

「極限環境状態における現象」  
平成9年度採択研究代表者

遠藤 康夫

(東北大学金属材料研究所 教授)

## 「新しい量子自由度・軌道の動的構造の解明」

我々は半導体テクノロジーを超える電子制御を可能にするテクノロジーの基本概念の構築を目指し、電子の動き（モビリティ）が環境を少し変えるだけで自発的にしかも劇的に変化する特異な現象を起こす遷移金属酸化物を研究対象に選んだ。従来から磁性、格子歪み、電荷の注入がこの現象と深く関わることが指摘されて来たが、本質的な機構解明には到っていない。我々は電子の軌道に注目したが、電子軌道は結晶格子の空間対称性に強く依存し、しかも電子間の斥力やスピン自由度が持ち込む相関効果が加わった相互作用に敏感である為に、問題解決に最も適切な物理量であると確信するからである。物理的概念として所謂「複雑系」の物理とも関連しているが、多体効果が前面に出る強相関電子系に於ける機構が「複雑系」全体に拡張できる一般法則に成り得ると期待している。このプロジェクトの研究には、新しい量子自由度としての軌道の直接観測に中性子、放射光 X 線非弾性散乱を用いる。プロジェクトの最初の2年間を費やして「SPring 8」に世界最高級の新しい X 線分光装置を建設した。中性子散乱と共にこの装置を用いた実験成果が機構解明や強相関電子の新しい概念構築に大きな寄与をするに違いない。

### 1. 研究実施の概要

この研究課題で進める実施計画は2つの切り口を持つ。一つは研究対象となる遷移金属酸化物を設計し、合成から純良単結晶育成までを系統的に進める。もう一つは物理的な特性と研究の最大の目標である量子自由度の軌道の役割解明の為の実験技術開発を含めた中性子、放射光 X 線を駆使した非弾性散乱実験法の確立である。特に後者は我々にとっては未知の分野でプロジェクトの最初の2年間を費やして「SPring 8」に世界最高級の新しい X 線分光装置を建設することから研究を開始した。中性子散乱と共にこの装置を用いた実験成果が機構解明や強相関電子の新しい概念構築に大きな寄与をするに違いない。当面の研究課題は次のようになる。

1) 「SPring 8」における新しい X 線分光装置の建設と放射光 X 線分光実験の開始。

- 2) マンガン酸化物の軌道秩序の直接観測とスピン・電子相関の検証。
- 3) 軌道秩序状態決定の定量化。
- 4) 高温超伝導銅酸化物のスピンストライプの直接観察。

2. 研究実施の内容

- 1) 「SPRing 8」における新しい X 線分光装置の建設と放射光 X 線分光実験の開始。

一昨年、プロジェクト開始直後から X 線分光装置の設計をはじめた。約 0.1 eV 程度の高分解能で効率良く取り出した約 10 keV 迄の放射光 X 線を使って、共鳴散乱のエネルギー解析をするのが設計の基本であった。更に、入射放射光の高分解能を活用出来る、結晶の逆格子の位置分解能を実現する機械精度をもつ分光装置であり、将来高い磁場や極低温で測定をする為の耐過重で上記の精度を有することも付加した。このような条件を充たす施行業者を競争入札で決めて、製作が始ったのが、殆ど 1 年前である。ようやく 3 月に据え付けのための工事が終了した。図と写真はこの放射光 X 線分光装置の概念設計図 (Fig. 1) と完成した分光装置 (Fig. 2) である。現在「SPRing-8」の BL11 のハッチにこの装置が据え付けられている。

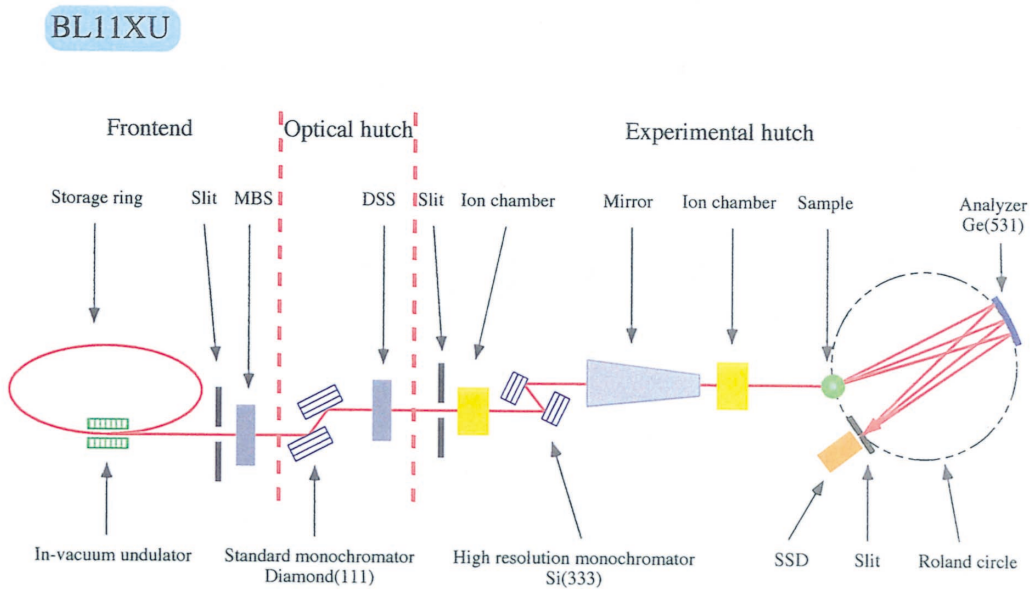


Fig.1 装置の概念図



Fig.2 装置の写真

2) マンガン酸化物の軌道秩序の直接観測とスピン・電子相関の検証。

強磁性発現に伴う金属化を起こすマンガンペロブスカイト酸化物が超巨大磁気抵抗効果を示すことが発見され、スピンエレクトロニクスに繋がる重要な現象として注目されている。我々は放射光 X 線を使った軌道秩序の直接観測によって電子の相関相互作用で電子の局在化が起り局在が融けると金属化する転移を発見した。放射光共鳴 X 線による軌道秩序の直接観測の手法は我々の研究グループの村上によって確立され、更に石原、前川が理論的に証明したが、これらは世界に誇る新しい実験原理の発見である。我々は軌道の秩序化が格子の歪み以外の成因である例としての希土類化合物の電荷 4 重極秩序、マンガン以外の酸化物の軌道秩序、並びに人工格子を用いた軌道超格子の放射光共鳴 X 線観測を重ねて、この手法の正当性を検証し更に新しい実験方法の開発を試みる。

3) 軌道秩序状態決定の定量化。

共鳴 X 線散乱によって軌道状態の定量的決定が困難であることが指摘されてきたが、ヤーンテラー歪みの小さい  $YTiO_3$  (Ti サイトに d 電子 1 個) という単純な酸化物を使って、多数の逆格子点で軌道秩序からの共鳴散乱を観測し、強度・偏光特性を軌道状態モデルと直接比較することに依って、定量的な軌道状態の決定に成功した。ここで開発された手法を従来 of 精密構造解析の手法と結合させる事により複雑な系での軌道状態の決定が可能になる。また共鳴 X 線散乱によって軌道秩序からの 1 次の散乱項を求める新しい手法を開発し、その

1 次の散乱項の符合から、共鳴 X 線散乱が観測される機構は、Mn イオンの 3d 電子と 4p 電子のクーロン相互作用によるものであるという石原・前川の説が正しい事が証明された。

4 ) 高温超伝導銅酸化物のスピンストライプの直接観察。

絶縁性銅酸化物に電荷を注入し金属化すると、同時に超伝導が発現するが、その発現機構解明に到る道筋で、注入された電荷がミクロ相分離を起こしストライプ状の自己組織構造を取ることが発見されている。我々は電荷ストライプに依って分断されて発現するスピンの長周期構造を中性子散乱で直接観察した。更に絶縁体から金属（超伝導）への転移に伴いストライプ構造が変化し、スピンストライプの周期と超伝導転移点との比例関係から両者が密接な相関を持つことも明らかにした。目下スピンストライプ相と超伝導相との共存の原因並びに両者が協調的なのか競合的なのかを追跡し、これを基にした高温超伝導発現機構の解明を目指している。

3 . 主な研究成果の発表（論文発表）

Interplay of the CE-Type Charge Ordering and the A-Type Spin Ordering in Half-Doped Bilayer Manganite  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

M. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo, H. Fujioka, K. Hirota and Y. Endoh

J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 2202-2205

Quantum Monte Carlo Study of Weakly Coupled Spin Ladders

Y.J. Kim, R.J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y.S. Lee, Y. Endoh, G. Shirane and K. Yamada

Phys. Rev. B 60 (1999) 3294-3304

Neutron-Scattering Study of Spin-Density Wave Order in the Superconducting State of Excess-Oxygen-Doped  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

Y.S. Lee, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y. Endoh, S. Wakimoto, K. Yamada, R.W.

Erwin, S. -H. Lee and G. Shane

Phys. Rev. B 60 (1999) 3643-3654

Neutron Scattering Study of Elastic Magnetic Signals in Superconducting  $\text{La}_{1.94}\text{Sr}_{0.06}\text{CuO}_4$

K. Hirota, Y. Endoh, K. Yamada, S. Ueki, S. Wakimoto, G. Shirane, Y.S. Lee, R. J.

Birgeneau and S. H. Lee

J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 1079-1081

Spin Dynamical Properties of the Layered Perovskite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

H. Fujioka, K. Kubota, K. Hirota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo and Y. Endoh

J. Phys. Chem. Solid 60 (1999) 1165-1168

Sr Concentration Dependence of Incommensurate Elastic Magnetic Peaks in

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

H. Matsushita, H. Kimura, K. Hirota, Y. Endoh, M. Fujita and K. Yamada

J. Phys. Chem. Solid 60(1999)1071-1074

Neutron Scattering Study on Electron-hole Doping Symmetry of High-Tc Superconductivity

K. Yamada, K. Kurahashi, Y. Endoh, R.J. Birgeneau and G. Shirane

J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 1025-1030

Neutron Scattering Studies on Magnetic Structure of the Double-Layered

Manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.30 < x < 0.50$ )

M. Kubota, H. Fujioka, K. Ohoyama, K. Hirota, Y. Moritomo, H. Yoshizawa and Y. Endoh

J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 1161-1164.

Neutron Scattering Study of Incommensurate Elastic Magnetic Peaks in  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$

H. Kimura, H. Matsushita, K. Hirota, Y. Endoh, K. Yamada, G. Shirane, Y.-S. Lee, M.A. Kastner, and R.J. Birgeneau

J. Phys. Chem. Solids 60(1999) 1067-1070.

Spin-Wave Excitations in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.02}$

K. Nakajima, T. Sawada and Y. Endoh

J. Phys. Chem. Solids 60(1999) 1083-1086

Neutron Scattering Study of Elastic Magnetic Signals in Superconducting  $\text{La}_{1.94}\text{Sr}_{0.06}\text{CuO}_4$

S. Wakimoto, K. Yamada, S. Ueki, G. Shirane, Y.S. Lee, S.H. Lee, M.A. Kastner, K. Hirota,

P.M. Gehring, Y. Endoh and R.J. Birgeneau

J. Phys. Chem. Solids 60(1999)1079-1081

Roles of Orbitals in Transition Metal Oxides

Y. Endoh, H. Hirota, Y. Murakami, H. Nojiri, S. Ishihara, S. Maekawa, H. Kimura, T. Fukuda and N. Okamoto

Physics and Chemistry of Transition Metal Oxides, eds. H. Fukuyama et al. (Springer Series in Solid State Sciences 125 (1999) 69-83.

Observation of Incommensurate Magnetic Correlations at the Lower Critical Concentration for Superconductivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.05$ )

S. Wakimoto, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, S. Ueki, K. Yamada, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y.S. Lee, P.M. Gehring and S.H. Lee

Phys. Rev. B 60 (1999) R769-R772

Direct Observation of a One-Dimensional Static Spin Modulation in Insulating  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$

S. Wakimoto, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y.S. Lee, R. Erwin, P.M. Gehring, S.H. Lee,

M. Fujita, K. Yamada, Y. Endoh, K. Hirota and G. Shirane

Phys. Rev. B 61 (2000) 3699-3706

Direct observation of antiferro-quadrupolar ordering -resonant x-ray scattering study of  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  ---,

K. Hirota, N. Oumi, T. Matsumura, H. Nakao, S. Wakabayashi, Y. Murakami and Y. Endoh

Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2706-2709

Structural Instability Associated with the Tilting of  $\text{CuO}_6$  Octahedra in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

H. Kimura, K. Hirota, C.-H. Lee, K. Yamada and G. Shirane

J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 851-857

Direct Observation of Charge and Orbital Ordering by Resonant X-ray Scattering

Y. Murakami, H. Kawada, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata

J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, Y. Moritomo Y. Tokura , K. Hirota and Y. Endoh

Jpn. J. Appl. Phys 38 (1999) 360-364

Polarization-Dependent Resonant-X-ray Diffraction in Charge- and Orbital-Ordering Phase of  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$

K. Nakamura, T. Arima, A. Nakazawa Y. Wakabayashi and Y. Murakami

Phys. Rev. B 60 (1999) 2425-2428

Structure Characterization and Magnetic Properties of Oxide Superlattices  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$

M. Izumi, Y. Murakami, Y. Konishi T. Manako, M. Kawasaki, and T. Tokura,

Phys. Rev. B 60 (1999) 1211-1215.

Charge Ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.12$ )

T. Inami, N. Ikeda, Y. Murakami, I. Koyama, Y. Wakabayashi and Y. Yamada,

Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.38-1 (1999) 212-214.

Neutron Diffraction Study of Triangular Lattice Antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$  under High Magnetic Field.

S. Mitsuda, T. Uno, M. Mase, H. Nojiri, K. Takahashi, M. Motokawa and M. Arai

J. Phys. Chem. Solid 60 (1999) 1249-1251

Spin-Dependent Coulomb Blockade in Ferromagnet/Normal-Metal/Ferromagnet

Double Tunnel Junctions

H. Imamura, S. Takahashi, and S. Maekawa

Phys. Rev. B59 (1999) 6017-6020

Difference of Optical Conductivity between One- and Two-Dimensional Doped Nickelates

K. Tsutsui, W. Koshibae and S. Maekawas

Phys. Rev. B59 (1999) 9729-9732

Stripe Stability in the Extended  $t$ - $J$  Model on Planes and Four-Leg Ladders

T. Tohyama, C. Gazza, C. T. Shih, Y. C. Chen, T. K. Lee, S. Maekawa and E. Dagotto:

Phys. Rev. B59 (1999) R11649-R11652.

Interrelation between Orbital Polarization and Magnetic Structure in Bilayer Manganites

T. Akimoto, Y. Moritomo, K. Ohoyama, S. Okamoto, S. Ishihara, S. Maekawa and A. Nakamura

Phys. Rev. B 59 (1999) R14153-R14156

Momentum Dependence of Resonant Inelastic X-Ray Scattering Spectrum in Insulating Cuprates

K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa

Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3705-3708

Effect of Stripe on Electronic States in Underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

T. Tohyama, S. Nagai, Y. Shibata and S. Maekawa

Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 4910-4913.

Doping Dependence of Electronic Excitations in High  $T_c$  Superconducting Cuprates

S. Maekawa, T. Tohyama and Y. Shibata

Mat. Sci. Eng. B 63, 159-162 (1999).

Theory of Orbital Ordering and Excitations in Perovskite Manganites -Their Observation by Resonant X-ray Scattering

S. Ishihara and S. Maekawa

Jpn. Jour. Appl. Phys. 38, Suppl. 38-1, (1999) 400-403

Physics of Transition Metal Oxides(Part 5)

S. Maekawa

Solid State Physics 34 (1999) 747-751 (in Japanese)

Physics of Transition Metal Oxides(Part 6)

S. Maekawa

Solid State Physics 34(1999) 941-945 (in Japanese)

Spin Liquid State around a Doped Hole in Insulating Cuprates

T. Tohyama, Y. Shibata, S. Maekawa, Z.-X. Shen N. Nagaosa and L. L. Miller  
 J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 9-12  
 Coulomb staircase in STM current through a granular film  
 H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa and H. Fujimori  
 Phys. Rev. B61(2000)46-49  
 Conductance Quantization and Magnetoresistance in Magnetic Point Contacts  
 H. Imamura, N. Kobayashi, S. Takahashi and S. Maekawa  
 Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 1003-1006.  
 Resonant Inelastic X-ray Scattering in One-Dimensional Copper Oxides  
 K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa  
 Phys. Rev. B. 61(2000) 7180-7182.  
 Orbital Degree of Freedom and Phase Separation in Ferromagnetic Manganites at Finite Temperatures  
 S. Okamoto, S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. B 61(2000) 451-458  
 放射光 X 線による構造物性研究  
 Y. Murakami  
 RADIOSOTOPES 48 (1999) 63-71  
 Local Structure and Tc Suppression in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+d}$  Superconductor at 1/8 Doping.  
 N.L. Saini, A. Lanzara, F. Natali, A. Bianconi, M. Akoshima, Y. Koike and H. Ooyanagi  
 J. Synchrotron Radiation 6 (1999) 752-754.  
 1/8 Problems in the La-, Bi- and Y-based Cuprates and New Anomalies in the Overdoped Region of the La-Based Cuprate.  
 Y. Koike, M. Akoshima, T. Adachi, N. Kakinuma, T. Noji, Y. Ono, T. Nishizaki, K. Kobayashi,  
 I. Watanabe and K. Nagamine  
 Int. J. Mod. Phys. B 13 (1999) 3546-3551  
 Anomalous Slowing Down of Cu-Spin Fluctuations Observed by  $\mu$ -SR Spin Relaxation in the Zn-Substituted  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+d}$  System around the Hole Concentration of 1/8 per Cu  
 I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike and K. Nagamine  
 Phys. Rev. B 60 (1999) R9955-9958  
 Spin Gap Hole Pairing of  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (A=Ca and La) Single Crystals Studied by



the Electrical Resistivity and Thermal Conductivity  
 K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai  
 J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 1689-1693

Transport Anomalies in the Zn-Substituted  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  with  $x \geq 0.115$ ; Possibility of the Pinning of CDW and SDW by Zn  
 T. Adachi, T. Noji, H. Sato, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi  
 J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 1151-1155

Transport and  $T_c$  Anomalies Around  $x=0.22$  in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (M=Zn, Ga, Ni): Possibility of Charge and/or Spin Ordering  
 Y. Koike, N. Kakinuma, M. Aoyama, T. Adachi, H. Sato and T. Noji  
 J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 1157-1161

Transport and  $mSR$  Studies at  $p \approx 1/8$  in the Bi-2212 and Y-123 Phases  
 M. Akoshima, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi, I. Watanabe and K. Nagamine  
 J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 1163-1167

$m+SR$  Study on  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+}$  around the Hole Concentration of  $1/8$  per Cu  
 I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike, S. Ohira, K. Nagamine  
 J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 503-507

Crystal Growth by the TSFZ Method and Superconducting Properties of the Tetragonal 1-2-3 Type Cuprates  
 T. Noji, H. Akagawa, T. Oikawa, Y. Ono and Y. Koike  
 J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 705-709

Phase Stability of the  $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$  (A=Alkaline Earth; X=Halogen) System  
 T. Tanaami, M. Kato and Y. Koike  
 J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 759-763

Raman-Active and their Doping Dependence in Pb-Based Cuprate Superconductors.  
 Kakihana, M. Osada, A. Inoue, T. Noji, M. Kato, Y. Koike, M. Kall, L. Borjesson  
 Phys. Rev. B60 (1999) 6316-6319

Rapid Preparation of High- $T_c$  Superconductors of the Bi2212 Phase Using a Domestic Microwave Oven  
 M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike  
 J.J. Appl. Phys. 38 (1999) 5867-5868

電子レンジを用いた物質合成  
 M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike  
 表面科学, 20(1999)737-741

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ のラマン散乱

I. Nagai, M. Osada, M. Kakihana, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike

粉体および粉体冶金, 46(1999)1004-1008

鉛系酸化物高温超伝導体のラマン散乱

M. Kakihana, M. Osada, I. Nagai, T. Noji, M. Kato and Y. Koike

粉体および粉体冶金, 46(1999)999-1003

$\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面を有する $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$  (A=アルカリ土類金属 : X=ハロゲン) の物性

M. Kato, T. Tanaami and Y. Koike

粉体および粉体冶金, 46(1999)1009-1013

Li-Intercalation into the Bi-Based Oxylchlorides with the Layered Structures

M. Kato, Y. Abe and Y. Koike

Trans. Mat. Soc. Jpn. 24(1999)683-685