

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03829

研究課題名(和文) スピン軌道強結合系レニウム酸化物における新奇量子状態の核磁気共鳴による研究

研究課題名(英文) NMR studies of novel quantum states in spin-orbit coupled Re oxides

研究代表者

瀧川 仁 (Takigawa, Masashi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・協力研究員

研究者番号：10179575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：スピン軌道相互作用の強い5d電子系が生み出す新規な秩序状態を探索するために、スピン軌道結合金属Cd₂Re₂O₇およびダブル・ペロブスカイト型モット絶縁体Ba₂MgReO₆の単結晶試料に対して核磁気共鳴実験(NMR)を行った。前者については¹¹¹Cd原子核のナイトシフトの測定結果から、シフトテンソルが属する点群対称性の既約表現を決定するという新しい解析手法によって、空間反転対称性を破る相転移で実現する秩序パラメータがEu対称性を持っていることが示された。後者については酸素サイトの内部磁場異方性の測定から、傾角反強磁性秩序相における磁気双極子および磁気八極子の全成分を定量的に評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は強相関電子系の多彩な秩序状態、特に磁気双極子にとどまらない高次多極子のいわゆる隠れた秩序状態の検出に、NMRが有効であることを示した。その中で、ナイトシフトなどNMR応答を支配するテンソル量を、サイトの点群対称性の既約表現の基底によって分類するという新しい解析方法を提示した。また磁気八極子など高次多極子を定量的に評価する方法を提示した。

研究成果の概要(英文)：NMR experiments have been performed on single crystals of the spin-orbit-coupled-metal Cd₂Re₂O₇ and the double-perovskite Mott insulator Ba₂MgReO₆ in order to explore novel ordered states generated by 5d electron systems with strong spin-orbit interaction. For Cd₂Re₂O₇, Knight shift measurements of ¹¹¹Cd nuclei revealed Eu symmetry of the order parameter realized by the inversion-breaking phase transition with the help of a novel analysis method to identify the irreducible representation of the point group of the nuclei, to which the shift tensor in the ordered phases belong. For Ba₂MgReO₆, we determined the magnetic dipole and octupole moments from the anisotropic hyperfine fields at the oxygen nuclei in the tilted antiferromagnetic phase.

研究分野：物性物理学実験

キーワード：核磁気共鳴 スピン軌道強結合系 レニウム酸化物 多極子秩序

1. 研究開始当初の背景

今世紀の物性物理学の発展にとって、電子系のスピン軌道相互作用に起因する現象が重要な役割を果たしてきた。強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイクスやトポロジカル絶縁体の発見など、その例は多岐にわたる。特に電子間のクーロン相互作用（電子相関）とスピン軌道相互作用がともに強い系においては、スピンと軌道がエンタングルした縮退度の大きな状態の間に強い相互作用が働くことにより、新規な量子秩序状態や量子揺らぎが発現する可能性がある。さらに、空間反転対称性が破れた結晶構造を持つ個体では、エネルギーバンドがスピン分裂を起こし、電流誘起磁化などの交差相関や、光や電流の向きによって応答が異なる非相応答など、応用上も重要な新規現象が実現する。そして、このような新規量子現象を発現する候補物質として、スピン軌道相互作用と電子相関が共に強い 5d 遷移金属化合物が注目されてきた。

5d 遷移金属元素 Re を含む化合物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、2001 年にパイロクロア酸化物としては初めて 1K 以下の温度で超伝導が報告された物質で、 $T_{s1}=200\text{K}$ および $T_{s2}=110\text{K}$ において 2 段の相転移を示す。高温の I 相の結晶構造は反転中心を有する立方晶であるが、中間温度の II 相、低温の III 相はいずれも反転対称性が破れた正方晶である。しかし構造変化は極めて小さく、これらの相転移は電子系の相互作用に起因すると考えられていた。その具体的な機構として 2015 年に Liang Fu によって、電子系が自発的に空間反転対称性を破ることによって反対称スピン軌道結合が生じ、フェルミ面のスピン分裂が系を安定化させるというシナリオが示された。さらに速水らは、電子系の秩序パラメータを時空反転と点群対称性によって分類する拡張多極子の概念に基づいて、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ における秩序変数が電気トロイダル四極子であることを提唱した。このような経緯を経て、近年 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性は新たな視点から再び注目を集めている。

立方晶固体中で強いクーロン相互作用によって各電子が原子サイトに局在した 5d 電子系モット絶縁体においては、3 重縮退した t_{2g} 軌道が $l=1$ の有効軌道角運動量を持ち、これがスピン $1/2$ と結合することにより、基底状態は有効スピン $j_{\text{eff}}=1/2$ または $j_{\text{eff}}=3/2$ で記述される。前者の例としていくつかのイリジウム酸化物が知られており、軌道の異方性を反映した特異な異方的交換相互作用によるスピン液体状態の研究が盛んに行われている。後者の $j_{\text{eff}}=3/2$ の場合は、スピン成分と軌道成分の打ち消しによって磁気モーメントが強く抑制される一方で、電気四極子や磁気八極子などの高次多極子の秩序状態やスピン液体状態の可能性が理論的に提案されている。平井らは最近、Re を含むダブル・ペロブスカイト構造を持つ酸化物 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の純良単結晶育成に成功し、比熱測定によって 35K および 18K において 2 段の相転移を観測した。さらに中性子散乱実験や共鳴 X 線回折実験によって 35K 以下では反強四極子秩序、18K 以下では傾角反強磁性秩序が発生していることを明らかにし、理論的予測を実証した。

2. 研究の目的

本研究は、スピン軌道強結合金属 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ および有効スピン $j_{\text{eff}}=3/2$ を持つダブル・ペロブスカイト型化合物 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の単結晶試料に対して核磁気共鳴実験 (NMR) を行い、スピンと軌道が絡んだ秩序状態の実空間における微視的な構造を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ および $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の純良単結晶試料は、研究協力者の平井大悟郎氏によって作成された。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ で NMR 測定が可能な原子核種は ^{111}Cd (または ^{113}Cd) と ^{17}O である。このうち ^{111}Cd , ^{113}Cd はいずれも自然存在比が 20% 以上で十分な感度を持ち、また核スピンの $1/2$ であるため四重極分裂がなくスペクトル解析が容易である。しかし、Cd サイトは高温 I 相で反転中心にあるため、反転対称性の破れてもサイト数は変わらず NMR 共鳴線は分裂しない。一方 ^{17}O は自然存在比がほぼゼロで、NMR 測定のために同位体置換を施した特別な試料を作成する必要があり、また核スピンの $5/2$ なので四重極相互作用によって NMR 共鳴線が 5 本に分裂するためスペクトル解析が複雑になる。しかし、酸素サイトは高温 I 相で反転中心にないため、反転対称性が破れるとサイト数が 2 倍になり共鳴線が分裂する。また四重極分裂は電子の電荷分布を反映するなど、Cd サイトに比べて得られる情報が多いと期待される。そこで、本研究ではまず Cd サイトの NMR 実験を最初に行い、その後で酸素サイトの実験を行うこととした。

$\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ では、 ^{17}O が NMR 測定可能な唯一の原子核であるだけでなく、酸素 2p 軌道はレニウム 5d 軌道と強く混成するため、酸素サイトの NMR スペクトルは 5d 電子系の対称性の変化を敏感に反映する。具体的には各 Re 原子の周りを 6 個の酸素原子が正八面体状に取り囲んでおり、3 重縮退した t_{2g} 軌道のそれぞれが、軌道面内で隣接する 4 つの酸素サイトの 2p 軌道と混成し、 π 結合分子軌道を形成する。その結果、各 t_{2g} 軌道のスピン密度や軌道角運動量の一部が酸素の 2p 軌道に移動し、酸素原子核に異方的な内部磁場を与える。そのため、NMR によって各酸素サイトの内部磁場を測定することにより、レニウム 5d 電子の軌道磁気モーメントおよび各 t_{2g} 軌道上のスピン磁気モーメントを独立に決定することができる。このことは、磁気モーメントに加えて、磁気八極子の 6 自由度を定量的に評価できることを意味する。

以上の考察に基づき、本研究では単結晶試料に対して外部磁場を任意の方向に高精度で制御

しつづNMRスペクトルを取得し、その結果の解析によって、異方的な内部磁場、シフトテンソルおよび電場勾配テンソルを決定する実験を行った（角度分解NMR）。

4. 研究成果

(1) 約7テスラの外部磁場を $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 単結晶の(110)面内に印加して、 ^{111}Cd 原子核のNMRスペクトルの磁場方位依存性を様々な温度で詳細に測定した。立方晶パイロクロア構造の結晶単位胞中では、Cd および Re はそれぞれ正四面体の頂点に位置する4つの等価なサイトを占めるので、磁場を任意の方向に印加した場合、一般に4本の共鳴線が期待される。実験では、高温I相で最大3本の共鳴線が観測された。これは(110)面が鏡映面であるため、各共鳴線の角度依存性は正四面体が連結したCd副格子の対称性から予想される結果と一致した。200K以下のII相では、I相での3本の共鳴線のそれぞれが強度比1:2の2本に連続的に(2次相転移で)分裂した。この結果は、I相立方晶からII相正方晶への対称性低下に伴って三つのドメインが形成されることを意味している。さらに低温のIII相では、II相で最大の強度を示していた共鳴線がさらに2本に分裂した。これらの結果から、電子系の対称性の変化を直感的に理解するのは困難である。そこで本研究では、ナイトシフト・テンソルの成分を、高温I相でのCdサイトの点群対称性の既約表現の基底によって分類し、実験データから低温II、III相でどの成分が実現しているかを調べることによって電子系秩序の対称性を決定するという、新しいスペクトル解析法を考案した。その結果、低温相では2次元Eg表現の基底となるシフト成分が現れることが明らかになった。Cdサイトのシフトテンソルには二組のEg成分が存在するが、II相ではその中の一つが、III相では両者とも有限の値を持つことが示された。何故そのような違いが生じるかを理解することは、今後の課題である。Cdサイトのシフトテンソルには偶パリティ成分しか含まれないが、この結果は反転対称性を破る電子系の奇パリティ秩序パラメータがEu対称性を持っていることを示している。

(2) II相とIII相の間の転移は、これまで一次相転移であると報告されていた。我々は、120Kから100Kの間の ^{111}Cd NMRスペクトルの温度依存性を詳細に調べた結果、II相で6本あった共鳴線が、115Kから105Kの間の温度領域では9本に増え、さらに低温では7本に減少するという、予想外の振る舞いを見出した。このことはII相とIII相の間に未知の直方晶構造を持つ中間相が存在することを意味する。通常の2次相転移では、対称性の高い高温相から対称性の低い低温相に転移するが、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ では、温度の低下とともに対称性の高いII相(正方晶)から低い中間相(直方晶)に転移した後、再び対称性の高いIII相に転移するという珍しい現象が起きている。この現象の機構解明は今後の課題である。

(3) 反転対称性の破れに伴う電子状態の変化を直接捉えるために、酸素サイトのNMR実験を行った。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ では2種類の酸素サイト(Re-Reボンドの中心付近に位置するO'サイトとCd正四面体の中心に位置するO''サイト)が存在する。O''サイトはI相で立方対称性を持っているため、四重極分裂が存在しない。II相に入ると、正方晶への対称性低下による四重極サテライトの出現と、反転対称性の破れに伴うピーク分裂が同時に観測された。O'サイトについても、II相において、多くの共鳴線分裂が観測された。しかしII相における酸素サイトのスペクトルは膨大な数のピークを含む非常に複雑な形状をしており、まだサイト同定が完全にできていない。サイト同定とCdサイトと同様な既約表現に基づく解析を同時並行で実行する試みを継続中である。

(4) $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ における酸素サイトのNMR測定を行い、磁気的秩序の発生に伴う異方的内部磁場を全てのサイトに対して実験的に決定した。測定は7テスラの外部磁場下で行ったため、ゼロ磁場下で強磁性成分を含む反強磁性秩序が発生する18Kにおける相転移はクロスオーバーへと変化し、35以下の温度で反強磁性的な内部磁場が発生した。単一Reサイトの5d-t_{2g}軌道の最も簡単な拡張として、Reを取り囲む6個の酸素サイトの2p軌道とのπ混成を取り入れた分子軌道モデルを用いると、4重縮退した $j_{\text{eff}}=3/2$ の状態内における酸素サイトの内部磁場を3個の磁気双極子成分および6個の磁気八極子成分の線形結合として表すことができる。実験で観測された内部磁場の値から、このモデルを用いて傾角反強磁性秩序を形成する二つの副格子について、磁気双極子および磁気八極子の値を決定することに成功した。NMR測定によって多極子の定量的な評価を行ったのは本研究が恐らく初めてであると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Shimizu Yasuhiro, Maesato Mitsuhiko, Yoshida Makoto, Takigawa Masashi, Itoh Masayuki, Otsuka Akihiro, Yamochi Hideki, Yoshida Yukihiro, Kawaguchi Genta, Graf David, Saito Gunzi	4. 巻 3
2. 論文標題 Magnetic field driven transition between valence bond solid and antiferromagnetic order in a distorted triangular lattice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 023145-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.023145	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Grbic Mihael S., O'Farrell Eoin C. T., Matsumoto Yosuke, Kuga Kentaro, Brando Manuel, Kuechler Robert, Nevidomskyy Andriy H., Yoshida Makoto, Sakakibara Toshiro, Kono Yohei, Shimura Yasuyuki, Sutherland Michael L., Takigawa Masashi, Nakatsuji Satoru	4. 巻 13
2. 論文標題 Anisotropy-driven quantum criticality in an intermediate valence system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2141-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-29757-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Okamoto Yoshihiko, Amano Haruki, Katayama Naoyuki, Sawa Hiroshi, Niki Kenta, Mitoka Rikuto, Harima Hisatomo, Hasegawa Takumi, Ogita Norio, Tanaka Yu, Takigawa Masashi, Yokoyama Yasunori, Takehana Kanji, Imanaka Yasutaka, Nakamura Yuto, Kishida Hideo, Takenaka Koshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Regular-triangle trimer and charge order preserving the Anderson condition in the pyrochlore structure of CsW ₂ O ₆	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3144-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-16873-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Cho Hwanbeom, Nirmala R., Jeong Jaehong, Baker Peter J., Takeda Hikaru, Mera Nobuyoshi, Blundell Stephen J., Takigawa Masashi, Adroja D. T., Park Je-Geun	4. 巻 102
2. 論文標題 Dynamic spin fluctuations in the frustrated A-site spinel CuAl ₂ O ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 014439-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.014439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Katayama N., Takeda H., Yamaguchi T., Yamada Y., Iida K., Takigawa M., Ohta Y., Sawa H.	4. 巻 102
2. 論文標題 Robust atomic orbital in the cluster magnet LiMoO2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 081106(R)-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.081106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita M., Tashiro M., Saiki K., Yamada S., Akazawa M., Shimozawa M., Taniguchi T., Takeda H., Takigawa M., Shishido H.	4. 巻 102
2. 論文標題 Ultralow temperature NMR of CeCoIn5	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165154-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.165154	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Hikaru, Yamauchi Touru, Takigawa Masashi, Ishikawa Hajime, Hiroi Zenji	4. 巻 103
2. 論文標題 Pressure-induced phase transition in the J1-J2 square lattice antiferromagnet RbMoOPO4Cl	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104406-1-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.104406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 N. Tang, Y. Gritsenko, K. Kimura, S. Bhattacharjee, A. Sakai, M. Fu, H. Takeda, H. Man, K. Sugawara, Y. Matsumoto, Y. Shimura, J. Wen, C. Broholm, H. Sawa, M. Takigawa, T. Sakakibara, S. Zherlitsyn, J. Wosnitzer, R. Moessner, S. Nakatsuji	4. 巻 19
2. 論文標題 Spin-orbital liquid state and liquid-gas metamagnetic transition on a pyrochlore lattice	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Physics	6. 最初と最後の頁 92 ~ 98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41567-022-01816-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 磯前貴央, 酒井明人, Mingxian Fu, 谷口貴紀, 瀧川仁, 中辻知
2. 発表標題 非磁性 3二重項基底状態を有するPrTi ₂ Al ₂₀ のホール効果測定
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯前貴央, 酒井明人, Mingxian Fu, 谷口貴紀, 瀧川仁, 中辻知
2. 発表標題 四極子近藤格子系PrTi ₂ Al ₂₀ における磁場中輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀧川仁, 武田晃, 山下穰, 平井大悟郎, 広井善二, 長谷川巧
2. 発表標題 NMRによるパイロクロア酸化物Cd ₂ Re ₂₀ 7の相転移と秩序相の観測
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Takigawa
2. 発表標題 High pressure phases in the Shastry-Sutherland spin system SrCu ₂ (BO ₃) ₂
3. 学会等名 International Workshop on Quantum Magnets in Extreme Conditions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧川仁, 武田晃, 平井大悟郎, 廣井善二, 長谷川巧
2. 発表標題 NMRから見た5d電子系Cd ₂ Re ₂ O ₇ の相転移と秩序相
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 武田晃, 渡辺亮, 瀧川仁, 平井大悟郎, 廣井善二
2. 発表標題 17O-NMR測定で探るBa ₂ MgReO ₆ の多極子秩序
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 Masashi Takigawa
2. 発表標題 Exploring orders of extended multipoles by NMR
3. 学会等名 ICTS workshop on Frustrated Metals and Insulators (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	武田 晃 (Takeda Hikaru)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	廣井 善二 (Hiroi Zenji)		
研究協力者	平井 大悟郎 (Hirai Daigorou)		
研究協力者	長谷川 巧 (Hasegawa Takumi)		

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