

「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

物質探索から物性測定まで有機的に行える当研究チームの特徴を生かし、新しい量子スピン物性を遷移金属酸化物を舞台に実現する研究を進めている。

平成11年度は、新たな重点項目として、微細加工を加えた薄膜試料における物性探索をとりあげた。そのために新庄輝也教授グループ(京大化研)の参加を得て、ペロブスカイト型酸化物、およびそれと金属磁性体との複合体に微細加工を加え、(1)強磁性酸化物の磁区構造制御、(2)金属強磁性を用いた大きい局所磁場印加、(3)パルス電場の付与による電界誘起相転移の可能性を探る研究を始めた。

高压合成法と薄膜作製法を用いた物質探索・合成については、高压下での単結晶作製( $(VO)_2P_2O_7$ や $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ )、2本足梯子物質( $Ca_{14}Cu_{24}O_{41}$ や $Ba_{14-x}La_xCu_{24}O_{41}$ )、および酸素ホールのダイナミックスの研究の舞台となる $AFeO_3$ ( $A=Ca, Sr$ )の単結晶薄膜の作製に大きな進展があった。

新しい量子物性の開発に関しては、金属的な1次元鎖を有する $RBa_2Cu_4O_8$ ( $R=Y, Pr$ )を舞台に朝永ラッティンジャー液体と呼ばれるエキゾチックな金属相の可能性を探り、さらに3次元フラストレーション系であるスピネル型 $LiV_2O_4$ がキャリアドーピングされた量子スピン液体状態にあること、そしてそれが遷移金属酸化物としては初めての重い電子系状態形成へと導いていることなどの発見があった。

銅酸化物の高温超伝導についても、転移温度以上の領域で、フェルミ準位上に超伝導のペアリングの揺らぎに由来するものと反強磁性相関に由来するもの2種類の擬ギャップが開いていること、d波超伝導体にもかかわらずスピンのチャンネルから見たギャップは等方的であることなどを見出した。

### 2. 研究実施内容

#### 2-1. 研究目的

物質探索から物性測定まで有機的に行える当研究チームの特徴を生かし、新しい量子スピン物性を遷移金属酸化物を舞台に実現する。

#### 2-2. 方法

高压合成法、薄膜作成法、微細加工法を用いて様々な組成・構造・かたちをも

つ試料の作製と新物質探索を行う。物性は、磁化・電気抵抗・ホール効果・比熱・中性子（非）弾性散乱・核磁気共鳴・光電子分光・メスバウア効果などの測定により明らかにする。

## 2 - 3 . 結果

主な成果を以下に列挙する。

### 2 - 3 - 1 高圧下での単結晶作製

放射光施設でのX線回折による高圧反応のその場観察を行い始め、その結果、高圧下での単結晶作製に大きな進展をみた。一次元反強磁性交替鎖である高圧相  $(VO)_2P_2O_7$  の単結晶（一辺、約 2 mm）を得て、構造解析、ESR、異方性帯磁率などの測定などを行い、スピンギャップをもつ特異な磁性を明らかにした。また、 $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$  の単結晶の作製にも成功し、超伝導の機構解明に寄与するべく、現在、光電子分光その他の測定を行っている。

### 2 - 3 - 2 単結晶薄膜と微細加工

電子線リソグラフィ法や集束イオンビーム法による微細加工は、金属・合金や半導体について行われた例は多いが、酸化物への適用はほとんどない。我々は、サブミクロンオーダーに微細化した  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  の磁区構造の制御と抵抗の磁場

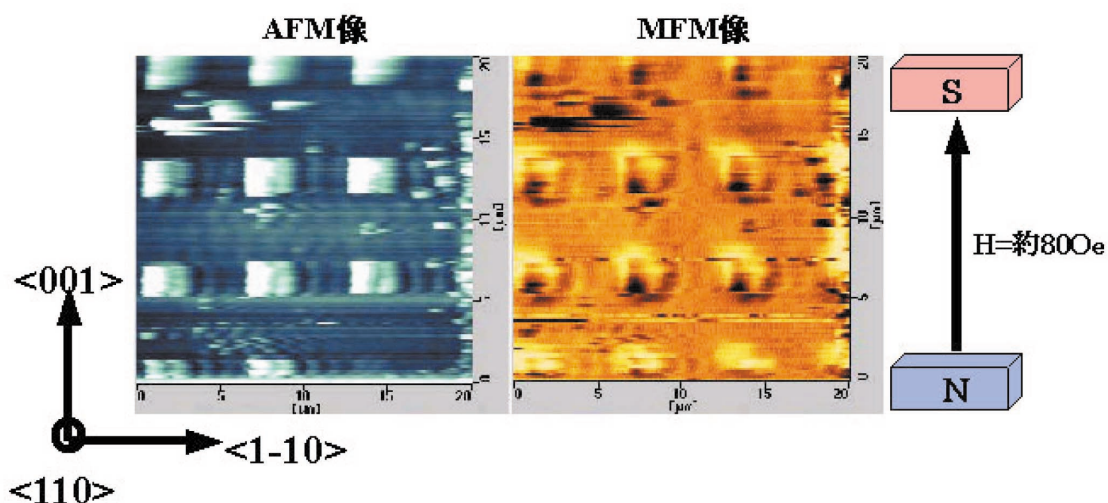


図 一辺 2  $\mu m$  のドットに微細加工した  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  薄膜の AFM (原子間力顕微鏡) 像と MFM (磁気力顕微鏡) 像。それぞれのドットが単磁区になって磁化している様子が分かる。

に対する非線形な応答の可能性を探り始めた。図は、手始めに、ドット（一辺、2  $\mu m$ ）とその磁化の向きを観察したものである。

$AFeO_3$  ( $A=Ca, Sr$ ) は、酸素に多量のホールが含まれ、それらが磁性と電気伝導性に大きな寄与をすることを明らかにしてきた。最近、単結晶薄膜の作製に成功し、ホール効果などの測定を行っている。

### 2 - 3 - 3 1次元・3次元量子液体へのキャリアドーピング：朝永ラッティン

## ジャー液体・重い電子系

金属的な1次元鎖を有する $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}$ )を舞台に朝永ラッティンジャー液体と呼ばれるエキゾチックな金属相の可能性、およびそれに外的な刺激を加えて劇的な電子状態の変化を引き起こさせる可能性を探っている。これまでに、外部磁場が、鎖内に電子を閉じこめる効果を発揮することを明らかにした。さらに3次元フラストレーション系であるスピネル型 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ がキャリアドーブされた量子スピン液体状態にあること、そしてそれが遷移金属酸化物としては初めての重い電子系状態形成へと導いていること、圧力を付加すると電荷秩序のある絶縁体状態に転移することを見いだした。

### 2 - 3 - 4 梯子系

大きなスピンギャップをもつ2本足梯子酸化物 $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ は、わずかな非磁性不純物( $\text{Zn}, \text{Ni}$ )により反強磁性秩序を示すのに対し、電子ドーブに対応するランタン置換では、磁気秩序が発現しないことを核磁気・四重極共鳴の研究から示した。このように、特異な磁気相関長の不純物濃度変化を含めて、梯子格子の新奇な不純物誘起磁性の全貌を初めて明らかにした。

また、高圧下で超伝導を示す2本足梯子化合物 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が、常圧では一転して微小な磁気モーメントを梯子サイトにもつ反強磁性秩序を起こすことを発見した。

### 2 - 3 - 5 高温超伝導

光電子分光の測定により、超伝導転移温度以上の領域で、フェルミ準位上に超伝導のペアリングの揺らぎに由来するものと反強磁性相関に由来するもの2種類の擬ギャップが開いていることを明らかにした。また、中性子散乱により、d波超伝導体にもかかわらず、スピンのチャンネルから見たギャップは等方的であることを見出し、話題を呼んでいる。

さらに、 $\text{Bi2212}$ の超伝導機構を規定している集団励起モードを超高分解能光で検出した。その波数は( , ) エネルギーは約40 meVで、中性子散乱で観測されている磁気共鳴ピークと一致することも見いだした。

これらの成果は、機構解明に重要な寄与をするものであると自負している。

## 3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

$\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ : A Novel Cuprate with Unusual Magnetism D.A.V. Griend, S. Boudin, V. Caignaert, K.R. Poeppelmeier, Y. Wang, V.P. Dravid, M. Azuma, M. Takano, Z. Hu and J.D. Jorgensen J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 4787-4792.

Structural Study of the Quantum-Spin Chain Compound  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , Z. Hiroi, M. Azuma, Y. Fujishiro, T. Saito, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama and T. Ikeda J. Solid State Chem., 146 (1999) 369-379.

A Chemical Contribution to the Search for Novel Electronic Properties in Transition Metal Oxides:  $\text{LiNiO}_2$  M. Takano, R. Kanno and T. Takeda Mater. Sci. & Eng. B, 63 (1999) 6-10.

NMR Prove of Magnetism and Superconductivity in Ruthenate Oxides Y. Kitaoka, K. Ishida, H. Mukuda, Z.Q. Mao, S. Ikeda, S. Nishizaki, Y. Maeno, R. Kanno and M. Takano Mater. Sci. & Eng. B, 63 (1999) 83-87.

High-Pressure Form of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ : A Spin-1/2 Antiferromagnetic Alternating-Chain Compound with One Kind of Chain and a Single Spin Gap M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, Z. Hiroi, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi and K. Kindo Phys. Rev. B, 60, 14 (1999) 10145-10149.

Impurity-Induced Staggered Polarization and Antiferromagnetic Order in Spin-1/2 Heisenberg Two-Leg Ladder Compound  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ : Extensive Cu NMR and NQR Studies S. Ohsugi, Y. Tokunaga, K. Ishida, Y. Kitaoka, M. Azuma, Y. Fujishiro and M. Takano Phys. Rev. B, 60, 6 (1999) 4181-4190.

Spin Fluctuations in the Ruthenium Oxides  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ , and  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  Probed by Ru NMR H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, R. Kanno and M. Takano Phys. Rev. B, 60, 17 (1999) 12279-12285.

Correlation Effects in the Electronic Structure of  $\text{SrRuO}_3$  J. Okamoto, T. Mizokawa, A. Fujimori, I. Hase, M. Nohara, H. Takagi, Y. Takeda and M. Takano Phys. Rev. B, 60, 4 (1999) 2281-2285.

Photoemission and Hartree-Fock Studies of Oxygen-Hole Ordering in Charge-Disproportionated  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, Y. Takeda, S. Kawasaki and M. Takano Phys. Rev. B, 60, 7 (1999) 4605-4608.

Epitaxial Growth of Single-Crystalline Thin Film of  $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ : A Heavily Hole-Doped Two-Legged Spin Ladder Y. Furubayashi, T. Terashima, I. Chong, M. Takano, K. Yagi, S. Shima and H. Terauchi Phys. Rev. B, 60, 6 (1999) R3720-R3723.

Impurity Effect of the Spin-Ladder System  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  S. Ohsugi, Y. Kitaoka, Y. Tokunaga, K. Ishida, M. Azuma, Y. Fujishiro and M. Takano Physica B, 259-261 (1999) 1040-1041.

スピンギャップ化合物 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 高圧相の磁性と単結晶作製 齊藤高志、東正樹、高野幹夫、広井善二、鳴海康雄、金道浩一、内海渉 粉体および粉末冶金、46, 9 (1999) 1014-1019.

Synthesis and Magnetic Properties of  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  Containing Edge-Sharing  $\text{CuO}_2$  Chains T. Yamada, Z. Hiroi, M. Takano, M. Nohara and H. Takagi Advances in Superconductivity XI: Proceedings of the 11th International Symposium on

Superconductivity (ISS'98), Nov. 16-19, 1998, Fukuoka, Japan (ed. N. Koshizuka and S. Tajima), Springer-Verlag Tokyo, Hong Kong (1999) 363-366.

T. Ishida, K. Inoue, K. Okuda, Z. Hiroi, M. Izumi, I. Chong and M. Takano, Anisotropy of  $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  Single Crystal, Advances in Superconductivity XI: Proceedings of the 11th International Symposium on Superconductivity (ISS'98), Nov. 16-19, 1998, Fukuoka (ed. N. Koshizuka and S. Tajima), Springer-Verlag Tokyo (1999) 407-410.

$^{63}\text{Cu}$  NQR Evidence of Dimensional Crossover to Anisotropic 2D Regime in S=1/2 Three-Leg Ladder  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  K.R. Thurber, T. Imai, T. Saitoh, M. Azuma, M. Takano and F.C. Chou Phys. Rev. Lett., 84, 3 (2000) 558-561.

Anisotropic exchange integrals in the two-leg spin ladder  $\text{LaCuO}_{2.5}$  S. Sugai, T. Shinoda, N. Kobayashi, Z. Hiroi and M. Takano Phys. Rev. B 60, R6969-R6972 (1999).

Search for efficient pinning centers in high-temperature cupric oxide superconductors Z. Hiroi MICRON, 30, 491-506, 1999.

梯子格子系の超伝導と磁性 秋光 純、永田 貴志: 固体物理 34 No.397 (1999)159-171

Spin Gap in the Hole-Doped Spin Ladder System  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  : Neutron Inelastic Scattering Study, S. Katano, T. Nagata, J. Akimitsu, M. Nishi, and K. Kakurai: Phys.Rev. Lett., 82, (1999) 636-639

Superconductivity and Magnetic Properties in the Spin Ladder Compound  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  J. Akimitsu, Physica B 259-261, (1999) 1030-1031

Pressure Effects on Spin-Gap and Antiferromagnetism in the Hole-Doped Spin Ladder System  $\text{Sr}_x\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  S. Katano, T. Nagata, H. Fujino, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai: Physica B,259-261, (1999) 1046-1047

Spin and Charge Dynamics in the Hole-Doped Two-Leg Ladder Compound  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , J. Akimitsu, T. Nagata, H. Fujino, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, N. Mori, M. Nishi, K. Kakurai, S. Katano, M. Hiroi, M. Sera, and N. Kobayashi: Springer Series in Solid-State Sciences, Volume 125 Physics and Chemistry of Transition-Metal Oxides, ed. H.Fukuyama and Nagaosa (1999) 289-298

Antiferromagnetic Ordering in the Spin Singlet State on the Ladder / Chain Material:  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  T. Nagata, H. Fujino, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai, S. Katano, M. Hiroi, M. Sera, and N. Kobayashi: J.Phys.Soc.Jpn., 68, (1999) 2206-2209

Polarized-Neutron Observation of Longitudinal Haldane-Gap Excitations in  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  S. Raymond, T. Yokoo, A. Zheludev, S.E. Nagler, A. Wildes, and J. Akimitsu:

Phys.Rev.Lett., 82, (1999) No.11 2382-2385

Coexistence of the Spin Liquid State and the Magnetic Ordering in the Spin Ladder Compound;  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , T. Nagata, H. Fujino, K. Ohishi, J. Akimitsu, S. Katano, M. Nishi, K. Kakurai: J. Phys.Chem.Solids, 60, (1999) 1039-1043

New Aspects of the  $b^*$ -LA Phonon of  $\text{CuGeO}_3$ , M. Nishi, K. Kakurai, Y. Fujii, S. Katano, J. Akimitsu, M. Yethiraj, J. A. Fernandez-Baca: J.Phys.Chem.Solids, 60, (1999) 1109-1111

Submillimeter Wave ESR Study of Spin Gap Excitations in  $\text{CuGeO}_3$ , H. Nojiri, H. Ohta, S. Okubo, O. Fujita, J. Akimitsu, and M. Motokawa: J. Phys. Soc. Jpn., 68, (1999) 3417-3423

Direct Observation of Orbital Ordering in  $\text{YTiO}_3$  H. Ichikawa, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai: Physica. 281&282 (2000) 482-484

Angle-resolved photoemission study of  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  H.Fujisawa, T.Yokoya, T.Takahashi, S.Miyasaka, M.Kibune and H.Takagi Phys. Rev. B59, 7358-7361 (1999).

Spin gap and magnetic coherence in a clean high-temperature superconductor B.Lake, G.Aeppli, T.E.Mason, A.Schroder, D.F.McMorrow, K.Lefmann, M.Isshiki, M.Nohara, H.Takagi, and S.M.Haydon, Nature 400, 43-46 (1999).

Transport properties of metallic  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  single crystals-heavy mass Fermi liquid behavior H.Takagi, C.Urano, S. Kondo, M. Nohara, Y.Ueda, T. Shiraki, and T. Okubo Materials Science and Engineering B63, 147-150 (1999)

Melting of the vortex lattice in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  in parallel fields N.E.Hussey, H.Takagi, N.Takehita, N.Mori, Y.Iye, S. Adachi, and K.Tanabe Phys. Rev. B59, R11 668-671 (1999)

Anisotropic spin freezing in the  $S=1/2$  zigzag chain compound  $\text{SrCuO}_2$  I.A.Zaliznyak, C.Broholm, M.Kibune, M.Nohara, and H.Takagi, Phys.Rev.Lett. 83, 5370-5373 (1999)

Magnetism of  $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ : A hybrid system with localized one-dimensional CuO chains and an itinerant three-dimensional Cu-O network T.Ito, H.Yamaguchi, K.Oka, K.Nozaawa and H.Takagi Phys. Rev. B60, 15031-15034 (1999).

Growth and anisotropic resistivity of Pr124 and Pr247 crystals - a direct probe of the metallic CuO double chains N. Horii, U. Mizutani, H. Ikuta, Y. Yamada, J.H. Ye, A. Matsushita, N.E. Hussey, H. Takagi and I. Hirabayashi Phys. Rev. B61, 6327-6333 (2000).

Charge confinement on the  $\text{CuO}_2$  planes in optimally doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  N.E.Hussey, H.Takagi, Y. Iye, S. Tajima, A.I. Rykov and K. Yoshida, Phys. Rev. B61, R6475-6478 (2000).

The effect of Zn doping on the magnetic field-induced dimensional crossover in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  K. Waku, M. Nohara, H. Takagi et al., *Journal of the Physical Society of Japan* 69, 21 (2000).

Low-temperature specific heat study of  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  with an exactly solvable ground state Kageyama H, Onizuka K, Ueda Y, Nohara M, Suzuki H, Takagi H, *JOURNAL OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL PHYSICS* 90:(1) 129-132 (2000).

Dynamical aspects of photoinduced phase transition in spin-crossover complexes Y.Ogawa, S.Koshihara, K.Koshino, T.Ogawa, C.Urano and H.Takagi, *Phys. Rev. Lett.* 84 3181-3184 (2000).

Pseudogap of Optimally Doped  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  Observed by Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy T. Sato, T. Yokoya, Y. Naitoh, T. Takahashi, K. Yamada, and Y. Endoh *Phys. Rev. Lett.* 83, (1999) 2254-2257.

Superconducting Gap Anisotropy and Quasiparticle Interactions: A Doping Dependent Photoemission Study J. Mesot, M.R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J.C. Campuzano, A. Paramekanti, H.M. Fretwell, A. Kaminski, T. Takeuchi, T. Yokoya, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki *Phys. Rev. Lett.* 83, (1999) 840-843.

Electronic spectra and their relation to the  $(p, p)$  collective mode in high- $T_c$  superconductors J. C. Campuzano, H. Ding, M. R. Norman, H. M. Fretwell, M. Randeria, A. Kaminski, J. Moset, T. Takeuchi, T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, D. G. Hinks, Z. Konstantinovic, Z. Z. Li, and H. Raffy *Phys. Rev. Lett.* 83, (1999) 3709-3712.

Quasiparticles in the superconducting states of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$  ; A. Kaminski, J. Mesot, H. Fretwell, J.C. Campuzano, M.R. Norman, M. Randeria, H. Ding, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, and H. Hoehst *Phys. Rev. Lett.* 84, (2000) 1788-1791.

Electronic structure of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ : Comparison between substitutional and vacancy doping T. Yokoya, T. Sato, H. Fujisawa, T. Takahashi, A. Chainani, and M. Onoda *Phys. Rev. B* 59, (1999) 1815-1818.