

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17693

研究課題名(和文) 一次元フラストレート磁性体におけるスピン・ネマティック秩序の探索と解明

研究課題名(英文) Search and confirmation for spin nematic state in one-dimensional frustrated chain

研究代表者

那波 和宏 (Nawa, Kazuhiro)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10723215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は一次元フラストレート磁性体に理論的に期待される多様な量子相、特に飽和磁場近傍に期待される新しい電子状態であるスピン・ネマティック秩序相の詳細を実験的に明らかにすることである。本研究において単結晶試料を育成し、核磁気共鳴法(NMR)を行うことでNaCuMoO₄(OH)が一次元フラストレート磁性体の良いモデル物質であることが分かった。また、強磁場NMRの実験を行い、一次元フラストレート磁性体で初めて飽和磁場近傍の新しい磁気相を発見した。飽和磁場手前の24.3-24.5T近傍の狭い磁場領域に存在するという特徴から、この磁気相はスピン・ネマティック秩序相と関連している可能性が高い。

研究成果の概要(英文)：In a one-dimensional frustrated magnet, rich quantum phases are theoretically expected such as a spin nematic state which is present below a magnetic saturation. The purpose of this research is to search and confirm the spin nematic state experimentally. We revealed that NaCuMoO₄(OH) is a good candidate for the one-dimensional frustrated magnet by growing single crystalline samples and performing nuclear magnetic resonance experiments on them. In addition, a new magnetic phase near the magnetic saturation is found for the first time in the one-dimensional frustrated magnet through high-field nuclear magnetic resonance experiments. Since this phase is present only in the small magnetic field range of 24.3-24.5 T just below the magnetic saturation, it is highly likely to be related with the spin-nematic phase.

研究分野：磁性、核磁気共鳴

キーワード：一次元フラストレート磁性体 スピン・ネマティック秩序相 核磁気共鳴 強磁場物性

1. 研究開始当初の背景

磁性原子が一、二次元的に並んだ低次元磁性体や相互作用の競合（フラストレーション）を含む磁性体では、複数の量子状態がエネルギー的に拮抗して量子効果が強く働く。そのため、系の温度を下げてても単純な磁気秩序が生じずに、スピンドロドロと動き回るスピ液体状態が起こるのではないかと期待され、過去数十年以上にわたる理論的、実験的研究が重ねられてきた。

したがってこの両者の量子効果が共存する一次元フラストレート磁性体も興味深い磁性を示すことが期待される。実際に、この磁性体では最近接サイト間の強磁性的相互作用 J_1 と次近接サイト間の反強磁性的相互作用 J_2 が競合し、弱い鎖間の相互作用が作用することで多様な量子状態を実現する。ゼロ磁場下ではらせん磁気秩序を、外部磁場を大きくするとスピン密度波 (SDW) 秩序を示す。さらに、飽和磁場近傍ではスピン・ネマティック秩序相と呼ばれるスピ液体状態が実現することが理論的に予想されている (T. Vekua *et al.*, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 174420, T. Hikihara, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 144404)。スピン・ネマティック秩序相の模式図を図1に示す。通常、スピンは180度回転すると逆を向くが、**スピン・ネマティック秩序相とはスピンドロドロ回転しても元に戻る液晶分子に類する異常なゆらぎを有したスピ液体状態を指す**。しかし、実験的には検証に適した候補物質を欠いているため、スピン・ネマティック予想は検証できていない。これは既存の候補物質が1. 格子欠陥がある、2. 単結晶試料が得られない、3. 必要な磁場が大きすぎるという問題を抱えているためである。例えば一次元フラストレート磁性体では LiCuVO_4 が最も良く研究されているが、Li欠損のために飽和磁場近傍の磁気転移の詳細は明らかではない (N. Büttgen, K. Nawa, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **90**, 134401, (2014))。加えて、必要な磁場も45 T程度と大きく実験的検証が難しい。このような理由から、新たな候補物質の発掘とその物性の実験的解明が望まれている状況であった。

2. 研究の目的

以上に示すように、スピン・ネマティック秩序相は理論的には存在が確立しつつあるが適切な候補物質が不足しているために実験的実証には至っていない。本研究ではこの両者の乖離を小さくすべく、一次元フラストレート磁性体の新規候補物質を発掘し、その物性を解明することでスピン・ネマティック秩序を実験的に実証することを目指した。



図1 スピン・ネマティック秩序相の模式図。楕円は液晶分子に類したゆらぎを表す。

3. 研究の方法

本研究では、以下に示すような4段階の目標を立てて研究を進めた。

(1) 一次元フラストレート磁性体の新たな候補物質の探索。

既知の一次元フラストレート磁性体は、いずれも CuO_6 の八面体が稜共有して CuO_2 一次元鎖を形成する特徴がある。これは最近接サイト間では Cu-O-Cu の角度が90度に近く超交換相互作用によって相互作用 J_1 が強磁性的に、次近接サイト間では超々交換相互作用によって相互作用 J_2 が反強磁性的になるためである。そこで、 CuO_2 一次元鎖を有する物質を発掘することで、または新規物質を設計することで新たな候補物質を開拓した。

(2) **格子欠陥が少ない、単結晶試料が得られる、必要な磁場が大きすぎない**、候補物質の選定。

候補物質の中から上の3条件を満たす物質を絞り込み、単結晶試料の育成に着手した。本研究では特に水熱合成法による単結晶試料の育成を進めた。低温で合成するため格子欠陥が少なくなりやすく、加えて結晶の成長過程が自然界における天然鉱物の結晶成長過程に近いこと、単結晶試料の合成に向いている長所がある。

(3) 低磁場物性が一次元フラストレート磁性体と合致し、スピン・ネマティック秩序を示すことが強く期待される候補物質の選定。

単結晶試料を用いた核磁気共鳴法の実験により低磁場領域における磁気秩序や磁気ゆらぎを明らかにした。典型物質である（しかし格子欠陥の問題を抱えている） LiCuVO_4 にならえば (K. Nawa *et al.*, *J. Phys. So. Jpn.*, **82**, 094709 (2013))、磁場中でSDW秩序を示してNMRスペクトルは特徴的なダブルホーン型の形状を示す。また、核磁気緩和率 $1/T_1$ は磁気転移温度 T_N よりも高温側で熱活性型の温度変化 ($\sim e^{-\alpha/T}$) に従うことが予想される。以上に示す低磁場物性が合致すれば一次元フラストレート磁性体の良いモデル物質であることが立証され、高磁場領域におけるスピン・ネマティック秩序が存在するための必要条件を満たすことになる。

(4) スピン・ネマティック秩序相の実験的実証。

高磁場NMRの実験を行い**1. 磁気秩序がないこと、2. 液晶に類した異方的なゆらぎが存在すること**、を証明する。前者はNMRスペクトルが鋭い1本のピークを示すことで証明でき、後者は核磁気緩和率 $1/T_1$ がべき乗側 ($1/T_1 \propto T^\alpha$, $\alpha > 0$) に従うことが強い証拠となる。

4. 研究成果

(1) 一次元フラストレート磁性体の新たな候補物質の探索。

CuO_6 の八面体が稜共有して $S = 1/2$ の一次元鎖が形成されている構造的特徴を持つ物質群を探索し、試料合成を行った。具体的には水熱合成法により $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ 、 $\text{CdCuAsO}_4(\text{OH})$ 、 $\text{KCuMoO}_4(\text{OH})$ の多結晶試料を合成した。 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ では、磁化率の温度変化、比熱の温度変化、磁化曲線を厳密対角化の計算結果と比較することにより、 $J_1 = -51 \text{ K}$ 、 $J_2 = 36 \text{ K}$ と見積もられた (K. Nawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 103702 (2014))。また、 $\text{CdCuAsO}_4(\text{OH})$ では同様の手法により $J_1 = -65 \text{ K}$ 、 $J_2 = 32 \text{ K}$ と見積もられた。 $\text{KCuMoO}_4(\text{OH})$ は我々が発見した新物質であるが、 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ とほとんど同じ結晶構造を有するにもかかわらず $J_1 \sim 200 \text{ K}$ の一次元反強磁性体であることが分かった (K. Nawa et al., *Inorg. Chem.*, **54**, 5566 (2015))。

(2) 条件の良い候補物質の選定。

水熱合成法により $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ と $\text{CdCuAsO}_4(\text{OH})$ の単結晶試料の育成を試みた。 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ については水酸化ナトリウム水溶液、三酸化モリブデン、純水の混合溶液に水酸化銅を混ぜた後、30分-1時間程度混合し、240度で1週間加熱することで図2に示す単結晶試料を得ることに成功した (業績1、K. Nawa et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, **828**, 012005 (2017))。他方、 $\text{CdCuAsO}_4(\text{OH})$ に関しては単結晶試料を得ることができなかった。

(3) スピン・ネマティック秩序を示すことが強く期待される候補物質の選定。

① 低温磁気構造の決定

図2の $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ 単結晶試料を用いて ^1H 、 ^{23}Na 核の核磁気共鳴法 (NMR) の実験を行い、低磁場領域における磁気秩序及び磁

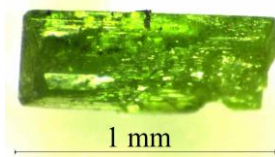


図2 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ 単結晶試料。

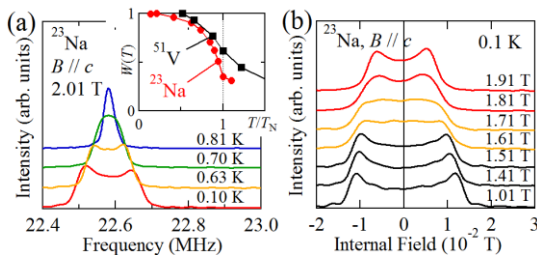


図3 (a) 2 Tにおける ^{23}Na 核 NMR スペクトルの温度変化。内挿図は NMR スペクトルの線幅の温度変化。(b) 0.1 Kにおける ^{23}Na 核 NMR スペクトルの磁場変化。横軸は内部磁場に直している。

スペクトル (四重極分裂により分裂する3本気ゆらぎを調べた。図 3(a) に ^{23}Na 核のNMRのピーク(中心線)の温度変化を示す。高温では鋭いピーク形状を示すが、低温では磁気秩序に伴って線幅が太くなる。低温のNMRスペクトルはダブルホーン型のスペクトル形状を示す。これは波数ベクトルが格子と非整合になったらせん磁気秩序相または SDW秩序相の発現を示唆する。また、図 3(b) に 0.1 K における ^{23}Na 核のNMR スペクトルの磁場変化を示す。 $B_c = 1.51\text{-}1.81 \text{ T}$ において線幅が変化しており、この磁場領域で磁気構造が変化していることが分かる。最低温における以下 B_c 以下の低磁場相をIC-1相、 B_c 以上の高磁場相をIC-2相と呼ぶことにする。一次元フラストレート磁性体との類推からIC-1相はらせん磁気秩序相、IC-2相はSDW秩序相であると予想される。実際に、0.1 Kにおいて ^{23}Na 核、 ^1H 核のNMRスペクトルを詳細に調べたところ、IC-1相はスピンの存在して一次元鎖方向に沿って回転するらせん磁気秩序、IC-2相はスピンの磁場方向に整列し一次元鎖方向に沿ってその長さを変調したSDW磁気秩序で説明することができた。以上のNMR及び磁場中比熱における測定により、図4に示す磁気相図が決定された。

② マグノン束縛対の形成を示唆する磁気ゆらぎ

核磁気緩和率 $1/T_1$ を通じて常磁性状態における磁気ゆらぎを調べたところ、 B_c よりも高磁場側では特異なスピン励起が生ずることが明らかとなった。図5(a)、(b)にそれぞれ ^{23}Na の $1/^{23}T_1$ 、 ^1H 核の $1/^1T_1$ の温度変化の磁場依存性を示す。 $1/^{23}T_1$ はどの磁場下においても温度が小さくなるのにしたがって増大し、 T_N でピークを示す。これは磁気転移近傍においてスピンのゆらぎが臨界的に発達していることを表す。対照的に、図5(b) に示す $1/^1T_1$ は大きな磁場変化を示す。 $1/^1T_1$ は1 Tの磁場中では $1/^{23}T_1$ と同様に T_N で大きな発散を示すが、2 Tの磁場中では T_N 近傍における増大をほとんど示さなくなる。さらに磁場を大きくすると、 T_N よりも高温側において温度を下げるのにしたがって $1/^1T_1$ も減少する熱活性型の温度

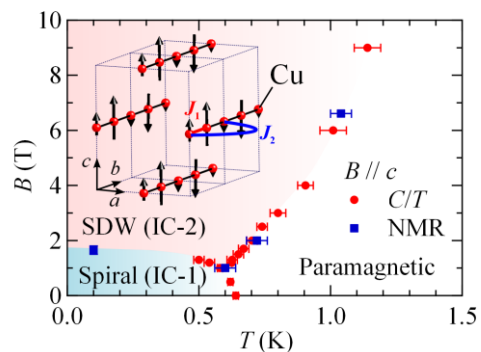


図4 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ の磁気相図。

変化が現れる。エネルギーギャップの大きさは指数関数則によるフィットから $\Delta = 3.3(5)$ Kと見積もられた。

$1/^{23}\text{T}_1$ と $1/^1\text{T}_1$ の相違は両者の結合テンソルの相違に起因する。 ^{23}Na 核は結合テンソルの非対角項の寄与が無視できないために磁場に垂直なスピンのゆらぎ $\langle S_{zi} S_{zj} \rangle$ と平行なスピンのゆらぎ $\langle S_{xi} S_{xj} \rangle$ の両方が $1/T_1$ に寄与する。他方、 ^1H 核は対角項が非対角項に比べて大きいために垂直なスピンのゆらぎを強く反映する。したがって $B > B_c$ において $1/^{23}\text{T}_1$ が T_N 近傍でピークを示し、 $1/^1\text{T}_1$ がそうでないことは磁場に平行なスピン励起がギャップレスであることを明確に表している。同時に $1/^1\text{T}_1$ が T_N よりも高温側で熱活性型の温度変化を示すことは磁場に垂直なスピン励起スペクトルにエネルギーギャップが開いていることを反映している。このような異方的なスピンのゆらぎの発達はマグノン束縛対の形成に起因する。平行なゆらぎの発達はマグノン束縛対の密度ゆらぎの増大を表し、垂直方向の磁気励起におけるエネルギーギャップの存在はマグノン束縛対を切り離して単体のマグノンを生成するために結合エネルギー分のコストがかかることに対応している (M. Sato et al., Phys. Rev. B, 79, 060406 (2009), M. Sato, et al., T. Momoi, Phys. Rev. B 83 (2011) 064405.)。結合エネルギーはエネルギーギャップの大きさから10 Tで3.3 Kと見積もられる。理論的には $J_1/J_2 = -1$ の J_1 - J_2 鎖では、この磁場領域で $0.16 J_2 \sim 5.8$ Kのエネルギーギャップが開くと予想され、おおむね一致している。以上から、微視的にも $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ は一次元フラストレート磁性体の良いモデル物質であることが明らかとなった。

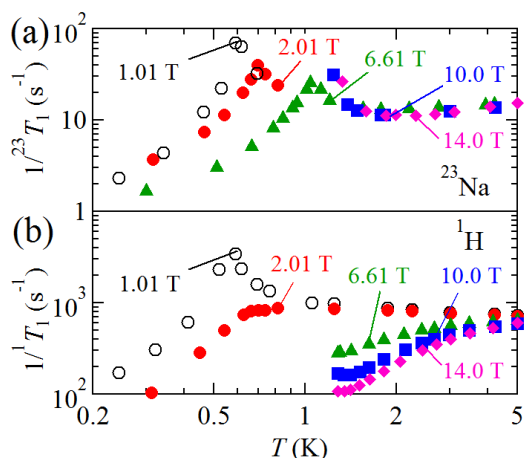


図5 (a) ^{23}Na 核及び (b) ^1H 核の $1/T_1$ の温度変化。

(4) スピン・ネマティック秩序相の実験的実証。

低磁場における物性測定により $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ においてスピン・ネマティック秩序相が実現する可能性は十分に高いことが示唆されたため、単結晶試料を用いた高磁場NMRの実験を行った。図6に0.4 Kにおける ^1H 核のNMRスペクトルの磁場変化を示す。測定は磁場スイープで行った。24.1 TではSDW秩序に由来する明瞭なダブルホーン型のスペクトル形状を示す。他方、24.6 T以上においてはNMRスペクトルの線幅が細くなり、それ以上に磁場を増加させてもスペクトル形状やピーク位置が変化しない。これは24.6 Tで磁化が飽和して強制強磁性状態になったことを指す。特徴的なのは24.3 Tと24.5 Tの間で示した線幅の広いNMRスペクトルである。この特徴は詳細な周波数スイープスペクトルにおいても確認された。この磁気相はSDW秩序相と強制強磁性秩序相の狭い磁場領域に存在することから、スピン・ネマティック秩序を連想させる。一次元フラストレート磁性体においてこのような飽和磁場近傍の磁気相の微視的証拠を得たのは本研究が初めてである。しかし、内部磁場に分布があることはスピン・ネマティック秩序相そのものとは矛盾している。この磁気相の正体は明らかではないが、一次相転移によってスピン・ネマティック秩序相と別の秩序相への二相共存ではないかと考えられる。マシントイムの制約上この仮説を確かめるには至らなかったため、さらに低温における高磁場NMRの実験を行いこの磁気相の起源を調べることが課題である。

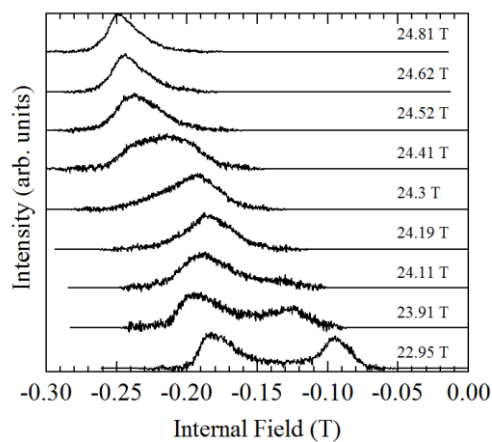


図6 0.4 Kにおける ^1H 核のNMRスペクトルの磁場変化。横軸は内部磁場に直している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

1. Kazuhiro Nawa, Yoshihiko Okamoto, and Zenji Hiroi

"Crystal Growth of a frustrated J_1 - J_2 chain magnet $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ "

Journal of Physics: Conf. Series, Vol. 828, 012005 (2017) (査読有) .

doi:10.1088/1742-6596/828/1/012005

2. S. Asai, T. Oyama, M. Soda, K. Rule, K. Nawa, Z. Hiroi, and T. Masuda

"Powder neutron diffraction in one-dimensional frustrated chain compound $\text{NaCuMoO}_4(\text{OD})$ "

Journal of Physics: Conf. Series, Vol. 828, 012006 (2017) (査読有) .

doi :10.1088/1742-6596/828/1/012006

3. Yoko Kitahara, Shigeo Hara, Takahiro Sakurai, Susumu Okubo, Hitoshi Ohta, Fumiko Kimura, Tsunehisa Kimura, Kazuhiro Nawa, Yoshihiko Okamoto, and Zenji Hiroi

"Terahertz ESR Measurements of Magnetically Aligned $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ "

J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology, Vol. 26, 56 (2016) (査読有) .

URL:http://www.jsir.org/wp/?page_id=43

[学会発表] (計8件)

1. 那波 和宏, Oleg Janson, 廣井 善二

「一次元反強磁性体 $\text{KCuMoO}_4(\text{OH})$ における異方的な磁場誘起ギャップ」

研究会「第11回量子スピン系研究会」, 福井大学遠赤外領域開発研究センター(福井県福井市), 2016年12月3日

2. 那波 和宏

「一次元フラストレート磁性体におけるスピン・ネマティック秩序相の探索」

日本物理学会平成28年度秋季大会, 15aAG-6, 金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市), 2016年9月15日

3. Kazuhiro Nawa, Makoto Yoshida, Masashi Takigawa, Yoshihiko Okamoto, Zenji Hiroi

"Magnetic Phase Diagram of the Frustrated J_1 - J_2 chain magnet $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ "

8th International Conference on highly Frustrated Magnetism, 1206, 台北(台湾), September 8th, 2016

4. 那波 和宏, 矢島 健, 岡本 佳比古, 吉田誠, 瀧川仁, 廣井 善二

「擬一次元磁性体 $\text{ACuMoO}_4(\text{OH})$ ($A = \text{Na}, \text{K}$) における軌道配列と磁性」

第1回固体化学フォーラム研究会: 固体物質・材料研究の現在と未来, 東京大学物性研究所(千葉県柏市), 2016年6月13日

5. 那波 和宏, 吉田 誠, 瀧川 仁, 矢島 健,

岡本 佳比古, 松尾 晶, 金道 浩一, 北原 遥子, 吉田 翔太, 池田 将平, 原 茂生, 櫻井 敬博, 大久保 晋, 太田 仁, 廣井 善二

「銅酸化物稜共有鎖 $\text{ACuMoO}_4(\text{OH})$ ($A = \text{Na}, \text{K}$) における軌道配列と磁性」

研究会「スピン系科学の深化と最前線」, 東京大学物性研究所(千葉県柏市), 2015年11月17日

6. 那波 和宏, 吉田 誠, 瀧川 仁, 廣井 善二

「一次元フラストレート磁性体におけるスピン・ネマティック秩序相の探索」

研究会「20テスラ超強磁場 NMR による物性研究 II」, 東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市), 2015年11月10日

7. 那波 和宏, 吉田 誠, 瀧川 仁, 岡本 佳比古, 廣井 善二

「一次元フラストレート J_1 - J_2 磁性体 $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ における SDW 秩序と異方的なスピンのゆらぎ」

日本物理学会平成27年度秋季大会, 16pCG-2, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 2015年9月16日

8. 那波 和宏, 廣井 善二

「一次元反強磁性体 $\text{KCuMoO}_4(\text{OH})$ における磁場誘起ギャップ」

日本物理学会平成27年度秋季大会, 16pCG-4, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 2015年9月16日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計 件)

[その他]

ホームページにて公開 (<http://knawa.html.xdomain.jp/research.html>)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者

那波 和宏 (Nawa Kazuhiro)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 10723215

- (2) 研究分担者 なし

- (3) 連携研究者 なし

- (4) 研究協力者

廣井 善二 (Hiroi Zenji)

東京大学物性研究所・教授

瀧川 仁 (Takigawa Masashi)

東京大学物性研究所・教授