

論文内容の要旨

論文題目

Geometrical Frustration and Low Dimensional Magnetism in the
Layered Transition Metal Oxides $\text{Rb}_4M(\text{MoO}_4)_3$
($M = \text{Mn, Cu}$)

層状遷移金属酸化物 $\text{Rb}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Cu}$) における
幾何学的フラストレーションと低次元磁性

氏名 石井 梨恵子

I. 背景

二次元三角格子反強磁性体は、幾何学的フラストレーションをもつ格子系において最も単純な例の一つであり、幾何学的フラストレーションが顕著に現れる例として、実験と理論の両面から盛んに研究されてきた。近年は低温で実現する 120 度相におけるカイラリティの秩序化やこれに由来するマルチフェロイクスなどの新しい相転移現象が注目されてきている。さらに、より完全な理解のためには理論と実験との間で定量的な整合性が重要となる。

二次元三角格子反強磁性体における最近接相互作用のみを考慮した最も単純なモデルは、次式のように表わされる。

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - D \sum_i (S_i^z)^2 - g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i, \quad (1)$$

ここで、 J と D はそれぞれ、交換相互作用と異方性定数である。 D の符号により異方性はイジング(容易軸)型 ($D > 0$), XY(容易面)型 ($D < 0$), ハイゼンベルグ型 ($D = 0$) に分類され、カイラリティの効果として異方性に応じてそれぞれに特異な相転移や臨界現象を示すことが理論的に示唆されている。

しかしながら、現実の多くの三角格子反強磁性体は強い三角格子面間の相互作用や次

近接相互作用, Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用などのより複雑な相互作用の存在の為, そのような定量的な整合性が見られる場合はほとんどなかった. そこで, 我々は, 高い二次元性を有し低温まで正確な三角格子を形成する $S = 5/2$ 二次元三角格子反強磁性体 $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ を開発し, その物性について詳細に調べた. さらに, $S = 1/2$ 低次元性や幾何学的フラストレーションなどの効果により, 磁気秩序状態が抑制されたスピン液体状態などの興味深い物理現象への興味から, より量子効果が強く働く $S = 1/2$ の系 $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ の開発を行い, その磁性について調べた.

II. 目的

新しい擬二次元三角格子反強磁性体の候補物質 $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ を合成し, 磁性を調べることから, この系における幾何学的フラストレーションが果たす役割を検証する. また, $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ における, 量子ゆらぎの効果を明らかにし, 基底状態について検証する.

III. 結果と考察

(1) $\text{Rb}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Cu}$) の試料合成と結晶構造

我々は, $\text{Rb}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Cu}$) の多結晶を固相反応法で, 単結晶をフラックス法 (溶媒: $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) で合成した. 単結晶 X 線回折による構造解析を行った結果, $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ は空間群 $P6_3/mmc$ (hexagonal) に属し, 格子定数は $a = 6.099 \text{ \AA}$, $c = 23.712 \text{ \AA}$ であると特定された. この結果は, 多結晶試料を用いた中性子回折実験におけるリートベルト解析の結果ともほぼ一致しており, 少なくとも 1.5 K に至るまでは構造相転移や歪みがなく, $S = 5/2$ の磁性を担う Mn^{2+} が正確な三角格子を形成している. Mn^{2+} は周りに 5 つの酸素を配位しており, $t_{2g}^3 e_g^2$ の高スピン配置をとり軌道の自由度がない為, スピンは Heisenberg 的である. また, 三角格子面間は, 非磁性の Rb^+ と四面体 MoO_4 により隔てられており, 大きな aspect ratio = 1.91 からもその二次元性が高いことが分かる. 一方, $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ の結晶構造は, 単結晶 X 線回折実験から $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ とは異なる $Pnma$ (orthorhombic) に属し, $a = 10.581 \text{ \AA}$, $b = 23.213 \text{ \AA}$, $c = 6.078 \text{ \AA}$ であると特定された. そして, 歪んだ square plaquette である CuO_4 が a 軸方向に四面体 MoO_4 を介して a 軸方向に連なっており, 磁性を担う $S = 1/2$ の Cu^{2+} が一次元的な量子鎖を形成していると考えられる.

(2) $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ の低温物性

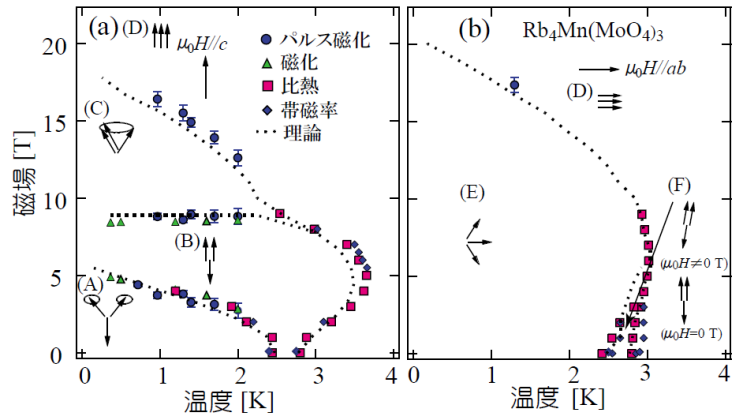
1.3 K でのパルス強磁場磁化過程において, $H // c$ 方向 (図 1(a)) では, $H_{c1} < H < H_{c2}$ の磁場領域, $S = 5/2$ の系の飽和磁化 $5 \mu_B$ の $1/3$ 付近に磁化プラトーが観測された. 一方, $H // ab$ 方向については, 飽和に至るまで磁化は単調に磁場に増加する. このことは, $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ が容易軸異方性を持つことを示している. 理論と実験結果との厳密な比較から両者が定性的・定量的に非常に良い一致を見せ, $H // ab$ についてはほぼ完全に一致する. プラトー領域における磁化の滑らかな増加は, 有限温度の効果と考えられる. また, 磁

化率の温度依存性から、反強磁性的なスピンの相関が発達すると考えられるワイス温度 Θ は-20 K, 交換相互作用 J の大きさは 1.2 K と見積もられた。ワイス温度に対し抑えられた転移温度 ($|\Theta|/T_{N2} \sim 7.1$) は幾何学的フラストレーションの効果と考えられる。

さらには、ゼロ磁場比熱の温度依存性において、逐次相転移 ($T_{N1} = 2.42$ K, $T_{N2} = 2.8$ K) の存在が明らかになった。また、通常の三次元秩序化に伴う転移に比べて、 T_{N2} でのブロードなピークは高い二次元性による強いスピン揺らぎの効果であると考えられる。磁場の印加に伴い、 $H \parallel c$ については、 $T_{N1} < T < T_{N2}$ の中間相が安定化する一方、 $H \parallel ab$ については、中間相は 4 T 以上の磁場で消失する。最近接相互作用のみを考慮した二次元反強磁性体モデル(1)式における古典モンテカルロシミュレーション ($H = 0, 1.3$ K) を行い、実験値と比較することから、磁気異方性の大きさを見積もった結果、実験と理論がほぼ一致する異方性定数 $D/J \sim 0.22$ が最も適当であるとの結果を得た。

これらの結果から、磁場-温度相図を作成した。その結果、少なくとも(A)-(F)の 6 つの相の存在と各相でのスピン構造(図中の矢印)が明らかになった。 $T < T_{N1}$ の基底状態では容易軸異方性の為にスピンの c 軸方向に僅かに傾いた 120 度構造 (Phase(A)) を形成している。 $H \parallel c$ では、磁場の印加に伴い、'up-up-down ($\uparrow\uparrow\downarrow$)' 構造 (Phase(B)) が安定化し、V 型構造 (Phase(C)) を経て、Phase(D) においてスピンの完全に飽和する。一方、 $H \parallel ab$ では、磁場方向にスピンの扇型構造をとりながら (Phase(E)), 飽和に至る。 T_{N2}, T_{N1} の転移は、それぞれスピンの z 成分と xy 成分の秩序化によるものであり、中間相では 'up-up-down ($\uparrow\uparrow\downarrow$)' 構造が形成されていると考えられる。磁場の印加に伴い、 $\uparrow\uparrow\downarrow$ 構造は $H \parallel c$ では安定化、 $H \parallel ab$ では不安定化し、4 T 以上の磁場で消失する。この Phase (A) における 120 度基底状態は中性子回折実験におけるメインピークの特徴波数が $(1/3, 1/3, 1)$ であることから確認され、三角格子面間は反強磁性的な相関が働いていると考えられる。また、ほとんど全てのピークは、図に示す様に指数づけにより特定され、擬二次元磁性体の磁気散乱の球平均のモデルを用いたフィッティングの結果とも良く整合性がとれている。相関長は $\zeta_{ab} \geq 53.7(6) \text{ \AA} \approx 9a$, $\zeta_c \approx 19.1 \text{ \AA} \approx 0.8c$ と見積もられた。

これらの実験事実から、 $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ は、容易軸異方性をもつ $S = 5/2$ 二次元三角格子反強磁性体の良いモデル物質となると結論づけられる。また、実験と理論との一致は、次近接相互作用をはじめ、他の複雑な相互作用が競合する幾何学的フラストレーション物質では大変珍しく、特に、二次元三角格子反強磁性体においては初めての例である。



図：(a) $H \parallel c$ (b) $H \parallel ab$ の磁場-温度相図。各相でのスピン構造を矢印で示す。

(3) $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ の低温物性

$\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ の単結晶の 2 K での磁化測定において、 $H \parallel ac$ と $H \parallel b$ 方向ともに、磁化は磁場の印加に伴い増加し、下に凸の振る舞いをみせる。これは、量子効果に由来するスピンの短縮によるものと考えられる。

2 - 20 K, 0.01 T と 7 T 下での帯磁率の温度依存性から、両磁場ともに、2 K に至るまで、磁気相転移を示す異常は見られない。これは、量子効果によるスピン揺らぎの為に、磁気転移が抑制されていると考えられる。0.01 T では 5 K 付近に観測された、短距離的なスピン相関を表すブロードなピークが、7 T では低温側に移動する。Curie-Weiss fitting より、ワイス温度と交換相互作用は、それぞれ $\Theta \sim -5$ K, $J \sim 10$ K と見積もられ、反強磁性的な磁気的特徴を持つ。この様な、ブロードなピークは、一次元反強磁性体に顕著な特徴である。そこで、Eggert らにより与えられた理論式を用いて、0.01 T のデータについて fitting を行ったところ、非常に良くフィットすることが出来た。また、見積もられた J と g の値も Curie-Weiss fitting の結果とほぼ一致する。

また、ゼロ磁場での全比熱の温度依存性の結果から、0.1 K に至るまで磁気相転移を示す異常は見られない。5 K 付近での比熱のブロードなピークは、 $|\Theta| \sim 5$ K とも近いことから、スピン間の短距離相関の発達によるものだと考えられる。 $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ の格子比熱を見積もり、 $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ のゼロ磁場磁気比熱 C_M を求めた。その結果、 C_M / T の温度依存性では 3 K 付近にスピンの短距離相関を示すブロードなピークが現れ、その後、 $\gamma = C_M / T$ は一定値 0.64 [J/mole-Cu K²] に近付いていく。このことは、1 K 以下で C_M が T に比例する振る舞いとも一致する。また、Wilson-Sommerfeld ratio R_w は ~ 2.2 となり、一次元反強磁性体の理論値 2 に近い。即ち、 $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ は、結晶構造と同様、その磁性においても一次元反強磁性体に特徴的な振る舞いをみせ、少なくとも 0.1 K に至るまで長距離秩序を示さず、特に、0.8 K 以下で量子スピン液体状態になっていると考えられる。これらの振る舞いは強い量子効果によりスピンが揺らいだ、一次元反強磁性体に特有のものである。これは、層内の Cu の 3d 軌道の波動関数 dx^2-y^2 が異方的に結合していることによると考えられる。一次元反強磁性鎖の多くの物質は、鎖間相互作用との競合などから、基底状態ではスピンスングレットを形成し、励起状態との間にエネルギーギャップをもつことが多く、この様な量子スピン液体的な振る舞いは、 $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ などの限られた物質でのみで報告されていた。

$\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ は、新しい $S = 1/2$ 一次元反強磁性体として、Luttinger Liquid, Spinon Excitation などの量子現象を理解する上で非常に重要な物質となると予想される。