

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	谷口 晴香
論文題目	Variation of the electronic states of Ca_2RuO_4 and Sr_2RuO_4 under uniaxial pressures		
(論文内容の要旨)			
<p>ルテニウム酸化物は電子間の相互作用の効果が強い「強相関電子系」の典型物質で、電子多体効果の生み出す新奇現象の舞台として盛んに研究されている。本研究は特に層状ルテニウム酸化物で結晶構造の変化が電子状態の激変をもたらすことに着目し、これまで技術的困難から実施例の少ない一軸性の圧力印加装置を開発し、この物質系に対する電子物性の制御を実証したものである。</p> <p>層状ペロブスカイト結晶構造のルテニウム酸化物 $A_2\text{RuO}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)は反強磁性絶縁体から強磁性金属、そしてさらに超伝導体までの多彩な状態変化が、温度、組成、静水圧、電場、薄膜化など、様々な外部パラメーターで制御できる特徴を持っている。ルテニウムと酸素からなるRuO_6八面体のネットワークで出来たRuO_2面が積層した層状物質であるために、すべての結晶軸方向に同じ圧力がかかる静水圧よりも、面に平行、垂直など選択的に一軸性の圧力を印加する方が、より効率的に電子状態の変化を生み出せると考えられる。さらに一軸性圧力では、静水圧を含めた他の方法では実現出来ない新奇な電子状態を誘起出来る可能性も期待できる。</p> <p>第1章では、$A_2\text{RuO}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)の多彩な電子状態を生み出す鍵となる電子構造の特徴をまとめている。すなわちRuの5つの4d電子軌道のうち、t_{2g}の3つの軌道に関する上部ハバードバンドに1個の4d電子がどのように入るかが基本となる。その制御には、静水圧よりも一軸性圧力の印加が効果的であるという研究動機を述べている。</p> <p>第2章では、モット絶縁体 Ca_2RuO_4とスピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4、さらに固溶系の$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$について、これまでの研究から知られている基本的性質をまとめている。Ca_2RuO_4に関しては、特に静水圧下での結晶構造の変化と電子状態の変化との密接な関係について詳しく述べている。結晶構造ではRuO_6八面体の扁平化、面内での回転、そして面からの傾斜の三種の結晶変形が重要で、それらの結晶変形の共存具合に対応して、反強磁性秩序を示すモット絶縁体から、強磁性秩序を示す金属、さらに超伝導体へと変化が起こる。Sr_2RuO_4についてはスピン三重項の超伝導性の証拠、それを生み出すバンド構造、静水圧効果、また大きな歪が導入されるSr_2RuO_4とRu金属との共晶での超伝導転移温度の増大などについて解説している。</p> <p>第3章では、応力下でもろく壊れやすい酸化物にも適用できる、一軸性圧力印加装置開発の技術的詳細について述べている。圧力セルは、1ケルビン以下の低温までの電気抵抗率と磁化率、また2ケルビン以下までの直流磁化の測定に対応できる。磁気測定用には樹脂製の圧力容器を用い、圧力容器の板バネに取り付けた歪ゲージで圧力モニターを行うなどの工夫がなされている。</p> <p>第4章と第5章では開発した一軸性圧力印加装置を用いた研究成果を記述している。第4章ではまず、モット絶縁体 Ca_2RuO_4の面内への一軸性圧力印加によって、静水圧で知られた結果より低圧で強磁性金属相が誘起出来ることを述べている。圧力効果の</p>			

面内異方性は定性的にも顕著で、（正方晶での）[110]方向への圧力印加では、強磁性転移が圧力とともに2段階で起こっている。これは Ca_2RuO_4 の斜方晶歪で生じている双晶のために、扁平歪を直接緩和する圧力方向と、傾斜歪を増強して扁平歪を残す方向の2種の分域が混在することに起因するためと理解できる。また面に垂直方向の一軸性圧力印加では、 RuO_6 八面体の扁平歪はより顕著になるにもかかわらず、予想に反して絶縁体エネルギーギャップが減少することを見出した。これは回転歪や傾斜歪の緩和によってバンド幅が増大した結果と解釈でき、扁平歪がない場合の金属化とは逆の極限でも金属化が起こりうることを意味する。このように、常圧はもちろん、静水圧力でも誘起出来ない新たな電子状態の出現を実証できた。

第5章ではスピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 について、まず面内の一軸性圧力印加効果、特に結晶の正方晶[100]方向と[110]方向での効果の比較を行っている。ルテニウムと酸素の原子の結合ボンドに平行な[100]方向では、僅か0.05 GPa（500気圧）の圧力で超伝導転移の開始温度は1.5ケルビンから一気に3.2ケルビンまで上昇するが、さらなる圧力増加では全く変化しない。圧力を取り去って約1週間置いた後、転移温度は大幅に低下回復するので、おもに弾性変形による転移温度変化である。一方、[110]方向では、転移温度は圧力とともに徐々に増大し、0.3 GPaで3.3ケルビンに達する。いずれの場合も結晶の面内4回対称性を破ることで超伝導転移温度が増大する振る舞いは、超伝導秩序変数に2成分がある場合の理論的予測と一致している。層に垂直方向の一軸性印加の結果とも併せて、純粋な Sr_2RuO_4 でも Sr_2RuO_4 とRu金属の共晶と同様の超伝導転移温度の上昇が起こることを明らかにした。

第6章では一軸性圧力装置の開発と、強相関電子系の典型例である層状ルテニウム酸化物のモット絶縁体 Ca_2RuO_4 とスピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 への適用によって、金属・絶縁体転移と金属強磁性状態の誘起、新奇な機構による金属状態への誘導、僅かな圧力での超伝導転移温度の倍増と面内異方性の顕在化等に成功した成果をまとめている。これらの結果について、双晶の存在も踏まえた上で、結晶歪による電子構造の変化を考察することで、多彩な物性変化を理解できた。最後に最近、良質の薄膜化が実現できるようになった強相関電子系物質等に、基板ごと一軸性圧力をかけて新奇電子状態の実現を目指す提案を行っている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

「強相関電子系」とは電子間の相互作用の効果が強く、個々の電子の振る舞いで説明できない様々な現象が発現する物質系で、金属・絶縁体転移、高温超伝導、スピン三重項超伝導など、現在の固体物理学で重要な研究対象である。電気伝導を担える導電キャリアーが十分あるのかかわらず、電子間クーロン斥力の効果で電子が局在化しているモット絶縁体では、ほんのわずかな刺激で金属化する可能性を秘めている。また電子間の斥力相互作用から生まれる超伝導状態では、電子対が軌道角運動量を持ち、電子対のスピンが平行の「スピン三重項超伝導」も実現しうる。

本研究の対象である層状ルテニウム酸化物は、「強相関電子系」の典型物質で、電子スピン・電子軌道・結晶構造の変化が密接に絡み合っており、電子状態が激変する特徴をもっている。また層状物質ゆえ、層面に平行方向と垂直方向で圧力効果に大きな違いがあると期待される。したがって一軸性圧力を用いた電子状態の制御は、この物質の新しい性質を引き出すのに極めて有効といえる。しかしながら、油に試料を浸して圧力を印加する「静水圧実験」に比べ、結晶試料に直接機械的圧力を印加する「一軸性圧力実験」では圧力の均質性に問題があり、また変形に脆い酸化物では試料結晶が粉々になりやすく、これまでほとんど成果の報告がなかった。

谷口晴香氏は、まず技術的な問題を克服するために様々な工夫を施した圧力装置を自ら設計し、圧力モニターの歪ゲージも備えた電気抵抗率、直流磁化、交流磁化率測定技術を確立した。その新たな技術を適用して、モット絶縁体 Ca_2RuO_4 とスピン三重項超伝導体の証拠がそろっている Sr_2RuO_4 への一軸性圧力効果を明らかにした。研究に必要な良質単結晶は Ca_2RuO_4 については久留米工業大学の中村文彦教授から提供を受け、 Sr_2RuO_4 については研究室で育成したものをを用いた。なお谷口氏自身も Sr_2RuO_4 の結晶育成を手掛けている。

成果として Ca_2RuO_4 では静水圧の場合より低い圧力で金属・絶縁体転移と金属強磁性状態の誘起に成功し、面内異方性と電子状態の関連を議論できた。特に双晶分域構造を踏まえることで、強磁性誘起の結果の詳細が理解できることを示したことは、これまでの多くの研究で見過ごされてきた双晶の役割を顕在化させたものとして評価できる。 RuO_6 八面体が扁平になることで金属がモット絶縁体化することはこれまでの研究でよく理解されてきたが、本研究では一軸圧力で扁平化をさらに進めると意外なことに再び金属化に向かうことを明らかにした。これは静水圧下の金属化 Ca_2RuO_4 や、常圧でも金属の超伝導 Sr_2RuO_4 などとは別種の電子構造の金属化を生むことを意味し、今後の研究展開にも期待が持てる。またスピン三重項超伝導の圧力効果も明らかにして、未解明の転移温度倍増メカニズムを考えるうえで重要な実験事実を提供したことも意義深い。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降