

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051010

研究課題名（和文） 配列ナノ空間物質の極限環境下（強磁場・高圧）物性

研究課題名（英文） Material Studies in Regulated Nano-Spaces under Extreme Conditions

研究代表者

萩原 政幸 (HAGIWARA MASAYUKI)

大阪大学・極限量子科学研究センター・教授

研究者番号：10221491

研究成果の概要（和文）：物質開拓グループで創製された配列ナノ空間物質について、強磁場や高圧などの極限環境下で物性測定を行い、いくつかの新たな成果が得られた。ゼオライトやカーボンナノチューブにアルカリ元素や酸素分子を含む試料でこれまでに観測されていない実験結果を得ることができた。また、鉄系高温超伝導体では上部臨界磁場の評価と電気特性と結晶構造の関連性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have obtained new findings on materials in regulated nano-spaces such as zeolite and carbon nanotubes by the measurements in high magnetic fields or high pressure. Electron spin resonance and high-field magnetization of these materials were measured and intriguing magnetic states were observed. As for Fe-based high-Tc materials, upper critical fields and relationship between structure and electronic nature were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	6,300,000	0	6,300,000
2008 年度	9,100,000	0	9,100,000
2009 年度	9,100,000	0	9,100,000
2010 年度	9,100,000	0	9,100,000
2011 年度	2,700,000	0	2,700,000
総計	36,300,000	0	36,300,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：配列ナノ物質、極限環境、強磁場磁化、強磁場 ESR、高圧物性

1. 研究開始当初の背景

ゼオライト、グラフェン、カーボンナノチューブなどの配列ナノ空間物質での研究が 90 年代以降精力的に行われるようになった。これらの物質そのものの性質の研究もさることながらこれらの物質中に様々な元素、イオンや分子などを入れて配列したナノ空間の特異性を利用した研究も盛んになった。ナノスケールにトラップされたイオンや分子などの特異な電子状態が作る物性に大変興味

が持たれたからである。その中であって強磁場や高圧などの極限環境下での物性測定はそれほど行われていなかった。

2. 研究の目的

物質開拓グループなどで創製された配列ナノ空間物質の電子状態と磁気物性を強磁場や高圧の極限環境下で調べることにより、ナノ空間中での物質が周りの環境とどのように関わっているのかを明らかにすることが研究目的である。具体的な研究対象は

(1) 野末グループで創製されたゼオライト中のアルカリイオンクラスター、
 (2) 榎グループで精製された活性炭素ファイバー（ナノグラフェン）、
 (3) 真庭グループで調整された単層カーボンナノチューブに酸素分子を封じ込めた試料、
 (4) 高野グループで合成された鉄系超伝導体などである。測定を行った主な研究対象に関しては以下の図1に示している。

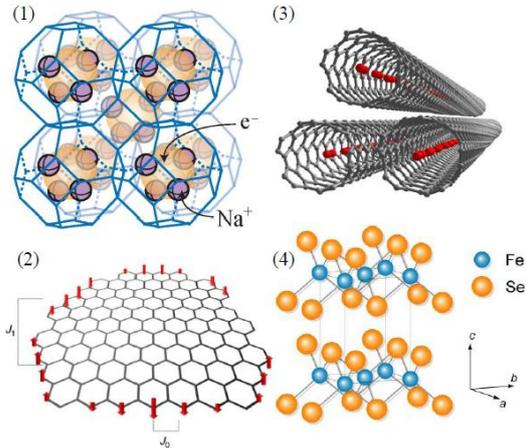


図1. 本課題で行った主な研究対象

3. 研究の方法

2の研究の目的で示された様々な配列ナノ空間物質に対して、(1)常圧下での強磁場磁化及び電気抵抗測定、(2)常圧下での多周波数の電子スピン共鳴(ESR)測定、(3)高压下での構造解析と電気抵抗測定などを主な測定手段として研究を行った。

4. 研究成果

研究の目的に記載した研究対象の順番に研究成果を記載する。

(1)ゼオライト中のアルカリイオンクラスターの研究では主にゼオライトの一種であるソーダライト SOD 中に Na, K, Rb のアルカリイオンクラスターを含む粉末試料での ESR 測定を中心に行った。最初に Na_4^+ イオンクラスターを含む試料の ESR を多周波数で行い、反強磁性共鳴の粉末パターンシミュレーションでうまく説明できた。その結果、図2に示すように異方性は小さいが容易面型異方性を有する反強磁性体の反強磁性共鳴で説明することができた。

一方、 K_4^+ や $(\text{RbK}_3)^+$ イオンクラスターを含む試料では同様な反強磁性共鳴の粉末パターンで説明できるものの異方性がアルカリイオンサイズを大きくするにつれて徐々に二軸異方性を経て一軸異方性に変化していることがわかった。また、反強磁性共鳴状態での g 値が異常に大きくなる事もわかったが、その起源については現在の所まだわからない。後者の知見に関しては現在論文投稿準備中である。

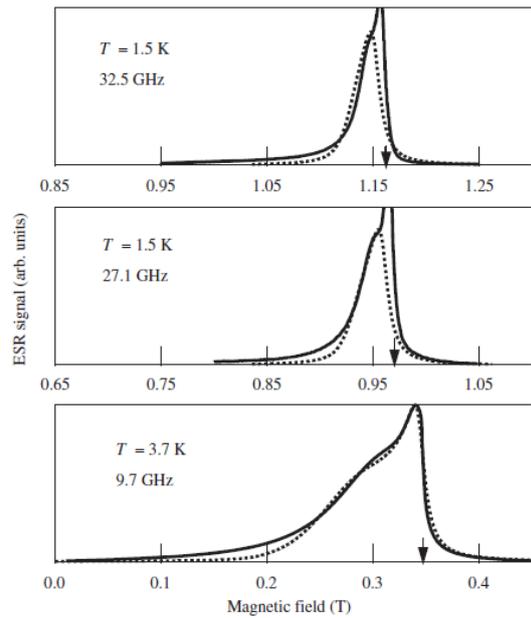


図2. Na クラスターを含む SOD の粉末 ESR シグナルとシミュレーション結果

(2)活性炭素ファイバーなどのナノグラフェンでは多くの端状態が存在するが、その中にはジグザグ端とアームチェア端の二種類の端状態が存在する。ジグザグ端にはフェルミ面近傍に大変シャープな状態密度を形成して局在の強いスピン状態が現れることが理論的に予想されているが、実験的にも検証されてきている。ESR による実験的な検証もその一つであるが、本研究では以前行われていた X-バンド (9 GHz) の結果と同様な結果が得られるのか他の二種類の周波数 (20 GHz と 35 GHz) での測定を行った。その結果、ジグザグ端に局在したスピンと π キャリアによるコリンハ則に従う線幅の変化が 20 K 以上で観測され、低温ではナノグラフェン間の電子のホッピングが抑制されることによる線幅の増大を観測した。これらはほぼ X-バンド ESR の結果と同様であるが、低いマイクロ波パワーの下 15 K 当たり見られたシグナルの異常は観測されなかった。

(3)単層カーボンナノチューブ(SWCNT)中に酸素分子を封じ込めた試料で磁化率の温度変化測定と 1.4 K での強磁場磁化測定を行った。SWCNT 中の酸素分子はカーボンナノチューブの内径に応じて配列の仕方を変えることが分子動力学計算で予想されており、一次元的に配列した多くの場合反強磁性的な相互作用をすることが期待されている。今回内径が 0.8 nm 程度の SWCNT と 400 torr の圧力の酸素を石英管の中に封じ込めた。酸素分子はスピン数 1 (S) の磁性分子でそれらが反強磁性的な相互作用をしながら一次元的に並ぶと $S=1$ の一次元ハイゼンベルグ反強磁性体(1D HAF)、すなわちハルデン磁性体の形成が期待される。不純物や SWCNT の外に付着

した酸素分子からの寄与を差し引いた本質的な帯磁率の温度変化では低次元反強磁性体に特徴的なブロードな山を持ち、低温で零に向かう振る舞いが見られ、また、低温の磁化過程は10テスラまで磁化が出ずにそれ以上の磁場で磁化がほぼ直線的に立ち上がる振る舞いが見られた。これらの実験結果をS=1 1D HAFの計算結果と比較し良い一致を見ることができ、酸素分子によるハルデン磁性体の初めての観測に成功した。この結果はいくつかの国際会議で口頭発表したが、論文は現在投稿中である。

(4)2008年に東工大で発見された鉄系高温超伝導体は世界中で精力的な研究が進められている。我々のグループでは代表的な鉄系超伝導体のうち11系と称される $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の試料での強磁場中電気抵抗測定を行い、この系では初めて上部臨界磁場の報告を行った。焼結体試料とその後単結晶試料での測定を行い、FeAs面内と面垂直方向の上部臨界磁場の比に当たる異方性係数が転移温度近傍で大きく、低温で1になる振る舞いを観測した。これは他の鉄系超伝導体では122系で良く観測される物で、最初に発見された1111系とは振る舞いが異なることがわかった。

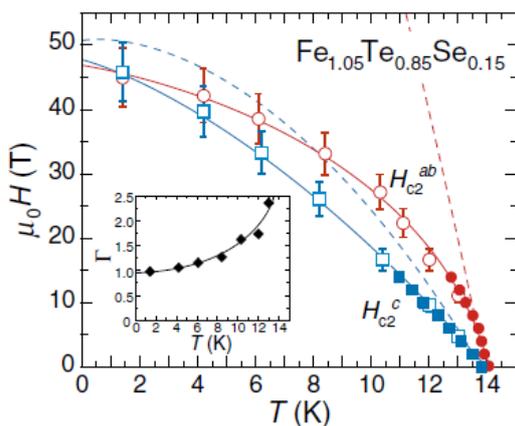


図3. 上部臨界磁場の温度依存性
また、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の試料は圧力下で超伝導転移温度(T_c)が大きく上昇することが知られていたが、さらに圧力を加えていった際にどのようなようになるのかわかっていなかった。そこで、図4に示すように14 GPaまでの圧力下での

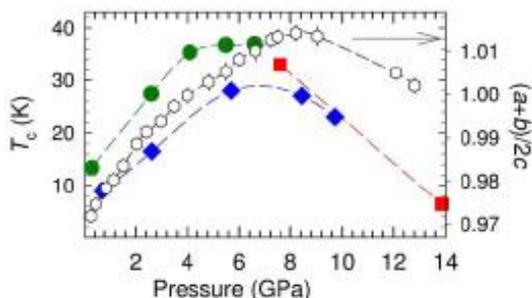


図4. T_c と格子定数比の圧力依存性
電気抵抗測定を行う事により、7 GPaあたり

までは圧力印加と共に T_c が上がるが、それ以上の圧力で下がること明らかになった。その際、面内の格子定数の平均値と面間の格子定数の比が8 GPaあたりにピークを持つことが明らかになった。

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9件)

1. M. Hagiwara, H. Tsugeno, H. Yamaguchi, V. L. J. Joly, K. Takai and T. Enoki, ESR in disordered network of nanographene sheets, J. Phys.: Conf. Ser. **334**, (2011) 012040-1-5. (査読有)
2. S. Tanaka, T. Kagayama, Sample dependence of superconductivity for V_3Si under high pressure, J. Phys.: Conf. Ser. **273**, (2011) 012105-1-4. (査読有)
3. T. Kida, M. Kotani, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and M. Hagiwara, Weak Superconducting Fluctuations and Small Anisotropy of the Upper Critical Fields in an $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ Single Crystal, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 074706-1-4. (査読有)
4. T. Kashiwagi, T. Nakano, A. Hanazawa, Y. Nozue and M. Hagiwara, Antiferromagnetic resonance studies of sodalite loaded with sodium by multi-frequency ESR, J. Phys. Chem. Solids **71**, (2010) 544-547. (査読有)
5. S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides, Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c=37$ K), Phys. Rev. B **80**, (2009) 064506-1-10. (査読有)
6. T. Kida, T. Matsunaga, M. Hagiwara, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and K. Kindo, Upper Critical Fields of the 11-System Iron-Chalcogenide Superconductor $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 113701-1-4. (査読有)
7. T. Nakano, T. Kashiwagi, A. Hanazawa, K. Watanabe, M. Hagiwara, and Y. Nozue, Antiferromagnetic Resonance in Sodium Clusters in Sodalite, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 084723-1-5. (査読有)
8. T. Nakano, D. Kiniwa, A. Matsuo, K. Kindo and Y. Nozue, Anomalous magnetization of potassium clusters incorporated into zeolite A at high magnetic field, J. Magn. & Magn. Mater., **310**, (2007) E295-E297. (査読有)

[学会発表] (計45件)

1. M. Hagiwara, M. Ikeda, K. Yanagi, K. Matsuda, and Y. Maniwa, High-field magnetization of oxygen molecules confined within a single-walled carbon nanotube, ISIC16 meeting, Sec-Ustupky, Czech, May 26, 2011.
2. S. Tanaka, A. Miyake, T. Kagayama, and K. Shimizu, Superconducting and martensitic transitions of V_3Si under high pressure, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2011 (SCES2011), Cambridge, UK, Aug. 30, 2011.
3. M. Hagiwara, M. Ikeda, K. Yanagi, K. Matsuda, and Y. Maniwa, High-field magnetism of 1D-arrayed oxygen molecules confined within single-walled carbon nanotubes, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces, Tohoku University, Sendai, Nov. 24, 2011.

4. S. Tanaka, Handoko, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, A. E. Böhmer, P. Burger, F. Hardy, C. Meingast, H. Tsutsumi, and Y. Onuki, Superconducting and martensitic transitions of V_3Si and Nb_3Sn under high pressure, TOKIMEKI 2011 International workshop on heavy fermions, Osaka University, Osaka, Nov. 24, 2011.

5. 加賀山朋子、下堂康太、田中邦明、中野岳仁、野末泰夫、カリウム圧入ゼオライトの結晶構造と電子状態、第52回高圧討論会、沖縄キリスト教学院大学、11月9日(2011)。

6. M. Hagiwara, H. Yamaguchi, H. Tsugeno, V. L. J. Joly, K. Takai, and T. Enoki, ESR in Disordered Network of Nanographene Sheets, The Horiba-19th International Conference on The Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics and Nanotechnology, Fukuoka, Aug. 3, 2010.

7. T. Kashiwagi, T. Nakano, H. Hanazawa, Y. Nozue, and M. Hagiwara, Antiferromagnetic resonance studies of sodalite loaded with Na by Multi-frequency ESR, ISIC15 satellite meeting, Peijing, China, May 14-15, 2009.

8. K. Nakama, T. Kagayama, K. Shimizu, High Pressure Synthesis and Electrical Resistance Measurement of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, 2nd SKLSHM-KYOKUGEN workshop, Changchun, China, Dec. 9-10, 2009.

9. 三宅厚志、田中茂揮、加賀山朋子、清水克哉、谷垣勝己、クラスレート超伝導体 $Ba_{24}Ge_{100}$ の高圧力下電気抵抗・比熱測定、日本物理学会秋季大会、熊本大学、9月25日(2009)。

10. 中野岳仁、ズオン・ティ・ハン、後藤輝生、松尾晶、金道浩一、野末泰夫、ゼオライトLSX中のNa-Kクラスターのフェリ磁性強磁場磁化過程III、日本物理学会秋季年会、熊本大学、9月25日、(2009)。

11. 中野岳仁、花澤宏文、柏木隆成、萩原政幸、野末泰夫、ソーダライト中アルカリ金属クラスターの反強磁性共鳴、日本物理学会2008年秋季年会、岩手大学、9月23日、(2008)。

12. 中野岳仁、松本淳、末廣龍一、松尾晶、金道浩一、野末泰夫、ゼオライトLSX中のNa-Kクラスターのフェリ磁性強磁場磁化過程II、日本物理学会第63回年次大会、近畿大学、3月26日、(2008)。

[その他]

ホームページ等

http://www.mag.cqst.osaka-u.ac.jp/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

萩原 政幸 (HAGIWARA MASAYUKI)

大阪大学・極限量子科学研究センター・教授

研究者番号：10221491

(2) 研究分担者

金道 浩一 (KINDO KOICHI)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：20205058

(H22 まで分担者として参画)

加賀山 朋子 (KAGAYAMA TOMOKO)

大阪大学・極限量子科学研究センター・

准教授

研究者番号：40274675