

## 酸素サイト NMR による、スピン軌道強結合磁性体

 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$  の秩序状態の研究

物質系専攻 47-186057 渡邊 亮

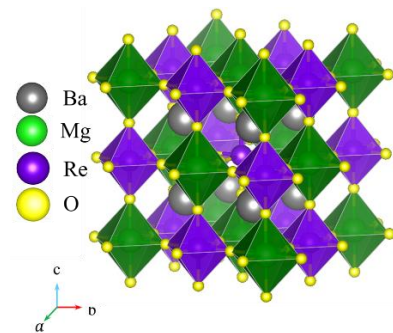
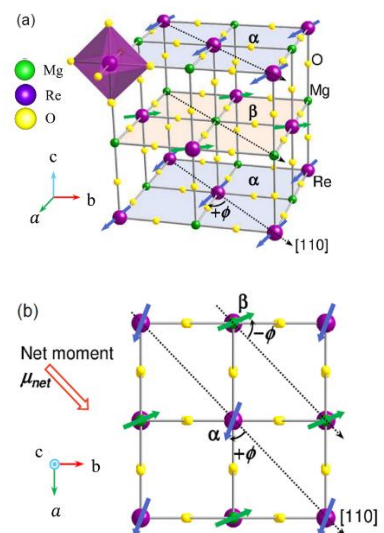
指導教員：瀧川 仁 教授

キーワード：スピン軌道強結合磁性体、多極子秩序、 $5d$  電子系、ダブルペロブスカイト、傾角反強磁性

## [Introduction]

近年、トポロジカル絶縁体やワイル半金属、多極子秩序等のスピン軌道相互作用(Spin Orbital Coupling: SOC)に起因する多彩な電子物性が注目を集めている。 $5d$  電子系はそのような電子物性が生じる系の1つであり、特に電子相関と SOC の絡んだ物性に興味を持たれている。電子相関と SOC の強い Mott 絶縁体ではスピンは良い量子数ではなく、スピンと軌道の合成角運動量  $J_{\text{eff}}$  が良い量子数となり、異方的な交換相互作用を原因とするスピン液体や様々な多極子秩序が現れる。例えば  $5d$  電子を1個含む酸化物では、結晶場による縮退が残る軌道自由度と、スピン自由度が結合することで複雑な多極子秩序が起こることが指摘されている。

本研究は  $5d$  遷移金属 Re を含むダブルペロブスカイト物質  $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$  に注目した。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$  は、高温で立方対称な空間群  $Fm\bar{3}m$  に属し、Fig.1 に示すように6個の酸素イオンが形成する正八面体の中心に  $\text{Re}^{6+}$  イオンが存在する。 $\text{Re}^{6+}$  イオンは  $5d$  電子を1個有し、この電子が  $J_{\text{eff}} = 3/2$  の四重縮退した状態を占有する。電子の持つ自由度は2つの相転移によって失われる。磁化と比熱測定<sup>[1]</sup>により  $T_q = 33\text{ K}$  で電気四極子転移、 $T_m = 18\text{ K}$  で磁気転移を起こすことが指摘された。 $T_q$  では四極子転移に伴い、結晶の対称性が立方晶から正方晶系に歪み、その結果  $[100], [010], [001]$  方向に主軸を持つ正方対称な構造ドメイン (X, Y, Z ドメインとする) が生じることが示された。磁気秩序相では磁化曲線の振舞いを説明できる磁気構造として Fig.2 に示すような傾角反強磁性が実現することが提案された。Z ドメインを例にとってこの構造を説明したい。Z ドメインでは磁化は  $(001)$  面に存在する。Fig.2 に示すように副格子磁化は  $\langle 110 \rangle$  に対して対称に傾いた方向を向く。ここで  $\langle 110 \rangle$  は4つの等価な方向を持つため、零磁場の下では4個の磁気ドメインを形成する。各磁気ドメインは  $\langle 110 \rangle$  方向にネット磁化  $\mu_{\text{net}}$  を有するため、磁場を印加すると磁気ドメインの選択が生じ

Fig.1  $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$  の結晶構造Fig.2 Zドメインの磁気構造の (a) 斜視図 (b)  $ab$  面への投影図<sup>[1][2]</sup>。ネット磁化  $\mu_{\text{net}}$  が  $[110]$  を向く磁気ドメイン構造を描いている。磁気構造の明確化のため Ba 原子は省略している。

る。<110>にネット磁化を持つこの傾角反強磁性の出現には軌道状態に依存するスピン間相互作用が深く関わっていることが理論研究<sup>[3]</sup>によって予想されており、四極子転移により現れる秩序構造の同定が望まれている。

[目的・測定方法]

本研究では $T_q$ における電子状態の変化の様子を明らかにすることを目的としBa<sub>2</sub>MgReO<sub>6</sub>単結晶の<sup>17</sup>O-NMR測定による実験を行った。本実験の目的は(1)<sup>17</sup>O核に生じる内部磁場を解析することで反強磁性相における磁気構造を決定し、(2) $T_q$ における電子状態の変化を<sup>17</sup>O核の超微細結合定数や電場勾配テンソルの変化により明らかにすることである。<sup>17</sup>Oは自然存在比が低い為、高濃度<sup>17</sup>Oガスを利用して試料を作成し、これを利用して実験を行った。本試料は物性研究所廣井研究室より提供された。

[結果・考察]

磁気構造を考察する為に、10 K で磁場  $H=7\text{ T}$  を(110)面の様々な方向に印加して<sup>17</sup>O-NMR スペクトルを測定した。Fig.3 にスペクトルの角度依存性、Fig.4 にNMR 周波数の角度依存性を示す。ここで角度 $\theta$ は磁場印加方向とc軸の成す角を指す。

Fig.3,4を見るとスペクトルは $\theta = 0^\circ$  ( $H \parallel [001]$ )~ $54.7^\circ$  ( $H \parallel [111]$ )で3本、それ以外の範囲で6本観測されることがわかる。またシフト周波数の角度依存性を見るとこの二つの領域の角度依存性は滑らかにつながらないことがわかる。この角度依存性は磁場中での構造・磁気ドメインの選択の仕方と前述の傾角反強磁性構造が実現したときに<sup>17</sup>Oサイトに生じる内部磁場のパターンを考察することで説明できる。

まず、ネット磁化のゼーマン利得を考えると、各磁場印加方向において選択される構造・磁気ドメインは $\theta$ に依存して以下のように選択される。

- $-35.3^\circ \leq \theta \leq 0^\circ$  : (X ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [011]$ ), (Y ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [101]$ )
- $0^\circ \leq \theta \leq 54.7^\circ$  : (X ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [011]$ ), (Y ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [101]$ )

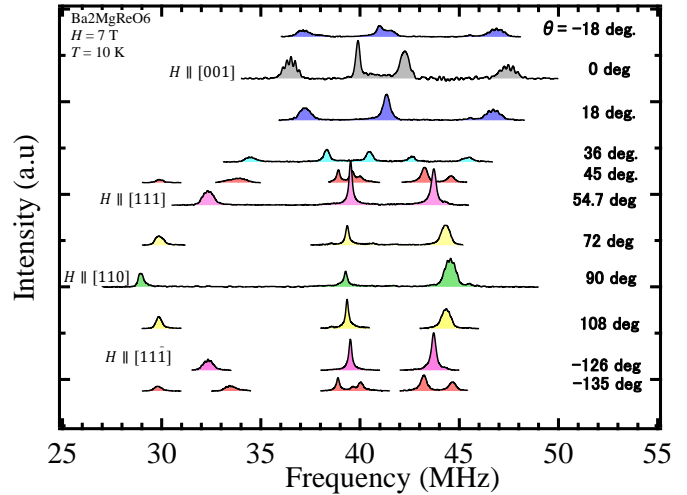


Fig.3 <sup>17</sup>O-NMR スペクトルの角度依存性

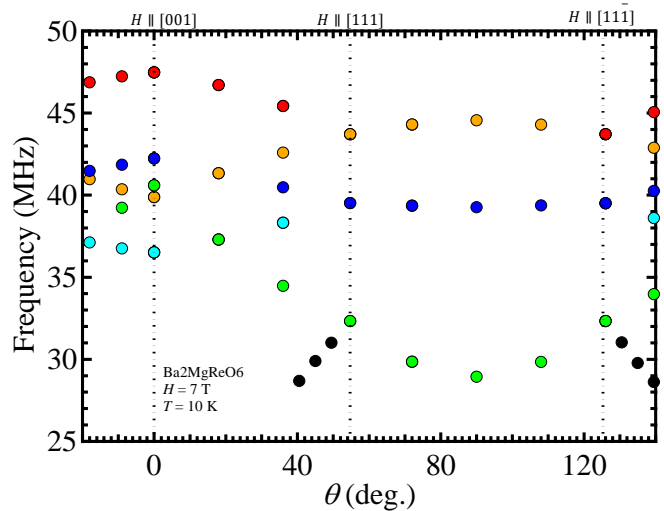


Fig.4 NMR 周波数の角度依存性

- ◆  $54.7^\circ \leq \theta \leq 125.3^\circ$  : (Z ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [110]$ )
- ◆  $125.3^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  : (X ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [011]$ ), (Y ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [101]$ )

次に各ドメインが選択された際に現れる  $^{17}\text{O}$ -NMR スペクトルの本数を考えたい。まず(Z ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [110]$ )について考察する。Re の周りには 6 個の酸素サイトがあり、Fig.5 に示すようにこのうち 3 つを  $\text{O}^X, \text{O}^Y, \text{O}^Z$  と名付ける。この 3 つの酸素サイトは互いに異なる内部磁場を受ける、一方、残りの 3 サイトに生じる内部磁場は  $\text{O}^X, \text{O}^Y, \text{O}^Z$  のサイトに生じる内部磁場と一致する。これはこれら 3 つの酸素サイトが Re を中心とする反転対称操作で移動できる為である。従って(Z ドメイン,  $\mu_{net} \parallel [110]$ )の副格子磁化  $\alpha$  は 3 種類の内部磁場を受ける酸素サイトを作り、3 本の  $^{17}\text{O}$ -NMR スペクトルが観測されることになる。副格子磁化  $\beta$  の周囲の  $^{17}\text{O}$  サイトにも同様に 3 種類の内部磁場が現れ、3 本のスペクトルが観測されるはずであるが、Z ドメインの場合、 $\beta$  由来の 3 本のスペクトルは  $\alpha$  由来のスペクトルと重なる。この結果、Z ドメインではスペクトルが 3 本観測されることになる。同様の考察から X,Y ドメインでは 6 本のスペクトルが観測されることになり、傾角反強磁性と構造・磁気ドメインを考慮することで実験結果が説明できることになる。本実験結果は先行研究によって提案された  $T_q$  に伴う構造ドメインの出現と傾角反強磁性の実現を支持しており、 $T_q$  が四極子転移であることを支持する結果と言える。

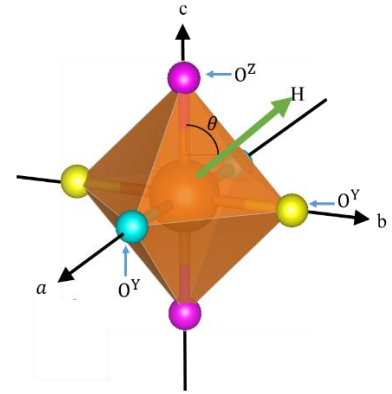


Fig. 5  $\text{ReO}_6$ の模式図。

#### [結論]

電気四極子秩序と磁気秩序を起こすとされるダブルペロブスカイト構造物質  $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$  の単結晶試料を用いて  $^{17}\text{O}$ -NMR 測定を行い、磁気秩序相における磁気構造を解析した。磁場を  $(1\bar{1}0)$  面に印加すると構造・磁気ドメインが特定の方向 ( $\text{H} \parallel [111], \text{H} \parallel [001], \text{H} \parallel [1\bar{1}\bar{1}]$ ) で切り替わり、さらに傾角反強磁性が現れることが明らかとなった。この 2 つの結果は  $T_q = 33 \text{ K}$  において四極子秩序が起こるとする先行実験の提案を支持するものである。

#### [参考文献]

1. D. Hirai, Z. Hiroi, JPSJ.88.064712 (2019).
2. H. Ishizuka and L. Balents, Phys. Rev. B 90, 184422 (2014).
3. G. Chen, R. Pereira, and L. Balents, Phys. Rev. B 82, 174440 (2010).
- 4.