

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390010

研究課題名(和文) 二次元量子スピン反強磁性体のナノスケール微粒子における新奇なエッジ効果

研究課題名(英文) Novel edge effects on two-dimensional quantum antiferromagnetic nanoparticles

研究代表者

出口 博之 (DEGUCHI, Hiroyuki)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30192206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：La₂CuO₄ナノスケール微粒子の作成を行い、その構造および粒径を調べて磁気測定を実施した。ナノスケール粒子の磁化率の温度依存および磁化過程の測定を行った。La₂CuO₄ナノスケール微粒子のESR測定を行い、スペクトルの温度依存性を詳しく調べた。磁気測定では、超常磁性が観測され、データ解析の結果、 $S=1/2$ 、 $g=6$ の磁気モーメントによる磁性であることが判明した。ESR測定からは、4つのスペクトルが観測され、主成分として $S=1/2$ 、 $g=6$ のスペクトルが存在することが確認された。非常に大きな g 値をもつ超常磁性が存在することが明らかになった。この超常磁性は二次元面のエッジ効果によると考えられる。

研究成果の概要(英文)：La₂CuO₄ is known as a parent compound of the high-T_c cuprates and also as the $S=1/2$ two-dimensional quantum spin system. Recently, effects of free edges in the two-dimensional $S=1/2$ Heisenberg antiferromagnet were studied using quantum Monte Carlo simulations. We synthesized the La₂CuO₄ nanoparticles in the pores of mesoporous silica and investigated their size and edge effects through magnetic and ESR measurements. The magnetization for the La₂CuO₄ nanoparticles was measured. The magnetization curve was able to reproduce well by Brillouin function with $S=1/2$ and $g=6.2$. The ESR derivative absorption spectra for the nanoparticles was measured. The observed ESR spectra were reproduced by the summation of four Lorentzian absorption lines. The obtained g value of the main line was about 6, which was not observed in the La₂CuO₄ bulk system. Both the magnetic and the ESR measurement results suggested the existence of superparamagnetic component with the large g value in the nanoparticles.

研究分野：低温物理

キーワード：二次元量子スピン反強磁性体 ナノスケール微粒子 磁気エッジ効果 電子スピン共鳴 超常磁性

1. 研究開始当初の背景

スピン量子数が $S=1/2$ の量子スピンの相互作用する低次元磁性体は、量子効果が顕著なため量子スピン液体状態が出現すると予想され、古くから理論および実験的の両面から研究が精力的に進められてきた。とりわけ、 $S=1/2$ 、二次元量子スピンハイゼンベルグ型反強磁性体は、銅酸化物超伝導体の母物質がモデル物質となり、高温超伝導機構との関連からも非常に多くの研究がなされている。その物質群の中でも La_2CuO_4 は、 CuO の一次元鎖を含まず、磁気的には CuO_2 の正方格子の層状結晶とみなすことができ、 $S=1/2$ 、二次元量子スピンハイゼンベルグ型反強磁性の典型物質として古くから注目されてきた。最近、米国の S. Sachdev や W. Sandvik らの理論グループが有限サイズの $S=1/2$ 、二次元量子スピンハイゼンベルグ型反強磁性体の端（エッジ）のスピンの磁性を量子モンテカルロシミュレーション法によって調べたところ、有限サイズにおける端のスピンの磁性は、磁気相互作用の境界条件によって多様な磁性を示すことが明らかになった。特に、磁気相互作用が境界で部分的に閉じていない境界条件の場合、エッジスピンの磁化率は、低温で負の対数発散を示す。これは、孤立した不純物効果（磁性イオンや非磁性イオンのドーパ系）の場合のキュリー常磁性的な正の発散とは対照的な結果である。また、 $S=1/2$ を古典スピンにした場合のシミュレーションも行っており、その場合は、絶対零度で有限な正の磁化率となることから、 $S=1/2$ のエッジの磁性は量子多体効果によるものであると結論づけている。

この研究に着目して本申請グループは 12nm 径の La_2CuO_4 ナノ粒子の作成を試みてこれに初めて成功した。さらに ESR において、室温にて Cu^{2+} の共鳴シグナルが明瞭に観測され、しかも 2 つのスペクトル成分があることを発見した。この 2 成分の起源はまだ明らかではないが、端スピンの寄与を分離できる可能性を示唆している。

2. 研究の目的

(1) 二次元量子スピンハイゼンベルグ型反強磁性体において、有限な二次元面の端（エッジ）付近のスピンの磁性が理論的に研究され、その新奇な振る舞いが注目されている。エッジの磁性は磁気相互作用の端での結合状態および二次元面のサイズに大きく依存し、条件によっては絶対零度において磁化率が負に発散するという新奇なエッジ効果がシミュレーションで予想されている。本研究課題では、二次元量子スピンハイゼンベルグ型反強磁性体の典型物質である La_2CuO_4 のナノスケール微粒子を作成し実験対象試料とする。そして磁気測定、電子スピン共鳴法および核磁気共鳴法などの多面的な実験手段により、現実物質における有限サイズの二次元量子反強磁性体の挙動を明らかにし、理論で予想

されるエッジ効果を検証する。

(2) メソ多孔体を用いたナノスケール磁性体の作成にすでに成功している。そこでまず、SBA-15 メソ多孔質シリカを“ナノ容器”として利用し、その細孔中に本研究課題のモデル物質となる La_2CuO_4 ナノスケール微粒子を作成する。放射光および透過電子顕微鏡より結晶構造、粒径および形状を評価したナノスケール微粒子について SQUID による磁気測定により結晶全体の磁性を調べる。そして、 Cu^{2+} の電子スピン共鳴 (ESR) によりスペクトルの温度依存性を詳細に調べ、スペクトル解析により、端のスピンの寄与を評価し、 La_2CuO_4 ナノスケール微粒子におけるエッジ効果およびそのサイズ依存性を実験的に検証する。

3. 研究の方法

(1) La_2CuO_4 ナノ粒子の試料作成

最初に反応温度およびポリマーの種類を選ぶことにより、5nm から 30nm 径の細孔を有するメソ多孔体 SBA-15 を合成する。水溶液中に溶かした La_2CuO_4 の原料試薬の中にメソ多孔体 SBA-15 を入れ、細孔内に試薬をよく浸透させ乾燥させた後、酸素中で焼成する。細孔径の異なる SBA-15 を用いることにより、粒子サイズの異なる La_2CuO_4 のナノ粒子を作成する。

(2) La_2CuO_4 ナノ粒子の構造解析

作成したナノスケール粒子の構造解析は、KEK の放射光共同利用実験を申請してビームライン BL-8B において粉末 X 線回折を行う。SBA-15 の細孔中のナノ微粒子の結晶構造および平均的な粒子サイズを回折パターンの解析によって調べることができる。

(3) La_2CuO_4 ナノ粒子の SQUID による磁気測定
現有装置の SQUID 磁束計（カンタムデザイン社 MPMS-XL）を用いてナノスケール粒子の磁化率の温度依存および磁化過程の測定を行い、試料全体の磁性を評価し、磁性のサイズ依存を調べる。

(4) La_2CuO_4 ナノ結晶の電子スピン共鳴 (ESR) による測定

本研究課題で申請した ESR 用低温域温度可変装置と現有設備である X バンドの ESR 測定装置（日本電子 RE2X 型）を用いて La_2CuO_4 のナノ粒子の Cu^{2+} の電子スピン共鳴を行う。

4. 研究成果

研究対象の La_2CuO_4 ナノスケール微粒子の作成を行い、その構造および粒径を調べて磁気測定および電子スピン共鳴を実施した。

(1) ナノ粒子の作成および評価

メソ多孔体 SBA-15 を合成し、水溶液中に溶かした La_2CuO_4 の原料試薬の中にメソ多孔体 SBA-15 を入れ、細孔内に試薬をよく浸透させ乾燥させた後、酸素中で焼成した。 La_2CuO_4 のナノ粒子を作成した。作成したナノスケール粒子の構造解析は、KEK の放射光共同利用実験を申請してビームライン BL-8B において粉末 X 線回折を行った。SBA-15 の細孔

中のナノ微粒子の結晶構造および平均的な粒子サイズを回折パターンの解析によって調べた。

(2) ナノ粒子の磁気測定

超伝導量子干渉磁束計 SQUID を用いて行った直流磁化率の温度依存と磁化過程の結果よりナノ粒子の磁性を調べた。

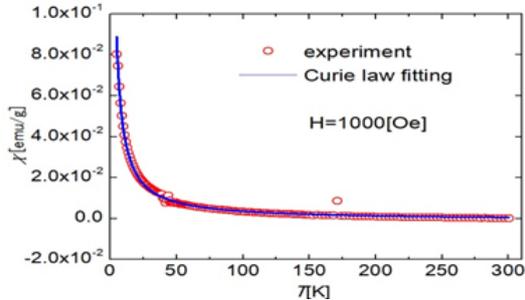


図1 直流磁化率の温度依存

図1に10000eにおけるLCOナノ粒子の直流磁化率の温度依存結果を示す。全温度でキュリー則+一定の磁化でよく再現することが出来ている。このことはナノ試料の磁性は常磁性が主成分であることを示している。

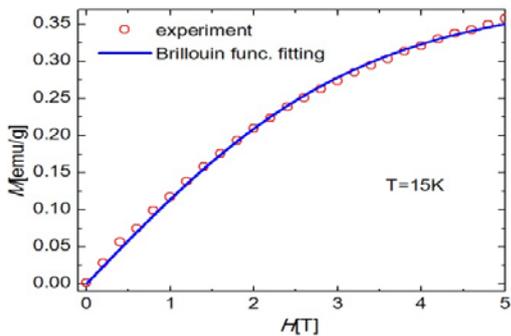


図2 磁化過程 (T=15K)

図2に15KにおけるLCOナノ粒子の磁化過程の結果を示す。この磁化曲線は、 $S=1/2$ のBrillouin関数でよく再現することが出来ている。この2つの磁気測定からナノ粒子の磁性はスピン量子数 $S=1/2$ かつ $g \approx 6.2$ と非常に大きな g 値を有する磁気モーメントに起因する。

(3) ナノ粒子の電子スピン共鳴

次に、ESR測定についての結果を記す。

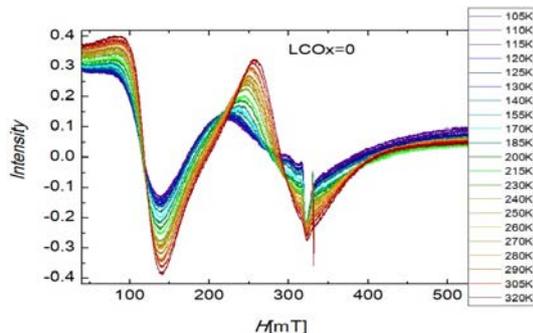


図3 ESRスペクトルの温度依存

ESR測定では105Kから320Kまでの21点の温度で測定を行った。その温度依存の結果を図3に示す。大きな特徴としてLCOバルクでは見られない低磁場側に共鳴が出現した。さらに、複数の共鳴線の存在を示唆している。

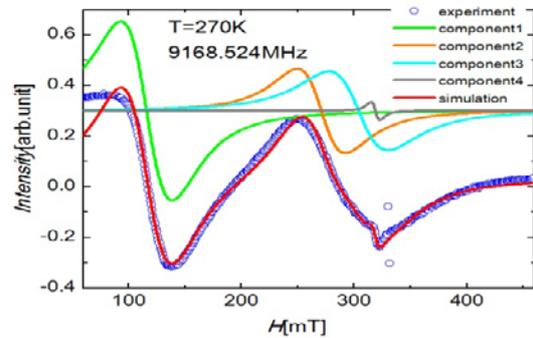


図4 ESRスペクトルの解析 (T=270K)

共鳴線の成分について調べるため、それぞれの温度のスペクトルについて4つのローレンツ型スペクトルの和で再現して解析を行った。一例として $T=270K$ についてのグラフを図4に示す。再現した4成分の g 値、 ΔH 、強度について解析を行った結果、成分1は、 $g \approx 5.6 \sim 6$ の成分で、ナノ粒子特有の成分であり成分2と3は $g \approx 2.1 \sim 2.6$ の値を持つ、バルクのLCOで観測されるスペクトルと一致する。また、成分4は $g \approx 2$ の値を持ち、局在した Cu^{2+} および不純物に起因するものであると考えられる。磁化過程から導出した g 値とESR測定の低磁場側のスペクトルの g 値を合わせて図5に示す。磁化過程とESR測定から得た g 値の温度依存が連続しており良い一致をしている。このことから低磁場のESRスペクトル成分が反強磁性共鳴に起因するものではなく、異常に大きな g 値を有した $S=1/2$ の常磁性共鳴のスペクトルであると考えられる。

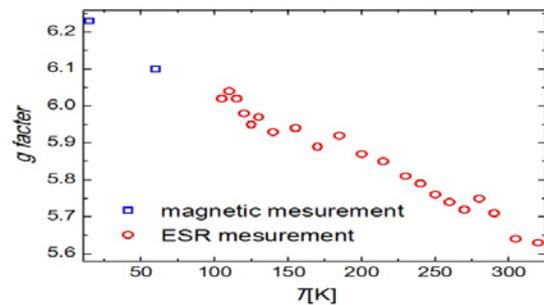


図5 磁化過程とESR測定による g 値

(4) まとめ

粒径が約27nmのサイズでLCOナノ粒子において異常に大きい g 値をもつ常磁性を発見したが、異なるサイズ(31.4 nm)のナノ粒子においても異常な g 値の磁性が確認された。通常の超常磁性は古典的な磁気モーメント

になるが、 LaO ナノ粒子の場合は量子性 ($S=1/2$) が保持されている。ナノスケールサイズ効果による異常な超常磁性の出現が発見された。

引用文献

① K. H. Höglund *et. al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 020405

② A. N. Lavrov *et. al.* : *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017007 (2001)

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕 (計 2 件)

① H. Deguchi, R. Warabino, S. Ka, M. Mito, M. Hagiwara and K. Koyama

Field-Temperature Phase Diagram of Intergrain Ordering in Superconducting Ceramic YBCO

Jornal of Physics: Conference Series 査読有 (2017) 掲載決定
DOI 10.1088/issn.1742-6596

② T. Tajiri, Y. Ando, H. Deguchi, M. Mito, A. Kohno

Magnetic Properties and Crystal Structure of DyMn_2O_5 Nanoparticles

Phys. Procedia 査読有,
Vol. 75, pp. 1181-1186 (2015)

DOI 10.1016/j.phpro.2015.12.117

〔学会発表〕 (計 10 件)

① 田尻恭之, 美藤正樹, 出口博之, 香野淳
希土類マンガン酸化物 GdMnO_3 ナノ粒子の磁気サイズ効果

日本物理学会第 72 回年次大会 2017 年 3 月
17 日~20 日 大阪大学 (大阪府豊中市)

17pK-PS-19

日本物理学会第 72 回年次大会 (2017 年) 概要集 p2010 Web版 ISSN 2189-0803

② 堺幸司, 田尻恭之, 重松裕一, 出口博之, 美藤正樹, 香野淳

スピネル型遷移金属酸化物 Mn_3O_4 ナノ粒子における磁気サイズ効果

日本物理学会第 72 回年次大会 2017 年 3 月
17 日~20 日 大阪大学 (大阪府豊中市)
17aK-PS-34 日本物理学会第 72 回年次大会
(2017 年) 概要集 p1004 Web 版 ISSN
2189-0803

③ H. Deguchi, T. Tajiri, T. Niino, M. Mito, A. Kohno

Novel Magnetic Size Effects of La_2CuO_4 Nanoparticles in Mesoporous Silica

25th Annual Meeting of MRS-Japan 2015

8-10 December 2015, 産業貿易センター (神奈川県横浜市)

Symposium B-4 講演概要集 B4-P9-003

④ 重松裕一, 新納健, 出口博之, 美藤正樹, 田尻恭之, 香野淳

二次元量子反強磁性体 La_2CuO_4 のナノ粒子における磁気サイズ効果

第 121 回日本物理学会九州支部例会 2015 年
12 月 5 日 九州工業大学 (福岡県北九州市)

講演概要集 p54 F-1

⑤ 田尻恭之, 出口博之, 美藤正樹, 竹田翔一, 中平夕貴, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 香野淳

希土類マンガン酸化物 RMnO_3 ($R=\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) ナノ粒子の磁性と結晶構造

日本物理学会 2015 年秋季大会 2015 年 9 月
16 日~19 日 関西大学 (大阪府吹田市)

19aPS-74 日本物理学会 2015 年秋季大会
(2015 年) 講演概要集 第 70 巻 第 2 号
p2165

Web 版 ISSN 2189-0803

⑥ T. Tajiri, Y. Ando, H. Deguchi, M. Mito, and A. Kohno

Magnetic Properties and Crystal Structure of DyMn_2O_5 Nanoparticles

Embedded in Mesoporous Silica

20th International Conference on Magnetism
JULY 5-10 2015 Barcelona (Spain)

BOOK OF ABSTRACT TU.F-P07

⑦田尻 恭之, 新納 健, 出口 博之, 美藤 正樹, 香野 淳

La₂CuO₄ ナノ粒子における特異な磁気サイズ効果の出現

日本物理学会 第70回年次大会

2015年3月21日~24日 早稲田大学(東京都新宿区) 日本物理学会第70回年次大会

(2015年)講演概要集 第70巻 第1号 p2396

⑧ Takeshi Niino, Yuki Ando, Takayuki Tajiri, Hiroyuki Deguchi, Masaki Mito, Masamichi Naito, Atsushi Kohno

Magnetic Properties and Crystal Structure of DyMn₂O₅ Nanoparticles in Mesoporous Silica
International Union of Material Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014
IUMRS-ICA 2014 24-30 August 2014 福岡大学 (福岡県福岡市), C11-P28-009

⑨Koichi Okada, Shigemi Kohiki, Koichiro Iyama, Fumiya Tsunawaki, Masanori Mitome, Hiroyuki Deguchi

Effect of Oleic Acid-Modified Surface on Magnetite Nanocrystals

International Union of Material Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014

IUMRS-ICA 2014 24-30 August 2014 福岡大学 (福岡県福岡市), C11-P28-023

[その他]

ホームページ等

九州工業大学の研究者紹介 出口博之

<http://www.kyutech.ac.jp/professors/tobata/t5/t5-1/entry-530.html>

九州工業大学の研究者情報 出口博之

https://research02.jimu.kyutech.ac.jp/html/131_ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

出口 博之 (DEGUCHI, Hiroyuki)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：30192206

(2) 研究分担者

田尻 恭之 (TAJIRI, Takayuki)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：90441740

(3) 連携研究者

小西 健介 (KONISHI, Kensuke)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00263921