

氏 名 森本 多磨喜

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大乙第135号

学位授与の日付 平成16年9月30日

学位授与の要件 学位規則第6条第2項該当

学位論文題目 かごめ格子反強磁性体 Cr-Jarosite 化合物の磁性と NMR

論文審査委員	主査	教授	那須 奎一郎
		教授	門野 良典
		助教授	澤 博
		教授	瀧川 仁（東京大学）
		教授	新井 正敏（高エネルギー加速器研究機構）

論文内容の要旨

フラストレーション系の基底状態が長距離秩序を持つかどうかは統計力学的に重要で興味深い問題である。反強磁性フラストレーション系については多くの理論と実験の研究があり、基底状態に関しては $T=0\text{K}$ まで激しいゆらぎを持つスピン液体状態、スピングラス状態への凍結、長距離秩序相などの様々な可能性が示されてきた。かごめ格子反強磁性体は典型的な幾何学的フラストレーション系であり、隣り合うスピン 3 角形同士の結合が最も緩い格子である。Fe ジャロサイト及び Cr ジャロサイトと呼ばれる化合物 [化学式 $\text{AM}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (A は 1 価の陽イオン、M は Fe^{3+} または Cr^{3+})] はかごめ格子 Heisenberg 反強磁性体である。磁性イオンが 3 価の鉄イオン (Fe^{3+} , $S=5/2$) の場合、1 価陽イオンが H_3O^+ でない場合は長距離秩序状態 ($q=0$ 構造)、 H_3O^+ の場合はスピングラス状態に凍結することが示されている。しかし、より基本的なスピン 3/2 の Cr^{3+} 化合物 (以下、Cr ジャロサイト、1 価イオン A を指定する場合は A-CrJ と書く) については K-CrJ に関する僅かな実験しかない上に、それらは相互に矛盾して低温の凍結相すらはっきりしていない。

本研究は Cr ジャロサイトの低温におけるスピン状態を実験的に明らかにすることを目的として行われた。5 種類の化合物 (A=K, Na, Rb, NH_4 および $\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$) を用意し、それらの磁化測定、パルス核磁気共鳴 (NMR) 法による NMR スペクトル、陽子スピン-格子緩和率の測定を通して Cr ジャロサイトの磁性的な振舞いを観測した。実験の温度範囲は 0.03–300K、磁場範囲は 1.5–62kG である。実験結果を解析して Cr ジャロサイト系の相転移の全体像を明らかにすることができた。主な成果は、常磁性相からスピン凍結に繋がる温度領域で Cr^{3+} 欠損のない完全なかごめ格子でスピン系は CP 相 (Cooperative Paramagnet 相) と呼ぶ状態になること、スピン凍結相として低い外部磁場の中では $q=0$ 長距離秩序状態とスピングラス状態が共存するが、強い外部磁場の中ではスピングラス状態のみが存在すること、スピングラス状態はスピン折り込みによるトポロジカルスピングラスであることを見出したことにある。1 価陽イオンの異なる化合物の凍結状態の比較からは、1 価陽イオンを通しての面間相互作用の可能性が示唆される。

1. Cooperative Paramagnet 相

磁化率測定の結果は室温から 30K までの広い温度領域で高温展開の理論によく一致する。実験データの理論曲線へのフィッティングから、反強磁性相互作用定数 $J=5\text{K}$ 、Weiss 温度 -50K 、 Cr^{3+} 磁気モーメント $3.6\mu_B$ が得られた。磁気モーメントの値から Cr^{3+} 欠損量は 10%内外と推定された。高温の陽子 NMR (H-NMR) スペクトルは 2 本のピークに分離している。重陽子化試料の D-NMR を用いて低磁場側のピークが完全なかごめ格子に属する H によるものであることを明らかにした。このピークは室温から 30K までは温度の低下とともに低磁場側にシフトするが、30K 以下、スピン凍結温度以上の温度領域ではシフト方向は反転し、急速に線幅が広がる。陽子のスピン格子-緩和率は同じ温度領域で温度の低下とともに大きくなっている。これらは完全なかごめ格子における反強磁性的な性質、局所磁場とゆらぎの発達を示している。シフトの大きさは磁化率に比例するから、完全なかごめ格子の磁化率を磁化測定で得られた試料のバルク磁化率から分離することが出来た。

この結果は、完全なかごめ格子スピン系が 30K で常磁性相から新しい相に入ることを示している。スピン凍結相の基本構造が 120° 構造であることを考慮すると、新しい状態はスピン 3 角形 (plaquette) 内でスピンの 120° 構造が発達しつつ、plaquette 内のフラストレーションと plaquette の方向のランダムなゆらぎによる激しいスピンゆらぎを伴う 1 種の Cooperative

Paramagnet (CP) 状態である。格子の幾何学的対称性を崩す摂動や面間相互作用がなければ CP 相は $T=0\text{K}$ まで存続し、純粋なかごめ格子反強磁性体の基底状態はスピン液体的なものになるだろうと予想できる。

2. スピングラス相

K-CrJ、Rb-CrJ 試料では 4K 付近でスピン凍結が始まる。スピン凍結は 1.4K まで続き、それ以下の温度で NMR スペクトルは変化しない。凍結相のスペクトルは、低磁場 (5kG 以下) では、長距離秩序相 ($q=0$ 構造)、スピングラス的な相、および、線幅の細い凍結されていない相の共存を示した。しかし、高磁場 (5kG 以上) では $q=0$ 構造は現われない。最も特徴的なスピングラス的な相のスペクトルについて解析して、この相は plaquette の折り込み (spin folding) を伴うトポロジカルスピングラス相であることを見出した。トポロジカルスピングラス相の存在はこの実験によって初めて具体的に確かめられた。

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ ではスピン凍結が 8K で起こり、且つ、高磁場でも凍結相としては長距離秩序状態 ($q=0$ 構造) しか現われない (スピングラス相は極めて小さく、明確ではない)。Na-CrJ ではスピン凍結が他の試料と異なっている。スピン凍結温度は 0.1K で、凍結状態はスピン系の極一部に限られる。実験の最低温度の 0.03K でも H-NMR スペクトルは見かけ上やや非対称な裾を引く single line であり、スピン系の殆どの部分で激しいゆらぎが存続していることを示す。凍結相は他の試料に見られる $q=0$ 構造でもスピングラス相でもない。

3. 面間相互作用の可能性

スピン凍結温度は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ のみが飛びぬけて高く、且つ、 $q=0$ 構造のみが現われる。これは 2 枚のかごめ面の間にある陽イオンの違いに起因すると考えられる。かごめ面間に比較的強い Cr- $\text{NH}_4\text{-Cr}$ 結合があるとなれば、凍結温度は高くなり、高い磁場の中でも plaquette をかごめ面内に固定して $q=0$ 構造の長距離秩序相を作ることができるだろう。一般に、1 価陽イオンを通しての面間相互作用が考えられれば、K-CrJ や Rb-CrJ の面間相互作用は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ より弱いので、凍結温度が低く、spin folding が起こり易いことになる。さらに、Cr-Rb-Cr 結合が Cr-K-Cr より少し弱いとなれば、K-CrJ と Rb-CrJ の間で観測された磁氣的振舞いの小さな違いをすべて説明することができる。合成することのできた Cr ジャロサイト化合物の中で Na-CrJ は最も小さな 1 価イオン半径を持つもので、Na 欠損量は他の化合物よりも大きいと考えられる。Na-CrJ の凍結における特殊な振舞いはこのような事情に起因するものであろう。

これらのことから、Cr ジャロサイトの 2 枚のかごめ面の間には 1 価陽イオンを通しての面間相互作用が存在し、それがスピン凍結に大きな影響を持っている可能性が示唆される。

論文審査結果の要旨

反強磁性体において、幾何学的なフラストレーションがもたらす縮退した磁氣的基底状態を微視的に解明する、というテーマは磁性物理学の古くからのテーマの一つであるが、実験・理論未だに発展途上にある。この間、一次元系については厳密な理論計算が可能なことや、長年にわたるモデル物質の探索とそれらに対する物性測定 of 蓄積により定量的な理解が深まりつつあるが、本研究で取り上げられているような二次元系の研究については、一次元系に比べればまだその緒に就いたばかりといっても過言ではないだろう。これはモデル物質がそれほど多くないことや、理論的にも取り扱いが容易でないことがその背景にあるが、この状況にあって森本君は京都大学の前川教授とともにジャロサイト(Jarosite)という一連のかごめ格子反強磁性体に注目し、その磁氣的基底状態を核磁気共鳴(H-NMR)という微視的な観測手段により実験的に解明することを試みた。本論文ではその中でも特にCrがスピンを担うCr-Jarositeを中心とした結果がまとめられている。

本研究における森本君の第一の寄与は、Fe-Jarositeと異なって複雑な共鳴パターンを示すCr-Jarositeの低温磁気相NMRスペクトルについて、重水素化試料も含めた様々な条件下での測定からその起源を同定することにほぼ成功したといえる点にある。森本君はNMRスペクトルの詳細な解析から、中性子回折から示唆される $q=0$ の 120° 構造が外部磁場の下で磁場の上昇とともに徐々に消失し、代わりにスピンの二次元かごめ格子面から浮き上がったような「スピン折り込み」構造を部分的に伴ったスピングラス的成分が出現するという実験的な証拠を得た。また、これは同物質がFe-Jarositeに比べて面間相互作用が大きい構造であること、一方でCr同士の交換相互作用が小さいこと、Crサイトが欠損しやすいこと等により乱れの効果がより大きいことの反映として理解できることも示された。

本研究の第二の眼目は、常温から低温磁気相($< 2\text{ K}$)にかけての広い温度領域(交換相互作用で規格化した場合、Fe-Jarositeに比べて)の常磁性相についてバルク磁化率およびナイトシフト(=局所帯磁率)を測定し、それが 30 K 付近を境にして 120° 相関がスピン三角形プラケット内で発達したCooperative Paramagnet(CP)状態と呼ばれるような状態が現れているらしい実験的証拠を得た点であろう。CP状態の存在はナイトシフトが 30 K 付近から減少に転じることから強く示唆されており、かごめ格子の特徴がよく表われた現象として興味深い。

冒頭にも述べたように二次元三角格子/かごめ格子は確立されたモデル物質が少なく、その物性を実験的に研究する上でJarositeは重要な対象物質である。森本君がCr-Jarosite中においてその存在証拠を得た「スピン折り込み」構造やCooperative Paramagnet状態は二次元三角格子/かごめ格子系の磁性を理解する上で重要な一歩と考えられ、本審査委員会はその内容を博士論文に値するものと判断するに至った。