

2010年3月

新しい層状三角格子反強磁性体の開発と低温物性の研究

Development of new layered triangular antiferro magnets and Study of the low temperature property

物質系専攻 086050 肥後 友也

指導教官: 中辻 知(准教授)

キーワード: 幾何学的フラストレーション, 二次元三角格子, NiGa_2S_4 , 乱れ,

【背景と目的】 幾何学的にフラストレートした格子を持つ磁性体(GFM's)では、通常の磁気転移が抑えられることで低温において新奇な基底状態を実現することが期待される。このような GFM's の中で最も単純な構造を持つものに、二次元三角格子反強磁性体がある。近年、局在スピンの長距離秩序を持たないスピン液体などの興味深い基底状態を発現する可能性が実験的、理論的に明らかにされてきており、盛んに研究されている。二次元三角格子反強磁性体のひとつの典型物質として、低スピン系 $S \leq 1$ で初めて正確な三角格子構造を持つ NiGa_2S_4 がある[1]。この物質はワイス温度 $|\theta_w| = 80 \text{ K}$ と比較的強い反強磁性相関を持っているにも関わらず、通常考えられる反強磁性的な長距離秩序は $T = 80 \text{ mK}$ まで確認されていない。一方、 μSR や NMR、交流帯磁率の測定において $T^* = 8.5 \text{ K}$ から $T_0 = 2 \text{ K}$ の温度域で MHz 程度のゆっくりとしたスピン揺らぎが観測される等 T^* での Critical Slowing Down を経て新しい 2 次元スピン状態が現れていることが分かってきた。現在も様々な研究が行われているが、その基底状態は完全には理解されていない。そこで NiGa_2S_4 に磁性イオンの乱れやスピンサイズ、化学的圧力等を導入した物質を開発し物性測定を行うことで、 NiGa_2S_4 をはじめ二次元三角格子反強磁性体における基底状態の理解を深めることが私の研究の目的である。

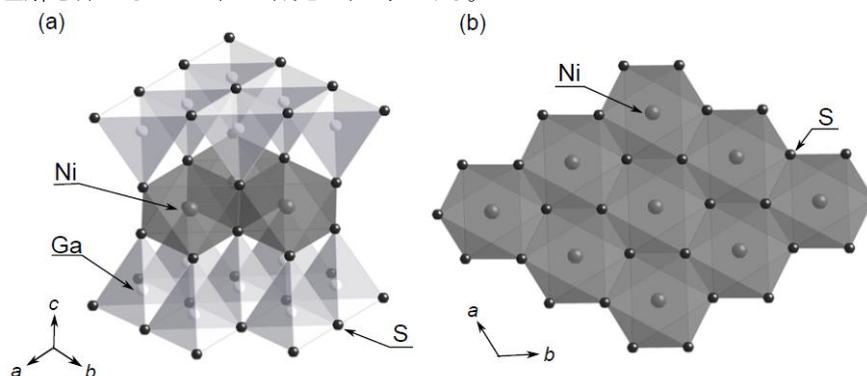


図1 (a) NiGa_2S_4 の結晶構造。空間群 $P\bar{3}m1$ で、 NiS_6 八面体と GaS_4 四面体で構成されている。 NiS_2 磁性層が GaS 非磁性層によって挟まれており、二次元性が強い。
(b) NiS_2 層。磁性を担っている Ni^{2+} イオンが正確な三角格子を形成している。

【実験】 実験には MAl_2S_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$)の単結晶試料を用いた。初めに、原料 M , Al , S を使って、真空雰囲気下で固相反応法を用い多結晶試料合成を行った。この多結晶試料を、真空雰囲気下で化学輸送法を用いることで単結晶試料を合成した。化学輸送法での輸送剤には I_2 を用いた。 MAl_2S_4 は吸湿性があるため、粉混ぜ等の作業は N_2 雰囲気下のグローブボックス内で行った。合成された単結晶試料の中で、 NiGa_2S_4 と同様に層状構造をしている $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ ($S = 1$)、 CoAl_2S_4 ($S = 3/2$)、 FeAl_2S_4 ($S = 2$)、 MnAl_2S_4 ($S = 5/2$) に注目し、X線回折や帯磁率測定、比熱測定、電気抵抗測定等の物性測定を行った。

【結果・考察】 今回合成した層状物質は構造、物性共にほとんど知られていない新物質である。構造

解析より $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ 、 FeAl_2S_4 、 CoAl_2S_4 は $P-3m1$ 、 MnAl_2S_4 は $R-3m$ の結晶構造をしており、どちらの構造も NiGa_2S_4 同様二次元三角格子構造をとっていることが分かった。これらの物質は磁性イオンの乱れ方により、以下の2種類に分類できる。 $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ は Ga サイトに Al が完全に置換されているが、磁性原子の Ni が 30%程度欠損した三角格子に欠損が有る“欠損系”、他の MAl_2S_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) は磁性原子 M と Al が八面体(Ni サイト)と四面体(Ga サイト)をランダムに占有している“サイト置換系”である。

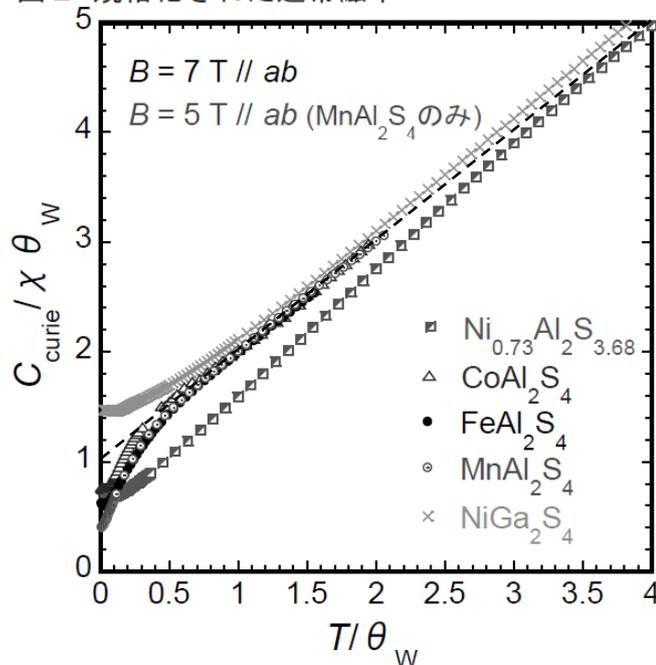
表1に磁化測定($B // ab$)により求めた物理量を示す。 T^* は $B = 0.01 \text{ T}$ で磁化率の履歴現象が現れる温度である。どの物質もほぼ等方的(Heisenberg 的)スピンを持っており、基底状態に多くの縮重が期待できる。また、 $\theta_w/T^* > 10$ と、フラストレーションが強いことが分かる。図2にワイス温度 θ_w で規格化した温度の関数として、キュリー定数 C で規格化した逆帯磁率を示す。切片1を通る点線は Curie-Weiss (CW)則を示しているが、系に乱れの無い GFM's では低温で磁化を失い上向きに逸れ、磁性元素の乱れや欠損のある系では CW 則で推定されるより相対的に磁化が増大する影響で、下向きに逸れる傾向があることが知られている[2]。Schiffer 等はこの磁化の増大は系の乱れに由来する orphan spin によるものだと示唆した[3]。測定データを見てみると、乱れの無い NiGa_2S_4 は上向きに、“サイト置換系” MAl_2S_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) では下向きに逸れている。興味深いのは“欠損系”の $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ で、高温側で CW 則に対し

下にそれていく一方で、低温側では上向きに逸れていく振る舞いを見せることである。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ において 30%程度の磁性イオンの欠損ではバルク本来の性質は変わらないことが確認されており[4]、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ の低温での上向きの逸れは NiGa_2S_4 と類似する現象に由来している可能性がある。実際、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ の比熱測定では長距離秩序の形成が見られないにも関わらず、 NiGa_2S_4 と同様、二次元での線形分散から期待される $C_M \sim T^2$ の振る舞いが零磁場下で $T < 1 \text{ K}$ で見られ、これが 9 T の磁場の印加で $T < 4 \text{ K}$ ($\sim T^*$) まで拡大する(図 3(a))。 NiGa_2S_4 での $C_M \sim T^2$ の振る舞いは磁場にほとんど依存しないことが知られている。そのため、磁場を印加することで orphan spin が配向し、バルクで実現している二次元での線形分散を観測出来た可能性がある。 $T_{\text{peak}} \sim 9 \text{ K}$ で見られる比熱の山も磁場にあまり依存しておらず、 NiGa_2S_4 と同様、線形分散に由来するものだと考えることが出来る。しかし、それぞれの T^* と T_{peak} を比較してみると、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4 : T^* \sim 8.5 \text{ K}, T_{\text{peak}} \sim 12 \text{ K}$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7} : T^* \sim 4 \text{ K}, T_{\text{peak}} \sim 9 \text{ K}$ で、

表 1 帯磁率測定により求めた物理量

物質名	スピン	スピン異方性	T^*	θ_w	θ_w/T^*
$\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_2\text{S}_{3.68}$	1	Heisenberg (ややXY)	4 K	-55 K	14
CoAl_2S_4	3/2	Heisenberg (ややIsing)	5 K	-180 K	36
FeAl_2S_4	2	Heisenberg(ややIsing)	10.5 K	-225 K	21
MnAl_2S_4	5/2	Heisenberg	< 2 K	-170 K	> 85
NiGa_2S_4	1	Heisenberg(ややXY)	8.5 K	-80 K	9

図 2 規格化された逆帯磁率



$\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ では T^* に対する T_{peak} の値が大きいことが分かる。 NiGa_2S_4 の基底状態の候補の一つである Z_2 -vortex 転移では $T^*/|\theta_W| \sim 0.123$ で帯磁率、 $T_{\text{peak}}/|\theta_W| \sim 0.137$ で比熱に異常を示すことが示唆され[5]、 NiGa_2S_4 の結果はこれとよく整合しているが、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ の値を説明することはできない。

“サイト置換系”の物質でも比熱の磁場依存性が見られる。また、図 3(b)に示した MnAl_2S_4 や CoAl_2S_4 では最低温で spin glass における典型的な振る舞い $C_M \sim T$ が見られた。一方、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ では $C_M \sim T^2$ 、 FeAl_2S_4 では $C_M \sim T^{1.8}$ の振る舞いを見せる (図

3(c))。 NiGa_2S_4 の不純物置換[4]においても $S =$ 半奇数の Co や Mn を置換した系では $C_M \sim T$ 、 $S =$ 整数の Ni, Fe の系では $C_M \sim T^2$ の振る舞いが見られたことから、最低温付近ではスピンサイズが影響する基底状態が実現していると考えられる。

NiGa_2S_4 においては、このようなスピンサイズに依存する起源としてスピン四極子相関というものがあると考えられている。

【まとめ】 NiGa_2S_4 に乱れを導入した物質を合成し、物性測定を行った。 $S =$ 整数の $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ (FeAl_2S_4) では比熱に $T_{\text{peak}} = 9 \text{ K}$ (13 K) でピークを持ち、 $T < T^* = 4 \text{ K}$ (13 K) で二次元の線形分散の存在を示す振る舞いが見られた。 NiGa_2S_4 の T_{peak} と T^* 、 $|\theta_W|$ の値は Z_2 -vortex 転移で良く説明することが出来るが、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{S}_{3.7}$ (FeAl_2S_4) では説明することが出来ない。今回の系ではスピンサイズ依存性のある状態が発現していることから、スピン四極子相関の効果も考えられる。ただ、 μSR や NQR 実験等で確認された NiGa_2S_4 の $T < T^*$ での MHz 程度のゆっくりとしたスピン揺らぎとどのように共存するのかは今後の課題である。今回合成した物質でも低温でのスピンダイナミクスを確認する等の実験を行い、この系の理解を深める必要がある。

【参考文献】

- [1] S. Nakatsuji *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011003 (2010).
- [2] A. P. Ramirez, *Handbook of Magnetic Materials* (Elsevier, Amsterdam, 2001) Vol. 13.
- [3] P. Schiffer *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 13712 (1997). [4] Y. Nambu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 207204 (2008).
- [5] H. Kawamura *et al.*, arXiv:0909.0121v1 (2009).

【学会発表】

日本物理学会 2009 年秋季大会「擬二次元三角格子磁性体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_2\text{S}_4$ における低温物性」(他 4 件)

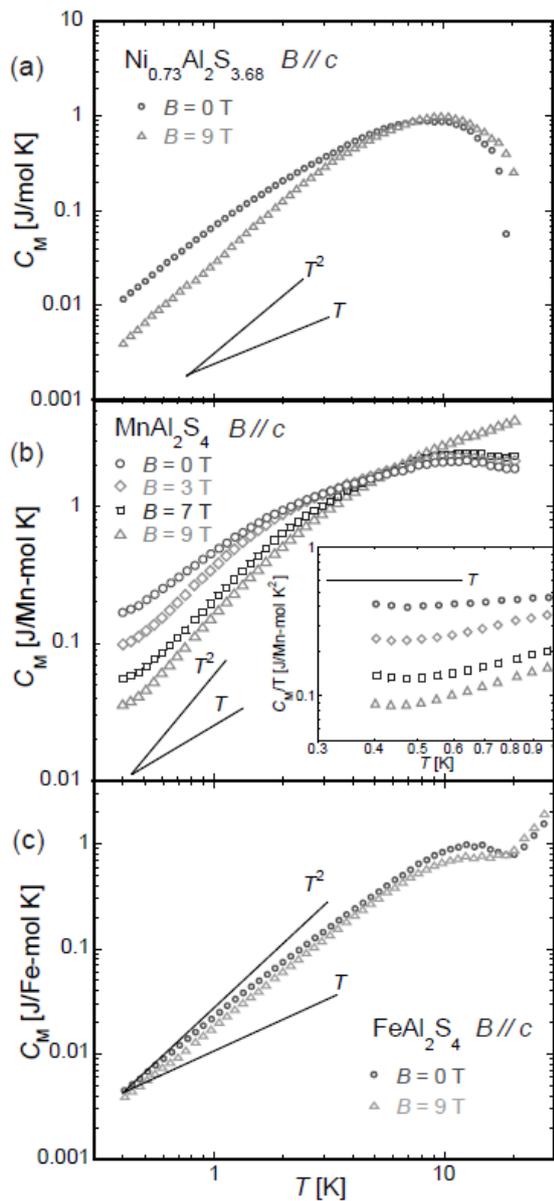


図 3 (a) $\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_2\text{S}_{3.68}$ (b) MnAl_2S_4 (c) FeAl_2S_4 における磁気比熱