

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03515

研究課題名(和文) 光水熱合成炉の開発及び、量子スピン軌道液体モデル物質の探索とその磁性測定

研究課題名(英文) Syntheses of Quantum Spin-Orbital Liquid Compounds by Advanced Hydrothermal Method and Study of the Magnetic Properties

研究代表者

原 茂生 (Hara, Shigeo)

神戸大学・研究基盤センター・特命技術員

研究者番号：60520012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：量子スピン軌道液体状態の発現には八ニカム格子とヤーン・テラー効果が必要十分条件なのかを研究の課題とし、そのモデル物質や比較物質の合成を光水熱合成法を用いて行った。歪んだ八ニカム格子を形成するBa系セレン酸化物(Ni, Co)の結晶育成を行った。光を照射せずに合成を行った場合、両物質で粉末又は球状成長した状態で試料が得られた。光を照射しながら結晶育成を行った場合、それらに混在する形で針状結晶の成長が確認された。これらの針状結晶を用いて配向試料を作成し磁性測定を試みた。Coを含む試料では磁化過程から八ニカム格子面に磁場を印加した場合、3T付近でスピントロップ的な異常が観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いた水熱合成法で合成される物質は、磁性絶縁体以外にも誘電体や半導体等の分野でも用いられている物質合成法である。一方、水熱合成法で得られる単結晶は数百マイクロから数十ミリサイズが多く、改良発展した光水熱合成法ではより大きなサイズの結晶育成が可能になると期待される。本方法は良質な単結晶の育成、または単結晶化が可能であり、基礎研究分野における新規物理現象の発見だけでなく、機能性材料等の単結晶育成にも有効な手段であり、技術的・知的情報の蓄積等応用が様々な分野で期待できる。

研究成果の概要(英文)：The subject of this research is whether the honeycomb lattice and the Jahn-Teller effect are necessary conditions for the Quantum Spin-Orbital Liquid state. The synthesis and crystal growth of model or comparable compounds were tried by the advanced-hydrothermal method with and without gunn oscillator. Ba-based Ni or Co selenium oxide with a distorted honeycomb lattice were succeeded in growing single crystals. In the case of turn off the gunn oscillator during the synthesis, the obtained material were powder samples or mixture of powder and polycrystalline samples. Conversely, turn on the gunn oscillator, growth of needle-shaped crystals was confirmed in the mixed sample. The oriented samples were prepared using these needle-shaped crystals, and performed magnetization measurements.

研究分野：物理学

キーワード：結晶育成 装置開発

1. 研究開始当初の背景

磁性体研究の1つとして、量子スピン系が示す種々の特異な磁気特性が興味の対象となっている。中でも注目を集めている分野に、量子スピン液体状態が有り、現在も継続して世界的に研究が行われている。スピンが時間的・空間的に一定方向に向きを留めず、極低温でも絶えず揺らいで磁気秩序を示さない状態をスピン液体状態と呼び、特に、量子揺らぎに起因する揺らぎを示すものを量子スピン液体状態と呼んでいる。量子スピン液体が理論的に予測されて以来^{1}、現在までに様々な物質が発見・合成され実験的研究が進められている。

スピンだけでなくスピンと軌道が絡んだ量子スピン軌道液体状態が2008年に提唱され^{2}、 FeSc_2S_4 等が候補物質として存在したが良いモデル物質では無かった。 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ の良質な単結晶が育成され、実験的研究によって初めて実証される2012年まで、その存在を証明するには至らなかった^{3}。本研究課題を提案した時点では $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ 以外、量子スピン液体状態を示す物質は存在せず、知的情報の蓄積はほとんど無かった。また、良い比較参照物質の開発報告も限られていた。

この様な現状において、量子スピン軌道液体状態の起源の解明や証明・理解には、実験的観測が不可欠とされていた。そこでモデル物質とその比較参照物質の発見及び、合成や開拓を行う事が喫緊の課題となっていた。

{1} P. W. Anderson, Mater. Res. Bull **73**, (1973) 153.

{2} B. Normand, PRB **78**, (2008) 094478.

{3} S. Nakatsuji *et. al.*, Science **336**, (2012) 559.

2. 研究の目的

本研究課題の目的は量子スピン軌道液体状態を示すモデル物質及びその比較参照物質の単結晶試料合成を行い、結晶構造とマクロな磁性の関係を評価することである。

量子スピン軌道液体状態の起源が何であるか普遍的な解は得られていない。 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ では、磁性イオン $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ が蜂の巣(ハニカム)格子層(図1(左))を形成している。また酸素八面体構造(CuO_6)を取るため、 CuO_6 を歪ませ軌道縮退を解き、エネルギー的に安定化させるヤーン・テラー効果が生じる可能性を持っている。量子スピン軌道液体状態の発生機構は、ハニカム格子層上の CuO_6 が、短時間で局所的にヤーン・テラー効果(歪)の生成と消滅を繰り返している(動的)状態とされている。つまり、巨視的にヤーン・テラー効果が抑制され、静的な軌道秩序が存在せず、スピンと軌道が協力して液体状態を示すと報告された。またハニカム格子が歪んだ場合、スピン軌道秩序状態(静的)になると合わせて報告されている^{3}。

この例から、量子スピン軌道液体状態に必要な条件として ■ ハニカム格子(構造的な特性)、■ ヤーン・テラー効果

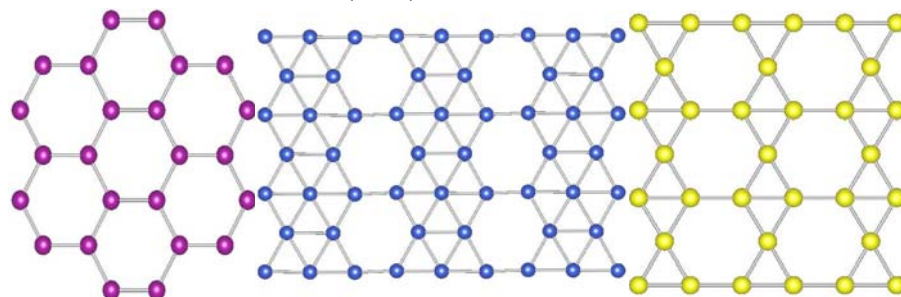


図1 蜂の巣格子(左)、 $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ のCuサイト(中)と $\text{RbMn}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ のMnサイト(右)

(スピン-軌道の相関)、に注目する。例えば $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ と同一構造を持つ $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では、

Co²⁺が低スピン状態(S=1/2)を取るが三角格子層を形成し、良い比較参照物質となっていない。そこでより具体的な目標として、

i・ハニカム格子層の層間距離の拡縮と、ハニカム格子を基本として組み込んだ2次元層状物質の単結晶育成を行う。ii・ヤーン・テラー効果を生じる遷移金属イオンを用いて、ハニカム格子を組む物質を合成する。

ハニカム格子の直径及び連続性、格子層間距離が異なる場合又は、ヤーン・テラー効果の強弱に違いがある場合、量子スピン軌道液体状態は存在するか、またその境界を示す指標は何か実験的にその知見を得ることを目的とした。ここではハニカム格子以外に、ハニカム格子に三角格子を組み込んだ構造を持つ物質 Cu₅(VO₄)₂(OH)₄ や RbMn₃Ge₂O₉ 等が候補になり(図1(中と右))、直径や層間距離を決める VO₄ や Rb の置換を行う。また、酸素八面体構造でヤーン・テラー効果を高い確率で起こす高スピン状態の Mn³⁺、Cu²⁺や Ag²⁺等、逆に低い確率で起こす高スピン状態の V³⁺、Co²⁺や Mo²⁺等があり、Na₃Cu₂SbO₆ や K₂Mn₃CO₃(VO₄)₂ のハニカム格子上で遷移金属サイト(Cu²⁺や Mn²⁺)の置換を行う。上記2点を研究開始当初に計画した。

3. 研究の方法

研究期間中、前期に光水熱合成炉の開発を行い、後期は開発した合成炉の改良と並行し、結晶育成を行った。通常の水熱合成反応容器は外周部品が金属で出来ており、光を通さない。そこで反応容器の蓋の一部に光導波管を設け、アルミナ円板を設置した(図2(右))。また、反応容器内部を薬品から保護する目的でテフロン容器を用いている。

溶液中の単結晶育成では、結晶核から放射状に結晶が育つことが頻繁に起る。本研究では、改善策としてミリ波(光)を用いた溶液中単結晶育成を常温で行う。この方法で

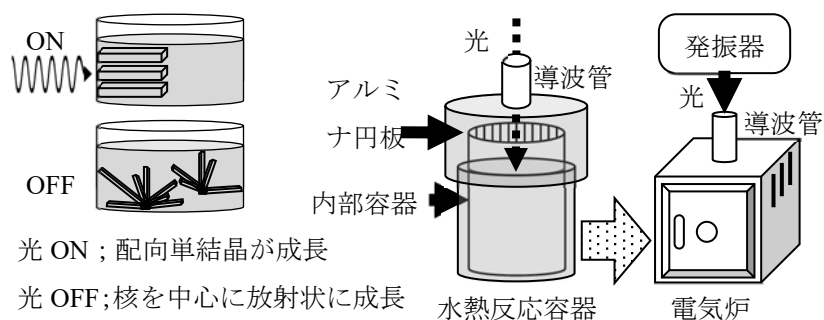


図2 光を用いた溶液中結晶育成概念図(左)、光水熱合成法の略図

は光が入射した部分で結晶が配向して成長し(図2(左))、得られる良質な単結晶の収率が向上する。本課題では、結晶成長の周波数依存性を考慮し、光源として既に保有している30GHzから160GHzのGunn発振器(出力約50mW)を用いた。水熱合成法は固相反応等では合成困難な多原子イオン(NO₃⁻、SO₄²⁻等)や結晶水を含む斬新な構造を持つ新規物質や単結晶を250°C前後で比較的容易に育成できる利点を持つ。合成はこの2つの結晶育成法を合わせ、水熱合成時にミリ波(光)を照射しながら結晶育成を行う、光水熱合成法を用いる。結晶育成により得られた単結晶を用いて、SQUID磁束計を使用し基礎的な磁気測定を行った。

4. 研究成果

光水熱合成炉開発

水熱合成炉に光を導入する導波管を接続する必要がある。通常の水熱合成反応容器はステンレス製外周部品とテフロン製の内部容器に別れており、テフロンセルの上下にはSUS緩衝板が備えられている。本研究では水熱反応容器の上部から導入することにした。SUS製

反応容器の蓋に光導波路を設ける必要があるが蓋には上部緩衝板を押さえるボルトが備わっている為、このボルト用の穴を導波管と接続させた。緩衝板にはステンレス鋼が用いられている為、光(電磁波)を通さない。また、緩衝板は十数MPaで内部から押し上げられる為、十分な強度と光(電磁波)透過性と200°C程度の耐熱性が求められる。この3つの要件を同時に満たす材料として、アルミナ(Al_2O_3)を選定した。通常水熱反応は200°C前後で行われる為、 Al_2O_3 の融点を十分に下回っている。

Al_2O_3 の大きさはSUS製緩衝板に合わせ、直径50mm、厚さ5mmの円板を使用した。改良を行った蓋部分(光導波路+ Al_2O_3 円板)で、結晶育成に用いる光の透過光強度の減衰率を測定し、30~160GHzではほぼ95%以上の透過率である事から、使用に問題無い事を確認した(図3・4)。

当初の計画では光水熱合成法で用いる合成炉は、恒温槽又はマuffle炉内で加熱する予定であった。

光導波路には途中にミラーを配置したL字の真鍮(銅・亜鉛合金)パイプを使用しており、光導波管の一端を恒温槽上部の排気口より挿入し、合成炉に接続させた。もう一端はGunn発振器への熱的影響が無いように、恒温槽の上部から離れた位置まで導波管を延伸して配置させた。しかし、光導波路が長いほど光の減衰率が大きく、本研究の目標達成には不利益となる。この為、光水熱合成炉全体のサイズに対し見直しを行い、小型光水熱合成炉の作成を行った。熱浴を恒温槽からマントルヒーターへ変更し、短縮したL字型光導波管を使用し、小型化した合成炉を開発した(図5)。

この小型光水熱合成炉のテストを兼ねて、合成条件が確立されている、セレン酸化物 $\text{AB}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{B}=\text{Co}, \text{Ni}$)の単結晶育成を行った。本物質は遷移金属サイトが2層の歪んだハニカム格子を形成する。100GHz・



図3(上)SUS緩衝板:直径50mm・厚さ10mm
(下左) Al_2O_3 円板:直径50mm・厚さ5mm
(下右)SUS円板:〃・厚さ5mm・孔6mm



図4 光水熱合成用セル

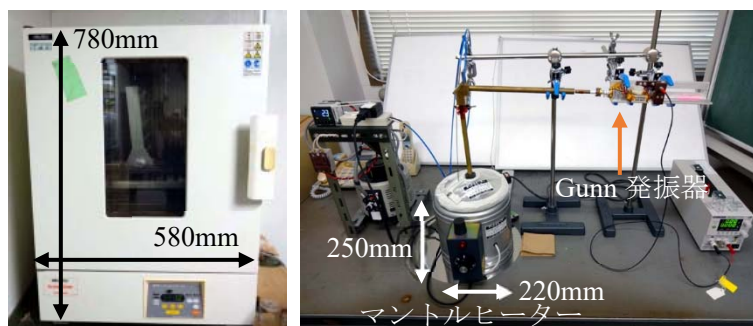


図5 (左)恒温槽 (右)卓上光水熱合成炉全景

を延伸して配置させた。しかし、光導波路が長いほど光の減衰率が大きく、本研究の目標達成には不利益となる。この為、光水熱合成炉全体のサイズに対し見直しを行い、小型光水熱合成炉の作成を行った。熱浴を恒温槽からマントルヒーターへ変更し、短縮したL字型光導波管を使用し、小型化した合成炉を開発した(図5)。

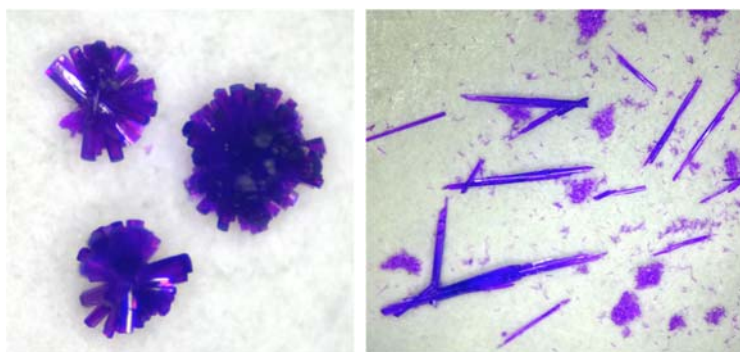


図6(左)光 OFF: 1つの結晶核から球状に結晶が成長
(右)光 ON: 一部に針状結晶が成長

30mWのGunn発振器を用いて、光を照射しながら結晶育成を行った場合と、照射しない場合ではCoを含むBa系セレン酸化物では、粉末又は球状成長でしかなかったものが、照射しながら結晶育成を行った場合には、粉末試料に混在する形で針状結晶の成長が確認された(図6)。XRDの結果、この針状結晶も目的物質で有ることが確認された。基礎物性として磁気的特性は知られておらず、これらの結晶を用いて磁性測定を試みた。測定はこの結晶を集め配向試料を作成し(図

7(ロ))、ハニカム格子面内・面間に磁場を印加し測定を行った。Coを含むセレン酸化物では、磁化率の温度依存性に7K付近で反強磁性的なピークを示す結果が得られた(図7(ハ))。また、磁化過程からハニカム格子面間に磁場を印加した場合、3T付近でスピントロップ的な異常が観測された(図7(ニ))。

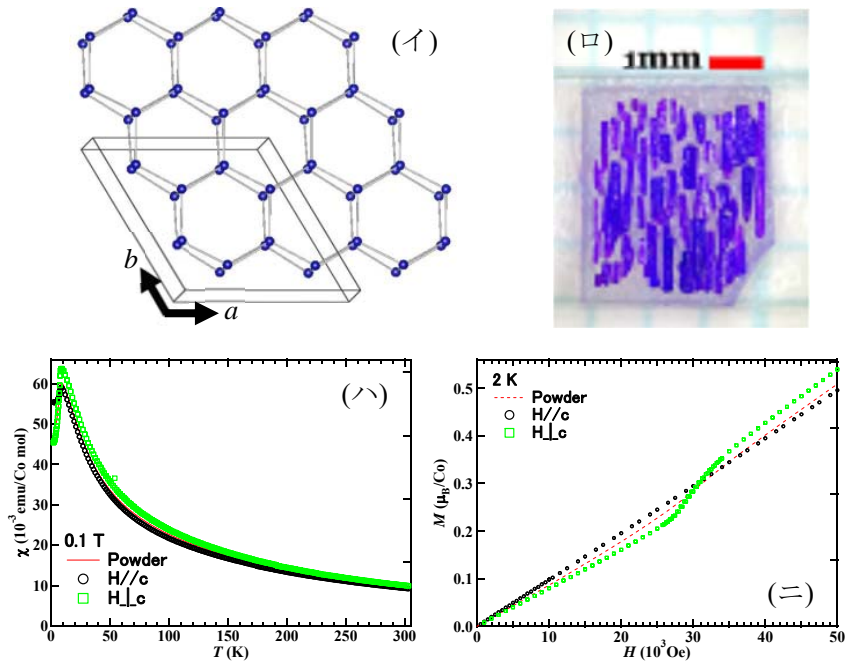


図7 BaCo₂(SeO₃)₃ · 3H₂O の(イ)Co サイトの構造
(ロ)磁化測定に用いた単結晶配向試料
(ハ)磁化率の温度依存性(ニ)磁化過程

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakurai Takahiro, Ohta Hitoshi, Hara Shigeo, Saito Yu	4. 巻 52
2. 論文標題 High-Pressure THz ESR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 267 ~ 281
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00723-020-01299-7	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okubo Susumu, Ohta Hitoshi, Ijima Tatsuya, Yamazaki Tatsuya, Zhang Wei-min, Hara Shigeo, Ikeda Shinichi, Oshima Hiroyuki, Takahashi Miwako, Tomiyasu Keisuke, Watanabe Tadataka	4. 巻 52
2. 論文標題 THz ESR Study of Peculiar Co Pyrochlore System GeCo204 Using Pulsed High Magnetic Field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 411 ~ 424
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00723-020-01295-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 S. Okubo, K. Tsuneishi, H. Takahashi, Y. Saito, S. Hara, T. Sakurai, E. Ohmichi, K. Takahashi, H. Ohta, K. Nawa, T. Yajima, Y. Okamoto, Z. Hiroi
2. 発表標題 Multi-Frequency ESR Study of $S = 1/2$ Antiferromagnetic Chain with Staggered Field System $KCuMoO_4(OH)$ by Force Detection ESR Method Using Single Microcrystal
3. 学会等名 MODERN DEVELOPMENT OF MAGNETIC RESONANCE 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, S. Hara, M. Akaki
2. 発表標題 Multi-Extreme THz ESR: Current Status and Future
3. 学会等名 MODERN DEVELOPMENT OF MAGNETIC RESONANCE 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原 茂生、櫻井 敬博、大久保 晋、太田 仁
2. 発表標題 BaCo ₂ (SeO ₃) ₃ · 3(H ₂ O)単結晶育成と磁気異方性測定
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大久保 晋、恒石 一義、高橋 英幸、齋藤 佑、原 茂生、櫻井 敬博、大道 英二、高橋 一志、太田 仁、那波 和宏、矢島 健、岡本 佳比古、廣井 善二
2. 発表標題 S=1/2反強磁性鎖KCuMoO ₄ (OH)の単結晶ESR測定IV
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大久保 晋、船越 風太、高橋 一志、齋藤 祐、原 茂生、櫻井 敬博、高橋 英幸、大道 英二、太田 仁、菊池 彦光、藤井 裕
2. 発表標題 ダイマー系化合物CoSeO ₃ · 2H ₂ Oのテラヘルツ波ESR測定
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原 茂生、石川 裕也、藤井 裕、光藤 誠太郎、大久保 晋、櫻井 敬博、太田 仁
2. 発表標題 ACo ₂ (SeO ₃) ₃ · 3(H ₂ O) (A=Sr, Ba)単結晶育成の試みと光水熱合成炉の開発
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 船越 風太、齋藤 佑、櫻井 敬博、高橋 英幸、大道 英二、大久保 晋、太田 仁、菊池 彦光、藤井 裕、原 茂生
2. 発表標題 スピンドイマー系化合物CoSeO ₃ ・2H ₂ Oの高周波ESR測定
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会2020(SEST2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 船越 風太、高橋 一志、斎藤 祐、原 茂生、櫻井 敬博、高橋 英幸、大久保 晋、太田 仁、菊池 彦光、藤井 裕
2. 発表標題 ダイマー系化合物CoSeO ₃ ・2H ₂ Oの高周波ESR測定III
3. 学会等名 日本物理学会2020年 秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原 茂生、櫻井 敬博、大久保 晋、太田 仁
2. 発表標題 NiSeO ₃ ・2H ₂ O単結晶の育成と磁化測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 船越 風太、斎藤 祐、原 茂生、櫻井 敬博、大久保 晋、太田 仁、藤井 裕、加藤 捷豊、菊池 彦光
2. 発表標題 ダイマー系化合物CoSeO ₃ ・2H ₂ Oの高周波ESR測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 恒石 一義、高橋 英幸、斎藤 祐、原 茂生、櫻井 敬博、大道 英二、高橋 一志、大久保 晋、太田 仁、那波 和宏、矢島 健、岡本 佳比古、廣井 善二
2. 発表標題 S=1/2 反強磁性鎖KCuMoO4(OH)の単結晶ESR測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 哲平、奥藤 涼介、斎藤 祐、原 茂生、櫻井 敬博、高橋 英幸、大久保 晋、太田 仁、松本 正茂、栗田 伸之、田中 秀数
2. 発表標題 CsFeCl3の圧力誘起磁気相のESRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 茂生、佐藤 博彦、櫻井 敬博、大久保 晋、太田 仁
2. 発表標題 RbMn3Ge2O9新規S=2カゴメ格子酸化物の構造と磁性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------