fcc 格子反強磁性体 NiS_2 における幾何学的スピンプラストラーション

松浦 直人

東京大学物性研究所

Geometrical Spin Frustration in the fcc Antiferromagnet NiS_2

Masato Matsuura

ISSP, The University of Tokyo

ABSTRACT

Inelastic neutron scattering measurements have been performed to study geometrical spin frustration effects on the magnetism in the fcc antiferromagnet NiS_2 . A honeycomb pattern of magnetic diffuse scattering along the Brillouin zone boundary was observed up to much higher temperature than T_N indicating a direct evidence for frustrated magnetism. Theoretical analyses revealed that the system is located very close to the phase boundary between the type-I antiferromagnetic (AF) ordered phase ($Q_{\text{AF}}=(1,0,0)$) and the type II AF ordered phase ($Q_{\text{AF}}=(1/2,1/2,1/2)$). AF long-range order lifts the degeneracy and gives rise to a spectral shift from a low energy to a finite energy $\sim J$.

Keywords: *geometrical spin frustration; fcc antiferromagnet; Mott Insulator; Neutron Scattering.*

1. はじめに

近年, 構造上の理由から大きな磁気揺らぎを持つ(幾何学的スピンプラストラーション)系の新しい物性現象が注目を浴びている. そのような系は共通して反強磁性相関を持つ三角格子を含み(Fig.1), スピンを反対向きに揃えようとすると必ず矛盾が生じ, フラストラーションを抱え込んでいる. その結果, 多くのスピン配置のエネルギー準位が縮退し, 長距離スピン秩序の発生が抑制される. 私達の日常生活でも, 2 つ(以上)の選択肢の中で葛藤することがあるが, ここで起きているのはまさに同じことである.

Fig.1 Geometrical spin frustration in triangle lattice.

フラストラーション系の研究の歴史は古く, 1973 年に P. W. Anderson は 2 次元三角格子における基底状態に関する有名な論文を発表している[1]. 計算によれば, スピンが結晶のように格子を組む状態 (spin solid) よりも, スピンがペアの相手を変えながら液体のように相関を持って動く状態 (spin liquid) の方がエネルギーが低い. このような新規な基底状態, 磁性の期待が幾何学的スピンプラストラーション系の研究の大きな動機の一つとなっている.

2. 幾何学的スピンプラストラーションの代表例

幾何学的スピンプラストラーションが強く現れる例として 2 次元的な格子では, 三角格子 (Fig.2(a)), *kagomé* 格子[2] (Fig.2(b)), 3 次元的な格子では fcc 格子 (Fig.2(c)), パイロクロア格子[3], スピネル格子[4]などがある. 三角格子, fcc 格子は隣り合う三角格子が辺を共有する (Edge-sharing) のに対し, *kagomé* 格子, パイロクロア格子, スピネル格子は隣り合う三角格子が頂点を共有 (corner-sharing) している (Fig.2). Edge-sharing 型の場合, お互いのスピンの互いに 120 度をなすようなスピン配置がユニークに決まりうるのに対し, Corner-sharing 型の場合 120 度回転する方向が 2 つあるため縮退が残る, Edge-sharing 型よりもフラストラーションを起こす傾向が強い. 3 次元的な格子では, 三角格子の組み合わせた正四面体がユニットとなる. 本稿で取り上げる fcc 格子は正四面体が Edge-sharing 型で組み合わせた構造を持つ. 幾何学的スピンプラストラーションを起こす 3 次元的な格子の中では, 一番シンプルな構造をしており, 理論と実験の比較が比較的容易な系である. また 3 次元であるため, 量子スピン揺らぎが小さく, 幾何学的フラストラーションによるスピン揺らぎのみを研究するのに適している. このような幾何学的フラストラーションによる動的なスピン揺らぎを調べるには, スピン相関のエネルギー, Q 依存性を調べられる中性子散乱実験が必要不可欠であり, ここでは fcc 格子を持つ反強磁性体 NiS_2 について行った中性子散乱実験, 物性測定について報告する.

Fig.2 Examples of frustrated systems (a) triangle lattice (b) kagomé lattice (c) fcc lattice. Arrows show spins.

3. NiS₂ の磁性

NiS₂においてNiは+2価となり3d電子を8個持ち、low spin state をとり $S=1$ となる。バンド描像では金属だが、強い電子相関により3dの e_g バンドが分裂し、モット絶縁体（電荷移動型）となっている[5]。

NiS₂の磁性は非常にユニークである。温度を下げていくと $T_{N1}=40\text{K}$ で type I 反強磁性 ($Q_{AF}=(1,0,0)$) が出現し、 $T_{N2}=30\text{K}$ で type II 反強磁性 ($Q_{AF}=(1/2,1/2,1/2)$) が1次転移的に加わる (Fig.3)。加えて、type II 反強磁性とともに弱強磁性が出現し、30K以下でこれら3つの秩序が共存している[6]。

また、 T_{N1} よりかなり高温から短距離磁気相関による異常が現れる。Fig.4はNiS₂の逆一様磁化率の温度変化である[7]。図中の実線は $T=500\text{K}$ 以上の領域におけるキュリーワイス則へのフィッティングである。キュリーワイス温度 (Θ_{CW}) と T_N の比はスピンフラストレーションの強さを示す目安となるが、NiS₂の値、 $\Theta_{CW} (=1250\text{K})/T_{N1} \sim 30$ は他のフラストレート系 (LiCrO₂ 三角格子: 16, ZnCr₂O₄ スピネル: 24) と比べても大きな値となっている。逆一様磁化率は350K付近からキュリーワイス則からずれ始め、 T_{N1} の9倍もの高温からの短距離磁気相関の発達を示唆している。

Fig.3 Temperature dependences of the type I ($Q_{AF}=(1,0,0)$) and II ($Q_{AF}=(1/2,1/2,1/2)$) antiferromagnetic Bragg reflection, and magnetization.

Fig.4 The temperature dependence of inverse magnetic susceptibility.

4. 中性子散乱実験

幾何学的スピンフラストレーションによる反強磁性スピン揺らぎの Q 依存性を調べるため、中性子非弾性散乱実験を原研改3号炉の中性子3軸分光器 TOPAN で行った。励起エネルギーは 2meV に固定し、mesh スキャンを type I AF のみが存在する $T=32\text{K}$ と type I, type II AF が共存する $T=11\text{K}$ で測定した (Fig.5)。散乱面は type I AF ($Q_{AF}=(100)$), type II AF ($Q_{AF}=(1/2,1/2,1/2)$) を両方観測できる (hkk) 面を用いた。逆格子空間において fcc 結晶格子の Brillouin zone 境界は図のような正六角形と正方形の面からなる多面体をなし、type I AF の磁気 Bragg 点 (○), type II AF の磁気 Bragg 点 (△) はそれぞれ正六角形と正方形の面の中心に位置する (Fig.5(a))。(hkk) 散乱面では Fig.5(b) の様に fcc 結晶格子の Brillouin zone 境界 (点線) は蜂の巣 (honeycomb) パターンを示す。Fig.5(c),(d) の等高

Fig.5 Contour plots of scattering intensities at $\omega = 2\text{meV}$. Scanned region is shown by gray in (a)reciprocal space (b) (hkk) scattering plane. Open circles and triangles denote type I and II AF Bragg points, respectively. Dotted lines show Brillouin zone boundary of fcc lattice.

線プロットは、Fig.5(a),(b)においてグレーで示した領域の散乱強度を示している。T=32Kにおいて (Fig.5(c)) 散乱強度は fcc 結晶格子の Brillouin zone 境界に沿って現れた。このような Brillouin zone境界線上に現れる磁気散漫散乱は他の幾何学的スピンフラストレーションのある系でも観測されており、フラストレート系に共通した特徴である[8]。Type II AF order が出現し、縮退が完全に解けた T=11K において、この特徴的な磁気散漫散乱シグナルは消失し、代わりに磁気 Bragg 点 (○, △) のまわりにスピン波励起が現れる (Fig.5d)。

この磁気散漫散乱の $\mathbf{Q}$ 分布を説明するために、常磁性状態における $\chi(\mathbf{Q})$ を以下の式よりシミュレートした[7]。

$$\chi(\mathbf{Q}) \sim \{\delta + [1 - J(\mathbf{Q})/J(\mathbf{Q}_{\text{AF}})]\}^{-1}$$

ここで δ は現在の温度とネール温度との差を表す量で、 $J(\mathbf{Q})$ は第3近接交換相互作用まで考慮した交換相互作用のフーリエ変換である。 $J(\mathbf{Q}_{\text{AF}})$ はネール温度において $\chi(\mathbf{Q})$ が発散する波数ベクトルで、最近接 (J_1)、第2近接 (J_2)、第3近接 (J_3) 交換相互作用の比により、 $\mathbf{Q}_{\text{AF}} = (1,0,0)$:type I, $(1/2, 1/2, 1/2)$:type II, $(1, 1/2, 0)$:type III などの値を取る。 Fig.6 にシミュレーションの結果を示す。このシミュレーションは、2~15meV の強度のエネルギー積分値について実験値との比較を行っている。NiS₂ で観測された 磁気散漫散乱の $\mathbf{Q}$ 分布を最もよく再現するのは、 $J_2/J_1=0.43$, $J_3/J_1=0.16$ の組み合わせであった。この組み合わせは type I 相が安定化する領域と

Fig.6 Simulation of $\chi(\mathbf{Q})$ in NiS₂.

type II 相が安定となる領域の境界に非常に近いことから、NiS₂ において type I AF と type II AF がエネルギー的にほぼ縮退していることを示している。また、シミュレーションにおいて、 J_2/J_1 , J_3/J_1 の組み合わせの広い領域で、Brillouin zone 境界線上にピークが現れた。このことから、Brillouin zone 境界線上に現れる磁気散乱は幾何学的スピンフラストレーション系に generic な特徴であると考えられる。

Fig.7 に磁気散漫散乱のエネルギー依存性を示す。常磁性状態 ($T > T_{\text{Ni}} = 40\text{K}$) においては Lorentzian でよく表される散漫散乱である。温度を下げていくと Type I AF の出現している 32K においてスペクトラムは高エネルギーにシフトする。縮退が解けフラストレーションが解消されている 17K において磁気散漫散乱は消失し、代わりに 13meV の強

Fig. 7 Constant-Q profiles at the type I AF Bragg (100).

度が増大している。このエネルギーは磁化率のキュリーワイス則から求めた交換相互作用 $J=3k_B\Theta_{CW}/zS(S+1)=13.5\text{meV}$ の値と一致している。縮退が解け、低エネルギーの揺らぎが J だけ高いエネルギーにシフトする点は、スピンパイエルズ転移と似ており興味深い[9]。紙面の都合上割愛するが、この 13meV 以上の励起は非常に傾きが大きい分散を示す。また 13meV 以下においても Goldstone mode が存在している。このような磁気励起スペクトラムの 2 重構造は、最近銅酸化物高温超伝導体に共通して観測されている磁気励起スペクトラムと類似しており[10,11]、それらをフラストレートした反強磁性相関という視点から捉えることが出来るかもしれない。

5. まとめ

中性子散乱により NiS_2 の常磁性相において fcc 格子の Brillouin zone 境界に沿う磁気散漫散乱の存在を明らかにした。この磁気散漫散乱の Q 分布を、

第 3 近接交換相互作用まで取り入れることにより再現することが出来た。その結果、2つの対称性の異なる反強磁性が共存する NiS_2 の特異な磁性は、交換相互作用の微妙なバランスにより縮退したスピン状態によるものである事が明らかになった。長距離秩序においては低エネルギーから J だけ高いエネルギーへスペクトラムがシフトするスピンパイエルズ転移に似た相転移を観測した。

謝辞

本研究は A. S. Mishchenko, I. V. Solovyev, N. Nagaosa, H. Hiraka, K. Hirota, K. Yamada, Y. Endoh 各氏との協力によるものである。

参考文献

- [1] P. W. Anderson, Mat. Res. Bull. **8** (1973) 153.
- [2] A. P. Ramirez *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2070.
- [3] J. E. Greedan *et al.*, Phys. Rev. B **43** (1991) 5682.
- [4] J. E. Greedan *et al.*, Chem. Mater. **10** (1998) 3058.
- [5] A. Fujimori *et al.*, Phys. Rev. B **54** (1996) 16329.
- [6] T. Miyadai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **38** (1975) 115.
- [7] M. Matsuura *et al.*, Phys. Rev. B **68** (2003) 94409.
- [8] S.-H. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3718.
- [9] O. Fujita *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 1677.
- [10] J.M. Tranquada *et al.* Nature **429** (2004) 534.
- [11] S.M. Hayden *et al.* Nature **429** (2004) 531.