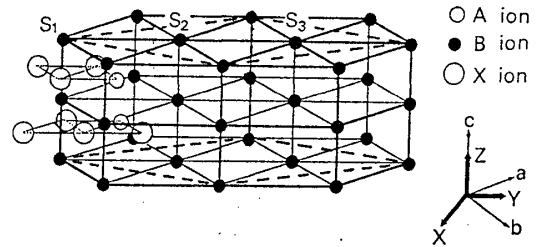


ABX₃ 型化合物における逐次相転移

福井大 工 日 片 守

ABX₃ の組成をもつ化合物は立方晶の Perovskite 構造以外に六方晶 CsNiCl₃ 構造をもつ化合物が立方晶のものとはほぼ同数知られている。CsNiCl₃ 構造では図1に示すようにBイオンは扁平な単純六方格子となり、Bイオンが磁気モーメントをもつ場合擬一次元格子磁性体となる。この格子で一次元磁気鎖はc面上に二次元三角格子の配列をとる。鎖間相互作用が反強磁性的であると、相互作用の相殺、すなわちフラストレーションが起る。その結果、鎖間の結合が弱くなり、CsNiCl₃ 型磁性体は磁気モーメントの密度が高いために比較的に一次元性を示す。これらの化合物の磁性は、何知¹⁾かその一次元性や磁化率の測定から明らかなにして以来多数の研究がなされてきた。イオンの組合せにより、イジングスピニ系、XYスピニ系、ハイゼンベルグスピニ系として近似できるモデル化合物、また磁気鎖が強磁性的のものや反強磁性的のもの等、これらの化合物群には多様な磁性体が見出されている。

図1 CsNiCl₃ 構造における磁気格子

鎖内の一次元短距離秩序が進んだ系をさらに低温にすると鎖間相互作用のために三次元秩序状態に相転移する。Fe化合物、Co化合物、Ni化合物の中には T_c 以上の温度で相転移を起すものがある。このような逐次相転移は一般に複数の相互作用の競合に由来する。六方晶ABX₃化合物で知られている競合には三角配列した鎖間相互作用(例CsCoCl₃²⁾、CsNiCl₃³⁾)の他に結晶場と鎖内相互作用(例CsFeCl₃⁴⁾)、双極子相互作用と鎖間相互作用(例RbFeCl₃⁵⁾)があり、歪んだ結晶構造をもつCsCuCl₃ではDzyaloshinsky-Moriya相互作用と鎖内相互作用が競合する。⁶⁾競合の結果、転移の低下、逐次相転移、非直線磁気構造、スピニ短縮、弱い臨界分散等の現象が起るが、以下でとりあげる系ではいづれも観測されている。ここでは反強磁性三角格子の問題と関連する鎖間相互作用の競合に話を限る。反強磁性三角格子では競合は対等な意味でフラストレーションである。

反強磁性三角格子の基底状態は古くから理論家の興味をひき、数多くの計算がなされてきた。最もフラストレーションの効果が大きいイジングスピニ三角格子は一次元格子の場合と同様にOKまで長距離秩序を示さない。基底状態は $\sim 2^{0.49N}$ 程度の非常に大きい縮退度をもつ。従って残留エントロピーも大きい。⁷⁾しかし、強磁性的な第2近接相互作用をとり入れると有限温度で長距離秩序状態となり、基底状態では図2に示したような三つの副格子に分かれる。XYスピニ系、ハイゼンベルグスピニ系の場合、互いに120°をなす三つの副格子からなる三角配置が最も低いエネルギーをもつが、Anderson⁸⁾が指摘したように、量子効果による共鳴厚子価結合を考慮すると、スピニ液体ともいえる構造をとった方が工

エネルギーが低い。この量子効果は長い磁気鎖が三角格子を成す六方晶 ABX_3 型化合物の場合にはほとんど効かないので、以下古典的描像で話を進める。交換相互作用より、双極子相互作用が支配的な場合は二副格子の基底状態が安定となる。

三角格子における基底状態の秩序や温度の上昇とともにどのようにくづれていくかは相転移の問題として興味深い。イジングスピン系下は条件によっては二つの転移点があり、副格子の一つが無秩序な部分無秩序相を経て常磁性状態になることが分子場近似によって示された。⁹⁾その後計算機実験で、二の部分無秩序相は秩序変数が空間的にゆるやかに変る Kosterlitz-Thouless 相で、高温側の転移が非常に弱いことが明らか

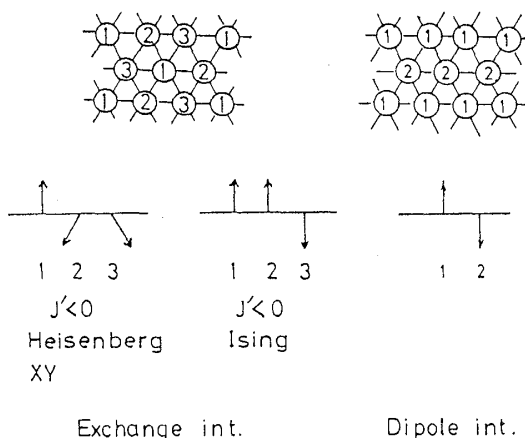


図2 古典スピンの三角格子の基底状態

になつた。¹⁰⁾ハイゼンベルグスピンとイジングスピンの中間のスピンをもつ系についても逐次相転移が起ることを計算機実験¹¹⁾と分子場近似¹²⁾によって示されている。これらの理論が予言する具体的なスピン構造は多様である外、いづれにせよ $1/3$ 程度の自由度について無秩序化することによりおこなうエネルギー損失でエントロピーを高くし、相を安定化している点は共通している。縮退度の高いフラストレーション系下の特徴である。

磁気鎖内の短距離秩序が発達した低温下起る六方晶 ABX_3 型化合物の磁気転移はこのような反強磁性三角格子の転移の性格を強く反映している。単純六方格子磁性体からいりりした逐次相転移をすることは計算機実験下も確かめられている。¹³⁾表1は現在知られている六方晶 ABX_3 化合物の逐次相転移である。Co塩の低温側の転移点 T_N 以外のすべての転移点で小さいながらも比熱の異常が観測されている。

交換相互作用の弱いFe塩は $CsFeCl_3$ のように基底一重項状態となって零磁場下は秩序化しない。スピンを生ずる $RbFeCl_3$ は、0Kで長距離秩序状態となるが、磁気鎖が反強磁性であるため鎖内の双極子相互作用が

強く、交換相互作用との競合で二つの転移点をもつ⁴⁾これらの相転移については斯波と鈴木により明解に理論づけられた。⁵⁾一方、反強磁性鎖の $RbFeBr_3$ の場合には交換相互作用の競合だけとなり、他の反強磁性鎖の場合と同様に二つ転移点が観測され、松原により分子場近似で解釈された¹⁴⁾ $RbFeBr_3$ で興味深いのは、120Kでフラストレーションが部分的に解放されるような構造相転移があることであるが、磁気相転移との関連はまた今後明らか

表1. 六方晶 ABX_3 型化合物の逐次相転移

対称性	鎖内配列	化合物	転移温度
ハイゼンベルグスピン	反強磁性	$CsNiCl_3$	4.27K, 4.83K
	反強磁性	$CsNiBr_3$	11.75K, 14.25K
	反強磁性	$RbNiBr_3$	21.47K, 23.50K
XYスピン	強磁性	$RbFeCl_3$	1.95K, 2.32K, 2.55K
	反強磁性	$RbFeBr_3$	2.00K, 5.61K
イジングスピン	反強磁性	$CsCoCl_3$	9.2K, 21.5K
	反強磁性	$CsCoBr_3$	14.0K, 28.3K

かになっていない。

CsNiCl_3 は c 軸を容易軸とするイジング性をわづかに含むハイゼンベルグスピン系で、基底状態はフラストレーションによりスピン回転面が (100) 面となる三角構造であることが分っている。 CsNiCl_3 における二つの転移点をもつことは ^{133}Cs の NMR 測定により、はじめに見出された。 $^{15)}$ Ni の磁気モーメントの c 面内成分に由来する信号が、c 軸成分に由来する信号より 0.5 K 低い温度で消える。当時転移点での二つの比熱のピークに悩んでいた我々もすぐにこの NMR の解釈にとびついた。 $^{16)}$ これらの実験事実と整合する高温相のスピン構造についてはいくつかのモデルが提出されている。すなわち、c 面内成分の無秩序状態、一つの副格子が無秩序になった直線型構造、スピン回転面が (110) 面の三角構造等である。その後の実験によっても高温相の磁気構造の決着はまだついていない。

図3は最近測定した CsNiCl_3 の磁場中比熱である。 $^{17)}$ 比熱の異常から決定した磁気相図は図4のように磁化率から決めた相図 $^{18)}$ と一致する。c 軸に平行な磁場中では高温相は釣り鐘型にゆがみ、20 K G までしか安定でないのに、c 面内の磁場では高温相の安定領域は狭くなっていない。

図5は CsNiCl_3 の二つの転移点において光複屈折の異常を見出している。 $^{19)}$ これは高温相において c 面内の秩序成分があることを意味し、直線型磁気構造では説明できない。一方、最近我々が中性子偏極解析から得た結論はスピンの c 軸からの傾き角は低温下の 60° から T_{N2} に向って小さくなっていくが、高温相になっても 0° にならず 18° ほどとどまるといふことである。 $^{20)}$ これは、細代等 $^{21)}$ による Q バンド ESR の共鳴周波数は図5に示すように T_{N1} で全く異常がなく、 T_{N2} に向って発散する傾向にある。図6に示した鉄巾も全く同じ温度変化をする。これらの事実は NMR の時間スケールで見ると、高温相は T_{N1} 以上の短距離秩序状態と変らず、 T_{N2} ではじめて大

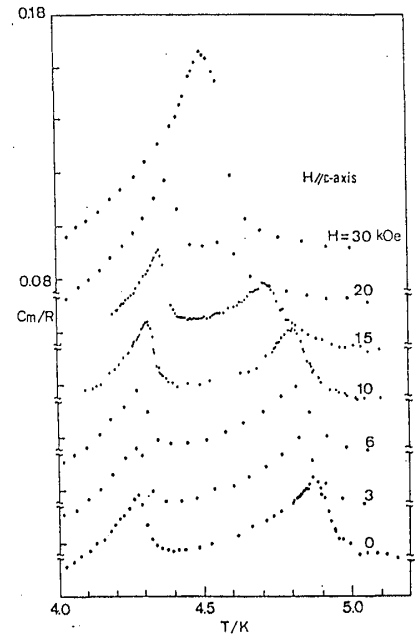


図3 CsNiCl_3 の磁場中比熱

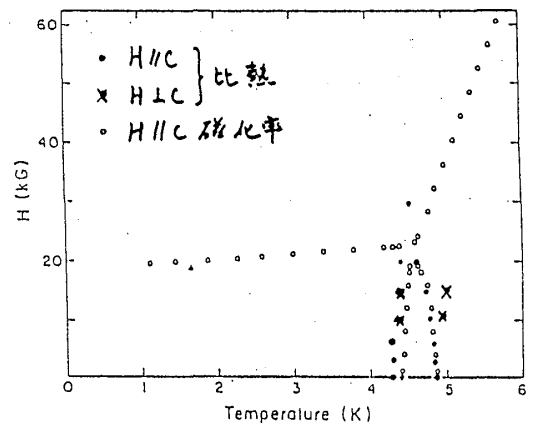


図4 CsNiCl_3 の磁気相図

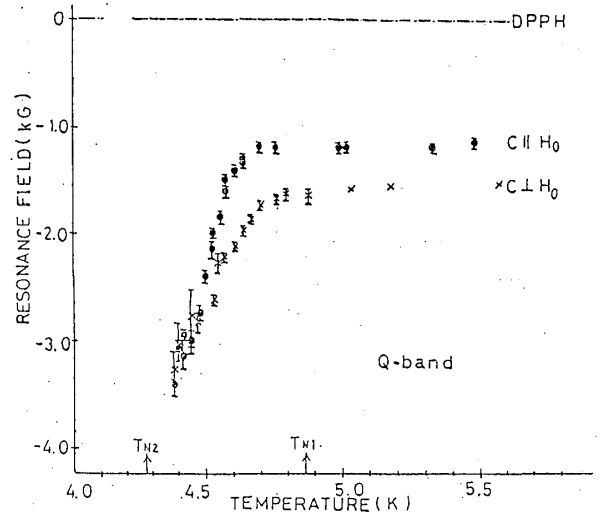


図5 CsNiCl_3 の ESR の共鳴磁場

てな変化があることを意味し、高温相が常磁性状態と同じような動的状態にあることを示唆している。

また結論で述べるような段階ではないが、これらの事実を総合的に眺めてみると、 CsNiCl_3 の高温相ではスピンの c 面内成分が動いていて、 T_{N2} でそれが止まると考えられる。c 面内成分の運動は c 軸から傾いたスピンの位相を揃えた回転のようなものかも知れないし、以下で述べる CsCoCl_3 で観測された磁壁ソリトンが関係しているのかも知れない。いずれにせよ、このような動的なモデルに立つと、測

定手段の特性時間によつてスピンの c 面内成分が見えたり見えなかりたりすること加理解できる。

イジングスピン系では、フラストレーションの効果も強く現れる。イジングスピン系として近似できる CsCoCl_3 において中性子弾性散乱強度の温度変化に異常が見出され、フラストレーションによつて生じた部分無秩序相と解釈された²⁾。しかしその後のいろいろな研究から高温相が反強磁性三角格子の分子場近似で得られるような単純なものではないことが分つてきた。とはいふものの、高温相が部分的に無秩序な成分を含んだエントロピーの高い状態にあり、 T_{N2} 以下で急激に秩序化が起ることは確かである。

CsCoCl_3 からの中性子散乱を T_{N1} 附近の低温で測定すると、鎖内の短距離秩序のために散乱 c 面内の非常に薄い円板になっているのがみられる。²²⁾ この円板の中での強度の温度変化を図 7 に示す。 T_{N1} 以下で斜線を示した Bragg 反射が (201) に現れるが、スピン系のもつ無秩序が反映してかなり強い散漫散乱が残る。この散漫散乱は T_{N2} 以下で急速に衰えるものの、4.5 K でもなおかなりの強度を保っている。また、円板の厚みは T_{N2} に向つて徐々に薄くなる。一方単純なモデルでは見えないはずの (301) 反射が高温相でも観測される。これらの結果は、高温相の磁気構造が磁壁の多い部分無秩序相であると考えたと納得できる。フラストレーション系

では縮退が大きく、エネルギー損失なしに多磁区構造が作れる²³⁾。

長い磁気鎖が相転移においてどうして三角格子の性質を示すことが出来るのだろうか。

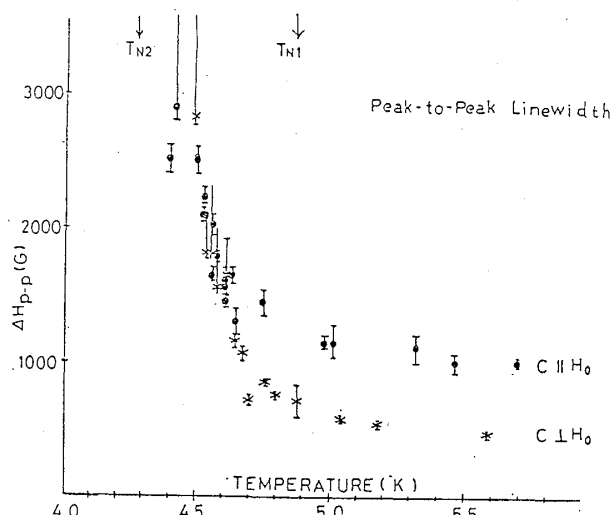


図6 CsNiCl_3 の ESR の線中

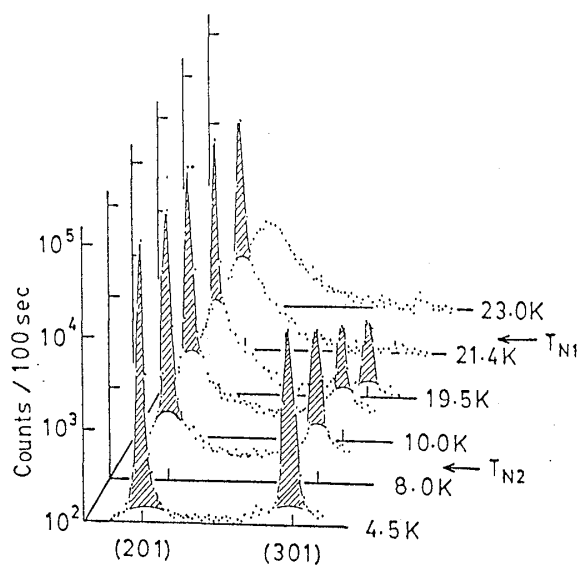


図7 CsCoCl_3 の中性子の (h0l) 反射

反強磁性イジングスピン鎖の第一励起状態は磁壁ソリトンである。磁壁ソリトンが伝播すると鎖のスピン方向が逆転する。磁気鎖内を動き廻る壁ソリトンがスピン系の熱平衡を保ち、三角格子に配列したそれぞれの磁気鎖がまたかとも一個のスピンのように振舞う材料となっていると考えられる。常磁性状態の CsCoCl_3 ²⁴⁾と CsCoBr_3 ²⁵⁾で磁壁ソリトンが中性子回折により観測されているが、足立²⁶⁾は秩序状態においても図8のようなソリトンのESR信号を見出している。この信号がソリトンに由来するものであることは、強度の温度変化、共鳴周波数の角度変化、線形等が斯波の理論²⁷⁾と比較することにより確認された。

ここで注目すべきことは、秩序状態においてもソリトンが伝播していることで、フラストレーションのため周囲に束縛されない磁気鎖が存在するおかげである。しかし、もう少し詳しく見てみると、ソリトンのESR線中は温度の低下とともに急速に狭くなったが、 T_{N2} 以下で一定値となることが分る。 T_{N2} 以上の線中の温度変化はソリトンの寿命による拡散として解析できるので、線中の温度変化は T_{N2} 以下の温度では磁壁が凍結されて動かなくなることと示している。²⁸⁾ このことは試料中に含まれる 10^4 程度のMn不純物のESR信号の温度変化からも分る。すなわち、内部磁場を受けないMnは励起状態でしか存在しないので、強度の温度変化は、 $T^{-1} \exp(-\Delta E/kT)$ に比例するはずである。観測値は T_{N2} 以下ではこの関係によく従うが、 T_{N2} 以上では予測より急速に早く信号強度が弱くなる。このことは T_{N2} 以上ではソリトンが運動することによって内部磁場が変化するという考え方で理解できる。

CsCoCl_3 中の ^{133}Cs のNMRの T_1 は T_{N1} では異常を示さないが、 T_{N2} において鋭い極大をもつ。²⁹⁾ 一般に T_{N2} での熱力学量の発散は非常に弱く、比熱の異常やはつきりした中性子の臨界散乱が観測されないので、 T_{N2} が相転移点であると言い切れない所があるが、NMRの T_1 のこの挙動をみれば限り弱いなかたしも二次相転移であるといえてよい。 T_1 の温度変化は図10に示したように T_{N2} 以上ではソリトンから期待されるものによく一致するが、 T_{N2} 以下ではむしろ2マグノン過程から期待される温度変化がみられる。この事実も T_{N2}

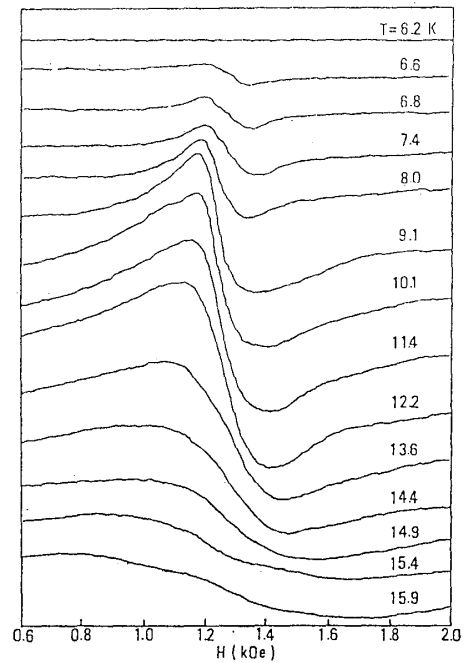


図8 CsCoCl_3 で観測された磁壁ソリトンのESR

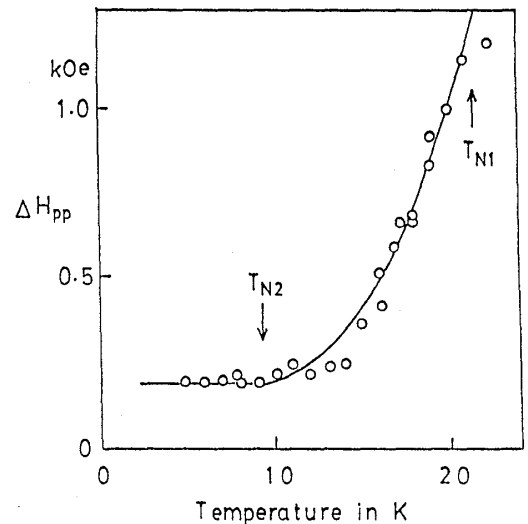


図9 CsCoCl_3 の磁壁ソリトンのESR線中

かソリトンの凍結する温度であるという上述の議論を支持する。

図10で与えた T_1 は高周波磁場を切った直後の磁化回復時定数であるが、核の磁化に比例する信号の強度はそれか熱平衡に達するまで変化し続ける。 T_{N2} 以上では数秒で強度が一定値に落ち着くのに、 T_{N2} 以下では数秒後から数時間以上にわたって時間に対して対数的な変化を続け、核スピンの熱平衡がこれほど長時間を必要とするとは考えられないので、 T_{N2} 以下ではパルス磁場によって乱された電子スピン系の緩和が非常に長いことを反映していると考えるのが自然である。強かな緩和過程としてのソリトンが凍結された時、このような現象があらても不思議ではない。

図11は(0.9, 0.9, 1)面からの磁気反射の温度変化を示している。³⁰⁾ ソリトンから期待される実験で示した温度変化は8.5K以下では全く合合わなく、非弾性散乱の実験でも T_{N2} 近は自由なソリトンからの散乱が観測できるが、 T_{N2} 以下では挙動が変化する。以上のように T_{N2} 以下でソリトンが動けなくなるといことはかなり確実であるが、どのような機構で凍結が起るかまだよく分っていない。一つの可能性として、ハイゼンベルグスピン系でみられるような非直線構造への転移が考えられる。c軸に平行な磁化率が0Kでも有限であること等を考えると一見もっともなモデルであるが、中性子偏極解析法でスピンの傾きは低溫でも1.5°以内ということが分り、²⁰⁾否定された。

フラストレーション系の相転移に対する不純物の効果をみるためにCsCoCl₃中のCoをMgやZnで置換した試料を作り中性子回折と磁化率の測定を行った。³¹⁾ 図13は転移温度の濃度依存性で、我々の実験以外に、NMRによる測定値³²⁾も与えた。注目すべきことは、わずか0.3%の非磁性イオンによって T_{N2} が完全に消失することである。この現象は松原³³⁾が指摘したように周期的な磁気構造が不純物によって不規則にピン止め、静的には高温相とも低溫相とも区別がつかない多磁区構造となると解釈できる。中性子の(101)反射強度が非磁性イオンの濃度とともに急速に減り、図13にみられるように、温度の低下とともにわづかに移しなすことも、周期的磁気構造に対する非磁性イオンのピン止め効果の競合として理解できる。中性子弾性散乱強度の温度変化がこれまで微妙に異なっていたのも、不純物に敏感な磁気構造の特異性によると考えられる。

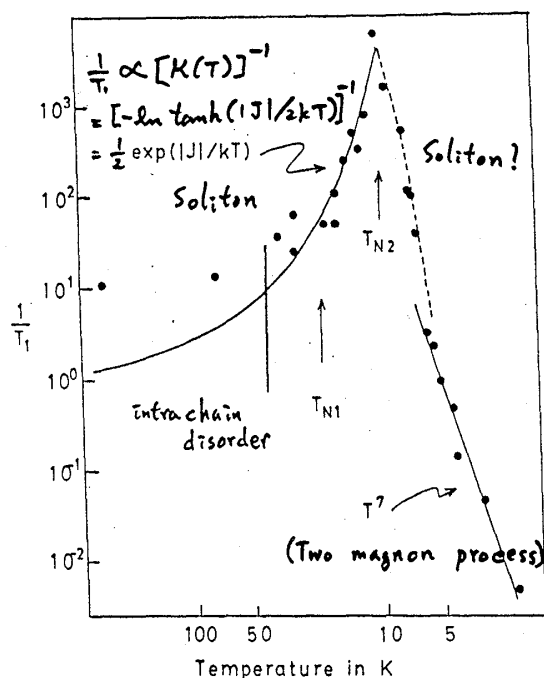


図10 CsCoCl₃中の¹³³CsのNMRの T_1

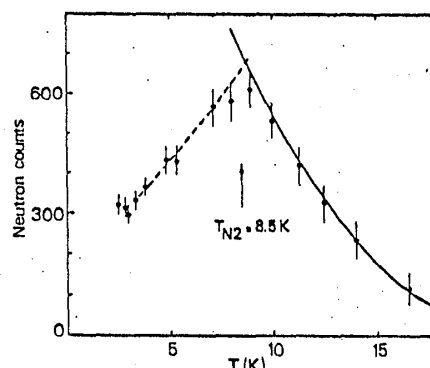


図11 CsCoCl₃における(0.9, 0.9, 1)面からの中性子磁気反射

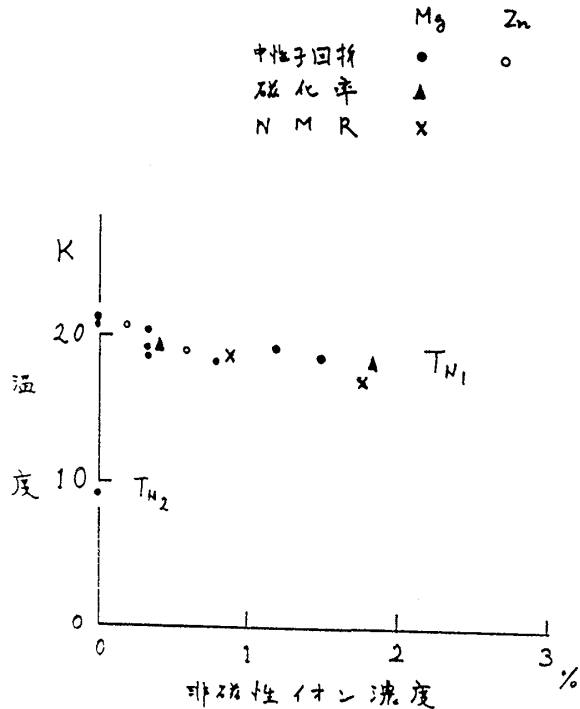


図12 $\text{CsCo}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_3$ の転移温度

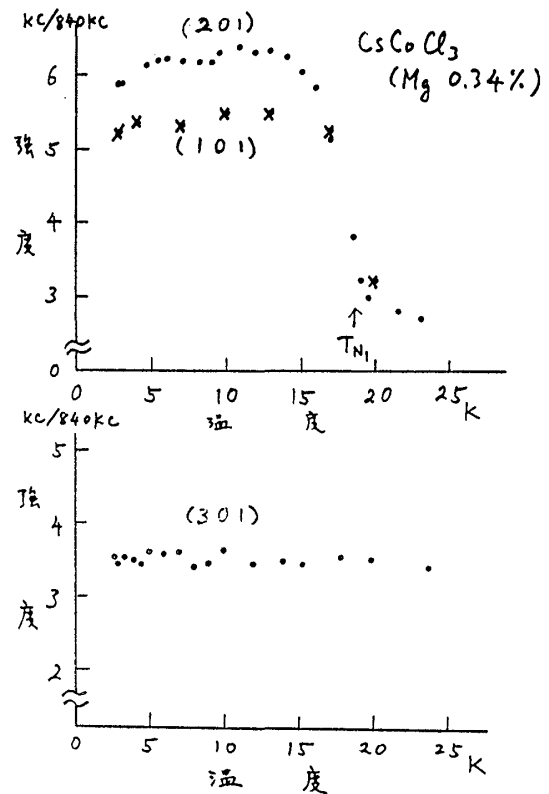


図13 $\text{CsCo}_{0.9966}\text{Mg}_{0.0034}$ の中性子散乱の積分強度

非磁性イオンとして Mg^{++} を含む CsCoCl_3 の磁化率を 5 kOe の磁場で測定した結果を図14に示す。非磁性イオンによって切断された磁気鎖の断片の中で奇数個のスピンをもつ断片は反強磁性スピン相間が充分長い温度領域では一個の常磁性スピンのように振舞う。この常磁性断片のために非磁性イオンを含む試料は CsCoCl_3 より大きい磁化率をもつ。これらの常磁性断片も T_{N1} 以下では磁気鎖間相互作用により反強磁性格子に組み込まれるが、フラストレーションにより周囲から分子場を受けない鎖上の奇数スピン断片はそのまま常磁性として残る。自由スピン数の変化に対応して磁化率の温度曲線には T_{N1} で折れ曲がる。 T_{N2} でも同様の折れ曲がりが見られるが、これはかきこわしい異常は見当らない。このことは非磁性イオンにより T_{N2} が消失するという中性子回折の結果と一致する。 T_{N1} 以下の磁化率の増分は、Curie-Weiss 則で解析すると得られるスピン数は自由な鎖上の奇数スピンの断片の数とかなりよく一致する。

磁化率は Mg 濃度によらず 3 K 付近で急激に減少する。これは常磁性断片

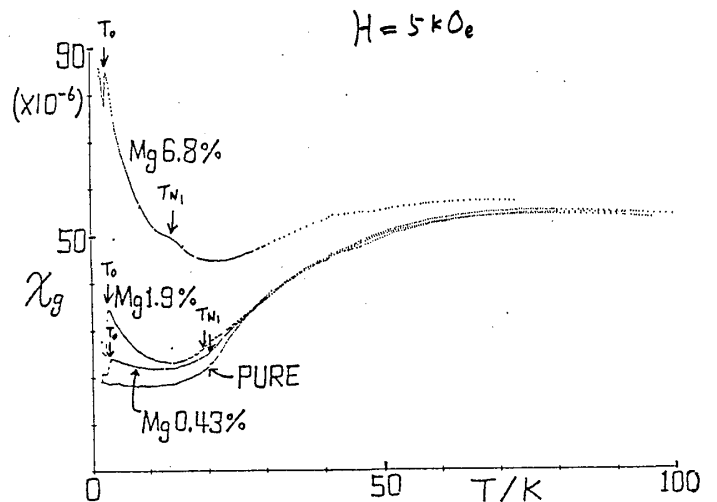


図14 $\text{CsCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ の磁化率

か π の温度で反強磁性格子に組込まれることを示している。 Mg 濃度依存しないことから、 π の凍結に因する相互作用は、常磁性断片に隣接する6本の磁鎖に存在する Mg 位置で起っているものと考えられる。すなわち隣接する鎖の Mg は相殺されていた相互作用を局部的に生み返す。断片一個につき隣接する Mg イオンは濃度による平均6個である。従って異常が起る温度が鎖間相互作用が0.5K位と推定される。これは鎖内相互作用の75Kと比べると約100分の1である。すべての温度において15%程度の磁化率が一定であることは、これらの相互作用の大きさを当然である。研究の初期の段階で、 π 次元三角格子との対応からかなり強い第一近接鎖間相互作用を仮定したが、奇数スピン断片が π のように低温まで常磁性的に振舞い、ソリトンが自由に運動することから、 π の下では第一近接相互作用はかなり小さいと考えられる。計算機実験の結果は³⁴⁾単純立方格子では第一近接鎖間相互作用がなくとも、c面の相互作用を考えれば同様の逐次転移が起ることを教えている。

$CsCoCl_3$ に⁵⁷Feを加えてメスバウアー効果を測定したが、高温相と低温相では内部磁場が3倍も異なるという常識に反する結果を得た。動的な効果も含め今後の問題である。

六方晶 ABX_3 化合物は三角格子下ではないが、その逐次相転移にはフラストレーションの効果が顕著である。フラストレーションのために磁気構造の縮退が高く、縮退した構造間の転移が容易なので、秩序状態も無秩序な要素と動的な性格をもつ。非磁性イオンによる著しい効果は、フラストレーション系の相転移が微妙なバランスの上に成立っていることを明らかに示している。

これらの事の特に動的な性格についてはまだ我々は限られた知識しかもっていない。例えば $CsCoCl_3$ の副格子転換やソリトンの運動が止まる機構、非磁性イオンによる周期的磁気構造の乱れ、0Kにおける有限の α 値分、ていない事は多い。六方晶 ABX_3 構造のような完全格子でのスピンの挙動がスピントラスと似ていることが次第に明らかになりつつあることは大変興味深い。これらの問題の糸口をつかむために、我々は現在メスバウアー効果と高周波磁化率の測定を進めている。前者は局所的情報を後者は動的情報を与える。

以上の実験は京大化学の細代芳民、菊地彦光、飯塚貴弘、原田富彦、沖田祐士、中島盤、京大原子エネルギー研の千尋明朗、神戸常盤短大の足立公夫の諸氏と行な、たものである。中性子回折実験では京大原子炉の阿知波紀郎、川野真治、東大物性研の平川金四郎、竹藤雄而、門脇広明の諸氏、メスバウアー効果下は京大化研の新庄輝也氏にお世話になった。これらの方々は勿論、研究に御協力頂いた方々、便宜を計、て頂いた方々、議論を通じ、て頂いた方々に厚くお礼を申上げる。

参 考 文 献

1. N.Achiwa: J.Phys. Soc. Jpn. 27 (1969) 561.
2. M.Mekata and K.Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 806.

3. M.Mekata, K.Adachi, H.Takaki and N.Achiwa: Proc. 12th Intern. Conf. Low Temp. Phys. (1970) 801.
4. T.Haseda, N.Wada, M.Hata and K.Amaya: Physica 108B (1981) 841.
5. H.Shiba: Solid State Commun. 41 (1982) 511.
N.Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 3199.
6. K Adachi, N.Achiwa and M.Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 545.
7. G.H.Wannier: Phys. Rev. 79 (1950) 357.
8. P.W.Anderson: Mat.Res. Bull. 8 (1973) 153.
9. M.Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 76.
10. H.Takayama, K.Matsumoto, H.Kawahara and K.Wada: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 2888.
11. S.Miyashita and H.Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 3385.
12. S.Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 227.
13. F.Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 2424.
14. K.Adachi, K.Takeda, F.Matsubara, M.Mekata and T.Haseda: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 2202.
15. R.H.Clark and W.G.Moulton: Phys. Rev. B5 (1972) 788.
16. K.Adachi and M.Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 34 (1973) 269.
17. 足立公太, 細代芳民, 目片守, 竹田和義, 長谷田泰一郎: 神戸常盤短大紀要 7 (1985) 151.
18. P.B.Johnson, J.A.Rayne and S.A.Friedberg: J. Applied Phys. 50 (1979) 1853.
19. H.Hyodo, K.Iio and K.Nagata: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) Suppl. 73.
20. 目片守, 細代芳民, 内脇広明, 平川金四郎, 伊藤雄而: 未発表
21. 飯塚貴弘 1986 年度京都大学理学部修士論文
22. M.Mekata, Y.Ajiro and K.Adachi: J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 1267.
23. F.Matsubara and S.Ikeda: Phys. Rev. 28 (1983) 4064.
24. K.Hirakawa and H.Yoshizawa: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 455.
25. S.E.Nagler, W.J.Buyers, R.L.Armstrong and B.Briat: Phys. Rev. B27 (1983) 1784.
26. K.Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3904.
27. H.Shiba and K.Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3278.
28. 菊池彦光 1985 年度京都大学理学部修士論文
29. 細代芳民, 津田明朗, 沖田祐士: 未発表
30. J.P.Boucher, L.P.Renault, J.Rossa-Mignod, Y.Henry, J.Bouillot and G.Stirling: Phys. Rev. B31 (1985) 3015.
31. 原乙富彦 1986 年度京都大学理学部修士論文
32. J.Ferre, J.P.Jamet, J.P.Renault and B.Briat: J. Phys. C 16 (1983) 1099.
33. F.Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 1677, 55 (1986) 622.
34. D.Blankstein, M.Ma, A.N.Berker, G.S.Grest and C.M.Soukoulis: Phys. Rev. B29 (1984) 5250.