

反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性

新しい物性・機能開発のための組成・構造・かたちの制御

高野幹夫 京都大学化学研究所 教授

我々は、低次元格子を舞台とする新奇な電子物性(エキゾチックな磁性や超伝導など)を見出すことを目的として、一次元系、梯子系、二次元系、さらに発展的には三次元幾何学的フラストレーション系と見なされる遷移金属酸化物の開発と物性測定を行った。得られた固体化学的・固体物理的成果は多岐にわたり、派生的な素晴らしいものも数多くある。以下にその限られた数例を挙げる。

1：試料作製法に関する進展

物性とそれに基づく機能は、その物質の組成と構造及び「かたち(大小、扁平か丸いか、単相か複合化されたものかなど)」で決まる。これら三要素を制御する手段として、主に高圧合成法と薄膜作製法を用いた。

1 1 高圧合成法の進展：単結晶作製

Spring-8 の高輝度放射光を用いて高温高圧下の構造変化と融解を直接観察し、それに基づいて単結晶試料を得る手法を確立した。これまでに数種類の興味深い酸化物の結晶を得たが、中でもオキシクロライド超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は、高温超伝導機構に迫る情報を提供してきた角度分解光電子分光の測定に最適の新しい試料として注目されている。

1 2 薄膜作製と微細加工

パルスレーザー蒸着法による薄膜作製と電子ビーム及びイオンビームリソグラフィ法を用いる微細加工を行った。他の作製法では実現できない組成をもつ梯子型酸化物や酸素ホールが物性を強く支配する点で珍しい Fe^{4+} -酸化物の単結晶薄膜の作製に成功した。

2：物性測定法に関する進展

2 1 超高分解能光電子分光装置

電子構造の直接的な観察のため、世界最高水準の 5meV 以下の分解能をもつ超高分解能光電子分光装置を建設した。

2 2 高圧 NMR 装置

材料組成と構造に工夫を加えたピストンシリンダー型セルを開発し、3GPa を超える圧力下での強磁場、超低温(100mK)での NMR 測定を行えるようにした。

2 3 微小試料用比熱測定装置

50 μg の微小試料であっても精度良く(分解能： 10^{-12} J/K)比熱を測定するために、特別に加工した微小厚膜抵抗素子を用いた全自動装置を開発した。測定温度範囲は 1.4 - 30 K、測定磁場範囲は 0 - 12 T である。

2 4 熱電特性評価装置

新しい熱電材料を探索するために、 $1\text{mm} \times 0.1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ の微小試料であってもゼーベック係数、電気抵抗率及び熱伝導率を同時に測定できる装置を開発した。測定温度範囲は $1.4 - 300\text{ K}$ である。

2 5 超音波音速・吸収測定装置

超伝導体の準粒子励起状態を調べるために、世界最高の音速相対分解能(8桁)をもつ超音波装置を開発した。測定温度範囲は $1.4 - 300\text{ K}$ 、最高磁場は 12 T 、測定可能周波数は $10 - 250\text{ MHz}$ である。

2 6 パルス高電場付加装置

ストライプ状態にある銅酸化物を電場により超伝導化する可能性を探るために、 800V の電圧を $100\ \mu\text{s}$ 幅のパルス状に付加する装置を開発した。

3 : 物質・物性

我々の研究の出発点は、一次元系から二次元系に移る過程をみせてくれる新しい格子、すなわち梯子格子にあった。先ずこれに関する成果を挙げる。

3 1 梯子系：スピンと電荷の自由度が織り成す多彩な電子状態

1. 一重項スピン液体状態から反強磁性秩序へ： SrCu_2O_3 の不純物効果

2本脚スピン梯子酸化物 SrCu_2O_3 の Cu^{2+} を僅か 1% 程度非磁性の Zn^{2+} で置換すると、基底状態が約 400K の大きなスピニングャップをもつ一重項スピン液体状態から反強磁性秩序状態に激変することが分かった。そこでは、不純物に隣接するスピンのみではなく全ての銅イオンに小さな磁気モーメント ($0.02\ \mu_B$ 程度、脚の方向に沿って指数関数的に大きさが変化する) が生じていること、スピニングャップ自体は大きさを変えずに生き残っていることが分かった。不純物を添加することによって顕現するスピン分極が、量子コヒーレンス効果よって容易に空間伝搬するためである。

2. 梯子格子の力学： SrCu_2O_3 の圧力誘起構造相転移

SrCu_2O_3 の梯子格子が、 3.5GPa の圧力を境に、横木方向で屈伸することを見いだした。隣接する2本脚梯子が 90° 結合により結ばれて出来上がった2次元格子の、興味深い力学的性質の発見である。

3. 超伝導とスピニングャップ： $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

スピニングャップと電気伝導度との相互関連を、ホール濃度と圧力の関数として調べた。スピニングャップの発生がホール対を梯子内に閉じ込める効果を発揮すること、加圧によって銅イオンから酸素イオンにホールが移り、その結果として電気抵抗の異方性が減少する、すなわち擬一次元から擬二次元へのクロスオーバーの起こることが分かった。

4. 薄膜法による組成の拡張： $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と $\text{Sr}_6\text{La}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

バルク試料としては得られない $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と $\text{Sr}_6\text{La}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ を薄膜単結晶として作製した。詳しい物性は測定中である。

3 2 二次元系：銅酸化物高温超伝導体

梯子格子への興味は、元を正せば、銅酸化物高温超伝導体の機構解明にある。その高温超伝導体自身に関する我々の研究の概略を記す。

1. 擬ギャップと超伝導ギャップ：Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ / Nd_{2-x}Ce_xCuO₄

光電子分光の測定から、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ のフェルミ準位上に、超伝導転移点より高い温度で既に擬ギャップが開いていることを明らかにした。温度の低下とともに(π, 0)点から開き始め、やがて超伝導ギャップと連続的に繋がる「小さな擬ギャップ」と、さらにその上の温度でも開いている「大きな擬ギャップ」がある。また、電子ドーピング系 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ の超伝導ギャップの直接観測に成功し、それが dx²-y² 的対称性をもつことを見出した。

2. スピン励起：La_{2-x}Sr_xCuO₄

La_{2-x}Sr_xCuO₄ 単結晶のスピンの励起を調べ、超伝導ギャップ励起が運動量にほとんど依存しない事をはじめて明らかにした。また、超伝導体に磁場を加えることにより反強磁性秩序化の傾向が増大する事が明らかになりつつある。

3. より明解な機構解明に向けて：Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂

オキシクロライド超伝導体 Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂ は、絶縁体から最適キャリア濃度に至る広い組成範囲の試料が得られる、劈開性に富むので清浄な表面が得られる、正方対称性が保たれる、ストライプ秩序がないなどの特徴により、光電子分光や STM を用いた超伝導機構に迫る研究に最適である。最近、絶縁体のバンドからフェルミ面が発達して行く様子が明らかにされた。

4. 臨界電流密度の大幅な向上：Bi2212 相の高濃度鉛置換

ビスマスの 30% 程度を鉛で置換した単結晶を作製したところ、比較的高い温度領域 (30K 以上) での臨界電流密度が大幅に改善されることを見出した。また、鉛濃度が数百 Å の周期で変化することを見出した。

4. その他の超伝導体

4 1 T_c=40K の新物質：MgB₂

MgB₂ が、転移温度 40K の超伝導体であることを発見した。その構造は、層状六方晶構造である。試料作製が容易であるので、今後の応用が期待される。

4 2 硼素炭化物のギャップレス S 波超伝導

硼素炭化物超伝導体 YNi₂B₂C の比熱の温度依存性、磁場依存性から超伝導ギャップが大きな異方性をもつことを示した。さらに非磁性不純物の効果によって、フェルミ面全体に等方的なギャップが開くことを示し、硼素炭化物がギャップレス S 波超伝導という極めて希な状態にあることを指摘した。

5. 量子スピン液体の物性制御：一次元反強磁性体から幾何学的フラストレーション系まで

5 1 一次元系におけるスピンと電荷の分離：SrCuO₂ / Sr₂CuO₃

一次元 S=1/2 反強磁性鎖を含む SrCuO₂ および Sr₂CuO₃ の光電子分光測定により、理論的な予測のあったスピンと電荷の分離を初めて直接観測することに成功した。

5 2 ドープされた一次元反強磁性鎖：YBa₂Cu₄O₈ / Y_{1-x}Ca_xBa₂NiO₅

YBa₂Cu₄O₈ について、磁場印加によって劇的な鎖内への電荷の閉じ込めが起こることを見出し、電荷ドーピングされた一次元反強磁性体に期待される朝永ラッティン

ジャー液体実現の可能性を指摘した。また、 $Y_{1-x}Ca_xBa_2NiO_5$ ではハルデン状態と呼ばれる $S=1$ 次元量子スピン液体にキャリアを導入した状態が実現されていることに気づき、電荷と反強磁性スピンの相互作用という基本的な問題を実験的に研究した。

5 3 三次元幾何学的フラストレーション系： LiV_2O_4

スピネル型酸化物 LiV_2O_4 において、重い電子（ヘビーフェルミオン）状態が実現していることを見出した。この 3d 遷移金属化合物では初めての電子状態は、幾何学的フラストレーションによる反強磁性スピン液体性によるものと考えられる。また、混合原子価化合物における「電荷フラストレーション」の概念を提唱した。

5 4 スピン・軌道複合量子液体？：二次元三角格子物質 $LiNiO_2$

α - $NaFeO_2$ 型構造をもつ $LiNiO_2$ では、 Ni^{3+} イオン ($S=1/2$ 、二重の軌道縮退) が二次元三角格子を組み、そこでの磁気的な相互作用は強磁性的である。最も考えやすい基底状態は、強磁性三角格子が積層方向に沿って反強磁性的に結合されるというものであるが、実際には極低温に至っても明確な磁気秩序が起らない。スピンと軌道の自由度が絡み合った新しい量子液体状態の実現が示唆された。

6. 磁性薄膜

新しい磁性体と新しい磁気機能の開発を目指した。

6 1 鉄酸化物・マンガ酸化物

珍しい Fe^{4+} を含むペロブスカイト型酸化物の物性は、組成と構造の歪みに敏感な酸素ホールのダイナミクスに支配されて様々に変化し、中には 340K の比較的高いキュリー温度と大きい自発磁化をもつ強磁性金属状態も含まれる。歴史上初めてこれらの単結晶薄膜の作製に成功した。巨大磁気抵抗で知られるマンガ酸化物の細線やドットを作製し、サイズと形状による物性の変化を調べている。

6 2 金属磁性体

磁性金属の磁気構造を、界面効果やサイズ効果を利用して制御することを試みた。連続的に磁化方向が変化する磁気構造をもつ交換スプリング多層膜において、巨大磁気抵抗効果を見出した。また、パーマロイ細線中の磁区形成や磁壁の動きを巨大磁気抵抗効果を用いて観察することに成功した。その円盤状ドットについては、同心円状に還流した磁気構造の中心に「吹き出し磁化」の存在することを発見した。熱揺らぎによる磁気記録密度の限界の研究を視野に入れ、放射光メスバウアー分光法を用いたドットの磁气的揺らぎの測定を行った。