996).
- [4] S. -H. Lee, C. Broholm, M. F. Collins, L. Heller, A. P. Ramirez, C. Kloc, E. Bucher, R. W. Erwin, and N. Laceyvic, Phys. Rev. B 56, 8091 (1997).
- [5] A. B. Harris, C. Kallin and A. J. Berlinsky, Phys. Rev. B 45, 2899 (1992).
- [6] T. Inami, T. Morimoto, M. Nishiyama, S. Maegawa, and Y. Oka, to be published.
- [7] M. Nishiyama, T. Morimoto, S. Maegawa, T. Inami, and Y. Oka, Canadian J. Phys., in press.