

フラストレーションのある磁性体の相転移の実験

京都大学 理学部 化学 岡 元 守

三角格子で代表されるフラストレーション系の基底状態は、統計力学の興味ある問題として古くから理論家の関心をかいてきた。しかし有限温度での挙動が関係する相転移の問題はこの基底状態をよく分らない系において考える人はあまりいなかった。フラストレーション系の相転移が関心をもちられるようになつたのは、最近フラストレーションに起因すると考えられる現象が見出されるようになつたことである。以下は、最も多く実験がなされている六方晶 ABX_3 型化合物についての実験事実をまとめたもので、この問題に多くの理論家が興味をもちたこととを期待する。

本論に入る前に、ここで使うフラストレーションという言葉の定義について述べる。似た言葉に競合 (Competition) がある。異なる基底状態を作る複数の相互作用が共存する場合が競合であるが、それらの相互作用が打ち消し合つて、とり得る状態の間に優劣がなくなり、特にフラストレーションという。だから、フラストレーションがあると、状態が多量に縮退している。人によってはフラストレーションという言葉をも少し広い意味で使用している。古典スピンの場合、競合やフラストレーションによって角度配置や長周期構造、逐次相転移が起こるのは希土類金属や化合物でよく見られることである。その他、Kosterlitz-Thouless 転移の可能性もある。また、フラストレーションは量子効果をとるもので、Anderson が考えた共鳴原子価結合¹⁾ のようなものが存在するなる、相転移にどのように反映するかが興味深い所がある。

最も簡単な場合としてイジングスピンの反強磁性三角格子を考えてみる。最近接相互作用 J_1 の他に、第二近接スピンとの弱い相互作用を考えると、基底状態は図1

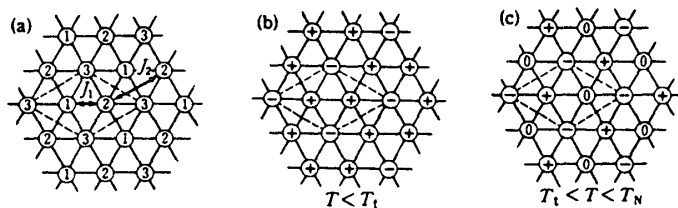


図1 反強磁性イジングスピン三角格子
(a) 相互作用と副格子 (b) 基底状態
(c) 部分的無秩序相

最近接相互作用が相殺されるので、スピンの反転してもエネルギーの損失は少い。その結果、高温になると一つの副格子が無秩序になった図1(c)に示した部分的無秩序相の方がエントロピーのために低くなる。分子場近似やクラスター近似では、相互作用がある範囲内であると、常磁性相から直接フェリ磁性相に秩序化するのではなく、中間温度で

部分的無秩序相が現れる²⁾。XYスピンス系やハイゼンベルグスピンス系の場合も、基底状態が三角配列構造に落着くように、いろいろな無秩序を含むスピンス配列をもつ秩序相が現れる場合がある。³⁾以下では、部分的無秩序相は本当に存在するのか、また存在するとしたらどのような形で無秩序成分が含まれているのか、その相転移はどのような性質をもっているのかについて実験の現状を紹介する。

フラストレーションを示す系としてはこれまで CsNiFeF_6 , CsMnFeF_6 ⁴⁾や YFeMnO_4 ⁵⁾等も知られているが、これらの化合物は原子の無秩序も含むという点でやや複雑であるため、ここでは我々のグループを始め日本でも多くの実験が行なわれている六方晶 ABX_3 型化合物に話を限定することにする。⁶⁾ CsNiCl_3 型構造をもつ六方晶 ABX_3 型化合物はペロブスカイト構造を六方晶層に組立てた構造である。三元系イオン結晶の代表的構造の一つであって、A, B, Xの組合せにより多種類の化合物が存在する。BイオンがC軸方向に近接しているので、一次元格子磁性体の性質を示す。Bイオンの種類により、イジングスピンス、XYスピンス、ハイゼンベルグスピンスで近似できる。磁気鎖内相互作用は反強磁性的である⁷⁾とが多いが、強磁性的である化合物もいくつか知られている。

六方晶 ABX_3 型化合物において、Bイオンでできた磁気鎖だけを考えると、鎖に垂直な面で三角格子を形成している。今まで知られているすべての化合物において鎖内相互作用は反強磁性的である。磁気鎖内の短距離秩序が充分発達した低温において、磁気鎖の相転移は反強磁性三角格子の性質を示す。すなわち原子鎖を一つの磁気モーメントのように考えることができるのである。強磁性磁気鎖をもつ CsFeCl_3 や RbFeCl_3 の場合には、双極子相互作用との競合も加わり、現象が複雑になるが、⁷⁾反強磁性鎖の場合には、反強磁性三角格子のかなりよいモデル物質となる。

最もよく調べられている CsCoCl_3 は $S=1/2$ のイジングスピンス系として近似できる。 CsCoBr_3 もほぼ同様の振舞をする。図2は中性子磁気弾性散乱の温度変化を示す。21.5 Kの T_N 以下で、別の転移があることが分る。⁸⁾この結果は9.2 Kで部分的無秩序相がC面内フェリ相への転移として説明することからできるが、弾性散乱の実験だけで高温相の磁気構造を確定することは、スピンス密度波の値相を決めることに相当するので原理的に難しい。部分的無秩序相のモデルはかなり明確にした実験は中性子臨界散乱である。⁹⁾この実験で T_N と低温の転移点 T_L で臨界散乱が観測されただけ。

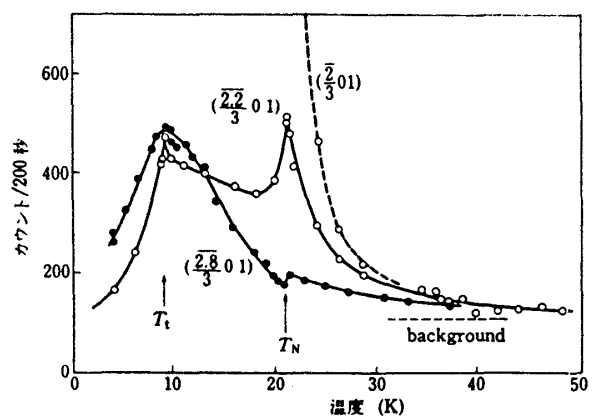
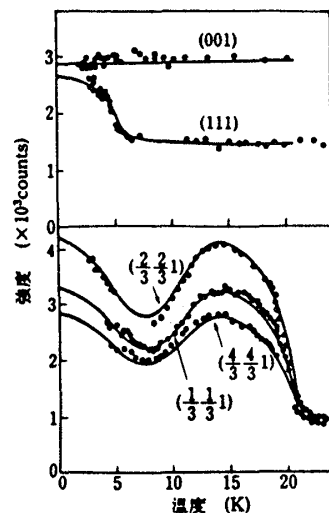


図3 CsCoCl_3 の中性子臨界散乱

図2 CsCoCl_3 の中性子磁気弾性散乱の温度変化

なく、 $\alpha = \beta$ の温度の周りで非常に強い散漫散乱が見出された。 $\alpha = \beta$ のことは高温相が部分的無秩序相のようなかなり大きい無秩序成分を含んでおりとされます。さらに興味あるのは T_c に近づくとき、一次元スピン相肉の成長の目印である散漫散乱のピークが極めて狭くなることである。もし周囲の磁気鎖とコヒーレンスを持たない磁気鎖の位置の交換磁場が、周囲の磁気鎖肉のコヒーレンスの発達とともに相殺が完全となり消失すると考えると、低温相一次元性がよくなることを理解できる。

上に述べたような磁気構造に対するモデルは ^{133}Cs の NMR や、¹⁰⁾ マグネシオンのラマン散乱 ¹¹⁾ によって支持されている。熱力学的量は相転移による微視的状態変化をあまりは、それとは反映しない。磁化率は一次元短距離秩序による中赤い山以外に転移点では何の異常も示さないし、比熱は T_N で発散性のよくない小さな異常があるだけである。¹²⁾

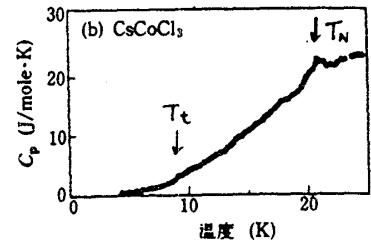


図4 CsCoCl_3 の比熱

一次元イジングスピン系の最低励起状態は磁壁であるが、わずかに交換相互作用の成分があると、この磁壁はソリトンとして鎖の中を動き廻る。 CsCoCl_3 中の磁気ソリトンは、最初中性子回折によって T_N 以上の温度で検出された。¹³⁾ その後、 T_N 以下で見出された図5のような ESR 吸収が、温度依存性、角度依存性、線形等から磁気ソリトンに起因する吸収と認定された。¹⁴⁾ もし鎖間相互作用が強いと磁壁が動かなくなるから、ソリトンの存在が観測できたということは孤立した磁気鎖が存在することを意味し、部分的無秩序状態のモデルを支持していることになる。

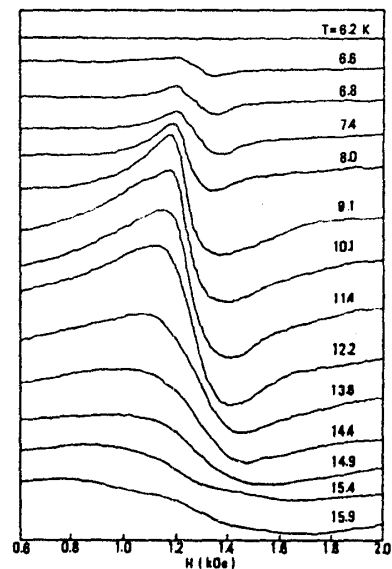


図5 CsCoCl_3 中のソリトンの ESR

とすると、その後モナカルロ法による計算機実験で、反転磁性三角格子の常磁性状態から部分的無秩序状態への転移はあまり明確でなく、短距離秩序の発達のようなゆるやかな変化であること、部分的無秩序状態では副格子の役割が部分的に入れ替り（Sublattice switching）がみられた。¹⁵⁾ その後二次元格子に対する計算機実験では上の転移の方向は、より正しいという結果も得られている。¹⁶⁾ また、

反転対称性をもたない部分的無秩序状態のような結晶で期待される電気磁気効果は、様々な電磁場冷却操作を試みたにもかかわらず CsCoCl_3 では観測できなかった。¹⁷⁾ これはこのことを考え合わせると、中性子回折や NMR の観測時間では、より見えた磁気構造は時間とともに副格子交替によってくづれてしまい、電気磁気効果のようなゆるい測定にはかゝらないということになる。この時長い磁気鎖のスピン方向の反転には鎖内を動き廻っているソリトンが関係している。ソリトンの密度や速度を考えると、副格子交替は 10^{-3} 秒程度の頻度で起っているとも考えようである。

現在 CsCoCl_3 の相転移について実験的にいえることは、磁気秩序相が $\alpha = \beta$ であり、その高

強相には無秩序のまゝ残っている成分があること、そのためにこの相は空間的にはドメイン構造をもつ、局所的にそれに変化していること、この流動的性質はフラストレーションのために秩序相の中でもソリトンが存在でき、そのソリトンがスピント反転を起こすことによること等である。今後さらにその性質をくわしく調べるために、CoをMgで置換してフラストレーションを部分的に解放した化合物の磁性の測定、中性子回折によるスピンド密度図の作成、 ^{133}Cs NMRの磁気緩和の測定、 ^{57}Co を含む試料を用いた穆斯堡ー効果の測定、 μSR の測定等を計画、実施中である。

イジングスピント系に比べるとXYスピント系やハイゼンベルグスピント系でのフラストレーションの効果は複雑でよく分っていない。イジング系以外の基底状態はスピントの三角構造である。 CsNiCl_3 および RbNiBr_3 では三角構造の秩序相より高温にフラストレーションに起因すると考えられるところ一つの秩序相が、NMR¹⁸⁾、比熱¹⁹⁾、中性子回折²⁰⁾等の実験で見出されている。高温相の温度領域は狭く、図7のように磁場中で不安定である²¹⁾。この相転移に対して、スピント面回転、c面成分無秩序化、副格子無秩序化等いろいろなモデルが提唱されているが、今までの実験ではどのモデルが正しいかを論証することはできない。理論的にも少くとも分子場近似の範囲ではパラメーターによって種々の逐次相転移が期待され、歯切れのよい答を見出すことは難しい。

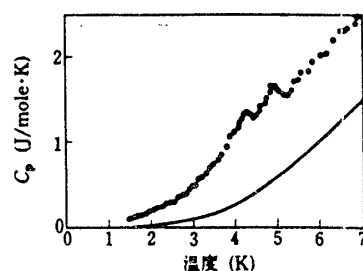


図6 CsNiCl_3 の比熱

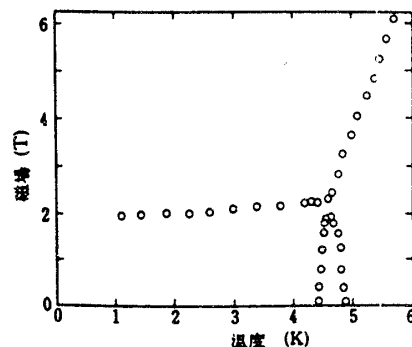


図7 CsNiCl_3 の磁気相図

XYスピントの振舞をする Fe^{2+} イオンを含む CsFeCl_3 は、強磁性磁気鎖をもっているために、交換相互作用によるフラストレーション以外に双極子相互作用との競合もあり、不整合構造を含む逐次相転移が起る⁷⁾。これに対して RbFeBr_3 は磁気鎖が反強磁性的配列なので双極子相互作用は無視できるが、特徴的な結晶相転移を120 Kで示す。低温相では図8の黒丸の位置のイオンと白丸の位置のイオンが約0.5 Å c軸方向にずれ、三角格子と蜂の巣格子の同等でない二つの格子に分かれる。この転移はイオン間の反発力によって生じたもので、その結果、図8のBイオンだけがフラストレーションを起こすことになり、結晶変態がスピンドフラストレーションを一部解放したことになる、スピントの副格子交替が起る²²⁾。難しい、ダイナミカルな性質が他の化合物と違っておりと期待される。

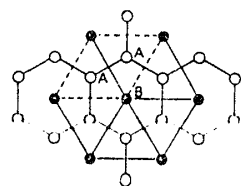


図8 RbFeBr_3 のc軸内の構造。

最近、5.6 Kの T_N 以外に2 Kに比熱の小さな異常が見出された²²⁾。結晶変態により、スピンドのフラストレーションが部分的に解放されていることを考慮に入れると、分子場近似での条件が限定され、逐次相転移を特定することが可能となる。その結果、5.6 Kと2 Kの間では部分的無秩序相になっていると予想されるが、現在これを確認するために、中性

子回転の実験を行な, ている。

以上の議論では, 多数のスピンが関与する原子鎖の相転移を扱, ているので, 古典スピンの振舞が期待され, またある程度古典スピンの記述することからできたが, 本来フラストレ-ionsには量子効果が付随するものである。CsNiCl₃ のNi²⁺イオンのOKにおける磁気モーメントが, 2 μ_B と期待されるのに1.05 μ_B しか観測されないのはフラストレ-ionsによる量子効果であろう²³⁾

最近CsVCl₃で見出されたいくつかの奇妙な現象は量子効果と結びつけて考えられている。中性子散乱で得られたOKにおける磁気モーメントは期待される値の40%であり,²⁴⁾ NMRの実験によると28%まで収縮していることが分った。²⁵⁾ さらに図10に示すように弾性散乱の強度が3K以下で小さくなっている。中性子非弾性散乱でも2.5meV付近にスピン波理論では説明できない強いピークが観測されている。²⁶⁾ このピークの強度はT_N以下であまり温度変化せず, Andersonのいう共鳴原子価結合に関連した励起ではないかともいわれているが今後の問題である。

以上述べたように, フラストレ-ionsをその系の秩序相は, ドメイン構造, 副格子交替をはじめとする動的挙動, 相転移における臨界現象等, 通常の磁気的秩序相とは異なる性質をもっている。今後の実験的, 理論的研究の発展を期待したい。

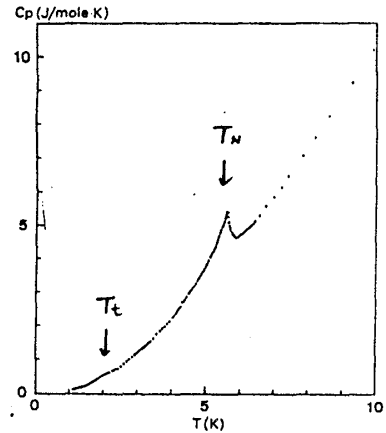


図9 RbFeBr₃の比熱

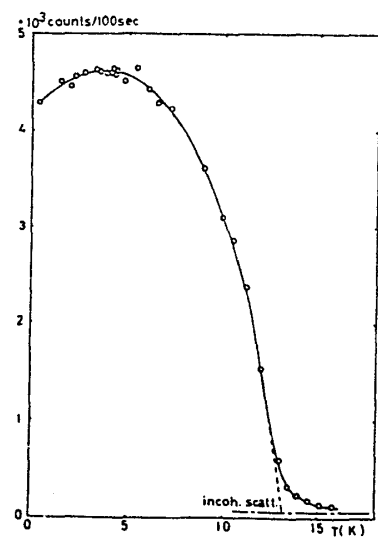


図10 CsVCl₃の中性子磁気弾性散乱の温度変化

参 考 文 献

- 1) P.W.Anderson: Mat. Res. Bull. 8 (1973) 153.
- 2) M.Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 76.
- 3) F.Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 2424.
- 4) M.Steiner, S.Kraśnicki, H.Dachs and R.V.Wallpach: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) Suppl. 173.
- 5) K.Siratori, S.Miura, S.Funahashi, J.Akimitsu, N.Kimizuka and S.Takekawa: To be appeared in J. Magn. Magn. (1983).
- 6) 目片守, 足立公夫: 固体物理 17 (1982) 13.
- 7) H.Shiba: Solid State Commun. 41 (1982) 511.
- 8) M.Mekata and K.Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 806.
- 9) H.Yoshizawa and K.Hirakawa: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 448.

- 10) K.Adachi, H.Hamashima, Y.Ajiro and M.Mekata; J.Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 780.
- 11) H.Shiba: Progr. Theor. Phys. 64 (1980) 4660.
- 12) K.Adachi: Private communication.
- 13) H.Yoshizawa, K.Hirakawa, S.K.Stija and G.Shirane: Phys. Rev. B23 (1981) 2298.
- 14) H.Shiba and K.Adachi: J.Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3278.
- 15) K.Wada, T.Tsukada and T.Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 1331.
- 16) F.Matsubara and S.Ikeda: Private communication.
- 17) E.Kita, K.Adachi, M.Mekata and K.Siratori: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) suppl. 205.
- 18) R.H.Clark and W.G.Moulton: Phys. Rev. B5 (1972) 788.
- 19) K.Adachi and M.Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 34 (1973) 269.
- 20) W.B.Yelon and D.E.Cox: Phys. Rev. B7 (1973) 2024.
- 21) P.B.Johnson, J.A.Rayne and S.A.Friedberg: J. Appl. Phys. 50 (1979) 1853.
- 22) K.Adachi, K.Takeda, F.Matsubara, M.Mekata and T.Haseda: To be appeared in J. Phys. Soc. Jpn.
- 23) D.E.Cox and V.J.Minkiewicz: Phys. Rev. B4 (1971) 2209.
- 24) K.Hirakawa, H. Yoshizawa and K.Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 1119.
- 25) H.Yasuoka and T.Tsuda: Private communication.
- 26) H.Kadowaki, K.Hirakawa and K.Ubukoshi: To be appeared in J. Phys. Soc. Jpn.