

令和 3 年 4 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23420

研究課題名(和文) 超強磁場を用いたタンタル5d電子の磁性と分子軌道の制御

研究課題名(英文) High magnetic field investigations of the magnetic properties and molecular orbitals in the compounds with tantalum 5d electrons

研究代表者

石川 孟 (Ishikawa, Hajime)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：70843192

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：鉄などの一般的な磁石の性質を理解する場合、電子の磁気的な性質(スピン)と空間分布(軌道)は分けて考えることが多い。一方、スピン軌道相互作用と呼ばれる効果によって両者が強く結びついた磁性体が近年の物性物理分野で注目を集めている。本研究ではそのような新しい磁性体を合成し、一般的な実験室では発生不可能な強い磁場を与えることにより、未知の電子状態の観測と磁性の解明に取り組んだ。その結果、強い磁場にも応答しない強固な非磁性基底状態への相転移、ハロゲン化物イオンによるスピン軌道相互作用の効果の変化、磁場により引き起こされる新しい相転移といった新しい現象を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の物性物理分野における中心的な研究課題の一つであるスピン軌道相互作用の強い磁性体を対象に、新物質の合成と超強磁場下での物性測定を組み合わせた独自のアプローチによって未知の磁気現象を発見しました。本研究の成果は、電子機器や磁性材料の動作原理の基盤である物性物理、磁性、物質科学といった学問分野における最先端の知見を与え、当該分野の発展に寄与することが期待されます。

研究成果の概要(英文)：In the conventional magnets, the magnetic properties carried by spins and electric properties carried by orbitals of electrons are often separated. In recent condensed matter physics, physical properties of new type of magnets, where the spins and orbitals are strongly coupled, are investigated intensively. We aim to discover novel magnetism and uncover the magnetic properties of spin-orbital coupled magnets by the synthesis of new materials and physical properties measurements in strong pulsed magnetic field.

We discovered novel magnetic phenomena such as the phase transition into the robust nonmagnetic ground state, changes of the effect of the spin-orbit coupling depending on the type of halogen ions, and the magnetic field induced phase transition.

研究分野：物性物理学

キーワード：5d電子物性 強磁場物性 新物質開発 量子物質 磁性

1. 研究開始当初の背景

遷移金属の d 電子を有する化合物における新しい磁気状態や相転移の探索、および、それらを利用した機能開拓が、物性物理分野において精力的に行われている。強い磁場は磁気応答を拡大し、広い磁場領域における物性探索を可能にすることから、未知の磁気現象の発見やその理解を促す強力な実験手段となっている。例えば、フラストレート磁性体と呼ばれる様々な磁気状態のエネルギーが拮抗する系や、基底状態が非磁性のスピンシングレットからなる系が重点的に研究され、磁化プラトー、マグノン凝縮等の多彩な磁場誘起相転移が発見されてきた。過去の磁性研究の中心は銅(Cu)やマンガン(Mn)など $3d$ 遷移金属元素をもつ磁性体であったが、近年では周期表の後半に位置する $4d$, $5d$ 遷移金属元素を含む物質が新たな研究の舞台として注目を集めている。 $4d$, $5d$ 電子では電子のスピンと電荷分布を結びつけ、異なる軌道状態を混ぜ合わせる効果を持つスピン軌道相互作用が強くはたらく。そのような電子系では化学結合に強く依存する磁気相互作用をもつフラストレート磁性体の実現や、多極子と呼ばれる普段は表に現れない電子自由度の出現が理論的に予測されている。[引用文献 1] また、 $4d$, $5d$ 軌道は $3d$ 軌道よりも空間的な広がりが大きいので、複数の原子間で分子軌道的な状態を形成する例も報告されている。[引用文献 2] $4d$, $5d$ 電子系では、ゼロ磁場のみでなく、磁場中においても $3d$ 電子系とは大きく異なる非自明な磁性相の出現が期待されるが、スピン軌道相互作用によるスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの打ち消し合いや、分子軌道状態の形成のために、 $3d$ 電子系に比べて磁気応答が弱い。このため、一般的な研究室で用いられる超伝導マグネットでは発生可能な磁場を用いた物性研究は十分ではなく、100 テスラ級の超強磁場を用いた探索的な研究が、新奇磁気状態の発見とその理解にとって効果的であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は Cs_2TaCl_6 や GaTa_4Se_8 など、主にタンタル(Ta)の $5d$ 電子の自由度を有する化合物に着目し、スピン軌道相互作用、分子軌道の形成、超強磁場の競合により現れる磁気相の探索と理解を目的とする。具体的には、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態と呼ばれる電子状態を有する磁性体の多極子相転移や、分子軌道を有する磁性体に現れる磁場誘起相の探索を行う。

3. 研究の方法

研究対象物質の純良な試料を合成、パルス強磁場下での磁化測定用プローブの作製を行う。低磁場領域から 100 テスラ級の超強磁場領域までの磁化測定を行い、磁場誘起相転移を磁化の変化として観測する。さらに、熱測定や磁歪測定を行い、エントロピーや結晶構造の変化から、どのような磁気相が実現しているかを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 分子軌道を有する GaM_4Se_8 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$) における非磁性化基底状態と新奇相転移の発見

Ta の $5d$ 電子、または、ニオブ(Nb)の $4d$ 電子が Ta_4Se_4 、または、 Nb_4Se_4 クラスタ上において分子軌道を形成する磁性体 GaM_4Se_8 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$) の高純度、高結晶性の粉末試料を合成することに成功した。試料の磁性を、60 テスラまでの磁化測定、低磁場領域における比熱測定、結晶構造解析、核磁気共鳴実験により磁性を調べた。その結果、両物質とも 50 ケルビン以下の温度において結晶構造の変化を伴う非磁性化相転移を示すことが明らかとなった。さらに、 GaNb_4Se_8 においては、非磁性化転移に先立ち、電気四極子(軌道)の秩序化と考えられる新奇相転移を観測した。

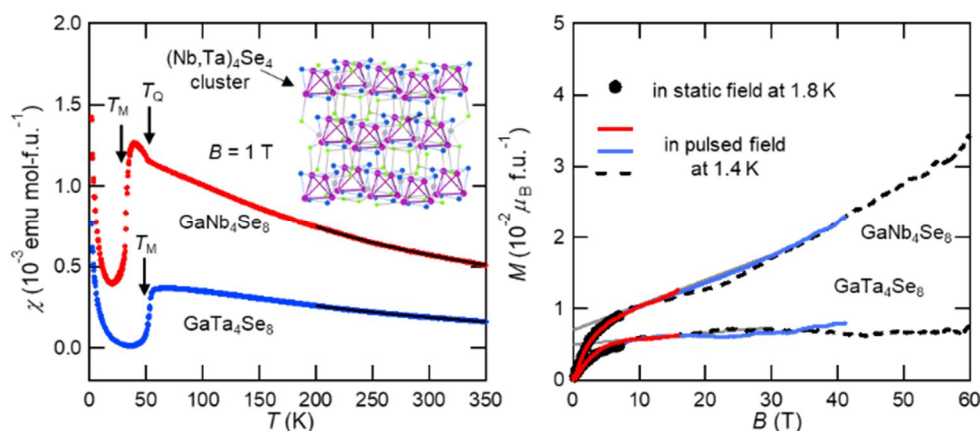


図1 左:1 テスラの磁場中での GaM_4Se_8 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$) の磁化率の温度依存性と結晶構造。 T_M および T_Q は非磁性化転移温度、および、電気四極子(軌道)秩序化温度を表す。右: GaM_4Se_8 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$) の 60 テスラまでの磁化曲線。

強磁場印可による非磁性状態からの磁場誘起相転移の観測を試みたが、相転移の温度に対応する 60 テスラまでは少なくとも非磁性状態が維持された。予備実験で行った 150 テスラ程度の磁場領域でも磁化曲線に異常が見られなかった。このことから、 d 電子が格子と結びついた、励起ギャップの大きな非磁性基底状態が実現していることが明らかとなった。

$4d$ 電子や $5d$ 電子の分子軌道を有する磁性体における新奇相の存在や相転移をはじめて明確に示した成果であり、論文、および、日本物理学会において発表した。

(2) $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態を有するハロゲン化物における配位子に依存する磁性の発見

$\text{Ta}^{4+}(5d)$ イオン、または、 $\text{Nb}^{4+}(4d)$ イオンが三次元格子を形成するハロゲン化物 Cs_2MX_6 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$, $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) の純良な粉末試料の合成に成功し、磁性を系統的に調べた。その結果、 $5d$ 電子を有する Ta の化合物だけでなく、 $4d$ 電子を有する Nb の化合物においても、スピン軌道相互作用の効果によって $J_{\text{eff}} = 3/2$ と呼ばれる電子状態が形成されていることが明らかとなった。 Cs_2NbF_6 に対する強磁場中における磁化測定からは、飽和磁化の大きさが $0.5 \mu_B$ であることが明らかになった。これはスピン軌道相互作用が存在しない場合に期待される $1 \mu_B$ の半分であり、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態の形成を強く支持する結果が得られた。さらに興味深いことに、磁気モーメントの大きさや、低温における磁性が、磁性イオンに配位するハロゲン化物イオンの種類に影響されるといふ新しい知見が得られた。

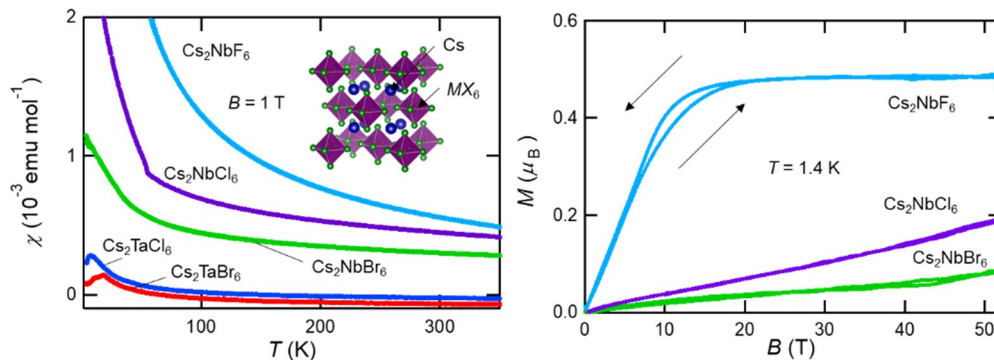


図 2 左: 1 テスラの磁場中での Cs_2MX_6 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}, X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) の磁化率の温度依存性と結晶構造。右: Cs_2NbX_6 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) の 55 テスラまでの磁化曲線。

$J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態を有する磁性体の性質をハロゲン化物イオンの種類によって制御可能であることを示した最初の例であり、今後の類縁物質群における物質開発にとって重要な成果であるといえる。成果は、論文、および、日本物理学会において発表した。

(3) $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態を有する酸化物 $\text{Ba}_2\text{CaReO}_6$ における強磁場誘起相転移の発見

$J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態を有する $\text{Re}^{6+}(5d)$ イオンが三次元格子を形成する酸化物 $\text{Ba}_2\text{CaReO}_6$ の多結晶試料に対して 66 テスラまでの磁化測定を行い、50 テスラ近傍において磁化の大きな増大を伴う磁場誘起相転移を発見した。さらに、磁歪測定においても大きな応答が観測され、スピンと結合した軌道自由度の変化を伴う相転移であることが示唆された。

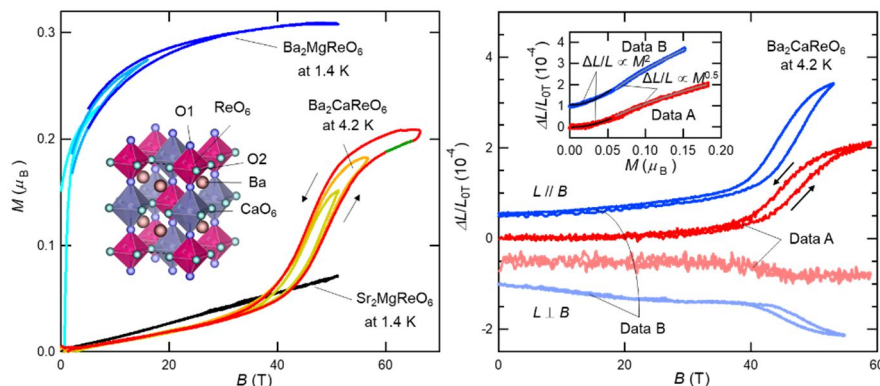


図 3 左: $\text{Ba}_2\text{CaReO}_6$ および、その同型化合物の強磁場中での磁化曲線と結晶構造 右: $\text{Ba}_2\text{CaReO}_6$ の磁歪の磁場依存性。

$3d$ 電子系においては様々な種類の磁場誘起相転移が観測されてきたが、本成果は $5d$ 電子系における新しいタイプの磁場誘起相転移を示した例である。磁性分野、強磁場科学分野から注目を集め、本物質や類縁物質に対してさらなる研究が行われると期待される。本成果については強磁場科学分野における国際学会において講演した。成果をまとめた論文は投稿済みであり、査読が行われている。

(4) 関連物質への研究の展開

当初予定していた $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態を有する化合物だけでなく、スピン軌道相互作用の効果によって $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態を有するオスmium、 $J = 7/2$ 状態を有するガドリニウムを含むハロゲン化合物の試料に対して、60 テスラ程度の強磁場領域までの磁化測定を行った。スピン液体の候補物質と考えられているオスmium塩化物においては、磁性イオンの欠陥に起因する非線形な磁化曲線が観測され、乱れの大きな磁気状態の実現を支持するデータが得られた。ガドリニウムヨウ化物においては、40 テスラでの磁化飽和に至るまでに複数の磁場誘起相転移が観測された。今後、この相転移の起源と磁気状態を解明するための研究に発展することが期待される。以上の成果は共著論文、および、日本物理学会において発表した。

<引用文献>

W. Witczak-Krempa et al. “Correlated Quantum Phenomena in the Strong Spin-Orbit Regime” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 5 57 (2014).

S. V. Streltsov, D. I. Khomskii. “Covalent bonds against magnetism in transition metal compounds” *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113 10491 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hajime Ishikawa, Takeshi Yajima, Akira Matsuo, Yoshihiko Ihara, Koichi Kindo	4. 巻 124
2. 論文標題 Nonmagnetic ground states and a possible quadrupolar phase in 4d and 5d lacunar spinel selenides GaM_4Se_8 ($M = Nb, Ta$)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 227202 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.227202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hajime Ishikawa, Takeshi Yajima, Akira Matsuo, Koichi Kindo	4. 巻 33
2. 論文標題 Ligand dependent magnetism of the $J_{eff} = 3/2$ Mott insulator Cs_2MX_6 ($M = Ta, Nb, X = Br, Cl$)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 125802 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/abd7b5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kota Kataoka, Doigoro Hirai, Takeshi Yajima, Daisuke Nishio-Hamane, Rieko Ishii, Kwang-Yong Choi, Dirk Wulferding, Peter Lemmens, Shinichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara, Hajime Ishikawa, Akira Matsu, Koichi Kindo, Zenji Hiroi	4. 巻 89
2. 論文標題 Kitaev Spin Liquid Candidate $OsxCl_3$ Comprised of Honeycomb Nano-Domains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114709 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.114709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石川孟, 矢島健, 松尾晶, 金道浩一
2. 発表標題 4d1, 5d1イオンを有する磁性体 Cs_2MX_6 ($M=Nb, Ta, X=F, Cl, Br$)における $J_{eff}=3/2$ 状態の形成と磁性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大熊隆太郎, 石川孟, Zhuo Yang, 金道浩一, 小濱芳允, 岡田佳憲
2. 発表標題 フラストレート半金属GdGaIにおける強磁場下での電荷密度波の融解
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hajime Ishikawa
2. 発表標題 Novel Magnetic Phases of Spin-orbit Coupled d1 Electron Systems Explored by Materials Development and Strong Magnetic Field
3. 学会等名 ARHMF2020 & KINKEN Materials Science School 2020 for Young Scientists (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川孟, 矢島健, 松尾晶, 井原慶彦, 金道浩一
2. 発表標題 Lacunar Spinel型4d,5d電子系GaM4Se8 (M=Nb,Ta)の構造と磁性
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川孟, 松尾晶, 金道浩一
2. 発表標題 スピン軌道相互作用の強いd1電子系の磁性
3. 学会等名 強磁場科学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川孟, 高山知弘, Reinhard Kremer, Jurgen Nuss, Robert Dinnebier, 北川健太郎, 石井賢司, 高木英典
2. 発表標題 5d1 タンタル塩化物の電子状態と多極子秩序
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Ba2CaReO6の強磁場誘起相転移に関する成果は国際誌に以下の論文として投稿し、査読が行われている。
Hajime Ishikawa, Daigorou Hirai, Akihiko Ikeda, Masaki Gen, Akira Matsuo, Yasuhiro H. Matsuda, Zenji Hiroi, Koichi Kindo
"High magnetic field induced phase transition in the 5d1 double perovskite Ba2CaReO6" under review

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関