

# スピネル化合物 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ の構造相転移

山下靖文 (東大物性研), 上田和夫 (東大物性研, 原研先端研)

Structural Phase Transition in the Spinel Compound  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$

Y. Yamashita (ISSP) and K. Ueda (ISSP, JAERI)

We study the low-temperature properties of the spin-1 pyrochlore antiferromagnet by applying the valence-bond-solid type approach to the pyrochlore lattice. Instead of the valence bond, we take tetrahedral spin singlets with  $E$  representation as a fundamental unit for constructing the variational wave function. The local twofold degeneracy of the tetrahedral spin singlets is lifted by either magneto-elastic couplings or longer-range exchange interactions to give a finite lattice distortion. We discuss the possible application of the present mechanism to describe the structural phase transition observed in the spin-1 spinel compounds  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgV}_2\text{O}_4$ .

近年、極低温における磁気無秩序状態やスピングラス的な振舞いなどの興味深い現象を示す量子スピンの系が注目を集めている。それらの物質に於いては、「フラストレーションにより増強された揺らぎの影響が大きい」ということが実験的にも示唆されている。しかし、強くフラストレートした格子構造と、単位胞が多くを原子を含むことなどにより、量子的な揺らぎの効果を含めた理論的な研究は困難なものとなる。その結果、対応する古典スピン系以外の研究は、これまで殆んど行なわれて来なかった。そこで本研究に於いては、フラストレートした量子スピン系に関する理論的研究の第一歩として、スピンの1のスピネル型絶縁体化合物  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  を対象にした理論研究を行なった。磁性を担う  $\text{V}^{3+}$  イオン ( $S=1$ ) は、頂点を共有した正四面体のネットワーク (パイロクロア格子: 図1参照) を構成しており、相互作用は反強磁性的なので、 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  は典型的なフラストレート量子スピン系である。この物質についての研究は、 $\text{Zn}$  を  $\text{Li}$  に置換することにより得られる、 $d$  電子系で初めての重い電子的振舞いを示す  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の物性の理解にも役立つものと期待される。

$\text{ZnV}_2\text{O}_4$  の100K以下の低温での帯磁率 ( $\chi$ ) は、キュリー・ワイス則からはずれた弱い温度依存性を示し、3つの特異な振舞いを示す。まず、 $T_{\text{dus}} = 95$  K から Filed cooling (FC) と Zero field cooling (ZFC) の帯磁率が異なる振舞いを示し、ある種の短距離秩序の形成が指摘されている。ZFCの帯磁率は降温と共に緩やかに増加し、 $T_{\text{st}} = 50$  Kにおける立方対称から正方対称への構造相転移 ( $c/a < 1$ ) に伴い、 $\chi$  にも不連続な飛びが生じる。最後に  $T_N = 40$  K で  $\chi$  が折れ曲がり、 $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向の反強磁性鎖が  $c$  軸方向へ交互に積み重なった秩序状態へと磁気転移する。対称性の低下を伴った構造相転移としてはヤーン・テラー歪みが有名であるが、この  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  の場合は  $\text{VO}_6$  八面体が三方対称に歪んでおり、 $t_{2g}$  軌道から分裂した  $e_g^*$  軌道 ( $D_{3d}$  群) を2個の電子が占有するので、軌道縮退はないと考えられる。従って、

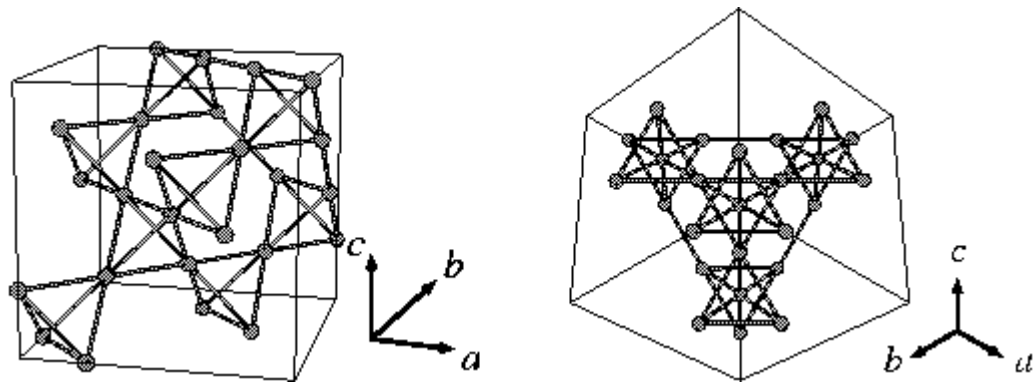


図 1: パイロクロア格子の単位格子及び、その [111] 方向への投影図

$T_M$  での相転移を別の機構で説明する必要がある。我々は  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  のモデルとして、パイロクロア格子上的スピン 1 反強磁性ハイゼンベルグモデルを研究し、スピン自由度の縮退の解消に由来する新しい型のヤーン・テラー効果を導いた。 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  に於いて観測されている、構造相転移を含めた低温での振舞いは、この機構によって定性的に説明出来る可能性がある。

スピン 1 の 1 次元反強磁性鎖を研究する際に導入された VBS 波動関数と類似した変分波動関数をパイロクロア格子上的スピンモデルに対して定義する。その為に、正四面体の頂点に位置するスピン 1 を二つのスピン  $1/2$  に分割して考え、1 次元の時のダイマーの代りに、正四面体を基本単位と考える。正四面体を構成する 4 つの大きさ  $1/2$  のスピンの和がゼロというスピン一重項は正四面体群の  $E$  表現に属し、カイラリティーに由来する二重縮退を持つ。この正四面体一重項の直積の波動関数を作り、すべての頂点に於いて、分割された 2 つの  $1/2$  スピンを対称化する (図 2 参照)。対称化後の波動関数は「正四面体を構成するスピンに関する全スピン 3 への射影演算子の和の演算子」の厳密な基底状態となっている。射影演算子は反強磁性ハイゼンベルグモデルに高次のスピン間相互作用が付け加わったもので表される。1 次元反強磁性鎖と AKLT モデルが同じユニバーサリティーに属することから類推すると、今導入した波動関数が「パイロクロア格子上的スピン 1 ハイゼンベルグ模型」を記述する良い変分関数になっていると期待される。1 次元の場合と大きく異なるのは、カイラリティーの縮退による波動関数のマクロ (2 の正四面体の個数乗) な縮退で、この縮退をどう解くかという問題がこのモデルの本質であると言える。私達は縮退を解く機構として具体的に以下の 2 つの場合を考えた。(1) スピンと格子の相互作用に起因する対称性の低下について考察する。(2) スピン間の 2 次, 3 次近接相互作用によって縮退が解消される可能性について議論する。

(1) については先ず、スピン・格子間の相互作用を導くことから始めた [1]。結合定数以外のハミルトニアンは対称性にのみ依存しており、群論的な解析により

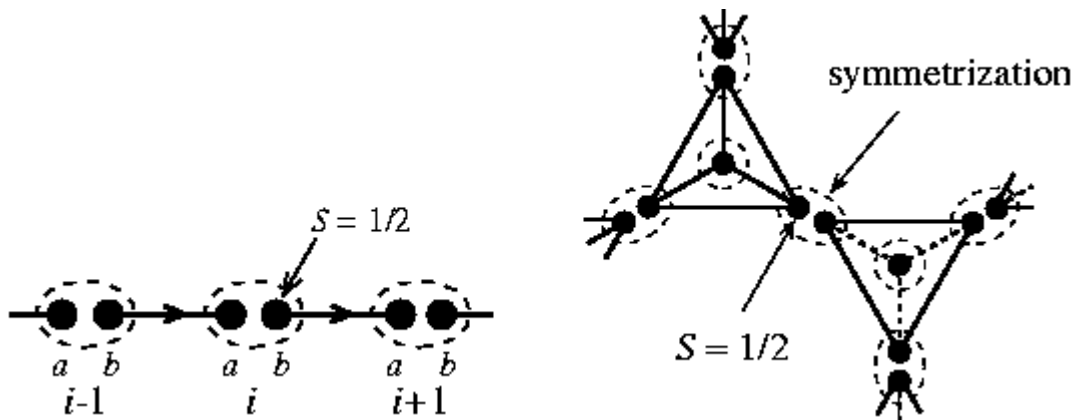


図 2: 1次元 VBS 状態及び、正四面体一重項の直積波動関数の模式図。図中の矢印(左図)、正四面体(右図)はそれぞれ、ダイマー一重項及び、正四面体一重項を表す。

求めることができる。格子の歪みによる弾性エネルギーの増加も加味した上で、最低次オーダーの結合を摂動的に取り込むと、正四面体の  $T_d$  点群の基準座標のうち、 $E$  表現に属するモードが安定化されることが分かった。さらに、弾性エネルギー及びスピン・格子結合の高次の相互作用も考慮すると  $E$  表現内での縮退が解け、ある一つの結晶軸方向(3つの軸は等価)に伸長、又は圧縮された格子構造が安定化される。この変形が全正四面体で協力的に起きれば、 $c$  軸方向に一樣に縮むという実験的に観測されている  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  の構造相転移を再現することが出来る。

つぎに(2)については、対称化を強磁性相互作用として2次、3次近接相互作用と共に摂動として扱うことにより、隣接正四面体間の有効相互作用を導いた[2]。その結果、正四面体一重項をカイラリティー基底で表示し大きさ  $1/2$  の擬スピンを導入することにより、有効ハミルトニアンは  $\text{ZnS}$ -パイパルタイト格子上的  $XY$  モデルで記述されることが分かった。このことはカイラリティーの長距離秩序が今回考えたモデルでは起きないことを示している。 $XY$  面内での擬スピンの方向は高次の相互作用により決まる。具体的には、自由エネルギーを秩序変数で展開しその3次の異方性を調べることにより、対称性のみからスピンの秩序状態が決定された。その結果、(A)系は降温と共に正四面体スピン一重項の無秩序状態から秩序状態へと1次転移し、(B)基底状態は各正四面体に対して  $c$  軸に垂直なボンドのパリティー対称性の破れによって特徴付けられることが分かった。このスピン秩序は(1)の場合のスピン秩序と全く同じものなので、 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  において、2次、3次近接スピン間相互作用の方が本質的に重要である場合についても、スピン秩序が弱いスピン・格子相互作用を通じて有限の格子変形を誘起するものと考えられる。

以上、(1)または(2)の機構によって  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  に於いて観測されている構造相転

移を理解することが出来る。このシナリオによると、低温での帯磁率や電子エントロピーの振舞いは以下の様に理解される [1]。先ず、高温側の帯磁率の Curie-Weiss フィットにより交換相互作用は  $J = 52.5\text{K}$  と見積もられている。この値は構造相転移温度 ( $T_{st} = 50\text{K}$ ) とほぼ同じである。したがって、構造相転移はスピン三重項が起源であるとしても、 $T \sim J$  程度の低温領域では、熱的に励起されたスピン三重項も帯磁率や電子エントロピーに寄与しているはずである。 $T_{st} < T < 100\text{K}$  付近での、降温と共に緩やかに増加する帯磁率はこのスピン三重項によるものと考えられる。 $T_{st}$  での  $\chi$  の不連続な飛びは、「二重に縮退したスピン三重項の分裂による分配関数の増加」がもたらす  $\chi$  のスピン部分の減少によって説明される。私達のシナリオによると、構造相転移に伴い解放されるエントロピーは、「 $R \ln 2 = 5.76 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  + 格子歪みの寄与」となる。この値に加えて、スピン三重項からの寄与も考慮すると、最近の近藤らの実験による  $T_{st}$  付近での電子エントロピーの見積り約  $7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  と矛盾しないと考えられる。一方、縮退した軌道自由度による電子系のヤーン・テラー効果を仮定すると、「 $2R \ln 2 = 11.52 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  + スピン自由度 + 格子歪みの寄与」が  $T_{st}$  付近での電子エントロピーとなり、この値は実験と比べて明らかに大き過ぎる。

## 参考文献

- [1] Y. Yamashita and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **85**, (2000) 4960.
- [2] Y. Yamashita and K. Ueda and M. Sigrist, J. Phys. Condens. Matter **13**, (2001) L961.