

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K20595

研究課題名(和文)複合アニオン配列決定を可能にする量子ビーム複合解析による酸素スピン観測法の確立

研究課題名(英文)Development of Oxygen Spin Observation Method by combined Quantum Beam Analysis for Complex Anion Sequence Determination

研究代表者

宮崎 正範(Miyazaki, Masanori)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30634357

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):量子ビームを用いた複合アニオン配列決定を可能にする為の新たな実験的手法として μ SRおよびミュオン準位交差共鳴法の研究を行った。La₂CuO₄においては、Cuの核四重極モーメントとの共鳴を確認するまでには至らなかったが、複合アニオン化合物ATaO₂N(A=Sr, Ba)においては、Oイオン及びNイオン付近に止まったミュオンサイトからと思われる¹⁴Nの核四重極モーメントとの共鳴信号を観測することができた。また、K₂NiF₄型Ti酸化物の電子ドーピング希薄領域における電気抵抗率及び磁化率測定を系統的に行い、高ドーピング域でスピン三重項の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合アニオン化合物は、cis/transという新たな自由度を結晶格子に与え、強誘電性をはじめとした種々の機能性を持った新規の機能性材料を生み出す可能性を秘めている。本研究では、複合アニオン化合物の典型物質の一つを用いて、ミュオンサイトを決定するためにミュオン準位交差共鳴実験を行い、Oイオン及びNイオン付近に止まったミュオンサイトからと思われる共鳴信号を観測することができた。このことは、従来法では難しかったアニオン配列を決める新たな実験手法の開発に繋がり、複合アニオン化合物の構造評価の利用への可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文):The μ SR and muon level crossing resonance methods were studied as new experimental techniques to enable the determination of complex anion sequences using quantum beams. In La₂CuO₄, we could not confirm the resonance with the nuclear quadrupole moment of Cu, but in the compound ATaO₂N(A=Sr, Ba), we observed the resonance signals with the nuclear quadrupole moment of ¹⁴N that seems to be from muon sites stopped near O and N ions. We have also systematically measured the electrical resistivity and magnetic susceptibility of K₂NiF₄-type Ti oxides in the dilute electron-doped region and found the possibility of spin singlet in the highly doped region.

研究分野：物性物理学

キーワード：量子ビーム μ SR 準位交差共鳴 酸素磁性 複合アニオン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、酸素、フッ素、窒素といった負イオンを複数有する複合アニオン化合物は、新規の機能性材料の可能性があると注目されている。複合アニオン化合物は、局所構造に *cis*、*trans* といった新しい自由度を与え、従来よく知られたペロブスカイト構造においてもアニオン配置の違いにより、強誘電性を示すことが報告されている。しかし、*cis*、*trans* といった配列の違いを持つこれらの物質群に対して、酸化物等を対象にした従来の研究手法でこの2つの配列を区別することは困難であり、その結晶構造などを決定する解析手法は必ずしも確立していない。例えば、酸フッ化物において、 O^{2-} とFのX線及び中性子の散乱断面積は近接しているため、従来の回折実験ではこれらを区別することができないという問題があり、局所構造においてどのように配列、結合しているのかを観測する新規の手法が必要とされていた。

2. 研究の目的

本研究は、従来法では困難である複合アニオン配列決定を可能にする量子ビーム複合解析による酸素スピン観測法を確立することであった。そこで、アニオン配列を区別できる観測法の一つとして、本研究では、ミュオンサイトを実験的に特定することで各々の負イオン近傍からの信号を区別し、電子状態の違いを反映したスピン状態(磁性)の違いを目印にアニオン配置の決定をすると共に、量子ビーム複合解析により負イオンにおける微小スピンを観測することを目指していた。

3. 研究の方法

本研究では、酸素スピン(または磁気モーメント)の存在が示唆されている遷移金属酸素物の中で大型かつ純良な単結晶育成が可能な La_2MO_4 ($M=Cu, Ni$) に着目して、 μ SR および μ -LCR (ミュオン準位交差共鳴) の測定から結晶格子中のミュオンサイトの決定を試みた。また、大型でドメインや双晶のない純良な単一結晶の育成を行い、これを用いた中性子回折実験により酸素サイトにおけるスピンの観測を目指した。また、複合アニオン化合物である $ATaO_2N$ ($A=Sr, Ba$) に注目し、研究協力者のもとで試料合成を行い、 μ SR およびミュオン準位交差共鳴を用いてミュオンサイトの決定を行うと共に *cis*、*trans* のアニオン配列の推定を試みる。しかし、実際には、コロナ禍の影響を受け、海外を含む大型加速器実験施設での実験を十分に実施することが叶わず中性子実験は実施までに至っていない。ミュオン実験についても研究計画からは遅れて実施を行うこととなった。一方、コロナ禍の制限下では、新たな酸素スピン物質の探索の一環として La_2MO_4 と同様の K_2NiF_4 型 Ti 系酸化物電子ドープ系の新たな合成を行い、その系統的な基礎物性を明らかにすることを行った。

4. 研究成果

(1) La_2MO_4 ($M=Cu, Ni$) の単結晶育成とミュオン実験

La_2CuO_4 及び La_2NiO_4 の反強磁性磁気秩序下におけるミュオンサイトにおける内部磁場の大きさは、これまでの μ SR 測定から明らかにしている。さらに Cu もしくは O サイトからの距離が分かれば条件を絞ることができミュオンサイトが決定することができる。研究協力者から提供された La_2CuO_4 単結晶を用いて、Cu サイトからミュオンサイトの距離を見積もることを目的に J-PARC で μ -LCR 実験をおこなった。まずテスト実験として無酸素銅で μ -LCR 実験をおこない、先行研究と同様に約 80 G 付近で共鳴が観測できることを確認した。次に La_2CuO_4 で測定したところ、0-150 G までの範囲では、ミュオンスピンと Cu ($I=3/2$) 核の核四重極モーメントとの共鳴は観測されなかった。また、150 G より大きい磁場については、施設の電磁石の故障もあり共鳴を確認できるまでには至らなかった。また、 La_2NiO_4 を参照物質として μ -LCR 測定をおこない、0-500 G までの範囲では La に由来する共鳴は観測されなかった。Cu 核との共鳴が 0-150 G で観測できなかったことからより高い磁場に共鳴がある(予想より大きな核四重極モーメント)と考えられる。シミュレーションによるミュオンサイトの推定と予想される共鳴磁場の大きさを考慮して、継続して μ -LCR 実験からミュオンサイトの決定をおこなっていきたいと考えている。

また、 La_2NiO_4 は、東北大学金属材料研究所共同利用研究を利用して単結晶育成を行い、約 5 mm × 8 cm 程度の結晶を得た。試料評価による中性子回折実験をおこなったところ、2ドメインあることが分かった。僅かな過剰酸素により2相分離することが知られており、酸素不定性が原因であると考えられる。今後、精度の良い中性子回折実験からスピン密度分布測定を行うためには、複数ドメイン及び双晶でない単一結晶が必要であり、過剰酸素のコントロールが鍵となる。

(2) 複合アニオン化合物 $ATaO_2N$ ($A=Sr, Ba$) の合成とミュオン準位交差共鳴

複合アニオン化合物 $ATaO_2N$ ($A=Sr, Ba$) は、 $Sr_2Ta_2O_7$ を前駆体としてポストアニールで窒化または、試薬原料をもとにしてアンモニアを流しながら焼成することで合成を行った。粉末 X 線回折測定で確認した限りでは、ほぼ単相で不純物はほとんど観測されなかった。2023年2月に J-PARC のビームタイムの配分を受け、 μ SR 実験をすることができた。低温まで磁性不純物などは観測されなかったことから、アニオンの欠損やアニオン比率のズレが少ない試料が得られた。

この試料においてミュオン準位交差共鳴実験を行ったところ、 ^{14}N 核と酸素イオン、窒素イオン近傍に止まったミュオンからの共鳴信号であると考えられるブロードなピークが少なくとも2つ以上観測された(図1)。このことから、一部の先行研究で報告されているような ^{14}N 核スピンは一重項ではなく、核四重極モーメントもつ $I=1$ の状態であるといえる。また、ブロードピークを示していることから、近年別のNMR実験で報告されているように複数の非等価サイトに起因したものを観測したと考えられる。詳細な解析を継続中であり、これによりミュオンサイトを決定することで今後アニオン配列に対する知見を提供できると期待している。

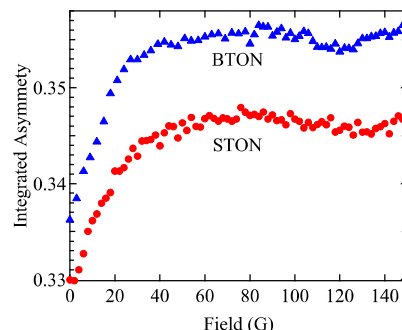


図1. ATaO_2N ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$) の μ -LCR結果

(3) K_2NiF_4 型電子ドーブTi酸化物 $\text{A}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ ($A=\text{La}, \text{Y}$)の合成と輸送特性

これまで先行研究からは $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ の $x=0.1$ 及び 0.07 (薄膜)の組成のみで電気抵抗率の報告があり、 $\text{Y}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ では、 $x=0.15$ までの組成におけるゼーベック係数についての報告のみであった。我々は、 $\text{A}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ ($A=\text{La}, \text{Y}$)の $x=0.15$ または 0.1 までの組成の試料を新たに合成し、これまで明らかでなかった系統的な電気抵抗率及び磁化率の測定を行った。その結果、 $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ では、磁化率の測定から状態密度を反映している常磁性磁化率は、 $x=0.05$ までは x に対して増加していくが、高濃度側では x に対して減少する結果を示した。電気抵抗率は、 $x=0.03-0.06$ までは金属的な振る舞いを示し、 $x=0.075-0.15$ では半導体的な振る舞いを示した。また、その大きさは磁化率と同様に、 $x=0.05$ で最も抵抗率が低くなり、 $x=0.15$ に向かって高くなった。図2に $\text{A}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ ($A=\text{La}, \text{Y}$)の電気抵抗率の温度依存性の結果(一部抜粋)を示す。 $\text{Y}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ では、 $x=0.1$ までは電気抵抗率は減少する傾向を示した。これはLaとYのイオン半径の違いにより負の圧力効果によりTiスピン間距離が広がったことに起因すると考えられる。また図3に参考文献の結果も含めた $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ の300 Kにおける電気抵抗率の置換量 x 依存性を示す。通常、電子ドーブと共にキャリアは増えるので、常磁性磁化率は増加し、抵抗率も金属的振る舞いを示して減少するはずであるが、 $x=0.05$ 以降で磁化率は減少を示した。また、温度依存性でも減少を示したことから、1つの可能性として、スピン一重項状態の形成が示唆された。この場合、状態密度は減少するので高濃度側の常磁性磁化率の減少や電気抵抗率の増加を矛盾なく説明できる。これらの結果は、指導学生の修士論文およびLT29国際会議のプロシーディングとしてまとめられた。

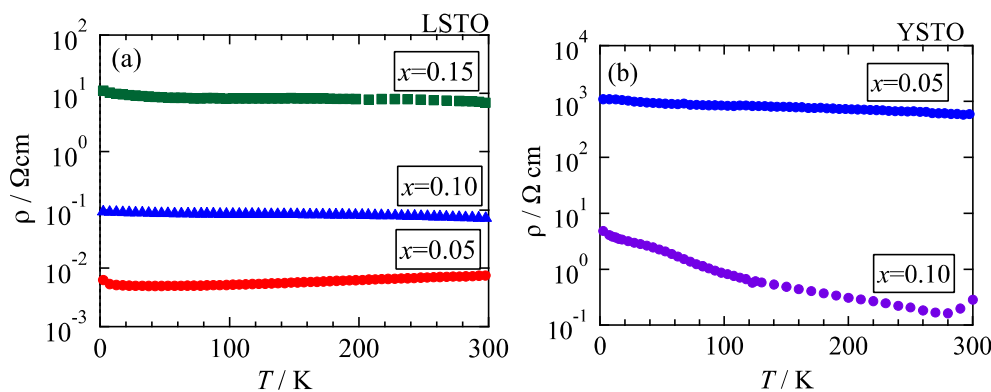


図2. (a) $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$)及び(b) $\text{Y}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ ($x=0.05, 0.1$)の電気抵抗率の温度依存性。

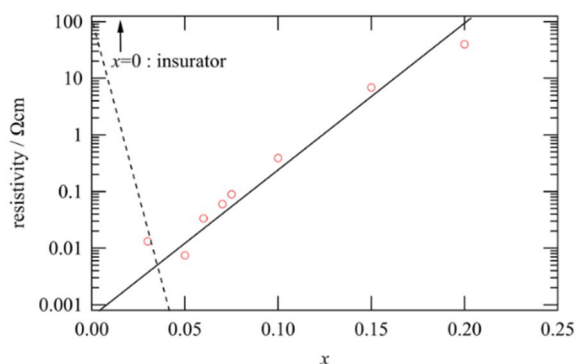


図3. $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiO}_4$ の300 Kにおける電気抵抗率の置換量 x 依存性。 $x=0.07$ (薄膜試料)についてはY. F. Nie, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 096405 (2015)から、多結晶試料 $\text{La}_{0.19}\text{Sr}_{1.9}\text{TiO}_{3.95}$ ($x=0.2$ に相当する電子キャリア)についてはH. Yamamoto, *et al.*, Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 8170-8173(2018)の文献からそれぞれ値を引用してプロットした。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 R. Kadono, M. Miyazaki, M. Hiraiishi, H. Okabe, A. Koda, K. Amemiya and H. Nakao	4. 巻 -
2. 論文標題 Direct observation of oxygen polarization in Sr2IrO4 by O K-edge x-ray magnetic circular dichroism	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.107.L201122	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 -

1. 著者名 Hiroki Abe, Masanori Miyazaki, Naofumi Nakazato, Hirotatsu Kishimoto, Atsunori Kamegawa, Hajime Yamamoto and Shuji Ebisu	4. 巻 38
2. 論文標題 Synthesis and magnetic properties of AxSr2-xTiO4 (A=Y,La)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings: Proceedings of 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29)	6. 最初と最後の頁 011115 (1-6)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.38.011115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 阿部大輝, 宮崎正範, 中里直史, 戎 修二
2. 発表標題 電子ドーピングK2NiF4型ストロンチウム酸化物LaxSr2-xTiO4の磁性と輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部大輝, 宮崎正範, 中里直史, 戎修二
2. 発表標題 K2NiF4型LaxSr2-xTiO4の合成と輸送特性
3. 学会等名 第58回応用物理学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹内陸, 小野紗緒里, 宮崎正範, 戎 修二
2. 発表標題 AC電気抵抗率と磁気抵抗効果による層状Co酸化物La _{2-x} Sr _x CoO ₄ における電荷秩序の観測
3. 学会等名 第58回応用物理学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮崎正範, 竹内陸, 小野紗緒里, 磯田広史, 戎 修二
2. 発表標題 La _{2-x} Sr _x CoO ₄ (0.6<x<0.9)におけるAC電気抵抗と磁気抵抗効果
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroyuki Abe, Masanori Miyazaki, Naofumi Nakazato, Hirotsugu Kishimoto, Atsunori Kamegawa, Hajime Yamamoto, Shuji Ebisu
2. 発表標題 Synthesis and magnetic properties of A _x Sr _{2-x} TiO ₄ (A=Y,La)
3. 学会等名 The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部大輝, 宮崎正範, 中里直史, 岸本弘立, 戎修二
2. 発表標題 A _x Sr _{2-x} TiO ₄ (A=Y,La)の合成と輸送特性
3. 学会等名 第57回応用物理学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮崎正範
2. 発表標題 μSRによるRP型214系における酸素スピン偏極の研究
3. 学会等名 2021年度Muon合同研究会・シンポジウム 日本中間子科学会主催研究会 「ミュオンで見る磁性・超伝導物質研究の最前線」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮崎正範、川股隆行、足立匡、小池洋二、平石雅俊、岡部博孝、幸田章宏、小嶋健児、門野良典、戎修二
2. 発表標題 ミュオンナイトシフトによる La ₂ CuO ₄ + のミュオンサイトの研究
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ(第12回MLFシンポジウム、第38回PFシンポジウム)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎正範、石原瑞稀、木下拓海、平石雅俊、岡部博孝、幸田章宏、小嶋健児、門野良典、戎修二
2. 発表標題 μSR とホール効果測定からみたSr ₂ IrO ₄ のホール局在化と頂点酸素スピン
3. 学会等名 日本中性子学会第20回年会(JSNS2020) 中性子・中間子合同サイエンスセッション
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎正範、田中良樹、木下拓海、柴山義行、磯田広史、藤田全基、戎修二
2. 発表標題 LaSrFeO ₄ の単結晶育成と高抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木下拓海, 田中良樹, 宮崎正範, 戎修二
2. 発表標題 PPMSにおけるLabVIEW制御による高抵抗測定
3. 学会等名 第55回応用物理学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Miyazaki, M. Ishihara, T. Kinoshita, Y. Nishiyama, H. Isoda, M. Hiraishi, H. Okabe, K. M. Kojima, A. Koda, R. Kadono and S. Ebisu
2. 発表標題 Observation of Hole Localization on Apical Oxygen in Sr ₂ IrO ₄ via Oxygen Spin Measured by μ SR
3. 学会等名 Materials Research Meeting (MRM) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎正範、石原瑞稀、木下拓海、西山勇弥、磯田広史、戎修二
2. 発表標題 AC電流測定によるSr ₂ IrO ₄ の磁気抵抗効果
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎正範、川股隆行、足立匡、小池洋二、竹下聡史、平石雅俊、岡部博孝、小嶋健児、門野良典、藤田全基、戎修二
2. 発表標題 La ₂ CuO ₄ における頂点酸素スピン磁性の観測
3. 学会等名 IMR-CROSS workshop「J-PARCとJRR-3の相補利用による偏極中性子科学の新展開」
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
研究協力者	戒 修二 (Ebisu Shuji)	室蘭工業大学・しくみ解明系領域・教授 (10103)	
研究協力者	阿部 大輝 (Abe Hiroki)	室蘭工業大学・大学院工学研究科・大学院生 (10103)	指導学生
研究協力者	高橋 利来 (Takahashi Toshiki)	室蘭工業大学・大学院工学研究科・大学院生 (10103)	指導学生
研究協力者	鱗淵 友治 (Masubuchi Yuji)	北海道大学・工学研究院 応用化学部門 無機材料化学分野・准教授 (10101)	

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
---------	---------