

### 研究成果

私達のグループでは、銅酸化物等における高温超伝導や種々の3d遷移金属化合物における新奇な磁性に関する知見を得ることを目的として、幾つかの研究機関・グループと共同で以下に記す研究を行っている。

1. 銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{(8+\delta)}$  (Bi2212) と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$  (Bi2201) における走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル分光 (STS) 実験 (室蘭工業大学、旭川医科大学との共同研究)
2. 鉄系超伝導体 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ におけるSTM/STS実験 (本学工学研究院応用物理学部門・トポロジジー工学研究室等との共同研究)
3. 銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (La214) における中性子散乱実験および角度分解光電子分光 (ARPES) 実験 (スイス連邦工科大学ポールシェラー研究所等との共同研究)
4. Bi2212におけるポンプ・プローブ分光実験 (本学工学研究院応用物理学部門・戸田研究室およびスロベニア・ヨゼフステファン研究所ミハイロヴィチ・グループとの共同研究)
5. カゴメ格子反強磁性体 $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ 、三角格子反強磁性体 $\beta'$ - $\text{LiCoPO}_4$ の磁性に関する研究 (大阪大学先端強磁場科学研究センター・萩原研究室等との共同研究)

以下では、銅酸化物高温超伝導体のSTM/STSに関する研究 (1) の中からBi2212の電子状態に対するNi不純物の効果について調べた結果を報告し、また、カゴメ格子反強磁性体および三角格子反強磁性体に関する研究 (5) で得られた結果の概略を記す。

### 1 STM/STSによるBi2212の電子状態に対するNi不純物効果に関する研究

銅酸化物における高温超伝導に対する異常な不純物効果や擬ギャップ・電荷秩序の起源に関する知見を得ることを目的として、Bi2212のCuサイトに少量の磁性不純物Niを添加した系の電子状態をSTM/STSにより詳しく調べている。今年度は以下の成果が得られた。

1) STM/STSによるNi周囲の準粒子束縛状態の観測から、Cu-O面内に取込まれるNi不純物の量が正確に見積もられた。この結果から、実際のNi濃度は初期原料における値の約50%程度であることが明らかとなった。また、超伝導転移温度 $T_c$ のNi濃度依存性を正確に決定することができた。2) 低Ni濃度 (~0.5%) における準粒子束縛状態は先行研究の結果と合致するものであり、電子的なものはNiサイトと第2近接Cuサイト方向 (Cu-O結合方向から45°傾いた方向) に広がるのに対し、ホール的なものは最近接方向に広がることが確認された。一方、高Ni濃度 (~2.2%) における束縛状態は、電子的な準粒子に関してのみ存在し、Niサイト上にほぼ局在するなど、その特徴は低濃度とは大きく異なることが明らかとなった。3) STS測定から、超伝導ギャップの大きさはNi濃度に依らずほぼ一定であるのに対し、準粒子の寿命は、Ni濃度の増加と共に散乱が強まると、急激に短くなることが明らかとなった。このことは、準粒子束縛状態がNi濃度によって大きく異なること (上記2) の起源を解明するための手がかりになると考えている。以上のように、今年度の研究では、Ni不純物原子の周囲における準粒子束縛状態および、高温超伝導に対するNi不純物効果を理解する上で非常に興味深い知見が得られた。

---

## 2 カゴメ格子反強磁性体カルシウムカペラサイト

トCaCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>・0.6H<sub>2</sub>O及び

Li<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>SbO<sub>8</sub>、三角格子反強磁性体β'-

LiCoPO<sub>4</sub>の磁性に関する研究

---

理想的なカゴメ格子反強磁性体CaCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>・0.6H<sub>2</sub>O及びLi<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>SbO<sub>8</sub>、また時間依存磁気秩序を示す三角格子反強磁性体β'-LiCoPO<sub>4</sub>に対して、磁性の解明を目指して研究を行った。カルシウムカペラサイトCaCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>・0.6H<sub>2</sub>OはS = 1/2カゴメ格子反強磁性体の理想的なモデル物質である。本年度は水熱合成法を応用する事で、本物質の単結晶育成に成功した。単結晶における精密比熱測定から、本物質は絶縁体であるにも関わらず6 mJ/CumolK<sup>2</sup>もの温度比例項が存在する事を明らかにした。この事は、本物質の基底状態がギャップレスのスピン液体で、スピノンと考えられる磁気励起が存在する事を示唆している。S = 3/2カゴメ格子反強磁性体の理想的なモデル物質であるLi<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>SbO<sub>8</sub>の強磁場磁化測定を大阪大学先端強磁場科学研究センター萩原研究室との共同研究として行った。53 Tまでの磁化過程測定を行い、これまでに観測された事の無い1/9磁化プラトーの観測に世界で初めて成功した。β'-LiCoPO<sub>4</sub>はCoの一次元鎖が三角格子を形成する三角格子反強磁性体である。2014年度に行ったμSR、中性子回折実験から、10時間程度の時間をかけて磁気秩序が発達する長時間依存磁気秩序の発見に成功していた。本年度は大阪大学先端強磁場科学研究センター萩原研究室との共同研究で、53 Tまでの強磁場磁化測定を行い、磁場誘起一次相転移、1/3プラトーなど多彩な磁気転移を示す事を見出した。以上のモデル物質の開拓・物性評価により、スピン液体、磁化プラトー、スピンドYNAMICSを明らかにすることで、フラストレート磁性体の特異な磁性についての多くの知見を得る事に成功した。

### 2015年度（強相関電子磁性Ⅱ研究室）

---

## 1 スピン偏極走査トンネル顕微鏡（SP-STM）

によるW(110)上のFe超薄膜に関する研究

---

W(110)上のFe超薄膜等の磁性はバルクにはない特異な磁性を示す。Fe, Wは格子定数に大きな違いがあり、W(110)面のFeでは約9.4%のミスマッチがある。しかしW(110)は大きな表面エネルギー3.68 J/m<sup>2</sup>をもつためFeの1原子層（ML）は擬似整合で成膜する。この大きな歪も磁性に影響する。1 ML, 3 ML以上のFe薄膜の磁化は膜面内の[1-10]方向を向き、2 MLでは垂直方向の[110]方向を向く。また1.5~2.2 MLのFe薄膜のSP-STM観察により、各膜厚の試料の2 MLFe層は垂直方向を向いた磁化が高温で面内[1-10]方向を向くspin reorientation transitionが起こることを報告している。一方マクロな磁化測定からFe 1 MLのキュリー温度T<sub>c</sub>は230 K, 2 MLのT<sub>c</sub>は450 Kと報告されている。さらに、Korecki等はW(110)上の磁氣的に孤立した2 MLFeアイランド（周りの1 MLFe膜は常磁性）の磁性を調べるため近年Nuclear Resonant Scattering (NRS)法で室温での実験を行った。NRSの手法は試料に対してすれすれ入射の放射光を使用し、各Fe層の磁化方向を測定する。この実験によると、1.75 ML成膜した試料内の2 MLのFeアイランドでは磁化は垂直から20°以上傾いた方向を向いており、成膜した膜厚が増加すると傾き角も増加し、2.2 ML成膜した試料内の2 MLのFeアイランドでは面内方向に向くという結果を報告した（NRSはナノメータの面内方向の空間分解能をもたない）。またいずれの試料でもごく少量の2 MLが垂直を向いたものが存在するとも報告している。この結果より、彼らは例えば1.75 ML膜厚の2 MLFeアイランドでは内部の磁化は面内に向き、周辺部では垂直に向いていると推定しているが、室温でのSP-STM観察例はいまだ報告されていない。そこで、Fe(2 ML)/W(110)のSRT温度以上、特に室温での磁化分布がどのようなになっているか

を決定することを試みた。W(110)基板は酸素雰囲気中アニール(基板温度約1000°C)と超高真空中におけるフラッシング(基板温度2000°C以上)を繰り返すことで清浄化した。その後400°CでFeを1.2 ML成膜した。磁性探針はWiesendangerのグループが開発した手法と同様にW探針の先端をEB加熱で1 $\mu$ m程度に丸めたものに磁性膜を成膜することで作製した。83 Kの温度で面内方向に感度をもつ磁性探針で凹凸像とスピン像を観察した。幅10 nm程度の2 MLのFeストライプがタングステンのステップエッジ近傍に形成されており、そのスピン像には若干明暗のコントラストが生じていた。これはspin reorientation transitionが起こり、面内に磁化が回転したために面内成分が生じたことで、面内のスピンコントラストが生じたと考えられる。現在室温でのスピン像観察を行っているがまだ観察には成功していない。

---

## 2 スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM)

### 用2成分検出磁性探針の開発

---

スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM) は磁性体表面のスピン分布をサブナノメートルの分解能で観察できる磁区観察装置であり、それを使用し多くの興味深い磁性が報告がされている。そこではタングステン探針に磁性薄膜を成膜した磁性探針がプローブとして使用されているが、通常試料面内の一成分、あるいは面直の一成分が検出方向となる。しかし、試料面内検出方向は探針作製時に決めることはできず、スピン像を取得して初めてその向きが分かる。その不都合を解決するため、ハンブルク大学のグループは約1.5 kOeの外部磁場を検出方向へ印加することで探針磁化をその方向に向け、検出方向の特定を行った。しかし、この大きな磁場は試料のスピン分布に影響を与える可能性があるため、反強磁性体のような磁場印加に対してスピン分布が変わらない試料を観察する必要があった。また磁場を取り去った残留磁化状態では探針磁化は回転するため、磁場は観察中も印加する必要があった。そこで我々は10 Oe程度の小さな磁場で探針磁化を面内方向で制御し、任意の面内検出方向のスピン像を観察できる探針を開発することにした。また磁場をゼロにしたとき、探針磁化がその方向を変えない探針とし、観察時外部磁場をゼロにできることを目標とした。探針磁化の異方性を小さくするため、石英ガラスビーズ(直径0.5 mm程度)をタングステン探針先端にし、軟磁性体であるパーマロイ薄膜をその上に成膜して磁性探針とした。探針先端の磁性はレーザー光を利用した $\mu$ MOKEでヒステリシスループを測定することで評価した。探針軸回りに探針軸と垂直な方向のヒステリシスループはほぼ同様の形状であり、保磁力は約5 Oe、残留磁化はほぼ1に近いものとなった。また探針ホルダーにx, y成分用の2対の微小電磁石を組み込み、探針軸回りの任意の方向に $\pm 10$  Oeの磁場を印加できるようにした。この電磁石で探針磁化のヒステリシスループを $\mu$ MOKEで評価し、外部磁場のときと同様のヒステリシスを得ることができた。また約150 mAの電流で磁化を飽和することができることを確認した。この探針をSTMに取り付け、Auの凹凸像の観察を行い、ナノメートルの分解能に達していることを確認した。しかし、まだスピン像の観察までは行っておらず、これからの課題である。