

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610091

研究課題名(和文) 面共有酸素八面体を持つ超伝導酸化物の探索

研究課題名(英文) Search for new superconducting oxides consisting of face-shared oxygen octahedra

研究代表者

寺崎 一郎 (Terasaki, Ichiro)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・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)：本研究の目的は面共有酸素八面体をもつ複雑酸化物の基礎物性測定を通じて、未知のメカニズムによる新超伝導体を探索することであった。取り扱った物質はBa₂Ru₄O₁₀、BaIrO₃、Ba₃MRu₂O₉、CaRuO₃、NdCrTiO₅と多岐にわたっている。残念ながら新型超伝導を発見することはできなかったが、Ba₃Ru₄O₁₀およびBaIrO₃の相転移の機構を面共有構造から解き明かすことに成功した。またBa₃ZnRu₂O₉において新規なスピン液体と思われる状態を見出した。これは二量体中の5d電子がスピン一重項を形成し、長距離磁気秩序を作らない状態であり、新規な超伝導を生み出す舞台になりえる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study was to search for new superconductors based on new and unknown mechanisms by measuring various fundamental properties of complex oxides consisting of face-shared oxygen octahedra network. The materials investigated were Ba₂Ru₄O₁₀, BaIrO₃, Ba₃MRu₂O₉, together with reference materials of CaRuO₃ and NdCrTiO₅. Unfortunately, we failed in finding new superconductors, but have succeeded in understanding the electronic phase transitions in Ba₃Ru₄O₁₀ and BaIrO₃ by starting from the face-shared structure. We have further found a novel spin liquid state in Ba₃ZnRu₂O₉, where the 5d spins in the Ru dimer form a spin-singlet without long range magnetic order. This could be a good playground for a new superconductor when the carrier-doping is successful.

研究分野：物性実験、新物質開発

キーワード：強相関電子系 超伝導材料 スピン液体

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導研究の途上で現れた **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。電子が波数空間で対形成(クーパー対)を生じる従来の超伝導に対し、転移温度より先に電子対を形成するタイプの超伝導を探索することが本研究の目的である。

これは、超伝導の秩序パラメタの振幅が先に高温で有限になり、低温で位相が長距離秩序を獲得するタイプの相転移と言い換えることもできる。このような例はすでに電荷密度波と呼ばれる量子凝縮現象で実際に観測されており、1次元酸化物ブルーブロンズ $K_{0.3}MoO_3$ では電荷密度波の振幅長距離秩序が室温で成長し、転移温度 180 K ではじめて位相がそろ(ouget et al., J. Phys. Lett. 44 (1983) 113)。このようなタイプの超伝導の存在は理論的には指摘されていたが現実の物質で観測された例はない。

2. 研究の目的

本研究で注目するのは面を共有する酸素八面体ネットワークである。この場合、遷移金属同士の距離が近づくため、 t_{2g} 軌道の強い混成が生じる。もしも、面共有した2つの八面体があれば、強く結合した **preformed pair** が形成される可能性がある。具体的には面共有ネットワークをもつルテニウム酸化物やイリジウム酸化物で、スピンギャップあるいは擬ギャップが開いた物質に注目し、キャリアドーピングを行い、その電気特性を調べ、超伝導の可能性を議論する。

3. 研究の方法

(1) まず本研究では $BaIrO_3$ 、 $Ba_4Ru_3O_{10}$ という面共有三量体を持つ系に注目した。図1に模式的に示すように、これらは IrO_6 、 RuO_6 八面体が3つ面共有した三量体構造をもつ。また、この2つはそれぞれ 180 K、105 K で電子相転移を示し、低温で電荷励起にエネルギーギャップが開く。このメカニズムを解明し、電荷励起ギャップの上下にキャリアを注入することで超伝導の探索を試みた。

(2) 次に注目した系が、二量体構造を持つ $Ba_3MRu_2O_9$ である。図1に示されるようにこの系は RuO_6 八面体の二量体を持つ。Mサイトには多くの2価のイオンが入り、大きな Sr イオンでも小さな Mg イオンでも入ることが特徴である。この系ではMイオンの種類によって系の基底状態が反強磁性絶縁体から、スピン重項によるスピン励起にエネルギーギャップを開いた状態まで取る。そこで適当な M イオンを選んで新規な磁気相を作り出し、そこへのキャリア注入を試みた。

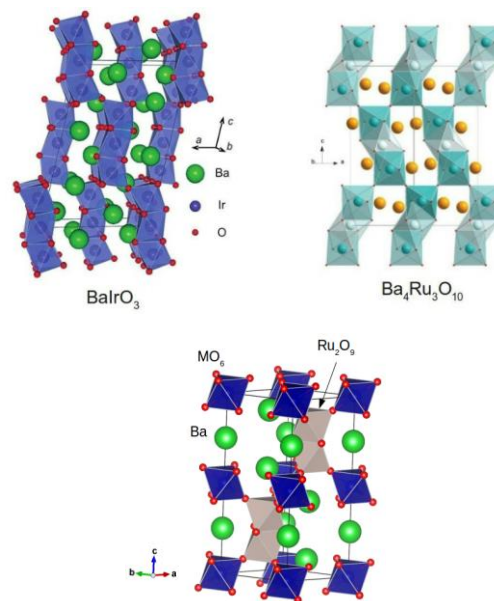


図1 $BaIrO_3$ (左上), $Ba_4Ru_3O_{10}$ (右上), $Ba_3MRu_2O_9$ (下)の結晶構造

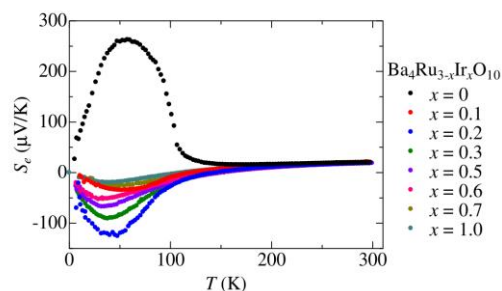


図2 $Ba_4Ru_{3-x}Ir_xO_{10}$ の熱起電力

(3) これらの研究の参照物質としていくつかの周辺物質 $CaRuO_3$ や $NdCrTiO_5$ といった物質の基礎物性を調べ、面共有系の物性と比較を行った。

4. 研究成果

(1) $Ba_4Ru_3O_{10}$ と $BaIrO_3$ について

$Ba_4Ru_3O_{10}$ については、良質単結晶の育成に成功し、その精密 X 線回折を様々な温度で行った。そして、その構造解析結果に基づいて電子状態を議論した。特に局在電子描像に基づき、ルテニウムの平均価数が三量体形成とともにどのように変化するかを調べ、この系の相転移が三量体によって形成された分子軌道間の軌道秩序と見なせることを明らかにした。この結果はすでに論文として出版されている。

キャリアドーピング効果としては Ru サイトの Ir 置換による電子状態の変化を熱力学量の測定から議論した。その結果、Ir 置換が系に電子をドーピングするように振る舞うことがわかった。図2にこの系の熱起電力の温度依

存性を示す。低温の熱起電力の符号が正から負に系統的に変化していることがわかる。これは Ir 置換によって電子が系に注入されていることを示す。キャリア注入によって超伝導が生じなかった理由は明らかではないが、この系の軌道秩序的電子状態が、Ir 置換に対して比較的安定であり、超伝導相への相転移が起きる前に乱れの効果が深刻化したのではないかと思われる。

BaIrO₃ においても様々な置換効果を調べ、Ru 置換がこの系の電子状態を劇的に改変し、わずか 10%の置換で完全に相転移が消滅することを見出した。すなわちこの系に形成され電荷ギャップは非常に不純物に脆弱で、秩序が消失した後も系は金属化しなかった。われわれはこの系の電子状態を三量体の Ir の軌道が混成した結果生じたモット絶縁体だと考えており、Ru 置換によって相転移を抑えた結果、モット絶縁体状態が安定化してしまったと考えた。

われわれはこの系の単結晶の育成に成功し、その光学反射スペクトルの温度変化を精密に測定した。その結果、図 3 に示すように、転移温度以下で成長する異常なフォノンモードと電荷ギャップに対応する異常を観測した。現在そのフォノンモードの起源を検討中である。この振る舞いは、有機導体で見られる電荷秩序転移とよく似ている。今後は圧力印加によって系の超伝導化を試みるなど、置換効果によらない方法を模索する。

(2) Ba₃MRu₂O₉ について

M イオンとして Co、Zn を選び、一連の試料を作成した。その結果、Co と Zn は全率固溶することがわかった。興味深いことに、図 4 に示すように、M=Zn 試料では帯磁率が低温まで有限にとどまり、なおかつ反強磁性転移が観測されなかった。ちなみに Zn の代わりに M=Ca では低温でスピン磁化率がゼロになり、単純な二量体内部でのスピン-重項が形成されている。M=Zn の結果はそれと根本的に異なっており、この系でスピン液体が形成されていることを強く示唆する。このスピン液体は、二量体内部・外部の相互作用の拮抗によって生じていると思われ、これまでに報告されているようなスピン液体とは質的に異なる可能性がある。今後のさらなる研究が必要である。

ここに電荷が導入できれば、超伝導化の可能性があった。残念ながら、われわれが試みた予備的実験では、系にキャリアを注入することができなかった。今後の研究でこの系に伝導性を持たせ、超伝導発現の有無を調べたい。

(3) そのほかの周辺物質について

CaRuO₃ のルテニウムサイトの Sc 部分置換によって強磁性が発現することを見出した。先行研究によって、Ti や Fe を部分置換しても強磁性が得られたことと矛盾しな

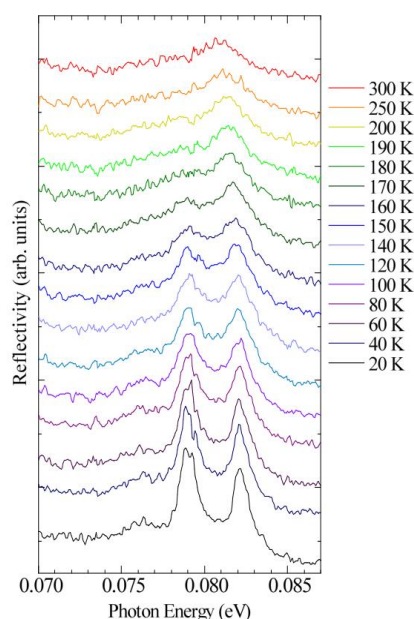


図 3 BaIrO₃ の光学反射率

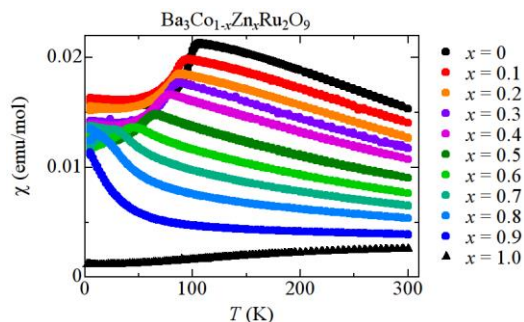


図 4 Ba₃Co_{1-x}Zn_xRu₂O₉ の磁化率

い。われわれはさらにこの強磁性が、不純物によって誘起されており、SrRuO₃ に見られる遍歴強磁性とは起源が異なること、CaRuO₃ の磁性は本質的に置換によって変化しておらず、2つの磁性相の混合で磁化率や磁化を理解できることを示した。この研究はすでに論文にまとめられ出版されている。

さらにこの強磁性の動的特性を調べ、この系は厳密な意味での強磁性ではなく、クラスターガラスとして理解できるような乱れた系であることを明らかにした。この結果は現在論文にまとめつつある。

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 4 件)

T. Igarashi, Y. Nogami, Y. Klein, G. Rousse, R. Okazaki, H. Taniguchi, Y. Yasui and I. Terasaki, "X-ray crystal structure analysis and the Ru valence of Ba₄Ru₃O₁₀ single crystals", J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 104603 (6 pages)

DOI: 10.7566/JPSJ.82.104603

T. D. Yamamoto, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki, “Non-uniform magnetic system driven by non-magnetic ion substitution in $\text{CaRu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$: Two-component analysis”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 84, (2015) 014708 (5 pages)
DOI: 10.7566/JPSJ.84.014708

S. Kori, T. Okamura, R. Okazaki, I. Terasaki, and Y. Yasui, “Anomalous magnetic order in the magnetoelectric oxide NdCrTiO_5 revealed by impurity effects”, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 144403 (6 pages)
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.144403

寺崎一郎、岡崎竜二, “新しくて面白い 4d/5d 酸化物”セラミックス 48 (2013) 430-435
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40019653353>

[学会発表] (計 12 件)

伊藤駿, 岡村卓真, 五十嵐太一, 浅井晋一郎, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, 安井幸夫, 小林賢介, 中尾裕則, 熊井玲児, 村上洋一, “三量体構造を有する BaIrO_3 の Ru 置換効果”, 日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 25 日-28 日

五十嵐太一, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, 安井幸夫, “トライマー反強磁性絶縁体 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の軌道混成と低温の電子状態”, 日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 25 日-28 日

五十嵐太一、寺崎一郎ほか, “X 線吸収分光による $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の価数状態”物構研サイエンスフェスタ 2013、つくば国際会議場エポカール、2014 年 3 月 18 日-19 日

伊藤駿, 五十嵐太一, 浅井晋一郎, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, 安井幸夫, 小林賢介, 中尾裕則, 熊井玲児, 村上洋一, “三量体構造を有する BaIrO_3 の Co および Rh による置換効果”日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学、2014 年 3 月 27 日-30 日

Ichiro Terasaki, “Unconventional Phase Transitions in $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ and BaIrO_3 : Trimer Molecules of d Electrons in a Crystal”The 5th International Symposium on Structure-Property Relationship in Solid State Materials, Qingdao, China, June 22-27, 2014 (招待講演)

Taichi Igarashi, Ryuji Okazaki, Hiroki Taniguchi, Yukio Yasui, Yukari Takahashi, Takaaki Sudayama, Jun Okamoto, Yuichi Yamasaki, Hironori Nakao, Youichi Murakami, Ichiro Terasaki, “Low-temperature electronic state of $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$

investigated by transport, thermodynamic, and x-ray absorption spectroscopy measurements”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, July 7-11, 2014

岡崎竜二, 五十嵐太一, 伊藤駿, 谷口博基, 寺崎一郎, “トライマー型酸化物絶縁体における電荷自由度”東北大学金属材料研究所共同利用・共同研究ワークショップ「多自由度が協奏する分子システムの科学」、仙台、2014 年 7 月 18-20 日 (招待講演)

寺崎一郎, “ダイマー・トライマー構造を持つ系の電荷秩序”, 研究会「電荷とスピンの織りなす時空間マルチスケール揺らぎ」、岡山大学、2014 年 12 月 20 日 (招待講演)

五十嵐太一, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, “ $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の Zn サイト置換効果”日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学、2014 年 9 月 7-10 日

伊藤駿, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, “ BaIrO_3 単結晶の光学伝導度”, 日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学、2014 年 9 月 7-10 日

山本貴史, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, “常磁性体 CaRuO_3 における非磁性元素置換により発現する強磁性”, 日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学、2014 年 9 月 7-10 日

山本貴史, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, “ $\text{CaRu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ における磁性と輸送特性の相関”, 日本物理学会 第 70 回年次大会、早稲田大学、2015 年 3 月 21-24 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/>にて情報公開

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺崎 一郎 (TERASAKI, Ichiro)

研究者番号 : 30227508

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし