

私達のグループでは、銅酸化物における高温超伝導や種々の3d遷移金属酸化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. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{(8+\delta)}$ (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. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (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)
3. 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)
4. 新奇カゴメ格子反強磁性体の開発と磁性に関する研究
5. 三角格子反強磁性体 β' - LiCoPO_4 の磁性に関する研究 (吉田助教とKEKミュオングループとの共同研究)

以下では、銅酸化物高温超伝導体におけるSTM/STSに関する研究(1)の中からBi2212の超伝導ギャップの空間依存性を詳しく調べた結果について報告し、また、新奇カゴメ格子反強磁性体および三角格子反強磁性体 β' - LiCoPO_4 に関する研究(4と5)で得られた結果の概略を記す。

1 STM/STSによるBi2212における超伝導ギャップの空間依存性に関する研究

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{(8+\delta)}$ (Bi2212) をはじめとするビスマス系銅酸化物高温超伝導体における興味深い特徴の一つとして、b軸 (Cu-O面内における原子間結合方向から45°傾いた方向) に沿って走る一次元超格子構造がある。この一次元超格子に伴って、Cu-O面に対して垂直な方向のCuとO (CuO₅錐体の頂点に位置するO原子O_{apical}) 間の結合長が変動し、これによりCuスピン間の反強磁性相互作用の強さJにも周期的な変動がもたらされると考えられている。一次元超格子の周期 (約26 Å) は超伝導のコヒーレンス長と同程度であるため、その局所的な性質に影響を与える可能性がある。今年度の研究では、このような一次元超格子が高温超伝導に与える効果を明らかにするために、Bi2212単結晶 (T_c = 90 K ~ この系の最高のT_c; オプティマル付近のホール濃度) の劈開面で低温 (T = 8 K) においてSTM/STS実験を行い、その超伝導ギャップの空間依存性を詳しく調べた。

Bi2212の劈開面におけるSTM/STS実験では、多くの場合にエネルギー・サイズの異なる2種類のギャップから成る構造 (two-gap構造) を示すスペクトルが観測される。その一方は空間的にほぼ均一なd波の超伝導ギャップである。もう一方はナノメータ・スケールで空間的に不均一な“大きな擬ギャップ”と呼ばれるものであり、その大きさはd波ギャップの振幅 Δ_0 から Δ_0 の数倍までの広いエネルギー範囲で空間的に変動する。このようなtwo-gap構造を示すスペクトルでは、擬ギャップの内側 (擬ギャップ内の残留スペクトル) に関与する超伝導ギャップは不明瞭となるため、その大きさは正確には決められない。また、Bi2212の劈開面の中で空間的に不均一な大きな擬ギャップを伴うものは、チェッカーボード様の電荷秩序が観測される。一方、Bi2212の劈開面では、すべての測定位置でd波的な単一ギャップ構造 (single-gap構造) とコンシステントなスペクトルを示すもの (領域) も存在し、そのような場合には電荷秩序は観測されない (非常に弱い)。今年度の研究では、d波的single-gap (超伝導ギャップ) 構造のスペクトルをSTSにより精密に測定することで、超伝導ギャップの空間依存性を正確に決めることができた。その結果、超

伝導ギャップのフェルミ面に沿う分散曲線の形状は場所に依存しない均一なものとなり、その振幅 $\Delta_0(r)$ がCuスピン間の反強磁性相互作用の変調をもたらすと考えられているb軸方向の一次元超格子と同じ周期で空間的に変動（振幅：平均値の約5%）することが明らかとなった。このことは、銅酸化物高温超伝導体におけるペアリングの機構にCuスピン間の反強磁性的な相互作用が関わっている可能性を示唆する結果と思われる。

2 新奇カゴメ格子反強磁性体の開発と磁性の解明

カゴメ格子反強磁性体では強いフラストレーションと量子揺らぎにより量子スピン液体状態に代表される非自明な基底状態が実現すると期待されている。我々はカゴメ格子反強磁性体を対象とした物質探索を行い、 $S = 1/2$ のCa-Kapellasite及び $S = 3/2$ のクロムアンチモナイトの二つの新物質の開発に成功した。磁化測定を行った結果、Ca-Kapellasiteでは8 Kにおいて僅かなキックが観測された。これは低温で何らかの磁気秩序が形成された事を示唆している。一方、クロムアンチモナイトでは30 Kと7 Kにおいて逐次磁気転移が生じる事を見出した。この逐次転移の特徴的な点は、30 Kの異常が二次転移であるのに対し、7 Kの異常はクロスオーバーと考えられる点であり、基底状態が揺らぎの強い状態である事を示唆する結果である。

3 三角格子反強磁性体 β' -LiCoPO₄の磁性に関する研究

我々はKEKミュオングループとの共同研究により、新物質 β' -LiCoPO₄の発見に成功し、その物性の解明に取り組んできた。本物質はCoO₆八面体が擬一次元鎖を形成し、一次元鎖が三角格子状に配列したフラストレート磁性体である。 β' -LiCoPO₄は零磁場下 $TN_1 = 16.3$ Kと $TN_2 = 10.3$ Kで逐次磁気相転移を示し、また磁場下においても磁気相転移を示す。これまで最低温度2 K、最大9 Tまでの磁化・比熱測定により温度磁場相図中に少なくとも4相の磁気相が存在する事を見出した。各相の磁気構造を決定するため、J-PARC、物質・生命科学実験施設（MLF）、BL08において超高分解能粉末中性子回折装置 SuperHRPDを用いた中性子回折実験を行った。本年度は零磁場下における実験・磁気構造解析を行うことで、中間相（ $TN_2 < T < TN_1$ ）ではincommensurateな磁気構造が低温相（ $T < TN_2$ ）ではcommensurateな磁気構造へと変化する事を明らかにした。また、最低温（4 K）まで構造相転移は観測されないものの、磁化、比熱、中性子回折実験の結果は TN_2 の磁気転移が一次相転移である事を示しており、これは磁氣的な要因による一次転移が実現している事を示唆している。今後、そのメカニズムを解明するためにより詳細な中性子回折実験や μ SR実験を行う予定である。

2014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によるW(110)上のFe超薄膜に関する研究

W(110)は表面エネルギーが3.68 J/m²と通常の金属と比べ大きいので、それら金属の超薄膜やナノワイヤを作製する上で理想的な基板となっている。たとえばW(110)上のFe超薄膜の磁気異方性は1原子層(1 ML)、3 ML以上では面内にあるが、2 MLでは垂直方向を向く特異性を発現すること等がスピン偏極走査トンネル顕微鏡（SP-STM）によって詳しく研究されてきた。しかし、その表面清浄化には超高真空中で2000℃以上の高温を必要とするため、限られた研究機関で使われているのが現状である。そこで、原子レベルで平坦な清浄W(110)面を得る技術を確立することを試みた。また、1 MLのFeアイランドや

Feナノワイヤーのスピンの構造、磁気異方性等はFe超薄膜と同様に興味深い磁性が期待でき、特にW(110)上のナノワイヤーに関してはほとんど報告例がない。そこで、Fe原子のアイランドやナノワイヤ等の作製技術を確立し、そのスピン像を取得することを試みた。W(110)基板の清浄化の工程を以下に示す。① W(110)基板中に含まれる不純物である炭素を取り除くための酸素雰囲気中におけるアニール(基板温度約1000℃)② アニール時に形成される酸化タングステンを取り除くための超高真空中におけるフラッシング(基板温度2000℃以上) W(110)の清浄化には2000℃以上の加熱が必要であるが、専用の電子衝撃加熱機構を開発し、加熱を可能とした(約40Wで基板温度2000℃に達することを確認)。これにより、上記①と②をくり返し、W(110)の清浄化を進め、またW(110)表面をSTM観察することにより原子レベルで平坦であることを確認した。その後、W(110)基板へのFe蒸着は蒸着速度0.7 ML/min、真空度 5×10^{-9} Torr以下で行った。様々なFeナノ構造を作製するため、蒸着時の基板温度を約350℃から約450℃の間でコントロールした。STM、SP-STM観察は83 K、10-11 Torr台の超高真空中で行った。Fig. 1に得られたFeナノ構造の例を示す。(a)は基板温度を400℃に保ちつつ0.95 MLのFeを蒸着し作製したFeナノアイランドの凹凸像、(b)は基板温度を400℃に保ちつつ0.05 MLのFeを蒸着し作製したFeナノワイヤーの凹凸像、(c)は基板温度を435℃に保ちつつ0.46 MLのFeを蒸着し作製したFeナノストライプの凹凸像である。

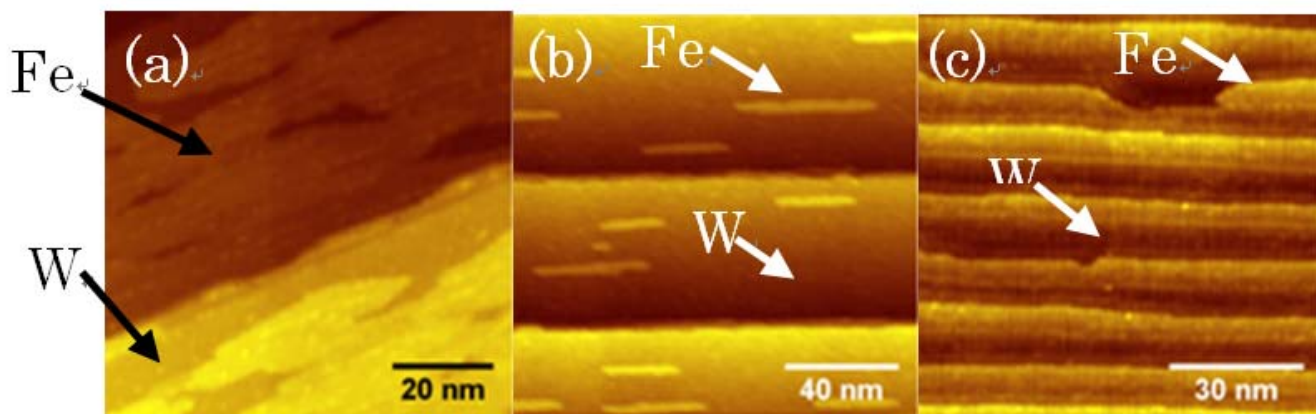


Fig. 1 Feナノ構造の凹凸像

Fig. 2に磁性探針を使用したときの高さ1 MLのFeナノワイヤーの凹凸像(a)と dI/dU 像(スピン像)(b)を示す。(b)の左下の幅約5 nm×40 nmのナノワイヤーに注目すると、ノイズが大きいものの、ワイヤーの右側と左側で異なったスピンコントラストが現れていることがわかる。このワイヤー内赤枠に示す領域のデータを平均化処理したラインプロファイルを(c)に示す。ここから磁壁幅を求めると 0.4 ± 0.3 nmとなり、2 MLのFeストライプに挟まれた1 MLのFeストライプにおける磁壁幅 0.6 ± 0.2 nmよりも若干小さい値となった。

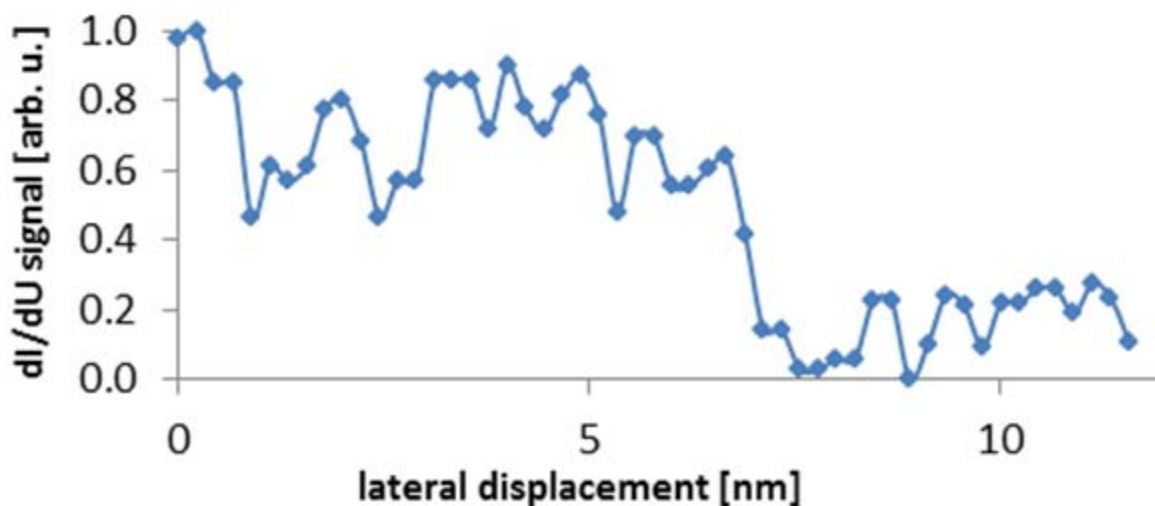
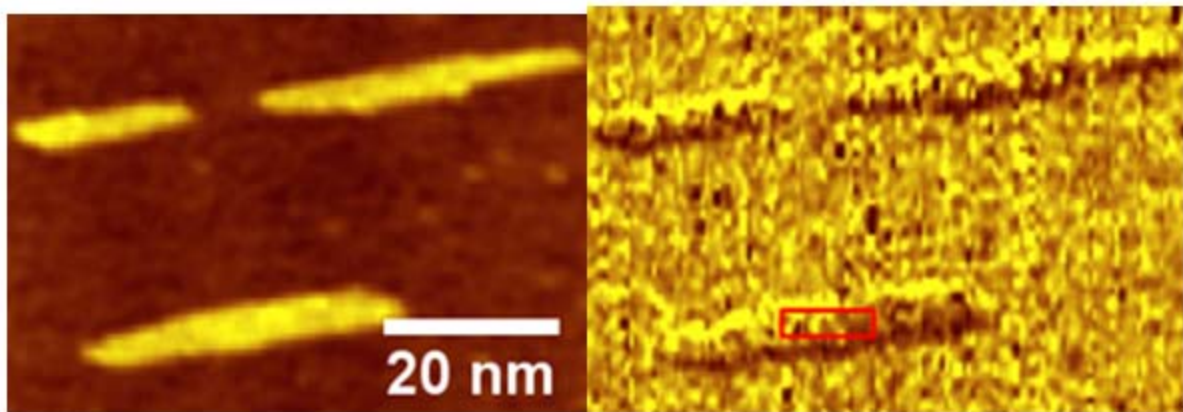


Fig. 2 W(110)上に成膜した1 MLのFeナノワイヤの凹凸像(a)とdI/dU像(b)、平均したラインプロファイル(c)

2 Cr(001)清浄表面作製技術の確立とスピン偏極走査トンネル顕微鏡によるCr(001)表面のスピン像観察

磁化変調方式スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM) はスピン情報のみを抽出、検出方向が決められる等の優位性をもっていることからその開発を行なってきた。また磁気ヘッド上に集束イオンビーム加工装置で磁性探針を形成することで実験を進めている。これまでNiFe多結晶薄膜でスピン像を得ることに成功したが、探針、試料の清浄化等の問題も顕在化し、スピン信号が得られない頻度が多かった。そこで今回SP-STMの標準試料として使用される層状反強磁性体Cr(001)を使用し、磁気ヘッドを利用した磁性探針の問題点を明らかにし、またバイアス変調方式と磁化変調方式のそれぞれの優位性を明らかにすることを計画した。これを実現するため、1)原子レベルで平坦な清浄なCr(001)面をくり返し得る技術を確立する、2)磁気ヘッド上の磁性探針を使用し、両方式でスピン像を取得し比較を行なうことを目的とした。Cr単結晶は高純度であってもその内部に炭素、酸素、窒素、硫黄等の不純物を多く含み、清浄表面を得るには数百時間以上におよぶ長時間の加熱スパッタによる不純物の除去を必要とする。また加熱温度は約800°Cまでを必要とした。そのため、鏡面研磨したCr(001)単結晶をφ0.1 mmのWワイヤーのメッシュ(#30メッシュ)にスポット溶接で固定し、通電加熱で800°C以上の温度での加熱を可能とした。清浄化は、1)800°Cでの加熱により脱ガス処理、と2)400°Cから800°Cまで段階的に温度を上げながらAr+スパッタリングとアニール処理を繰り返すことで行なった。脱ガス処理後はCr表面に化合物が析出してしまったため、再鏡面研磨を行なった。清浄化処理中はAuger電子分光装置で清浄度を確認しながら処理を行なったが、Auger装置が途中故障し

たため、最終的な清浄度と平坦性はSTM像とSTSデータで評価した。 Auger電子分光装置でCr(001)表面のCr濃度が80 %以上を確認し、さらにAr+スパッタリングとアニールを繰り返した後のCr(001)表面の凹凸像をFig. 1 (a)に示す。(b)は黒線上のラインプロファイルである。表面はテラスとステップで構成されており、ステップの高さはCr(001)の1原子層分に相当する約144 pmとなっている。そのため各テラスのスピンは強磁性的に整列しているが、隣接テラス間のスピン方向は反強磁性的に配列している。(c)はSTSスペクトルであり、Hänkeらが報告している清浄なCr(001)のSTSスペクトル[5]と同様であり、ピーク位置も25 meVと一致している。これより表面の清浄度は高いものと判断した。

Fig. 1は磁気ヘッド磁性探針を使用し、磁化変調方式で取得した(a)凹凸像、(b)スピン像、(c) (a)の黒線上のラインプロファイルである。広い領域でテラスが構成されており、(c)のラインプロファイルを見るとステップの高さは奇数層も含まれているが、スピン像の各テラス間にはスピンコントラストは現れていない。

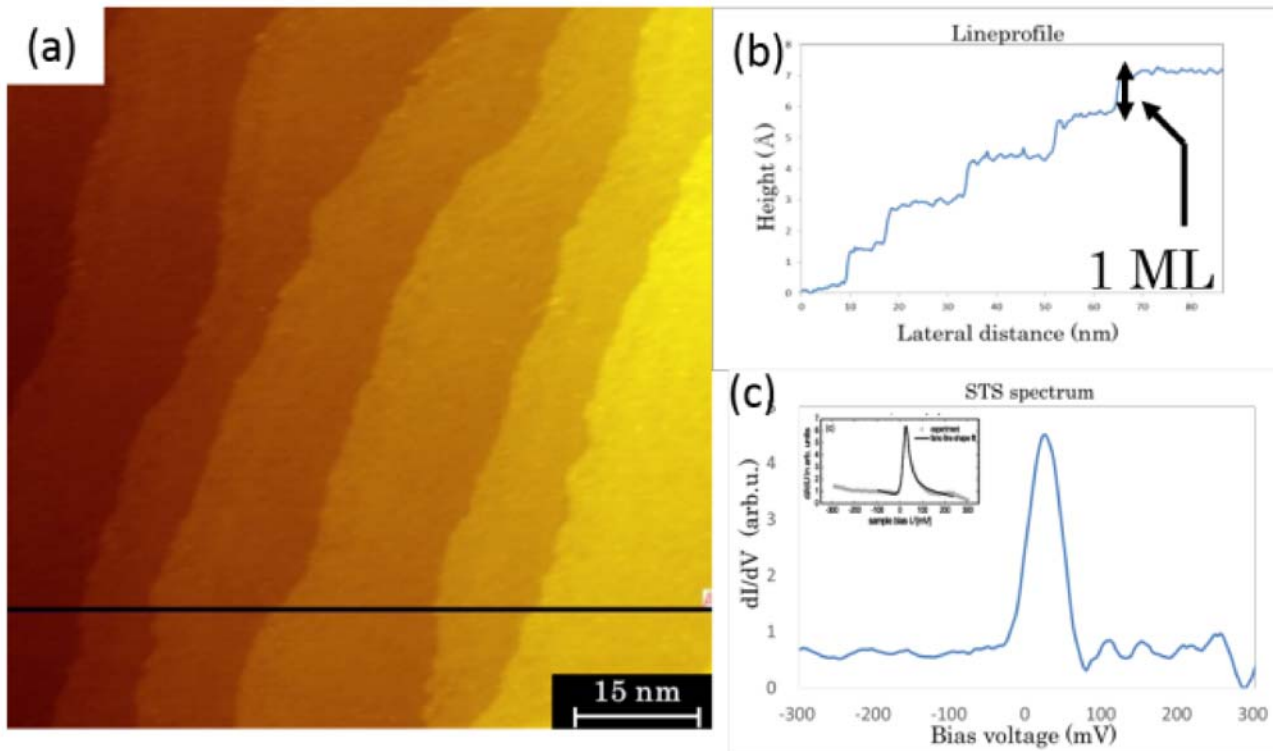


Fig. 1 (a) Cr(001)の凹凸像、(b) (a)の黒線上のラインプロファイル、(c) STSスペクトル

Fig. 2は磁気ヘッド磁性探針を用いバイアス変調方式で取得した(a)凹凸像、(b)スピン像、(c)黒枠内のスピン信号のラインプロファイル（縦方向に積算）である。Fig. 2 (b)のスピン像に着目すると、真ん中のテラスのみが明るくなっていることがわかる。Fig. 2 (c)からそのスピン非対称性を計算すると26.7 %となった。 WiesendangerらがCrO₂探針を用いて行った実験ではCr(001)で20±10 %と報告している。本実験で得られた値はこれに比べ若干大きいですが、誤差の範囲内である。磁気ヘッド磁性探針の先端磁化をヘッド磁場で反転させて同様の観察を試みたが、Fig. 4と同様のスピンコントラストとなり、反転しなかった。磁化変調方式でスピン像が得られなかったことも考慮すると、探針先端の磁化がヘッド磁場で反転できなかった可能性が高い。探針先端が多磁区構造をとり先端付近の磁化が上手く反転しない領域が生じた結果ではないかと考えている。

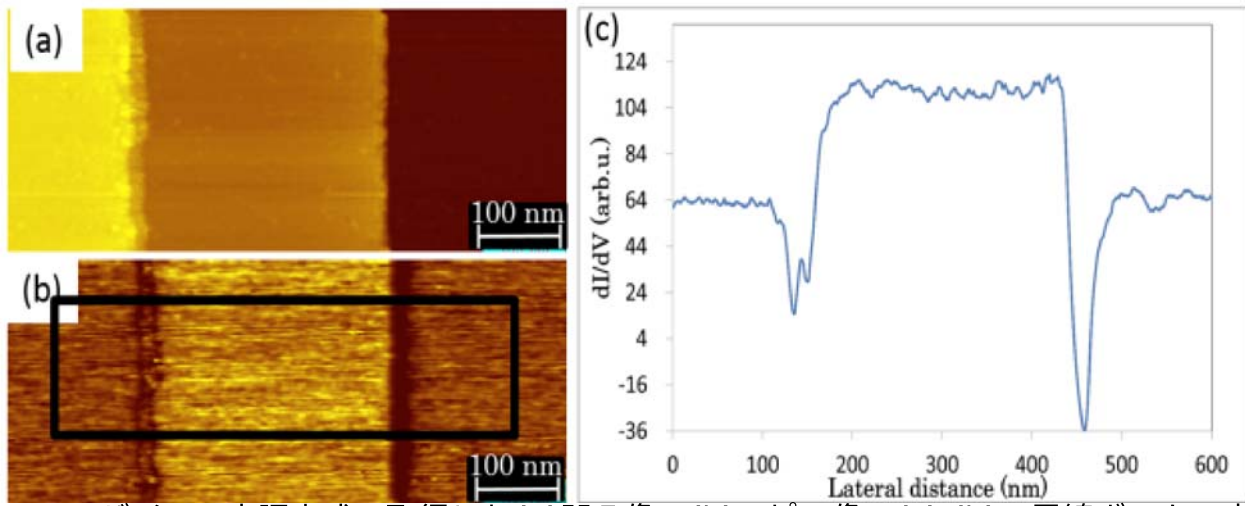


Fig. 2 バイアス変調方式で取得した(a)凹凸像、(b)スピン像、(c) (b)の黒線ボックス内を積算したラインプロファイル