

## 低次元異常金属の開発

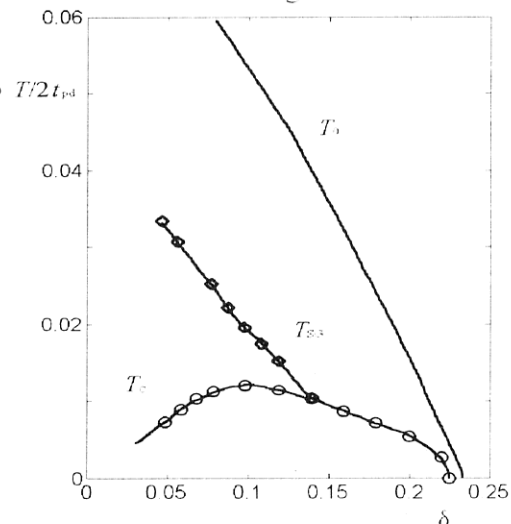
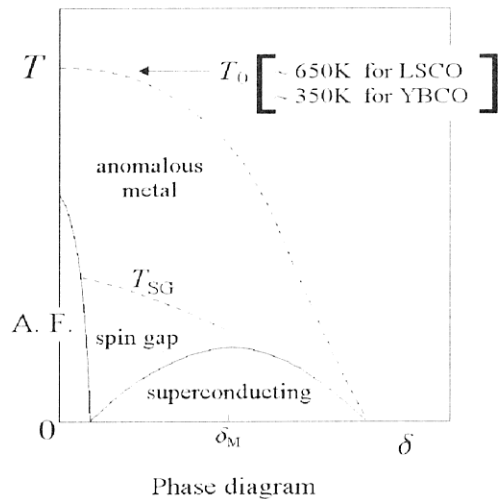
—高温超伝導機構研究と物性開発—

研究代表者 佐藤 正俊 名古屋大大学院理学研究科 教授

銅酸化物高温超伝導体系や類似の多元遷移金属化合物系に対する物質探索と物性研究を進めてきた。この研究のポイントは (i) 銅酸化物の異常物性と超伝導の起源を、強相関電子系の特徴を捉えて正しく理解することと、(ii) そこで得た知識を新しい物質（異常金属）を探索する際に有効に生かしていくことである。

“低次元異常金属”探索にあたっては、まず、銅酸化物系のもつ特徴のうち (a) 低次元性のために電荷や磁気のゆらぎが大きいことと、(b) モット絶縁体から誘起された磁氣的に活性な金属であること、の条件を満たす系を対象とした。また、銅酸化物の特徴を最も直接的に示す擬ギャップ現象に関連して、スピンギャップをもつ低次元スピン系という条件だけを課した探索も行い、物性現象の開拓と高温超伝導発現の謎とに迫ることにした。こうして銅酸化物の物理研究と並行し非銅系の多くの物質が合成された。物性の研究には輸送特性、熱特性、磁気特性等の巨視的物性測定とともに中性子散乱、核磁気共鳴 (NMR)、STM/STS、2-マグノンラマン散乱等の微視的手法による測定とを用いた。また理論的には主として d-p モデルを用いた計算を行い、実験的理解を支持する新たな基盤をつくり出した。本講演ではそれらの成果をかいつまんで報告したい。

図1(a)はいくつかの実験事実に基づいて我々が提案した相図である ( $\delta$  はモット絶縁相にドーピングされた正孔濃度)。 $T_0$ 、 $T_{SG}$ 、 $T_c$  はそれぞれ帯磁率が最大となる温度、NMR縦緩和率  $1/T_1$  に関連した量  $1/T_1 T$  が最大となる温度および超伝導転移温度である。温度の降下の際、反強磁性相関連の強くなる  $T_0$  付近から超伝導電子対と同じ対称性をもつ電子対が形成されはじめ、結果としてスピン擬ギャップをもった異常金属相が姿を現わし、 $T_{SG}$  付近



(上) 図1(a): 銅酸化物の異常相をあらわす相図。A.F.は反強磁性相を示す。 $T$ は温度。

(下) 図1(b): d-pモデルの1/N展開理論で求めた銅酸化物の相図 (実験とのよい対応を示す)。

ではそのsinglet対相関が反強磁性相関を凌駕する。さらに温度を下げるとこのsinglet対相関が $T=T_c$ で超伝導秩序へと成長する。ここでは銅酸化物の電子系の磁氣的相互作用が常に主役をつとめているが、この描像を得るためには、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y123)系高温超伝導体の磁気励起スペクトルや $B_{2u}$ 対称フォノンモードの中性子非弾性散乱による観測結果のほか、低次元スピギャップ系の $\text{CaV}_4\text{O}_9$ や $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  (これらは本研究で発見された)が示す動的磁性のNMRや中性子散乱による研究成果、さらには、後述するような事情のために低次元性を持たなくても、磁氣的に活性な金属相が得られるパイロクロア化合物 $\text{R}_{2-x}\text{B}_u\text{Ru}_2\text{O}_7$ や $\text{R}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Sm}$ 等)の異常物性研究結果も大きく役立った。(図2には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 内 $B_{2u}$ フォノンのエネルギーと巾がギャップ形成によって影響を受ける様子を温度の関数として示す。)

$T_0$ を異常物性の特徴的温度として初めて認識したのは、Hall係数の高温からの強い温度変化の様子を見たときであったが、そのHall係数の振舞自体未解明の謎として残っていた。しかし、他グループで進められたスピンゆらぎを考慮した理論(バンド理論に立脚)でそれがよく説明され、バンド描像に立つ理論が少なくとも $\delta > \delta_{c1}$  (オーバードープ域、 $\delta_{c1}$ は $T_c$ の最大となる $\delta$ )で少なからぬ信憑性をもっていることがわかった。さらに、本研究グループにおいて進められたd-pモデルを用いた1/N展開理論(やはりバンド描像に立脚)は図1(b)に示されたような相図を描くことに成功した。これは図1(a)の相図を、基本的には、上記の描像と同様のものでも再現出来たことを示す。

このような研究から反強磁性相関と擬ギャップ形成とが銅酸化物の高温超伝導を含めた異常物性の出現に最も本質的であることがわかってきたが、 $\delta < \delta_{c1}$ の領域(アンダードープ領域)ではいわゆる“ストライプ”秩序と呼ばれる電荷秩序(もしくはそのゆらぎ)の効果が顕著に現れる場合があり、高温超伝導発現に対して果すその役割についての議論も盛んである。“ストライプ”秩序は特にLa214系で顕著に現れるが、比熱等の測定からは高温でのsinglet対形成や超伝導転移温度 $T_c$ が抑制されることばかりが知られ、少なくとも高温超伝導出現への積極的役割はどの $\delta$ 領域でも見られない。

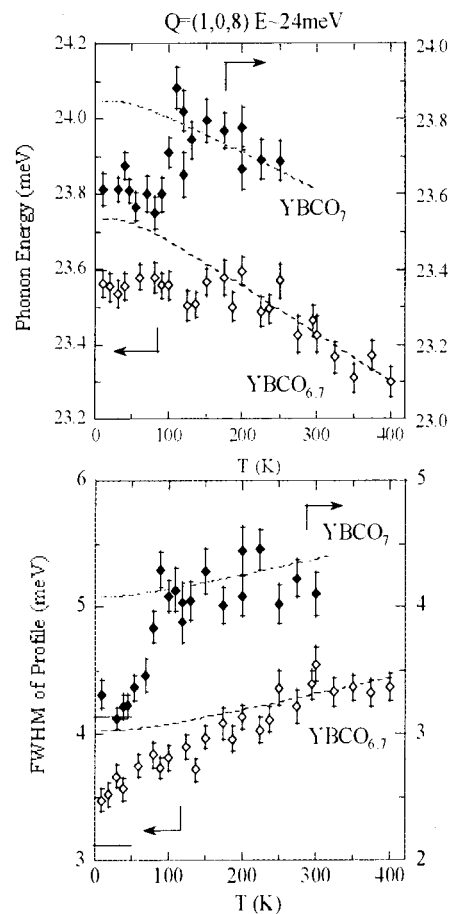


図2:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の $B_{2u}$ フォノンのエネルギーとプロファイル巾の温度変化。

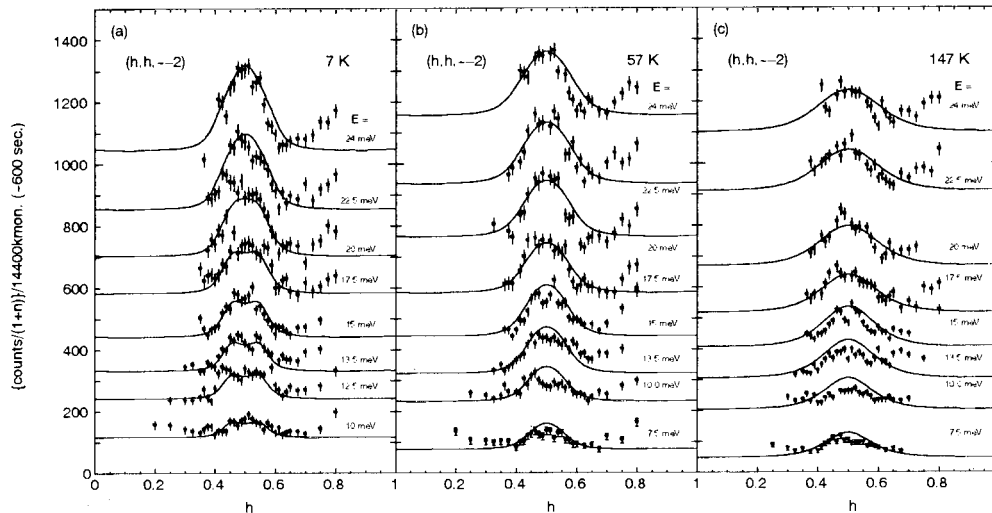


図3：YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> ( $y \sim 6.5$ ) の磁気励起スペクトル  $\chi''(q, \omega)$ 。 $\omega$  を  $E$  に固定し  $q$  を  $(h, h, -2)$  に沿ってスキャンして得られた。 $E$  の異なるデータは見やすくするため縦軸をずらしてプロットしてある。実線はモデル計算結果。

Y123系やBi2212系、さらには  $T^*$  系の超伝導体に対して我々が得た  $T_c - \delta$  曲線および、輸送特性やNMR測定の結果等は“ストライプ”秩序（もしくはそのゆらぎ）の、超伝導を含めた低温・低エネルギー物性への効果の存在自体に否定的である。またどの  $\delta$  の領域でも“ストライプ”形成が超伝導を出現させる積極的メカニズムとなっていると考えることにも否定的データが多く“ストライプ”はアンダードープ域で一部の系の超伝導研究を困難にするだけの“悪役”という観を持つ。Y123系の磁気励起スペクトル  $\chi''(q, \omega)$  の一見La214系のものと似た incommensurate 構造が“ストライプ”秩序（もしくはそのゆらぎ）が存在する証拠のようによく議論されているが、じつは incommensurate 構造だけでなく、 $\omega$  を変化させたとき  $\chi''(q, \omega)$  に現れる顕著な特徴である incommensurate-commensurate (resonance peak) - incommensurate の変化をも含めた全体的振舞を、“ストライプ”とは直接関係のない、effective バンドを用いた計算で自然に説明できることが、中性子散乱実験の結果とモデル計算との比較によって示される（図3）。この結果は、YBCO系の  $\chi''(q, \omega)$  の理解に、かなり大きなエネルギー域まで“ストライプ”の導入が必要ないことを示す。このようにわれわれの一連の実験は、“ストライプ”がむしろLa214系にのみ存在するものあることを示しているように見える。この研究の際、じつは準粒子（スピン-重項対を組んでいない電子）の持つエネルギーの拡がりや考慮することが大変重要であることがわかったが、これはRVBの描像とフェルミ液体的描像との間で白熱した議論のあったこの電子系の本質を理解するための大きな情報である。また、擬ギャップと超伝導ギャップの関係を理解する上でも重要な役割をもったことを付け加えておく。

新物質探索によって得られた系の研究は銅酸化物の物理の理解に資するものも多かったし、また、それとは独立な興味を引くものもあったが、ここでは、最近とくに力を注いでいるパイロクロア型化合物やスピネル型化合物の話題を中心に紹介する。これらの化合物は3次元的構造を有するが、磁性を担うイオンが正四面体

の頂点に位置という幾何学的特徴のためにひとつの磁気構造に整列できなくなることがある。この事情をgeometrical frustrationと呼ぶが、このために大きな磁気揺らぎとそれに由来する異常物性を期待して取り上げたのが、これまでに行った多くの研究の発端であった。

図4に強磁性金属Nd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の単結晶について測定されたホール抵抗 $\rho_H$ を示す。奇妙な振舞が見られるが、これは少なくとも通常の強磁性体に対する式 $\rho_H=R_0H+4\pi R_sM$  ( $H$ は印加磁場、 $M$ は強磁性磁化、 $R_0$ 、 $R_s$ はそれぞれ、正常および異常ホール係数)では表せそうになく、スピнкаイラリティー $\kappa$ の秩序をもつ特異な磁気構造に原因があるのではないかとこの提案を呼んだ(スピンのカイラリティー $\kappa$ は3個のスピン $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ に対して局所的に $\kappa=S_1 \cdot (S_2 \times S_3)$ で定義されるものである)。事実、この系の磁気構造がこの種の秩序を伴ったものであることが中性子回折実験で判明したが、事情はそれほど単純ではなく、 $\rho_H=R_0H+4\pi R_sM_{Mo}+4\pi R'_sM_{Nd}$ という、MoとNdの各々の系が持つordered moment,  $M_{Mo}$ と $M_{Nd}$ の2つを考慮した現象論的な式で、結果を記述するほうが(詳述はしないが)より自然である。これは必ずしも、カイラリティー $\kappa$ の秩序のみを考慮したものとは両立しない。

スピнкаイラリティー $\kappa$ の秩序が異常ホール抵抗の特異な振舞を誘起するかどうかに対する答えは上記のNd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の結果からは得られない。そのため、少なくともcollinearでない(non-trivialな)磁気構造を持つ系の探索を行い、それらの系の異常ホール効果をしらべてみた。その結果、これまでに、スピネル型化合物のCuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やCu<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、さらにはCr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>においてnon-trivialな磁気構造に移行した領域でホール抵抗 $\rho_H$ の異常が現れることがわかった。図5にはCr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>で見られた $\rho_H$ の振舞を示す。60 K以下の低温で磁気構造がnon-trivialなものになっているが、そこで $\rho_H=R_0H+4\pi R_sM$ からはずれている。これは、巨視的輸送特性にスピнкаイラリティー $\kappa$ が(もしくは少なくともnon-trivialな磁気構造が)関与している実験的証拠を与えた初の例となっているようにも見える。

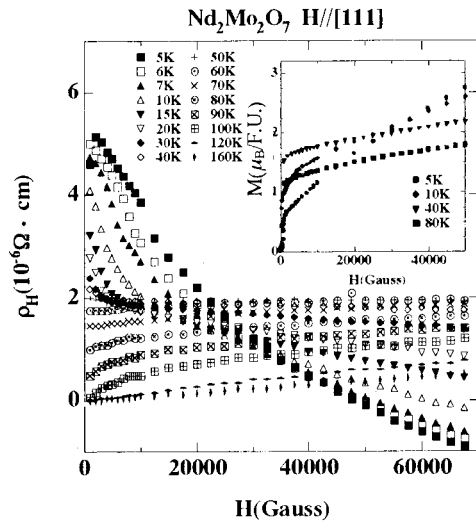


図4: Nd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のホール抵抗の磁場依存性。内挿図は時下の磁場依存性を示す。

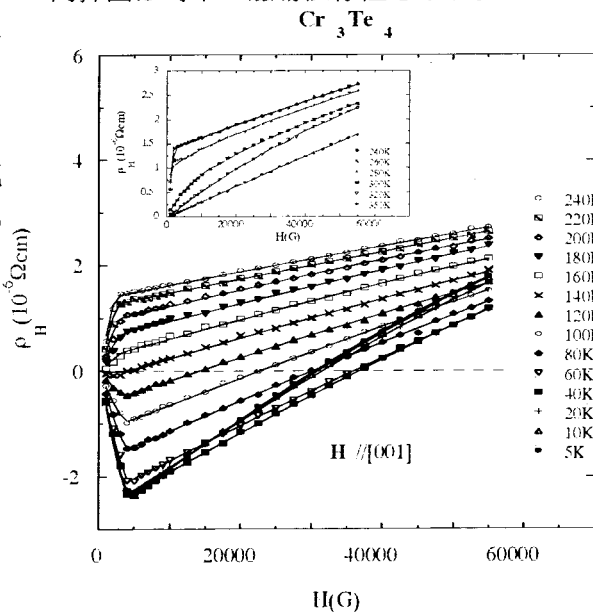


図5: Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>のホール抵抗の磁場依存性。