

古典スピнкаゴメ反強磁性体の NMR

NMR study on classical spin system with Kagomé lattice

上智大理工 後藤貴行, 守谷聡乃, 森 康彦
 東工大・理 田中秀数
 東北大・金研 佐々木孝彦

T. Goto¹, S. Moriya¹, Y. Mori¹, H. Tanaka², T. Sasaki³
¹ Physics Division, Sophia University

² Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

籠目格子反強磁性体は頂点共有された三角形の集合体というその幾何学的特性から三角格子よりも縮退度が大きく、より強いフラストレーションが働くため新規な磁気秩序状態が期待されている。スピン量子数 S の小さい量子スピン系では基底状態の報告例も多く、例えば $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は、構造上、複数の J が存在し、最も大きな J を持つ最近接スピンのシングレットを組む、ピンホール VBS 状態が実現していると報告[1]されており、また、Vorbothite では短距離秩序による磁気的な基底状態が報告されている。[2]

一方、 S の大きな古典スピン系は、モンテカルロ計算によると、理論的には基底状態は、120 度構造のうち、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造をとりやすいと言われているが、実験的には、 $S=5/2$ Jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ において、 $q=0$ 構造への磁気転移が示されているものの、モデル物質の少なから報告例は少ない。

本研究では $S=2$ 籠目格子磁性体 $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{LiF}_{12}$ に着目する。この系(空間群 $R\bar{3}$)では、 Mn^{3+} イオンが ab 面に Mn-Mn 距離 3.72\AA の歪の無いカゴメ格子を形成し面間距離は 5.705\AA と良い二次元性を保っている[3]ため、カゴメの幾何学的フラストレーションの研究には好適な系である。 Mn の電子状態は d^4 のハイスピン状態であり、隣接する Mn モーメントは ab 面内に伸びた MnF_6 八面体頂点の一つの F を経由した超交換相互作用が働く。 Mn-F-Mn の角度は 140° 程度であり、弱い反強磁性相互作用と考えられる[4]。

これまでこの物質は東工大において比熱測定から零磁場で 2.3K 程度に小さな、幅の広いピークが見つかり、さらに、このピークは磁場印加とともに高温へシフトすることが報告されている。しかしながら他のカゴメ格子磁性体で報告されているように特殊なエネルギー準位構造に起因したピークである可能性があり、これが相転移であるかどうか調べ、本系の基底状態を明らかにするため、マイクロなプローブである NMR の測定を行った。

2. 実験

試料は東工大田中グループから提供された $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{LiF}_{12}$ の単結晶(結晶方位は未測定)を使用した。NMR の測定を行った核種は、Cs と Li でありいずれも Mn サイトの周辺に位置する。Li 核は Mn イオンのなす

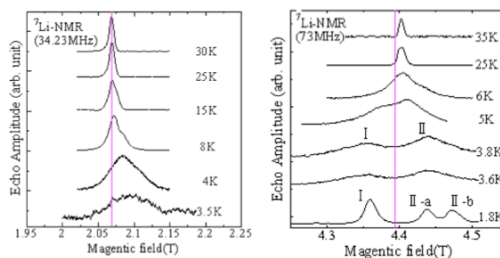


図1 測定磁場 2T(左)及び4T(右)における Li-NMR スペクトル。

三角形の直上 2.88\AA の片面側に、一方、Cs は同六角形の直上 2.22\AA に上下対称的に配置している。 Mn-3d モーメントからの距離はそれぞれ 3.59\AA , 4.33\AA であり、適度な超微細結合によって磁性をプローブ出来ると予想される。

NMR は、超伝導マグネットにおいて 2-6T の磁場領域において、4-20K の温度範囲でスペクトルと T_1 の測定を行った。スペクトルプロファイルはスピンエコー信号をボックスカー積分器で積分した積分強度を掃引磁場に対してプロットすることで得た。

また、飽和回復法により縦緩和時間 T_1 を求めた。緩和曲線は、Li 核($I=3/2$)については、核子の電気四重極相互作用が小さいため、 $a \times \exp(-\tau/T_1)$ でよく近似された。Cs 核($I=7/2$)は緩和曲線を、 $a_1 e^{-(28W)\beta} + a_2 e^{-(15W)\beta} + a_3 e^{-(6W)\beta} + a_4 e^{-W\beta}$ の表式にフィットして T_1 を求めた。但し、 $A_1=8575/12012$, $A_2=2475/12012$,

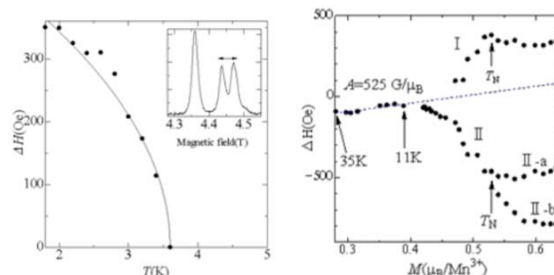


図2 低温におけるピーク分裂幅(図1の II-a と II-b)の温度依存性(左)、及び各ピークシフトとマクロ磁化率の温度を媒介変数とした $K-\chi$ プロット(右)

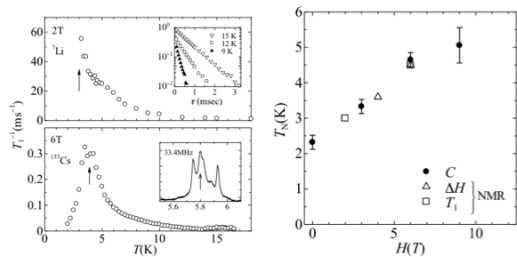


図3 (左)測定磁場2T(Li核)及び、6T(Cs核)の縦緩和率温度依存性。(右)比熱及び NMR から求めた転移温度の磁場依存性

$A_1 = 819/12012$, $A_2 = 143/12012$, $W = \tau/T_1$ であり、また β は温度に依存した1以下の定数である。

核磁気緩和の測定は核磁化が熱平衡値からのずれが 1~3%程度になるところまで行った。また、定数 β は全温度域で 0.5(5)程度の一定値を示した。

3. 結果及び考察

図1に各温度での Li-NMR の磁場掃引スペクトル (2T, 4T)を示す。いずれの磁場でも 10K 付近からブロードニングが始まるが、低磁場 2T では 3.5K までほぼ単調に線幅が増大するだけであるのに対し、4T での測定では、5K 付近で二つのピークに分裂し(図1の I、II)、さらに $T_N = 3.6K$ で高磁場側のピーク(II)が二つ(II-a、II-b)に分裂する。この明瞭な分裂の温度依存性を示したものが図2(左)であり、臨界指数 $\beta = 0.5$ で良くフィットされる。

図2右は、各ピークとマクロ磁化を、温度を媒介パラメータとして表示したものである。高温側の傾きから、Li核の超微細結合定数が約 $A = 530Oe/\mu_B$ とわかり、これは Li-Mn 距離から考えて妥当な値である。この定数を使うと、秩序状態のモーメントの大きさが評価出来る。観測された低温での分裂幅 $\Delta H = 350Oe$ が、磁気構造によるものの、少なくとも $0.7\mu_B$ を下限とした、秩序モーメントのスタガード成分が存在していることを意味する。

また、図1のピーク I は低温まで分裂はしないものの、図2右に示すように、ピーク II が分裂を始める $T_N = 3.6K$ において、明瞭なキックを示すことから、磁気的影響があることがわかる。さらに、2T での測定で 8K 付近に見られる高磁場側のショルダーは、11K における I と II の分裂に対応したものと考えられる。

次に、縦緩和率の温度依存性を図2に示す。高温でほぼ一定であるが、10K 程度から増加を始め、2T でほぼ 3K で発散傾向を示し、6T では 4.5K で明瞭な臨界発散を示す。これは相転移の証拠であり、上述のスペクトルの結果と合わせて、磁気相転移が起きているのは疑いのない事実であると言える。一般に緩和率のピークは臨界減速したスピン揺らぎ周波数が NMR ラーマー周波数と一致したところで起こる。この測定で、NMR 周波数は 2T と 6T で同じであるため、磁場によって確かに臨界減速する温度が上昇している。これは臨界温度の磁場

による上昇を意味している。

以上の広範囲の磁場領域におけるスペクトルと T_1 実験結果から求めた臨界温度を比熱のピークと一緒にプロットすると図3(右)のようになり、良く一致する。通常、古典スピン系では外部磁場はスタガード磁化を抑制するように働くが、この系の臨界温度は、零磁場の 2.3K から 6T で 4.5K まで上昇している。この理由は现阶段では不明であるが、例えば、スピン収縮が磁場によってスタビリズされる可能性や、古典スピン三角格子の基底状態である 120° 構造に由来する可能性などが考えられる。 $S=2$ の古典スピンの収縮が 10%程度であることを考えれば前者の可能性は低い。これを明らかにするために、現在、単結晶の結晶方位決定と、さまざまな磁場方位による NMR 測定を計画している。

4. まとめ

$S=2$ カゴメ格子磁性体 $Rb_2Cu_3SnF_{12}$ において NMR の測定を行い、スペクトルのピーク分裂及び縦緩和率の臨界発散を観測し、低温で磁気転移が存在すること、及び、臨界温度が磁場とともに上昇することを見出した。今後、磁気構造に関する知見を得るため、さまざまな磁場方位での測定を行う予定である。

参考文献

- [1] Matan *et al.*, Nature Phys. 6, 865(2010).
- [2] Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. 103, 077207 (2009).
- [3] U.English J.Alloys and Compounds, 246(1997)155.
- [4] W. Massa *et al.* J. Fluorine Chem. 72 (1995) 171.