

正方格子物質 $AMoOPO_4Cl$ ($A=Rb,K$) の 磁気構造とスピンドYNAMICS

物質系専攻 47-146025 中村 夏菜子

指導教員：瀧川 仁（教授）

キーワード：核磁気共鳴、量子スピン、フラストレーション、正方格子

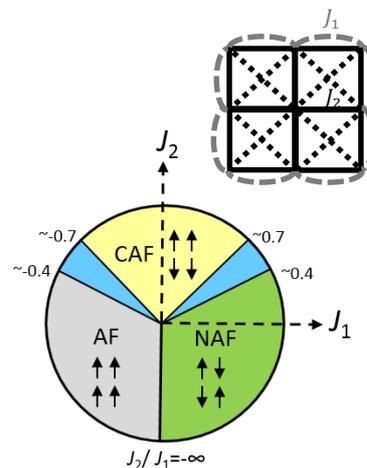
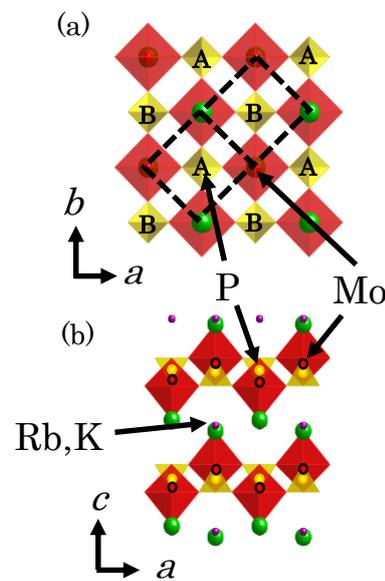
【背景・目的】

相互作用が競合し、スピが一意的な安定状態をとることができない磁気フラストレート系では、低温でも磁気秩序が発達せず、基底状態の持つ有限の縮退度のために異常な磁性が現れる。特に量子性の強い系では、フラストレーションによる揺らぎと量子揺らぎが相まって、スピン液体状態、valence bond crystals、スピネマチック相など新奇な状態が発現することが期待されている[1,2]。

$S = 1/2$ フラストレート正方格子はそのような例の1つとして研究が行われている。最近接スピン間相互作用 J_1 と次近接スピン間相互作用 J_2 の比 ($\alpha = J_2/J_1$) により、低温で様々な磁気秩序状態をとることが予想されている[3]。図1に B.Schmidt らの提案した相図を示す。例えば、 J_1 と J_2 が共に反強磁性的な相互作用の場合を考えると、 $\alpha < 0.4$ の時、Néel 反強磁性状態 (NAF) をとり、 $0.7 < \alpha$ の時、ストライプ状に磁気モーメントが揃う Collinear な反強磁性状態 (CAF) をとる。 $0.4 < \alpha < 0.7$ では、 J_1 と J_2 が競合し、スピン液体状態が実現することが予想されている。

$AMoOPO_4Cl$ ($A=Rb,K$) は J_1 - J_2 フラストレート正方格子の良いモデル物質になると考えられている。 $RbMoOPO_4Cl$ の結晶構造は正方晶で、空間群が $P4/nmm$ である。 $KMoOPO_4Cl$ は 100 K において $P4/nmm$ から $C2/m$ に構造転移を起こすため、低温では完全な正方格子にはならない。両物質ともに図2(a)に示すように、磁性イオン Mo^{5+} ($S = 1/2$) が正方格子を形成し、P と Mo が形成する層の間には Rb または K が存在するため、スピン間相互作用は高い二次元性を示すことが予想される。帯磁率は $RbMoOPO_4Cl$: 27 K、 $KMoOPO_4Cl$: 21 K にブロードなピークを持ち、低温では磁気転移を示す異常が $RbMoOPO_4Cl$: 8 K、 $KMoOPO_4Cl$: 6 K で観測された。また、比熱にも同じ温度でピークが見られ、磁気転移があることが確かめられているが、基底状態における詳しい磁性は明らかにされていない。

本研究の目的は核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて、 $AMoOPO_4Cl$ ($A=Rb,K$) の磁気構造及びスピンドYNAMICS を解明することである。

図1: J_1 - J_2 フラストレート正方格子とその相図図2: $AMoOPO_4Cl$ ($A=Rb,K$) の結晶構造(a) c 軸方向から見た結晶構造(b) b 軸方向から見た結晶構造

破線は Mo が形成する正方格子を、

A,B は反強磁性秩序相において、異なる超微細磁場を受ける P サイトを示す。

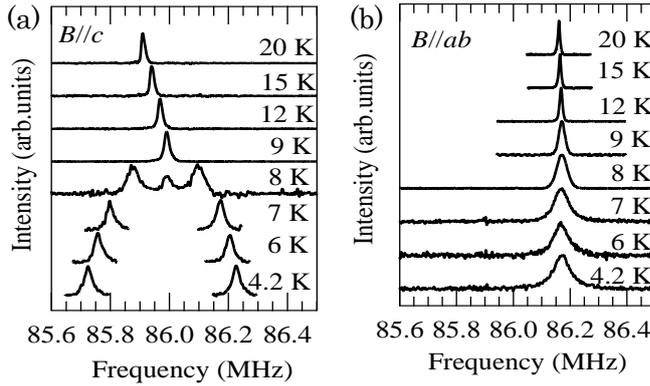


図 3: $B = 5$ T における ^{31}P -NMR スペクトル

(a) $B//c$ (b) $B//ab$

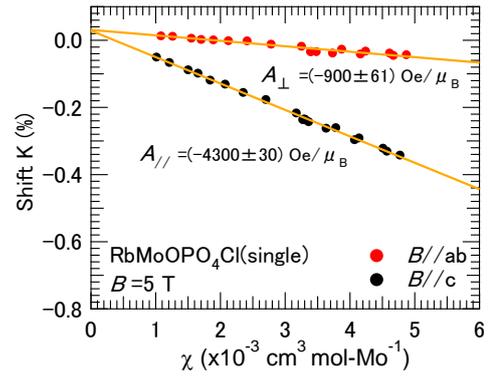


図 4: K - χ プロット

【実験方法】

本実験は物性研究所の廣井研究室から提供していただいた KMoOPO_4Cl と $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$ の粉末試料および $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$ の単結晶試料を用いて行った。1.5 K $\leq T \leq$ 300 K において ^{31}P -NMR 測定 (核磁気回転比 $^{31}\gamma = 17.235$ MHz) を実施し、スペクトル及び核磁気緩和率 $1/T_1$ を得た。

【結果・考察】

$\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$ の単結晶試料の測定結果について報告する。

(スペクトル)

図 3 に $B = 5$ T の磁場を (a) c 軸方向、(b) ab 面内に印加したときの NMR スペクトルの温度依存性を示す。P は結晶学的に 1 サイトであるため、常磁性相では 1 本のピークが観測される。また、P の原子位置は c 軸に 4 回反映軸があるため、常磁性相での NMR シフトは軸対称性を持つ。そのため、 ab 面内では共鳴周波数に異方性は見られない。スペクトルのシフト $K = (\nu_{\text{res}} - \gamma B) / \gamma B$ は磁化率 χ と同様の温度依存性を示す。図 4 に示すように、 K と χ は比例関係にあり、その直線の傾きから c 軸方向と ab 面方向の超微細結合定数、 $A_{\parallel} = (-4300 \pm 30) \text{ Oe} / \mu_{\text{B}}$ および、 $A_{\perp} = (-900 \pm 61) \text{ Oe} / \mu_{\text{B}}$ を得る。

8 K 以下では、 $B//c$ 方向の場合、スペクトルが 2 本に分裂し、 $B//ab$ 方向ではスペクトルの線幅が広がる。これは反強磁性磁気秩序を示唆する変化である。磁場の印加方向によるスペクトルの形状の違いと超微細磁場の関係を考察することで磁気構造を決定することができる。 ^{31}P 核は図 5 に示すように 4 つの最近接の Mo から超微細磁場 $\vec{B}_{\text{hf}} = \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i$ を受ける。ただし、 A_i は ^{31}P と Mo_i 間の超微細結合テンソル、 \vec{m}_i は Mo_i の磁気モーメントを示している。反強磁性相では、図 2(a) に示すように ^{31}P は 2 種類の異なる超微細磁場を受ける A サイトと B サイトにわかれる。 J_1 - J_2 フラストレート正方格子の場合、取り得る反強磁性秩序として NAF と CAF が予想されているため、それぞれの場合の ^{31}P が受ける超微細磁場の計算を行った。

CAF を仮定し、超微細磁場の計算を行うと、

$$\vec{B}_{\text{hf}}^{\text{A}} = 2A_{ca} \begin{pmatrix} \sigma_c \\ -\sigma_c \\ \sigma_a - \sigma_b \end{pmatrix} \quad \vec{B}_{\text{hf}}^{\text{B}} = -2A_{ca} \begin{pmatrix} \sigma_c \\ -\sigma_c \\ \sigma_a - \sigma_b \end{pmatrix}$$

となる。ただし、 Mo_1 の磁化を $\vec{m}_1 = (\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c)$ とした。A サイトと B サイトの ^{31}P は異なる符号の超微細磁場を受けるため、正と負のシフトを持った 2 本のスペクトルが観測されるはずである。これは $B//c$ 方向での実験結果を再現する。一方、NAF を仮定すると、この結果を再現できない。したがって、磁気構造は CAF であるとわかる。また、 $B//ab$ の場合にスペクトルの線幅が分裂しないという結果を説明するには、 ^{31}P が ab 方向に受ける超微細磁場は非常に小さい必要がある。このことから、磁気モーメントの c 成分 σ_c は小さく、磁気モーメントはほぼ ab 面内に存在していることが考えられる。

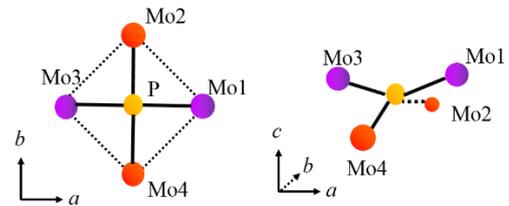


図 5: P と最近接の Mo の位置関係

〈核磁気緩和率 $1/T_1$ 〉

図 6 に磁場を(a) c 軸方向、(b) ab 面に印加したときの $1/T_1$ の温度依存性を示す。 $B=0.8\text{ T}$ では $T_N=7.5\text{ K}$ に向けて $1/T_1$ の臨界発散が観測される。印加磁場を増加していくと磁気転移を示す臨界発散は高温側にシフトしていく。磁場による磁気転移温度の上昇は比熱測定でも観測されている。また、印加磁場を大きくすると $B//c$ の場合、 $1/T_1$ の臨界発散が抑制され、 $B//ab$ の場合、臨界発散が大きくなる。この $1/T_1$ の磁場依存性はスペクトルの解析から得られた自発磁化の方向を考慮することで以下のように定性的に理解することができる。

$1/T_1$ は印加磁場に垂直方向の内部磁場の揺らぎを観測し、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{ab} = \gamma_N^2 [2|A_{ac}(Q)|^2 S_{ab}(\mathbf{q}, \omega_N) + |A_{ac}(Q)|^2 S_{cc}(\mathbf{q}, \omega_N)]$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_c = \gamma_N^2 [2|A_{ac}(Q)|^2 S_{cc}(\mathbf{q}, \omega_N)]$$

と書ける。ただし、 $(1/T_1)_{ab}$ および $(1/T_1)_c$ は $B//ab$ および $B//c$ の $1/T_1$ 、 A は超微細結合定数、 $S(\mathbf{q}, \omega)$ はスピンの揺らぎの相関関数を表す。 $(1/T_1)_{ab}$ は ab 面方向のスピンの揺らぎと c 軸方向の揺らぎを含み、 $(1/T_1)_c$ は c 軸方向の揺らぎのみを含む。 $B//c$ では、 2 T 以下で磁気モーメントの c 成分がわずかに存在するため $1/T_1$ が臨界発散を示す。 5 T 以上では、磁場の増加に伴い磁気モーメントが完全に ab 面内に固定されるため、 $1/T_1$ の臨界発散は観測されない。一方、 $B//ab$ では、 $1/T_1$ は ab 面方向の揺らぎの寄与が大きく、磁場を増加させると ab 面方向の揺らぎが大きくなるため、臨界発散も大きくなるものと考えられる。

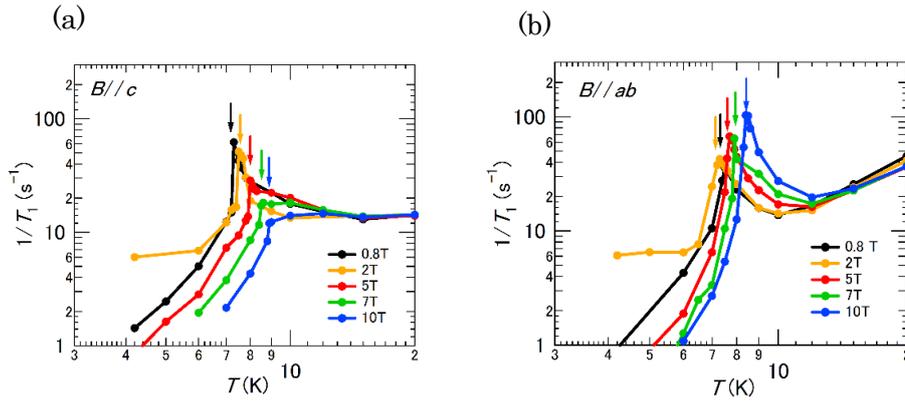


図 6:核磁気緩和率 $1/T_1$ の磁場変化
(a) $B//c$ (b) $B//ab$

【まとめ】

$\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$ は反強磁性秩序をとり、 $T_N \cong 8\text{ K}$ である。 $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトルの解析から磁気構造はストライプ状に磁気モーメントが揃う CAF という構造をとり、ほぼ ab 面内に磁気モーメントが存在することが明らかになった。また、核磁気緩和率 $1/T_1$ の結果からも磁気モーメントは低磁場ではわずかに c 軸方向に磁気モーメントが存在しているが、 ab 面内に存在していると考えられ、スペクトルの解析から得られた情報と整合している。

【参考文献】

- [1]G. Misguchi and C. Lhuillier: in Frustrated Spin Systems, ed. H. T. Diep (World Scientific, Singapore, 2005) p.229
- [2]M. E. Zhitomirsky, *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 9007(1996)
- [3]B.schmidt, *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 125113(2007)

【学会発表】

1. 第 70 回日本物理学会年次大会口頭発表「 $S=1/2$ 正方格子候補物質 AMoOPO_4Cl ($A=\text{K,Rb}$) の NMR 測定」
2. 2015 年日本物理学会秋季大会口頭発表「 $S=1/2$ 正方格子物質 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$ の磁気構造とスピンダイナミクス」