

三角格子反強磁性体 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ における逐次磁気相転移

Successive magnetic phase transitions of triangular-lattice antiferromagnet $\text{Mn}(\text{OH})_2$

物理学専攻 大寺 翔也
OHTERA Shoya

1 序論

三角格子反強磁性体は相互作用が拮抗するフラストレーション系である。そのため、温度や磁場の変化により多様な磁気相が出現する。例として、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ [1] では量子ゆらぎによる磁気プラトー、 $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ [2] では容易軸異方性による磁気プラトー、 ABX_3 系 [3][4] ではスピントロップ転移が現れることなどが挙げられる。

本研究の対象物質である $\text{Mn}(\text{OH})_2$ は、容易軸異方性を持つ三角格子反強磁性体として知られる。粉末試料に対する中性子回折 [5] では、低温で全体の 1/3 のスピンの面に対して 120° よりやや大きな角度の方向を向く磁気構造を形成していることが明らかになっている (図 1)。しかし、この物質では単結晶を用いた研究は報告されていない。本研究では $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の良質な単結晶を合成し、様々な温度や磁場における物性測定から新奇磁気秩序相を探索することを目的とした。

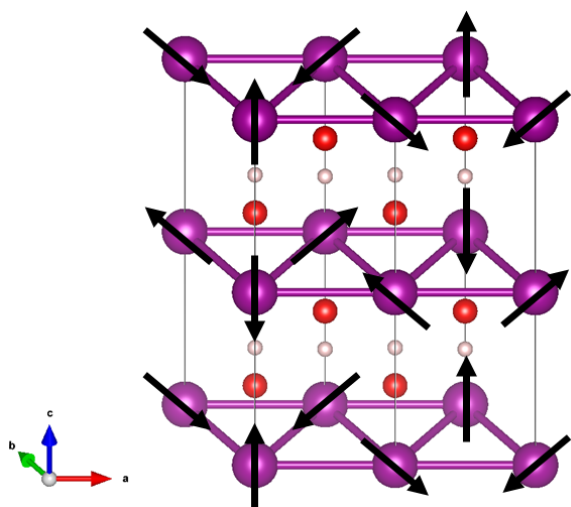


図 1: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の結晶構造と低温での磁気構造。

2 実験方法

単結晶の合成には水熱合成法を用いた。得られた単結晶はイメージングプレート型単結晶 X 線構造解析装置 (R-AXIS RAPID) を用いて格子定数、軸の方位を決定した。磁化測定は、7 T までの磁場では SQUID 磁束計 (MPMS-XL)、最大 60 T までの磁場では大阪大学先端強磁場科学研究センターのパルスマグネットを用いて行った。比熱測定には交流法を用いた。

3 結果及び考察

3.1 合成結果

水熱合成法を用いて良質な単結晶 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の合成に成功した (図 2)。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 単結晶の最適な合成条件は、 MnCl_2 30 mg, 飽和 KOH 水溶液 0.5 mL を銀チューブに封入し、温度 650 °C、圧力 150 MPa の条件で 5 時間加熱した後、1 日かけて徐冷するものである。

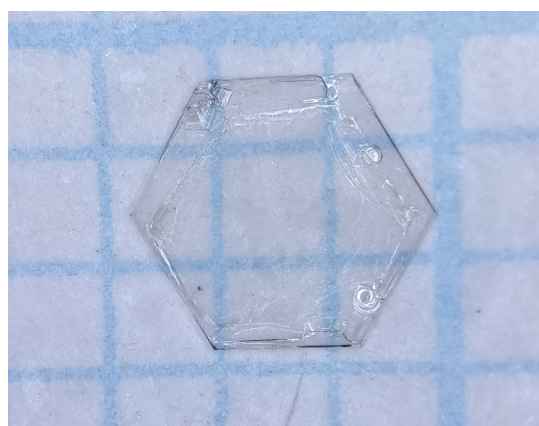


図 2: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 単結晶の光学顕微鏡像。透明板状六角形の形状をしている。a 軸及び b 軸は六角形の辺に沿った方向、c 軸は面に垂直方向である。

3.2 磁化率

以下では磁場を容易軸である c 軸に平行な方向に印加した場合と c 軸に垂直な方向に印加した場合に分けて結果を報告する。

3.2.1 $B \parallel c$ 方向

容易軸である c 軸に平行な方向に磁場を印加した場合の磁化率の温度依存性を図 3 に示す。磁化率は 10 K 付近に反強磁性転移を示す。逆磁化率の 50 K 以上の高温部は Curie-Weiss 則に従い、Weiss 温度が $\Theta = -27$ K と求まった。 $T_N = 10$ K とすると、 $|\Theta|/T_N = 2.7$ であることは $\text{Mn}(\text{OH})_2$ にフラストレーションが存在する証拠の一つといえる。様々な磁場における転移温度付近の磁化率の温度依存性を図 4 に示す。4 T 以下の磁場では温度 T_{N1}, T_{N2} に折れ曲がりが見測され、5 T 以上では T_{N1} のみに折れ曲がりが見測された。比熱の測定でも同様のことが確認された。この結果は、4 T 以下の低磁場では常磁性相から反強磁性相への転移が 2 段階であることを示す。

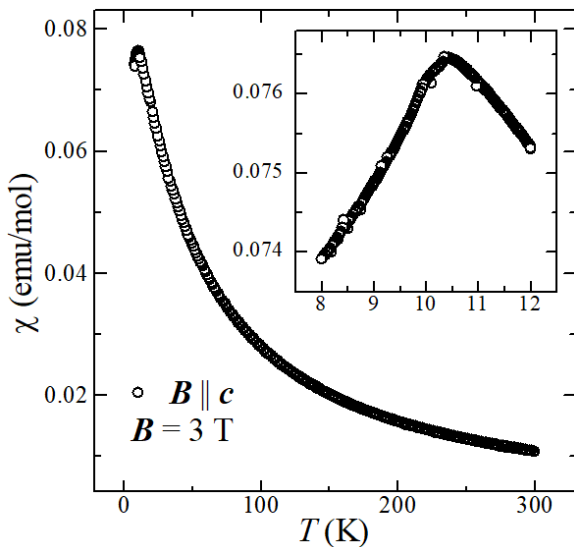


図 3: c 軸に平行な方向に磁場を印加した場合の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の磁化率。挿入図は転移温度付近の拡大図。

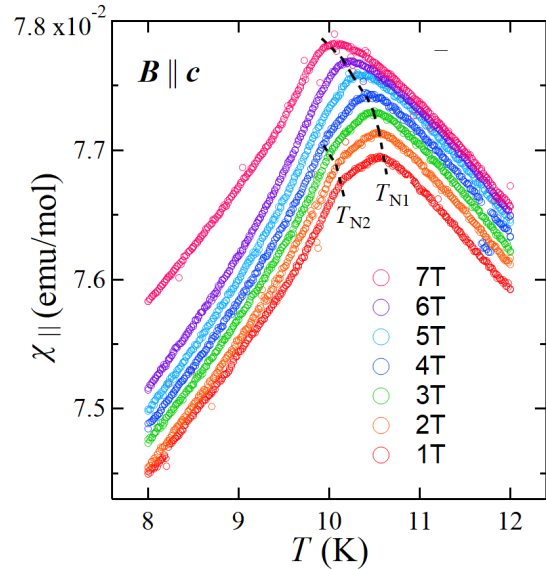


図 4: c 軸に平行な方向に様々な磁場を印加した場合の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の磁化率の温度依存性。データはオフセットをつけている。

3.2.2 $B \perp c$ 方向

c 軸に垂直な方向に磁場を印加した場合の磁化率の転移温度付近の温度依存性を図 5 に示す。7 T までの磁場全てにおいてはっきりとした 2 つの折れ曲がりが見測された。比熱にも 2 つのピークが現れたことから磁気転移は 2 段階であり、常磁性相と反強磁性相の間に中間的な磁気秩序相が存在することが示唆される。

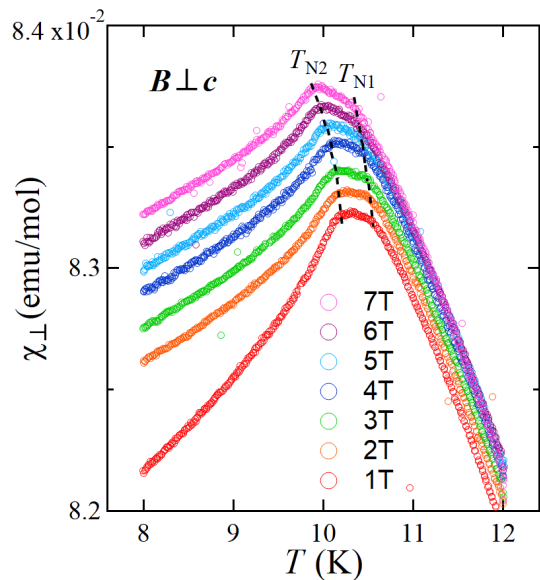


図 5: c 軸に垂直な方向に様々な磁場を印加した場合の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の磁化率の温度依存性。データはオフセットをつけている。

3.3 磁化曲線

非破壊型パルスマグネットを用いて最大 38 T の磁場中で測定した磁化曲線について報告する。

3.3.1 $B \parallel c$ 方向

c 軸に平行な方向に磁場を印加した場合の磁化曲線及び磁化の磁場微分を図 6 に示す。磁化の磁場微分において、磁場 B_c, B_2 にピークが現れた。 B_2 は飽和磁場であると考えられる。様々な温度で磁化曲線を測定した結果、 B_c は温度に依存せず、 B_2 は温度の上昇と共に低磁場側にシフトすることが分かった。

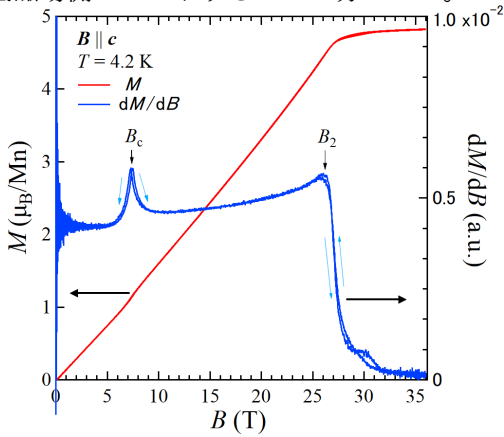


図 6: c 軸に平行な方向に磁場を印加した場合の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の (赤) 磁化曲線と (青) 磁化の磁場微分。

3.3.2 $B \perp c$ 方向

c 軸に垂直な方向に磁場を印加した場合の磁化曲線及び磁化の磁場微分を図 7 に示す。磁場 B_1, B_2 に異常が現れた。 B_2 は飽和磁場であると考えられる。 B_1, B_2 共に温度の上昇と共に低磁場側へシフトすることが分かった。

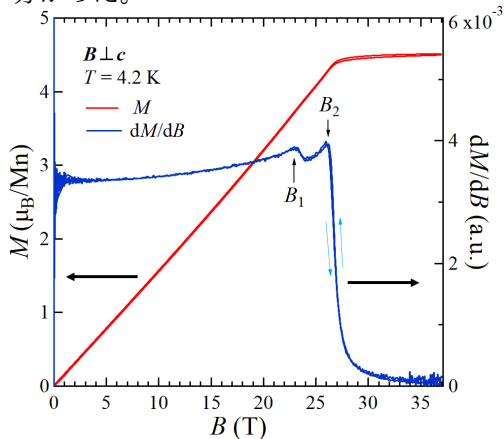


図 7: c 軸に垂直な方向に磁場を印加した場合の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の (赤) 磁化曲線と (青) 磁化の磁場微分。

3.4 磁場温度相図

3.4.1 $B \parallel c$ 方向

磁化率、比熱、磁化曲線の測定結果をもとに作成した $B \parallel c$ 方向の磁場温度相図を図 8 に示す。4 つの磁気相が存在することが分かった。先行研究 [3] との比較により、これらの相の磁気構造は以下のように類推できる。なお、スピンは 6 副格子を形成しているため実線と破線の 2 種類で示している。(A) 相は容易軸異方性によるやや閉じた 120° 構造となる反強磁性相、(B) 相はスピンの xy 成分が互いに 120° 開いた傘状の構造の相、(C) 相はスピンの期待値が up-up-down となる collinear 構造の相、(D) 相は強制強磁性相であると考えられる。

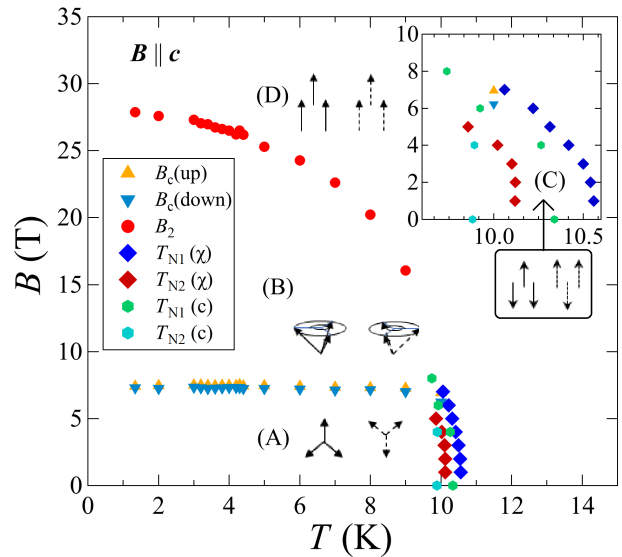


図 8: c 軸に平行な方向に磁場を印加した場合の磁場温度相図。挿入図は低磁場、転移温度付近の拡大図。

3.4.2 $B \perp c$ 方向

磁化率、比熱、磁化曲線の結果をもとにまとめた $B \perp c$ 方向の磁場温度相図を図 9 に示す。4 つの磁気相が存在することが分かった。磁場中での (A) 相はやや閉じた 120° 構造が磁場方向に傾いた構造で、(C) 相は collinear な up-up-down 構造が磁場方向にキャンテントした構造であると予想される。(D) 相は強制強磁性相である。転移磁場 B_1 と飽和磁場 B_2 の間に存在

する (E) 相は類似の系では発見されていない新奇な磁気相であり、(C) 相と連続している可能性がある。そのため、(C) 相で3つのスピンのうち2つのスピンの同じ向きを向いているということに注目すると、(E) 相は図に示すような coplanar 構造であると推測される。磁場中の基底状態である (E) 相と熱ゆらぎにより誘起される (C) 相に明確な区別がないことはとても興味深い。

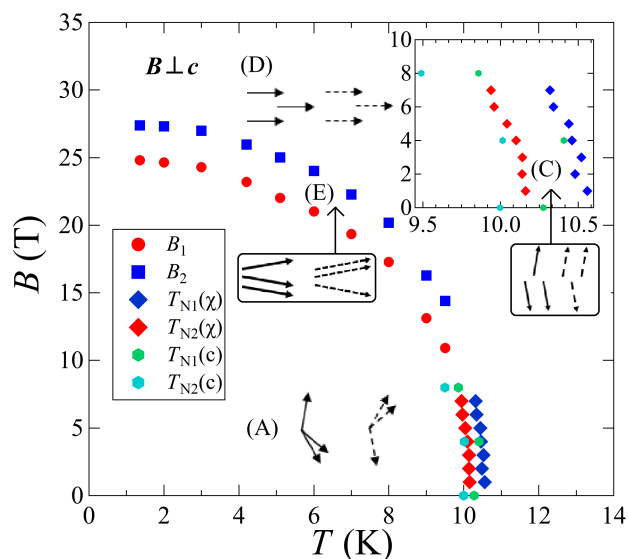


図 9: c 軸に垂直な方向に磁場を印加した場合の磁場温度相図。挿入図は低磁場、転移温度付近の拡大図。

4 結論

容易軸異方性を持つ三角格子反強磁性体 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の良質な単結晶を合成し、様々な温度、磁場中で磁化や比熱の測定を行った。その結果、先行研究では発見されていない新奇磁気秩序相を発見した。この相は磁場中における基底状態であり、ゼロ磁場において熱ゆらぎにより誘起される磁気相と連続的に接続している可能性があり、興味深い。今後、詳細な磁気構造が磁場中中性子回折により明らかにされることを期待したい。

参考文献

- [1] Y. Shirata *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 057205 (2012).
- [2] R. Ishii *et al.*, Europhys. Lett. 94, 17001 (2011).
- [3] M. F. Collins *et al.*, Can. J. Phys. 75, 605 (1997).
- [4] H. Tanaka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 3979 (1988).
- [5] A. Nørlund Christensen *et al.*, Solid State Commun. 10, 609 (1972).