

幾何学的フラストレーションと電荷自由度

勝藤拓郎 (東大新領域&SORST, JST)

Geometrical frustration and charge degrees of freedom

T. Katsufuji (Univ. Tokyo, Tokyo 113-8656 & SORST, JST)

Coupling between spin degrees of freedom and charge degrees of freedom on geometrically frustrated lattices is discussed.

幾何学的フラストレーションに関する研究は、三角形を基本にした格子上の局在スピン系に関するものが、これまでは主だった。しかし、近年「電荷の自由度」を持った幾何学的フラストレーションの研究に注目が集まっている[1]。これは、スピン自由度と電荷自由度の結合という、最近の物性物理における中心課題の一つと関連したテーマでもある。ここでは、(1) 電荷の自由度が直接に幾何学的フラストレーションの影響を受ける例 (2) フラストレートした局在スピンの誘電性と結合している例の2つについて議論する。

電荷整列と幾何学的フラストレーション AlV_2O_4

AlV_2O_4 はスピネル構造をとり、V の平均イオン価数が 2.5 価である物質である。抵抗率の温度依存性を測定すると、図 2 に示すように 700K 付近に異常が見られる。放射光 x 線粉末回折の結果、この異常は V イオンが 3:1 の比で異なる価数に分離 / 整列する電荷整列相転移であることがわかった[2]。このとき、異なる価数を持つ V1 と V2

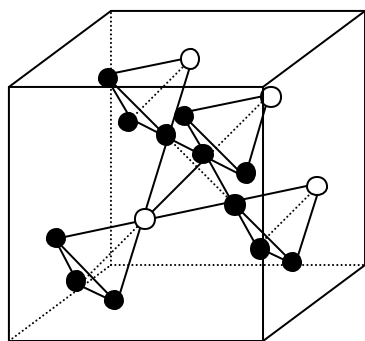


図 1 AlV_2O_4 の電荷整列パターン

の整列パターンは図 1 によりなり、これは V1(黒丸)のつくるカゴメ格子と V2(白丸)のつくる三角格子が交互に積層するパターンになる。スピネル構造では、1:1 で電荷分離 / 整列する場合は、幾何学的フラストレーションの効果が効くことが (例えば Fe_3O_4 のフェルベイ転移) 知られている。しかし、 AlV_2O_4 ような 3:1 の比で分離する電荷整列は、(111)方向の rhombohedral 歪みと結合することにより、フラストレーションを回避することができる。言い換えれば、 AlV_2O_4 の電荷整列パターンは「フラストレーションを回避する」という観点から選ばれていると考えることもできる。

一方、 AlV_2O_4 の V スピンは、低温まで秩序化せずスピングラスになる。このとき比熱には図 3 に示すように幅広いピークが現れる。これは低温まで残っていたスピンエ

ントロピーが、低温で急激に吐き出されるためである。このように AlV_2O_4 では、電荷は高温で固化するが、スピンは低温まで液体状態を保つ。ここで、電荷整列を壊して電荷無秩序状態をつくると、スピン状態はどのように変化するであろうか？ AlV_2O_4 の電荷整列を壊すには、V サイトに Cr をドーピングすることが有効であることを見出した。図 2 に示すように、Cr ドーピングとともに電荷整列転移温度が低下する。このとき、比熱のピークは図 3 に示すように、Cr ドーピングとともに小さくなるのがわかった [3]。これは、Cr ドーピングによって、スピンエントロピーがより高温で吐き出されていること、すなわちフラストレーションが解消される方向に向かっていることを意味する。電荷整列相でのスピン系は 2 次元カゴメ格子と 2 次元三角格子の積層、Cr ドーピングをした電荷無秩序相でのスピン系は 3 次元パイロクロア格子となる。このような次元性の違いにより、電荷整列相ではよりフラストレーションが強まり、低温までスピンエントロピーが解消されずに残っているものと考えられる。

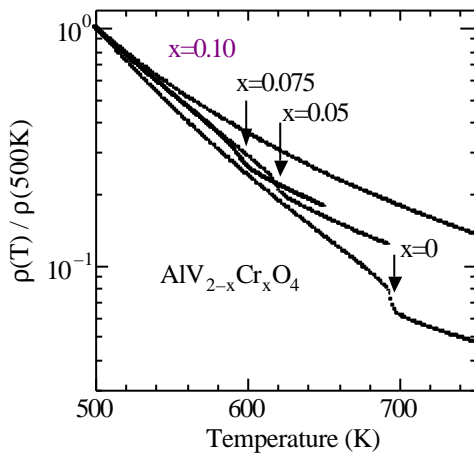


図 2 AlV_2O_4 抵抗率

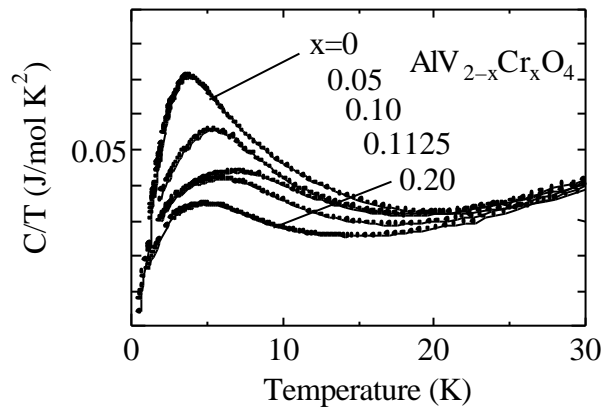


図 3 AlV_2O_4 の低温比熱

幾何学的フラストレーションと誘電率

磁性を持つ誘電体の誘電率には、隣合うスピンの対相関 $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ に比例した項がある。例えば、 EuTiO_3 では、この項に由来する誘電率の大きな磁場依存性がある [4]。 EuTiO_3 のような立方格子では、転移温度以上では $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ はゼロであると考えられることができるが、幾何学的フラストレーション系では、転移温度より上でもスピンの揺らいでいて $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ が有限の値を持つことが期待される。

一例として六方晶 RMnO_3 (R=希土類) を取り上げる。この物質では、3 価の $\text{Mn}(3d^4)$ が三角格子を組み、低温では 120 度構造に Mn スピンが秩序化することが知られている。図 4 に示すように、このスピンの秩序化 (矢印) に伴い、面内の誘電率が減少する。しかし、スピンの揺らぎを反映して、転移温度より上でもすでに誘電率の減少が見られる。転移温度付近での $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ の温度依存性は比熱と同様に臨界指数 によって決

まるため、誘電率の温度依存性から臨界指数を見積もることができ、その値は ~ 0.25 となる[5]。

別の例として、パイロクロア型 $R_2Ti_2O_7$ (R =希土類) を取り上げる。この物質では、 R 間の磁性相互作用が R の種類によって異なり、様々な形のスピンプラストレーションが起こる。図5には、 $R=Ho$ の場合における誘電率の磁場依存性 $[\epsilon(5T)/\epsilon(0T)-1]$ を示す。5 Tの磁場下では、 $\langle S_i \cdot S_j \rangle = \langle S \rangle^2 \propto M^2$ と考えることができるので、もし0 Tで $\langle S_i \cdot S_j \rangle = 0$ なら $\epsilon(5T)/\epsilon(0T)-1 \propto M^2$ となる。しかし、図5にプロットした磁化の測定値の2乗と比較してわかるように、低温では $\epsilon(5T)/\epsilon(0T)-1$ のほうが小さくなっている。これは低温ではゼロ磁場でも $\langle S_i \cdot S_j \rangle > 0$ 、すなわち Ho のモーメントが局所的には強磁性的に配列していることを意味している[6]。この結果は、この物質で報告されている“2in-2out”のスピンプラストレーションによるスピナイス状態と consistent である。一方、 $R=Gd$ の場合には逆に低温では $\epsilon(5T)/\epsilon(0T)-1$ のほうが大きくなっており、 Gd スピンは反強磁性的に揺らいでいることがわかった。

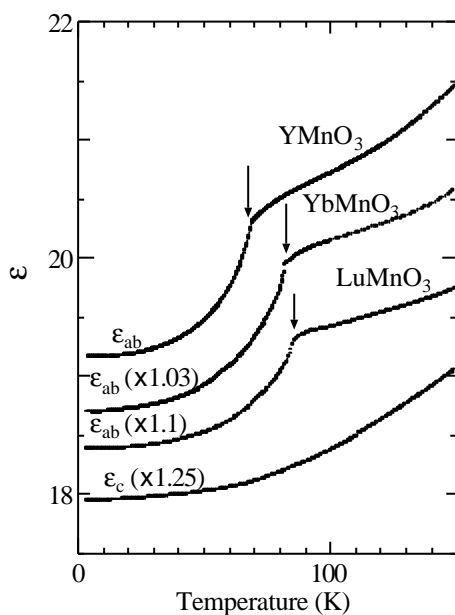


図4 RMnO₃の誘電率

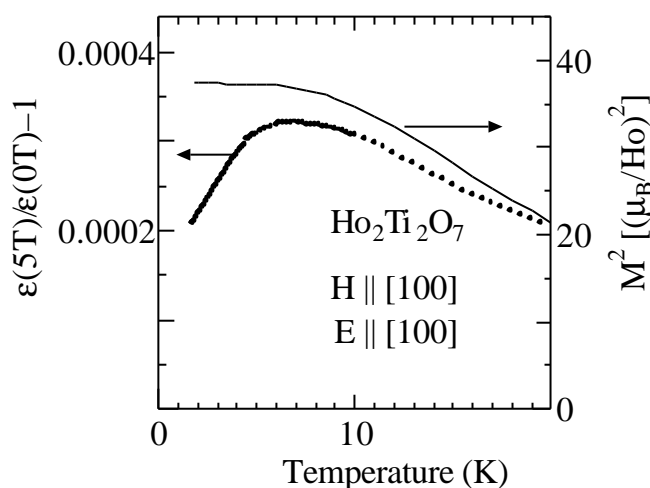


図5 $Ho_2Ti_2O_7$ の誘電率の磁場依存性 (黒丸)と磁化の2乗(実線)

参考文献

- [1] 勝藤拓郎 日本物理学会誌第 57 巻 2 月号 (2002).
- [2] K. Matsuno et al., J. Phys. Soc. Jpn. 70, 1456 (2001).
- [3] K. Matsuno et al., preprint.
- [4] T. Katsufuji et al., Phys. Rev. B 64, 054415 (2001).
- [5] T. Katsufuji et al., Phys. Rev. B 64, 104419 (2001).
- [6] 勝藤拓郎他 日本物理学会第 57 回年次大会 25pYJ-11.