

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25610095

研究課題名(和文)一軸性圧力によるモット転移の制御

研究課題名(英文)Control of the Mott transition by uniaxial pressure

研究代表者

前野 悦輝 (Maeno, Yoshiteru)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80181600

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：圧力によって絶縁体が金属化したり超伝導体の転移温度が上昇したりすることが知られている。本課題では、一方向だけの「一軸性」圧力印加によって、物質の応答を強め方向依存性を明らかにすることで、モット絶縁体-金属転移の機構や、特異な超伝導状態の性質を顕在化させる研究を進めた。技術的には脆い酸化物の結晶用に装置改良を行い、また圧縮だけでなく伸長歪も生み出せる装置を開発した。そしてルテニウムの層状酸化物の絶縁体と超伝導体を用いて、絶縁体から強磁性金属への変化の圧力方向依存性を明らかにし、またクーパー対の軌道角運動量が整列したスピン三重項超伝導に特有の現象を引き出し、一軸性圧力効果の有効性を実証できた。

研究成果の概要(英文)：Application of pressure is known to induce a metallic state from an insulator or to enhance the transition temperature of a superconductor. In this project, we focus on the application of uniaxial pressure in order to amplify the effect or extract underlying mechanisms of an insulator-metal transition and exotic superconductivity. We improve the pressure apparatus for low-temperature experiments on brittle oxide crystals, as well as introduce a new apparatus capable of application of both compressional and tensile strain. Using layered ruthenium oxides, we found a strong in-plane anisotropy of the transition from a Mott insulator to a ferromagnetic metal. We also found that the superconducting transition of the ruthenium oxide Sr_2RuO_4 is enhanced by both compressional and tensile strain, thereby confirming the unusual behavior expected in a spin-triplet superconductor with aligned Cooper-pair angular momenta. These results demonstrate the usefulness of uniaxial pressure experiments.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：一軸性圧力 モット転移 ルテニウム酸化物 スピン三重項超伝導 ピエゾ素子

1. 研究開始当初の背景

一軸性の圧力を物質に印加すると、結晶格子を特定の方向に強く変形できる(図1)。現代の物性研究の重要テーマである強相関電子系物質での多くの現象は、結晶格子の大域構造(結晶の対称性など)および局所構造(原子間の結合距離や角度)に大きく左右される。一軸性圧力はそれらを有効に制御できうるため、物性を変化させ新奇な状態を引き出す極めて有効なパラメータである。

しかし、等方的な静水性圧力に比べて実験技術的には完成度が低い。特に、遷移金属酸化物には興味深い物質が多数あるものの、多くが硬くて脆いため、一軸性圧力による研究は発展途上である。したがって、技術面での改善や新方式の圧力印加装置開発などを通じて、遷移金属酸化物の新物性の制御パラメータとしての一軸性圧力の有効性を実証することは重要な課題であった。

本研究では一軸性圧力効果を実証するための対象物質として、層状酸化物モット絶縁体 Ca_2RuO_4 とスピン三重項超伝導体の実験証拠の揃った Sr_2RuO_4 に着目した。 Ca_2RuO_4 のモット転移(絶縁体-金属転移)は大きな結晶変形を伴う。このことは結晶構造の変化を通じて、一軸性圧力でモット転移が有効に制御できる可能性をもたらす。特に、この物質のモット絶縁状態に本質的な多バンドの自由度をうまく利用すると、「圧力方向によって異なるメカニズムのモット転移が起きる」という全く新しい現象も期待される。さらに誘起された金属相では、一軸性圧力下ならではの新奇な強磁性や超伝導などの発現も狙える。また Sr_2RuO_4 の超伝導状態は、縮退した2成分の秩序変数からなるカイラル状態(クーパー対の軌道角運動量の整列によって時間反転対称性が自発的に敗れた状態)であると考えられている。そのさらなる検証にとって、面内の一軸歪の導入によってその縮退が解けることによって超伝導転移温度の上昇及び2段転移の出現が期待される。

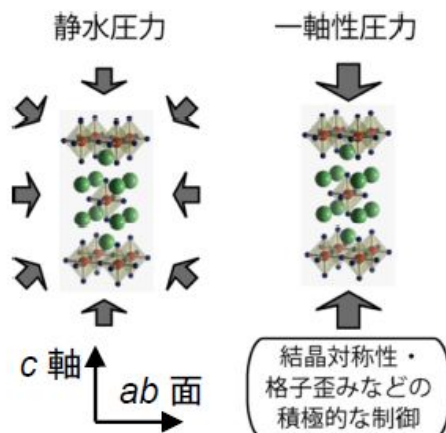


図1: 静水圧力と一軸性圧力の比較。
 Ca_2RuO_4 の結晶構造を例に示す。

2. 研究の目的

一軸性圧力は遷移金属酸化物などの強相関電子系物質、その中でも特に層状物質の物性制御にとって、極めて有効なパラメータである。しかしながら、静水性圧力に比べて実験技術的に完成度が低く、特に硬くて脆い酸化物に対しては未開拓要素が強い。本研究の目的は、遷移金属酸化物の新しい物性を引き出すパラメータとしての一軸性圧力の技術を飛躍的に高め、その有効性を実証することにある。

技術的には測定中の圧力モニターができる圧力セルを開発し、0.4Kまでの低温で4端子法電気抵抗や交流磁化率を測定する。そして、一軸性圧力実験用に質を極めた結晶試料を用いて、異方的圧力効果を利用した異なるルートでのモット転移誘起を目指す。

3. 研究の方法

以下に沿って、酸化物試料に対応できる一軸性圧力実験の技術開発を行うとともに、層状モット絶縁体 Ca_2RuO_4 とスピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 の単結晶を用いて、一軸性圧力印加による強相関電子系物質の有効性の実証と新現象の開拓を目指す。

(1) 遷移金属酸化物への一軸性圧力印加技術の確立: 一軸制圧力実験用に質を極めた結晶試料、試料を破壊しにくい圧力印加方法の開発、圧力の *in situ* (その場) モニター、一軸圧のもとでの磁化率と電気抵抗率の精密測定技術の確立等により酸化物単結晶に対する一軸性圧力下での低温物性研究の技術を飛躍的に高める。

(2) Ca_2RuO_4 の *ab* 面内一軸性圧力効果の研究: キャリアドーピング(セルフ・ドーピング)による金属化と強磁性相の誘起を目指す。

(3) Ca_2RuO_4 の *c* 軸方向一軸性圧力効果の研究: バンド幅制御による金属化と強磁性相の誘起、さらに超伝導の発見を狙う。

(4) Sr_2RuO_4 の一軸性圧力効果の研究: 超伝導転移温度の異方性を明らかにして、カイラル超伝導特有の効果を引き出す。

4. 研究成果

(1) 遷移金属酸化物への一軸性圧力印加技術確立:

Ca_2RuO_4 単結晶育成技術: 浮遊帯域法(FZ法)での冷却過程改善で、90°付近での構造一次転移での結晶粉砕後もある程度大きな結晶を得ることができるようになった。

一軸性圧力印加装置: 従来の皿バネ装置の改良と共に、英国グループからの支援で、ピエゾ素子を用いた伸縮両方の新方式歪印加装置も開発・製作した。これによって、当初は予定していなかった研究成果も生まれた。

(2) Ca_2RuO_4 の ab 面内一軸性圧力効果:

モット転移: 静水圧よりも低い一軸圧力での金属化に成功した。これは面内収縮・面間伸長によって金属化が進んだと解釈できる。

強磁性転移: 低温金属強磁性相の誘起に関し、定性的な面内異方性を見出し、双晶界面方向との関係で説明した。一軸性圧力(一軸圧)下での4端子電気抵抗および直流磁化の測定技術を用いて、モット絶縁体 Ca_2RuO_4 への面内一軸圧効果およびその面内異方性を明らかにした。図 2(a, c, e)に $[100]_{\text{T}}$ 方向、図 1(b, d, f)に $[110]_{\text{T}}$ 方向の一軸圧効果をまとめた。(下付添字“T”は正方晶(Tetragonal)表記であることを示す。 Ca_2RuO_4 は RuO_6 八面体の傾斜歪みのために結晶対称性が落ちて斜方晶(Orthorhombic)であるが、ここでは正方晶 Sr_2RuO_4 との比較のために正方晶表記を用いる。) 面内両方向とも、静水圧の場合よりも低圧で強磁性金属相(キュリー温度 $T_c \sim 12$ K)を誘起できる点は共通しているが、 $[110]_{\text{T}}$ 一軸圧では、 $[100]_{\text{T}}$ 一軸圧の半分の臨界圧力で金属相が誘起される。 RuO_6 八面体の収縮歪みの解消は、電子状態決定に重要な Ru の d 軌道の相対エネルギーを変化させ、 xy バンドから yz, zx バンドへ電子を移動させて金属化を起こすことがわかっている。本研究の結果は、面内一軸圧、特に $[110]_{\text{T}}$ 一軸圧が結晶中の収縮歪みを解く

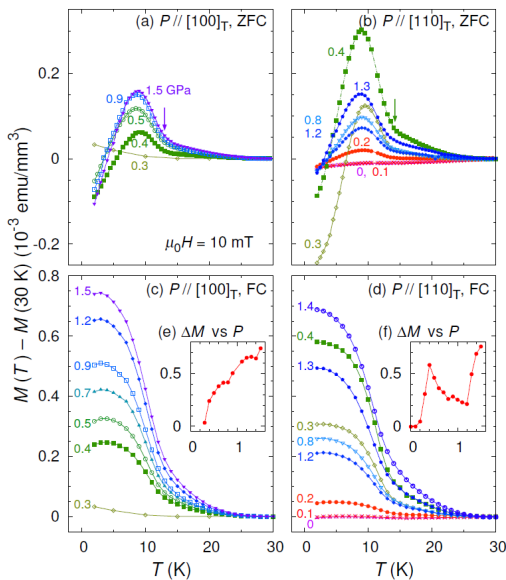


図2. 面内一軸性圧力下 Ca_2RuO_4 の直流磁化の温度依存性。($[100]_{\text{T}}$ 方向と $[110]_{\text{T}}$ 方向の2種類の一軸圧効果について)、ゼロ磁場冷却(a, b)・磁場中冷却(c, d)とともに、約 12 K 以下で磁化が発達しており、試料中に一軸圧によって誘起された金属相が強磁性秩序化したことを示している。インセット(e, f)は磁化の強磁性成分の一軸圧依存性。論文より。

うえで有効であることを示唆している。

さらに、我々は $[110]_{\text{T}}$ 一軸圧の場合には磁化の強磁性成分の発達が発達する2回に分かれて起きるといった興味深い現象も見出した。この一見奇妙な振舞は、斜方晶構造に起因して試料中にツインドメインが形成されること、および結晶への局所的な一軸圧効果を考慮すると自然に理解できる。

これらの結果は、一軸圧により圧力方向に依存して多彩な結晶構造および電子状態を誘起できうることを示している。上述の成果を Physical Review B 誌で発表した(論文)。

(3) Ca_2RuO_4 の c 軸方向一軸性圧力効果: 金属の Sr_2RuO_4 に比べて c 軸方向に縮むことで、 Ca_2RuO_4 は絶縁化している。ところが、さらなる c 軸方向圧力で絶縁エネルギーギャップが低下するという意外な事実を定量化し、バンド幅と結晶場の競合での定性的理解を得た。しかしながらまだ金属相を誘起するまでには至っていない。したがって c 軸方向圧縮によって超伝導相が誘起出来るかどうかは、今後の課題である。

(4) Sr_2RuO_4 の超伝導一軸性圧力効果:

面内異方性: 従来型の皿パネを用いた圧力セルで、 $\langle 100 \rangle$ 方向圧縮でのみ、超伝導転移温度が倍増する「3-K超伝導相」が僅かな圧力で可逆的に一気に誘起されることを見出し、 Ru-O ボンド長変化の重要性を明らかにした。 Ru-O ボンド角度変化を及ぼす $\langle 110 \rangle$ 方向圧縮では超伝導転移温度は穏やかに上昇する振る舞いである。

伸・縮歪効果: ピエゾ素子を用いて、結晶の圧縮だけでなく引張りにも対応する歪を印加する装置を開発し、1ケルビン以下の交流磁化率と電気抵抗率の測定もできる新型の装置を開発した。考案者の Hicks 博士、その指導者の Mackenzie 教授 (St. Andrews 大学、マックスプランク研究所ドレスデン) らとの共同研究で、京都大学にもその装置を導入した。超伝導転移温度が、 $\langle 100 \rangle$ 方向の伸びと縮みの両方で上昇する特異な振舞を明らかにし、2成分超伝導秩序変数の「カイラル超伝導」の特徴を顕在化させた。この成果は H26 年度初頭に Science 誌に掲載された。

図3Aは、カイラル超伝導体に対する面内一軸性歪によって、縮退した2成分超伝導秩序変数が分裂し、伸縮両方で超伝導転移温度が上昇する特異な振舞の概念図である。図3Bはこの研究を実現するために Hicks 博士の考案デザインに基づいて開発した一軸歪装置の模式図である。圧縮用と伸長用にピエゾ素子を組み合わせることによって、従来のピエゾ素子に試料結晶を貼り付ける実験では実現できなかった、熱収縮の効果の補正と圧縮・伸長両方の歪印加が可能な装置ができた。この装置を用いて図3Cに示すように、 Sr_2RuO_4 の超伝導転移温度が、圧縮と伸長の両方に対して顕

著に上昇する特異な振舞を明らかにした。カイラル超伝導状態に対する図3Aの予想は、実験結果と基本的に一致している。しかし実験結果では歪依存性は線形ではなく、また歪の小さな領域ではさらに高次の依存性を示している。図3Dに示すように、[100]方向の面内歪での応答は伸縮に対して奇関数でその効果も小さく、従来型の振舞である。このような大きな面内異方性はフェルミ面の変化の異方性に関連づけて解釈できるが、今後、さらに定量化・精密化する必要がある。

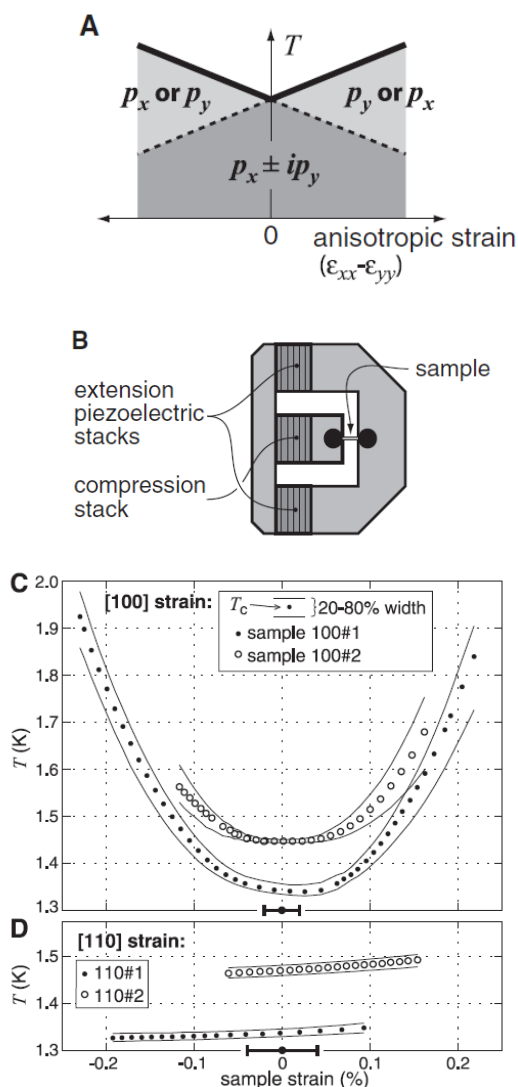


図3. Sr₂RuO₄の超伝導に対する一軸性伸縮歪の効果。A: カイラル超伝導体では、圧縮と伸長の両方で超伝導転移温度が上昇する特異な現象と超伝導2段階転移が予想される。B: ピエゾ素子を用いた一軸性伸縮歪印加装置。C: [100]方向の一軸性歪では圧縮と伸長の両方で顕著な転移温度上昇がみられた。D: [110]方向の一軸性歪では圧縮に対して僅かな転移温度低下、伸長に対して僅かな転移温度上昇という通常の振舞が見られた。論文より。

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 2件)

Haruka Taniguchi, Keigo Nishimura, Ryo Ishikawa, Shingo Yonezawa, Swee K. Goh, Fumihiko Nakamura, and Yoshiteru Maeno, "Anisotropic Uniaxial Pressure Response of the Mott Insulator Ca₂RuO₄", Physical Review B **88** (2013) 205111-1-6, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.88.205111

C.W. Hicks, D.O. Brodsky, E.A. Yelland, A.S. Gibbs, J.A.N. Bruin, M.E. Barber, S.D. Edkins, K. Nishimura, S. Yonezawa, Y. Maeno, A.P. Mackenzie, "Strong Increase of T_c of Sr₂RuO₄ under both Tensile and Compressive Strain", Science **344**, 283-1-4 (Apr. 2014), 査読有, DOI: 10.1126/science.1248292

[学会発表](計 1件)

谷口晴香, 西村佳悟, 米澤進吾, 中村文彦, 近藤隆祐, 野上由夫, 前野悦輝, 「一軸性圧力によるモット絶縁体 Ca₂RuO₄の金属化 磁性と面内異方性」, 日本物理学会 2013 秋季大会(徳島大学), 2013年09月28日, 徳島市。

[その他]

ホームページ等

「モット絶縁体Ca₂RuO₄への面内一軸性圧力効果の異方性(京大固体量子物性研究室)」
<http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/contents/research/topics/2013/topic201311-01.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前野悦輝 (MAENO, Yoshiteru)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 80181600

(2) 研究分担者

米澤進吾 (YONEZAWA, Shingo)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 30523584

中村文彦 (NAKAMURA, Fumihiko)
久留米工業大学・工学部・教授
研究者番号: 40231477