



東京大学  
THE UNIVERSITY OF TOKYO



名古屋大学  
NAGOYA UNIVERSITY



大阪大学  
OSAKA UNIVERSITY



## ヤーンテラー相転移を示さない銅酸化物の発見 —乱れに強いスピンと軌道の量子液体状態の形成—

### 1. 発表概要：

超伝導に代表される量子液体は、基礎的にも応用上においても重要な研究対象となっています。これまで磁性体における量子液体状態は乱れに弱いと考えられてきました。今回、東京大学物性研究所(所長 家 泰弘) 中辻 知准教授の研究グループは、名古屋大学、大阪大学極限量子科学研究センター、カリフォルニア大学、日本原子力研究開発機構、琉球大学、バンデューン工科大学、米国国立標準技術研究所、メリーランド大学、ジョンズ・ホプキンス大学と共同で、構造に乱れを伴った銅酸化物の磁性体において、電子の持つ自由度であるスピンと軌道の協力現象によりそれらが低温まで秩序化しない新しい量子状態を形成している事を発見しました。これは銅酸化物においてヤーンテラー転移を示さない初めての例となります。低温で乱れに強い一種の量子液体状態を形成していると考えられ、今後の物質・材料開発に新たな指針を与えると期待されます。

### 2. 発表内容：

自然は安定で最もエネルギーが低い状態を保とうとします。一方、温度が高くなるとエントロピーと呼ばれる乱雑さが状態を支配しようとしてきます。これが例えば固体が液体に、液体が気体に変化して、自然が魅惑的な様相を示す原動力の一つとなっています。逆に、温度が低くなると、比較的自由に動き回っていた原子や分子が、エネルギーを下げるために自発的にその対称性を破る固体となります。この対称性の破れは、氷が水より軽くなって浮いてしまうといった不思議な現象を示します。しかし、量子力学的なエネルギーを下げることで、低温でも液体状態を保つ場合があり、量子液体として知られています。たとえば、超流動を示すヘリウム、電子の示す超伝導状態などです。この量子状態は基礎的に重要な研究対象であるだけでなく、乱れに対して強いために応用研究の対象として注目されてきました。

一方、最近の磁性体(注1)の研究において、磁性を司るスピンや軌道を特殊な配置に並べた場合、低温まで対称性の破れが生じずにいつまでも液体の状態が保存されるという奇妙な性質が、新たな量子液体(注2)として世界中で注目されて研究されています。しかし、このようなスピンや軌道の量子液体状態は不安定であることが知られており、磁性体の構造の乱れや変化等により凍結すると考えられてきました。

今回我々は銅酸化物の研究から、銅原子の持つ電子の軌道とスピンの協力現象を制御することで、固体中で乱れに強い一種の量子液体状態を実現できることを突き止めました。この成果は東京大学物性研究所、名古屋大学、大阪大学極限量子科学研究センター、カリフォルニア州立大学、日本原子力機構、琉球大学、バンデューン工科大学、米国国立標準技術研究所、メリーランド州立大学、ジョンズ・ホプキンス大学の共同研究によるもので、米国科学誌『サイエンス』に5月4日に掲載されました。

固体中の陽イオンはその電子エネルギーを下げるために、周囲の陰イオンの配置の対称性を自発的に破る性質を持ちます。これらはヤーンテラーイオンと呼ばれます。銅イオンはその典型例であり、銅酸化物ではこの歪が巨視的に現れるヤーンテラー相転移を示すと考えられてきました。今回われわれが着目した物質 ( $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ 、図1) は、協力的なヤーンテラー相転移を低温まで起こさない初めての例であるばかりでなく、さらにスピンの極低温まで動的な液体状態を示すことを明らかにしました。これはスピンと軌道が協力して、局所的に量子力学的な一種の共鳴状態を形成したためであると考えられます(図2)。

このような乱れに強い量子液体状態を示す物質の発見は、量子コンピュータなど量子情報の制御の基盤形成に必要な物質開発に一つの指針を与えると期待されます。

### 発表内容 (詳細) :

今回、発見した乱れに強い量子状態を示す物質は  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  という物質であり、価数が二価の銅(Cu)イオンと五価のアンチモン (Sb) のペアのつくる電気双極子からなります。この物質は 1970 年代からこれまで電気双極子が三角格子を組む強誘電体と考えられてきました。しかし、今回我々が新たに行った大型施設 SPring-8 を用いた放射光実験により、この系の本質は三角格子のフラストレーション (注3) であり、電気双極子が自発的に短距離秩序をつくることで、 $\text{CuO}_6$  八面体の蜂の巣構造が本質的に乱れを伴って安定化していることが分かりました (図1)。

通常、軌道の自由度を持つ陽イオンはその周りの陰イオン (配位子) の配置の対称性を下げることで、ひとつの軌道の持つ静電エネルギーを下げるべく軌道秩序を示します。この現象はヤーンテラー転移と呼ばれ、高温超伝導体等で知られる銅酸化物はその典型例であり、これまで銅酸化物は必ずヤーンテラー転移を起こすことが知られていました。

今回、東大物性研・中辻准教授、名古屋大学・澤教授、阪大極限センター・萩原教授、日本原子力研究開発機構・髭本研究主幹、ジョンスホプキンス大学・プロホルム教授らは、 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  の構造・磁性について、東京大学物性研究所において作成された純良試料を用いて、基礎物性実験 (東京大学物性研究所)、SPring-8 を用いた放射光実験 (名古屋大学 澤教授)、電子スピン共鳴実験 (大阪大学極限センター)、ミュオンスピン共鳴実験 (注4)

(日本原子力研究開発機構) により多角的に調べることで、この物質は低温まで磁気秩序も、また、巨視的なヤーンテラー転移も示さないことを発見しました。また、米国国立標準技術研究所で行った中性子散乱実験 (東京大学物性研究所日米協力) から、短距離の蜂の巣格子を作る銅イオンの持つ  $S=1/2$  のスピンは隣の銅イオンのスピンと局所的な共鳴状態であるダイマー状態を作ることがわかりました(図3)。一方で、米国で行ったエックス線吸収微細構造実験 (米国カリフォルニア州立大学) の測定から、短い時間スケールでかつ局所的にはすべての銅イオンサイトにおいて、ヤーンテラーの歪を起こしていることがわかっています。これらのことから、局所的なスピンドイマーのペアをつくるように蜂の巣のリング状に軌道が秩序している可能性と、スピンと軌道がともにダイナミックな状態を形成し、量子力学的な共鳴状態を形成している可能性が明らかになってきました(図2)。

銅酸化物においてこのような巨視的にヤーンテラーの存在しない状態が実現していることは大変驚きであり、その状態がスピン液体という新しい量子力学的状態を安定化している可能性があります。さらに、このような新しい量子液体状態は、銅とアンチモンのつくる電気双極子の相互作用により蜂の巣格子状に銅イオンが自己組織化したことによります。この電気双極子の配列を制御することで、この量子物性の制御が可能であることを示しており、今後の材料開発に重要な指針を与えることが期待されます。

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金(No. 20340089, 21684019)、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」(No. 19052003) 同様に、特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」(No. 19051010)、グローバル COE プログラム「未来を拓く物理科学結集教育研究拠点」及び「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出拠点」、東レ科学技術研究助成、中性子日米協力の研究助成を受けて行われました。

### 3. 発表雑誌：

雑誌名：米国科学誌「Science」(2012年5月4日号 Vol. 336 no. 6081 pp. 559-563, DOI: 10.1126/science.121215, <http://www.sciencemag.org/content/336/6081/559.abstract>)

論文タイトル：“Spin-orbital short range order on a honeycomb based lattice” 蜂の巣を基調とした格子におけるスピン-軌道短距離秩序

著者：S. Nakatsuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green, C. Broholm

### 4. 問い合わせ先：

東京大学物性研究所 准教授 中辻 知

TEL：04-7136-3240 FAX：04-7136-3241

E-mail：satoru@issp.u-tokyo.ac.jp

HP：<http://satoru.issp.u-tokyo.ac.jp/>

名古屋大学 工学研究科 応用物理 教授 澤 博

TEL：052-789-4453

E-mail：hiroshi.sawa@cc.nagoya-u.ac.jp

HP：<http://www.mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp/>

大阪大学 極限量子科学研究センター 教授 萩原政幸

TEL：06-6850-6685 FAX: 06-6845-6612

E-mail:hagiwara@cqst.osaka-u.ac.jp

HP：[http://www.mag.cqst.osaka-u.ac.jp/index\\_j.html](http://www.mag.cqst.osaka-u.ac.jp/index_j.html)

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究主幹 髙本 亘

TEL：029-284-3873 FAX：029-282-5939

E-mail: [higemoto.wataru@jaea.go.jp](mailto:higemoto.wataru@jaea.go.jp)

HP : <http://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/kambe-gr/index.html>

## 5. 用語解説 :

### (注1) 磁性体・磁気秩序・強磁性体

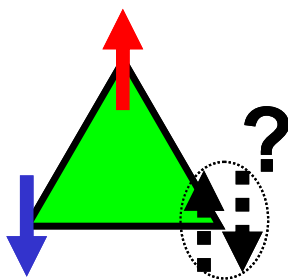
磁性体とは、内部に各電子の回転運動に起因した微小な磁石（スピン）を有する物質である。通常冷却すると、巨視的な数の電子スピンの何らかのパターンで整列する磁気秩序を示す。主として、磁石としての巨視的な磁化を示す鉄・コバルト・ニッケルなどの強磁性体、磁化が内部で打ち消されている反強磁性体、スピンの秩序化しない常磁性体などに分類される。

### (注2) スピン液体、量子スピン液体

磁性を担うイオンに束縛された各電子のスピンの向きが、時間的にも空間的にも一定の方向に留まらず、揺らいでいる状態をスピン液体と呼ばれている。特に量子揺らぎのためにスピンの固体にならず、絶対零度まで液体である場合、量子スピン液体と呼ばれる。

### (注3) 幾何学的フラストレーション

下図は正三角形の頂点上にある矢印が電子スピンを表す。矢印は上下の向きを取れるとして、隣り合うスピンは必ず反対向き（反強磁性的）にしかとれないとすると、どうしても配列が一つにさだまらず、スピンはフラストレーションを感じる。このように、三角形を基調とした構造を持つ磁性体は、その構造ゆえにすべてのスピン対に好まれる関係を完全には充足できない。このことを幾何学的フラストレーションと呼ぶ。



### (注4) ミュオンスピン共鳴実験

加速器によって得られる素粒子ミュオン ( $\mu$ ) を用いた磁気測定手法。ミュオンを試料に打ち込み、ミュオンの小さな磁石としての性質（スピン）を利用して超高感度で磁気秩序の有無を検出する。

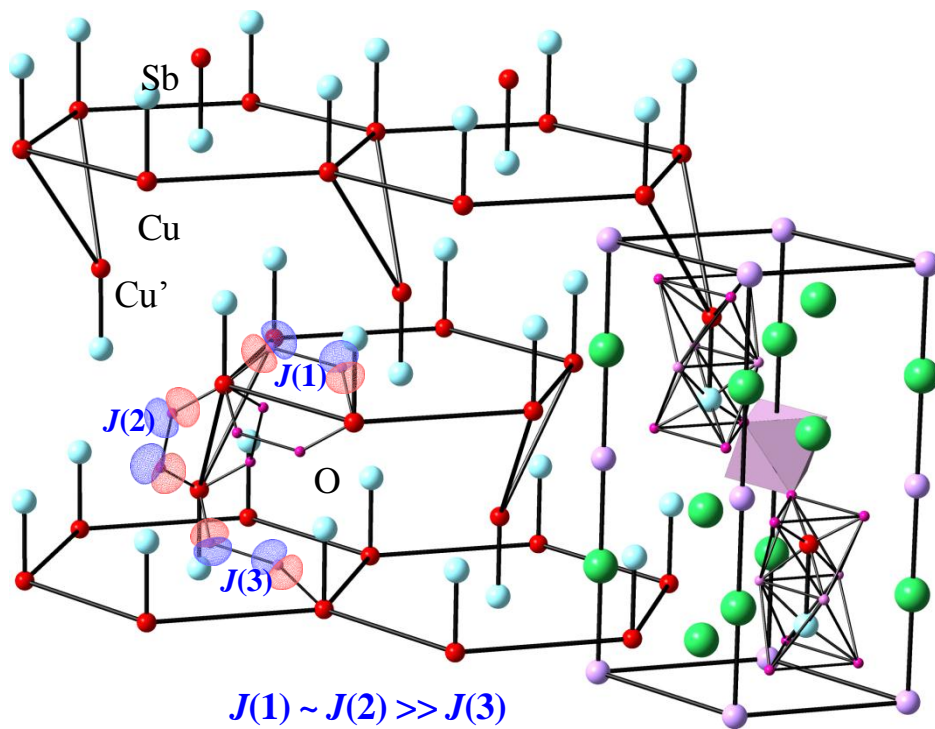


図1  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ の結晶構造 赤色の銅イオンが蜂の巣格子の短距離秩序を形成する。

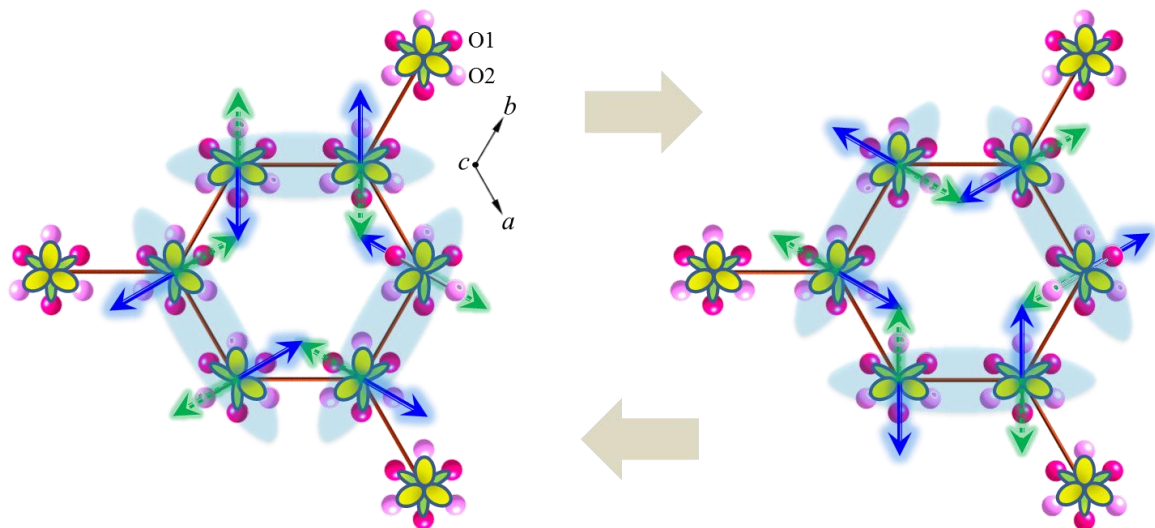
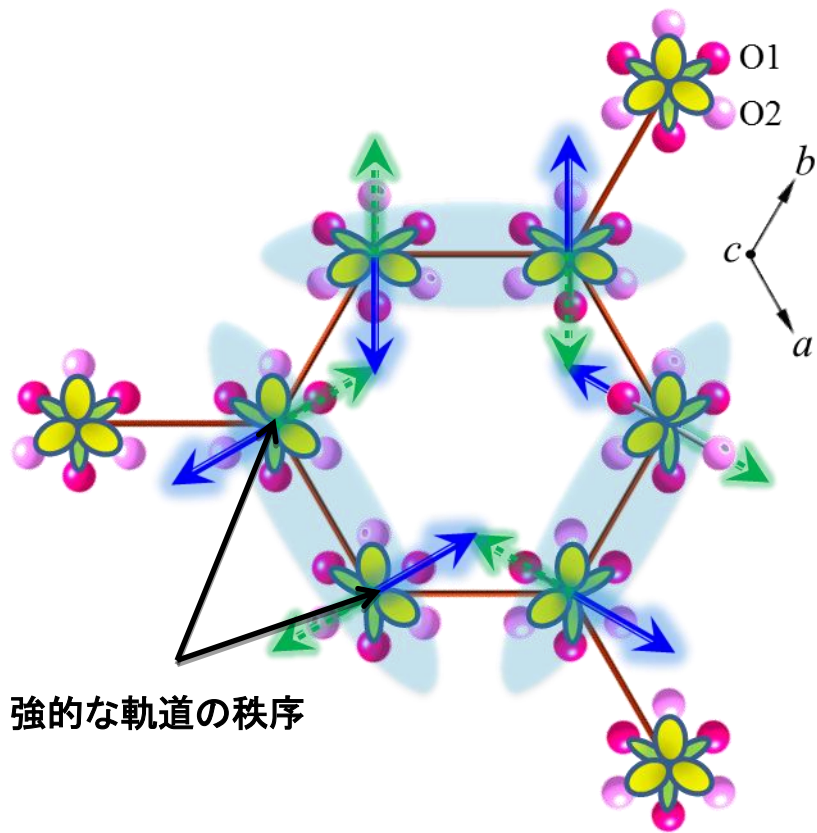


図2 スピンと軌道の協力現象が作る量子状態の可能性。次の二つが考えられる。上図： リング型の軌道秩序によるスピンの共鳴状態。下図： スピンと軌道の共鳴状態。ベンゼンのパイ電子の共鳴状態に類似。



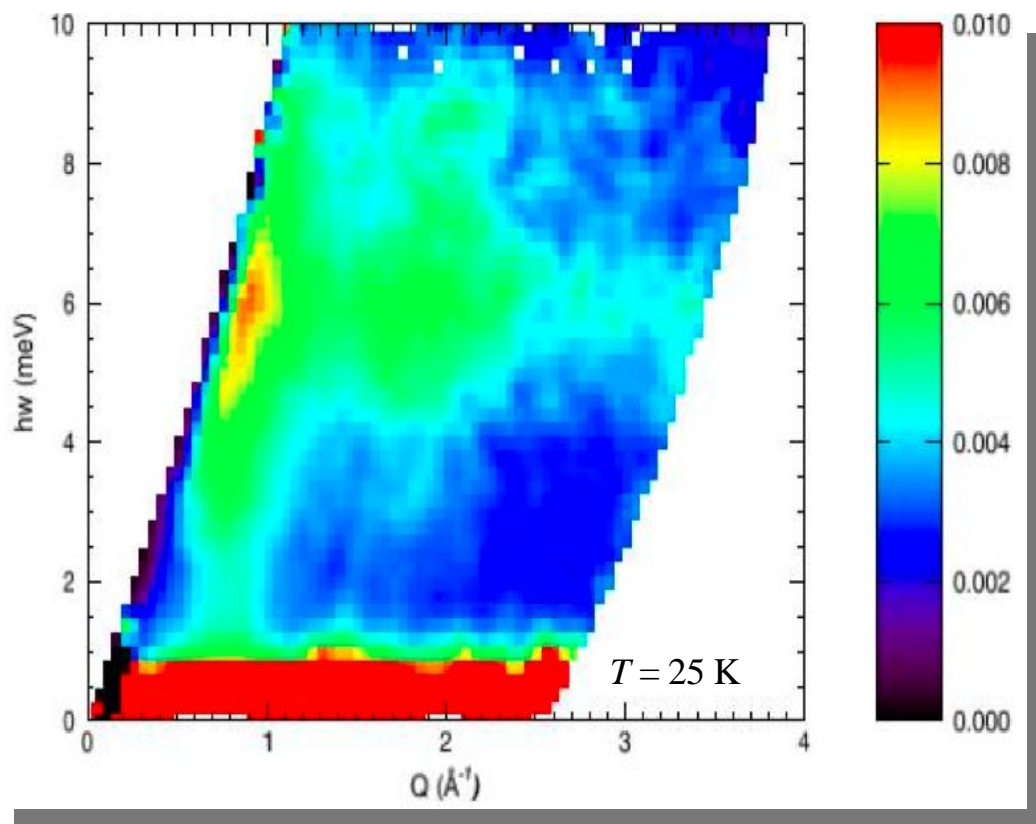


図3 中性子散乱によって明らかになったスピン液体状態のつくるエネルギーギャップ。縦軸はエネルギー、横軸は(逆)空間の波数に対応する。このエネルギーギャップの存在が、このスピン液体状態を安定なものにし、不純物等に対して強靱なものにしていると考えられる。