

## 梯子格子系超伝導体; $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の物性

青山学院大学大学院 理工学研究科 永田 貴志 ・ 秋光 純

### 1 はじめに

ここ数年の間、精力的に研究されてきた低次元量子スピン系に関する研究分野の一つとして、梯子格子系における研究が挙げられる。「梯子格子」とはスピン  $1/2$  のハイゼンベルグ型反強磁性一次元鎖が複数本梯子のようにつながったものである。二本つながったものを「二本足梯子格子」、三本つながったものを「三本足梯子格子」と呼び、その本数が無限となると、銅酸化物高温超伝導体における  $\text{CuO}_2$  面で代表されるような二次元格子となる (図 1 参照)。そのため、梯子格子は単純な一次元鎖と銅酸化物高温超伝導体における二次元格子を連続的に結ぶ擬一次元的な平面格子として理解できる。この梯子格子を持つ物質を最初に合成したのは京大化研の高野グループであり、彼らは典型的な二本足 ( $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ ) および三本足梯子格子 ( $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ) を持つ物質を高圧下で合成した [1]。

実際に梯子格子を持つ物質が存在するということで、多くの理論グループが梯子格子の基底状態を議論した。よく知られているように、単純な一次元鎖は量子揺らぎのため長距離反強磁性秩序をもたず、また磁気励起にギャップを持たない。二次元格子では銅酸化物高温超伝導体の母物質に見られるように長距離反強磁性磁気秩序が実現する。それでは梯子格子ではどのようなのであろうか？ その答

えは Dagotto ら、Rice らにより調べられ、実は梯子を形成する鎖の本数で基底状態が異なることが導かれた [2]。奇数本の梯子ではスピングャップを持たないが、偶数本の場合は短距離スピン相関が強くスピン液体が基底状態となり磁気励起に有限のスピングャップが存在するというのである。さらにキャリアを導入しても、スピングャップは消失せずに、基底状態として d 波の超伝導対称性を持つような超伝導が実現する可能性を示唆した。

実際、その後、東らによって、二本足、三本足梯子格子で基底状態が異なることが確認された [3]。

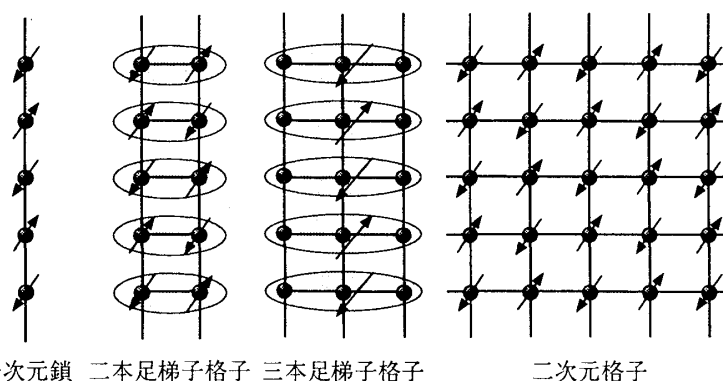


図 1: 一次元鎖、二本足、三本足梯子格子及び二次元格子のモデル図。丸はスピン  $1/2$  を持つ原子を表し、反強磁性相関で結ばれている。

さらに広井、高野によって  $\text{LaCuO}_{2.5}$  という新しい二本足梯子格子物質が合成され、それにキャリアを注入し金属化する事にも成功した [4]。しかし、残念ながら  $\text{LaCuO}_{2.5}$  ではキャリアを注入しても超伝導は出現しなかった。その後、我々のグループでは二本足梯子格子系物質； $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  を高圧下で超伝導化することに成功した [5]。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における超伝導発見の経緯については他紙で詳しく述べられているのでそちらを参照していただきたい [6]。ここでは、最近の研究成果を中心として、梯子格子系で唯一超伝導を示す物質； $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の物性について紹介したい。

図 2 は  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の結晶構造である [7]。 $c$  軸方向に伸びた辺共有型の一次元鎖層、アルカリ土類層、二本足梯子格子層の三層が存在し、それらが  $b$  軸方向に積層する。この物質は複合結晶と呼ばれ、厳密に  $c$  軸長を定義することはできないが、一次元鎖、梯子格子の単位格子はそれぞれ、 $c_{\text{C}} \approx 2.7 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{L}} \approx 3.9 \text{ \AA}$  なので、通常  $c$  軸長は図 2 のような  $c \approx 10 \times c_{\text{C}} \approx 7 \times c_{\text{L}}$  として表現される。梯子格子間の相関は  $90^\circ$  の酸素を介した超交換相互作用のため梯子格子内の  $180^\circ$  の相関と比較すれば無視できる程度の大きさである。

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の超伝導は、Ca 濃度  $x$  を (およそ 11 程度まで) 増加させ、組成によっても異なるが、約 3 GPa 以上に加圧すると出現する。 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の Cu の形式価数は +2.25 であり、銅酸化物高温超伝導体との類推では超伝導出現に対してすでに十分なキャリアがドーピングされていると考えられる。しかし、本系で超伝導を確認するためには、Ca 濃度を増やしさらに加圧することが必要である。それはなぜか？ 実は、Sr を Ca に置換すると、 $x=0$  ではほとんど一次元鎖に

局在していたホールが梯子格子に再分配され、梯子格子に対する有効的なホールドーピングが行われることが光学伝導度 [8] および結晶構造解析 [9] から明らかとなった。光学伝導度の結果によれば、 $x=11$  の組成での Cu の平均価数は一次元鎖で  $\sim 2.3$  価、梯子格子で  $\sim 2.2$  価であり、銅酸化物高温超伝導体での超伝導出現と比較するとかなりの量のホールが梯子格子にドーピングされていることになる。にもかかわらず、常圧下で超伝導転移を示さないのは低次元系におけるキャリアの局在のためであり、加圧することで局在がとかれ超伝導が実現するものと直感的には考えられる。以上

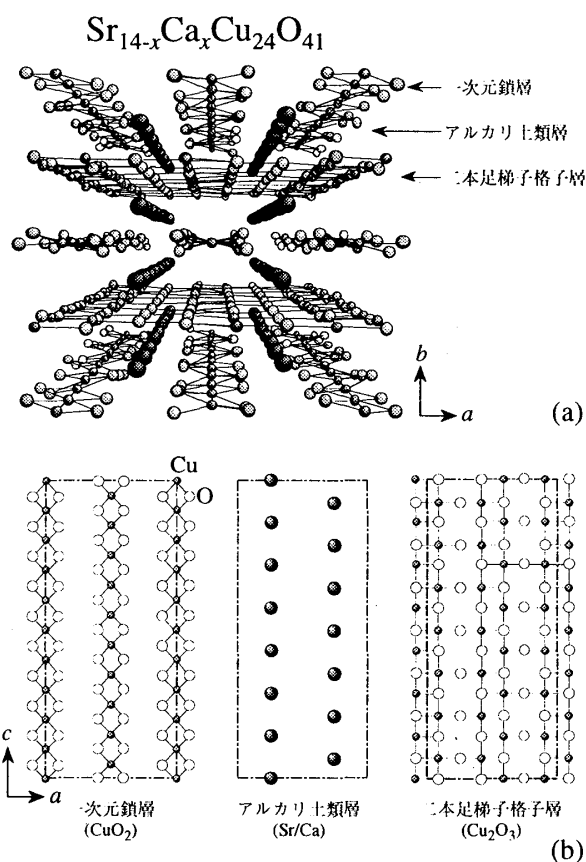


図 2:  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の結晶構造。(a) は  $c$  軸方向から見た結晶構造であり、(b) は  $b$  軸方向から見たときの一次元鎖層、アルカリ土類層および二本足梯子格子層を表す。

簡単にではあるが、梯子格子、及び梯子格子系超伝導体； $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の基本的な事柄を紹介した。以下のセクションからは、圧力下での輸送現象、及び梯子格子の磁氣的性質に関する実験結果を紹介する。

## 2 梯子格子系の超伝導 ～圧力下での輸送現象～

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の超伝導転移は焼結体試料により初めて確認されたが、幸いなことに、この系は浮遊帯域熔融装置を用いた大型単結晶試料の育成が可能であり、それにより合成された単結晶試料； $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  も圧力下で超伝導転移が確認された [10]。

図3が単結晶試料における電気抵抗率の様々な圧力下での温度依存性である。左図は梯子格子方向 ( $c$  軸方向)、右図は梯子格子面内で梯子格子と垂直な方向 ( $a$  軸方向) の電気抵抗率である。常圧下 (0 GPa) での  $c$  軸方向の電気抵抗率は、130 K 以上の高温では温度に比例した金属的 ( $d\rho/dT > 0$ ) な振舞いを示すが、80 K 以下の低温になるとキャリアが局在し半導体的 ( $d\rho/dT < 0$ ) な振舞いへと変化する。加圧すると、室温での電気抵抗率が減少し、3 GPa 下では常圧での値と比較するとほぼ半分程度の値となる。さらに加圧すると、低温での半導体的な振舞いは若干抑制されるが完全には金属的にならず、10 K 以下の低温で超伝導転移が確認された。

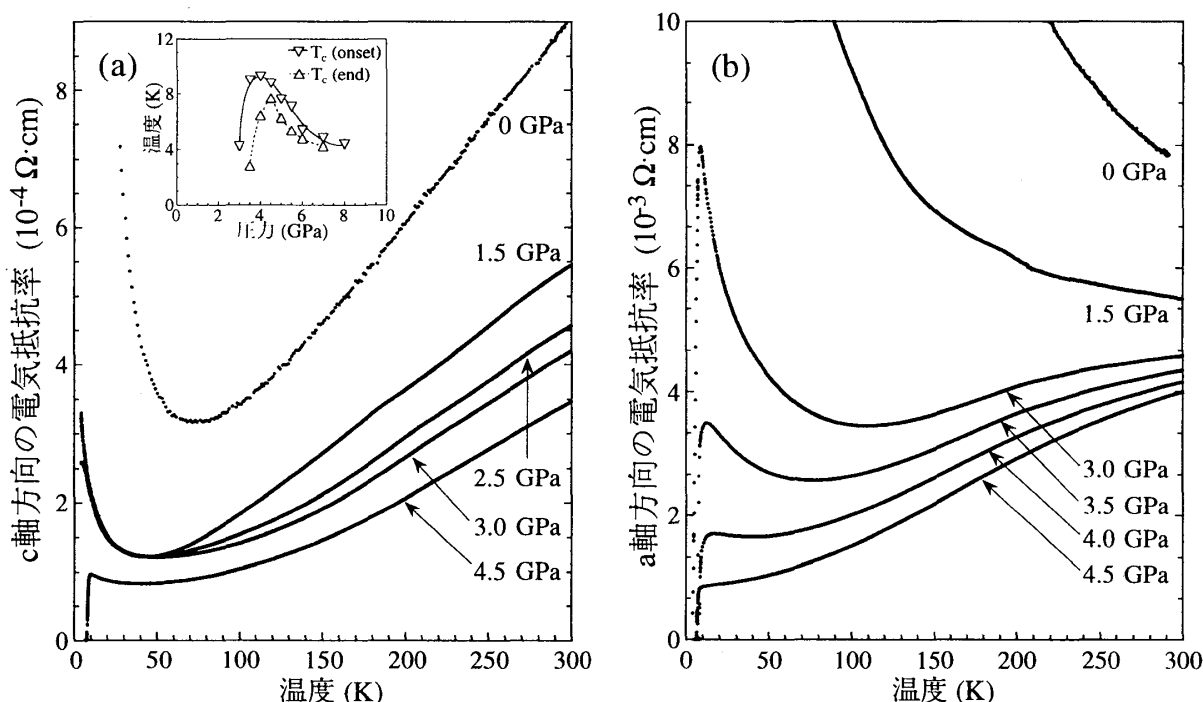


図 3: 単結晶試料； $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の様々な圧力下での電気抵抗率の温度依存性。(a) が梯子格子方向 ( $c$  軸方向)、(b) が梯子格子面内で梯子格子と垂直な方向 ( $a$  軸方向) の電気抵抗率の温度依存性である。挿入図は超伝導転移温度の圧力依存性である。

常圧下での  $a$  軸方向の電気抵抗率は、全温度域で半導体的である。梯子格子にドーピングされたホールは、梯子格子内に閉じこめられ、さらにシングレット状態を壊さないようにペアを作って伝導

すると考えられているが、 $c$  軸方向に金属的で  $a$  軸方向に半導体的な抵抗率の温度依存性はその可能性を支持している。しかしながら、加圧するとその状況は一変する。 $a$  軸方向に半導体的な振舞いは加圧すると金属的な振舞いへと徐々に変化していき、4.5 GPa の圧力下では低温で超伝導転移、高温側は金属的な振舞いを示す。

図 4 は様々な圧力における梯子格子面内の電気抵抗率の異方性 ( $a$  軸方向の抵抗率を  $c$  軸方向の抵抗率で割った値) の温度依存性である。常圧下では、 $c$  軸方向が金属的、 $a$  軸方向が半導体的であることを反映して温度の減少とともに異方性は増加する。加圧するとその異方性は抑制され、超伝導転移の現れる  $\sim 3$  GPa から徐々に温度依存性を示さなくなる。この結果は、この系における超伝導が、梯子格子内にキャリアが完全に閉じこめられている状況下で実現しているわけではなく、梯子格子間の相関がある程度効いた二次元梯子格子面を舞台として実現していることを示唆している。しかし、4.5 GPa

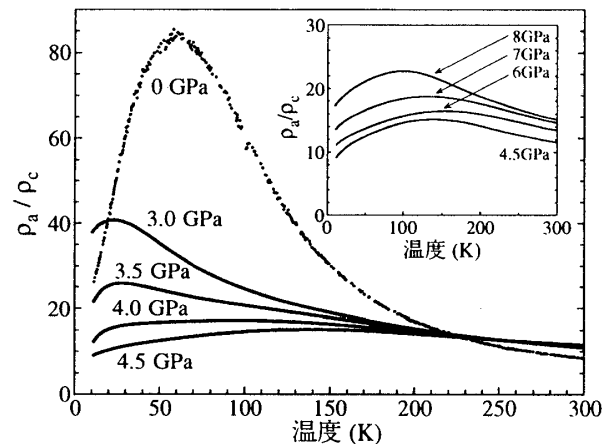


図 4: 単結晶試料;  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の様々な圧力下での梯子格子面内における電気抵抗率の異方性。

下における室温での異方性は 10 程度あり、 $\text{CuO}_2$  面のような純粋な二次元平面を舞台としているわけではない。梯子格子のような一次元系では単独で超伝導転移が起こらない事はすでに明らかであり、もし起こったとしても両者はジョセフソン結合でゆるく結ばれていることが必要である。しかし、この異方性の実験結果は、梯子格子間の相関がこの系の超伝導発現メカニズムを議論する際に本質的な役割を果たしていることを示している。

最後に  $T_c$  の圧力依存性 (図 3(a) の挿入図) を紹介する。銅酸化物高温超伝導体の  $T_c$  は、 $\text{CuO}_2$  面内のホール濃度に対してドーム型の依存性を示すが、 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  でも圧力に対して  $T_{c(\text{end})}$  が 4.5 GPa で最大となるようなドーム型の依存性が見られる。梯子格子方向の電気抵抗率は 4.5 GPa 以下では  $T$ -linear、それ以上では  $T^2$  に比例した振舞いを示し、それぞれ銅酸化物高温超伝導体のアンダードープ、オーバードープ領域に対応しているように見える。そのため、銅酸化物高温超伝導体との類推からは梯子格子における  $T_c$  のドーム型の振舞いは、ホール濃度の変化によるものであると考えられる。しかしながら、圧力下でのホール効果の測定によれば、加圧してもほとんどホールキャリア濃度に変化が無いことが明らかとなっており [11]、「加圧」の効果はホール濃度を変化させるよりはむしろ梯子格子間の相関を増加させ、キャリアの局在を和らげる事の方がより顕著である。よって、4.5 GPa 以下では、加圧により適度な梯子格子間の相関およびキャリアのコヒーレンシーを得ることで超伝導が実現するが、4.5 GPa 以上では梯子格子間の相関が逆に強くなりすぎ、それによって超伝導が不安定化して最終的に三次元フェルミ液体が実現すると考えられる。

### 3 梯子格子系の磁氣的性質 ～スピングャップと反強磁性磁気秩序～

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は、§1 で述べたように梯子格子だけではなく一次元鎖も持ち、その磁氣的性質も梯子格子と同様に、中性子散乱実験 [12, 13]、X線回折 [14]、NMR [15, 16] などにより調べられているが、ここでは一次元鎖ではなく梯子格子における磁氣的性質を中心に紹介する。

#### 3.1 梯子格子におけるスピングャップ

銅酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構の解明において擬ギャップ相の重要性が注目されて以来、梯子格子の磁気励起に関する研究が勢力的に行われてきた。梯子格子系の物性を銅酸化物高温超伝導体の発現機構解明への手がかりとするためには、まず梯子格子系における超伝導とスピングャップの関係を実験的に明白にすることが急務である。それには、(1) スピングャップの Ca 濃度依存性、つまりホールドーピングによる磁氣的性質の変化、(2) 超伝導が実現する圧力下またはそれ以上の圧力下でのスピングャップの変化、を系統的に調べることが重要である。

梯子格子における磁気励起は、NMR、中性子散乱実験等により調べられているが、特に NMR による実験は数多くのグループにより行われている。まずはじめに、単結晶試料を用いて (1) について調べた真岸らによる NMR の実験結果の一例 [16] を紹介する。図 5 は様々な組成の  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における梯子格子 ( $^{63}\text{Cu}$ ) サイトのナイトシフト (スピン成分) の温度変化である。実線は、Troyer らによる梯子格子のスピン磁化率の表式 [17] によるフィティングの結果であり、そこから  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  におけるスピングャップ  $\Delta_{K, \text{Ca}=0}$  は 550 K と見積もられた。Sr を Ca で置換し、梯子格子内にホールをドーピングすると、理論で予測 [18] されているように  $\Delta_K$  は減少する。真岸らは、 $x = 6, 9, 11.5$  における  $\Delta_{K, \text{Ca}=x}$  はそれぞれ 350K、280K、270K であると報告している。

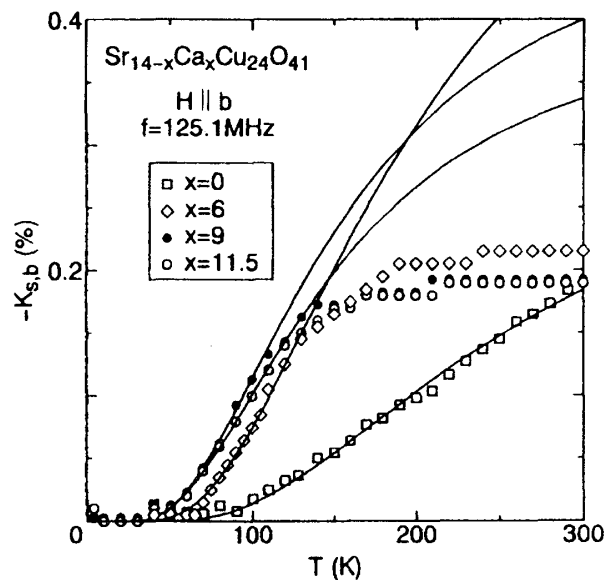


図 5: 単結晶試料； $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の梯子格子 ( $^{63}\text{Cu}$ ) におけるナイトシフト (スピン成分) の温度依存性 [16]。実線は、 $AT^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$  によるフィティングを表す [17]。

中性子散乱実験からも磁気励起に関する研究が盛んに行われている。Eccleston らは、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  のスピングャップ  $\Delta_{N, \text{Ca}=0}$  が  $\sim 32.5$  meV ( $\sim 380$  K) であると報告している [13]。図 6 は、片野らによる  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における中性子非弾性散乱実験の結果の一例 [19] であるが、梯子格子のゾーンセンター、(0.5 0 1.50) に磁気励起によるピークが確認される。そのスピングャップ  $\Delta_{N, \text{Ca}=11.5}$  は 32.1 meV ( $\sim 370$  K) であると見積もられている。さらに、梯子格子方向および梯子格子内の横木方向の超交換相互作用定数  $J_{\parallel}$ 、 $J_{\perp}$  は、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  において  $J_{\parallel} \approx 130$  meV、 $J_{\perp} \approx$

72 meV、 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  においては  $J_{\parallel} \approx 90$  meV、 $J_{\perp} \approx 65$  meV と報告されている [13, 19]。

ここで、NMR、中性子散乱実験から得られているスピングャップの Ca 濃度依存性について考察する (図 7 参照)。NMR は局所的な結晶構造の乱れや低エネルギーでの励起に対して非常に敏感なプローブであるため、同じ組成の試料でも実験条件の違いで  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  のようにスピングャップ値にかなりの違いが生じており、定量的な議論は難しい。しかしながら、ホールドープでスピングャップが系統的に減少することはすべての NMR の結果に共通している。ところが、中性子散乱実験からは Sr を Ca へ置換してもスピングャップは減少しないという結果が得られており、NMR のそれとは矛盾する。この Ca 濃度依存性の違いは、実験手段により観測されるスピングャップの質が異なるためであると考えられる。

例えば、中性子散乱実験では最小の磁気励起が存在するゾーンセンターでの磁気励起を観測しスピングャップを決定できるが、NMR では特定の波数における磁気励起だけを観測することは難しい。また、最も大きな違いは、中性子散乱実験ではホールが局在した低温での磁気励起を直接観測するが、核磁気共鳴ではキャリアが局在していない金属的な温度領域での帯磁率あるいはスピン-格子緩和時間の温度依存性からスピングャップを決定していることである。そのため、NMR から見積もられるスピングャップは、中性子非弾性散乱実験におけるキャリアが局在したときのものとは本質的に異なる。ホール対がスピングャップの形成とともに作られるとすれば、NMR からはそのホール対形成過程を考慮したスピングャップが見積もられると考えられる。この両者の違いにより、スピングャップの Ca 濃度依存性に違いが生じているものと推測される。

次に我々が最も興味を持つ圧力下での磁気励起における実験結果を紹介する。

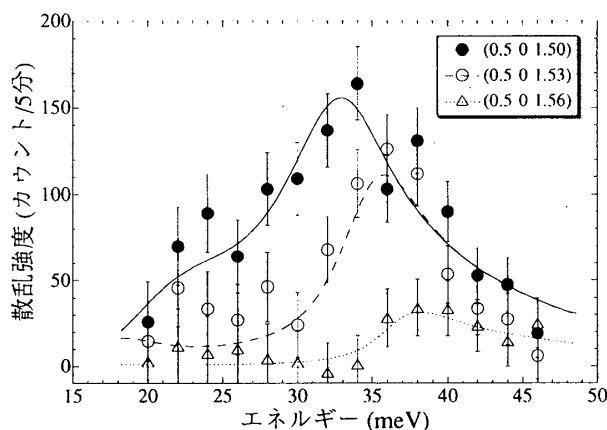


図 6: 単結晶試料;  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の中性子非弾性散乱実験の結果。曲線は分解関数を考慮した反強磁性スピン波分散関係によるフィッティングを表す。

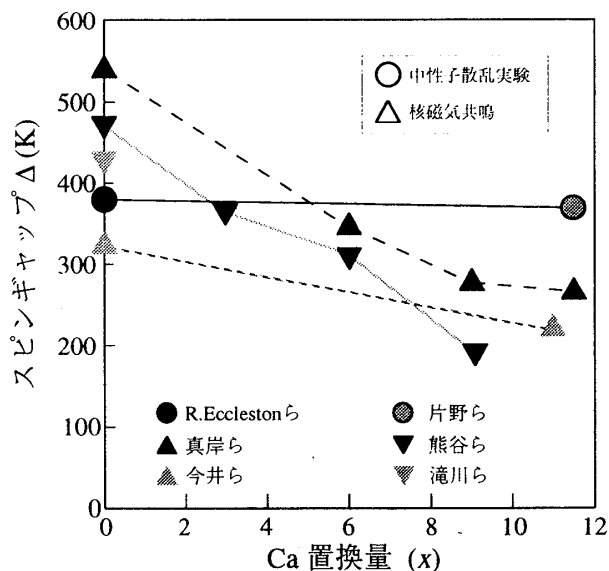


図 7: 中性子散乱実験および NMR により報告されている  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  のスピングャップの Ca 濃度依存性 [13, 15, 16, 19–21]。

図8は Mayaffre らによる  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における圧力下でのナイトシフトとスピン - 格子緩和率の温度依存性である [22]。1 bar の圧力下ではナイトシフト、スピン - 格子緩和率ともに低温でのスピニングレット状態を反映した振舞いを示しており、前述した真岸らの結果と同様である。しかしながら、5 K で超伝導転移を示す圧力下 (32.2 kbar) ではその状況が一変する。32.2 kbar の圧力下では磁化率が低温でもゼロとはならず有限の値となるため、低エネルギー領域にスピン励起が存在することが考えられる。しかしながら、磁化率およびスピン - 格子緩和率は温度の低下と共に減少しており、磁気励起が降温につれて抑制されるようなギャップ的な振る舞いが観測される。Mayaffre らは、この実験結果について、32.2 kbar 下では真のスピンギャップではなく、いわゆる「擬ギャップ」が観測されるとしている。つまり、圧力下での梯子格子における超伝導は、「理論的に予測されているスピンギャップの開いた梯子格子の基底状態としてではなく、スピンギャップの閉じた金属領域の基底状態として生じる」というのである。しかしながら、現時点での実験結果はまだ予備的なものであり、今後圧力下での実験をさらに行う必要がある。

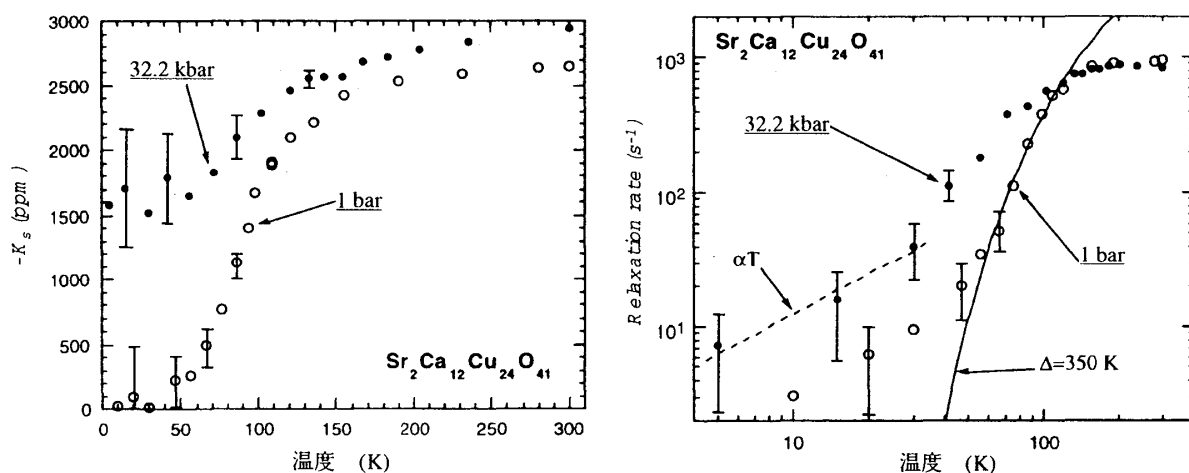


図 8: 左図: 単結晶試料;  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の梯子格子 ( $^{63}\text{Cu}$ ) におけるナイトシフト (スピン成分) の圧力下での温度依存性。右図: 単結晶試料;  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の梯子格子 ( $^{63}\text{Cu}$ ) におけるスピン - 格子緩和率の温度依存性。(文献 [22] から転載)

### 3.2 梯子格子における磁気秩序

§3.1 では、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の磁気励起における実験結果を紹介し、常圧では基底状態がスピン液体であると論じてきた。しかしながら、最近の世良らによる比熱測定の結果から、低温で何らかの磁気秩序が存在することが新たに発見された [23]。

図9は単結晶試料における比熱測定の結果であるが、Ca置換量を増加させると3 K以下の低温で比熱にピークが見られるようになる。磁化率測定を行うと、比熱においてピークが確認された温度付近で反強磁性転移による磁化率の減少が確認されるため、この相転移は反強磁性転移によるものと結論づけられる。

この磁気秩序が梯子格子におけるものであれば、「反強磁性とスピンギャップの共存」という非常におもしろい物理が展開されることとなる。(勿論、反強磁性というゴールドストーンモードが存在すれば、厳密には「スピンギャップ」と言えないわけであるが、今は二つのエネルギースケールの差を考慮してこう呼んでおく。) そのため、この磁気秩序状態に関して、中性子散乱 [23]、NMR [24]、 $\mu$ SR [25]、磁化率測定 [23, 26] 等の実験が盛んに行われている。その中でも、梯子格子における磁気秩序の存在を示唆している実験結果は、NMR [24] と中性子散乱実験 [23] における結果である。

大杉らによる単結晶試料;  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

の梯子格子における核四重極共鳴の観測では、1.4 K まで温度を下げるとそのスペクトルがブロードとなる [24]。この線巾の広がり、梯子格子の Cu サイトが 1.4 K で新たな内部磁場の存在を感じることに起因し、梯子格子内で何らかの磁気秩序が生じていることを意味する。さらに、この磁気秩序は梯子格子だけではなく一次元鎖においても実現していることが明らかとなっている。つまり、Ca 置換量の多い  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  で確認される磁気秩序状態は、梯子格子と一次元鎖による純粋な三次元磁気秩序状態である。梯子格子層と一次元鎖層における有

効ボーア磁子数は、1 サイトの Cu 当たりそれぞれ  $0.04 \mu_B$  以下、 $0.05 \mu_B$  以上であると NMR からは見積もられている。それでは具体的にどのような磁気秩序が、特に梯子格子で実現しているのでしょうか？ それについては、中性子散乱実験により調べられ、いくつかの磁気ブラッグピークから一応の磁気構造が決定されている。最終的に提案されている磁気構造模型を図 10 に示す [23]。梯子格子と一次元鎖における 1 サイトの Cu 当たりの有効ボーア磁子数は、それぞれ  $0.033 \mu_B$ 、 $0.148 \mu_B$  と見積もられており、NMR で報告されている値とは矛盾しない。この磁気構造を考えれば、「強い強度で観測されたブラッグピークの位置をうまく説明できる」という点で、この

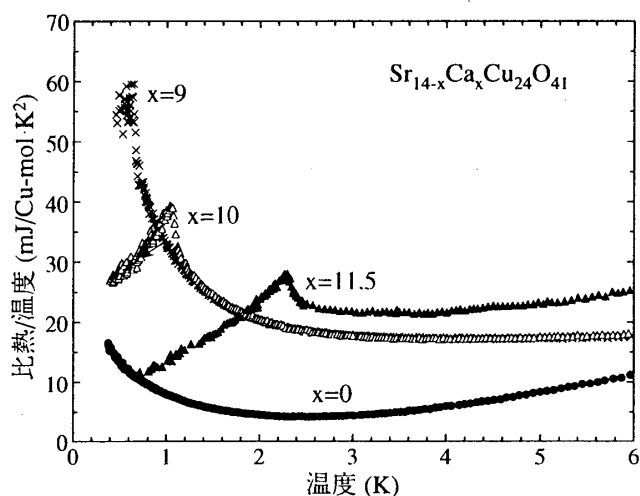


図 9: 単結晶試料;  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の比熱の温度依存性。

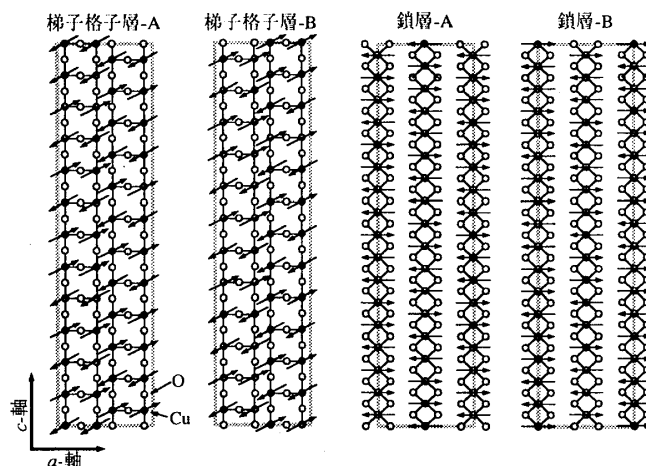


図 10: 中性子散乱実験により提案されている  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の磁気構造。各層は交互に積層し、三次元反強磁性状態となる。



磁気構造は実際の磁気構造に非常に近いと考えられるが、いくつかの問題点もある。例えば「ホールおよびシングレット対の存在が全く考慮されていないユニフォームなスピン配列である」や「梯子格子における横木方向の相関が強磁性的である」等であるが、これらの問題点は、今後のさらなる実験を通して解決、議論されるべき問題点である。

以上の結果より、「梯子格子は、スピンギャップがあるにも関わらず低温で磁気秩序状態を示す」ということが明らかとなったが、この反強磁性磁気秩序はなぜ生じるのであろうか？明確な答えは存在しないが、そのキーポイントは梯子格子内のホールの存在ではないかと想像される。 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は、10 個の梯子格子の Cu 中 2~3 個のホールが存在し、さらにそのホールは 2 K 付近の低温ではほぼ局在している。そのため、局在したホールが、 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$  における Zn の代わりとして働き [27]、反強磁性秩序が生じるというのが最も自然な解釈であろう。このようにスピン・シングレット状態に少量の不純物をドーピングすると、位相のコヒーレンスが破壊され、反強磁性が生成されることはスピン・パイエルス系； $\text{CuGeO}_3$  を例にとり、福山らによって論じられた [28]。この場合の不純物として「ホール」を想定すれば、梯子格子における「反強磁性とスピンギャップの共存」も定性的には理解できよう。しかし、より定量的な議論をするためには、現時点では梯子格子における細かい情報（例えば、ホールの局在位置やスピンのモジュレーション等）が不足している。今後さらなる実験がなされることと思うが、問題解決の要はホールの局在位置を知ることであろう。

最後に、中性子散乱実験により調べられた  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における磁気ブラッグピークの一つ、(1 0 12) の圧力下での温度依存性を紹介する [29]。図 11 がその結果であり、挿入図は反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) と超伝導転移温度 ( $T_c$ ) の圧力依存性を示している。加圧すると  $T_N$  は上昇していくが、散乱強度は減少する。(1 0 12) というブラッグピークは実は梯子格子ではなく一次元鎖における磁気秩序を反映したブラッグピークであるため、図 11 での散乱強度や  $T_N$  の圧力依存性が梯子格子における磁気秩序の圧力依存性を反映しているかどうかは疑問であるが、この系の反強磁性秩序が三次元的なものであることを考慮すると、一次元鎖と梯子格子における磁気秩序の圧力依存性はおおむね一致していると考えられる。加圧することで散乱強度が減少するのは、局在していたホールがコヒーレントになることを反映し、さらに  $T_N$  が上昇するのは三次元相関の加圧による増加のためであろう。 $T_N$  と  $T_c$  の圧力依存性を見ると、反強磁性相から超伝導相へのクロスオーバーが 3~3.5 GPa

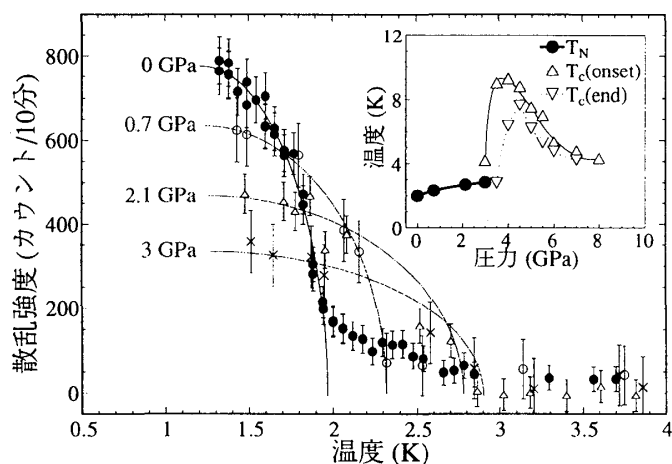


図 11:  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の磁気ブラッグピーク (1 0 12) の様々な圧力におけるピーク強度の温度依存性。挿入図は反強磁性転移温度と電気抵抗率から見積もられた超伝導転移温度の圧力依存性。

の圧力を境とし出現しているように見えるが、圧力下での詳細な実験は今後の課題である。

## 4 まとめ

梯子格子系物質； $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の物性を、梯子格子の超伝導と磁性を中心にして紹介してきた。その相図の概念図を図 12 にまとめる。

「 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は磁気励起に 400 K 程度のスピニングギャップを持つ半導体であり、Sr を Ca へ置換し梯子格子に有効的なキャリアをドーピングすると、半導体的な振舞いが抑制され、梯子格子方向では  $T_L$  より高温側で金属的な電気抵抗率の温度依存性が観測される。スピニングギャップはキャリアをドーピングしても有限サイズで残り、 $T_L < T < T_{SG}$  (スピニングギャップ形成温度) の温度域で梯子格子内にホールペアが形成され、それらが伝導を担う。 $T_L$  以下でのホールの状態 (ホールペアかシングルホールか) は不明であるが、梯子格子内のホール濃度を増やしていくと、 $T_L$  よりもずっと低温で反強磁性的な長距離秩序が顔を出す。そのような状況にある試料を加圧し、キャリアの局在を和らげる (もちろん反強磁性秩序も弱まる) とある圧力を境として絶縁体から超伝導への転移が確認される。その圧力下では、スピンシングレット状態は実現しておらず、朝永-ラッティンジャータイプのギャップレス状態となる。」

以上が  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の二本足梯子格子における大まかな相図である。銅酸化物高温超伝導体と梯子格子系との相図を比較したいところだが、梯子格子で超伝導が出現する圧力下での詳細な相図はいまだ明白ではない。実験上の困難さのため、急激な進歩は期待できないが、圧力下での NMR、中性子散乱さらに超伝導の異方性等が現在調べられている。今後、それらの結果がそろい、細かい点で銅酸化物における物性との比較が可能になるものと思われる。また、最近では、銅酸化物高温超伝導体での「ストライプ」に関する研究が盛んに行われている。ストライプ構造では、 $\text{CuO}_2$  面内のホールキャリアが一次的に周期配列をしており、それはあたかも  $\text{CuO}_2$  面がいくつかの梯子格子として分断されているかのような周期構造をとる。そのため、ストライプ構造の起源 (例えば、二次元  $\text{CuO}_2$  面でホールキャリアを一次的に配列させる引力の源は何か?) を議論する際、梯子格子における物性がさらに注目を集めるのではないかと期待される。

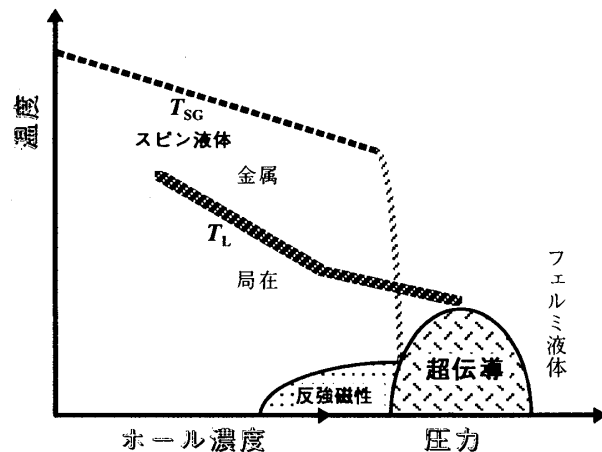


図 12:  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における二本足梯子格子の相図の概念図。 $T_{SG}$  はスピニングギャップ形成温度、 $T_L$  はキャリアが局在する温度 ( $d\rho_c/dT=0$ ) を表す。

## 謝辞

ここで紹介した筆者らの研究は以下の方々との共同研究である。まず当研究室の上原正智氏、藤野裕一氏、佐藤要氏、山森尚之氏に感謝したい。試料合成等に関しては、東京大学工学部、本山直樹氏、永崎洋氏、内田慎一氏、圧力下での輸送現象に関しては東京大学物性研究所、毛利信男氏、竹下直氏をはじめ、日本大学文理学部、高橋博樹氏、中西剛司氏に感謝したい。NMRに関しては、大阪大学基礎工学部、北岡良雄氏、松本真治氏、石田憲二氏、真岸孝一氏、大杉茂樹氏、比熱・磁化率測定に関しては、東北大学金属材料研究所、広井政彦氏、世良正文氏（現広島大学）、小林典男氏、および北海道大学理学部、榊原俊郎氏（現東京大学物性研究所）、天谷健一氏、網塚浩氏、滝川智子氏、稲子寛信氏、中性子散乱実験に関しては東京大学物性研究所、西正和氏、加倉井和久氏、及び日本原子力研究所、片野進氏に感謝したい。この研究の一部は、日本学術振興会、科学研究費、私学振興財団、戦略的基礎研究の研究助成を得て行われたものである。

## 参考文献

- [1] Z. Hiroi *et al.*, J. Solid State Chem. **95** (1991), 230.
- [2] E. Dagotto and T. M. Rice, Science **271** (1996), 618.
- [3] M. Azuma *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 3463.
- [4] Z. Hiroi and M. Takano, Nature **377** (1995), 41.
- [5] M. Uehara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996), 2764.
- [6] 毛利信男, 高橋博樹, 中西剛司, 固体物理 **31** (1996), 797.
- [7] E. M. MaCarron *et al.*, Mat. Res. Bull. **23** (1988), 1355.
- [8] T. Osafune *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1980.
- [9] T. Ohta *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 3107.
- [10] T. Nagata *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 1090.
- [11] T. Nakanishi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998), 2408.
- [12] M. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. B **54** (1996), 12199.
- [13] R. S. Eccleston *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 1702.
- [14] D. E. Cox *et al.*, Phys. Rev. B **57** (1998), 10750.
- [15] K. Kumagai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1992.
- [16] K. Magishi *et al.*, Phys. Rev. B **57** (1998), 11533.

- [17] M. Troyer *et al.*, Phys. Rev. B **50** (1994), 13515.
- [18] D. Poiblanç *et al.*, Phys. Rev. B **50** (1994), 6511.
- [19] S. Katano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 636.
- [20] T. Imai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 220.
- [21] M. Takigawa *et al.*, Phys. Rev. B **57** (1998), 1124.
- [22] H. Mayaffre *et al.*, Science **279** (1998), 345.
- [23] T. Nagata *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999), 2206.
- [24] S. Ohsugi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 4715.
- [25] K. Ohishi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. in press.
- [26] M. Isobe *et al.*, Phys. Rev. B **59** (1999), 8703.
- [27] M. Azuma *et al.*, Phys. Rev. B **55** (1997), R8658.
- [28] H. Fukuyama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996), 1182.
- [29] S. Katano *et al.*, Physica B **259-261** (1999), 1046.