

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26400376

研究課題名(和文) 電荷注入された量子スピン鎖におけるスピン-電荷ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Dynamical Structures in Hole-doped 1D Quantum Spin Chains

研究代表者

横尾 哲也 (Yokoo, Tetsuya)

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・准教授

研究者番号：10391707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は電荷が導入された一次元量子スピン系であるNd<sub>2</sub>-xCaxBaNiO<sub>5</sub>の良質な単結晶を育成し、一次元ハルデン系におけるスピン励起状態および電荷(ホール)のスピン-ホールダイナミクスを観測することを目的とした。本研究では三種類の異なるホール濃度の試料について単結晶育成をおこない、中性子非弾性散乱実験を実施した。ハルデン鎖の明瞭な励起状態の全体像を観測することに成功。またホールドーピング状態での運動状態も明確に観測し、ハルデンギャップ内に新たな動的構造が出現すること、その構造の電荷濃度依存性を測定し、これは高温超伝導(二次元)で実現するホールのダイナミクスと酷似していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Spin and hole dynamics in one-dimensional (1D) quantum spin chains were investigated by means of pulse neutron inelastic scattering technique. The large and high quality single crystals of Nd<sub>2</sub>-xCaxBaNiO<sub>5</sub> known as a hole-doped 1D Haldane system were grown by floating zone method. Three different hole content, namely x=0, 0.035 and 0.1, were used for neutron experiments. Using high energy neutrons, the entire dispersion curves in the Brillouin zone has been observed including Haldane gap at the zone center. Also, new states being relevant to the hole-doping appear below the Haldane gap, and they show incommensurate structure centered at the zone center. This is closely related to the motion of the doped holes. It is also noted that the observed dynamical structures are very much similar to that is observed in high-T<sub>c</sub> superconductors, where the dynamical motion of the arrangement of spins and holes play an essential role to realize the superconductivity.

研究分野：固体物性

キーワード：量子スピン系 低次元磁性 ハルデンギャップ 中性子非弾性散乱

### 1. 研究開始当初の背景

$R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R$ =希土類) は  $\text{Ni}^{2+}$  がスピン  $S=1$  の磁性を担う。その結晶構造から  $\text{Ni-O-Ni}$  の一次元的な相関が支配的であり、強い量子性により新奇な磁性を示すことが期待されていた。しかしながら、当初  $R=Y$  以外では低温で三次元的な長距離秩序を示すことから、古典的な反強磁性体であると考えられていた[1]。  $R=Y$  ではスピン系にギャップが観測され、それはハルデンの予想する量子性に起因することが明らかにされた[2]。さらに後に、長距離秩序を示す磁性希土類の系でも  $R=\text{Nd}$  においてはハルデンギャップの存在、一次元から三次元へのクロスオーバー、強いスピンの量子性が示され、多様な磁性を有することが明らかになった[3]。  $R_2\text{BaNiO}_5$  の更なる興味のひとつに、元素置換がある。希土類元素の一部をアルカリ土類で置換することにより、 $\text{Ni}$  一次元鎖に実効的なキャリアー (ホール) の導入が可能であることが知られていた[4]。ホールの導入に伴い電気伝導度は 4 桁程度上昇することが観測されたが、残念ながらその金属化には未だ至っていない。このような量子スピンと電荷の協調現象は大変興味深く、二次元のスピン相関が強い  $\text{CuO}_2$  面にホールが導入されて高温超伝導が発現するのはその代表例である。また、一次元系では量子輸送現象の観点から、特に朝永-ラッティンジャー液体、スピン-電荷分離といった考え方、あるいはスピンラダーにおけるスピンギャップや超伝導の発現はこれまでも多くの研究が成されてきた。F. D. M. Haldane はこの功績により 2016 年にノーベル物理学賞を受賞したことは記憶に新しい。

### 2. 研究の目的

無機物質でハルデンギャップを有する  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  の  $\text{Nd}^{3+}$  イオンの一部を  $\text{Ca}^{2+}$  で置換することにより、 $\text{Ni}$  一次元鎖にホールを導入し、量子スピン鎖中におけるホールの運動状態を明らかにすることを目的とする。始めに系統的な  $\text{Ca}$  置換をおこなった試料の単結晶育成を行う。  $\text{Ca}$  置換された試料ではホールの導入に伴い新しい動的構造が観測されており、二次元  $\text{CuO}_2$  面で実現する高温超伝導において観測される砂時計型の磁気励起状態と類似していると考えられている。本系は量子スピンの海におけるホールの運動を捉えるのに大変適した系であると考えられ、中性子非弾性散乱を主な実験手段とし、スピン揺動 (ホールの運動) の詳細を研究する。これまでも広く低次元系量子スピンと電荷との相関に着目し候補物質の探索などもおこなわれてきたが、理想的な系を得ることが難しい。しかし本研究で着目している系は、上記のように金属化には成功していないものの、量子スピンと電荷の相関を研究するには大変すぐれた系であることがわかった。

### 3. 研究の方法

本研究は、

- (1) 純良かつ多量の単結晶育成を行い、
- (2) 続いて高分解能の中性子散乱実験 (広い運動量-エネルギー領域が必要) を行う。特に本研究で明らかにすべきことは、

- ・不整合構造と電荷濃度との関係
- ・不整合構造とハルデンギャップとの相関
- ・特に、磁気励起構造 (分散関係) はエネルギーも比較的高いので全体像が得られていないため、そもそもの一次元スピン鎖に関する包括的な励起状態の観測

これらの点を明らかにするには、系統的なホール濃度を有する単結晶試料に対してパルス中性子散乱で広い運動量-エネルギー空間を測定する必要がある。  $R=Y$  の場合は大型の単結晶を得るのが難しいため、本研究では  $R=\text{Nd}$  で遂行する。

#### (1) 単結晶育成 :

$(\text{Nd,Ca})_2\text{BaNiO}_5$  系の結晶育成は調和熔融組成からわずかにずれるものの、いわゆる自己フラックスであり特殊な溶剤を必要としない。従って、例えば  $\text{Cu}$  系酸化物などと比べてより高い焼結温度・熔融温度が必要とされるが、FZ 法などでの育成が実現可能であることがこれまでの研究でわかっている。また、 $\text{Ca}$  の固溶状態に関しても詳しく調べており、固溶限界と安定生成範囲は  $\text{Ca}$  の  $\text{Nd}$  に対する組成比で 10-15% 程度である。まずは  $\text{Ca}$  非固溶の結晶育成から始め、続いて本安定生成範囲組成内での固溶結晶育成を行う。得られた結晶は粉末 X 線回折やラウエ回折などの構造的な評価を行い、特に固溶系では  $\text{Ca}$  の固溶量を特定するために組成分析を行う。また、物性評価として磁化率や抵抗の温度依存性などを測定する。一組成について 20g 程度の単結晶を用意し、中性子散乱研究の準備とする。

#### (2) 中性子非弾性散乱実験 :

本申請課題を遂行するには、パルス中性子研究施設の非弾性散乱分光器 (チョッパー型分光器) を利用する。研究目的でも述べたように、電荷とスピンの両方のダイナミクスを観測するには広い運動量-エネルギー空間での動的構造因子を測定しなければならない。ゾーン境界のエネルギーはおおよそ 100 meV と予想されるためブリルアンゾーン全域を測定するためにはパルス中性子の広い測定領域が最適である。一方で、電荷の運動に起因すると考えられている動的構造はハルデンギャップ ( $E_G=10$  meV) の中であり、同種の装置においては高い分解能を有することが必須である。幸いにも我が国において、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 内、パルス中性子源施設が完成し、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) と東京大学との共同建設である高分解能チョッパー分光器がその運転を開始した。本チヨ

スーパー分光器は高分解能を目指した設計となっており、同時に高エネルギー中性子の入射が可能になっている ( $E_i=1000$  meV)。特に、磁気散乱で必要になる低散乱角位置での検出が可能であり、これは磁気散乱の観測には非常に適している。以上の理由から当該申請課題の実施には大変適した装置である。

#### 参考文献

- [1] J. Hernandez-Velasco and R. Saez-Puche, *J. Alloys and Compounds* **225**, 147 (1995); V. Sachan *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 9658 (1994)
- [2] T. Yokoo, T. Sakaguchi, K. Kakurai and J. Akimitsu, *JPSJ* **64**, 3651 (1995); T. Sakaguchi, K. Kakurai, T. Yokoo and J. Akimitsu, *JPSJ* **65**, 3025 (1996); G. Xu, J. F. DiTusa, T. Itoh, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm and G. Aeppli, *Phys. Rev. B* **54**, R6827 (1996)
- [3] A. Zheludev, J. M. Tranquada and T. Vogt, *Phys. Rev. B* **54** 7210 (1996); T. Yokoo, A. Zheludev, M. Nakamura and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **55**, 11516 (1997); S. Raymond, T. Yokoo, A. Zheludev, S. E. Nagler, A. Wildes and J. Akimitsu, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2382 (1999)
- [4] J. F. DiTusa, S-W. Cheong, J-H. Park, G. Aeppli, C. Broholm and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1857 (1994)

#### 4. 研究成果

##### (1) 単結晶育成：

本研究では Ca 固溶系の組成比として、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{BaNiO}_5$  とし、ホール濃度  $x=0$ 、0.035 および 0.1 について単結晶育成をおこなった。この系は Ca をドーピングしていない組成について、FZ 法を用いて単結晶育成が可能であることが知られている。上述したように、熔融時の液相は調和熔融組成からわずかにずれるものの、いわゆる自己フラックスであり特殊な溶剤を必要としない。Ca をドーピングした  $(\text{Nd,Ca})_2\text{BaNiO}_5$  系では Ca の固溶状態に関しても詳しく調べており、固溶限界と安定生成範囲は Ca の Nd に対する組成比で 10-15% 程度である。この Ca ドープ量の変化に伴って、単結晶育成条件も逐一変化するため、研究当初は最適な条件の探索からはじめた。最適化された温度（出力）、温度勾配、原料棒の状態（固相反応温度、粒度、太さ等の諸状態）、育成速度、雰囲気などなど、様々なパラメータに対しての条件だしをおこなった。非常に難しい条件ではあるが、安定育成が可能である条件を見だし、育成に成功した。得られた結晶は粉末 X 線回折やラウエ回折などの構造的な評価を行った。その後、整形などを行い、中性子散乱実験用に結晶方位のアラインメントをおこない、図 1 に示すように複数の結晶のアッセンブルをおこなった。こうして中性子非弾性散乱実験可能な量（おおよそ 10~20 グラム）の良質な単結晶を得ることに成功した。



図 1 FZ 法によって育成した単結晶。図は中性子散乱実験用にアルミ治具に固定された状態。

##### (2) 中性子非弾性散乱実験（電荷無し）：

中性子非弾性散乱実験は J-PARC の高分解能チョッパー分光器（HRC）を利用した。ハルデン鎖励起状態について、ホールのダイナミクスを調べる前に一次元ハルデン鎖に関する知見を得るため 100 meV の高いエネルギーの中性子を利用した測定を行った。測定結果を図 2 に示す。

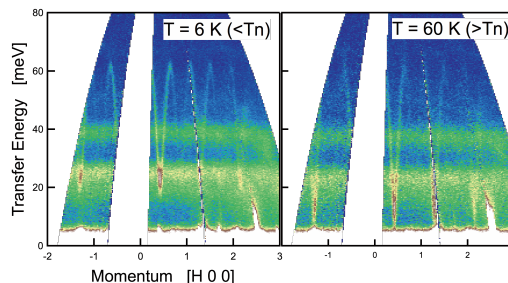


図 2 温度  $T=6\text{K}$  (左図) と  $T=60\text{K}$  (右図) における一次元ハルデン鎖の励起状態（分散関係）。

図は縦軸がエネルギー、横軸が運動量遷移を表す、いわゆる分散関係であり、黄色あるいは白が散乱強度の強いところである。また、横軸  $H$  は一次元鎖方向を表し、 $H=n/2$  がゾーン中心である。左図は反強磁性転移点 ( $T_N=48\text{K}$ ) より十分低い温度で、三次元的な相関が十分発達している。一方、右図は  $T_N$  より高温で一次元の相関のみが強く、量子スピン状態が反映されている。いずれの場合も全ブリルアンゾーンにわたる非常に明瞭な動的構造の全体像を観測することに成功した。これはハルデン状態の磁気励起について完全な形で観測した初めての例である。分散関係の境界エネルギーはおおよそ 80 meV であり、これから Ni 鎖に働く超交換相互作用の大きさを評価する

ことが可能である。温度変化に対してこの境界エネルギーは変化しないことも明らかになった。一方、大きな変化を示すのがゾーン中心の様子である。ゾーン中心 ( $H = 0.5, 1.5, 2.5, \dots$ ) では次の低エネルギー測定結果で見ると、高温では  $10 \text{ meV}$  のギャップが開いており、低温ではそれが  $20 \text{ meV}$  以上に増加していることが明確に観測された。図 3 により詳細な入射中性子エネルギー  $E_i = 30 \text{ meV}$  の結果を示す。

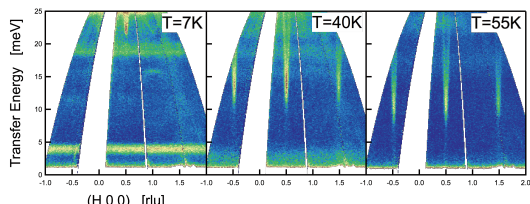


図 3  $E_i = 30 \text{ meV}$  の低エネルギー測定結果。

高温では  $10 \text{ meV}$  のギャップエネルギー  $E_G$  が、温度低下にともなって急激に増加してゆくことが詳細に捉えられた ( $T = 40 \text{ K}$  では  $E_G = 13 \text{ meV}$ 、 $T = 7 \text{ K}$  では  $E_G = 22 \text{ meV}$ )。ハルデンギャップの詳細な温度変化を図 4 に示す。

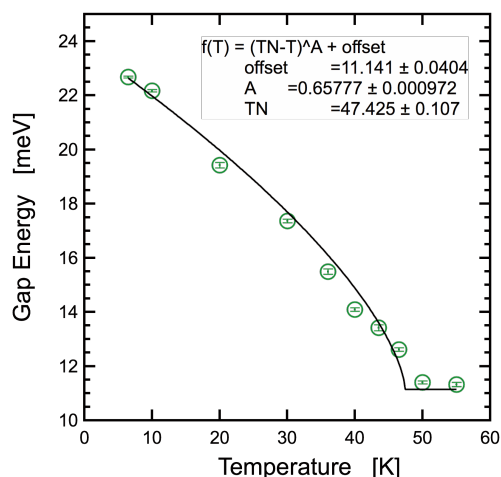


図 4 観測されたギャップエネルギーの温度依存性。

$T_N$  以上の温度領域ではこれまでに観測されているハルデンギャップと同じ一定のギャップエネルギーを有する。しかしながら、 $T_N$  以下では急速にギャップエネルギーが増加し、低温では 2 倍程度になる。この振る舞いは一次元ハルデン鎖のみの性質では説明できない。非磁性希土類  $R=Y$  の系ではこのような温度変化は報告されていないことから、 $R=Nd$  の系における特有の現象、すなわち  $Nd^{3+}$  イオンが低温で磁気秩序化することによって、ハルデン鎖に摂動を与えることによると考えられる。

更にこの一次元鎖の分散関係以外にも非常にフラットな構造が観測された。図 2 中に見られる  $28 \text{ meV}$  付近と  $38 \text{ meV}$  付近の少しブロードなフラットバンドは  $Nd$  イオンの結晶場励

起であることが予想されているが、加えて  $E = 4 \text{ meV}$  にフラットな構造が出現する。これは低温でしか観測されないことがわかった。この分散を持たない (フラットな) 構造からおそらく  $Nd$  の結晶場励起に起因すると考えられるが、何故この準位だけが低温で出現するのかは現在は明らかになっていない。これら観測された励起状態をまとめると図 5 の結果になる。

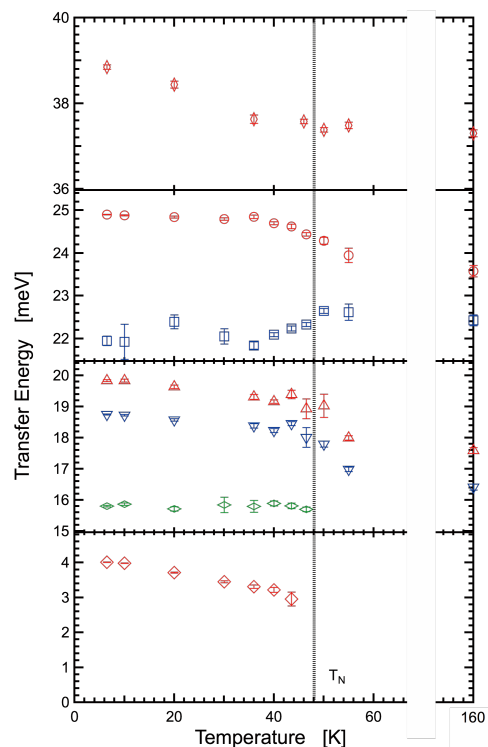


図 5 観測された励起状態の温度依存性まとめ。

(3) 中性子非弾性散乱実験 (電荷有り): 電荷 (ホール) の導入に伴い、磁気的には  $x=0$  で反強磁性転移点  $T_N = 48 \text{ K}$  が、 $x=0.2$  で  $10 \text{ K}$  まで下がり、磁化にヒステリシス成分が現れることが報告されている。非弾性散乱スペクトルは観測された  $11 \text{ meV}$  のギャップの中に強度が現れ、電荷導入に伴いギャップ内に新たな動的構造が出現することを見いだした。

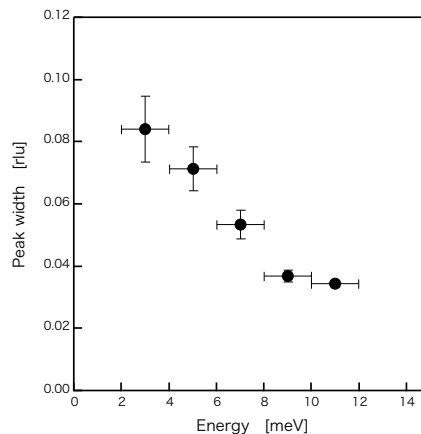


図 6 観測されたギャップ内構造のピーク幅。

図 6 にその動的構造ピークのピーク幅を示す。11 meV に観測されているのが  $x=0$  で観測されたハルデンギャップである。それより低エネルギー側のピーク（ギャップ内構造）はピーク幅が広がり、酸化物高温超伝導体で観測されている不整合構造に類似の構造である。高温超伝導体の場合には二次元  $\text{CuO}_2$  面が舞台であり、本研究の一次元系とは次元が異なるが、量子性の強い局在スピンの海の中にあるホールの運動という物理的な状況は本質的に同じで、この動的構造はホールの運動に起因した構造であると結論づけることができる。

## 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 3 件）

(1) *Science from the Initial Operation of HRC*  
S. Itoh, T. Yokoo, 他 23 名  
JPS Conference Proceedings **8**, 034001(1-6)  
(2015). 査読あり

(2) *Dynamical Properties of Spins and Holes in Carrier Doped Quantum Haldane Chain*  
T. Yokoo, S. Itoh, D. Kawana, H. Yoshizawa, J. Akimitsu  
Journal of Physics Conf. Series **502**, 012045 (1-4)  
(2014). 査読あり

(3) *Spin and Hole Dynamics in Carrier-Doped Quantum Haldane Chain*  
T. Yokoo, S. Itoh, S. Ibuka, H. Yoshizawa, J. Akimitsu  
Journal of Physics: Conference Series **568**, 042035  
(2014). 査読あり

〔学会発表〕（計 9 件）

(1) 2018 年  
2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ  
中性子非弾性散乱を用いた 1 次元ハルデン鎖を持つ  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  に対する研究  
羽合孝文、横尾哲也、伊藤晋一、吉沢英樹

(2) 2017 年  
28th International Conference on Low Temperature Physics  
Classical and Quantum Magnetic Fluctuations in 1-dimensional Haldane Chain  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$   
T. Yokoo, T. Hawaii, S. Itoh, H. Yoshizawa

(3) 2017 年  
日本中性子科学会 第 17 回年会  
1 次元ハルデン鎖を持つ  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  単結晶の非弾性散乱  
羽合孝文、横尾哲也、伊藤晋一、吉沢英樹

(4) 2017 年  
日本物理学会 2017 年秋季大会

ハルデン系  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  における一次元量子スピン鎖の磁気励起

横尾哲也、羽合孝文、伊藤晋一、吉沢英樹

(5) 2016 年

量子ビームサイエンスフェスタ  
ホールドーピングされた量子スピン鎖  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{BaNiO}_5$  における磁気励起  
横尾哲也

(6) 2016 年

5th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2016)  
Magnetic Excitation of Hole-doped Haldane Chain  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{BaNiO}_5$   
T. Yokoo, S. Itoh, S. Ibuka, Y. Ikeda, H. Yoshizawa, J. Akimitsu

(7) 2016 年

日本物理学会秋季大会  
ホールドーピングされた一次元鎖のスピン-電荷ダイナミクス  
横尾哲也、羽合孝文、伊藤晋一、池田陽一、吉沢英樹

(8) 2015 年

20th International Conference on Magnetism  
Dynamical Properties of Hole-doped Quantum Haldane Chain  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{BaNiO}_5$   
T. Yokoo

(9) 2014 年

27th International Conference on Low Temperature Physics  
Spin and Hole Dynamics in Carrier-Doped Quantum Haldane Chain  
T. Yokoo

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

横尾 哲也 (YOKOO, Tetsuya)

高エネルギー加速器研究機構・准教授

研究者番号：10391707