

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13519

研究課題名(和文)パラジウム酸化物におけるエキゾチック超伝導とスピンギャップレス半導体の探索

研究課題名(英文)Search for exotic superconductivity and spin gapless semiconductor in Pd oxides

研究代表者

寺崎 一郎 (Terasaki, Ichiro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：30227508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2価のPdイオンを含む非磁性半導体にドーピングによって生じたキャリアが、4価のPdイオン由来のホールペアと見なせるかどうかを実験的に調べ、超伝導の兆候を探索した。さらに磁性イオンをドーピングすることによって、スピンギャップレス半導体と呼ばれる電子相の創成を試みた。CaPd₃O₄系においては同型の銅酸化物CaCu₂.4Pd_{0.6}O₄を合成できた。さらに電子ドーピングに成功し金属化まであと一步に迫った。またPb_{0.9}Ag_{0.1}Pd_{0.9}Ni_{0.1}O₂において、強磁性の寸前のような巨大な常磁性状態を見出した。これらの成果はPd酸化物の物性物理や固体化学への理解の深化に貢献したものである。

研究成果の概要(英文)： In this research, we have investigated the physical properties of Pd oxides consisting of divalent Pd ions, and examined possible existence of tetravalent Pd ion induced by doping. We have further examined a trace of superconductivity at low temperatures. Also, we have introduced some magnetic ions to search for a new electronic phase of spin gapless semiconductor. We have successfully synthesized CaCu₂.4Pd_{0.6}O₄ in which 80% of Pd ions are substituted in CaPd₃O₄. This means that we have almost synthesized a new copper oxide of CaCu₃O₄. We have further doped electrons by substituting Y or La for Ca, and the doping level is in the verge of metal-insulator transition. In Pb_{0.9}Ag_{0.1}Pd_{0.9}Ni_{0.1}O₂, we have found that anomalously large paramagnetic behavior is induced by 10% Ni substitution. These results contribute to deepening of the understanding of solid state physics and solid state chemistry of Pd oxides.

研究分野：物性実験

キーワード：スピンエレクトロニクス 強相関電子系 半導体物性

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導研究で現れた **preformed pair** という概念がある。これは従来の超伝導が電子対形成と量子凝縮が同時に起きるのに対してまず電子対が先に形成 (**preformed**) され、それがより低温でボーズ凝縮を起こすという考え方である。**Preformed pair** を実現する仕組みとして **Valence Skip** という概念が提案されている (Varma, Phys. Rev. Lett. **61**, 2713 (1988))。例えば **Pb** は **Pb²⁺** と **Pb⁴⁺** が安定であり、**3+** という価数を不安定なものとしてスキップしている。このようなイオンを **Valence Skipper** と呼ぶ。**Pb²⁺** で構成された酸化物にホールをドープすると、ホールは **2** つがペアとなって **Pb⁴⁺** となり、サイト間を運動し超伝導を示すというアイデアである。

2. 研究の目的

パラジウム(Pd)イオンは **2** 価と **4** 価が安定な **Valence Skipper** である。特に、多くの **Pd²⁺** を含む酸化物は、**d_{z2}** バンドと **d_{x2-y2}** バンドの間に小さなギャップを持った非磁性半導体である。本研究代表者はこの特殊性を利用し、**CaPd₃O₄** に電子・ホール両方をドープできることを見出した (Phys. Rev. B **68**, 23101 (2003); Proc. ICT2004)。本研究では、ドープによって生じた伝導体中のキャリアが、**Pd⁴⁺** 由来のホールペアと見なしえるかどうかを電子輸送特性や磁性の観点から議論し、低温において超伝導の兆候を探索する。さらに本研究では、同じパラジウム酸化物半導体に磁性イオンをドープすることによって、スピンギャップレス半導体と呼ばれる電子相の創成を試みる。スピンギャップレス半導体とは、アップスピンの価電子バンドとダウンスピンの伝導バンドが電荷ギャップゼロで連結した物質である (Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 156404 (2008))。

3. 研究の方法

- (1) **CaPd₃O₄**、**PbPdO₂**、およびその元素置換試料を作製し試料評価を行う。
- (2) X線回折による相の同定、抵抗率、ゼーベック係数、磁化率などを計測する。
- (3) 元素の部分置換によって、物性がどのように変化するかを測定・解析する。

4. 研究成果

(1) **CaPd₃O₄** 系

我々が開発した **NaCl** フラックス添加固相反応法 (Phys. Rev. B **68**, 23101 (2003)) によって **Pd** を **Cu** で部分置換し、85%まで置換する試料 **CaPd_{0.4}Cu_{2.6}O₄** に成功した。これはほぼ **CaCu₃O₄** という未知の銅酸化物を作成したに等しい。図 1 に X 線回折パターンを $x = 2.4$ まで示す。未反応の原料ピークが観測されているものもあるが、ほぼ単相であり、格子定数も系統的に変化している。

CaPd_{3-x}Cu_xO₄ の磁性を系統的に測定し、磁化の解析を詳しく行った。その結果、この物

質の特徴的な結晶構造のために、最近接の **Cu-Cu** 相互作用より次近接相互作用が重要であることが明らかになった。磁氣的基底状態についてはまだ解析と多角的な測定が必要であるが、スピングラスか反強磁性秩序が生じていると考えられる。

Cu を置換していない試料 ($x = 0$) では、ほぼ非磁性 (**Van Vleck** 磁性のためわずかな常磁性) である。**Cu** 置換とともに常磁性成分が増大し、**Cu** を 60%置換した試料 ($x=1.8$) では磁氣的異常が $T_g=10$ K 付近に生じ、更に **Cu** を増やすと転移温度 T_g は **20** K まで上昇した。 $x=2.4$ の磁化率は **200** K 付近で幅広いピークを持ち、これが高温超伝導母物質のピークと関連付けられるとすれば、この系の磁気相互作用の特徴的な大きさ J を示している。そうだとすれば $T_g/J \sim 0.1$ となって、平均場で期待されるよりは転移温度は低い。これが乱れの効果なのか複雑な結晶構造のためかは今後の詳細な研究が必要である。

2 価の **Cu** は **d** 電子を **9** 個持ち、**Pd** の **8** 個に対して余分に電子を導入することになる。残念ながら、**2** 価の **Cu** イオン上の **d** 電子は遍歴できず、すべての置換量 x に対して系は絶縁体になった。このことは **Pd** サイトの **Cu** 置換は、ナローギャップのバンド絶縁体からモット絶縁体へのクロスオーバーを引き起こしていることを意味する。したがって、残念ながら超伝導の兆候を見出すことはできなかった。

そこで、**Cu80%**置換試料 ($x = 2.4$) を母物質として、**Cu** の平面 **4** 配位がドープを好むことを念頭におき、電子 **Ca** サイトを **3** 価のイ

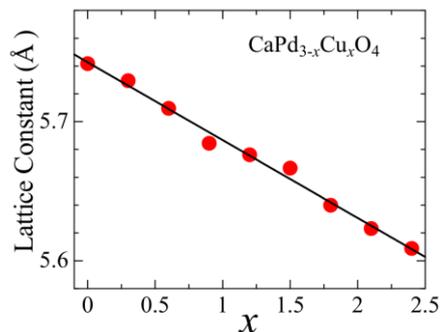
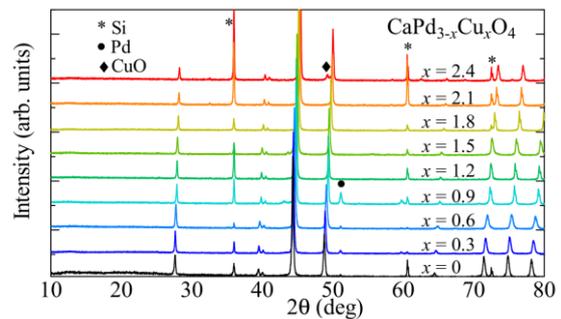


図 1 **CaPd_{3-x}Cu_xO₄** の X 線回折パターン(上図)と格子定数(下図)

オンで置換し電子ドーピングを試みた。図2に抵抗率とゼーベック係数の測定結果を示す。

Sc置換については単一相が得られず、Caサイトを部分置換することができなかった。Scはイオン半径が小さく、この構造を維持することができないのであろう。逆にイオン半径がCaと同程度か大きなイオンであるYやLaではうまく置換が可能であった。

抵抗率はY置換、La置換ともに低下しており、特にY置換では室温で1 Ωcmを下回った。NaClフラックスを用いた合成法のために、全ての試料の焼結度は低い(70-80%程度)。それにもかかわらず1 Ωcmを下回る導電体が出来たことは画期的である。ゼーベック係数においても、電子ドーピングの傾向は表れており、Y置換では十分に金属的と思える大きさの負のゼーベック係数が観測されている。ただし、その温度依存性がほとんどないのは、系が強く乱れて移動度が低いことを意味している。残念ながら超伝導の傾向は見られなかったが、新規の銅酸化物CaCu₃O₄における電子ドーピングの成功は特筆する成果である。

(2) PbPdO₂系

PbPdO₂は化学量論比で原料粉末を混合し、通常の固相反応法で作成することができた。スピニングプレス状態を調べるために、ま

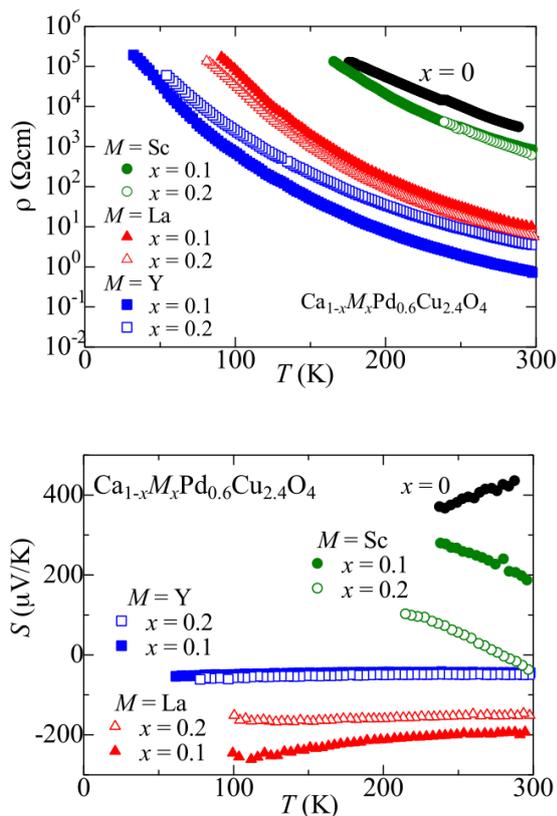


図2 Ca_{1-x}M_xPd_{0.6}Cu_{2.4}O₄の抵抗率(上図)とゼーベック係数(下図)

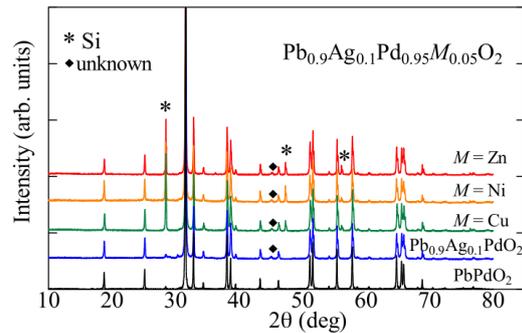


図3 PbPdO₂系試料のX線回折パターン

ずキャリアドーピングを試み、PbサイトのAg置換を行った。PbをAgで10%置換することで電気抵抗率とゼーベック係数が減少し、キャリアをドーピングできることがわかった。ただし、さらなるAg置換によって伝導性は向上しなかった。この状態でPdサイトに様々な磁性イオンを部分置換し、その輸送特性を精密に測定した。

図3に作成した試料のX線回折パターンを示す。すべての試料に同定できない不純物ピークがわずかに存在する。しかしその量は磁性イオン置換によっても変化しないので、試料の電気特性評価においては問題がないと判断し、電気特性の測定を行った。またPbとAgのイオン半径が近いため、格子定数の有意な変化は見られなかった。

図4に電気抵抗率、ゼーベック係数の測定結果を示す。残念ながら磁性イオンのドーピングに対しては電気伝導にエネルギーギャップは観測されなかった。電気抵抗率は室温で10 mΩcm台であり、縮退半導体の典型的な大きさを示す。ゼーベック係数も大雑把には温度に比例する振る舞いで、絶対値は200 μV/Kと大きな値を示す。電気抵抗率があと一桁小さければ十分に熱電変換材料の候補物質になれるであろう。実際、最近この系で熱電材料の研究が報告されている(Lamontagne et al., Chem. Mater. 28, 3367 (2016))。

Zn不純物の置換効果は、基本的に単純な不純物散乱を与えるものであった。Cu置換についても、期待したようなスピニングプレス状態への移行を示唆する傾向は見られなかった。Ni置換についてはゼーベック係数の有意な増大と電気抵抗率の減少が生じており、単純な不純物効果ではなく何らかの電子状態の変化を伴うもののように見える。しかし未だ電子状態にギャップが開いたようには見えず、期待したスピニングプレス状態とは別の電子状態が実現している可能性がある。

図5にPbPdO₂置換試料の帯磁率を示す。

Cu置換については、磁気的にも孤立スピンの作るキュリーテールが低温で確認できたにとどまった。このことは理論的に予測されたスピニングプレス半導体のような電

子状態を創りだすことができなかつたことを示唆する。Ni 置換試料については、奇妙に大きな常磁性成分が現れており、その起源については现阶段ではよくわからない。2 価の Ni イオンは通常は $S = 1$ の局在スピンとして振る舞うが、この結果は Ni イオンが低スピン状態をとっているように見える。異常に大きな常磁性がスピングャップレス状態への前駆現象であれば大変興味深い。今後、より詳細な研究が必要である。

研究全体をまとめると、本研究では二つの Pd 化合物への複合的な元素置換を行い、新物性を探索した。残念ながら当初期待した超伝導もスピングャップレス状態も見出すことはできなかったが、 CaPd_3O_4 系においては同型の銅酸化物 CaCu_3O_4 を合成できた(正確には Pd が 15%残っている)。さらにその電子ドーピングに成功し金属化まであと一步に迫った。 PbPdO_3 においては Ni 置換によって、強磁性の寸前のような巨大な常磁性状態(Ni イオン 1 モルあたり 10^{-3} emu)を見出した。これらの成果は Pd 酸化物の物性物理や固体化学への理解の深化に貢献したものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 三澤一輝、田辺賢士、谷口博基、寺崎一郎，“ $\text{CaPd}_3\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 2.4$) における輸送特性と磁気特性”，日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月 13-16 日
- (2) 三澤一輝、田辺賢士、谷口博基、寺崎一郎，“ PbPdO_3 の元素置換効果と電子状態”，日本物理学会 第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年 3 月 17-20 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://vlab-nu.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺崎一郎 (Terasaki, Ichiro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：30227508

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

三澤一輝 (Misawa, Kazuki)

名古屋大学・理学研究科・

修士課程大学院生

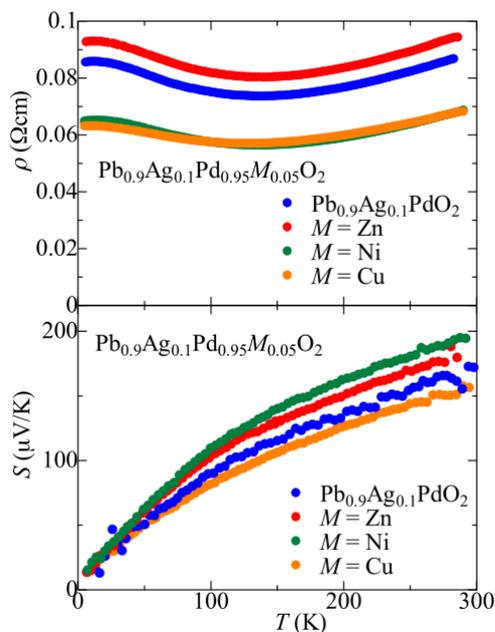


図 4 $\text{Pb}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Pd}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の抵抗率 (上図) とゼーベック係数(下図)

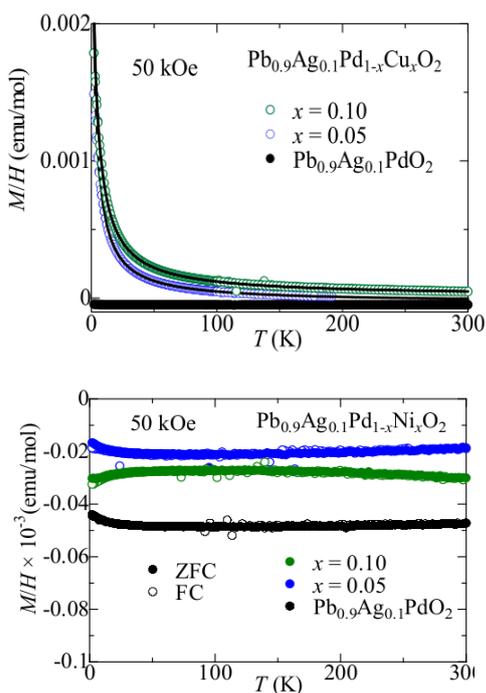


図 5 $\text{Pb}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Pd}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の帯磁率 Cu 置換(上図)と Ni 置換(下図)