

博士論文概要

論文題目

スピネル型フェライトに於ける
スピンプラストラーションの研究

Geometrical spin frustration in spinel type ferrites

申請者

氏名

蒲澤

和也

Kazuya

KAMAZAWA

専攻・研究指導
(課程内のみ)

物理学及応用物理学 専攻 中性子線物性 研究

2003 年 12 月

本論文はスピネル型フェライト(主に ZnFe_2O_4 CdFe_2O_4)の磁性をフラストレーションという観点から研究した結果をまとめている。応用素材として幅広く実用されているフェライトの一種である ZnFe_2O_4 は約 70 ~ 80 年前から精力的に研究がおこなわれてきた物質である。しかしその基礎的な性質(特に磁気的な振る舞い)は複雑であったことから詳しく理解されていなかった。スピネル型フェライトは試料の作成条件、および熱処理に大きく依存するため、B サイトの Fe が A サイトに入るのが原因とする論文が多い。しかし A サイトに入る Fe の割合が多くなりすぎ無理があった。現在に至るまで詳しく理解されなかった大きな要因に、単結晶を用いた物性測定がほとんど行なわれていなかったことが挙げられる。特に中性子散乱実験はスピン間の相関が直接測定できるため磁気的な振る舞いを明らかにするには威力を発揮するが、単結晶での実験は行なわれていなかった。本研究では大型の単結晶と中性子散乱実験を用いることで、これまで明確でなかった新しい実験結果が得られ ZnFe_2O_4 の磁気的な振る舞いをより詳しく理解することが可能となった。各章の具体的な内容は以下のとおりである。第 I 章は本研究のねらいと構成について述べる。第 II 章はスピネル型フェライトの一般的性質についてまとめ、後半はスピネル型構造とスピネル型フェライトの性質について取り上げる。第 III 章では“フラストレーション”という概念の説明とその性質をもつ物質についてまとめている。またスピネル型構造の B サイトと同じ構造をもつ物質 パイロクロア及び C15 型ラーベス相化合物 の過去の研究にふれ、他の 3 次元スピンフラストレーション系の振る舞いについて分析する。第 IV 章では、 ZnFe_2O_4 の過去の研究から、“何がわかっていなかったのか”を明確にした後、 ZnFe_2O_4 の単結晶を用いた磁化測定の結果と中性子散乱実験の結果をまとめている。 ZnFe_2O_4 は約 10K の反強磁性体と考えられており、これまで粉末中性子回折を中心にさまざまな実験結果が報告されていたが、磁気的な振る舞いを明らかにするには至っていなかった。粉末中性子回折実験では測定される磁気散漫散乱の、逆格子空間での位置が正確に特定できないことなどによる。明らかにされていない振る舞いは以下の 5 つにまとめられる。 9 K 以下で $1\ 0\ 1/2$ に反強磁性長距離秩序を示すピークとその周りに磁気散漫散乱が共存している。 $1\ 0\ 1/2$ の反強磁性磁気ピークをガウシアンでフィットした時の半値幅は、核ブラッグ散乱にくらべ非常に大きい。 温度を上げていくと、 $1\ 0\ 1/2$ の反強磁性磁気ピークは消え、磁気散漫散乱のみになる。 この磁気散漫散乱強度の最大値を示す 2 の位置は温度とともに低角側へと移動してゆき、強度も 30K あたりで急速に減少していく。 しかし、磁気散漫散乱の痕跡は 100K 辺りまで残っている。 ZnFe_2O_4 の単結晶を用いた本研究での中性子散乱の結果は以下になる。 ~ に対する考察は、第 X 章の「まとめ」で述べる。磁気散漫散乱は fcc 構造のブリルアンゾーンの少し内側に沿って分布している。これは第三近接スピン間に反強磁性的な相関が存在することを意味する。また B サイトのみを反映する核散乱位置に、弱い磁気散

漫散乱も存在していることから、最近接スピン間にも強磁性的な相関が存在していることが明らかになった。本実験では $1\ 0\ 1/2$ と等価な位置で反強磁性長距離秩序は観測されなかった。中性子非弾性散乱を用いたエネルギー・スペクトルの測定では、約 13K 以上で準弾性散乱、約 13K 以下で非弾性散乱ピークが観測された。非弾性散乱ピークは $1\ 0\ 1/2$ と等価な位置から核散乱の位置までわずかに分散をもつが、全体的にソフトでスピン波はほとんど波長によらないことがわかる。また、 ZnFe_2O_4 の磁気的な振る舞いはスピン液体的なものであると考えられる。第 V 章では、単純なイジングスピンモデルでソフトスピン密度波モードを求める手法により ZnFe_2O_4 の磁気散漫散乱分布パターンの再現を試みた。結果はハイゼンベルグモデルと同じであることを解析的に確かめているので、イジングモデルで計算しても問題はない。結果は以下のようにまとめられる。 $(h\ k\ 0)$ と $(h\ h\ 1)$ 面の磁気散漫散乱分布から、予想とは反して最近接スピン間相互作用は強磁性的、第 3 近接スピン間相互作用は反強磁性的という結果を得た。磁気散漫散乱ピークの最大値の位置が温度変化に伴って移動することから最近接と第 3 近接の相互作用の比 $J_3/|J_1|$ は温度に依存している。 $J_3/|J_1|$ は $T > 50\text{K}$ で減少する傾向にあり、それは高温磁化率の逆数から得られた正のキュリー・ワイス温度とつじつまが合っている。特定の核ブラッグピーク位置での規則的な磁気散漫散乱の欠如から、スピン密度波の最低エネルギーの“モード”は 4 面体内のモードではなく 4 面体間のモードとして特徴付けられる。またここで得られた固有値はスピンの具体的な配列を示している。第 VI 章では ZnFe_2O_4 の A サイトを非磁性の Cd に置換した CdFe_2O_4 の結果をまとめている。前章までの結果から、 ZnFe_2O_4 の A サイトを Cd に置換した CdFe_2O_4 では最近接相互作用が大きく変化し、逆格子空間で出現する磁気散漫散乱の位置が変化するのではないかという予想の下に Cd の同位体 ^{110}Cd を用いた単結晶を作成し中性子散乱実験を行った。単に非磁性の Zn イオンを Cd イオンに換えただけで、 $^{110}\text{CdFe}_2\text{O}_4$ の磁気散漫散乱位置は ZnFe_2O_4 とは大きく異なり、 ZnCr_2O_4 や $\text{Y}(\text{Sc})\text{Mn}_2$ で観測されているの磁気散漫散乱の位置と同じになった。これは最近接スピン間に強い反強磁性相関が存在することを意味している。非弾性散乱実験からは ZnFe_2O_4 や ZnCr_2O_4 と同様に CdFe_2O_4 はスピン液体的な特徴を示す物質であることが明らかになった。磁化測定の結果は ZnFe_2O_4 と類似しており、約 700K までの測定から得た磁化率の逆数からキュリー・ワイス温度が -60K となること及び磁化率の絶対値が約 1/3 である以外、違いはない。第 VII 章では、 ZnFe_2O_4 と $^{110}\text{CdFe}_2\text{O}_4$ の磁気散漫散乱が具体的にどのスピン間の相関により生じているのかを、直感的にとらえる方法を説明する。この方法は単純で、スピン配置を変えても(フラストレーション効果によりスピンがゆらいでも)スピン間相互作用と系全体のエネルギーは変化しないようなクラスターを探し、その形状因子を計算するというものである。この方法により以下の描像が得られた。フラストレーション系においても安定な磁気クラスター(磁気短距

離秩序)が存在できる。各スピンは協力的に位相を保ち揺らいでいる。フラストレーション効果でスピン間の相関が十分に発達できない場合でも、短距離秩序は無秩序に形成されるのではないことがわかる。第 VIII 章は、スピネル型構造の原子置換効果という観点で研究した結果をまとめている。第 VI 章の CdFe_2O_4 - ZnFe_2O_4 はスピネル型構造の AB_2O_4 の A サイト置換である。ここでは B サイトを置換したもの - $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ - と、スピネル型構造に特有の隙間に原子を侵入させたもの - $\text{Zn}(\text{Li})_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ - を調べた。前半は B サイトの Fe^{3+} を Ga^{3+} で置換し、不純物がフラストレーション効果に対してどのように影響するかを調べている。 $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の粉末中性子回折の結果は、 $101/2$ に反強磁性長距離秩序が出現し、磁気散漫散乱が ZnFe_2O_4 に比べ弱くなった。後半はスピネル構造特有の隙間に Li をドーブした効果と A サイトに Li が置換される可能性に関してまとめている。第 IX 章では強磁場及び高圧下の ZnFe_2O_4 の磁氣的性質についてまとめている。前章までの結果から、磁化測定で得られる約 13K のピークは単純な反強磁性転移温度ではないことを示している。しかし、このピークが物理的に何を意味するかは特定できていない。一方、磁化測定で磁場を強くしていくと約 13K のピークは高温側へシフトしていく事が観測される。そこで、強磁場下での中性子散乱実験を行った。反強磁性スピン相関からくる磁気散漫散乱はほとんど影響を受けず、(400)核散乱近傍の強磁性スピン相関から来る磁気散漫散乱のみが大きく影響を受け、7 T の磁場下でこの磁気散漫散乱は消失した。強磁性長距離秩序は観測されなかったことから、通常の強磁性的な振る舞いとは異なることを意味している。後半では原子間距離を変えることでスピン間相互作用を変化させることにより、磁気散漫散乱の位置が変化する可能性を調べる目的で、高圧下での中性子散乱実験を試みた。外的な圧力効果の影響と化学圧力効果を比較して述べる。第 X 章の「まとめ」では、第 IV 章の粉末中性子散乱で明確でなかった ~ の疑問点を明らかにし、スピネル型フェライトの全体像に関して考察する。第 VIII 章の結果から $101/2$ の反強磁性長距離秩序は試料の不完全性に起因すると考えられる(第 IV 章)。磁気散漫散乱の起源は、フラストレーション効果により長距離秩序が抑制され安定な磁気クラスターが形成されることによる(第 VII 章)。 $101/2$ はブリルアンゾーンの対称性のよい位置であることから、ピークが重なり強度が強く観測されているにすぎない。温度を上昇させると磁気散漫散乱の位置がブリルアンゾーンの内側にシフトしていくためピークの重なりが減少することによる。

第 VII 章から、最近接スピン間の直接交換相互作用と超交換相互作用のバランスが温度に依存していることによる。強磁性磁気散漫散乱は約 100K 付近まで残っており、これを観測していたと思われる。以上の結果から、 ZnFe_2O_4 と CdFe_2O_4 はそれぞれ最近接相互作用が強磁性的および反強磁性的な場合の典型的なフラストレーション系の物質であることを強調する。また化学的圧力効果によるフェライトの相互作用とフラストレーションとのかかわりについても考察する。