

Cd 基近似結晶の磁性に関する理論的研究

Theoretical Studies on Magnetism of Cd-based Approximants

物理学専攻 安藤峻

研究背景

準結晶の発見までは、物質の構造は結晶またはアモルファスのどちらかであると考えられてきた。結晶の定義には、原子配列が並進秩序を持つことが含まれていた。ところが 1984 年に、Shechtman らは急冷した Al-Mn 合金を電子顕微鏡で観測し、その原子配列が並進対称性と両立できない 5 回の回転対称性 (5 回対称性) を持つことを発見した[1]。この結晶ともアモルファスとも異なる新たな構造を持つ物質は、準結晶と名づけられた。

準結晶の発見以来、その原子配列に関する詳細な研究が行われてきた。その結果、準結晶の構造は特定の形状の原子クラスターを基本単位として構成されることが明らかになってきた。Tsai クラスターは、初めて発見された安定な二元合金準結晶である $\text{Cd}_{5.7}\text{Yb}$ の構成クラスターである。Tsai クラスターは、内側から順番に、Cd 原子 20 個から成る 12 面体クラスター、Yb 原子 12 個から成る 20 面体クラスター、Cd 原子 30 個から成る 20-12 面体クラスターの 3 つの原子クラスターで構成される。

準結晶に関連する物質として、近似結晶が知られている。近似結晶は準結晶とほぼ同じ化学組成を持ち、準結晶の局所構造から構成される。しかし、準周期性を持たず、原子配列が並進対称性を持つという点において準結晶と異なる。Cd 基 1/1 近似結晶は、Tsai クラスターが単位胞の中心と頂点を占める体心立方構造をとる。

準結晶および近似結晶はきわめて特殊な原子配列を持つため、その配列固有の物理的性質を発見するべく多数の研究が行われてきた。その中でも、磁気モーメントを持つ原子が準周期的に配列したときどのような磁性が観測されるかは、重要な問題として調べられてきた。しかし、準結晶及び近似結晶では低温においてスピングラスのふるまいがみられ、準周期配列に起因する長距離磁気秩序は観測されなかった。現在も、準結晶では長距離磁気秩序を現すものは発見されていない。ところが近似結晶では、2010 年に Cd_6Tb で反強磁性的な長距離磁気秩序が観測された[4]。その後、反強磁性を示す Cd 基近似結晶が複数発見されている。

先行研究

2010 年、Tamura らは Cd_6Tb 二元 1/1 近似結晶において長距離磁気秩序を観測した[2]。Tamura らは低温領域における $\text{Cd}_6\text{Tb}1/1$ 近似結晶の磁化率、比熱及び電気抵抗率を測定し、得られたデータから近似結晶が 24 K 以下の温度領域で反強磁性的な長距離磁気秩序を示すことを確認した。 $\text{Cd}_6\text{Tb}1/1$ 近似結晶は Tsai クラスターによって構成され、磁気モーメントを持つ原子である Tb は Tsai クラスター内の 20 面体クラスター上に位置することが知られている。

2013 年には Kreyszig らによって近似結晶の構造相転移が長距離磁気秩序に関連していることが指摘された[3]。Kreyszig らは室温で 1 年以上もの長時間にわたって熱処理した Cd_6Ho 1/1 近似結晶サンプルにおいて 178 K で体心立方相から単斜晶相への構造相転移が見られることを報告した。また構造相転移前後の Cd_6Ho における X 線共鳴実験の結果、8.5 K 以下において、磁気ブラッグ散乱が逆格子空間の $H + K + L = 2n + 1$ (H, K, L, n : 整数) に対応する点で観測されることを確認した。これは隣接 20 面体クラスター上の Ho の磁気モーメントが反強磁性的な相関を持つことを意味するものであり、 Cd_6Tb の実験とも一致する結果である。 Cd_6M の構造相転移による結晶構造の変形はわずかなものであるため、磁気秩序への影響は無いとかつては考えられていた。しかし Kreyszig らによるこの一連の報告は、構造相転移の観点から長距離磁気秩序について調べることの重要性を示すこととなった。

研究目的

近似結晶における長距離磁気秩序の発現の原因を解明するには、個々の局在磁気モーメント（スピン）の方向と、スピン同士の間相互作用の特徴を把握することが望ましい。結晶中のマイクロなスピン配置の情報は、中性子散乱実験によって得られる。ところが、Cdをはじめとする中性子吸収断面積の大きい原子が結晶中に含まれる場合、この方法を使用することは困難になってしまう。現在発見されている、長距離磁気秩序が観測された二元近似結晶はすべて Cd 基であるため、近似結晶の磁性についての研究は中性子散乱実験以外の方法論が有効であると考えられる。本研究の目的は、計算機を利用して近似結晶中のスピン配置を求めるという理論的な方法により、Cd 基近似結晶中のマイクロなスピン配置を予想することである。

研究内容

まず近似結晶の構造をモデル化し、スピン位置の決定を行った。Cd₆M 基近似結晶において、磁気モーメントを持つ原子 M は Tsai クラスタ中の 20 面体クラスタ上のみ位置している。そのため、モデルではこの 20 面体クラスタのみを再現することとした。結晶は単斜晶構造をとるものとした。結晶構造パラメータは、Cd 基近似結晶の同形と考えられている Zn-Sc 近似結晶の実験データ[4]を使用し、格子定数は $a = 1.947 \text{ nm}$, $b = 1.379 \text{ nm}$, $c = 1.955 \text{ nm}$, $\beta = 89.93^\circ$ とした。

次に、磁気モーメントのモデル化を行った。近似結晶中の磁気モーメントは古典連続単位スピンのように表すこととした。スピン同士はハイゼンベルグハミルトニアン

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1)$$

に従い相互作用するものとした。 H はハイゼンベルグハミルトニアン、 i, j はスピンのサイト、 J_{ij} はスピン i, j 間の相互作用定数、 $\mathbf{s}_i, \mathbf{s}_j$ はサイト i, j のスピンベクトルをそれぞれ表す。

相互作用の及ぶ範囲と相互作用パラメータの決定にあたり、スピン間に RKKY 相互作用を仮定した。RKKY 相互作用はスピン間の距離の増大に伴って振動しながら減衰する性質を持つ。 k_F を系のフェルミ波数、スピン間距離を R として、振動の様子は $\cos(2k_F R)$ 、減衰は R^{-3} とそれぞれ表すことができる。今回使用したモデルにおいてはあるスピンに関し、第 1 から第 10 近接スピンまでは相互作用の減衰が小さく、この範囲で $\cos(2k_F R)$ の符号はほぼ変わらないことを確認した。この計算結果より、相互作用の及ぶ範囲は第 1 から第 10 近接スピンまでとし、相互作用パラメータはすべての近接スピンに関して -1 とおいた。

近似結晶モデルにおいてスピン配置を求め、また磁化及び磁化率を計算する方法として、Wolff によって提唱されたモンテカルロ法を使用した[5]。

結果

はじめに、結晶モデル中の一部のスピンのみからなる副格子を設定し、副格子中のスピンによる磁化をモンテカルロ計算により求めた。図 1 は結晶モデルを VESTA [6]により可視化したものであり、副格子には図中で赤色と緑色で示されたサイトが含まれる。同じ色のサイトは各単位胞中の等価なサイトを表す。図 2 はモンテカルロ法により求めた副格子の磁化の温度依存性を表している。グラフからはある温度で磁化が急激に成長するという強磁性系のふるまいが見取れる。また磁化の値は、副格子中のすべてのスピンの向きが同じ方向を向くとき $M = 1$ となるように規格化されている。低温での磁化 M の値は 1 に漸近しており、副格子中の全てのスピンの向きが揃うことを示している。

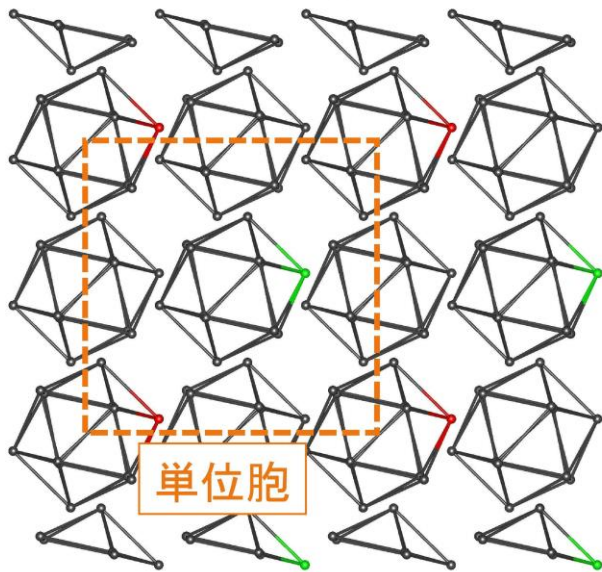


図1: 単斜晶構造の $[0, 1, 0]$ 方向の投影図。赤色と緑色で示されたサイトから成る副格子を設定した。なお、ひとつの単位胞には4つの20面体クラスターが含まれる。

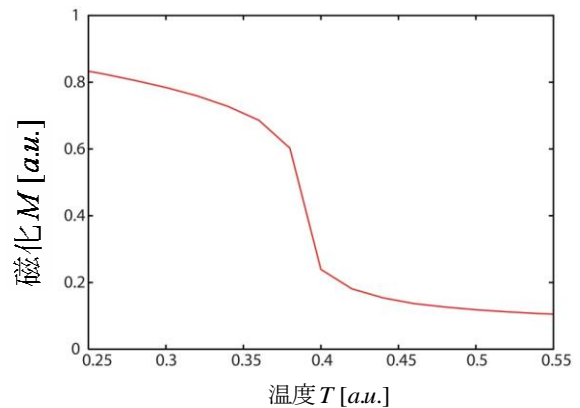


図2: 副格子の磁化 M の温度依存性のグラフ。磁化の値は、考慮しているすべてのスピンの向きが揃ったとき $M=1$ となるように規格化されている。低温での磁化 M の値は1に漸近しており、副格子中の全てのスピンの向きが揃っていることを示している。

続いて、結晶中のすべてのスピンによる磁化をモンテカルロ計算により求めた。計算中にスピンデータを集計する際、様々な逆格子ベクトル \mathbf{q} に対応する、スピンベクトルの複素フーリエ成分を計算した。これを元に、磁化のフーリエ成分 $M(\mathbf{q})$ を求めた。

図3はモンテカルロ計算の結果、1番目及び2番目に成長が大きかったフーリエ成分 $M(\mathbf{q})$ の温度依存性をプロットしたものである。それぞれの $M(\mathbf{q})$ に対応する逆格子ベクトル \mathbf{q} は、 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ を逆格子の基本並進ベクトルとしてそれぞれ

$$\begin{aligned} \mathbf{q} = \mathbf{q}(1, 2, 1) &= 1 \times \mathbf{a}^* + 2 \times \mathbf{b}^* + 1 \times \mathbf{c}^*, \\ \mathbf{q} = \mathbf{q}(3, 0, 1) &= 3 \times \mathbf{a}^* + 0 \times \mathbf{b}^* + 1 \times \mathbf{c}^* \end{aligned} \quad (2)$$

と表される。なお、 $M(\mathbf{q})$ の値は、すべてのスピンのフーリエ成分が同じ方向を向くとき $M(\mathbf{q})=1$ となるように規格化されている。グラフを見ると、 $M(\mathbf{q})$ の成長の絶対値はあまり大きくなく、最終的な収束値は0.4程度である。

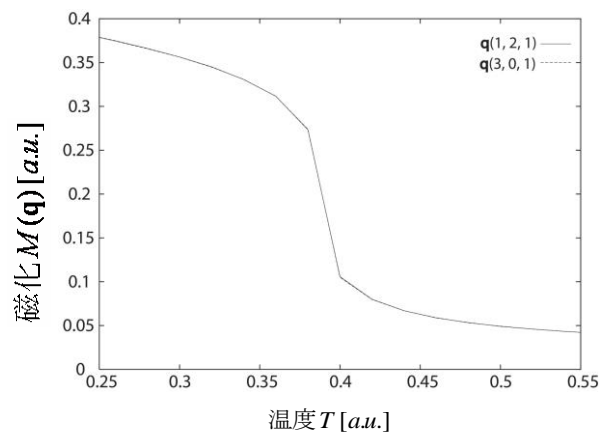


図3: モンテカルロ計算による磁化 $M(\mathbf{q})$ の温度依存性のグラフ。 $\mathbf{q}(1, 2, 1)$ と $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ にそれぞれ対応する磁化 $M(\mathbf{q})$ の成長の度合いはほぼ同じである。

副格子とベクトル $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の関連性を検討した。図4は、副格子の投影図に $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向に垂直なグリッドを追加したものである。グリッドの間隔は $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の波長に対応しており、また赤色の破線が横切る副格子サイト間の距離を赤色の実線の矢印で示している。副格子サイト間距離の $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向成分は、 $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の波長 $\lambda=0.616$ nm とほぼ同じ値である。このことは、副格子上のスピンがある方向に揃うことと整合性が取れている。

結晶中の各スピンの $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向の成分のみを抽出し、 $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向に垂直なグリッドを加えて改めて可視化した。図5において矢印の長さはスピンの $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向成分の大きさを表しており、グリッドの間隔は $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の波長に対応している。グリッド上のスピンはおおむね画像の下側を、グリッド間のスピンは画像上側を向いており、スピン配置は $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向の秩序を形成している。

結晶中の特定のサイト間の $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向の距離を調べた。図5では、赤色の破線が横切るサイト間の距離を、赤色の実線の矢印で示している。 $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の波長は $\lambda = 0.616 \text{ nm}$ と計算できる。結晶中には波長 λ や波長の2倍の距離 2λ に近いサイト間距離が存在することがわかる。

結論

今回使用した近似結晶の単斜晶モデルにおいて、様々な逆格子ベクトル \mathbf{q} に対応する磁化 $M(\mathbf{q})$ の成長が確認できた。設定した副格子上的スピンは強磁性的な長距離磁気秩序を作り、そのことはスピンの $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向の長距離秩序を持つことと整合性が取れていることが判明した。結晶構造を詳しく解析した結果、結晶中には $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の波長に対応する距離が多数存在し、 $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向の長距離秩序が成長することの裏づけが得られた。

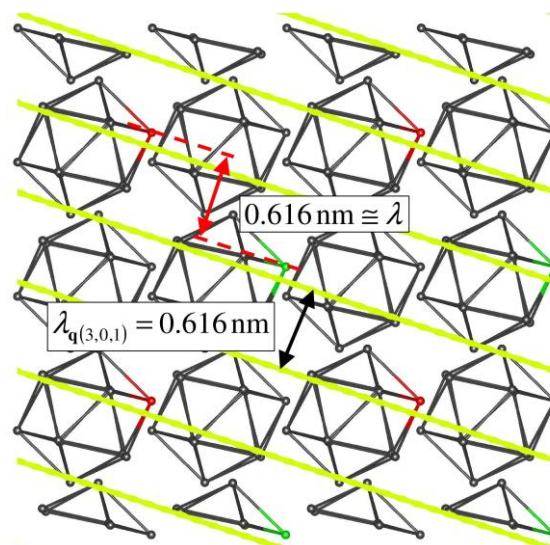


図4: 副格子と $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の波長の関連性を表した図。副格子は赤色と緑色のサイトから成る。

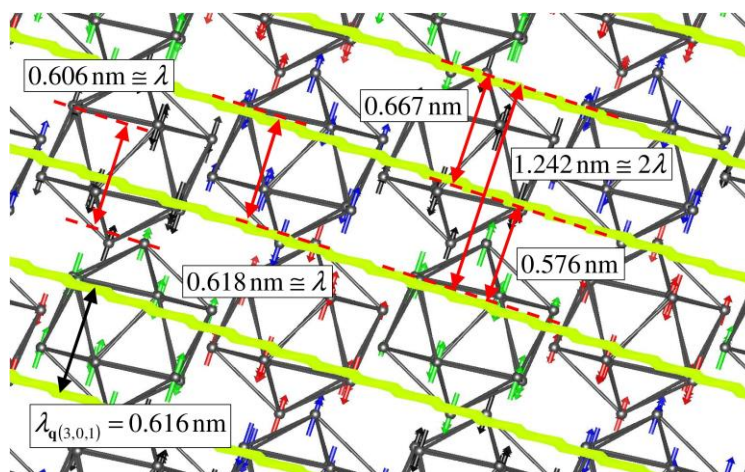


図5: 各スピンの $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向の成分を表した図。特定のサイト間距離の $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ 方向成分を記した。 $\mathbf{q}(3, 0, 1)$ の波長 $\lambda = 0.616 \text{ nm}$ に近い距離が確認できる。

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn. *Physical Review Letters* **53** (1984), 1951-1953.
- [2] R. Tamura, Y. Muro, T. Hiroto, K. Nishimoto and T. Takabatake. *Physical Review B* **82** (2010), 220201.
- [3] A. Kreyssig, G. Beutier, T. Hiroto, M. G. Kim, G. S. Tucker, M. de Boissieu, R. Tamura and A. I. Goldman. *Philosophical Magazine Letters* **93** (2013), 512-520.
- [4] T. Ishimasa, Y. Kasano, A. Tachibana, S. Kashimoto and K. Osaka. *Philosophical Magazine* **87** (2007), 2887-2897.
- [5] U. Wolff. *Physical Review Letters* **64** (1989), 361-364.
- [6] K. Momma and F. Izumi. *Journal of Applied Crystallography* **44** (2011), 1272-1276.