

極低温まで軌道自由度が凍結しない銅酸化物の実現と軌道揺らぎの時間スケールの観測

¹大阪大学、²新物質科学研究部門 萩原 政幸¹、韓 一波^{1*}、中辻 知² (*現・華中科技大学)

研究の背景

量子力学を習って比較的最初の頃にスピン量子数 1/2 の二つのスピンの反強磁性的にカップルした際の固有関数がスピン up-down と down-up の二つの状態の線形結合で表され、これを用いてスピンの大きさを計算すると零になるということを知って、なんと直観が通用しない世界かと思った記憶がある。物理を学ばない一般の方に反強磁性磁気秩序状態は小さな磁石(スピン)が例えば上向き下向きと交互に結晶内で配置しているという感じで説明可能であるが、スピン液体状態を説明することの難しさはこのあたりにあるのではないかといつも思うてしまう。

電子の持つスピン自由度が極低温まで秩序化しない「量子スピン液体」の概念は 1973 年に P. W. Anderson によって提案[1]されて以降、実際の物質例を求めた開発研究が長年行われてきた。物性研だより第 54 巻第 3 号の記事[2]にも有機三角格子系における量子スピン液体のことが記載されており、その他の候補物質も参照文献に挙げられている。このような系の研究は基礎学理の点で重要であるのはもちろんのこと、将来量子コンピューターへの応用という観点でも興味を持たれる。

さて、少々脱線したので話を本題に戻そう。スピン自由度以外に軌道自由度も実際の物質にはあるのだが、軌道秩序は通常高温で起こってしまい、その下で磁気的な性質を調べることになる。軌道自由度が秩序化しない軌道液体状態の報告がいくつかの候補物質、例えば LiNiO₂ や FeSc₂S₄ でなされてきたが[3,4]、その後の実験で否定的な結果も出され[5,6]、現在のところ明確に軌道液体状態といえる物質は筆者の知る限りない。ところが本研究に用いたペロブスカイト型銅酸化物 6H-Ba₃CuSb₂O₉ はこれまでの研究でスピンのみならず軌道の量子液体状態の実現の可能性が指摘されてきた[7,8]。軌道自由度は格子系と結合しやすく、低温で軌道自由度が生き残っているか否かは軌道秩序化に伴う格子の歪み(ヤーン・テラー歪み)の有無を実験的に観測することで判断できる。純良単結晶を用いた放射光 X 線回折法などで多角的な構造研究が行われ、最低温まで静的なヤーン・テラー歪が生じないということが明らかになっていた[8]。

実験結果

結論から先に述べると、今回、大阪大学の有する強磁場多周波数の電子スピン共鳴(ESR)装置による純良な大型単結晶を用いた測定で、図 1 に示すような軌道量子液体状態が実現しており、その揺らぎの時間スケールがわかった。

以下に、その実験と結果に関して具体的に記載する。今回の測定は 9 ギガヘルツ(X-バンド)から 730 ギガヘルツまでの広い周波数範囲で行った。測定の最低温度 1.5 ケルビンにおいては 80 ギガヘルツまで ESR シグナルは単一のローレンツ関数でフィットできるものであり、g 値はおよそ 2.2 で、c 面内で角度変化測定を行うとわずかに 6 回対称性を示しているが、この周波数より高くなるとシグナル波形は歪み、ヤーン・テラー歪を仮定した 3 つのシグナルの重ね合わせで説明ができた(図 2)。最も高い周波数 730 ギガヘルツでは本純良単結晶試料とは別に 190 K あたりで静的なヤーン・テラー効果により構造相転移を示す Cu/Sb 比がわずかに化学量論比からずれた試料で観測された 9.3 GHz の異方的なシグナル(図 2 の一番上のシグナル)とほぼ同じ波形になることが分かった。この三つというのは Cu-O ボンドの三方向の歪みに対応した磁気ドメインから来ると考えられ、実際 c 面内の g 値の角度変化($g_{\parallel}=2.41$, $g_{\perp}=2.08$)

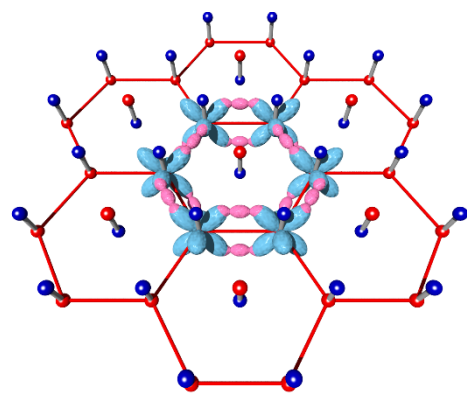


図 1. 軌道液体状態の模式図。青い楕円体が銅の軌道で、赤い楕円体が酸素の軌道を表し、伸び縮みして動いているためにその平均構造を示している。

は2回対称性を有する3組の重ね合わせで説明がほぼできる。動的なヤーン・テラー歪の周波数、すなわちヤーン・テラー周波数 ν_{JT} は、観測周波数 ν_{EM} に対して $\nu_{JT} \sim 0.1 \nu_{EM}$ と表せる[9]ので、1.5 Kにおいて揺らぎの周波数は10ギガヘルツ程度(100ピコ秒)であることがわかった。このヤーン・テラー周波数の温度変化を図3に示している。図中の高温低周波数では角度変化を示さない等方的なシグナルが観測されて熱的に動的ヤーン・テラー効果が起こっていることを示しており、低温高周波数では2回対称性を示す三組のシグナルの重ね合わせで表され、低温低周波数では6回対称性を示しながらほぼ等方的なシグナルが観測されている。それに伴って、ヤーン・テラー周波数は高温から低くなり、20ケルビン以下で一定(約10ギガヘルツ)になる振る舞いが観測された。このことから低温においても軌道は揺らぎ続けていることが明らかになり、その時間スケールの観測に成功した[10]。

今後の展開

通常、静的なヤーン・テラー転移により構造相転移をする銅酸化物において、なぜこの化合物が最低温度まで軌道秩序しないのかに関して述べて、今後同様な軌道液体状態を示す化合物の研究に資するようになりたいと思う。6H-Ba₃CuSb₂O₉はCuO₆八面体がヤーン・テラーイオンでないSb⁵⁺イオンのSbO₆と面共有をしており、CuO₆が歪みにくなっている。また、隣通しのCuO₆八面体が酸素イオンを共有しておらず、Cu-O-O-Cuのようにつながっているため、一つのCuO₆八面体の動きが隣のCuO₆八面体にあまり拘束されることもない。このような特徴を持つヤーン・テラー活性をもつ遷移金属化合物が得られれば軌道液体状態が実現するのではないかと思われ、さらなる研究へ発展する可能性がある。

謝辞

大阪大学大学院理学研究科の野末泰夫教授、中野岳仁博士、物性研究所中辻研究室の木村健太博士(現大阪大学)、Mario Halm博士との共同研究によるものである。名古屋大学の澤博教授、片山尚幸准教授、大阪大学の若林裕介准教授、東北大学の石原純夫教授、東京大学的那須譲二博士、ジョンホプキンス大学のC. Broholm教授とはいろいろ議論させていただいた。本研究は科学研究費補助金(No. 242440590と25707030)、グローバルCOEプログラム(物質の量子機能の解明と未来型機能材料創出)、JSTのPRESTO、National Science Foundation of China(No. 11104097)の援助を受けて行われた。

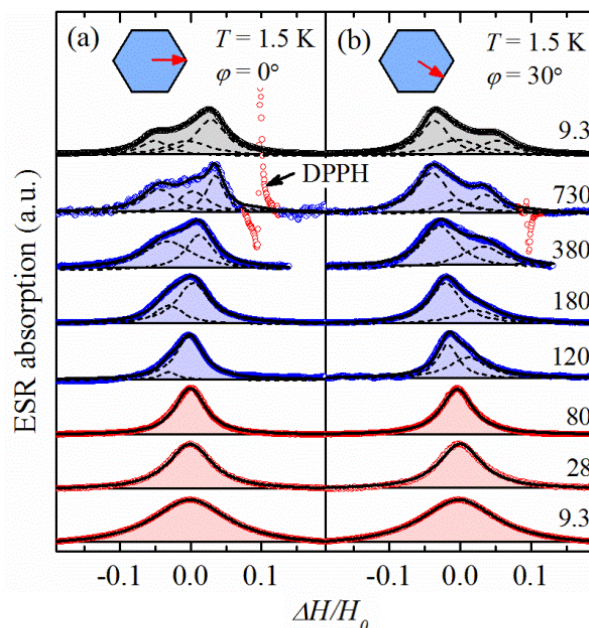


図2. 1.5ケルビンでのESRスペクトルの周波数変化。六方晶のc面内の磁場を印加した方向を赤い矢印で示している。横軸は共鳴磁場で規格化している。破線はいくつかのローレンツ関数によるフィッティングを示す。DPPH($g=2.0036$)はESRの標準試料で、シグナルはパルス磁場の較正に使用している。

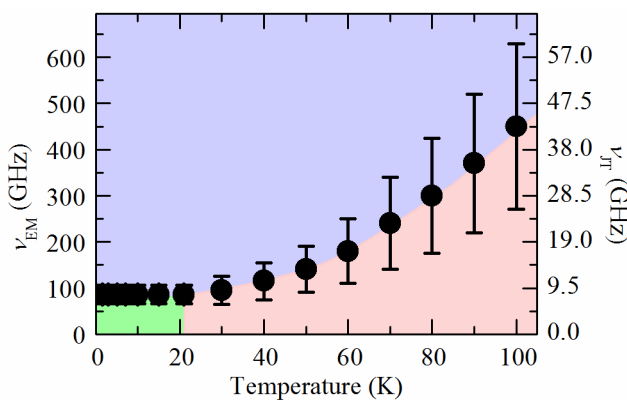


図3. 観測した周波数 ν_{EM} と軌道の揺らぎの周波数 ν_{JT} の温度変化のグラフ。丸印が各温度での揺らぎの周波数を表し、20 K以下で一定値(約10ギガヘルツ、100ピコ秒)になる。

参考文献

- [1] P.W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [2] 磯野貴之、上田顕、森初果、物性研だより第 54 巻第 3 号 12 (2014).
- [3] F. Reynaud *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3638 (2001).
- [4] V. Fritsch *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 116401 (2004).
- [5] J.-H. Chung *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 064410 (2005).
- [6] R. Fichtl *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **351**, 2793 (2005).
- [7] S. Nakatsuji *et al.*, Science **336**, 556 (2012).
- [8] N. Katayama *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **112**, 9305 (2015).
- [9] I.B. Bersuker, Soviet Phys. JETP **17**, 836 (1963).
- [10] Y. Han *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 180410(R) (2015).