

超酸化物 NaO_2 の中性子散乱研究

物質系専攻 47-166003 飯田 晋介

指導教員：益田 隆嗣（准教授）

キーワード：超酸化物、酸素分子イオン、中性子散乱、スピン・パイエルズ転移

1. 研究背景

大気中で二番目に豊富な成分である酸素分子は生命活動にとって不可欠な物質であると同時に、研究対象としても古くから注目されてきた。興味深い特性のひとつは、 $S = 1$ のスピンを持つ磁性を示すことである。低温における固体状態の酸素は、分子軌道の大きな重なりによって生じる交換相互作用を介して、絶縁性の低次元反強磁性体として振る舞う[1]。圧力下では電子構造の変化により、金属化[2]、超伝導[3]、新奇な磁気秩序[4,5]などの興味深い現象を示す。

近年では酸素分子が磁性を担う磁性化合物も精力的に研究がなされている。超酸化物 AO_2 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) はアルカリイオンと酸素分子イオン O_2^- から成るイオン結晶である。 O_2^- では最外殻軌道である π_g 軌道を 3 つの電子が占有しスピン $S = 1/2$ を示す。これらの超酸化物は、研究が盛んに行われている d, f 電子系の持つ格子、スピン、軌道の自由度だけでなく、分子の回転の自由度を持つ $2p$ 電子系の磁性体である。

O_2^- では π_g 軌道の基底状態は縮退しており、ヤーン・テラー歪みにより低温で軌道の長距離秩序を引き起こす。実際 NaO_2 は 196 K で構造相転移を示す[6]。低温における構造は図 1 に示すような NaCl 型の結晶構造をとる。最近の第一原理計算では、軌道秩序によって c 軸方向に沿って隣接した O_2^- イオン間に $J = 60 \text{ meV}$ の強い反強磁性相互作用が働いた結果、 c 軸方向に $S = 1/2$ 一次元反強磁性鎖を形成することが理論的

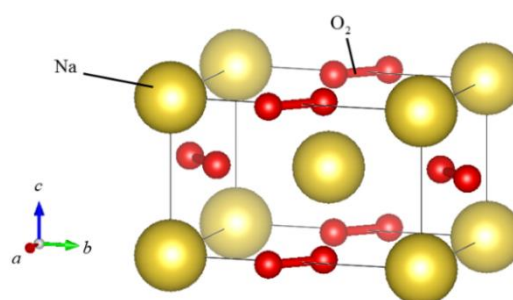


図 1 NaO_2 の結晶構造

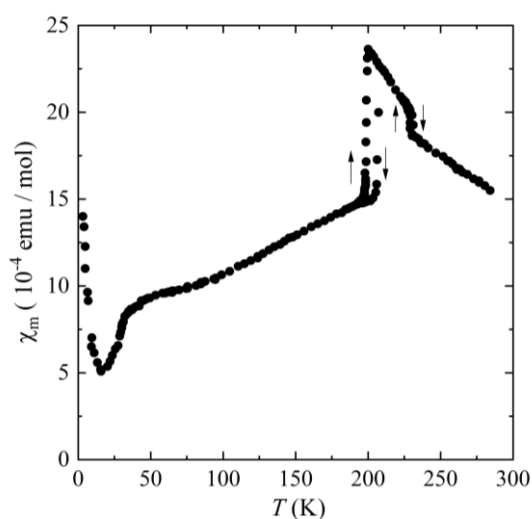


図 2 NaO_2 の磁化率の温度依存性

に予想されている[7]。また、磁化率測定において 35 K 付近で大きく磁化率が減少することが明らかになった (図 2) [8]。この大きな磁化率の減少は基底状態が非磁性状態であることを示唆していて、格子歪みを伴ったスピン・パイエルズ転移が 35 K 付近で起きていることを期待させる。

そこで本研究では NaO_2 に対して中性子散乱実験を行い、スピン・パイエルズ状態に特有な超格子反射及びエネルギーギャップをもつ磁気励起の観測を試みた。

2. 実験

質量 1 g の NaO_2 の多結晶試料は岡山大学の神戸教授のグループから提供を受けた。 NaO_2 は潮解性があるため、試料をグローブボックス内の He ガス雰囲気中でアルミニウム容器に封入した。非弾性中性子散乱実験は J-PARC の MLF に設置された高分解能チョッパー分光器 HRC にて行った。フェルミチョッパーの周波数は 100Hz とした。入射中性子のエネルギーは 8.855, 14.15, 30.69 meV を用いた。 $E_i = 30.69$ meV におけるエネルギー分解能は 1.2 meV である。試料の冷却には GM 冷凍機を用い、測定温度 $2.7 \text{ K} < T < 56.1 \text{ K}$ で測定を行った。バックグラウンド測定のため、空のアルミニウム容器に対しても同様の測定を行った。

3. 結果と考察

2.70 K および 37.3 K で測定された非弾性中性子散乱スペクトルを図 3(a), (b)に示す。バックグラウンドとして同じ温度で測定された空のアルミニウム容器のデータを差し引いている。図 3 (a)において、9 meV 程度のエネルギーギャップをもつ励起が $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に観測された。一方、図 3 (b)ではそのエネルギーギャップが潰れていることが分かる。 $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ におけるエネルギー方向の 1 次元カットを図 4 に示す。2.7 K で観測されたギャップ励起は $T = 29.8 \text{ K}$ で消滅していることが分かる。この温度は磁化率が急激に減少する温度 35 K と近い。29.8 K 近傍に何らかの磁気相転移が存在することが、中性子実験によって明らかとなった。

$E_i = 14.15$ meV の中性子散乱スペクトルについて、 $-1 < E < 1$ meV の領域を積算した中性子回折プロファイルを図 5 に示す。観測された 4 本の反射はすべて NaO_2 で指数付けされた。一方で、転移温度以下である $T = 2.7 \text{ K}$ においても、測定精度の範囲で新たな反射は観測されなかった。

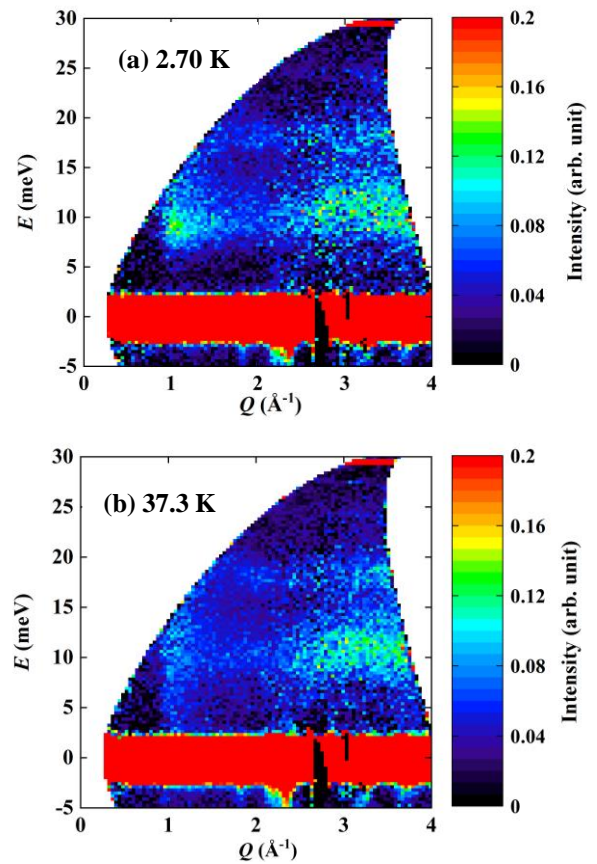


図 3 (a) 2.70 K と (b) 37.3 K における NaO_2 の中性子散乱スペクトル

29.8 K におけるギャップ励起の消失の起源は、スピン・パイエルズ転移の可能性が一つに考えられる。この場合、転移温度以下の回折プロファイルで超格子ピークが観測される必要があるが、図 5 では観測されていない。また、転移温度以上の磁気励起はスピノン励起となるべきであり、エネルギーに対して単調に散乱強度が減少しなければならない。図 4 では 37.3 K 以上で 10 meV 近傍にブロードなピークが存在しており、スピノン励起と矛盾している。

ギャップ励起消失のもう一つの可能性は反強磁性転移が考えられる。スピン間相互作用に **XXZ** 型の異方性を仮定すれば転移温度以下のギャップ励起は説明され、転移温度以上においてもブロードな励起として残る。しかしこの場合、磁気長距離秩序に伴う磁気ブラッグピークが回折プロファイルで観測される必要がある。

4. 結論

低温での磁気状態を調べるため、 NaO_2 の多結晶試料を用いて非弾性中性子散乱実験を行った。29.8 K 以下においてギャップ励起の出現が観測され、何らかの磁気相転移の存在が明らかとなった。しかし、回折プロファイルの結果と整合する磁気状態を結論するには至らなかった。今後、粉末中性子回折に特化した分光器による回折実験を行い、低温相において何らかのブラッグピークを観測することが必要である。

参考文献

- [1] C. Uyeda, K. Sugiyama, and M. Date, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 1107.
- [2] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, J. Phys. Chem. **94** (1990) 1117.
- [3] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Eremets, and K. Ameya, Nature **393** (1998) 767.
- [4] Y. A. Freiman and H. J. Jodl, Phys. Rep. **401** (2004) 1.
- [5] I. N. Goncharenko, O. L. Makarova, and L. Ulivi, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 055502.
- [6] W. Känzig and M. Labhart, J. Phys. Colloq. **37**, C7-39. (1976).
- [7] I. V. Solovyev, Z. V. Pchelkina and V. V. Mazurenko, Cryst. Eng. Comm. **16**, 522 (2014).
- [8] A. Zumsteg, M. Ziegler, W. Känzig and M. Bosch, Phys. cond. Matter **17**, 267-291 (1974)

学会発表

なし

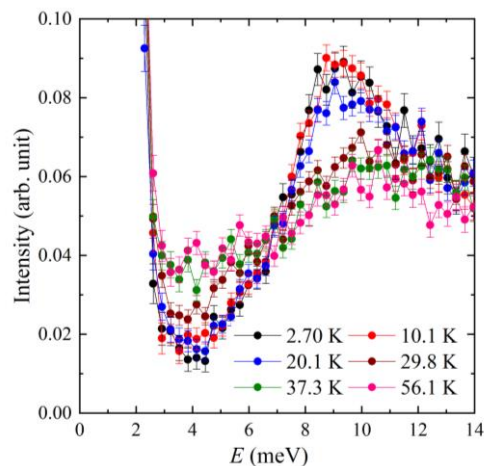


図 4 $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ におけるエネルギー方向の 1 次元カットの温度変化。Q 方向は $0.5 < Q < 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲を積算した。

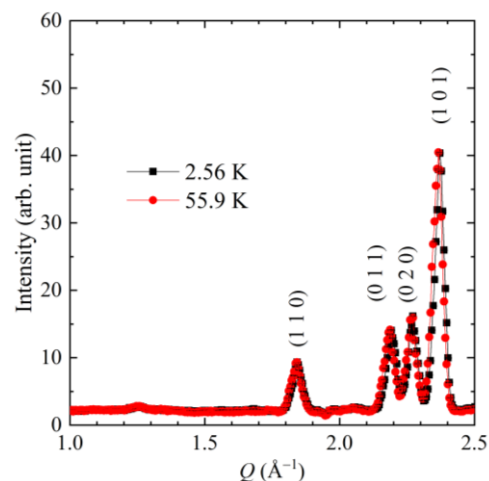


図 5 中性子の回折パターンの実験値