Bussei Kenkyu

かごめ格子反強磁性体の磁気秩序化とスピンダイナミックス

京都大学大学院人間・環境学研究科　　前川　覚

規則的周期格子でありながら相互作用の競合によって生じるフラストレーションは、格子が乱雑であることからくるスピングラス・競合ランダム磁性体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。幾何学的フラストレーション系の1つであるハイゼンベルグ型かごめ格子反強磁性体においては、古典的基底状態は基本三角形上の3つのスピンが互いに 120° をなすスピン配列をとるが、隣り合う三角形上のスピンは互いにねじれの自由度を有し、連続無限の縮退が存在し、絶対零度においても長距離秩序化しない[1][2][3]。しかし、次近接相互作用や異方性、あるいは熱揺らぎや量子揺らぎにより縮退が解け、磁気秩序化が起こるともいわれている。また、量子スピン系では共鳴原子価結合（RVB）状態やスピンシングレット、スピン液体状態等の新奇なスピン秩序状態の出現も予想されている。しかし、現実にはモデル物質が少なく、実験データはまだ少ないのが現状である。我々はモデル物質としてジャロサイトを取り上げ、かごめ格子反強磁性体における磁気秩序化過程、磁気秩序構造、スピン揺動について、磁化、核磁気共鳴，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（図1）を形成し、面間相互作用は弱く、二次元性はかなりよいと思われる。Fe 系ジャロサイトは約 65K で磁気相転移をする。常磁性相における磁化率はハイゼンベルグ型かごめ格子反強磁性体のキュムラント法高温展開[1]の計算値と良く一致し、交換相互作用 J=23K、ワイス温度 θ=−530K と求まった[4]。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=5K、θ=−50K で、Fe ジャロサイトより各々1桁ほど小さく、$T_N/|\theta|$=0.08 である。

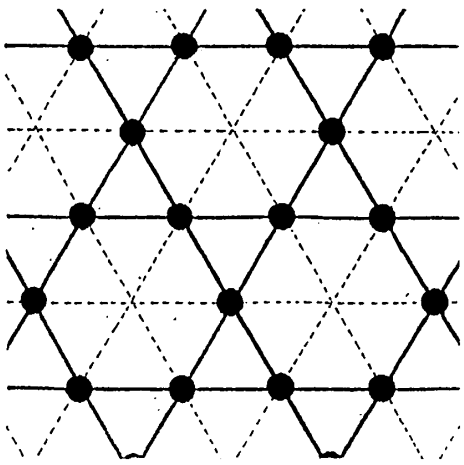

図1．かごめ格子

中性子回折[5]および NMR スペクトル[4]の実験から、Fe、Cr 両ジャロサイト系とも秩序相におけるスピン構造はカイラリティ κ=+1の q=0型 120° スピン構造をしていることが明らかになった。ただし、Fe ジャロサイトにおいては面間最近接相互作用は強磁性的で、図 2 に示すようなスピン配列をなし、c 軸方向の磁気周期は結晶周期の2倍になっている。一方、Cr ジャロサイトでは面間最近

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

接相互作用は反強磁性的で、c 軸方向の磁気周期は結晶周期と一致している。

ハイゼンベルグ相互作用のみであれば、かごめ格子反強磁性体は絶対零度に至るまで磁気秩序化しないはずであるが、ジャロサイトにおいては磁気イオンを囲む酸素が作る八面体が傾き、さらにひずんでいることから生じる小さな単イオン型異方性の寄与により、この系は二次元イジング型磁性体と同等になり、二次元かごめ格子面内で磁気秩序化が起こると考えられる。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。

二次元秩序から三次元秩序が誘導される過程を考えると、格子内に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。この様な逐次相転移は二次元磁性体 $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ [7] や $CoCl_2$-GIC [8] でも観測されている。

$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ 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大きく 5 桁も減少する[4]。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って説明することができる[9]、[10]。図３のように実験値と計算曲線の一致は

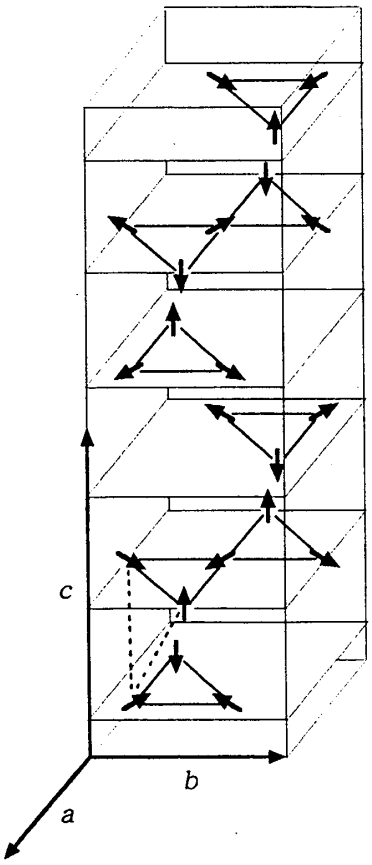

図２．$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ の秩序構造

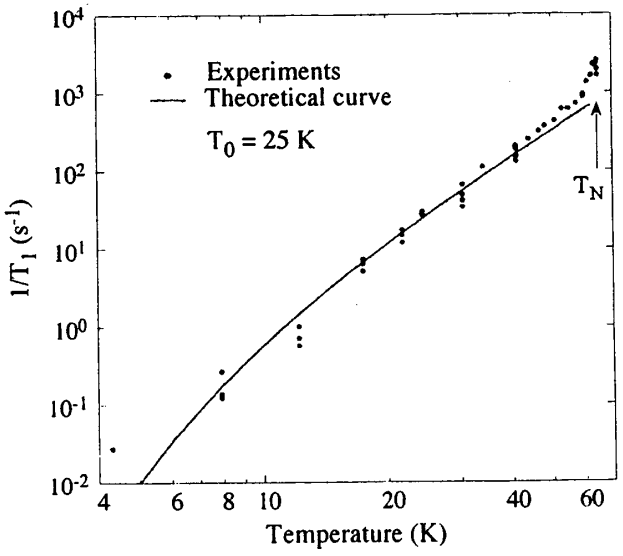

図３．$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ の
核スピン格子緩和時間

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

良く、エネルギーギャップは T_0=25K と求められた。また、ハイゼンベルグ型相互作用に単イオン型異方性を入れたハミルトニアン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、相転移の原因となる異方性の大きさは $0 < D/J < 0.020$、$0.0012 < E/J < 0.020$ と求まった[4]。なお、かごめ格子反強磁性体に特有の零エネルギーのフラットモード[1]は核スピン緩和に寄与せず、観測することは出来なかった。

ジャロサイト化合物でもヒドロニウムイオン H_3O^+ を含む $H_3OFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ は約 15K でスピングラス的転移をすることが報告されている[11]。また、かごめ格子反強磁性体の1つである $SrCr_{8-x}G_{4+x}O_{19}$ においても 3K 以下でスピングラス的転移が報告されている[12]。しかし、これらの物質においては欠陥や不純物置換が起こり易く、完全なかごめ格子反強磁性体にはなっていない。一方、我々が研究した K、Na、Rb、NH_4 等のジャロサイトは完全なかごめ格子に近い。幾何学的フラストレーション系におけるスピングラス的振舞いは、完全なフラストレーション系に固有の性質ではなく、不規則性、乱雑性に起因するものと考えられる。

これらの研究は京大人環の西山昌秀、森本多磨喜、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. **79**, 1511 (2001).

[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).

[11] A. S. Wills, A. Harrison, S. A. M. Mentink, T. E. Mason and Z. Tun, Europhys. Lett. **42**. 325 (1998).

[12] A. P. Ramirez, G.P.Espinoza and A.S.Cooper, Phys. Rev. Lett. **64**, 2070 (1990).

NII-Electronic Library Service