



名古屋大学  
NAGOYA UNIVERSITY



東京大学  
THE UNIVERSITY OF TOKYO



大阪大学  
OSAKA UNIVERSITY

## 極低温まで軌道自由度が凍結しない銅酸化物を実現 — 『量子スピン軌道液体』状態の実現に道を拓く—

### 【発表者】

片山 尚幸（名古屋大学大学院工学研究科 助教）

澤 博（名古屋大学大学院工学研究科 教授）

中辻 知（東京大学物性研究所 准教授）

萩原 政幸（大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 教授）

### 【概要】

名古屋大学大学院工学研究科（研究科長・新美 智秀）の片山 尚幸（かたやま なおき）助教、澤 博（さわ ひろし）教授、東京大学物性研究所（研究所長・瀧川 仁）の中辻 知准教授、大阪大学大学院理学研究科（研究科長・篠原 厚）附属先端強磁場科学研究センターの萩原 政幸教授らの研究グループは、華中科技大学、東北大学、ジョンズ・ホプキンス大学、岩手大学との共同研究により、ヤーン・テラー歪<sup>注1)</sup>を起こさない銅酸化物を実現しました。本研究成果は、2015年7月13日（米国東部時間午後3時）に、米国科学アカデミー紀要（Proceedings of the National Academy of Sciences）のオンライン版で公開されます。

電子の持つ多自由度（スピン・軌道・電荷）のうち、スピン自由度が最低温まで凍結しない『量子スピン液体』<sup>注2)</sup>状態の実現は凝縮系物理学における到達点の一つとされます。ペロブスカイト型構造<sup>注3)</sup>を有する銅酸化物において、スピン自由度に加えて軌道自由度も最低温まで凍結しない『量子スピン軌道液体』実現の可能性が指摘されていましたが、良質な試料の欠如から、極低温での軌道状態の観測は困難でした。

今回の研究では、ペロブスカイト型銅酸化物  $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  の大型結晶の育成法を確立し、大型放射光施設 SPring-8<sup>注4)</sup>での X 線回折実験や電子スピン共鳴 (ESR) など、種々の実験手法を多角的に併用した研究によって、軌道自由度凍結のサインであるヤーン・テラー歪が観測可能な極低温まで生じないことを明らかにしました。上記の成果は、超伝導やヘリウムの超流動と比類する『量子スピン軌道液体』という新しい量子液体状態の実現に道を拓くものです。そして、放射光 X 線回折法による構造解析から、ヤーン・テラー歪みを抑制する構造条件を明らかにすることに成功しました。この成果に基づいて、『量子スピン軌道液体』状態を実現する新たな物質のデザインが可能となり、量子コンピュータなど量子情報制御の基盤形成に必要な物質開発にも影響を与えると期待されます。

### 【ポイント】

- ・ペロブスカイト型銅酸化物  $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  において、エネルギー的に最も安定とされる軌道自由度凍結が生じないことを実験的に明らかにした。
- ・超伝導や超流動に比類する『量子スピン軌道液体』という新しい量子液体研究の実現に道を拓いた。

・『量子スピン軌道液体』状態を実現する新たな物質デザインの指針を与えるとともに、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影響を与えると期待される。

### 【背景】

1973年にP. W. Andersonによって電子の持つスピン自由度が最低温まで秩序化しない『量子スピン液体』の概念が提案されて以降、実際の物質例を求めた開発研究が日夜行われています。我々のグループでは、スピンに加えて軌道にも自由度があるペロブスカイト型銅酸化物  $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  において、スピンと軌道が絡み合った新しい量子液体状態『量子スピン軌道液体』状態が実現している可能性を見出し、2012年に論文報告を行いました (Science **336** (2012) 559.)。しかし、当時は純良な大型単結晶が得られておらず、低温での軌道状態を解明することが出来ていなかったため、『量子スピン軌道液体』の実現は可能性の一つに留まっていました。特に、軌道の液体状態は温度に換算して数千度のエネルギー利得を放棄していることになるため物議を醸していました。従って、『量子スピン軌道液体』の実在を証明し、新たな研究の一分野を確立するために、大型単結晶を利用した低温での軌道状態の観測実験が必要とされていました。

### 【研究の内容】

軌道自由度は格子系と結合しやすく、低温で軌道自由度が生き残っているか否かは軌道の秩序化に伴う格子の歪み(ヤーン・テラー歪み)の有無を実験的に観測することで判断できます。大型単結晶の育成法を確立し、得られた単結晶試料を用いて放射光 X 線回折法、電子スピン共鳴(ESR)、ラマン分光法、超音波測定法という種々の実験手法を併用した多角的な構造研究を行いました。結晶全体を見渡すマクロな視点、局所構造を詳しく調べるミクロな視点、それぞれの視点から構造の対称性を徹底的に調べ、極低温までヤーン・テラー歪みが生じていないことを明らかにしました。

### 【成果の意義】

極低温まで軌道自由度が凍結しないことが明らかになり、『量子スピン軌道液体』状態の実現を疑問視するすべての可能性が取り払われ、本成果をもって、『量子スピン軌道液体』研究の舞台が整いました。本研究の成果を基盤として、単結晶を利用した物性研究が進行し、スピン自由度と絡み合った軌道のダイナミクスなど、この新しい量子液体状態を特徴づける様々な物理現象が見出されていくと期待されます。

## 【用語説明】

### 注 1) ヤーン・テラー歪

固体中の陽イオンが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り低対称化する現象のこと。本研究で扱った銅(II)イオンはヤーン・テラー歪みを引き起こす性質を持つヤーン・テラーイオンの典型例として知られている。

### 注 2) 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、揺らいでいる状態が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向きが固体にならず、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) ペロブスカイト型構造

一般式  $ABO_3$  で表される元素組成を持つ、金属酸化物の代表的な結晶構造。本研究で扱った  $6\#Ba_3CuSb_2O_9$  は上記組成式にならって  $Ba(Cu_{1/3}Sb_{2/3})O_3$  と書き改めることが出来る。 $6\#Ba_3CuSb_2O_9$  は  $CuO_6$  八面体と  $SbO_6$  八面体が面共有で連結された  $CuSbO_9$  ユニットと、孤立した  $SbO_6$  八面体が頂点共有でネットワーク構造を形成した六方晶複合ペロブスカイトに分類される。

### 注 4) 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高エネルギーの放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転管理と利用者支援などは高輝度光化学研究センター (JASRI) が行っている。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

## 【論文名】

“Absence of Jahn-Teller transition in the hexagonal  $Ba_3CuSb_2O_9$  single crystal”

※この成果は、米国科学アカデミー紀要 (Proceedings of the National Academy of Sciences) に掲載されます。(オンライン版は、7月13日(米国東部時間午後3時)に公表されます。)

**【問い合わせ先】**

(研究に関すること)

名古屋大学 大学院工学研究科 応用物理

片山 尚幸 (カタヤマ ナオユキ)

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

TEL : 052-789-4455 FAX : 052-789-2426

E-mail : katayama@mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp

名古屋大学 大学院工学研究科 応用物理

澤 博 (サワ ヒロシ)

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

TEL : 052-789-4453 FAX : 052-789-2426

E-mail : hiroshi.sawa@cc.nagoya-u.ac.jp

東京大学 物性研究所

中辻 知 (ナカツジ サトル)

〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

TEL : 04-7136-3240 FAX : 04-7136-3241

E-mail : satoru@issp.u-tokyo.ac.jp

大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター

萩原 政幸 (ハギワラ マサユキ)

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

TEL : 06-6850-6685 FAX : 06-6845-6612

E-mail : hagiwara@ahmf.sci.osaka-u.ac.jp

(SPring-8に関すること)

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 普及啓発課

TEL : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2786

E-mail : kouhou@spring8.or.jp

図表

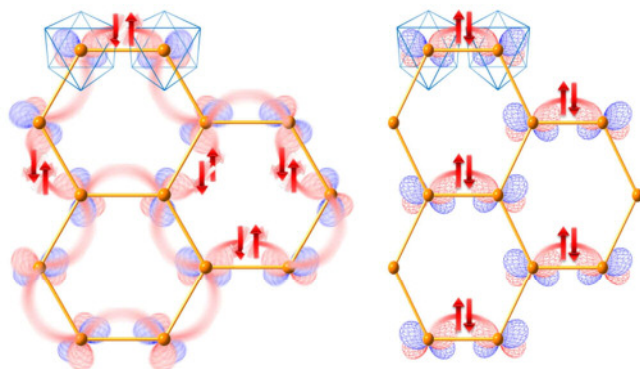


図1 (左) スピン軌道液体状態 (右) スピン軌道秩序状態 の概念図。

今回のペロブスカイト型銅酸化物においては、銅(II)イオンで形成された蜂の巣格子を舞台に、スピンと軌道が結合した短距離秩序状態が、短い時間スケールで生成と消滅を繰り返している。ある一瞬における短距離秩序状態を切り取ると、左図のような状態が実現していると予想される。また、本研究で明らかにしたヤーン・テラー歪みを抑制する構造条件を破ることで、スピンと軌道が恒常的な格子歪みを伴って秩序化する結晶を実現することも可能となる。このような結晶では、右図のような状態が実現していると予想される。

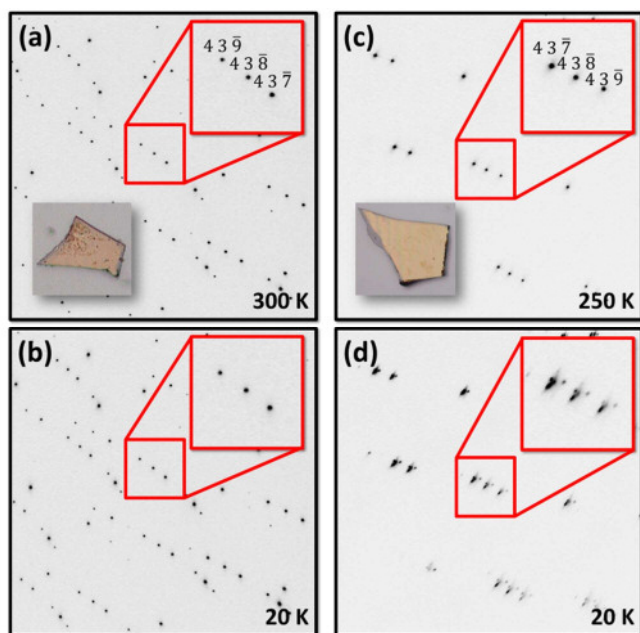


図2 (a) (b)はスピン軌道液体状態を実現する結晶、(c) (d)はスピン軌道秩序状態を示す結晶の単結晶 X 線回折像。(a) (b)では低温に下げても回折パターンに変化はなく、軌道自由度の凍結を示唆するヤーン・テラー歪みが生じていないことを明確に示している。一方、(c) (d)では低温の(d)で回折パターンが多重に分裂しており、スピンと軌道の秩序化に伴うヤーン・テラー歪みの存在を示している。