

# 研究課題名：フラストレート系擬 Ising 磁性体 $\text{CuFeO}_2$ における自発的格子歪みの微量希釈効果

課題番号：2006A1577

利用ビームライン：BL46XU

氏名：寺田典樹

所属：東京理科大学理学研究科物理学専攻 博士課程3年(2006年3月現在)\*

## 1 目的および背景

フラストレートした磁性体の研究は古くから、相転移や臨界現象等、統計力学の基礎物理的な研究の舞台となってきた。スピン間にはたらく相互作用が競合すると基底状態の近傍で多重縮退が生じ、スピン液体状態やスピアイス状態などに代表されるような新奇な基底状態が現れる。さらにスピン間相互作用の競合は他の電子内部自由度(電荷、軌道、結晶格子)との結びつきを誘起し、近年の物性研究においてホットな話題となっている電気磁気効果や磁気弾性効果などを引き起こす。スピンに共役な外場である磁場は、電場や圧力、温度などより容易にその方向、強さを制御できる。そのため、フラストレートした磁性体は、磁場によってスピン挙動に随伴した電気伝導や電気容量などをコントロールできる機能性物質への応用も多いに期待される。このようにフラストレートした磁性体の研究は、基礎物理研究の舞台としても勿論重要であるが、将来的には機能性物質としての応用も期待され、その新奇な磁気特性、新奇な他自由度との結びつきを解明することは、デバイス応用への発展という意味でも非常に重要である。

デラフォサイト型結晶構造(菱面晶系:空間群  $R\bar{3}m$ )をもつ  $\text{CuFeO}_2$  は三角格子反強磁性体のモデル物質としてフラストレーション研究の舞台となってきた。 $\text{CuFeO}_2$  の磁性を担っている  $\text{Fe}^{3+}$  は球対称な波動関数に対応する電子配置 ( $d^5 \ ^6S$  状態) をもち、全スピン角運動量量子数  $S = 5/2$  で全軌道角運動量量子数  $L = 0$  である。そのため、 $\text{CuFeO}_2$  は強い磁気異方性は期待されず Heisenberg スピンのようなスピン挙動が、電子論的には期待される系である。ところが、典型的な三角格子 Heisenberg 反強磁性体で期待される  $120^\circ$  構造(隣り合ったスピンの互いに  $120^\circ$  の角度を成して部分的にフラストレーションを解消した状態)をとらず、すべてのスピンの六方晶  $c$  軸方向を向き、三角格子面内で という並びを持った格子の4倍周期の collinear 4-sublattice

\* present address: 理化学研究所播磨研究所

状態が基底状態として安定化する。さらに c 軸方向に磁場を印加すると、noncollinear 磁気構造が期待されるインコメンシュレイトな磁気変調波数をもった第 1 磁場誘起相、さらに磁場を加えていくと再び collinear な格子の 5 倍周期の 5-sublattice 状態へ磁場誘起磁気相転移を示す。(さらに高磁場でも 70 T までの飽和磁化に達するまでに数回磁気相転移が生じる。) Heisenberg スピンでありながら、Ising 的なスピン挙動を呈するという  $\text{CuFeO}_2$  の “擬 Ising 的挙動” の発現機構は、約 15 年来、国内外において精力的に多くの研究が行われてきたが、未だ解明されていない。さらに最近、上述の第 1 磁場誘起相において磁場誘起強誘電状態が発見され、近年盛んに研究されている斜方晶マンガン酸化物 ( $\text{RMnO}_3$ ) と並んで、磁性と強誘電性が共存する “マルチフェロイック” 物質としても注目をあつめている。[1]

我々は  $\text{CuFeO}_2$  の新奇な磁気特性を解明するために、非磁性不純物によって僅かに磁性  $\text{Fe}^{3+}$  のサイトを置換した  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  を用いた、中性子散乱およびバルク測定によって、 $\text{CuFeO}_2$  の擬 Ising 的な collinear 基底状態が僅か 1.4% という希釈によって消失し noncollinear な磁気構造が現れることを見出した。[2] さらに我々は、 $\text{CuFeO}_2$  の 4-sublattice 基底状態が自発的な単斜晶格子歪みによって、磁気的なフラストレーションが解消された結果実現することを放射光 X 線回折実験によって見出した。[3]

そこで今回我々は、非磁性イオン希釈によってフラストレーションを僅かに解消した  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  において、上記の格子歪みが実現するかを探查するために SPring-8 BL46XU において放射光 X 線回折実験を行った。

## 2 実験・解析方法

実験は、 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  の  $x=0.0155$  単結晶試料を用いて行い、試料を 4 K 冷凍機にマウントして室温から 4K までの温度領域において、空間群  $R\bar{3}m$  で期待される Bragg 反射の磁気相転移以下での対称性の低下を示す分裂、および不等辺格子歪みに対応した超格子反射の探查を行った。実験条件を以下に列挙する。

- 日時  
3月23日 ~ 26日 2006年
- ビームライン  
BL46XU (6軸回折計) SPring-8
- 実験者  
寺田典樹 and 大隅寛幸 (JASRI)
- 入射 X 線波長  
 $\lambda_i = 0.774879$  [Å]
- サンプル  
 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$   $x=0.0155$  単結晶試料

### 3 結果と考察

$\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  の  $x=0.0155$  試料は、常磁性相から温度を下げていくと常磁性相 (PM) Oblique partially disordered (OPD) 相 partially disordered (PD) 相 low temperature (LT) 相に逐次相転移することが知られている。[4] さらに、LT 相における中性子回折による磁気構造解析から三角格子の最近接交換相互作用が3つの異なる交互作用に分裂する“不等辺格子歪み”が実現していることが示唆されていた。[2]

Figure 1(a) に示したように hexagonal (116) 反射は PM 相および OPD 相では Bragg 反射の分裂が見られなかった。この結果は PM 相、および OPD 相では室温の結晶構造と同一の  $R\bar{3}m$  の空間群をもった結晶構造であることがわかる。一方、温度を下げて PD 相に至ると (116) 反射は分裂する。この結果は結晶の対称性が菱面晶から単斜晶に構造相転移したことに対応している。PD 相での空間群は  $R\bar{3}m$  のサブグループである  $C2/m$ 、あるいはそれ以下であると考えられる。

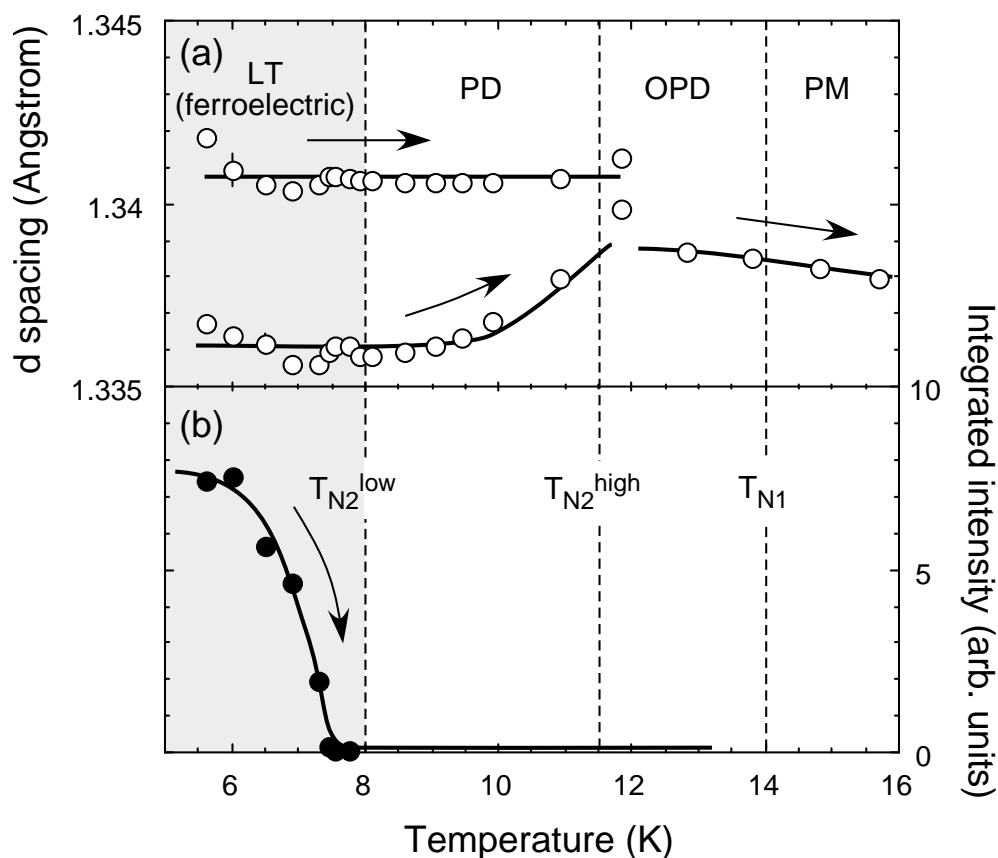


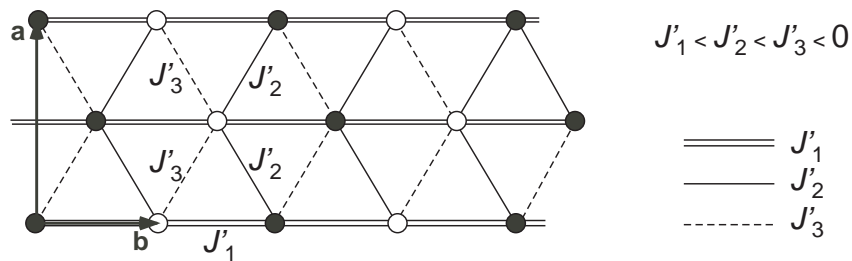
Fig. 1 (a) 面間隔の温度変化。(20Kにおいて観測された hexagonal (116) 反射の温度変化を測定した結果を用いて算出した。) (b) hexagonal (1.5 1.5 9) の超格子反射強度の温度変化。( -scan によって積分した値)

ただし、PD 相では Fig. 1(b) に示したように単斜晶の  $h + k = 2n$  という消滅則を満足しているため、側心対称を満足していることになる。よって三角格子が“二等辺三角格子”へ結晶変化したことになる。

さらに温度を下げて LT 相に至ると、 $h + k = 2n$  の消滅則を破る超格子反射が出現する。超更新反射が現れる温度は中性子散乱で決定した PD 相から LT 相への磁気相転移点と対応している。この超格子反射は上述した側心対称を破ることに対応する。この結果は、結晶構造が二等辺三角格子に歪んだ結晶格子がさらに側心対称を失い、“不等辺三角格子”へ構造変化したことに対応すると考えられる。この“不等辺三角格子”は  $\text{CuFeO}_2$  の 4-sublattice 相においても観測されており (Fig. 2(a))  $x=0.0155$  試料においても  $\text{CuFeO}_2$  と同様の格子歪みが起こっていることがわかった。

これらの結果をもとに中性子散乱で観測された非等価な 2 つのサイト (Fig. 2(b) の  $d=1$  と  $d=2$  サイト) に立つスピン密度波間の初期位相さ について考察する。Figure(b) に示したように、 $d=1$  と  $d=2$  のサイトのでは異なる 3 つの交換相互作用 ( $J'_1 < J'_2 < J'_3 < 0$ ) のうちもっとも反強磁性相互作用の小さい  $J'_3$  のボンドにそって“強”磁性的にスピンの配列するように初期位相差が生じることがわかる。

(a) 4-sublattice state (“scalene triangle model”)



(b) LT phase of the  $x=0.0155$  sample

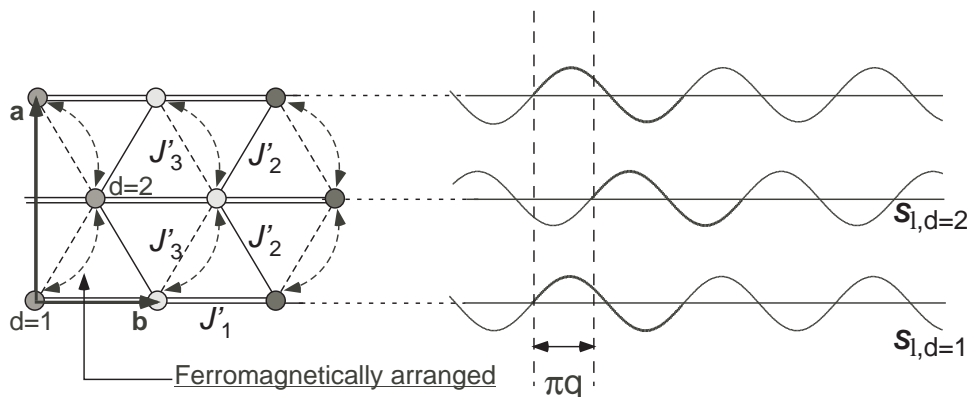


Fig. 2 (a) 不等辺三角格子上的での 4-sublattice 磁気構造の模式図。(b) 不等辺三角格子上での LT 相の磁気変調の模式図。

## 4 成果発表予定

今回の実験では、BL46XU のモノクロメーターの冷却システムのトラブルによってクオリティーの良いデータをとることができなかつたため、この実験単独での論文発表をすることができなかつた。しかし、この実験の続きと言う位置づけで行った 2006B での実験では、格子定数の詳細な温度変化や LT 相でのインコメンシュレイトな格子変調を観測することに成功したため、近々学術論文へ投稿予定である。

## 参考文献

- [1] T. Kimura, J. C. Lashley and A. P. Ramirez: *Phys. Rev. B* **73** 220401 (2006).
- [2] N. Terada, S. Mitsuda and A. Gukasov: *Phys. Rev. B* **73**(2006) 014419.
- [3] N. Terada, S. Mitsuda, H. Ohsumi and K. Tajima: *J. Phys. Soc. Jpn.***75** (2006) 023602.
- [4] N. Terada, S. Mitsuda, T. Fujii, K. Soejima, I. Doi, H.A. Katori and Y. Noda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 2604.