

3次元フラストレーション系の強磁場ESR

神戸大学理学部 大久保晋¹、太田仁
 福井大学工学部 菊地彦光
 東京大学物性研究所 広井善二

1 序

1950年代に理論的興味からスピントラストレーションの研究は始まった。その後、モデル物質の発見により実験的研究が進行している。スピントラストレーションには大別して相互作用の種類の違いにより生じるスピングラス的フラストレーションと幾何学的構造から生じる幾何学的フラストレーションの2種類が存在する[1]。本研究では、反強磁性的相互作用を持つ幾何学的フラストレーションを取り上げる。幾何学的フラストレーションの基本となるのは3角の配置である。3角形の結合によりそのフラストレーションの度合は決まり、辺共有型と稜共有型に大別され、フラストレーションの強さは稜共有型の方が辺共有型に比べてより強いとされている。稜共有型の格子で2次元のものはKagome格子と知られている。また3次元のものはPyrochloreやSpinel Bサイトとして知られている。これまでによく知られている幾何学的スピントラストレーションの典型的な物質として、Kagome格子は $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ (SCGO(8))があり、Spinel Bサイトの格子は ZnCr_2O_4 が知られている[1]。SCGO(8)には、磁性をもつ Cr^{3+} のイオンが完全なKagome格子を形成せず、ランダムに Ga^{3+} イオンと入れ替わっている。そのためランダムネスの効果があり、 $T=3.3\text{K}$ 以下で帯磁率はスピングラス的振る舞いを示す。 ZnCr_2O_4 ではSpinel Bサイトにはランダムネスがないものの、 $T=13\text{K}$ 以下でNéel状態になることが知られている。ランダムネスがない完全な幾何学的フラストレーション格子を形成し、低温までその状態が維持されている物質がないのが現状である。そこで本研究では、2次元系、3次元系でモデルとなる物質 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiCrTiO_3 を加えESR測定を行った結果を系統的にみとめることを行った。

2 実験

ミリ波・サブミリ波ESRの実験は、すべてパルス磁場を用いた透過光法ESRで行った。温度範囲によって複数のクライオスタットを用いて実験を行った。神戸大のESRシステムについての詳細は文献2-4に記載されている。X-band ESRの測定は、Bruker EMX 081で行った。

3 実験結果

3.1 $\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$

$\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$ (SCGO(x))は、 Cr^{3+} がKagome格子上に配列する物質である。x=9のときに完全なKagome格子となり、x<9のときには Ga^{3+} がランダムに Cr^{3+} サイトに置換している系である。しかし、完全なKagome格子となるx=9の物質の合成は困難で本研究ではx=8について述べる。SCGO(8)は $T_{\text{sg}}=3.3\text{K}$ 以下で帯磁率にスピングラス的な振

¹ E-mail: okubo@phys.sci.kobe-u.ac.jp

る舞いを示す[5]。また、Curie-Weiss則から導かれるWeiss温度は $\theta = -500\text{K}$ とたいへん大きく、強い反強磁性的相互作用が期待される。サブミリ波ESRのスペクトラムの温度依存性では50K以下で線幅がブロードになり、共鳴磁場のシフトが観測される[6,7]。370GHzの低温における線幅は6Tにも達する。低温での共鳴磁場の低磁場シフトと線幅の増大は、スピングラスにおけるESRの振る舞いと似ている。この系は本来ランダムネスを持つためにフラストレーションの効果とランダムネスによる効果を明確に分離することは難しい。

3.2 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、ランダムネスのないKagome格子系として考えられる。その結晶構造から[8]、 Cu^{2+} のネットワークはKagome格子を形成する。帯磁率は22Kでピークを持ち、Weiss温度 $\theta = -100\text{K}$ と見積もられている。比熱の温度依存性には、帯磁率のピークに対応するピークは観測されず、1.9Kまでピークを持たない[9]。X-band ESRのスペクトラムの温度依存性では、100K以下で吸収が観測され、10K以下では急激にブロードアウトすることが観測された。X-band の測定では低温でブロードアウトしていた吸収を80GHzのミリ波ESRの測定で観測することができた(図1)。このことから低温では反強磁性になっていることが予想される。共鳴磁場と線幅の温度依存性を図2に示す[10]。共鳴磁場の温度依存性は、室温から30Kに向けて少し高磁場へと向かうが30K以下で急激に低磁場シフトを示す。線幅の温度依存性は、室温から50Kに向かって減少を示すが、30K以下では急激に増大する。SCGO(8)と比較すると $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の方が共鳴磁場、線幅のシフトが観測される温度が低い。これは、SCGO(8)と比べて $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の方がWeiss温度が小さく、反強磁性的相互作用が小さいものと予想されることから、共鳴磁場、線幅の変化の始まる温度が低いと理解される。

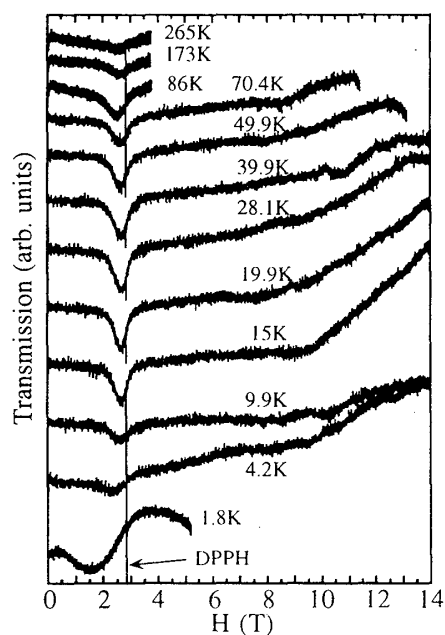


図1: $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 80GHz ESR スペクトラム温度依存性

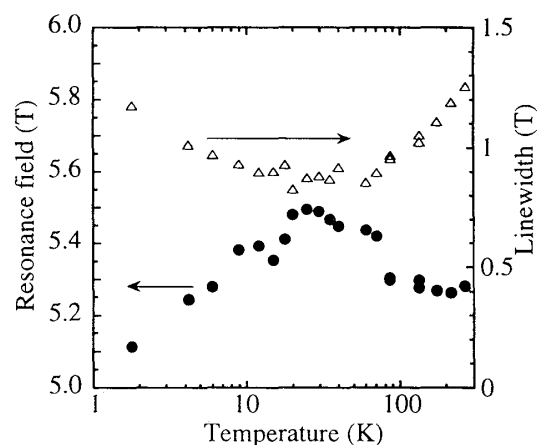


図2: $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 160GHz 共鳴磁場と線幅の温度依存性

3.3 LiCrTiO_4

LiCrTiO_4 は空間群Fd3mをもつ AB_2O_4 型のスピネル化合物である。Arilloらによって決定された結晶構造はSpinelのBサイトは50%は Cr^{3+} が占め、44%は Ti^{4+} が、6%が Li^+ が占めている[11]。従って、 LiCrTiO_4 のSpinel Bサイトは Cr^{3+} イオンが50%のランダムネスを含む配置になっている。 AB_2O_4 型の表記を用いると LiCrTiO_4 は $\{\text{Li}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\}\{\text{Cr}_{0.5}(\text{Li}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})_{0.5}\}_2\text{O}_4$ と表わされる。Lambertらによる帯磁率測定からWeiss温度は-305Kと見積もられる[12]。帯磁率は低温までピークを持たず増加していく。最近Kikuchiによって極低温までの帯磁率測定が行われ、 $T_{\text{sg}}=2.7\text{K}$ 以下でスピンガラス転移することがわかった[13]。ミリ波におけるESRのスペクトラムの温度依存性を図3に示す。低温において線幅は広がり、共鳴磁場が低磁場側にシフトして行くことが観測された。吸収波形はSCGOと同様に等方的な吸収となっており異方性は小さいことが示差される。帯磁率に見られた T_{sg} に対応する異常は温度依存性にはあらわれていない。図4に共鳴磁場と線幅の温度依存性を示す。共鳴磁場にも線幅にも T_{sg} 前後に異常は見られない。低温にしたがって共鳴磁場が低磁場側に移動すると線幅が増大する傾向はSCGO(8)にも見られたが、線幅の周波数依存性が全く見られない点は大きく異なる。

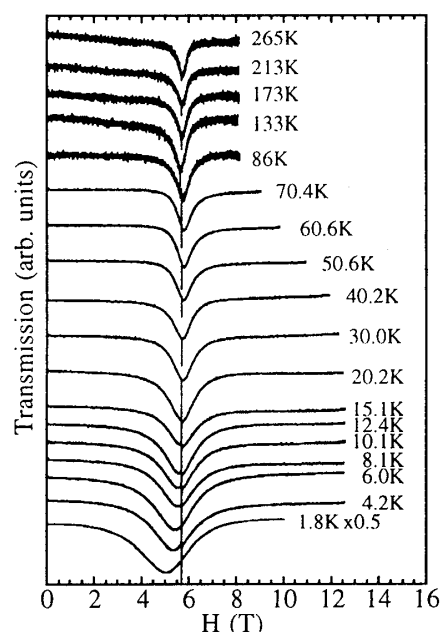


図3: LiCrTiO_4 160GHz ESR スペクトルの温度依存性

3.4 $\text{Zn}(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$

$x=1.0$ である ZnCr_2O_4 は、RamirezのレビューにもSpinel Bサイト型の物質として取り上げられているが、これにGa置換を行ってランダムネスの導入が可能である。帯磁率測定から $x=1.0$ ではピークを持ち、Weiss温度は-390Kと見積もられる。 $x=0.8$ では、ピークを持たず、Weiss温度は-300Kと見積もられる。Fioraniらは、帯磁率、中性子、メスバウアーの結果からGa濃度-温度相図を提案している[14]。 $x=1.0$ ではSpinel Bサ

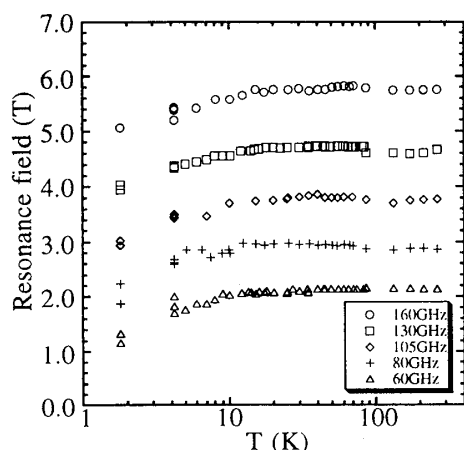


図4(a): LiCrTiO_4 共鳴磁場の温度依存性

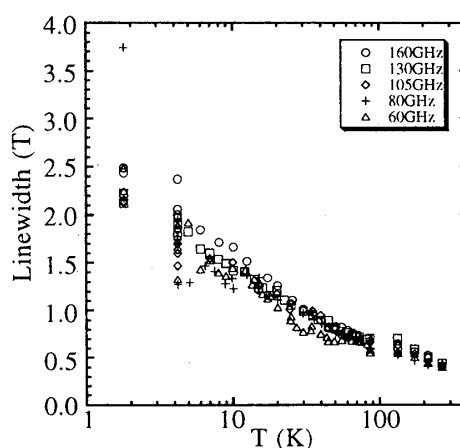


図4(b): LiCrTiO_4 線幅の温度依存性

イトにランダムネスなしに Cr^{3+} が配置している。しかし、この物質では、13Kで構造相転移と共に反強磁性転移をする。 $x=0.8$ では、反強磁性転移は示さずに $T_{\text{sg}}=2.5\text{K}$ でスピングラス転移をする。近年、Kikuchiは $x=0.95$ の詳細な帯磁率測定を行い、Fioraniらの相図のように常磁性－反強磁性相境界が直線的になるのではなく $x=0.95$ でより高い温度に相境界があるとしている[15]。 $x=1.0$ のときの160GHzにおけるESRスペクトラムの温度依存性を図5示す[16]。 T_N 以下で低磁場に反強磁性共鳴が現われている。ESRの共鳴磁場と線幅の温度依存性は他の系と同様に、温度が下がるに従い共鳴磁場は低磁場側にシフトし、線幅は増大している。しかし、共鳴磁場にも線幅にも周波数依存性が現われており、 LiCrTiO_4 とは異なっている。

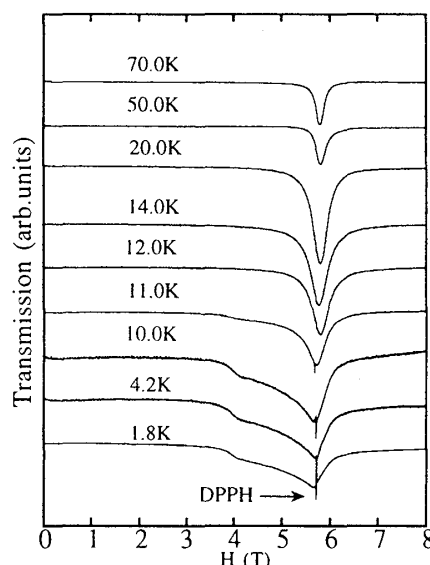


図5: ZnCrTiO_4 160GHz ESR
スペクトラムの温度依存性

4 まとめ

フラストレーションの影響がESRにどのように現われるかという興味で研究を行っているが、現在までのところKagome格子系ではスピングラス系の一般的な振る舞い、すなわち低温に従って共鳴磁場の低磁場シフトと線幅の増大、と同様な振る舞いしか見られない。Spinel系でもほぼ同様な傾向を示している。これらを明らかにするには、 $\text{Zn}(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$ でランダムネスのコントロールできる系で周波数依存性を詳細にとることにより明らかにできるものと考えている。今後この方向性で研究を進める予定である。

文献

- [1] A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 453.
- [2] M. Motokawa *et al.*, *Int. J. Infrared MMW* **12** (1991) 149.
- [3] S. Kimura *et al.*, *Int. J. Infrared MMW* **17** (1996) 833.
- [4] N. Nakagawa *et al.*, *Int. J. Infrared MMW* **19** (1998) 167.
- [5] A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2070.
- [6] M. Sumikawa *et al.*, *Physica B* **201** (1994) 123.
- [7] H. Ohta *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 848.
- [8] M. A. Lafontaine *et al.*, *J. Solid State Chemistry* **85** (1990) 220.
- [9] Z. Hiroi unpublished.
- [10] S. Okubo *et al.*, will be published at *Physica B*.
- [11] M. A. Arillo *et al.*, *J. Solid State Chem.* **125** (1996) 211.
- [12] P. M. Lambert *et al.*, *J. Solid State Chem.* **89** (1990) 345.
- [13] H. Kikuchi private communication.
- [14] Fiolani *et al.*, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 2776.
- [15] H. Kikuchi *et al.*, will be published at Proceedings of the 8th international conference on ferrites, Sept. 18-21 (Kyoto, 2000).
- [16] H. Ohta *et al.*, will be published at *Canadian J. Phys.*