

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22540352

研究課題名(和文) スピン・パイエルス物質における不純物誘導磁性の核磁気共鳴による研究

研究課題名(英文) NMR study of the impurity-induced magnetism in the spin-Peierls system

研究代表者

菊地 淳 (Kikuchi, Jun)

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：90297614

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：スピン・パイエルス転移を示す銅酸化物 CuGeO_3 への原子置換により誘起される磁気秩序とその主体となるCu原子磁気モーメントの発生位置に関する知見を得ることを目的として、 $(\text{Cu-Mg})\text{GeO}_3$ 系(Mg置換系)および $\text{Cu}(\text{Ge-Si})\text{O}_3$ 系(Si置換系)について、Cu核の核磁気共鳴および核四重極共鳴測定を行った。Mg置換系では置換による局所環境の変化をスペクトルの微細構造やサテライト線の出現として観測することに成功した。Si置換系では不純物に隣接するCu原子の磁気モーメントの大きさの決定に成功し、不純物近傍には大きな磁気モーメントは発生しないという磁気構造モデルを強く支持する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the mechanism for the impurity-induced magnetic ordering in the spin-Peierls compound CuGeO_3 , we measured nuclear magnetic resonance (NMR) and nuclear quadrupole resonances (NQR) of Cu in the $(\text{Cu-Mg})\text{GeO}_3$ and $\text{Cu}(\text{Ge-Si})\text{O}_3$ systems. In $(\text{Cu-Mg})\text{GeO}_3$, we found that NMR and NQR spectra show fine structure due to the presence of several Cu sites which have distinct local structural and magnetic environment. In $\text{Cu}(\text{Ge-Si})\text{O}_3$, we succeeded in determining the size of the ordered magnetic moment of the Cu atom next to the impurity Si atom. The moment is only 1.5 % of the full moment of 1 Bohr magneton of the Cu^{2+} ion, which strongly suggests that the magnetic moments in the doped CuGeO_3 system are not induced near to the impurity atoms.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：スピン・パイエルス転移 不純物効果 核磁気共鳴 核四重極共鳴

1 研究開始当初の背景

磁性原子が鎖状に配列し磁氣的に強く結合した物質群を一次元磁性体と呼ぶ。一次元磁性体では電子スピンの量子性が特に顕著に現れ、三次元的な磁気相互作用を持つ物質では見られない種々の現象が観測される。本研究の主題であるスピン・パイエルズ (SP) 転移もその一つであり、格子と結合した $S = 1/2$ 反強磁性スピン鎖に特有の磁気相転移である。SP 転移では、転移温度 T_{SP} 以下で格子が自発的に変形しスピン二重項対 (二量体) が規則的に形成され、基底状態は非磁性となる。SP 転移は永らく合成の困難な有機化合物でのみ観測され、原子置換による磁気希釈効果やランダムネス効果の実験研究は不可能であった。しかし近年、合成の容易な無機のモデル物質 CuGeO_3 ($T_{SP} = 14.2$ K) が発見され、研究が飛躍的に進展した [1, 2]。スピン鎖を形成する Cu 原子の一部を非磁性原子で置換した $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{GeO}_3$ (M= Zn, Mg), 磁性原子 Ni で置換した $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, Ge 原子の一部を Si で置換した $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$ を中心とした精力的な研究により、磁気相図が確立している [3]。何れも置換量 x, y の増加とともに転移温度が急激に低下し、遂には転移そのものが消失する。より低温では反強磁性 (AF) 秩序が現れ、置換量が小さい場合には SP 秩序と共存する。これら二つの秩序状態は磁気モーメントの有無という点で正反対であり、互いに競合し排他的であると考えられていた。それゆえ共存状態の出現という予想外の結果は多くの研究者の関心を惹き、その起源を巡って活発な議論が交わされることとなった。

原子置換により出現する磁気秩序状態ではスピン配列そのものは反強磁性的であるが、秩序モーメントは Cu 原子本来の磁気モーメントの半分以下であり空間的に不均一であるという点で通常のものとは大きく異なる [4]。これは現在では次のように解釈されている。すなわち、原子置換により Cu 鎖が切断され孤立スピンの発生し、鎖端を中心とした反強磁性的スピン偏極が誘起される一方、切断された鎖中央部では SP 秩序が保持されるとの解釈である。このとき秩序モーメントは不純物近傍で極大、遠方で極小となる。このモデルは直感的で理解しやすく、非磁性基底状態を持つ他の低次元磁性体で類似の現象が報告されていたこともあり、広く受け入れられるに至った。しかしながら、磁気モーメントの発生位置に関する知見を与え、モデルの直接の証拠となる

実験報告は全くなされていなかった。

こうした中、研究代表者は $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$ (Si 置換系) において、不純物である Si に隣接する Cu 原子サイトの核磁気共鳴 (NMR)・核四重極共鳴 (NQR) 信号の観測に成功した [5, 6]。その結果、Si に隣接する Cu 原子サイトでは二量体形成の相関が強く非磁性的であり、遠方に位置する Cu 原子の方がむしろ磁気活性度が高いことが判明した。この事実は、Si 置換系では磁気モーメントは不純物原子近傍には誘起されないことを意味している。

Si 置換系では Cu 原子が直接置換されないため、原子置換による磁気鎖切断という単純な図式は当てはまらない。一方、磁気相図には置換方法による質的差異はなく、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ 等の直接置換系も Si 置換系と同様の磁気モーメント発生機構を持つ可能性を窺わせる。しかしながら Si 置換系以外の原子置換系については磁気モーメントの発生位置を特定できるような研究報告がなく、判断材料を欠くのが現状であった。

2 研究の目的

こうした現状を踏まえ、本研究では、磁気鎖が不純物原子により直接切断された $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ (Mg 置換系) における Cu 原子の磁気状態を明らかにし、誘起磁気モーメントの位置に関する情報を得ることを目的として、Cu 核 NMR・NQR 測定を行った。また、 CuGeO_3 の原子置換系における NMR・NQR の研究報告は AF 転移温度以上に限られているという現状に鑑み、より直接的に磁気構造についての情報を得ることを目指して、Si 置換系について AF 相における Cu 核の共鳴信号探索を行った。さらに、二量体を形成する Cu 原子の磁気状態に関する理解を深めるため、Cu 二量体を持つ磁性体 $\text{Cu}_2\text{M}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ (M=Fe, Sc) における Cu 核 NMR・NQR 測定を対照研究として行った。

3 研究の方法

NQR の測定では、ゼロ磁場において一定間隔 (200 ~250 kHz) で周波数を掃印してスピンエコー信号を記録し、フーリエ変換した各々のスペクトルを重ね合わせることによって広帯域のスペクトルを得た。測定温度範囲は 1.3~6.0 K であり、SP 相、AF 相、一様相をカバーする。NMR の測定では、試料を角度可変型 NMR プローブにマウントし、スピン・エコー信号を低温・磁場中でその場観察し結晶の方位

制御を行った後、外部磁場を掃引しながらエコー強度を記録し NMR スペクトルを得た。外部磁場は結晶の c 軸方向に印加し、5~25 K の温度範囲で測定を行った。

4 研究成果

(1) $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ における Cu 核 NQR・NMR

図 1 に $\text{Cu}_{0.981}\text{Mg}_{0.019}\text{GeO}_3$ における ^{63}Cu 核 NQR スペクトルを示す。純粋な CuGeO_3 に比べて、 $\text{Cu}_{0.981}\text{Mg}_{0.019}\text{GeO}_3$ のスペクトルは高周波側へ非対称に線幅が増大していることが分かる。後述の NMR スペクトルの測定から、この広がりは不均一幅の増大によるものではなく、共鳴周波数の異なる 3 つの Cu サイト (Cu(A), Cu(B), Cu(C) サイト) に由来することが確認された。純粋な CuGeO_3 では全ての Cu サイトが結晶学的に等価であり、複数のピーク A, B, C の存在は原子置換により局所環境の異なる Cu サイトが複数生じたことを示している。

NQR 周波数は注目する原子核位置における電場勾配により決定されるが、Mg 置換系において電場勾配を変化させる要因としては、Cu 原子と不純物である Mg 原子との距離や、隣接する Mg 原子の個数などが挙げられる。この考えに基づき、Cu(A), Cu(B), Cu(C) サイトの帰属を次のように同定した。Cu(A) サイトは NQR 周波数が純粋な CuGeO_3 とほぼ同じであり、局所環境が CuGeO_3 と同等の、近隣に Mg 原子を持たない Cu サイト、NQR 周波数の変化した Cu(B), Cu(C) サイトは Mg 原子に近接した Cu 原子である。特に、Cu(C) サイトの NQR 周波数は最も変化が大きく、スペクトル強度も Mg 原子濃度の増加に伴って増大している。したがって、Cu(C) サイトは最近接の Cu 原子が Mg 原子に置換された Cu サイトであるか、近接する Cu 原子を複数の Mg 原子が置換した Cu サイトに対応するものであろう。

複数の Cu サイトの存在は NMR 測定によっても確認された。図 2 は 5 K における ^{63}Cu 核 NMR スペクトルのパルス遅延時間依存性である。エコー信号形成のための 2 つのパルスの間隔 (遅延時間) τ を大きくすることで微細構造が強調され、スペクトルが少なくとも 3 つのピーク A, B, C から構成されていることが分かる。さらに、ピーク B, C に対するピーク A の相対強度は τ の増加とともに減少する。このことはピーク A に対応する ^{63}Cu 核が B, C に対応するものよりも短い核スピン・スピン緩和時間 (T_2) を持つことを意味しており、局所環境の変化は

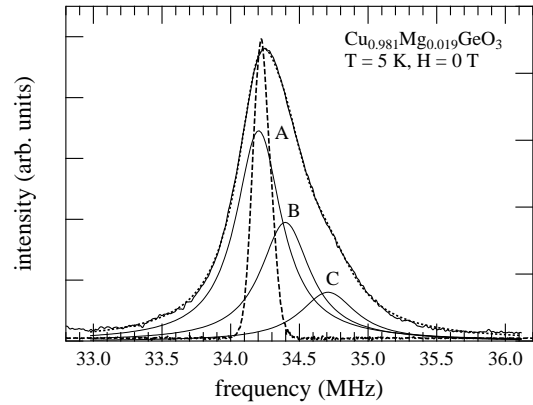


図 1 $\text{Cu}_{0.981}\text{Mg}_{0.019}\text{GeO}_3$ における ^{63}Cu 核 NQR スペクトル。破線は CuGeO_3 におけるもの。A, B, C は各サイトの寄与を表し、点線はこれらの寄与を合計したものである。

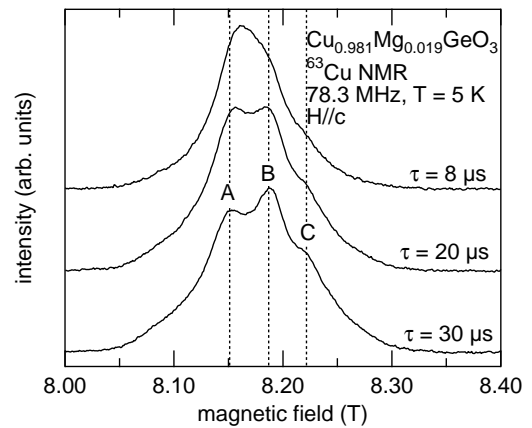


図 2 $\text{Cu}_{0.981}\text{Mg}_{0.019}\text{GeO}_3$ における ^{63}Cu 核 NMR スペクトルのパルス遅延時間依存性

Cu 原子の磁気状態の変化を伴っていることが明らかになった。

(2) $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$ 反強磁性相における Cu 核 NQR

$\text{CuGe}_{0.980}\text{Si}_{0.020}\text{O}_3$, $\text{CuGe}_{0.950}\text{Si}_{0.050}\text{O}_3$ についてゼロ磁場下での共鳴信号観測に成功した。信号は一樣 (U) 相における NQR 周波数付近に観測されることから、核四重極相互作用の支配的な、弱い内部磁場を受けている Cu サイトからの信号と同定した。

図 3 に $\text{CuGe}_{0.980}\text{Si}_{0.020}\text{O}_3$ の U 相・AF 相における Cu 核 NQR スペクトルを示す。AF 相のスペクトルは ^{63}Cu , ^{65}Cu 核何れについても、ほぼ等強度の一对の共鳴線 l, h および l', h' からなっている。詳しい解析の結果、(1) ピーク l, h および l', h' の平均周波数 $\frac{1}{2}(f_l + f_h)$ および $\frac{1}{2}(f_{l'} + f_{h'})$ が、U 相におけ

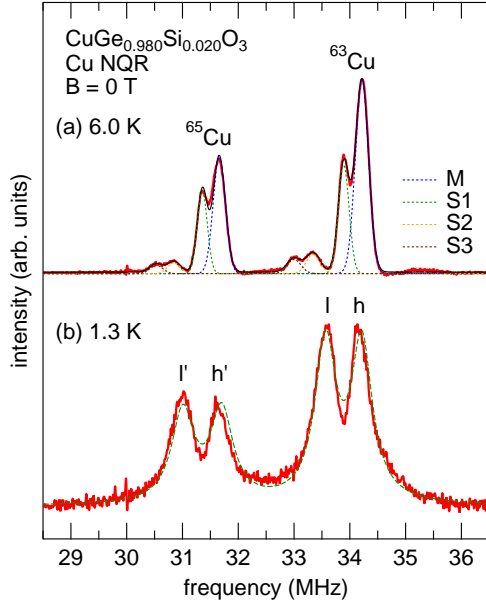


図3 CuGe_{0.980}Si_{0.020}O₃ の (a) U 相, (b) AF 相における Cu 核 NQR スペクトル

る ^{63}Cu , ^{65}Cu 核のピーク S1 (1 個の Si 原子に隣接する Cu(S1) サイト) の共鳴周波数にそれぞれ誤差範囲で一致すること, (2) ピーク l, h および l', h' の周波数の差 $f_h - f_l$ および $f_{h'} - f_{l'}$ の比が, ^{63}Cu , ^{65}Cu 核の磁気回転比の比に誤差範囲で一致する, すなわち,

$$\frac{f_h - f_l}{f_{h'} - f_{l'}} = \frac{^{63}\gamma}{^{65}\gamma}$$

が成り立つことが判明した. これらの事実から, CuGe_{0.980}Si_{0.020}O₃ の AF 相で観測されたスペクトルは, Cu(S1) サイトの Cu 核が Cu 原子磁気モーメントによる弱い内部磁場を受け, U 相における NQR スペクトルが分裂したものとして理解することができる.

分裂の大きさから求めた Cu(S1) サイトの内部磁場の大きさは $B_{\text{int}} = 35 \text{ mT}$ であり, これは Cu(S1) サイトの磁気モーメントにして $0.015 \mu_B$ に相当する. この値は Cu^{2+} イオンの持ち得る最大の磁気モーメント値 $1 \mu_B$ や, ミューオンスピン回転実験から見積もられている磁気モーメントの最大値約 $0.5 \mu_B$ [4] に比して極めて小さい. この事実は, Si 置換系では不純物近傍には大きな磁気モーメントが発生しないという, 研究代表者の提唱する磁気構造モデルを改めて支持するものである.

CuGe_{0.980}Si_{0.020}O₃ の AF 相では Cu(S1) サイト

のスペクトル強度が支配的であり, U 相において Cu(S1) サイトの約 2 倍の積分強度を持つ Cu(M) サイト (Si 原子に隣接しない, 純粋な CuGeO₃ と同等の Cu サイト) の寄与はほぼ消失していた. 不純物原子より遠方を中心にした大きな磁気モーメントが発生しているならば, Cu(M) サイトは大きな内部磁場を受け, その共鳴周波数は観測領域から外れて高周波側へ大きくシフトしている可能性がある. 加えて, CuGeO₃ 原子置換系の AF 相では磁気モーメントの大きさが不均一であるとされており [4], Cu(M) サイトの受ける内部磁場は本質的に不均一で, 大きなスペクトル広がりを持つことが予想される. これらの仮説を検証するためには, 未測定の周波数領域での信号探索を行うことが不可欠である.

(3) Cu₂M₂Ge₄O₁₃ (M = Sc, Fe) における Cu 核 NQR・NMR

Cu₂Sc₂Ge₄O₁₃ は Cu 二量体のみを磁気系として含み, 基底状態は非磁性である. Cu₂Fe₂Ge₄O₁₃ は Cu 二量体以外に Fe 原子からなる磁気鎖を含む複合系であり, $T_N = 39 \text{ K}$ 以下で反強磁性長距離秩序を持つ [7].

図 4 は Cu₂M₂Ge₄O₁₃ (M = Sc, Fe) における ^{63}Cu 核スピン格子緩和率 $1/T_{1,\text{NQR}}$ の温度依存性および ^{63}Cu 核 NQR スペクトル (内挿図) である. Cu₂Sc₂Ge₄O₁₃ の $1/T_{1,\text{NQR}}$ は熱活性型の温度依存性を示し, 励起エネルギーギャップは $\Delta = 270 \pm 10 \text{ K}$ である. より興味深いのは図 5 に示すスピン・エコー減衰曲線で, パルス遅延時間 τ に関してエコー強度が振動する振る舞いが見てとれる. これは核スピン間に強い対相互作用を持つ場合にのみ見られる現象であり, Cu₂Sc₂Ge₄O₁₃ が孤立性の高い Cu 二量体を持つことの証左である. Cu₂Fe₂Ge₄O₁₃ の $1/T_{1,\text{NQR}}$ は約 60 K 以上では Cu₂Sc₂Ge₄O₁₃ と同様に熱活性型であるが, より低温では長距離秩序へ向けて臨界発散的に増大する.

図 6 は Cu₂Fe₂Ge₄O₁₃ の AF 相における Cu 核 NMR スペクトルである. 共鳴線は三群に分けられるが, これは内部磁場によるゼーマン相互作用に加え, 核四重極相互作用が存在するためである. これらの相互作用を含む核ハミルトニアンを厳密対角化することにより遷移周波数を求め, 内部磁場 B_{int} , 核四重極周波数 ν_Q , 非対称性パラメータ η , 内部磁場の方位 θ, ϕ を定めた. $B_{\text{int}} = 3.39 \text{ T}$, $^{63}\nu_Q = 34.44 \text{ MHz}$, $\eta = 0.283$, $\theta = 4.1^\circ$, $\phi = 0^\circ$ のとき最もよい一致が得られた. これらのパラメータ

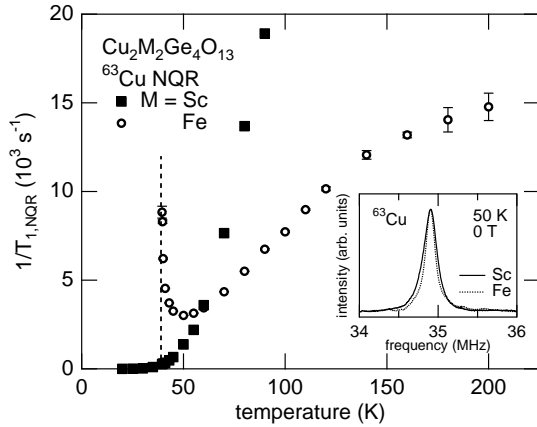


図4 $\text{Cu}_2\text{M}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$) における ^{63}Cu 核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性. 点線は $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ の反強磁性転移温度を示す. 内挿図は ^{63}Cu 核 NQR スペクトル.

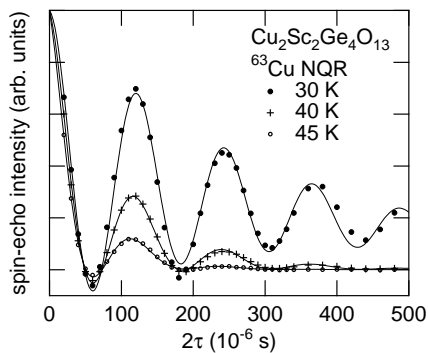


図5 $\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ における ^{63}Cu 核スピン・エコー減衰曲線

を用いて計算した NMR 周波数を図 6 に示す.

内部磁場の方位は, Cu^{2+} イオンの磁気モーメントが電場勾配の最大主軸となす角 (約 60°) とは大きく異なる [7]. これは Cu^{2+} イオンの電子状態が主として $d_{x^2-y^2}$ 軌道からなるとすれば理解できる. このことから Cu 二量体の内部の磁気相互作用が強く, 二量体間の相互作用が弱いことも自然に導かれる. また, $\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ において顕著なスピン・エコー減衰曲線の振動現象がみられたこととも合致する.

(4) まとめと展望

SP 転移を示す銅酸化物 CuGeO_3 への原子置換により誘起される長距離磁気秩序, およびその主体となる Cu 原子磁気モーメントの発生位置に関する知見を得ることを目的として, $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ (Mg

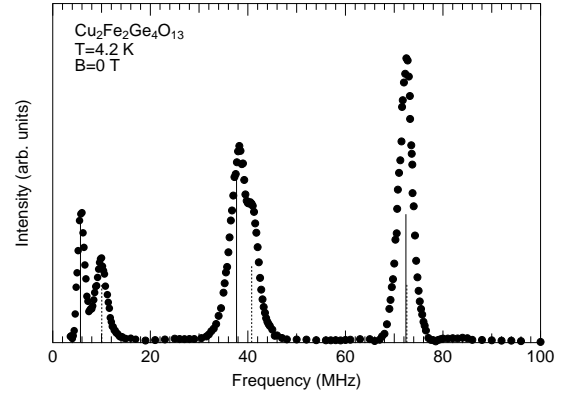


図6 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ の反強磁性状態における Cu 核 NMR スペクトル. 実線および破線はそれぞれ ^{63}Cu 核, ^{65}Cu 核の NMR 周波数の計算値を示す.

置換系) および $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$ (Si 置換系) について Cu 核 NMR・NQR 測定を行った.

$\text{Cu}_{0.981}\text{Mg}_{0.019}\text{GeO}_3$, $\text{Cu}_{0.955}\text{Mg}_{0.045}\text{GeO}_3$ に対する測定から, Mg 置換系では, CuGeO_3 と同等の環境にある $\text{Cu}(\text{A})$ サイトに加えて, これとは異なる局所環境を持つ $\text{Cu}(\text{B}), \text{Cu}(\text{C})$ サイトが生じることが明らかになった. 局所環境の変化はまた, Cu 原子の静的・動的な磁気状態の変化を伴うことも明らかになった. 置換に伴う局所環境変化をスペクトルの微細構造やサテライト線の出現という形で観測したのは, Cu 原子を直接置換した系では初めてのことであり, 本研究の重要な成果の一つである.

$\text{CuGe}_{0.980}\text{Si}_{0.020}\text{O}_3$, $\text{CuGe}_{0.950}\text{Si}_{0.050}\text{O}_3$ に対する測定では AF 相における信号観測に成功し, Si 原子に隣接する $\text{Cu}(\text{S1})$ サイトの磁気モーメントは, $\text{CuGe}_{0.980}\text{Si}_{0.020}\text{O}_3$ においては僅か $0.015 \mu_B$ に過ぎないことが明らかになった. 不純物原子に隣接する Cu サイトの磁気モーメントの大きさを実験的に決定したのは本研究が初めてであり, Si 置換系では不純物近傍に大きな磁気モーメントは発生しないという磁気構造モデルを強く支持する結果となった. さらに, 不純物原子より遠方に位置する $\text{Cu}(\text{M})$ サイトのスペクトル強度がほぼ消失していることが明らかになった. $\text{Cu}(\text{M})$ サイトは大きな磁気モーメントによる内部磁場を受けて共鳴周波数が大きく変化し, そのスペクトルが本研究の観測範囲外へ移動したと考えれば, 研究代表者の提唱する磁気構造モデルとの矛盾はない. しかしながら, モデルを確固たるものとし, CuGeO_3 原子置換系の示す特異な磁気秩序状態をより深く理解するためには, $\text{Cu}(\text{M})$ サイトの

共鳴信号を探索・観測し、磁気モーメントの大きさおよび分布を直接的に決定することが必須であろう。

5 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 1 件)

- (1) J. Kikuchi, S. Nagura, K. Murakami, T. Masuda, and G. J. Redhammer,
^{63,65}Cu Nuclear Resonance Study of the Coupled Spin Dimers and Chains Compound $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$,
Journal of the Physical Society of Japan,
査読有, Vol. 82, 2013, pp.034710-1-10.
DOI: 10.7566/JPSJ.82.034710

6 研究組織

- (1) 研究代表者
菊地 淳 (KIKUCHI, Jun)
明治大学・理工学部・教授
研究者番号：90297614

参考文献

- [1] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura:
Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3651.
- [2] K. Uchinokura: J. Phys.: Condens. Matter **14**
(2002) R195.
- [3] B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet, C. Paulsen, G. Dhahlenne and A. Revcolevschi:
Phys. Rev. B **58** (1998) 8202.
- [4] K. M. Kojima, Y. Fudamono, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, M. Hase, Y. Sasago, K. Uchinokura, Y. Ajiro, A. Revcolevschi and J.-P. Renard:
Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 503.
- [5] J. Kikuchi, T. Matsuoka, K. Motoya, T. Yamauchi and Y. Ueda: Phys. Rev. Lett. **88**
(2002) 037603.
- [6] J. Kikuchi, S. Ishiguro, T. Matsuoka, K. Motoya, T. Yamauchi and Y. Ueda: Prog. Theor. Phys. Suppl. **145** (2002) 345.
- [7] T. Masuda, A. Zheludev, B. Grenier, S. Imai, K. Uchinokura, E. Ressouche and S. Park:
Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 077202.