

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800176

研究課題名(和文) 強磁場NMRによる量子スピン系の新量子相の研究

研究課題名(英文) High-field NMR study of novel quantum phases in quantum spin systems

## 研究代表者

吉田 誠 (Yoshida, Makoto)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40379475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：量子力学の効果が顕著に現れる磁性体の強磁場中の性質を、核磁気共鳴(NMR)法を用いて調べた。特にスピンネマティック状態という、スピンの液晶に相当するような新奇な状態に着目して研究を進めた。候補物質ボルボサイトでは、25テスラ程度の強磁場領域において、新奇な磁気相を見出し、NMRの結果からスピン液晶相の可能性を指摘した。もう一つの候補物質NaCuMoO<sub>4</sub>(OH)においては、非常に低い温度で起きる磁気秩序の構造をNMRで調べ、15 Tまでの構造と磁場依存性を解明した。この結果から、NaCuMoO<sub>4</sub>(OH)においては26テスラの磁場でスピン液晶相が期待できることが示された。

研究成果の概要(英文)：By using nuclear magnetic resonance (NMR) measurements in high-magnetic fields, we have investigated novel magnets which show unusual spin states due to quantum effects. In particular, we focus on spin nematic states which are analog of crystal liquids. In a candidate material volborthite, we have found an unusual magnetic phase near 25 T, where our NMR results support the realization of a spin nematic state. In another candidate NaCuMoO<sub>4</sub>(OH), we have investigated the magnetic structure at low temperatures by using NMR. We revealed the structure and field dependence up to 15 T. These results show that this compound is well described as ferromagnetic frustrated chains, which would show a spin nematic state in higher magnetic fields.

研究分野：磁性物理学

キーワード：磁性 磁気共鳴 フラストレーション系 量子スピン系

### 1. 研究開始当初の背景

量子スピン系は、量子多体効果の理想的な研究の舞台として長く研究が行われている。最近では、特に交換相互作用が競合するような幾何学格子を持つ系（幾何学的フラストレーション系）の研究が盛んである。中でもカゴメ格子では、幾何学的フラストレーションにより単純な磁気秩序が妨げられ、スピン液体やパレンスボンドクリスタル等の興味深い基底状態の実現が理論的に提案されている。しかし、実験的には、理想的なモデル物質を作ることの困難さや、新奇な基底状態をいかにして観測するか等の問題があり、現在も明確な結果が得られていない。

幾何学的フラストレーションを有する量子スピン系においては、磁場中の磁性も興味深いものがある。カゴメ格子では、磁場の増加に対して磁化が一定値を取る磁化プラトーが複数出現することが予想されている。これらのプラトーの観測と、その磁気構造の決定は実験の重要な課題である。磁場中で現れるもう一つ興味深い状態として、近年、スピンネマティック状態が盛んに研究されている。最近接が強磁性的、次近接が反強磁性的で競合する(フラストレート)一次元スピン鎖において、飽和磁場近傍でスピンネマティック状態が実現することは理論で確かめられている。モデル物質  $\text{LiCuVO}_4$  を用いた検証が行われているが、ネマティック相の出現磁場が 40 T と非常に高いことと、高品質試料の制作困難さから、まだ明確な結果は得られていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、幾何学的フラストレーションを有する量子スピン系において、磁場中で現れると予想される新奇な量子相を、強磁場中の NMR 測定で研究する。具体的には、カゴメ格子で期待される磁化プラトーの観測とその磁気構造の決定、及びフラストレート一次元スピン鎖で期待されるスピンネマティック状態の検証を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

カゴメ格子物質（ボルボサイト、ベシニエイト等）及びフラストレート一次元スピン鎖物質  $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$  の純良単結晶を準備し、東大物性研において 16 T までの NMR 測定を行う。その結果を解析して、効率的に強磁場 NMR 測定を進めるための計画を立て、定常強磁場施設（グルノーブル、東北大金研等）を利用して、20 テスラを超える領域での NMR 測定を行う。カゴメ格子の磁化プラトーの観測とその磁気構造の決定、及びフラストレート一次元スピン鎖で期待されるスピンネマティック状態の観測を試みる。

### 4. 研究成果

候補物質ボルボサイト  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

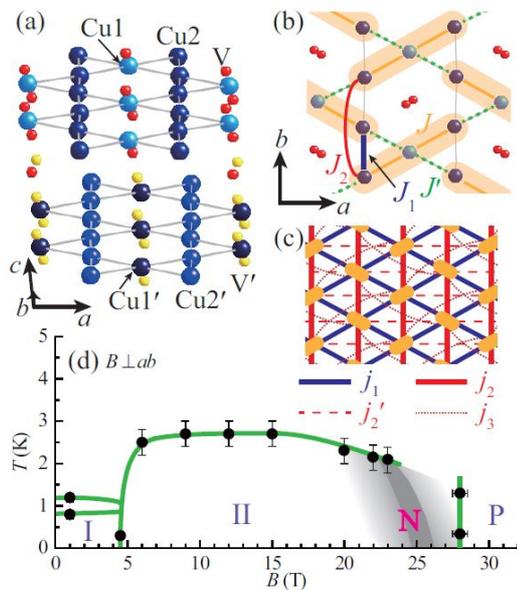


図 1

(a) 低温におけるボルボサイトの結晶構造。非等価な 2 つのレイヤが交互に積層する構造であるが、2 つのレイヤの構造的な違いは僅かである。(b) レイヤ内の主な交換相互作用は  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J$ ,  $J'$  で表される。薄いオレンジのバックグラウンドは  $J$  で形成されるトライマーを示す。(c) 参考文献で提案されたトライマーをベースにした磁気モデル。オレンジの楕円がトライマーの持つ有効スピン 1/2 を表す。(d) NMR で調べたボルボサイトの磁気相図。相 N は相 II および相 P と共存領域があり、相境界を明確に決めるのは難しい。グレーの領域で相 N のスペクトル成分が観測される。

はスピン 1/2 を有する  $\text{Cu}^{2+}$  イオンがカゴメ格子と類似したネットワークを形成し、それが層状に重なった構造を持つ(図 1 (a))。多結晶試料を用いたさまざまな実験で、約 1 K で反強磁性的な状態に転移することが指摘された。 $^{51}\text{V}$  核 NMR 測定から低温低磁場相ではスピンエコー減衰率  $1/T_2$  を強くエンハンスする遅いスピンゆらぎが見出されている。多結晶試料による磁化測定では、4.3, 25.5, 及び 46 T において磁化ステップが見つかり、各磁場での磁気転移が NMR で確かめられた。各磁気相は、低磁場から相 I ( $B < 4.5$  T)、II ( $4.5 < B < 26$  T)、III ( $26 < B$ ) と名付けられた。ボルボサイトの磁性は歪んだカゴメ格子の理論をベースに説明が試みられたが、十分な理解は得られていなかった。他方で、DFT 計算から、ボルボサイトのフラストレーションの起源は、b 軸方向の鎖が最近接は強磁性  $J_1$ 、次近接は反強磁性  $J_2$  で競合するためであることが指摘された。

本研究では、単結晶による強磁場磁化と  $^{51}\text{V}$  核 NMR 測定の結果から、強磁場領域では多結晶試料とは結果が異なり、28 T 以上に 1/3 磁化プラトー (P) 及び 26 T 以下の領域に内

部磁場が不均一に分布する新奇磁気相(相 N)を見出した。すなわち、低温では、低磁場から相 I, II, N, および P が現れる(図 1 (d))。これらの磁気相はカゴメ格子をベースにしたモデルでは説明できない。ごく最近、低温構造の DFT 計算から、 $J$  が他の相互作用に比べ非常に強く、 $J$  で形成されるトライマーをベースにしたモデルがボルボサイトの磁性を表すのに有効であることが指摘された。他の相互作用を考慮すると、図 1 (c) で示すような、トライマー上の有効スピン  $1/2$  が強磁性的  $j_1$  と反強磁性的  $j_2$  で競合する異方的な三角格子のモデルが導かれる。図 1 (d) に示した相図が、異方的な三角格子で理論的に調べられた相図とよく似ていることは、モデルの妥当性を支持している。この新しいモデルでは、 $1/3$  磁化プラトーは有効スピン  $1/2$  の飽和として理解され、その直前でスピンネマティック状態が現れる可能性がある。このことは、研究開始当初は予期していないことであったが、本研究ではネマティック相の検証を目指して、さらに強磁場 NMR の測定を進めた。

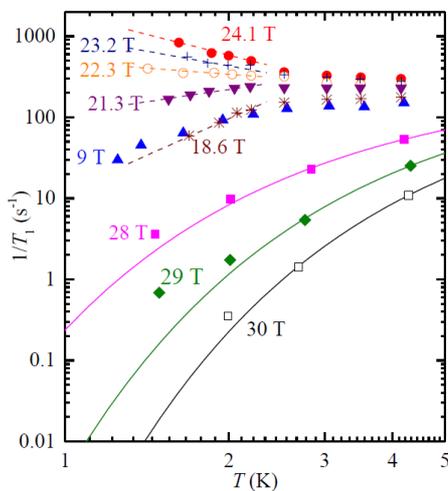


図 2  
ボルボサイトの  $1/T_1$

図 2 に様々な磁場における核磁気緩和率  $1/T_1$  の温度依存性の測定を示す。9-18 T では、 $1/T_1$  は転移温度近傍で異常は見られず、温度の低下とともに単調に減少する振る舞いが観測された。これは相 II のスピン構造が、印可磁場方向にモーメントが向いたスピン密度波(SDW)秩序であることで説明できる。 $1/T_1$  は基本的には磁場に垂直方向のスピンゆらぎと関係するが、SDW 秩序が起きる場合、磁場に垂直方向に秩序モーメントは無いため、磁場に垂直方向のスピンゆらぎは生じない。SDW 秩序の転移温度近傍では、磁場に水平方向のゆらぎは発達するが、 $^{51}\text{V}$  核と Cu スピンとのカップリングテンソルは等方成分が支配的であり、小さな非対角成分もお互い

打ち消し合う配置になっているので、 $1/T_1$  にはほとんど寄与していないと考えられる。28-30 T の結果は、 $1/T_1$  の温度依存性は、熱活性型の関数でフィットでき、得られたギャップエネルギーの磁場依存性から、 $g$  値が 5.5 と見積もられた。これは常磁性領域の  $g$  値の 2~3 倍に当たる。この結果から、プラトー領域の励起は、2 つ、あるいは 3 つのマグノンの束縛状態であることが示唆される。2 マグノン束縛状態の Bose 凝縮がスピンネマティック相を導くので、この結果はネマティック相の実現を支持する結果である。ただ、3 マグノン束縛状態が凝縮した場合は、ネマティックではなく新奇な SDW 秩序が期待される。スピンネマティック状態が実現した場合、NMR において反強磁性的な内部磁場は観測されないはずである。本研究において、0.3 K における NMR スペクトルを詳細に吟味したところ、24-28 T のスペクトルはふたつのガウシャン型ピークで特徴付けられることがわかった。詳細な解析により、この 2 ピーク構造は反強磁性内部磁場によるものではなく、ボルボサイトの 2 レイヤ構造に起因している独立な 2 ピークであることが示唆された。すなわち、ガウシヤの幅に相当する不均一な内部磁場のみ相 N では観測される。スピンネマティック状態が生じている場合、試料の僅かな欠陥により、このような不均一なモーメントが誘起されることが考えられる。あるいは、より多数のマグノンの束縛状態の凝縮により、複雑な SDW 秩序が生じている可能性も考えられる。

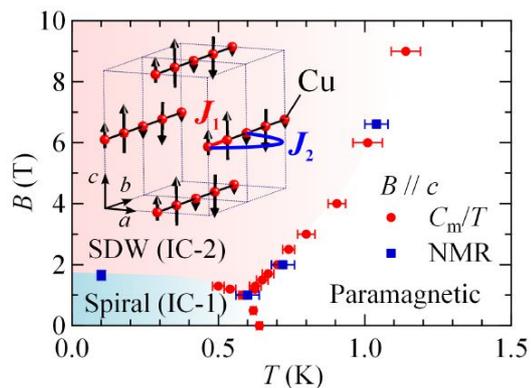


図 3

NaCuMo<sub>4</sub>(OH) の磁気相図

他方、一次元フラストレート鎖の候補物質 NaCuMo<sub>4</sub>(OH) においては、磁気相転移温度が 1 K 以下と低く、実際どのような磁気状態が実現しているか明らかではなかった。本研究では、希釈冷凍機内でピエゾモーターにより試料の角度を制御し、精密な  $^1\text{H}$  核及び  $^{23}\text{Na}$  核の NMR 測定を行った。本研究で得られた磁気相図を図 3 に示す。相境界は比熱の結果と

よく一致している。さらに NMR スペクトルの解析から、1.5 T 以下ではスパイラル秩序、2 T 以上ではスピン密度波秩序が実現していることを明らかにした。この結果は、フラストレート次元スピン鎖において、理論的に調べられた磁気相図とよく一致する。このことから、 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$  は最近接の交換相互作用が強磁性的、次近接の交換相互作用が反強磁性的で競合する一次元鎖物質であることが確認された。さらに、2 T 以上の磁場領域では、核磁気緩和率の温度依存性から、磁場印可方向に平行な縦の磁気ゆらぎは転移温度に向かって発散的振る舞い、垂直な横ゆらぎはギャップ的振る舞いを示すことを見出した。この異方的磁気ゆらぎは、2 マグノンの束縛状態の形成を示すものである。以上の結果から、 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$  の飽和磁場近傍 (26 T) でスピンネマティック状態の観測が期待できることがわかった。

#### <引用文献>

- S. Nishimoto *et al.*, Nature Commun. **4**, 2287 (2013)  
T. Hikihara *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 144404 (2008)  
N. Buttgen *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 134401 (2014)  
M. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 077207 (2009)  
H. Yoshida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 043704 (2009)  
M. Yoshida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 024703 (2012)  
O. Janson *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 104434 (2010)  
H. Ishikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 227202 (2015)  
O. Janson *et al.*, arXiv:1509.07333.  
O. A. Starykh, H. Katsura, and L. Balents, Phys. Rev. B **82**, 014421 (2010)  
K. Nawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 103702 (2014)

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 1 件)

- H. Ishikawa, M. Yoshida, K. Nawa, M. Jeong, S. Kramer, M. Horvatic, C. Berthier, M. Takigawa, M. Akaki, A. Miyake, M. Tokunaga, K. Kindo, J. Yamaura, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, One-third magnetization plateau with a preceding novel phase in volborthite, Phys. Rev. Lett. **114**, 227202 (2015), 査読有り,  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.227202

##### [学会発表](計 4 件)

吉田誠、ボルボサイト低磁場相の磁気構造とスピンゆらぎ、日本物理学会、2015年9月18日、関西大学(大阪府吹田市)

吉田誠、単結晶 volborthite の強磁場 NMRIII、日本物理学会、2015年3月24日、早稲田大学(東京都新宿区)

吉田誠、単結晶 volborthite の強磁場 NMRII、日本物理学会、2014年9月10日、中部大学(愛知県春日井市)

M. Yoshida, High-field magnetic phases of volborthite studied by single crystal NMR, International Conference on Highly Frustrated Magnetism, 2014年7月10日、ケンブリッジ(イギリス)

#### 6 . 研究組織

##### (1)研究代表者

吉田 誠 (YOSHIDA, Makoto)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号: 40379475