

三角格子ハイゼンベルク反強磁性体 NaCrO_2 の単結晶の合成と磁化の異方性測定

Single-crystal growth and measurements of anisotropic magnetization of Heisenberg triangular-lattice antiferromagnet NaCrO_2

物理学専攻 田口 諒一
TAGUCHI Ryoichi

NaCrO_2 は図 2 のように稜共有の CrO_6 八面体が層を形成し、それらが Na^+ による層と交互に積層する結晶構造を持つ。この構造から Cr のみをとり出して図示すると図 3 のようになり、面内の Cr 間距離と比べて面間の距離がはるかに大きい。さらに NaCrO_2 では、Cr の三角形の中心の真上に隣接する層の Cr 原子が存在する。そのため隣接面にまたがる近接 Cr 原子は等距離に 3 つ存在するので、 c 軸方向の相互作用が打ち消される。このように、積層の仕方から見ても、この物質は理想的な 2 次元三角格子ハイゼンベルク反強磁性体と考えられる。

1 序論

三角格子ハイゼンベルク反強磁性体において格子上のスピンは、その幾何学的配置によりフラストレーションを持つ。このスピン系の基底状態は隣接するスピンの向きが 120° 異なる向きを向く 120° 構造であるが、図 1 に示すようなカイラリティという自由度が残る。XY 模型における 120° 構造では三角形のサイトを時計回りに見たときにスピンも時計回りに 120° ずつ回転する場合と、反時計回りに 120° ずつ回転する場合に分類できる。この状態をそれぞれ + カイラリティ、- カイラリティと名付ける。ハイゼンベルク模型ではカイラリティはベクトル量となる。三角格子ハイゼンベルク反強磁性体ではそのベクトルカイラリティの渦である Z_2 渦が有限温度で存在することが理論的に予想されており、渦の解離によるトポロジカルな相転移を起こす可能性も示されている [1][2]。しかしこの転移の存在は実験的にはっきりとは観測されていない。

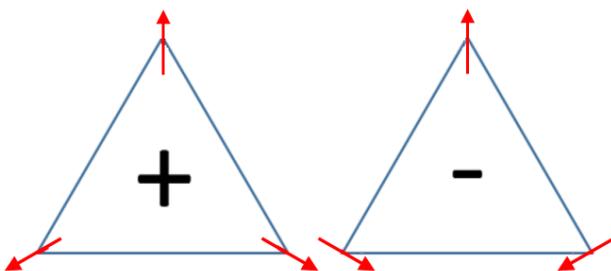


図 1: XY 模型における 2 種類のカイラリティ。

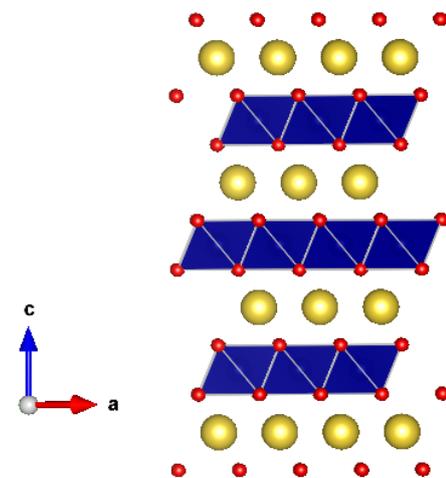


図 2: b 軸方向から見た NaCrO_2 の結晶構造。青、黄、赤の球がそれぞれ Cr、Na、O を示す。青色の部分は CrO_6 八面体。

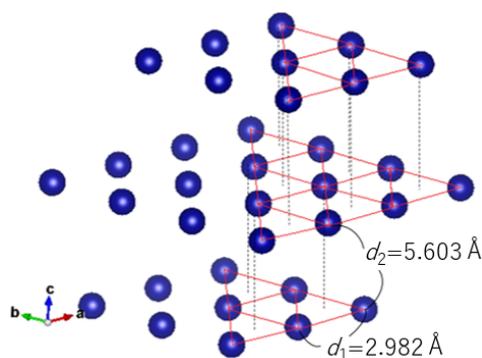


図 3: NaCrO_2 における Cr の三角格子の積層の様子。
 $d_1=2.982 \text{ \AA}$, $d_2=5.603 \text{ \AA}$ 。

2 研究目的

Z_2 渦に由来するトポロジカル相転移の有無をはっきりさせるためには単結晶を用いた中性子散乱実験が必要である [2]。しかし、 NaCrO_2 の単結晶の作成はこれまで誰も成功していない。そこで本研究では、まず NaCrO_2 の単結晶の作成を目指した。また、得られた単結晶に対して磁化の異方性の測定を行うことも目標とした。

3 研究方法

NaCrO_2 の合成には水熱法を用いた。得られた試料の元素分析には、走査型電子顕微鏡 (SEM) のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) オプションを使用した。結晶構造解析には単結晶 X 線回折装置を使用した、磁化測定は SQUID 磁束計を用いて行った。

4 結果と考察

4.1 単結晶の作成

表 1 に示すように、 NaOH 、 NaCl 、 Cr_2O_3 を原料とし、温度 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、圧力 150 MPa の条件で反応させると、図 4 のような八面体状あるいは板状の濃緑色結晶が得られた。結晶の大きさは最大で 0.3 mm 程度である。EDS による元素分析から、 $\text{Na}:\text{Cr}=1:1$ の原子数比であることがわかった。さらに単結晶 X 線構造解析を行い、格子定数を求めた。その結果は、 NaCrO_2 における文献値 [3] と一致した。

表 1: 合成条件

Cr_2O_3	160 mg
NaOH	430 mg
NaCl	210 mg
H_2O	0.3 ml
温度	$650 \text{ }^\circ\text{C}$
圧力	150 MPa
加熱時間	89 時間
冷却時間	1 日

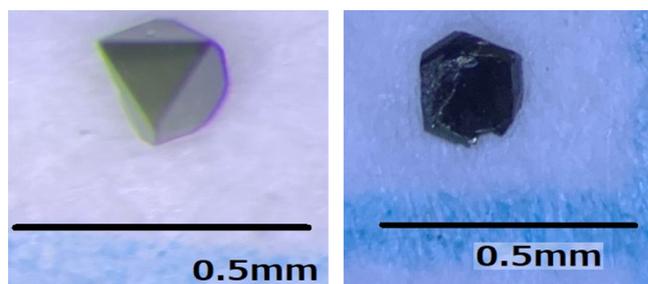


図 4: NaCrO_2 の八面体状 (左) と板状 (右) の単結晶。

4.2 多結晶試料の磁化率

本研究で得られた NaCrO_2 の無配向多結晶に関する磁化率の温度依存性を図 5 に示す。高温部分では温度が低下するにしたがって磁化率の値は大きくなり、 $T = 50 \text{ K}$ でブロードなピークを示す。50 K 以下では温度が低下するにつれ、磁化率は減少する。40 K 付近で変曲点が見られ、これより高温で磁化率が上に凸、低温では下に凸である。

今回得られた磁化率の結果は、高温領域のかなり広範囲でグラフの形状が上に凸になっており、キュリーワイス則から期待される下に凸の形状とは異なっている。これは、 NaCrO_2 では、フラストレーションにより長距離秩序が抑制されるものの、かなり高温から短距離秩序が形成されているためと考えられる。そこで、短距離秩序の影響も考慮に入れた高温展開による磁化率の計算結果との比較を行うことにする。Elstner は、 $S = 1/2$ スピン系 2 次元三角格子について、14 次の項まで高温展開を行っている [4]。本研究の物質においては本来は $S = 3/2$ スピン系の式を使

うべきだが、調べた限りでは高次の項までの高温展開は行われていない。そこでやむなく Elstner の高温展開の式 [4] を用い、Mathematica によりパデ (Pade) 近似を行い、磁化率を計算した。 $S = 3/2$ 系と合うように係数をかけ、実験値に合うように交換相互作用 J の値を最適化した結果を図 5 に赤線で示す。交換相互作用を $J/k_B = 34\text{ K}$ と見積もると 80 K 以上の高温領域で計算値と実験値がほぼ一致した。

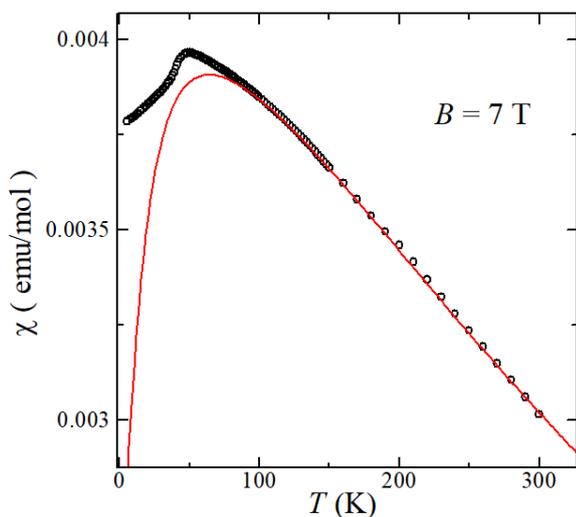


図 5: NaCrO₂ 多結晶の磁化率 (黒丸) と高温展開に対しパデ近似を行って計算した磁化率 (赤線) の比較。

4.3 単結晶 NaCrO₂ の磁化率

NaCrO₂ 単結晶の向きをそろえることにより、今回初めて NaCrO₂ の磁化率の異方性を測定することができた。図 6 と図 7 にその結果を示す。図中の黒い点が結晶面に平行な方向に磁場を印加した場合、赤い点が結晶面に垂直な方向に磁場を印加した場合の磁化率である。試料が微量なため、磁化率の値そのものは秤量誤差の影響を大きく受けている。そのためここでは磁化率の絶対値ではなく、温度依存性や異方性に注目して考察を行う。多結晶試料の場合と同様に、磁化率は 50 K 付近にブロードな極大を示し、明確な折れ曲がりは見られない (図 7)。全温度領域で面に垂直な方向磁場に対する磁化率の方が、面に平行な磁場の場合よりわずかに大きいという異方性が現れた。

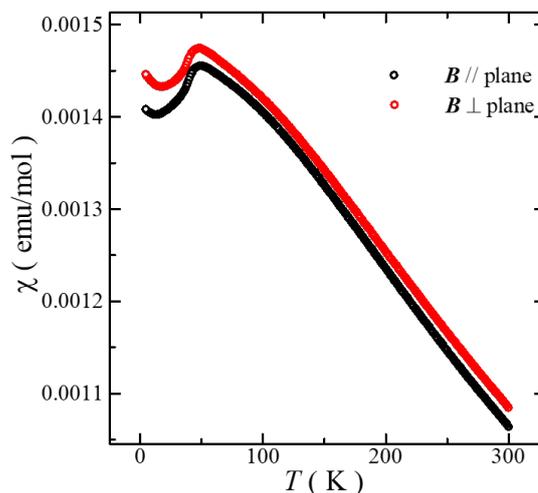


図 6: 単結晶 NaCrO₂ の磁化率の温度依存性。

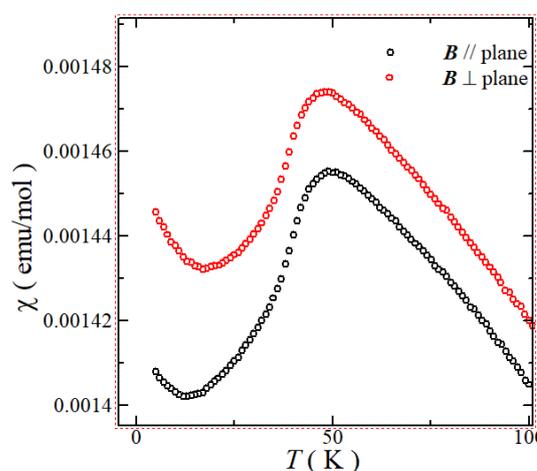


図 7: 単結晶 NaCrO₂ の磁化率の温度依存性 (低温部拡大図)。

異方性に関してより詳細に議論するために、結晶面に対して垂直な磁場での磁化率を面に平行な磁場での磁化率で割ったものを異方性の指標とし、その温度依存性を調べた。その結果を図 8 に示す。異方性は、300 K から 100 K では温度が低下するにつれて減少していく。100 K で極小をとり、それ以下では急激に上昇する。これより基底状態において、スピンの結晶面に垂直な方向を向いたがる異方性をもつことが分かる。挿入図から明らかのように、40 K 付近に鋭い折れ曲がりが見られる。この折れ曲がり、40 K でスピンの異方性の成長を一旦妨げるような何らかの変化が特異的に起こっていることを示す。

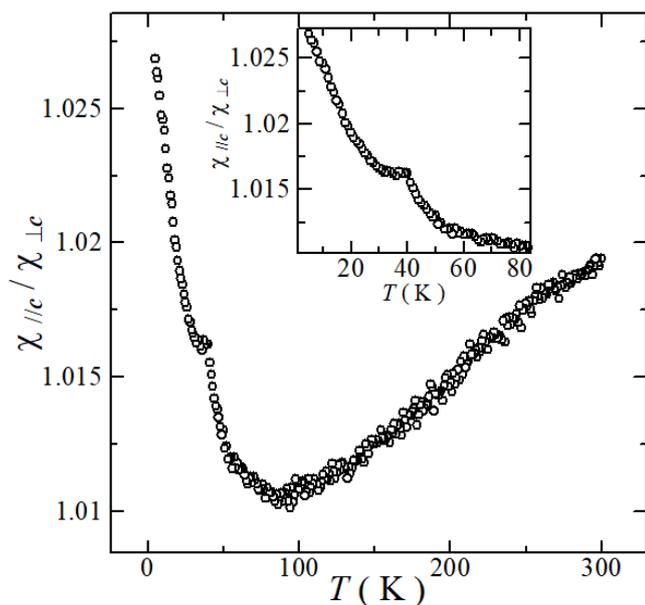


図 8: NaCrO₂ における磁化率の異方性。挿入図は低温部を拡大したもの。

NaCrO₂ の単結晶における磁化率の温度微分の温度依存性を図 9 に示す。赤い点と黒い点はそれぞれ面に垂直な磁場と平行な磁場における磁化率の温度微分である。温度微分は 300 K から 100 K までほぼ一定の値をとるが、100 K 以下で温度の低下とともに上昇し始め、60 K 以下で急上昇する。その後 40 K で鋭いピークをとり、それ以下で低下している。

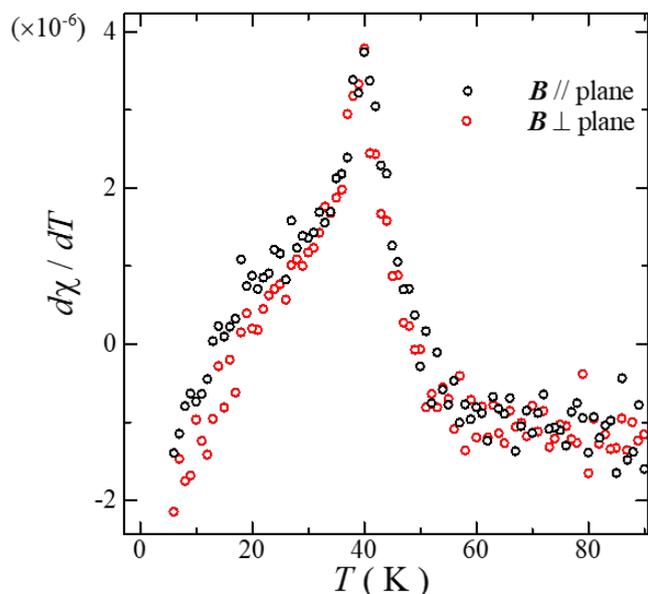


図 9: 単結晶 NaCrO₂ の磁化率の温度微分。

4.4 40 K 付近の異常についての考察

本研究で発見された 40 K での異常についてはいくつかの解釈が考えられる。まず 1 つ目は、40 K 以下で 3 次元的な磁気秩序が発生した、という解釈である。しかし、NaCrO₂ 粉末の中性子回折の先行研究 [5] を見る限り、3 次元的な長距離秩序は有限温度では発達していない。

2 つ目の解釈は、40 K の異常が Z_2 渦由来の相転移によるものである、というものである。このようなトポジカルな相転移なら 3 次元秩序が未発達のまま有限温度で転移が起きることを説明できる。だが、実験で得られた磁化率の温度依存性は川村と宮下のシミュレーション [1] による磁化率の異常と挙動が異なっているように見える。

5 結論

NaCrO₂ は理想的な 2 次元ハイゼンベルグ三角格子反強磁性体である。それにもかかわらず、これまでの研究は粉末の試料のみについて行われていた。本研究では NaCrO₂ の良質な単結晶の合成に初めて成功した。単結晶の磁化率の異方性や磁化率の温度微分は、40 K で何らかの相転移が起きていることを示唆しているが、その起源は現在のところ明らかではない。今後は合成方法を工夫することによってより大きな単結晶を作成し、それに対して中性子散乱測定を行うことによって、40 K で現れた異常の本質にせまっていきたい。

参考文献

- [1] H. Kawamura and S Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 4138 (1984).
- [2] T. Okubo and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 084706 (2010).
- [3] Y. Tsuchiya, et al, Chem. Mater. 28, 19 (2016).
- [4] N. Elstner, et al, Phys. Rev. Lett. 71, 1629 (1993).
- [5] D. Hsieh, et al, Physica B 403, 1341 (2008).