

「極限環境状態における現象」

平成 7 年度採択研究代表者

高野 幹夫

(京都大学化学研究所 教授)

## 「反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性」

### 1. 研究実施の概要

銅酸化物における高温超伝導の発見(1986年)を契機に、3d 遷移金属(バナジウム、鉄、ニッケル、銅など)の酸化物一般を新しい観点から見直す機運と、さらに別の面白い物性が隠れているのではないかという宝探しの期待が高まった。

我々のチームは、いろいろな合成法を使って新しく面白い物質を創り出したいと願う固体化学グループと、電子物性の専門家たる固体物理グループの混成チームであり、高圧合成装置と薄膜作製装置を用いた物質探索と光電子分光や核磁気共鳴などの測定手段を用いた物性探索を行っている。

高圧装置を用いて、1次元鎖と2次元正方格子を結ぶ、梯子型とよばれる珍しい構造を創り出し、超伝導も含めその特異な電子状態を調べてきた。薄膜装置を用いると、原子1個の厚みにするのに数秒かけるようなゆっくりとしたペースで綺麗な薄膜結晶を作る芸当ができる。これで何を創り出すか。まずは、薄膜にして初めて合成できる梯子物質がある。外部から与えた電場や磁場で伸び縮みさせることの出来る物質を基板に使うと、その上の薄膜のサイズもそれにつれて変化し、その結果として物性が大きく変化しないであろうか。薄膜にさらに微細加工を加え、規則正しく並んだ細い線や点(ドット)のかたちにして、新しい高感度の磁気デバイスが創れないであろうか。3d 遷移金属酸化物から宝を掘り出すべく、鋭意実験を進めている。

### 2. 研究実施内容

#### 3d 遷移金属とその酸化物

3d 遷移金属酸化物は誘電材料、磁性材料、電池材料、触媒、顔料などに利用されてきた。これらの応用を裏から支え、また新しい用途を開くのに役立つ学術的な研究(固体化学や固体物理)は長い歴史をもっている。しかし、奥は深い。今から僅か十数年前という最近になって、全く思いがけない大発見があった。銅酸化物における高温超伝導の発見(1986年)である。銅酸化物超伝導体は、最高 - 138 (絶対温度 135K) で超伝導になる。まだ常温より随分低い、大幅記録更新であった

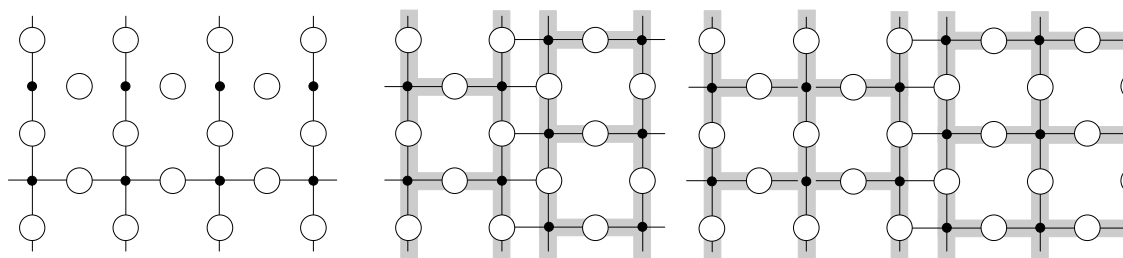
から、これは「高温」超伝導とよばれている。

これを契機に、遷移金属酸化物一般を新しい観点から見直す必要性と、さらに別の面白い量子物性が隠れているのではないかという期待が感じられるようになった。異分野の研究者の交流が大いに進み、おかげで、新しく面白い物質を創り出したいと願う固体化学者と、電子物性の専門家たる固体物理学者を混ぜ合わせた当チームに、戦略的基礎研究の一翼を担うことが許されることになった。

#### 遷移金属イオンと酸素イオンの作る格子：梯子格子

量子物性は、遷移金属(M)イオンと酸素(O)イオンの作る格子、スピンの大きさ、Md 軌道と Op 軌道のエネルギー差など沢山のパラメーターに左右される。化学者にとっての仕事は、まずは面白いMO 格子の発掘である。実際、銅酸化物超伝導体は随分数多く知られるようになったが、いずれも図1に描いたような、銅イオンと酸素イオンが1:2の割合で含まれた「2次元正方格子」を含んでいる。スピンが小さいためスピン揺らぎが激しい、Md 軌道と Op 軌道のエネルギーが近いためバンド幅が広い、反強磁性相互作用が強い、などの特徴を備えている。単純な格子にみえるが、スピンと電荷の絡みに関してはまだまだ謎が残っている。

高圧合成法は、面白い格子を見つける有力な方法である。銅酸化物を5万気圧・1000 付近で処理してみると、図2に描いたような格子が得られた。CuO<sub>2</sub> 格子では、直線的な-Cu-O-Cu-O-結合が縦にも横にも伸びているが、新しく得られた格子



○：銅イオン、●：酸素イオン

図1：CuO<sub>2</sub> 正方格子 図2：SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の2本足梯子とSr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の3本足梯子では横方向が短く終わっている。その結合に陰をつけてみると、梯子が浮き上がってくる。SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には2本足の梯子が、Sr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5</sub> には3本足の梯子がみえる。

これらの梯子格子は、大いに注目されることになった。事情は以下のようなものである。まだミステリアスな2次元正方格子に対し、1次元鎖についてはもうよく分かっている。とすれば、既知なるものから出発して、未知なるものに徐々に近づいて変化を辿るのもよいのではないか。1次元鎖を2本並べてその間をつないで2本足梯子にして徹底的に調べ上げ、次に3本つないで3本足梯子にして、という作業を続け

ていって2次元格子に迫ろうというわけである。そしてその実験的な材料としては、 $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  (2本足梯子)と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  (3本足梯子)が最適である。実験の結果、足の本数が偶数であるか奇数であるかによってスピンの自由度が死ぬ(偶)、生き残る(奇)という面白さが明確にみえた。さらに青山学院大グループが、もう一つ別の2本足梯子銅酸化物について超伝導をみつけた。

このように梯子構造は、1次元鎖と2次元正方格子をつなぐ新しい格子として最近になって研究され始めたものであるが、残念なことに実際の物質例が極めて少ない。4本足、5本足と幅の広い梯子を含む物質を次々合成して、新しい物性を見出したい。

この他、バナジウムやニッケルなど他の遷移金属を含むいろいろなタイプの酸化物を合成して、新しい量子電子物性を探している。用いる手段は磁気測定、光電子分光、核磁気共鳴、中性子非弾性散乱などであり、電子のもつ電荷、スピン、および軌道の自由度を全て対象にしている。

#### 薄膜技術：かたちの制御

物性を決める要因として、組成と格子に次いで大切なのが、かたち(系の大きさや形態など)である。当戦略基礎研究により設置された薄膜作製装置(レーザーアブレーション法)により、原子1個の厚みにするのに数秒かかるようなゆっくりとしたペースで綺麗な単結晶薄膜を育てることが出来る。さらに、2種類の酸化物を、交互に、それぞれ数原子層の厚みで積み重ねて人工格子を作ることも出来る。出来上がった薄膜にさらに微細加工を加え、規則正しく並んだ細い線や点(ドット)のかたちにも試みている。最新式の「かたち」の制御法である。

順調に作動し始めたこの装置を用いてどのような物質を創り上げるか、アイデアは山ほどある。薄膜にして初めて合成できる物質もある。また、圧電体を基板結晶として用いると、外部電場によりその上の薄膜のサイズもそれにつれて変化し、その結果として物性が大きく変化するであろう。出来上がった薄膜にさらに微細加工を加え、規則正しく並んだ細い線や点(ドット)のかたちにして、新しい高感度の磁気デバイスが創れないであろうか。3d遷移金属酸化物から宝を掘り出すべく、鋭意実験を進めている。

### 3. 主な研究成果の発表(論文発表)

High-Pressure Synthesis and Magnetic Properties of Layered Double Perovskites  $\text{Ln}_2\text{CuMO}_6$  (Ln=La, Pr, Nd, and Sm; M=Sn and Zr)

M. Azuma, S. Kaimori and M. Takano

*Chem. Mater.* **10** (1998) 3124-3130.

Morphological Effects of Grinding on Bismuth-Based Cuprate

## Superconductors

Y. Kusano, J. Takada, M. Fukuhara, A. Doi, Y. Ikeda and M. Takano

*J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 217-221.

High Pressure Transformation of  $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$  to a Layered Perovskite

D.A.V. Grined, S. Boudin, K.R. Poeppelmeier, M. Azuma, H. Toganoh and M. Takano

*J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 11518-11519.

Oxygen Doping in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-z}$  Perovskite Oxides by an Electrochemical Method

Y. Takeda, C. Okazoe, N. Imanishi, O. Yamamoto, S. Kawasaki and M. Takano

*J. Ceram. Soc. Jpn.* **106** (1998) 759-762.

Cu 2p X-Ray Absorption and Cu 2p-3d Resonant Photoemission Spectroscopy of  $\text{LaCuO}_3$

T. Mizokawa, T. Konishi, A. Fujimori, Z. Hiroi, M. Takano and Y. Takeda

*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomen.* **92** (1998) 97-101.

Nuclear Magnetic Resonance in the Ladder System  $\text{Sr}(\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}_3$

N. Fujiwara, H. Yasuoka, Y. Fujishiro, M. Azuma and M. Takano

*J. Mag. Mag. Mat.* **177-181** (1998) 628-629.

Impurity Effects on a Two-Leg Spin Ladder Compound  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$

M. Azuma, Y. Fujishiro, M. Takano, M. Nohara, H. Takagi, S. Ohsugi, Y. Kitaoka and R.S. Eccleston

*J. Mag. Mag. Mat.* **177-181** (1998) 655-656.

Neutron-Diffraction Study on Na- and K-Jarositest

T. Inami, S. Maegawa and M. Takano

*J. Mag. Mag. Mat.* **177-181** (1998) 752-753.

Disappearance of the Spin Gap in a Zn-Doped 2-Leg Ladder Compound  $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$

M. Azuma, M. Takano and R.S. Eccleston

*J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 740-743.

Phase Transition in  $\text{Fe}^{4+}$  ( $3d^4$ )-Perovskite Oxides Dominated by Oxygen-Hole Character

S. Kawasaki, M. Takano, R. Kanno, T. Takeda and A. Fujimori

*J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1529-1532.

Two-Phase Microstructures Generating Efficient Pinning Centers in the

Heavily Pb-Substituted  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  Single Crystals

Z. Hiroi, I. Chong and M. Takano

*J. Solid State Chem.* **138** (1998) 98-110.

High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Metal-Semiconductor Transitions in the  $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$  Pyrochlore

T. Takeda, M. Nagata, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi and A.W. Sleight

*J. Solid State Chem.* **140** (1998) 182-193.

Spin Glass-Like Magnetic Properties of  $\text{LiNiO}_2$

T. Shirakami, M. Takematsu, A. Hirano, R. Kanno, K. Yamaura, M. Takano and T. Atake

*Materials Science and Engineering B* **54** (1998) 70-72.

Electronic Structure of Tetragonal  $\text{LaCuO}_3$  Studied by Photoemission and X-Ray-Absorption Spectroscopy

T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Namatame, Y. Takeda and M. Takano

*Phys. Rev. B* **57** (1998) 9550-9556.

Detailed Structure of a Pb-Doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  Superconductor

Y. Ito, A.-M. Vlaicu, T. Mukoyama, S. Sato, S. Yoshikado, C. Julien, I. Chong, Y. Ikeda, M. Takano and E.Y. Sherman

*Phys. Rev. B* **58** (1998) 2851-2858.

Hall Anomaly in the Superconducting State of High- $T_c$  Cuprates: Universality in Doping Dependence

T. Nagaoka, Y. Matsuda, H. Obara, A. Sawa, T. Terashima, I. Chong, M. Takano and M. Suzuki

*Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3594-3597.

NMR Study of Zn Doping Effect in Spin Ladder System  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$

N. Fujiwara, H. Yasuoka, Y. Fujishiro, M. Azuma and M. Takano

*Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 604-607.

Spin Gap at the Phase Transition between Spin Liquid and Long-Range Ordered State in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$

S. Sugai, T. Shinoda, N. Kobayashi, Z. Hiroi and M. Takano

*Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** (1998) 571-573.

Physical Properties of Co-Substituted Iron Perovskite Systems

S. Kawasaki, M. Takano and Y. Takeda

*Solid State Ionics* **108** (1998) 221-226.

Novel Transition Metal Oxides Prepared at High Pressure and their Electronic Properties

M. Takano, Z. Hiroi, M. Azuma, S. Kawasaki, R. Kanno and T. Takeda  
*Physics and Chemistry of Transition-Metal Oxide, Springer Series in Solid-State Sciences (ed. H. Fukuyama and N. Nagaosa), Springer-Verlag* **125** (1999) 279-288.

Phase Diagram of BaO(BaCO<sub>3</sub>)-CaO-CuO System

Y. Kusano, T. Kikuchi, J. Takada, M. Fukuhara, Y. Ikeda and M. Takano  
*9th Cimtec-World Forum on New Materials, Symposium VI - Science and Engineering of HTC Superconductivity, Advances in Science and Technology (ed. P. Vincenzini), Techna* **23** (1999) 241-244.

Morphological Changes of Bi-Based Superconductors by Small Mechanical Force

Y. Kusano, J. Takada, M. Fukuhara, Y. Ikeda and M. Takano  
*9th Cimtec-World Forum on New Materials, Symposium VI - Science and Engineering of HTC Superconductivity, Advances in Science and Technology (ed. P. Vincenzini), Techna* **23** (1999) 329-332.

高压安定相の超伝導体

高野幹夫

*高温超伝導の科学 (立木昌、藤田敏三編)、裳華房、東京* (1999) 395-401.

Local Spin Moment of LaCoO<sub>3</sub> Probed by a Core Hole

C. Suzuki, J. Kawai, J. Tanizawa, H. Adachi, S. Kawasaki, M. Takano and T. Mukoyama

*Chemical Physics* **241** (1999) 17-27.

Soft X-Ray Magnetic Circular Dichroism in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> and SrFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, N. Nakajima, H. Fukutani, A. Fujimori, S. Kawasaki, M. Takano and Y. Takeda

*J. Magn. Soc. Japan* **23** (1999) 341-345.

Structure-Property Relationships in Pyrochlores: Low-Temperature Structures of Tl<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> (δ=0.00 and 0.05)

T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, F. Izumi, A.W. Sleight and A.W. Hewat

*J. Mater. Chem.* **9** (1999) 215-222.

Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Ca<sub>3</sub>BMnO<sub>6</sub> (B=Ni, Zn) and Ca<sub>3</sub>ZnCoO<sub>6</sub> Crystallizing in the K<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub> Structure

S. Kawasaki, M. Takano and T. Inami

*J. Solid State Chem.* **145** (1999) 302-308.

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2.5</sub> Representing a Hole-Doped Spin Ladder System

Z. Hiroi and M. Takano

*Physica B* **259-261** (1999) 1034-1035.

Synthesis, Thermal Stability, Structural Features, and Electromagnetic Properties of Bi<sub>2+x</sub>Sr<sub>2-x</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (0<x<0.4)

T. Niinae, Y. Ikeda, Y. Bando, M. Takano, Y. Kusano and J. Takada

*Physica C* **313** (1999) 29-36.

Scanning Tunneling Microscope Studies on the Atomic Structures in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> Highly Doped with Pb

M. Nishiyama, K. Ogawa, I. Chong, Z. Hiroi and M. Takano

*Physica C* **314** (1999) 299-307.

Novel Transition Metal Oxides Prepared at High Pressure and Their Electronic Properties

M. Takano, Z. Hiroi, M. Azuma, S. Kawasaki, R. Kanno and T. Takeda

*Physics and Chemistry of Transition Metal Oxides, Solid-State Sciences (ed. H. Fukuyama and N. Nagaosa), Springer-Verlag, Germany* (1999) 279-288.

Orbital Frustration and Resonating Valance Bond State in the Spin-1/2 Triangular Lattice LiNiO<sub>2</sub>

Y. Kitaoka, T.C. Kobayashi, A. Koda, H. Wakabayashi, Y. Niino, H. Yamakage,

S. Taguchi, K. Amaya, K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano and R. Kanno

*J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3703-3706.

Impurity effect of the spin-ladder system SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

S. Ohsugi, Y. Kitaoka, Y. Tokunaga, K. Ishida, M. Azuma, Y. Fujisiro and M. Takano

*Physica B* **259-261** (1999) 1040-1041.

他 4 6 件