

「極限環境状態における現象」  
平成 8 年度採択研究代表者

佐藤 正俊

(名古屋大学大学院理学研究科 教授)

## 「低次元異常金属の開発」

### 1. 研究実施の概要

銅酸化物高温超伝導体の異常物性と超伝導の起源について実験側からの統一的描像を打ち出し、さらにそれを確立するための実験的研究を進めた。またこれに対する理論を進展させ、超伝導電子対形成に至る過程を調べた実験結果をよく再現する記述に成功した。さらにLa214系超伝導体に存在する"ストライプ"秩序と呼ばれる正孔の1次元配列が、他の高温超伝導体にも存在して物性に影響を与えているか否かについての研究を進めている。また銅酸化物内の電子系のような、強い磁気ゆらぎによって常軌を逸脱した物性を示す類似物質系の開発研究に力を注いだ。特に幾何学的磁気フラストレーションを持つパイロクロア型化合物の合成と多方面からの実験研究を進めた。

### 2. 研究実施内容

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理研究を進めた。研究を進めるうえでのポイントは ( i ) 銅酸化物の異常物性と超伝導の起源を正しく理解し、さらにはそれを強相関電子系のもつ一般的特徴として位置づけを行うこと、および ( ii ) それらの情報をもとにさらに新しい物質の探索と物性開拓を進めることである。もちろん ( ii ) から ( i ) への情報のフィードバックも重要である。

銅酸化物高温超伝導体の異常金属相の存在を端的に示す相図を我々は提案してきたが、その相図 ( 図1 ) を実験例から確立する作業が続行された。特に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  系超伝導体の磁

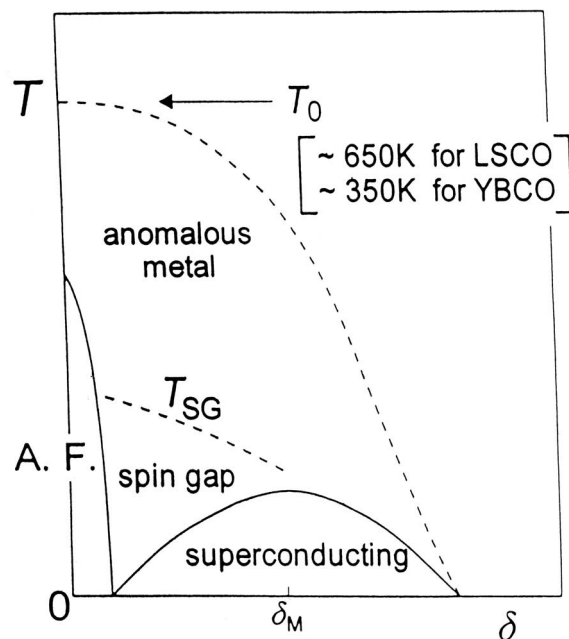


図 1

気励起スペクトル $c''(q, \omega)$ やフォノンの研究 ( $q, \omega$  はそれぞれ磁気励起の波数ベクトルとエネルギー) さらには低次元スピンギャップ系 $\text{CaV}_4\text{O}_9$ 、 $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ の $c''(q, \omega)$ 測定やNMRの研究を通して行われた。またその構造上の理由(いわゆるgeometrical frustrationを持つ)から低温でも反強磁性秩序が実現せず磁氣的に大きくゆらぐ状態におちいってしまうパイロクロア型化合物を取り上げ、特に $\text{R}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ や $\text{R}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ ( $\text{R}=\text{Y}$ および稀土類元素)における $x$ 変化に伴う金属-絶縁体転移近くでの物性異常をも研究した。これらの結果、銅酸化物系の相図に見られる特徴的溫度 $T_0$ や $T_{SG}$ の持つ意味、さらにはどのような物理的变化が生じているかについての実験的描像が確立した。一方理論的記述についてはd-pモデルの $1/N$ 展開理論に基づいた計算を進め、実験側から提案した相図と同様の相図を再現した。この理論では反強磁性相関の成長に伴って現れるスピンゆらぎを媒介としてクーパー-重対が形成され、それがスピン擬ギャップを生み出す。この擬ギャップは当然の帰結として反強磁性スピンゆらぎを抑制する。

それがまたクーパー対形成に影響するという状況を正しく取りこむためには、これまでの超伝導に対する取り扱いと金属磁性に対する取り扱いとの双方を適切に考慮しなければいけないので困難を極めるものであったが、昨年度までの結果からさらに進展し、物理量(例えばNMRの緩和率に関する量 $1/T_1T$ )の溫度変化等が現実との正しい対応を示すまでに至り、その信憑性が高くなった。また理論的記述の骨子をなす物性決定メカニズムは実験側からの描像と矛盾はない。d-pモデルの $1/N$ 展開は基本的に見てバンド描像に基づいたもので、高温超伝導体の正孔濃度 $p$ が大きい領域(オーバードープ領域)からのアプローチということができるが、その立場で、いわゆる最適ドープ濃度をまたいで $p$ の小さなアンダードープ領域まで記述をすすめ、スピン擬ギャップ現象を含めた相図を再現できた事は重要な成果で、実験・理論双方から具体的に銅酸化物の超伝導を含めた物性の理解をおし進めることができたと考える。

このように一つの区切りの段階に至っているが、その後アンダードープ域においていくつかの問題が生じてきているのも事実である。例えば(a)擬ギャップは低温で超伝導ギャップに成長するものとは異なったものではないかという多くの実験家の発言であり、また(b) $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ や $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 等の $x-1/8$ で見られる $T_c$ の抑制の問題(いわゆる1/8問題)の起源として注目される"ストライプ"と呼ばれる一次元的正孔秩序のもつ役割をどこまで重要視しなければならないかということ等である。

このうち(a)については特にまとまった論文としての発表は行っていないが簡単な考察から擬ギャップが低温では超伝導ギャップへと成長することが結論できると思うに至っている。(b)については我々も多くの実験的研究を行ってきた。実験の手法

は輸送特性、比熱測定、NQRさらには2-マグノンラマン散乱等である。これまでの成果として、まず $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ や $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の $x=1/8$  ( $p=1/8$ )で"ストライプ"秩序もしくはそのゆらぎの効果が2-マグノンラマンスペクトルに顕著に見られたことがあげられる。2-マグノンラマン測定が正孔の配列を瞬間的なものとして捉えるものとなっていることが、その特長として生きている。さらに上記の系の $T_c$ を抑圧する役割をもった"ストライプ"の効果が他の系でどう見られるのか、また $T_c$ の発現に寄与するようなことがあるのかという疑問に答えるための実験的研究も進んだ。現在まで上記の系以外の例えば $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  (YBCO)系やBi2212系と呼ばれる系では"ストライプ"ゆらぎが超伝導転移温度 $T_c$ の抑圧等、物性に影をおとしているという説があったが、我々のこれまでの答は"否"である。また最適ドーピング ( $p=1/6$ ) 付近では"ストライプ"ゆらぎが超伝導発現に積極的寄与をしているという説に対しても否定的見解をもつに至っている。今後はこのことについてきちんとした整理がいき渡るようにしていきたい。

新しい物質系の開発の面では特にパイロクロア系の作成と物性研究に力を注いだ。この系は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ という化学式で表わされ、 $\text{A}_4$ 、 $\text{B}_4$ の正四面体がそれぞれ独立に頂点連結型3次元ネットワークを持っている。この正四面体の頂点にスピンを配列する際、隣り合うもの全てが反平行になる配列がない。すなわち安定な反磁性秩序を見つけることができない事情が生じている。これをgeometrical frustrationがあると呼んでいる。このような構造上の特徴のために低温まで秩序のない磁気ゆらぎの大きな物質系が得られることになる。ここれはAとしてYや稀土類元素、BとしてRu、Mo、Tiさらには(Ga, Sb)等を用いて研究を進めた。このうちで例えば $\text{Sm}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ や $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ はxの増加とともに(反強磁性的)スピングラス絶縁体相から金属相へとモット転移を示し、その相境界近傍では3次元であるにも拘わらず、極めて磁気ゆらぎの大きな金属系となる。これは銅酸化物とよく似た状態ということが出来るが、超伝導の傾向の全くない( $T=0.25$  Kまで超伝導は見られない)系という意味で、対照的である。スピン-重項形成のない純粹に反強磁性ゆらぎだけが示す物性を調べられる系として逆に興味がわくものとなり、そこに見られた異常な輸送特性や磁気特性は銅酸化物の物性を理解するうえでも重要な情報となった。一方 $\text{Y}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_7$ はxの増加とともに(反強磁性的)スピングラス絶縁相から強磁性金属相へと移り変わるもので、その磁性と輸送特性に種々の珍しい現象が見られている。さらに絶縁体のパイロクロア系としてとりあげた $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は大型の単結晶が得られ、やはりその特異な磁性について中性子散乱を中心にした研究が進んだ。これらの場合には稀土類元素系のもつ磁気異方性とgeometrical frustrationのおりなす新しい物性現象が、これまでの物質には見られない動的磁気挙動を見せはじめている。

### 3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

- M. Ambai, Y. Yasui, J. Takeda, Y. Kobayashi and M. Sato On the Anomalous Oxygen-Number Dependence of the Superconducting Transition Temperature of  $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6+y}$  (R=Y and Lanthanide Elements) *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 170-177.
- S. Yoshii, K. Murata and M. Sato Effects of Strong Magnetic Fluctuations on the Transport Behavior of Pyrochlore Ruthenates near the Metal-Insulator Phase Boundary *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 17-20.
- M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashina, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura and K. Kakurai Neutron Diffraction study of Pyrochlore Compound  $R_2Ru_2O_7$  (R=Y, Nd) above and below the Spin Freezing Temperature *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 888-894.
- M. Kanada, Y. Yasui, M. Ito, H. Harashina, M. Sato, H. Okumura and K. Kakurai Neutron Inelastic Scattering Study on a Single Crystal of Magnetically Frustrated Pyrochlore System  $Tb_2Ti_2O_7$  *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 3802-3805.
- K. Takenaka, Y. Sawaki and S. Sugai "Incoherent-to-coherent crossover of optical spectra in  $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$ : Temperature-dependent reflectivity spectra measured on cleaved surfaces" *Phys. Rev. B* 60 (1999) 13011-13015
- H. Nakamura, H. Tanahashi, H. Imai, M. Shiga, K. Kojima, K. Kakurai and M. Nishi Neutron scattering study of  $BaVS_3$ : Orbital-ordered spin-singlet system *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1137-1140.
- T. Kato, A. Oosawa, K. Takatsu, H. Tanaka, W. Shiramura, K. Nakajima and K. Kakurai Magnetic excitations in the spin gap system  $KCuCl_3$  and  $TiCuCl_3$  *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1125-1128.
- S. Itoh, K. Kakurai, Y. Endoh, H. Tanaka, M.J. Harris and K. Nakajima Magnetic correlations in  $CsVCl_3$  *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1149-1151.
- M. Tsuchiizu and Y. Suzumura Electronic States in Half-Filled Correlated System with Alternating Potential *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 No. 12 (1999) 3966-3974.
- T. Itakura and Y. Suzumura Unconventional Quarter-Filled SDW states with Alternating Potential and Dimerization *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 No. 2 (2000) 320-323.
- H. Yoshioka, M. Tsuchiizu and Y. Suzumura Correlation Effects in One-Dimensional Quarter-Filled Electron System with Repulsive Interactions *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 No. 3 (2000) 651-654
- Y. Tomio and Y. Suzumura Role of Phase Variables in Quarter-Filled Spin Density Wave States *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 No. 3 (2000) 796-804.