

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年 6月 6日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13831

研究課題名(和文) イオン液体合成法による新しい超伝導体・フラストレート磁性体の開発

研究課題名(英文) Search for new superconductors and frustrated magnets by means of the ionic liquid synthesis method

研究代表者

廣井 善二 (HIROI, ZENJI)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：30192719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：強相関電子系における物質探索にブレイクスルーを目指して、イオン液体合成法や水熱合成法により新しい超伝導体やフラストレート磁性体の合成を行った。超伝導が報告されているがその詳細は全く分かっていない $\text{Te}_4[\text{BixCl}_4]$ を合成してその物性を評価したが、超伝導性の確認には至らなかった。一方、水熱合成法を駆使して、新しいカゴメ格子反強磁性体 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdK)の単結晶育成に成功し、負のベクトルカイラリティーをもつ 120° スピン磁気秩序や160Tまでの超強磁場において複数の磁化プラトーを発見した。これらは異なる単位胞をもつマグノン結晶がシリーズで存在する事を示唆する。

研究成果の概要(英文)：We have carried out the syntheses of new superconductors and frustrated magnets by using the ionic liquid and hydrothermal synthesis methods in order to give a breakthrough to the materials search in the strongly correlated electron system. We prepared crystals of $\text{Te}_4[\text{BixCl}_4]$ by the ionic liquid synthesis method. Although the previous study reported the superconductivity of the compound, we could not obtain the evidence for this. The hydrothermal synthesis yielded a single crystal of the new kagome antiferromagnet $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdK). We found an unconventional magnetic order with a negative vector chirality in CdK. Moreover, a series of magnetization plateaus are observed under ultrahigh magnetic fields up to 160 T, which indicates the formation of magnon crystals on the kagome net.

研究分野：磁気フラストレーション

キーワード：物質開発 超伝導 磁気フラストレーション イオン液体合成 水熱合成

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系における物質探索にブレークスルーをもたらすことを目的として、これまでほとんど用いられたことのないイオン液体合成法により、新しい超伝導体やフラストレート磁性体の合成を行った。イオン液体は化学的・熱的に安定な有機液体であり、様々な物質を安定に溶かすことができるため物質合成の新しい反応場として注目を集めている。実際にイオン液体合成法を用いて、超伝導体 $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ [1]やカゴメ格子反強磁性体 $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ [2]の合成が報告されている。

[1] E. Ahmed et al., *Angew. Chem.* 51, 8106, 2012.

[2] F. H. Aidoudi et al., *Nat. Chem.* 3, 801, 2011

2. 研究の目的

本研究では、これらの物質の合成を通して合成手法を確立し、組成・構造制御により未解明の物性を明らかにし、さらにイオン液体合成法を他の様々な物質系に適用して新しい強相関物質研究の舞台を創成することを目的とした。

3. 研究の方法

以下の2つのテーマにおいて研究を行った。

- (1) イオン液体法による $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ の合成
- (2) 新しいカゴメ格子反強磁性体 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdK) の単結晶育成

4. 研究成果

- (1) イオン液体法による $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ の合成

$\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ は、ブチルメチルイミダゾリウムと塩化アルミニウムからなるイオン液体に、Te, TeCl_4 , BiCl_3 を溶解することにより室温で微小単結晶が得られると報告されている[1]。この時のBi組成 x は0.74であり、金属伝導性をもって7Kで超伝導転移を示す。一方、同じ原料を石英管に封入して、130-190°Cの温度勾配の下で化学輸送法により合成した比較的大きな結晶は $x = 0.67$ の組成を持ち、半導体的な電気伝導性を示すとされている。

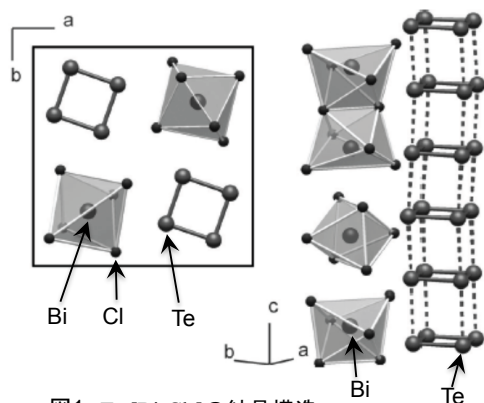


図1 $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ の結晶構造

[E. Ahmed et al., *Angew. Chem.* 51, 8106, 2012]

図1に本物質の結晶構造を示す。特徴的なことはTe原子の四角形が積層した柱が BiCl_6 八面体と $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}$ 稜共有八面体によって隔てられていることである。2つのBi-Cl多面体は準周期的に並んでおり、その割合がBi組成 x を決める。簡単な電子状態計算によると、Teの5p軌道が柱方向に重なって1次元の伝導バンドを形成し、 $x = 0.67$ ではこれが空となり、0.74になると伝導電子がドーピングされる。よって、超伝導を担うのはTeの5p電子であり、物性を左右するBi組成の制御が超伝導性を明らかにする上で重要となる。

超伝導特性に関しては、 T_c が7Kであること以外はほとんど分かっていた。p電子系としてこの T_c はかなり高い。さらにTeの5p電子が大きなスピン軌道相互作用を有することから、何らかのエキゾチックな超伝導機構が働いていると期待される。一方、1次元性がよいにもかかわらず、パリエルス不安定性による異常が見られないことも不思議である。さらに、超伝導性はBi組成、つまり、バンド占有率に依存すると予想されるが、これまで報告されたのは $x = 0.74$ のみであり、全く分かっていない。ドーピングが最適化できれば、さらに T_c が上昇するかもしれない。また、化学輸送法を用いて得られた半導体結晶は物性測定可能な大きさであるが、イオン液体合成による超伝導結晶は微小であり、物性評価には使えない。よって、本研究では合成条件の最適化により、Bi組成を制御すること、および、大型の超伝導結晶を得ることを目指した。

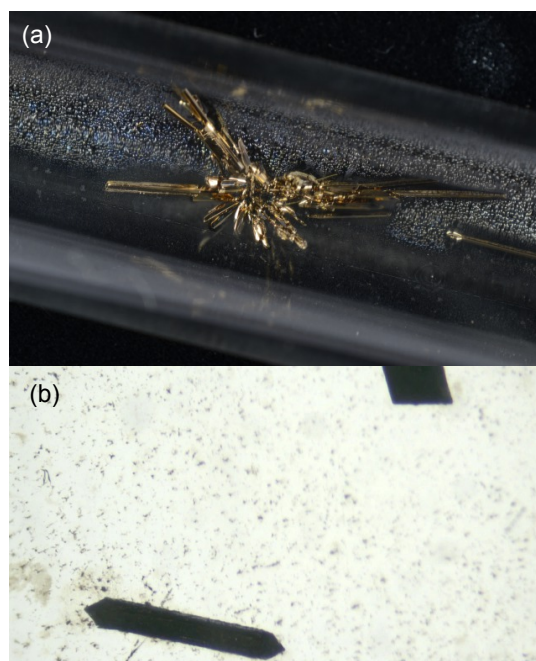


図2 合成した $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ 結晶の写真。右は $x = 0.67$ 、右はそれより大きい x をもつと予想される。どちらも1mm程度の大きさである。

平成 28 年度の研究において、大学院生 1 名を実際に $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ に関する研究が行われたドレスデン工科大学に派遣し、イオン液体合成法のノウハウを習得させた。その結果、当研究室において $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ の合成に成功した。図 2 左は伝導電子を有しない $x=0.67$ の結晶の写真であり、右図はドーピングした結晶の写真である。キャリア数の増加により色が金から黒色に変わっている。このドープ結晶を用いて、図 3 に示すように、電気抵抗、磁化、比熱を測定した。しかしながら、電気抵抗は半導体的であった。磁化率には $T_c=7.2$ K の超伝導転移によると思われるマイスナー効果が観測されたが、その体積分率は極めて小さく、試料の一部にしか超伝導成分が無いことが分かる。また、比熱にもバルクの超伝導転移は観測されなかった。さらに合成条件の最適化を繰り返したが、残念ながらこれ以上の向上は得られなかった。実際に実験を行って報告したドレスデン工科大学グループにおいても、すでに筆頭著者は移籍しており、残された共同研究者による再現実験も成功していないことが分かり、本物質の超伝導研究を進めることは困難となった。これまでに他のグループからの追試の報告もなく、この系の超伝導の真偽は確かめられていない。これをもって過去の報告を否定するものではないが、残念ながらその超伝導性は謎となった。

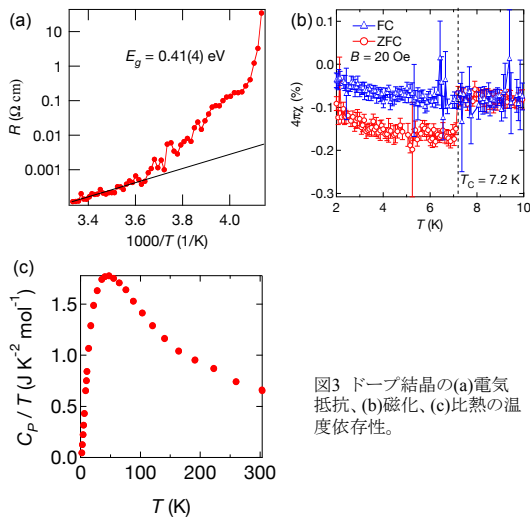


図3 ドープ結晶の(a)電気抵抗、(b)磁化、(c)比熱の温度依存性。

その後も他の物質系に対して同様のイオン液体合成法の適用を試みたが、特筆すべき物質合成には至らなかった。イオン液体は反応場としては画期的だが、対象とする物質を選ぶため、本研究で目指す強相関電子系物質の合成は容易ではない。しかしながら、これは逆に全く新しい物質に辿り着く可能性を示唆しており、今後の研究の進展に期待したい。

(2) 新しいカゴメ格子反強磁性体 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdK) の単結晶育成

イオン液体合成法による物質探索と並行

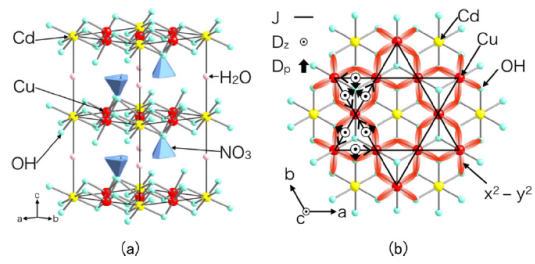


図4 CdKの結晶構造

して、通常の水熱合成法を駆使した物質探索を行った結果、ユニークなカゴメ反強磁性体 CdK の良質な単結晶を得ることに成功した [3]。水熱合成法は水の臨界状態近傍における特異な反応性を利用して、良質な単結晶や新物質の合成を行うものであり、適当な物質系を選ぶことにより大きな成果が期待される。ここで取り上げた CdK は図 4 のように 2 価の銅イオンがスピン 1/2 をもち、カゴメ格子をなす 2 次元磁性体である。これまでの多くのカゴメ格子磁性体が歪んだカゴメ格子を持つのに比べて、CdK は歪みのない格子をもち、よいモデル物質となる。

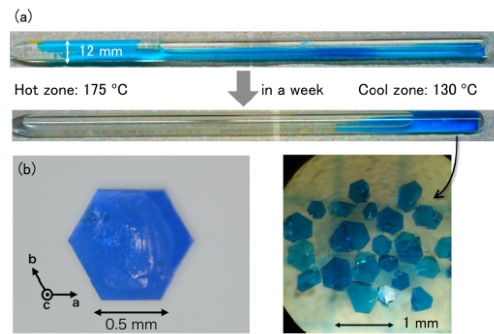


図5 水熱輸送法により得られた単結晶の写真。

図 5 のように、原料を石英管中に水とともに封入し、これを温度勾配の付いた電気炉中に置く。青色の反応物が徐々に低温側に輸送され、小さな六角板状の単結晶となって析出する。これを用いて磁化を測定すると、図 6 のように、キュリーワイス的な温度依存性から 4K 以下で弱強磁性を伴う反強磁性秩序に転移することが分かった。興味深いことに強磁性磁化はカゴメ面内にあり、垂直方向には成分をもたない。これまでカゴメ格子反強磁性体で報告された磁気秩序では逆の場合が多く観測されており、CdK には例外的な事情があると考えられる。

磁気秩序に関する Irreducible representation analysis を用いて可能な磁気秩序を考察し、

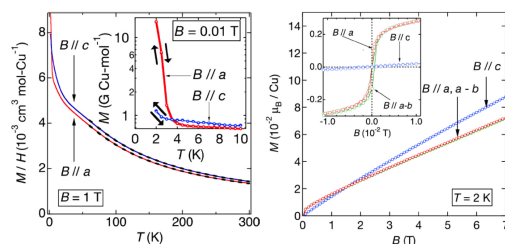


図6 CdK 単結晶 1 個の磁化率の温度依存性と 2K における磁化カーブ。

図7右のようなNegative vector chirality (NVC) 秩序が実現していることを示した。そこではスピンのカゴメ面内に寝た 120° スピン配列が実現し、点線で示した弱い1軸異方性のためにスピンの僅かに傾き、面内に打ち消し合わない正味の磁気モーメントが残る。NVC秩序が起こる原因はジャロシンスキー・モリヤ相互作用にあり、その正の面直成分が起因となる。ちなみに、負である場合にはしばしば見られる Positive vector chirality (PVC)秩序が安定となる。

さらに現在、CdK単結晶を用いて、強磁場実験や中性子実験が進行中である。特に前者では、160Tまでのパルス磁場により、飽和までの全磁化過程が観測されている。そこには少なくとも5つの磁化プラトーが見られ、カゴメ格子の局所マグノンの秩序化が起こっていると予想している。このような観測はこれまでになく、カゴメ格子反強磁性体の新しい物理に繋がるものと期待される。強相関電子系における物質探索におけるブレークスルーを目指して、イオン液体合成法や水熱合成法により新しい超伝導体やフラストレート磁性体の合成を行った。超伝導が報告されているがその詳細は全く分かっていない $\text{Te}_4[\text{Bi}_x\text{Cl}_4]$ を合成してその物性を評価

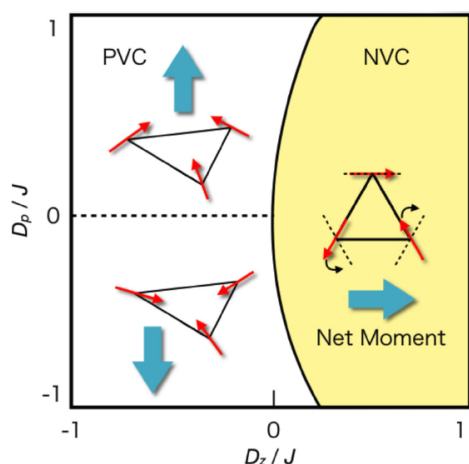


図7 DM相互作用の面直 D_z と面内成分 D_p をパラメータとする相図。CdKではNVC磁気秩序が安定となる。

したが、超伝導性の確認には至らなかった。一方、水熱合成法を駆使して、新しいカゴメ格子反強磁性体 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdK)の単結晶育成に成功し、負のベクトルカイラリティーをもつ 120° スピン磁気秩序や160Tまでの超強磁場において複数の磁化プラトーを発見した。これらは異なる単位胞をもつマグノン結晶がシリーズで存在する事を示唆する。

謝辞 本研究は主に博士課程1-2年に在籍した大熊隆太郎君により実験が行われ、得られた成果を基にまとめられたものである。

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1件)

R. Okuma, T. Yajima, D. Nishio-Hamane, T. Okubo, Z. Hiroi, Phys. Rev. B 95, 094427 (2017), 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094427

[学会発表] (計5件)

- ① 大熊隆太郎, 広井善二: テルルクラスターが一次元に積層した超伝導体 $\text{Te}_4\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4$ の合成と物性、2017 秋、日本物理学会秋期大会 (岩手大学)
- ② 大熊隆太郎, 中村大輔, 嶽山正二郎, 広井善二: $S = 1/2$ カゴメ格子反強磁性体 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ におけるプラトー相の解析、2017 秋、日本物理学会秋期大会 (岩手大学)
- ③ 大熊隆太郎, 中村大輔, 嶽山正二郎, 広井善二: ファラデー回転法による $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体 $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdK)の全磁化過程の観測、2017 春、日本物理学会第72回年次大会 (大阪大学)
- ④ Zenji Hiroi, Surprises in the kagome cuprates, APCTP Workshop on Quantum Magnetism (招待講演) (国際学会)
- ⑤ Zenji Hiroi, Search for Novel Quantum States in Highly-Frustrated Magnets, Junjiro Kanamori Memorial International Symposium (招待講演) (国際学会)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ:

http://hiro.iissp.u-tokyo.ac.jp/saito/Hiroi_Lab.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

廣井 善二 (HIROI ZENJI)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号: 30192719