

NMR で見た量子スピン磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の電荷異常

NMR study on field-induced charge anomaly in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

上智大理工 後藤貴行, 晦日慶太, 黒江晴彦, 関根智幸
 物材機構 長谷正司
 産総研 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋
 東北大・金研 佐々木孝彦

T. Goto¹, K. Misoka¹, H. Kuroe¹, T. Sekine¹, M. Hase², K. Oka³, T. Ito³, H. Eisaki³ and T. Sasaki⁴,
¹ Department of physics, Sophia University
² National Institute for Materials Science (NIMS)
³ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
⁴ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

スピンと電荷との非自明な結び付きは、マルチフェロイクスや新奇なスピン構造の原因として、基礎科学と応用の双方の観点から広く興味を集めている[1,2]。本研究の主題である、反強磁性量子スピン系 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ は一次元反強磁性鎖 Cu(1)の周りに二つの Cu スピン(2,3)がダイマーライクに配置し、四面体に近い局所構造を形成している。大きな量子揺らぎを有する二つのスピン自由度の絡み合いによって新奇な磁性が期待される。

本系は 7.9 K で反強磁性転移[5]をするが、結晶構造の低対称性から生ずるジャロシンスキー守谷相互作用によって、鎖サイトのスピンは僅かにキャントしており、局所弱強磁性モーメントが存在する。しかし、およそ 1T 以下の低磁場ではユニットセル内の二本の鎖からの弱強磁性モーメントが打ち消し合い、マクロな弱強磁性磁化は 4K 以上では現れない。また、ダイマーライクサイトの二つの Cu(2), Cu(3)は結晶学的に完全なダイマーではなく、非等価である。

これまで、中性子非弾性散乱実験で、鎖サイトとダイマーライクサイトのマグノン分散が分離して観測され[6,9]二自由度の存在を裏付けている。また、9T 程度の高磁場で誘電異常が観測[8,10]されており、黒江らはスカラーカイラリティによる電荷偏析として解釈を試みているが、詳しい原因については未だわかっておらず注目を集めている。

2. 実験

単結晶試料は赤外反射炉を使用して作製した。長手方向が b 軸で $4 \times 1 \times 12$ 程度のもを NMR 測定に用いた。ウォームギヤによる試料回転型 NMR プローブを用いて 20T 超伝導マグネットにおいて 4-20K の温度範囲で NMR スペクトルの測定を行った。スペクトルはスピネコー信号をボックスカー積分器で積分した積分強度を掃引磁場に対してプロットすることで得た。

マクロ磁化の測定は MPMS を用い、磁場域 0-9 T、温度 4-7 K の範囲で行った。

3. 結果

本系は単位格子内にグライド対称となる二つの Cu サイトが存在する(図1)。これらは電場勾配テンソルの主軸方向が異なるため、共鳴線の本数を倍加させ、解析

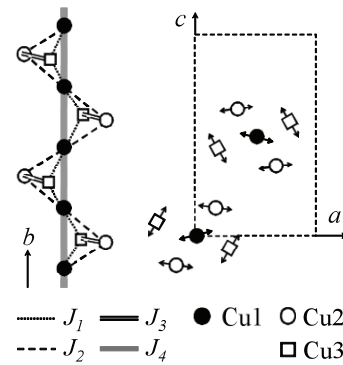


Fig. 1 単位格子内での Cu 原子の三つのサイト、鎖サイト Cu(1)及びダイマーライクサイト Cu(2), Cu(3)の配置、主要な交換相互作用 (左図) [9]、及び、Cu 核位置における電場勾配テンソルの主軸方向(右図)[7]。

を困難にしてしまう。磁場印加方向を正確に c 軸に合わせることで、二つのグライドサイトの電場勾配テンソル主軸と印加磁場のなす角が等しくなり、二本のピークを重

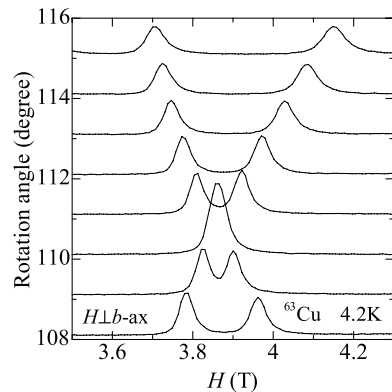


Fig. 2 単結晶試料の b 軸に垂直な平面内で、磁場方位を 1 度ずつ回転させて測定した Cu-NMR スペクトル。ちょうど $H//a$ となる方向 (上図における y 軸の値がおおよそ 110 のところ) において、 α 鎖と β 鎖 (図 1) に由来する二本のピークが縮退する。

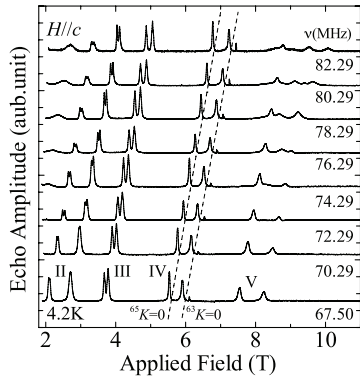


Fig. 3 磁場を c 軸平行に印加し、共鳴周波数を変えて測定したスペクトル。ピーク群 II~V はダイマー・ライクサイト Cu(2), Cu(3)。鎖サイト Cu(1) のピーク群 I はグラフの範囲外の低磁場に現れる。8T 以上の磁場において V のピークが分裂して、高磁場側に新たなピークが現れる。

ねることができる。その様子を図2に示す。ピークを完全に重ねるためには 1 度以下の角度制御が必要であり、さらに、一軸のみ回転制御系では試料の初期セット角にも注意を払う必要がある。

このようにアラインされた状態でスペクトルを測定した結果、これまで報告した結果[7]通りに、I~V の五つのピーク群が観測された。このうち II~V は Cu(2), Cu(3) のダイマーライクサイトからの信号である(図 2)。図 2 の範囲外の低磁場に現れる I 群のピークは、鎖サイト Cu(1) からの反強磁性秩序に対応した大きな超微細場を受けた信号である[7]。

次にダイマーライクサイトのスペクトル(ピーク群 III)の温度依存性を測定した結果を図3に示す。 T_N 付近においてスペクトルが極めてブロードとなり、また、強度も著しく減少している。これはネール温度[5]での角スピン緩和率の臨界発散であると考えられる。さらに、 T_N の上下で、スペクトルのピーク本数に大きな差異がないことが着目される。これは鎖サイト Cu(1) が反強磁性秩序状態に転移した後も、Cu(2), Cu(3) サイトは、ほとんどスタガード超微細場を感じていないことを意味している。実際、結晶構造から見るといずれのダイマーライクサイトも、鎖上の二つの隣接した Cu(1) のちょうど中間に位置して

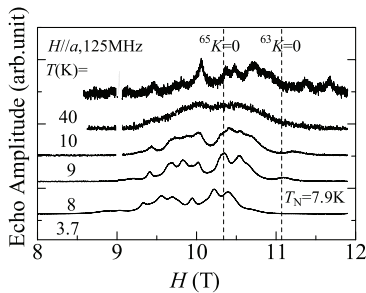


Fig. 4 ダイマーライクサイト(III)スペクトルの温度依存性。 $T < T_N$ の秩序状態においてもピークの本数は倍加することなく、スペクトル全体が低磁場へシフトしている。

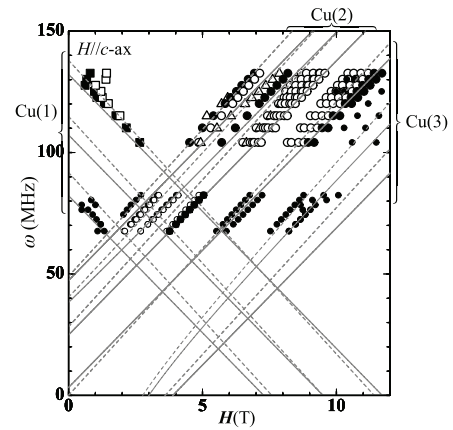


Fig. 5 三つの Cu サイトのピーク位置の共鳴周波数依存性。図 3 での II, III 群が Cu(2) サイト、IV, V 群が Cu(3) サイトと同定できた (Cu(3) の高磁場側サテライト遷移は電荷異常が起きる磁場を越えるために見えない)。また、共鳴周波数が 100MHz 以上のデータは試料のセット角がわずかにずれているため、ピーク本数が倍加している。

おり、反強磁性スタガード場は幾何学的にキャンセルしても矛盾はない。これに対し、スペクトルの重心位置はネール点以下で明らかに低磁場にシフトしており、ダイマーライクサイト Cu(2), Cu(3) に対して一様超微細場は作用していることを意味している。この一様場は、Cu(1) スピンのキャント、あるいはダイマーライクサイトのスピン偏極のいずれかによってもたらされたものである。

これら三つのサイトのピーク磁場の共鳴磁場依存性をまとめたものを図 5 に示す。低磁場側に見える Cu(1) の信号ピークは共鳴周波数を上げると、磁場位置が下がって行く。これは鎖サイトの Cu(1) スピンのうち、印加磁場に半平行な副格子に由来した信号である。低磁場側に外挿して行くと、反強磁性超微細場が 9.5T と見積もられる[7]。この値は典型的な Cu^{2+} 反強磁性体のものと矛盾しない。なお 1T 以下の低磁場でピーク点が見えないのは、先に述べた、弱強磁性モーメントがランダムな方向を向いており、超微細場に分布が生じるため

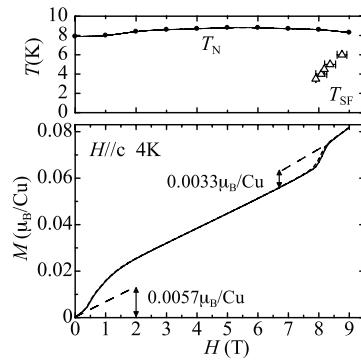


Fig. 6 単結晶試料の c 軸平行に磁場印加した場合の磁化曲線(下)、及び、各温度での 8T 付近の磁化ジャンプと比熱から求めたネール温度の磁場依存性[5]の温度磁場相図(上)。

あると理解される。さらに、磁場印加に伴う共鳴周波数の減少の勾配が、核磁気回転比 γ にちょうど一致していることから、Cu(1)サイトの超微細場の方向は実験精度内で c 軸に平行であると結論出来る。

一方、Cu(2), Cu(3)については、ピーク位置は、ほぼ、共鳴周波数に比例しており、これから電機四重極相互作用の二次摂動の近似内で、超微細場の印加磁場方向射影成分を求めると表1に示すように両者で二倍以上異なる値となった。これは上で述べたように Cu(2), Cu(3)サイトが完全なダイマーではなく、結晶学的に非等価であることと対応している。超微細場の差異が、鎖サイトからの transferred 超微細相互作用によるものなのか、あるいは、Cu(2), C(3)のオンサイトのスピン偏極が有限であるのかについては直接は判断できない。しかしながら、高温超伝導体などで隣接 Cu 間の超交換相互作用が 1000K に及ぶ系においても、transferred 超微細相互作用の大きさは数テスラであることから、本系での鎖サイトとダイマーライクサイトを結ぶ交換相互作用の大きさが数 K 程度であることを考慮すると、Cu(2), Cu(3)のオンサイトで偏極している可能性が高い。

	Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)
H_{int} (T)	9.5	3.2	-1.8
ν_Q (MHz)	51	24	40
θ (deg)	85	81	31

表1 各 Cu サイトの NMR パラメタ。

最下段の角度は、電場勾配テンソルの主軸方向と超微細場とのなす角度。Cu(1)については、超微細場の方向が c 軸(本文)であり、主軸方向が c 軸から94度ずれているという点電荷近似による計算結果と一致する。

次に、マクロ磁化曲線を図6に示す。 c 軸平行に磁場印加した場合、8Tで磁化のジャンプが見られる。磁化のジャンプ前後で顕著なヒステリシスが見られる。ヒステリシスは NMR 磁場掃引スペクトルの測定でも確認された。磁化のジャンプ幅は $0.003\mu_B$ 程度、転移の磁場幅は0.3T程度で、転移磁場は著しい温度依存性を示し、温度を上げて行くと転移磁場も上昇し、ネール相境界に近付いて行く。

なお、低磁場 1T での磁化のジャンプは冒頭で述べた通り、DM 相互作用によって生じたスピンキヤントによる弱強磁性磁化がグライドサイト間で揃うことによるものである[5]。

図6の H - T 相図に示された、高磁場での磁化ジャンプの位置は、誘電測定の結果[10]で報告されているものとコンシステントである。さらに、この磁場以上の高磁場で ESR 信号が見えなくなるという異常も報告されている[8]。NMR の観点からは、図3、図5から読み取れるように、V 群のピークが高磁場で分裂及び、ブロードニングを起こしており、これはスピン構造及び四重極相互作用の変化に対応していると考えられる。一つの可能性と

してはスピフロップ的なスピン構造変化が磁場誘起されたことによって、黒江らが予想するように、スカラーカイリティに大きな変化によって電荷偏析が生じ、電場勾配の大きさに局所的な変調が起きたということ。もう一つの可能性は、スピン構造の変化によって、長周期構造が現れ、ダイマーの超微細場が変調を受けたということである。両者の判別には、高磁場で現れるV群のピーク分裂の原因が、磁場によるものか、電場勾配によるものかを見分けることが必要であり、現在、高磁場における磁場方位を精密に変化させた測定を行っている。

4. まとめ

量子スピン磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の強磁場 Cu-NMR 測定により、鎖サイト Cu(1)、ダイマーライクサイト Cu(2,3)の三つの Cu サイトの同定を行った。また、磁化ジャンプが見られる 8T 以上の磁場下で、電荷異常によって NMR スペクトルの分裂ならびにブロードニングが現れることを明らかにした。

参考文献

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizawa, T. Arima and Y. Tokura: Nature 426 (2003) 55.
- [2] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Materials 6, 13 (2007).
- [3] L. N. Bulaeviskii, C. D. Batista, M. V. Mostovoy, D. I. Khomskii, Phys. Rev. B 78, 024402 (2008)
- [4] D. I. Khomskii 2010 J. Phys.: Condens. Matter 22 164209
- [5] T. Hamasaki, T. Ide, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, I. Tsukada, T. Sakakibara, Phys. Rev. B 77, 134419 (2008).
- [6] H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, and M. Matsuda, J. of Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 022028.
- [7] K. Doi, T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine and T. Goto, J. of Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 022006.
- [8] S. Okubo, T. Yoshida, M. Fujisawa, T. Sakurai, H. Ohta, T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, J. Low Temp. Phys. (2010) **159**, 32.
- [9] H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, K. Kaneko, N. Metoki, M. Matsuda, K. Kakurai, Phys. Rev. B 83, 184423 (2011).
- [10] H. Kuroe, T. Hosaka, S. Hachiuma, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Fujisawa, S. Okubo, H. Ohta, arXiv:1106.4077, J. Phys. Soc. Jpn. *in press*.
- [12] Hamasaki T, Kuroe H, Sekine T, Hase M, Kitazawa H 2009 J. Phys. Conf. Series **150** 042047
- [13] Hamasaki T, Kuroe H, Sekine T, Akaki M, Kuwaha H and Hase M, J. Phys. Conf. Ser. **200** (2010) 022013.