

フラストレートした $S = 1$ 一次元反強磁性体 CaV_2O_4 におけるギャップレスカイラル状態の可能性

福井大学工学部物理工学科 菊池彦光¹

鎖内最近接と次近接交換相互作用とが競合する $S = 1$ 一次元反強磁性体 CaV_2O_4 を合成し、磁化率と ^{51}V NMR を測定した。低温磁化率及びナイトシフトは温度を下げてゼロには向かわず、 CaV_2O_4 がギャップレス磁性体である事を示唆した。 $S = 1$ フラストレート一次元反強磁性体に対して理論的に予測されているギャップレスカイラル相との比較を行った。

1 はじめに

幾何学的にスピンのフラストレートした磁性体では、系を特徴付けるパラメータの変化に対して、非常に多様性に富んだ相図が得られ、物理的にも興味深い新しい相が出現することから、実験、理論的研究が盛んに行われている。反強磁性的な鎖内最近接相互作用 J_1 と次近接相互作用 J_2 とが競合する一次元反強磁性体（いわゆるジグザグ磁性体）は、もっとも簡単な幾何学的フラストレート系であり、大きな量子ゆらぎを持つことから、その基底状態に関して大きな興味を持たれている。次近接相互作用がない $S = 1$ 一次元磁性体では、量子効果によってハルデンギャップが生じることは実験的、理論的に確立している。このハルデン磁性体の基底状態に対してフラストレーションがどのような作用を与えるかを問うのは自然である。Kaburagi[1] らによる XY モデルに対する研究によると、 J_2 が適当な値をとる時、ギャップレス相が現れる。その相では通常の長距離磁気秩序はないが、カイラリティのみが長距離秩序するギャップレスカイラル相であることが示された。Hikihara ら [2] は、XY モデルに異方性を加えた XXZ モデルの相図を決定し、ギャップレスカイラル相が相図のかなり広い範囲において存在する事を明らかにした。この理論的に予測されたカイラル相は、量子効果とスピンフラストレーション効果との総合的效果により現れる新しいトポロジークな相であり、実験的に観測、実証する事は有意義である。 $S = 1$ 反強磁性ジグザグ鎖の適当なモデル物質を探索した結果、 CaV_2O_4 （空間群 $Pnma$ ）を見いだした。

構造的にはこの物質は、 b 軸に平行に走る VO_2 二重鎖からなっている [3,4]。各鎖内の隣接する V^{3+} イオン間距離は $3.01\text{\AA}$ で、二つの酸素イオンを介して結合し (J_2)、鎖間の最近接 V^{3+} イオン間距離は $3.04\text{\AA}$ で、こちらも二つの酸素イオンによって結合している (J_1)。 J_1, J_2 に対応する V-O-V 結合長や結合角はほぼ同じで、両相互作用の値も同程度になる事が期待される。磁性イオンである V^{3+} イオンは通常 $S = 1$ のスピン数をもつので、 CaV_2O_4 を $S = 1$ ジグザグ一次元鎖と考える事ができよう。この物質の磁性を初めとする物性に関する報告はこれまで全くない。今回、 CaV_2O_4 の焼結体試料の合成を行い、磁化率と V^{51} NMR 測定を行った [5]。

¹ E-mail: kikuchi@quantum.apphy.fukui-u.ac.jp

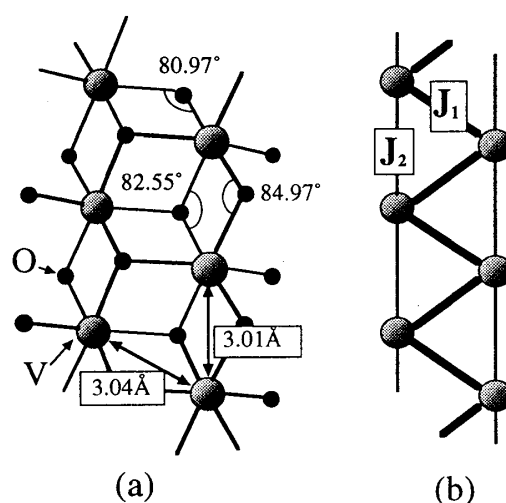


図 1: (a) CaV_2O_4 の結晶構造. (b) 最近接及び次近接相互作用 J_1 と J_2 .

2 実験方法と試料合成

CaV_2O_4 の多結晶試料は、 CaO 、 $\text{V}_2\text{O}_{3+\delta}$ 、 V とから合成した。 CaO は、 CaCO_3 を 1100 °C で 24 時間焼成して作成した。 $\text{V}_2\text{O}_{3+\delta}$ は、 V_2O_5 を水素/窒素雰囲気中 900 °C 加熱による還元で作成した。できた $\text{V}_2\text{O}_{3+\delta}$ の一部を空气中 600 °C で焼成酸化し、その質量変化から、 δ を決定した。出発物質をアルゴン雰囲気グローブボックス内で秤量混合したのち、石英管に入れて真空封入して 1100 °C で 24 時間焼成した。X線回折で単一相が得られた事を確認できるまで、焼成を繰り返した。磁化率は SQUID で 5~400 K まで測定した。 ^{51}V NMR スペクトル、緩和時間を、パルススピンエコー法で、1.5 K から室温まで測定した。

3 実験結果と検討

図 2 に 100 Oe の磁場中で測定した磁化率の温度変化を示す。250 K 近傍に一次元反強磁性体の特徴である非常に幅の広い温度ピークがみられた。更に温度を下げると、約 80 K 以下で温度低下とともに増加した。20 K 以下では、零磁場冷却磁化率と磁場中冷却磁化率とが互いに異なった温度依存性を示し、スピングラス的転移が生じた事がわかる。規則格子系であるにも関わらず、スピングラス的異常が見られたことは、幾何学的スピンフラストレーション効果があることを強く示唆している。構造上から予測された競合的な J_1 、 J_2 の存在は磁化率測定の結果からも裏打ちされたといえる。したがって、磁化率の結果からも CaV_2O_4 を $S = 1$ 一次元フラストレート磁性体とみなしてもよいと考える。 ^{51}V NMR 測定を行い構造のない単一ピークスペクトルを 1.5 K で観測した。温度を上げていくとともに信号強度は弱くなっていき、160 K 以上では感度限界以下となり信号は観測できなかった。ナイトシフトの温度依存性を図 3 に示した。低温域の磁化率は、低エネルギー磁気励起、特にスピングャップに関する情報が得られるという意味で重要である。しかしながら、低温磁化率は磁気不純物による不純物磁化率 $\chi_{\text{imp}}(T)$ によってマスクされてしまう事が多い。我々の測定でも約 80 K 以下で磁化率が増加していくが、この原因が本質的なものか、それとも外来的なものかを、磁化率だけでは判別できない。一方、NMR スペクトルはわずかの

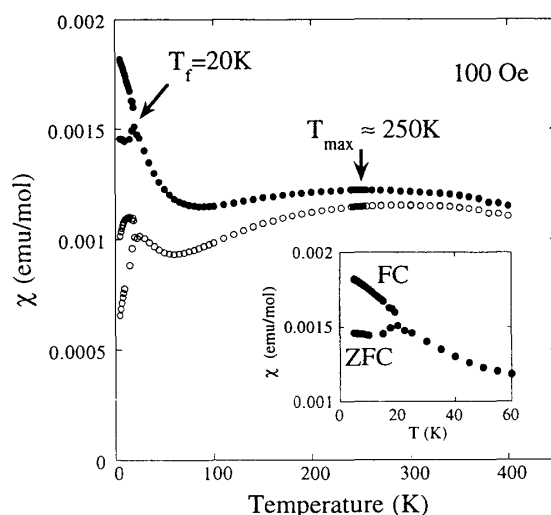


図 2: CaV_2O_4 多結晶の磁化率 $\chi(T)$ の温度依存性 (黒丸)。白丸は $\chi(T)$ から不純物磁化率 $\chi_{\text{imp}}(T)$ を差し引いた結果を示す。挿入図は $\chi(T)$ の低温図の拡大図で、磁場中冷却 (FC) と零磁場冷却 (ZFC) 条件での結果を示している。

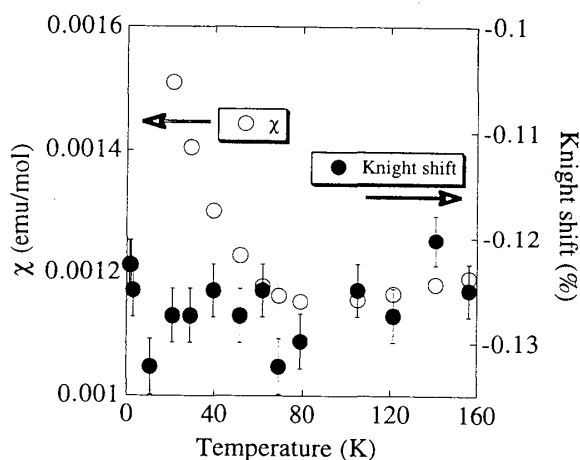


図 3: ^{51}V NMR 共鳴線のナイトシフトの温度依存性 (黒丸)。比較のために低温磁化率を白丸で示してある。

不純物が存在しても殆ど影響されない (言い方を変えれば不純物を検出できる感度がない) 故に、磁化率測定結果と NMR データとを比較すれば、 $\chi_{\text{imp}}(T)$ を含む全磁化率 $\chi(T)$ からバルクのみによる磁化率 $\chi_b(T)$ を分離する事ができる。図 3 中に、比較のために、磁化率の低温部分を示した。約 60 K 以上では、ナイトシフトも磁化率もほぼ同様の温度変化をしているのに対し、60 K 以下では、磁化率は増加していくが、ナイトシフトは殆ど温度変化しない。NMR に影響するのはバルク部分のみであるから、観測されたナイトシフトは $\chi_b(T)$ に比例していると考えられる。 $\chi(T)$ の低温での上昇は $\chi_{\text{imp}}(T)$ のためであろう。 $\chi_b(T) = \chi(T) - \chi_{\text{imp}}(T)$ がナイトシフトの温度変化に一致するように $\chi_{\text{imp}}(T)$ を評価してみる。 $\chi_{\text{imp}}(T)$ が Curie-Weiss 則、 $\chi_{\text{imp}}(T) = C/(T + \Theta)$ に従った温度変化をするとして、Curie 定数 $C = 0.02 \text{ emu}\cdot\text{K}/\text{mol}$ 、Weiss 温度 $\Theta = 20\text{K}$ と値を選べば、 $\chi_b(T)$ はある程度ナイトシフトの温度変化に近くなる。磁気不純物が V^{3+} イオンからのみになるとすると、不純物濃度は約 2 % となる。上記の値を用いて計算した $\chi_b(T) = \chi(T) - \chi_{\text{imp}}(T)$ を図 2 に白丸で示した。スピングラス転移温度以上の温度域での磁化率の温度変化は非常に小さ

いことがこのグラフからわかる。フラストレートしていない $S = 1$ 一次元磁性体 (Haldane 系) の磁化率は、Haldane ギャップのために $T \rightarrow 0$ とともに指数関数的にゼロに向かう事を想起すれば、この結果は CaV_2O_4 にはスピンギャップがないか、非常に小さいと結論できる。

はじめにのべたように、 $S = 1$ XY あるいは XXZ ジグザグ一次元反強磁性体において、ギャップレス状態が存在する理論的可能性が知られている。理論によると、XY 的異方性がある値よりも大きくなるとギャップレス相が出現する。現実物質では、XY 型異方性よりも単イオン異方性 DS_z^2 の方が現れやすい。 D 項を考慮した Hikihara[6] による理論計算によって D がある程度以上の大きになれば基底状態はギャップレスになることが示された。 $D > 0$ ならば有効的には XY 的異方性を与えるので、この結果は自然であろう。一般に八面体的結晶場中の V^{3+} イオンの D 項の符号は正であるので、 CaV_2O_4 の基底状態がギャップレスになっているのが、スピンフラストレーション効果と正の D 異方性の結果である可能性が大きい。今のところ、単結晶試料がないので異方性の実験的決定までには至っていない。

謝辞

SQUID 磁力計を使わせていた事に関して京都大学科学研究所、新庄輝也教授、壬生攻、細糸信好助教授に感謝致します。岡山大学山本昌司助教授の御教示に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Kaburagi, H. Kawamura and T. Hikihara, J. Phys. Soc. Jpn.**68** (1999) 3185 .
- 2) T. Hikihara, M. Kaburagi, H. Kawamura and T. Tonegawa, J. Phys. Soc. Jpn.**69** (2000) 259.
- 3) E. F. Bertaut, P. Blum and G. Magnano, Bull. Soc. franç. Miner.Crist. **29** (1956) 536.
- 4) A. F. Reid, A. D. Wadley and M. J. Sienko, Inorg. Chem. **7** (1968) 112.
- 5) H. Kikuchi, M. Chiba and T. Kubo, *Proc. of HFM2000* , June 11-15, Waterloo, Canada, 2000.
- 6) T. Hikihara *Proc. of HFM2000* , June 11-15, Waterloo, Canada, 2000