

## 低次元異常金属の開発

—高温超伝導と新たな物質物理—

佐藤正俊 名古屋大学大学院理学研究科 教授

本研究の大きな目標は(i) 銅酸化物高温超伝導体の異常物性と超伝導の起源を正しく理解すること、および(ii) その研究過程で得られた強相関電子系に関する物理情報を生かして、新しい異常金属もしくは異常物質の開発を行うことである。その2点に対して得られた成果を、特に最近の事項に力点をおいて紹介したい。

### (i) 銅酸化物の異常金属相と超伝導の起源

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)。そこに現れる特徴的溫度  $T_0$ ,  $T_{SG}$ ,  $T_c$  はそれぞれ帯磁率が最大となる溫度, NMR 核緩和率に関連した量  $1/T_1T$  が最大となる溫度 および超伝導転移溫度である。溫度の降下の際, 反強磁性相関がはっきり現れる  $T_0$  付近から超伝導電子対と同じ対称性をもつ singlet 電子対が形成されはじめ, その結果スピン擬ギャップをもった異常金属相が出現する。 $T_{SG}$  あたりまで溫度が下がるとその singlet 対相関が反強磁性相関を凌駕する。この singlet 相関がより低温の  $T_c$  で超伝導秩序へと成長する。ここでは, モットの金属・絶縁体相境界近くに位置する低次元電子系の, 秩序化せずによりらぐ, いわば活性な磁性が主役となっている。

銅酸化物に関するこのような物理描像形成には, 例えば  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  系超伝導体の磁気励起スペクトルや,  $B_{2u}$  対称性をもつフォノンモードの中性子散乱による研究が役に立った。しかし必ずしも銅酸化物に限定してその研究を進めてきたわけではない。銅酸化物の異常金属相と一部もしくはかなりの部分特徴が共通と期待される他の物質系を探索し, そこで得られた新物質を研究した結果も少なからぬ役を果した。例えば, 低次元量子スピン系  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  や  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  の singlet 対形成プロセスに関して, 中性子散乱や NMR によって得られた情報は銅酸化物における singlet 形成(スピン擬ギャップ形成)から超伝導相への発展を理解する大きな力となった。またいわゆる geometrical frustration という事情のために低次元性がなくても, 銅酸化物等の場合と同様, 磁氣的に活性な金属相が得られる  $\text{R}_2\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  や  $\text{R}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Sm}$  等)の異常物性研究も有用であった。もともとここで用いられた新物質系は, 銅酸化物研究の結果得られた知識をもとに, 新しい物性を示す候補物質として取り上げられたものである。このような系の研究から逆に高温超伝導体の物理の理解へと進んだわけで, 物質開発と物理の理解が常に切り離しがたいものであることを示している。

我々が  $T_0$  を異常物性の特徴溫度として認識したのは, 実は Hall 係数の高温からの強い溫度変化を見たのちである。その Hall 係数の振舞自体未解明の謎として残っていたが, 最近他のグループで進められた反強磁性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  $\delta > \delta_M$  (オーバードープ域は  $T_c$  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が進められた  $d-p$  モデルを用いた理論(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。これは基本的に図 1(a)の相図をスピ

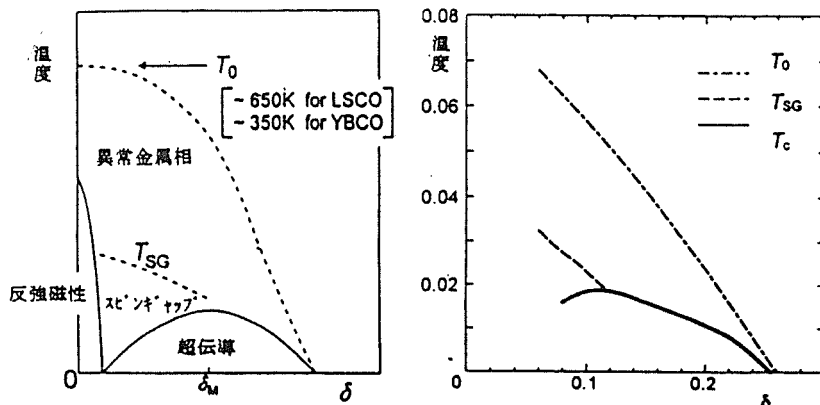


図 1(a)銅酸化物の相図(実験) 図 1(b)銅酸化物の相図(理論)

ン擬ギャップの振舞まで含めて粗っぽく再現したものである。この結果は超伝導電子対の形成(singlet 形成もしくはスピン擬ギャップ形成)が、反強磁性相関に裏打ちされたスピンゆらぎを媒介にして生じることと、singlet の形成によって反強磁性ゆらぎが抑制されていくこととの双方を同時に考慮することによって得られた。これらは実験的描像に対する理論側からのサポートと言えよう。

さて  $\delta < \delta_M$  のアンダードープ域においては、この擬ギャップ形成がかなり高温から生じるものと思われるが、最近、この擬ギャップと低温での超伝導ギャップが異なったものであるとの考え方がでてきた。トンネル効果による電子励起スペクトルに見られるギャップ構造が、温度( $T$ )が  $T_c$  より低い領域と  $T > T_c$  の領域とで大きく変化するように見えることがこれのひとつの論拠のようであるが、実はこのスペクトルの温度変化は光電子分光等で観測されている準粒子のスペクトルの中の温度変化を考慮すると、 $T > T_c$  における擬ギャップと超伝導ギャップとが同一のものとして簡単に説明できる。図 2 には Renner らによって実験で得られたトンネルスペクトル(b)とそのような計算で再現されたスペクトル(a)とを並べて示す。このような結果は、やはり高温側から超伝導相と同じ対称性をもつ singlet 形成が高温側からおこり、超伝導状態へと凝縮していくという描像が正当性をもっていることを示している。

さらに最近持ち上がってきたのが、“ストライプ”秩序と呼ばれる 1 次元的な電荷秩序が超伝導発現に果す役割についての議論である。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  等、いわゆる La214 系の  $x=1/8$  付近では静的な“ストライプ”秩序が  $T_c$  を抑制することがよく知られている。これと似た、しかも動的な秩序が  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  系や Bi2212 系にも共通に存在し正孔の濃度  $p$  が  $1/8$  のところでは  $T_c$  を抑制しているらしい、特に Cu サイトに Zn をドープした試料にその

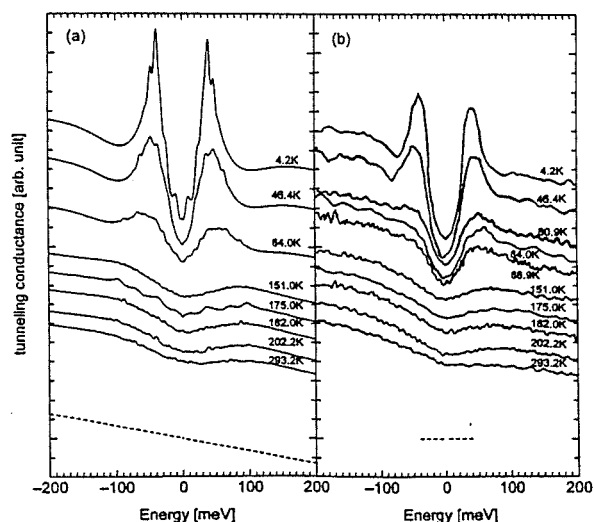


図 2

傾向がよくみられるという報告がある。また中性子散乱実験によっても、そのことがよく見られるという報告がある。また超伝導の出現にはこの“ストライプ”構造の存在が重要であるとの立場に立つものもいる。しかしその主張には疑問や矛盾点も多いので、我々も独自に同様の実験を進めてみた。手法は“ストライプ”秩序に敏感な輸送特性量の観察、NQR のいわゆる wipeout と呼ばれる信号消失現象(La214 系で“ストライプ”秩序相や絶縁相でみられた)が  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  や Bi2212 系でも見られるかをチェックすること、さらには  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  系の磁気励起やフォノンの測定によって動的“ストライプ”秩序の影響を見ること等である。現在進行中の実験もあるが結果は今迄のところ“negative”である。

図 3 には  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  系で得られた wipeout fraction(信号が消失した割合)を  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  についての結果とともに示す。Imai らによって発表された後者の結果は  $T_c$  が抑制される  $x=0.115$  付近で wipeout 現象がはっきり見られ、“ストライプ”秩序の影響がでているが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  系では  $p \sim 1/8$  でそのような効果は全く見当らず、電子が動かなくなる(絶縁体的になる)低キャリア濃度領域で単なる電荷の空間的不均一性を起源にしてそれが見られるのみである。La214 系以外で動的な“ストライプ”が超伝導抑制や発現に役割を果していると考えるのはなかなか難しい。そのことについて本講演で言及したい。

#### (ii) 異常物質・物性の開発

これまでに手がけた新しい物質は数多い。2次元系初のスピンギャップ系となった  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  や 1次元スピンギャップ系の  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ 、さらには  $\text{AV}_2\text{O}_5$  ( $A=\text{Na}, \text{Li}$ ) や  $\text{VO}_5$  ピラミッドの 1次元鎖系などがある。また 2次元モット転移系  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$  は  $x$  の変化の他に圧力印加による金属・絶縁体転移が見られたが、それに関する詳細な研究も行われた。しかしここでは現在研究が進行中のパイロクロア型化合物(一般式  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ;  $A=\text{Y}, \text{Tl}$  や多くの稀土類元素,  $B=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Ru}$  や他の遷移金属元素 他)について述べることにする。これは図 4 に示すように A 原子の正四面

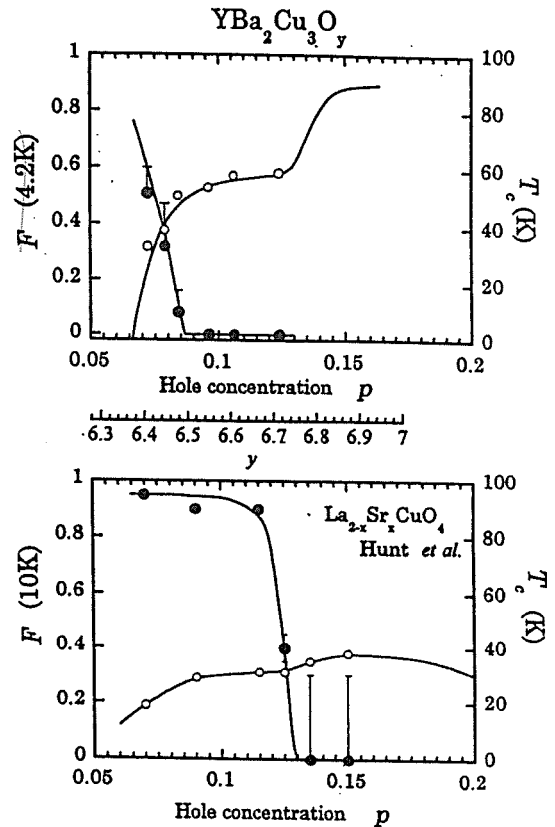


図 3

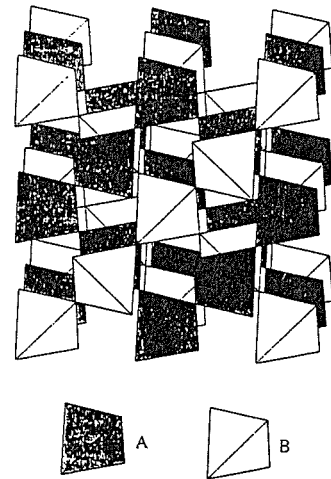


図 4

体とB原子の正四面体がそれぞれ別々に頂点連結型ネットワークを作っている。例えば、正三角格子の頂点にスピンをおき、うまくつじつまをあわせた形で反強磁性配列を作ることができないが、そのような状況をさして geometrical frustration があるという。パイロクロア格子では正四面体の各面が正三角形になっているわけであるから、これはいわば三角格子の三次元版であり、geometrical frustration が存在する。またスピンが一軸的異方性をもつ場合(この場合正四面体の重心と頂点を結ぶ方向が容易軸, この方向を主軸と呼ぶ)にはそれらが強磁性的相互作用をもつものも frustration をもつ。

このフラストレートしたスピン系の温度を下げていくとき, その秩序化がおくれればおくれるほど, 磁気ゆらぎの大きな状態が実現する。(i)で述べた  $R_{2-x}Ca_xRu_2O_7$  や  $R_{2-x}Bi_xRu_xO_7$  の系ではその特徴のために銅化合物と対比されるような Hall 係数の異常を示した。一方  $Y_{2-x}Nd_xMo_2O_7$  の輸送特性も異常である。この物質は  $x$  の小さな領域 ( $x \geq 1.3$ ) で強磁性金属,  $x \leq 0.5$  でスピングラス相をもつモット絶縁体である(途中の  $x$  領域は強磁性絶縁体)。この強磁性領域で Hall 効果の測定を行ってみたいところ驚くべきデータが得られた。図 5, 6 にその例として  $Nd_2Mo_2O_7$  に対して, 磁場を [111] と [001] 方向に印加して得た Hall 抵抗  $\rho_H$  のデータを示した。

$\rho_H$  の議論をはじめめる前にこの系の磁性についてもう少し紹介する。図 7 に  $Y_{2-x}Nd_xMo_2O_7$  の焼結体に対する  $H=1$  T 下での磁化  $M$  を  $M/H$  の形でプロットした。また内挿図は  $Nd_2Mo_2O_7$  の逆格子点 111 で得られた Bragg 散乱強度の温度変化である。このとき  $Nd_2Mo_2O_7$  のキュリー点  $T_c$  は  $\sim 95$  K でありそこでおもに Mo のスピンがオーダーする。温度を下降すると Nd の磁気モーメントが 30 K あたりから Mo の強磁性磁化と反対向きにオーダーすることがわかる。詳しい解析の結果, 低温での磁気モーメントの整列は図 8 に示されたようなものになっている。ここで ( $\alpha \sim 6.2^\circ, \beta = 0.0$ ) or ( $\alpha \sim 9.2^\circ, \beta \sim 3.7^\circ$ ) のどちらでもデータを説明でき, 現時点でその区別はむずかしいが, どの場合も Mo, Nd 双方の磁気モーメントとも non-collinear になっていることである。

さてこのような  $Y_{2-x}Nd_xMo_2O_7$  の磁性を知ってあらためて図 5, 6 を見るとまず  $T$

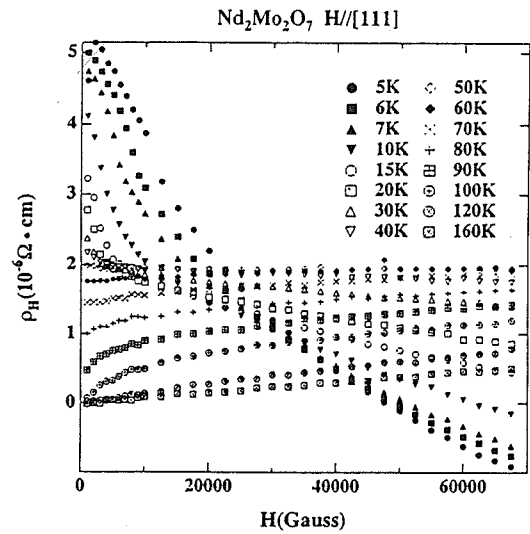


図 5

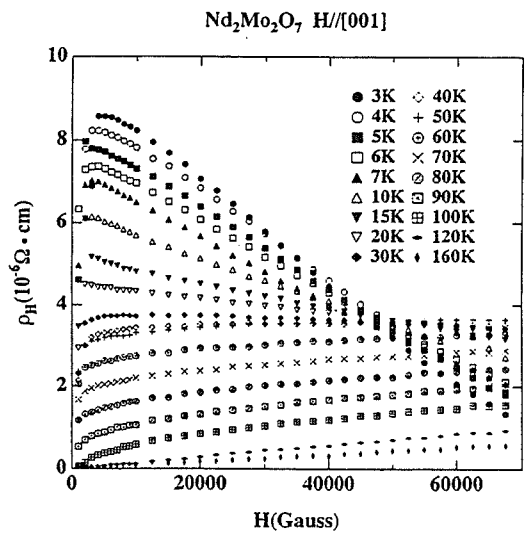


図 6

$T_c$  で異常 Hall 効果が見られていることがわかるが、その振舞が特異である。まず(i) 伝導電子が Mo4d 電子であるにもかかわらず  $\rho_H$  は Nd のモーメントの秩序化によって極めて大きく影響される、(ii) 通常の強磁性体の場合と異なり  $H$  が小さい領域での  $\rho_H$  が低温域で小さくならない。実はこのことが、スピнкаイラル秩序との関連で話題となっている。カイラリティ  $\chi$  とは3つのスピン  $S_1, S_2, S_3$  に対して  $S_1 \cdot S_2 \times S_3$  と定義されるもので、3つのスピンが作る立体角に比例する。この系の場合は上記のように non-collinear 構造のスピ秩序があることがわかっているため Nd, Mo とも  $\chi \neq 0$  である。これは全くホットな話題で興味深いですが、ここでは単に次のことだけをコメントしておきたい。すなわち、これまでカイラル秩序がこのような基本的物理量に大きく影響を与えるものとして、直接取り扱われた例がないだけに、この新しい物理量が関与した研究領域の今後の大きな展開が予感される。

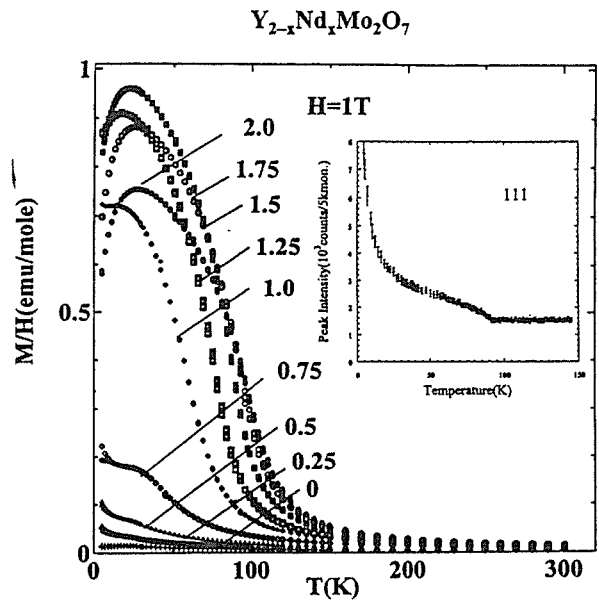


図 7

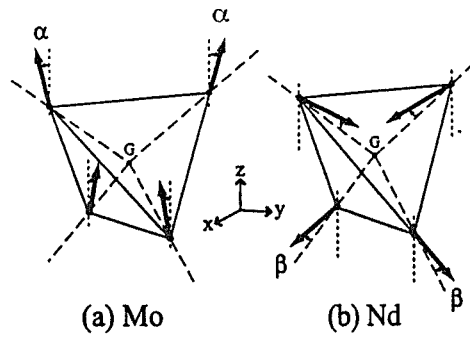


図 8