

量子磁性体における幾何学的フラストレーションと量子効果の研究 Studies of geometrical frustration and quantum effect in a quantum antiferromagnet

鳴海康雄¹, 野尻浩之¹, 中山元希², 原 茂生², 佐藤博彦²

¹ 東北大・金研, ² 中央大・理工.

Y. Narumi¹, H. Nojiri¹, G. Nakayama¹, S. Hara² and H. Sato²

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University

² Faculty of Science and Engineering, Chuo University

1. はじめに

$\text{Na}_2\text{BaMV}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)は $M^{2+}\text{O}_6$ 八面体と V^{5+}O_4 四面体が 2 次元面内につながった三角格子磁性体である。 M^{2+} イオン間の相互作用が反強磁性の場合は幾何学的フラストレーションの効果が期待される。遷移金属イオン M^{2+} はそれぞれ異なる 3d 電子数を持つため [$\text{Mn}^{2+}(3d^5, S=5/2)$, $\text{Co}^{2+}(3d^7, S=3/2)$, $\text{Ni}^{2+}(3d^8, S=1)$]、交換相互作用の違いだけでなく、三角格子磁性体におけるスピン量子数や磁気異方性の影響を系統的に研究することができる。我々がこれまでに行ってきた磁気測定により、 $M=\text{Ni}, \text{Co}$ に関しては、それぞれ 8.4K, 3.9K において強磁性転移を示し、一方 $M=\text{Mn}$ では 2K 付近まで磁気相転移を示さず、反強磁性的な相互作用を有するフラストレーション磁性体であることを明らかにしてきた[1]。

本研究では、反強磁性相互作用を有する三角格子磁性体 $\text{Na}_2\text{BaMV}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Mn}$) に注目し、 ^3He 冷凍機を用いて最低温度 0.9K までの比熱測定を実施し、磁気相転移の存在を示す明瞭な異常を観測した。またその磁場依存性の測定も行ったので、それらの結果に関して報告する。

2. 基礎物性

SQUID 磁束計を用いた磁化の温度依存性の結果から、 $M = \text{Co}$ では $T_C = 3.0 \text{ K}$ 、 $M = \text{Ni}$ では $T_C = 8.2 \text{ K}$ で磁化が発散する傾向がみられ、磁場依存性の結果もふまえると、この二つの化合物では低温で強磁性状態へと転移していると考えられる[1]。一方 $M = \text{Mn}$ では、磁化の温度依存性において 2.3 K 付近に緩やかなピークを持つ低次元磁性体特有の振る舞いが観測され、磁気相転移の抑制が起こっていると考えられる。図 1 に $T=0.6\text{K}$ で行ったパルス強磁場磁化測定の結果を示す。1T 付近で非線形な磁化の振る舞いを示したあと、6T まで線形な増加を示し、その後ほぼ飽和に達する事がわかった。1T 付近の振る舞いはスピントップ転移に伴う異常と考えられ、 $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ が極低温で磁気相転移していることが示唆される。これまでに行ってきた単結晶試料による比熱の実験では、 ^4He を用いた 2K 付近までの測定で低温に向かって比熱が上昇する振る舞いを確認しており、より低温で磁気相転移に対応したピークが観測されることが期待される。そこで、 ^3He クライオスタットを用いて 1K 未満の温度域までの比熱測定を行った[2]。

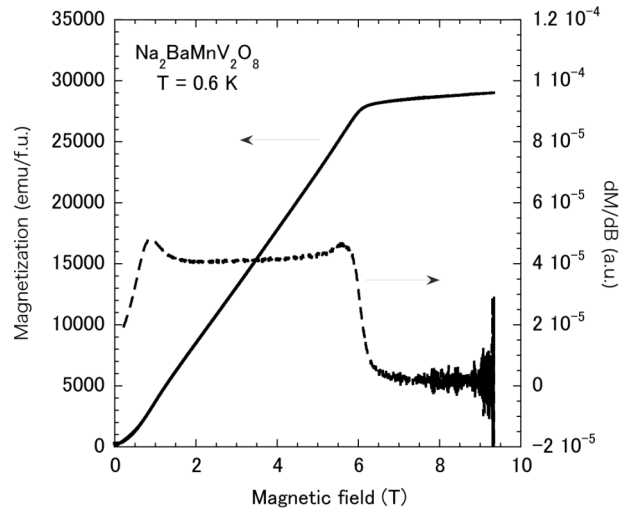


図 1 $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ の強磁場磁化過程とその磁場微分。

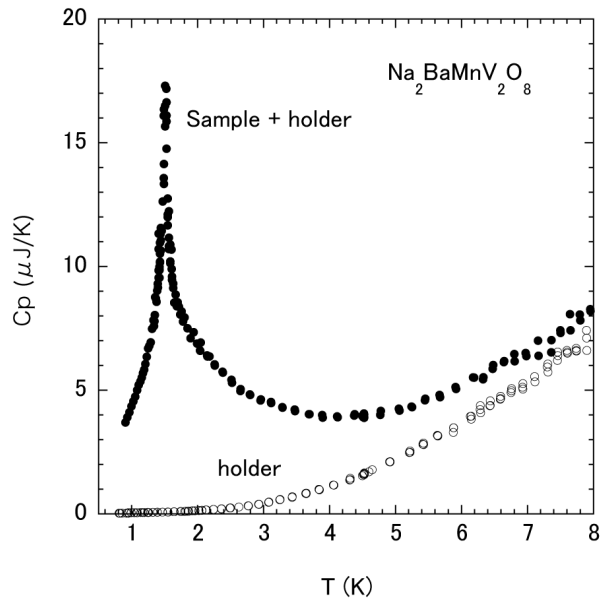


図 2 $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ 単結晶試料の比熱測定。黒丸が試料とホルダーの全比熱。白丸はホルダーだけの比熱。

3. 実験方法

比熱の測定方法は緩和法である。試料ホルダーはヒーターや温度計のリード線を兼ねた非常に細いワイヤーで真空中に吊り下げられているため、磁性体が磁場勾配によって受ける力がホルダーへの負荷と

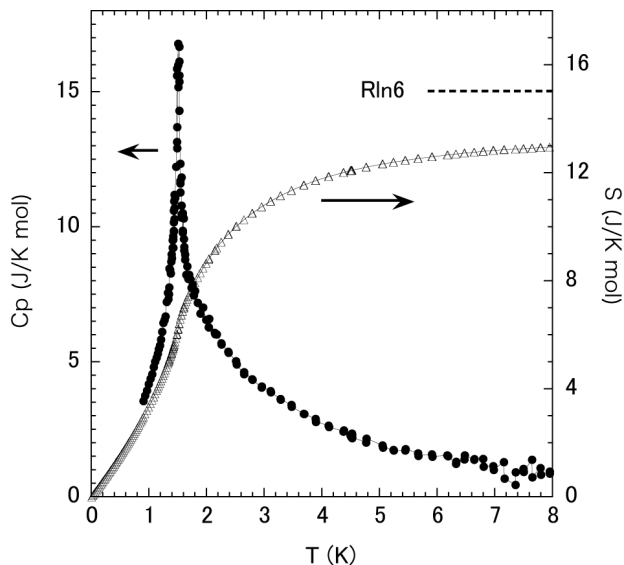


図3 ホルダーのバックグラウンドを差し引いた $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ 単結晶の比熱とエントロピー

ならないように、高均一な磁場を提供できる 20TSM にて実験を行った。今回測定に用いた試料は $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ の単結晶で、試料の重さは 0.48 mg である。磁場印加方向は三角格子面に垂直な結晶の c 軸である。測定最低温度は 0.9K で、 ^4He VTI の中に断熱真空槽を備えた ^3He 用インサートを導入し、 ^3He 減圧による 1 ショット方式にて 1K 未満の温度制御を行った。

4. 実験結果

図2 にゼロ磁場で測定した全比熱の温度依存性と試料ホルダーのみの結果を示す。1.5K 付近に非常に急峻な比熱のピークが観測され、 $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ が極低温で磁気相転移していることが初めて明らかになった。高温側の緩やかな増加は、主に試料ホルダーに由来する格子比熱の影響によるものだが、2 つのデータの差が磁気転移温度以上の高温でも大きく残っていることから、相転移よりも高温から磁気相関が発達していることが示唆される。

図3 は、試料ホルダーのバックグラウンドを差し引いた試料のみのゼロ磁場比熱 C と、 C/T の温度積分によって得られたエントロピーの温度依存性である。計算では、低温の比熱の振る舞いを ν^3 に従うとして外挿により見積もっている。比熱の温度依存性を見ると、磁気秩序が起こる 1.5K より高温側にも大きな裾を引いている事がわかる。8K におけるエントロピーの大きさ約 13(J/Kmol) は、 $S=5/2$ の常磁性状態から期待される $R\ln 6=14.9$ (J/Kmol) に近い値であるが、幾分小さい。低温域における格子比熱の寄与は十分に小さいと考えられ、仮にそれを考慮したとしても値が大きくなることは無いため、1K でも凍結していないスピンの自由度がある可能性がある。いずれにせよ、磁気相転移温度よりも高温でエントロピーの約半分が消費されていることは、常磁性相における短距離磁気相関の発達と、幾何学的フラストレーションの影響により磁気秩序が抑制されていることを示

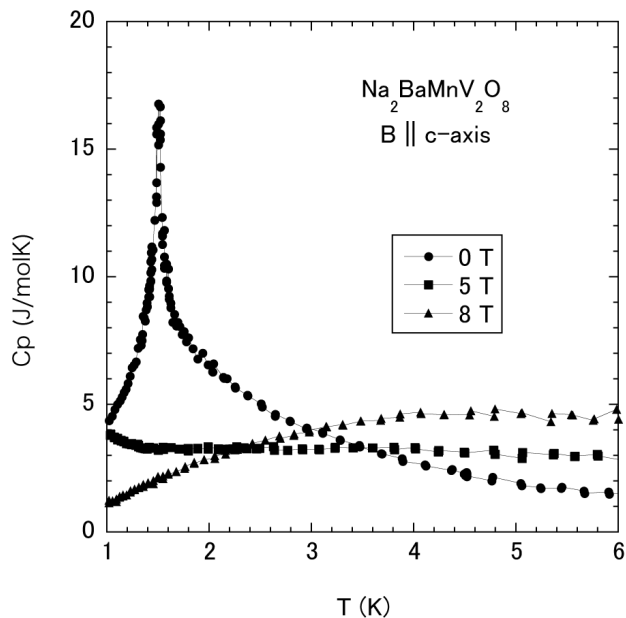


図4 $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ 単結晶試料の磁場中比熱測定。磁場方向は c 軸。

す結果である。

最後に飽和磁場の直前 5T と飽和磁場をこえる 8T における磁場依存性をゼロ磁場の結果と合わせて図4 に示す。5T での測定結果から、今回行った最低温度において温度の低下とともに緩やかに上昇する振る舞いが見られていることから、ゼロ磁場で観測されている磁気転移は低温側にシフトしたと考えられる。8T の比熱では、磁気相転移の兆候は完全に消失して、常磁性的なショットキーのブロードなピークのみが観測され、6T で飽和する磁化の振る舞いとコンシステントである。

5. まとめ

20TSM と ^3He 冷凍機を組み合わせた磁場中低温比熱測定により、三角格子磁性体 $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ がゼロ磁場 1.5K において磁気相転移を示すことを明らかにした。相転移温度は磁場の増加と共に低温側にシフトし、磁化が飽和する 6T 以上で常磁性状態を反映したブロードなショットキーピークが現れる。これらの比熱の振る舞いとエントロピーの解析から、 $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$ は幾何学的フラストレーションを伴った最近接反強磁性相互作用を有する三角格子磁性体であると結論することができる。

参考文献

- [1] 中山元希ら、日本物理学会 2011 秋季大会、23pGP-13
- [2] G. Nakayama *et al.*, J. Phys. Condens. Matter. **25** (2013) 116003.