

かごめ格子反強磁性体の秩序と揺らぎ

京都大学大学院人間・環境学研究科

前 川 覚

§1. はじめに

相互作用の競合によって生じるフラストレーションのうち、規則的周期格子におけるものは、格子が乱雑であることからくるスピングラス系のフラストレーションと区別して、幾何学的フラストレーションと呼ばれている。我々は以前より幾何学的フラストレーション系として三角格子反強磁性体とかごめ格子反強磁性体を取り上げ研究を行ってきた。三角格子は隣接する三角形が辺を共有し、最近接格子点数が 6 個であるのに対して、かごめ格子では隣接三角形は 1 頂点のみを共有し、最近接格子点数は 4 個と少ない。そのため、かごめ格子反強磁性体は周りからの束縛が小さく、基底状態は多重に縮退する。ハイゼンベルグ型かごめ格子反強磁性体の古典的基底状態は 120° スピン配列を取るが、隣り合う三角形上のスピンは互いにねじれの自由度が残るため、連続無限の縮退が存在し、有限温度で長距離秩序化しない。理論的には熱揺らぎや量子揺らぎの効果で縮退が解け、絶対零度で $q=0$ 型や $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型の平面 120° スピン配列を取り、さらに後者がより起こり易いと言われている^{[1], [2], [3]}。

それでは現実の物質ではどうだろうか。やはり有限温度で長距離秩序化の相転移は起こらないのだろうか？ もし起こるとすればどのような効果によりこのフラストレーション系の縮退が破れ、どのような磁気構造を取るのだろうか？ また、そこでのスピン揺らぎはどのようなものであろうか？ 我々はかごめ格子反強磁性体のモデル物質としてジャロサイトを取り上げ、主として核磁気共鳴法、磁化の測定および中性子回折により研究を行っている。

ジャロサイト系化合物 $AM_3(OH)_6(SO_4)_2$ [$M=Fe, Cr$, $A=K, Rb, Na, NH_4$] は $S=5/2$ の Fe^{3+} または $S=3/2$ の Cr^{3+} が c 面上でかごめ格子を形成している。面間相互作用は弱く、二次元性はかなりよいと思われる。NMR で観測する 1H 核は 2 つの磁性イオンの間で c 面内に位置している。原子 (基) A はかごめ面間に位置し、 Rb, Na, NH_4 などでは NMR 信号を観測することが出来る。残念ながら単結晶を合成することは出来ず、粉末試料である。ここでは主として Fe ジャロサイトの実験結果について述べる。^[4]

§2. 帯磁率

帯磁率と NMR スペクトルの実験から KFe ジャロサイトは $65K$ で磁気相転移をすることが明らかになった。常磁性相における帯磁率をハイゼンベルグ型かごめ格子反強磁性体の高温展開^[1]の計算値と比較することにより、交換相互作用 $J=23K$ 、ワイス温度 $\theta=-530K$ 、有効ボーア磁子数は $5.9\mu_B$ と求まった。転移温度は $65K$ と高いように見えるが、これは J が大きいためであり、 $T_N/|\theta|=0.12$ で、フラストレーションにより転移点降下が起こっ

ていることがわかる。一方、Cr ジャロサイト系は転移温度は約 4K であり、 $J=5\text{K}$ 、 $\theta=-50\text{K}$ と Fe ジャロサイトより一桁ほど小さく、 $T_N/|\theta|=0.06$ である。

§ 3. NMR スペクトルとスピン構造

KFe ジャロサイトの常磁性相における ^1H -NMR スペクトルは半値半幅 20Oe 程度のシャープなスペクトルであるが、転移点 65K 以下で半値半幅は 4 kOe に向かって急激に増大し、自発磁化の発達を示している。秩序相のスペクトルは M 字型の反強磁性体粉末パターンを示し、すべての ^1H サイトが同じ大きさの内部磁場を感じていることがわかる。一方、2つの c 面間に位置する Na や NH_4 のスペクトルの幅は秩序相においてもほぼ常磁性相と同じであり、これらの核位置で内部磁場がうち消し合うようなスピン配列をしていることがわかる。このようなスペクトルおよび中性子回折実験から、KFe ジャロサイトの秩序相におけるスピン構造は図 1 に示すようなカイラリティ $\kappa=+1$ の $q=0$ 型の 120° スピン構造をしていることが明らかになった。^[5]

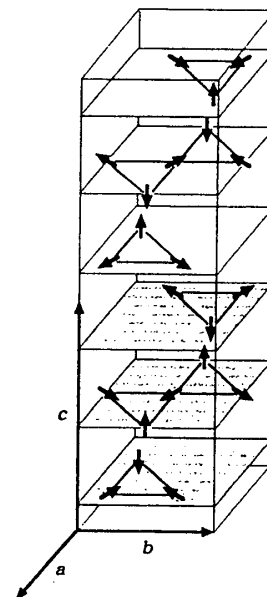


図 1. $\text{KFe}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ のスピン構造

ハイゼンベルグ相互作用のみであれば有限温度で秩序化しないはずのかごめ格子反強磁性体であるにも関わらず、KFe ジャロサイトはなぜ相転移するのであろうか。一般に低次元磁性体においては小さな高次元の相互作用が寄与して相転移を起こすことが知られているが、この系においても面間相互作用の寄与で相転移が起こるのであろうか。以下に示すように、この系では小さな異方性が重要な役割を演じていることが明らかになった。

かごめ格子を形成している磁性イオン Fe^{3+} は O^{2-} が作る八面体の中央に位置している。この八面体はわずかに変形しており、またその主軸はかごめ面に垂直な c 軸から約 20° 三角形の重心方向に傾いている。そのため、 Fe^{3+} には 1 イオン型の異方性が働いており、この系のハミルトニアンは、次式で与えられると考えられる。

$$H = 2J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_i (S_i^x)^2 - E \sum_i \left[(S_i^x)^2 - (S_i^y)^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 x' 、 y' 、 z' は正八面体毎に取った座標であり、 z' は正八面体の主軸方向、 x' は三角形の重心方向を向いている。スピン構造および結晶の対称性から D は正で容易面型であり、 E も正である。等方的なハイゼンベルグ相互作用の下では図 2 に示すような (a) ~ (d) のいずれのスピン配列もエネルギーが等しいが、式 (1) の様な異方性が入ると (a) または (b) のスピン構造が最低エネルギー状態となる。すなわち、 $q=0$ 型、 $\kappa=+1$ でスピンの 1 つが a 軸となす角度を ϕ とすると $\phi=\pm 90^\circ$ のスピン構造である。このように $\phi=\pm 90^\circ$ いずれかのスピン構造しか取り得ないことは、この系が二次元イジング型磁性体と同等であり、有限

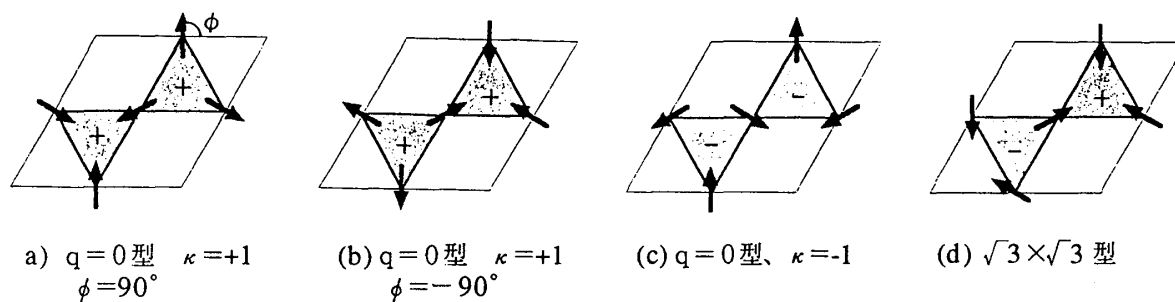


図2. 120° スピン構造の例 図中の+と-はカイラリティ+1 と-1 を示す。

温度で磁気相転移が起こりうることになる。一旦、二次元面内で磁気秩序が形成され出すと、面間の無限小の相互作用によって三次元秩序が引き起こされる。このように KFe ジャロサイトにおいては、異方性の効果により、二次元イジング型磁性体の対称性を持って、磁気相転移が起こっていると考えられる。常磁性相の転移点近傍における臨界指数のクロスオーバーが予想されるが、まだそのデータはなく、今後の課題である。

二次元長距離秩序から三次元秩序が誘導される過程を考えると、相関の弱いかごめ格子上で欠陥や不純物等が存在すると秩序化がドメイン化し、三次元秩序が起こりにくい可能性が考えられる。実際、Fe ジャロサイトにおいて相転移が逐次的に起こり、5K 程低温で再度相転移を起こす試料が存在する。^[6] この様な試料では二次元秩序化と三次元秩序化が異なる温度で起こっていると考えられる。この様な現象は二次元磁性体 $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[7] や $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ ^[8] でも観測されている。

§ 4. スピン格子緩和時間

$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の ^1H 核スピン格子緩和率 $1/T_1$ は図3に示すように、300K から温度低下につれてわずかに増大し、転移温度 65K でピークを示した後、秩序相では4K までの1桁の温度低下に伴って緩和率は5桁減少する。この秩序相における緩和率は反強磁性体スピン波の2マグノン散乱過程により説明することができる。^{[9], [10]} これは NMR の共鳴電磁波で励起された核ゼーマンエネルギーがマグノンに吸収され、励起エネルギーを担った新しいマグノンが放出されて核スピンの緩和が起こるといえるものである。この緩和機構は、三角格子反強磁性体においても観測された^[10] が、三角格

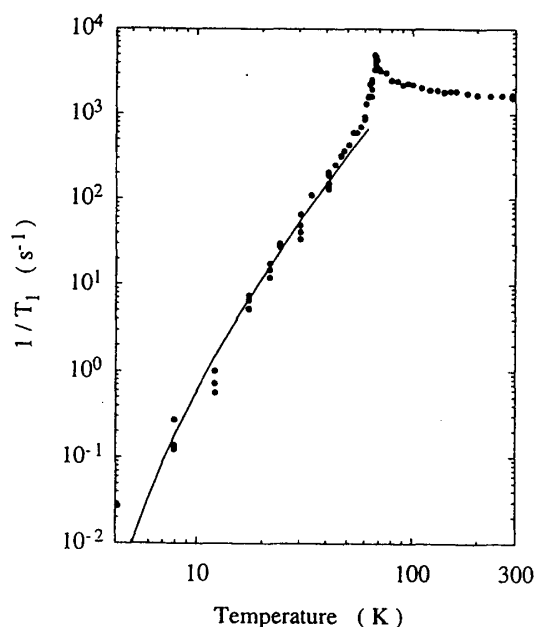


図3. $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の秩序相における ^1H 核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度変化

子の場合と同様、6 副格子系であるため、量子化軸の変換を各サイト毎に行う必要がある。結局、緩和率は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\pi\gamma_e^2\gamma_n^2\hbar^3}{2k} \sum_{i,j} G_{ij} \frac{T^5}{(T_m^2 - T_0^2)^3} \int_{T_0/T}^{T_m/T} \left\{ x^2 - \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right\} \left\{ x^2 + \left(\frac{T_m}{T} \right)^2 \right\} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

と表される。^[10] ここで T_0 と T_m はスピン波の分散関係のエネルギーギャップと最大エネルギーを温度に換算したものである。 G_{ij} は幾何学因子でこの系では双極子相互作用が寄与している。この計算値を図3に実線で示した。図から解るように実験値と計算曲線の一致は良く、この比較よりエネルギーギャップは $T_0 = 25\text{K}$ と求められた。ハイゼンベルグ相互作用に異方性を入れたハミルトニアン式 (1) から求めたスピン波分散関係のエネルギーギャップおよび秩序相において上述のようなスピン構造を取る条件から異方性の大きさは

$$0 < D/J < 0.020, \quad 0.0012 < E/J < 0.020 \quad (3)$$

と求まった。なお、かごめ格子反強磁性体に固有の分散のない零エネルギーモードの揺らぎ^[1]は緩和に寄与せず、観測することは出来なかった。

一方、 $S = 3/2$ の Cr 系ジャロサイトはスピン構造も異なり弱強磁性を持つなど Fe 系ジャロサイトとはかなり異なった様相を呈する^[4]。Cr ジャロサイトについては、本研究会の森本多磨喜の発表を参照されたい。

この研究は京大人環院生の西山昌秀、日本原子力研究所関西研究所の稲見俊哉、京大総合人間学部の故岡与志男との共同研究である。

文 献

- [1] A. B. Harris, C. Kallin and A. J. Berlinsky, Phys. Rev. **B45**, 2899 (1992).
- [2] J. N. Reimers and A. J. Berlinsky, Phys. Rev. **B48**, 9539 (1993).
- [3] A. Chubukov, Phys. Rev. Lett., **69**, 832 (1992).
- [4] M. Nishiyama, T. Morimoto, S. Maegawa, T. Inami and Y. Oka, Canadian J. Phys., in press.
- [5] T. Inami, M. Nishiyama, S. Maegawa and Y. Oka, Phys. Rev. **B61**, 12181 (2000).
- [6] S. Maegawa, M. Nishiyama, N. Tanaka, A. Oyamada and M. Takano, J. Phys. Soc. Jpn., **65**, 2776 (1996)
- [7] M. Matsuura, Physica **108B**, 845 (1981).
- [8] M. Matsuura and H. Zabel, J. Magn. Magn. Mater. **90&91**, 260 (1990).
M. Matsuura, Y. Murakami and M. Hagiwara, Physica **A191**, 316 (1992).
- [9] T. Moriya, Prog. Theor. Phys. **16**, 23 (1956).
- [10] S. Maegawa, Phys. Rev. **B51**, 15979 (1995).