

氏 名	ふる 古 ばやし 林 ゆたか 寛
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2376 号
学位授与の日付	平 成 13 年 5 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 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	スピン梯子化合物単結晶薄膜の作製

(主 査)
論文調査委員 助教授 寺 嶋 孝 仁 教 授 西 嶋 光 昭 助教授 吉 村 一 良

論 文 内 容 の 要 旨

スピン梯子は、ハイゼンベルグ反強磁性一次元鎖の「脚」を平行に有限本数並べ、「横木」方向にも反強磁性相関を持たせた擬一次元系モデルである。元来は、高温超伝導を理論的に解明するため、厳密解の得られている一次元系からのアプローチとして、考案された系である。しかし偶数本脚梯子では、ノンドープ状態ではスピン励起スペクトルに有限のギャップが存在すること、少数キャリア注入により高温超伝導が発現するという2つの理論的予言がなされたことを受け、多くの研究者たちが実証に取り組んだ。とりわけ高温超伝導を実現させるためには、スピン梯子化合物へのキャリア注入をしなければならないが、実際にキャリア注入に成功した例はごくわずかである。そのため、従来からの合成法にとどまらない、新しい方法による物質開発が期待されている。

本研究では、スピン梯子物質として $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (14-24) という銅酸化物を扱った。結晶は Cu_2O_3 二本脚梯子と CuO_2 一次元鎖からなる二種類の層が b 軸方向に、Sr 層を挟んで積層した構造を持っている。梯子の脚及び一次元鎖は c 軸方向に走っている。この化合物はもともとホールが注入された系であるが、そのほとんどは一次元鎖内に存在しており、系は半導体的である。しかし、Sr サイトを Ca で置換することでホールが一次元鎖から梯子格子に移動し、伝導性が上がる。さらに、高濃度 Ca 置換した系は高圧 (3GPa 以上) で $T_c \sim 10\text{K}$ の超伝導を示すことが見い出されている。現在知られている 14-24系で最も Ca 濃度が高い物質は、粉末試料としては $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、単結晶試料としては $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ であり、すべての Sr サイトを Ca で置換した $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は合成に成功していない。 $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_4$ はスピン梯子化合物の中ではホール濃度の高い梯子格子が存在すると考えられ、超伝導発現の観点からも興味深いと言える。

本研究では、パルスレーザーを用いた薄膜作製法により、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (010) 面を基板として用いることで、準安定相として $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶薄膜を作製することを試みた。ターゲットには、 CaCO_3 と CuO 粉末を $\text{Ca}:\text{Cu}=14:25$ になるように混合し、酸素中48時間焼成したペレットを用いた。蒸着時の基板温度は 650°C 、酸素雰囲気は 0.5torr とした。また、蒸着時の酸素欠損を補うため、蒸着後はオゾンガスを吹き付けながら冷却を行った。

作製された薄膜の構造を反射高速電子回折 (RHEED) および X 線回折によって調べた結果、14-24相と同様の構造を有していることが確認された。また、薄膜は基板とのミスマッチにより、面内が伸び、面間が縮む傾向が見られたが、単位格子の体積はバルクの延長線上にあり、 $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 組成を有する 14-24構造が形成されていることが示された。

$\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 薄膜の梯子方向の抵抗率 (ρ_c) は 20K まで金属的な温度変化を示したが、超伝導は見られなかった。また、横木方向の抵抗率 (ρ_a) は全温度領域で半導体的振る舞いを示した。このような ρ_a , ρ_c の振る舞いは高濃度 Ca 置換したバルク単結晶においても観測されているが、20K まで金属的傾向を示したのは $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 薄膜が初めてである。また、面内異方性 ρ_a/ρ_c は広い範囲で 20~30 であり、最も Ca 置換量が多い $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ バルク単結晶の値よりも大きい。異方性は温度の低下と共に急激に増大し、5K では 100 近くまで増大した。この値は高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の面間 ρ_c と面内 ρ_{ab} の比に匹敵する。従ってこの薄膜内では、良い一次元性を保ちつつ低温まで金属的性質を保った状態が実現出来ている

ことが明らかになった。金属的性質を極低温まで保持出来ている理由として、(Sr, Ca) 14-24系のような異種原子の混合に伴うランダムポテンシャルを最小限まで抑えられたことが挙げられる。

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は元来ホールが1組成式当たり6つ存在しており、Srサイトを6つのLaで置換すればホールは消滅し、さらにLaを置換させることが出来れば電子を注入出来ると考えられる。しかしバルクでは、 $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ としたとき $x=5$ が固溶限界であり、電子注入型の化合物は存在しない。そこで本研究では、梯子格子への電子注入を実現させるべく、過剰La置換 ($x>6$) された14-24化合物を、薄膜法により作製することを試みた。X線回折およびRHEEDから $x=9$ まで14-24構造を持つ単相の試料が作製できることがわかった。 $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 置換系はLa置換量 x が6を越えた時点で抵抗率は著しく減少し、実効的なキャリアが系に注入される。薄膜での固溶限である $x=9$ の試料では金属的ではないものの抵抗率は $10^{-2}\Omega\text{cm}$ まで減少し、また極低温においても急激な抵抗上昇は見られず、「金属の一手前」の状態が実現していることが分かった。

論文審査の結果の要旨

最近、強相関電子系を中心とした物性物理の分野において低次元量子スピン系が注目され盛んに研究が行われている。元来、低次元系は理論的に取り扱い易く、一次元系では既に厳密解が得られている。本研究で取り上げるスピン梯子は反強磁性的相関を持つスピンを一次元的に配置した鎖を脚として、横木方向に特定の本数並べた構造を持つ擬一次元系である。 $S=1/2$ の Cu^{2+} イオンを基にした偶数本脚梯子では最近接のスピンが一重項を形成し、スピン励起スペクトルに有限なギャップの存在する量子スピン液体状態が実現していることが明らかにされている。さらに、ここにキャリアを注入すれば、高温超伝導が発現することが理論的に予言され、多くの研究者に注目されている。低次元量子スピン系の化合物は高压合成法などにより比較的最近発見された結晶構造を持つものも多く、新しい合成法による物質開発が強く期待されている分野である。本研究の合成手法である薄膜法、とくにエピタキシャル成長は基板結晶をテンプレートとし、そこへ蒸着原子を配列、結晶化することにより平衡状態では結晶化しない構造も準安定相として作製可能な結晶成長法である。本研究はこのエピタキシャル成長を用いてバルクでは作製困難な梯子型銅酸化物を成長し、低次元に由来する伝導現象の解明を行ったものである。

キャリア注入が可能な梯子型銅酸化物として、広く研究が行われているのが $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (結晶構造を14-24構造と呼ぶ) である。この物質は銅と酸素のネットワークとして2本脚梯子である Cu_2O_3 層と一次元鎖である CuO_2 層の2種類の原子層を含み、構造はやや複雑であるが、Srをイオン半径の小さいCaで置換していくことで、もともと CuO_2 層に局在していたキャリア(ホール)を二本脚梯子層へ移動させ、伝導度を上げることができる。そして、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と表したときCa置換量 x が11.5になると、3GPaの高圧下で $T_c=10\text{K}$ の超伝導を示す。しかし、バルク、とくに単結晶状の試料では置換可能なCa量は $x=12$ までであった。そのため、梯子格子に特有な一次元金属性や超伝導の発現という興味から、より高濃度にCa置換を行った試料の作製が期待されていた。今回、基板として $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の単結晶の(010)(梯子面)上へのエピタキシャル成長により、初めてSrサイトをすべてCaで置換した $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶薄膜の作製に成功した。この試料はこれまで2本脚梯子物質として知られているものの中では最も低温(20K)まで、一次元金属状態を保つことがわかったが、超伝導は発現しなかった。この理由としては、基板として格子の大きい $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ を用いたことにより、梯子方向のCu-O bond長と二本脚梯子間の距離が $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ として期待される値よりやや伸ばされていることが挙げられる。今後、より格子定数の小さい基板結晶上に成長を行うことで、常圧あるいは比較的低い圧力下で超伝導が発現することが期待される。

また、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ において Sr^{2+} を価数の高い La^{3+} で置換すると、系のホール数が減っていく。 $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ としたとき、 $x=6$ まで置換を行えば、形式的には系のホール数は0になる。それ以上置換できれば $x<6$ のときとは逆に系に電子が注入されることになる。しかし、バルクの結晶では $x=5$ 程度までしか14-24構造は作製できない。本研究ではこの系についても $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶基板上にエピタキシャル成長することで、 $x=9$ まで14-24構造を持つ試料を作製することに成功した。また、 $x=9$ まで置換した試料は電気抵抗率が室温で $10^{-2}\Omega\text{cm}$ と低い値を持ち、キャリアが注入されたものであることを明らかにした。ただし、格子定数の組成依存性などから、この系におけるキャリアについては当初期待

した電子よりはむしろホールと見た方が妥当であることが示唆された。

以上、本研究は高圧処理を含む従来の合成法では作製できなかった $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ および高濃度 La 置換された $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x>6$) の単結晶を薄膜合成法により初めて作製したものであり、固体化学、特に物質開発という立場において重要な結果である。 $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ については二本脚梯子としては最も低温まで良い一次元的金属状態を保っていることを示した。また La 置換系においてもバルクの固溶限を大きく越える組成まで 14-24 構造の形成が可能なことを示し、さらにキャリア注入にも成功するなど重要な知見を得ている。したがって本論文の理学上の学問的意義は大きく、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものとして認められた。