



TITLE:

Quasi-two-dimensional Mott  
transition system  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ (  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Nakatsuji, Satoru

---

CITATION:

Nakatsuji, Satoru. Quasi-two-dimensional Mott transition system  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ . 京都大学, 2001, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2001-01-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3179047>

RIGHT:

氏名	なか つじ さとる 中 辻 知
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2271 号
学位授与の日付	平成 13 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
学位論文題目	Quasi-two-dimensional Mott transition system $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ (擬 2 次元モット転移系 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ )
論文調査委員	(主 査) 助教授 前野悦輝 教授 大見哲巨 教授 山田耕作

### 論 文 内 容 の 要 旨

本申請論文はスピン三重項超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  (転移温度 1.5K) の類縁物質として、モット絶縁体の新物質  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  を発見し、さらにそれらの間をはじめて系統的に結んだ擬 2 次元のモット転移系  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  を開発して、その磁気及び構造相図を明らかにしたものである。これは異方的超伝導体が、金属-絶縁体転移を経てどのように現れるかを銅酸化物高温超伝導体以外では、初めて示した系であり、モット転移・異方的超伝導機構を解明する上で新しい典型例となる。その多彩な基底状態は、銅酸化物では考慮する必要の無かった電子軌道の自由度を考慮したモデルによって統一的に理解できることも示した。以下、申請論文の各章ごとに沿って内容の要旨を述べる。

序論の第 1 章では研究の背景と、本研究の成果を概説している。1994年に発見された超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  (転移温度 1.5K) は、同じ層状ペロブスカイト構造を持つ銅酸化物高温超伝導のスピン一重項  $d$  波とは異なり、スピン三重項  $p$  波の対称性であることが最近の NMR の測定等から明らかになった。その正常状態は、擬 2 次元のフェルミ液体状態でよく記述される相関の強い金属である。申請者は Sr を同じ価数の Ca で置き換えた  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の開発に成功し、それが強い電子間相互作用によるギャップを持つ「モット絶縁体」であることを明らかにした。つまりスピン三重項超伝導は、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  を母体としたバンド幅制御によるモット型金属-絶縁体転移を経て現れる。これは、モット絶縁体にキャリアをドープすることで高温超伝導が発現する銅酸化物と対照的である。それゆえ、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  はスピン三重項超伝導発現機構の解明のみならず、モット転移それ自身の起源とその近傍に期待される新奇な金属相の存在を明らかにする、新しい擬 2 次元のモット転移系として重要である。

続く第 2 章では、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の多結晶試料の全組成領域の合成に初めて成功したこと、さらに浮遊帯域法により全組成領域の純良結晶の育成にも成功したことを述べている。それらの結晶を用いた物性測定、構造解析によりこの新物質系  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の磁気および構造相図が完成した。

その相図の各領域での物性は、第 3 章で以下のように記述されている。

まず、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  に Sr を置換していくと高温で金属状態が安定化され、 $T_{M/NM}$  という特徴的な温度以下で非金属状態に転移する。さらに低温では反強磁性状態に転移する。また、絶対零度での基底状態の金属-非金属 (モット) 転移は  $x=0.2$  近傍で起こる。

この反強磁性絶縁相に隣接して、「磁性金属領域」と名づけられた金属相が出現する。この領域は銅酸化物高温超伝導体の異常金属相と同様、強い反強磁性ゆらぎを伴った金属相と考えられ、最低温まで長距離秩序がないにも関わらず、磁化率の温度依存性に磁氣的単距離秩序の形成を示唆するブロードなピークが現れる。

また、X 線・中性子回折の結果から、この磁性金属領域の高温にそれを囲むようにして 2 次の結晶構造相転移ラインが存在することも明らかにした。さらに、2 次の構造相転移線の不安定点  $x=0.5$  に向かって強磁性の臨界現象が系統的に現れることを見出した。特に低温の磁化率及び比熱が  $x=0.5$  で臨界的に増大し、ウィルソン比は  $x=0.5$  で 40 以上もの大きな

値に達し、強磁性揺らぎの著しい成長を表す。また、低温での電気抵抗の非フェルミ液体的な温度依存性とあわせて、 $x=0.5$ の基底状態は2次元強磁性の臨界点近傍にある。これを実験的に確認するために、極低温磁化率測定装置を自ら開発し、 $x=0.5$ において0.5K以下で実際に強磁性秩序相が現れることも発見した。

このような臨界性は $x=0.5$ という2次の構造相転移の不安定点で、磁性相関が磁性金属領域の反強磁性的なものから強磁性へと転換することを示している。即ち、この構造転移が磁性のクロスオーバーを引き起こしたことを示している。

第4章では、磁性のクロスオーバーを含め、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の基底状態を統一的に理解できる現象論的なモデルを提唱している。これにより、構造量子臨界点近傍の $x=0.5$ での強磁性相の発現は、その点に向かっての強磁性と軌道秩序の競合現象により自然に理解できることが示された。

本研究では電子相関を制御することで、スピン三重項超伝導体とモット転移を初めて一つの相図のなかで関係づけることに成功した。それは銅酸化物高温超伝導体の相図と対をなすものである。また、モット転移近傍に強磁性の臨界点が現れることは、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導機構解明のためにも重要である。さらに構造の2次の不安定点に向かって一旦、強磁性が臨界的発達を示しながらも、構造相転移によって逆に強い反強磁性相関を伴った金属相へクロスオーバーしてから絶縁化するという現象は、系の2次元性に伴う強いスピン揺らぎだけでなく、構造転移による軌道の自由度の変化がモット転移機構に本質的な関わりを果たしていることを示している。第5章ではこれらを総括し、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ のこれらの新しい現象とその理解は、今後、軌道の自由度のある系での遍歴磁性やモット転移を理解するうえで典型例としての指針となりうると結論づけている。

以上のように、申請論文はルテニウム系酸化物の超伝導体から絶縁体までの電子状態の変遷につき、擬2次元モット転移系 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の実験研究をもとに、電子の軌道・スピン・電荷の自由度に関わる統一的な描像を構築したものである。

#### 論文審査の結果の要旨

銅酸化物の高温超伝導は、母体となる絶縁体にキャリアを注入することで金属-絶縁体転移を経て現れることがよく知られている。その超伝導状態はスピンが反平行の電子対が担う一重項ではあるが、従来型の $s$ 波とは異なる $d$ 波対称性をもつ異方的超伝導状態である。また絶縁相は通常バンド絶縁体ではなく、電子間の強いクーロン相互作用による「モット絶縁体」である。この物性の本質は、温度と注入キャリア濃度のパラメータ平面上の物性相図で端的に表現される。この相図は高温超伝導発見以来の世界的な研究努力の結果として得られたもので、高温超伝導現象のいわば「顔」を表しているといえる。

一方、銅酸化物と同じ結晶構造の $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ は、平行スピンの電子対が担うスピン三重項 $p$ 波の超伝導体であることが、最近、実験的にも理論的にも確実視されるに至った。申請者はこの異方的超伝導体についても、銅酸化物高温超伝導体の物性相図に比肩しうる相図を構築するという研究テーマに挑んでいる。そしてモット絶縁体の新物質 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ の発見を起点に、擬2次元モット転移系 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ を開発し、その物性研究を通じてスピン三重項超伝導へ至る物理過程を明らかにして、本申請論文にまとめあげている。

このような物性研究の遂行には、しばしば新しい物質の開発と良質の単結晶試料の存在が極めて重要な前提となる。申請者はモット絶縁体新物質を発見したのみならず、その単結晶化にも成功し、さらに絶縁体と超伝導体を連続的に結びつける完全固溶系 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の開発とその単結晶化も成し遂げた。

銅酸化物とは対照的に、この系では価数の違いを利用したキャリア注入ではなく、イオン半径の違いによるバンド幅制御によって金属-絶縁体転移を誘起していることを明らかにした。即ち、Sr含有量の増加に伴いバンド幅が増大し、 $x=0.2$ 以上で金属相が安定となる。そして $x=0.5$ までは銅酸化物の金属状態と同様、反強磁性的磁気相関の強い非フェルミ液体状態が実現している。このこと自体は、銅酸化物とルテニウム酸化物とのある種の共通性を示したといえる。しかし、金属-絶縁体転移は銅酸化物の連続2次転移と異なり、ヤン・テラー効果による軌道準位分裂を伴う、構造の不連続1次転移とともに起こっており、ルテニウム系での電子軌道の縮退と金属性の関わりを深さを示唆している。

次に $x=0.5$ に向かって、磁化率や比熱が、低温で臨界的に発散することを見出し、この点を境に磁気相関が強磁性的なものに転じることを明らかにしている。またほぼ同じ組成で、構造も連続的な2次相転移を起こしていることを自ら行った

X線回折と電気抵抗率・比熱・磁化率から示し、その詳細を共同研究で行った中性子回折から決定づけている。これを受けて $x=0.5$ が絶対零度での連続相転移点、すなわち量子臨界点であるとの認識をもって、この磁気クロスオーバー現象の理解に取り組み、構造の揺らぎがどのようにスピンの磁気揺らぎと関わり、また構造相転移がいかに磁気相関のクロスオーバーを生むのかを解明する研究を行っている。その際、軌道の自由度の重要性を強調している。銅酸化物では1つのバンドに1個の電子が入った状態が基本になるのに対し、ルテニウム酸化物では3つのバンドに4個の電子が入っているため、後者では電子軌道のエネルギー縮退が金属性に必須となり、また構造揺らぎに伴う軌道準位の揺らぎが電子状態密度の変化を介して、強磁性的揺らぎと関係づけられることを実験事実を通して明らかにした。この認識によって、ルテニウム系では構造相転移を境に磁気相関が強磁性的なものに転じ、その延長線上にある擬2次元フェルミ液体で実現するスピン三重項超伝導状態へとつながっていくという全体描像を構成した。

一方、構造の量子臨界点の近傍での、強磁性相関について知るため、申請者は超伝導量子干渉素子を用いて、0.3Kまでの低温での測定が可能な直流磁化測定装置を開発した。その結果、1K以下の低温で強磁性転移が起こっていることを明らかにしている。この強磁性転移は量子臨界点のごく近傍を除いては消失しており、軌道とスピンの競合・協力現象の詳細についての今後の研究を促す成果となっている。

これらの実験事実を総合して、モット絶縁体からスピン三重項超伝導体への電子状態の変遷の本質を端的に示す、温度と組成 $x$ のパラメータ平面での物性相図を完成させた。そして多彩な基底状態の出現を統一的に理解できる独自の現象論的モデルを提唱したことで、ルテニウム酸化物のみならず、軌道縮重を伴う他の遷移金属酸化物の物性理解にも適用できる指針を示したことになる。

このように新物質の発見、物質系の開発、良質単結晶の育成、低温磁化測定装置の開発、物性測定と相図解明、現象論的モデル提唱にわたる全局面を自ら主導的に成し遂げて、擬2次元モット転移系 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の物理の全容を明らかにしたことは、その研究成果の独創性・重要性とともに申請者の傑出した研究能力を示すものとして高く評価できる。このような重要な研究成果を盛り込んだ申請論文は、学位論文として特に優れた価値があることを確認した。また、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について申請者に口頭試問した結果、十分に優れた学識を有することを確認し、合格と認めた。

なお、物理学第1分野では、本年度より大学院在学5年未満での学位早期取得に関する特例措置がとられるようになった。本件は、その手続きに従って申請審査会を行って早期取得の申請を受理した後に、論文審査を行ったものである。