

Mott 絶縁体 Ca_2RuO_4 における磁気相関

京大理 中辻知、池田伸一、前野悦輝

Sr_2RuO_4 は層状ペロブスカイト構造で銅を含まない現在唯一の超伝導体である。¹⁾ 理論、実験両面からそのスピン三重項超伝導体としての可能性が示されているが、この系を理解する上で、以下の2つの点に興味を持たれる。まず第一に、 Sr_2RuO_4 は転移温度以上で重い電子、大きな $U/W (=1.7)$ の値が観測され強相関金属と考えられるが、この系もCu系酸化物超伝導体と同じようにMott 転移近傍にあるのか。2つ目は、スピン三重項超伝導の可能性を考える上でRuスピン間の磁気相関が重要であるが、 Sr_2RuO_4 の周辺物質にどのような磁気秩序状態が存在するのか。

最近、我々はまさにこれら2つの疑問にこたえる系として、新しい2相のルテニウム系酸化物 Ca_2RuO_4 の多結晶体の合成に成功した。²⁾ これら2相は c 軸の長さが顕著に異なり、ここでは長い c 軸をもつ相を "L"、短い c 軸をもつ相を "S" と呼ぶことにする。X線回折結果から、2相とも Sr_2RuO_4 と同様、層状ペロブスカイト構造を持つと判断できる。正方晶の "L" 相は c 軸長と a 軸長の比 c/a が 3.28 で、 Sr_2RuO_4 の $c/a = 3.29$ とほぼ同じ値を持つのに対し、斜方晶の "S" 相は c/a が 3.10 と極端に小さく、今後の詳細な構造解析が待たれる。"S" 相は斜方晶で明らかに歪みを持つが、電子線回折によると³⁾ "L" 相にも Sr_2RuO_4 にみられる空間群 $I4/mmm$ の回折点以外に超格子反射による弱い回折点が観測され、何らかの格子歪が示唆される。

Ca_2RuO_4 2相の酸素量は、熱重量分析からともに 4.0 である。このことから、Ru イオンの電子配置は、 $\{\text{Kr}\}4d^4$ であり、結晶場も考慮に入れると t_{2g}^4 の low-spin ($S=1$) 状態にあると考えられる。電気抵抗は2相はともに絶縁体的であり、150K から室温まで "L" 相は 0.12 eV、"S" 相は 0.20 eV の活性化エネルギーを持つ。磁気測定の結果、"L" 相は転移温度が約 160 K の弱い強磁性を、"S" 相は転移温度が約 110 K の反強磁性を示すことがわかった。この磁気相関の違いは、以下の様に理解できる。即ち、 RuO_2 面内ではRuスピンはその間の強い超交換相互作用によって、基本的には反強磁性的に結合している。しかし、実際には上に述べたように面内に歪が存在するため、Dzyaloshinsky-Moriya の相互作用が誘起されスピンはキャントする。上の実験事実によると、この面内の強磁性成分の面間での相互作用は、"L" 相では強磁性的、"S" 相では反強磁性的ということになる。このように c/a が異なる2相の間で面間の磁気相関が大きく違うことは、非常に興味深い。

以上の結果から Ca_2RuO_4 は2相とも基本的には反強磁性絶縁体であることがわかる。

また、2相ともに磁気転移温度において電気抵抗に異常が現われないこと、ほぼ3重に縮退した t_{2g} のバンドに、4つの電子が存在しバンド絶縁体とは考えられないことも考慮すると、 Ca_2RuO_4 両相はMott絶縁体と結論できる。それゆえに、 Sr_2RuO_4 と Ca_2RuO_4 の間にはMott転移が存在し、 Sr_2RuO_4 はMott転移近傍の非常に相関の強い金属であるといえる。

Sr_2RuO_4 と Ca_2RuO_4 はともに2次元的な214構造であるのに対し、おなじRu系酸化物において、これをちょうど3次元的にした113構造をとる系： $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ が存在する。この系は全組成領域において金属である。 $x=1$ の SrRuO_3 は転移温度が約160Kの強磁性体であるが、 x が減少するとともにワイス温度も低下し $x=0$ の CaRuO_3 においては、ワイス温度が負であるにもかかわらず磁気秩序を示さない。⁴⁾ このように3次元的な系 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ においては、Sr側の方がCa側より強磁性相関が強い傾向にある。このSr-Ca置換効果を先の214構造系でみると、その低次元性を反映して Ca_2RuO_4 は反強磁性絶縁体であり、上の傾向から超伝導体 Sr_2RuO_4 においては SrRuO_3 と同じくスピン間には強磁性的相関が期待される。この結果は、今回発表のあった比熱（西崎 *et al.*)⁵⁾、NMR（石田 *et al.*)⁶⁾の結果において示された Sr_2RuO_4 のスピン三重項超伝導体の可能性を支持するものである。

参考文献

1. Y.Maeno, H.Hashimoto, K.Yoshida, S.Nishizaki, T.Fujita, J.G.Bednorz and F.Lichtenberg: Nature (London) **372** (1994) 532.
2. S.Nakatsuji, S.Ikeda and Y.Maeno: to be published in J. Phys. Soc. Jpn.(1997); S.Nakatsuji, S.Ikeda and Y.Maeno: M2S-HTSC-V, 1997, to be published in Physica C (1997).
3. M.Hara, Y.Inoue and Y.Koyama: private communications.
4. For example, F.Fukunaga and N.Tsuda: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3798.
5. S.Nishizaki, Y.Maeno, S.Farner, S.Ikeda, and T.Fujita: M2S-HTSC-V, 1997, to be published in Physica C (1997).
6. K.Ishida, Y.Kitaoka, K.Asayama, S.Ikeda, Y.Maeno and T.Fujita: Czechoslovak J. Phys.**46**, (1996) Suppl. S2, 1093.