

スピネル型 Co 酸化物における幾何学的フラストレーションと反強磁性秩序の融解

Geometrical Frustration and Melting of Antiferromagnetic Ordering in Spinel-type Co Oxides

46126 高木・野原研究室 鈴木智之

【背景】

スピンの秩序化を絶対零度まで抑えることによって生じるとされる新たな量子物性が、多くの研究者の興味を引き付けている。例えば、1973年にAndersonによって予言された三角格子状における Resonating Valence Bonds 状態は、スピンの量子液体状態とも呼べる基底状態であり、このような基底状態が現実の系で本当に存在するのかを検証するための物質探索は最近に至るまで継続して行われている。

スピンの秩序化を抑制するための方法の一つが、三角格子やパイロクロア格子状で実現される幾何学的フラストレーションである。これらの格子では正三角形の格子点上にスピンの配置されるので、すべての最近接スピン対を反強磁性的に並べることは不可能である。幾何学的フラストレーション系では、スピン液体やスピンアイスなど興味深いスピン物性が発見されている。

最近、 A サイトのみに磁性イオンを持つスピネル化合物 AB_2X_4 の中から、幾何学的フラストレーション効果により磁気秩序が抑制される物質がいくつか発見されている^[1,2]。スピネル構造における A サイトは、図1に示すように fcc 格子が2つ入れ子になったダイヤモンド格子を組む。 A サイト間には $A-X-B-X-A$ のパスを通して反強磁性的相互作用が働き、最近接相互作用 J_1 と第二近接相互作用 J_2 の相対的な強さによってフラストレーションの強さとメカニズムが異なる。 $J_1 \gg J_2$ の場合は、フラストレーションが働かない。 $J_1 \ll J_2$ の場合は、fcc 格子内での幾何学的フラストレーションが支配的となる。 $J_1 \sim J_2$ の場合もフラストレーションが働くと考えられ、極めて複雑な系といえる。このようなスピン系における物性はほとんど知られておらず、新奇スピン物性の探索の場として大きな期待が持てる。

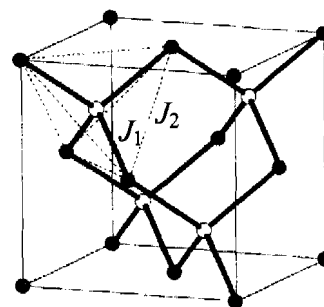


図1. スピネル構造の A サイトのダイヤモンド格子. 最近接相互作用 J_1 を太線で、第二近接相互作用 J_2 の一部を点線で表す。

【目的】

本研究では、スピン $S = 3/2$ を持つ Co^{2+} が A サイトを占有し、3価の非磁性イオン B^{3+} が B サイトを占有するスピネル型 Co 酸化物における幾何学的フラストレーション効果を調べることを目的とした。これまでの研究において、 CoB_2O_4 ($B = Al, Co, Rh$) では、 B サイトの非磁性イオンを変えることでフラストレーションの強さを制御できることが分かっている^[3]。この中で最もフラストレーションの強い $B = Al$ は、inverse factor x を用いて $Co_{1-x}Al_x[Al_{2-x}Co_x]O_4$ と表され、 A サイトと B サイトの金属イオンのサイト間の固溶により乱れを制御できる^[4]。一方で、 $B = Co, Rh$ は正スピネルであり、必ず $x = 0$ となる乱れない系である。本研究では、フラストレーションの強さと乱れの2つの観点での磁気物性の変化を系統的に調べた。

【実験方法】

CoB₂O₄ (B = Al, Co, Rh)の多結晶を固相反応法により合成した。得られた多結晶の同定は粉末 X線回折で行い、格子定数と inverse factor x は Rietveld 解析によって見積もった。CoAl₂O₄ は異なる条件で熱処理することにより、inverse factor x の異なる試料を得た。400°C で長時間アニールしたものが最も正スピネルに近く、 $x = 0.04$ まで乱れを抑制することができた。

磁化率の測定は SQUID 磁束計を用い、1000 Oe の外部磁場下で 2 K から 300 K の温度範囲で行った。比熱測定は熱緩和法により、2 K から 300 K の温度範囲で行った。

【結果と考察：CoB₂O₄ (B = Al, Co, Rh)の磁気物性】

CoB₂O₄ (B = Al, Co, Rh)の磁化率を図 2 に、磁気パラメータを表 1 に示す。CoAl₂O₄ は最も乱れの少ない $x = 0.04$ の試料である。すべての物質において、高温での磁化率は Curie-Weiss 則に従い、低温では磁気秩序が起こる。CoRh₂O₄ は、反強磁性相互作用の強さを表すキュリーワイス温度 θ_{CW} の絶対値と磁気秩序が起こる温度 T_m がほぼ同じ値であり、フラストレーションのない反強磁性体である。それに対して Co₃O₄ と CoAl₂O₄ は、フラストレーション因子 f ($= |\theta_{CW}|/T_m$) がそれぞれ 3.7 と 10 であり、フラストレーション効果のために磁気秩序が抑制されている。

図 3 は、磁気比熱 C_m をキュリーワイス温度 θ_{CW} で規格化した温度 $T/|\theta_{CW}|$ を用いて、片対数プロットしたものである。CoRh₂O₄ において、磁気秩序に伴う磁気比熱のピーク形状は磁気的な 2 次相転移に特徴的な λ 型であり、磁気エントロピー変化はスピン $S = 3/2$ に対応する $R \ln(2S+1) = R \ln 4$ に近い。温度が $\delta 0$ に近づくときに、磁気比熱は 3 次元反強磁性のマグノンによる T^3 に比例する温度依存性を示した。これらの振る舞いから、CoRh₂O₄ は典型的な 3 次元反強磁性体であるといえる。Co₃O₄ では、磁気秩序温度より高温であるキュリーワイス温度付近から徐々に磁気エントロピーが放出される点が CoRh₂O₄ とは異なる。磁気比熱のその他の振る舞いは上記の CoRh₂O₄ と類似している。フラストレーションの最も強い CoAl₂O₄ では、磁気エントロピー変化は $R \ln 4$ に近いにも関わらず、磁気比熱のピーク形状が λ 型とは明らかに異なり、2 次相転移の臨界性が見えなかった。これは、磁気転移温度より高温において、す

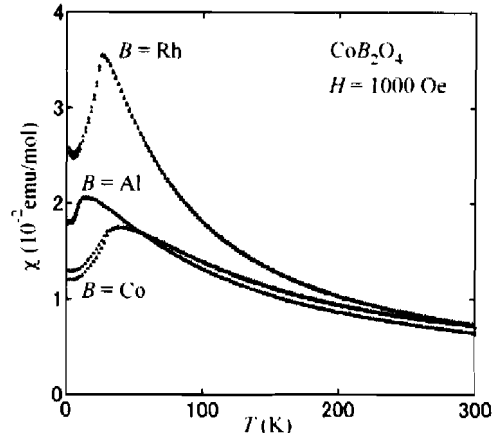


図 2. CoB₂O₄ (B = Al, Co, Rh)の磁化率.

表 1. CoB₂O₄ (B = Al, Co, Rh)の磁気パラメータ.

	CoAl ₂ O ₄	Co ₃ O ₄	CoRh ₂ O ₄
μ_{eff} (μ_B)	4.5	4.9	4.3
θ_{CW} (K)	-89	-110	-31
T_m (K)	9	30	25

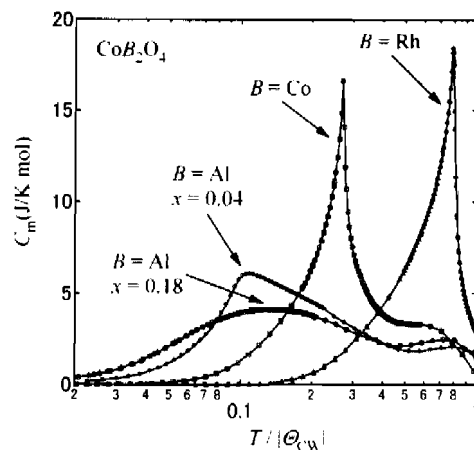


図 3. キュリーワイス温度で規格化した温度を用いた、CoB₂O₄ (B = Al, Co, Rh)の磁気比熱の温度依存性.

で $S = 3/2$ の磁気エントロピーの半分近くを放出していることに対応する。

これらの結果をまとめると、次のようにいえる。まず、フラストレーションのない CoRh_2O_4 は通常の 3 次元反強磁性秩序を示す。フラストレーションを導入していくと $T_m/|t_{\text{CW}}|$ は低下するが、 Co_3O_4 の磁気秩序はまだ通常のものといえる。さらにフラストレーションを強くした CoAl_2O_4 では $T_m/|t_{\text{CW}}|$ はさらに低下し、かろうじて反強磁性秩序した状態にあるといえる。このことは、 CoAl_2O_4 が磁氣的量子臨界点に近いことを示している。

【結果と考察： CoAl_2O_4 における乱れの影響】

フラストレーションによって磁氣的量子臨界点の近くまで到達した CoAl_2O_4 の反強磁性秩序は、乱れによって簡単にスピングラスになってしまう特徴があることが分かった。

$\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($x = 0.04, 0.11, 0.14, 0.18$) の低温での磁化率を図 4 に示す。 $x = 0.04$ は、前述の試料である。乱れの多い $x > 0.1$ の試料において、磁化率の極大値は鋭いカスプを持ち、それ以下の温度ではヒステリシスが見られた。これはスピンの無秩序に凍結するスピングラスに典型的な磁化率の振る舞いである。一方で、図 3 の $x = 0.18$ の試料で見られるように、比熱はよりなだらかなピークを持ち、磁気秩序が発達していることを示唆している。

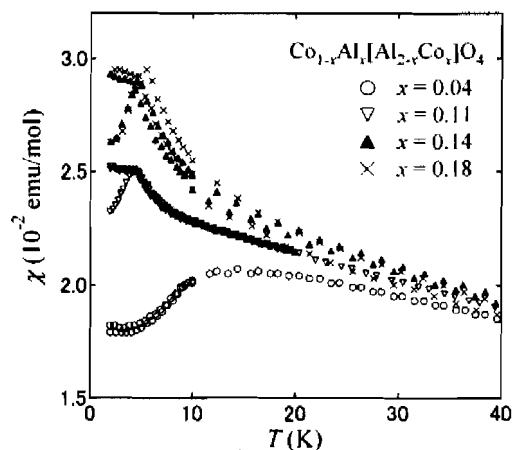


図 4. $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x[\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ の磁化率.

【まとめ】

本研究では、A サイトのみにスピンを持つスピネル型 Co 酸化物における幾何学的フラストレーション効果を調べた。これより、フラストレーションをパラメータとして磁氣的量子臨界点にアプローチするという新たな物性制御の手法を提示した。実際、フラストレーション効果によって最も低温まで秩序化が抑制された CoAl_2O_4 は、量子臨界点直前の反強磁性体であり、磁気比熱の異常な温度依存性が観測された。

【参考文献】

- [1] V. Fritsch, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 116401 (2004).
- [2] N. Tristan, *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 174404 (2005).
- [3] 長居秀幸, 東京大学 新領域創成科学研究科 修士論文(2005).
- [4] A. Nakatsuka, *et al.*, Solid State Communications **128**, 85 (2003).

【学会発表】

- 1) 21st Century COE mini-workshop on “Advances in Strongly Correlated Electronics” PS-10
(東京大学：2006 年)
- 2) 日本物理学会 第 61 回年次大会 28pRA-9 (愛媛大学：2006 年 3 月発表予定)